

水和废水中阴离子表面活性剂的亚甲基蓝分光光度法改进

祁婷婷

南京泓泰环境检测有限公司, 中国·江苏 南京 210000

摘要: 针对传统亚甲基蓝分光光度法 (MBAS 法) 灵敏度低、基体干扰严重及操作烦琐等问题, 论文通过优化有机萃取溶剂及体积、振荡与离心条件, 并引入双波长背景校正策略, 显著提高了检测性能。改进后方法检测限降至 0.02mg/L, 加标回收率为 95%~105%, 相对标准偏差小于 3%, 操作时间大幅缩短, 具备优良重现性, 适用于各类水样的快速常规监测。

关键词: 阴离子表面活性剂; 亚甲基蓝分光光度法; 有机萃取; 双波长校正; 检测限

Improvement of Methylene Blue Spectrophotometric Method for Anionic Surfactants in Water and Wastewater

Qi Tingting

Nanjing Hongtai Environmental Testing Co., Ltd., Nanjing, Jiangsu, 210000, China

Abstract: In view of the problems of low sensitivity, serious matrix interference and cumbersome operation of the traditional methylene blue spectrophotometric method (MBAS method), this paper significantly improved the detection performance by optimizing the organic extraction solvent and volume, as well as the conditions of oscillation and centrifugation, and introducing a dual-wavelength background correction strategy. The detection limit of the improved method was reduced to 0.02 mg/L, the recovery rate of spiked samples was 95% - 105%, the relative standard deviation was less than 3%, and the operation time was significantly shortened. The method has excellent reproducibility and is suitable for rapid routine monitoring of various water samples.

Keywords: Anionic surfactants; Methylene blue spectrophotometric method; Organic extraction; Dual-wavelength correction; Detection limit

0 前言

阴离子表面活性剂因其卓越的乳化、分散和去污性能, 广泛应用于日化及工业领域, 其残留进入水体后会对生态和人体健康产生风险。尽管 MBAS 法是国家标准, 但在微量检测中灵敏度不足, 且复杂基质易干扰, 操作耗时且难以高通量或在线应用。论文通过优化萃取溶剂及用量、pH、振荡和离心等参数, 并结合双波长校正, 构建了一种简便高效的改进 MBAS 法。结合加标回收和标准方法比对验证, 展示了该法在灵敏度、准确度及操作便捷性上的显著优势, 为环境监测与快速在线分析提供了可靠方案。

1 萃取溶剂与体系优化

1.1 有机溶剂的选择与比较

为了提高 MBAS 法的萃取效率, 本研究比较了甲苯、二氯甲烷和正己烷三种常用溶剂。实验结果显示, 二氯甲烷对阴离子表面活性剂-亚甲基蓝复合物的分配系数最高, 萃取率可稳定超过 92%; 甲苯和正己烷的萃取率分别为 85% 和 78%。此外, 二氯甲烷的界面张力适中, 分层迅速且乳

化层薄, 便于离心或静置分离。综合效率、操作简便性及后处理成本, 最终选用二氯甲烷作为最佳萃取溶剂。

1.2 溶剂体积对萃取效率的影响

在确定二氯甲烷为首选溶剂后, 进一步探讨了其用量对萃取回收率的影响。实验设置了 5mL、10mL 和 15mL 三种典型体积, 并在其他条件 (pH、振荡速度、振荡时间) 恒定的情况下进行对比。结果显示, 当溶剂体积由 5mL 增加至 10mL 时, 复合物回收率从 88% 提高至 93%, 主要原因在于有机相容量增加, 增强了溶质的转移驱动力和溶解饱和度; 但当体积再增加至 15mL 时, 回收率仅微增至 94%, 提升幅度不足 1%, 且溶剂消耗与处理成本显著上升、实验室废液量增加、后续回收处理负担加重, 性价比下降明显。基于“以最少投入获得最大效益”的原则, 论文将 10mL 二氯甲烷确立为标准用量, 在保证高回收率的同时, 还可有效降低消耗和后续处置成本, 符合绿色环保和实验室经济性的要求。

1.3 pH 值对萃取条件的调控

阴离子表面活性剂与亚甲基蓝在溶液中以静电复合物

形式存在,其结合效率对溶液 pH 高度敏感。为筛选最佳 pH 条件,论文在 pH 4.0、6.0、8.0 和 10.0 四组样品中,分别进行了标准复合物制备与萃取实验。实验结果表明,pH8.0 条件下复合物的形成最为充分且稳定,萃取率可达 94%;当 pH 低于 6.0 时,表面活性剂的负电荷被部分中和,复合物生成不足,导致吸光度降低且回收率下降;而当 pH 高于 10.0 时,碱性环境下亚甲基蓝分子可能发生结构异构或部分聚合,从而使溶液浑浊、吸光度波动加剧。综合考虑复合物稳定性与分光测定的线性响应范围,最终将 pH 8.0 作为本方法的预调节条件,以确保对不同类型水样都能获得准确、可重复的检测结果。

2 萃取操作参数优化

2.1 振荡时间与方式

为实现高效萃取,本研究比较了手动振摇、机械振荡和超声辅助三种混合方式对萃取效率和时间成本的影响。手动振摇因人为因素干扰较大,回收率波动在 85%~90%,且振摇时间需 15min 以上;机械振荡单独使用可在 5min 内达到 90% 的萃取率,但仍需配合较长的振幅与速度调整;当将机械振荡(200rpm)与超声辅助(频率 40kHz,功率 100W)结合时,仅需 2min 即可完成充分萃取,平均回收率稳定在 94%,且各次重复结果的相对标准偏差小于 2.5%。超声波产生的微空化效应增强了相界面传质速率,而机械振荡保证了混合均匀性,两者协同作用显著缩短了实验时间并减少了溶剂用量,有利于高通量样品处理和现场快速检测。同时,该复合方式对温度变化敏感度低,可保持在室温(20℃~25℃)条件下操作,无需额外冷却或保温装置,进一步简化了实验流程。

2.2 离心条件的确定

相分离效率是保证萃取质量的重要环节。本实验针对离心转速(2000rpm、3000rpm、3500rpm、4000rpm)和离心时间(3min、5min、8min、10min)进行了系统优化。结果显示:在 3500rpm、5min 条件下,可快速形成清晰的有机相与水相界面,分层边界锐利,水相几乎无乳状残留;该条件下复合物回收率达到 93.8%,与 2000rpm、10min 的传统条件(94.1%)相当,但处理时间和能耗大幅降低。进一步提高转速或延长离心时间虽能略微提升分层速度,但伴随设备噪声增大、离心管变形风险和能耗上升,不利于实验室常规操作和大批量样品处理。综合考虑设备负荷、能耗、安全性与回收率,3500rpm、5min 被确立为最佳离心参数。此外,该参数在不同批次的地表水、工业废水和高悬浮固体水样中均表现出良好的适用性和重现性,为大规模应用提供了稳定可靠的技术依据。

3 测定波长与抗干扰策略

3.1 单波长定量存在的问题

传统 MBAS 法常选定 664nm 作为复合物的最大吸收峰

波长进行定量,但在实际水体样品中,诸如铁、锰等过渡金属离子以及具备芳香基团的天然有机物也会在 600~700nm 区间产生吸收。例如,水中常见的高价态铁盐在 650~680nm 范围具有显著光吸收,而腐殖酸等有机质也会引起宽谱带吸收,导致测得的 A_{664} 值偏高,从而出现假阳性信号或样品浓度高估。更严重的是,不同来源的废水基质成分差异较大,使得同一浓度的阴离子表面活性剂在相同实验条件下给出不同的 A_{664} 读数,影响方法的准确度和可比性。因此,仅依赖单一波长测定无法完全消除基体干扰,急需引入更可靠的背景校正手段以提高检测的稳定性和通用性。

3.2 双波长背景校正法

为有效克服基体干扰,论文在原有测定波长 664nm 的基础上,新增 700nm 作为背景吸收参考波长,因为在该位置亚甲基蓝-阴离子表面活性剂复合物几乎无特征吸收。采用双波长校正公式:

$$A_{\text{净}} = A_{664} - A_{700}$$

通过此方法可有效扣除因金属离子、腐殖酸和浊度等非目标物质引起的光吸收。大量空白水样和加标回收实验表明,双波长校正后基体吸收误差可被控制在 $\pm 2\%$ 以内,显著低于传统单波长法的 $\pm 8\% \sim 10\%$ 的波动范围。同时,对比多组含不同浓度干扰物的样品,双波长法所得浓度值与理论加标值的偏差均小于 3%,满足国家环境监测的准确度要求。该校正方法操作简便,仅需在比色皿中多测量一次吸光度,无需改动现有分光光度计结构,易于在各类实验室和在线监测平台推广应用。

3.3 添加剂与络合剂的应用

针对高硬度水样(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度 > 300mg/L CaCO_3 当量)常出现的沉淀和络合干扰,研究人员在样品中加入 EDTA(0.05g/L)进行预处理,借助其对二价金属离子的强络合作用,抑制了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与阴离子表面活性剂或亚甲基蓝的非特异性反应。实验结果表明,EDTA 处理后,硬水样本的复合物回收率从 85% 提高至 92% 以上,溶液澄清度显著提升,无需额外离心澄清。对生活污水、工业废水和地表水的平行测试显示,EDTA 预处理组与原始组的差异均低于 3%,表明该步骤兼容性强、方法稳定。该预处理仅需简单搅拌,无需加热或延长离心时间,成本低、操作便捷,尤其适用于大批量样品及现场快速检测。

4 方法性能验证

4.1 检测限与定量限

在优化后的实验条件下,通过低浓度标准溶液系列测定,计算得出方法检测限(DL)为 0.02mg/L,定量限(QL)为 0.07mg/L。相比传统 MBAS 法(DL 为 0.05mg/L,QL 约 0.15mg/L),检测限提高了约 60%,定量限下降了超过 50%。该指标的大幅提升主要归功于双波长背景扣除与高效萃取体系的协同作用,使微量复合物信号更加稳定清晰。此

外,改进方法在实际应用中对低浓度样品的响应线性关系优良 ($R^2 > 0.999$), 足以满足地表水及污水中阴离子表面活性剂微量波动的及时监测需求。

4.2 精密度与准确度

为评估方法重复性,采用浓度为 0.5mg/L 的标准溶液进行六次平行测量,结果显示相对标准偏差 (RSD) 仅为 2.3%,表明该方法具有优异的精密度。在地表水、生活污水和工业废水三种水样中开展加标回收实验,回收率分别介于 95%~105%,各组样品间的偏差小于 3%,表明本法在不同基体条件下均能保持较高的准确度和可重复性。此外,方法稳定性测试显示,在连续存放 48h 后测定值偏差不超过 4%,进一步验证了改进法的可靠性。

4.3 方法比对

为验证改进方法的可靠性,选用 200mL 城市污水样品,分别采用改进 MBAS 法和国家 HJ1092—2016 标准方法进行平行测试。改进法测得 MBAS 浓度为 1.24mg/L,标准法测得为 1.26mg/L,两者结果相差仅 0.02mg/L,折算相对偏差在 1.6% 以内。该平行对比实验不仅充分证明了论文方法的准确性,也表明其在检测效率 (单次测试时间 < 30min) 和操作简便性方面具有明显优势,可作为常规监测和现场快速筛查的可靠替代方案。

5 应用示例与推广价值

5.1 在线快速检测平台对接

基于改进 MBAS 法的简便性和高灵敏度,可在自动流通注样系统中集成分光光度检测模块,实现在线连续取样与实时反应测定。将仪器与 PLC 或微控制单元 (MCU) 联动,通过工业总线或无线网络将数据传输至边缘计算终端,并进一步同步至云平台或监控中心。监测平台可设定浓度阈值,一旦超标立即触发报警,并自动记录时序波动与地理位置,实现对污水处理厂出水口或河流水质的 24 × 7 全天候监控。不仅减少人工采样和实验室分析的时间成本,还可通过大数据分析实现趋势预测、模型校准和设备维护预警,为环保部门、污水处理运营商以及水务公司提供精准、高效的技术支撑。

5.2 多点快速筛查

改进方法因操作流程简化、振荡离心均可在摇床和小

型离心机上完成,且无需复杂前处理,特别适合配置于移动实验室和现场便携箱。配合自动进样器和便携分光光度仪,可针对流域内多个监测点同时进行批量样品检测,实现每点取样与结果回传在 30min 内完成。此方案可用于流域规模的覆盖式污染普查,帮助识别高风险区域;也可在化工泄漏或突发污染事件发生时,迅速启动应急响应,快速判定污染范围与程度,为决策机构提供科学依据。同时,多点数据结合 GIS 系统,可实现污染热力图绘制与动态更新,助力资源优化配置和污染源追踪。此策略兼顾速度与精度,为现代水环境监测与突发事件应对提供了高效可行的解决方案。

6 结语

论文对传统亚甲基蓝分光光度法在阴离子表面活性剂检测中的关键步骤进行了全面改进:通过选用二氯甲烷萃取、双波长背景校正及振荡与离心参数优化,不仅显著提升了方法灵敏度和抗干扰能力,还大幅缩短了检测时间。性能验证结果表明,改进方法具有低检测限、高准确度和良好重现性,能够满足多种水质样品的常规和快速检测需求。未来,可进一步结合在线分析技术,实现水环境中阴离子表面活性剂的无人值守、实时监测,为环境管理和污染防控提供有力技术支撑。

参考文献:

- [1] 蔡惠娟.亚甲基蓝分光光度法测定水中阴离子表面活性剂的研究[J].山西化工,2024,44(10):68-70.
- [2] 方明月,白星,于雪,等.阴离子表面活性剂测定方法优化与改进[J].广州化工,2024,52(15):102-104.
- [3] 刘华沙,张子恺.电导率滴定法测定阴离子磺酸盐质量分数[J/OL].工业水处理,1-13[2025-07-28].<https://doi.org/10.19965/j.cnki.iwt.2024-0333>
- [4] 马琳,常森,张晓敏,等.水质阴离子表面活性剂的全自动分析方法研究[C]//第十五次生态环境监测学术交流会议论文集,2024.
- [5] 丁杭冰,施亚菁,杨精存.医疗废水中游离阴离子对LAS检测的干扰去除[J].化学工程与装备,2024(5):107-109+113.

作者简介: 祁婷婷(1997-),女,本科学历,中级工程师,从事环境监测研究。