

ICS 13.080

CCS Z10

T/NMRJ

内蒙古认证和检验检测协会团体标准

T/NMRJ 022—2024

土壤 挥发酚的测定 流动注射 4-氨基 安替比林分光光度法

Determination of volatile phenol in soil-Flow injection 4-
aminoantipyrine spectrophotometric method

2024-12-30 发布

2024-12-30 实施

内蒙古认证和检验检测协会 发布

目 次

前 言	II
1 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 干扰和消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器设备	3
8 样品	3
9 分析步骤	4
10 结果计算与表示	5
11 精密度和准确度	5
12 质量保证和质量控制	6
13 废物处理	7
附录 A（资料性） 仪器参考工作条件	8

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由内蒙古大元检测服务有限公司提出。

本文件内蒙古自治区检验检测标准化技术委员会（SAM/TC 61）归口。

本文件起草单位：内蒙古大元检测服务有限公司、内蒙古自治区环境监测总站赤峰分站、内蒙古自治区环境监测总站通辽分站、内蒙古八思巴环保科技有限公司、北京吉天仪器有限公司、通辽市疾病预防控制中心、呼和浩特市生态环境综合行政执法支队、内蒙古八思巴环境技术咨询有限公司、内蒙古元捷环保科技有限公司、安徽德明石油化工有限公司。

本文件主要起草人：赵欢欢、王昭伟、郭伟楠、张艳飞、牛海根、王春艳、关燕、张长焯、李倩颖、李晓丽、王昊颖、王丽颜、乔鑫、战洪伟、陈海青、伊布格乐、李艳秋、王继磊、王瑛琦、杨韞、高楠、杨晓强、兰飞飞、宝琪。

土壤 挥发酚的测定 流动注射 4-氨基安替比林分光光度法

1 范围

本文件规定了测定土壤中挥发酚含量的流动注射 4-氨基安替比林分光光度法。

本文件适用于土壤中挥发酚的测定。

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 0.02 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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。

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

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 825 水质 挥发酚的测定 流动注射-4-氨基安替比林分光光度法

HJ 998 土壤和沉积物 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法

JF 1568 分光光度法流动分析仪校准规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

挥发酚 volatile phenolic compounds

指在本文件规定的条件下可以从土壤中提取出、能随水蒸气蒸馏出并与 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。HJ 998 规定的适用于本文件。

4 方法原理

4.1 流动注射仪工作原理

在封闭的管路中，将一定体积的试样注入连续流动的载液中，试样与试剂在化学反应模块中按特定的顺序和比例混合、反应，在非完全反应的条件下，进入流动检测池进行光度检测。

4.2 化学反应原理

用碱性溶液提取土壤中的酚类化合物，提取液通过流动注射仪在线酸化，于 $165\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 蒸馏，蒸馏出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染料，在波长 510 nm 处测量吸光度，获得挥发酚浓度。

5 干扰和消除

5.1 含量低于 750 mg/kg 的苯胺类和 $1.5 \times 10^4\text{ mg/kg}$ 的油类对土壤中的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，在样品中加入过量五水硫酸铜可消除含量低于 $3.0 \times 10^4\text{ mg/kg}$ 硫化物的干扰。

6 试剂和材料

本文件除非另有说明，在分析中均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新鲜制备的去离子水或蒸馏水。除标准溶液外，其他溶液和实验用水均用氦气（6 q）或超声（7 c）除气，其他溶液和实验用水均需除气。实验用到以下试剂：

a) 氢氧化钠（NaOH）。

b) 硼酸（ H_3BO_3 ）。

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

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

e) 氯化钾（KCl）。

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

g) 精制苯酚。

h) 磷酸： $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.69\text{ g/ml}$ ，优级纯。

i) 石英砂：在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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。

j) 磷酸溶液：1+10，磷酸（6 h）与水的体积比为 1:10。

k) 4-氨基安替比林溶液（ 0.60 g/L ）：称取 0.64 g 4-氨基安替比林（6 d）溶于适量水中，用水稀释至 1000 ml ，摇匀。提纯方法参见 HJ 503，收集滤液后置冰箱中冷藏，可保存 7 d。样品量少时可适当少量配置。

l) 铁氰化钾缓冲溶液（ $\text{pH}=10.3$ ）：称取 2.00 g 铁氰化钾（6 c）， 3.10 g 硼酸（6 b）和 3.75 g 氯化钾（6 e）溶于适量水中，再称 1.88 g 氢氧化钠（6 a），溶解后调节溶液的 pH 值为 10.3，转移至 1000 ml 容量瓶中定容，混匀。置于冰箱内冷藏，可保存一周。

m) 氢氧化钠溶液（ 10 g/L ）：称取 10.00 g 氢氧化钠（6 a）溶于水，定容至 1000 ml ，摇匀，贮于聚乙烯容器中。

n) 五水硫酸铜（ 5 g/L ）：称取 5.00 g 五水硫酸铜（6 f）溶于 1 L 水中，玻璃试剂瓶中保存。

o) 苯酚标准贮备液 (500 mg/L)：称取 0.50 g 精制苯酚 (6 g) 溶于适量水中，移至 1000 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀，临用前标定，标定方法按照 HJ 825 执行。冰箱内可保存一个月。或采用有证标准溶液。

p) 挥发酚标准使用液 (1.0 mg/L)：分取适量苯酚标准贮备液 (6 o))，采用逐级稀释的方式获得。

q) 氦气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

7 仪器设备

实验用到以下仪器设备：

a) 流动注射仪：包括自动进样器、化学反应模块（预处理通道、注入泵、反应通道及流通检测池）蠕动泵、数据处理系统。

b) 分析天平：精度为 0.1 mg。

c) 超声波仪：频率为 40 kHz。

d) 水平振荡器：频率为 100 r/min~200 r/min。

e) 广口聚乙烯瓶：500 ml，具有螺旋盖。

f) 样品瓶：30 ml 具螺旋盖的棕色玻璃广口瓶。

g) 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。

8 样品

8.1 采样前准备

采样前，向每个带有编号（编码）的 30 ml 样品瓶 (7 f) 内注入 10.0 ml 硫酸铜溶液 (6 n) ，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。

用于测定土壤中挥发酚的样品采集至样品瓶 (7 f) 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 °C 以下冷藏保存，保存期 3 d。

必要时，用石英砂 (6 i) 代替样品装满称重后的样品瓶 (7 f) ，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）的样品需单独采集在样品瓶 (7 g) 中，按照 HJ/T 166 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。

8.4 试样的制备

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 e）中，并用 10 ml 氢氧化钠溶液（6 m）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 160 ml 氢氧化钠溶液（6 m），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，上清液经 0.45 μm 滤膜过滤到流动注射进样管中进行测定。

8.5 空白试样的制备

以石英砂（6 i）代替样品，按照与试样制备相同的步骤（8.4）进行实验室空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 仪器的调试与校准

按照仪器说明书安装分析系统、调试仪器及设定工作参数。按仪器规定的顺序开机后，以实验用水代替所有试剂，检查整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性。待基线稳定后（约 20 min），系统开始泵入试剂，待基线再次稳定后，按 9.2~9.4 进行操作。仪器使用前必须进行校准，参考《分光光度法流动分析仪校准规范》JJF 1568 中流动注射分析仪部分的描述执行。

9.2 校准

9.2.1 标准系列的制备

分别移取挥发酚标准使用液（6 p）0.00 ml, 1.00 ml, 2.00 ml, 5.00 ml, 8.00 ml, 10.00 ml 于 100 ml 容量瓶中，用氢氧化钠溶液（6 m）稀释至标线并摇匀，制备 6 个浓度点的标准系列，挥发酚质量浓度（以苯酚计）分别为：0.000 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.080 mg/L、0.100 mg/L。

9.2.2 校准曲线的绘制

量取适量标准系列溶液（9.2.1）分别置于样品杯中，由进样器依次从低浓度到高浓度取样分析，得到不同浓度挥发酚的信号值（峰面积）。以信号值（峰面积）为纵坐标，对应的挥发酚质量浓度（以苯酚计，mg/L）为横坐标，绘制校准曲线。

9.3 试样的测定

按照与绘制校准曲线相同测定条件，量取适量待测样品进行测定，记录信号值（峰面积）。如果浓度高于标准曲线最高点，要对样品进行稀释。

9.4 空白实验

按照与8.3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

土壤中挥发酚的含量 ω （以苯酚计，mg/kg），按照下式计算：

$$\omega = \frac{(y - a) \times V \times f}{b \times m \times \omega_{dm}}$$

式中：

y ——测定信号值（峰面积）；

a ——校准曲线方法的截距；

V ——提取液体积，200 毫升（ml）；

f ——试样稀释倍数；

b ——校准曲线方法的斜率；

m ——土壤样品称样量，单位为克（g）；

ω_{dm} ——土壤样品干物质含量，%。

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

4家实验室对挥发酚含量为0.1 mg/kg、0.5 mg/kg、0.8 mg/kg的空白加标样品进行六次重复测定，空白加标样品的实验室内相对标准偏差分别为3.1%~6.9%、0.39%~1.4%、0.23%~1.8%；实验室间相对标准偏差分别为7.6%、2.9%和1.1%。

4家实验室对实际土壤样品及土壤加标样品（加标量为0.1 mg/kg和0.5 mg/kg）进行六次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为1.8%~4.3%、0.59%~1.3%；实验室间相对标准偏差分别为3.3%、5.3%。

11.2 准确度

4家挥发酚含量为0.1 mg/kg、0.5 mg/kg、0.8 mg/kg的空白加标样品进行测定，空白加标样品加标回收率分别为：89.5%~106%、94.0%~101%、97.3%~101%。

4家实验室分别对加标量为0.1 mg/kg、0.5 mg/kg的土壤实际样品进行六次重复加标测定，加标回收率分别为86.9%~107%、87.8%~101%。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白检查

每批样品须至少测定2个实验室空白，空白值不得超过方法检出限。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

12.2 校准有效性检查

每批样品分析均须绘制校准曲线，校准曲线的相关系数 $\gamma \geq 0.999$ 。

每分析20个样品需用一个校准曲线的中间浓度校准溶液进行校准核查，其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的相对偏差应 $\leq \pm 10\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

12.3 全程序空白

每批样品至少测定1个全程序空白，空白值不得超过方法测定下限。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

11.4 精密度控制

每批样品应至少测定10%的平行双样，样品数量少于10个时，应至少测定一个平行双样，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。

12.5 准确度控制

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

13 废物处理

分析过程中产生的废液应集中回收，交有资质的废弃物专业处理公司处理。

全国团体标准信息平台

附 录 A
(资料性)
仪器参考工作条件

流动注射仪参考工作条件见表 A.1。

表 A.1 流动注射仪参考工作条件

设置对象	参数	设置对象	参数
洗针时间	19s	注射时间	80s
进样时间	140s	出峰时间	9s
进载流时间	60s	峰宽	40s
到达阀时间	280s	样品周期时间	200s
蠕动泵转速	35r/min	设定温度	165℃