

УДК: 543.433:543.38:543.05

ОСОБЕННОСТИ ВЭЖХ-МС ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОНОЭТАНОЛАМИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ СТАНДАРТНОЙ ДОБАВКИ

И.Г. Зенкевич, Т.Е. Морозова

*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет
198504, С-Петербург, Университетский пр. 26
izenkevich@mail15.com*

Поступила в редакцию 17 февраля 2012 г.

Для прямого количественного определения моноэтанолamina (**МЭА**) в водных растворах рекомендован метод ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием (ES-ионизация). Количественный анализ проведен методом последовательных стандартных добавок, применимым в условиях нелинейности ES-детектирования. Установлено, что зависимость определяемого количества МЭА от количества стандартной добавки в разных диапазонах концентраций аналита в растворе может быть как возрастающей, так и убывающей. Обработка результатов во всех случаях включала их экстраполяцию на «нулевую» стандартную добавку. Такой способ обеспечивает относительные погрешности определения МЭА на уровне концентраций 0.1-1.0 мкг/мл в диапазоне 4-14 %. Нелинейность ES-детектирования может быть объяснена увеличением доли непротонированного МЭА в хроматографических зонах при увеличении его абсолютного количества, что ведет к уменьшению интенсивностей регистрируемых сигналов.

Ключевые слова: моноэтанолamin, водные растворы, количественное определение, ВЭЖХ-МС анализ, электроспрей, метод последовательных стандартных добавок.

Зенкевич Игорь Георгиевич – профессор, д.х.н., зав. лабораторией газовой хроматографии химического факультета СПбГУ.

Область научных интересов: хроматографические методы анализа, идентификация неизвестных веществ.

Автор/соавтор более 550 публикаций.

Морозова Татьяна Евгеньевна – аспирантка химического факультета СПбГУ.

Тема диссертационной работы связана с вопросами количественного определения аналитов в сложных матрицах.

Соавтор двух публикаций.

Введение

Определение гидрофильных органических соединений в разбавленных водных растворах относится к сложным аналитическим задачам, так как их концентрирование на стадии подготовки проб неизбежно сопровождается большими потерями. К подобным соединениям относится моноэтанолamin ($H_2NCH_2CH_2OH$, **МЭА**), используемый во многих технологических процессах (поглотитель кислых газов [1, 2], стабилизатор детергентов и эмульгаторов, ингибитор коррозии, применяемый, в том числе, в активных контурах ядерных реакторов [3], и др.). Газохроматографический анализ МЭА, содержащего в молекуле две функциональные группы с активными атомами водорода, требует обязательного получения его летучих производных, что усложняет процедуру подготовки проб [4]. Отсутствие хромофоров в молекуле объясняет необходимость получения так на-

зываемых хромогенных производных МЭА для его анализа методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (**ВЭЖХ**) с УФ-детектированием [5, 6], либо использования хемилюминесцентного [7] или электрохимического [8] детекторов. В сравнении с такими сложностями преимущества современной техники ВЭЖХ анализа с ES-ионизацией (электроспрей) и масс-спектрометрическим детектированием аналитов достаточно очевидны, так как ее использование позволяет исключить операции извлечения МЭА из водных растворов и проводить прямой анализ подобных образцов. Для количественного определения применимы методы абсолютной градуировки, внешнего стандарта или стандартной добавки (**СД**).

Однако к серьезным недостаткам многих современных ВЭЖХ-МС приборов с ES-ионизацией следует отнести малые линейные диапазоны детектирования, нестабильность абсолютных ин-

тенсивностей сигналов во времени и их сильную зависимость от состава матриц. Результаты поиска в информационной системе Google по ключевым словам “ESI, irreproducibility” свидетельствуют об активном обсуждении проблемы невоспроизводимости результатов, полученных таким методом (см., например, [9-12]). Возможность неконтролируемых изменений абсолютных интенсивностей сигналов практически исключает применение метода абсолютной градуировки, который предполагает стабильность режимов работы оборудования в течение некоторого достаточного продолжительного времени. В таких условиях предпочтительнее способ количественного анализа, который основан на максимально экспрессном сопоставлении результатов анализа разных проб и исключает дополнительные операции, т.е. метод СД [13, с. 35; 14]. Именно этот метод позволяет в наибольшей степени скомпенсировать влияние матричных эффектов на точность результатов определений. В случае особо сложных матриц возможно искусственное преобразование образцов в гетерофазные системы и определение суммарных количеств целевых аналитов в таких системах путем анализа только того слоя (только одного), который содержит меньшее количество мешающих компонентов [15-18]. Основой такой возможности является постоянство коэффициентов распределения K_p аналитов между фазами [16]. Если же это условие не выполняется (добавки могут влиять на значения K_p), то обусловленные этим погрешности можно скомпенсировать, используя вариант метода, предусматривающий использование нескольких последовательных стандартных добавок [13, 15, 17, 18] с последующей экстраполяцией результата обычно на «нулевую» величину добавки.

Настоящая работа посвящена рассмотрению особенностей применения метода СД для прямого определения МЭА в водных растворах методом ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием (способ ионизации – электроспрей). Сорбционные свойства такой матрицы как водные растворы исключены; главными становятся проблемы нелинейности детектирования.

Экспериментальная часть

Приготовление модельных водных растворов МЭА. Для проверки возможностей метода СД использовали серию водных растворов МЭА (10 мл) с концентрациями 0.125, 0.25, 0.5, 1.0 и 1.5 мкг/мл, приготовленных методом последовательных разбавлений. Первый или второй растворы рассматривали как анализируемые образцы, а все остальные – как образцы с введенными в них стандартными добавками. Альтернативный способ включал добавку к 1 мл раствора МЭА с концентрацией 2 мкг/мл последовательно по 5 мкл раствора МЭА с концен-

трацией 200 мкг/мл, что приводит к образцам с концентрациями 3 и 4 мкг/мл. В качестве контрольных образцов использовали водные растворы пиридина с такими же концентрациями.

Условия хроматографического анализа. Анализ проб проводили на жидкостном хромато-масс-спектрометре Shimadzu LC-20AB с масс-селективным детектором Shimadzu LC-MS-2010EV (ESI). Колонка Supelcosil LC-NH₂ 150 × 3 мм, размер частиц сорбента 3 мкм, элюент: компонент А – 0.01 % раствор муравьиной кислоты в воде, компонент Б – ацетонитрил; изократический режим элюирования: 97 % Б, объемная скорость подвижной фазы через колонку 0.3 мл/мин, температура термостата колонки 40 °С, время удерживания МЭА 4.5 мин, объем проб 5 мкл. Для устранения эффектов «памяти» хроматографической системы при изменении концентраций МЭА в анализируемых растворах, их дозировали в последовательности увеличения концентраций МЭА, а результаты первого измерения отбрасывали. С этой же целью при переходе к образцам с другими концентрациями МЭА между ними дозировали 1 % водный раствор уксусной кислоты и несколько проб воды.

Условия работы ESI-детектора при регистрации положительно заряженных ионов. Давление газа-осушителя 0.1 МПа, расход газа-распылителя 1.5 л/мин, температура 200 °С, температура CDL 250 °С, напряжение на электроспрее 4000 В, напряжение на электронном умножителе 1500 В. Помимо детектирования аналитов по полному ионному току проводили детектирование по отдельным ионам (SIM, для МЭА ионы $[M + H]^+$ с $m/z = 62$).

Для регистрации параметров хроматографических пиков использовали программное обеспечение LCMS solution (версия 3). Число параллельных определений площадей пиков МЭА в каждом из режимов составляло не менее пяти. Статистическую обработку данных проводили с использованием программного пакета Microsoft Excel 2003.

Результаты и их обсуждение

Особенности метода последовательных стандартных добавок. Основное расчетное соотношение метода однократной СД имеет вид:

$$M_x = m_{\text{доб}} / (S_{x+\text{доб}} / S_x - 1) = m_{\text{доб}} S_x / (S_{x+\text{доб}} - S_x), \quad (1)$$

где (здесь и далее) M_x – определяемое количество аналита, $m_{\text{доб}}$ – масса стандартной добавки, S_x и $S_{x+\text{доб}}$ – площади пиков определяемого компонента до и после добавки, соответственно.

Расчетные соотношения для варианта последовательных стандартных добавок отличаются от уравнения (1) суммированием количеств добавок:

$$M_{x(i)} = \Sigma m_{доб(i)} / [(S_{x+доб(i)} / S_x) - 1], \quad (2)$$

где $M_{x(i)}$ – количество определяемого компонента по результатам анализа после i -й добавки, $\Sigma m_{доб(i)}$ – суммарное количество добавки на i -й стадии, S_x и $S_{x+доб(i)}$ – площади пиков определяемого компонента до и после i -й добавки, соответственно.

Если все результаты в серии значений $M_{x(i)}$ равны друг другу в пределах их стандартных отклонений, то итоговый результат может быть получен их усреднением [15]. Если же зависимость $M_{x(i)} = f(\Sigma m_{доб(i)})$ отчетливо проявляется, то необходима дополнительная обработка результатов [17, 18]. В практике количественного анализа наиболее распространена экстраполяция на нулевую величину стандартной добавки ($m_{доб} \rightarrow 0$, см. литературу, цитированную в [17]) с использованием линейного регрессионного уравнения:

$$M_{x(i)} = a m_{доб(i)} + b, \quad (3)$$

где a, b – коэффициенты уравнения линейной регрессии, вычисляемые методом наименьших квадратов.

При условии $m_{доб} \rightarrow 0$ определяемое количество аналита $M_{x,0}$ равно коэффициенту b уравнения (3).

Если использовать только две стандартные добавки, то систему двух уравнений вида (3) можно решить аналитически, что дает два эквивалентных соотношения для $M_{x,0} = b$:

$$M_{x,0} = (M_{x1} m_{доб2} - M_{x2} m_{доб1}) / (m_{доб2} - m_{доб1}) \quad (4)$$

или

$$M_{x,0} = \frac{m_{доб1} m_{доб2}}{m_{доб2} - m_{доб1}} \left[\frac{1}{(S_{x+доб1} / S_{x1}) - 1} - \frac{1}{(S_{x+доб2} / S_{x2}) - 1} \right]. \quad (5)$$

Если определения выполняют не в виде двух параллельных серий с разными стандартными добавками, когда значения S_{x1} и S_{x2} могут несколько отличаться друг от друга, а в виде последовательных стандартных добавок в одну и ту же пробу ($S_{x1} = S_{x2} = S_x$), то формула (5) несколько упрощается:

$$M_{x,0} = \frac{S_x m_{доб1} m_{доб2}}{m_{доб2} - m_{доб1}} \left[\frac{1}{(S_{x+доб1} - S_x)} - \frac{1}{(S_{x+доб2} - S_x)} \right]. \quad (6)$$

Еще одна форма записи соотношений (5) и (6), при условии, что вторая добавка в два раза больше первой, приведена в руководстве [13].

При анализе модельных проб в специальных приготовленных особо сложных матрицах, обладающих сорбционными свойствами [17], впервые было показано, что в методе последовательных СД возможен вариант обработки данных, требующий их экстраполяции не на величину $m_{доб} \rightarrow 0$, а на бесконечно большую добавку: $m_{доб} \rightarrow \infty$. Такая экстраполяция, естественно, невозможна с использованием линей-

ной регрессии (3) и требует выбора функции, имеющей предел при $m_{доб} \rightarrow \infty$. В работе [17] выбрана гиперболическая функция $M_x = (a/m_{доб}) + b$. Однако сам факт получения столь необычных результатов представляется настолько интересным, что заставляет провести специальное численное моделирование метода последовательных СД с целью выяснения возможных причин их аномальной зависимости, результаты которого представлены в табл. 1.

Численное моделирование различных вариантов последовательных стандартных добавок. Если принять $M_{x,0} = m_{доб1} = m_{доб2} = m_{доб3} = 1$ усл. ед. и допустить, что каждая стандартная добавка увеличивает площадь пика на 200 ед., то это соответствует «идеальному» случаю последовательных СД (вариант I). Все вычисленные значения $M_{x,i}$ при этом равны заданному.

В варианте II площади пиков определяемых компонентов непропорционально увеличиваются при увеличении масс СД, так что график зависимости $S_x = f(m_{доб})$ соответствует вогнутой кривой: $d^2 S_x / dm_{доб}^2 > 0$. В этом случае каждая последующая СД приводит к меньшему значению M_x ($dM_x / dm_{доб} < 0$) что, следовательно, требует экстраполяции результатов на ее «нулевую» величину и чаще всего встречается в аналитической практике. Причиной этого эффекта можно считать сорбцию аналитов (эффекты матрицы), когда увеличение массы СД приводит к относительному уменьшению вклада сорбции. Однако теоретически к этому же может привести редко встречающийся случай нелинейности детектирования, когда $d^2 S_x / dm_{доб}^2 > 0$.

В варианте III непропорциональное увеличение площадей пиков соответствует другому знаку второй производной: $d^2 S_x / dm_{доб}^2 < 0$. В результате каждая последующая СД приводит к завышению M_x ($dM_x / dm_{доб} > 0$), но такая тенденция также устраняется «нормальной» экстраполяцией результатов на «нулевую» величину СД. Основной причиной такой зависимости можно полагать самый распространенный случай нелинейности детектирования, когда $d^2 S_x / dm_{доб}^2 < 0$.

И, наконец, вариант IV совмещает нелинейность детектирования вида III с эффектами сорбции аналитов, существенно уменьшающими величину S_x (условно вдвое, см. табл. 1). В этом случае вид зависимостей $S_x = f(m_{доб})$ и $M_x = f(m_{доб})$ оказывается таким же, как и в варианте III, однако получение правильного ответа методом последовательных СД требует экстраполяции результатов не на нулевую, а на бесконечно большую величину добавки, $m_{доб} \rightarrow \infty$. Именно этот вариант соответствует случаю, экспериментально выявленному в работе [17], когда для экстраполяции данных было использовано гиперболическое уравнение $M_x = (a/m_{доб}) + b$. По-

Таблица 1

Результаты численного моделирования различных вариантов количественных определений методом последовательных стандартных добавок (во всех случаях задано $M_{x,0} = m_{доб1} = m_{доб2} = m_{доб3} = 1$ усл. ед.)

Характеристика определений	Вариант			
	I	II	III	IV
S_x	200	200	200	100
$S_{x+доб1}$	400	450	350	250
$S_{x+доб2}$	600	750	450	350
$S_{x+доб3}$	800	1000	500	420
Вид зависимости $S_x = f(m_{доб})$	Прямая $d^2S_x/dm_{доб}^2 = 0$	Вогнутая $d^2S_x/dm_{доб}^2 > 0$	Выпуклая $d^2S_x/dm_{доб}^2 < 0$	Выпуклая $d^2S_x/dm_{доб}^2 < 0$
$M_{x,1}$	1	0.800	1.333	0.666
$M_{x,2}$	1	0.727	1.600	0.800
$M_{x,3}$	1	0.660	2.000	0.938
Экстраполирующая функция «Направление» экстраполяции	Не нужна	$M_x = am_{доб} + b$ $m_{доб} \rightarrow 0$	$M_x = am_{доб} + b$ $m_{доб} \rightarrow 0$	$M_x = (a/m_{доб}) + b$ $m_{доб} \rightarrow \infty$
Вид зависимости $M_x = f(m_{доб})$	const	Убывающая $dM_x/dm_{доб} < 0$	Возрастающая $dM_x/dm_{доб} > 0$	Возрастающая $dM_x/dm_{доб} > 0$
$M_{x,0}$ (расчет)	1	0.865 ± 0.007	0.977 ± 0.008	1.03 ± 0.08
Возможные причины	Нет аномалий	А, Б	А, В	Б, В

Примечание: А – нелинейность детектирования, Б – матричные эффекты, В – недостаточная инертность хроматографической системы (в том числе эффекты «памяти»).

мимо матричных эффектов к такой зависимости может приводить недостаточная инертность хроматографических систем в отношении определяемых аналитов [19].

Сопоставление различных вариантов последовательных СД позволяет лучше проинтерпретировать особенности определения МЭА в водных растворах с масс-спектрометрическим ES-детектированием, результаты которого представлены в табл. 2. Отличием табл. 2 от табл. 1 является представление данных по содержанию МЭА в образцах не в абсолютных количествах, а в виде концентраций ($C_{x,i}$, мкг/мл). При этом все значения стандартных добавок можно представлять как в массовых единицах (пример А), так и в виде увеличения их концентраций (примеры Б и В). Для этого формулы (1-6) должны быть преобразованы с учетом соотношения $M_{x,i} = VC_{x,i}$, где V – объем образца, мл.

Особенности определения моноэтаноламина в водных растворах с масс-спектрометрическим детектированием. ES-Масс-спектр МЭА приведен на рис. 1. Основные сигналы в нем принадлежат ионам $[M + H]^+$ ($m/z = 62$) и $[M + H + CH_3CN]^+$ ($m/z = 103$); интерпретация сигнала с $m/z = 105$ затруднительна.

Для сравнения с результатами определения МЭА в табл. 2 включены данные для пиридина (пример В), имеющего такое же время удерживания. Применение метода однократной СД может приводить как к заниженным (пример А, $C_{x,1} = 1.88 < 2.0$ мкг/мл), сильно завышенным (пример В, $C_{x,1} = 0.186 > 0.125$ мкг/мл), так и достаточно точным результатам (Б). Поскольку, в общем случае, характер таких отклонений неизвестен, все результаты должны быть проверены методом последовательных СД. Такая проверка показывает, что зависимости $M_x = f(m_{доб})$ для одного и того же аналита в однотипных образ-

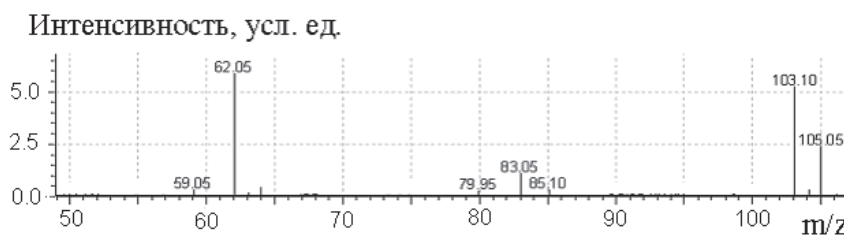


Рис. 1. ES-Масс-спектр моноэтаноламина C_2H_7NO ($M = 61$).

Таблица 2

Некоторые результаты определения моноэтаноламина (МЭА) и пиридина (контроль) в водных растворах методом ВЭЖХ-МС с ES-ионизацией

Характеристика определений	Аналит		
	МЭА (А)	МЭА (Б)	Пиридин (В)
$C_{x,0}$, мкг/мл* (задано)	2.0	0.125	0.125
$S_x \cdot 10^{-6}$	5.69 ± 0.13	1.78 ± 0.30	2.33 ± 0.16
$m_{доб1}$, мкг	1.0	0.125	0.375
$m_{доб2}$, мкг**	2.0	0.375	0.875
$m_{доб3}$, мкг**	-	0.875	-
$S_{x+доб1} \cdot 10^{-6}$	8.71 ± 0.06	3.35 ± 1.12	7.03 ± 0.34
$S_{x+доб2} \cdot 10^{-6}$	11.85 ± 0.02	3.83 ± 0.50	9.66 ± 0.22
$S_{x+доб3} \cdot 10^{-6}$	-	5.22 ± 0.27	-
Вид зависимости $S = f(m_{доб})$	-	Слабо вогнутая	-
$C_{x,1}$, мкг/мл	1.884	0.126	0.186
$C_{x,2}$, мкг/мл	1.846	0.298	0.278
$C_{x,3}$, мкг/мл	-	0.429	-
Вид зависимости $C_x = f(m_{доб})$ Экстраполирующая функция «Направление» экстраполяции Соответствие табл. 1	Убывающая $C_x = am_{доб} + b$ $m_{доб} \rightarrow 0$ Вариант II	Возрастающая $C_x = am_{доб} + b$ $m_{доб} \rightarrow 0$ Вариант III	Возрастающая $C_x = am_{доб} + b$ $m_{доб} \rightarrow 0$ Вариант III
$C_{x,0}$, мкг/мл* (расчет)	1.922	0.108	0.117
Погрешность определения	-0.078 (-4 %)	-0.017 (-14 %)	-0.008 (-6 %)

Примечание: * - объем образца 1 мл; ** - для второй добавки указано суммарное с первой количество аналитов, для третьей – суммарно с двумя предыдущими.

цах (водные растворы) при использовании ES-масс-спектрометрического детектирования могут оказаться как убывающими (пример А), так и возрастающими (примеры Б и В). Поскольку какие-либо эффекты сорбции аналита матрицей (водный раствор) в данном случае исключены, то подобные аномалии могут быть объяснены нелинейностью масс-спектрометра с ES-ионизацией как хроматографического детектора. При относительно высоких концентрациях МЭА (исходная 2.0 мкг/мл, после двух добавок возрастает до 4.0 мкг/мл) характер зависимости соответствует варианту II табл. 1: убывающая зависимость $C_x = am_{доб} + b$ предполагает экстраполяцию результатов на «нулевую» величину добавки, в результате чего точность определения МЭА возрастает (относительная погрешность – 4 %). Если же концентрации аналитов приблизительно на порядок меньше (0.125 мкг/мл), то как для МЭА, так и для пиридина возрастающая зависимость $C_x = am_{доб} + b$ выражена в существенно большей степени, но при этом сохраняется необходимость экстраполяции результатов на нулевую величину добавки, что соответствует варианту, обозначенному в табл. 1 символом III. Относительная погрешность экстраполированного значения $C_{x,0}$ для пиридина составляет 6 %.

Причина выявленных аномалий заключается, скорее всего, в свойствах электроспрея как источника ионов. Рис. 2 иллюстрирует визуально заметную нелинейность зависимости площадей пиков от концентрации МЭА в водных растворах в диапазоне от 0.125 до 1.0 мкг/мл, $S = f(C)$. При дальнейшем увеличении концентра-

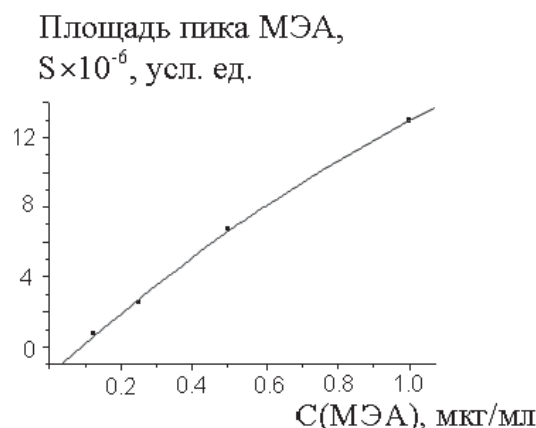


Рис. 2. Нелинейная зависимость площадей пиков моноэтаноламина от его концентрации С(МЭА) в водном растворе (ES-ионизация). Параметры уравнения регрессии (полином второй степени) $S (\times 10^{-6}) = aC^2 + bC + c$: $a = (-3.7 \pm 1.8)$; $b = 18.3 \pm 2.2$; $c = (-1.6 \pm 0.5)$; $r = 0.999$; $S_0 = 0.3$.

ции МЭА до 1.5 мкг/мл площади пиков уменьшаются. Причиной этого могут быть основные свойства МЭА ($pK_a = 9.5$), хоть и слабо, но влияющие на pH элюента в области выхода зоны анализа из хроматографической колонки. При концентрации МЭА в анализируемом растворе 0.125 мкг/мл и объеме пробы 5 мкл абсолютное количество МЭА, попадающее в хроматографическую колонку, составляет $0.125 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 0.625$ нг. В то же время при ширине хроматографического пика в выбранных условиях ~0.5 мин, расходе элюента 0.3 мл/мин и содержании в нем 0.01 % водного раствора муравьиной кислоты 3 % количество кислоты в хроматографической зоне МЭА составляет $0.5 \cdot 0.3 \cdot 0.003 \cdot 10^{-4} \approx 0.45$ мкг. Это превышает количество МЭА приблизительно в 700 раз и, следовательно, кислотное-основное равновесие $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]^+$ смещено в сторону протонированной формы МЭА, которая и регистрируется масс-спектрометром, сигнал которого пропорционален количеству МЭА. Если же концентрацию МЭА в растворе увеличить до 1.5 мкг/мл, то его дозируемое количество возрастает до $1.5 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 7.5$ нг, когда суммарное содержание кислоты в зоне МЭА превышает количество основания уже только в 60 раз, а в максимуме хроматографического пика их соотношение может оказаться сопоставимым. В таких условиях часть МЭА может попадать в масс-спектрометр в протонированной форме, что ведет к уменьшению интенсивностей сигналов и объясняет как нелинейность зависимости $S = f(C)$, так и изменение характера зависимостей $C_x = f(m_{\text{доб}})$ (возрастающие или убывающие) при варьировании концентраций МЭА в водных растворах.

Подобный эффект теоретически мог бы быть устранен увеличением концентрации кислоты в элюенте, что эквивалентно повышению его буферной емкости. Однако одновременно это сильно влияет на параметры удерживания МЭА. Они становятся практически равными «мертвому» времени, что исключает эффективное разделение целевого анализа и возможных сопутствующих компонентов.

Заключение

Таким образом, из всех известных способов количественного хроматографического анализа только метод последовательных стандартных добавок применим для ВЭЖХ-МС определения моноэтаноламина (МЭА) в водных растворах с ES-ионизацией, так как позволяет скомпенсировать нелинейность такого детектора. Установлено, что зависимость определяемого количества МЭА от величины стандартной добавки в разных диапазонах концентраций анализа в растворе может быть как возрастающей, так и убывающей, но обработка результатов во

всех случаях предполагает их экстраполяцию на «нулевую» стандартную добавку. Такой способ обеспечивает относительные погрешности определения МЭА на уровне 4-14 %. Нелинейность ES-детектирования может быть объяснена увеличением доли непротонированного МЭА при возрастании его абсолютного количества в хроматографической зоне, что ведет к уменьшению интенсивностей регистрируемых сигналов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kohl A.L., Nielsen R.B. Gas Purification. Houston, TX: Gulf Professional Publ. 1997. 1395 p.
2. Yeh A.C., Bai H. Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce CO₂ greenhouse gas emission // Sci. Total Environ. 1999. V. 228, № 2-3. P. 121-123.
3. Khajehmandali S., Mallakarimi F., Seyf Z. Replacement of commercial anticorrosion material with a more effective and cost efficient compound based on electrolytic system simulation // World Acad. Sci. Eng. Technol. 2009. V. 57. P. 342-347.
4. Зенкевич И.Г., Чупалов А.А. Газохроматографическое определение моноэтаноламина в воздухе производственных помещений // Ж. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 6. С. 642-646.
5. Levin J.-O., Andersson K., Hallgren C. Determination of monoethanolamine and diethanolamine in air // Ann. Occup. Hyg. 1989. V. 33, № 2. P. 175-180.
6. Ngim K.K., Zynger J., Downey B. Analysis of monoethanolamine by derivatization with Marfey's reagent and HPLC // J. Chromatogr. Sci. 2007. V. 45, № 3. P. 126-130.
7. Simultaneous detection of monoethanolamine, diethanolamine, and triethanolamine by HPLC with a chemiluminescence reaction and online derivatization to tertiary amine / N. Niina et [al.] // Anal. Sci. 2005. V. 21, № 5. P. 497-500.
8. Determination of morpholine, ethanolamine, and hydrazine in simulated nuclear power plant wastewater // Dionex Appl. Note. № 247. 2010. 12 p.
9. Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation & Applications / [Ed. B. Cole]. New York: Wiley. 1997. 577 p.
10. Exploring the boundaries of bioanalytical quantitative LC-MS-MS / F.M. Lagerwerf et [al.] // Trend Anal. Chem. 2000. V. 19, № 7. P. 418-427.
11. Critical review of development, validation, and transfer for high throughput bioanalytical LC-MS/MS methods / S. Zhou et [al.] // Current Pharm. Anal. 2005. V. 1. P. 3-14.
12. Lien G.-W., Chen C.-Y., Wang G.-S. Comparison of electrospray ionization, atmospheric pressure chemical ionization, and atmospheric pressure photoionization for determining estrogenic chemicals in water by liquid chromatography tandem mass spectrometry with chemical derivatization // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. P. 956-955.

13. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы / [Под ред. О.М. Петрухина]. М.: Химия, 2001. 496 с.
14. Vial J., Jardy A. Quantitation by standard addition // *Encyclopedia of Chromatography* / [Ed. J. Cazes]. Taylor & Francis, 2010. V. 3. P. 1975-1976.
15. Зенкевич И.Г., Рагозина Т.Н. Количественный анализ компонентов гетерофазных систем методом двойной стандартной добавки // *Ж. прикл. химии*. 1998. Т. 71. № 5. С. 763-767.
16. Зенкевич И.Г., Климова И.О. Применение метода стандартной добавки для количественного хроматографического анализа // *Ж. аналит. химии*. 2006. Т. 61. № 10. С. 1048-1054.
17. Зенкевич И.Г., Морозова Т.Е. Особенности метода стандартной добавки для количественного определения аналитов в сложных матрицах, обладающих сорбционными свойствами // *Аналитика и контроль*. 2010. Т. 14. № 3. С. 164-171.
18. Морозова Т.Е., Зенкевич И.Г. Новые варианты метода стандартной добавки. Газохроматографическое определение камфоры в фармацевтических препаратах // *Вестн. СПбГУ. Сер. физ.-хим.* 2011. Вып. 4. С. 61-68.
19. Способ и критерий контроля инертности хроматографических систем / И.Г. Зенкевич и [др.] // *Аналитика и контроль*. 2006. Т. 10. № 2. С. 175-183.

FEATURES OF HPLC-ESI-MS DETERMINATION OF MONOETHANOLAMINE IN AQUEOUS MEDIA BY STANDARD ADDITION

Igor G. Zenkevich, Tatiana E. Morozova

St. Petersburg State University, Department of Chemistry

Direct quantification of monoethanolamine (MEA) in aqueous media using HPLC separation with ESI-MS detection is considered. To compensate the nonlinearity of ESI-MS the method of consecutive standard additions was used. The dependencies of the determined amounts of MEA vs. quantity of its addition can be both ascending and descending, but data processing implies their extrapolation on "zero" addition in all cases. The relative standard deviations of MEA determination on the concentration level $\sim 0.1 - 1.0 \text{ mg mL}^{-1}$ are ca. 4-14 %.

Key words: Monoethanolamine, water solutions, HPLC-ESI-MS-analysis, quantification by method of consecutive standard additions.