

石油类紫外分光光度法方法验证

梁 霓¹ 田海华² 谢 琼³

1. 咸丰县环境监测站 湖北咸丰 445600

2. 恩施市环境监测站 湖北恩施 445000

3. 来凤县环境监测站 湖北来凤 445700

摘要: 为拓展实验室检测能力, 开展石油类紫外分光光度法检测, 依据《水质 石油类的测定 紫外分光光度法 HJ970-2018》对水质中的石油类进行测定, 通过线性关系、检出限、测定下限、精密度和正确度的测试, 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, 方法检出限测得 0.006mg/L; 方法的精密度(相对标准偏差)为 0.2%~0.3%; 对国家有证标准物质分析的正确度(相对误差)为 3.0%、0.95%、3.4%。满足《HJ 970-2018》方法石油类检出限为 0.01mg/L 和允许正确度误差应在 $\pm 10\%$ 以内的相关规定, 表明了该方法在本实验室的准确可行。

关键词: 水质; 石油类; 紫外分光光度法; 方法验证

Verification of petroleum ultraviolet spectrophotometry method

Ni Liang¹, Haihua Tian², Qiong Xie³

1 Xianfeng County Environmental Monitoring Station, Xianfeng, Hubei, 445600

2 Enshi Environmental Monitoring Station, Enshi, Hubei, 445000

3 Laifeng Environmental Monitoring Station, Laifeng, Hubei, 445700

Abstract: To expand the testing capabilities of the laboratory, this paper discusses the use of petroleum UV spectrophotometry to detect petroleum in water, based on the standard method "Water quality - Determination of petroleum - UV spectrophotometry (HJ970-2018)". Through testing linear relationship, detection limit, determination limit, precision, and accuracy, the method was found to have a detection limit of 0.006 mg/L when using a sample volume of 500 ml, an extraction volume of 25 ml, and a 2 cm quartz cuvette. The precision of the method (relative standard deviation) was between 0.2% and 0.3%, and the accuracy (relative error) was 3.0%, 0.95%, and 3.4% for the analysis of certified reference materials. These results meet the relevant requirements of the "HJ 970-2018" method for a detection limit of 0.01 mg/L and an allowable accuracy error of $\pm 10\%$, indicating that this method is accurate and feasible in the laboratory.

Keywords: Water quality; Petroleum; Ultraviolet spectrophotometry; Method verification

引言

石油类是一种主要由烃类化合物组合成的复杂混合物, 且具有潜在毒性, 是判断水质污染的重要因素之一。为规范生态环境监测工作, 生态环境部于 2018 年 10 月 10 日发布了两项石油类监测标准并于 2019 年 1 月 1 日正式开始实施, 即《水质 石油类的测定 紫外分光光度法(试行)》(HJ 970-2018)^[1]和《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》(HJ637-2018)^[2], 其中紫外法主要适用于地表水、地下水和海水中石油类的测定, 红外法主要适用于工业废水和生活污水中的石油类和动植物油类的测定。紫外法在实施过程中涉及到的关键环节主要有正己烷透光率要求、硅酸镁前处理要

求、标准曲线方程的要求及干扰消除等方面^[3]。

一、适用范围

《水质 石油类的测定 紫外分光光度法(试行)》(HJ 970-2018)测定水中石油类的紫外分光光度法。适用于地表水、地下水和海水中石油类的测定。

二、测定原理

在 $\text{pH} \leq 2$ 的条件下, 样品中的油类被正己烷萃取, 萃取液用无水硫酸钠脱水, 再用硅酸镁吸附除去动植物油类等极性物质后, 于 225nm 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。

三、仪器与试剂

3.1 仪器与设备

本实验室配备紫外可见分光光度计 (TU-1810A SPC)、纯水机 (SYZ-VF-10L), 满足标准 (方法) 要求的准确度等技术指标, 按规定进行了校准并在有效期内, 按要求使用并维护, 各项功能正常。

3.2 试剂与标准物质

本实验室实验用水为新制备 UP 水, 关键试剂为盐酸 (优级纯)、硅酸镁吸附剂 (层析用 FCP)、正己烷 (HPLC 级), 购买市售合格正己烷中石油类标准物质。

四、分析步骤

4.1 萃取

将样品全部移至分液漏斗中, 用 25 ml 正己烷洗涤采样瓶后, 全部转移到分液漏斗中。然后充分振摇后静置分层, 将下层水相全部转移至量筒中, 测量样品体积并记录。

4.2 脱水

将上层萃取液转移至已加入 3 g 无水硫酸钠的锥形瓶中, 振摇数次后静置脱水。

4.3 吸附

向萃取液中加入 3 g 硅酸镁, 置于振荡器上振荡 20 min 后静置沉淀。用加了少量玻璃棉的玻璃漏斗过滤待测。

4.4 空白试样的制备

以实验用水代替样品, 加入盐酸酸化至 $\text{pH} \leq 2$, 步骤制备同试样样。

4.5 标准曲线的建立

取体积为 0.00、0.25、0.50、1.00、2.00 和 4.00 石油类标准使用液至 6 个 25 ml 容量瓶中, 用正己烷稀释至标线, 摇匀。测定波长为 225nm, 2cm 石英比色皿, 以正己烷作参比, 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, 标准曲线为 $Y=0.0553x+0.0057$, r 值为 0.9999。

4.6 试样及空白式样的测定

同标准曲线。

五、方法能力验证

5.1 方法检出限、测定下限测试

$MDL = t_{(n-1, 0.9)} \times S$ 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 中附录 A.1.1 所示方法确定石油类测定的检出限。按照样品分析的全部步骤, 重复测定空白样品 7 次, 将各测定结果换算为样品中的浓度, 计算 7 次测定结果的标准偏差, 根据公式计算方法检出限, 其中 $n=7$ 时, $t_{(n-1, 0.99)}$ 为 3.143。测定数据见表 5-1:

表 5-1 方法检出限、测定下限测定数据

平行样品编号	试样
--------	----

测定结果 (mg/L)	1	0.018
	2	0.017
	3	0.015
	4	0.015
	5	0.016
	6	0.018
	7	0.020
测定平均值 \bar{x} (mg/L)		0.017
标准偏差 S (mg/L)		1.82×10^{-3}
t 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.006
测定下限 (mg/L)		0.024

《水质 石油类的测定 紫外分光光度法 (试行)》(HJ 970-2018) 方法中石油类的方法检出限为 0.01mg/L, 本次实验结果符合要求。

5.2 精密度测试

取有证标准物质进行方法精密度试验, 对两种不同浓度的有证标准样品分别进行 6 次平行测定, 按其测量值分别计算平均值、标准偏差和相对标准偏差, 测定数据见表 5-2:

表 5-2 方法精密度测定数据

平行样品编号 有证标准物质 N511674	试样			
	有证标准物 质 8591313	有证标准物 质 85W7944		
测定结果 (mg/L)	1	5.50	42.4	26.3
	2	5.48	42.4	26.3
	3	5.48	42.2	26.2
	4	5.48	42.2	26.2
	5	5.48	42.2	26.2
	6	5.48	42.2	26.2
测定平均值 \bar{x} (mg/L)		5.48	42.3	26.2
标准偏差 S (mg/L)		8.9×10^{-3}	0.11	4.5×10^{-2}
相对标准偏差 RSD (%)		0.2	0.3	0.2

5.3 正确度测试

取有证标准物质进行方法正确度试验, 对两种不同

浓度的有证标准样品分别进行 6 次平行测定, 按其测量值分别计算平均值和相对误差, 测定数据见表 5-3:

表 5-3 方法正确度测定数据

平行样品编号 有证标准物质 N511674		试样		
		有证标准物质 8591313	有证标准物质 85W7944	
测定结果 (mg/L)	1	5.50	42.4	26.3
	2	5.48	42.4	26.3
	3	5.48	42.2	26.2
	4	5.48	42.2	26.2
	5	5.48	42.2	26.2
	6	5.48	42.2	26.2
测定平均值 \bar{x} (mg/L)		5.48	42.3	26.2
标准物质保证值 (mg/L)		5.32mg/L, 扩展 不确定度 6%	41.9mg/L, 扩展 不确定度 5%	25.3mg/L, 扩展不确 定度 5%
相对误差 RE(%)		3.0	0.95	3.4

测定结果均在给定的保证值范围内, 误差均在标准方法中规定的 $\pm 10\%$ 误差最终值范围内。

5.4 实际样品测试

采集三个不同点位的地表水进行样品的全过程分析, 测定结果分别为 0.03mg/L、0.05mg/L、0.03mg/L。

六、方法验证结论

以《水质 石油类的测定 紫外分光光度法(试行)》(HJ 970-2018) 方法要求, 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, 方法检出限测得 0.006mg/L; 方法的精密度(相对标准偏差)为 0.2%~0.3%; 对国家对有证标准物质分析的准确度(相对误差)为 3.0%、0.95%、3.4%。满足《HJ 970-2018》方法石油类检出限为 0.01mg/L 和允许正确度误差应在 $\pm 10\%$ 以内的相关规定, 方法验证结果有效。

参考文献:

- [1] 生态环境部. 水质石油类的测定紫外分光光度法: HJ 970-2018 (S). 北京. 中国标准出版社. 2019
- [2] 生态环境部. 水质石油类和动植物的测定红外分光光度法: HJ 637-2018 (S). 北京. 中国标准出版社. 2019
- [3] 蔡美全, 冯亚君, 沈秀娥, 等. 紫外分光光度法测定水中石油类常见问题研究 [J]. 环境科学与技术, 2020, 43(Supplel): 62—67.

作者简介: 梁霓 (1984.12), 女, 苗族, 湖北省恩施州咸丰县, 大学本科, 专技八级工程师, 从事的主要工作是环境监测相关工作。