

· 监测与分析 ·

亚甲蓝分光光度法测定阴离子表面活性剂的方法改进

陈素琴¹, 雷 迅²

(1.宁波市北仑区环境保护监测站, 浙江 宁波 315800; 2.宁波远大检测技术有限公司, 浙江 宁波 315800)

摘 要: 对亚甲蓝分光光度法测定阴离子表面活性剂的方法进行了探讨, 从实验步骤、试剂用量等方面作了改进, 方法的检出限从0.05 mg/L降到0.02 mg/L, 同时减少了三氯甲烷用量。并通过校准曲线试验、标准样品测定和实际样品加标回收测定, 结果表明: 15 mL三氯甲烷和15 mL亚甲蓝的用量完全能满足水质中阴离子表面活性剂的监测要求。

关键词: 亚甲蓝分光光度法; 阴离子表面活性剂; 改进

中图分类号: X832

文献标志码: A

Improvement of Anionic Surfactant Determination by Methylene Blue Spectrophotometry

Chen Suqin¹, Lei Xun²

(1.Environmental Protection Monitoring Station of Beilun District, Ningbo City, Ningbo 315800, China;

2.Ningbo Yuanda Testing Technology Co. Ltd., Ningbo 315800, China)

Abstract: In this paper, anionic surfactant determination by methylene blue spectrophotometry was discussed. Experimental steps and reagent dosage were optimized. By use of this method, the detection limit was efficiently reduced from 0.05mg/L to 0.02 mg/L and the dose of chloroform decreased at the same time. Calibration curve was tested, precision of reference samples and recovery of practical samples were also determined. The results showed that 15 mL of chloroform and 15.0 mL of methylene blue could fully meet the requirement for monitoring of anionic surfactant in waters.

Keywords: Methylene Blue Spectrophotometry; Anionic Surfactant; Improvement

CLC number: X832

目前测定水中阴离子表面活性剂的方法主要有液相色谱法和亚甲蓝分光光度法, 前者需要特殊仪器, 分析成本较高, 不易推广, 故亚甲蓝分光光度法(GB/T 7494—1987)是一种常用的方法。但是亚甲蓝分光光度法操作过程比较复杂, 而且试剂用量大, 方法最低检出限不易满足地表水、饮用水中低含量阴离子表面活性剂的分析。本文对亚甲蓝分光光度法中的萃取方法、萃取剂三氯甲烷和显色剂的用量等进行了多次试验, 从而确定了最佳试验步骤, 与原方法相比, 简化了操作步骤, 降低了最低检出浓度, 同时也减少试剂用量, 节约分析成本, 减少了对环境的二次污染。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

1.1.1 仪器 722S分光光度计。

1.1.2 试剂 三氯甲烷(分析纯); 十二烷基苯磺酸钠标准储备液500 mg/L(国家环保总局标样研究所); 亚甲蓝溶液: 称取50 g二水磷酸二氢钠溶于300 mL水中, 加6.8 mL浓硫酸, 与溶有30 mg亚甲蓝指示剂的50 mL溶液合并, 并定容至1 000 mL, 摇匀; 洗涤液: 称取50 g二水磷酸二氢钠溶于300 mL水中, 加6.8 mL浓硫酸, 定容至1000 mL; 4%氢氧化钠; 3%硫酸; 2%酚酞指示剂溶液; 脱酯棉(经三氯甲烷提取处理)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品分析 移取100 mL水样与250 mL分液漏斗中, 以酚酞为指示剂, 用4%的氢氧化钠和3%硫酸溶液调节水样至pH值中性, 加入15 mL亚甲蓝溶液, 摇匀。准确加入15 mL三氯甲烷, 激烈振摇30 s(注意放气), 再慢慢旋转分液漏斗, 使滞留在内壁上的三氯甲烷液珠降落, 静置

收稿日期: 2013-12-30

作者简介: 陈素琴(1969-), 女, 高级工程师。研究方向: 环境监测与分析。

分层后,将氯仿层放入预先盛有50 mL洗涤液的第二只分液漏斗中,来回振摇30 s,静置分层。将三氯甲烷层经脱脂棉吸水后(别掉前面几滴)放入10 mm比色皿中,以三氯甲烷为参比,测定652 nm波长下的吸光值。

1.2.2 绘制校准曲线 取一组洁净的分液漏斗,分别加入0、0.50、1.00、3.00、5.00、6.00、7.00。十二烷基苯磺酸钠标准溶液(10.0 mg/L),用蒸馏水稀释至100 mL,摇匀。再按样品分析步骤操作,测得的吸光值(扣除空白吸光值后)与相应加入的十二烷基苯磺酸钠加入量,绘制成校准曲线。

2 结果与讨论

2.1 萃取剂三氯甲烷用量选择

在亚甲蓝分光光度法中,用10 mm比色皿比色时,所需的溶液不到10 mL,所以本文选择三氯甲烷15 mL,不但节省了试剂用量,减少污染,还降低了方法检出限至0.02 mg/L(检出限是对阴离子表面活性剂含量为0.10 mg/L的低浓度标准样品测定7次的3倍标准偏差求得,见表1),提高了地表水、饮用水等低浓度样品监测的准确性。

表1 试剂空白和检出限的测定 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

测定次数	空白吸光值	样品浓度
1	0.016	0.096
2	0.015	0.102
3	0.017	0.089
4	0.016	0.087
5	0.014	0.105
6	0.015	0.101
7	0.018	0.098
检出限	—	0.020

2.2 显色剂亚甲蓝溶液用量的选择

在含70 μg 十二烷基苯磺酸钠的溶液中,分别加入不同量的亚甲蓝溶液,操作步骤参照

1.2.1 测得相应的吸光值见表2,绘制亚甲蓝试剂用量与吸光值变化趋势见图1。

表2 亚甲蓝试剂用量对吸光值的影响

十二烷基苯磺酸钠含量/ μg	亚甲蓝试剂用量/mL	吸光值/A
70.0	5.0	0.843
70.0	8.0	0.861
70.0	10.0	0.866
70.0	12.5	0.863
70.0	15.0	0.864
70.0	20.0	0.867

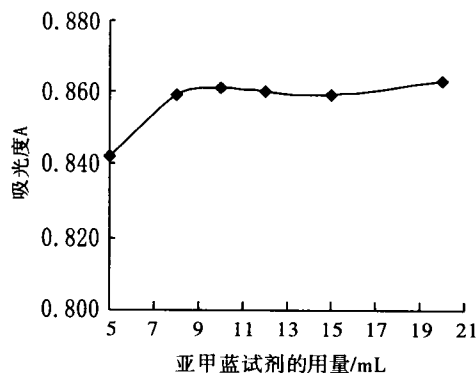


图1 亚甲蓝试剂用量与吸光度的变化曲线

由表2、图1可知,吸光度值随着亚甲蓝用量的增加而变大,当亚甲蓝试剂用量8 mL时,吸光度值基本趋于稳定。为了保证显色反应尽可能地进行完全,一般需要加入过量显色剂。但不是显色剂愈多愈好。对于有些显色反应,显色剂加入太多,反而会引起副反应,对测定不利。在实际工作中通常根据样品中的干扰物质影响和试验结果来确定显色剂的用量。综合考虑,本文选择15 mL。

2.3 萃取次数对线性相关系数 r 值的影响

参照1.2的操作配置标准系列,改变萃取方法,即:一次加15 mL三氯甲烷萃取和30 mL三氯甲烷分三次萃取洗涤绘制校准曲线,5次试验得到不同的相关线性系数 r 值见表3。

表3 一次萃取与三次萃取相关线性系数(r 值)比较

萃取	实验次数				
	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次
三次	0.9991	0.9937	0.9985	0.9993	0.9972
一次	0.9992	0.9998	0.9995	0.9996	0.9999

由表3可知，一次性用15 mL三氯甲烷萃取得到的相关线性系数 r 值要比30 mL三氯甲烷分三次萃取稳定且线性相关性好，均超过0.999甚至达到0.999 9，三次萃取法的 r 值在0.993 7~0.999 3之间。

2.4 精密度试验

对浓度为0.5 mg/L的标准样品，用一次萃取与三次萃取两种萃取方法连续进行6次试验，结果见表4。

表4 两种不同萃取方法对同一浓度样品分析结果的统计

测定次数	萃取测量值/mg · L ⁻¹	
	1次	3次
1	0.476	0.518
2	0.507	0.465
3	0.522	0.481
4	0.489	0.457
5	0.510	0.503
6	0.515	0.490
相对标准偏差/%	1.730	2.300

由表4可知，一次萃取直接比色法的相对标准偏差为1.73 %，三次萃取洗涤法的相对标准偏差为2.30%，均小于5.00%，说明两种方法都能满足水质中阴离子表面活性剂环境监测质量控制要求，但一次萃取直接比色法比3次萃取结果的精密度要好。

2.5 一次萃取法实样加标回收率测定

利用一次萃取直接比色法对实际样品中阴离子表面活性剂加标回收率进行了6次分析试验，结果见表5。

表5 一次萃取法测定水质中阴离子表面活性剂加标回收率

测定次数	回收率/%
1	103.0
2	98.6
3	107.0
4	92.7
5	105.0
6	96.4

由表5可知，利用一次萃取直接比色法加标回收率比较高，在92%~107%之间，因此本方法测定水样中的阴离子表面活性剂准确度较高。

3 结论

本文对亚甲蓝分光光度测定阴离子表面活性剂的操作步骤、显色剂用量、三氯甲烷萃取剂用量等进行了改进，通过对校准曲线的线性检验、标准样品的精密度测试和实际样品加标回收率的测定，不但分析结果符合环境监测的质量要求，提高了方法灵敏度，简化了操作步骤，同时还减少了萃取液和显色液的用量，降低了分析成本，减少了环境污染。

参 考 文 献

[1]游宗保,吴金建.阴离子表面活性剂测定方法的探讨[J].福建分析测试研究简报, 2003,12(2):1758-1759.
[2]王丽耀.阴离子表面活性剂监测方法的几点经验[J].黑龙江环境通报,2010,34(2):60-61.
[3]魏复盛,齐文启,毕 彤,等.水和废水监测分析方法(第四版增补版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002, 694.
[4]中国国家标准化管理委员会. GB 7494-1987水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法[S]. 北京:中国标准出版社, 1987.
[5]环境保护部. HJ168-2010环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2010.