

水域中阴离子型表面活性剂的比色测定

骆日佑

(广东省测试分析研究所)

阴离子型表面活性剂(亦称表面活性物质)是指合成洗涤剂中 $C_{12}-C_{18}$ 的烷基苯磺酸盐。由于合成洗涤剂在工业和民用中普遍使用,所以,烷基苯磺酸盐容易进入水域中,以致污染饮用水、河流和海洋。国家规定饮用水中烷基苯磺酸钠含量不应超过0.5毫克/升。因此,建立一个快速、准确、简便测定烷基苯磺酸盐的分析方法是很有必要的。

阴离子型表面活性剂的测定,实质上是测定烷基苯磺酸根($R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$)的含量。其测定方法主要是亚甲兰比色法^[1-4],其它方法,如紫外吸收法等^[5]报道极少。亚甲兰比色法得到了推广和应用,美国已将它列为“水和废水检测的标准方法”。但是,对于它的条件试验研究不多。本文对亚甲兰比色法的试验条件,作了较为系统的研究。

一、实验部分

1. 仪器和试剂

(1) 72型分光光度计, 2厘米比色槽。

(2) 磷酸氢二钠缓冲液。取10克磷酸氢二钠(分析纯)溶于1升水中,用1N氢氧化钠调pH为10。

(3) 亚甲兰溶液。中性的:取0.35克亚甲兰(分析纯)先用少量水溶解后,再用水稀释至1升;酸性的:取0.35克亚甲兰(分析纯)用少量水溶解后,约加900毫升水,再加12.0毫升浓硫酸(98%),最后用水稀释至1升。

(4) 石油磺酸溶液。用水配制成各种不

同浓度的溶液。如,10.0微克/毫升,100.0微克/毫升。

(5) 氯仿、硫酸、氢氧化钠等,均为分析纯。

2. 操作步骤

(1) 萃取。取样于250毫升分液漏斗中,用氢氧化钠或硫酸调样品至中性(酚酞指示)。加水至总体积为100毫升,10.0毫升磷酸氢二钠缓冲液和5.0毫升中性亚甲兰溶液(此时 $\text{pH} = 10.0 \pm 0.5$)。加10.0毫升氯仿,轻轻振荡1分钟,静置2分钟,再轻荡一次,使氯仿相沉降完全。

(2) 酸洗。将萃取后的氯仿相转入装有110毫升水和5.0毫升酸性亚甲兰溶液的分液漏斗中。轻轻振荡1分钟,静置2分钟,再轻荡一次,使氯仿相沉降完全。

(3) 过滤。将酸洗后的氯仿相,通过已经用氯仿润湿的棉花层过滤进25毫升容量瓶中。

(4) 重复。用10.0毫升氯仿加到第一次萃取后的水相中,按(1), (2), (3)操作方法重复一次。最后用氯仿稀释至刻度,摇匀。待比色。

(5) 测量。72型分光光度计, 2厘米比色槽, 波长为650nm, 以纯氯仿为参比液。

(6) 计算。阴离子型表面活性剂的量计算如下式:

$$W = \frac{C \times 1000}{V}$$

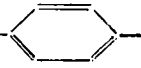
式中,W是阴离子型表面活性剂的含量(ppm);

C 是从工作曲线中查出的值 (毫克/毫升) ;
V 是取样体积 (毫升)。

3. 工作曲线

因本方法的测定实质上是对 C_{12} — C_{18} 的

烷基苯磺酸根 (C_{12} — C_{18} —— SO_3^-) 的测定, 而石油磺酸是十二烷基苯磺酸根

($C_{12}H_{23}$ —— SO_3^-), 工业上也是将它作为洗涤剂的。因此, 我们以石油磺酸为基准物制备工作曲线。取10份不同量 (0—0.250 毫克) 的石油磺酸, 按操作方法进行试验。测得的光密度 (E) 与石油磺酸含量 C 绘制成工作曲线 (图 1)。从图 1 可知, 石油磺酸含量在 0.005—0.200 毫克范围内符合比尔定律, 工作曲线呈直线。当含量超过 0.200 毫克时, 工作曲线开始偏离下降。

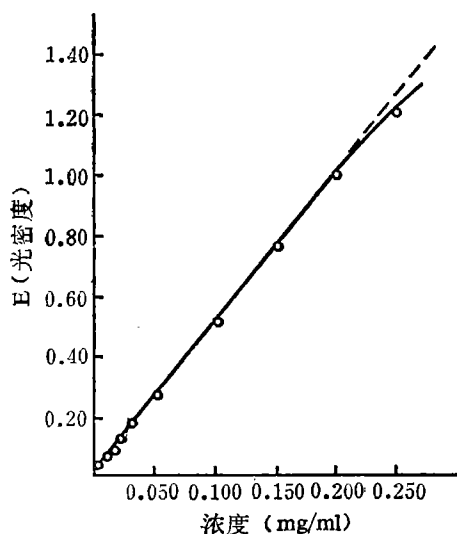


图 1 工作曲线

二、结果与讨论

1. 萃取剂用量选择

用六种不同量的石油磺酸。第一次萃取时分别用 5.0, 10.0, 15.0 毫升氯仿; 重复萃取时皆用 10.0 毫升氯仿。结果见表 1。由表 1 可知, 第一次萃取时, 用 10.0 或 15.0 毫升两种含量的氯仿所得 E 是一致的。因此, 第一次萃取

表 1 萃取剂用量与 E 之关系

序号	石油磺酸的用量 (微克)	第一次萃取剂用量 (毫升)	E		
			1	2	平均值
1	10.0	5.0	0.060	0.058	0.059
		10.0	0.065	0.065	0.065
		15.0	0.065	0.065	0.065
2	15.0	同上	0.090	0.088	0.089
		同上	0.099	0.100	0.100
		同上	0.100	0.100	0.100
3	25.0	同上	0.138	0.138	0.138
		同上	0.151	0.151	0.151
		同上	0.152	0.152	0.152
4	50.0	同上	0.260	0.256	0.258
		同上	0.276	0.274	0.275
		同上	0.275	0.275	0.275
5	100.0	同上	0.495	0.491	0.493
		同上	0.514	0.515	0.515
		同上	0.515	0.514	0.515
6	150.0	同上	0.610	0.614	0.612
		同上	0.762	0.762	0.762
		同上	0.761	0.763	0.762

时用 10.0 毫升氯仿是可行的。这样, 两次萃取剂的总和不会超过 25.0 毫升。从而达到减少萃取剂用量的目的。

2. pH 影响

取 50.0 微克石油磺酸分别进行改变萃取体系水相 pH 和酸洗体系水相 pH 的试验。其结果见表 2。从表 2 得知, 当萃取体系水相和酸洗体系水相的 pH 分别为 10.0 ± 0.5 , 2.2 ± 0.2 时, E 为 0.275, 查其结果为 50.0 微克石油磺酸, 它与加入量相等。但是, 当萃取体系和酸洗体系水相的 pH 分别大于 10.5 和 2.2 时, E 大于 0.275。这是由于最后比色时, 有机相 pH 增加 (碱性增大), 引入亚甲兰的分解产物, 造成 E 增大之故。反之, 当萃取体系、酸洗体系的 pH 分别小于 9.5 和 2.0 时, E 小于 0.275。这是由于最后比色时, 有机相 pH 减少 (酸性增大), 引起亚甲兰氧化, 造成 E 减少之故。因此, 萃取

表 2 萃取体系、酸洗体系水相 pH 分别与 E 的关系

萃取体系	pH	7.5	8.7	9.0	9.5	10.0	10.2	10.5	10.8	11.1	11.4	11.8
E		0.260	0.266	0.270	0.275	0.275	0.275	0.275	0.280	0.295	0.310	0.335
酸洗体系	pH	3.1	2.6	2.5	2.4	2.3	2.2	2.1	2.0	1.9	1.8	1.6
E		0.326	0.310	0.286	0.275	0.275	0.275	0.275	0.275	0.270	0.262	0.244

表 3 络合物放置时间 (t) 与 E 之关系

E	t (分)	10	30	60	120	180	240	360	480
石油磺酸(微克)									
	50.0	0.275	0.275	0.275	0.275	0.275	0.275	0.255	0.230
	100.0	0.515	0.515	0.515	0.515	0.515	0.515	0.490	0.460

表 4 石油磺酸含量与 E 之关系

加入石油磺酸量 (微克)	测得石油磺酸量 ¹⁾ (微克)	误 差 (%)
10.0	10.0±1.0	±10.0
25.0	25.0±1.5	±6.0
50.0	50.0±2.0	±4.0
100.0	100.0±2.1	±2.1
150.0	150.0±2.2	±1.5
200.0	200.0±2.3	±1.2

1) 此结果系六次测定的平均值。

体系水相和酸洗体系水相 pH 分别以 10.0±0.5 和 2.2±0.2 为宜。

3. 络合物稳定性

取 50.0 和 100.0 微克石油磺酸分别试验,

结果见表 3。由表 3 知, 亚甲兰与石油磺酸形成的络合物在 4 小时内是稳定的。

4. 方法精密度

取六份不同量石油磺酸进行试验, 结果见表 4。从表 4 知, 测定低含量的误差较大; 高含量的误差较小。如含量为 10.0 和 200.0 微克石油磺酸时, 其误差分别为 ±10.0% 和 ±1.2%。

5. 单个离子干扰试验

在 50.0 微克石油磺酸中加入单个离子进行试验, 结果见表 5。从表 5 可以得知, 所列 14 种离子单独存在时, 对 50.0 微克石油磺酸的测定, 基本无干扰。虽然结果偏高, 但仍在本方法的误差内。

表 5 单个离子对石油磺酸的影响

单个离子	离子数量 (微克)	测得石油磺酸量 (微克)	误 差 (%)	单个离子	离子数量 (微克)	测得石油磺酸量 (微克)	误 差 (%)
Fe ³⁺	1000	51.6	+3.2	OH ⁻	8500	50.8	+1.6
Ca ²⁺	100	51.7	+3.4	PO ₄ ³⁻	20	52.0	+4.0
CO ₃ ²⁻	150	51.7	+3.4	Na ⁺	1500	52.0	+4.0
Mg ²⁺	200	52.0	+4.0	NO ₃ ⁻	2500	52.0	+4.0
SO ₄ ²⁻	800	52.0	+4.0	(NaPO ₃) ₆	25	51.5	+3.0
Cl ⁻	50	52.0	+4.0	MnO ₄ ⁻	15	52.0	+4.0
C ₂ O ₄ ²⁻	50	51.8	+3.6	EDTA	20	51.8	+3.6

表 6 混合离子对石油磺酸的影响

混合离子溶液	测得石油磺酸含量 (微克)	误 差 (%)
A	52.0	+4.0
B	56.2	+12.4

6. 混合离子干扰试验

在50.0微克石油磺酸中加入混合离子溶液A和B进行试验, 结果见表6。混合离子溶液A组成: Fe^{3+} 150, Ca^{2+} 50, CO_3^{2-} 75, Mg^{2+} 100, SO_4^{2-} 400, PO_4^{3-} 10, Cl^- 20, Na^+ 610, NO_3^- 1500, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 10, $(\text{NaPO}_3)_6$ 25, MnO_4^- 10, EDTA10 (微克) 等13种离子; 混合离子溶液B组成: Fe^{3+} 1000, Ca^{2+} 100, CO_3^{2-} 150, Mg^{2+} 200, SO_4^{2-} 800, PO_4^{3-} 20, Cl^- 50, Na^+ 1500, NO_3^- 2500, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 50, $(\text{NaPO}_3)_6$ 50, MnO_4^- 15, EDTA20 (微克) 等13种离子。由表6得知, 加入混合离子溶液A或B后, 皆使结果偏高。但混合离子溶液A对结果仅偏高4.0%, 表明其对本方法无干扰; 而B组使结果高12.4%, 超出本方法误差范围, 表明其有干扰。

三、结 语

1. 在 $\text{pH} = 10.0 \pm 0.5$ 萃取和 $\text{pH} = 2.2 \pm 0.2$ 酸洗时, (1) 可达到消除亚甲兰的氧化和分解产物 (亚甲天青A, B及硫代亚甲基) 的目

的; (2) 可使由于别的离子存在所造成的蓝紫色、紫红色、蓝黑色之乳状物和粘稠物, 变成紧密固态物而利于过滤除去。

2. 本文减少了萃取剂用量 (仅需25毫升), 简化了酸洗时加硫酸的操作, 给出了14种离子和13种混合离子存在的种类及数量。

3. 本方法准确、灵敏、快速, 适用于多种水的阴离子型表面活性剂的测定。最低检出含量为0.1ppm。

参 考 文 献

- (1) Longwell, J. et al., 1955. Determination of anionic detergents in sewage, sewage effluents and river waters. *Analyst* 80: 167—171.
- (2) Degens, P. N. et al., 1953. Determination of sulphate and sulphonate anio-active detergents in sewage. *J. Appl. Chem.* 3: 54—61.
- (3) Abbott, D. C. 1962. The colorimetric determination of anionic surface-active materials in water. *Analyst* 87: 286—293.
- (4) APHA. AWWA. WPCF, 1971. Methylene blue method for methylene blue-active substances. Standard methods for the examination of water and waste-water, 13th edition. pp. 339—342.
- (5) Reid, V. W. et al., 1955. The qualitative analysis of surface-active agents. *Analyst* 80: 682—689.

COLORIMETRIC DETERMINATION OF ANIONIC SURFACE ACTIVE AGENTS IN COASTAL, RIVER AND LAKE WATER

Luo Riyu

(Guangdong Institute of Analysis)

Abstract

Conditions for colorimetric determination of anionic surface active agents that could lead to the reduction of extraction agent and simplification of analytic procedure, various interference ions and determination error are given in this paper. The minimum concentration determined is 0.1 ppm.