

# 在线预富集-高效液相色谱法测定地表水中的十二烷基苯磺酸钠

蒙芳\*

(桂林师范学院, 桂林 541199)

**摘要:目的** 建立在线预富集-高效液相色谱法(HPLC)测定地表水中十二烷基苯磺酸钠(SDBS)含量。**方法** 以C18保护柱作为富集柱,安装于进样器定量环部位,以注射泵注入样品溶液进行预富集,通过对样品富集、纯化、脱附等条件进行考查,确定最佳样品富集、纯化、脱附等条件:洗脱分离采用25 mmol/L醋酸铵+氨水混合溶液-甲醇(15:85, V/V)为流动相,等度洗脱,紫外检测波长为225 nm。**结果** 最终测定结果显示,SDBS测定浓度在0.005~10  $\mu\text{g/mL}$ 范围内峰面积与浓度呈良好线性关系( $r^2=0.9973$ ),方法检出限(S/N=3)为0.5  $\mu\text{g/L}$ ,加标回收率为104%~105%,本次研究对环境水样进行了含量测定。**结论** 在线预富集-HPLC测定SDBS的新方法,将固相萃取富集在线完成,以此提高检测灵敏度以及分析效率。此方法操作简单,具有较高的精密度、灵敏度和重现性,可应用于环境水样的测定。

**关键词:** 在线预富集; 高效液相色谱; 阴离子表面活性剂; 地表水

## 0 引言

十二烷基苯磺酸钠(sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS)作为一种重要的阴离子表面活性剂,在生活和工业中广泛用作洗涤剂与乳化剂<sup>[1-2]</sup>,其会产生大量泡沫,阻碍水体与空气的氧气交换;其难以自然降解的特性,导致水体自净能力降低,严重影响水质。目前,SDBS含量的测定方法有亚甲蓝分光光度法、二氮杂菲萃取分光光度法、生物传感器法和高效液相色谱法(HPLC)等<sup>[3-6]</sup>。前两种方法需使用氯仿等有毒试剂,操作复杂且抗干扰能力差;后两种方法的灵敏度难以满足痕量分析需求,而质谱检测虽灵敏度优异却受限于高昂成本。周围等<sup>[7]</sup>采用固相萃取富集后,再通过高效液相色谱测定4种直链烷基苯磺酸钠,虽提高了检测灵敏度,但操作略为复杂。王家斌等<sup>[8]</sup>利用整体柱在线固相微萃取,联用高效液相色谱同步富集检测水中的苯氧羧酸类除草剂。固相萃取技术与高效液相色谱在线联用,过程更为简单高效、绿色环保。基于此,本研究采用在线固相萃取富集技术与高效液相色谱相结合的检测方法,将传统离线流程中的富集、洗脱等步骤整合至HPLC系统在线完成测定SDBS,并为环境水样中痕量SDBS检测提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

LC-10ATVP 高效液相色谱仪,包括二元LC-10AT泵、SCL-10A系统控制器、UV-紫外检测器、CTO-柱温箱、CLASS-VP5.0色谱工作站(日本岛津公司);色谱柱为Sino Chrom-ODS C18(200 mm $\times$ 4.0 mm, 5  $\mu\text{m}$ ,大连依利特公司),Dikma C18保护柱(10 mm $\times$ 4.6 mm, 5  $\mu\text{m}$ ,北京迪马公司);Bruker HCT电喷雾质谱仪(美国布鲁克道尔顿公司);XW-80A旋涡混合器(上海医科大学仪器厂);TCI-II型注射泵(北京思路高公司)。SDBS(500 mg/L,国家环境保护总局标准样品);甲醇(色谱纯,国药集团公司);其余试剂均为分析纯;实验中所用水均为高纯水;环境水样为桂林市漓江水。

### 1.2 溶液的配制

SDBS标准溶液的配制:取适量SDBS标准品溶液以水做溶剂逐级稀释至需要浓度,作为操作液。

25 mmol/L醋酸铵的配制:称取0.375 g醋酸铵,加入50  $\mu\text{L}$ 氨水,配制成200 mL溶液。

### 1.3 在线预富集装置及预富集操作程序

改装后的在线预富集装置如图1所示。以C18保护柱

\* 通信作者: 蒙芳, 硕士, 工程师, 研究方向为分析化学。E-mail: 834122550@qq.com

作为富集柱，将手动进样器(六通阀定量环部位)以富集柱替代。操作程序：①实验开始时，六通阀位处于负载位(见图1实线连接)，通过注射泵分别用甲醇、水、pH=3的磷酸溶液活化清洗预富集小柱；②取10 mL样品进样，分析目标物将被保留在预富集柱中；③进样完成后，再分别用水和35%甲醇清洗小柱，除去杂质；④完成富集清洗后，将六通阀从负载位转换到注射位(见图1虚线连接)，流动相以一定的流速将富集在富集柱上的样品洗脱至分离柱进行分离，洗脱液在检测器中进行检测。

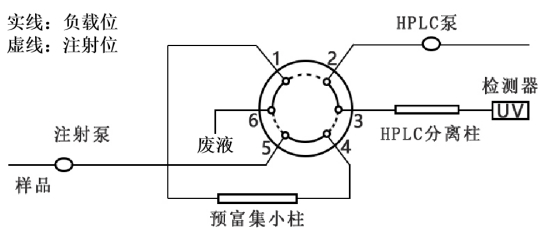


图1 在线预富集装置示意图

#### 1.4 样品富集、洗脱及色谱分离条件

样品富集、洗脱条件：采用HCl将样品溶液酸度调至为pH=2.7，富集进样速度为2.0 mL/min，富集时间为5 min，洗脱富集小柱的时间为10 min。色谱分离条件：流动相为25 mmol/L醋酸铵与氨水的混合溶液-甲醇(15:85, V/V)；流速：0.8 mL/min；紫外检测波长 $\lambda=225$  nm；进样量为10 mL；实验所用的溶液均经过0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤。

## 2 结果与分析

### 2.1 检测方法的选择

紫外检测器不仅具有较高的选择性和灵敏度，而且对环境温度、流速波动、冲洗剂组成的变化不甚敏感，对强吸收的物质的检测下限可达1 ng<sup>[9]</sup>。紫外检测法特别适合于含芳环、杂环和稠环化合物的测定。SDBS分子同时具有紫外发色基团及荧光特征，本实验分别考察了紫外和荧光两种检测方法的灵敏度，发现前者灵敏度优于后者，确定采用紫外检测进行SDBS的含量测定。

### 2.2 SDBS 组成分析

通过质谱图(图2)并结合王小淳<sup>[10]</sup>的研究得知：质谱图中 $m/z$ 分别为297.15、311.16、325.18、339.11、353.13的五个主峰分别为碳原子数为10、11、12、13、14的峰，碳原子为12的峰最大，碳原子为10与14、11与13的两对峰都接近，相当于碳数均值仍为12，由此确定：SDBS实为一个平均碳数为12、碳数从10到14之间的同系物的混合物，对应色谱图上也将出现数个峰，这与一般常规纯净物质的出峰情况有所不同。

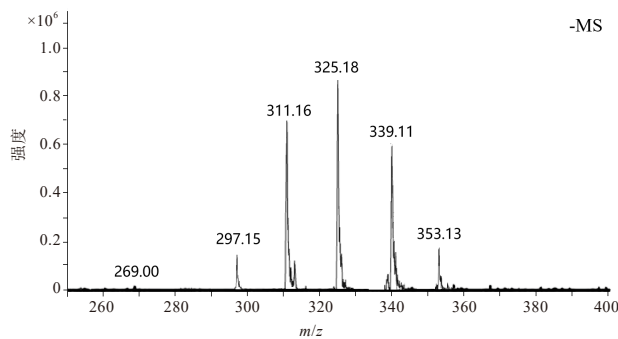


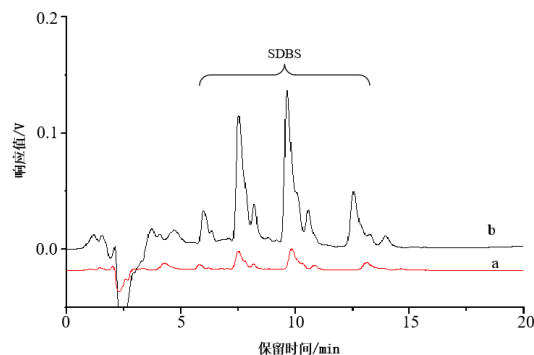
图2 SDBS 质谱图

### 2.3 色谱分离条件的考察

选择25 mmol/L醋酸铵+氨水混合溶液与甲醇分别为流动相中的水相A和有机相B。在流速为0.8 mL/min的条件下，考察不同比值的 $V_A$ 与 $V_B$ (10:90、12:88、15:85、18:82、20:80)对分离度的影响。当 $V_A:V_B=15:85$ 时，SDBS色谱峰已能达到基线分离，随着甲醇含量的继续降低，分离度继续提高，但分离时间变长，峰宽加宽。因此，实验选定流动相 $V_A:V_B$ 为15:85。图3为在上述色谱条件下的标准品色谱图。根据组分分析，标准品色谱图中6.0~13.5 min范围内的四组峰均为SDBS特征峰。

### 2.4 直接进样与在线预富集检测结果的比较

为了验证在线富集检测SDBS的可行性，本文对直接进样与在线富集的检测结果进行比较，如图3所示：a是直接进20  $\mu\text{L}$ ，浓度为50  $\mu\text{g/mL}$ 的样品测定色谱图；b是在线预富集10 mL浓度为0.1  $\mu\text{g/mL}$ 的样品测定色谱图。通过对两种情况下检测对象的色谱峰高进行比较，相同质量的标准样品检测，直接进样测定的检测灵敏度较低，经过富集后检测信号明显增强。这说明相比直接进样，在线富集联用检测系统的检测灵敏度显著提高。



注：a—富集前标准品色谱图；b—富集后标准样品色谱图。

图3 SDBS 标准品色谱图

### 2.5 预富集参数的优化

#### 2.5.1 进样速度和富集时间的优化

考察了不同进样速度(1.0~5.0 mL/min)和进样时间(0~10 min)对富集效果的影响。结果表明，随流速的加

快, 色谱峰面积呈先增大再减小趋势。当进样流速为 2.0 mL/min 时峰面积最大, 故本实验采用 2.0 mL/min 的进样流速。0~5.0 min 范围内, 随进样时间的增加, 检测信号呈线性增加趋势, 当进样时间大于 5.0 min 时, 检测信号变化不明显, 说明已经到达富集小柱对样品的满载容量, 故本实验采用进样时间为 5.0 min。

### 2.5.2 样品酸度对富集效果的影响

为了使分析物有效的被富集, 并能快速脱附, 减少色谱峰展宽, 考察了样品溶液的 pH 值在 2.0~6.0 范围内对富集效果的影响。采用 HCl 溶液调节样品溶液的 pH 值, 当 pH=2.7 时, 色谱峰型最佳。故本实验选用 pH=2.7 为样品的最佳酸度。

### 2.5.3 洗脱时间的考察

为了提高分析效率, 使富集、洗脱、分离分析在最短的时间内完成, 需要尽量缩短在前一轮脱附时六通阀调回负载位的时间, 以便快速进行下一轮试样的预富集。结果发现, 洗脱时间在 1.0~15.0 min 范围内, 检测信号随洗脱时间延长而增大趋势, 当洗脱时间为 10 min 后, 检测信号增大不明显。综合考虑, 确定脱附时间为 10 min, 既可确保预富集柱中吸附的分析物完全洗脱, 又能在最短时间内开始新一轮富集。

## 2.6 方法学研究

### 2.6.1 标准曲线绘制及线性关系考察

在 2.3 节的富集和色谱分离条件下, 对一系列浓度的 SDBS 溶液进行测定, 以 SDBS 浓度  $C(\mu\text{g/mL})$  为横坐标, SDBS 峰组面积总和  $A$  为纵坐标, 得出回归方程  $A=2\times 10^7 C+2\times 10^6$ , 相关系数  $r^2=0.9973$ , 对其线性范围进行考查, SDBS 在 0.005~10  $\mu\text{g/mL}$  范围内时, 呈现良好的线性关系。

### 2.6.2 检出限与精密度

在信噪比为 3(S/N=3) 时, 测得 SDBS 最低检出限为 0.5  $\mu\text{g/L}$ 。在 2.3 节的富集和色谱分离条件下, 配制 0.25、0.50、0.10  $\mu\text{g/mL}$  的 SDBS 标准溶液进行日内 ( $n=5$ ) 平行测定和日间 ( $n=5$ ) 平行测定, 记录 SDBS 的峰组面积。结果日间相对标准偏差 (RSD) 在 4.2%~4.5% 范围内, 日内 RSD 在 3.9%~4.3% 范围内, 证实该方法具有良好的精密度和重复性。

## 2.7 样品分析

### 2.7.1 样品测定

在最佳富集和色谱分离条件下, 测定水样中 SDBS 含量。往样液中加入微量的 SDBS 标准溶液, 然后按照同样方法进行富集和分离, 结果表明保留时间在 6.0~13.5 min 峰的峰高和峰面积发生了变化, 而其他峰未变化。因此,

再次证明 6.0~13.5 min 范围内的四组峰为 SDBS 特征峰。

### 2.7.2 回收率实验

在最佳的富集和色谱分离条件下, 在环境水样中分别加入一定量的 SDBS 标准液, 使标准物质浓度分别为 0.05、0.10、0.50  $\mu\text{g/mL}$ 。根据测定量与加标量, 计算其回收率及其相应的精密度。结果表明, 环境水样中 SDBS 的加标回收率在 104%~105% 范围内, RSD ( $n=5$ ) 在 4.1%~4.9% 范围内, 说明该方法具有良好的精密度和回收率。

## 3 讨论与结论

本研究采用在线固相萃取富集技术, 将传统离线流程中的富集、洗脱等步骤整合至 HPLC 系统在线完成, 建立了在线预富集-HPLC 测定 SDBS 的新方法。此方法样品前处理简单, 不仅避免了多步人工操作引入的误差, 更显著减少了有机溶剂消耗与分析时间, 为环境水体中痕量 SDBS 检测提供了操作简单、高灵敏度、高精密度和重现性好的检测方法, 对推动阴离子表面活性剂污染监测的现场化、自动化应用具有一定的实践参考价值。

## 参考文献

- [1] 赵荣龙, 张梅, 梁欣欣. 生活污水中阴离子表面活性剂含量测定研究 [J]. 云南化工, 2025, 52(2): 81-84.
- [2] 李锐, 杨尚超, 王海. 十二烷基苯磺酸钠快速检测设备的符合性评价 [J]. 化学分析计量, 2024, 33(10): 94-98.
- [3] 蔡惠娟. 亚甲基分光光度法测定水中阴离子表面活性剂的研究 [J]. 山西化工, 2024, 44(10): 68-70.
- [4] 王君, 王顺芝, 魏霜, 等. 高效液相色谱-荧光检测法测定西藏饮用天然水中阴离子表面活性剂 [J]. 食品与药品, 2022, 24(3): 218-221.
- [5] 夏鹏超, 王君, 杨小红, 等. 高效液相色谱法直接测定环境水体中直链烷基苯磺酸钠类阴离子表面活性剂 [J]. 中国环境检测, 2022, 38(4): 242-247.
- [6] 董淮晋, 孟甜. 阴离子表面活性剂测定方法综述 [J]. 化工设计通讯, 2019, 45(11): 116, 123.
- [7] 周围, 解迎双, 王波, 等. 固相萃取/高效液相色谱法同时测定水中 4 种直链烷基苯磺酸钠 [J]. 分析测试学报, 2011, 30(1): 95-98.
- [8] 王家斌, 吴芳玲, 赵琦. 整体柱在线固相微萃取-高效液相色谱同步富集检测水中的苯氧羧酸类除草剂 [J]. 色谱, 2015, 33(8): 849-855.
- [9] 邹汉法, 张玉奎, 卢佩章. 高效液相色谱法 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [10] 王小淳. 高效液相色谱法直接测定烷基苯磺酸钠的平均相对分子量 [J]. 化学世界, 2002, 43(10): 535-536+513.