

《水质 阴离子表面活性剂的测定 流动注射分析-分光光度法》（征求意见稿）

编制说明

《水质 阴离子表面活性剂的测定 流动注射分析-分光光度法》

编制组

二〇一一年二月

项目名称：水质 阴离子表面活性剂的测定 连续流动分析和流动注入
分析法

项目统一编号：973

承担单位：江苏省环境监测中心

编制组主要成员：陈素兰、胡冠九、章勇、丁曦宁、王霞、孙金丽、
陈波、蔡熹、

标准所技术管理负责人：黄翠芳、周羽化

标准处项目负责人：谷雪景

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析	2
2.1	被测对象（污染物项目）的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	2
3	国内外相关分析方法研究	4
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	4
3.2	国内相关分析方法研究.....	4
4	标准制修订的基本原则和技术路线	5
4.1	标准制修订的基本原则.....	5
4.2	标准制修订的技术路线.....	5
5	方法研究报告	6
5.1	方法研究的目标.....	6
5.2	方法原理.....	7
5.3	试剂和材料.....	7
5.4	干扰和消除.....	8
5.5	仪器和设备.....	8
5.6	样品.....	8
5.7	分析步骤.....	8
5.8	结果计算.....	9
5.9	质量控制与质量保证.....	10
5.10	注意事项.....	10
5.11	方法检出限.....	11
5.12	精密度与准确度.....	12
6	方法验证	14
6.1	方法验证方案.....	14
6.2	方法验证过程.....	15
6.3	方法验证结论.....	15
7	参考文献	16
	附一 方法验证报告	18

《水质 阴离子表面活性剂的测定 流动注射分析法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2007年6月，原国家环境保护总局发布了《关于下达2007年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》（环办函[2007]544号），下达了编制《水质 阴离子表面活性剂的测定 连续流动分析和流动注入分析法》项目计划，标准项目承担单位为江苏省环境监测中心，项目统一编号为973。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组和编写开题报告

2007年6月~2008年12月，江苏省环境监测中心接到制订《水质 阴离子表面活性剂的测定-连续流动分析和流动注入分析法》的任务后，成立了标准编制组。随后标准编制组查阅了国内外相关标准文献资料，以及对省内环境监测站的仪器设备进行调研，结合本中心的实际情况以及已有的相关工作经验，确定标准研制方向、标准制订技术路线。同时编写了标准开题论证报告和标准草案。

1.2.2 开题论证会

2009年4月，由环境保护部科技标准司组织召开了《水质 阴离子表面活性剂的测定-连续流动分析和流动注入分析法》的开题论证会，会上建议将标准名称修改为《水质 阴离子表面活性剂的测定-流动注射分析法》。由于本方法是流动注射技术与分光光度检测技术联用的湿化学自动分析方法，因此本标准编制组建议将方法名称命名为“水质 阴离子表面活性剂的测定 流动注射分析-分光光度法”。

1.2.3 实验室内研究工作和组织5家实验室方法验证

2009年5月~2010年9月，编制组结合开题论证会的会议意见，修改完善本标准的技术路线，开展了大量的实验室内方法研究工作，形成了标准草案和编制说明，以及方法验证方案，并组织5家实验室进行了方法验证。

1.2.4 编写标准征求意见稿和编制说明

2010年9月~10月，标准编制组在标准草案基础上，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关要求，编写完成标准征求意见稿和编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害

传统观念认为，表面活性剂是一类即使在很低浓度时也能显著降低表（界）面张力的物质。目前一般认为只要在较低浓度下能显著改变表（界）面性质或与此相关、由此派生的性质的物质，都可以划归表面活性剂范畴。降低表面张力这一性质即是表面活性。极大部分表面活性剂是水溶性的，油溶性的只占极少数。表面活性剂分子结构中，能在水溶液中降低表面张力的那部分称为活性部分。分子在水中离解后，活性部分呈各种离子状态和分子状态，活性部分是阴离子叫阴离子表面活性剂。表面活性剂常作为乳化剂、润湿剂、防锈剂、柔软剂、洗涤剂 and 化妆品等而广泛应用于工业、农业以及生活日用品各方面。目前我国生产的表面活性剂，主要是日用洗涤剂，常用洗涤剂的主要组分绝大多数为阴离子型和非离子型表面活性剂。

当阴离子型洗涤剂进入水中后，这些分子会聚集在水介质和其他诸如空气、油状液体和微粒表面，使之产生泡沫、乳化和微粒悬浮等现象。隔绝水中氧气与空气中的氧的交换，影响水体净化。表面活性剂的大量应用会导致水质恶化，大量泡沫污浊水质和周围环境，难以生物降解的物质给污水处理也带来麻烦。

阴离子表面活性剂由于其性质、性能和价格方面的优越性，应用最广，产量占第一位。消费量最大宗的品种是烷基苯磺酸盐（Alkyl Benzene Sulfonate, ABS）、烷基硫酸酯盐和烷基羧酸盐，为合成洗涤剂和肥皂的主要原料。我国生产的洗涤剂主要以生物降解性好的直链烷基苯磺酸盐（Linear Alkyl Benzene Sulfonate, LAS）及烷基磺酸盐（RSO₃M）为表面活性剂的洗涤剂。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

水质监测项目根据水体功能和污染源的类型不同而不尽相同，表面活性剂的大量应用会导致水质恶化，大量泡沫污浊水质和周围环境，难以生物降解的物质给污水处理也带来麻烦。因此，准确、快速测定环境中阴离子表面活性剂含量更具现实意义，以便更好地为环境保护及环境治理工作提供真实可靠的科学依据。

《地下水质量标准》（GB/T 14848-93）、《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《海水水质标准》（GB3097-1997）、《农田灌溉水标准》（GB5084-92）、《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）、《污水海洋处置工程污染控制标准》（GB18486-2001）、《羽绒工业水污染物排放标准》（GB

21901-2008)等相关环保标准中涉及阴离子表面活性剂指标,具体标准限值见表1。

表1 相关环保标准中涉及阴离子表面活性剂的标准限值

标准名称	标准编号	执行时段	浓度限值(单位:mg/L)				
			I类	II类	III类	IV类	V类
地下水质量标准	GB/T 14848-93		不得 检出	≤0.1	≤0.3	≤0.3	>0.3
			≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.3	≤0.3
地表水环境质量标准	GB3838-2002		≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.3	≤0.3
海水水质标准	GB3097-1997		I类	II类	III类	IV类	
			≤0.03	≤0.10			
农田灌溉水质标准	GB5084-92		水作		旱作		蔬菜
			≤5.0		≤8.0		≤5.0
污水综合排放标准	GB8978-1996			一级标准	二级标准	三级标准	
		97.12.31 前建设 单位	合成 洗涤 剂工 业	5.0	15	20	
			其它 排污 单位	5.0	10	20	
98.1.1 后建设 单位		5.0	10	20			
城镇污水处理厂污染物排放标准	GB18918-2002	基本控制项目	一级标准			二级标 准	三级标 准
			A标准	B标准			
			0.5	1		2	5
污水海洋处置工程污染控制标准	GB18486-2001		≤10				
羽绒工业水污染物排放标准	GB 21901-2008	现有企业 2010.7.1起执行 新建企业 2008.8.1起执行	3				
		特别排放限值	1				

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

日本于1989年JIS K0126-1989 颁布了FIA分析方法通则，在分析方法方面JIS K 0126提出适合于FIA的各种方法，只要反应体系、进液方法及测定方法按分析目的进行有效的组合，便能得到各种适宜的分析方法。

ISO 7875-1-1996是应用亚甲兰法测定水质中阴离子表面活性剂，此法与国标方法等同。

EN 13273-2001 用高效液相色谱法测定阴离子表面活性剂中的非离子物质含量，灵敏度高，但需专用仪器。

EN 14480-2004 方法中阴离子表面活性剂的测定，使用电位两相滴定法，灵敏度相对亚甲蓝方法较低。

ISO 2870-1994 酸性条件下可水解和不可水解的阴离子活性物质测定及 ISO 2271-1989 用人工或机械直接两相滴定法测定阴离子活性物，前者灵敏度较高，但需多次萃取。

3.2 国内相关分析方法研究

阴离子表面活性剂的测定方法有紫外法、红外法、离子选择电极法、气相色谱法、高压液相色谱法（HPLC）、核磁共振法以及化学分析方法等。化学分析方法中最常用的为亚甲蓝比色法，此方法为国家标准方法。现有国标方法有《水质 阴离子洗涤剂的测定 电位滴定法》（GB13199-99），该法测定下限为 5mg/L，灵敏度及方法适用性相对较差；《水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法》（GB/T 7494-87），虽然操作较繁琐,但由于方法灵敏度高、选择性好而广泛应用。

仪器法中，红外法具有较好的选择性，对ABS测定是一个较专一的方法，其不足之处是费时、样品用量大和必须具有红外分光光度计设备。韩晓嫣等用高压液相色谱法直接测定废水中阴离子表面活性剂，缩短了分析时间，但需专用仪器设备。目前有关阴离子洗涤剂研究最多的还是比色法及连续流动分析、流动注射分析法。杨胜科、张晓丽、覃建民等人分别使用光度法测定生活饮用水及环境水中微量阴离子表面活性剂。王永生、肖锡林等人使用健那绿光度法测定生活饮用水中阴离子表面活性剂。这些方法对水样均需进行多次萃取处理。王玉杰等人使用碳棒涂膜电极流动注射法测定环境水样中的阴离子表面活性剂，而袁东、魏良、马琳、苏占峰等人则分别对流动注射分光光度法测定水中的阴离子表面活性剂进行了研究，相对普通光度法流动注射分光光度法，水样在线提取预处理，方法简便而快速，检出限大约为0.05 mg/L，完全能够满足环境监测的要求。郭少维等人研究了酸、碱两组萃取流动

注射法测定水源中阴离子表面活性剂，详细研究了干扰试验，方法测定范围为0.025 mg/L~1.000 mg/L，最低检出限为0.0016mg/L；水源水测量的回收率为90%~105%，精密度RSD小于3.0%。王丽平等人也发表了在线萃取流动注射法快速测定水体中阴离子表面活性剂的研究论文，通过对萃取模块结构进行优化，解决了测试过程中峰形拖尾、接口处氯仿渗出以及萃取膜频繁更换的问题。方法检出限为10.2μg/L；实际水样的加标回收率为97.8%~112.6%；检测频率为18个样/h。方法操作简便，与传统的亚甲基蓝分光光度法比较，样品测试速度快，分析效率高，可以满足现场水质快速批量检测的要求。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，参照国家标准《水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲基蓝分光光度法》（GB/T 7494-87），以国内外文献为基础而编制。

（1） 本方法的检出限为 0.05 mg/L，能够满足《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《农田灌溉水标准》（GB5084-92）、《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）等环保标准和环保工作的要求；

（2） 本方法基本原理等同于《水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲基蓝分光光度法》（GB/T 7494-87），方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

（3） 本方法易于推广使用，具有可行性和可操作性。

4.2 标准制修订的技术路线

4.2.1 标准制订的技术路线图。

标准制订技术路线图见图 1。

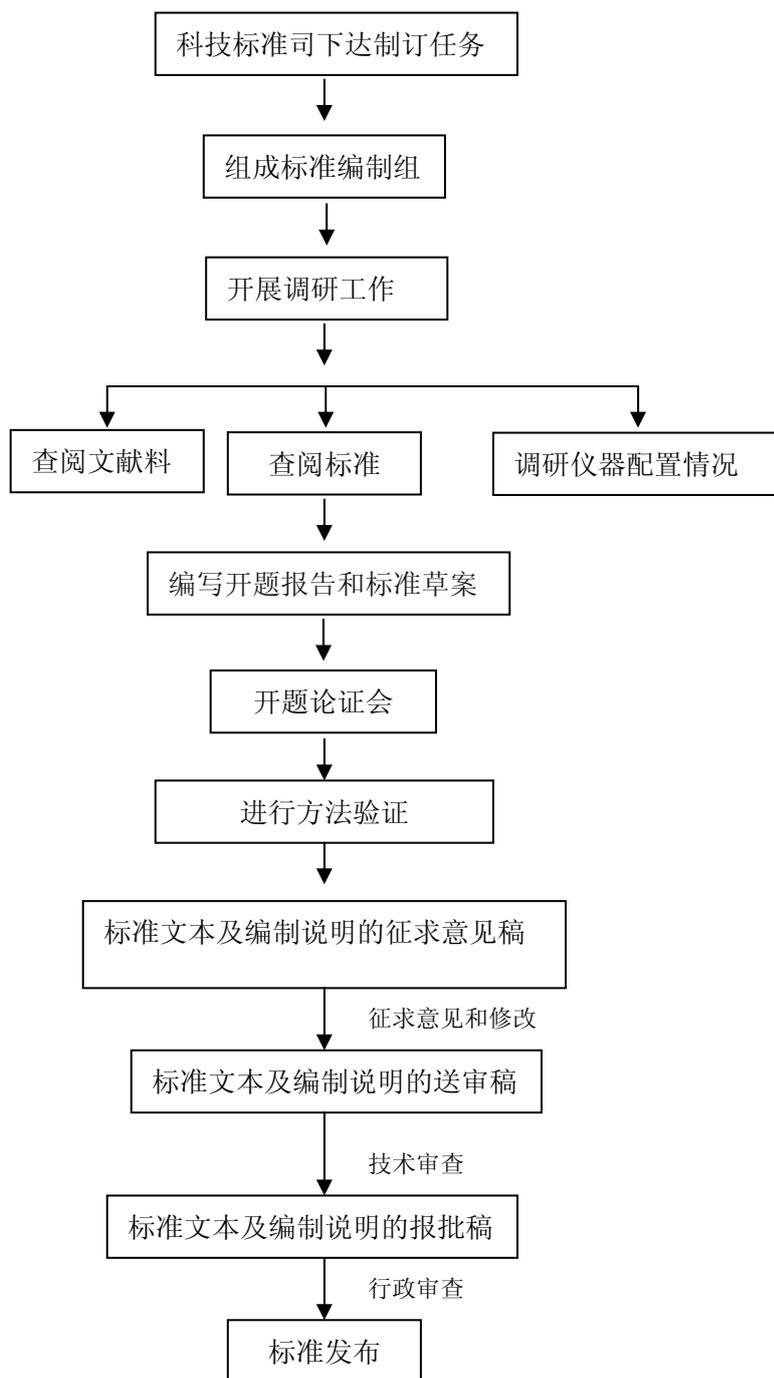


图 1 标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

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、生活和工业废水中阴离子表面活性剂的测定。方法检出限为 0.04 mg/L(以

LAS 计), 测定下限为 0.16mg/L(以 LAS 计)。

本方法的检出限与《水质 阴离子表面活性剂的测定, 亚甲蓝分光光度法》(GB/T 7494-87) 的方法检出限相当, 完全能够满足相关环保标准和环保工作的要求。本标准方法与《水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法》(GB/T 7494-87) 的比对结果无显著性差异, 该方法的精密度和准确度指标能达到预期的要求。

5.2 适用范围

本标准规定了测定水中挥发酚的流动注射分析-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挥发酚的测定。

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)。

5.3 规范性引用文件

本标准引用了《水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法》(GB/T 7494-87)、《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91-2002) 和《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164-2002)。

5.4 方法原理

5.4.1 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。

5.4.2 方法化学反应原理

结合仪器工作原理, 在《水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法》(GB/T 7494-87) 的基础上进行了适当完善, 即: 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。

5.5 试剂和材料

参照 HJ 168 的相关规定, 给出了试剂和材料的引语: “除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂, 实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水”。同时, 依据本标准使用试剂的特殊要求, 规定对酸性亚甲基蓝溶液、碱性亚甲基蓝溶液使用超声波振荡 20min 左右除气。本标准所使用的试剂主要依据《水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度

法》（GB/T 7494-87），仅三氯甲烷要求使用以戊烯稳定。

5.6 干扰和消除

由于流动注射分析法的测试原理和使用的试剂与 GB/T 7494 基本相同，因此，遇到的干扰基本一致，去除干扰的方法也相同，详细情况可参考《水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法》（GB/T 7494-87）。

5.7 仪器和设备

参照 HJ 168 的相关规定，本标准列举了仪器和设备。

5.7.1 流动注射分析仪：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。

5.7.2 分析天平：精度为 0.0001g。

5.7.3 一般实验室常用仪器和设备。

5.8 样品

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行水样的采集。样品采集时应避免采集到水中的泡沫。同时，参照《水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法》（GB/T 7494-87）的相关规定，给出了“水样应采集在预先用甲醇清洗过的玻璃瓶中。水样中加入甲醛，使甲醛浓度为 1%（v/v），4℃保存，可保存一周左右”。

5.9 分析步骤

本标准按照 HJ168-2010 的要求确定分析步骤，包括仪器调试与校准，测定，空白试验。

5.9.1 仪器的调试与校准

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。按仪器操作规程开机后，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的分析条件。待流路系统稳定大约 5min 后，开始校准和测定。

制备阴离子表面活性剂质量浓度（以 LAS⁻计）分别为：0.00mg/L、0.10mg/L、0.20mg/L、0.50mg/L、1.00mg/L、2.00mg/L 的标准系列，移取约 10ml 标准系列溶液分别置于样品杯中，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。实验室内绘制校准曲线的试验数据见表 2。

表 2 阴离子表面活性剂空白值测定及校准曲线的绘制

日期		空白	空白	1	2	3	4	5	6
第一天	含量(mg/L)			0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
	相对峰面积	0.052	0.048	0.045	0.260	0.560	1.23	2.47	5.09
	相关系数	r= 0.9995 y= 2.52X+0.014							
第二天	含量(mg/L)			0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
	相对峰面积	0.032	0.038	0.034	0.220	0.530	1.20	2.37	4.89
	相关系数	r= 0.9996 y= 2.43X+0.003							
第三天	含量(mg/L)			0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
	相对峰面积	0.028	0.019	0.015	0.203	0.404	1.01	2.12	4.45
	相关系数	r= 0.9992 y= 2.22X-0.041							
第四天	含量(mg/L)			0.00	0.05	0.10	0.50	1.00	2.00
	相对峰面积	0.023	0.028	0.058	0.498	1.09	6.52	12.9	25.2
	相关系数	r= 0.9998 y= 2.35X-0.024							
第五天	含量(mg/L)			0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
	相对峰面积	-0.026	0.042	0.029	0.205	0.466	1.16	2.46	4.92
	相关系数	r= 0.9995 y=2.47X-0.024							
空白测定结果 (mg/L)	第一天	第二天		第三天		第四天		第五天	
	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02	-0.02

5.9.2 测定

按照仪器说明书给出的最佳测试参数，进行校准曲线的测定，建立校准曲线后，进行样品、实验用水及质控样等的测定。

5.10 结果计算

5.10.1 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：

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

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。

5.10.2 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。

5.11 质量控制与质量保证

本标准依据相关水质监测技术规范和五家实验室验证结果，给出以下质控措施和规定。

5.11.1 校准曲线的相关系数 $\gamma \geq 0.999$ 。

5.11.2 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。

5.11.3 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%。

5.11.4 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%。

5.11.5 每批样品应至少测定 10% 的加标回收样品，样品数少于 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。

5.11.6 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。

5.12 注意事项

5.12.1 本方法使用的玻璃器皿，不能用合成洗涤剂清洗，而用盐酸-甲醇清洗液和去离子水清洗（常规实验室玻璃器皿包括移液管、容量瓶、滴定管、量筒、带 PTFE 塞子的分液漏斗和烧杯）。

5.12.2 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 5 分钟，然后水封。

5.12.3 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。

5.12.4 实验结束后，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。

5.12.5 应注意管路系统的保养，经常清洗管路；每次实验前都应检查泵管是否磨损，并及时更换已损坏的泵管。经常检查微量阀，如果有颗粒物聚积在微量阀内，则必须进行清洗。

5.12.6 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，或者使基线显著提高，导致检测不到信号。

5.13 方法检出限

5.13.1 方法检出限的确定方法

按照HJ 168 附录 A 中的规定，用浓度为预期方法检出限的2~5倍的样品，按照给定分析方法的全过程进行处理和测定，共进行7次平行测定。方法检出限（MDL）计算公式如下：

$$MDL = t \times S$$

其中：“t”表示研究值的 99%可信度和采用 n-1 自由度的估计的标准偏差，7 次重复测量时 t=3.143；“S”表示重复测定 7 次的标准偏差。

5.13.2 实验室内方法检出限的测定结果

实验室内在水中加入适量的标准溶液配制空白加标样品，进行 7 次平行测定，实验室内方法检出限、测定下限见表 3。

表 3 实验室内检出限、测定下限

平行号	试样 (0.010mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.0885
	2	0.1070
	3	0.0869
	4	0.0860
	5	0.0806
	6	0.0904
	7	0.0909
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	0.090	

标准偏差 S_i (mg/L)	0.008
t 值	3.143
检出限 (mg/L)	0.026
测定下限 (mg/L)	0.10

5.14 精密度与准确度

5.14.1 方法精密度

实验室内对空白加标样分别测定 6 次，统计其相对标准偏差，结果见表 4。

表 4 实验室内空加标精密度测定

平行号		试 样					
		0.1C (0.20mg/L)		0.5C (1.00mg/L)		0.9C (1.80mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.212	0.182	1.11	1.08	1.81	1.81
	2	0.240	0.187	1.27	1.13	1.94	1.78
	3	0.217	0.193	1.32	1.15	1.87	1.88
	4	0.229	0.216	1.25	1.29	2.03	1.91
	5	0.220	0.217	1.27	1.20	2.04	1.89
	6	0.254	0.212	1.22	1.16	2.01	1.95
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.215		1.20		1.91	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.02		0.08		0.09	
相对标准偏差 %		9.7		6.5		4.6	

5.14.2 方法准确度

实验室内对有证标准物质及实际样品（地表水、工业废水等）分别测定 6 次，并与国标方法进行比较，结果无显著性差异，分别见表 5、表 6 及表 7。

表 5 标准有证物质准确度分析结果

平行号	标准物质		
	标准物质 1 (编号 7290707)	标准物质 2 (编号 204411)	标准物质 3 (编号 204412)

测定结果 (mg/L)	1	0.465	0.721	0.376
	2	0.534	0.755	0.337
	3	0.493	0.721	0.323
	4	0.489	0.696	0.362
	5	0.472	0.679	0.358
	6	0.521	0.689	0.385
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.496	0.710	0.357
标准物质浓度 (含量) μ (mg/L)		0.491±0.029	0.707±0.060	0.353±0.035
相对误差 $RE_i\%$		0.95	0.45	1.09

表 6 实际样品分析及加标回收测定结果

平行号		实际样品							
		地表水 1		地表水 2		废水 1		废水 2	
		样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品
测定结果 (mg/L)	1	0.0540	/	0.0696	/	0.481	/	0.080	/
	2	0.0433	/	0.0501	/	0.438	/	0.072	/
	3	0.0472	/	0.0112	/	0.465	/	0.085	/
	4	0.0447	/	0.0231	/	0.429	/	0.072	/
	5	0.0696	/	0.0442	/	0.456	/	0.067	/
	6	0.0735	/	0.0389	/	0.473	/	0.067	/
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		0.0554	0.158	0.0395	0.147	0.457	1.387	0.074	0.300
加标量 μ (mg/L)		0.100		0.100		1.00		0.250	
加标回收率 $P_i\%$		103		107		93.0		90.5	

表 7 本方法与国标方法 (GB7494-87) 测定比较

样品	连续流动分析法 (mg/L)	GB7494 法 (mg/L)	相对误差 (%)
自配标准溶液	0.52	0.51	2.0
地表水	0.019	0.021	-9.5
污水处理厂 1	1.52	1.480	2.7
污水处理厂 2	0.170	0.160	6.3
线路板 1	0.250	0.280	-10.7
线路板 2	0.190	0.220	-13.6
线路板 3	0.160	0.180	-11.1
电厂 1	0.060	0.070	-14.3
电厂 2	0.050	0.060	-16.7
电厂 3	0.110	0.120	-8.3
纤维棉生产 1	0.340	0.350	-2.9
纤维棉生产 2	0.380	0.420	-9.5

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

参与方法验证的有实验室资质的单位为：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。以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验经验，实验设备符合方法要求。具体验证实验室和人员基本情况见表8。

表 8 参加验证的人员情况登记表

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
北京市环境保护监测中心	马琳	女	43	高级工程师	环境工程	22
无锡市环境监测中心站	朱文昌	男	39	工程师	生物工程	1997 年
淮安市环境监测中心站	陈玉柱	男	28	工程师	环境监测	6

扬州市环境监测中心站	谢继征	男	33	工程师	环境监测	2001年
	张益民	女	41	工程师	环境工程	1989年
常熟市环境监测站	张敏	男	36	工程师	应用化学	15
	盛雪芳	女	32	工程师	环境工程	10
	叶文渊	男	27	助理工程师	应用化学	7
	余振荣	男	36	工程师	环境监测	12

6.1.2 方法验证方案

验证工作主要内容有方法检出限、测定下限、方法精密度及准确度的试验。

(1)方法检出限的测定：按照样品分析的全部步骤，对浓度值为估计方法检出限值2~5倍的样品进行7次平行测定。计算7次平行测定的标准偏差，计算方法检出限。

(2)精密度的验证：各验证实验室采用0.20mg/L、1.00mg/L、1.80mg/L的统一标准溶液平行测定6次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

(3)准确度的验证：各验证实验室使用国家有证标准物质[两种浓度（个别3种），统一发放]进行6次平行测定，计算相对误差和相对误差最终值；各验证实验室对实际样品进行（验证单位自行采样）加标分析测定，每个样品平行测定6次，分别计算不同浓度实际样品的平均值和加标回收率。

6.2 方法验证过程

按照验证方案准备标准有证参考物质及方法验证报告表等分发各验证单位。与验证单位确定验证时间。要求在方法验证前，参加验证的操作人员应熟练掌握方法原理、操作步骤；方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求；进行数据记录、处理；最后按HJ 168的要求完成方法验证报告。

在5家实验室方法验证过程中，由于其中两家验证单位与其他验证单位的验证时间差异较大，两批有证标准物质未能保持一致，导致最终结果统计时分两部分完成。

6.3 方法验证结论

5家实验室验证结果表明，方法检出限为0.05mg/L，测定下限0.20mg/L。方法具有较好的重复性和再现性，实验室间重复性限为：0.02 mg/L~0.19 mg/L；再现性限为：0.03mg/L~0.21 mg/L。对不同浓度试样进行测定，其加标回收率为88.5%~112%。方法精密度和准确度

统计结果能满足方法特性指标要求。本方法具体的《方法验证报告》，见附一。

7 参考文献

- [1] 魏复盛, 徐晓白, 阎吉昌等编著.水和废水监测分析方法指南.上册, 北京:中国环境科学出版社.
- [2] GB 7494-87 水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法
- [3] GB13199-99 水质 阴离子洗涤剂的测定 电位滴定法
- [4] ISO 7875-1-1996 Water quality - Determination of surfactants - Part 1: Determination of anionic surfactants by measurement of the methylene blue index (MBAS)
- [5] EN 13273-2001 Determination of the content of non-ionic substances in anionic surface active agents by high performance liquid chromatography (HPLC)
- [6] EN 14480-2004 Surface active agents-Determination of anionic surface active agents-Potentiometric two-phase titration method
- [7] ISO 2870-1994 Surface active agents – Detergents – Determination of anionic–active matter hydrolyzable and non –hydrolyzable under acid conditions
- [8] ISO 2271-1989 Surface active agents – Detergents – Determination of anionic–active matter by manual or mechanical direct two–phase titration procedure
- [9] 杨胜科,费晓华.水中阴离子表面活性剂的光度法测定[J].分析科学学报,2004,20(4):444-445
- [10] 张晓丽,王彬,张晓光等.吸光光度法测定水中微量阴离子表面活性剂[J].理论检验-化学分册,2001,37(6):283-285
- [11] 覃建民,王小杰,杨雪峰等.亚甲蓝分光光度法测定生活饮用水中阴离子表面活性剂探究[J].中国卫生检验,2006,16(10):1185-1186
- [12] 王永生,李贵荣.健那绿光度法测定水中阴离子表面活性剂[J].中国卫生检验,2000,10(2):155-157
- [13] 肖锡林,王永生,李木兰等.健那绿共振光散射法测定水中阴离子表面活性剂[J].中国卫生检验,2004,14(3):290-291
- [14] 王玉杰,关胜,郝电等.碳棒涂膜电极流动注射法测定环境水样中的阴离子表面活性剂[J].分析化学,2002,30(12):1455-1458.
- [15] 刘必心,王万绪,陆用海.离子选择电极法分析非离子 / 阴离子表面活性剂体系[J].日用化学工业,2008,38(4):267-269
- [16] 齐文启,孙宗光.流动注射分析(FIA)及其在环境监测中的应用[J].现代科学仪器,1999,(1-2):24-35
- [17] 肖文,余萍.间隔流动分析和流动注射分析在环境监测中的应用[J].环境科学动态,2003,(1):40-42
- [18] 韩晓嫣,邵志刚.高效液相色谱法测定废水中阴离子表面活性剂[J].净水技术,2006,25

(3) :71-73

- [19] 袁东,付大友,张新申等. 流动注射分光光度法测定环境水样中的十二烷基硫酸钠[J]. 日用化学工业,2007,37(3):201-203
- [20] 魏良,张新申,代以春等.流动注射分光光度法测定水中的阴离子表面活性剂[J].皮革科学与工程,2008,18(3):54-57
- [21] 马琳,王涛.流动注射法测定水中阴离子表面活性剂及条件改进.现代仪器.2007(6):47-51
- [22] 郭少维,陈星,许丽等. 流动注射法测定水源水中阴离子表面活性剂[J].水资源与水工程学报,2010,21(3):77-79
- [23] 王丽平,田芹,江林等. 在线萃取流动注射法快速测定水体中阴离子表面活性剂[J].岩矿测试,2009,28(6):553-556
- [24] 苏占峰.流动注射分光光度法在线测定饮用水中阴离子合成洗涤剂方法的研究[J].中国卫生检验杂志,2007,17(7):1223-1224.
- [25] HJ/T 91—2002 地表水和污水监测技术规范
- [26] 《环境水质监测质量保证手册》编写组编, 环境水质监测质量保证手册.第二版, 北京: 化学工业出版社
- [27] HJ/T 168-2004 环境监测分析方法标准制订技术导则
- [28] 李国刚,池靖,夏新等编著.环境监测质量管理工作指南.北京:中国环境科学出版社
- [29] QuikChem® Method 10-306-00-1-B Determination of Anionic Surfactants By the Methylene Blue Spectrometric Method Using Flow Injection Analysis

附一：

方法验证报告

方法名称：水质 阴离子表面活性剂的测定 流动注射分析-
分光光度法

项目承担单位：江苏省环境监测中心

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

项目负责人及职称：陈素兰（研究员级高工） 胡冠九（研究员级高
工）

通讯地址：南京市凤凰西街 241 号 电话：025-86575206

报告编写人及职称：陈素兰（研究员级高工） 胡冠九（研究员级高
工）

报告日期：2010 年 10 月 22 日

1 原始测始数据

1.1 验证实验室基本情况

本次验证选择了五家有资质实验室，具体仪器情况见附表 1。

附表2 使用仪器情况登记表

编号	验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
1	北京市环境保护监测中心	流动注射仪	LACHAT Series 8000	P050070	正常
2	无锡市环境监测中心站	流动注射仪	LACHAT Series 8000	AGF003	正常
3	淮安市环境监测中心站	流动注射仪	LACHAT Series 8000	YQ4036	正常
4	扬州市环境监测中心站	流动注射仪	LACHAT Series 8000	83000-2304	正常
5	常熟市环境监测站	流动注射仪	LACHAT Series 8000	A83000-2324	正常

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

5 家有资质实验室方法检出限、测定下限原始数据见附表 2。

附表2 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据 单位: mg/L

实验编号	测定值							\bar{x}_i	S_i	检出限	测定下限
	1	2	3	4	5	6	7				
1	0.108	0.103	0.092	0.100	0.104	0.091	0.088	0.098	0.008	0.025	0.10
2	0.113	0.0995	0.103	0.0975	0.0966	0.089	0.0945	0.099	0.008	0.024	0.09
3	0.113	0.115	0.110	0.110	0.110	0.095	0.0875	0.105	0.010	0.032	0.13
4	0.112	0.123	0.099	0.098	0.102	0.107	0.109	0.107	0.009	0.027	0.11
5	0.0144	0.0156	0.0156	0.0152	0.0155	0.0144	0.0151	0.0151	0.0005	0.002	0.01

1.3 方法检密度测试数据

5 家有资质实验室方法检密度测试数据见附表 3、附表 4、附表 5。

附表3 验证实验室方法检密度测试数据 单位: mg/L

实验编号	测定值						\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
	1	2	3	4	5	6			

1	0.108	0.103	0.092	0.100	0.104	0.091	0.100	0.007	6.80
2	0.181	0.188	0.201	0.178	0.182	0.186	0.186	0.008	4.39
3	0.201	0.205	0.198	0.208	0.204	0.195	0.202	0.005	2.37
4	0.193	0.192	0.198	0.205	0.195	0.197	0.197	0.005	2.38
5	0.014	0.016	0.016	0.015	0.016	0.014	0.015	0.001	3.80

附表4 验证实验室方法检密度测试数据

单位: mg/L

实验编号	测定值						\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
	1	2	3	4	5	6			
1	0.490	0.496	0.498	0.491	0.496	0.487	0.493	0.004	0.87
2	0.955	0.926	1.040	0.909	0.893	0.953	0.946	0.052	5.50
3	1.01	1.02	1.00	1.00	1.00	0.982	1.00	0.013	1.32
4	0.980	0.970	1.020	1.000	1.010	0.990	0.995	0.019	1.88
5	0.0186	0.0196	0.0201	0.0178	0.0195	0.019	0.019	0.001	4.35

附表5 验证实验室方法检密度测试数据

单位: mg/L

实验编号	测定值						\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
	1	2	3	4	5	6			
1	0.906	0.890	0.900	0.899	0.891	0.894	0.897	0.006	0.68
2	1.68	1.72	1.74	1.82	1.54	1.87	1.73	0.115	6.67
3	1.80	1.79	1.79	1.81	1.81	1.79	1.80	0.010	0.55
4	1.81	1.80	1.80	1.82	1.81	1.79	1.81	0.010	0.58
5	0.0244	0.0238	0.0256	0.0259	0.0234	0.0248	0.025	0.001	3.99

1.4 方法准确度测试数据

5家有资质实验室对至少2个不同浓度水平的有证标准物质进行测定,测试数据见附表6。

5家有资质实验室对实际样品进行加标分析,各单位自选3个不同浓度的实际水样分析及加标回收试验,实际样品每份平行测定6次。测试数据分别见附表7、附表8。

附表6 有证标准物质测试数据

实验	测定值	\bar{x}_i	$RE_i\%$	有证标准物质
----	-----	-------------	----------	--------

编号	1	2	3	4	5	6			$\mu \pm$ 范围
3	0.456	0.458	0.455	0.435	0.424	0.425	0.442	0.45	0.440±0.040 (编号 204411)
2	0.586	0.582	0.613	0.604	0.617	0.644	0.608	-0.49	0.611±0.049 (编号 204413)
2	0.450	0.457	0.469	0.476	0.462	0.449	0.460	-2.54	0.472±0.042 (编号 204414)
3	0.456	0.458	0.455	0.435	0.424	0.425	0.442	-6.36	
1	0.769	0.774	0.768	0.766	0.763	0.785	0.771	-0.10	0.772 ± 0.064 (编号 204415)
2	0.791	0.785	0.739	0.723	0.754	0.756	0.758	-1.81	
3	0.785	0.762	0.772	0.801	0.791	0.769	0.780	1.04	
4	0.774	0.775	0.777	0.776	0.773	0.778	0.776	0.45	
5	0.752	0.759	0.756	0.754	0.725	0.749	0.749	-2.98	
1	0.301	0.297	0.292	0.297	0.304	0.305	0.299	-0.30	0.300 ± 0.020 (编号 204416)
4	0.296	0.296	0.298	0.300	0.302	0.300	0.299	-0.44	
5	0.282	0.283	0.275	0.287	0.283	0.279	0.283	-5.67	
1	0.537	0.541	0.555	0.539	0.549	0.544	0.544	0.00	0.544 ± 0.040 (编号 204417)
4	0.542	0.540	0.543	0.544	0.546	0.544	0.543	-0.15	
5	0.538	0.546	0.550	0.557	0.534	0.543	0.545	0.18	

附表7 地表水及加标回收测试数据 单位: mg/L

实验室号	样品1	测定值									
		1	2	3	4	5	6	\bar{x}_i	\bar{y}_i	μ	$P_i\%$
1	样品1	0.138	0.138	0.138	0.144	0.138	0.142	0.140	/	0.100	101
	加标样品	0.239	0.254	0.243	0.236	0.237	0.237	/	0.241		
2	样品2	0.106	0.119	0.105	0.105	0.101	0.105	0.107	/	0.100	96.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.203		
3	样品1	0.0115	0.0131	0.0107	0.0125	0.0121	0.0133	0.0122	/	0.100	97.2
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.109		
3	样品1	0.0095	0.0103	0.0099	0.0097	0.0090	0.0105	0.0098	/	0.100	98.5
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.108		
3	样品	0.0186	0.0172	0.0192	0.0164	0.0188	0.0177	0.0180	/	0.100	93.4
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.111		
3	样品	0.0086	0.0076	0.0066	0.0074	0.0079	0.0069	0.0075	/	0.100	101
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.109		

4	样品	0.031	0.031	0.029	0.030	0.030	0.029	0.030	/	0.100	97.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.127		
5	样品	0.0686	0.0658	0.0651	0.0686	0.0639	0.0684	0.0667	/	0.100	93.0
	加标样品	0.163	0.163	0.159	0.160	0.156	0.161	/	0.160		

附表8 废水及加标回收测试数据 单位: mg/L

实验 室号	样品1	测定值									
		1	2	3	4	5	6	\bar{x}_i	\bar{y}_i	μ	$P_i\%$
1	样品	0.241	0.228	0.231	0.239	0.217	0.213	0.228	/	0.200	102
	加标样品	0.430	0.431	0.440	0.428	0.421	0.440	/	0.432		
1	样品	0.462	0.466	0.454	0.458	0.455	0.465	0.460	/	0.250	100
	加标样品	0.709	0.716	0.714	0.706	0.718	0.701	/	0.711		
2	样品	0.070	0.079	0.091	0.086	0.089	0.095	0.085	/	0.100	103
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.188		
2	样品	0.247	0.233	0.251	0.241	0.247	0.239	0.243	/	0.200	112
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.467		
4	样品	0.152	0.153	0.149	0.15	0.151	0.151	0.151	/	0.200	97.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.345		
4	样品	0.201	0.203	0.198	0.200	0.201	0.200	0.201	/	0.500	96.3
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.682		
4	样品	0.300	0.300	0.302	0.301	0.299	0.298	0.300	/	0.500	95.8
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.779		
5	样品	0.351	0.352	0.340	0.351	0.340	0.328	0.344	/	0.400	110
	加标样品	0.793	0.794	0.77	0.788	0.783	0.786	/	0.786		
5	样品	0.400	0.391	0.389	0.384	0.379	0.377	0.387	/	0.400	88.5
	加标样品	0.748	0.743	0.739	0.739	0.738	0.738	/	0.741		

2 验证数据汇总

2.1 方法检出限和测定下限

5家验证单位进行了检出限的验证工作，按照验证方案，平行测定七次，计算出方法检出限及测定下限，数据汇总见附表9。5家单位验证所获得的方法检出限远低于相关的环境质量及排放限值，能够满足相关环保标准和环保工作的要求。

附表9 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1	0.025	0.10
2	0.024	0.09
3	0.032	0.13
4	0.027	0.11
5	0.002	0.01
MDL	0.04	0.16

2.2 方法精密度

五家实验室进行了方法精密度的验证工作。取三种不同浓度的样品，按照方法样品分析步骤进行分析。数据汇总见附表10。结果表明：实验室内及实验室间精密度能满足相关要求。

附表10 精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 1			浓度 2			浓度 3		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.100	0.007	6.85	0.493	0.004	0.80	0.897	0.006	0.70
2	0.186	0.008	4.39	0.946	0.052	5.50	1.73	0.115	6.67
3	0.202	0.004	2.20	1.00	0.012	1.2	1.80	0.009	0.55
4	0.197	0.005	2.38	0.995	0.019	1.88	1.81	0.010	0.58
5	0.0151	0.0006	3.77	0.0191	0.0008	4.35	0.0247	0.0010	3.97
\bar{x}	0.195			0.980			1.78		
S'	0.008			0.030			0.043		
RSD'	4.18			3.04			2.41		
重复性限 r	0.02			0.09			0.19		
再现性限 R	0.03			0.12			0.21		

注：因有两家验证单位验证精密度时选用的试验浓度与其他验证不同，故未参加计算。

2.3 方法准确度

5家验证单位共对不少于5种不同浓度的有证标准物质进行了分析。结果（见附表11）表明，5家实验室对浓度为（0.772±0.064）mg/L的有证标准物质进行测定，最终误差为（-0.68±1.67）%；3家实验室对浓度为（0.300±0.020）mg/L的有证标准物质进行测定，最终误差为（-2.14±6.12）%；对浓度为（0.544±0.040）mg/L的有证标准物质进行测定，最终误差为（0.01±0.34）%。

附表11 标准物质测试数据汇总表

实验室号	浓度（含量）1		浓度（含量）2		浓度（含量）3	
	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i
1	0.771	-0.10	0.299	-0.30	0.544	0.00
4	0.776	0.45	0.299	-0.44	0.543	-0.15
5	0.749	-2.98	0.283	-5.67	0.545	0.184
2	0.758	-1.81	/	/	/	/
3	0.780	1.04	/	/	/	/
\overline{RE}	-0.68		-2.14			
$S_{\overline{RE}}$	1.67		3.06		0.17	

5家实验室对实际样品进行加标回收测定，结果见附表12，所有样品加标回收率满足质量规范要求。

附表12 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	P_i	P_i	P_i
1	101	102	100
2	96.0	103	112
3	97.2	98.5	93.4
4	97.0	97.0	96.3
5	93.0	110	88.5
\bar{P}	96.8	102	98.0
$S_{\bar{P}}$	2.87	5.05	8.86

3 方法验证结论

5家实验室验证结果表明，方法检出限为0.04mg/L，测定下限0.16mg/L。方法具有较好

的重复性和再现性，实验室间重复性限为：0.02 mg/L~0.19 mg/L；再现性限为：0.03mg/L~0.21 mg/L。对不同浓度试样进行测定，其加标回收率为88.5%~112%。满足环境水质监测质量规范要求。