

徐艳丽, 石荣莹, 杨艳. 高效液相色谱-电雾式检测器 (HPLC-CAD) 法测定洗洁精中多种表面活性剂[J]. 环境化学, 2022, 41(11): 3828-3830.

XU Yanli, SHI Rongying, YANG Yan. Determination of various surfactants in liquid detergent by HPLC-CAD[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (11): 3828-3830.

高效液相色谱-电雾式检测器 (HPLC-CAD) 法测定洗洁精中多种表面活性剂

徐艳丽¹ 石荣莹¹ 杨艳²

(1. 上海和黄白猫有限公司, 上海, 200231; 2. 赛默飞世尔科技中国有限公司, 上海, 20000)

摘要 建立了高效液相色谱-电雾式检测器 (HPLC-CAD) 法测定洗洁精中多种表面活性剂含量. 使用了 Acclaim Surfactant Plus 表面活性剂专用柱 (150 mm×3.0 mm, 3 μm), 乙腈-10 mmol·L⁻¹ 乙酸铵水溶液为流动相, 流速 0.6 mL·min⁻¹, 采集频率 10 Hz. 各表面活性剂分离情况良好, 标准曲线线性关系良好 ($R^2 \geq 0.99$), 平均回收率 95.4%—105.3%, RSD 为 0.90%—1.65%, 定量测定了洗洁精中多种表面活性剂含量.

关键词 高效液相色谱-电雾式检测器, Surfactant 表面活性剂柱, 表面活性剂, 洗洁精.

Determination of various surfactants in liquid detergent by HPLC-CAD

XU Yanli¹ SHI Rongying¹ YANG Yan²

(1. Shanghai Hutchison Whitecat Co., Ltd., Shanghai, 200231, China; 2. Thermofisher Scientific Co., Ltd., Shanghai, 200000, China)

Abstract A high performance liquid chromatography with charged aerosol detector (HPLC-CAD) method was established for the determination of various surfactants in liquid detergent. The column was acclaim surfactant plus column (150 mm×3.0 mm, 3 μm). The mobile phase was acetonitrile – 10 mmol·L⁻¹ ammonium acetate aqueous solution, the flow rate was 0.6 mL·min⁻¹, the acquisition frequency was 10 Hz. The separation between various surfactants was good, each standard curve of surfactant has a good linear relationship ($R^2 \geq 0.99$). The average recovery rate was 95.4%—105.3%, RSD was 0.90%—1.65%.

Keywords HPLC-CAD, surfactant column, surfactant, liquid detergent.

洗洁精作为日常用餐具洗涤剂, 有多种表面活性剂及助剂复配而成, 除了作为主成分的阴离子表面活性剂烷基苯磺酸钠(LAS), 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES), 烯基/羟基磺酸钠(AOS)外, 还会添加比较温和的两性表面活性剂甜菜碱、氧化胺、非离子表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚等. 对于含有甜菜碱, 氧化胺的复配体系, 不能用化学滴定方法确定其含量, 由于甜菜碱、氧化胺在酸性条件下显阳离子性质, 影响阴离子表面活性剂的准确定量^[1].

很多表面活性剂如甜菜碱、氧化胺、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠等都是混合物且没有特征紫外吸收, 因此液相色谱方法分析时需对检测器进行选择^[2]. 电雾式检测器(CAD)具有与 UV-Vis 相当的灵敏度, 较高的响应一致性, 在定量分析中具有明显的优势^[3]. 因此, 利用液相色谱仪(配 DAD, CAD)使用 Acclaim Surfactant Plus 表面活性剂专用柱, 可准确定量各组分, 为产品的质量, 配方的优化提供技术支持.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

椰油酰胺丙基甜菜碱(碳链长度为 C12, 含量 30%), 烷基甜菜碱(碳链长度为 C12 和 C14, 含量 30%), 椰油酰胺丙基氧化胺(碳链长度为 C12 和 C14, 含量 30%), 烷基氧化胺(碳链长度为 C12 和 C14, 含量 30%), LAS(含量 25%),

AES(含量 70%), 乙腈(色谱纯, 默克), 甲醇(色谱纯, 默克), 乙酸铵(色谱纯, 赛默飞世尔), 乙酸(色谱纯, 赛默飞世尔), 超纯水(自制)。

赛默飞世尔公司的 U3000 高效液相色谱仪、电雾式检测器和 Acclaim Surfactant Plus 表面活性剂分析柱。

1.2 色谱条件

Acclaim Surfactant Plus 色谱柱(150 mm×3.0 mm, 3 μm), 样品室温度 25℃; 柱温 25℃; DAD 检测波长 254 nm; 进样量 10 μL; 流速 0.6 mL·min⁻¹; CAD 参数: 采集频率 10 Hz, 蒸发温度 50℃, Filter 3.6 s. 流动相 A 10mmol·L⁻¹ 乙酸铵水溶液(pH=5.0)-乙腈=95:5, 流动相 B 乙腈. 洗脱梯度为 0—40 min, 30%—70% B; 40—45 min, 70% B; 45—46 min, 70%—30% B; 46—51 min, 30% B.

1.3 标准溶液和试样溶液的配制

分别准确称取 0.05 g(精确至 0.0001g) 椰油酰胺丙基甜菜碱、烷基甜菜碱、椰油酰胺丙基氧化胺、烷基氧化胺、LAS、AES 于 6 个 10 mL 容量瓶中, 用甲醇溶解并定容到刻度线, 摇匀, 备用. 再分别移取 0.2、0.5、1.0、1.5、2.0 mL 上述溶液于 6 组 10 mL 容量瓶中, 甲醇稀释至刻度线, 摇匀, 为系列各标准溶液。

准确称取 0.10 g(精确至 0.0001g) 洗洁精于 10 mL 容量瓶中, 甲醇溶解并定容至刻度, 摇匀后静止, 取上清液, 经 0.45 μm 滤膜过滤, 作为待测液。

2 结果与讨论

2.1 色谱流动相的选择

根据表面活性剂的出峰情况, 优化了流动相, 因洗洁精中还含有大量阴离子表面活性剂 LAS 和 AES 等, 为了使甜菜碱、氧化胺类表面活性剂和阴离子表面活性剂能很好的分离, 且使阴离子表面活性剂从色谱柱上洗脱下来, 选择了乙腈和乙酸铵水溶液, 梯度洗脱, 达到了较好的分离效果. 样品色谱图如图 1 所示。

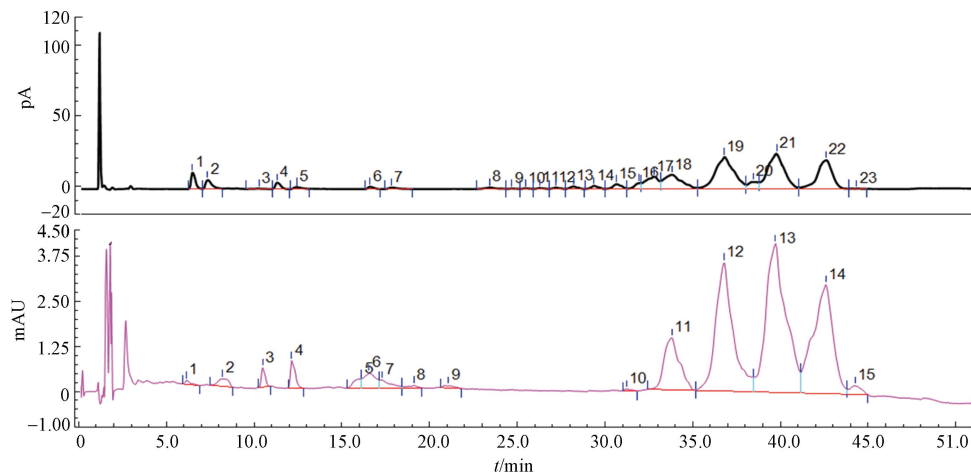


图 1 洗洁精样品的 CAD 和 UV 图

(注: CAD 图中峰 1 和峰 4 为椰油酰胺甜菜碱 C12 和 C14, 峰 2 和峰 5 为椰油酰胺丙基氧化胺 C12 和 C14, 峰 8—23 为 AES 和 LAS 峰. UV 图中峰 11—15 是 LAS 峰)

Fig.1 Chromatograms(CAD&UV) of various surfactants in liquid detergent

2.2 方法的线性和定量限

配制好的各系列标准溶液按所选择的色谱条件进样 10 μL, 获得不同质量浓度时椰油酰胺丙基甜菜碱、烷基甜菜碱、椰油酰胺丙基氧化胺、烷基氧化胺的峰面积(不同碳链长度的峰面积之和), 以质量浓度和峰面积绘制标准工作曲线. 根据各组分在仪器响应的信噪比(S/N=10), 计算出定量限(均以 C12 计). 各组分的线性方程、相关系数、线性范围及定量限列于表 1. 从表中看出各组分在线性范围内, 线性关系良好。

表 1 回归方程、线性范围和定量限

Table 1 Regression equation, linear range and limit of quantitation

组分	线性范围/(μg·mL ⁻¹)	回归方程	相关系数(R ²)	定量限/(μg·mL ⁻¹)
椰油酰胺丙基甜菜碱	41.64—416.40	y=0.0390x+1.5024	0.9968	4.53
烷基甜菜碱	25.62—256.20	y=0.0758x+1.4537	0.9955	3.27
椰油酰胺丙基氧化胺	31.58—315.84	y=0.0557x+1.5911	0.9970	4.52
烷基氧化胺	33.43—334.32	y=0.0738x+0.8901	0.9954	5.81
AES	207.20—1036.00	y=0.0780x+2.2023	0.9988	—
LAS(CAD)	110.05—825.38	y=0.1074x+1.3923	0.9933	—
LAS(UV)	110.05—825.38	y=0.0218x-0.3962	0.9955	—

2.3 方法的精密度

选取某一浓度的各标准溶液,连续进样6针,椰油酰胺丙基甜菜碱、烷基甜菜碱、椰油酰胺丙基氧化胺、烷基氧化胺、AES和LAS的峰面积RSD分别为1.30%、1.50%、0.90%、1.65%、1.65%和1.65%,相对标准偏差均小于2%,具有很好的精密度。

2.4 方法的回收率

准确称取8份不含被测组分椰油酰胺丙基甜菜碱、烷基甜菜碱、椰油酰胺丙基氧化胺、烷基氧化胺的洗洁精样品0.1g,分别加入一定量的标准品,制成加标溶液。准确称取4份AES、LAS含量已知的洗洁精0.05g,分别加入一定量的AES、LAS的标准品,制成AES、LAS的加标溶液。按选定的条件进行分析,结果见表2,各组分的回收率在95.4%—105.3%。

表2 加标回收率

Table 2 The recoveries of known samples

组分	加入量/ μg	测定值/ μg	回收率/%
椰油酰胺丙基甜菜碱	293.4	303.1	103.3
	1467.0	1488.2	101.4
烷基甜菜碱	308.4	323.9	105.0
	1542.0	1511.7	98.0
椰油酰胺丙基氧化胺	408.0	429.7	105.3
	2040.0	2091.9	102.5
烷基氧化胺	380.4	362.8	95.4
	1902.0	1948.4	102.4
AES	935.9	922.6	98.6
	2807.7	2867.5	102.1
LAS(UV)	888.3	934.5	105.2
	2665	2766.3	103.8

2.5 样品分析

对收集到的市场样品进行含量分析,结果见表3。从表3可以看出,多数洗洁精中都含有甜菜碱或氧化胺,有时甜菜碱和氧化胺同时使用,但不会同时使用两种不同的甜菜碱或氧化胺。

表3 实际样品分结果(%)

Table 3 The results of samples

样品	椰油酰胺丙基甜菜碱	烷基甜菜碱	椰油酰胺丙基氧化胺	烷基氧化胺	AES	LAS
1	2.34	—	1.55	—	9.70	2.99
2	1.33	—	1.49	—	—	8.20
3	6.85	—	—	5.13	20.58	—
4	1.50	—	0.72	—	6.90	12.35
5	—	—	—	6.33	18.91	—
6	—	—	—	6.71	18.29	—

3 结论

本试验串联DAD和CAD检测器,使用表面活性剂专用柱Acclaim Surfactant Plus,实现两性表面活性剂甜菜碱、氧化胺与阴离子表面活性剂AES、LAS的分离,准确定量各组分含量。各表面活性剂之间分离情况良好,各标准曲线线性关系良好($R^2 \geq 0.99$),平均回收率95.4%—105.3%,RSD为0.90%—1.65%,精密度和重复性良好。

参考文献 (References)

- [1] 吴玉娜,丁伟,江依昊.两性表面活性剂有效物含量的测定方法研究进展[J].化学工业与工程技术,2014,35(1):61-63.
- [2] 邵泽辉,曾莉,闫世平,等.高效液相色谱法串联质谱法测定化妆品用甜菜碱含量[J].日用化学品科学,2018(2):14-16.
- [3] 戴安中国有限公司上海实验室.采用Surfactant表面活性剂分析柱与电雾式检测器分析7种表面活性剂[J].环境化学,2011,30(5):1059-1061.