|  |  |
| --- | --- |
| ICS  | 13.060.99 |
| CCS  | Z10 |

|  |
| --- |
|  46 |

海南省地方标准

DB 46/T XXXX—XXXX

海水 阴离子表面活性剂的测定 流动注射-亚甲基蓝分光光度法

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

（本草案完成时间：）

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

海南省市场监督管理局  发布

目次

[1 范围 1](#_Toc185325238)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc185325239)

[3 术语和定义 1](#_Toc185325240)

[4 方法原理 1](#_Toc185325241)

[5 干扰和消除 2](#_Toc185325242)

[6 试剂与材料 2](#_Toc185325243)

[7 仪器和设备 3](#_Toc185325244)

[8 样品采集及保存 3](#_Toc185325245)

[9 分析步骤 4](#_Toc185325246)

[10 结果计算与表示 4](#_Toc185325247)

[11 精密度和正确度 5](#_Toc185325248)

[12 质量保证和质量控制 5](#_Toc185325249)

[13 废物处理 6](#_Toc185325250)

[14 注意事项 6](#_Toc185325251)

1. 前言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由海南省生态环境厅提出并归口。

本文件起草单位：海南省生态环境监测中心

本文件主要起草人：熊曾恒、何书海、陆美环、王晟、周女琬、符娇瑰、王霞、黄丹。

本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准于2024年XX月XX日首次发布，自2024年XX月XX日实施。

海水 阴离子表面活性剂的测定 流动注射-亚甲基蓝分光光度法

* 1. 范围

本文件规定了测定海水中阴离子表面活性剂的流动注射-亚甲基蓝分光光度法。

本文件适用于海水中阴离子表面活性剂的测定。

对有较深颜色的水样本法受干扰。当检测光程为10 mm时，本方法的检出限为0.007 mg/L（以十二烷基苯磺酸钠，LAS计），测定下限为0.028 mg/L，测定范围为0.020 mg/L～0.500 mg/L（以LAS计）。

* 1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 7494 水质阴离子表面活性剂的测定亚甲蓝分光光度法

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分 样品采集、贮存与运输

GB 17378.4 海洋监测规范 第4部分 海水分析

HJ 442 近岸海域环境监测规范

HJ 826 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

* 1. 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

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）。

* 1. 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。参与工作流程见图1。



1.蠕动泵；2. 注入阀；3. 反应环；4. 相分离装置；5. 检测池10 mm，650 nm；R1. 碱性亚甲基蓝溶液（6.16）；R2. 酸性亚甲基蓝溶液（6.17）；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-亚甲蓝分光光度法测定阴离子洗涤剂的参考工作流程图**

* 1. 干扰和消除

样品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釆用阳离子交换树脂去除。

* 1. 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试剂，实验用水为符合GB/T 6682的一级水。

6.1 硫酸：ρ（H2SO4）= 1.84 g/mL，优级纯。

6.2 盐酸：ρ（HCl）= 1.19 g/mL。

6.3 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。

6.4 氯化钠（NaCl）：分析纯。

6.5 十水四硼酸钠（Na2B4O7·10H2O）。

6.6 三氯甲烷（CHCl3）：以戊烯（amylene）或乙醇（alcohol‌）稳定。

注1：三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。建议使用前用超声波仪超声脱气20 min。三氯甲烷的纯度影响反应的稳定性和灵敏度，若基线长时间无法稳定，可对三氯甲烷进行过滤。

6.7 无水乙醇（C2H5OH）。

6.8 模拟海水：ρ（NaCl）= 30 g/L。

将30.0 g氯化钠（6.4）溶解于600 ml的水中，溶解后移至1000 ml容量瓶中，用水定容至标线，混匀。

6.9 十二烷基苯磺酸钠（C18H29NaO3S，LAS）。

6.10 亚甲基蓝（C16H18N3ClS），指示剂级。

6.11 磷酸二氢钠（NaH2PO4·2H2O）。

6.12 异丙醇（C3H8O）：分析纯。

6.13 碱性硼酸钠储备液。

称取1.6 g十水四硼酸钠（6.5）和0.34 g氢氧化钠（6.3）溶于适量水中，溶解后移至100 ml容量瓶中，加水至标线，混匀。

6.14 亚甲基蓝储备液。

称取0.2 g亚甲基蓝（6.10），溶于50 ml无水乙醇（6.7）中，充分溶后用水定容至100 mL，超声振荡10 min确保充分溶解，用0.22 μm膜过滤，滤液储存于棕色玻璃瓶中，有效期3个月。

6.15 载液

在专用试剂玻璃瓶中加入 700 ml三氯甲烷（6.6）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。

在试剂瓶中加入200 ml超纯水，加入100 ml碱性硼酸钠储备液（6.13），然后加入36 ml亚甲基蓝储备液（6.14），混匀后混匀后加入100 ml无水乙醇（6.7），并定容至1000 ml，棕色瓶储存1个月，使用前超声真空脱气10分钟。

6.17 酸性亚甲基蓝溶液。

在试剂瓶中加入400 ml超纯水，然后加入56 g磷酸二氢钠（6.11），充分溶解后加入50 ml无水乙醇（6.7），混匀后加入6.8 ml浓硫酸（6.1），混匀后加入7.6 ml亚甲基蓝储备液（6.14），最后定容至1000 ml，棕色瓶储存1个月，使用前超声真空脱气10分钟。

6.18 十二烷基苯磺酸钠标准贮备液：ρ= 100.0 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（6.9），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。

6.19 十二烷基苯磺酸钠标准使用液：ρ= 10.00 mg/L（以LAS计）。

量取十二烷基苯磺酸钠标准贮备液（6.18）10.00 ml至100 ml容量瓶中，加水至标线，缓慢混匀。当天配制。

6.20 载流槽清洗液：20%异丙醇（6.12）水溶液。

* 1. 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 过滤装置：布氏漏斗、吸滤瓶、安全瓶、抽气泵

7.4 超声波仪：频率范围在20～50 kHz。

7.5 一般实验室常用仪器和设备。

* 1. 样品采集及保存

按照GB 17378.3－2007和HJ 442.3的相关规定采集样品。若样品采集后不加硫酸调节pH，则样品需在24小时内分析。若加硫酸至pH＜2，于4℃条件下避光冷藏，可在48小时内分析。

注2：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。若水样浑浊，上机前应离心分离。

* 1. 分析步骤

9.1 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（6.18），用模拟海水（6.8）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、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 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模拟海水（6.8）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）。

* 1. 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

$ρ=\frac{y-a}{b}×f$ （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3位，测定结果大于等于1 mg/L时，保留3位有效数字。

* 1. 精密度和正确度

11.1 精密度

六家实验室分别对阴离子表面活性剂含量为0.050 mg/L、0.100 mg/L和0.300 mg/L的模拟海水加标样品进行6次重复测定。实验室内相对标准偏差范围分别为：1.1% ~ 4.3%、1.2% ~ 6.6%和1.3% ~ 3.5%实验室间相对标准偏差分别为：6.8%、2.6%、1.7%，重复性分别为:0.004、0.01、0.02，再现性分别为：0.010、0.01、0.02。

六家实验室分别对阴离子表面活性剂含量为0.050 mg/L、0.100 mg/L和0.300 mg/L的的低浓度海水（近岸海域海水）加标样品进行6次重复测定。实验室内相对标准偏差范围分别为：1.6% ~ 7.0%、1.6% ~ 3.7%和1.0% ~ 3.8%实验室间相对标准偏差分别为：7.8%、3.1%、5.0%，重复性分别为：0.01、0.01、0.02，再现性分别为：:0.01、0.01、0.05。

六家实验室分别对阴离子表面活性剂含量为0.050 mg/L、0.100 mg/L和0.300 mg/L的高浓度海水（感潮河段）加标样品进行6次重复测定。实验室内相对标准偏差范围分别为：0.9% ~ 4.2%、0.8% ~ 3.9%和0.5% ~ 4.1%，实验室间相对标准偏差分别为：5.4%、5.9%、4.9%，重复性分别为：0.01、0.01、0.02，再现性分别为：0.01、0.02、0.04。

11.2正确度

六家实验室分别对加标含量为0.050 mg/L、0.100 mg/L和0.300 mg/L的人工海水加标样品进行了6次重复测定。加标回收率范围分别为：90% ~ 108%、96% ~ 103%、98% ~ 103%，加标回收率最终值分别为：(95.3 ± 13.6)%、(99.2 ± 5.2)%、(100 ± 3.4)%。

六家实验室分别对加标含量为0.050 mg/L、0.100 mg/L和0.300 mg/L的低浓度海水加标样品进行了6次重复测定。加标回收率范围分别为：82% ~ 102%、93% ~ 102%、92% ~ 106%，加标回收率最终值分别为：(92.0 ± 15.6)%、(96.3 ± +6.2)%、(97.9 ± 10.0)%。

六家实验室分别对加标含量为0.050 mg/L、0.100 mg/L和0.300 mg/L的高浓度海水加标样品进行了6次重复测定。加标回收率范围分别为：92% ~ 104%、86% ~ 103%、89% ~ 102%，加标回收率最终值分别为：(98.3 ± 10.8)%、(97.0 ± 11.8)%、(96.9 ± 9.8)%。

* 1. 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每批样品（不超过20个样品）应至少分析2个实验室空白，测定结果中目标物浓度不应超过方法检出限。

12.2 校准曲线

每批样品分析均须绘制校准曲线，校准曲线的相关系数应≥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＜±10%，否则应重新绘制校准曲线。

12.3 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。当测定结果大于1 mg/L时，两次平行测定结果的相对偏差应≤±10%；小于1 mg/L时，两次平行测定结果的相对偏差应≤±15%；测定结果小于0.1 mg/L时，两次平行测定结果的相对偏差应≤±20%。

12.4正确度控制

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。当测定结果大于1 mg/L时，加标回收率应在90%～110%之间；小于1 mg/L时，加标回收率应在80%～110%之间；测定结果小于0.1 mg/L时，加标回收率应在60%～110%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%。

* 1. 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。

* 1. 注意事项

14.1本方法使用的玻璃器皿应使用盐酸（6.2）和去离子水清洗，不宜用合成洗涤剂清洗。

14.2实验中所用的超纯水、三氯甲烷、亚甲基蓝溶液等一定要脱气后再使用。

14.3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。

14.4应注意管路系统的保养，经常清洗管路，用适量无水乙醇（6.7）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。

14.5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。