

ICS 13. 060  
Z 16

**SL**

# 中华人民共和国水利行业标准

SL/T 788. 4—2019

---

## 第 4 部分

### 水质 阴离子表面活性剂的测定

Water quality—Determination of anionic surfactants

2019-11-06 发布

2020-02-06 实施

---

中华人民共和国水利部 发布

## 目 次

1 范围	35
2 规范性引用文件	35
3 方法原理	35
4 试剂与材料	35
5 仪器设备	36
6 样品	36
6.1 样品采集	36
6.2 样品保存	36
7 分析步骤	36
7.1 样品干扰的消除	36
7.1.1 盐类的消除	36
7.1.2 硫化物的消除	37
7.1.3 钙镁的干扰	37
7.2 仪器条件	37
7.2.1 仪器调试	37
7.2.2 灵敏度和噪音检查	37
7.3 标准曲线绘制	37
7.4 样品分析	37
7.5 注意事项	37
8 实验数据处理	37
8.1 结果计算	37
8.2 结果表示	38
9 质量保证与控制	38
9.1 质量保证	38
9.2 质量控制	38
10 精密度和准确度	38
10.1 精密度	38
10.2 准确度	39
11 废液处理	39
附录 A 检出限、精密度和准确度数据表	40
参考文献	41

## 水质 阴离子表面活性剂的测定

警告：实验中所用部分试剂为有害物质，操作时应按规定使用防护设备，如通风厨、防护服、抗溶剂手套等，减少实验人员与这些化合物的接触。

### 1 范围

本部分规定了采用连续流动分析仪测定水中阴离子表面活性剂的方法。

本部分适用于地表水、地下水、饮用水、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 50mm 时，水中阴离子表面活性剂的方法检出限为 0.010mg/L，测定范围为 0.040~1.00mg/L。对于浓度高于方法测定上限的样品，可经适当稀释后进行测定。

注 1：阴离子表面活性剂别名阴离子洗涤剂、阴离子合成洗涤剂、专有组分表面活性剂、异辛基硫酸盐等，是一种混合物，主要成分是烷基苯磺酸钠，还有一些增净剂、漂白剂、荧光增白剂、抗腐蚀剂、泡沫调节剂、酶等辅助成分。烷基苯磺酸钠不是单一的化合物，可能包括具有不同链长和异构体的几种或全部有关的 26 种化合物。使用最广泛的阴离子表面活性剂是直链烷基苯磺酸钠。

注 2：本方法采用十二烷基苯磺酸钠（LAS）作为标准物质。

### 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/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

SL 219 水环境监测规范

SL/Z 390 水环境监测实验室安全技术导则

### 3 方法原理

在水溶液中，阴离子表面活性剂和亚甲蓝反应生成蓝色的盐类，统称为亚甲蓝活性物质（MBAS），该化合物被萃取到氯仿中并由相分离器分离，之后氯仿相经过干扰物质去除后在第二个相分离器中被再次分离。其色度与浓度成正比，在 650/660nm 处测量其信号值。

### 4 试剂与材料

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。

4.1 实验室用水为二级以上纯水，有另行规定的除外。

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

4.3 氯仿（ $\text{CHCl}_3$ ）：使用前用超声波除气 30min。

4.4 亚甲蓝（ $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。

4.5 氢氧化钠（ $\text{NaOH}$ ）：优级纯。

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

4.7 无水乙醇（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ）。

4.8 十二烷基苯磺酸钠（LAS）。

4.9 硼酸盐溶液：溶解 15.83g 四硼酸钠（4.6）和 3.3g 氢氧化钠（4.5）溶于 800mL 纯水（4.1）中，定容至 1000mL，溶液稳定使用 1 周。

4.10 亚甲蓝溶液（0.20%）：溶解 0.20g 亚甲蓝（4.4）在 100mL 纯水（4.1）中，定容并混匀。超

声溶解 10min, 放置 24h 后使用。必要时用氯仿 (4.3) 进行洗涤, 弃去用过的氯仿并用新的氯仿反复洗涤, 直至氯仿层中没有蓝色或红色为止, 然后用玻璃纤维滤纸 ( $0.45\mu\text{m}$ ) 过滤洗涤过的试剂。

**4.11 碱性亚甲蓝:** 将 100mL 硼酸盐溶液 (4.9) 与 100mL 无水乙醇混匀, 再加入 35mL 亚甲蓝溶液 (4.10), 纯水 (4.1) 定容至 1000mL, 震荡 1h。溶液稳定使用 1 周。

**4.12 酸性亚甲蓝:** 将无水乙醇 (4.7) 100mL 溶于 800mL 纯水 (4.1), 缓慢加入浓硫酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4.2) 1mL 混匀, 再加入亚甲蓝溶液 (4.10) 12.5mL, 纯水 (4.1) 定容至 1000mL, 震荡 1h。溶液稳定使用 1 周。

**4.13 十二烷基苯磺酸钠 (LAS) 标准储备溶液:** 称取 0.100g LAS (4.8) 溶于约 50mL 纯水 (4.1) 中, 转移至 100mL 容量瓶中, 纯水 (4.1) 定容并混匀。每毫升含 1.00mg LAS。保存于  $4^\circ\text{C}$  冰箱中, 每周新制或购买市售的有证标准物质。

**4.14 十二烷基苯磺酸钠 (LAS) 标准使用液:** 准确吸取 10.00mL 十二烷基苯磺酸钠 (LAS) 标准储备溶液 (4.13), 用纯水 (4.1) 定容至 1000mL, 此溶液浓度 10.0mg/L。每天新制。

**4.15 甲醛 V/V (HCHO):** 40%, 分析纯。

## 5 仪器设备

**5.1** 一般实验室常用仪器和设备, 分析时应使用符合国家 A 级标准玻璃量器。有另行规定的除外。

**5.2** 连续流动分析仪: 自动进样器, 由多道蠕动泵、歧管、泵管、混合反应圈等组成的化学分析单元 (即化学反应模块), 检测单元, 数据处理单元。检测单元应配备 10~50mm 比色池, 阴离子表面活性剂配备 660nm 滤光片。

**5.3** pH 计: 精度为 0.01。

**5.4** 天平: 精度为 0.0001g。

**5.5** 超声波清洗仪: 超声频率 40kHz, 超声功率 500W。

## 6 样品

### 6.1 样品采集

**6.1.1** 备用器皿: 采样前, 用纯水 (4.1) 清洗所有接触样品的器皿。

**6.1.2** 管道水采样: 打开管道放水阀缓慢放水至水温及流速稳定, 进行采样。

**6.1.3** 开放水体采样: 用干净的采样器从有代表性的区域中采样, 沿瓶壁小心地将样品转移到采样瓶中。

**6.1.4** 每批样品应有一个现场空白。

**6.1.5** 水样采集其他注意事项应符合 SL 219 的规定。

### 6.2 样品保存

**6.2.1** 样品采集后迅速放在  $4^\circ\text{C}$  低温保存。

**6.2.2** 测定阴离子表面活性剂的样品采集后应在 24h 内进行测定。当保存时间超过 24h, 则应加入水样体积 1% 的 40% 甲醛溶液 (4.15), 此方法可保存 4~8 天。

## 7 分析步骤

### 7.1 样品干扰的消除

#### 7.1.1 盐类的消除

有机硫酸盐、磺酸盐可采用气提萃取法去除干扰; 季铵盐类等阳离子化合物可采用阳离子交换树脂去除干扰。

注：有机硫酸盐、磺酸盐对本法产生正干扰；季铵盐类等阳离子化合物和蛋白质能与表面活性物质作用，生成稳定的络合物而不与亚甲蓝反应，造成负干扰。

### 7.1.2 硫化物的消除

将该样品调至碱性，滴加过氧化氢，去除干扰。

注：污水中的硫化物能与亚甲蓝反应，生成无色的还原物而消耗亚甲蓝试剂，造成正干扰。

### 7.1.3 钙镁的干扰

若钙镁离子浓度对检测有影响时，用焦磷酸钠掩蔽钙镁离子或用内标法进行测定。

注：钙镁离子对于本方法产生负干扰。

## 7.2 仪器条件

### 7.2.1 仪器调试

按仪器说明书安装分析系统、设定工作参数、调试仪器。开机后，先用无水乙醇（4.7）或纯水（4.1）代替试剂，检查分析流路的密闭性和液体流动的顺畅性，如检查试剂吸取是否正常、气泡间隔是否均匀等。仪器运行正常后，先将泵管放入氯仿（4.3）中，带管路充满后，将泵管依次放入碱性亚甲蓝（4.11）、酸性亚甲蓝（4.12）中，待基线稳定后即可进行测试。

### 7.2.2 灵敏度和噪音检查

与基线信号值相比，标准系列最低浓度点信号值（相对峰高）应不低于3%，且信号值（相对峰高）与噪音（相对峰高）比值应不低于10:1。

## 7.3 标准曲线绘制

吸取适量十二烷基苯磺酸钠（LAS）标准使用液（4.14），制备10个浓度点分别为0.000mg/L、0.040mg/L、0.060mg/L、0.080mg/L、0.100mg/L、0.200mg/L、0.400mg/L、0.600mg/L、0.800mg/L和1.00mg/L的标准曲线。

## 7.4 样品分析

调整仪器使其进入可测试状态，将样品编号或名称输入样品列表，并设置曲线重校点和清洗点，每10个样品应重校一次。然后将无色、澄清、无干扰的样品或经消除干扰后的待测样品放入样品列表中所对应的自动进样器位置上，按照与绘制标准曲线相同的条件，进行样品的测定。若样品含量超出标准曲线线性范围，则应稀释后进样。

## 7.5 注意事项

7.5.1 不同型号连续流动分析仪可参考本标准选择合适的仪器条件。

7.5.2 开机前检查泵管连接是否正确。

7.5.3 定期检查蠕动泵管是否老化，如老化应更换新泵管。

## 8 实验数据处理

### 8.1 结果计算

样品中阴离子表面活性剂的浓度按照公式（1）进行计算：

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



式中：

$\rho$ ——样品中阴离子表面活性剂的浓度，mg/L；

$y$ ——测定信号值（峰高）；

$a$ ——标准曲线方程的截距；

$b$ ——标准曲线方程的斜率；

$f$ ——稀释倍数。

## 8.2 结果表示

当测定结果大于等于 1.00mg/L 时，结果保留 3 位有效数字；当测定结果小于 1.00mg/L 时，结果保留小数点后 3 位。

## 9 质量保证与控制

### 9.1 质量保证

采用现场空白及实验室试剂空白控制实验过程中的污染，消除试剂、玻璃器皿和仪器中残留的污染物干扰待测物的测定。

### 9.2 质量控制

9.2.1 实验室质量控制应在实验室例行检测中进行现场空白、实验室试剂空白分析，空白分析应采用平行双样测定。

9.2.2 空白检验要求如下：

- a) 现场空白：每批样品应有一个现场空白，以确定样品在采样、运输、保存及分析的过程中是否受到污染。即按样品采集的步骤、采用相同的装置和试剂进行现场采集，随样品一起运回实验室，运送、保存及分析方法与样品一致。现场空白分析值应低于方法检出限。如果测定结果表明有不可忽略的污染，应查明污染源并进行消除，重新采样。
- b) 实验室试剂空白：在样品分析前，应进行空白试验，测定不少于两个实验室空白，用于检查待测物或其他干扰物质是否在实验室环境、试剂和器皿中存在，空白试验测定值应低于方法检出限。如果测定结果表明有不可忽略的污染，应查明污染源并进行消除，重新进行空白试验，直至合格之后才能测定样品。

9.2.3 标准曲线有效性检查要求如下：

- a) 每批样品分析均应绘制标准曲线，标准曲线的相关系数  $r \geq 0.999$ 。
- b) 每隔 10 个样品应用标准曲线的中间浓度点溶液进行校准核查并重新校准，其信号值（相对峰高）与标准曲线中该浓度点的信号值（相对峰高）相比，相对偏差应  $\leq 5\%$ ，否则应重新绘制标准曲线。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

10.1.1 6 家实验室对阴离子表面活性剂质量浓度为 0.100mg/L 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差为 1.61%~6.09%；实验室间相对标准偏差为 6.29%；重复性限为 0.011mg/L；再现性限为 0.015mg/L。

10.1.2 6 家实验室对阴离子表面活性剂质量浓度为 0.500mg/L 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差为 0.55%~2.43%；实验室间相对标准偏差为 1.10%；重复性限为 0.020mg/L；再现性限为 0.027mg/L。

## 10.2 准确度

10.2.1 6家实验室对阴离子表面活性剂质量浓度为0.100mg/L的有证标准样品进行测定,相对误差为-7.29%~6.57%;相对误差最终值为 $(1.38 \pm 9.91)\%$ 。

10.2.2 6家实验室对阴离子表面活性剂质量浓度为0.500mg/L的有证标准样品进行测定,相对误差为-0.85%~2.51%;相对误差最终值为 $(0.88 \pm 2.19)\%$ 。

10.2.3 6家实验室分别对地表水、地下水、饮用水和生活污水进行了加标回收率的测定。地表水样品加标回收率测试,加标回收率为91.6%~98.2%,加标回收率最终值为 $(95.4 \pm 5.6)\%$ ;地下水样品加标回收率测试,加标回收率为90.4%~110%,加标回收率最终值为 $(98.4 \pm 15.1)\%$ ;饮用水样品加标回收率测试,加标回收率为95.7%~102%,加标回收率最终值为 $(98.8 \pm 4.4)\%$ ;生活污水样品加标回收率测试,加标回收率为88.2%~105%,加标回收率最终值为 $(96.6 \pm 14.6)\%$ 。

## 11 废液处理

实验中产生的废液应集中收集、标识和保管,并委托有资质的单位处理。



附录 A  
检出限、精密度和准确度数据表

表 A.1 方法 检 出 限

实验室号	阴离子表面活性剂/(mg/L)	
	检出限	测定下限
1	0.002	0.008
2	0.007	0.028
3	0.006	0.023
4	0.008	0.032
5	0.002	0.008
6	0.007	0.028

表 A.2 方法 精 密 度

实验室号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2		
	$\bar{x}_i$ /(mg/L)	$S_i$ /(mg/L)	$RSD_i/\%$	$\bar{x}_i$ /(mg/L)	$S_i$ /(mg/L)	$RSD_i/\%$
1	0.112	0.002	1.93	0.507	0.004	0.76
2	0.107	0.002	1.61	0.503	0.003	0.55
3	0.106	0.005	4.85	0.496	0.012	2.43
4	0.093	0.006	6.09	0.504	0.006	1.10
5	0.101	0.002	1.98	0.513	0.004	0.77
6	0.101	0.003	2.84	0.504	0.006	1.22
实验室间	0.103	0.007	6.29	0.505	0.006	1.1
重复性限 $r$ /(mg/L)	0.011			0.020		
再现性限 $R$ /(mg/L)	0.015			0.027		

表 A.3 方法准确度 (有证标准物质)

实验室号	样品 1		样品 2	
	平均值/(mg/L)	相对误差/%	平均值/(mg/L)	相对误差/%
1	0.112	1.43	0.507	1.34
2	0.107	6.57	0.503	0.54
3	0.106	5.87	0.496	-0.85
4	0.093	-7.29	0.504	0.83
5	0.101	1.00	0.513	2.51
6	0.101	0.71	0.504	0.89
$\overline{RE}/\%$	1.38		0.88	
$S_{\overline{RE}}/\%$	4.96		1.09	

表 A.4 方法准确度 (加标回收测试)

实验室号	实际样品/%			
	地表水	地下水	饮用水	污废水
1	98.17	109.67	98.33	88.17
2	91.61	90.77	95.70	90.10
3	95.43	95.53	97.09	105.36
4	92.50	101.59	101.57	98.89
5	96.67	90.37	100.67	92.96
6	98.00	102.50	99.45	104.22
$\overline{P}$	95.40	98.41	98.80	96.62
$S_{\overline{P}}$	2.79	7.55	2.21	7.30



## 参 考 文 献

- [1] GB 3838—2002 地表水环境质量标准
- [2] SL/Z 390—2007 水环境监测实验室安全技术导则
- [3] GB/T 5750—2006 生活饮用水标准检验方法
- [4] ISO 16265—2009 Water quality-Determination of the methylene blue active substances (MBAS) index-Method using continuous flow analysis (CFA).
- [5] GB 7494—1987 水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法
- [6] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 (第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.