



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 970-2018

水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）

Water quality — Determination of petroleum —
Ultraviolet spectrophotometric method
(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2018-10-10 发布

2019-01-01 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 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
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》，保护生态环境，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紫外分光光度法。

本标准为首次发布。

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。

本标准主要起草单位：天津市生态环境监测中心、中国环境科学研究院。

本标准验证单位：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、河北省秦皇岛环境监测中心、国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所、北京华测检测技术有限公司。

本标准生态环境部 2018 年 10 月 10 日批准。

本标准自 2019 年 1 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 石油类的测定 紫外分光光度法

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，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中石油类的紫外分光光度法。

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 2 cm 石英比色皿时，方法检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 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。凡是不注明日期的引用文件，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

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

3 方法原理

在 $\text{pH} \leq 2$ 的条件下，样品中的油类物质被正己烷萃取，萃取液经无水硫酸钠脱水，再经硅酸镁吸附除去动植物油类等极性物质后，于 225 nm 波长处测定吸光度，石油类含量与吸光度值符合朗伯-比尔定律。

4 干扰和消除

萃取液经硅酸镁吸附处理后，可消除极性物质的干扰。

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 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ 。

5.3 正己烷 (C_6H_{14})。

使用前于波长 225 nm 处，以水做参比测定透光率，透光率大于 90%方可使用，否则需脱芳处理。脱芳处理方法：将 500 ml 正己烷加入 1 000 ml 分液漏斗（6.3）中，加入 25 ml 硫酸（5.2）萃洗 10 min，弃去硫酸相，重复上述操作，直至硫酸相近无色，再用蒸馏水萃洗 3 次，至透光率大于 90%即可。

5.4 无水乙醇（C₂H₆O）。

5.5 无水硫酸钠（Na₂SO₄）。

于 550℃下灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器内贮存。

5.6 硅酸镁（MgSiO₃）：150 μm~250 μm（100 目~60 目）。

于 550℃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，密塞并充分振摇数分钟，放置 12 h，备用。

5.7 石油类标准贮备液：ρ=1 000 mg/L。

直接购买市售正己烷体系适用于紫外分光光度法测定的有证标准物质/样品。

5.8 石油类标准使用液：ρ=100 mg/L。

准确移取 5.00 ml 石油类标准贮备液（5.7）于 50 ml 容量瓶中，用正己烷（5.3）定容，摇匀。可保存 24 h。

5.9 玻璃棉。

用正己烷（5.3）浸洗至少 15 min，晾干后置于干燥玻璃瓶中，备用。

5.10 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（5.9），再将硅酸镁（5.6）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 紫外分光光度计：波长 200 nm~400 nm，并配备 2 cm 石英比色皿。

6.3 分液漏斗：1 000 ml，具聚四氟乙烯旋塞。

6.4 锥形瓶：50 ml，具塞磨口。

6.5 振荡器：转速可达 300 r/min。

6.6 离心机：转速可达 3 000 r/min，并配备 50 ml 玻璃离心管。

6.7 一般实验室常用器皿和设备。

7 样品

7.1 样品的采集

参照 GB 17378.3 和 HJ/T 91、HJ/T 164 的相关规定进行样品的采集。用采样瓶（6.1）

采集 500 ml 样品。样品采集后，加入盐酸（5.1）酸化至 $\text{pH} \leq 2$ 。

7.2 样品的保存

参照 GB 17378.3 和 HJ 493 的相关规定进行样品保存，如样品不能在 24 h 内测定，应在 $0^{\circ}\text{C} \sim 4^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存，3 d 内测定。

7.3 试样的制备

7.3.1 萃取

将样品全部转移至 1 000 ml 分液漏斗（6.3）中，量取 25.0 ml 正己烷（5.3）洗涤采样瓶（6.1）后，全部转移至分液漏斗（6.3）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加入 1 滴~4 滴无水乙醇（5.4）破乳，若效果仍不理想，可将其转移至玻璃离心管中，2 000 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

将上层萃取液（7.3.1）转移至已加入 3 g 无水硫酸钠（5.5）的锥形瓶（6.4）中，盖紧瓶塞，振摇数次，静置。若无水硫酸钠全部结块，需补加无水硫酸钠（5.5）直至不再结块。

注：也可将萃取液通过已放置约 10 mm 厚度无水硫酸钠（5.5）的玻璃漏斗脱水。

7.3.3 吸附

继续向萃取液（7.3.2）中加入 3 g 硅酸镁（5.6），置于振荡器（6.5）上，以 180 r/min~220 r/min 的速度振荡 20 min，静置沉淀。在玻璃漏斗底部垫上少量玻璃棉（5.9），过滤，待测。

注：也可采用硅酸镁吸附柱（5.10）进行吸附。将萃取液（7.3.2）通过硅酸镁吸附柱（5.10），弃去前 2 ml~3 ml 滤液，待测。

7.4 空白试样的制备

以实验用水代替样品，加入盐酸（5.1）酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，按照试样的制备（7.3）步骤制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 标准曲线的建立

准确移取 0.00 ml、0.25 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml 和 4.00 ml 石油类标准使用液（5.8）于 6 个 25 ml 容量瓶中，用正己烷（5.3）稀释至标线，摇匀。标准系列浓度分别为 0.00 mg/L、

1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、8.00 mg/L 和 16.0 mg/L。在波长 225 nm 处，使用 2 cm 石英比色皿，以正己烷（5.3）作参比，测定吸光度。以石油类浓度（mg/L）为横坐标，以相应的吸光度值为纵坐标，建立标准曲线。

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：当试样吸光度值大于曲线最高点时，用正己烷（5.3）稀释试样后测定。

8.3 空白试样的测定

按照试样的测定（8.2）相同步骤进行空白试样（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 ——试样的吸光度值；

A_0 ——空白试样的吸光度值；

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 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 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：8.2%~16%、5.2%~7.1%、2.2%~6.8% 和 0.8%~2.7%；实验室间相对标准偏差分别为：14%、5.8%、2.8%和 5.1%；重复性限分别为：0.02 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L 和 0.05 mg/L；再现性限分别为：0.02 mg/L、0.02 mg/L、

0.02 mg/L 和 0.14 mg/L。

10.2 准确度

六家实验室分别对配制浓度为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 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：-20.0%~0、-10.0%~0、-10.0%~-5.0%和-11.0%~2.0%；相对误差最终值分别为：(-10.0±22.0)%、(-6.7±10.0)%、(-6.7±5.2)%和(-4.7±9.6)%。

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试验，测试结果应低于方法测定下限。

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有证标准物质/样品或标准浓度点，测定结果的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。或至少分析一个用有证标准物质/样品与实验用水配制的样品，其浓度应与样品浓度相近，测定结果相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内。

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，应检查石英比色皿的洁净度。

13.2 样品和空白试样制备所使用的正己烷应为同一批号。

13.3 有条件时可从污染源或受污染的水体中获得标准油，用于该类水体中石油类的测定。