



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

水质 石油类的测定 荧光分光光度法

Water quality-Determination of petroleum oils-
Fluorescence spectrophotometric method

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

生态环境部 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.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	4
11 质量保证和质量控制.....	5
12 废物处理.....	5
13 注意事项.....	5

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范水中石油类的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中石油类的荧光分光光度法。

本标准首次发布。

本标准由环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：天津市生态环境监测中心、环境保护部环境标准研究所。

本标准验证单位：北京华测检测技术有限公司、国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所、河北省秦皇岛环境监测中心、海南省环境监测中心站、广西壮族自治区海洋环境监测中心站、浙江省舟山海洋生态环境监测站。

本标准生态环境部 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 石油类的测定 荧光分光光度法

警告：实验中所使用的正己烷具有一定毒性，应在通风橱中进行操作，同时按规定佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣服。

1 适用范围

本标准规定了测定水中石油类的荧光分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水和海水中石油类的测定。

当取样体积为 500 ml，萃取液体积为 25 ml，使用 1 cm 比色皿时，方法检出限为 0.005 mg/L，测定下限为 0.020 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

石油类 petroleum oils

指在 $\text{pH} \leq 2$ 的条件下，能被正己烷萃取不被硅酸镁吸附，且在激发波长为 310 nm，发射波长为 360 nm 处有荧光响应的物质。

4 方法原理

在 $\text{pH} \leq 2$ 的条件下，用正己烷萃取样品中的油类物质，经无水硫酸钠脱水后，再用硅酸镁吸附除去动植物油类等极性物质，其中的石油类物质经激发光源照射，分子产生跃迁，当分子从激发态返回到基态的振动能级时，以荧光形式释放吸收的能量发出分子荧光。荧光强度在一定浓度范围内与石油类含量成正比。

5 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,实验用水为蒸馏水或去离子水。

5.1 盐酸: $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ 。

5.2 正己烷 (C_6H_{14}), 色谱纯。

5.3 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)。

5.4 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

于 550°C 下灼烧 4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器内贮存。

5.5 硅酸镁 (MgSiO_3): 60目~100目。

于 550°C 下灼烧 4 h, 冷却后称取适量硅酸镁于磨口玻璃瓶中, 根据硅酸镁的重量, 按 6% (m/m) 的比例加入适量蒸馏水, 密塞并充分振荡数分钟, 放置 12 h, 备用。

5.6 石油类标准贮备液: $\rho = 1\ 000 \text{ mg/L}$ 。

直接购买市售正己烷体系适用于荧光分光光度法测定的有证标准物质。

5.7 石油类标准使用液: $\rho = 100 \text{ mg/L}$ 。

吸取 10.00 ml 石油类标准贮备液 (5.6) 于 100 ml 容量瓶中, 用正己烷 (5.2) 定容, 摇匀, 临用现配。

5.8 玻璃棉。

用正己烷 (5.2) 浸洗并晾干, 置于干燥玻璃瓶中, 备用。

5.9 硅酸镁吸附柱。

将内径 10 mm、长约 200 mm 的玻璃层析柱出口处填塞少量玻璃棉 (5.8), 再将硅酸镁 (5.5) 缓缓倒入玻璃层析柱中, 边倒边轻轻敲打, 填充高度约为 80 mm。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶: 500 ml 棕色硬质玻璃瓶。

6.2 荧光分光光度计: 激发波长 250~700 nm; 发射波长 250~700 nm。

6.3 比色皿: 1 cm 石英荧光比色皿。

6.4 分液漏斗: 1 000 ml, 聚四氟乙烯旋塞。

6.5 锥形瓶: 50 ml, 具塞磨口。

6.6 水平振荡器。

6.7 离心机: 配备玻璃离心管。

6.8 一般实验室常用器皿和设备。

7 样品

7.1 样品的采集

参照 HJ/T 91、HJ/T 164 和 GB 17378.3 的相关规定进行样品的采集。用采样瓶（6.1）采集样品。样品采集好后，加入盐酸（5.1）酸化至 $\text{pH} \leq 2$ 。

7.2 样品的保存

参照 HJ 493 和 GB 17378.3 的相关规定进行样品保存，如样品不能在 24 h 内测定，应在 5°C 以下冷藏保存，7 d 内测定。

7.3 试样的制备

7.3.1 萃取

将样品全部转移至 1 000ml 分液漏斗（6.4）中，量取 25.0 ml 正己烷（5.2）洗涤样品瓶后，全部转移至分液漏斗中。充分振摇 2 min，期间经常开启旋塞排气，静置分层后，将下层水相全部转移至 1 000 ml 量筒中，测量样品体积并记录。

注 1：乳化程度较重时，可向除去水相后的萃取液中滴加适量无水乙醇（5.3）破乳，若效果仍不理想，可将其转移至玻璃离心管中，转速 2000 r/min 离心 3 min。

注 2：可采用自动萃取装置代替手动萃取。

7.3.2 脱水

将萃取液（7.3.1）转移至已加入 3 g 无水硫酸钠（5.4）的锥形瓶（6.5）中，盖紧瓶塞，振摇数次，静置。若无水硫酸钠（5.4）全部结块，需补加无水硫酸钠（5.4）直至不再结块。

7.3.3 吸附

继续向萃取液（7.3.2）中加入 3 g 硅酸镁（5.5），置于水平振荡器（6.6）上，振荡 20 min，静置沉淀。在玻璃漏斗底部垫上少量玻璃棉（5.8），过滤，待测。

注：也可采用硅酸镁吸附柱（5.9）进行吸附。将萃取液（7.3.2）通过硅酸镁吸附柱（5.9），弃去前 2~3 ml 滤液，待测。

7.4 空白试样的制备

以实验用水代替样品，按照试样的制备步骤（7.3）制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 标准曲线的建立

准确移取 0.00 ml、0.10 ml、0.50 ml、1.00 ml、5.00 ml 和 10.00 ml 石油类标准使用液（5.7）于 6 个 50 ml 容量瓶中，用正己烷（5.2）稀释至标线，摇匀。标准系列浓度分别为 0.00 mg/L、0.20 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、10.0 mg/L 和 20.0 mg/L。在激发波长为 310 nm，发射波长为 360 nm 条件下，使用 1 cm 石英荧光比色皿（6.3），以正己烷（5.2）作参比，测量荧光

强度。以石油类浓度（mg/L）为横坐标，以荧光强度为纵坐标，建立标准曲线。

注：仪器参数按照仪器说明书推荐值进行设置。

8.2 试样的测定

按照标准曲线的建立（8.1）相同步骤进行试样（7.3）的测定。

注：当试样荧光强度大于曲线最高点时，用正己烷（5.2）稀释试样，再经硅酸镁（5.5）吸附后测定。

8.3 空白试样的测定

按照分析步骤（8.2）进行空白试样（7.4）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

水中石油类的质量浓度 ρ （mg/L）按照公式（1）计算：

$$\rho = \frac{(A - A_0 - a) \times V_1}{b \times V} \quad (1)$$

式中： ρ ——水中石油类的质量浓度，mg/L；

A ——试样的荧光强度；

A_0 ——空白试样的荧光强度；

a ——标准曲线的截距；

V_1 ——萃取液体积，ml；

b ——标准曲线的斜率；

V ——水样体积，ml。

9.2 结果表示

结果保留小数位数与检出限一致，最多保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对配制浓度为 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L 和 1.00 mg/L 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：2.7%~7.7%、1.3%~8.9%、1.3%~5.3%、0.3%~3.9%；实验室间相对标准偏差分别为：7.9%、3.7%、2.4%和 8.0%；重复性限分别为：0.007 mg/L、0.013 mg/L、0.014 mg/L 和 0.061 mg/L；再现性限分别为：0.013 mg/L、0.015 mg/L、0.018 mg/L 和 0.223 mg/L。

10.2 准确度

六家实验室分别对配制浓度为 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L 和 1.00 mg/L 的统一样品进行测定，相对误差范围分别为：-10.0%~14.0%、-6.0%~3.0%、-5.0%~0.5%和-13.8%~9.0%；相对误差最终值分别为：(1.7±16.0)%、(-1.4±7.2)%、(-3.0±4.6)%和(-3.2±15.4)%。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每批样品应至少做一个空白，测试结果应低于方法检出限。

11.2 标准曲线

标准曲线回归方程的相关系数应 ≥ 0.999 。

11.3 准确度

每批样品至少分析一个质控样品，测定结果应在给定的保证值范围内。

12 废物处理

实验过程中产生的废液和废物应分类收集并委托具有资质的单位处置。

13 注意事项

13.1 石英荧光比色皿壁上的沾污会影响测定结果。每次使用前，应检查石英荧光比色皿的洁净度。

13.2 样品与空白试样制备所使用的正己烷应为同一批号。