

# 水中直链烷基苯磺酸盐的高压液相色谱法测定

23——25

章凤萍 张学珺  
(总厂环保所)

X132

水中直链烷基苯磺酸盐(LAS)经亚甲兰络合后被三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ )提取,用浓盐酸反洗出亚甲兰,经浓缩处理后用液相色谱流动相定容,高压液相色谱(HPLC)测定LAS的量,日立凝胶3050<sup>+</sup>柱分离,紫外225nm检测,该方法回收率为98%,精密度试验变异系数为4.9%,最低检测限为0.018 $\mu\text{g}$ (S/N=2),能较好地去除干扰。

洗涤剂的污染会造成水面产生不易消失的泡沫,并消耗水中的溶解氧。随着洗涤剂使用的日益普及,水体中直链烷基苯磺酸盐(LAS)的量不断增加,环保部门开始重视对LAS的监测工作。生活水中LAS的量虽少,但对人体的危害不容忽视,研究表明,LAS是一种难以降解的有机污染物<sup>1</sup>,目前环保部门制定的水体中LAS最高允许浓度为0.5mg/l。为了实现对LAS的监测工作,环保部门为此拟定了一种亚甲兰分光光度法<sup>(2)</sup>来进行LAS的测定。但该方法的选择性差,能与亚甲兰起显色反应的物质对测定均有干扰。多年来,有许多中外学者对LAS的测定作了研究,越来越多的学者倾向于用高压液相色谱法(HPLC)来对LAS进行测定<sup>3~6</sup>,经过许多方法的比较后发现,HPLC法测定能较好地解决标准法中存在的干扰问题,只是存在仪器设备的问题,我们根据本单位目前设备状况,着重于开发高压液相色谱法分析LAS的方法,希望能用HPLC法代替比色法来进行LAS的常规监测工作。

## 1 方法原理

水中LAS经与亚甲兰反应形成兰色络合物,该络合物被三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ )萃取,再用浓盐酸(HCl)破坏萃取液中的络合物,使LAS解离出来,然后将 $\text{CHCl}_3$ 蒸干,加液相色谱的流动相定容进行液相分离测定,紫外检测波长为225nm。水样测定前进行标准曲线的制备,根据标准曲线求得水样中LAS的含量。该方法最低检测限为0.018 $\mu\text{g}$ 。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器

- ① 日立635A 高压液相色谱仪
- ② 紫外可见可调波长检测器
- ③ 日立056 单笔记录仪
- ④ 恒温水浴
- ⑤ 500ml 梨形分液漏斗
- ⑥ 125ml 梨形分液漏斗
- ⑦ 20ml 具塞刻度试管

### 2.2 试剂

- ① 4%氢氧化钠溶液
- ② 3%硫酸
- ③ 三氯甲烷

④ 直链烷基苯磺酸盐标准贮备液:准确吸取10.00mg/ml的LAS标准液(上海有机所提供,平均分子量为344.4)10ml于100ml的容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线,混匀,此溶液每毫升含1.00mg LAS,保存于4℃冰箱中。如需要,每周配制一次。

⑤ 直链烷基苯磺酸盐标准溶液:准确吸取10.00ml直链烷基苯磺酸钠标准贮备液,用蒸馏水稀释至1000ml,每毫升含10.0 $\mu\text{g}$  LAS,当天配制。

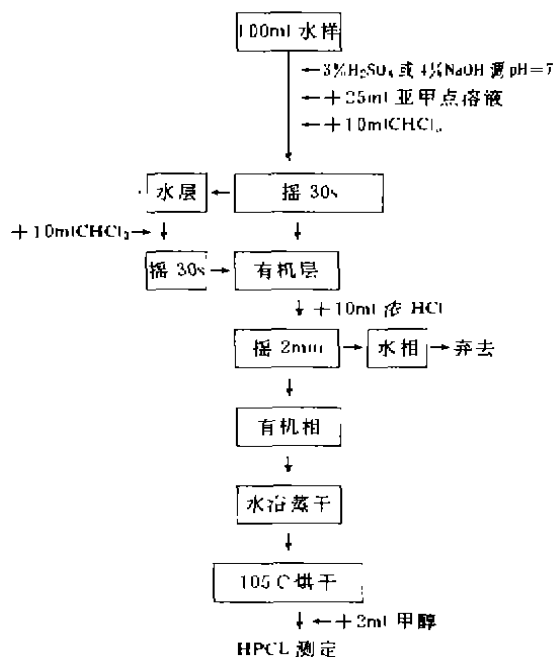
⑥ 亚甲兰溶液:称取50g一水合磷酸二氢钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )置于烧杯中,溶于水,缓慢加入6.8ml浓硫酸,混匀,转移入1000ml容量瓶中,另称取30mg亚甲兰,用500ml水溶解后也移入容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,此溶液贮存在棕色试剂瓶中。

- ⑦ 甲醇(紫外光谱纯)

## ⑧ 浓盐酸

## 2.3 前处理步骤

精确吸取一定体积的过滤水样于 500ml 分液漏斗(A)中,加蒸馏水补充至 100ml,用 3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 4% NaOH 调至 PH=7,加 25ml 亚甲兰溶液和 10ml CHCl<sub>3</sub> 振摇 30 s,待分层后,将有机相移入 125ml 分液漏斗(B)中,余下水相再用 10ml CHCl<sub>3</sub> 萃取,合并有机相于(B)中,在(B)中加 10ml 浓盐酸,猛烈振摇 2min,分层后,将有机相移入试管中,水浴加热蒸去 CHCl<sub>3</sub>,并在 105℃ 烘干,冷至室温。以 2ml 甲醇溶解残留物,进行 HPLC 分析。前处理操作流程如图如下:



## 2.4 色谱条件

色谱柱:  $\phi 2.6 \times 250$ mm 不锈钢柱

固定相: 日立凝胶 3050<sup>2</sup> (由日立公司提供) 匀浆装填

流动相: 甲醇(紫外光谱纯)流速为 0.5ml/min。

柱温: 室温

检测器: UV225nm

检测灵敏度: 0.08

记录纸速: 5mm/min

进样量: 3 $\mu$ l

## 3 实验结果

## 3.1 标准曲线

经前处理的样品在色谱图上均出现两个峰,保留时间分别为 1' 52" 和 2' 51", 色谱图见图 1。

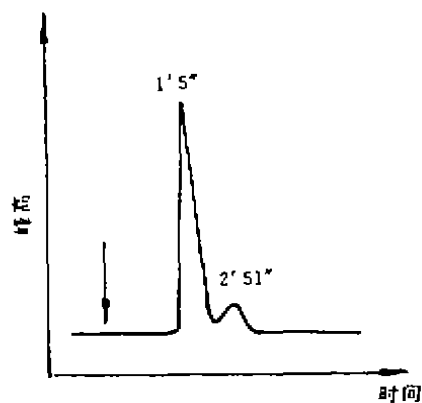


图 1 LAS 样品色谱图

经确认, 1' 52" 峰为样品峰, 2' 51" 峰为水中杂质峰。

LAS 浓度在 0—3.0mg/l 范围内, 样品峰高与浓度呈良好的线性关系, 故我们选用峰高法进行定量作标准曲线, 标准系列的测定数据如表 1。

表 1 标准系列的测定数据

编号	1	2	3	4	5	6	7
标准液浓度 (ppm)	0	0.1	0.5	1	1.5	2.0	3.0
浓缩液浓度 (ppm) (甲醇液)	0	5	25	50	75	100	150
峰高 (mm)	0	7.0	31.7	62.1	95.1	128.0	186.1

由表 1 数据作图 2 标准曲线

根据测定数据计算出标准曲线的回归方程为:

$$Y = 0.01602X - 0.01012$$

式中: X—峰高(mm) Y—浓度(ppm)

计算出回归线的相关系数:  $r = 0.9998$

该相关系数反映出标准曲线线性优良。

## 3.2 精密度试验

取石化总厂纬三路随塘河水样, 做 6 次平行前处理, 测定结果如表 2。

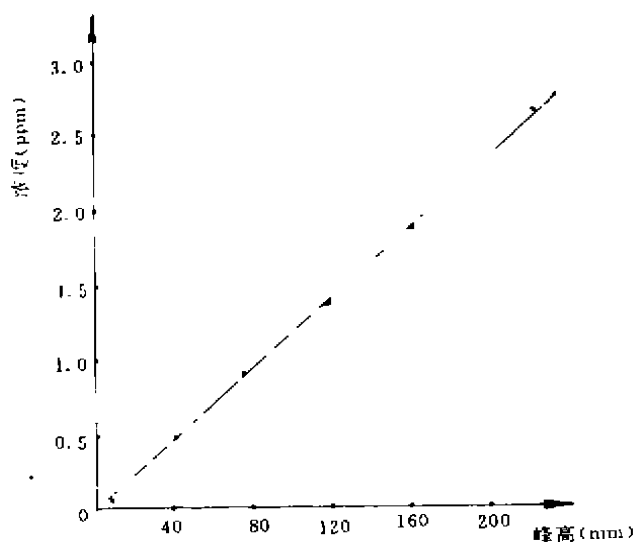


图2 标准曲线

表2 水样中LAS测定的精密度

编号	1	2	3	4	5	6
峰高(mm)	7.0	6.5	7.3	7.3	7.2	7.5
平均峰高(mm)	7.13					
标准偏差( $\sigma$ )	0.3502					
变异系数(%)	4.9					

根据标准曲线或回归方程可求得该水体的LAS浓度为0.104ppm。

### 3.3 回收率试验

选用5ppm, 50ppm和100ppm的甲醇溶液作基准,与相应浓度的经前处理的样品峰高作比较来计算回收率,计算结果如表3。

表3 经前处理后样品的回收率

浓度(ppm)	5	50	100
标准液峰高(mm)	6.8	64.8	134.7
样品峰高(mm)	7.0	62.1	128.0
回收率(%)	103	96	95
平均回收率(%)	98		
标准偏差( $\sigma$ )	4.36		
变异系数(%)	4.4		

### 3.4 干扰试验

用99%以上的超纯十二烷基硫酸钠(上海制皂厂提供)作试验,配制成约1000ppm

的甲醇液,取3 $\mu$ l进样分析,在1'52"处未见峰出现,故可认为该物质对LAS的测定无干扰。从理论上推测,十二烷基硫酸钠在紫外区无吸收,故测定结果与理论推导相吻合。

### 3.5 最低检测限

根据最低检测限的定义, $S/N=2$ ,将检测器灵敏度提高到0.02档,记录此时的噪音信号,噪音的二倍即为最低检测限浓度的信号,由此得出最低检测限为0.018 $\mu$ g。

## 4 讨论

紫外225nm波长为LAS的甲醇液的最大吸收波长。(通过紫外光谱扫描检测)

以蒸馏水3 $\mu$ l进样,发现2'51"处亦有峰出现,疑样品测定时的杂质峰由蒸馏水带进。

我们在实验中发现,做标准曲线时使用的10mg/l的标准样配制的时间,蒸发 $CHCl_3$ 时的温度等因素均会影响回收率,故10mg/l的标样应在使用的当天配制,而 $CHCl_3$ 的蒸发温度宜在70 $^{\circ}C$ 左右为好,偏高使回收率降低,偏低影响蒸发速度。

为避免干扰,我们使用的甲醇为紫外光谱纯,但考虑到其价格昂贵,故在实际使用时可用分析纯来代替。

根据保留时间的不同,HPCL测定LAS还能去除其它一些物质的干扰。

直链烷基苯磺酸盐中包括了 $C_{10} \sim C_{15}$ 的烷基苯磺酸盐<sup>7</sup>,考虑到环保监测工作的侧重点,故对碳数分离未作进一步研究。

### 参 考 文 献

- 1 刘星娟,杜尧国等,1986,天然水中十二烷基苯磺酸钠(DBS)的光解作用,环境化学,5(5),56-59
- 2 Standard Methods for the Examination of Water and Waste, 14th edition, A. P. H. A., Washington P. 600,603,1976
- 3 高野敏,油化学(日),24,389(1975)
- 4 姚守仁,於淑坤,房雪琦,1983,用高效液相色谱法测定水中十二烷基苯磺酸盐,分析化学,11(11),830-832.
- 5 覃渝云,张雨元,1986,水中直链烷基苯磺酸盐同系物的高速液相色谱法测定,环境化学,5(5),50-55.
- 6 Nakae A., Tsuji K., Yamanaka M., 1981, Anal. Chem., 53(12),1818-1821
- 7 胡振元,钱锡兴等,1985,直链烷基苯磺酸钠环境分析标准参考物的制备和鉴定,环境化学,4(1),8-12.