

水中直链烷基苯磺酸盐同系物的 高速液相色谱法测定*

谭渝云 张雨元

(中国科学院水生生物研究所)

摘 要

用高效液相色谱法分析了环境标准品和湖水中LAS的烷基同系物的组成,并比较了几种商品级LAS中同系物的比例。用YWG-CH作为固定相和含高氯酸钠的甲醇水溶液为流动相达到LAS同系物较好地分离。成功地用732阳离子交换树脂吸附除去萃取液中的亚甲基蓝。方法的回收率为95.01%,标准差 ± 2.97 ,最低检出量10ng。还用此法检测了武昌东湖湖水中LAS的含量。

前 言

我国商品化的洗涤剂主要组分是直链烷基苯磺酸钠(LAS)。据1982年统计年产量已达55万吨。随着洗涤剂产量和消耗的增加,大量LAS随废水进入天然水体,造成了外源有机物含量的增加,以至影响水质。所以测定LAS在水体中的含量、研究它对水生生态系的影响以及它在水生态系中的转移和归趋是十分重要的。

LAS是由许多不同碳链的同系物(C_8-C_{14})和苯基异构物组成的。水中LAS的测定方法是极其繁多,常规的方法是采用分光光度法测定LAS与亚甲基蓝的络合物,其结果以亚甲基蓝的活性物质MBAS表示^[1]。此法受外界干扰太大,有负的干扰也有正的干扰,不能精确地表示LAS的含量。紫外吸收法^[2]、红外吸收法^[3]、原子吸收法^[4]以及离子选择电极法^[5]测定LAS是比较简便,但也只能测量LAS的总量,不能分析其结构组成。气相色谱法能够准确地分离LAS的同系物和异构体^[6],但LAS必须经过脱磺酸盐和甲基化手续,分析步骤复杂,对于大量环境分析样品工作量很大。

高效液相色谱法应用于分析LAS是一种既灵敏、准确又十分简便的分析方法。日本厚雄仲卫等在LAS的高效液相色谱分析上做了大量工作^[7,8,9]达到了极高的分辨率,可以测定LAS的不同碳链结构和苯基异构物。

本文介绍的高效液相色谱法,用国产固定相分析LAS不同碳链同系物,并取得了比较理想的分离效果。

* 本文属中国科学院科学基金资助课题
本工作承李植生的协助,谨此致谢。

实 验 方 法

1. 仪器

日本分光公司LCP350型液相色谱仪和 UVIDEC-100 II 型紫外分光光度检测器。

2. 液相色谱条件

固定相：YWG-CH 10 μ m，流动相：含0.15M高氯酸钠、甲醇：水 = 8:2的混合液。柱：2 \times 150mm不锈钢柱，用平衡密度淤浆法装柱。压力：80kg/cm²。流速：0.4ml/min。检测器：UV 225nm。

3. 试剂

标准LAS为上海有机所和上海科技大学纯化的环境分析标准品。

其他LAS分别为英国BDH公司和英国Koch-Light公司以及武汉油脂厂 1984 年 5 月合成的产品。

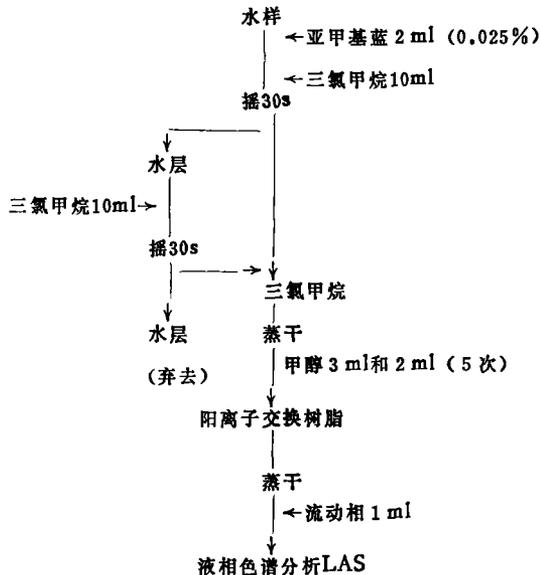
732阳离子交换树脂，经过 2N 氢氧化钠浸泡 2 h，用蒸馏水冲洗至中性，再用 2N 盐酸浸泡 2h，洗至中性后用甲醇溶液冲洗几次，保存于甲醇溶液中。

三氯甲烷和甲醇均为分析纯，并经过全玻璃蒸馏器重蒸。

0.025%亚甲基蓝溶液，用三氯甲烷萃取两次。

4. 分析步骤

取水样100ml (LAS浓度约 0.2—1.0mg/l，如果水样浓度太低可以适当增加水样体积)，加入亚甲基蓝和三氯甲烷，萃取方法可按“水质分析法”上介绍的步骤进行^[10]。合并有机相，在水浴上蒸发至干后加 3ml 甲醇于平底烧瓶中，使蒸干的 LAS 和亚甲基蓝络合物充分溶解。再将此甲醇溶液通过高为150mm、直径 10mm的玻璃柱，内装阳离子交换树脂，高度为40mm，流速控制在 1 ml/min左右，每次用 2 ml 甲醇洗平底烧瓶，并将洗液通过树脂柱，重复 5 次。收集流出液，并置于沸水水浴上蒸发至干。用液相色谱的流动相定容至 1 ml，进样量 2 μ l 进行定性定量分析。全部操作程序如图所示：



结 果 与 讨 论

1. 流动相的组成对LAS分离的影响

用天津试剂厂生产的 YWG-CH 作为固定相、并以含高氯酸钠的甲醇水溶液为流动相成功地分离了LAS的不同烷基链长的同系物。同系物是根据标准品在相同条件下分离鉴定的。顺序是按低到高的碳链排列。为了取得良好的分离效果,研究了流动相的组成对分离的影响。首先选择甲醇与水的配比,每组配比中高氯酸钠浓度恒为 0.15M,由于甲醇中水的比例不同,LAS的同系物在分离柱上容量因子有十分显著的差异,结果见图 1。

从图中可见当流动相中无水时,LAS的四个同系物不能分离,成一个峰在溶剂峰之前流出。随着水比例的增加容量因子也相应增大,流动相含水量10%, C_{10} 和 C_{11} 同系物为同一峰,在含水量增加到15%时, C_{10} 的容量因子为0.8, C_{11} 为1,明显分成两个峰。碳链愈长受到含水量的影响愈大。容量因子太大分离物在柱上的保留时间太长,峰形也变宽,测定的效果并不理想。当含水量超过30%时,试验用的YWG-CH柱失去了分离效能。因此,选择恰当的甲醇与水的配比是十分重要的。经试验确定甲醇与水的比例为80比20作为通常分析用的流动相较为合适。

其次,比较高氯酸钠对LAS的烷基同系物分离的影响。当流动相水与甲醇之比为20比80但缺少高氯酸钠时,LAS的几种同系物不被分离,并在溶剂峰前流出。而在流动相中含有高氯酸钠,LAS的烷基同系物能得到很好分离,高氯酸钠浓度从0.05M到0.25M对分离效果无明显差别,其结果见图2。其他的无机盐如氯化钠、硝酸钠等也可以代替高氯酸钠,但是高氯酸钠的优点是紫外吸收低,不易腐蚀仪器的不锈钢管道系统^[7]。

在流速不变的情况下,水在流动相中的比例直接影响到压力的变化(图3),随水的比例增加柱压成直线上升。因此,在操作上控制适当的柱压是很重要的。

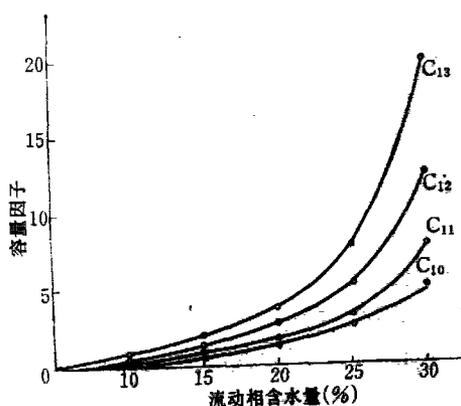


图 1 流动相中含水量对LAS容量因子的影响

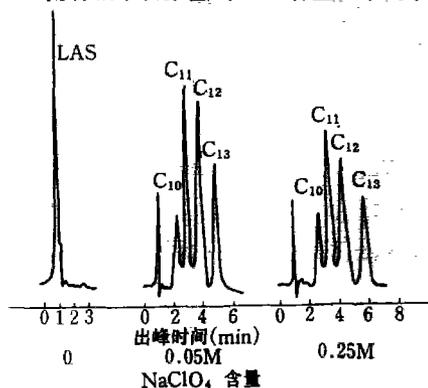


图 2 流动相中 NaClO_4 含量影响LAS同系物分离的色谱图

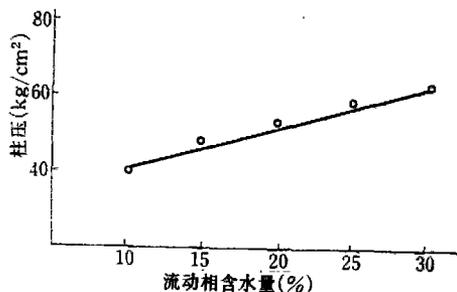


图 3 流动相中含水量与柱压的关系

2. 环境分析标准品LAS及其他商品LAS的烷基同系物组成比较

LAS环境分析标准品是中国科学院有机所和上海科技大学制备的。胡振元等报导该标准品曾通过红外吸收光谱、薄层层析,气相色谱、核磁共振等方法确定烷基的碳原子数在 C_{10} — C_{13} 之间,平均碳数11.7^[11]。我们将高效液相色谱测出的LAS的同系物含量百分比与所报导的用气相色谱法测定的组成比例加以比较,其结果如表1。

表1 LAS的同系物含量百分比

烷基碳数	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}
文献值 ^[11]	6.19	32.34	39.38	22.26
液相色谱分析	8.60	30.70	35.73	24.94

从表1可看到,高效液相色谱法的结果与所报导的结果很近似的。

此外用同样方法分析了三种商品的同系物组成,其结果列于表2,相应的色谱图见图4。

表2 几种LAS烷基同系物的比例及纯度(%)

产品	烷基碳数	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	纯度
环境标准品				8.6	30.7	35.73	24.94		
英国BDH公司			1.91	14.19	32.30	28.67	22.93		64.22
英国Koch-Light公司		1.04	17.43	22.54	20.54	17.06	16.55	4.77	70.99
武汉油脂厂 84年5月产品					24.26	34.71	31.42	9.61	71.71

从表2可以看到,不同产地LAS的同系物组成有明显的差异。

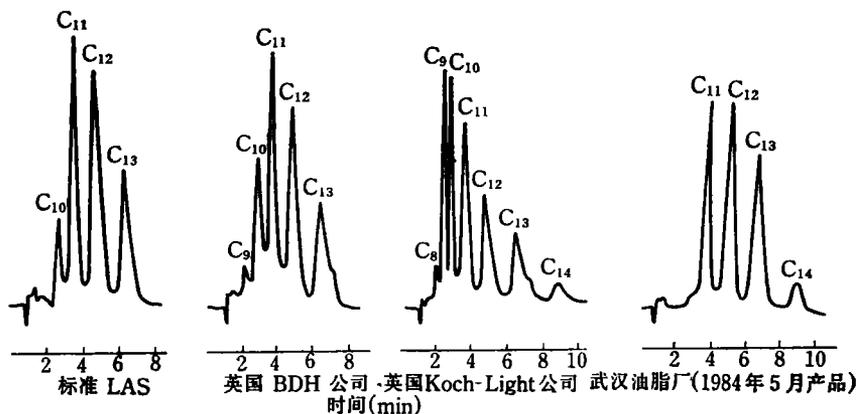


图4 几种LAS同系物的液相色谱图

3. LAS的回收试验及方法的精密度

用含LAS的环境水样进行了LAS的回收试验。两次采集武昌东湖排污口附近的水样,一次LAS含量为0.145mg/l,另一次为0.287mg/l,分取水样100ml加入定量的标准LAS,测定其回收率并计算精密度,结果见表3。

在提高检测器灵敏度的条件下,进样量 $4\mu\text{l}$,仪器最低检出限为10ng,通常稳定的测定量为40ng。可见这个方法是可以用于环境样品的定量测定的。

表3 LAS的回收试验及方法的精密度

测定个数	样品含量 (μg)	加入量 (μg)	测出量 (μg)	回收率 (%)		标准差 σ	变异系数 (%)
				范围	平均值 \bar{x}		
7	14.37	42.8	53.05—55.53	92.79—97.13		2.97	3.1
2	28.69	42.8	68.55—68.94	95.89—96.43	95.01*		
2	28.69	67.2	89.24—89.77	93.06—93.62			
2	28.69	84.6	98.01—114.01	87.31—100.64			

* 平均值按13次测定的回收率计算

4. 武昌东湖湖水LAS污染的检测

东湖位于武汉市东北部，是长江中下游的一个中型浅水湖泊。近年来由于承受大量的生活污水，富营养化十分严重。两个主要排污口水果湖水口和茶叶港水口平均排水量分别为2.9万吨/天和2.3万吨/天^[12]。

1985年3月分别在6个采样点(图5)检测东湖湖水中LAS的含量以及各类同系物的比例，结果见表4。

从茶叶港和水果湖水口每天进入东湖的LAS为19.6kg，尽管每天进入大量的LAS然而在距排污口200m的D站水中LAS的含量只有排口的4.67%。在远离排口的E、F站水中的LAS含量更低了，可见湖水对LAS有很强的自净能力。



图5 东湖采样点布局图

表4 东湖水样LAS含量和同系物的比例

采样点	烷基碳链同系物 (%)				LAS总量 ($\mu\text{g}/\text{l}$)
	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	
A	11.37	42.15	33.46	13.02	358.00
B	15.64	36.60	35.03	12.72	342.00
C	18.99	32.43	33.95	14.35	144.30
D	15.74	31.37	27.68	25.22	16.26
E	29.36	17.20	34.40	19.04	8.72
F	37.75	26.10	36.14	未检出	4.98

参考文献

- [1] Suess M J, 1982. Examination of water for pollution control. Volume 2, Pergamon press, Oxford New York, 483—488
- [2] Uchiyama M, 1977. Water Res., 10: 205—207
- [3] Oba K, Miura K et al., 1976. Water Res., 10: 149—155
- [4] 张焕明, 杨晓芝, 1984. 原子吸收光谱法测定水中阴离子合成洗涤剂. 分析化学, 12(2): 159
- [5] 胡振元, 钱锡兴, 陈菊珍, 1984. 液膜型阴离子洗涤剂选择性电极的应用. 分析化学, 12(2): 145—148
- [6] Hon-Nami H, Hanya T, 1978. J. Chromatogr., 161: 205—212

- [7] Nakae A, Tsuji K, Yamanaka M, 1981. *Anal. Chem.*, 53: (12) 1818—1821
[8] Nakae A, Tsuji K, Yamanaka M, 1980. *Anal. Chem.*, 52: (14) 2275—1821
[9] Nakae A, Kuninoro K, 1978. *J. Chromatogr.*, 152: 137—144
[10] 中国医学科学院卫生研究所, 1972. 水质分析法. 人民卫生出版社, 205—207
[11] 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
[12] 张甬元, 刘衡霞, 黄耀桐, 1984. 武汉东湖营养物质氮、磷的主要来源. 海洋与湖沼, 15(3): 203—213

1985年10月4日收到。

DETERMINATION OF LINEAR ALKYL BENZENE- SULFONATES HOMOLOGOUS SERIES IN WATER BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

Tan Yuyun Zhang Yongyuan
(Institute of Hydrobiology, Academia Sinica)

ABSTRACT

The compositions of linear alkylbenzenesulfonate (LAS) homologous series in water were separated and determined by high performance liquid chromatographic method using YWG-CH as a stationary phase and aqueous methanol solution containing sodium perchlorate as a mobile phase. The methylene blue in the extract was removed by passing through a column of 732 cation exchange resin before injecting into HPLC. LAS recovery of the method was 95.01%. The relative standard deviation and the lowest detectable amount of LAS were ± 2.97 and 10 ng, respectively. Homologous series composition of various commercial products of LAS were compared. LAS in water of the Dong lake, Wuhan, was determined by this proposed method.