

附件 8

HJ

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

---

## 土壤和沉积物 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法

Soil and sediment—Determination of volatile phenolic compounds

—4-AAP spectrophotometric method

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

---

环 境 保 护 部 发 布

# 目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	2
5 干扰和消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	4
9 分析步骤.....	5
10 结果计算与表示.....	5
11 精密度和准确度.....	6
12 质量保证和质量控制.....	8
13 废物处理.....	8
附录 A（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	9

# 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中挥发酚的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中挥发酚的4-氨基安替比林分光光度法。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准起草单位：大连市环境监测中心。

本标准验证单位：沈阳市环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站、锦州市环境监测中心站、淄博市环境监测站、陕西省环境监测中心站和湖南省环境监测中心站。

本标准环境保护部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 土壤和沉积物 挥发酚的测定 4-氨基安替比林

## 分光光度法

警告：酚类属于高毒物质，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤，检测后的残渣残液应做妥善的安全处理。

### 1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中挥发酚的4-氨基安替比林分光光度法。

本标准适用于土壤和沉积物中挥发酚的测定。

当取样量为20.0 g时，本方法的检出限为0.3 mg/kg，测定下限为1.2 mg/kg。

### 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第5部分：沉积物分析

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 503 水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

#### 3.1

**土壤和沉积物中挥发酚** volatile phenolic compounds in soil and sediment

指在本标准规定的条件下能从土壤和沉积物中提取出、能随水蒸汽蒸馏出并与4-氨基安替比林反应生成有色化合物的挥发性酚类化合物，结果以苯酚计。

注：氨基安替比林与酚的偶合在对位较邻位多见，当对位被烷基、芳基、脂、硝基、苯酰基或醛基取代，而邻位未被取代时，不呈现颜色反应。在本标准规定的分析条件下，土壤和沉积物中苯酚、2-甲酚、3-甲酚、2-氯酚、2-硝基酚、2,6-二甲酚、2,4-二氯酚属于挥发酚，4-甲酚、2,4-二甲酚、3,4-二甲酚、2,4-二硝基酚、4,6-二硝基-2-甲酚、2,4,5-三氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚不属于挥发酚，其它酚类化合物是否属于挥发酚需验证。

## 4 方法原理

土壤和沉积物中挥发酚与碱反应，生成酚盐被提取至提取液中，调节提取液 pH 至酸性 (pH<4)，使酚盐重新变为挥发酚后，用蒸馏法使挥发酚蒸馏出。被蒸馏出的挥发酚，于 pH (10.0±0.2) 介质中，在铁氰化钾存在下，与 4-氨基安替比林反应生成橙红色的安替比林染料，于 510 nm 波长处测定吸光度。

## 5 干扰和消除

### 5.1 苯胺类和油类等有机化合物的干扰和消除

苯胺类和油类等有机化合物会干扰挥发酚的测定。可在样品碱性提取液 (8.4.1) 中加入 25 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶液 (6.23)，振荡萃取 5 min，弃去有机溶剂相，保留水相部分可去除干扰。

### 5.2 硫化物的干扰和消除

硫化物会干扰挥发酚的测定。在采样过程和 8.4.1 提取液的蒸馏过程中加入硫酸铜 (6.2) 可去除含量低于  $3.0 \times 10^4$  mg/kg 硫化物的干扰。

## 6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

### 6.1 无酚水

无酚水应贮于玻璃瓶中，取用时，应避免与橡胶制品（橡皮塞或乳胶管等）接触。可按照以下两种方式进行制备：

a) 于每升水中加入 0.2 g 经 200℃ 活化 30 min 的活性炭粉末，充分振摇后，放置过夜，用双层中速滤纸过滤。

b) 加氢氧化钠使水呈强碱性，并加入高锰酸钾至溶液呈紫红色，移入全玻璃蒸馏器中加热蒸馏，集取馏出液备用。

6.2 五水硫酸铜 (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O)。

6.3 氨水：ρ (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) = 0.90 g/ml。

6.4 磷酸：ρ (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) = 1.87 g/ml。

6.5 氢氧化钠 (NaOH)。

6.6 苯酚 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH)。

6.7 甲基橙 (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na)。

6.8 氯化铵 (NH<sub>4</sub>Cl)。

6.9 4-氨基安替比林 (C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O)。

6.10 铁氰化钾 (K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>])。

6.11 二氯甲烷 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)。

6.12 正己烷 (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)。

6.13 石英砂: 830 μm~270 μm (20 目~50 目)。

于 400℃ 烘烤 4 h, 冷却至室温后转移至磨口玻璃瓶中, 置于干燥器中保存。

6.14 氢氧化钠溶液:  $\rho$  (NaOH) = 10 g/L。

称取氢氧化钠 (6.5) 10 g 溶于水 (6.1), 定容至 1 L, 保存至塑料试剂瓶中。

6.15 精制苯酚。

取苯酚 (6.6) 于具有空气冷凝管的蒸馏瓶中, 加热蒸馏, 收集 182℃~184℃ 的馏出部分, 馏分冷却后应为无色晶体, 贮于棕色瓶中, 于冷暗处密闭保存。

6.16 酚标准贮备液:  $\rho$  (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH)  $\approx$  1.00 g/L。

称取 1 g 精制苯酚 (6.15), 精确到 0.01 g, 溶解于水 (6.1), 定容至 1 L 后, 保存至棕色试剂瓶中, 于 4℃ 下冷藏, 可稳定保存一个月。使用前按照 HJ 503 中附录 A 规定的方法进行标定。也可购买市售有证标准溶液。

6.17 酚标准使用液:  $\rho$  (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH) = 10.0 mg/L。

取适量酚标准贮备液 (6.16) 用水 (6.1) 定容至 100 ml, 摇匀, 临用现配。

6.18 甲基橙指示液:  $\rho$  (甲基橙) = 0.5 g/L。

称取 0.1 g 甲基橙 (6.7) 溶于水, 定容至 200 ml, 摇匀, 保存至玻璃试剂瓶中。

6.19 缓冲溶液: pH  $\approx$  10.7。

称取 20 g 氯化铵 (6.8) 溶于 100 ml 氨水 (6.3) 中, 密塞于塑料试剂瓶, 于 4℃ 下保存。为避免氨的挥发所引起 pH 值的改变, 应注意在低温下保存, 且取用后立即加塞盖严, 并根据使用情况适量配制。

6.20 4-氨基安替比林溶液

称取 2 g 4-氨基安替比林 (6.9) 溶于水中, 定容至 100 ml, 摇匀。按照 HJ 503 中附录 B 规定的方法进行提纯, 于 4℃ 下可保存一周。

6.21 铁氰化钾溶液:  $\rho$  (K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]) = 80 g/L。

称取 8 g 铁氰化钾 (6.10) 溶于水, 定容至 100 ml, 摇匀, 保存至 100 ml 棕色试剂瓶中, 于 4℃ 下可保存一周。

6.22 硫酸铜溶液:  $\rho$  (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) = 5 g/L。

称取 5 g 五水硫酸铜 (6.2) 溶于水 (6.1), 定容至 1 L, 摇匀, 保存至玻璃试剂瓶中。

6.23 二氯甲烷-正己烷混合溶液: 2+1。

用二氯甲烷 (6.11) 和正己烷 (6.12) 按 2:1 的体积比混合。

## 7 仪器和设备

7.1 分光光度计: 具 510 nm 波长, 并配有光程为 10 mm 的比色皿。

7.2 样品瓶: 30 ml 螺纹口棕色玻璃广口瓶。

7.3 水分样品瓶: 100 ml~300 ml 具螺旋盖和聚四氟乙烯衬垫的玻璃广口瓶。

7.4 超声波仪: 功率不低于 200 W。

注: 可采用清洗式超声波仪或带有压电振动器的超声波仪。

7.5 水平振荡器: 频率不低于 100 r/min。

7.6 500 ml具螺旋盖广口聚乙烯瓶。

7.7 500 ml全玻璃蒸馏器。

7.8 一般实验室常用仪器和设备。

## 8 样品

### 8.1 采样前的准备

采样前，向每个样品瓶（7.2）内注入10 ml硫酸铜溶液（6.22），称量每个样品瓶的重量并记录。

### 8.2 样品采集与保存

按照HJ/T 166的相关规定进行土壤样品的采集。按照HJ 494、HJ/T 91和GB 17378.3的相关规定进行沉积物样品的采集。

用于测定土壤和沉积物中挥发酚的样品采集至样品瓶（8.1）中，将样品瓶填满并快速清除掉样品瓶螺纹及外表面上黏附的样品，密封样品瓶。每个点位应至少采集2份样品。采集后的样品应置于4℃下保存，保存期3 d。

测定干物质含量（土壤）或含水率（沉积物）的样品需单独采集，采集在水分样品瓶（7.3）内。土壤样品的保存按照HJ/T 166的相关规定进行，沉积物样品的保存按照HJ 494、HJ/T 91和GB 17378.3的相关规定进行。

### 8.3 水分的测定

土壤样品干物质含量的测定按照HJ 613执行；沉积物样品含水率的测定按照GB 17378.5执行。

### 8.4 试样的制备

#### 8.4.1 试样的提取

实验室内将采好样品的采样瓶（8.2）称重，并减去相对应的采样瓶（8.1）重量，得到样品的采样量。

将采样瓶（8.2）内所有样品取出置于500 ml广口聚乙烯瓶（7.6）中，并用10 ml氢氧化钠溶液（6.14）清洗采样瓶，清洗3次，将每次的清洗液倒入聚乙烯瓶中，再加入260 ml氢氧化钠溶液（6.14），充分搅拌均匀，拧紧螺旋盖，水平振荡10 min，或用清洗式超声波仪超声10 min。若采用带有压电振动器的超声波仪，聚乙烯瓶可不加盖，超声10 min。样品振荡或超声后，静置5 min，取250 ml上清液移入500 ml全玻璃蒸馏器（7.7）中，待蒸馏。

样品提取液若不能及时蒸馏，应置于4℃下保存，保存时间为14 d。

注1：若采样瓶清洗不干净，可适量增加清洗次数，但应将使用的氢氧化钠溶液（6.14）总量控制在290 ml以内。

注2：超声功率应不低于200 W；水平振荡频率应控制在不低于100 r/min。

#### 8.4.2 提取液的蒸馏

样品提取液（8.4.1）加数滴甲基橙指示液（6.18），用磷酸（6.4）调节pH至试样显橙红色（pH<4），再加入5 g五水硫酸铜（6.2），加25 ml水（6.1），加数粒玻璃珠以防暴沸。连接冷凝器，加热蒸馏，蒸馏过程应控制蒸馏速率不大于7 ml/min，收集馏出液250 ml至250 ml容量瓶中，待测。

注1：蒸馏过程中，应保持蒸馏系统密闭，若发现甲基橙红色褪去，应在蒸馏结束后，放冷，再加1滴甲基橙指示液（6.18），若发现蒸馏后残液不呈酸性，则应重新取样，增加磷酸（6.4）加入量，进行蒸馏。

注2：使用的蒸馏设备不宜与测定工业废水或生活污水的蒸馏设备混用。每次试验前后，应清洗整套蒸馏设备。

## 8.5 空白试样的制备

以石英砂（6.13）代替样品，按照8.1~8.4步骤制备空白试样。

## 9 分析步骤

### 9.1 校准曲线的绘制

于一组6支50 ml具塞磨口玻璃比色管中，分别加入0.00 ml、0.50 ml、2.00 ml、5.00 ml、10.0 ml和25.0 ml酚标准使用液（6.17），其对应的酚含量分别为0.00 μg、5.00 μg、20.0 μg、50.0 μg、100 μg和250 μg，加水（6.1）至标线。然后加入0.5 ml缓冲溶液（6.19），混匀，此时pH值约为10.0±0.2，再加入1.0 ml 4-氨基安替比林溶液（6.20），混匀，最后加入1.0 ml铁氰化钾溶液（6.21），充分混匀后，密塞，放置10 min。

用光程为10 mm比色皿，以水（6.1）为参比，在30 min内于510 nm波长处测定吸光度值。以酚含量（μg）为横坐标，其对应的校准系列点吸光度值与酚含量0.00 μg点吸光度值的差值为纵坐标，绘制校准曲线。

### 9.2 试料的测定

量取50.0 ml试样（8.4.2）作为试料，置于50 ml具塞磨口玻璃比色管中，按照与校准曲线绘制相同的步骤（9.1）进行试料的测定。

注：试料中的酚含量超过250 μg时，可减少试样取样量并加水（6.1）稀释至50.0 ml。

### 9.3 空白试验

按照与试料测定（9.2）相同的步骤进行空白试样（8.5）的测定。空白试样应与试料同时测定。

## 10 结果计算与表示

### 10.1 结果计算

土壤中挥发酚的质量分数 $W$ （以苯酚计，mg/kg），按照公式（1）进行计算：

$$w = \frac{(A - A_0 - a) \times V_1}{b \times V_2 \times m \times w_{dm}} \quad (1)$$

式中：  $w$  ——土壤样品中挥发酚的质量分数（以苯酚计）， mg/kg；

$A$  ——试料的吸光度值；

$A_0$  ——空白试验的吸光度值；

$a$  ——校准曲线的截距；

$V_1$  ——提取液体积， ml；

$b$  ——校准曲线的斜率；

$V_2$  ——试料体积， ml；

$m$  ——样品的采样量， g；

$w_{dm}$  ——土壤样品干物质含量， %。

沉积物中挥发酚的质量分数  $w$ （以苯酚计， mg/kg），按照式（2）进行计算：

$$w = \frac{(A - A_0 - a) \times V_1}{b \times V_2 \times m \times (1 - w_{H_2O})} \quad (2)$$

式中：  $w$  ——沉积物样品中挥发酚的质量分数（以苯酚计）， mg/kg；

$A$  ——试料的吸光度值；

$A_0$  ——空白试验的吸光度值；

$a$  ——校准曲线的截距；

$V_1$  ——提取液体积， ml；

$b$  ——校准曲线的斜率；

$V_2$  ——试料体积， ml；

$m$  ——样品的采样量， g；

$w_{H_2O}$  ——沉积物的含水率， %。

注：  $V_1$  提取液体积在本标准中取值为300 ml。

## 10.2 结果表示

当测定结果小于10.0 mg/kg，结果保留至小数点后一位；当测定结果大于等于10.0 mg/kg，结果保留三位有效数字。

## 11 精密度和准确度

### 11.1 精密度

#### 11.1.1 土壤样品的精密度

6家实验室分别对挥发酚加标含量为3.0 mg/kg、37.5 mg/kg和250 mg/kg的空白加标土壤样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为3.3%~4.8%、2.2%~3.5%和1.3%~2.1%；

实验室间相对标准偏差分别为3.6%、4.6%和3.9%；重复性限分别为0.3 mg/kg、2.6 mg/kg和11 mg/kg；再现性限分别为0.4 mg/kg、4.9 mg/kg和27 mg/kg。

6家实验室分别对两个不同浓度的统一土壤实际样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为2.2%~5.7%和2.5%~5.7%；实验室间相对标准偏差分别为4.7%和4.5%；重复性限分别为2.2 mg/kg和2.4 mg/kg；再现性限分别为4.1 mg/kg和4.2 mg/kg。

### 11.1.2 沉积物样品的精密度

6家实验室分别对挥发酚加标含量为3.0 mg/kg、37.5 mg/kg和250 mg/kg的空白加标沉积物样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为2.7%~3.5%、1.5%~2.5%和1.3%~2.0%；实验室间相对标准偏差分别为3.7%、3.0%和3.0%；重复性限分别为0.2 mg/kg、2.1 mg/kg和11 mg/kg；再现性限分别为0.3 mg/kg、3.3 mg/kg和22 mg/kg。

6家实验室分别对两个不同浓度的统一沉积物实际样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为2.5%~5.1%和2.5%~5.9%；实验室间相对标准偏差分别为11%和8.2%；重复性限分别为2.0 mg/kg和2.1 mg/kg；再现性限分别为5.4 mg/kg和4.6 mg/kg。

## 11.2 准确度

### 11.2.1 土壤样品的准确度

6家实验室分别对挥发酚加标含量为3.0 mg/kg、37.5 mg/kg和100 mg/kg的土壤空白加标样品再次进行加标分析测定，加标量分别为3.0 mg/kg、37.5 mg/kg和100 mg/kg，加标回收率分别为83.7%~87.0%、86.1%~89.9%和90.7%~92.3%；加标回收率最终值分别为85.0%±2.8%、87.8%±2.4%和91.4%±1.4%。

6家实验室分别对两个不同浓度的统一土壤实际样品进行加标分析测定，加标量分别为20.0 mg/kg和30.0 mg/kg，加标回收率分别为86.0%~89.5%和86.0%~90.3%；加标回收率最终值分别为88.0%±2.6%和88.5%±3.0%。

### 11.2.2 沉积物样品的准确度

6家实验室分别对挥发酚加标含量为3.0 mg/kg、37.5 mg/kg和100 mg/kg的沉积物空白加标样品再次进行加标分析测定，加标量分别为3.0 mg/kg、37.5 mg/kg和100 mg/kg，加标回收率分别为85.3%~88.3%、87.7%~92.5%和91.0%~96.3%；加标回收率最终值分别为86.8%±2.2%、89.1%±3.6%和92.2%±4.0%。

6家实验室分别对两个不同浓度的统一沉积物实际样品进行加标分析测定，加标量分别为10.0 mg/kg和20.0 mg/kg，加标回收率分别为88.0%~92.0%和87.5%~91.0%；加标回收率最终值分别为89.7%±3.0%和89.0%±3.4%。

方法精密度和准确度汇总数据具体见附录A。

## 12 质量保证和质量控制

### 12.1 空白试验

空白试验的吸光度值应 $\leq 0.015$ 。

### 12.2 校准有效性检查

校准曲线的相关系数  $r \geq 0.999$ ，否则应重新绘制校准曲线；每批（ $\leq 20$ ）样品应测定一个曲线中间校核点，其测定结果与校准曲线相应点含量的相对误差应 $\leq \pm 10\%$ 。

### 12.3 精密度控制

每批样品应至少测定10%的平行样，样品数量少于10个时，应至少测定一个平行样。土壤平行样相对偏差应满足HJ/T 166中规定的土壤监测平行样最大允许相对偏差要求，沉积物平行样相对偏差应满足GB 17378.5中的平行样相对偏差要求。因样品基质原因导致平行样相对偏差超出允许范围，则该样品取平行样均值报出。

### 12.4 准确度控制

每批样品应测定10%的基体加标样品，样品数量少于10个时，应至少测定一个基体加标样品，加标回收率应在80%~110%之间。

## 13 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，粘贴明显标识，如“有毒废液（氰化物）”，委托有资质的单位处置。

附录 A  
(资料性附录)  
方法的精密度和准确度

精密度和准确度结果见表 A.1 和表 A.2。

表A.1 方法的精密度汇总表 (n=6)

样品类型		平均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
土壤	空白加标样品	2.6	3.3~4.8	3.6	0.3	0.4
		33.6	2.2~3.5	4.6	2.6	4.9
		226	1.3~2.1	4.0	11	27
	实际样品	27.3	2.2~5.7	4.8	2.2	4.1
		28.7	2.5~5.7	4.5	2.4	4.2
沉积物	空白加标样品	2.6	2.7~3.5	3.7	0.2	0.3
		33.0	1.5~2.5	3.0	2.1	3.3
		228	1.3~2.0	3.1	11	22
	实际样品	17.7	2.5~5.1	11	2.0	5.4
		18.4	2.5~5.9	8.2	2.1	4.6

表A.2 方法的准确度汇总表 (n=6)

样品类型		本底平均值 (mg/kg)	样品加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 $P_i$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
土壤	空白加标样品	2.6	3.0	83.7~87.0	85.0±2.8
		33.6	37.5	86.1~89.9	87.8±2.4
		91.2	100	90.7~92.3	91.4±1.4
	实际样品	27.3	20.0	86.0~89.5	88.0±2.6
		28.7	30.0	86.0~90.3	88.5±3.0
沉积物	空白加标样品	2.6	3.0	85.3~88.3	86.8±2.2
		33.0	37.5	87.7~92.5	89.1±3.6
		91.4	100	91.0~96.3	92.2±4.0
	实际样品	17.7	10.0	88.0~92.0	89.7±3.0
		18.4	20.0	87.5~91.0	89.0±3.4