

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 894-2017

水质 可萃取性石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法

Water quality—Determination of extractable petroleum hydrocarbons

(C₁₀-C₄₀)—Gas chromatography

（发布稿）

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2017-12-21 发布

2018-02-01 实施

环 境 保 护 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.....	2
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	6
12 废物的处理.....	6
13 注意事项.....	6
附录 A（资料性附录） 实际样品中石油烃色谱图.....	7

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中可萃取性石油烃的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中可萃取性石油烃(C₁₀-C₄₀)的气相色谱法。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准起草单位：国家环境分析测试中心。

本标准验证单位：上海市环境监测中心、浙江省环境监测中心、珠江流域水环境监测中心、常德市环境监测站、湘潭市环境保护监测站和北京中科英曼环境检测研究中心。

本标准环境保护部 2017 年 12 月 21 日批准。

本标准自 2018 年 2 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 可萃取性石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法

警告：实验中所使用的溶剂及标准样品等均为有毒有害化合物，其溶液配制应在通风橱中进行，操作时应按规定佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中可萃取性石油烃（C₁₀-C₄₀）的气相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中可萃取性石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定。

当取样量为 1000 ml 时，方法检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，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

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

可萃取性石油烃（C₁₀-C₄₀） extractable petroleum hydrocarbons

指在本标准规定的条件下，能够被二氯甲烷萃取且不被硅酸镁吸附，在气相色谱图上保留时间介于 n-C₁₀H₂₂（包含）与 n-C₄₀H₈₂（包含）之间的物质。

注：该定义下的可萃取性石油烃（C₁₀-C₄₀）包括脂肪烃，脂环烃，芳香烃或烷基化的芳香烃等。

4 方法原理

用二氯甲烷萃取水中的可萃取性石油烃，萃取液经脱水、浓缩、净化、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，根据时间窗口范围内（C₁₀-C₄₀）色谱峰面积的总和与标准物质比较定量。

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，实验用水为蒸馏水。

5.1 二氯甲烷（CH₂Cl₂）。

5.2 正己烷（C₆H₁₄）。

5.3 无水硫酸钠（Na₂SO₄）。

在 500℃ 下灼烧 4h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

5.4 硅镁吸附剂:

层析用, 250 μ m-150 μ m (60目-100目), 于 500 °C 下灼烧 4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器中保存。

5.5 浓盐酸: ρ (HCl)=1.19 g/ml。

5.6 盐酸溶液: 1+1。

量取 50ml 浓盐酸 (5.5) 慢慢加入 50 ml 水中。

5.7 二氯甲烷-正己烷溶液: 1+4。

5.8 C₁₀-C₄₀ 正构烷烃标准溶液: 各正构烷烃的质量浓度均为 ρ =1000 mg/L, 溶剂为正己烷。可直接购买有证标准溶液。经验证, 亦可选择柴油/润滑油有证标准溶液。

5.9 载气: 氮气, 纯度 \geq 99.999%。

5.10 燃烧气: 氢气, 纯度 \geq 99.99%。

5.11 助燃气: 空气, 须去除水分和有机物。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶: 1 L 具磨口塞的棕色玻璃瓶。

6.2 气相色谱仪: 具备分流/不分流进样口, 可程序升温, 带氢火焰离子化检测器 (FID)。

6.3 色谱柱: 石英毛细管柱, 30 m \times 0.32 mm, 膜厚 0.25 μ m, 固定相为 5% 苯基-95% 甲基聚硅氧烷, 或选用其他等效的色谱柱。

6.4 浓缩装置: 旋转蒸发装置、K-D 浓缩器或氮吹仪等浓缩装置。

6.5 硅镁型净化柱: 60 mm (柱长) \times 15 mm (内径) 的玻璃或聚乙烯柱, 底部带粗孔玻璃砂芯。

净化柱的装填: 将 1000 mg 活化后的硅镁吸附剂 (5.4) 放入 50 ml 烧杯中, 加入适量正己烷 (5.2), 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。

6.6 分液漏斗: 2 L 具聚四氟乙烯旋塞。

6.7 一般实验室常用仪器。

7 样品

7.1 样品的采集与保存

按照 GB 17378.3、HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行水样采集。用采样瓶 (6.1) 采集约 1000ml 样品, 加入盐酸溶液 (5.6) 酸化至 pH \leq 2, 所采样品于 4°C 保存, 14d 内完成萃取, 40d 内分析。

注: 当水样中石油烃含量过高时, 可适当减少采样体积。

7.2 试样的制备

7.2.1 试样萃取

将样品全部转移至 2 L 分液漏斗 (6.6), 量取 60 ml 二氯甲烷 (5.1) 洗涤样品瓶后,

全部转移至分液漏斗，振荡萃取 5 min（注意放气），静置 10 min，待两相分层，收集下层有机相。再加入 60 ml 二氯甲烷，重复上述操作，合并萃取液。将萃取液通过无水硫酸钠（5.3）脱水。将水相全部转移至 1000 ml 量筒中，测量样品体积并记录。

注：萃取过程中出现乳化现象时，可采用盐析、搅动、离心、冷冻等方法破乳。

7.2.2 试样浓缩

将萃取液使用浓缩装置（6.4）浓缩至约 1 ml（浓缩二氯甲烷参考条件：水浴温度 35 °C，真空度为 750 hPa），加入 10 ml 正己烷（5.2），浓缩至约 1 ml（浓缩正己烷参考条件：水浴温度 35 °C，真空度为 260 hPa），再加入 10 ml 正己烷（5.2），最后浓缩至约 1 ml，待净化。

注：浓缩过程试样体积不得少于 1 ml，否则回收率偏低。

7.2.3 试样净化

依次用 10 ml 二氯甲烷-正己烷溶液（5.7）、10 ml 正己烷（5.2）活化净化柱（6.5），待柱上正己烷近干时，将浓缩液全部转移至净化柱中，用约 2 ml 正己烷（5.2）洗涤收集瓶，洗涤液一并上柱，用 10 ml 二氯甲烷-正己烷溶液（5.7）进行洗脱，靠重力自然流下，收集洗脱液于浓缩瓶中。

注：1g 硅酸镁净化柱对石油烃的净化能力为 5 mg，若测定结果石油烃总量超过 5 mg，则萃取液需合理稀释后分取，重新净化后测定。

7.2.4 浓缩定容

将洗脱液使用浓缩装置（6.4）浓缩至约 1 ml，用正己烷（5.2）定容至 1.0 ml，待测。

7.3 空白试样的制备

用蒸馏水代替样品，按照与试样制备（7.2）相同操作步骤，制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 气相色谱参考条件

进样口温度：320 °C，色谱柱流速：2.0 ml/min；柱箱温度：初始温度 60 °C 保持 1 min，以 8 °C/min 升到 290 °C，再以 30 °C/min 升到 320 °C 保持 7 min。

FID 检测器温度：330 °C，氢气流量：40.0 ml/min，空气流量为 350.0 ml/min，尾吹气流量：30.0 ml/min。

进样方法：不分流进样，进样 0.75 min 后分流，分流比 30:1，进样体积：1.0 μ l。

采集柱流失图谱，用于扣除柱流失峰面积。

8.2 校准

取 5 个 10 ml 棕色容量瓶，分别加入适量的正己烷（5.2），用微量注射器分别加入 10.0、50.0、100、500、1000 μ l C₁₀-C₄₀ 正构烷烃标准溶液（5.8），用正己烷定容，混匀。配制成各正构烷烃质量浓度分别为 1.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L，即 C₁₀-C₄₀

总质量浓度分别为 31.0 mg/L、155 mg/L、310 mg/L、1550 mg/L、3100 mg/L 的标准系列。以标准系列总质量浓度 (mg/L) 为横坐标, 对应的总色谱峰峰面积为纵坐标, 建立校准曲线。

8.3 试样测定

试样 (7.2) 按照与校准曲线相同的气相色谱参考条件 (8.1) 进行测定。

8.4 空白试验

空白试样 (7.3) 按照与试样相同的气相色谱参考条件 (8.1) 进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据色谱图组分保留时间对目标化合物进行定性, 色谱图见图 1。 C_{10} - C_{40} 目标化合物采用定总量的方式, 即目标化合物积分从 n - $C_{10}H_{22}$ (包含) 出峰开始时开始, 到 n - $C_{40}H_{82}$ (包含) 出峰结束, 计算 C_{10} - C_{40} 的总峰面积 (此处峰面积为扣除柱流失后的总峰面积), 柱流失色谱图见图 2。

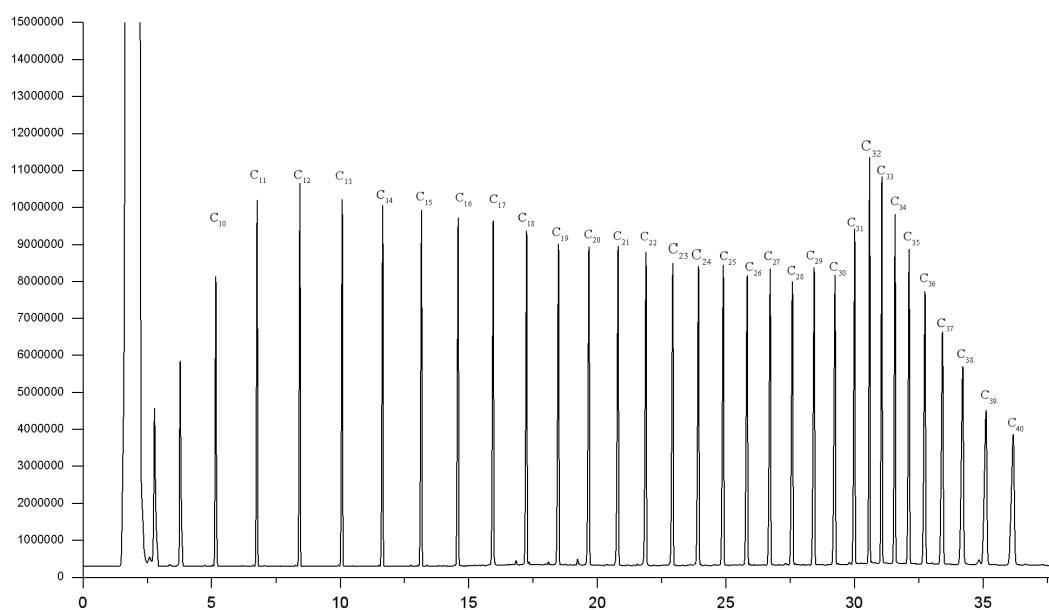


图 1 C_{10} - C_{40} 正构烷烃气相色谱图

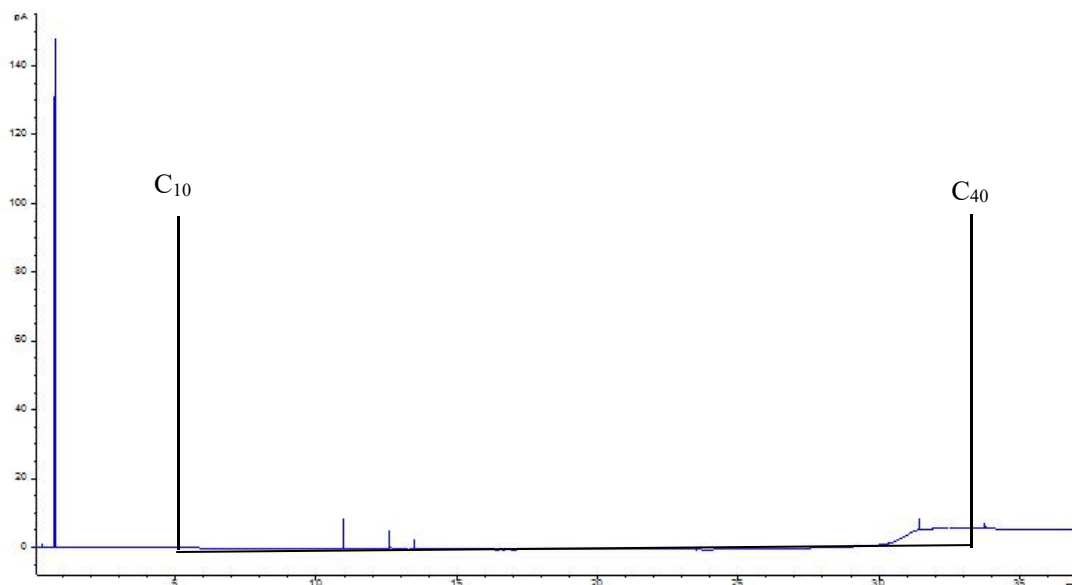


图2 8.1 气相色谱参考条件下的柱流失色谱图

9.2 定量分析

根据保留时间窗口内目标化合物的总峰面积（此处的总峰面积为扣除柱流失后的总峰面积），由外标法得出目标化合物的总浓度。水样中可萃取性石油烃（C₁₀-C₄₀）的质量浓度 ρ（mg/L），按公式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{A_x - a}{b} \times \frac{V_1}{V} \times \frac{1}{1000} \times f \quad (1)$$

式中：ρ—水样中可萃取性石油烃（C₁₀-C₄₀）的质量浓度，mg/L；

A_x—目标化合物的总峰面积（此处的总峰面积为扣除柱流失后的总峰面积）；

a—校准曲线的截距；

b—校准曲线的斜率；

V—水样体积，L；

V₁—试样体积，ml；

f—为稀释倍数。

9.3 结果表示

当测定结果大于等于 1.00 mg/L 时，数据保留三位有效数字；当结果小于 1.00 mg/L 时，保留小数点后两位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六个实验室分别对含可萃取性石油烃浓度为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、1.00 mg/L 的统一样品进行了平行 6 次测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：6.1%~6.8%、7.0%~9.6%、9.0%~12%；实验室间相对标准偏差范围分别为：6.7%、9.2%、10%；重复性限分别为：

0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.30 mg/L；再现性限分别为：0.01 mg/L、0.03 mg/L、0.40 mg/L。

六个实验室对生活污水、海水和石化工业废水的统一样品进行了平行 6 次测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 6.6 %~24 %、6.7 %~31 %、6.2 %~29 %；实验室间相对标准偏差范围分别为：29 %、18%、17 %。

10.2 准确度

六个实验室对地表水、生活污水、海水和石化工业废水的统一样品进行了加标分析测定，加标浓度分别为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.10 mg/L、1.00 mg/L，加标回收率分别为：84 %~96 %、78 %~101 %、74 %~93 %、83 %~108 %；加标回收率最终值分别为：91 %±11 %、85 %±17 %、86 %±15 %、90 %±19 %。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每 20 个样品或每批样品（少于 20 个样品/批）至少做 1 个实验室空白，空白值应低于方法检出限。

11.2 校准曲线

初次校准时校准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。

11.3 连续校准

每测定 20 个样品应进行连续校准，测定一个校准曲线中间浓度标准溶液，测定结果与初始校准的相对误差应在 $\pm 20\%$ 范围内。

11.4 空白加标

每 20 个样品或每批样品至少做 1 个空白加标分析，加标回收率应在 70 %~120 %。

12 废物的处理

实验过程中产生的所有废液应置于密闭容器中保存，委托有资质的单位进行处置。

13 注意事项

13.1 由于本方法定量方式为 $C_{10}H_{22}$ 至 $C_{40}H_{82}$ 总峰面积积分，如果柱流失过大会导致结果偏高，因此需定期检查柱流失的谱图，以免色谱柱性能变化带来偏差。

13.2 卤代烃含量过高的样品，会导致结果偏高。

附录 A
(资料性附录)
实际样品中石油烃色谱图

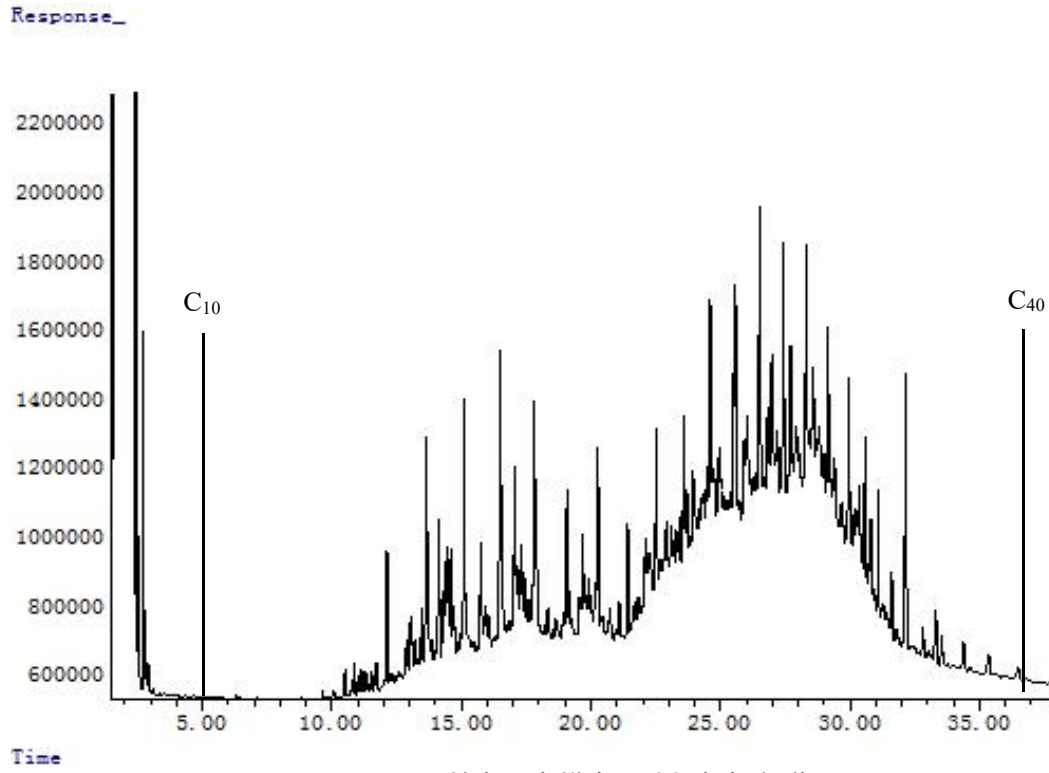


图 A.1 某实际水样中石油烃气相色谱图