

工作简报

高效液相色谱法测定聚乙氧基化非离子表面活性剂中聚乙二醇

成晓静, 姚晨之*, 严 方

(中国日用化学工业研究院, 太原 030001)

摘 要: 提出了高效液相色谱测定聚乙氧基化非离子表面活性剂中聚乙二醇含量的方法。样品以 C_{18} 硅胶键合柱(4.6 mm×250 mm, 5 μ m)为固定相, 以甲醇-水(90+10)溶液为流动相分离, 用电雾式检测器测定。不同相对分子质量聚乙二醇质量的对数值均在 0.08~3.2 μ g 范围内与其峰面积的对数值呈线性关系, 检出限(3S/N)在 6~7 ng 之间。方法用于聚氧乙烯醚和烷基酚聚氧乙烯醚分析, 加标回收率分别为 101.6% 和 104.7%, 相对标准偏差($n=6$)小于 5.0%。

关键词: 高效液相色谱法; 电雾式检测器; 聚乙二醇; 聚乙氧基化非离子表面活性剂

中图分类号: O657.7

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2011)10-1189-03

HPLC Determination of polyethylene glycol in Polyethoxylation Nonionic Surfactants

CHENG Xiao-jing, YAO Chen-zhi*, YAN Fang

(China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan 030001, China)

Abstract: HPLC was applied to the determination of polyethylene glycol in polyethoxylation nonionic surfactants. Polyethylene glycols with different relative molecular masses were separated on the C_{18} silica gel bonding column (4.6 mm × 250 mm, 5 μ m). A mixture of methanol and water mixed in the ratio of 90 to 10 (by volume) was used as mobile phase. Charged aerosol detector (CAD) was used in the determination. Linear relationships between logarithmic values of peak area and mass of polyethylene glycols with the different relative molecular were kept in the same range of 0.08—3.2 μ g. Detection limit of (3S/N) of the method was found in the range of 6—7 ng. The proposed method was applied to the analysis of polyoxyethylene ether and alkylphenol polyoxyethylene ether, values of recovery found were 101.6% and 104.7% respectively. Values of RSD's ($n=6$) were less than 5.0%.

Keywords: HPLC; Charged aerosol detector; Polyethylene glycol; Polyethoxylation nonionic surfactants

聚乙氧基化非离子表面活性剂在日用化工中有非常广泛的用途, 主要包括脂肪醇聚氧乙烯醚及烷基酚聚氧乙烯醚, 分别由脂肪醇及烷基酚与环氧乙烷加合而成。其合成工艺决定该类产物不可避免含有副产物游离聚乙二醇, 这严重影响了主产物的

E-O 加合数及其产率。另外, 聚乙二醇含量的高低, 直接影响产品的外观、表面活性剂含量及其物理化学性能。因此准确测定聚乙氧基化非离子表面活性剂中聚乙二醇的含量有极其重要的意义。

目前高效液相色谱法分析聚乙二醇, 一般采用示差折光检测器进行测定^[1-4], 该方法对测定聚乙二醇含量较高的样品可以满足要求, 但当聚乙二醇含量较低($\leq 1\%$)时, 精密度不高。

电雾式检测器(CAD)是一项全新的高效液相色谱通用检测器, 基于独特的检测原理, 它的检测技

收稿日期: 2010-08-02

作者简介: 成晓静(1982—), 女, 山西文水人, 硕士, 主要从事表面活性剂的分离分析研究。

* 联系人

术不依赖于化合物的分子结构,并且能分析较大范围的化学结构和种类,可以应用于检测绝大多数非挥发或半挥发性化合物,包括药物化合物、脂类、碳水化合物和多肽等^[5],灵敏度高,重复性好。本工作采用高效液相色谱-电雾式检测器(HPLC-CAD)对聚乙氧基化非离子表面活性剂中聚乙二醇含量进行了测定。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

依利特高效液相色谱仪,P230 高压泵,ESA 电雾式检测器。

脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-3、AEO-7、AEO-9(自制);烷基酚聚氧乙烯醚 TX-4、TX-10(自制);聚乙二醇(PEG) 600,1000,2000,4000。

甲醇为色谱纯,水为二次蒸馏水。

1.2 色谱条件

C₁₈ 硅胶键合色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm),柱温 25 ℃;电雾式检测器,氮气压力 0.24 MPa,波峰过滤程度(无),增益(0);流动相为甲醇-水(90+10)溶液,经 0.45 μm 微孔滤膜过滤,超声脱气 20 min;流量 1.00 mL · min⁻¹,进样体积 20 μL。

1.3 试验方法

1.3.1 标准溶液的配制

称取 PEG 600,1000,2000,4000 各 0.200 0 g,用流动相溶解后定容至 500 mL,配制成 400.0 mg · L⁻¹ PEG 标准溶液。分别移取 PEG 标准溶液 0.5,1.0,2.0,5.0,10.0,20.0 mL 至 50 mL 容量瓶中,用流动相定容至刻度,摇匀。经 0.45 μm 微孔滤膜过滤,按色谱条件进行测定。

1.3.2 样品分析

按表 1 所示称样量称取聚乙氧基化非离子表面活性剂样品,用甲醇-水(90+10)溶液定容至 100 mL,经 0.45 μm 微孔滤膜过滤,按色谱条件进行测定。

表 1 样品参考称样量

Tab. 1 Masses of samples taken for reference

预计 PEG 含量 w/%	称样量 m/g	预计 PEG 含量 w/%	称样量 m/g
<0.1	>1	5~10	0.25
0.1~2	1	10~25	0.1
2~5	0.5		

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

PEG 为强极性物质,可采用正相高效液相色谱法进行分离测定。但采用极性色谱柱时常用的流动相(如正己烷等)挥发性太强,导致电雾式检测器检测到的电信号不稳定,噪声太大,所以试验采用 C₁₈ 色谱柱,并采用甲醇-水体系作为流动相。

增加流动相中甲醇所占比例,可以降低流动相极性,加速洗脱过程,对分离加合数较低与碳链较长的样品有利,但在分离加合数较高与碳链较短的样品时会出现重叠,分离度下降。试验选择甲醇-水(90+10)溶液作为流动相。

图 1 与图 2 为测定脂肪醇聚氧乙烯醚及烷基酚聚氧乙烯醚中 PEG 的色谱图。由图可见:在优化的色谱条件下,既可快速洗脱,又能达到分离效果。

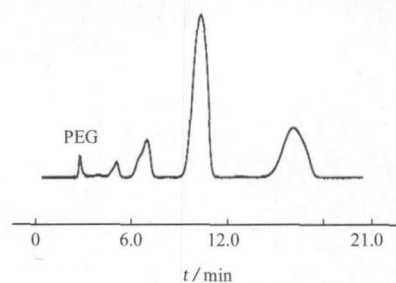


图 1 脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-9 色谱图
Fig. 1 Chromatogram of alkoxypolyvinyl ether AEO-9

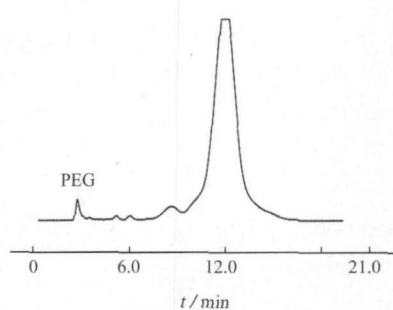


图 2 烷基酚聚氧乙烯醚 TX-10 色谱图
Fig. 2 Chromatogram of alkylphenoxy polyvinylether TX-10

2.2 检测器的选择

在选定的色谱条件下,甲醇与水的保留时间分别为 2.58,2.63 min,与 PEG 600~4000 的保留时间(2.65~2.80 min)比较接近。传统色谱法测定 PEG 时,需将样品预先在干燥器中放置 48 h^[4],以消除水分的干扰。而试验采用 CAD 对样品进行检测,当样品及流动相通过检测器中的干燥管时,样品

中水分及流动相中组分均会被蒸发掉,彻底摒除了水分对 PEG 测定的干扰。因此试验不需要对样品进行前处理即可测定。

2.3 标准曲线和检出限

按色谱条件对 PEG 标准溶液系列进行测定。由于 CAD 响应信号的特殊性,峰面积(A)与 PEG 质量(m)不呈线性关系,为幂函数关系: $A=a \cdot m^b$,故以 PEG 的峰面积对数值对其质量的对数值进行线性回归,结果表明:对方程两边分别取对数值,则有: $\lg A=b \cdot \lg m+\lg a$ 。不同相对分子质量的 PEG 线性范围在 $0.08 \sim 3.2 \mu\text{g}$ 之间,线性回归方程及相关系数见表 2。

表 2 不同相对分子质量的 PEG 标准曲线

Tab. 2 Calibration curves for PEG of different molecular weight

PEG	线性回归方程	相关系数
PEG 600	$\lg A=0.8797 \lg m+1.0086$	0.9997
PEG 1000	$\lg A=0.8652 \lg m+1.0669$	0.9992
PEG 2000	$\lg A=0.9149 \lg m+0.8768$	0.9988
PEG 4000	$\lg A=0.9815 \lg m+0.6947$	0.9983

不同相对分子质量的 PEG 标准溶液色谱图见图 3。由图 3 可知:随着相对分子质量增加,聚乙二醇的保留时间逐步提前。

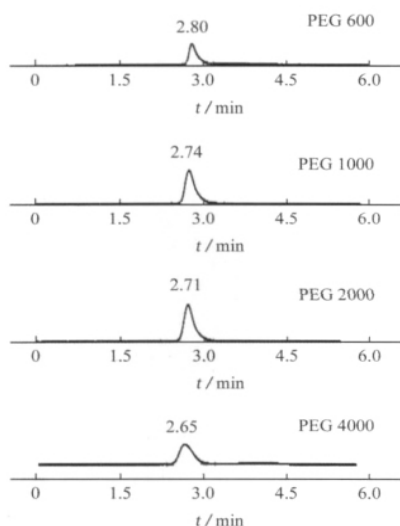


图 3 不同相对分子质量的 PEG 标准溶液色谱图

Fig. 3 Chromatograms of PEG with different relative molecular masses

将 PEG 1000 标准溶液逐级稀释并进样测定,以 3 倍信噪比时对应的进样量为检出限,测得 PEG 600~4000 的检出限在 $6 \sim 7 \text{ ng}$ 之间。

2.4 方法的精密度及回收率

按试验方法对 AEO-9、AEO-3 及 TX-10 进行测定,测得样品中 PEG 1000 的质量分数分别为 1.00% 、 0.68% 、 0.08% ;相对标准偏差($n=6$)分别为 1.9% 、 2.6% 、 4.3% (根据 PEG 1000 标准曲线计算)。方法精密度可满足样品测定要求。

2.5 方法的回收率

在样品聚氧乙烯醚 AEO-9 与烷基酚聚氧乙烯醚 TX-10 中分别加入 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ PEG 1000 标准溶液 15.00 mL 和 25.00 mL ,每个样品平行测定 3 次,回收率分别为 101.6% 、 104.7% 。

2.6 样品分析

按试验方法分别对脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-3、AEO-9 和烷基酚聚氧乙烯醚 TX-4、TX-10 进行分离测定,对应不同相对分子质量的聚乙二醇的标准曲线得出的聚乙二醇含量见表 3。

表 3 样品分析结果

Tab. 3 Analytical results of samples

PEG	样品测定值 $w/\%$				RSD /%
	AEO-3	AEO-9	XT-4	XT-10	
PEG 600	0.73	0.68	0.85	0.92	13.8
PEG 1000	1.07	1.00	1.23	1.32	12.7
PEG 2000	0.09	0.08	0.11	0.13	21.7
PEG 4000	0.73	0.68	0.83	0.87	11.3

由表 3 可见:样品中聚乙二醇含量越少,相对标准偏差越大。因此,选用聚乙二醇标准样品时,应尽量选取与样品中聚乙二醇保留时间相近的标准样品。本方法精密度高,检出限低,可准确测定聚乙二醇含量较低的样品。

参考文献:

- [1] 潘雨生. 反相液相色谱法测定聚醚中的聚乙二醇[J]. 精细石油化工, 1994, 4: 79-82.
- [2] 剑菊, 朱建民, 李向阳, 等. 聚醚型非离子表面活性剂中 PEG 的 RPLC 法测定研究[J]. 精细化工, 1992, 9: 110-111.
- [3] 肖玉燕, 张佩芬, 王淑英. 高效液相色谱法分离和测定非离子表面活性剂中游离聚乙二醇[J]. 日用化学工业, 1985, 3: 35-36.
- [4] GB/T 17830—1999 聚乙氧基化非离子表面活性剂中聚乙二醇含量的测定[S].
- [5] GORECKI T, LYNEN F, SZUCS R, et al. Universal response in liquid chromatography using charged aerosol detection[J]. Anal Chem, 2006, 78: 3186-3192.