

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

水质 阴离子表面活性剂的测定
流动注射分析-分光光度法

Water quality-Determination of anionic surfactants by flow injection
analysis (FIA) and spectrophotometric method

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	2
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	4
11 质量保证和质量控制.....	4
12 注意事项.....	5

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。

本标准规定了测定水中阴离子表面活性剂的流动注射分析-分光光度法。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部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 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□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 流动注射分析-分光光度法

警告：三氯甲烷属于致癌物质，操作时应按规定要求佩带防护器具并在通风橱内进行，避免接触皮肤，检测后的残渣残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分析-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。

本方法的检出限为 0.04 mg/L（以 LAS 计），测定下限为 0.16mg/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 方法原理

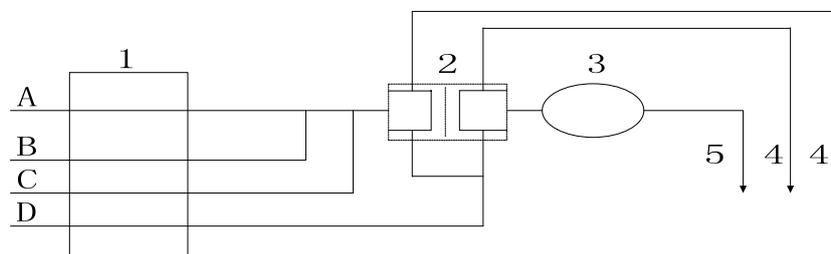
3.1 流动注射分析仪工作原理

将一定体积的样品注射到一个流动的、无空气间隔的试剂溶液连续载流中，样品与试剂在分析模块中按选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，定量测定样品中被测物质的含量。

3.2 化学反应原理

样品中的阳离子染料亚甲蓝与阴离子表面活性剂作用，生成蓝色的亚基蓝活性物质（MBAS）被三氯甲烷萃取，有机相在 650nm 处比色测得，其响应值与样品中的阴离子表面活性剂浓度成正比。

具体工作流程图，见图 1。



1—蠕动泵 2—相分离系统 3—检测器 4—废液（水相） 5—废液（三氯甲烷相）
A—三氯甲烷（5.8） B—碱性亚甲基蓝溶液 II（5.11） C—样品 D—酸性亚甲基蓝溶液（5.10）

图 1 流动注射分析-分光光度法测定阴离子洗涤剂的工作流程图

4 干扰和消除

本方法的主要干扰物为有机的硫酸盐、磺酸盐、羟酸盐、酚类，以及无机的氰酸盐、硝酸盐、硫氰酸盐和亚硫酸盐等和季铵类化合物等阳离子物质和蛋白质等，具体参见 GB 7494。

5 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。

5.1 浓硫酸 (H_2SO_4)：优级纯， $\rho=1.84 \text{ g/ml}$ 。

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

5.3 硫酸溶液： $c=0.5 \text{ mol/L}$

在约 800ml 水中慢慢加入 26.9ml 浓硫酸 (5.1)，冷却后，转移至 1000ml 容量瓶中，加水至标线，混匀。

5.4 四硼酸钠溶液： $c = 0.05 \text{ mol/L}$

称取 9.53g 四硼酸钠 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 溶于适量水中，溶解后移至 500 ml 容量瓶中，加水至标线，混匀。

5.5 氢氧化钠溶液： $c = 0.100 \text{ mol/L}$

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

5.6 碱性硼酸溶液

将 500ml 四硼酸钠贮备液 (5.4) 和 500ml 氢氧化钠溶液 (5.5) 等体积混合。

5.7 亚甲基蓝溶液： $\rho=0.50 \text{ g/L}$

称取 0.25g 亚甲基蓝溶于适量水中，溶解后移至 500ml 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。

5.8 三氯甲烷：以戊烯 (amylene) 稳定

在 1000ml 三氯甲烷专用试剂玻璃瓶中加入 700ml 三氯甲烷和 200ml 水，摇匀，静置保持在容器中。

5.9 碱性亚甲基蓝溶液 I

量取 60ml 亚甲基蓝溶液 (5.7) 于 500ml 分液漏斗中，加入 100ml 碱性硼酸溶液 (5.6)。每次用 20ml 的三氯甲烷 (5.8) 萃取。约萃取六次后三氯甲烷相无色，将底层的三氯甲烷尽量放净，然后使用 30ml 三氯甲烷 (5.8) 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 1000ml 试剂瓶中，加入 200ml 碱性硼酸溶液 (5.6) 和 640ml 水，此时试液总体积约为 1000ml。超声波振荡 20min 左右，用聚乙烯盖盖好，置于阴暗处。该溶液可保存 5d。使用前至少 24h 应该制备好该溶液。

5.10 酸性亚甲基蓝溶液

量取 40ml 亚甲基蓝溶液 (5.7) 于 500ml 分液漏斗中，加入 20ml 碱性硼酸溶液 (5.6) 和 150ml 水，每次用 20ml 三氯甲烷 (5.8) 萃取。约萃取三次后三氯甲烷相无色，将底层的三氯甲烷尽量放净，然后使用 30ml 三氯甲烷 (5.8) 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 1000ml 试剂瓶中，加入 10ml

硫酸溶液（5.3）和 780ml 水。此时试液总体积约为 1000ml。超声波振荡 20min 左右，用聚乙烯盖盖好，置于阴暗处。该溶液可保存 5d。使用前至少 24h 应该制备好该溶液。

5.11 碱性亚甲基蓝溶液 II

在 1L 试剂瓶中加入 600ml 碱性亚甲基蓝溶液 I（5.9）和 300ml 水（超声波振荡 15min~30 min 除气的水）。该溶液可保存 5d。

5.12 清洗溶液

在 1000ml 容器中加入 400ml 水、100ml 甲醇（CH₃OH）和 50ml 浓盐酸（5.2），混匀，于试剂瓶中贮存。

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

准确称取 0.1000g 十二烷基苯磺酸钠（LAS）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。

5.14 十二烷基苯磺酸钠标准使用液： $\rho = 5.00\text{mg LAS/L}$

量取十二烷基苯磺酸钠标准贮备液（5.13），稀释制备。

6 仪器和设备

6.1 流动注射分析仪：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）蠕动泵、数据处理系统。

6.2 分析天平：精度为 0.0001g。

6.3 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行样品的采集。使用预先用甲醇清洗过的玻璃瓶采集样品，应避免采集到水中的泡沫。采集好的样品中加入甲醛，使甲醛体积浓度为 1%，4℃ 下保存，可保存一周。

8 分析步骤

8.1 流动分析仪的调试与校准

安装分析系统，按照仪器说明书给出的最佳工作参数进行仪器调试。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。待流路系统稳定大约 5min 后，开始校准和测定。

8.2 校准

8.2.1 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（5.14），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：0.00mg/L、0.10mg/L、0.20mg/L、0.50mg/L、1.00mg/L、2.00mg/L。

8.2.2 初始校准曲线的绘制

量取约 10ml 标准系列溶液（8.2.1）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。

8.3 测定

按照与绘制校准曲线相同测定条件，量取约10ml待测样品进行测定，记录信号值（峰面积）。

8.4 空白试验

用10ml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）。

9 结果计算与表示

9.1 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：

$$\rho = \rho_1 \times f \quad (1)$$

式中：

ρ —样品中阴离子表面活性剂的浓度，mg/L；

ρ_1 —由校准曲线查得的阴离子表面活性剂浓度，mg/L；

f —样品稀释比。

9.2 结果表示

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

10 精密度和准确度

10.1 精密度

5家实验室对阴离子表面活性剂（LAS）质量浓度为0.20mg/L、1.00mg/L、1.80mg/L的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为：2.20%~6.80%、0.80%~5.50%、0.55%~6.67%；实验室间相对标准偏差分别为：4.18%、3.04%、2.41%；重复性限分别为：0.02 mg/L、0.09 mg/L、0.19mg/L；再现性限分别为：0.03 mg/L、0.12 mg/L、0.21 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：-0.10%~-2.98%、-5.67%~-0.30%、-0.15%~0.184%；相对误差最终值分别为：（-0.68±3.84）%、（-2.14±6.12）%、（0.01±0.34）%。

5家实验室对3种实际样品进行了加标分析测定，加标回收率分别为：93.0%~101%、98.5%~110%、88.5%~112%；加标回收率最终值分别为：（96.8±5.76）%、（102±10.1）%、（98.0±17.7）%。

11 质量保证和质量控制

11.1 校准曲线的相关系数 $\gamma \geq 0.999$ 。

11.2 每批样品应至少做一个全程序空白，测定空白值不得超过方法检出限。

11.3 每分析10个样品，应分析一个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与最近一次初始校准曲线该点浓度的相对偏差应小于等于10%。

11.4 每批样品应至少测定10%的平行双样，样品数少于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小于 25%。

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

11.6 分析有证标准物质或实验室自行配制的质控样时，有证标准物质、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。

12 注意事项

12.1 本方法使用的玻璃器皿应使用清洗溶液（5.12）和去离子水清洗，不宜用合成洗涤剂清洗。

12.2 三氯甲烷试剂中一般存有大量气泡，而该模块并无任何脱气装置，在测试中很容易产生周期性气泡峰，直接影响积峰。建议采用真空抽滤泵对三氯甲烷进行 45~60min 的抽真空处理，或用氦气脱气 5min，然后水封。

12.3 实验中其他溶液（碱性亚甲基蓝溶液、酸性亚甲基蓝溶液、甲醇溶液、去离子水）均应放入超声波清洗器中脱气 20min。否则在实验中出现气泡而影响测定结果。

12.4 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变差，应检查膜相分离器或更换分离膜。

12.5 应注意管路系统的保养，经常清洗管路；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。

12.6 应防止水相进入流通池。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。