

附件 6

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

土壤和沉积物 石油烃 (C₁₀-C₄₀)
的测定 气相色谱法

Soil and sediment — Determination of petroleum hydrocarbons(C₁₀-C₄₀)

— Gas chromatography

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	5
10 精密度和准确度.....	6
11 质量保证和质量控制.....	7
12 注意事项.....	7
13 废物处理.....	8
附录 A（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	9
附录 B（资料性附录） 参考色谱图.....	11

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护生态环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中石油烃(C₁₀-C₄₀)的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中石油烃(C₁₀-C₄₀)的气相色谱法。

本标准的附录A、附录B为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：上海市环境监测中心。

本标准验证单位：天津市环境监测中心、工业和信息化部电子第五研究所、宁波市环境监测中心、上海实朴检测技术服务有限公司、上海纺织环保节能中心和上海市浦东新区环境监测站。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法

警告：实验中使用的溶剂、标准样品等具有有毒有害性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应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

本标准规定了测定土壤和沉积物中石油烃（C₁₀-C₄₀）的气相色谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定。

当取样量为 10.0 g 时，本标准测定石油烃（C₁₀-C₄₀）的方法检出限为 6 mg/kg，测定下限为 24 mg/kg。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，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

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分 沉积物分析

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ 783 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

石油烃（C₁₀-C₄₀） petroleum hydrocarbons (C₁₀-C₄₀)

指在本标准规定的条件下，能够被正己烷（或正己烷-丙酮）萃取且不被硅酸镁吸附，在气相色谱图上保留时间介于正癸烷（包含）与正四十烷（包含）之间的有机化合物。

4 方法原理

土壤和沉积物中的石油烃（C₁₀-C₄₀）经提取、净化、浓缩、定容后，用带氢火焰离子化检测器（FID）的气相色谱仪检测，根据保留时间定性，外标法定量。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的蒸馏水或去离子水。

- 5.1 正己烷 (C₆H₁₄): HPLC 级。
- 5.2 丙酮 (C₃H₆O): HPLC 级。
- 5.3 二氯甲烷 (CH₂Cl₂): HPLC 级。
- 5.4 正己烷-丙酮混合溶剂: 1+1。
- 5.5 正己烷-二氯甲烷混合溶剂: 1+1。
- 5.6 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)。
在 400℃ 下烘烤 4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器中保存。
- 5.7 硅藻土: 60 目~100 目。
在 400℃ 下烘烤 4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器中保存。
- 5.8 石英砂: 60 目~100 目。
在 400℃ 下烘烤 4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器中保存。
- 5.9 硅镁型吸附剂: 层析级, 60 目~100 目。
在 500℃ 下灼烧 4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器中保存。
- 5.10 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 标准溶液: ρ (C₁₀-C₄₀) = 31000 mg/L (各正构烷烃质量浓度均为 1000 mg/L), 溶剂为正己烷。
可直接购买有证标准溶液, 也可使用柴油: 润滑油 (1: 1) 有证标准溶液。
- 5.11 正癸烷 (C₁₀H₂₂) 标准溶液: ρ (C₁₀H₂₂) = 1000 mg/L, 溶剂为正己烷。
- 5.12 正四十烷 (C₄₀H₈₂) 标准溶液: ρ (C₄₀H₈₂) = 1000 mg/L, 溶剂为正己烷。
- 5.13 定性标准溶液: 正癸烷-正四十烷混合溶液: 1+1。
- 5.14 氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- 5.15 氢气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。
- 5.16 空气: 经变色硅胶除水和除烃管除烃的空气, 或经 5Å 分子筛净化的无油空气。

6 仪器和设备

- 6.1 气相色谱仪: 具有分流/不分流进样口, 可程序升温, 配有氢火焰离子化检测器 (FID), 能实现一定时间范围内峰面积加和功能。
- 6.2 色谱柱: 石英毛细管色谱柱, 30 m×0.32 mm×0.25 μ m, 固定相为 5% 苯基-95% 甲基聚硅氧烷, 或其它等效的色谱柱。
- 6.3 提取设备: 索氏提取装置、加压流体萃取仪或其他等效萃取装置 (不建议使用超声波萃取仪)。
- 6.4 浓缩装置: 旋转蒸发装置、K-D 浓缩器、氮吹浓缩仪或其他等效浓缩装置。
- 6.5 研钵: 由玻璃或其他没有干扰物材质制成。
- 6.6 微量注射器: 10 μ l、50 μ l、100 μ l、500 μ l、1000 μ l。
- 6.7 滤筒: 与索氏提取装置配套, 玻璃纤维材质。
- 6.8 硅酸镁净化柱: 60 mm (柱长)×15 mm (内径) 的玻璃或聚乙烯柱, 底部带粗孔玻璃砂芯。

将 1000 mg 活化后的硅镁型吸附剂 (5.9) 放入 50 ml 烧杯中, 加入适量正己烷 (5.1), 将硅镁型吸附剂制备成悬浮液。然后将悬浮液倒入净化柱中, 轻敲净化柱以填实吸附剂。也

可选用相同类型填料的商用净化柱。

6.9 进样瓶：2 ml 螺旋口或钳口玻璃瓶。

6.10 容量瓶：10 ml，棕色。

6.11 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

土壤样品按照 HJ/T 166 中半挥发性有机物部分的要求进行采集,海洋沉积物样品按 GB 17378.3 的相关规定进行采集,地表水沉积物样品按照 HJ 494 的相关规定进行采集。将采集好的样品于 4℃ 以下避光、冷藏、密封保存,于 14 d 内完成提取,提取液于 40 d 内完成分析。

7.2 样品的制备

去除样品中的异物,称取约 10 g (精确到 0.01 g) 样品于研钵 (6.5) 中,加入适量无水硫酸钠 (5.6),研磨均化成流砂状,如使用加压流体萃取,则用硅藻土 (5.7) 脱水。

沉积物样品建议使用冷冻干燥。

7.3 水分的测定

土壤样品干物质含量的测定按照 HJ 613 执行,沉积物样品含水率的测定按照 GB 17378.5 执行。

7.4 试样的制备

7.4.1 提取

可选用索氏提取或加压流体萃取等方法进行目标物的提取。

a) 索氏提取

将样品 (7.2) 全部转移至滤筒 (6.7) 中,将滤筒放入索式提取器中,加入 100 ml 正己烷-丙酮混合溶剂 (5.4),提取 16 h~18 h,回流速率控制在 10 次/h 左右,冷却后收集所有提取液,待净化。也可选用正己烷 (5.1) 作提取剂。

b) 加压流体萃取

参照 HJ 783 的规定进行萃取条件的设置和优化。也可选用正己烷 (5.1) 作提取剂。

7.4.2 浓缩

使用氮吹仪浓缩时,温度控制在 35℃,浓缩至 1.0 ml。亦可使用 K-D 浓缩、旋转蒸发浓缩等其他等效的浓缩方法。

7.4.3 净化

依次用 10 ml 正己烷-二氯甲烷混合溶剂 (5.5)、10 ml 正己烷 (5.1) 活化硅酸镁净化柱 (6.8)，待柱上正己烷近干时，将浓缩液 (7.4.2) 全部转移至净化柱中，用约 2 ml 正己烷 (5.1) 洗涤收集瓶，洗涤液一并上柱，用 12 ml 正己烷 (5.1) 进行洗脱，收集洗脱液，将洗脱液浓缩至 1.0 ml，转移至进样瓶 (6.9) 中，待测。

注：有机污染物含量高的样品，可适当增大浓缩定容体积。

7.5 空白试样的制备

按与试样的制备 (7.4) 相同的步骤进行空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 气相色谱参考条件

进样口温度：300℃；进样方式：不分流进样；

柱温：初始温度 50℃ 保持 2 min，以每分钟 40℃ 的速率升至 230℃，以每分钟 20℃ 的速率升至 320℃ 保持 20 min。

气体流量：氮气 (5.14)：1.5ml/min，氢气 (5.15)：30 ml/min，空气 (5.16)：300 ml/min。

检测器温度：325℃；进样量：1.0 μl。

8.2 校准

8.2.1 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 保留时间窗的确定

取 1.0 μl 定性标准溶液 (5.13)，按照气相色谱参考条件 (8.1) 进行保留时间窗的确定。以正癸烷的出峰开始时间为石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的开始时间，正四十烷结束时间为石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的结束时间。

在本标准规定的参考色谱条件下，正癸烷和正四十烷的参考色谱图见图 1。

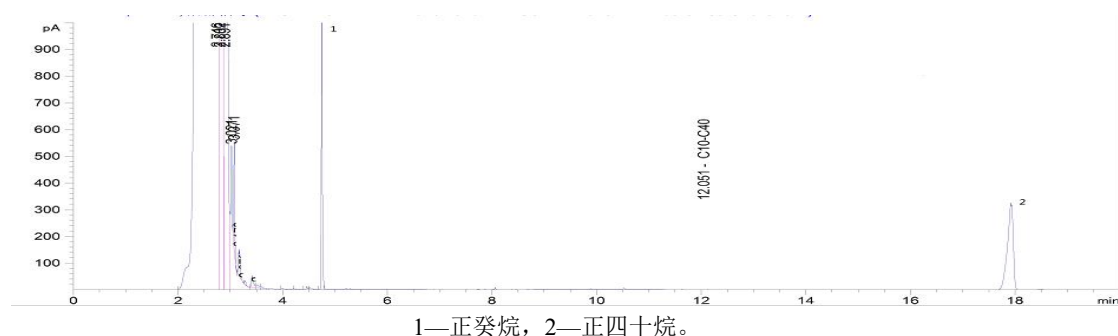


图 1 正癸烷和正四十烷的参考色谱图

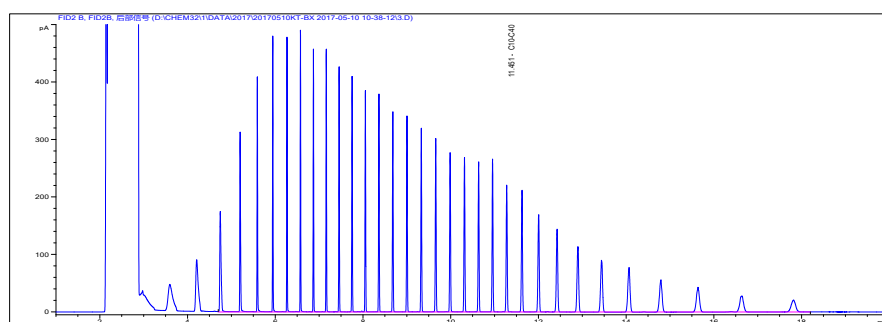
8.2.2 校准曲线的建立

用微量注射器 (6.6) 分别移取适量的石油烃 (C₁₀-C₄₀) 标准溶液 (5.10)，用正己烷 (5.1)

稀释，混匀。配制成石油烃（C₁₀-C₄₀）质量浓度分别为 0 mg/L、248 mg/L、775 mg/L、1550 mg/L、3100 mg/L、9300 mg/L 的标准系列。

按照气相色谱参考条件（8.1），从低浓度到高浓度依次测定。以浓度为横坐标，以确定的保留时间窗（8.2.1）内所有色谱峰的峰面积和为纵坐标，建立校准曲线。

8.2.3 石油烃（C₁₀-C₄₀）参考色谱图



石油烃（C₁₀-C₄₀）（4.68min~18.12min）

图 2 石油烃（C₁₀-C₄₀）参考色谱图

8.3 试样测定

按照与校准曲线建立相同的仪器参考条件进行试样（7.4）的测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的步骤进行空白试样（7.5）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据石油烃（C₁₀-C₄₀）保留时间窗对目标化合物进行定性，即从正癸烷（包含）出峰开始时开始，到正四十烷（包含）出峰结束时进行积分，计算石油烃（C₁₀-C₄₀）的总峰面积。

9.2 定量分析

根据建立的校准曲线（8.2.2），石油烃（C₁₀-C₄₀）的总峰面积（此处的总峰面积为扣除柱流失后的总峰面积），外标法定量。

9.3 结果计算

9.3.1 土壤样品的结果计算

土壤中石油烃（C₁₀-C₄₀）含量 w_1 ，按公式（1）进行计算：

$$w_1 = \frac{\rho_1 \times V_1 \times f}{m \times W_{dm}} \quad (1)$$

式中： w_1 ——土壤中石油烃（C₁₀-C₄₀）的含量，mg/kg；
 ρ_1 ——由校准曲线计算所得石油烃（C₁₀-C₄₀）的浓度，mg/L；
 V_1 ——提取液浓缩定容后的体积，ml；
 f ——稀释倍数；
 m ——样品量（湿重），g；
 w_{dm} ——土壤干物质含量，%。

9.3.2 沉积物样品的结果计算

沉积物中石油烃（C₁₀-C₄₀）含量 w_2 ，按公式（2）进行计算：

$$w_2 = \frac{\rho_1 \times V_1 \times f}{m \times (1 - w_{H_2O})} \quad (2)$$

式中： w_2 ——沉积物中石油烃（C₁₀-C₄₀）的含量，mg/kg；
 ρ_1 ——由校准曲线计算所得石油烃（C₁₀-C₄₀）的浓度，mg/L；
 V_1 ——提取液浓缩定容后的体积，ml；
 f ——稀释倍数；
 m ——样品量（湿重），g；
 w_{H_2O} ——沉积物含水率，%。

9.4 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对含石油烃（C₁₀-C₄₀）浓度为15.5mg/kg的空白加标样品，浓度约为400 mg/kg、445 mg/kg、700 mg/kg的土壤样品及浓度为926 mg/kg的标准土壤样品，浓度约为80 mg/kg、180 mg/kg的沉积物样品，进行了6次重复测定：

实验室内标准偏差分别为：2.2%~13%，1.1%~4.3%，1.2%~5.7%，0.8%~4.5%，2.3%~7.7%，2.3%~13%，1.4%~6.5%；

实验室间相对标准偏差分别为：15%，9.8%，10%，9.4%，9.2%，19%，13%；

重现性限分别为：4.0 mg/kg，29.8 mg/kg，51.3 mg/kg，54.5 mg/kg，148 mg/kg，23.0 mg/kg，20.8 mg/kg；

再现性限分别为：7.5 mg/kg，108 mg/kg，128 mg/kg，175 mg/kg，289 mg/kg，55.0 mg/kg，66.0 mg/kg。

精密度数据参见附录A。

10.2 准确度

六家实验室分别对加标浓度为 15.5 mg/kg 的空白加标样品，加标浓度为 296 mg/kg、445 mg/kg 的土壤样品，加标浓度为 98.8 mg/kg 的沉积物样品进行加标回收测定：

加标回收率分别为：73.3%~113%，72.8%~99.8%，81.3%~109%，65.6%~101%；

加标回收率最终值分别为：99.3±28%，86.2±22%，92.3±19%，86.5±27%。

六家实验室分别对浓度为 926 mg/kg 的土壤标准样品进行测定，相对误差为-4.2%~19%，相对误差最终值为 6.0%±18%。

准确度数据参见附录 A。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应做一个实验室空白。实验室空白测定结果应低于方法检出限。

11.2 校准

用线性拟合曲线进行校准，相关系数应 ≥ 0.999 。每批次分析样品前，用校准曲线中间点附近浓度进行常规校准。测定结果与实际浓度值的相对误差应 $\leq 10\%$ 。

11.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个平行样，平行样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

11.4 基体加标

11.4.1 空白加标的测定

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个空白加标样，空白加标样中石油烃（C₁₀-C₄₀）的加标回收率应在 70%~120%。

11.4.2 样品加标测定

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个样品加标样。实际样品加标样中石油烃（C₁₀-C₄₀）的加标回收率应在 50%~140%。

12 注意事项

由于本方法定量方式为正癸烷至正四十烷总峰面积积分，柱流失会影响测定结果，因此需定期检查柱流失的谱图，避免柱流失变化带来误差。

13 废物处理

实验中产生的废液和废物应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

附录 A
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 A. 1 方法的精密度

化合物	样品	总均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差(%)	实验室间相 对 标准偏差(%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)	空白加标	15.6	2.2~13	15	4.0	7.5
	土壤	382	1.1~4.3	9.8	29.8	108
		410	1.2~5.7	10	51.3	128
		637	0.8~4.5	9.4	54.5	175
		984	2.3~7.7	9.2	148	289
	沉积物	95.8	2.3~13	19	23.0	55.0
		176	1.4~6.5	13	20.8	66.0

表 A. 2-1 方法的准确度

化合物	样品	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%)
石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)	空白加标	15.5	73.3~113	99.3	14	99.3±28
	土壤加标	296	72.8~99.8	86.2	11	86.2±22
		445	81.3~109	92.3	9.6	92.3±19
	沉积物	98.8	65.6~101	86.5	14	86.5±27

表 A. 2-2 方法的准确度

标准土	标准值 (mg/kg)	相对误差 \overline{RE} (%)	相对误差平均 值 (%)	相对误差标准 偏差 (S_{RE}) %	相对误差最终值 \overline{RE} % \pm S_{RE} %
石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)	926	-4.2~19	6.0	9.2	6.0 \pm 18

附录 B
(资料性附录)
参考色谱图

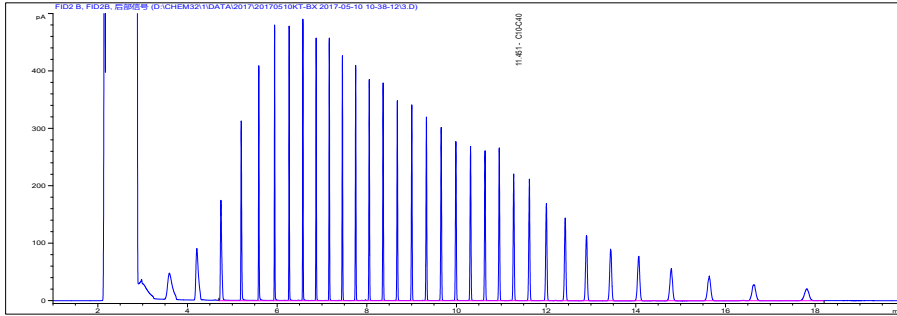


图 B.1 正构烷烃 (C₁₀-C₄₀) 参考色谱图

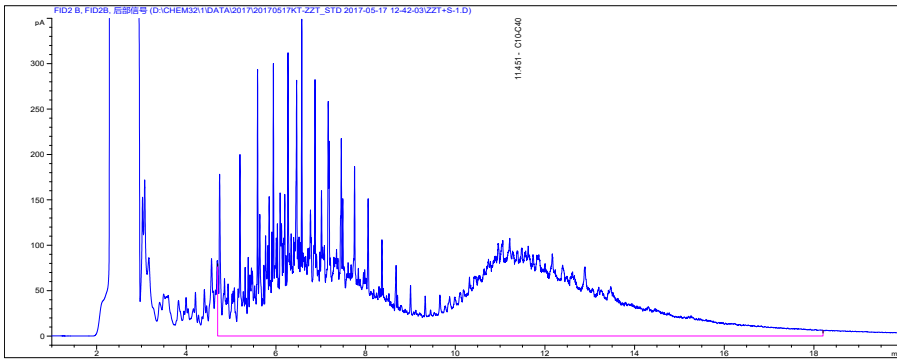


图 B.2 柴油润滑油 1:1 混合参考色谱图

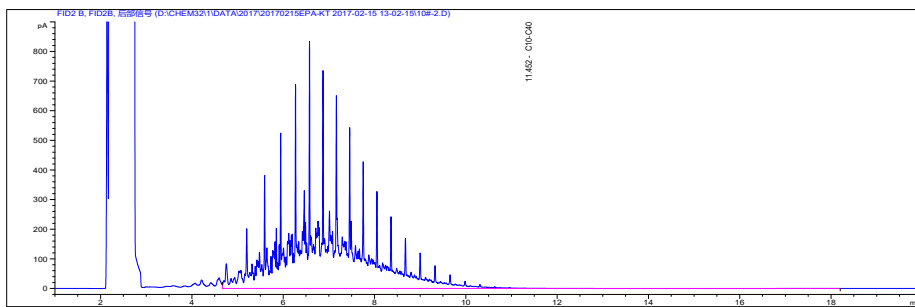


图 B.3 10#柴油参考色谱图

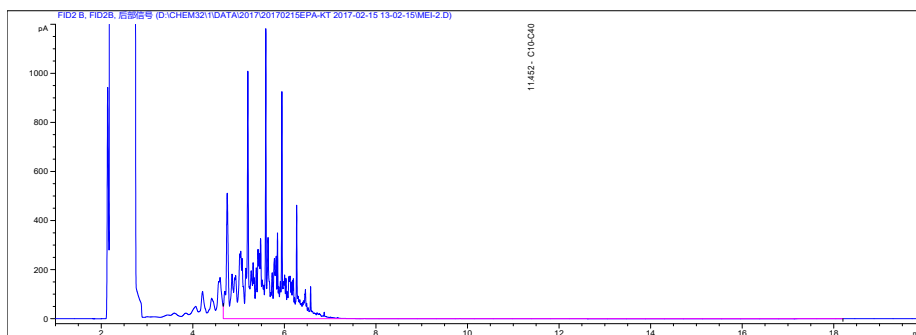


图 B. 4 煤油参考色谱图

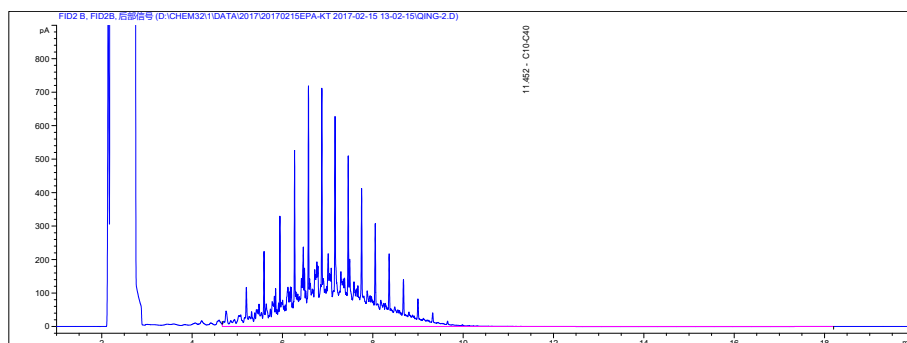


图 B. 5 轻柴油参考色谱图

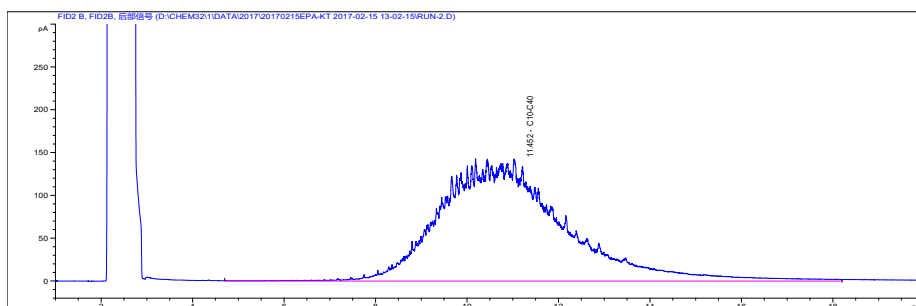


图 B. 6 润滑油参考色谱图