

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО УГЛЕРОДНОГО ЧИСЛА В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ АМИНОСПИРТОВ И ПОЛИАМИНОВ

Ю.В. Демидова, П.А. Демидов, В.В. Потехин

Юлия Валерьевна Демидова (ORCID 0000-0003-2608-0259)\*

Кафедра технологии нефтехимических и углехимических производств, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 190013

E-mail: demidova@technolog.edu.ru \*

Павел Александрович Демидов (ORCID 0000-0003-1938-1192), Вячеслав Вячеславович Потехин (ORCID 0000-0001-9850-9558)

АО «Химтэк Инжиниринг», ул. Академика Павлова, д.5, лит. В, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 197022

E-mail: pa.demidov@himtek.ru, vv.potekhin@himtek.ru

*При проведении хроматографического анализа веществ методом газо-жидкостной хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД) фактор отклика ко многим органическим веществам может быть рассчитан с помощью так называемого эффективного углеродного числа (Effective Carbon Number, ECN). Эффективное углеродное число показывает, сколько атомов углерода содержит линейный алкан, соответствующий чувствительности детектора к анализируемому веществу. Фактический вклад каждого углеродного атома в ECN зависит от его связи с другими атомами. Описанные в литературе методики расчета ECN не дают адекватных значений фактора отклика ПИД для полифункциональных соединений, содержащих гетероатомы. В настоящей работе была расширена концепция ECN для анализа аминспиртов и полиаминов с использованием n-бутанола в качестве внутреннего стандарта. Экспериментально определены относительные коэффициенты отклика 17 ациклических и алициклических соединений, содержащих аминные, гидроксильные и эфирные функциональные группы. Показано, что наличие цикла или третичного атома азота не оказывает влияния на величину ECN. Полученные результаты показали, что разработанный метод может быть использован для количественного анализа аминспиртов и полиаминов. Преимущества данного метода заключаются в исключении необходимости в получении стандартов высокой чистоты, а также в точном приготовлении и анализе растворов этих соединений. Методика может применяться для количественного определения состава многокомпонентной смеси веществ известной структуры.*

**Ключевые слова:** газо-жидкостная хроматография, пламенно-ионизационный детектор, эффективное углеродное число, аминспирт, полиамин

## QUANTITATIVE ANALYSIS OF AMINOALCOHOLS AND POLYAMINES USING EFFECTIVE CARBON NUMBER

Yu.V. Demidova, P.A. Demidov, V.V. Potekhin

Yulia V. Demidova (ORCID 0000-0003-2608-0259)\*

Department of Petrol and Coal Processing, Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovsky pr., 26, Saint-Petersburg, 190013, Russia

E-mail: demidova@technolog.edu.ru \*

Pavel A. Demidov (ORCID 0000-0003-1938-1192), Vyacheslav V. Potekhin (ORCID 0000-0001-9850-9558)

JCS "Himtek Engineering", Pavlova st., 5, letter B, Saint-Petersburg, 197022, Russia

E-mail: pa.demidov@himtek.ru, vv.potekhin@himtek.ru

*In gas-liquid chromatographic analysis of substances using a flame ionization detector (FID), the response factor to many organic substances can be calculated using the so-called effective carbon number (ECN). The effective carbon number indicates how many carbon atoms a linear alkane contains, corresponding to the analyte sensitivity of the detector. The actual contribution of each carbon atom to the ECN depends on its bond with other atoms. The methods for calculating ECN described in the literature do not give adequate values of the FID response factor for polyfunctional compounds containing heteroatoms. In this work, the ECN concept has been extended for the analysis of amino alcohols and polyamines using n-butanol as an internal standard. There were experimentally determined relative response coefficients of 17 acyclic and alicyclic compounds containing amine, hydroxyl and ether functional groups. It was shown that the presence of a cycle or a tertiary nitrogen atom does not affect the ECN value. The results obtained showed that the developed method can be used for the quantitative analysis of amino alcohols and polyamines. The advantages of this method lie in the elimination of the need for obtaining high-purity standards, as well as in the accurate preparation and analysis of solutions of these compounds. The technique can be used to quantitatively determine the composition of a multicomponent mixture of substances of known structure.*

**Key words:** gas liquid chromatography, flame ionization detector, effective carbon number, aminoalcohol, polyamine

**Для цитирования:**

Демидова Ю.В., Демидов П.А., Потехин В.В. Использование эффективного углеродного числа в количественном анализе аминокспиртов и полиаминов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 5. С. 30–34

**For citation:**

Demidova Yu.V., Demidov P.A., Potekhin V.V. Quantitative analysis of aminoalcohols and polyamines using effective carbon number. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 5. P. 30–34

В аналитической химии для интерпретации экспериментальных данных широко применяются различные эмпирические методы, основанные на линейной корреляции и аддитивности. Например, в газовой хроматографии параметры удерживания веществ могут быть оценены по правилам аддитивности, основанным на таких параметрах, как число углеродных атомов или температура кипения, с поправкой на приращения функциональных групп и условия анализа [1, 2]. Аналогичным образом, для оценки относительного фактора отклика наиболее распространенного в газовой хроматографии пламенно-ионизационного детектора (ПИД) была предложена концепция эффективного углеродного числа (ECN), которая описывает количество атомов углерода в молекуле, на которое ПИД «эффективно» реагирует по сравнению с его алифатическим эквивалентом. Другими словами, это количество эквивалентных алифатических атомов углерода, которые дадут тот же отклик детектора.

Наличие функциональных групп несколько снижает отклик ПИД и, таким образом, общий ECN любого органического соединения может быть определен путем суммирования вклада ECN от каждого атома углерода, присутствующего в молекуле. Расчет ECN молекулы с использованием количества и типа присутствующих функциональных групп позволяет проводить количественный анализ без предварительной калибровки. Этот подход

особенно полезен в случаях, когда анализируемые пробы содержат сложную смесь органических соединений, когда стандарты недоступны, и когда достаточной точности в пределах нескольких процентов [3-4].

Авторы работы [5] определили ECN соединения следующим образом:

$$ECN_i = \frac{ECN_r}{\left(\frac{MW_r \cdot A_r \cdot m_i}{MW_i \cdot A_i \cdot m_r}\right)} \quad (1)$$

где  $ECN_i$  и  $ECN_r$  – эффективное число атомов углерода в анализируемом соединении и эталонном соединении, соответственно,  $MW_i$  и  $MW_r$  – молекулярные массы,  $A_i$  и  $A_r$  – интегрированные площади пиков,  $m_i$  и  $m_r$  – измеренные массы каждого соединения.

Относительный молярный коэффициент отклика  $RF$  можно рассчитать, если известно  $ECN_i$ :

$$RF_i = \frac{ECN_r}{ECN_i} \quad (2)$$

Концепция эффективного углеродного числа (ECN) была введена много лет назад и, несмотря на свою потенциальную полезность, метод не получил широкого распространения. Одной из причин является высокая погрешность при расчете относительных факторов отклика соединений, содержащих несколько функциональных групп [6-7].

Работы по оценке теоретических значений ECN для различных типов углеродных связей были почти полностью сосредоточены на соединениях с

относительно простыми линейными структурами [8-11]. На практике эти теоретические значения часто применяются к гораздо более сложным органическим молекулам [12, 13].

Хорошим примером являются соединения, содержащие несколько функциональных групп. Даже несмотря на относительную простоту атомной структуры некоторых соединений (например, этаноламинов) взаимодействие функциональных групп потенциально влияет на способ их разрушения в водородном пламени ПИД и, таким образом, в итоге приводит к изменению ECN.

Кроме того, в работах [14, 15] было показано, что различия в оборудовании и экспериментальных условиях могут влиять на вклады ECN от гетероатомных групп, что приводит к несогласованности между результатами анализа. С другой стороны, эти факторы могут в значительной степени быть нивелированы при планировании эксперимента.

Следовательно, по-прежнему разумно использовать репрезентативный стандарт для каждого типа молекулярной структуры, подлежащей количественной оценке в образце, чтобы охарактеризовать и откалибровать каждую аналитическую систему.

Целью данной статьи является расширение концепции ECN для количественного анализа полиаминов и аминоспиртов.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

N-гидроксиэтилпиперазин и N,N'-бис(гидроксиэтилпиперазин) получены в предыдущей работе [16]. Остальные реактивы приобретены в Sigma Aldrich.

Навески анализируемого вещества и стандарта (n-бутанол) в количестве 100-200 мг взвешивали с точностью до 1 мг и растворяли в 5 мл дистиллированной воды. Каждый раствор анализировали не менее пяти раз сразу после приготовления.

Состав смеси определяли методом ГЖХ с использованием хроматографического комплекса «Хромос-1000» (колонка HP-5 (длина 30 м, диаметр 0,2 мм, толщина пленки 0,25 мкм), детектор – пламенно-ионизационный). Условия хроматографирования: расход газа-носителя (азот) – 200 мл/мин, температура испарителя и детектора – 270 °С. Анализ проводился программированием температуры в следующем режиме: изотерма 150 °С в течение 2 мин, нагрев со скоростью 10 °С до температуры 250 °С и изотерма в течение 10 мин. Вводимый объем – 1 мкл.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные значения RF приведены в табл. 1. Коэффициенты корреляции (R<sup>2</sup>) всех веществ были выше 0,99.

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные значения фактора отклика и ECN исследованных соединений  
Table 1. Experimental and calculated values of the response factor and ECN of the investigated compounds

Вещество*	RF <sub>эксп</sub> **	ECN <sub>эксп</sub>	ECN <sub>расч</sub>	RF <sub>расч</sub>	ΔRF <sup>3*</sup>
МЭА	2,69	1,06	1,03	2,77	2,9
ДЭА	1,94	2,54	2,62	1,87	3,7
ТЭА	1,41	4,96	4,76	1,47	4,1
МДЭА	1,52	3,66	3,84	1,45	4,8
ДМЭА	1,43	2,92	2,93	1,43	0,0
ГЭП	1,26	4,85	5,04	1,21	4,1
ДЭТА	1,98	2,43	2,35	2,05	3,4
АЭЭ	2,19	2,25	2,21	2,23	1,8
ДМАЭЭ	1,49	4,17	4,10	1,52	2,0
ПП	1,31	3,08	2,90	1,39	5,8
ММЭА	2,00	1,76	1,71	2,06	2,9
МИПА	1,92	1,83	1,93	1,82	5,5
ДИПА	1,45	4,30	4,42	1,41	2,8
ТИПА	1,18	7,56	7,45	1,20	1,7
БГЭП	1,14	7,15	7,17	1,14	0,0
ЭДА	3,40	0,83	0,89	3,17	7,3
МФ	1,61	2,53	2,63	1,55	3,9

Примечания: \* МЭА – моноэтаноламин; ДЭА – диэтаноламин; ТЭА – триэтаноламин; МДЭА – N-метилдиэтаноламин; ДМЭА -N,N-диметилэтаноламин; ГЭП - N-гидроксиэтилпиперазин; ДЭТА – диэтиленetriамин; АЭЭ – аминоксаноэтанол; ДМАЭЭ -N,N-диметиламиноэтоксаноэтанол; ПП – пиперазин; ММЭА - N-метилмоноэтаноламин; МИПА – моноизопропаноламин; ДИПА – диизопропаноламин; ТИПА – триизопропаноламин; БГЭП - N,N'-бис(гидроксиэтилпиперазин); ЭДА – этилендиамин; МФ – морфолин; \*\* относительно n-бутанола; ECN для n-бутанола равен 3,51 [17]

<sup>3\*</sup> ошибка в %

Notes: \* MEA - monoethanolamine; DEA - diethanolamine; TEA - triethanolamine; MDEA - N-methyldiethanolamine; DMEA-N, N-dimethylethanolamine; GEP - N-hydroxyethylpiperazine; DEET - diethylenetriamine; AEE - aminoethoxyethanol; DMAEE-N, N-dimethylaminoethoxyethanol; PP - piperazine; MMEA - N-methylmonoethanolamine; MIPA – monoisopropanolamine; DIPA - diisopropanolamine; TYPE – triisopropanolamine; BGEP - N, N'-bis (hydroxyethylpiperazine); EDA - ethylenediamine; MF - morpholine;

\*\* relative to n-butanol; ECN for n-butanol is 3.51 [17]

<sup>3\*</sup> error in %

Основываясь на концепции ECN, первоначально разработанной для моделирования отклика ПИД, нами была предложена формула с использованием молекулярных инкрементов:

$$ECN = n_c + \sum_i X_i \cdot \delta ECN_i \quad (3)$$

где  $n_C$  – количество атомов углерода в молекуле;  $\delta ECN_i$  – значение инкремента  $i$ -ой функциональной группы;  $X_i$  – количество  $i$ -ых функциональных групп.

Первоначально были выбраны следующие инкременты: циклическая структура (Ц); кислород в первичных (O1) и вторичных спиртах (O2), эфирной группе (Oэ); азот в первичных (N1), вторичных (N2) и третичных аминах (N3); алкильный заместитель в амине (Налк). Содержание дескрипторов в исследованной группе соединений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание дескрипторов в исследованных соединениях

Table 2. Content of descriptors in the studied compounds

Вещество	Дескриптор							
	Ц	O1	O2	Oэ	N1	N2	N3	Налк
МЭА	0	1	0	0	1	0	0	0
ДЭА	0	2	0	0	0	1	0	0
ТЭА	0	3	0	0	0	0	1	0
МДЭА	0	1	0	0	0	0	1	1
ДМЭА	0	1	0	0	0	0	1	2
ГЭП	1	1	0	0	0	0	1	0
ДЭТА	0	0	0	0	2	1	0	0
АЭЭ	0	1	0	1	1	0	0	0
ДМАЭЭ	0	1	0	1	0	0	1	2
ПП	1	0	0	0	0	2	0	0
ММЭА	0	1	0	0	0	1	0	1
МИПА	0	0	1	0	1	0	0	0
ДИПА	0	0	1	0	0	1	0	0
ТИПА	0	0	1	0	0	0	1	0
БГЭП	1	2	0	0	0	0	2	0
ЭДА	0	0	0	0	2	0	0	0
МФ	1	0	0	1	0	1	0	0

Для указанных молекулярных дескрипторов наилучшие значения  $R^2$  получены путем построения взаимосвязи между относительным поправочным коэффициентом и ECN.

Проверка гипотез относительно коэффициентов линейного уравнения регрессии показала, что инкременты Ц и N3 оказались статистически не значимы.

Итоговые значимые инкременты приведены в табл. 3.

В пламени ПИД азотсодержащие соединения распадаются с элиминированием молекул как HCN, так и  $NH_3$  [18]. Гидрогенолиз C-N связей с образованием  $NH_3$  к изменению ECN не приводит, в то время как отщепление HCN делает значение ECN всегда меньше 1 [19]. Значительное сокращение ECN в первичных и вторичных аминах, а также

при наличии алкильных заместителей свидетельствует о большем вкладе пути с образованием HCN за счет крекирования связи C-C, в то время как третичные аминоспирты, по-видимому, подвергаются в основном гидрогенолизу по связи C-N.

Таблица 3

## Вклады в эффективное углеродное число

Table 3. ECN contributions

O1	O2	Oэ	N1	N2	Налк
-0,518	-0,274	-0,822	-0,553	-0,548	-0,330

Величина инкремента Oэ удовлетворительно согласуется со значениями, полученными для других простых эфиров (-0,75), а O1 и O2 – для спиртов (-0,42 и -0,58, соответственно [20]).

Таким образом, можно сделать вывод, что отклики ПИД для аминоспиртов и полиаминов можно предсказать с хорошей степенью точности (до 5%). Данный метод анализа устраняет необходимость в получении стандартов высокой чистоты, а также в точном приготовлении и анализе растворов этих соединений при условии наличия хороших хроматографических условий. В первую очередь этот метод может использоваться для количественного определения состава сложной органической смеси, в котором известна структура всех компонентов.

## ВЫВОДЫ

Определены статистически значимые инкременты и их величины для расчета эффективного углеродного числа аминоспиртов и полиаминов.

Показано, что при использовании предложенной аддитивной модели расчета эффективного углеродного числа можно произвести оценку фактора отклика пламенно-ионизационного детектора с точностью до 5%.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

## ЛИТЕРАТУРА

## REFERENCES

1. Peng C.T. Prediction of retention indices: V. Influence of electronic effects and column polarity on retention index. *J. Chromatogr. A*. 2000. V. 903. P. 117–143. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00901-8.
2. Katritzky A.R., Ignatchenko E.S., Barcock R.A., Lobanov V.S., Karelson, M. Prediction of Gas Chromatographic Retention Times and Response Factors Using a General Qualitative Structure-Property Relationships Treatment. *Anal. Chem.* 1994. V. 66. P. 1799–1807. DOI: 10.1021/ac00083a005.

3. **Jung S.H., Kim S.J., Kim J.S.** Characteristics of products from fast pyrolysis of fractions of waste square timber and ordinary plywood using a fluidized bed reactor. *Biores. Technol.* 2012. V. 114. P. 670-676. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.03.044.
4. **Frank B., Xie Z.-L., Trunschke A.** Higher Alcohol Synthesis: Product Analysis Using the Concept of Effective Carbon Numbers. *Chemie Ingenieur Technik.* 2013. V. 85. P. 1290-1293. DOI: 10.1002/cite.201300006.
5. **Llorente D.D., Abrodo P.A., de la Fuente E.D., Alonso J.J.M., Alvarez M.D.G., Gomis D.B.** A novel method for the determination of total 1,3-octanediols in apple juice via 1,3-dioxanes by solid-phase microextraction and high-speed gas chromatography. *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. P. 2993-2999. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.02.074.
6. **Scanlon J.T., Willis D.E.** Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept. *J. Chromat. Sci.* 1985. V. 23. N 8. P. 333-340. DOI: 10.1093/chromsci/23.8.333.
7. **Becker C., Deeb A.A., Teutenberg T., Jochmann M.A., Schmidt T.C.** Determination of liquid chromatography/flame ionization detection response factors for N-heterocycles, carboxylic acids, halogenated compounds, and others. *Analyt. Bioanalyt. Chem.* 2020. V. 412. P. 171-179. DOI: 10.1007/s00216-019-02222-1.
8. **Kállai M., Balla J.** The effect of molecular structure upon the response of the flame ionization detector. *Chromatographia.* 2002. V. 56. P. 357-360. DOI: 10.1007/BF02491945.
9. **Kállai M., Veres Z., Balla J.** Response of flame ionization detectors to different homologous series. *Chromatographia.* 2001. V. 54. P. 511-517. DOI: 10.1007/BF02491209.
10. **Morvai M., Pályka I., Molnár-Perl L.** Flame Ionization Detector Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept in the Quantitative Analysis of Esters. *J. Chromat. Sci.* 1992. V. 30. P. 448-452. DOI: 10.1093/chromsci/30.11.448.
11. **Szulejko J.E., Kim Y.H., Kim K.H.** Method to predict gas chromatographic response factors for the trace-level analysis of volatile organic compounds based on the effective carbon number concept. *J. Sep. Sci.* 2013. V. 0. P. 1-10. DOI: 10.1002/jssc.201300543.
12. **Szulejko J.E., Kim K.H.** Re-evaluation of effective carbon number (ECN) approach to predict response factors of 'compounds lacking authentic standards or surrogates' (CLASS) by thermal desorption analysis with GC-MS. *Analyt. Chim. Acta.* 2014. V. 851. P. 14-22. DOI: 10.1016/j.aca.2014.08.033.
13. **Faiola C.L., Erickson M.H., Fricaud V.L., Jobson B.T., VanReken T.M.** Quantification of biogenic volatile organic compounds with a flame ionization detector using the effective carbon number concept. *Atmos. Meas. Tech.* 2012. V. 5. P. 1911-1923. DOI: 10.5194/amt-5-1911-2012.
14. **Kdllai M., Matte V., Balla J.** Effects of Experimental Conditions on the Determination of the Effective Carbon Number. *Chromatographia.* 2003, V. 57. P. 639-644. DOI: 10.1007/BF02491742.
15. **Mátyási J., Zverger D., Gaál B., Balla J.** The Effect of the Linear Velocity on the Detector Response and Effective Carbon Number: The Role of the Experimental Conditions in the Quantitative Analysis. *Period. Polytech. Chem. Eng.* 2021. V. 65. P. 158-166. DOI: 10.3311/PPch.16130.
16. **Демидова Ю.В., Потехин В.В., Демидов П.А.** О реакционной способности аминогрупп пиперазина при взаимодействии с окисью этилена. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 11. С. 77-81. DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6188.
17. **Demidova Y.V., Potekhin V.V., Demidov P.A.** On Reactivity of Piperazine Aminogroups in Interaction with Ethylene Oxide. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2020. V. 63. N 11. P. 77-81. DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6188.
17. **Becker C.** Development of a thermospray nebulizer interface for liquid chromatography with flame ionization detection and detector response studies of volatile and non-volatile compounds. 2019. Universität Duisburg-Essen. 137 p. DOI: 10.17185/duerpublico/70525.
18. **Hore N.R., Russell D.K.** Radical pathways in the thermal decomposition of pyridine and diazines: a laser pyrolysis and semi-empirical study. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1998. N 2. P. 269-276. DOI: 10.1039/A706731C.
19. **Torkil H.** Mechanism of the flame ionization detector II. Isotope effects and heteroatom effects. *J. Chromatogr. A.* 1997. V. 782. N 1. P. 81-86. DOI: 10.1016/S0021-9673(97)00483-4.
20. **Jorgensen A.D., Picel K.C., Stamoudis V.C.** Prediction of gas chromatography flame ionization detector response factors from molecular structures. *Analyt. Chem.* 1990. V. 62. P. 683-689. DOI: 10.1021/ac00206a007.

Поступила в редакцию 10.11.2021  
Принята к опубликованию 21.03.2022

Received 10.11.2021  
Accepted 21.03.2022