

马建茹,沈丽丹,杨美丹,等.全自动阴离子表面活性剂测定仪与手工测定比较[J].净水技术,2022,41(2):157-161.

MA J R, SHEN L D, YANG M D, et al. Comparison of determination between automatic anionic surfactant instrument and manual operation[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(2):157-161.



扫我试试?

## 全自动阴离子表面活性剂测定仪与手工测定比较

马建茹<sup>1</sup>,沈丽丹<sup>2</sup>,杨美丹<sup>2</sup>,蔡瑜婷<sup>3,\*</sup>

(1.河南省安阳生态环境监测中心,河南安阳 455000;2.浙江省金华生态环境监测中心,浙江金华 321000;3.宁波然诺科学仪器有限公司,浙江宁波 315000)

**摘要** 为了使亚甲基分光光度法测定水体中阴离子表面活性剂的试验更节省劳动力并提高萃取效率,可采用全自动阴离子表面活性剂测定仪替代手工测定。该测定仪按照 GB/T 7494—1987 中的试验方法及步骤,测定饮用水、地表水、生活污水和工业废水中低浓度亚甲基活性物质时,其线性相关系数、准确度、稳定性、样品平行性以及加标回收率的测定结果均优于手工测定。测定仪的检出限为 0.015  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,符合国家标准要求的 0.05  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。手工测定的标准曲线相关系数平均值为 0.999 4,而全自动仪器的相关系数平均值为 0.999 8。在准确度测定中,质控液理论值为 0.802 5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,全自动仪器测定结果为 0.802 0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,手工测定结果为 0.776 0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,全自动仪器更接近真值。由于水样浓度本身低于方法检出限浓度,水样稳定性的手工测定和全自动仪器的检测结果相差无几,但全自动仪器的检测结果波动更小,稳定性更好;全自动仪器的回收率在 97.87%~100.71%,而手工测定的加标回收率在 92.20%~95.04%。

**关键词** 全自动阴离子表面活性剂测定仪 亚甲基分光光度法 手工测定 线性相关系数 准确度

**中图分类号:** X832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2022)02-0157-05

**DOI:** 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.02.024

## Comparison of Determination between Automatic Anionic Surfactant Instrument and Manual Operation

MA Jianru<sup>1</sup>, SHEN Lidian<sup>2</sup>, YANG Meidan<sup>2</sup>, CAI Yuting<sup>3,\*</sup>

(1. Henan Anyang Ecological Environment Monitoring Center, Anyang 455000, China;

2. Zhejiang Jinhua Ecological Environment Monitoring Center, Jinhua 321000, China;

3. Ningbo Rannuo Scientific Instrument Co., Ltd., Ningbo 315000, China)

**Abstract** In order to save labor and improve extraction efficiency in the test of methylene blue spectrophotometric determination of anionic surfactants in water, an automatic anionic surfactant analyzer can be used instead of manual determination. According to test methods and procedures in GB/T 7494—1987, analyzer can measure low concentration methylene blue active substances in drinking water, surface water, domestic sewage and industrial wastewater. Determination results of linear correlation coefficient, accuracy, stability, sample parallelism and standard addition recovery rate of the analyzer were better than manual determination. Detection limit of analyzer was 0.015  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , which met the national standard of 0.05  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . Mean value of the correlation coefficient of standard curve determined by hand was 0.999 4, while the mean value of the correlation coefficient of automatic instrument was 0.999 8. In the accuracy measurement, the theoretical value of quality control solution was 0.802 5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , the result of automatic instrument was 0.802 0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , and the result of manual measurement was 0.776 0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , and automatic instrument was closer to true value. Since the concentration of water sample itself was lower than the detection limit of method, the manual determination of the stability of water

[收稿日期] 2020-11-10

[作者简介] 马建茹(1979—),女,硕士,研究方向为环境监测,E-mail:2098761241@qq.com。

[通信作者] 蔡瑜婷,女,工程师,研究方向为自动化仪器,E-mail:1113502934@qq.com。

sample was almost the same as the test result of automatic instrument, but the test result of automatic instrument had less fluctuation and better stability. Recovery rate of automatic instrument was 97.87%~100.71%, while the recovery rate of manual determination was 92.20%~95.04%.

**Keywords** automatic anionic surfactant detection instrument methylene blue spectrophotometry manual operation linear correlation coefficient accuracy

阴离子表面活性剂在表面活性剂中产量最大,常用作洗涤剂、润湿剂、乳化剂和分散剂,是《地表水环境质量标准》<sup>[1]</sup>的基本控制项目之一,国标上规定其检测方法为亚甲蓝分光光度法<sup>[2]</sup>。该方法无需专用设备,目前被广泛使用,但萃取试剂三氯甲烷易挥发且具有一定的毒性<sup>[3-4]</sup>;样品测定步骤复杂,总体过程一共需要进行3次萃取、2次反萃取,萃取是影响检测结果的关键因素之一<sup>[5-6]</sup>。采用全自动仪器可控制这一影响因素,以下探讨全自动仪器测定对比手工测定的优势。

## 1 材料和方法

### 1.1 仪器与试剂

试剂:氢氧化钠,分析纯,沪试;二水合磷酸二氢钠,分析纯,沪试;亚甲蓝三水合物,指示剂级,阿拉丁;98%硫酸,分析纯,购自浙江中星化工;三氯甲烷,分析纯,购自杭州高晶精细化工;阴离子表面活性剂标准溶液(1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ),购自北京曼哈格。

仪器:全自动阴离子表面活性剂测定仪(RN5001系列),购自宁波然诺科学仪器有限公司;250 mL分液漏斗,带聚四氟乙烯活塞;采样器,带500 mL采样瓶;其他一般实验室常用器皿和设备。

### 1.2 仪器工作条件

通过多次修改保存仪器运行的参数,将全自动阴离子表面活性剂测定仪调试至最佳状态,确保仪器的萃取效率,控制水样间的交叉污染。取2个样品杯,第一个样品杯中加入100 mL 2.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的阴离子表面活性剂标准溶液,第二个样品杯中加入100 mL纯水,放入样品盘中测样,分别设置最后清洗次数为1、2、3次,在高浓度水样后纯水的吸光度如表1所示。吸光度 $>0.4$  AU的水样,清洗1次的效果不理想,增加清洗次数可以有效控制高浓度水样对下一个测量样品的污染。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 样品制备

阴离子表面活性剂标准溶液(10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ):吸取10.0 mL 1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的阴离子表面活性剂用水稀

表1 清洗次数对水样间交叉污染的影响

Tab. 1 Effect of Cleaning Number of Times on Cross Contamination in Water Samples

清洗次数	样品杯中纯水测定的吸光度/AU			吸光度平均值/AU
1	0.021	0.025	0.026	0.024
2	0.011	0.013	0.017	0.014
3	0.010	0.011	0.011	0.011

释至1 000 mL,每毫升含10  $\mu\text{g}$ 直链烷基苯磺酸钠(LAS),当天配制。

亚甲蓝溶液:称取56.52 g二水合磷酸二氢钠溶于300 mL水中,转移到1 000 mL容量瓶内,缓慢加入6.8 mL浓硫酸,摇匀,另称取30 mg亚甲蓝,用50 mL水溶解后也移入容量瓶,用水稀释至标线,摇匀。此溶液贮存于棕色试剂瓶中。

洗涤剂:称取56.52 g二水合磷酸二氢钠溶于300 mL水中,转移到1 000 mL容量瓶中,缓慢加入6.8 mL浓硫酸,用水稀释至标线。

#### 1.3.2 标准系列配制

取一组100 mL比色管6支,分别移入0.00、1.00、3.00、5.00、7.00、9.00 mL阴离子表面活性剂标准溶液,加入纯水至刻度线,摇匀。

#### 1.3.3 样品测定

手工测定方法:根据GB 7494—1987步骤说明,在250 mL分液漏斗中加入100 mL水样,再向水样中加入25 mL亚甲蓝溶液,摇匀后移入10 mL三氯甲烷,剧烈摇晃漏斗30 s,静置后将下层三氯甲烷移入另一个有50 mL洗涤液的分液漏斗中,以上步骤重复3次;剧烈振摇第二个分液漏斗30 s,静置后将下层三氯甲烷层放入50 mL比色管;分别用5 mL三氯甲烷清洗洗涤液,归入比色管后定容至50 mL;采用10 mm比色皿于652 nm波长下测定吸光度。

全自动阴离子表面活性剂测定仪操作步骤:取一个标配样品杯,加入100 mL水样,放置于仪器样品盘;由仪器进行全自动加液(包括亚甲蓝试剂和洗涤剂),高精度注射器进行三氯甲烷注射、萃取、

反萃取,实现水层与三氯甲烷层分离。在软件设定的波长下,测定该萃取液的吸光度并计算保存水样中阴离子表面活性剂的浓度。

### 1.3.4 计算

测定 1.3.2 中标准样品经处理后的吸光度,以测得的吸光度扣除试剂空白值(零标准溶液的吸光度)后与相应的 LAS 量绘制校准曲线;水样经萃取过程在 652 nm 测定吸光度,根据吸光度从校准曲线上查得 LAS 量,除以所用水样体积,计算水样中阴离子表面活性剂的浓度。

## 2 结果与分析

### 2.1 标准曲线测定

分别用两种方式测定校准曲线,标准系列配制如 1.3.2,以扣除空白值(零标准溶液的吸光度)的吸光度为  $y$  轴、测得的 LAS 量为  $x$  轴绘制校准曲线,3 条标准曲线的拟合方程及  $R$  如表 2 所示,标准曲线回归方程的相关系数满足  $\geq 0.999 0$  的要求。

由回归方程的斜率与截距可知,由全自动阴离子表面活性剂测定仪测定的曲线线性与手动方法测定的曲线线性接近较优,截距小于 0.010 且接近 0.000。

表 2 曲线的拟合方程及相关系数

Tab. 2 Fitting Equations and Correlation Coefficients of the Curves

名称	回归方程	相关系数 $R$
1 号自动标准曲线	$y=0.004 9x-0.002 8$	0.999 8
2 号自动标准曲线	$y=0.004 9x-0.000 9$	0.999 8
3 号自动标准曲线	$y=0.004 9x+0.000 7$	0.999 8
1 号手动标准曲线	$y=0.004 8x-0.006 8$	0.999 1
2 号手动标准曲线	$y=0.004 7x-0.002 7$	0.999 6
3 号手动标准曲线	$y=0.004 7x+0.004 6$	0.999 6

表 4 质控液测定结果

Tab. 4 Measurement Results of Quality Control Solution

测定方式	实验室空白/AU	吸光度/AU	标准曲线	质控样检测质量浓度 /( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	质控样实际质量浓度 /( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )
RN5001 系列	0.007	0.392	$y=0.004 8x+0.007 2$	0.802 0	0.802 5 $\pm$ 0.040
手工测定	0.016	0.362	$y=0.004 7x-0.002 7$	0.776 0	0.802 5 $\pm$ 0.040

对质控液的测定,手工测定的浓度与质控液真值

### 2.2 检出限测定

采用全自动阴离子表面活性剂测定仪测定检出限,检出限为测量值的标准偏差的 4 倍所对应的浓度(或质量)。

取 11 个样品杯,均分别加入 100 mL 纯水,将样品杯放置于全自动阴离子表面活性剂样品位置进行测量,吸光度空白值为 0.001 4 AU,使用标准曲线  $y=0.004 7x+0.004 6$  对扣除空白后的吸光度进行测量,检出限测定结果如表 3 所示。全自动阴离子表面活性剂的检出限为 0.015  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,远优于国家标准方法规定的最低检出限 0.05  $\text{mg}/\text{L}$ 。

表 3 检出限测定结果

Tab. 3 Measurement Results of Detection Limits

样品	吸光度 /AU	LAS 量 / $\mu\text{g}$	质量浓度 /( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )
1	0.005	0.000	0.000 00
2	0.002	-0.638	-0.006 38
3	0.002	-0.638	-0.006 38
4	0.002	-0.638	-0.006 38
5	0.001	-0.851	-0.008 51
6	0.000	-1.064	-0.010 64
7	0.000	-1.064	-0.010 64
8	0.000	-1.064	-0.010 64
9	0.000	-1.064	-0.010 64
10	-0.001	-1.277	-0.012 77
11	-0.001	-1.277	-0.012 77
标准偏差 $SD/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	/	/	0.003 70
检出限 /( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )		0.015	

### 2.3 准确度对比

分别采用全自动阴离子表面活性剂测定仪和手工测定方法对质量控制溶液[海岸鸿蒙,质量浓度为  $(64.20\pm 3.21) \mu\text{g}/\text{mL}$ ]进行萃取测定,检测结果如表 4 所示。

的偏差较大。因手工测定易受到操作人员的影响,全

自动仪器则通过变更仪器参数使 RN5001 系列(阴离子表面活性剂测定仪型号)对质控样的测定值在样品浓度范围内,达到接近质控液真值的要求。

## 2.4 稳定性试验

按 3.1 中 RN5001 系列测定仪测定步骤,对低、

中、高 3 种浓度(理论质量浓度分别为 0.10、1.00、2.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )的样品进行萃取测定<sup>[7]</sup>,分别设置 6 个平行样,测定吸光度空白值为 0.003 AU,吸光度用标准曲线  $y=0.0048x-0.0032$  计算浓度平均值及相对标准偏差,如表 5 所示。

表 5 RN5001 测定仪测定结果  
Tab. 5 RN5001 Determination Measurement Results

样品	吸光度/AU	计算质量浓度/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	平均质量浓度/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	相对标准偏差
低质量浓度:0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$	1	0.050	0.111	1.12%
	2	0.051	0.113	
	3	0.052	0.115	
	4	0.051	0.113	
	5	0.051	0.113	
	6	0.051	0.113	
中质量浓度:1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$	1	0.477	1.000	0.89%
	2	0.479	1.005	
	3	0.482	1.011	
	4	0.473	0.992	
	5	0.472	0.990	
	6	0.472	0.909	
高质量浓度:2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$	1	0.920	1.923	0.60%
	2	0.918	1.919	
	3	0.919	1.921	
	4	0.913	1.909	
	5	0.907	1.896	
	6	0.909	1.900	

由表 5 可知,低、中、高 3 种浓度的 6 个样品的测定浓度与真值相差不大,且样品的平行性良好。根据《生活饮用水标准检验方法感官性状和物理指标》<sup>[8]</sup>中对阴离子合成洗涤剂精密度检测的方法,使用纯水配制不同质量浓度的 LAS 溶液(0.10、1.00、2.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ),各测 6 次,相对标准偏差分别为 1.12%、0.89%、0.60%,可知全自动阴离子表面活性剂测定仪的精密度良好。

## 2.5 实际样品测定

设置 100 mL 水样 6 个平行样,测定吸光度,吸光度空白值为 0.005 AU,用标准曲线  $y=0.0049x-0.0028$  计算;同理,测量不同地点的水样,同时进行手动水样萃取,每个地区样品平行测定 6 次,代入手动测定的曲线中,计算浓度平均值、标准偏差、相

对标准偏差。水样分别采自孔浦河中官新路段和江北大河梅堰路段,如表 6 所示。

与仪器相比,手工测定的吸光度低,但两个方法代入曲线计算的浓度基本相近,未出现较大的差距,两者测定的准确度基本相同。全自动仪器测量 6 个水样的标准偏差和相对标准偏差更小,表现出了更高的精密度,水样间的波动比手工测定小。GB 7494—1987 中明确指出该方法的检出限为 0.05  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,江北大河段的水样阴离子表面活性剂处于未检出状态且质量浓度  $\leq 0.05 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

## 2.6 加标回收率测定

加标回收法:取一组样品杯 6 个,1、2 号样品杯加入江北大河 100 mL 的水样,4、5 号样品杯加入孔浦河 100 mL 的水样,2、5 号样品杯中分别加入

表 6 仪器与手工测定结果比较  
Tab. 6 Comparison of Instrument and Artificial Measurement Results

样品	孔浦河		江北大河	
	手动萃取质量浓度 /( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	自动测量质量浓度 /( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	手动萃取质量浓度 /( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	自动测量质量浓度 /( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )
1	0.125	0.114	0.057	0.050
2	0.131	0.120	0.055	0.045
3	0.123	0.110	0.044	0.039
4	0.146	0.120	0.050	0.039
5	0.123	0.110	0.055	0.043
6	0.104	0.104	0.053	0.043
平均质量浓度/( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	0.125	0.113	0.052	0.043
标准偏差 SD/( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	0.013 8	0.006 6	0.004 5	0.004 0
相对标准偏差 RSD	11.03%	5.79%	8.71%	9.12%

3 mL 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的阴离子表面活性剂标液,仪器测定吸光度,吸光度空白值为 0.002 AU,用标准曲线  $y=0.004 9x-0.004 0$  计算;手工测定水样并计算其回收率,如表 7 所示。

表 7 加标回收率结果对比  
Tab. 7 Comparison of Standard Add Recovery Results

测定方式	样品	吸光度 /AU	质量浓度 /( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	回收率
手动	江北大河	0.044	0.099	92.20%
	加标	0.174	0.376	
自动	江北大河(1号)	0.021	0.035	100.71%
	加标(2号)	0.163	0.337	
手动	孔浦河	0.038	0.087	95.04%
	加标	0.172	0.372	
自动	孔浦河(4号)	0.021	0.035	97.87%
	加标(5号)	0.159	0.329	

两组水样分别进行加标回收率计算,全自动阴离子表面活性剂测定仪的回收率均在 95% 以上,手工测定的回收率均低于仪器。

### 3 结果与分析

(1)全自动阴离子表面活性剂测定仪按照国标方法测定阴离子表面活性剂,其稳定性和萃取效率均优于手工,因此,仪器可代替手工测定,解放劳动力。

(2)仪器准确度已达到国标可接受标准,当水样符合 GB 7494—1987 的适用范围时,可使用全自动阴离子表面活性剂测定仪进行测定。

(3)仪器的封闭式测定可减少三氯甲烷的挥发,隔绝了人与三氯甲烷直接接触,有利于试验员身体健康。

### 参考文献

[ 1 ] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.地表水环境质量标准:GB 3838—2002[S].北京:中国标准出版社,2002.

[ 2 ] 国家环境保护总局.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—1987[S].北京:中国标准出版社,1987.

[ 3 ] 陈志蓉,裴新荣,张凤兰.氯仿的毒理学研究现状及氯仿残留的风险性评估[J].中国药事,2014,28(2):190-194.

[ 4 ] 李光.水中阴离子表面活性剂分析方法研究进展[J].环境科技,2010(1):96-99.

[ 5 ] 杨柯,孙文.亚甲基蓝分光光度法测定水质中阴离子表面活性剂的方法验证报告[J].绿色科技,2020(22):122-123,128.

[ 6 ] 谢莹莹.亚甲基蓝分光光度法测定水中阴离子表面活性剂的影响因素探讨[J].化学工程与装备,2018(5):295-298.

[ 7 ] 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[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.

[ 8 ] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.生活饮用水标准检验方法感官性状和物理指标:GB/T 5750.4—2006[S].北京:中国标准出版社,2007.