

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 826-2017

水质 阴离子表面活性剂的测定 流动注射-亚甲基蓝分光光度法

Water quality-Determination of anionic surfactants - Flow
injection analysis (FIA) and methylene blue spectrophotometric
method

(发布稿)

2017-03-30 发布

2017-05-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰和消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	4
8 样品.....	4
9 分析步骤.....	4
10 结果计算与表示.....	5
11 精密度和准确度.....	5
12 质量保证和质量控制.....	5
13 废物处理.....	6
14 注意事项.....	6

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中阴离子表面活性剂的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中阴离子表面活性剂的流动注射-亚甲基蓝分光光度法。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江苏省环境监测中心。

本标准验证单位：北京市环境保护监测中心、无锡市环境监测中心站、淮安市环境监测中心站、扬州市环境监测中心站和常熟市环境监测站。

本标准环境保护部 2017 年 3 月 30 日批准。

本标准自 2017 年 5 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 阴离子表面活性剂的测定

流动注射-亚甲基蓝分光光度法

警告：三氯甲烷属于有毒物质，操作时应按规定要求佩戴防护器具并在通风橱内进行，避免接触皮肤，检测后的残渣废液应做妥善的安全处理。

1 适用范围

本标准规定了测定水中阴离子表面活性剂的流动注射-亚甲基蓝分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中阴离子表面活性剂的测定。

当检测光程为 10 mm 时，本方法的检出限为 0.04 mg/L（以 LAS 计），测定范围为 0.13 mg/L～2.00 mg/L（以 LAS 计）。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 7494 水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲基蓝分光光度法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

阴离子表面活性剂 anionic surfactants

指普通合成洗涤剂的活性成分，本方法中是指使用最广泛的直链烷基苯磺酸钠（LAS）。

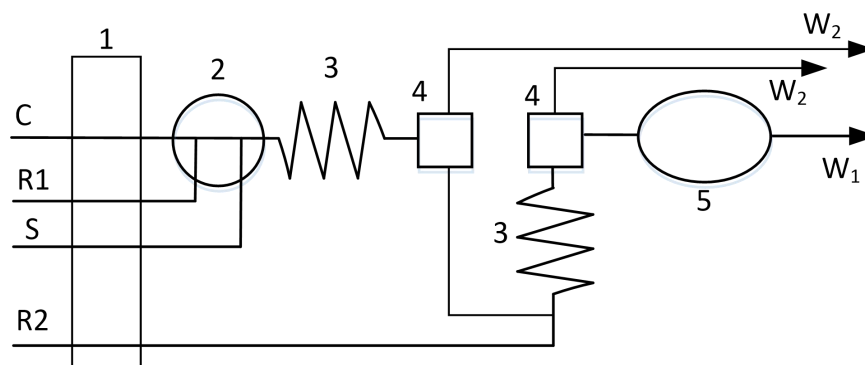
4 方法原理

4.1 流动注射分析仪工作原理

在封闭的管路中，将一定体积的试样注入连续流动的载液中，试样与试剂在化学反应模块中按特定的顺序和比例混合、反应，在非完全反应的条件下，进入流动检测池进行光度检测。

4.2 化学反应原理

样品中的阴离子表面活性剂与阳离子染料亚甲基蓝形成亚甲基蓝活性物质（MBAS），三氯甲烷萃取，有机相于 650 nm 波长处测量吸光度。具体工作流程见图 1。



1. 蠕动泵；2. 注入阀；3. 反应环；4. 相分离装置；5. 检测池 10mm，650nm；R1. 碱性亚甲基蓝溶液 II（6.17）；R2. 酸性亚甲基蓝溶液（6.18）C. 载液（6.15）；S. 试样；W1. 废液（三氯甲烷相）；W2. 废液（水相）

图 1 流动注射-亚甲基蓝分光光度法测定阴离子洗涤剂的参考工作流程图

5 干扰和消除

本方法的主要干扰物为有机的磺酸盐、羧酸盐、酚类，以及无机的硫酸盐、亚硫酸盐、硝酸盐、氰酸盐、硫氰酸盐等，这类含有阴离子键的官能团与亚甲基蓝反应生成溶于氯仿的蓝色络合物，产生正干扰，经水溶液反洗未能除去的非表面活性物质引起的正干扰，可用气提萃取法将阴离子表面活性剂从水相转移到有机相而消除，具体参见 GB 7494。

污水中的硫化物能与亚甲基蓝生成无色的还原物而消耗亚甲基蓝试剂，遇此情况可将试样调至碱性，滴加适量的过氧化氢，消除干扰。

蛋白质和 4-氨基类化合物等一些阳离子会对本方法的测量结果产生负干扰，这些阳离子类物质在适当条件下可采用阳离子交换树脂去除。具体参见 GB 7494。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

注：实验用水在超声波仪超声脱气 20 min，否则在实验过程中产生气泡影响测定结果。以下试剂如碱性亚甲基蓝溶液、酸性亚甲基蓝溶液、甲醇溶液等同处理。

6.1 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

6.2 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/ml}$ 。

6.3 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。

6.4 四硼酸钠（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）。

6.5 三氯甲烷（ CHCl_3 ）：以戊烯（amylene）稳定。

注：三氯甲烷试剂中一般会有气泡，在分析过程中容易产生周期性气泡峰，影响测定结果。建议超声波仪超声脱气 20 min，或用氮气脱气 5 min，然后水封。

6.6 甲醇（ CH_3OH ）。

6.7 甲醛（ CH_2O ）。

6.8 十二烷基苯磺酸钠（ $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$, LAS）。

6.9 亚甲基蓝 ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$)。

6.10 硫酸溶液: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ mol/L}$ 。

在约 800 ml 水中慢慢加入 26.9 ml 硫酸 (6.1), 冷却后, 加水稀释至 1000 ml, 混匀。

6.11 四硼酸钠溶液: $c = 0.05 \text{ mol/L}$ 。

称取 9.53 g 四硼酸钠 (6.4) 溶于适量水中, 溶解后移至 500 ml 容量瓶中, 加水至标线, 混匀。

6.12 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) = 0.100 \text{ mol/L}$ 。

称取 2.0 g 氢氧化钠 (6.3) 溶于适量水中, 溶解后移至 500 ml 容量瓶中, 加水至标线, 混匀。

6.13 碱性硼酸溶液。

将 500ml 四硼酸钠贮备液 (6.11) 和 500 ml 氢氧化钠溶液 (6.12) 等体积混合。

6.14 亚甲基蓝溶液: $\rho = 0.50 \text{ g/L}$ 。

称取 0.25 g 亚甲基蓝 (6.9) 溶入适量水中, 溶解后移至 500 ml 容量瓶中, 加水至标线, 混匀后过 $0.45 \mu\text{m}$ 尼龙过滤器, 滤液储存于带玻璃塞的玻璃瓶中, 置于暗处保存, 最多可保存 15d。

6.15 载液

在专用试剂玻璃瓶中加入 700 ml 三氯甲烷和 200 ml 水, 超声波仪超声 20 min 左右, 静置保存于容器中。现用现配。

6.16 碱性亚甲基蓝溶液 I。

量取 60 ml 亚甲基蓝溶液 (6.14) 于 500 ml 分液漏斗中, 加入 100 ml 碱性硼酸溶液 (6.13)。每次用 20 ml 的三氯甲烷 (6.5) 萃取, 至三氯甲烷相无色或亚甲基蓝溶液为非常清亮的紫色为止 (约萃取六次), 将底层的三氯甲烷尽量放净, 然后使用 30 ml 三氯甲烷 (6.5) 淋洗水相, 不要摇动。待两相完全分开后, 将三氯甲烷相放掉。将水相 (纯化后的亚甲基蓝) 放入 1000 ml 试剂瓶中, 加入 200 ml 碱性硼酸溶液 (6.13) 和 640 ml 水, 此时试液总体积约为 1000 ml。超声波仪超声处理 20 min 左右, 用聚乙烯盖盖好, 置于阴暗处, 放置 24 h 后使用。该溶液可保存 5 d。

6.17 碱性亚甲基蓝溶液 II。

在 1L 试剂瓶中加入 600 ml 碱性亚甲基蓝溶液 I (6.16) 和 300 ml 水 (超声波仪超声 15 min~30 min 除气的水)。该溶液可保存 5 d。

6.18 酸性亚甲基蓝溶液。

量取 40 ml 亚甲基蓝溶液 (6.14) 于 500 ml 分液漏斗中, 加入 20 ml 碱性硼酸溶液 (6.13) 和 150 ml 水, 每次用 20 ml 三氯甲烷 (6.5) 萃取, 至三氯甲烷相无色或亚甲基蓝溶液为非常清亮的紫色为止 (约萃取三次), 将底层的三氯甲烷尽量放净, 然后使用 30 ml 三氯甲烷 (6.5) 淋洗水相, 不要摇动。待两相完全分开后, 将三氯甲烷相放掉。将水相 (纯化后的亚甲基蓝) 放入 1000 ml 试剂瓶中, 加入 10 ml 硫酸溶液 (6.10) 和 780 ml 水。此时试液总体积约为 1000 ml。超声波仪超声 20 min 左右, 用聚乙烯盖盖好, 置于阴暗处, 放置 24 h 后使用。该溶液可保存 5 d。

6.19 清洗溶液。

在 1000 ml 容器中加入 400 ml 水、100 ml 甲醇（6.6）和 50 ml 盐酸（6.2），混匀，于试剂瓶中贮存。

6.20 十二烷基苯磺酸钠标准贮备液： $\rho = 100 \text{ mg/L}$ （以 LAS 计）。

使用市售的有证标准溶液或称取 0.100 g 十二烷基苯磺酸钠（6.8），准确至 0.001 g，溶于 50 ml 水中，然后移至 100 ml 容量瓶中，加水至标线，缓慢混匀。于 5℃ 下保存，可保存 2 周。

6.21 十二烷基苯磺酸钠标准使用液： $\rho = 10.00 \text{ mg/L}$ （以 LAS 计）。

量取十二烷基苯磺酸钠标准贮备液（6.20）10.00 ml 至 100 ml 容量瓶中，加水至标线，缓慢混匀。当天配制。

6.22 氦气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

7 仪器和设备

7.1 流动注射仪：包括自动进样器、化学反应模块（预处理通道、注入泵、反应通道及流动检测池，光程一般为 10 mm，通光管道孔径约 1.5 mm）蠕动泵、数据处理系统。

7.2 分析天平：精度为 0.1 mg。

7.3 超声波仪：频率 40 kHz。

7.4 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行样品的采集。采集好的样品中加入甲醛（6.7），使甲醛体积浓度为 1%，4℃ 下保存，可保存一周。

注：阴离子表面活性剂易吸附在悬浮固体或沉积物上，样品应充分混匀，有明显颗粒物的样品应用超声波仪超声粉碎后进样。

9 分析步骤

9.1 流动分析仪的调试与校准

按照仪器说明书安装分析系统、调试仪器及设定工作参数。仪器开机后，进行流路系统的预调节，注意避免水相进入流通池。待水相、有机相分离系统预调节后，对流路系统进行细调以获得最佳分析条件。待基线稳定后（约 5 min）后，按 9.2~9.4 进行操作。

9.2 校准

9.2.1 标准系列的制备

于一组容量瓶中分别量取适量的十二烷基苯磺酸钠标准使用液（6.21），用水稀释至标线并混匀，制备 6 个浓度点的标准系列，阴离子表面活性剂的质量浓度（以 LAS 计）分别为：0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L。

9.2.2 校准曲线的绘制

量取约 10 ml 标准系列溶液（9.2.1）分别置于样品杯中，从低浓度到高浓度依次取样分析，得到不同浓度阴离子表面活性剂的信号值（峰面积）。以信号值（峰面积）为纵坐标，对应的阴离子表面活性剂质量浓度（以 LAS 计，mg/L）为横坐标，绘制校准曲线。

9.3 测定

按照与绘制校准曲线相同测定条件，量取约10 ml待测样品进行测定，记录信号值（峰面积）。如果浓度高于标准曲线最高点，要对样品进行适当稀释。

9.4 空白试验

用10 ml水代替样品，按照与样品分析相同步骤进行测定，记录信号值（峰面积）。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中阴离子表面活性剂的浓度（以 LAS 计，mg/L），按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{y - a}{b} \times f \quad (1)$$

式中： ρ —— 样品中阴离子表面活性剂的质量浓度，mg/L；

y —— 测定信号值（峰面积）；

a —— 校准曲线方法的截距；

b —— 校准曲线方法的斜率；

f —— 稀释倍数。

10.2 结果表示

当测定结果小于1 mg/L时，保留小数点后两位，测定结果大于等于1 mg/L时，保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

6家实验室对阴离子表面活性剂（LAS）质量浓度为0.20 mg/L、1.00 mg/L、1.80 mg/L的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为2.2%~6.9%、1.2%~6.1%、0.6%~6.7%；实验室间相对标准偏差分别为9.0%、9.5%、3.2%；重复性限分别为0.02 mg/L、0.11 mg/L、0.17 mg/L；再现性限分别为0.26 mg/L、1.31 mg/L、2.27 mg/L。

10.2 准确度

5家实验室对阴离子表面活性剂（LAS）质量浓度为（0.772±0.064）mg/L、（0.300±0.020）mg/L、（0.544±0.040）mg/L的有证标准物质进行了测定，相对误差分别为-3.0%~1.0%、-5.7%~-0.3%、-0.2%~0.2%；相对误差最终值分别为（-0.7±3.3）%、（-2.1±6.1）%、（0.01±0.3）%。

6家实验室分别对阴离子表面活性剂质量浓度为0.008 mg/L~0.457 mg/L的实际样品进行了加标分析测定，加标回收率分别为93.0%~103%、97.0%~110%、88.5%~112%；加标回收率最终值分别为（97.9±7.2）%、（103±9.8）%、（97.2±16.4）%。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每批样品须至少测定 2 个实验室空白，空白值不得超过方法检出限。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

12.2 校准有效性检查

每批样品分析均须绘制校准曲线，校准曲线的相关系数 $r \geq 0.995$ 。

每分析 10 个样品需用一个校准曲线的中间浓度校准溶液进行校准核查，其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的相对偏差应 $\leq \pm 10\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

12.3 全程序空白

每批样品至少测定 1 个全程序空白，空白值不得超过方法测定下限。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

12.4 精密度控制

每批样品应至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样，两次平行测定结果的相对偏差应 $\leq \pm 25\%$ 。

12.5 准确度控制

每批样品应至少测定 10%的加标样品，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个加标样品，加标回收率应在 80%~120%之间。

必要时，每批样品至少分析一个有证标准物质或实验室自行配制的质控样，有证标准物质测定结果应在其给出的不确定范围内，实验室自行配制的质控样测试结果应控制在 90%~110%。实验室自行配制的质控样应注意与国家有证标准物质的比对。

13 废物处理

分析过程中有三氯甲烷废液产生，应集中回收，交有资质的废弃物专业处理公司处理。

14 注意事项

14.1 本方法使用的玻璃器皿应使用清洗溶液（6.19）和去离子水清洗，不宜用合成洗涤剂清洗。

14.2 试验结束后，观察亚甲基蓝废液瓶中是否含有三氯甲烷，若下层有少量三氯甲烷，则说明分离膜的分离效果下降，应检查膜相分离器或更换分离膜。

14.3 应注意管路系统的保养，经常清洗管路，用适量 1%的次氯酸钠清洗；每次试验前都应检查泵管是否磨损，并及时更换已损坏的泵管。应经常检查微量阀，如有颗粒物聚积在微量阀内，则应进行清洗。

14.4 如果流通池与水相接触，会显著增加噪音，或使基线显著提高，导致检测不到信号，应防止水相进入流通池。