

ICS 71. 100.40
G 72



中华人民共和国国家标准

GB/T 15818—2018
代替 GB/T 15818—2006

表面活性剂生物降解度试验方法

Test method for biodegradability of surfactants

2018-12-28发布

2019-07-01实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 15818—2006《表面活性剂生物降解度试验方法》。本标准与 GB/T 15818—2006相比,主要技术变化如下:

- 修改了振荡培养机的要求(见 6.2,2006年版的 5.2);
- 增加了新的基础营养液(见 7.2.1);
- 删除了用脱脂棉过滤的部分(见附录 A);
- 增加了脂肪酸类表面活性剂的测定方法(见附录 E);
- 增加了表面张力法的测定方法(见附录 G)。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国表面活性剂和洗涤用品标准化技术委员会(SAC/TC272)归口。

本标准起草单位:中国日用化学研究院有限公司[国家洗涤用品质量监督检验中心(太原)]、赞宇科技集团股份有限公司、西安开米股份有限公司、深圳市芭格美生物科技有限公司。

表面活性剂生物降解度试验方法

1 范围

本标准规定了表面活性剂初级生物降解度的试验方法。

本标准适用于测定具有磺酸基和硫酸基的阴离子表面活性剂,聚氧乙烯基团单链 EO 加合数为 3~40 和二、三、四链总 EO 加合数 6~60 的表面活性剂,烷基糖苷类表面活性剂,阳离子与两性离子表面活性剂,脂肪酸类表面活性剂,具较丰富泡沫的表面活性剂和可以有效降低水的表面张力的表面活性剂的生物降解度。本标准也适用于洗涤剂中上述表面活性剂生物降解度的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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/T 5173 表面活性剂 洗涤剂 阴离子活性物含量的测定 直接两相滴定法

GB/T 5174 表面活性剂 洗涤剂 阳离子活性物含量的测定 直接两相滴定法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 13173 表面活性剂 洗涤剂试验方法

GB/T 19464 烷基糖苷

QB/T 2344 两性表面活性剂 脂肪烷基二甲基甜菜碱

QB/T 2739 洗涤用品常用试验方法 滴定分析(容量分析)用试验溶液的制备

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

生物降解 biodegradability

有机物在生命有机体的复杂活动下发生的分子降解。

3.2

初级生物降解 primarybiodegradability
原始母体分子特性在一定程度上的消失。

3.3

消失时间 DT-90 disappeartime(DT-90)

表面活性剂生物降解度达到初始浓度的 90%时所消耗的时间。

4 原理

以表面活性剂试样经培养驯化的活性污泥做降解生物源,加入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,得到试样的 DT-90和规定时间的生物降解度。

5 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682规定的三级水。

5.1 氯化铵。

5.2 磷酸氢二钾。

5.3 磷酸二氢钾。

5.4 磷酸氢二钠。

5.5 硫酸镁。

5.6 氯化钾。

5.7 氯化钙。

5.8 硫酸亚铁。

5.9 三氯化铁。

5.10 酵母浸膏(生化试剂)。

5.11 直链十二烷基苯磺酸钠:含量 95%以上,生物降解度大于 99%。

5.12 直链十二醇聚氧乙烯醚(7EO):含量 98%以上,生物降解度大于 99%。

5.13 微生物源:活性污泥取自处理民用废水的污水处理厂,活性污泥悬浊物的质量浓度应调整为 10 g/L~20 g/L,采样后在 5 h 内使用。

5.14 甲醛。

5.15 盐酸。

6 仪器

常用实验室仪器和以下各项。

6.1 振荡培养瓶:容量 1000mL于烘箱中在 170 °C灭菌 1 h~2 h。用硅胶塞塞紧,硅胶塞用压力蒸汽灭菌器灭菌。

6.2 振荡培养机:振幅 20 mm 以上,振荡频率 40次/min~300次/min可调,恒温范围 5 °C~50 °C,温控精度 ± 2 °C。振荡培养机应能够对运行时的温度、转速进行实时记录和监控,确认整个测试周期的温度、转速满足 7.7 的规定。RHZJ-I智能型生物降解培养机¹⁾可以满足此要求。

6.3 压力蒸汽灭菌器:额定温度 126 °C,额定压力 0.14MPa。

7 试验程序

7.1 试样的制备

7.1.1 试样若以洗涤剂或其他混合物形式存在时应按 GB/T 13173 制备表面活性剂试样。

7.1.2 试验份参照物(5.11、5.12)制成中性 1 g/L 溶液,备用。

7.1.3 分离后的表面活性剂试样制成中性 1 g/L 溶液,备用。

7.1.4 脂肪酸等样品中性时不溶于水,配制溶液时可加热、加碱液至其溶解,制成 1 g/L 溶液,备用。

- 1) RHZJ-I 智能型生物降解培养机是适合的市售产品的实例。给出这一个信息是为了方便本标准的使用者,并不表示对这一产品的认可。

7.2 基础培养基溶液的制备

7.2.1 用于试验的培养基溶液组成

水	1 000 mL
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。已加入酵母浸膏的营养基溶液存放超过 8 h,则要进行高压灭菌处理(于 0.11 MPa~0.13 MPa,122 °C ~ 125 °C ,灭菌 20 min),试验中所采用的水应不含抑菌物。

7.2.2 无酵母膏的培养基溶液的制备(烷基糖苷类和糖酯类表面活性剂用此溶液)

溶液 a:

溶解磷酸二氢钾	8.5 g
磷酸氢二钾	21.75 g
磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)	67.2 g
氯化铵	0.5 g

用水定容至 1 000 mL。

为了确保该缓冲溶液,建议测定其 pH值,大约在 7.4左右。如果不符合需要重新配制。

溶液 b:

溶解硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 22.5 g,用水定容至 1 000 mL。

溶液 c:

溶解氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 36.4 g,用水定容至 1 000 mL。

溶液 d:

溶解三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.25 g,用水定容至 1 000 mL。该溶液现用现配,或者加一滴浓盐酸(HCl)防止产生沉淀。

1 000 mL 的无酵母膏的培养基溶液的制备:

先加 800 mL 的水,再分别依次加入溶液 a 10 mL,溶液 b~ 溶液 d 各 1 mL,然后用水稀释至 1 000 mL。

该溶液现用现配,溶液 a、溶液 b、溶液 c、溶液 d 常温于暗处可储存 6 个月。

7.3 试验溶液的制备

7.3.1 在含 500 mL 基础培养基溶液(7.2)的培养瓶中,加入试验份(7.1),质量浓度约 30 mg/L。

7.3.2 为了验证试验条件,在另一份 500 mL基础培养基溶液(7.2)中加入直链十二烷基苯磺酸钠溶液或直链十二醇聚氧乙烯醚(7EO)溶液(7.1.2)作为对照试验培养瓶,使质量浓度约 30 mg/L。

7.3.3 空白试验液:基础培养基溶液(7.2)500 mL不加表面活性剂。

7.4 活性污泥的接种

在 7.3 的各培养瓶中,分别加入 5 mL活性污泥悬浊液(5.13)。

7.5 培养

将培养瓶安装在振荡培养机(6.2)上,于 25 °C ± 3 °C ,200次/min±1次/min进行振荡,培养 72 h。

7.6 驯化

量取基础培养基溶液(7.2) 500 mL于驯化瓶中,加入培养液(7.5) 5 mL加入试验溶液(7.1.2)、(7.1.3)后,将驯化瓶安装在振荡培养机(6.2)上,于 25 °C ± 3 °C ,200次/min±1次/min进行振荡,驯化 72 h。

7.7 生物降解度试验

量取基础培养基溶液(7.2) 500 mL于降解瓶中,加入驯化液(7.6) 5 mL加入试验溶液(7.1.2)、(7.1.3)后,将降解瓶安装在振荡培养机(6.2)上,于 25 °C ± 3 °C ,200次/min±1次/min进行振荡,振荡 30 min后取样,按附录中相应的定量方法测定初始降解液表面活性剂浓度。以后继续在上述条件下振荡,根据要求在需要时间内取样测定,逐步得到 DT-90试验结果。或在满 7 d及满 8 d时,分别从各降解液瓶中取样测定降解液中的表面活性剂浓度。测定方法据试样特性分别按附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E、附录 F、附录 G进行。

如果不及时测定,则按每 100 mL 阴离子表面活性剂试样溶液中加入 1 mL 甲醛溶液(5.14)以便保存。其他表面活性剂试验溶液不可加甲醛保存,否则会影响结果的准确性。

8 结果计算

如果参照物直链十二烷基苯磺酸钠的生物降解度低于 97.5%或直链十二醇聚氧乙烯醚(7EO)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。

表面活性剂的生物降解度 X 以质量分数计,按式(1)计算:

$$X = \frac{\rho_0 - \rho_x}{\rho_0} \times 100 \text{ 或 } X = \frac{V_0 - V_x}{V_0} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X — x 时间后的生物降解度, %;
- ρ_0 — 降解开始时降解液中表面活性剂的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_x — 降解 x 时间后降解液中表面活性剂的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V_0 — 降解开始时降解液中表面活性剂的泡沫体积,单位为毫升(mL);
- V_x — 降解 x 时间后降解液中表面活性剂的泡沫体积,单位为毫升(mL)。

所得结果保留至小数点后一位。

9 结果报告

根据要求,DT-90的结果以降解度达到 90%所消耗的时间报出;或最终降解结果以第 7 天的降解度(%)报出。

附 录 A
(规范性附录)

阴离子表面活性剂的测定— 亚甲基蓝法

A.1 原理

阴离子表面活性剂与亚甲基蓝形成的络合物用三氯甲烷萃取,然后用分光光度法测定阴离子表面活性剂含量。

A.2 适用范围

本方法适用于含磺酸基和硫酸基的阴离子表面活性剂。

A.3 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682规定的三级水。

A.3.1 阴离子表面活性剂标准溶液:按 GB/T 5173测定纯度。称取相当于 100%的参照物(5.11) 1 g (准确至 0.001 g),用水溶解、转移并定容至 1 000 mL,混匀。此溶液阴离子表面活性剂质量浓度为 1 g/L。

A.3.2 阴离子表面活性剂使用溶液:移取阴离子表面活性剂标准溶液 10.0 mL于 1 000 mL容量瓶中,加水定容,混匀,则该使用溶液阴离子表面活性剂质量浓度为 0.01 mg/mL。

A.3.3 硫酸。

A.3.4 磷酸二氢钠洗涤液:将磷酸二氢钠 50 g溶于水中,加入硫酸(A.3.3)6.8 mL,定容至 1 000 mL。

A.3.5 亚甲基蓝溶液:称取亚甲基蓝 0.1 g,用水溶解并稀释至 100mL,移取此溶液 30mL,用磷酸二氢钠洗涤液(A.3.4)稀释至 1 000 mL。

A.3.6 三氯甲烷。

A.4 仪器

常用实验室仪器和分光光度计,波长 360 nm~800 nm。

A.5 操作步骤

A.5.1 工作曲线的绘制

准确移取质量浓度为 0.01 mg/mL 阴离子表面活性剂使用溶液(A. 3. 2)0 mL(作为空白参比液)、3.0 mL、6.0 mL、9.0 mL、12.0 mL、15.0 mL,分别于 250 mL分液漏斗中,加水使总体积达 100 mL。加入亚甲基蓝溶液(A. 3. 5)25 mL混匀后加入三氯甲烷(A. 3. 6)15 mL,振荡 30 s,静置分层;若水层中蓝色褪去,应补加亚甲基蓝溶液 10 mL,再振荡 30 s,静置 10 min。

将三氯甲烷层放入另一 250 mL分液漏斗中(切勿将界面絮状物随三氯甲烷带出),重复萃取至三氯甲烷层无色。

合并的三氯甲烷萃取液中加入磷酸二氢钠溶液(A.3.4)50 mL振荡 30 s,静置 10 min,将三氯甲烷层放入 100 mL容量瓶中,加入三氯甲烷 5 mL到分液漏斗中,重复萃取至三氯甲烷层无色,所有的三氯甲烷层放入 100 mL容量瓶中,再用三氯甲烷定容,混匀。

用分光光度计于波长 650 nm、10 mm 比色池,以空白参比液做参比,测定试液的净吸光值。以表面活性剂质量(mg)为横坐标,净吸光值为纵坐标,绘制工作曲线或以一元回归方程 $y = a + bx$ 计算。

A.5.2 降解试液中表面活性剂含量的测定

准确移取适量体积(降解初始取样量 2 mL~5 mL,降解过程取样量可适当增加至 50 mL)的降解液(7.7)于 250 mL分液漏斗中,加水至 100 mL,以下步骤按 A.5.1 “加入亚甲基蓝溶液 25 mL……再用三氯甲烷定容,混匀”程序进行。

以同样程序测定空白试验液(7.3.3)。

用分光光度计于波长 650 nm、10 mm 比色池,以空白试验液做参比,测定试液的净吸光值,由净吸光值与工作曲线或 $y = a + bx$ 计算得到表面活性剂质量浓度,以 mg/L表示。

A.6 结果计算

阴离子表面活性剂的质量浓度 ρ ,按式(A.1)计算:

$$\rho = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

- ρ — 阴离子表面活性剂的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- m — 从工作曲线或计算得到的试液中阴离子表面活性剂含量,单位为毫克(mg);
- V — 取样体积,单位为升(L)。

以上内容仅为本文档的试下载部分,为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文,请访问: <https://d.book118.com/495011210244011300>