



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 998-2018

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

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2018-12-26 发布

2019-06-01 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.....	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.....	3
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.....	7
13 废物处理.....	7
14 注意事项.....	7
附录 A（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国土壤污染防治法》，保护生态环境，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。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

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。

本标准生态环境部2018年12月26日批准。

本标准自2019年6月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

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：酚类属于有毒物质，溶液配制应在通风橱内进行；操作时应按规定佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或直接接触皮肤和衣物。

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 g，检测光程为10 mm时，本方法测定挥发酚（以苯酚计）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 503-2009 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

挥发酚 volatile phenolic compounds

指在本标准规定的条件下可以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：在本标准规定的条件下测定的挥发酚不包含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-甲酚等不能与4-氨基安替比林发生显色反应的化合物。

4 方法原理

用碱性溶液提取土壤和沉积物中的酚类化合物，提取液在酸性条件下蒸馏，馏出液中的挥发酚在铁氰化钾催化剂存在的碱性溶液中与 4-氨基安替比林反应生成橙红色的吡啶酚安替比林，于波长 510 nm 处测量吸光度，在一定浓度范围内，挥发酚含量与吸光度值成正比。

5 干扰和消除

5.1 含量低于 750 mg/kg 的苯胺类和 1.5×10^4 mg/kg 的油类对土壤和沉积物中挥发酚的测定不产生干扰。

5.2 硫化物会干扰挥发酚的测定。在采样前的准备过程（8.1）和试样的蒸馏过程（8.4.2）中加入五水硫酸铜（6.2）可消除含量低于 3.0×10^4 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。

6.1 实验用水：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。无酚水可按照下列三种方式进行制备。

方式一：新制备去离子水或蒸馏水，使用前需进行空白实验，测定结果应符合空白检查（12.1）要求。

方式二：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。

方式三：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，收集馏出液备用。

6.2 五水硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）。

6.3 氨水： $\rho(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.90$ g/ml。

6.4 磷酸： $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.87$ g/ml。

6.5 氢氧化钠（NaOH）。

6.6 苯酚（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ）。

6.7 甲基橙（ $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3\text{Na}$ ）。

6.8 氯化铵（ NH_4Cl ）。

6.9 4-氨基安替比林（ $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ ）。

6.10 铁氰化钾（ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ）。

6.11 石英砂。

于 400℃ 灼烧 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。

6.12 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 10$ g/L。

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

6.13 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，变色后需重新精制。

6.14 酚标准贮备液： $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) \approx 1.00 \text{ g/L}$ 。

称取0.1 g（精确到0.01 g）精制苯酚（6.13），溶解于100 ml水中，4℃以下避光冷藏保存，可稳定保存一个月，变色后需重新配制。使用前按照HJ 503-2009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。

6.15 酚标准使用液： $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 10.0 \text{ mg/L}$ 。

取适量酚标准贮备液（6.14）用水定容至100 ml容量瓶中，摇匀，现用现配。

6.16 甲基橙指示液： $\rho(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3\text{Na}) = 0.5 \text{ g/L}$ 。

称取0.1 g甲基橙（6.7）溶于200 ml水，于玻璃试剂瓶中保存。

6.17 缓冲溶液： $\text{pH} \approx 10.7$ 。

称取20 g氯化铵（6.8）溶于100 ml氨水（6.3），置于塑料试剂瓶4℃以下冷藏密闭保存。

6.18 4-氨基安替比林溶液

称取2 g 4-氨基安替比林（6.9）溶于100 ml水。按照HJ 503-2009中附录B规定的方法进行提纯，于4℃以下冷藏可保存一周。

6.19 铁氰化钾溶液： $\rho(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 80 \text{ g/L}$ 。

称取8 g铁氰化钾（6.10）溶于100 ml水，于棕色试剂瓶中4℃以下冷藏可保存一周。

6.20 硫酸铜溶液： $\rho(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 5 \text{ g/L}$ 。

称取5 g五水硫酸铜（6.2）溶于1 L水，玻璃试剂瓶中保存。

6.21 玻璃珠。

7 仪器和设备

7.1 分光光度计：配有光程为 10 mm 的比色皿。

7.2 超声波仪：功率不低于 200 W。

注：可采用清洗式超声波仪或冲击式超声波仪。

7.3 水平振荡器：频率为 100 r/min ~ 150 r/min，经验证满足方法要求，也可使用其他振荡设备。

7.4 加热装置：功率可调。

7.5 样品瓶：30 ml 具螺旋盖的棕色玻璃广口瓶。

7.6 样品瓶：容量至少为 100 ml 的具螺旋盖和聚四氟乙烯衬垫的玻璃瓶。

7.7 广口聚乙烯瓶：500 ml，具螺旋盖。

7.8 蒸馏器：500 ml，全玻璃材质。

7.9 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，向每个带有编号（编码）的30 ml样品瓶（7.5）内注入10.0 ml硫酸铜溶液（6.20），准确称量并记录每个样品瓶的重量（含瓶盖）（精确至0.1 g）。

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℃以下冷藏保存，保存期3 d。

必要时，用石英砂（6.11）代替样品装满称重后的样品瓶（8.1），密封带至采样现场，开盖，按照采样时间暴露于现场环境后加盖密封，并按照与样品相同的条件进行运输和保存作为全程序空白样品。

测定干物质含量（土壤）或含水率（沉积物）的样品需单独采集在样品瓶（7.6）中，按照HJ/T 166、HJ 494、HJ/T 91和GB 17378.3的相关规定进行样品保存。

8.3 水分的测定

土壤样品干物质含量按照HJ 613进行测定，沉积物样品含水率按照GB 17378.5进行测定。

8.4 试样的制备

8.4.1 试样的提取

将按照8.2采集样品后的30 ml样品瓶恢复至室温称重并记录（精确至0.1 g），样品瓶采样前后重量之差为样品的采样量（*m*）。

将样品瓶内所有样品取出置于广口聚乙烯瓶（7.7）中，并用10 ml氢氧化钠溶液（6.12）清洗样品瓶，将清洗液倒入聚乙烯瓶中，再重复清洗2次，随后加入260 ml氢氧化钠溶液（6.12），拧紧螺旋盖，水平振荡10 min，或用清洗式超声波仪超声10 min。若采用冲击式超声波仪，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（7.8）中，待蒸馏。

样品提取液若不能及时蒸馏，应置于聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏、密闭保存，保存时间为14 d。

8.4.2 试样的蒸馏

在样品提取液（8.4.1）中加入数滴甲基橙指示液（6.16），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，加数粒玻璃珠（6.21）以防暴沸。连接冷凝器，加热蒸馏，蒸馏过程中应调整加热装置（7.4）功率，控制蒸馏速率不大于7 ml/min，收集250 ml馏出液，待测。

注：蒸馏过程中，应保持蒸馏系统密封，若发现甲基橙红色褪去，应在蒸馏结束冷却后，再加1滴甲基橙指示液（6.16），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。

8.5 空白试样的制备

以石英砂（6.11）代替样品，按照与试样制备相同的步骤（8.4.1~8.4.2）进行实验室空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 标准曲线的建立

在6支50 ml具塞磨口玻璃比色管中，分别加入0 ml、0.50 ml、2.00 ml、5.00 ml、10.0 ml和25.0 ml酚标准使用液（6.15），其对应的酚含量分别为0 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（6.17），混匀，再加入1.0 ml 4-氨基安替比林溶液（6.18），混匀，最后加入1.0 ml铁氰化钾溶液（6.19），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。以各标准系列溶液中的酚含量（μg）为横坐标，以其对应的扣除零浓度点吸光度值后的净吸光度值为纵坐标，建立标准曲线。

9.2 试样的测定

量取试样（8.4.2）50.0 ml（ V_2 ），置于50 ml具塞磨口玻璃比色管中，按照与标准曲线建立相同的步骤（9.1）进行测定。

注：当酚含量超过250 μg时，可减少试样取样量稀释后测定。

9.3 实验室空白试验

按照与9.2相同的步骤进行空白试样（8.5）的测定。

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 ——试样的吸光度值；

A_0 ——实验室空白试验（9.3）的吸光度值；

a ——标准曲线的截距；

V_1 ——提取液体积，300 ml；

b ——标准曲线的斜率；

V_2 ——用于比色的试样体积，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），按照公式（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 ——试样的吸光度值；

A_0 ——实验室空白试验（9.3）的吸光度值；

a ——标准曲线的截距；

V_1 ——提取液体积，300 ml；

b ——标准曲线的斜率；

V_2 ——用于比色的试样体积，ml；

m ——样品的采样量，g；

w_{H_2O} ——沉积物的含水率，%。

注：当试样无需稀释时， V_2 为 50 ml；当试样需要稀释时， V_2 为实际试样量。

10.2 结果表示

当测定结果小于 100 mg/kg，结果保留至小数点后一位；当测定结果大于等于 100 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

6 家实验室分别对低、中和高浓度的空白加标土壤和沉积物样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 2.7%~4.7%、1.5%~3.5%和 1.3%~2.1%；实验室间相对标准偏差范围分别为 3.7%~4.2%、3.0%~4.6%和 2.9%~3.9%；重复性限范围分别为 0.2 mg/kg~0.3 mg/kg、2.0 mg/kg~2.6 mg/kg 和 10 mg/kg~11 mg/kg；再现性限范围分别为 0.3 mg/kg~0.4 mg/kg、3.3 mg/kg~4.9 mg/kg 和 21 mg/kg~27 mg/kg。

6 家实验室分别对两个不同浓度的统一土壤和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范围分别为 2.2%~5.7%和 2.5%~5.8%；实验室间相对标准偏差范围分别为 5.0%~10%和 5.0%~7.8%；重复性限范围分别为 2.0 mg/kg~2.7 mg/kg 和 2.1 mg/kg~2.8 mg/kg；再现性限范围分别为 4.5 mg/kg~5.4 mg/kg 和 4.4 mg/kg~4.8 mg/kg。

方法精密度汇总数据具体参见附录 A。

11.2 准确度

6 家实验室分别对低、中和高浓度的土壤和沉积物空白加标样品进行测定，加标回收率范围分别为 83.0%~89.1%、85.3%~89.9%和 90.5%~94.0%。

6 家实验室分别对两个不同浓度的统一土壤和沉积物实际样品进行加标分析测定，加标

回收率范围分别为 86.0%~92.0%和 86.0%~91.5%。

方法准确度汇总数据具体参见附录A。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白检查

每批样品至少测定一个实验室空白，空白试验的吸光度值应 ≤ 0.015 。

12.2 连续校准

标准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ ；每批（ ≤ 20 ）样品应测定一个曲线中间校核点，其测定结果与标准曲线相应点含量的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。

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。

12.4 准确度控制

每批样品应测定一个空白加标样品和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。若样品存在基体效应，加标回收率不满足要求时，应再测定一个基体加标平行样品，两个基体加标平行样品相对偏差应小于25%。

13 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，并做好标识，委托有资质的单位处置。

14 注意事项

14.1 为避免缓冲溶液（6.17）中氨的挥发所引起 pH 值的改变，取用后立即加塞盖严，必要时现用现配。

14.2 若样品粘度较大，凝结成团，提取过程加入氢氧化钠溶液（6.12）后应用玻璃棒将样品捣匀，使之分散在提取液中。

14.3 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。

14.4 不得用橡胶塞、橡胶管连接蒸馏瓶及冷凝器，以防止对测定产生干扰。

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

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	3.0~4.7	4.2	0.3	0.4
		33.6	2.2~3.5	4.6	2.6	4.9
		226	1.3~2.1	3.9	11	27
	实际样品	27.3	2.2~5.7	5.0	2.7	4.5
		28.9	2.5~5.7	5.0	2.8	4.8
沉积物	空白加标样品	2.6	2.7~3.5	3.7	0.2	0.3
		33.0	1.5~2.4	3.0	2.0	3.3
		228	1.3~2.0	2.9	10	21
	实际样品	17.7	2.5~5.1	10	2.0	5.4
		18.4	2.5~5.8	7.8	2.1	4.4

表A.2 方法的准确度汇总表

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	0	3.0	83.0~87.7	84.8±4.2
		0	37.5	85.3~89.1	87.2±2.6
		0	200	90.5~92.0	91.3±1.0
	实际样品	27.3	20.0	86.0~89.5	87.9±2.4
		28.9	30.0	86.0~90.0	88.4±3.0
沉积物	空白加标样品	0	3.0	85.0~89.1	86.5±3.2
		0	37.5	86.7~89.9	88.0±2.2
		0	200	91.0~94.0	91.8±2.2
	实际样品	17.7	10.0	88.0~92.0	89.7±3.0
		18.4	20.0	87.0~91.5	89.1±3.6