

# 离子色谱法检测水质中微量甘油

王芳<sup>1</sup>,徐晶晶<sup>2</sup>,黄杰军<sup>2</sup>,徐林<sup>2\*</sup>

(1.扬州工业职业技术学院,江苏扬州 225127; 2.江苏扬农化工集团有限公司,江苏扬州 225009)

**摘要:**建立了离子色谱法测定水质中微量甘油的方法。在酸性条件下,使用高碘酸钠将甘油定量氧化成甲酸,再通过离子色谱法定量检测甲酸根含量,从而折算得到甘油准确含量。甘油衍生化样品用 20 mmol/L KOH 洗脱液淋洗,淋洗流量为 1.0 mL/min, Dionex IonPac AS15 阴离子交换色谱柱分离,抑制型电导检测器检测。衍生化后的甲酸根检出限为 0.015 mg/L,对水质样品衍生化后的甲酸根离子在 0.5、1.0、2.0、3.0 mg/L 加标水平的回收率为 96.26%~99.68%,该方法的相对标准偏差为 0.39%。结果表明,该方法前处理条件温和、反应速度快、副产物少、灵敏度高、准确度高、重复性好,适用于水质中微量甘油含量的检测。

**关键词:**离子色谱法;甘油;衍生化;甲酸根

中图分类号:O657.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)02-0252-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.02.045

## Determination of trace glycerin in water by ion chromatography

WANG Fang<sup>1</sup>, XU Jing-jing<sup>2</sup>, HUANG Jie-jun<sup>2</sup>, XU Lin<sup>2\*</sup>

(1. Yangzhou Polytechnic Institute, Yangzhou 225127, China;

2. Jiangsu Yangnong Chemical Group Co., Ltd., Yangzhou 225009, China)

**Abstract:** A method is established for the determination of trace glycerin in water by ion chromatography. Under acidic condition, glycerin is oxidized into formic acid by sodium periodate, and then the content of formate radical is detected quantitatively by ion chromatography, thus the accurate content of glycerin is obtained. The glycerin derived samples are eluted with 20 mM KOH eluent at a flow rate of 1.0 mL·min<sup>-1</sup>. The samples are separated by means of Dionex IonPac AS15 anion exchange column and detected by an inhibited conductivity detector. The detection limit of derived formate radicals is 0.015 mg·L<sup>-1</sup>, and the recoveries of derived formate ions at concentrations of 0.5, 1.0, 2.0 and 3.0 mg·L<sup>-1</sup> are between 96.26% and 99.68%. The relative standard deviation of this method is 0.39%. It is verified that this method has mild pretreatment conditions, high reaction speed, less byproducts, high sensitivity, high accuracy and good repeatability, and is suitable for the detection of trace glycerin content in water.

**Key words:** ion chromatography; glycerol; derivatization; formate

甘油<sup>[1]</sup> (Glycerol), 又称丙三醇, 化学式为 HOCH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>OH, 是一种简单的多元醇化合物。纯甘油为无色、无嗅、有甜味的黏稠液体, 沸点 290℃, 熔点 17.9℃。与水可无限混溶, 无水甘油有强烈的吸水性。甘油的工业生产方法可分为 2 大类: 以天然油脂为原料的方法, 所得甘油俗称天然甘油; 以丙烯为原料的合成法, 所得甘油俗称合成甘油。甘油在工业上应用广泛<sup>[2-3]</sup>, 常用于制造润滑剂、防冻剂、甜味剂、环氧树脂、硝化甘油、醇酸树脂、聚酯树脂、缩水甘油醚等。因此, 对于各种产品中甘油的含量检测方法必须完善可靠。

目前甘油的含量检测方法主要有以下几种: 化学分析法<sup>[4-5]</sup>, 采用高碘酸钠将甘油定量地氧化为甲酸, 再用酸碱滴定法测定甲酸含量, 从而间接测定甘油含量, 该方法主要应用于高含量的成品甘油质

控分析, 对于微量甘油分析误差较大; 气相色谱法<sup>[6-7]</sup>, 采用极性色谱柱直接测定甘油含量, 该方法也是主要针对高含量的成品甘油质控分析, 但不适用于水质样品中的微量甘油检测; 液相色谱法<sup>[8-10]</sup>, 采用示差折光检测器检测甘油含量, 样品需要溶解、提取、浓缩、富集, 操作过程烦琐, 亦不适用于高水相样品中的微量甘油检测。以上 3 种方法均不能检测水相样品中的微量甘油含量, 而实际应用时很多样品均是水相体系、含量在 10<sup>-6</sup> 级别, 需要经过复杂的浓缩预处理才能使用上述气相色谱和液相色谱 2 种方法实现定量检测甘油含量。因此, 针对该情况, 需要开发一种适用于水相体系中微量甘油的定量检测方法, 以满足甘油及相关工业生产中涉及的质控分析。

本文中利用离子色谱法间接测定水相样品中的

收稿日期: 2023-05-06; 修回日期: 2023-12-08

基金项目: 扬州科技计划项目 (YZ2022189)

作者简介: 王芳 (1981-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为工业分析, wangfangyz@126.com; 徐林 (1978-), 男, 博士, 教授级高级工程师, 研究方向为工业催化, 通讯联系人, ynxulin@126.com。

微量甘油。该方法采用高碘酸钠将水相样品中的微量甘油定量氧化为甲酸,再使用离子色谱法定量检测衍生物甲酸根,从而折算得到甘油的准确含量。该方法相比于传统方法具有如下优点:提高检测灵敏度,避免化学分析法无法实现痕量检测的不足,且经色谱分离后减少体系中其他组分的干扰;无需复杂的浓缩预处理,且避免水相体系对气相色谱柱造成的柱流失等不可逆损伤。经实际应用证实,该方法具有准确度高、精密度高和重现性好的优点。另外,该方法也扩大了离子色谱仪的使用范围,为更多离子色谱方法的开发应用提供借鉴。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

#### 1.1.1 实验仪器

赛默飞 DIONEX AQUION 离子色谱仪;色谱柱为 Dionex IonPac AS15 阴离子交换色谱柱,柱长为 250 mm,柱内径为 4 mm;保护柱为 Dionex IonPac AG15 阴离子保护柱,柱长为 50 mm,柱内径为 4 mm;检测器为电导检测器;抑制器为 Dionex AERS 500 阴离子抑制器。

#### 1.1.2 实验试剂

甲酸、高碘酸钠溶液、硫酸均为分析纯,超纯水(电阻率 $>18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ )。

### 1.2 色谱条件

柱温为  $30^\circ\text{C}$ ,此为该色谱柱推荐的最佳分离效果的所需温度;检测器的电流为 50 mA;全自动进样,每次进样的样品体积为  $25.0 \mu\text{L}$ ;流动相为  $20 \text{ mmol/L}$  的氢氧化钾溶液,流速为  $1.0 \text{ mL/min}$ ;程序时间 20 min。

### 1.3 标准溶液的配制

配制甲酸储备溶液:精确称取甲酸标准品  $0.50 \text{ g}$  (精确至  $0.0001 \text{ g}$ ) 于  $100 \text{ mL}$  容量瓶中,用超纯水溶解并稀释至刻度,摇匀。配成甲酸浓度  $5.00 \text{ mg/mL}$  的母液。

配制甲酸标准溶液:分别精确移取  $0.10$ 、 $0.20$ 、 $0.40$ 、 $0.60 \text{ mL}$  的上述储备溶液于  $100 \text{ mL}$  容量瓶中,超纯水定容,摇匀。

### 1.4 样品前处理

准确称取适量样品于容量瓶中,加入衍生化试剂在水浴中进行衍生化反应 30 min。衍生化温度为  $40^\circ\text{C}$ 。衍生化试剂为高碘酸钠溶液(取  $60 \text{ g}$  高碘酸钠,溶于已加入  $100 \text{ mL}$   $0.1 \text{ mol/L}$  硫酸溶液约  $500 \text{ mL}$  的水中,边加入边冷却,转移至  $1000 \text{ mL}$  容

量瓶中,用水稀释至刻度并摇匀)。

### 1.5 待测样品检测

取待测样品于  $100 \text{ mL}$  容量瓶中,加入高碘酸钠的硫酸水溶液混匀后,进行衍生化反应,采用上述的色谱条件下对待测样品溶液进行测定,记录定量离子的峰面积;代入峰面积-浓度标准曲线得到待测样品溶液中的甘油的浓度,采用公式  $W = 1000x/m$  ( $W$  为待测样品中待检组分的含量,  $\text{mg/kg}$ ;  $x$  为标准曲线得到水合液中的待测组分浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $m$  为样品质量,  $\text{g}$ ),即可折算得到待测样品中甘油的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的选择

#### 2.1.1 色谱柱

对阴离子的洗脱结合抑制电导检测,优先选择固定相为表面铵化乙基乙烯苯-二乙烯基苯的色谱柱,比较了规格相同的 IonPac AS11-HC、IonPac AS14、IonPac AS15、IonPac AS19 4 种阴离子交换色谱柱的分离效果。结果显示,以这几种色谱柱分析样品溶液时,甲酸灵敏度均较高,色谱峰都比较尖锐,其中 IonPac AS15 色谱柱对甲酸和共存组分的分离效果相对较好,这是由于 IonPac AS15 的离子交换功能基的疏水性,使得洗脱物质能够有效分离。因此,选择 IonPac AS15 为本方法的分析柱。

#### 2.1.2 流动相

一般碱淋洗液抑制后的 pH 为  $5.2 \sim 5.5$ ,而碳酸盐淋洗液抑制后的 pH 更低,为了得到兼容的离子色谱体系,采用氢氧化钾溶液作为淋洗液。选择  $10$ 、 $20$ 、 $30 \text{ mmol/L}$  氢氧化钾溶液进行等度洗脱。结果显示(如图 1),当氢氧化钾溶液的浓度为  $20 \text{ mmol/L}$  时,甲酸根和碘酸根能有效分离,且峰型较好,且硫酸根等离子可以被完全洗脱。设置淋洗液流量分别为  $0.8$ 、 $1.0$ 、 $1.2 \text{ mL/min}$ ,比较了不同流量下甲酸根和其他组分的分离效果。结果显示,当淋洗液流量为  $0.8$ 、 $1.0 \text{ mL/min}$  时,甲酸根和碘酸根可得到有效

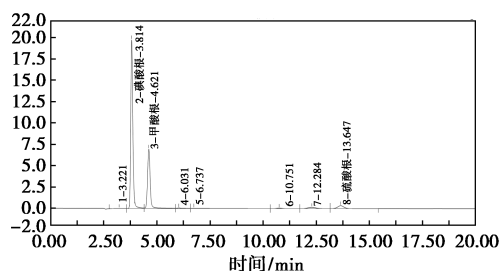


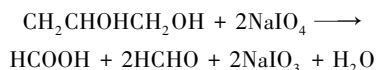
图 1 甘油衍生化反应液离子色谱图

分离,但流量为 0.8 mL/min 时分析时间较长。因此,选择的淋洗液流量为 1.0 mL/min。

## 2.2 前处理条件的选择

### 2.2.1 衍生化反应

根据文献中的甘油衍生化,使用高碘酸钠的硫酸水溶液将甘油定量氧化成甲酸。通过离子色谱法定量检测甲酸根含量,从而折算得到甘油准确含量。



### 2.2.2 衍生化酸含量

酸的浓度对衍生化反应速度和生成量有影响,分析衍生化试剂不同酸含量对衍生化反应的影响。从表 1 不同硫酸体积-衍生物测定结果可以看出,甘油衍生物峰面积在硫酸含量高于 0.1% 时达到稳定数值。

表 1 不同酸体积时甘油衍生物的色谱峰面积

酸含量/%	衍生物峰面积	酸含量/%	衍生物峰面积
0.02	0.0523	0.3	0.3323
0.05	0.0968	0.5	0.3195
0.10	0.3230		

### 2.2.3 样品与衍生化试剂比例

甘油标准品或试样与衍生化试剂的摩尔比不同,得到的甘油衍生物的色谱峰面积不同,从表 2 可以看出,当甘油标准品或试样与衍生化试剂的摩尔比为 1:3 时甘油衍生物峰面积稳定。

表 2 不同比例时甘油衍生物的色谱峰面积

摩尔比	衍生物峰面积	摩尔比	衍生物峰面积
1:2	0.1552	1:5	0.3321
1:3	0.3312	1:10	0.3314

### 2.2.4 衍生化时间

掌握衍生化时间可以了解衍生化反应进程。从表 3 不同反应时间-衍生物测定结果可以看出,各衍生物峰面积在反应 30 min 后达到稳定数值。

表 3 不同衍生化时间时甘油衍生物的色谱峰面积

衍生化时间/min	衍生物峰面积	衍生化时间/min	衍生物峰面积
10	0.0689	45	0.3335
20	0.3214	60	0.3345
30	0.3341		

### 2.2.5 衍生化温度

分别考察 20、30、40、50℃ 下,硫酸量 0.1%,反

应时间 30 min 对生成甘油衍生物的影响,从表 4 不同反应温度-衍生物测定结果可以看出,甘油衍生物峰面积在温度 40℃ 时趋于稳定,因此选择 40℃ 进行衍生化反应。

表 4 不同衍生化温度时甘油衍生物的色谱峰面积

衍生化温度/℃	衍生物峰面积	衍生化温度/℃	衍生物峰面积
20	0.2435	40	0.3345
30	0.3298	50	0.3275

## 2.3 标准曲线

将配制好的标准溶液在离子色谱仪上按上述仪器条件进行进样分析,并同时记录峰面积;绘制甲酸浓度-峰面积标准曲线,得出标准曲线的线性回归方程,如表 5 所示。

表 5 线性方程和检出限

离子	线性范围/ (mg·L <sup>-1</sup> )	线性方程	相关 系数 R <sup>2</sup>	检出限/ (mg·L <sup>-1</sup> )
甲酸根	0.05~30	y=0.1511x+0.225	0.9994	0.015

## 2.4 方法的精密度

准确称取 6 个甘油标准品于 100 mL 容量瓶中,加入适量的高碘酸钠溶液,混匀,暗处放置 30 min。确保甘油反应完全后,加入超纯水定容,摇匀。在离子色谱仪上按上述仪器条件依次进行进样分析,并同时记录峰面积。数据结果见表 6,比较检测结果得到, RSD < 1.0%, 表明所述的检测方法精密度较好。

表 6 准确度、精密度实验结果

序号	甘油质量 分数/%	测得甘油 质量分数/%	平均值/ %	RSD/ %
1		99.23		
2		99.19		
3		98.87		
4	99.00	99.05	99.04	0.39
5		98.79		
6		99.09		

## 2.5 方法的准确度

准确称取已知甘油含量的水质试样于 100 mL 容量瓶中,加入高碘酸钠溶液,混匀,暗处放置 30 min。确保甘油反应完全后,分别加入不同水平的甲酸标准溶液,超纯水稀释至刻度,摇匀。进样分析并记录样品峰面积,根据峰面积计算其加标回收率,数据结果见表 7,比较数据得到。样品加标回收

率在96%~100%,说明上述甘油测定方法测定甘油含量准确。

表7 加标回收率结果

序号	水质中甘油衍生 化所得甲酸量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	加入标样 甲酸量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	测得 甲酸量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	回收率/ %
1	0.2772	0.4902	0.7593	98.35
2		0.9753	1.2494	99.68
3		1.9918	2.2448	98.79
4		2.9852	3.2307	98.94
5	0.5594	0.4781	1.0196	96.26
6		0.9843	1.5286	98.47
7		1.9888	2.5235	98.76
8		2.9671	3.5037	99.23

## 2.6 水质中微量甘油测定

配制水质试样溶液:准确称取甘油水质样品1.0 g(精确至0.000 1 g)于100 mL容量瓶中,加入10 mL高碘酸钠溶液,混匀,暗处放置30 min。确保甘油反应完全后,加入超纯水定容,摇匀。在离子色谱仪上按上述仪器条件进行进样分析,并同时记录峰面积。计算甲酸含量,同时折算出甘油含量。同时用《GB/T 13216—2008 甘油试验方法》检测甘油含量。以上2种测定甘油含量的方法,数据结果见表8。

表8 水质中微量甘油检测数据对比 mg/L

水质中 微量甘油	检测结果		GB/T 13216.6—91 检测结果	
试样-1	395.25	378.13	402.22	369.98
试样-2	58.67	55.87	51.05	62.39
试样-3	15.92	18.34	未检出	
试样-4	8.31	8.58	未检出	

## 2.7 精制甘油含量测定

配制粗甘油试样溶液:准确称取试样0.50 g(精确至0.000 1 g)于100 mL容量瓶中,加入50 mL高碘酸钠溶液,混匀,暗处放置30 min。确保甘油反应完全后,加入超纯水定容,摇匀。再从中移取0.5、1.0 mL样品于100 mL容量瓶中,超纯水定容,摇匀。在离子色谱仪上按上述仪器条件进行进样分析,并同时记录峰面积。计算甲酸含量,同时折算出甘油含量。同时用《GB/T 13216—2008 甘油试验方法》检测甘油含量。以上2种测定甘油含量的方

法,数据结果见表9。

表9 粗甘油检测数据对比 %

粗甘油	1	2	3	4	平均值
检测结果	93.56	94.31	93.75	93.97	93.90
GB/T 13216.6—91 检测结果	94.54	93.95	93.68	94.22	94.10

## 3 结论

建立离子色谱法测定水质中微量甘油的方法,采用高碘酸钠作为衍生化试剂,通过衍生化反应,解决了甘油极性高,在气相色谱中易导致拖尾峰或前展峰,从而使得微量甘油的定量较为困难的难题;克服了高效液相色谱法测定微量甘油方法中烦琐的前处理工作。该方法衍生化反应条件温和、反应速度快、副产物少、灵敏度高、准确度高、重复性好,不仅适用于水质中微量甘油的定量检测,而且适用于成品甘油质量检测以及工业生产中甘油含量的质控分析。

## 参考文献

- [1] 中华人民共和国国家标准.GB/T 13206—2022 甘油[S].北京:中国标准出版社,2022.
- [2] 谢勇,段冲,田利锋,等.环氧树脂行业副产甘油的综合利用[J].热固性树脂,2003,38(2):68-70.
- [3] 范凯.甘油的生成应用及国内市场[J].现代化工,1996,16(5):33-36.
- [4] 中华人民共和国国家标准.GB/T 13216—2008.甘油试验方法[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [5] 边巴卓玛,尼珍,普普赤,等.电位滴定法测定开塞露中甘油含量[J].理化检验:化学分册,2012,48(2):245-246.
- [6] 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准.SN/T 1111—2002.甘油含量的测定;毛细管气相色谱法[S].北京:中国标准出版社,2002.
- [7] 赵光飞,刘静,屠彦刚,等.气相色谱法同时检测加热不燃烧卷烟芯材中的1,2-丙二醇、烟碱与甘油含量[J].中国测试,2019,45(3):69-74.
- [8] 周萍.一种检测蜂蜜中甘油含量的测定方法:CN201910237161.5[P].2021-06-25.
- [9] 孙敦伟,吴晓红,张琳,等.高效液相色谱法在甘油含量测定中应用的研究[J].化学世界,2007,11(2):646-649.
- [10] 何世伟,吕丽丽,庞喜娥,等.高效液相色谱法快速测定低浓度甜水中的甘油含量[J].日用化学工业,2006,36(3):191-192.■