

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 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)  
的测定 气相色谱法

Soil and sediment — Determination of petroleum hydrocarbons(C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)

— 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(C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)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(C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)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（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）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（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）的气相色谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）的测定。

当取样量为 10.0 g 时，本标准测定石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）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（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>） petroleum hydrocarbons (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)

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（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）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的分析纯试剂，实验用水为新制备的蒸馏水或去离子水。

- 5.1 正己烷 (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>): HPLC 级。
- 5.2 丙酮 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O): HPLC 级。
- 5.3 二氯甲烷 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 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 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。  
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 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 标准溶液:  $\rho$  (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) = 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 (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) 标准溶液:  $\rho$  (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) = 1000 mg/L, 溶剂为正己烷。
- 5.12 正四十烷 (C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>) 标准溶液:  $\rho$  (C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>) = 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 ≥ 99.999%。
- 5.15 氢气: 纯度 ≥ 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 μm, 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 μl、50 μl、100 μl、500 μl、1000 μl。
- 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 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 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 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 的开始时间，正四十烷结束时间为石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 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。

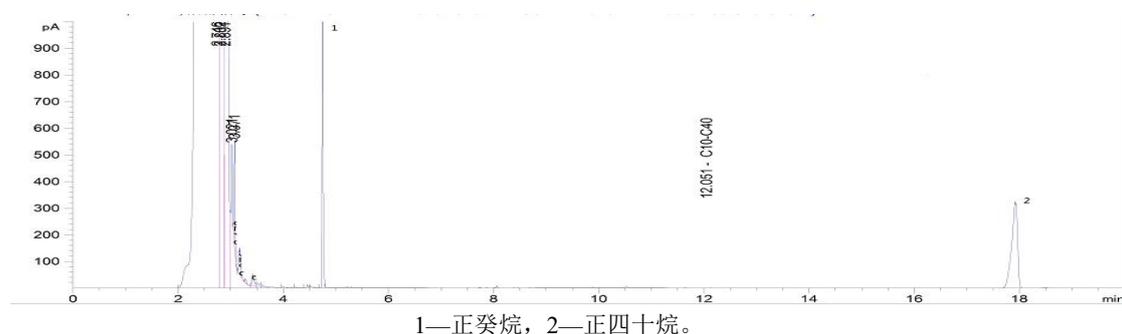


图 1 正癸烷和正四十烷的参考色谱图

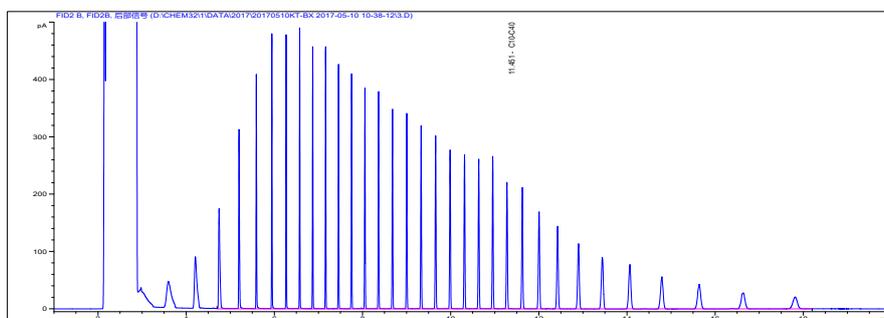
#### 8.2.2 校准曲线的建立

用微量注射器 (6.6) 分别移取适量的石油烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 标准溶液 (5.10)，用正己烷 (5.1)

稀释，混匀。配制成石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）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（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）参考色谱图



石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）（4.68min~18.12min）

图 2 石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）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（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）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（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）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（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）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（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）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（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）的含量，mg/kg；  
 $\rho_1$ ——由校准曲线计算所得石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）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（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）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（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）的含量，mg/kg；  
 $\rho_1$ ——由校准曲线计算所得石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）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（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）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 $\geq 0.999$ 。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（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）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（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）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 <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> )	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 <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> )	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 <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> )	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

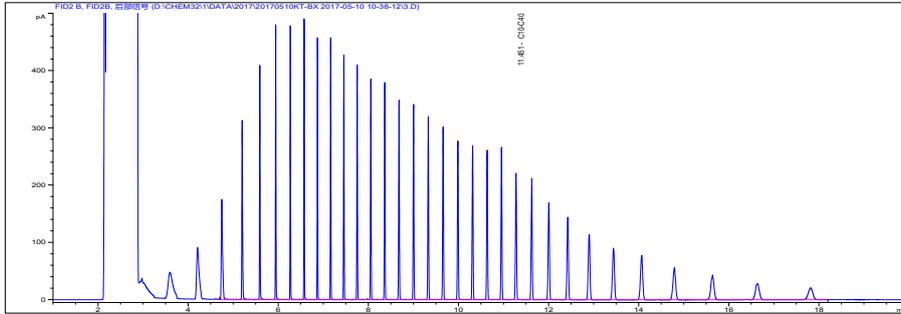


图 B.1 正构烷烃 (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) 参考色谱图

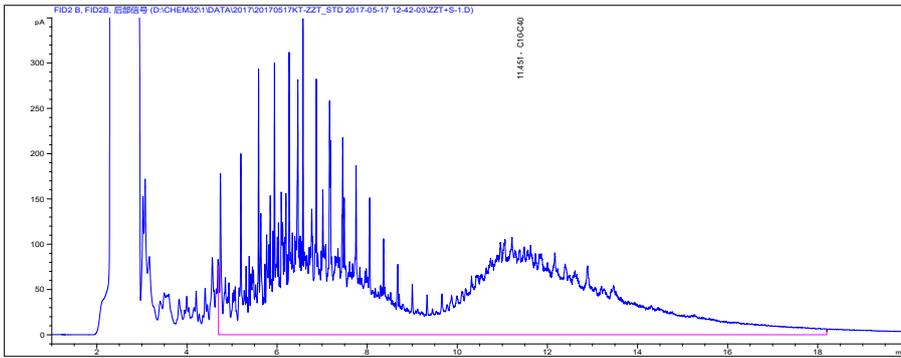


图 B.2 柴油润滑油 1:1 混合参考色谱图

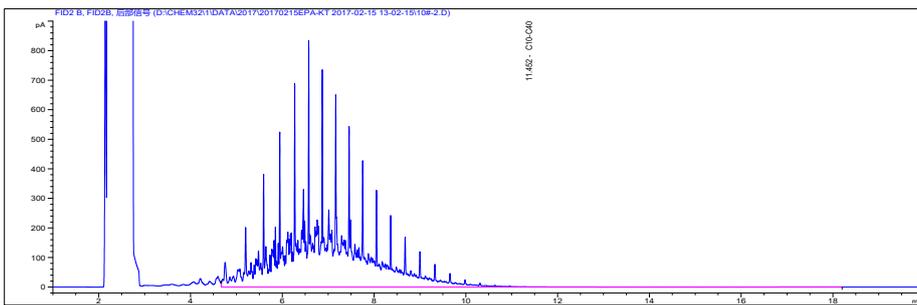


图 B.3 10#柴油参考色谱图

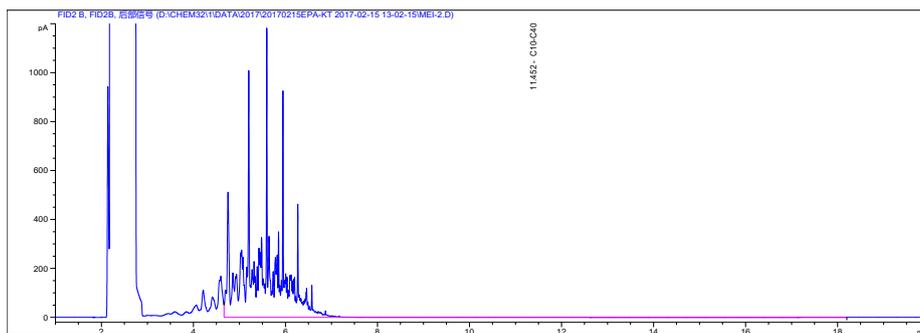


图 B. 4 煤油参考色谱图

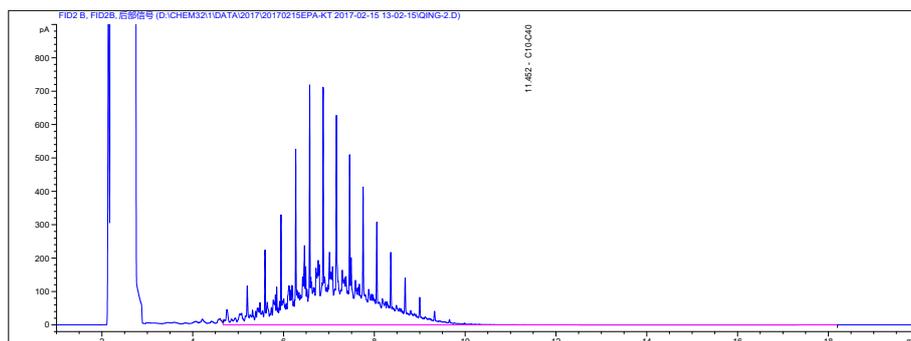


图 B. 5 轻柴油参考色谱图

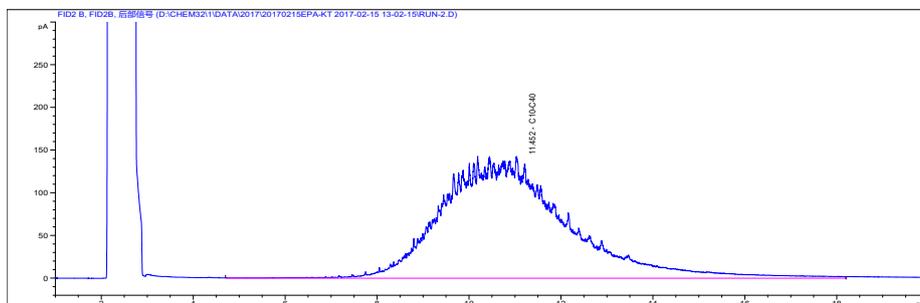


图 B. 6 润滑油参考色谱图