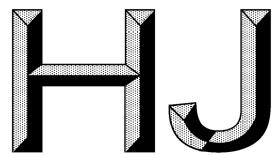


附件10



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

水质 环烷酸的测定 分光光度法

Water quality—Determination of Naphthenic acid—

Spectrophotometry method

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□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	1
5 干扰及消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	3
8 样品	3
9 分析步骤	3
10 结果计算与表示	4
11 准确度	4
12 质量保证和质量控制	6

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》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中环烷酸的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中环烷酸的分光光度法。

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。

本标准起草单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心。

本标准验证单位：黑龙江省生态环境监测中心、西藏自治区生态环境监测中心、山西省太原生态环境监测中心、辽宁省大连生态环境监测中心、黑龙江省大庆生态环境监测中心、三亚市环境监测站。

本标准生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 环烷酸的测定 分光光度法

警告：实验中使用的部分试剂为易挥发的有毒化合物，操作过程应在通风橱内进行；按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中环烷酸的分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中环烷酸的测定。

当取样体积为 300 mL 时，方法检出限为 1 mg/L，测定下限为 4 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

环烷酸 naphthenic acids

存在于原油、石油炼制和石油化学工业生产过程中的有机酸及有机酸盐，能够与吡啶和硫酸铜反应生成三元配合物，其主要结构为带有环烷基和羧基的酸性含氧化合物。

4 方法原理

碱性条件下样品中的环烷酸，在吡啶存在下，与硫酸铜反应生成三元配合物，经正己烷萃取，无水硫酸钠脱水后，于 705 nm 波长处测定吸光度，环烷酸含量（以环己基戊酸计）根据吸光度值定量。

5 干扰及消除

5.1 样品中的油膜会干扰测定，可经正己烷萃取消除。样品用硫酸溶液（6.10）或氢氧化钾溶液（6.11）调节 pH 值至 9~10，用 25 mL 正己烷萃取，静置分层后，收集下层水相，用同体积正己烷反复萃取，直至正己烷相滴在滤纸上对光观察不再留有油迹为止，处理后的水相按试样的制备（8.2）制备试样。

5.2 非海水样品含盐量 $\geq 12\%$ 时会干扰测定，可配制相同含盐量的氯化钠水溶液代替实验用水建立工作曲线，计算样品中环烷酸浓度，消除干扰。

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。实验用水为不含目标化合物的纯水。

6.1 正己烷（C₆H₁₄）：色谱纯。

6.2 吡啶（C₅H₅N）。

6.3 硫酸（H₂SO₄）： $w \in [95\%, 98\%]$ 。

6.4 氢氧化钾（KOH）。

6.5 硫酸铜（CuSO₄）。

6.6 氯化钠（NaCl）。

6.7 硫酸镁（MgSO₄·7H₂O）。

6.8 无水硫酸钠（Na₂SO₄）。

在马弗炉中 400 ℃下烘烤 4 h，置于干燥器中冷却至室温后，转移至试剂瓶密封保存。

6.9 吡啶溶液：4 mol/L。

准确称取 79.18 g 吡啶（6.2），溶于水，稀释至 250 mL，混匀后转移至玻璃试剂瓶中密封保存。

6.10 硫酸溶液。

硫酸（6.3）和实验用水按 1:9 的体积比进行混合。

6.11 氢氧化钾溶液：1 mol/L。

称取 28 g 氢氧化钾（6.4），溶于水，稀释至 500 mL，冷却后转移至塑料试剂瓶中密封保存。

6.12 硫酸铜溶液：0.3 mol/L。

称取 12 g 硫酸铜（6.5），溶于水，稀释至 250 mL，混匀后转移至玻璃试剂瓶中密封保存。

6.13 人工海水：含盐量 28% 或 35%。

含盐量 28%：称取 25 g 氯化钠（6.6）和 8 g 硫酸镁（6.7），溶于水，稀释至 1 L；含盐量 35%：称取 31 g 氯化钠（6.6）和 10 g 硫酸镁（6.7），溶于水，稀释至 1 L；其他含盐量的人工海水可按上述比例配制；贮于聚乙烯桶中。也可直接购买市售无目标化合物海水。

6.14 环烷酸标准物质：环己基戊酸，纯度 $\geq 98\%$ 。

6.15 环烷酸标准使用液： ρ (C₁₁H₂₀O₂) = 1 g/L。

准确称取环烷酸标准物质（6.14）0.5 g（精确至0.1 mg），溶于7 mL氢氧化钾溶液（6.11），完全溶解后，加入适量水，转移至500 mL容量瓶中，用水定容至标线，混匀后转移至棕色玻璃试剂瓶中密封保存，于4 ℃以下冷藏、避光，保存期为3个月。

7 仪器和设备

- 7.1 采样瓶：1000 mL棕色硬质玻璃瓶。
- 7.2 分光光度计：具40 mm光程比色皿。
- 7.3 pH计：精度为0.1个pH单位。
- 7.4 分液漏斗：1000 mL，具聚四氟乙烯旋塞。
- 7.5 比色管：25 mL。
- 7.6 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集和保存

按照GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164和HJ 442.3的相关规定采集样品。采集约1000 mL样品于采样瓶（7.1）。样品采集后，加入氢氧化钾溶液（6.11），调节pH值大于9.4 ℃以下冷藏、密封、避光保存，14 d内完成测定。

8.2 试样的制备

移取300 mL样品（8.1）至500 mL烧杯中，加入适量硫酸溶液（6.10）或氢氧化钾溶液（6.11）调节pH值，采用pH计（7.3）测定pH值至9.0~9.5后，再加入5 mL吡啶溶液（6.9），4 mL硫酸铜溶液（6.12）充分混合，20 ℃~30 ℃环境条件下，静置15 min后，转移至1000 mL分液漏斗（7.4）中，用水冲洗烧杯内壁一并加入分液漏斗（7.4）中，加入25 mL正己烷（6.1），振摇5 min，静置待完全分层后，将上层萃取液经无水硫酸钠（6.8）脱水，再取适量的正己烷（6.1）洗涤分液漏斗和无水硫酸钠，合并正己烷相于比色管（7.5）中，用正己烷定容至25 mL。

8.3 空白试样的制备

以实验用水或人工海水代替样品，按照试样的制备（8.2）相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 工作曲线的建立

向加入300 mL实验用水的500 mL烧杯中分别准确移取0 mL、1.20 mL、2.40 mL、3.00 mL、

4.50 mL、7.50 mL、10.50 mL 环烷酸标准使用液(6.15)，配制成环烷酸质量浓度分别为 0 mg/L、4 mg/L、8 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、25 mg/L、35 mg/L 的标准系列，按照试样的制备（8.2）相同的步骤制备。在波长 705 nm 处，使用 40 mm 比色皿，正己烷做参比，测定吸光度。以环烷酸质量浓度 (mg/L) 为横坐标，以相应的吸光度值为纵坐标，建立二次拟合工作曲线。

注：检测海水样品时，采用人工海水代替实验用水，建立工作曲线。

9.2 试样的测定

按照工作曲线的建立（9.1）相同的步骤测定试样（8.2）。

9.3 空白试样的测定

按照试样的测定（9.2）相同的步骤测定实验室空白试样（8.3）。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中环烷酸（以环己基戊酸计）的质量浓度，按照公式（1）计算：

$$\rho = \rho_s \times D \quad (1)$$

式中： ρ —— 样品中环烷酸的质量浓度，mg/L；

ρ_s —— 由工作曲线得到环烷酸的质量浓度，mg/L；

D —— 稀释倍数。

10.2 结果表示

当环烷酸测定结果小于 100 mg/L 时保留至整数位；当环烷酸测定结果大于或等于 100 mg/L 时保留 3 位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 5 mg/L、10 mg/L 和 30 mg/L 的空白样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差范围分别为 6.1%~14.1%、3.7%~7.5%、1.2%~6.2%；实验室间相对标准偏差分别为 4.3%、2.4%、5.9%；重复性限分别为 1.2 mg/L、1.4 mg/L、3.4 mg/L；再现性限分别为 1.3 mg/L、1.5 mg/L、6.1 mg/L。

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 5 mg/L、10 mg/L 和 30 mg/L 的地表水样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差范围分别为 4.0%~10.7%、3.4%~8.0%、1.5%~6.0%；实验室间相对标准偏差分别为 5.7%、3.5%、1.6%；重复性限分别为 0.9 mg/L、1.5 mg/L、2.9 mg/L；再现性限分别为 1.1 mg/L、1.7 mg/L、3.0 mg/L。

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 5 mg/L、10 mg/L 和 30 mg/L 的地下水样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差范围分别为 3.2%~11.0%、4.8%~7.5%、2.3%~7.3%；实验室间相对标准偏差分别为 3.9%、5.0%、2.0%；重复性限分别为 1.0 mg/L、1.8 mg/L、3.9 mg/L；再现性限分别为 1.1 mg/L、2.1 mg/L、3.9 mg/L。

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 5 mg/L、10 mg/L 和 30 mg/L 的生活污水样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差范围分别为 6.4%~14.8%、3.0%~9.8%、1.5%~5.7%；实验室间相对标准偏差分别为 4.4%、7.4%、1.9%；重复性限分别为 1.2 mg/L、1.8 mg/L、3.3 mg/L；再现性限分别为 1.2 mg/L、2.6 mg/L、3.5 mg/L。

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 5 mg/L、10 mg/L 和 30 mg/L 的海水样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差范围分别为 6.0%~14.2%、3.9%~9.9%、1.7%~5.6%；实验室间相对标准偏差分别为 9.1%、7.0%、7.2%；重复性限分别为 1.3 mg/L、1.6 mg/L、3.2 mg/L；再现性限分别为 1.6 mg/L、2.3 mg/L、6.5 mg/L。

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 5 mg/L、10 mg/L 和 30 mg/L 的工业废水 1 样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差范围分别为 6.4%~12.8%、2.0%~7.8%、2.4%~4.4%；实验室间相对标准偏差分别为 4.0%、6.3%、5.1%；重复性限分别为 1.2 mg/L、1.5 mg/L、2.9 mg/L；再现性限分别为 1.2 mg/L、2.2 mg/L、5.1 mg/L。

6 家实验室对环烷酸平均浓度为 8.4 mg/L 的工业废水 2 样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差范围为 2.6%~10.0%；实验室间相对标准偏差为 12.9%；重复性限为 1.7 mg/L；再现性限为 3.4 mg/L。

11.2 正确度

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 5.0 mg/L、10.0 mg/L、30.0 mg/L 的地表水样品重复测定 6 次，加标回收率范围分别为 78%~92%、95%~104%、100%~105%；加标回收率最终值分别为 87%±10.0%、99%±7.0%、103%±3.4%。

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 5.0 mg/L、10.0 mg/L、30.0 mg/L 的地下水样品重复测定 6 次，加标回收率范围分别为 88%~96%、94%~106%、98%~103%；加标回收率最终值分别为 92%±7.4%、100%±11.0%、101%±3.8%。

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 5.0 mg/L、10.0 mg/L、30.0 mg/L 的生活污水样品重复测定 6 次，加标回收率范围分别为 84%~96%、82%~101%、100%~105%；加标回收率最终值分别为 90%±8.0%、96%±14.2%、103%±4.2%。

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 5.0 mg/L、10.0 mg/L、30.0 mg/L 的海水样品重复测定 6 次，加标回收率范围分别为 82%~104%、82%~101%、85%~105%；加标回收率最终值分别为 90%±16.2%、92%±13.4%、96%±13.8%。

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 5.0 mg/L、10.0 mg/L、30.0 mg/L 的工业废水 1 样品重复测定 6 次，加标回收率范围分别为 84%~94%、86%~103%、92%~106%；加标回收率最终值分别为 90%±7.8%、96%±12.4%、102%±10.2%。

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 5.0 mg/L 和 10.0 mg/L 的工业废水 2 样品重复测定 6 次，加标回收率范围分别为 98%~120%、80%~121%；加标回收率最终值分别为 111%±17.2%、

$101\% \pm 27.2\%$ 。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）至少分析 1 个实验室空白，空白中目标化合物的浓度应低于方法检出限。

12.2 校准

工作曲线回归方程的相关系数 $r \geq 0.995$ 。每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）应测定 1 个工作曲线中间点浓度的标准溶液，测定结果与工作曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 15\%$ 以内。否则，应重新建立工作曲线。

12.3 平行样

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 15\%$ 以内。

12.4 基体加标

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个基体加标样品，基体加标回收率应在 $70\% \sim 130\%$ 之间。
