



中华人民共和国国家标准

GB/T 15818—1995

阴离子和非离子表面活性剂 生物降解度试验方法

Testing method for biodegradability
of anionic and nonionic surfactants

1995-12-08 发布

1996-08-01 实施

国家技术监督局 发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
**阴离子和非离子表面活性剂
生物降解度试验方法**

GB/T 15818—1995

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

电 话:8522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 1/2 字数 12 千字
1996年8月第一版 1996年8月第一次印刷
印数 1—1 500

*

书号: 155066·1-12454 定价 8.00 元

*

标 目 288—92

中华人民共和国国家标准

阴离子和非离子表面活性剂 生物降解度试验方法

GB/T 15818—1995

Testing method for biodegradability
of anionic and nonionic surfactants

1 主题内容与适用范围

本标准规定了测定阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂生物降解度的试验方法。

本标准适用的阴离子表面活性剂品种有：直链烷基芳基磺酸盐、支链烷基芳基磺酸盐、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐、乙氧基化烷基硫酸盐、烯基磺酸盐；非离子表面活性剂品种有：聚乙氧基化烷基酚、聚乙氧基化脂肪醇、聚乙氧基化脂肪酸酯、山梨糖醇脂肪酸酯、脂肪酰二乙醇胺。本标准亦适用于洗涤剂中上述阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂生物降解度的测定。

2 引用标准

GB/T 5327 表面活性剂名词术语

GB/T 5328 表面活性剂简化分类

GB 5560 表面活性剂 纺织助剂 聚乙二醇型非离子表面活性剂 活性物及聚乙二醇含量的测定法

GB/T 13173.1 洗涤剂样品分样方法

GB/T 13173.2 洗涤剂中总活性物含量的测定

GB/T 13173.3 洗涤剂中非离子活性剂含量的测定 离子交换法

GB/T 5173 表面活性剂和洗涤剂 阴离子活性物的测定 直接两相滴定法

3 方法概要

以表面活性剂驯化培养的活性污泥作降解生物源，加于试验份中进行振荡培养，测定培养周期中表面活性剂的减少量来计算试样的生物降解度。

4 试剂和材料

分析中只使用认可的分析纯试剂和蒸馏水或纯度相当的水。

4.1 氯化铵(GB 658)。

4.2 磷酸氢二钾(HGB 3155)。

4.3 硫酸镁(GB 671)。

4.4 氯化钾(GB 646)。

4.5 硫酸亚铁(GB 664)。

4.6 酵母浸膏(生化试剂)。

4.7 1-甲基十一烷基苯磺酸钠：由1-十二烯制得，平均相对分子量348.5，纯度95%以上，生物降解度

国家技术监督局1995-12-08批准

1996-08-01实施

大于 99%。

4.8 聚乙氧基化正月桂醇:氧乙烯加成数 7 mol,平均相对分子量 494.6,纯度 98%以上,生物降解度大于 99%。

4.9 微生物源:活性污泥取自处理民用废水的污水处理场,活性污泥悬浊物的浓度应调整为 10 000~20 000 mg/L,采样后在 5 h 内使用。

4.10 甲醛:38%~40%溶液。

5 仪器

普通实验室仪器和下列仪器:

5.1 振荡培养机,振幅 24~51 mm,振动频率 225~250 次/min 的回转式振荡机,或振幅 50~100 mm,振动频率 100~130 次/min 的往复式振荡机。

5.2 振荡培养瓶,容量 1 L,用棉塞塞紧于 170℃,加热灭菌 1~2 h。

5.3 生物显微镜。

6 程序

6.1 试验样品的制备

6.1.1 按 GB/T 13173.1 制备表面活性剂和洗涤剂实验样品。

6.1.2 将洗涤剂实验室样品分别按 GB/T 13173.2 和 GB/T 13173.3 分离制备总活性物(阴离子和非离子表面活性剂)样品和非离子表面活性剂样品。

6.1.3 试验份参照物(4.7、4.8)样品分别按 GB/T 5173 和 GB/T 13173.3 试验方法测定表面活性剂含量,然后配制成浓度为 0.01 mg/L 溶液备用。

6.2 基础培养基溶液的制备

用于试验的培养基溶液组成如下:

水	1 L
氯化铵	3.0 g
磷酸氢二钾	1.0 g
硫酸镁	0.25 g
氯化钾	0.25 g
硫酸亚铁	0.002 g
酵母浸膏	0.3 g

酵母浸膏在使用前加入,已加入酵母浸膏的培养基溶液存放超过 8 h,则要进行高压灭菌处理(于 0.11~0.13 MPa,122~125℃,灭菌 20 min),试验中所采用水应不含抑菌物。

6.3 基础培养基中表面活性剂试验份的加入

a. 在含 500 mL 培养基溶液(6.2)的培养瓶中,加入试验份表面活性剂,浓度约 30 mg/L。

b. 为了验证试验条件,同时准备同样量培养基溶液(6.2)加入 1-甲基十一烷基苯磺酸钠(6.1.3)溶液或聚乙氧基化正月桂醇(6.1.3)溶液的对照试验培养瓶,使浓度约为 30 mg/L,以及只有培养基溶液(6.2)不加表面活性剂的空白试验培养瓶。

6.4 活性污泥的接种

在 6.3 各培养瓶中,每 100 mL 基础培养基溶液加 1 mL 活性污泥(4.9)。

6.5 培养

将已接种活性污泥的各培养瓶,安装在振荡培养机(5.1)上,在 25±3℃进行振荡培养。

6.6 驯化

按照 6.7 规定在 8 天试验前,用下面方法进行驯化培养。

将 6.3 制备供试验用的培养瓶按 6.4 接种后,依照 6.5 振荡培养 72 h,然后将此培养瓶中的内容物按照 6.4 规定分别接种于按 6.3 另外准备的各个培养瓶中,依照 6.5 的条件再振荡 72 h 进行驯化培养。

6.7 生物降解度试验

将按 6.6 经过二次驯化培养的内容物,按 6.4 规定接种于按 6.3 所制备的培养瓶中,在 6.5 所示的条件下,进行 8 天的振荡培养,为了计算生物降解度,在培养开始和满 7 天及满 8 天时,分别从各培养瓶中取部分内容物,按附录 A(补充件)或附录 B(补充件)测定表面活性剂的浓度。

如果不及时间定量,则每 100 mL 阴离子表面活性剂试样溶液中加入 1 mL 甲醛溶液(4.10)以便保存,非离子表面活性剂试样溶液不能加甲醛保存,否则会影响结果的准确性。

7 试验结果计算

表面活性剂的生物降解度由培养开始和第七天、第八天与空白试验培养瓶溶液的分析值之差,求出相应期间的表面活性剂浓度,按下式计算出生物降解度 D ,以第七天和第八天的降解度平均值表示,所得结果应表示至一位小数。

$$D = \frac{(S_0 - B_0) - (S_x - B_x)}{S_0 - B_0} \times 100$$

式中: D —— x 天后的降解度, %;

S_0 ——试验开始时试验培养瓶(6.3a)中或对照试验瓶(6.3b)中表面活性剂的浓度, mg/L;

B_0 ——空白试验值, mg/L;

S_x —— x 天后的试验培养瓶(6.3a)中或对照试验培养瓶(6.3b)中表面活性剂的浓度, mg/L;

B_x —— x 天后的空白试验值, mg/L。

8 试验条件

如果 1-甲基十一烷基苯磺酸钠的生物降解度低于 97.5% 或聚乙氧基化正月桂醇的生物降解度低于 95.0%, 以及第七天和第八天的降解度之差大于 2.0% 时, 则试验无效。

附 录 A
阴离子表面活性剂的定量
(补充件)

A1 方法概要

用三氯甲烷萃取阴离子表面活性剂与亚甲基蓝所形成的复合物,然后用分光光度法定量阴离子表面活性剂。

A2 试剂

分析中只使用认可的分析纯试剂和蒸馏水或纯度相当的水。

A2.1 阴离子表面活性剂标准溶液

称取相当于 1 g 阴离子表面活性剂(100%)的参照物(4.7),准确至 1 mg,用水溶解并转移至 1 L 容量瓶中,然后稀释至刻度混匀,该溶液 1.0 mL 含 1 mg 表面活性剂,移取此溶液 10.0 mL,用水稀释至 1 L,该溶液阴离子表面活性剂浓度为 0.01 mg/mL。

A2.2 亚甲基蓝溶液

称取 0.1 g 亚甲基蓝,用水溶解并稀释至 100 mL,移取 30 mL 溶液于 1 L 容量瓶中,加入 6.8 mL 浓硫酸及 50 g 磷酸二氢钠水合物($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),溶解后用水稀释至 1 L。

A2.3 三氯甲烷(GB 682)**A2.4 磷酸二氢钠洗涤液**

将 6.8 mL 浓硫酸及 50 g 磷酸二氢钠溶于水中,稀释至 1 L。

A3 仪器

普通试验室仪器和下列仪器:

分光光度计,波长 360~800 nm,具有 30 mm 比色池。

A4 标准曲线的绘制

取一系列含有 0~150 μg 阴离子表面活性剂的整份标准溶液(A2.1)作为试验溶液,于 250 mL 分液漏斗中加水至总量 100 mL,然后按 A5 规定的程序萃取和测定吸光度,绘制阴离子表面活性剂含量(mg/L)与吸光度的标准曲线。

A5 试样中阴离子表面活性剂含量的测定

准确移取适量体积的(6.7)试样溶液于 250 mL 分液漏斗中,加水至总量 100 mL(应含阴离子表面活性剂 10~100 μg),然后用 0.05 mol/L 硫酸(H_2SO_4)或 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至 7。

加入 25 mL 亚甲基蓝溶液(A2.2),摇匀后加入 20 mL 三氯甲烷(A2.3),振荡 30 s,静置分层,若水层中蓝色退尽,则应再加入 10 mL 亚甲基蓝溶液,再振荡,静置分层。

将三氯甲烷层放入另一 250 mL 分液漏斗中(注意勿将界面絮状物随同三氯甲烷层带出),重复萃取三次。

合并三氯甲烷萃取液于一分液漏斗中,加入 50 mL 磷酸二氢钠洗涤液(A2.4)振荡 30 s,静置分层将三氯甲烷层通过洁净的脱脂棉过滤至 100 mL 容量瓶中,再加入 10 mL 三氯甲烷于分液漏斗中,振荡 30 s,静置分层,将三氯甲烷层经脱脂棉过滤至容量瓶中,再以少许三氯甲烷淋洗脱脂棉,然后用三氯甲烷稀释到刻度,混匀,同时做空白试验。

以 30 mm 比色池,以空白试验的三氯甲烷萃取液做参比,用分光光度计于波长 650 nm 测定试样三氯甲烷萃取液的吸光度。

将测得试样吸光度与标准曲线比较,得到相应表面活性剂的量,以毫克每升(mg/L)表示。

附 录 B

非离子表面活性剂的定量

(补充件)

B1 硫氰酸钴分光光度法

硫氰酸钴分光光度法适用于聚乙氧基化烷基酚、聚乙氧基化脂肪醇、聚乙氧基化脂肪酸酯、山梨糖醇脂肪酸酯含量的测定。

B1.1 方法概要

非离子表面活性剂与硫氰酸钴所形成的络合物用苯萃取,然后用分光光度法定量非离子表面活性剂。

B1.2 试剂

分析中只使用认可的分析纯试剂和蒸馏水或纯度相当的水。

B1.2.1 硫氰酸钴铵溶液

将 620 g 硫氰酸铵(NH_4CNS)和 280 g 硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于少许水中,再稀释至 1 L,然后用 30 mL 苯萃取二次后备用。

B1.2.2 苯(GB 690)

B1.2.3 氯化钠(GB 1266)

B1.2.4 非离子表面活性剂标准溶液

称取相当于 1 g 非离子表面活性剂(100%)的参照物(4.8),准确至 1 mg,用水溶解转移至 1 L 容量瓶中,稀释至刻度,该溶液非离子表面活性剂浓度为 1 mg/mL。移取 10.0 mL 上述溶液于 1 L 容量瓶中,用水稀释到刻度,混匀,所得稀释液非离子表面活性剂浓度为 0.01 mg/mL。

B1.3 仪器

普通试验室仪器和下列仪器:

B1.3.1 紫外分光光度计,具有 10 mm 石英比色池,波长 322 nm 精确测量性能。

B1.3.2 离心机,转速 1 000~4 000 r/min。

B1.4 标准曲线的绘制

取一系列含有 0~4 000 μg 非离子表面活性剂的整分份标准溶液(B1.2.4)作为试验溶液于 250 mL 分液漏斗中。加水至总量 100 mL,然后按 B1.5 规定程序萃取和测定吸光度,绘制非离子表面活性剂含量(mg/L)与吸光度标准曲线。

B1.5 试样中非离子表面活性剂含量的测定

准确移取适量体积的(6.7)试样溶液于 250 mL 分液漏斗中,加水至总量 100 mL(应含非离子表面活性剂 0~3 000 μg),再加入 15 mL 硫氰酸钴铵溶液(B1.2.1)和 35.5 g 氯化钠,充分振荡 1 min,然后准确加入 25 mL 苯,再振荡 1 min,静止 15 min,弃掉水层,将苯放入试管,离心脱水 10 min(转速 2 000 r/min),尔后移入 10 mm 石英比色池中,用空白试验的苯萃取液做参比,用紫外分光光度计于波长 322 nm 测定试样苯萃取液的吸光度。

将测得的试样吸光度与标准曲线比较,得到相应非离子表面活性剂的量,以毫克每升(mg/L)表示。

注:① 阴离子表面活性剂及聚乙二醇的存在,会影响分析结果的准确度,应予以分离除去。

② 阴离子表面活性剂的分离参见 GB/T 13173.3; 非离子表面活性剂与聚乙二醇分离参见 GB 5560。

B2 泡沫体积法

本方法适用于脂肪酰二乙醇胺类非离子表面活性剂含量的测定。

B2.1 方法概要

本方法是将试样溶液,在一定条件下振荡,根据生成的泡沫体积定量非离子表面活性剂。

B2.2 试剂

基础培养基溶液(6.2)。

B2.3 仪器

具塞量筒 100 mL,分度值 1 mL。

B2.4 标准曲线绘制

用培养基溶液将待试月桂酰二乙醇胺非离子表面活性剂配制成 1,3,5,7,10 mg/L 标准溶液,然后各取 50 mL 按 B2.5 规定程序测定泡沫体积,同时做空白试验。标准溶液的泡沫体积减去空白试验的泡沫体积,得到净泡沫体积,绘制浓度(mg/L)与净泡沫体积的标准曲线。

B2.5 非离子表面活性剂含量的定量

将 50 mL 试样溶液(6.7)放入 100 mL 具塞量筒中,用力上下振摇 50 次(每秒约 2 次),静置 30s 后,观测净泡沫体积,重复上述操作,取二次测定结果的平均值。

将测得的净泡沫体积查标准曲线,得相应月桂酰二乙醇胺表面活性剂样品溶液的浓度(mg/L)。

注:① 本方法适用的测定浓度为 10 mg/L 以内。

② 实验时应注意操作的一致性。

附加说明:

本标准由中国轻工业总会提出。

本标准由全国表面活性剂洗涤用品标准化中心归口。

本标准由天津市轻工业化学研究所负责起草。

本标准主要起草人吴宝光、翟馨、李熙云。

本标准等效采用日本工业标准 JIS K3363—1990《合成洗涤剂生物降解度试验方法》,采用时作了编辑性修改。



GB/T 15818-1995

版权专有 不得翻印

*

书号:155066·1-12454

定价: 8.00 元

*

标目 288—92