

海洋沉积物 油类的测定 超声提取-紫外分光光度法

Marine sediment-Determination of oil-
Ultrasonic Extraction-UV spectrophotometric method

2022 - 09 - 06 发布

2022 - 10 - 06 实施

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 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 样品	2
7.1 样品采集、贮存及运输	2
7.2 样品制备	2
7.3 含水率的测定	3
8 分析步骤	3
8.1 样品提取	3
8.2 样品分离	3
8.3 空白试样的制备	3
8.4 标准曲线的建立	3
8.5 样品测定	3
9 计算与表示	3
9.1 计算	3
9.2 表示	3
10 准确度	4
10.1 精密度	4
10.2 正确度	4
11 质量保证和质量控制	4
11.1 空白试验	4
11.2 校准	4
11.3 平行样	4
11.4 加标样	4
12 注意事项	5
附录 A (资料性) 精密度和正确度	7

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。

本文件由江苏省生态环境厅提出并归口。

本文件起草单位：江苏省环境监测中心。

本文件主要起草人：袁广旺、付丹、吕赢、郑江鹏、张晓昱、魏爱泓、周超凡、董冰洁、蔡瑞。

海洋沉积物 油类的测定

超声提取-紫外分光光度法

1 范围

本文件规定了超声提取-紫外分光光度法测定海洋沉积物油类的方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、计算与表示、准确度、质量保证和质量控制。

本文件适用于海洋沉积物中油类超声提取-紫外分光光度法的测定。

当取样质量为1 g，提取定容体积为25.0 ml，使用10 mm比色皿时，本方法的检出限为2 mg/kg，测定下限为8 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。

GB 17378.2 海洋监测规范 第2部分：数据处理与分析质量控制

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 168 环境监测 分析方法标准制修订技术导则

HJ 442.4 近岸海域环境监测技术规范 第四部分 近岸海域沉积物监测

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

油类 oil

指在本文件规定的条件下，能被正己烷提取，不经过硅酸镁吸附，在225 nm波长处有特征吸收的物质。

4 方法原理

利用超声波的空化作用、机械效应和热效应等加速沉积物颗粒内油类物质的释放、溶解和扩散至正己烷中，定容后于225 nm波长测定吸光度，用标准曲线法定量计算沉积物样品中油类浓度。

5 试剂和材料

5.1 硫酸： ρ (H_2SO_4) = 1.84 g/ml，分析纯。

5.2 正己烷 (C_6H_{14})：使用前于波长 225 nm 处，以纯水做参比，使用 1 cm 比色皿测定其透光率，当透光率大于 90%时方可使用，否则需脱芳处理。脱芳处理方法：将 500 ml 正己烷加入 1000 ml 分液漏

斗（6.7）中，加入 25 ml 硫酸（5.1）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。

5.3 油类标准贮备液： $\rho = 1000$ mg/L。溶剂为正己烷，适用于紫外分光光度法测定的有证标准物质。

5.4 油类标准使用溶液： $\rho = 200$ mg/L。用胖肚吸管移取 10.00 ml 油类标准贮备液（5.3）于 50 ml 棕色容量瓶中，加入正己烷（5.2）定容至标线，摇匀。放置于 4℃冰箱中封口保存，有效期为 1 个月。

5.5 油类标准样品：与油类标准贮备液（5.3）为同一油源制备，溶剂为正己烷，适用于紫外分光光度法测定的有证标准物质。

6 仪器和设备

6.1 电子天平：量程不小于 100 g，精度为 0.1 mg。

6.2 紫外分光光度计：波长范围 190 nm~400 nm，并配备 1 cm 具塞石英比色皿。

6.3 冷冻干燥机：冷阱空载最低温度低于 -50℃，配不锈钢冻干盘。

6.4 超声清洗仪：超声频率不低于 40 kHz，具备水温监控功能；超声架，与 50 ml 离心管配套使用，底部镂空，保证样品充分接受超声萃取。

6.5 涡旋混合仪：可在连续和点触振动模式之间切换，速度可调。

6.6 大容量离心机：最高转速大于 3000 r/min，配 50 ml 玻璃或全氟乙烯丙烯共聚物（FEP）材质离心管。

6.7 分液漏斗：1000 ml 玻璃分液漏斗，具聚四氟乙烯旋塞。

6.8 比色管：10 ml 和 25 ml 玻璃比色管。

6.9 容量瓶：10 ml 和 50 ml 棕色玻璃容量瓶。

6.10 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集、贮存及运输

按照 GB 17378.3 和 GB 17378.5 的相关规定开展海洋沉积物油类样品的采集、贮存和运输。

7.2 样品制备

7.2.1 风干法

按照 GB 17378.5 中的相关规定开展海洋沉积物油类样品制备。

7.2.2 冷冻干燥法

冷冻干燥法制备海洋沉积物样品按以下步骤操作：

- a) 取约 300 g 海洋沉积物湿样，盛入不锈钢、四氟乙烯（TFE）或全氟乙烯丙烯共聚物（FEP）材质冷冻干燥盘中，均匀地平铺在盘底，放入 -20℃~-25℃ 的冰柜中冷冻 24 h；
- b) 开启冷冻干燥机，待冷阱温度降至 -50℃ 后，将冷冻好的样品放入冷冻干燥机中，开启真空泵，冷冻干燥 48 h；
- c) 取出冷冻干燥后的样品，剔除砾石和颗粒较大的动植物残骸；
- d) 在球磨仪上粉碎至全部通过 80 目（180 μm ）金属筛，也可用陶瓷研钵手工粉碎，用 80 目（180 μm ）金属筛盖上金属盖过筛，严防样品逸出，将研磨后的样品充分混匀；
- e) 四分法缩分分取 40 g~50 g 制备好的样品，放入样品袋，保存在干燥器中待测。

7.3 含水率的测定

按照GB 17378.5中的相关规定测定海洋沉积物风干样品或冻干样品的含水率。

8 分析步骤

8.1 样品提取

称取1 g (精确至0.0001 g) 沉积物干样于离心管中(6.6), 加入10 ml正己烷, 在超声清洗仪(6.4)中超声提取5 min, 超声过程中间将离心管取出于涡旋混合仪(6.5)上将样品混匀30 s, 以离心管内沉积物样品完全转动, 但不超过离心管高度的2/3为宜。

8.2 样品分离

将超声提取后的样品在3000 r/min~5000 r/min条件下离心3 min, 将上清液倾倒入25 ml比色管中; 再向沉积物样品中加入10 ml正己烷(5.2), 涡旋混匀后按8.1重复提取1次, 再次离心分离, 合并提取液, 定容至25 ml。

8.3 空白试样的制备

取50 ml离心管, 不称取沉积物样品, 按照与8.1和8.2相同的步骤进行制备空白试样。

8.4 标准曲线的建立

准确移取0 ml、0.20 ml、0.40 ml、0.60 ml、0.80 ml、1.00 ml油类标准使用溶液(5.4)至6个10 ml容量瓶或比色管中, 加正己烷(5.2)至标线, 摇匀。标准系列溶液浓度分别为0 mg/L、4.00 mg/L、8.00 mg/L、12.0 mg/L、16.0 mg/L、20.0 mg/L。于波长225 nm处, 使用1 cm石英比色皿, 以正己烷(5.2)作为参比, 依次测定标准系列溶液吸光度。以油类标准溶液浓度(mg/L)为横坐标, 以相应的吸光度为纵坐标, 建立标准曲线。

8.5 样品测定

按8.4步骤测定样品提取液吸光度 A_s 和空白试样吸光度 A_b 。

9 计算与表示

9.1 计算

海洋沉积物干样中油类含量 ω (mg/kg), 按式(1)计算。

$$\omega = \frac{\rho V}{m (1 - W_{H_2O})} \dots \dots \dots (1)$$

式中: ρ ——由($A_s - A_b$) 带入标准曲线计算出提取液中油类的浓度, mg/L;

V ——正己烷提取液定容体积, ml;

m ——称取沉积物干样的质量, g;

W_{H_2O} ——沉积物干样的含水率, %。

9.2 表示

样品测定结果保留3位有效位数字。

10 准确度

10.1 精密度

10.1.1 重复性

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按照本文件的测试方法，并在短时间内对油类含量为21.9 mg/kg、149 mg/kg、294 mg/kg的三组海洋沉积物样品分别进行相互独立的6次测试，按照HJ 168的要求计算方法重复性。

实验室内相对标准偏差分别为2.8%~4.2%、0.7%~3.0%、0.3%~0.7%；

重复性限分别为2.2 mg/kg、6.7 mg/kg、3.9 mg/kg。

重复性数据参见附录A。

10.1.2 再现性

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同的设备，按照本文件的测试方法，对油类含量为21.9 mg/kg、149 mg/kg、294 mg/kg的三组海洋沉积物样品分别进行相互独立的6次测试，按照HJ 168的要求计算方法再现性。

实验室间相对标准偏差分别为6.5%、1.7%、0.8%；

再现性限分别为4.5 mg/kg、9.3 mg/kg、7.2 mg/kg。

再现性数据参见附录A。

10.2 正确度

在不同的实验室，按照本文件的测试方法，对油类含量为21.9 mg/kg、149 mg/kg、294 mg/kg的三组海洋沉积物样品分别进行相互独立地6次加标回收率测试，按照HJ 168的要求计算方法正确度。

加标回收率分别为95.3%~98.7%、95.0%~101%、93.6%~100%；

加标回收率最终值分别为97.8%±2.6%、98.1%±4.2%、97.2%±4.2%。

正确度数据参见附录A。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每批样品应按照8.3测试不少于10%的实验室空白试样，当样品数量少于10个时，空白试样测试数量不少于1个，测定结果应低于方法检出限。

11.2 校准

每批次分析应建立标准曲线，其相关系数应 ≥ 0.999 ，同时至少测试一个油类标准样品（5.5），其测定结果在标准样品保证值的不确定度范围内，标准曲线方可使用。

11.3 平行样

实验室分析，每批样品应测试不少于10%的平行样品，当样品数量少于10个时，平行样品测试数量不少于1个，平行双样测定结果的相对标准偏差应满足HJ 442.4的控制要求。

11.4 加标样

实验室分析，每批样品应测试不少于10%的实际样品加标，当样品数量少于10个时，实际样品加标测试数量不少于1个，加标样测定结果的回收率应在90.0%~110%。

12 注意事项

本文件执行中应注意以下事项：

- 正己烷为易挥发性有机溶剂，分析人员应带好口罩、手套并在通风橱内操作。
- 所用器皿先用自来水浸泡、刷洗，再用重铬酸钾洗液清洗或使用超声清洗仪清洗，最后用超纯水荡洗干净。离心管和比色管低温烘干，容量瓶自然晾干，使用前用正己烷（5.2）润洗 2 次。
- 非玻璃材质的离心管在第一次使用前需按照本文件 8.3 规定做管材的空白检查，测定结果小于方法检出限方可使用；具塞玻璃管需使用线绳将塞子与管体系在一起。
- 正己烷受热易挥发，样品超声提取时应实时监控水浴温度，当水温超过 25 ℃时需换水降温或加入冰块降温。
- 当测定高浓度样品时，比色后应使用正己烷（5.2）清洗比色皿 2 次，重新校准后继续使用。
- 如遇到实际样品加标回收率低于 90%时，整批样品均需要复测。复测时可通过延长超声提取时间、增加涡旋次数来提高样品回收率；当使用增加重复提取次数来提高样品回收率时， $V(9.1)$ 按实际定容体积计算样品含量。
- 实验过程中产生的废物应分类收集、集中保存，委托有资质的机构处置。

附 录 A
(资料性)
精密度和正确度

表A.1 精密度

实验室	试样 A (mg/kg)			试样 B (mg/kg)			试样 C (mg/kg)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	23.5	0.83	3.5%	147	1.57	1.1%	294	1.48	0.5%
2	22.0	0.86	3.9%	154	4.57	3.0%	295	1.06	0.4%
3	20.3	0.57	2.8%	148	1.06	0.7%	296	1.52	0.5%
4	20.7	0.77	3.7%	149	2.21	1.5%	294	1.36	0.5%
5	21.3	0.90	4.2%	149	0.99	0.7%	296	0.79	0.3%
6	23.7	0.84	3.5%	150	1.94	1.3%	290	1.94	0.7%
$\bar{\bar{x}}$ (mg/kg)	21.9			149			294		
S' (mg/kg)	1.43			2.50			2.23		
RSD'	6.5%			1.7%			0.8%		
重复性限 r (mg/kg)	2.2			6.7			3.9		
再现性限 R (mg/kg)	4.5			9.3			7.2		

表A.2 正确度

实验室	试样 A	试样 B	试样 C
	P_i	P_i	P_i
1	97.5%	97.0%	97.0%
2	95.3%	95.0%	93.6%
3	98.7%	99.5%	100%
4	98.3%	101%	97.0%
5	98.7%	97.0%	98.0%
6	98.3%	98.8%	97.9%
加标回收率的均值 \bar{P}	97.8%	98.1%	97.2%
加标回收率的标准偏差 $S_{\bar{P}}$	1.3%	2.1%	2.1%
加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$	97.8%±2.6%	98.1%±4.2%	97.2%±4.2%