

附件 9

《土壤和沉积物 挥发酚的测定 4-氨基
安替比林分光光度法（征求意见稿）》
编制说明

《土壤和沉积物 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》

标准编制组

二〇一八年一月

项目名称：土壤和沉积物 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法

项目统一编号：2014-22

承担单位：大连市环境监测中心

编制组主要成员：张倩、张吉喆、王晓雯、徐辉、郑琳、刘景泰、包艳英

标准所技术管理负责人：李琴

环境监测司项目负责人：曹勤、张宗祥

目 次

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制订的必要性分析.....	2
2.1 挥发酚类物质的种类及环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	4
3 国内外相关分析方法研究.....	5
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2 国内相关分析方法研究.....	8
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	9
4.1 标准制修订的基本原则.....	9
4.2 标准制订的技术路线.....	9
5 方法研究报告.....	10
5.1 方法研究的目标.....	10
5.2 方法原理.....	11
5.3 干扰和消除.....	11
5.4 试剂和材料.....	13
5.5 仪器和设备.....	13
5.6 样品.....	16
5.7 分析步骤.....	22
5.8 结果计算与表示.....	26
5.9 质量保证和质量控制.....	27
6 方法验证.....	29
6.1 方法验证方案.....	29
6.2 方法验证过程.....	31
6.3 方法验证结论.....	31
7 对专家意见的落实情况.....	32
7.1 标准开题论证会专家意见及落实情况.....	32
7.2 标准中期论证会专家意见及落实情况.....	33
7.3 标准征求意见稿技术审查会专家意见及落实情况.....	34
8 与开题报告的差异说明.....	35
9 参考文献.....	37
附 1 方法验证报告.....	38

《土壤和沉积物 挥发酚的测定 4-氨基安替比林 分光光度法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据环境保护部办公厅《关于开展2014年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2014〕411号），《土壤和沉积物 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》标准列入2014年标准制订项目，项目统一编号为2014-22。

标准制修订项目承担单位：大连市环境监测中心。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制组

2014年7月，大连市环境监测中心在接到《土壤和沉积物 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》国家环保标准制订任务下达后，立即成立标准编制小组，开展标准制订的资料查询、试验、确定标准修订技术路线，编写标准修订草案和开题论证报告。

（2）国内外相关资料调研

2014年7月，任务下达后，本标准编制组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（2006年，第41号公告）的相关规定，查询和收集国内外相关标准和文献资料，确立了建立新标准的指导思想，制订了建立新标准的技术路线，并形成了开题报告和标准草案，制订了初步的实验方案。

（3）标准技术指标的确定

经过相关资料的查询和整理，目前国内外没有关于测定土壤中挥发酚的4-氨基安替比林分光光度法标准。结合多年的分析经验以及内部试验数据，确定本标准主要参照《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》（HJ 503-2009），结合国内现有仪器的实际情况及本单位几年来的工作实践，确定了土壤和沉积物的前处理方法等相关技术指标，先后进行了方法的性能指标试验以及相关条件试验。

（4）开题论证

2014年12月，在大连进行标准开题论证，论证委员会通过了该标准的开题论证。提出了具体修改意见和建议：补充挥发酚中可能包含哪些酚类化合物；分析土壤和沉积物中挥发酚类污染物的可能来源；选择几种典型土壤样品进行条件试验；对样品中挥发酚的提取条件进行研究，包括超声水温度对效率的影响，确定超声波功率，超声提取时间；结合相关环境质量标准确定验证方案中高点浓度值，调整检出限验证浓度；修改草案中计算公式；根据多家实验室验证结果，确定质量控制指标要求；按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》

(HJ 168-2010) 和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函〔2009〕10号)的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

2014年12月~2016年6月,标准编制组按照计划任务书的要求,结合开题论证意见以及其它制订标准的要求,确定实验方案,进行实验室内试验,选择最佳分析条件。

(5) 中期论证

2016年7月,在大连进行了标准的中期论证会,组织专家论证,论证委员会提出了具体修改意见和建议:编制说明中补充完善硫化物干扰实验数据;国内外相关标准分析方法内容及性能指标;进一步开展实际样品采集、保存和提取条件实验;标准文本中增加引用文件;增加术语和定义;增加沉积物计算公式;选择有代表性的土壤和沉积物样品进行实验室内方法验证;实验室间方法验证采用低、中、高三种浓度的空白加标进行精密度和准确度验证;采用两种典型实际样品进行精密度验证,并根据样品实际情况进行准确度验证。

2016年8月~11月,按照中期论证会要求补充实验。

(6) 标准实验室间验证

2016年11月~2017年2月,进行了实验室间方法验证。

(7) 编写标准征求意见稿和编制说明(含方法验证报告)

2017年3月~2017年4月,整理实验室间验证数据并编写标准的征求意见稿和编制说明。

(8) 征求意见稿技术审查会

2017年11月23日,在北京召开了标准征求意见稿技术审查会。建议按照以下意见修改完善后,提请公开征求意见:(1)编制说明当中补充国内相关分析方法HJ 744的相关内容;补充说明含水率对提取液体积的影响;完善方法的必要性分析内容;细化干扰和消除的方法;

(2)在定义当中增加对挥发酚的注解;文本补充干扰和消除的内容;细化干物质含量和含水率样品采集方法;(3)按照HJ 168和HJ 565对文本和编制说明进行修改。

标准编制组根据征求意见稿技术审查会意见对标准征求意见稿文本和编制说明进行修改完善,并于2017年12月上报环境监测司和环境标准研究所提请公开征求意见。

2 标准制订的必要性分析

2.1 挥发酚类物质的种类及环境危害

2.1.1 挥发酚类物质的种类

酚类物质种类繁多,国内外现行的土壤环境质量标准中规定的酚类物质包括苯酚、2-氯酚、2-甲酚、3-甲酚、4-甲酚、2-硝基酚、2,4-二甲酚、2,6-二甲酚、3,4-二甲酚、2,4-二氯酚、2,4-二硝基酚、2,4,5-三氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚、4,6-二硝基-2-甲酚等酚类物质。

酚类物质根据能否与水蒸气一起蒸出,分为挥发酚和不挥发酚。挥发酚通常是指沸点在230℃以下的酚类,通常属一元酚。同时,在《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光

度法》（HJ 503-2009）中定义了挥发酚为“随水蒸汽蒸馏出并能和 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”。

本标准以沸点及能随水蒸汽蒸馏出并与 4-氨基安替比林反应生成有色物质这两点特性为筛选条件，对国内外现行的土壤环境质量标准中规定的酚类物质进行分类，酚类物质的沸点见表 1。

表 1 国内外土壤环境质量标准中规定酚类物质的沸点

化合物名称	沸点 (°C)
苯酚	182
2-氯酚	174~176
2-甲酚	190.8
3-甲酚	202.8
4-甲酚	201.8
2-硝基酚	214.5
2,4-二甲酚	211
2,6-二甲酚	203
3,4-二甲酚	225
2,4-二氯酚	210
2,4-二硝基酚	升华
2,4,5-三氯酚	252
2,4,6-三氯酚	246
五氯酚	310
4,6-二硝基-2-甲酚	196

由表 1 可知，沸点在 230°C 以上的酚类物质有 2,4,5-三氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚，因此本标准中规定的挥发酚类物质不包括上述三种物质。

对剩余的每一种化合物均进行全程实验，即向蒸馏水中加入一定量的该物质，采用预蒸馏—4-氨基安替比林直接分光光度法进行试验，具体反应结果见表 2。

表 2 国内外土壤环境质量标准中规定酚类物质（沸点 < 230°C）反应结果

化合物名称	反应结果
苯酚	显色
2-氯酚	显色
2-甲酚	显色
3-甲酚	显色
4-甲酚	不显色
2-硝基酚	显色
2,4-二甲酚	不显色
2,6-二甲酚	显色
3,4-二甲酚	不显色
2,4-二氯酚	显色
2,4-二硝基酚	不显色
4,6-二硝基-2-甲酚	不显色

实验结果显示：4-甲酚、2,4-二甲酚、3,4-二甲酚、2,4-二硝基酚、4,6-二硝基-2-甲酚在本标准设定的条件下不显色，因此上述物质也不属于本标准规定条件下能测定的挥发酚类物质。

《城市污水处理厂污泥检验方法》（CJ/T 221-2005）中第 8 部分“城市污泥 酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法”提出：酚类化合物中，羟基对位的取代基可阻止反应进行；

但卤素、羧基、磺酸基、羟基和甲氧基除外，这些基团多半是能被取代下的；邻位硝基阻止反应生成，而间位硝基不完全的阻止反应；氨基安替比林与酚的偶合在对位较邻位多见，当对位被烷基、芳基、脂、硝基、苯酰基或醛基取代，而邻位未被取代时，不呈现颜色反应。

综上所述，通过对以上列出的酚类物质化合物沸点查询及实验室内试验可知，国内外环境质量标准中规定的酚类化合物中在本标准规定条件下能测定挥发酚类物质为：苯酚、2-甲酚、3-甲酚、2-氯酚、2-硝基酚、2,6-二甲酚、2,4-二氯酚。

2.1.2 挥发酚类物质的环境危害

酚类为原生质毒，属高毒物质。酚类主要来自炼油、煤气洗涤、炼焦、造纸、合成氨、木材防腐和化工等行业产生的废水。土壤和沉积物中的酚类物质主要来源于石油化工行业、煤气炼制、造纸等行业排放废水流经的土壤及废水排放渠道下面的沉积物中。其可影响土壤环境的正常功能，引起土壤环境的生态变异或破坏生态系统的物质平衡，会导致农作物减产甚至枯死，在适当条件下，被土壤或沉积物吸附累积的酚类化合物还会重新释放出来，成为二次污染源，残留富集在土壤和沉积物中的酚类化合物会通过食物链的富集作用最终影响到人体健康。因此，准确测定土壤和沉积物中挥发酚的质量分数对土壤和沉积物的环境保护具有十分重要的意义。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

环境保护部《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166-2004）中规定的土壤监测项目选测项目中含有挥发酚的监测，频率为三年一次。但目前国内还没有关于土壤和沉积物中挥发酚的分析方法。因此，制订相应的分析方法势在必行，这也是相关环境保护工作的需要。

在我国现行的环境质量标准中，涉及土壤中酚类物质的有：《土壤污染风险管控标准 建设用土壤污染风险筛选值（试行）》（征求意见稿）、《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》（HJ 350-2007）、《工业企业土壤环境质量风险评价基准》（HJ/T 25-1999）等。目前，国内外并没有关于土壤和沉积物中挥发酚的限值规定，但挥发酚类化合物中的单一酚类有相关的环境质量标准。结合2.1.1中挥发酚类物质种类的定义，详细内容见下列表3～表4。

表 3 国内涉及挥发酚的环境质量标准

标准名称	组分	标准限值 (mg/kg)	
		敏感用地	非敏感用地
《土壤污染风险管控标准 建设用土壤污染风险筛选值（试行）》（征求意见稿）	2-氯酚	250	2256
	2,4-二氯酚	117	843
《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》（HJ 350-2007）	组分	标准限值 (mg/kg)	
		A 级	B 级
	2-氯酚	39	1000
	2-硝基酚	63	1600
	2,4-二氯酚	23	610

	组分	标准限值 (mg/kg)	
		土壤基准接触值	土壤基准迁移至地下水
工业企业土壤环境质量风险评价基准 (HJ/T 25-1999)	酚	1000000	176000
	2-甲酚	189000	14700
	3-甲酚	189000	14700
	2,6-二甲酚	2270	176
	2-氯酚	18900	1470
	2,4-二氯苯酚	11400	879

表4 国外涉及挥发酚的环境质量标准

标准名称	组分	标准限值 (mg/kg)			
		居住区	非居住区	影响地下水	
美国新泽西州土壤修复标准	2-氯酚	280	5200	10	
	2,4-二氯酚	170	3100	10	
	2-甲酚	2800	10000	/	
	苯酚	10000	10000	50	
美国马里兰州土壤清洁标准	2-氯酚	39	1000	/	
	2,4-二氯酚	23	610	1.2	
	2-甲酚	390	10000	/	
	2-硝基酚	63	1600	1.7	
	苯酚	4700	120000	130	
加拿大土壤质量基准	苯酚	农业用地	居住与公园用地	商业用地	工业用地
		3.8	3.8	3.8	3.8
丹麦土壤质量基准	氯酚 (总量)	3			
	苯酚 (总量)	70			

本方法填补了土壤和沉积物挥发酚分析方法的空白,虽然目前国内外并没有土壤和沉积物挥发酚相关的环境质量标准,但本方法操作简单,方便快捷,适用于土壤和沉积物污染的初步筛查,也可为未来土壤挥发酚质量标准的建立提供技术支持。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

3.1.1 土壤样品中酚类物质的测定方法

有关固体样品中酚类化合物的分析,美国EPA有较为成熟的分析方法,方法主要涉及样品采集、保存、样品前处理、分析、结果计算以及质量保证和质量控制等多方面的内容,关于土壤/沉积物中酚类物质的前处理方法有EPA 3540 (索氏提取)、EPA 3541 (自动索式提

取)、EPA 3545 (加压溶剂提取)、EPA 3546 (微波萃取)、EPA 3550 (超声波提取) 以及EPA 3560 (超临界流通萃取) 等, EPA关于土壤中酚类物质的分析方法有: EPA 8041A、EPA 604、EPA 625、EPA 8270等, 其中EPA 625、EPA 8270都是针对碱、中、酸性有机化合物的共同分析方法, 其中包含部分酚类化合物(酸性化合物), 由于兼顾多种化合物的处理测定, 酚类化合物的准确度波动范围较大; EPA 8041A和EPA 604是针对酚类化合物的分析方法, EPA 604是填充柱GC-FID 法, 前处理为液液萃取、溶剂浓缩转换, 分离效果较差; EPA 8041是毛细管柱气相色谱法, 与当今仪器发展匹配较好。此外还有EPA 8410 (半挥发性有机物分析的毛细管气相色谱-傅里叶变换红外光谱法), EPA 8540 (五氯酚的紫外诱导比色法), EPA 8085 (气相色谱原子发射光谱法) 等, 以适应不同实验条件分析样品。

EPA 8041A列举了一些酚类化合物的前处理方法, 其中EPA 3510和EPA 3520是液液萃取法, 其样品基质是液体; EPA 3550是超声提取法, EPA 3580是溶剂稀释法, 适用于固体样品的前处理。EPA 3580适用于有机物含量超过 2×10^4 mg/kg的固体废物样品。EPA 8041A的分析采用了气相色谱-氢火焰检测器法测定苯酚、甲酚类、氯酚类、硝基酚类等一元酚化合物, 采用酸碱分配净化法(EPA 3650) 净化后直接进样或衍生化后进行分析, 适合不同浓度的酚类化合物测定, 适用于水、土壤和沉积物中酚类化合物的分析。

3.1.2 水中酚类物质的测定方法

(1) 《Water quality-determination of phenol index 4-aminoantipyrine spectrometric methods after distillation》(ISO 6439-1990)^[1]方法可测定地表水、地下水及废水中的挥发性酚类化合物。样品加入硫酸铜, 用磷酸将溶液调至酸性后预蒸馏, 馏出液采用4-氨基安替比林法测定挥发酚的含量。方法分为萃取分光光度法和直接分光光度法, 萃取法测定酚的质量浓度范围为0.002 mg/L~0.1 mg/L, 直接法测定酚的最低检出浓度为0.1 mg/L。

(2) 美国《PHENOLICS (Spectrophotometric, Manual 4-AAP with Distillation)》(EPA 9065)^[2]可测定地下水、饮用水、地表水、海水、生活污水及工业废水中的挥发性酚类。测定过程采用蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法, 萃取法测定酚的最低质量浓度为5 μ g/L, 直接法测定酚的最低质量浓度为50 μ g/L。方法采用加硫酸调节至pH<4后搅拌去除硫化物, 采用4℃储存, 硫酸调节至pH<4的方法减少生物降解, 样品可稳定28天。

(3) 美国《Phenolics (Colorimetric, Automated 4-AAP with Distillation)》(EPA 9066)^[3]采用自动化法测定地下水、饮用水、地表水、海水中的挥发酚, 其原理基于4-氨基安替比林分光光度法, 在505 nm或520 nm处比色, 测定范围2 μ g/L~500 μ g/L。

(4) 美国《Phenolics (Spectrophotometric, MBTH with Distillation)》(EPA 9067)^[4]

采用样品蒸馏后酚试剂比色测定挥发酚。方法适用于测定地下水、饮用水、地表水、海水、生活污水及工业废水中的挥发性酚类。萃取后测定酚的质量浓度最低为2 μg/L，直接法测定范围为50 μg/L~1000 μg/L。

(5) 日本工业标准JIS方法K 0400-28-10-1999：同ISO 6439-1990。

(6) 美国ASTM 方法 D 1738-01适用于水中酚类物质的测定，采用预蒸馏后的4-氨基安替比林分光光度法测定。

(7) 《Water quality-Determination of phenol index by flow analysis (FIA and CFA)》(ISO 14402-1999) [5]适用于地下水、地表水、渗滤水及废水中挥发酚的测定。样品经预蒸馏处理后，采用流动注射或连续流动在线萃取比色(470nm至475nm)测定。方法测定范围为0.01 mg/L~1 mg/L。

(8) 美国《Phenolics (Colorimetric, Automated 4-AAP With Distillation)》(EPA 420.2) [6]方法是使用断续流动的方法测定饮用水、地表水、海水、生活污水及工业废水中的挥发性酚类，样品在线消解，在线检测。

具体见表5。

表 5 国外相关分析方法

标准名称	适用范围	方法原理	备注
EPA 8041A、 EPA 604、 EPA 625、EPA 8270	土壤	气相色谱法	针对单一酚类物质
ISO 6439-1990 (JIK方法K 0400-28-10-1999)	地表水、地下水及废水	预蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法。方法分为萃取分光光度法和直接分光光度法，	样品加入硫酸铜，用磷酸将溶液调至酸性后预蒸馏，萃取法测定酚的质量浓度范围为0.002 mg/L~0.1 mg/L，直接法测定酚的最低检出浓度为0.1 mg/L。
ISO 14402-1999	地下水、地表水、渗滤水及废水	预蒸馏处理后，流动注射或连续流动在线萃取比色(470nm至475nm)测定	方法测定范围为0.01 mg/L~1 mg/L质量浓度的酚。
EPA 9066	地下水、饮用水、地表水、海水	4-氨基安替比林分光光度法，在505 nm或520 nm处比色，采用自动化测定，	测定范围2 μg/L~500 μg/L。
EPA 9065	地下水、饮用水、地表水、海水、生活污水及工业废水	蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法，方法分为萃取分光光度法和直接分光光度法，	萃取后测定酚的质量浓度最低为5μg/L，直接法测定最低检测浓度为50μg/L，样品加硫酸调节pH<4，直接蒸馏。
EPA 9067	地下水、饮用水、地表水、海水、生活污水及工业废水	蒸馏后酚试剂比色测定，方法分为萃取分光光度法和直接分光光度法，	萃取后测定酚的质量浓度最低为2 μg/L，直接法测定范围为50 μg/L至1000 μg/L。
EPA 420.2	饮用水、地表水、海水、生活污水及工业废水	断续流动的方法，样品在线消解，在线检测	/
ASTM D 1738-01	水	预蒸馏后的4-氨基安替比林分光光度法	/

综上所述，国外关于挥发酚类物质测定的4-氨基安替比林分光光度法的标准方法主要是

针对水质的，并没有关于土壤中挥发酚类物质测定的4-氨基安替比林分光光度法。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内相关分析方法应用情况

目前，国内土壤和沉积物中挥发酚相关的标准分析方法主要包含土壤和沉积物、水质酚类物质的测定及水质、污泥中挥发酚的测定；此外，一些文献中也提到土壤中挥发酚的测定方法。具体分析方法及检出限见表6。

表 6 国内相关分析方法

标准名称	适用范围	方法原理	前处理方法	检出限及测定范围
《土壤和沉积物 酚类化合物的测定 气相色谱法》(HJ 703-2014) ^[7]	土壤和沉积物的酚类化合物,其目标化合物包括21种酚类化合物	气相色谱法,采用氢火焰离子检测器分析测定	索氏提取、加压、流体萃取、超声波提取或微波提取等	取样量为10.0 g时,酚类化合物的方法检出限为0.02 mg/kg~0.08 mg/kg,测定下限为0.08 mg/kg~0.32 mg/kg。
《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》(HJ 503-2009) ^[8]	地表水、地下水和工业废水中的挥发性酚类化合物	蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法,包含直接光度法和萃取光度法	/	萃取分光光度法检出限为0.0003 mg/L,测定范围为0.001 mg/L~0.04 mg/L;直接分光光度法,检出限0.01 mg/L,测定范围为0.04 mg/L~2.5 mg/L。
《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 825-2017) ^[9]	地表水、地下水、生活污水和工业废水中的挥发酚	流动注射 4-氨基安替比林分光光度法	/	光程为10 mm时,检出限为0.002 mg/L 测定范围为0.008 mg/L~0.200 mg/L。
《城市污水 挥发酚的测定 蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法》(CJ/T 58-1999) ^[10]	排入城市下水道污水和污水处理厂污水中的挥发酚	蒸馏后 4-氨基安替比林萃取分光光度法	/	测定范围为0.005 mg/L~0.200 mg/L。
《水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 744-2015) ^[11]	地表水、地下水、生活污水和工业废水中的酚类化合物,其目标化合物包括14种酚类化合物	气相色谱-质谱法,采用选择离子扫描模式	液液萃取或固相萃取	取样量为250 ml时,酚类化合物的方法检出限为0.1 μg/L~0.2 μg/L,测定下限为0.4 μg/L~0.8 μg/L。
《城市污水处理厂污泥检验方法》(CJ/T 221-2005)中“8 城市污泥酚的测定 蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法” ^[12]	城市污水处理厂和城市其他污泥中的挥发酚	蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法,包含直接光度法和萃取光度法。	加水提取	直接法最低检出浓度为0.1 mg/kg;萃取法最低检出浓度为0.002 mg/kg,测定上限为0.12 mg/kg。
《环境监测分析方法》 ^[13] (1983版)(加酸蒸馏法)	土壤中的挥发酚	蒸馏后4-氨基安替比林萃取分光光度法	加酸直接蒸馏	最低检出质量为0.5 μg酚。
《环境监测分析方法》 ^[13] (1983版)(加水提取法)	土壤中的挥发酚	蒸馏后4-氨基安替比林萃取分光光度法	加水提取	最低检出质量为0.5 μg酚。
加酸直接蒸馏-萃取分光光度法(韩伟等) ^[14]	土壤中的挥发酚	蒸馏后4-氨基安替比林萃取分光光度法	加酸直接蒸馏	检出限为0.01 mg/kg,测定范围为0.01 mg/kg~0.30 mg/kg。
加水提取-预蒸馏-萃取分光光度法(齐占虎) ^[15]	土壤中的挥发酚	蒸馏后4-氨基安替比林萃取分光光度法	加水提取	最佳检测浓度为0.010 mg/kg~0.400 mg/kg。

3.2.2 国内相关分析方法与本标准的关系

本标准在土壤和沉积物前处理方法上结合国内相关分析方法并进行了改进；定义中挥发酚种类的确定参考《城市污水处理厂污泥检验方法》（CJ/T 221-2005）中“8 城市污泥 酚的测定 蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法”；无酚水的制备、提取液处理、4-氨基安替比林的提纯方面参考《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》（HJ 503-2009）；苯胺类和油类的干扰和消除方面参考《水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 744-2015）的净化过程。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》（GB/T 20001.4-2001）、《标准化工作导则》（GB/T 1.1-2000）及《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）的要求。标准制（修）订的基本原则如下：

4.1.1 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求

本标准的方法检出限应满足前文2.2中提到相关环保标准对酚类物质的最低限值要求。

4.1.2 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求

4.1.3 方法具有普遍适用性，易于推广使用

4.2 标准制订的技术路线

本标准的技术路线为：样品采集采用 30 ml 螺纹口棕色玻璃广口瓶并向瓶内加入硫酸铜溶液，将样品采满采样瓶，使硫酸铜溶液完全浸润样品。样品全部取出后，加入碱性溶液超声或水平振荡来进行土壤和沉积物中挥发酚的提取工作，蒸馏提取液，采用 4-氨基安替比林直接分光光度法对馏出液进行测定。标准技术路线见图 1。

标准技术路线见图 1。

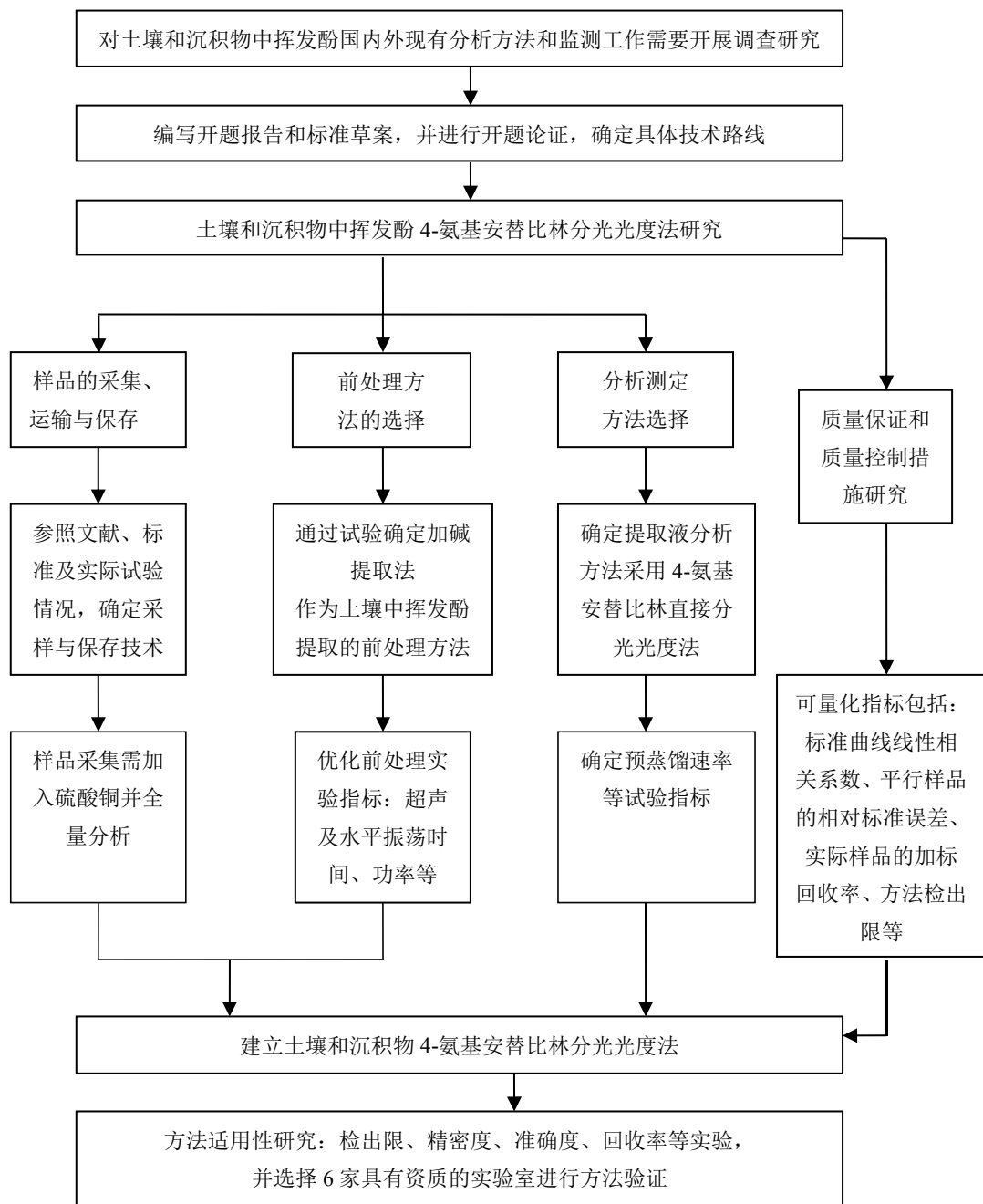


图 1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

- (1) 研究建立土壤和沉积物中挥发酚测定的 4-氨基安替比林分光光度法。
- (2) 本标准拟达到的特性指标

土壤和沉积物中挥发酚的测定下限要低于所有土壤和沉积物相关环境质量标准中规定

挥发酚质量分数的最低值，即小于等于1.2 mg/kg（《美国马里兰州土壤清洁标准》中影响地下水的2,4-二氯酚标准）。

5.2 方法原理

土壤和沉积物中挥发酚与碱反应，生成酚盐被提取至提取液中，调节提取液 pH 至酸性（pH<4），使酚盐重新变为挥发酚后，用蒸馏法使挥发酚蒸馏出，并与干扰物质和固定剂分离。被蒸馏出的挥发酚，于 pH（10.0±0.2）介质中，在铁氰化钾存在下，与 4-氨基安替比林反应生成橙红色的安替比林染料，于 510 nm 波长处测定吸光度。

5.3 干扰和消除

经查阅文献可知，国内外文献中并没有关于土壤和沉积物中挥发酚测定的 4-氨基安替比林分光光度法的干扰物质的规定。因此，本标准的干扰物质主要参考《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》（HJ 503-2009）中的规定，为氧化性物质、还原性物质、有机质、油类和硫化物。针对上述化合物，本标准通过文献查阅及实验室内部试验来确定干扰物质的种类。

5.3.1 氧化性物质

《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》（HJ 503-2009）中规定的氧化性主要指游离氯等物质，该类氧化剂在土壤中含量偏低，因此氧化剂对土壤和沉积物中挥发酚的干扰不需要列入考虑。

5.3.2 还原性物质

《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》（HJ 503-2009）中规定的还原性物质主要指甲醛、亚硫酸盐等物质，在土壤和沉积物中存在大量微生物活动，这些还原性物质容易被微生物氧化降解，其在土壤中含量很低。经查阅文献，也未查阅到土壤和沉积物中甲醛或亚硫酸盐等还原性物质大量存在的报道，因此还原性物质对土壤和沉积物中挥发酚的干扰不需要列入考虑。

5.3.3 有机质的干扰

土壤有机质是指存在于土壤中含碳的有机物质。它包括各种动植物的残体、微生物体及其会分解和合成的各种有机质。土壤和沉积物中有机质的含量差异很大，含量高的可达 20% 或 30% 以上（如泥炭土，某些肥沃的森林土壤等及河道淤泥中），含量低的不足 1% 或 0.5%（如荒漠土、风沙土等及海洋表层沉积物中）。

有文献指出土壤中挥发酚的测定结果“会在酸碱条件下因为土壤中有机质的作用而导致偏高”^[14]。本课题认为有机质不属于土壤和沉积物中挥发酚测定的干扰物质。本课题对有

机质含量为 4.2%的土壤进行了实际样品加标回收率实验，实际样品中未检测出挥发酚类物质，加标回收率范围在 87%~94%之间，与空白试验加标回收率接近。实验结果表明，有机质不对土壤和挥发酚的测定产生干扰。

5.3.4 油类或苯胺类等有机物的干扰

苯胺类和油类等有机化合物会干扰挥发酚的测定。本标准使用碱性溶液提取法作为前处理方法，所以本标准参考《水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 744-2015）中试样净化步骤可去除包含苯胺类及油类等大多数不易溶于碱性水溶液的有机化合物的干扰。因此，本标准规定“可在样品碱性提取液加入 25 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶液，振荡萃取 5 min，弃去有机溶剂相，保留水相部分作为提取液可去除干扰。”

5.3.5 硫化物的干扰

硫化物主要是由于在酸性条件下生成硫化氢并同挥发酚一起随水蒸气被蒸馏出来，进入吸收液，在碱性条件下与铁氰化钾反应，对实验造成影响。实验室配制两份浓度为 1.0 mg/L 的挥发酚标准溶液，并向其中一份加入硫化物，使硫化物浓度为 160 mg/L（经计算，折合成土壤和沉积物中硫化物浓度相当于 2.0×10^4 mg/kg），进行对照试验。具体结果见表 7。

表 7 硫化物对挥发酚测定的干扰

挥发酚标准溶液浓度 (mg/L)	未加硫化物的测定结果 (mg/L)	加入硫化物的测定结果 (mg/L)
1.00	0.96	0.34

由表 7 可知，硫化物对挥发酚的测定产生较大干扰。土壤和沉积物中挥发酚的测定最主要的干扰因素就是硫化物的干扰，由于沉积物中硫化物含量较高，经查阅相关文献以及结合参照日常例行监测中沉积物中硫化物的浓度得知，沉积物中硫化物含量最高值一般不超过 2.0×10^4 mg/kg 左右，会对挥发酚类物质的测定产生干扰。因此本标准在样品处理过程中采用酸性条件下加入硫酸铜的方式直接去除硫化物的干扰。

以沉积物 20.0 g 为例，所含硫化物一般在 0.4 g 左右，经计算约为 12.5 mmol。经实验室验证，提取液酸化后加入 5 g 五水硫酸铜，加入铜离子的摩尔数为 20 mmol，完全可以除去土壤和沉积物中的硫化物（硫化铜性质稳定，不与磷酸溶液反应）。经理论计算，以取样量 20.0 g 为例，5 g 五水硫酸铜理论上最高可以除去浓度为 3.2×10^4 mg/kg 的硫化物。经实验室内验证，该方法可以完全去除土壤和沉积物中的硫化物。表 8 为采用本标准规定方法去除硫化物干扰的测定结果。

表 8 去除硫化物干扰后的测定结果

样品类型	本底挥发酚质量分数 (mg/kg)	挥发酚加标浓度 (mg/kg)	硫化物加标浓度 (mg/kg)	挥发酚实际测定结果 (mg/kg)	加标回收率 (%)
土壤	28.2	20.0	3.0×10^4	45.6	87
沉积物	19.1	20.0	3.0×10^4	36.7	89

因此，硫化物含量低于 3.0×10^4 mg/kg 不干扰测定。

综上所述，本标准规定“本方法在提取液的蒸馏过程中加入硫酸铜可去除含量低于 3.0×10^4 mg/kg 硫化物的干扰。”。

5.4 试剂和材料

按照HJ 168-2010的要求，列举了试验过程中使用的试剂和材料，同时给出了一条引语，即“除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。”。本标准中试剂和材料主要参考《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》(HJ 503-2009)中“试剂和材料”条款的要求。

5.5 仪器和设备

5.5.1 超声波仪

5.5.1.1 确定超声波仪功率

超声波功率及超声时间长短均对土壤和沉积物中挥发酚的回收率会产生一定的影响。本标准进行了不同功率超声波及不同超声时间条件下的土壤和沉积物中挥发酚的回收率试验，具体结果见表9~表10。

表9 超声波功率（超声时间相同）对挥发酚回收率的影响试验

超声波功率 (W)	加标水平 (mg/kg)	样品本底浓度 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	回收率范围 (%)
50	20.0	16.5	29.8	67	62~68
		16.4	29.9	68	
		17.0	29.3	62	
100		18.1	31.2	66	65~70
		17.5	30.5	65	
		16.7	30.7	70	
150		20.7	36.3	78	78~85
		20.8	37.8	85	
		20.2	36.5	82	
200		20.2	37.9	89	88~95
		21.4	38.9	88	
		19.7	38.7	95	
250		22.5	40.6	91	88~94
		22.8	41.5	94	
		23.4	40.9	88	
300	22.2	40.7	93	87~93	
	24.1	41.4	87		
	22.4	40.6	91		
350	21.9	39.8	90	89~92	
	21.7	39.4	89		
	22.0	40.3	92		
400	22.6	40.4	89	88~94	
	22.7	41.4	94		
	22.5	40.1	88		

由表 9 可知，超声时间相同的条件下，当超声功率超过 200 W 时，挥发酚的回收率接近 90%；当超声波功率继续增加时，回收率变化不大，均能够满足实验要求。因此，本标准规定超声波仪的输出超声波功率应不小于 200 W。

表 10 超声时间（超声波功率 200 W）对挥发酚回收率的影响试验

超声时间 (min)	加标水平 (mg/kg)	样品本底浓度 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	回收率范围 (%)
3	20.0	16.5	30.8	72	68~73
		16.4	29.9	68	
		17.0	31.5	73	
5		19.1	34.2	76	74~80
		18.5	34.5	80	
		19.7	34.5	74	
10		20.7	38.9	91	86~91
		20.8	37.9	86	
		20.2	37.5	87	
15		20.2	37.9	89	87~92
		21.4	38.7	87	
		19.7	38.1	92	
20	20.5	37.6	86	86~81	
	20.8	37.5	84		
	20.4	36.5	81		

由表 10 可知，超声波功率 200 W 条件下，当超声时间在 10 min 以上时，挥发酚的加标回收率可以稳定在 80%以上，能够满足实验要求。因此，本标准规定超声时间为 10 min。

5.5.1.2 确定超声波仪超声方式

目前市场上常见的超声波仪主要有清洗式超声波仪和冲击式超声波仪，本标准进行了不同超声方式条件下（超声波输出功率与超声时间相同）的土壤和沉积物中挥发酚的回收率试验，具体结果见表 11。

表 11 不同超声方式下的挥发酚回收率

超声方式	加标水平 (mg/kg)	样品本底浓度 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	回收率范围 (%)
清洗式超声	20.0	20.2	37.9	89	89~95
		21.4	39.7	92	
		21.7	40.1	92	
冲击式超声		22.5	40.1	88	88~92
		20.2	37.9	89	
		21.4	39.7	92	

由表 11 可知，在超声波输出功率及超声时间相同的情况下，在以上两种超声方式的作用下，挥发酚的回收率大体相同，且均能满足实验要求。

5.5.2 水平振荡器

水平振荡器振荡频率及水平振荡时间的长短也对土壤和沉积物中挥发酚的回收率会产

生一定的影响。本标准进行了水平振荡器不同振荡频率及不同振荡时间条件下的土壤和沉积物中挥发酚的回收率试验，具体结果见表 12~表 13。

表 12 振荡频率（水平振荡时间相同）对挥发酚回收率的影响试验

振荡频率 (r/min)	加标水平 (mg/kg)	样品本底浓度 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	回收率范围 (%)
50	20.0	16.5	30.8	72	72~78
		16.4	31.9	78	
		17.0	31.5	73	
80		20.8	37.9	86	81~87
		20.2	37.5	87	
		20.4	36.5	81	
100		20.7	38.9	91	89~94
		21.7	39.4	89	
		22.7	41.4	94	
150		20.7	38.9	91	91~93
		22.2	40.7	93	
		19.7	38.1	92	

表 13 水平振荡时间（水平振荡器振荡频率为 100 r/min）

对挥发酚回收率的影响试验

水平振荡时间 (min)	加标水平 (mg/kg)	样品本底浓度 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	回收率范围 (%)
3	20.0	15.5	27.6	61	56~61
		15.4	26.5	56	
		14.8	26.5	59	
5		16.1	30.2	71	64~71
		17.5	30.5	65	
		17.7	30.5	64	
10		20.9	37.5	83	83~86
		20.8	37.9	86	
		20.8	37.5	84	
15		20.8	37.7	85	85~90
		21.4	38.7	87	
		21.9	39.8	90	
20	24.1	41.4	87	84~91	
	22.4	40.6	91		
	20.8	37.5	84		

由表 12 可知，水平振荡时间相同的条件下，水平振荡器振荡频率超过 100 r/min 时，挥发酚的回收率接近 90%，可以满足实验要求。因此，本标准规定振荡器的水平振荡频率为不低于 100 r/min。

由表 13 可知，水平振荡器振荡频率为 100 r/min 的条件下，当水平振荡时间在 10 min 以上时，挥发酚的加标回收率可以稳定在 80%以上，能够满足实验要求。因此，本标准规定水平振荡时间为 10 min。

5.5.3 500 ml 具螺旋盖广口聚乙烯瓶

由于采用碱性溶液对土壤和沉积物中酚类化合物进行提取，提取液的体积为 300 ml，且为保证在水平振荡过程中提取液不会飞溅出，故本标准采用 500 ml 具螺旋盖广口聚乙烯瓶

作为挥发酚提取过程中的盛放容器。提取过程中应拧紧旋盖，水平振荡 10 min，或用清洗式超声波仪超声 10 min。若采用带有压电振动器的超声波仪，聚乙烯瓶可不加盖，超声 10 min。

5.6 样品

5.6.1 样品的采集

5.6.1.1 用于测定土壤和沉积物中挥发酚样品的采集

本标准在参考《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166-2004）、《水质 采样技术指导》（HJ 494-2009）、《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91-2002）和《海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3-2007）的基础上，经实验室验证，样品采集采用30 ml螺纹口棕色玻璃广口瓶并向瓶内加入10 ml硫酸铜溶液，将样品采满采样瓶，使硫酸铜溶液完全浸润样品。采用以上方式的原因如下：

（1）由于挥发酚类物质不稳定，易被氧化及微生物降解，因此，在样品采集的过程中需要尽量将容器填满以减少氧气，并向样品中添加硫酸铜来抑制微生物对酚类物质的降解。

（2）挥发酚类物质属于半挥发性有机物，按照《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166-2004）中的要求，监测土壤中的半挥发性有机物时，需将样品采集在棕色玻璃瓶内。

由于本标准采用硫酸铜溶液浸润样品的采样方式，取样时如果只取一部分样品，取出的这部分样品中含有部分硫酸铜溶液，很难计算出实际的取样量，因此，本标准在取样过程中采用全量分析的方法，即将全部的样品用于分析测定。为确保分析的可靠性，每个点位需采集 2 份样品。根据后期实验数据，确定当取样量为 20.0 g 时，土壤和沉积物中挥发酚的检出限为 0.3 mg/kg，满足相关环境质量标准的要求，故本标准取样量为不小于 20.0 g。经实验室验证，30.0 g 左右的土壤样品可以将 30 ml 样品瓶填满，25.0 g 左右的沉积物样品可以将 30 ml 样品瓶填满，以上取样量比较合适且可以满足实验分析要求。综上所述，故本标准要求样品瓶为 30 ml 螺纹口棕色玻璃广口瓶。

（3）实验室对挥发酚浓度为 27.0 mg/kg 的土壤实际样品和挥发酚浓度为 17.0 mg/kg 的沉积物实际样品进行了不浸润硫酸铜溶液和浸润硫酸铜溶液的对比试验，样品采集时均采满采样瓶，试验结果见表 14。

表 14 土壤和沉积物中挥发酚浸润硫酸铜对比试验

实验条件 衰减率	不浸润硫酸铜 (土壤)	浸润硫酸铜 (土壤)	不浸润硫酸铜 (沉积物)	浸润硫酸铜 (沉积物)
1 天衰减率 (%)	20.4	4.4	26.7	5.4
2 天衰减率 (%)	32.8	7.8	41.4	8.2
3 天衰减率 (%)	50.1	10.4	54.7	10.6

由表 14 可知，样品不浸润硫酸铜，1 天后的挥发酚的浓度降低超过 20%，而浸润硫酸铜后，3 天后挥发酚浓度降低 10%左右，可以满足实验要求。

经实验室验证，10 ml 硫酸铜溶液可以完全浸润 30 g 左右的土壤和 25 g 左右的沉积物。

(4) 实验室对挥发酚浓度为 27.0 mg/kg 的土壤实际样品和挥发酚浓度为 17.0 mg/kg 的沉积物实际样品在浸润硫酸铜的情况下，进行了采满样品瓶和不采满样品瓶的对比试验，实验结果见表 15。

表 15 土壤和沉积物中挥发酚采满样品瓶对比试验

实验条件 衰减率	不采满样品瓶 (土壤)	采满样品瓶 (土壤)	不采满样品瓶 (沉积物)	采满样品瓶 (沉积物)
1 天衰减率 (%)	7.2	3.5	6.5	4.5
2 天衰减率 (%)	11.7	6.1	12.4	8.2
3 天衰减率 (%)	15.3	9.8	15.2	9.7

由表 15 可知，不采满样品瓶，样品瓶留有部分空气，会对样品中的挥发酚有一定的氧化作用，3 天后的挥发酚浓度降低超过 15%，而采满样品瓶，3 天后挥发酚浓度降低为 10%左右，优于不采满样品瓶，同时也满足实验要求。

5.6.1.2 用于测定干物质含量或含水率样品的采集

由于本标准规定将硫酸铜溶液加入样品中，导致样品的含水率发生变化，无论对于测定土壤的干物质含量或沉积物的含水率均会产生影响。因此，本标准规定用于测定土壤干物质含量的样品按照 HJ/T 166-2004 的相关规定进行土壤样品单独采集，用于测定沉积物含水率的样品按照 HJ 494-2009、HJ/T 91-2002 和 GB 17378.3-2007 的相关规定进行沉积物样品单独采集。

5.6.2 样品的保存

5.6.2.1 样品保存条件实验

实验室进行了样品保存条件及保存时间的实验。取某钢厂内含酚废水池旁土壤和某煤气厂污水排放渠底泥，按照本标准规定的样品采集方式采集，分别在常温和 4℃下保存，每天分析测定，计算每天的衰减率。具体实验结果见表 16。

表 16 土壤和沉积物中酚类物质保存条件实验

实验条件 衰减率	常温下保存 (土壤)	4℃下保存 (土壤)	常温下保存 (沉积物)	4℃下保存 (沉积物)
4 小时衰减率 (%)	20.5	/	22.9	/
6 小时衰减率 (%)	27.8	/	37.8	/
1 天衰减率 (%)	57.6	2.3~3.6	76.2	2.7~3.9
2 天衰减率 (%)	/	5.8~7.2	/	6.2~6.8
3 天衰减率 (%)	/	7.9~9.3	/	8.2~9.8
5 天衰减率 (%)	/	12.8~16.8	/	14.5~17.3

由表16可知，室温条件下保存，4 h之后挥发酚的衰减率超过20%，不能满足实验需要；在低温4℃条件下保存时，降低了微生物对挥发酚类物质的氧化作用，3 d之内挥发酚类物质的衰减率低于10%，可以满足实验要求。因此将样品的保存条件定为“采集后的样品应置于4℃下保存，保存期3 d”。

5.6.2.2 提取液保存条件实验

实验室进行了提取液的保存实验，取某钢厂内含酚废水池旁土壤和某煤气厂污水排放渠底泥，按照本标准规定的方法提取后，提取液置于4℃下保存，并分析测定，计算挥发酚的衰减率，具体实验结果见表17。

表 17 提取液保存时间实验

衰减率 \ 实验条件	4℃下保存
1天衰减率 (%)	0.3~0.8
3天衰减率 (%)	1.1~1.9
5天衰减率 (%)	2.3~3.1
7天衰减率 (%)	3.8~4.7
10天衰减率 (%)	5.8~7.1
14天衰减率 (%)	7.4~9.7

由表17可知，提取液在低温4℃条件下保存时，14 d之内挥发酚类物质浓度的衰减率低于10%，可以满足实验要求。因此将提取液的保存条件定为“样品提取液应置于4℃下保存，保存期14 d”。

5.6.3 样品前处理

经查阅文献，土壤中挥发酚类物质的提取方法主要有：加酸蒸馏法和加水提取法；城市污泥中酚的测定也提到了加水浸泡提取法^[9]。同时，在固废处理方法中涉及的水平振荡法（HJ 557-2010）和翻转浸提法（GB/T 5086.1-1997）也可以作为土壤和沉积物中挥发酚类物质提取的参考。此外，依据分析经验，实验室常用的超声提取法也可以满足相关提取的要求。因此，本标准在处理相同时间的前提下，分别用采用加酸蒸馏法、加水蒸馏法、加水提取法（超声、水平振荡和反转浸提）、加酸提取法（超声、水平振荡和反转浸提）和加碱提取法（超声、水平振荡和反转浸提）进行细粒径湿润土壤（粘土）的加标回收实验，其具体结果见表18。

由表18可知，加酸蒸馏法和加碱提取法（超声、水平振荡和翻转浸提）的回收率基本相同，且可以满足实验要求，而蒸馏水提取法、加水提取法和加酸提取法加标回收率偏低，不能满足实验要求。此外，对于《城市污水处理厂污泥检验方法》（CJ/T 221-2005）中规定的酚测定方法来说，污泥样品（沉积物）采用加水提取后混匀蒸馏的方法易导致蒸馏过程中

的暴沸，不利于实验的进行，故本标准也不采用该方法进行沉积物中挥发酚的测定。

表 18 细粒径湿润土壤（粘土）不同前处理方法的加标回收率

前处理方式	取样量 (g)	加标量 (µg)	样品本底浓度 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	加标回收率范围 (%)
加酸蒸馏法	20.0	50.0	2.72	4.93	88	87~90
			2.60	4.78	87	
			2.60	4.86	90	
加水蒸馏法			2.78	4.28	60	53~60
			2.66	3.99	53	
			2.60	4.01	56	
加水提取法（超声 10 分钟）			2.72	4.26	62	55~62
			2.78	4.16	55	
			2.66	4.15	60	
加水提取法（水平振荡 10 分钟）			2.66	4.18	61	52~61
			2.60	4.02	57	
			2.72	4.02	52	
加水提取法（翻转浸提 10 分钟）			2.64	4.06	57	53~62
			2.72	4.05	53	
			2.60	4.14	62	
加酸提取法（超声 10 分钟）			2.78	4.48	68	68~76
			2.66	4.57	76	
			2.66	4.51	74	
加酸提取法（水平振荡 10 分钟）	2.60	4.51	76	70~76		
	2.60	4.53	77			
	2.78	4.54	70			
加酸提取法（翻转浸提 10 分钟）	2.66	4.37	68	66~73		
	2.60	4.24	66			
	2.72	4.54	73			
加碱提取法（超声 10 分钟）	2.78	5.06	91	89~92		
	2.66	4.89	89			
	2.66	4.95	92			
加碱提取法（水平振荡 10 分钟）	2.60	4.98	95	88~95		
	2.60	4.89	92			
	2.66	4.87	88			
加碱提取法（翻转浸提 10 分钟）	2.66	4.97	92	90~93		
	2.66	4.99	93			
	2.64	4.90	90			

由于中国幅员辽阔，各个地区土壤和沉积物的性质不同，鉴于此种情况，本标准选用了具有代表性的江南红壤、山东棕壤、东北黑钙土以及秦岭黄棕壤等四种类型的土壤作为土壤代表；选用了大连湾的海洋沉积物以及大连碧流河的河道沉积物；选用某钢厂内含酚废水池旁土壤和某煤气厂污水排放渠底泥作为实际样品代表，采用加酸蒸馏法和加碱提取法（超声、水平振荡和翻转浸提）作为前处理方式，进行土壤和沉积物中挥发酚的测定及加标回收率实验，其具体结果见表 19~表 21。

表 19 四种类型土壤的加标回收率

土壤类型	前处理方式	加标水平 (mg/kg)	样品本底浓度 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	加标回收率范围 (%)
江南红壤	加酸蒸馏法	2.5	未检出	2.17	87	84~87

	加碱提取法（超声）	未检出	2.15	86	86~91
		未检出	2.10	84	
		未检出	2.28	91	
		未检出	2.16	86	
		未检出	2.19	88	
		未检出	2.19	88	
	加碱提取法（水平振荡）	未检出	2.18	87	82~88
		未检出	2.05	82	
		未检出	2.09	84	
	加碱提取法（翻转浸提）	未检出	2.18	87	84~90
		未检出	2.26	90	
		未检出	2.12	85	
山东棕壤	加酸蒸馏法	未检出	2.19	88	85~88
		未检出	2.18	87	
		未检出	2.18	87	
	加碱提取法（超声）	未检出	2.10	84	84~88
		未检出	2.21	88	
		未检出	2.18	87	
	加碱提取法（水平振荡）	未检出	2.19	88	87~93
		未检出	2.33	93	
		未检出	2.18	87	
	加碱提取法（翻转浸提）	未检出	2.19	88	84~88
		未检出	2.10	84	
		未检出	2.08	83	
东北黑钙土	加酸蒸馏法	未检出	2.18	87	83~88
		未检出	2.21	88	
		未检出	2.18	87	
	加碱提取法（超声）	未检出	2.24	90	87~94
		未检出	2.35	94	
		未检出	2.24	90	
	加碱提取法（水平振荡）	未检出	2.31	92	89~92
		未检出	2.22	89	
		未检出	2.16	86	
	加碱提取法（翻转浸提）	未检出	2.18	87	86~91
		未检出	2.27	91	
		未检出	2.13	85	
秦岭黄棕壤	加酸蒸馏法	未检出	2.18	87	85~89
		未检出	2.22	89	
		未检出	2.18	87	
	加碱提取法（超声）	未检出	2.15	86	86~92
		未检出	2.29	92	
		未检出	2.10	84	
	加碱提取法（水平振荡）	未检出	2.19	88	84~88
		未检出	2.18	87	
		未检出	2.12	85	
	加碱提取法（翻转浸提）	未检出	2.18	87	85~93
		未检出	2.32	93	

表 20 两种类型沉积物的加标回收率

土壤类型	前处理方式	加标水平 (mg/kg)	样品本底 浓度 (mg/kg)	加标后测 定浓度 (mg/kg)	加标回 收率 (%)	加标回 收率范 围 (%)
------	-------	-----------------	-----------------------	------------------------	------------------	---------------------

海洋沉积物	加酸蒸馏法	2.5	未检出	2.17	87	85~91
			未检出	2.14	86	
			未检出	2.28	91	
	加碱提取法（超声）		未检出	2.28	91	87~93
			未检出	2.34	94	
			未检出	2.17	87	
	加碱提取法（水平振荡）		未检出	2.19	88	85~90
			未检出	2.13	85	
			未检出	2.25	90	
	加碱提取法（翻转浸提）		未检出	2.09	84	84~88
			未检出	2.18	87	
			未检出	2.20	88	
河道沉积物	加酸蒸馏法	未检出	2.14	86	82~86	
		未检出	2.10	84		
		未检出	2.05	82		
	加碱提取法（超声）	未检出	2.28	91	88~94	
		未检出	2.36	94		
		未检出	2.21	88		
	加碱提取法（水平振荡）	未检出	2.18	87	87~91	
		未检出	2.19	88		
		未检出	2.27	91		
	加碱提取法（翻转浸提）	未检出	2.19	88	84~88	
		未检出	2.18	87		
		未检出	2.11	84		

表 21 实际样品测定及加标回收率

土壤类型	前处理方式	加标水平 (mg/kg)	样品本底 浓度 (mg/kg)	加标后测 定浓度 (mg/kg)	加标回 收率 (%)	加标回 收率范 围 (%)
含酚废水 池旁土壤	加酸蒸馏法	20.0	22.4	39.8	87	84~87
			23.8	40.9	86	
			22.8	39.5	84	
	加碱提取法（超声）		23.1	40.2	86	82~91
			21.9	38.3	82	
			22.7	40.9	91	
	加碱提取法（水平振荡）		22.8	40.0	86	85~90
			21.2	38.2	85	
			20.6	38.5	90	
	加碱提取法（翻转浸提）		20.2	37.0	84	84~87
			21.4	38.6	86	
			19.7	37.1	87	
污水排放 渠底泥	加酸蒸馏法	17.5	35.6	91	85~91	
		18.1	35.7	88		
		17.4	34.4	85		
	加碱提取法（超声）	17.2	35.7	93	87~93	
		18.0	36.0	90		
		17.2	34.6	87		
	加碱提取法（水平振荡）	17.4	34.8	87	85~90	
		18.6	36.6	90		
		18.1	35.1	85		
	加碱提取法（翻转浸提）	17.1	34.4	87	84~88	
		17.8	34.6	84		
		16.7	34.3	88		

由表 19 和表 20 可知, 针对不同类型性质的土壤和沉积物, 采用加酸蒸馏法、加碱提取法(超声、水平振荡和翻转浸提)的回收率均可以满足实验要求, 本标准选用加碱提取法(超声或水平振荡)作为土壤中挥发酚提取的前处理方法, 原因如下: ①该方法操作简单, 对设备要求不高, 具有普遍适用性, 可以全国范围内推广; ②加酸蒸馏法在蒸馏过程中, 土壤沉降在蒸馏烧瓶底部, 易使蒸馏受热不均, 造成暴沸, 且土壤易在蒸馏烧瓶底部板结, 受热易造成蒸馏烧瓶炸裂, 增加实验危险性; ③翻转浸提仪在全国环境监测系统普及程度不高, 不宜推广。综上所述, 确定采用碱性溶液超声或水平振荡来进行土壤和沉积物中挥发酚的提取工作。

由于蒸馏过程需要收集 250 ml 馏出液待测, 至少需要 250 ml 提取液, 本标准在试验过程中考虑实验的合理性和可操作性, 确定提取液的总体积为 300 ml。在采样前向样品瓶中已提前加入 10 ml 硫酸铜溶液, 因此确定氢氧化钠溶液的用量为 290 ml (包括清洗采样瓶的氢氧化钠溶液和作为提取液的氢氧化钠溶液)。

碱性溶液超声或水平振荡提取土壤和沉积物中挥发酚的具体操作步骤如下: 实验室内将采样瓶内所有样品取出置于 500 ml 广口聚乙烯瓶中, 并用氢氧化钠溶液清洗采样瓶, 清洗 3 次, 每次 10 ml, 将采样瓶完全清洗干净, 收集清洗液并倒入聚乙烯瓶中, 后加入 260 ml 氢氧化钠溶液, 充分搅拌均匀, 加盖, 超声或水平振荡 10 min 后, 静置 5 min, 取 250 ml 上清液移入 500 ml 全玻璃蒸馏器中, 待测。

5.7 分析步骤

5.7.1 确定分析方法

本标准规定的分析测定方法为 4-氨基安替比林分光光度法, 由前处理方法可知, 本标准将挥发酚从土壤中提取出后, 采用分析提取液的方法来确定挥发酚的含量。水中挥发酚测定的 4-氨基安替比林分光光度法有萃取分光光度法和直接分光光度法两种, 本标准采用《水质挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》(HJ 503-2009)中直接分光光度法作为土壤提取液的分析测定方法。原因如下: ①经理论计算和实验室内部试验验证, 采用直接分光光度法的检出限和测定下限完全可以满足相关环境质量标准的要求; ②直接分光光度法操作步骤简单; ③减少三氯甲烷的使用量, 一方面减少了有毒有害物质的使用, 保障实验人员的人身安全; 另一方面, 减少卤代烃、特别是氯代烃的使用是大势所趋, 四氯化碳已被禁止使用, 不使用三氯甲烷也可以减少对环境的污染。

5.7.2 确定预蒸馏速率

经实验验证可知，在蒸馏提取液的过程中，为保证挥发酚类物质的回收率，应控制蒸馏速率。实验结果见表 22。

表 22 蒸馏速率验证

蒸馏速率 (ml/min)	加标水平 (mg/kg)	样品本底浓度 (mg/kg)	加标后测定浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	回收率范围 (%)
5	20.0	21.9	41.2	97	93~97
		21.7	40.2	93	
		22.0	40.8	94	
7		22.6	40.4	89	89~94
		22.7	41.4	94	
		22.5	40.5	90	
10		20.8	37.7	85	75~85
		20.4	36.5	81	
		20.1	35.0	75	
15		16.5	30.8	72	72~81
		16.4	31.9	78	
		20.4	36.5	81	

由表 22 可知，蒸馏速率控制在不大于 7 ml/min 可以保证蒸馏过程中挥发酚类物质的回收率，又可以减少蒸馏时间。

5.7.3 校准曲线的绘制

本标准中校准曲线的绘制参照《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》(HJ 503-2009) 中直接法的校准曲线绘制方法，于一组 6 支 50 ml 具塞磨口玻璃比色管中，分别加入 0.00 ml、0.50 ml、2.00 ml、5.00 ml、10.0 ml 和 25.0 ml 酚标准使用液，其对应的酚含量分别为 0.00 μg、5.00 μg、20.0 μg、50.0 μg、100 μg 和 250 μg，加水至标线，并使用光程为 10 mm 的比色皿。

5.7.4 校准系列点选择

由校准曲线可知，曲线的第二点，即酚含量 5.00 μg 的点，当取样量为 20.0 g，试料体积为 50 ml 时，对应的挥发酚质量分数为 1.5 mg/kg，接近本标准规定的测定下限 1.2 mg/kg。经试验验证校准曲线最高点吸光度接近 0.700，因此本标准曲线最高点定为酚含量为 250 μg。

5.7.5 确定分析步骤

样品测定过程如下：提取液加数滴甲基橙指示液，用浓磷酸调节试样 pH 至试样显橙红色 (pH<4)，再加入 5 g 五水硫酸铜，加 25 ml 水，加数粒玻璃珠以防暴沸。连接冷凝器，加热蒸馏，蒸馏过程应控制蒸馏速率不大于 7 ml/min，收集馏出液 250 ml 至 250 ml 容量瓶中，取 50.0 ml 馏出液于 50.0 ml 比色管中，加入 0.5 ml 缓冲溶液，混匀，此时 pH 值约为 10.0±0.2，加 1.0 ml 4-氨基安替比林溶液，混匀，再加 1.0 ml 铁氰化钾溶液，充分混匀后，密塞，放置 10 min。于 510 nm 波长处，用光程为 10 mm 的比色皿，以水为参比，于 30 min 内测量溶液的吸光度值。

5.7.6 实验室内方法检出限和测定下限的确定

按照本标准中样品分析的全部步骤，根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）^[6]的要求，对浓度值（含量）为估计方法检出限 2~5 倍的样品进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差，按式 1 计算方法检出限：

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (1)$$

式中： MDL ——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时 t 分布；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 值可参考表 23 取值：

表 23 t 值表

平行测定次数 (n)	自由度 ($n-1$)	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143

标准编制组对 20.0 g 空白石英砂加入浓度为 10.0 mg/L 的酚标准使用液 2.00 ml，得到质量分数为 1.0 mg/kg 的样品，按照样品分析的全部步骤，测定 7 个平行样品的质量分数后计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。其具体测定结果及检出限见表 24。

表 24 方法检出限、测定下限测试数据表

平行号	试样	
挥发酚质量分数 测定结果 (mg/kg)	1	0.88
	2	0.99
	3	1.09
	4	0.88
	5	0.99
	6	0.99
	7	1.09
平均值 (mg/kg)	0.99	
标准偏差 S (mg/kg)	0.088	
t 值	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.3	
测定下限 (mg/kg)	1.2	
校准曲线	$y=a+bx=0.0013+0.0027x$	

由表 24 可知，当取样量为 20.0 g 时，本方法检出限为 0.3 mg/kg，4 倍检出限即为测定下限，测定下限为 1.2 mg/kg，以上检出限和测定下限均能满足相关环境质量和污染物排放标准的要求。

5.7.7 实验室内精密度和准确度的确定

5.7.7.1 精密度的确定

实验室内对挥发酚含量为 3.0 mg/kg、37.5 mg/kg、250 mg/kg 的空白加标土壤和沉积物样品进行测定，并对某钢厂内含酚废水池旁土壤和某煤气厂污水排放渠底泥进行测定，计算平均值、标准偏差及相对标准偏差。测定结果见表 25。

表 25 方法精密度测试数据表

样品类型	平行号		空白加标试样			实际样品	
			3.0 mg/kg	37.5 mg/kg	250 mg/kg	1	2
土壤	测定结果 (mg/kg)	1	2.78	33.4	241	27.4	29.2
		2	2.84	34.1	232	26.6	31.1
		3	2.54	34.2	241	29.1	28.2
		4	2.66	33.9	236	28.7	29.2
		5	2.78	36.9	235	28.2	29.0
		6	2.60	34.4	237	28.7	30.5
	平均值 \bar{x} (mg/kg)		2.70	34.5	237	28.4	29.5
	标准偏差 S (mg/kg)		0.12	1.2	3.6	0.65	1.1
	相对标准偏差 RSD (%)		4.4	3.6	1.5	2.3	3.7
沉积物	平行号		空白加标试样			实际样品	
			3.0 mg/kg	37.5 mg/kg	250 mg/kg	1	2
	测定结果 (mg/kg)	1	2.90	36.6	240	18.3	20.2
		2	2.72	34.7	237	19.5	19.3
		3	2.78	33.9	242	18.1	19.6
		4	2.90	34.8	239	17.1	20.4
		5	2.84	34.7	237	18.4	19.7
		6	2.66	35.1	243	17.7	21.0
	平均值 \bar{x} (mg/kg)		2.80	35.0	240	18.2	20.0
	标准偏差 S (mg/kg)		0.098	0.89	2.5	0.80	0.62
	相对标准偏差 RSD (%)		3.5	2.6	1.1	4.5	3.1

5.7.7.2 准确度的确定

实验室内对挥发酚含量为 3.0 mg/kg、37.5 mg/kg、100 mg/kg 的空白加标土壤和沉积物样品再次进行加标分析测定，加标量分别为 3.0 mg/kg、37.5 mg/kg 和 100 mg/kg，并对某钢厂内含酚废水池旁土壤和某煤气厂污水排放渠底泥进行加标测定，根据实际样品测定值确定加标量，计算平均值、相对误差和加标回收率。测定结果见表 26。

表 26 方法准确度测试数据表

样品类型	平行号		空白加标试样						实际样品			
			样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2	
			样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
土壤	测定结果 (mg/kg)	1	2.72	5.20	33.7	67.7	91.5	182	22.2	38.6	22.4	48.8
		2	2.66	5.20	33.6	68.4	92.7	184	20.6	39.7	23.6	49.4
		3	2.60	5.26	33.8	67.9	91.6	182	20.2	37.1	23.1	49.7
		4	2.78	5.32	33.1	66.8	90.4	183	21.4	38.6	21.7	48.8
		5	2.72	5.20	34.9	67.5	91.7	183	21.7	38.3	22.0	48.4
		6	2.60	5.20	32.8	66.3	90.4	181	21.3	38.0	22.1	48.1
	平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (mg/kg)	2.68	5.23	33.6	67.4	91.4	182	21.2	38.4	22.5	48.9	
加标量 μ (mg/kg)	3.00		37.5		100		20.0		30.0			
加标回收率 P (%)	85.0		90.1		90.6		86.0		88.0			
沉积物	平行号		空白加标试样						实际样品			
			样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2	
			样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
	测定结果 (mg/kg)	1	2.72	5.38	33.4	66.5	90.6	183	16.4	25.3	18.2	35.6
		2	2.78	5.38	34.2	67.7	91.4	183	17.6	26.7	18.7	36.8
		3	2.66	5.32	33.8	68.1	92.1	183	16.8	26.0	16.9	34.1
		4	2.66	5.26	33.1	66.0	91.7	184	17.7	26.5	17.2	34.5
		5	2.60	5.26	34.0	67.2	90.8	182	15.4	24.0	18.0	35.0
		6	2.72	5.32	33.7	67.7	92.2	184	17.1	25.8	17.1	34.8
	平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (mg/kg)	2.69	5.32	33.7	67.2	91.5	183	16.8	25.7	17.7	35.1	
	加标量 μ (mg/kg)	3.00		37.5		100		10.0		20.0		
加标回收率 P (%)	87.7		89.3		91.5		89.0		87.0			

5.8 结果计算与表示

5.8.1 结果计算

土壤中挥发酚的质量分数 w (以苯酚计, mg/kg), 按照式 (2) 进行计算。

$$w = \frac{(A - A_0 - a) \times V_1}{b \times V_2 \times m \times w_{dm}} \quad (2)$$

式中: w ——土壤样品中挥发酚的质量分数 (以苯酚计), mg/kg;

A ——试料的吸光度值;

A_0 ——空白试验的吸光度值;

a ——校准曲线的截距;

V_1 ——提取液体积, ml;

b ——校准曲线的斜率;

V_2 ——试料体积, ml;

m ——样品的采样量, g;

w_{dm} ——土壤样品干物质含量, %。

沉积物中挥发酚的质量分数 w (以苯酚计, mg/kg), 按照式 (3) 进行计算。

$$w = \frac{(A - A_0 - a) \times V_1}{b \times V_2 \times m \times (1 - w_{H_2O})} \quad (3)$$

式中: w ——沉积物样品中挥发酚的质量分数 (以苯酚计), mg/kg;

A ——试料的吸光度值;

A_0 ——空白试验的吸光度值;

a ——校准曲线的截距;

V_1 ——提取液体积, ml;

b ——校准曲线的斜率;

V_2 ——试料体积, ml;

m ——样品的采样量, g;

w_{H_2O} ——沉积物的含水率, %。

沉积物含水率对样品提取液体积影响较小, 可忽略不计。据日常工作经验可知, 沉积物含水率最高一般不超过50%, 假设沉积物样品含水率为50%, 取样量为20 g, 则样品中水分含量约为10 ml, 占总提取液体积300 ml的3%左右, 对样品测定结果影响不大。

5.8.2 提取液体积

提取液体积 300 ml 包括样品瓶中硫酸铜溶液 10 ml 和氢氧化钠提取液 290 ml。

5.8.3 结果表示

当测定结果小于10.0 mg/kg, 保留至小数点后一位; 大于等于10.0 mg/kg, 保留三位有效数字。

5.9 质量保证和质量控制

5.9.1 空白试验

4-氨基安替比林的质量对实验结果会产生一定的影响, 放置过久或保存不当的4-氨基安替比林会潮解, 造成空白试验吸光度值过大, 因此本标准中规定按照HJ 503-2009进行4-氨基

安替比林溶液的提纯，同时在方法验证中加入了全程序空白试验吸光度的验证。通过验证结果可知，按照本标准规定的4-氨基安替比林提纯方法提纯后，试验全程序空白的吸光度值不会超过0.015。故本标准规定“空白试验的吸光度值应 ≤ 0.015 ”，用来检验4-氨基安替比林溶液的提纯效果和石英砂等药品的处理效果。（具体全程序空白吸光度值具体结果见附1）

5.9.2 校准有效性检查

6家实验室验证结果， r 值在0.9991-0.9999之间。因此本标准标准曲线的相关系数规定为 $r \geq 0.999$ ，否则应重新绘制标准曲线；每批（ ≤ 20 个）样品应测定一个曲线中间校核点，其测定结果与校准曲线相应点浓度的相对误差应 $\leq \pm 10\%$ 。

近年发布的与挥发酚相关的标准中，对于曲线中间校核点与标准曲线相应点浓度的相对误差的要求为：《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》(HJ 503-2009)中要求不超过10%，《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 825-2017)中要求 $\leq \pm 10\%$ ；根据本标准6家实验室验证结果，中间点的加标回收率均值为94.5%~99.5%，故在文本中将曲线中间校核点与标准曲线相应点浓度的相对误差的要求定在 $\leq 10\%$ 。

5.9.3 精密度控制

每批样品应至少测定10%的平行样，样品数量少于10个时，应至少测定一个平行样。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，见表27；沉积物平行样相对偏差应满足GB 17378.5中规定的平行样相对偏差要求，见表28。因样品基质原因导致平行样相对偏差超出允许范围，则该样品取平行样均值报出。

表 27 土壤监测平行样最大允许相对偏差

含量范围(mg/kg)	最大允许相对偏差(%)
>100	± 5
10~100	± 10
1.0~10	± 20
0.1~1.0	± 25
<0.1	± 30

表 28 沉积物平行样相对偏差表

分析结果所在数量级	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
相对偏差容许限/%	4	8	15	20	30	40

5.9.4 准确度控制

实验室间低、中、高浓度空白加标土壤和土壤实际样品加标回收率均值分别为

83.7%~87.0%、86.1%~89.9%、90.7%~92.3%、86.0%~89.5%、86.0%~90.3%，加标回收率最终值分别为85.0%±2.8%、87.8%±2.4%、91.4%±1.4%、88.0%±2.6%、88.5%±3.0%；实验室间低、中、高浓度空白加标沉积物和沉积物实际样品加标回收率均值分别为85.3%~88.3%、87.7%~92.5%、91.0%~96.3%、88.0%~92.0%、87.5%~91.0%，加标回收率最终值分别为86.8%±2.2%、89.1%±3.6%和92.2%±4.0%、89.7%±3.0%、89.0%±3.4%，因此本标准规定“挥发酚的加标回收率应控制在80%~110%以内”。

5.10 废物处理

由于在挥发酚的测定过程中使用了铁氰化钾，且铁氰化钾作为催化剂存在不参与反应，因此挥发酚分析产生的废液应标记为“含氰废液”。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与验证的实验室和人员情况

邀请六家有实验室资质认定资格的单位参加方法验证，参加验证的单位情况见表 29。

表 29 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

姓名	性别	年龄	职称	所学专业	从事分析工作年限	单位
郭丹	女	36	工程师	化学工程	13 年	沈阳市环境监测中心站
孙洪峰	男	32	工程师	环境工程	5 年	鞍山市环境监测中心站
王奇	男	34	工程师	环境工程	10 年	锦州市环境监测中心站
赵萍萍	女	27	工程师	水生生物学	2 年	淄博市环境监测站
贾佳	女	32	工程师	生物工程	9 年	陕西省环境监测中心站
薛婷	女	30	工程师	环境工程	8 年	
谢沙	女	31	工程师	环境工程	10 年	湖南省环境监测中心站
林海兰	女	32	工程师	分析化学	7 年	

6.1.2 方法验证方案

方法验证方案及工作方法的编写按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)中规定进行，具体验证方案如下：

6.1.2.1 试样的制备及分析

称取20 g左右样品置于500 ml广口聚乙烯瓶中，加入300 ml氢氧化钠溶液，搅拌均匀，超声或水平振荡10 min后，静置5 min，取250 ml上清液移入500 ml全玻璃蒸馏器中，加数滴甲基橙指示液，用浓磷酸调节试样pH至试样显橙红色 (pH<4)，再加入5 g五水硫酸铜，加25 ml水，加数粒玻璃珠以防暴沸。连接冷凝器，加热蒸馏，蒸馏过程应控制蒸馏速率不大于7 ml/min，收集馏出液250 ml至容量瓶中。取50.0 ml馏出液于50 ml比色管中，加入0.5 ml

缓冲溶液，混匀，加1.0 ml 4-氨基安替比林溶液，混匀，再加1.0 ml铁氰化钾溶液，充分混匀后，密塞，放置10 min，于510 nm波长处，用光程为10 mm的比色皿，以水为参比，于30 min内测量溶液的吸光度值。

6.1.2.2 标准系列配制

于一组 6 支 50 ml 比色管中，分别加入 0.00、0.50、2.00、5.00、10.0 和 25.0 ml 浓度为 10.0 mg/L 的酚标准使用液，加水至标线后按照样品分析步骤进行测定。

6.1.2.3 检出限和测定下限

各实验室对20.0 g空白石英砂加入浓度为10.0 mg/L的酚标准使用液2.00 ml，得到质量分数为1.0 mg/kg的样品，按照样品分析的全部步骤，测定7个平行样品的质量分数后计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。检出限按式（4）计算。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (4)$$

式中：*MDL*——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为 *n* - 1，置信度为 99%时的 *t* 分布（单侧）；

S——*n* 次平行测定的标准偏差。

4 倍检出限即为测定下限。

6.1.2.4 精密度

各实验室对挥发酚含量为3.0 mg/kg、37.5 mg/kg、250 mg/kg的空白加标土壤和沉积物样品进行六次重复测定，其中空白土壤和沉积物取自当地未受污染的土壤和沉积物样品，在验证实验室进行现场加标，其中挥发酚土壤和沉积物本底含量为未检出；统一实际样品为某钢厂内含酚废水池旁土壤和某煤气厂污水排放渠底泥，由大连市环境监测中心提供，在各验证实验室进行六次重复测定，计算平均值、标准偏差及相对标准偏差。对各实验室的验证数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限*r*和再现性限*R*。

6.1.2.5 准确度

各实验室对挥发酚含量为3.0 mg/kg、37.5 mg/kg、100 mg/kg的空白加标土壤和沉积物样品进行再次加标测定，加标量分别为3.0 mg/kg、37.5 mg/kg和100 mg/kg，其中空白土壤和沉积物取自当地未受污染的土壤和沉积物样品，在验证实验室进行现场加标，其中挥发酚土壤和沉积物本底含量为未检出；统一实际样品为某钢厂内含酚废水池旁土壤和某煤气厂污水排放渠底泥，由大连市环境监测中心提供，在各验证实验室进行加标。根据实际样品测定值确定各验证实验室加标量，计算平均值、相对误差。对各实验室的验证数据进行汇总统计分析，

计算加标回收率。

6.2 方法验证过程

通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员熟悉和掌握了方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤符合方法相关要求。

《方法验证报告》见附1。

6.3 方法验证结论

六家实验室验证结果表明，当采样量为 20.0 g 时，土壤和沉积物中挥发酚的检出限为 0.3 mg/kg，测定下限为 1.2 mg/kg。

6 家实验室对挥发酚含量为 3.0 mg/kg、37.5 mg/kg、250 mg/kg 的空白加标土壤和沉积物样品进行六次重复测定，空白加标土壤样品的实验室内相对标准偏差分别为 3.3%~4.8%、2.2%~3.5%、1.3%~2.1%；实验室间相对标准偏差分别为 3.6%、4.7%和 3.9%；重复性限分别为 0.3 mg/kg、2.6 mg/kg、10.9 mg/kg；再现性限分别为 0.4 mg/kg、4.9 mg/kg、26.8 mg/kg。空白加标沉积物样品的实验室内相对标准偏差分别为 2.7%~3.5%、1.5%~2.5%、1.3%~2.0%；实验室间相对标准偏差分别为 3.7%、3.0%和 3.1%；重复性限分别为 0.2 mg/kg、2.1 mg/kg、11 mg/kg；再现性限分别为 0.3 mg/kg、3.3 mg/kg、22 mg/kg。6 家实验室对浓度约为 27.0 mg/kg、29.0 mg/kg 的两个土壤实际样品进行六次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 2.2%~5.7%、2.5%~5.7%；实验室间相对标准偏差分别为 4.7%、4.5%；重复性限分别为 2.2 mg/kg、2.4 mg/kg；再现性限分别为 4.1 mg/kg、4.2 mg/kg。6 家实验室对浓度约为 17.0 mg/kg、20.0 mg/kg 的两个沉积物实际样品进行六次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 2.5%~5.1%、2.5%~5.9%；实验室间相对标准偏差分别为 11%、8.2%；重复性限分别为 2.0 mg/kg、2.1 mg/kg；再现性限分别为 5.4 mg/kg、4.6 mg/kg。

6家实验室分别对浓度为3.0 mg/kg、37.5 mg/kg和100 mg/kg的土壤和沉积物空白加标样品进行再次加标测定，加标浓度分别为3.0 mg/kg、37.5 mg/kg和100 mg/kg，土壤加标回收率分别为：83.7%~87.0%、86.1%~89.9%、90.7%~92.3%；加标回收率最终值分别为：85.0%±2.8%、87.8%±2.4%、91.4%±1.4%。沉积物加标回收率分别为：85.3%~88.3%、87.7%~92.5%、91.0%~96.3%；加标回收率最终值分别为：86.8%±2.2%、89.1%±3.6%、92.2%±4.0%。6家实验室分别对浓度约为27.0 mg/kg、29.0 mg/kg的两个土壤实际样品进行六次重复加标测定，加标浓度分别为20.0 mg/kg、30.0 mg/kg，加标回收率分别为86.0%~89.5%、86.0%~90.3%；加标回收率最终值分别为88.0%±2.6%、88.5%±3.0%。6家实验室分别对浓度约为17.0 mg/kg、

20.0 mg/kg两个沉积物实际样品进行六次重复加标测定，加标浓度分别为10.0 mg/kg、20.0 mg/kg，加标回收率分别为88.0%~92.0%、87.5%~91.0%；加标回收率最终值分别为89.7%±3.0%、89.0%±3.4%。

7 对专家意见的落实情况

7.1 标准开题论证会专家意见及落实情况

2014年12月，在大连进行标准开题论证，论证委员会通过了该标准的开题论证。提出了具体修改意见和建议：

1、补充挥发酚中可能包含哪些酚类化合物，分析土壤和沉积物中挥发酚类污染物的可能来源；

2、选择几种典型土壤样品进行条件实验；对样品中挥发酚的提取条件进行研究，包括超声水温度对效率的影响，确定超声波功率，超声提取时间；

3、结合相关环境质量标准确定验证方案中高点浓度值，调整检出限验证浓度；

4、修改草案中计算公式；

5、根据多家实验室验证结果，确定质量控制指标要求。

针对上述专家意见，通过文献查阅及相关试验验证，对专家意见的落实情况如下：

1、补充挥发酚中可能包含哪些酚类化合物，分析土壤和沉积物中挥发酚类污染物的可能来源；

本标准关于挥发酚的定义为“指沸点在230℃以下的酚类”且“随水蒸汽蒸馏出并能和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”。因此，通过查阅《化工辞典》以及实验室内部实验，对开题验证报告中环境质量标准中涉及的酚类化合物进行了筛选与排除，最终确定属于挥发酚的物质为：苯酚、2-氯酚、2-甲酚、3-甲酚、2-硝基酚、2,6-二甲酚、2,4-二氯酚。

石油化工、煤气炼制、造纸等行业排放废水流经的土壤及其废水排放渠道下面的沉积物中存在挥发性酚类污染物。

2、选择几种典型土壤样品进行条件实验；对样品中挥发酚的提取条件进行研究，包括超声水温度对效率的影响，确定超声波功率，超声提取时间；

本实验在验证过程中选取细粒径湿润土壤（粘土）、江南红壤、山东棕壤、东北黑钙土以及秦岭黄棕壤等土壤样品以及海洋沉积物和河道沉积物进行验证实验。

经实验验证，加碱提取法（超声10 min和水平振荡10 min）均可以满足实验要求；超声温度的高低对加碱提取法没有影响；超声波功率应该大于200W；超声提取时间在10分钟以上时，土壤和沉积物中挥发酚的回收率可以满足实验要求。

3、结合相关环境质量标准确定验证方案中高点浓度值，调整检出限验证浓度；

相关环境质量标准中,居住区和非居住区中土壤和沉积物中酚类物质的含量限值差别很大,居住区一般小于 100 mg/kg,非居住区一般大于 1000 mg/kg。

标准中校准曲线最高点浓度为 75.0 mg/kg,低于一般居住区的限值要求,因此,本标准验证方案中规定高点浓度值为 250 mg/kg,达到一般居住区限值要求的 2.5 倍,基本上可以满足相关环境质量的要求。对于更大浓度的样品,可采取减小试料体积的方式进行样品测定。

经计算,原草案中检出限验证浓度没有错误,故无需更改。

4、修改草案中计算公式;

原草案中计算公式土壤和沉积物中挥发酚的质量分数为:

$$w = \frac{(A - A_0 - a) \times 300 \times 100}{b \times V \times m \times (100 - w)}$$

式中 w (样品含水率) 标识错误。在《土壤 干物质和 水分的测定 重量法》(HJ 613-2009) 以及《海洋监测规范 第 5 部分:沉积物分析》(GB17378.5-2007) 中,样品含水率的标识为 w_{H_2O} ,同时 w_{H_2O} 是一个百分数,因此将公式修改如下:

$$w = \frac{(A - A_0 - a) \times 300}{b \times V \times 20.00 \times (1 - w_{H_2O})}$$

5、根据多家实验室验证结果,确定质量控制指标要求。

见编制说明 5.9.2~5.9.3。

7.2 标准中期论证会专家意见及落实情况

2016 年 7 月,在大连进行标准中期论证,论证委员会对该标准进行了论证。提出了具体修改意见和建议:

1、编制说明中补充完善硫化物干扰实验数据;国内外相关标准分析方法内容及性能指标;进一步开展实际样品采集、保存和提取条件实验;

2、标准文本中增加引用文件;增加术语和定义;增加沉积物计算公式;

3、选择有代表性的土壤和沉积物样品进行实验室内方法验证;

4、实验室间方法验证采用低、中、高三种浓度的空白加标进行精密度和准确度验证;采用两种典型实际样品进行精密度验证,并根据样品实际情况进行准确度验证。

针对上述专家意见,实验室进行了文献查阅及相关试验验证,对专家意见的落实情况如下:

1、编制说明中补充完善硫化物干扰实验数据;国内外相关标准分析方法内容及性能指标;进一步开展实际样品采集、保存和提取条件实验;

编制说明中补充了硫化物干扰实验的数据,见编制说明 5.3.5 章节;增加了《城市污水处理厂污泥检验方法》(CJ/T 221-2005) 中“8 城市污泥 酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法”并提出了性能指标;增加了关于土壤和沉积物中酚类化合物分析的 EPA 方

法，具体见编制说明第3部分；样品的采集、保存和提取条件试验全部采用实际样品进行。

2、标准文本中增加引用文件；增加术语和定义；增加沉积物计算公式；

文本增加了土壤和沉积物中挥发酚的术语定义“在本标准规定的条件下能从土壤和沉积物中提取出、能随水蒸汽蒸馏出并能和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。”

由于土壤需要测定的指标是干物质含量，沉积物需要测定的指标是水分，因此标准文本中将土壤和沉积物中挥发酚质量分数的计算公式进行了区分，并增加了沉积物中挥发酚的计算公式，具体公式见编制说明5.8章节。

3、选择有代表性的土壤和沉积物样品进行实验室内方法验证

本标准在前处理方法确定过程中选用了国内有代表性的不同地区的土壤和沉积物，以及钢厂含酚废水池旁土壤和煤气厂排污渠底泥进行了实验室内方法验证，具体情况详见编制说明5.6.3章节。

4、实验室间方法验证采用低、中、高三种浓度的空白加标进行精密度和准确度验证；采用两种典型实际样品进行精密度验证，并根据样品实际情况进行准确度验证。

本标准严格按照专家要求进行实验室间验证，具体情况见验证方案及验证报告。

7.3 标准征求意见稿技术审查会专家意见及落实情况

2017年11月，在北京进行了标准的技术审查会，论证委员会论证委员会通过了该标准的技术审查。提出了具体修改意见和建议：

1、编制说明当中补充国内相关分析方法HJ744的相关内容；补充说明含水率对提取液体积的影响；完善方法的必要性分析内容；细化干扰和消除的方法；

2、在定义当中增加对挥发酚的注解；文本补充干扰和消除的内容；细化干物质含量和含水率样品采集方法；

3、按照HJ 168和HJ 565对文本和编制说明进行修改。

针对上述专家意见，实验室进行了文献查阅，对专家意见的落实情况如下：

1、编制说明当中补充国内相关分析方法HJ744的相关内容；补充说明含水率对提取液体积的影响；完善方法的必要性分析内容；细化干扰和消除的方法；

编制说明当中增加了《水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 744-2015）、《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 825-2017）和《城市污水 挥发酚的测定 蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法》（CJ/T 58-1999）的相关内容，具体见3.2.1；

增加了含水率对提取液体积的影响，解释说明了含水率对提取液体积影响很小，可忽略不计，具体见5.8.1；

完善了方法必要性分析，指出本方法操作简单，适用于土壤和沉积物污染的初步筛选；参考HJ 744净化过程增加了苯胺类和油类的干扰去除。

2、在定义当中增加对挥发酚的注解；文本补充干扰和消除的内容；细化干物质含量和含水率样品采集方法；

文本定义中增加了对挥发酚的注解“注：氨基安替比林与酚的偶合在对位较邻位多见，当对位被烷基、芳基、脂、硝基、苯酰基或醛基取代，而邻位未被取代时，不呈现颜色反应。在本标准规定的分析条件下，土壤和沉积物中苯酚、2-甲酚、3-甲酚、2-氯酚、2-硝基酚、2,6-二甲酚、2,4-二氯酚属于挥发酚，4-甲酚、2,4-二甲酚、3,4-二甲酚、2,4-二硝基酚、4,6-二硝基-2-甲酚、2,4,5-三氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚不属于挥发酚，其它酚类化合物是否属于挥发酚需验证。”

文本中增加苯胺类和油类等有机化合物的消除“苯胺类和油类等有机化合物会干扰挥发酚的测定。可在样品提取液（8.3.1）中加入 25 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶液（6.23），振荡萃取 5 min，弃去有机溶剂相，保留水相部分可去除干扰。”

增加了对水分采样瓶的要求。

3、按照HJ 168和HJ 565对文本和编制说明进行修改。

本标准严格按照 HJ 168 和 HJ 565 的要求对文本和编制说明进行了修改。

8 与开题报告的差异说明

8.1 提取方式的差异

8.1.1 加碱提取法代替加酸提取法

开题报告中在样品的前处理方式上采用加酸提取法来提取土壤和沉积物样品中的挥发酚，经实验室内部试验验证，对于细粒径湿润土壤（粘土）来说，加酸提取法的加标回收率偏低，不能满足实验要求。因此，本标准重新进行实验，用加碱提取法代替加酸提取法，并同时对中国不同地区不同性质的土壤和沉积物进行了提取实验。实验结果表明，加碱提取法针对不同性质的样品均表现出很好的加标回收率，因此本标准将样品的提取方式修改为加碱提取法。

8.1.2 增加水平振荡提取方式

开题报告中采用加酸提取法导致水平振荡回收率偏低，因此开题报告中没有选择水平振荡这一前处理方式。当前处理方式改为加碱提取法之后，经实验室内部试验验证，水平振荡法完全同样可以满足试验要求，因此增加了水平振荡的提取方式。

8.1.3 超声时间减少

开题报告中采用超声提取法导致需要较长的超声时间。当前处理方式改为加碱提取法之后，经实验室内部试验验证，超声时间由原来的 30 min 缩短为 10 min，加标回收率同样也

可以满足实验要求。

8.2 取样量、比色皿、校准曲线线性范围和检出限的差异

开题报告中取样量定为 50.0 g，比色过程采用 20 mm 光程的比色皿，经此计算出的检出限为 0.06 mg/kg，测定下限为 0.24 mg/kg，满足相关环境质量中对挥发酚的最低浓度的分析测试要求（《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》（HJ 350-2007）中 4,6-二硝基-2-甲酚，浓度限值 0.8 mg/kg）。经专家开题论证后，需要标准编制组根据挥发酚的定义确定挥发酚包含哪些酚类化合物并与相关环境质量标准中的酚类化合物进行比对。经实验室内部查阅资料及试验验证，确定出了挥发酚包含的酚类化合物的种类，其中并不包含 4,6-二硝基-2-甲酚，因此该化合物对应的浓度限值不属于土壤和沉积物中挥发酚的最低浓度限值。

经再次查阅相关环境质量标准并结合属于挥发酚的酚类化合物种类，环境质量标准中挥发酚的最低浓度限值为 1.2 mg/kg（美国马里兰州土壤清洁标准），经咨询相关专家，认为开题报告中计算得检出限为标准限值的 1/20，实际应用性不强，应将检出限提高，故本标准将取样量由开题报告中的 50.0 g 降低为 20.0 g，比色皿的光程由 20 mm 降为 10 mm，校准曲线的线性范围由 0 μg ~125 μg 扩大至 0 μg ~250 μg ，经实验室内部实验验证，检出限由 0.06 mg/kg 提高到 0.3 mg/kg，检出限为环境质量最低限值要求的 1/4，实际应用性较强，同时也能满足环境质量标准和分析测试的要求。

9 参考文献

- [1] ISO 6439-1990 Water quality-determination of phenol index 4-aminoantipyrine spectrometric methods after distillation [S].
- [2] EPA METHOD 9065 Phenolics Spectrophotometric, Manual 4-AAP with Distillation[S].
- [3] EPA METHOD 9066 Phenolics Colorimetric, Automated 4-AAP with Distillation[S].
- [4] EPA METHOD 9067 Phenolics Spectrophotometric, MBTH with Distillation[S].
- [5] ISO 14402-1999 Water quality-Determination of phenol index by flow analysis[S].
- [6] EPA METHOD 420.2 Phenolics Colorimetric, Automated 4-AAP With Distillation[S].
- [7] 环境保护部.HJ 703-2014.土壤和沉积物 酚类化合物的测定 气相色谱法[S].北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [8] 环境保护部.HJ 503-2009.水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法[S].北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [9] 环境保护部.HJ 825-2017.水质 挥发酚的测定 流动注射-4-氨基安替比林分光光度法 [S].北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [10] 中华人民共和国建设部.CJ/T 58-1999.城市污水 挥发酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法[S].1999.
- [11] 环境保护部.HJ 744-2015. 水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法[S].北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [12] 中华人民共和国建设部.CJ/T 221-2005.城市污水处理厂污泥检验方法[S].2005.
- [13] 城乡建设环境保护部环境保护局 环境监测分析方法编辑组.环境监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1983.
- [14] 韩伟, 于福涛.4-氨基安替比林比色法测定土壤中挥发酚含量探讨[J].干旱环境监测, 2003,17(3): 186-188.
- [15] 齐占虎.土壤中挥发酚的测定[J].河北化工, 2009,32(9):72-73.
- [16] 环境保护部.HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S].北京: 中国环境科学出版社, 2010.

附 1

方法验证报告

方法名称：土壤和沉积物 挥发酚的测定

4-氨基安替比林分光光度法

项目主编单位：大连市环境监测中心

验证单位：沈阳市环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站、

锦州市环境监测中心站、淄博市环境监测站、

陕西省环境监测中心站、湖南省环境监测中心站

项目负责人及职称：张倩 工程师

通讯地址：大连市沙河口区连山街58号 电话：13591302542

报告编写人及职称：张倩 工程师

报告日期：2017 年 4 月 17 日

A.1 原始测试数据

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2012)规定,组织6家以上有资质的实验室进行验证。根据影响方法精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证报告。参加验证的实验室有:1、沈阳市环境监测中心站 2、鞍山市环境监测中心站 3、锦州市环境监测中心站 4、淄博市环境监测站 5、陕西省环境监测中心站 6、湖南省环境监测中心站。

A.1.1 实验室基本情况

表 A.1-1 参加验证的人员情况登记表

单位	姓名	性别	年龄	职称	所学专业	工作年限
沈阳市环境监测中心站	郭丹	女	36	工程师	化学工程	13年
鞍山市环境监测中心站	孙洪峰	男	32	工程师	环境工程	5年
锦州市环境监测中心站	王奇	男	34	工程师	环境工程	10年
淄博市环境监测站	赵萍萍	女	27	工程师	水生生物学	2年
陕西省环境监测中心站	贾佳	女	32	工程师	生物工程	9年
	薛婷	女	30	工程师	环境工程	8年
湖南省环境监测中心站	谢沙	女	31	工程师	环境工程	10年
	林海兰	女	32	工程师	分析化学	7年

表 A.1-2 使用仪器情况登记表

单位	仪器名称/规格型号	仪器出厂编号	性能状况
沈阳市环境监测中心站	T6 新悦可见分光光度计	05-1610-01-0312	良好
	超声波仪 SK00LH	304393	良好
鞍山市环境监测中心站	T6 新悦可见分光光度计	20-1610-01-0246	良好
	水平振荡器 HY55	6066	良好
锦州市环境监测中心站	分光光度计 L3S	071713110010	正常
	超声波仪 CSF-1A	8700104	正常
	水平振荡器 SHA-BA	0005009	正常
淄博市环境监测站	分光光度计 722sp	14067	良好
	超声波仪 KQ-500DA	2016809583	良好
陕西省环境监测中心站	分光光度计 TU-1901	19-1901-01-0248	良好
	水平振荡器 ZP-400	201206072	良好
湖南省环境监测中心站	分光光度计 TU-1901	19-1901-01-0208	良好
	超声波清洗仪 SB25-1207	08-601	良好

表 A.1-3 使用试剂及溶剂登记表

单位名称	名称	规格/生产厂家	处理方法
沈阳市环境监测中心站	氯化铵	天津市化学试剂研究所、优级纯	/
	氨水	天津市化学试剂研究所、优级纯	/
	4-氨基安替比林	天津市津科精细化工研究所、优级纯	参照 HJ 503-2009
	铁氰化钾	国药集团化学试剂有限公司、优级纯	/
	氢氧化钠	上海山海工学团实验二厂、优级纯	/
	磷酸	天机石化学试剂研究所、优级纯	/
	五水硫酸铜	沈阳市新化试剂厂、分析纯	/

鞍山市环境监测中心站	氯化铵	国药集团化学试剂有限公司 500 g	/
	氨水	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	/
	4-氨基安替比林	国药集团化学试剂有限公司 25 g	参照 HJ 503-2009
	铁氰化钾	国药集团化学试剂有限公司 500 g	/
	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司 500 g	/
	磷酸	天津科密欧化学试剂有限公司 500 ml	/
	五水硫酸铜	国药集团化学试剂有限公司 500 g	/
锦州市环境监测中心站	氯化铵	天津市科密欧化学试剂有限公司 优级纯 500g	/
	氨水	国药集团化学试剂有限公司 优级纯 500ml	/
	4-氨基安替比林	国药集团化学试剂有限公司分析纯 25g	参照 HJ 503-2009
	铁氰化钾	国药集团化学试剂有限公司分析纯 500g	/
	氢氧化钠	沈阳市华东试剂厂 优级纯 500g	/
	磷酸	国药集团化学试剂有限公司分析纯 500ml	/
	五水硫酸铜	国药集团化学试剂有限公司分析纯 500g	/
淄博市环境监测站	氯化铵	国药集团化学试剂有限公司 500g	/
	氨水	国药集团化学试剂有限公司 500ml	/
	4-氨基安替比林	国药集团化学试剂有限公司 25g	参照 HJ 503-2009
	铁氰化钾	国药集团化学试剂有限公司 500g	/
	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司 500g	/
	磷酸	烟台市双双化工有限公司 500ml	/
	五水硫酸铜	烟台市双双化工有限公司 500g	/
陕西省环境监测中心站	氯化铵	天津市科密欧化学试剂有限公司, 优级纯	/
	氨水	天津市科密欧化学试剂有限公司, 优级纯	/
	4-氨基安替比林	SIGMA-ALDRICH	参照 HJ 503-2009
	铁氰化钾	SIGMA-ALDRICH	/
	氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司, 优级纯	/
	磷酸	天津市科密欧化学试剂有限公司, 优级纯	/
	五水硫酸铜	天津市科密欧化学试剂有限公司, 优级纯	/
湖南省环境监测中心站	氯化铵	天津市科密欧化学试剂有限公司 优级纯	/
	氨水	天津市科密欧化学试剂有限公司 优级纯	/
	4-氨基安替比林	国药集团化学试剂有限公司 优级纯	按照 HJ 503-2009
	铁氰化钾	广州化学试剂厂 优级纯	/
	氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 优级纯	/
	磷酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 优级纯	/
	五水硫酸铜	天津市科密欧化学试剂有限公司 优级纯	/

A. 1.2 空白试验测试数据

表 A.1-4 6 家实验室方法全程序空白试验测试数据表

实验室号	空白试样平行测定结果 (吸光度)						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0.007	0.008	0.008	0.009	0.006	0.007	0.007
2	0.008	0.009	0.011	0.010	0.009	0.008	0.008
3	0.011	0.010	0.010	0.009	0.011	0.010	0.010
4	0.007	0.006	0.008	0.006	0.009	0.007	0.009
5	0.008	0.008	0.011	0.009	0.010	0.007	0.007
6	0.012	0.010	0.014	0.010	0.013	0.011	0.013

A. 1. 3 方法检出限、测定下限测试数据

表 A.1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 沈阳市环境监测中心站

测试日期： 2016.11.15

平行样品编号	试样	备注
测定结果 (mg/kg)	1	0.88
	2	0.99
	3	0.99
	4	0.88
	5	0.99
	6	0.99
	7	1.09
平均值 \bar{x}_1 (mg/kg)	0.97	
标准偏差 S_1 (mg/kg)	0.073	
t 值	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.23	
测定下限 (mg/kg)	0.92	

表 A.1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 鞍山市环境监测中心站

测试日期： 2016.11.16

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (mg/kg)	1	0.88	
	2	0.99	
	3	1.09	
	4	0.88	
	5	0.99	
	6	0.99	
	7	1.09	
平均值 \bar{x}_2 (mg/kg)		0.99	
标准偏差 S_2 (mg/kg)		0.088	
t 值		3.143	
检出限 (mg/kg)		0.27	
测定下限 (mg/kg)		1.08	

表 A.1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：锦州市环境监测中心站

测试日期：2016.11.17

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (mg/kg)	1	0.99	
	2	0.88	
	3	0.88	
	4	1.09	
	5	1.09	
	6	1.09	
	7	0.99	
平均值 \bar{x}_3 (mg/kg)		1.00	
标准偏差 S_3 (mg/kg)		0.094	
t 值		3.143	
检出限 (mg/kg)		0.30	
测定下限 (mg/kg)		1.20	

表 A.1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：淄博市环境监测站

测试日期：2016.12.19

平行样品编号	试样	备注
测定结果 (mg/kg)	1	0.88
	2	0.88
	3	1.09
	4	0.99
	5	0.99
	6	0.99
	7	1.09
平均值 \bar{x}_4 (mg/kg)	0.99	
标准偏差 S_4 (mg/kg)	0.090	
t 值	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.28	
测定下限 (mg/kg)	1.12	

表 A.1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：陕西省环境监测中心站

测试日期：2017.1.5

平行样品编号	试样	备注
测定结果 (mg/kg)	1	0.99
	2	1.09
	3	0.88
	4	0.88
	5	0.99
	6	0.99
	7	0.99
平均值 \bar{x}_5 (mg/kg)	0.97	
标准偏差 S_5 (mg/kg)	0.073	
t 值	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.23	
测定下限 (mg/kg)	0.92	

表 A.1-10 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖南省环境监测站

测试日期：2017.2.14

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (mg/kg)	1	0.99	
	2	0.99	
	3	0.88	
	4	1.09	
	5	0.88	
	6	0.99	
	7	1.09	
平均值 \bar{x}_6 (mg/kg)		0.99	
标准偏差 S_6 (mg/kg)		0.086	
t 值		3.143	
检出限 (mg/kg)		0.27	

A. 1. 4 方法精密度测试数据

表 A. 1-11 精密度测试数据

验证单位：沈阳市环境监测中心站

测试日期：2016.11.16

样品类型	平行号		空白加标试样			实际样品		备注
			3.0 mg/kg	37.5 mg/kg	250 mg/kg	1	2	
土壤	测定结果 (mg/kg)	1	2.60	32.4	227	26.4	26.1	
		2	2.66	33.8	219	25.7	28.6	
		3	2.72	31.9	222	25.9	27.2	
		4	2.60	34.2	230	27.2	26.7	
		5	2.78	33.7	228	26.5	27.5	
		6	2.54	34.3	227	25.3	26.9	
	平均值 \bar{x}_1 (mg/kg)		2.65	33.4	226	26.2	27.2	
	标准偏差 S_1 (mg/kg)		0.088	1.0	4.1	0.67	0.85	
	相对标准偏差 RSD_1 (%)		3.4	3.0	1.9	2.6	3.2	
沉积物	平行号		空白加标试样			实际样品		
			3.0 mg/kg	37.5 mg/kg	250 mg/kg	1	2	
	测定结果 (mg/kg)	1	2.78	31.2	236	15.6	18.2	
		2	2.72	31.0	239	17.7	20.3	
		3	2.66	30.8	226	16.4	18.4	
		4	2.60	32.1	232	16.2	18.2	
		5	2.78	32.7	233	17.1	18.5	
		6	2.66	32.1	230	17.6	19.4	
	平均值 \bar{x}_1 (mg/kg)		2.70	31.7	233	16.8	18.8	

	标准偏差 S_1 (mg/kg)	0.073	0.76	4.6	0.84	0.85	
	相对标准偏差 RSD_1 (%)	2.7	2.4	2.0	5.0	4.5	

表 A. 1-12 精密度测试数据

验证单位：鞍山市环境监测中心站
测试日期：2016.11.17

样品类型	平行号		空白加标试样			实际样品		备注
			3.0 mg/kg	37.5 mg/kg	250 mg/kg	1	2	
土壤	测定结果 (mg/kg)	1	2.78	33.4	237	27.4	29.2	
		2	2.90	34.7	232	28.6	31.1	
		3	2.54	34.2	241	29.1	30.2	
		4	2.66	35.5	236	28.7	29.2	
		5	2.72	36.9	230	27.2	31.0	
		6	2.60	34.4	237	27.7	29.5	
	平均值 \bar{x}_2 (mg/kg)		2.77	34.8	236	28.0	30.0	
	标准偏差 S_2 (mg/kg)		0.070	1.2	3.9	0.84	0.87	
	相对标准偏差 RSD_2 (%)		2.6	3.5	1.7	3.0	2.9	
沉积物	平行号		空白加标试样			实际样品		
			3.0 mg/kg	37.5 mg/kg	250 mg/kg	1	2	
	测定结果 (mg/kg)	1	2.90	35.6	238	18.3	20.2	
		2	2.66	34.7	232	17.5	19.3	
		3	2.78	33.3	242	18.1	20.6	
		4	2.84	34.8	237	17.1	19.4	
		5	2.90	34.5	237	17.4	19.7	
		6	2.72	35.1	243	17.7	20.0	
	平均值 \bar{x}_2 (mg/kg)		2.80	34.7	238	17.7	19.9	
	标准偏差 S_2 (mg/kg)		0.098	0.77	4.0	0.45	0.50	
相对标准偏差 RSD_2 (%)		3.5	2.3	1.7	2.6	2.5		

表 A. 1-13 精密度测试数据

验证单位：锦州市环境监测中心站
测试日期：2016.11.18

样品类型	平行号		空白加标试样			实际样品		备注
			3.0 mg/kg	37.5 mg/kg	250 mg/kg	1	2	
土壤	测定结果 (mg/kg)	1	2.48	31.4	214	26.2	29.4	
		2	2.66	32.6	220	27.4	28.7	
		3	2.54	32.8	219	28.2	29.2	
		4	2.42	31.7	213	26.9	29.6	
		5	2.60	33.3	221	27.2	28.2	
		6	2.42	32.4	218	27.5	30.3	
	平均值 \bar{x}_3 (mg/kg)		2.52	32.4	218	27.2	29.2	
	标准偏差 S_3 (mg/kg)		0.098	0.71	3.3	0.67	0.73	
	相对标准偏差 RSD_3 (%)		3.9	2.2	1.5	2.5	2.5	

	平行号		空白加标试样			实际样品		
			3.0 mg/kg	37.5 mg/kg	250 mg/kg	1	2	
沉积物	测定结果 (mg/kg)	1	2.54	32.6	225	17.2	16.2	
		2	2.60	33.1	220	16.6	17.5	
		3	2.66	32.1	219	17.9	17.1	
		4	2.72	33.4	217	16.9	16.4	
		5	2.60	32.5	223	16.1	16.8	
		6	2.54	31.7	220	16.8	16.2	
	平均值 \bar{x}_3 (mg/kg)		2.61	32.7	221	16.9	16.7	
	标准偏差 S_3 (mg/kg)		0.071	0.77	2.9	0.61	0.53	
	相对标准偏差 RSD_3 (%)		2.7	2.4	1.3	3.6	3.2	

表 A. 1-14 精密度测试数据

验证单位：淄博市环境监测站
测试日期：2016.12.19

样品类型	平行号		空白加标试样			实际样品		备注
			3.0 mg/kg	37.5 mg/kg	250 mg/kg	1	2	
土壤	测定结果 (mg/kg)	1	2.42	31.7	217	26.4	28.4	
		2	2.54	32.9	221	25.6	29.7	
		3	2.48	33.5	13	24.7	30.4	
		4	2.42	32.3	224	26.7	28.8	
		5	2.36	32.4	220	25.2	29.5	
		6	2.66	31.0	217	26.1	28.6	
	平均值 \bar{x}_4 (mg/kg)		2.48	32.3	219	25.8	29.2	
	标准偏差 S_4 (mg/kg)		0.11	0.88	3.8	0.76	0.77	
	相对标准偏差 RSD_4 (%)		4.5	2.8	1.8	3.0	2.7	
沉积物	平行号		空白加标试样			实际样品		
			3.0 mg/kg	37.5 mg/kg	250 mg/kg	1	2	
	测定结果 (mg/kg)	1	2.60	33.2	224	19.4	17.4	
		2	2.42	33.9	229	17.9	18.1	
		3	2.54	32.7	220	18.4	17.1	
		4	2.60	32.1	219	18.1	16.9	
		5	2.66	31.9	225	19.1	18.0	
		6	2.54	32.6	221	18.5	16.8	
	平均值 \bar{x}_4 (mg/kg)		2.56	32.7	223	18.6	17.4	
标准偏差 S_4 (mg/kg)		0.081	0.73	3.7	0.58	0.56		
相对标准偏差 RSD_4 (%)		3.2	2.3	1.7	3.2	3.2		

表 A. 1-15 精密度测试数据

验证单位：陕西省环境监测中心站
测试日期：2017.1.5

样品类型	平行号		空白加标试样			实际样品		备注
			3.0 mg/kg	37.5 mg/kg	250 mg/kg	1	2	
土壤	测定结果 (mg/kg)	1	2.66	36.8	241	28.4	28.4	
		2	2.42	34.9	237	28.9	28.7	

		3	2.42	35.6	243	30.0	31.2	
		4	2.36	36.1	231	28.0	30.0	
		5	2.48	37.5	242	30.7	29.0	
		6	2.60	35.3	233	30.3	30.3	
	平均值 \bar{x}_5 (mg/kg)		2.49	36.0	238	29.4	29.6	
	标准偏差 S_5 (mg/kg)		0.12	0.98	5.0	1.1	1.1	
	相对标准偏差 RSD_5 (%)		4.7	2.8	2.1	5.7	5.8	
沉积物	平行号		空白加标试样			实际样品		
			3.0 mg/kg	37.5 mg/kg	250 mg/kg	1	2	
	测定结果 (mg/kg)	1	2.48	33.6	225	20.4	18.8	
		2	2.42	32.7	217	22.2	19.5	
		3	2.60	33.1	223	19.3	20.1	
		4	2.54	32.4	225	21.1	22.2	
		5	2.60	32.7	221	19.8	19.8	
		6	2.66	33.6	224	21.2	20.8	
	平均值 \bar{x}_5 (mg/kg)		2.55	33.0	222	20.7	20.2	
	标准偏差 S_5 (mg/kg)		0.088	0.50	3.1	1.1	1.2	
相对标准偏差 RSD_5 (%)		3.5	1.6	1.4	5.2	5.9		

表 A. 1-16 精密度测试数据

验证单位：湖南省环境监测站

测试日期：2017.2.14

样品类型	平行号		空白加标试样			实际样品		备注
			3.0 mg/kg	37.5 mg/kg	250 mg/kg	1	2	
土壤	测定结果 (mg/kg)	1	2.42	33.1	224	26.5	26.5	
		2	2.60	31.7	218	27.1	27.2	
		3	2.66	32.1	216	28.2	28.0	
		4	2.48	33.4	221	27.4	27.4	
		5	2.48	32.1	220	26.7	26.7	
		6	2.54	31.7	221	27.0	26.1	
	平均值 \bar{x}_6 (mg/kg)		2.52	32.4	220	27.2	27.0	
	标准偏差 S_6 (mg/kg)		0.10	0.73	2.8	0.60	0.69	
相对标准偏差 RSD_6 (%)		3.9	2.3	1.3	2.3	2.6		
沉积物	平行号		空白加标试样			实际样品		
			3.0 mg/kg	37.5 mg/kg	250 mg/kg	1	2	
	测定结果 (mg/kg)	1	2.54	34.4	232	15.4	17.2	
		2	2.66	34.3	227	14.7	18.1	
		3	2.66	33.1	235	16.1	17.4	
		4	2.60	32.5	227	15.3	17.0	
		5	2.60	33.0	226	14.9	18.2	
		6	2.48	32.7	228	16.0	17.1	
	平均值 \bar{x}_6 (mg/kg)		2.59	33.3	229	15.4	17.5	
	标准偏差 S_6 (mg/kg)		0.070	0.82	3.5	0.57	0.52	
相对标准偏差 RSD_6 (%)		2.8	2.5	1.6	3.7	3.0		

A. 1.5 方法准确度测试数据

表 A. 1-17 样品加标测试数据

验证单位：沈阳市环境监测中心站
测试日期：2016.11.16

样品类型	平行号		空白加标试样						实际样品				备注
			样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		
			样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
土壤	测定结果 (mg/kg)	1	2.72	5.26	34.2	67.7	91.5	182	21.2	38.6	22.4	48.8	
		2	2.60	5.20	33.6	68.4	92.7	184	20.6	38.7	23.6	49.4	
		3	2.60	5.26	32.8	66.9	90.6	182	20.2	37.1	22.1	48.7	
		4	2.78	5.38	33.1	66.8	91.4	182	21.4	38.6	21.7	48.8	
		5	2.66	5.20	33.9	66.5	91.0	182	19.7	37.3	23.0	49.4	
		6	2.60	5.20	32.8	66.3	90.4	181	21.3	38.0	22.1	48.1	
	平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (mg/kg)		2.66	5.25	33.4	67.1	91.3	182	20.7	38.1	22.5	48.9	
	加标量 μ (mg/kg)		3.00		37.5		100		20.0		30.0		
加标回收率 P_1 (%)		86.3		89.9		90.7		87.0		88.0			
沉积物	平行号		空白加标试样						实际样品				
			样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		
			样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
	测定结果 (mg/kg)	1	2.72	5.38	33.4	66.5	90.6	183	16.4	25.3	18.2	35.6	
		2	2.78	5.38	34.2	67.7	91.4	183	17.6	26.7	18.7	36.8	
		3	2.66	5.32	33.8	68.1	92.1	183	16.8	26.0	16.9	34.1	
		4	2.66	5.26	33.1	66.0	91.7	184	17.7	26.5	17.2	34.5	
		5	2.60	5.26	34.0	67.2	90.8	182	15.4	24.0	18.0	35.0	
		6	2.72	5.32	33.7	67.7	92.2	184	17.1	25.8	17.1	34.8	
	平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (mg/kg)		2.69	5.32	33.7	67.2	91.5	183	16.8	25.7	17.7	35.1	
	加标量 μ (mg/kg)		3.00		37.5		100		10.0		20.0		
加标回收率 P_1 (%)		87.7		89.3		91.5		89.0		87.0			

表 A. 1-18 样品加标测试数据

验证单位：鞍山市环境监测中心站
测试日期：2016.11.18

样品类型	平行号		空白加标试样						实际样品				备注
			样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		
			样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
土壤	测定结果	1	2.56	5.24	32.1	64.8	90.4	182	26.7	44.8	25.1	51.5	
		2	2.64	5.32	31.4	64.4	91.7	184	27.4	44.6	26.6	52.4	

	(mg/kg)	3	2.68	5.24	33.1	66.0	92.2	183	27.7	45.3	26.8	54.0	
		4	2.64	5.28	31.7	64.8	90.9	184	26.2	44.1	25.2	51.3	
		5	2.72	5.44	32.5	65.3	92.3	183	27.1	44.5	27.3	54.2	
		6	2.48	5.08	32.9	65.5	91.8	183	28.0	46.0	25.2	51.2	
	平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (mg/kg)	2.62	5.23	32.3	65.1	91.6	183	27.2	44.9	26.0	52.4		
	加标量 μ (mg/kg)	3.00		37.5		100		20.0		30.0			
	加标回收率 P_2 (%)	87.0		87.4		91.4		88.5		88.0			
沉积物	平行号	空白加标试样						实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
	测定结果 (mg/kg)	1	2.64	5.30	33.2	67.9	91.2	187	16.6	25.6	14.2	23.5	
		2	2.72	5.32	32.7	67.9	92.2	189	18.5	27.7	13.1	22.2	
		3	2.60	5.26	33.1	67.5	91.4	188	17.2	26.4	13.8	22.9	
		4	2.78	5.38	32.3	67.7	91.1	188	16.9	25.9	13.7	22.7	
		5	2.66	5.38	33.5	67.3	92.3	187	17.0	26.3	14.4	23.5	
		6	2.66	5.32	33.1	67.7	91.7	187	17.5	26.6	13.2	22.2	
		平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (mg/kg)	2.68	5.33	33.0	67.7	91.7	188	17.3	26.4	13.7	22.8	
	加标量 μ (mg/kg)	3.00		37.5		100		10.0		20.0			
	加标回收率 P_2 (%)	88.3		92.5		96.3		91.0		91.0			

表 A. 1-19 样品加标测试数据

验证单位：锦州市环境监测中心站

测试日期：2016.11.21

样品类型	平行号	空白加标试样						实际样品				备注	
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
土壤	测定结果 (mg/kg)	1	2.42	4.96	32.4	64.8	90.6	181	27.2	44.6	26.2	52.6	
		2	2.48	4.96	33.1	65.8	89.4	180	28.1	46.2	27.2	54.9	
		3	2.48	5.08	32.8	66.2	90.2	181	26.4	43.5	27.9	54.9	
		4	2.60	5.02	32.4	66.1	90.5	181	27.3	44.9	26.9	53.7	
		5	2.42	5.02	33.1	67.1	91.0	182	28.1	46.1	26.8	54.1	
		6	2.60	5.14	32.1	65.7	90.6	181	27.6	45.1	27.3	54.4	
	平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (mg/kg)	2.50	5.03	32.7	66.0	90.4	181	27.4	45.1	27.0	54.1		
	加标量 μ (mg/kg)	3.0		37.5		100		20.0		30.0			
	加标回收率 P_3 (%)	84.3		88.0		90.6		88.5		90.3			
沉积物	平行号	空白加标试样						实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2			

		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/kg)	1	2.54	5.14	32.3	65.1	91.2	182	19.4	28.2	17.5	35.6	
	2	2.60	5.20	32.8	65.9	91.7	184	18.2	26.8	18.1	35.7	
	3	2.54	5.08	32.0	64.7	92.2	184	19.1	28.0	17.4	34.8	
	4	2.60	5.14	33.1	66.1	91.4	182	19.6	28.4	17.2	35.5	
	5	2.60	5.14	32.4	65.5	91.1	183	18.5	27.2	18.0	36.0	
	6	2.48	5.14	33.2	66.6	91.6	184	18.2	26.8	17.2	34.6	
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (mg/kg)		2.56	5.14	32.6	65.7	91.5	183	18.8	27.6	17.6	35.4	
加标量 μ (mg/kg)		3.0		37.5		100		10.0		20.0		
加标回收率 P_3 (%)		86.0		88.3		91.5		88.0		89.0		

表 A. 1-20 样品加标测试数据

验证单位：淄博市环境监测站

测试日期：2016.12.20

样品类型	平行号	空白加标试样						实际样品				备注	
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
土壤	测定结果 (mg/kg)	1	2.42	4.94	31.9	64.2	91.4	183	22.4	39.8	23.4	49.6	
		2	2.60	5.20	32.1	63.8	92.1	183	23.8	41.9	24.2	49.6	
		3	2.54	4.96	31.5	63.9	90.8	184	22.8	39.5	22.8	49.0	
		4	2.54	5.02	32.1	65.0	92.3	184	23.1	40.2	23.7	48.8	
		5	2.66	5.14	32.8	65.8	93.1	185	21.9	38.8	22.0	48.3	
		6	2.42	4.96	31.4	62.9	91.7	183	22.7	39.9	22.4	48.2	
	平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (mg/kg)		2.53	5.04	32.0	64.3	91.9	184	22.8	40.0	23.1	48.9	
加标量 μ (mg/kg)		3.0		37.5		100		20.0		30.0			
加标回收率 P_4 (%)		83.7		86.1		92.1		86.0		86.0			
沉积物	平行号	空白加标试样						实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
	测定结果 (mg/kg)	1	2.54	5.08	32.4	65.8	91.8	184	21.7	30.6	17.4	34.8	
		2	2.54	5.14	33.4	67.1	92.1	184	22.9	31.6	18.6	36.7	
		3	2.66	5.20	33.8	66.7	91.9	184	21.1	30.3	18.1	35.3	
		4	2.60	5.26	32.9	66.0	92.4	184	23.0	32.4	17.1	34.4	
		5	2.48	5.08	33.1	65.6	91.5	184	21.8	30.1	17.8	34.8	
		6	2.60	5.26	32.3	65.3	91.7	184	22.2	30.9	16.7	34.4	
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (mg/kg)		2.57	5.17	33.0	66.1	91.9	184	22.1	31.0	17.6	35.1		
加标量 μ (mg/kg)		3.0		37.5		100		10.0		20.0			
加标回收率 P_4 (%)		86.7		88.3		92.1		89.0		87.5			

表 A. 1-21 样品加标测试数据

验证单位：陕西省环境监测中心站

测试日期：2017.1.7

样品类型	平行号		空白加标试样						实际样品				备注
			样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		
			样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
土壤	测定结果 (mg/kg)	1	2.48	5.08	33.2	66.3	90.1	181	20.4	38.0	24.2	50.4	
		2	2.42	4.96	32.7	66.7	91.2	183	22.2	40.4	26.1	53.6	
		3	2.60	5.26	33.1	66.0	90.7	183	19.3	36.5	25.7	51.9	
		4	2.60	5.08	32.4	65.1	90.4	182	21.1	38.4	26.4	53.2	
		5	2.54	5.08	34.0	66.0	91.1	183	19.8	37.2	26.8	53.8	
		6	2.54	5.08	32.7	65.3	90.7	184	21.2	39.3	24.6	51.0	
	平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (mg/kg)	2.53	5.09	33.0	65.9	90.7	183	20.7	38.3	25.6	52.3		
	加标量 μ (mg/kg)	3.0		37.5		100		20.0		30.0			
加标回收率 P_5 (%)	85.3		87.8		92.3		88.2		88.9				
沉积物	平行号		空白加标试样						实际样品				
			样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		
			样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
	测定结果 (mg/kg)	1	2.42	5.02	33.1	66.1	90.2	182	20.4	29.3	17.2	34.8	
		2	2.48	5.02	32.6	65.4	91.1	182	21.1	30.2	18.7	36.9	
		3	2.66	5.32	31.9	65.0	90.4	182	19.7	28.5	16.9	35.1	
		4	2.54	5.14	32.4	64.8	92.0	182	20.2	29.1	17.1	34.4	
		5	2.66	5.32	32.2	64.8	91.1	182	21.9	30.9	16.9	33.7	
		6	2.60	5.14	33.0	66.4	91.3	182	21.2	30.0	18.0	36.1	
	平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (mg/kg)	2.56	5.16	32.5	65.4	91.0	182	20.8	29.7	17.5	35.2		
	加标量 μ (mg/kg)	3.0		37.5		100		10.0		20.0			
加标回收率 P_5 (%)	86.7		87.7		91.0		89.0		88.5				

表 A. 1-22 样品加标测试数据

验证单位：湖南省环境监测站

测试日期：2017.2.15

样品类型	平行号		空白加标试样						实际样品				备注
			样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		
			样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	

土壤	测定结果 (mg/kg)	1	2.60	5.08	32.4	65.5	90.7	182	29.1	46.6	26.2	53.2	
		2	2.48	4.90	33.1	66.0	90.1	182	30.4	48.8	25.1	52.5	
		3	2.42	4.90	32.7	65.4	92.2	184	29.6	47.7	27.1	54.8	
		4	2.48	5.02	32.2	65.4	92.4	183	28.2	46.9	26.4	53.3	
		5	2.60	5.14	33.1	66.0	91.6	183	30.5	47.7	26.6	53.1	
		6	2.48	5.08	32.8	65.1	91.3	183	28.2	45.2	26.2	52.5	
	平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (mg/kg)	2.51	5.02	32.7	65.6	91.4	183	29.3	47.2	26.3	53.2		
加标量 μ (mg/kg)	3.0		37.5		100		20.0		30.0				
加标回收率 P_6 (%)	83.7		87.7		91.6		89.5		89.7				
沉积物	平行号	空白加标试样						实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2			
		样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品		
	测定结果 (mg/kg)	1	2.60	5.14	33.1	66.0	91.1	182	18.7	27.9	19.1	37.5	
		2	2.54	5.14	33.7	67.1	90.7	182	19.6	28.9	18.4	36.5	
		3	2.60	5.14	33.3	66.1	92.0	182	18.2	27.5	18.2	37.0	
		4	2.60	5.08	32.5	65.9	91.6	183	18.8	27.9	19.7	38.3	
		5	2.66	5.26	33.0	65.5	90.2	181	19.1	28.3	19.1	36.5	
		6	2.54	5.14	32.3	65.9	90.7	183	17.8	27.0	18.5	36.5	
	平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (mg/kg)	2.59	5.15	33.0	66.1	91.0	182	18.7	27.9	18.8	37.0		
	加标量 μ (mg/kg)	3.0		37.5		100		10.0		20.0			
加标回收率 P_6 (%)	85.3		88.3		91.0		92.0		91.0				

A. 2 方法验证数据汇总

A. 2.1 全程序空白汇总

表 A. 2-1 全程序空白汇总表

实验室号	全程序空白吸光度						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0.007	0.008	0.008	0.009	0.006	0.007	0.007
2	0.008	0.009	0.011	0.010	0.009	0.008	0.008
3	0.011	0.010	0.010	0.009	0.011	0.010	0.010
4	0.007	0.006	0.008	0.006	0.009	0.007	0.009
5	0.008	0.008	0.011	0.009	0.010	0.007	0.007
6	0.012	0.010	0.014	0.010	0.013	0.011	0.013

A. 2.2 方法检出限、测定下限汇总

表 A. 2-2 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
1	0.23	0.92
2	0.27	1.08
3	0.30	1.20
4	0.28	1.12
5	0.23	0.92
6	0.27	1.08

A. 2.3 方法精密度数据汇总

表 A. 2-3 土壤空白加标样品精密度测试数据汇总表

实验室号	3.0 mg/kg			37.5 mg/kg			250 mg/kg		
	\bar{x}	S	RSD (%)	\bar{x}	S	RSD (%)	\bar{x}	S	RSD (%)
1	2.65	0.088	3.3	26.2	0.67	2.6	27.2	0.85	3.1
2	2.70	0.13	4.8	28.0	0.84	3.0	30.0	0.87	2.9
3	2.52	0.098	3.9	27.2	0.67	2.4	29.2	0.73	2.5
4	2.48	0.11	4.4	25.8	0.76	2.9	29.2	0.77	2.6
5	2.49	0.12	4.7	29.4	1.1	5.7	29.6	1.1	5.7
6	2.52	0.10	3.9	27.2	0.60	2.2	27.0	0.69	2.5
\bar{x} (mg/kg)	2.56			33.6			226		
S' (mg/kg)	0.092			1.5			8.9		
RSD' (%)	3.6			4.6			4.0		
重复性限 r (mg/kg)	0.3			2.6			11		
再现性限 R (mg/kg)	0.4			4.9			27		

表 A. 2-4 土壤实际样品精密度测试数据汇总表

实验室号	实际样品 1			实际样品 2		
	\bar{x}	S	RSD (%)	\bar{x}	S	RSD (%)
1	33.4	1.0	3.0	226	4.1	1.8
2	34.8	1.2	3.5	236	3.9	1.7
3	32.4	0.71	2.2	218	3.3	1.5
4	32.3	0.88	2.7	219	3.8	1.8
5	36.0	0.98	2.7	238	5.0	2.1
6	32.4	0.73	2.2	220	2.8	1.3
\bar{x} (mg/kg)	27.3			28.7		
S' (mg/kg)	1.3			1.3		

RSD' (%)	4.8	4.5
重复性限 r (mg/kg)	2.2	2.4
再现性限 R (mg/kg)	4.1	4.2

表 A. 2-5 沉积物空白加标样品精密度测试数据汇总表

实验室号	3.0 mg/kg			37.5 mg/kg			250 mg/kg		
	\bar{x}	S	RSD (%)	\bar{x}	S	RSD (%)	\bar{x}	S	RSD (%)
1	2.70	0.073	2.7	31.7	0.76	2.4	233	4.6	2.0
2	2.80	0.098	3.5	34.7	0.77	2.2	238	4.0	1.7
3	2.61	0.071	2.7	32.7	0.77	2.4	221	2.9	1.3
4	2.56	0.081	3.1	32.7	0.73	2.2	223	3.7	1.7
5	2.55	0.088	3.5	33.0	0.50	1.5	222	3.1	1.4
6	2.59	0.070	2.7	33.3	0.82	2.5	229	3.5	1.6
\bar{x} (mg/kg)	2.64			33.0			228		
S' (mg/kg)	0.097			0.99			6.9		
RSD' (%)	3.7			3.0			3.1		
重复性限 r (mg/kg)	0.2			2.1			11		
再现性限 R (mg/kg)	0.3			3.3			22		

表 A. 2-6 精密度测试数据汇总表（沉积物实际样品）

实验室号	实际样品 1			实际样品 2		
	\bar{x}	S	RSD (%)	\bar{x}	S	RSD (%)
1	16.8	0.84	5.0	18.8	0.85	4.5
2	17.7	0.45	2.5	19.9	0.50	2.5
3	16.9	0.61	3.6	16.7	0.53	3.2
4	18.6	0.58	3.1	17.4	0.56	3.2
5	20.7	1.1	5.1	20.2	1.2	5.9
6	15.4	0.57	3.7	17.1	0.52	3.0
\bar{x} (mg/kg)	17.7			18.4		
S' (mg/kg)	1.8			1.5		
RSD' (%)	11			8.2		
重复性限 r (mg/kg)	2.0			2.1		
再现性限 R (mg/kg)	5.4			4.6		

A. 2. 4 方法准确度数据汇总

表 A. 2-7 加标测试数据汇总表

样品类型	实验室号	3.0 mg/kg	37.5 mg/kg	100 mg/kg	实际样品 1	实际样品 2
		P (%)	P (%)	P (%)	P (%)	P (%)
土壤	1	86.3	89.9	90.7	87.0	88.0
	2	87.0	87.4	91.4	88.5	88.0
	3	84.3	88.0	90.6	88.5	90.3
	4	83.7	86.1	92.1	86.0	86.0
	5	85.3	87.8	92.3	88.2	88.9
	6	83.7	87.7	91.6	89.5	89.7
	\bar{P} (%)	85.0	87.8	91.4	88.0	88.5
	S_P (%)	1.4	1.2	0.7	1.3	1.5
沉积物	实验室号	3.0 mg/kg	37.5 mg/kg	100 mg/kg	实际样品 1	实际样品 2
		P (%)	P (%)	P (%)	P (%)	P (%)
	1	87.7	89.3	91.5	89.0	87.0
	2	88.3	92.5	96.3	91.0	91.0
	3	86.0	88.3	91.5	88.0	89.0
	4	86.7	88.3	92.1	89.0	87.5
	5	86.7	87.7	91.0	89.0	88.5
	6	85.3	88.3	91.0	92.0	91.0
	\bar{P} (%)	86.8	89.1	92.2	89.7	89.0
	S_P (%)	1.1	1.8	2.0	1.5	1.7

A. 3 方法验证结论

共 6 家实验室参加了方法验证工作，方法各项特性指标均达到预期要求，验证数据无取舍。

A. 3. 1 方法检出限

6家实验室对方法的检出限进行了验证，土壤和沉积物中挥发酚最高检出限为 0.30 mg/kg。因此将本方法挥发酚的检出限确定为0.3 mg/kg。

A. 3. 2 测定下限

按照HJ 168-2010的规定，方法的测定下限为4倍方法检出限，因此土壤和沉积物中挥发酚方法测定下限确定为1.2 mg/ kg。

A. 3. 3 精密度

A. 3. 3. 1 土壤样品的精密度

6 家实验室分别对挥发酚加标含量为 3.0 mg/kg、37.5 mg/kg 和 250 mg/kg 的空白加标土壤样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 3.3%~4.8%、2.2%~3.5%和 1.3%~2.1%；实验室间相对标准偏差分别为 3.6%、4.6%和 3.9%；重复性限分别为 0.3 mg/kg、2.6 mg/kg 和 11 mg/kg；再现性限分别为 0.4 mg/kg、4.9 mg/kg 和 27 mg/kg。

6家实验室分别对两个不同浓度的统一土壤实际样品进行6次重复测定,实验室内相对标准偏差分别为2.2%~5.7%和2.5%~5.7%;实验室间相对标准偏差分别为4.7%和4.5%;重复性限分别为2.2 mg/kg和2.4 mg/kg;再现性限分别为4.1 mg/kg和4.2 mg/kg。

A. 3. 3. 2 沉积物样品的精密度

6家实验室分别对挥发酚加标含量为3.0 mg/kg、37.5 mg/kg和250 mg/kg的空白加标沉积物样品进行6次重复测定,实验室内相对标准偏差分别为2.7%~3.5%、1.5%~2.5%和1.3%~2.0%;实验室间相对标准偏差分别为3.7%、3.0%和3.0%;重复性限分别为0.2 mg/kg、2.1 mg/kg和11 mg/kg;再现性限分别为0.3 mg/kg、3.3 mg/kg和22 mg/kg。

6家实验室分别对两个不同浓度的统一沉积物实际样品进行6次重复测定,实验室内相对标准偏差分别为2.5%~5.1%和2.5%~5.9%;实验室间相对标准偏差分别为11%和8.2%;重复性限分别为2.0 mg/kg和2.1 mg/kg;再现性限分别为5.4 mg/kg和4.6 mg/kg。

A. 3. 4 准确度

A. 3. 4. 1 土壤样品的准确度

6家实验室分别对挥发酚加标含量为3.0 mg/kg、37.5 mg/kg和100 mg/kg的土壤空白加标样品再次进行加标回收实验,加标量分别为3.0 mg/kg、37.5 mg/kg和100 mg/kg,加标回收率分别为83.7%~87.0%、86.1%~89.9%和90.7%~92.3%;加标回收率最终值分别为85.0%±2.8%、87.8%±2.4%和91.4%±1.4%。

6家实验室分别对两个不同浓度的统一土壤实际样品进行加标回收实验,加标量分别为20.0 mg/kg和30.0 mg/kg,加标回收率分别为86.0%~89.5%和86.0%~90.3%;加标回收率最终值分别为88.0%±2.6%和88.5%±3.0%。

A. 3. 4. 2 沉积物样品的准确度

6家实验室分别对两个不同浓度的统一沉积物实际样品进行加标回收实验,加标量分别为10.0 mg/kg和20.0 mg/kg,加标回收率分别为88.0%~92.0%和87.5%~91.0%;加标回收率最终值分别为89.7%±3.0%和89.0%±3.4%。