

离子色谱法测定乙二醇、二乙二醇、三乙二醇中的氯离子

钟新林

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词：乙二醇；二乙二醇；三乙二醇；离子色谱

Key words: Monoethylene glycol (MEG); Diethylene glycol (DEG); Triethylene glycol (TEG); Ion Chromatography;

引言

乙二醇是重要的石化行业产品，其在化工行业有广泛的用途，主要用于合成聚酯树脂和汽车防冻剂。二乙二醇和三乙二醇则主要作为溶剂和橡胶树脂的增塑剂。其中的氯离子含量会影响后续工艺，因此ASTM E2469-08^[1]规定使用离子色谱法测定其中的氯离子含量。其方法规定为直接进样或者稀释一倍后进样，进样体积为10-70 μ L，氢氧根或者碳酸盐均可。但我们在测试过程试验了多种色谱柱和条件，这种情况均有明显的基线干扰和峰形变化，大体积稀释可以明显减少基线干扰，但检测限则无法达到本实验的要求，朱桦^[2]等人的研究也证实这个问题的存在。最终确定采用阀切换作为自动样品前处理手段，IonPac AS15柱梯度分离，离子色谱电导抑制法测定乙二醇中阴离子。

测试条件

仪器：ICS系列离子色谱带淋洗液发生罐系统及第二个六通阀+AXP泵。

分析柱：IonPac AS15（4mm $\times$ 250mm）

浓缩柱：IonPac AG15（4mm $\times$ 50mm）

流动相组成：

直接进样：

KOH：0-17 min，7.5 mmol/L；17-20 min 7.5-45 mmol/L；20-25 min 45 mmol/L；流速：1.2 mL/min

阀切换进样

KOH：0-17 min 20 mmol/L；流速：1.2 mL/min

进样量：250 μ L

柱温：30 $^{\circ}$ C

检测方式：抑制型电导检测，外加水模式

样品前处理

直接进样为样品直接用注射器打进定量环。因为此类物质均为高粘度，进样到水负峰冲出的过程，柱压会明显增高，并明显影响基线。如果使用阀切换进样，则分析过程柱压没变化。阀切换进样的办法为AG15连接于定量环

位置，进样阀常规位于injection状态。Sample口连接另外一个六通阀，此六通阀有定量环（常位于load状态），并连接一个泵纯水的泵。一个样品开始前，ICS-2000主机的六通阀阀切换到load position，纯水泵泵纯水2 mL冲洗浓缩柱，使成中性。往定量环的六通阀手动打进含样品，浓缩柱冲洗成中性后，此六通阀切换到injection状态，继续泵2 mL纯水，让纯水把样品带进浓缩柱，离子在浓缩柱上浓缩，而基体则被冲走。然后主机的六通阀就可以切换到injection状态，开始进样分析。结构图见图1。

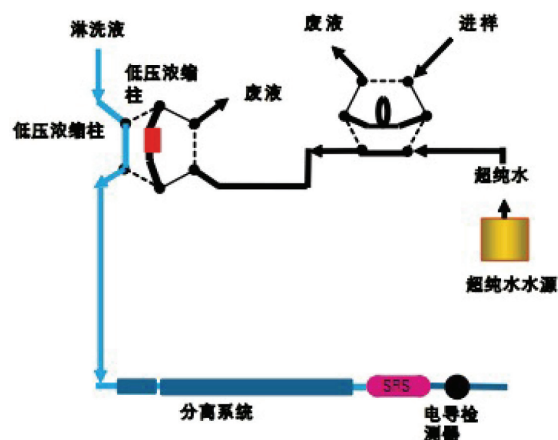


图1 阀切换系统结构图

结果与讨论

色谱条件的选择

分析柱的选择：

根据ASTM E2496-08规定，直接进样测试，分别使用碳酸盐体系和氢氧根体系色谱柱，将样品基体对会干扰Cl⁻的检测，如只有保留较强的柱子，才能使Cl⁻迟出峰，而消除基体初始阶段对基线的影响。AS15柱是所有柱子中对弱保留组分保留最强的柱子，因此选定他进行试验。

分析条件的选择：分别用乙二醇，二乙二醇和三乙二醇样品进样，淋洗液浓度由高到低进行实验，使基线和其它杂峰对Cl影响最小且Cl能保持良好的峰形和灵敏度为最佳，并使用梯度使强保留组分能洗脱不干扰下一针进样为准。最终得出实验条件。直接进样测定的色谱图如图2所示，阀切换进样的色谱图如图3所示。

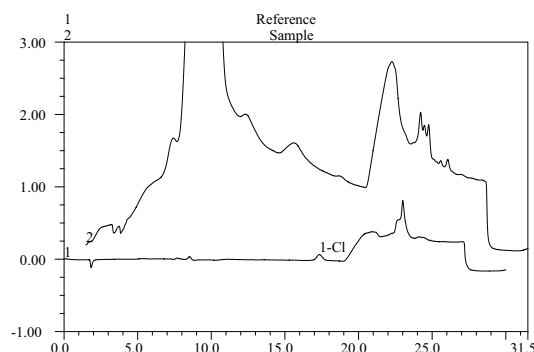


图2 直接进样80µL测定色谱图

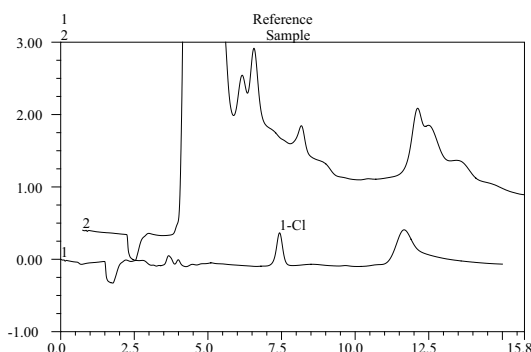


图3 阀切换进样250µL测定色谱图

线性与检出限

配制浓度分别为0.0、0.05、0.15、0.5 mg/L的标准溶液，分别进样。以标准溶液的质量浓度为横坐标，相应峰面积为纵坐标绘制标准曲线。直接进样标准曲线如图4所示，阀切换进样标准曲线如图5所示。以3倍基线噪音算，直接进样的检测限为0.005 mg/L，阀切换进样的检测限为0.001 mg/L。

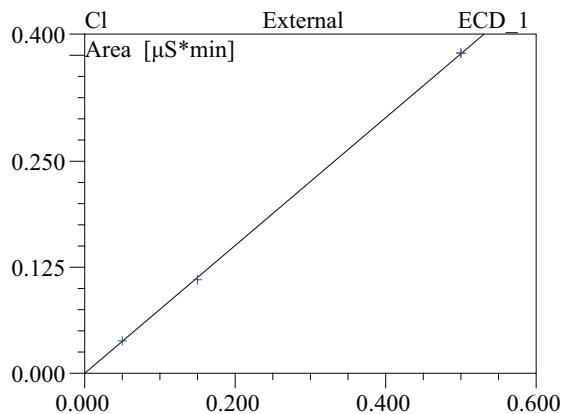


图4 直接进样80µL标准曲线

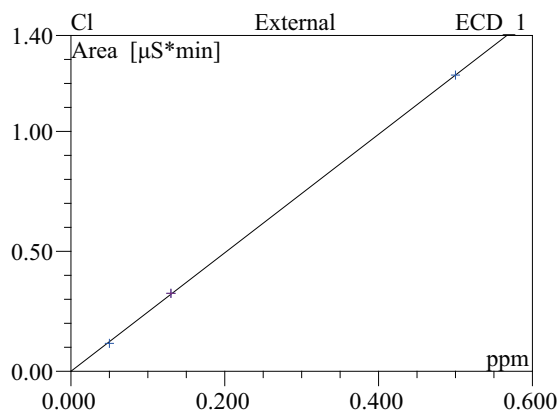


图5 阀切换进样250µL标准曲线

精密度和加标回收率

直接进样80 µL：乙二醇（含Cl 0.027 mg/L）样品连续5次进样测定，保留时间的RSD为0.11%，峰面积的RSD为5.11%，表明低浓度样品连续进样保留时间及峰面积均可保持较好的重复性。加标0.1 ppm Cl，加标回收率为109%。

阀切换进样250 µL：乙二醇（含Cl 0.027 mg/L）样品连续5次进样测定，保留时间RSD为0.03%，峰面积RSD为1.99%，表明低浓度样品连续进样保留时间及峰面积均可保持较好的重复性。加标0.1 ppm Cl，加标回收率为102%。

结论

使用IonPac AS15柱、KOH淋洗，可以分析乙二醇样品中 $\mu\text{g/L}$ 级别的氯离子，特别通过阀切换进样的方式，可以消除大部分基体的影响，检测限可达 $1\mu\text{g/L}$ ，大大优于原标准方法。

参考文献

- [1] ASTM E2469-08 Standard Test Method for Chloride in Mono-, Di- and Tri-ethylene Glycol by Ion Chromatography
- [2] 朱桦等. 离子色谱法测定乙二醇中微量有机酸和无机阴离子. 分析试验室 2007-9: 89-91

www.thermoScientific.com

©2013 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. ISO is a trademark of the International Standards Organization. All other trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries. This information is presented as an example of the capabilities of Thermo Fisher Scientific Inc. products. It is not intended to encourage use of these products in any manners that might infringe the intellectual property rights of others. Specifications, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.



Thermo Fisher
Scientific, Austin, TX
USA is ISO 9001:2008 Certified.

上海
上海浦东
新金桥路 27 号 6 号楼

成都
成都市武侯区临江西路 1 号
锦江国际大厦 1406

北京
北京东城区安定门东大街 28 号
雍和大厦西楼 F 楼 7 层

沈阳
沈阳市沈河区惠工街 10 号
卓越大厦 3109 室

广州
广州市东风中路 410-412 号
时代地产中心 3001-04 室

西安
西安市高新区科技路 38 号
林凯国际大厦 1006-08 单元

服务热线
800 810 5118
400 650 5118

AN_C_IC-58

ThermoFisher
SCIENTIFIC