

附件 3

《土壤 石油类的测定 红外光度法
（征求意见稿）》
编制说明

《土壤 石油类的测定 红外光度法》

标准编制组

二〇一八年八月

项 目 名 称：土壤 石油类的测定 红外光度法

项目统一编号：1017

承担单位：鞍山市环境监测中心站

合作单位：吉林北光分析仪器厂

编制组主要成员：刘洋、田靖、徐瑞瑛、杨洪彪

环境标准研究所技术管理负责人：朱静

环境监测司项目负责人：李江

目 录

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	石油类的环境危害.....	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标准分析方法研究.....	5
3.2	国内相关标准分析方法研究.....	7
3.3	与本标准的关系.....	9
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	标准制修订的技术路线.....	10
5	方法研究报告.....	11
5.1	方法研究的目标.....	11
5.2	方法原理.....	11
5.3	试剂和材料.....	11
5.4	仪器和设备.....	14
5.5	样品采集与试样制备.....	16
5.6	空白试样的制备.....	21
5.7	分析步骤.....	21
5.8	仪器测定上限的确定.....	23
5.9	结果计算与表示.....	25
5.10	方法检出限和测定上限.....	26
5.11	方法精密度的测定.....	27
5.12	方法准确度的测定.....	28
5.13	质量保证和质量控制.....	30
5.14	废物处理.....	31
6	方法验证.....	31
6.1	方法验证方案.....	31
6.2	方法验证过程.....	32
6.3	方法验证结论.....	33
7	与开题报告的差异说明.....	33
8	标准实施建议.....	33
9	标准征求意见稿技术审查会情况.....	34
9.1	审查会会议纪要意见及修改处理情况.....	34
9.2	审查会其它意见及修改处理情况.....	37
10	参考文献.....	41
附一	方法验证报告.....	43

《土壤 石油类的测定 红外光度法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

《土壤质量 矿物油的测定 红外光谱法和气相色谱法》标准制订项目列入环境保护部 2008 年度计划，下达计划的文件为《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函〔2008〕44 号）。本标准制订项目的承担单位为鞍山市环境监测中心站。项目统一编号为 1017。

1.2 工作过程

2008 年 3 月，鞍山市环境监测中心站接到《土壤质量 矿物油含量的测定 红外光谱法和气相色谱法》标准制（修）订项目的任务后，成立标准编制组。

2008 年 3 月～2009 年 3 月，查阅相关文献，编写完成标准开题论证报告和标准草案。

2009 年 6 月 4 日，环境保护部科技标准司在北京组织召开了开题论证会，论证委员会通过了该标准的开题论证。将标准名称更改为《土壤 石油类的测定 红外光度法》。

2009 年 6 月～2010 年 5 月，编制组进行了方法前处理条件、仪器条件和方法精密度、准确度及检出限的测定等大量的方法研究试验，完善标准文本和编制说明，制订验证方案。

2010 年 6 月～8 月，组织了六家（辽宁省环境监测实验中心、哈尔滨市环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、大连市环境监测中心、辽阳市环境监测站和抚顺市环境监测中心站）有条件的实验室进行方法验证工作，六家实验室都具备分析土壤中石油类的仪器设备和相应的前处理设备。

2010 年 9 月，收回全部的验证报告并进行数据的分析和汇总工作，编写完成了方法验证报告。

2010 年 10 月，编制完成《土壤 石油类的测定 红外光度法》征求意见稿和编制说明。

2010 年 11 月～12 月，环境保护部办公厅发布了《关于征求〈固体废物 挥发性有机物的测定 顶空气相色谱法〉（征求意见稿）等五项国家环境保护标准意见的函》（环办函〔2010〕1169 号），对本标准进行公开征求意见。

2011 年 1 月～3 月，标准编制组对征求意见单位反馈的意见进行汇总处理，编制完成《土壤 石油类的测定 红外光度法》送审稿和编制说明。

至此，以四氯化碳为提取剂测定土壤中石油类的标准方法制修订工作基本完成。但是由于《关于耗损臭氧层物质的蒙特利尔议定书》^[21]相关规定，四氯化碳将逐步禁止生产和使用，因此，本标准方法没有进行审议。

2011年3月~2014年5月，为了找到四氯化碳的替代品，先后考察了六氟四氯丁烷（ $C_4Cl_4F_6$ ）、二硫化碳（ CS_2 ）和四氯乙烯（ C_2Cl_4 ）三种溶剂。六氟四氯丁烷价格昂贵（约4500元/公斤）， CS_2 则有着很强的细胞毒性，两者都不适合作为四氯化碳的替代品。针对四氯乙烯，编制组经过多方考察，与吉林某厂家合作，得到经过精制纯化的四氯乙烯，确定了以四氯乙烯替代四氯化碳作为土壤中石油类的提取剂。

2014年6月~2015年12月，考察四氯乙烯生产厂家、协调四氯乙烯的精制、调研红外分光光度计的性能指标。

2015年12月，环境保护部科技标准司和环境保护部对外合作中心在北京共同主持召开油类及石油烃类方法标准制修订工作研讨会，确定了以四氯乙烯替代四氯化碳作为提取剂提取土壤中石油类。

2016年1月~2018年2月，以四氯乙烯为提取剂，实验室内重新进行了方法前处理条件、仪器分析条件、方法检出限、精密度以及准确度的研究工作。

2018年3月~2018年4月，组织了六家有条件的实验室（辽宁省环境监测实验中心、沈阳市环境监测中心站、长春市环境监测中心站、大连市环境监测中心、辽阳市环境监测站和盘锦市环境保护监测站）进行方法验证工作，六家实验室都具备分析土壤中石油类的仪器设备和相应的前处理设备。

2018年5月，编制完成《土壤 石油类的测定 红外光度法》征求意见稿和编制说明，上报至生态环境部环境标准研究所。

2018年5月31日，在北京召开了《土壤 石油类的测定 红外光度法》标准征求意见稿技术审议会。专家组认定本标准具有科学性、适用性和可操作性，能够满足土壤中石油类测定需求，同时提出了具体修改意见。

2018年6月，标准编制组按照技术审查会专家意见要求，补充了实验数据，对标准文本和编制说明进行了修改，并上报至生态环境部环境标准研究所。

2 标准制订的必要性分析

2.1 石油类的环境危害

2.1.1 石油类的理化性质

石油类是能够被四氯乙烯提取而不被硅酸镁吸附，且在波数为 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 、 3030 cm^{-1} 全部或部分谱带处有特征吸收的物质。

石油类由不同的碳氢化合物混合组成，组成元素主要是碳和氢，其余为硫、氮、氧。由碳和氢化合形成的烃类约占石油类的 95%~99%，各种烃类按其结构分为：烷烃、环烷烃、多环芳烃和苯系物。

石油类在土壤中的存在状态包括：

(1) 残留态：由于吸附作用或毛细作用而残留在土壤多孔介质中的物质，其以液态形式存在但不能在重力作用下自由移动；

(2) 挥发态：由挥发进入土壤气相中，并在浓度梯度作用下不断扩散的物质；

(3) 自由态：在重力作用下可自由移动的部分，可通过挥发和溶解向土壤和地下水中释放；

(4) 溶解态：指溶解在地下水中，并随地下水迁移扩散。

虽然石油类物质在土壤中以这四种形态存在，但每种形态并不是一成不变的，每种形态间会通过一系列的传质作用进行相互转化。

2.1.2 石油类的环境危害

随着石油的大量开采和广泛使用，石油类对土壤的污染已成为一个越来越严重的问题。土壤中的石油类污染物主要集中在 20 cm 左右的表层，能够破坏土壤结构，影响土壤的通透性，改变土壤有机质的组成和结构，降低土壤质量。因石油类污染物的水溶性一般很小，土壤颗粒吸附石油类物质后不易被水浸润，形不成有效的导水通路，使土壤透水性降低、透水量下降。

石油类污染物进入土壤，会使土壤中的新鲜有机碳含量大幅降低，其富含的反应基能与无机氮、磷结合并限制硝化作用和脱磷酸作用，从而使土壤有效磷、氮的含量减少，造成营养供应的缺乏，危害植物生长。石油类污染物会干扰营养元素从土壤颗粒进到土壤溶液，其作为生物可利用的生长基质会被微生物降解，导致矿物质和氧气的消耗，从而延迟了土壤中其它污染物的降解。

石油类污染物能通过食物链在动植物体内逐级富集，摄入人体后会对消化系统产生危害，可导致急性中毒、严重腹泻，同时还能引起手脚麻痹，头晕，昏迷，神经紊乱等症状，对人的血液、免疫系统、肺、皮肤和眼睛等也有一定的毒害作用，特别是其中的多环芳烃，对人体有致癌、致变、致畸作用。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

随着化学工业和石油开采业的快速发展,废气和废水中石油类物质对周围土壤造成污染,为了判断土壤是否受到石油类的污染,确定其含量是多少,就必须建立土壤中石油类的分析方法。

国内土壤中石油类含量限值见表 2-1。

表 2-1 国内土壤中石油类含量限值

标准名称	项目名称	浓度限值 (mg/kg)		
《土壤环境质量标准》 (GB 15618-2008) (征求意见稿) [8]	石油烃总量	一级		100
		二级	农业用地	500
			居住用地	1000
			商业用地	3000
			工业用地	5000
《全国土壤污染状况评价技术规定》 环发(2008)39[9]	石油烃类 (总量)	500		
《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》 (试行) (征求意见稿) [11]	石油烃 (C10~C40)	筛选 值	第一类 居住用地等	826
			第二类 工业用地等	4500
		管制 值	第一类 居住用地等	5000
			第二类 工业用地等	9000
《展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)》 (HJ 350-2007) [12]	总石油烃	1000 (以干基计)		

国外对于土壤石油类含量的控制标准主要以荷兰标准为基础,见表 2-2。

表 2-2 国外土壤中石油类含量限值

国家	项目名称	浓度限值 (mg/kg)
荷兰	矿物油	50 (以干基计)
美国	矿物油	50 (以干基计)
加拿大	石油类(汽油或柴油)	100
	石油类(重质)	1000

我国目前还没有测定土壤中石油类的国家标准分析方法,在 2006 年至 2007 年的“全国土壤污染状况调查”中,使用红外光度法对污水灌溉区域和重点污染企业周边土壤的石油类进行监测,使用的提取剂为四氯化碳,因《关于耗损臭氧层物质的蒙特利尔议定书》中规定

四氯化碳作为消耗臭氧物质，我国承诺在 2014 年 12 月 31 日前停止生产与使用，因此制定一个完善的测定方法成为一个亟待解决的问题。

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标准分析方法研究

国外有关土壤中石油类的测定方法主要包括：重量法、浊度法、气相色谱法、电阻法、热解法、紫外吸收法、荧光光度法、非色散红外吸收光度法、红外分光光度法等^[4]。美国 EPA 规定的测定土壤和其它固体废物中矿物油的标准方法为气相色谱法和非色散红外吸收光度法。国外有关水体和土壤中石油类测定方法见表 3-1。

表 3-1 国外有关水体和土壤中石油类的测定方法

方法名称	原理	优点	缺点
重量法	用提取剂将石油类从被测样品中萃取出来，采用蒸发等手段使提取剂挥发，然后称量残留组分即可得出样品中石油类的重量。常用的萃取剂是正己烷和石油醚。	设备简单，提取剂毒性小。	在蒸发提取剂的同时，沸点较提取剂低或接近的石油类组分会随溶剂一起被蒸发，使测量值较真实值偏低。
浊度法 (透射比浊度法、散射浊度法)	基于光散射原理的检测方法。当充分振荡或用超声处理被测样品时，分散在样品中的油会形成微珠均匀地悬浮在样品溶液中，光束通过时，一部分发生投射，一部分发生散射。根据雷利散射公式，在一定条件下，投射光与微粒浓度成正比，散射光与微粒浓度成反比。通过检测投射光和散射光的强度实现样品中石油类含量的定量测定。	光学结构简单，容易实现仪器的小型化。	光学特异性差，灵敏度低，同时存在溶液萃取问题。
气相色谱法	将石油类经色谱柱分离后，使不同组分依次进入检测器进行测量。	灵敏度高，能定性检测石油类组分。	由于石油类组成十分复杂，在使用 GC 测量时，使用的标样也十分复杂。不适合现场和在线分析。

方法名称	原理	优点	缺点
电阻法	通过测量电阻的变化来定量测定石油类的方法。在样品槽重置入一对电极，两电极间放置亲油膜。当被测样品流经亲油膜时，其中的油会聚集在膜上，两电极间的电阻发生变化，导致电流发生相应变化。根据电流变化的大小即可定量测定被测样品中的石油类。	无需溶剂萃取，避免了对环境造成二次污染，并可实现在线监测。	灵敏度不够，电极容易被污染。亲油膜在每次测量之后都需要作再生处理，目前至今尚未见有商品仪器。
热解法	利用热萃取将石油类从被分析样品中分离出来，在高温下有机物质分解，用火焰离子化检测器对石油类进行定量测定。此方法尤其适用于分析土壤中的石油类。由于土壤中的油成分比较复杂，各自的热解温度也不同，所以需要借助程序升温对不同的组分进行测定。	无需溶剂萃取。	操作较繁琐，仪器结构复杂。
紫外吸收光度法	带有 C-C 共轭双键的有机化合物在紫外区（215~230）nm 处有特征吸收，而含有简单的、非共轭双键和具有 n 电子的生色基团有机化合物在（250~300）nm 范围内有低强度吸收带，因此采用紫外吸收光度法测量时，一般是先在（215~230）nm 范围内进行扫描，然后选择在最大吸收峰处进行测量。为了避免其它因素的干扰，紫外吸收法常采用双波长测量。常用的萃取剂是石油醚。	低毒的石油醚对环境的二次污染小。	只能测量具有共轭双键的成分和具有 n 电子的生色基团有机化合物，而不包括烃类，测量结果不具有代表性。
荧光光度法	石油类中的苯系物具有荧光特性，因而根据荧光强度的大小可定量测定石油类的含量。	不需要萃取剂，易于实现在线检测。由于被测样	仅能测定石油类中苯系物的含量，无法测定石油类中的直链烷烃。

方法名称	原理	优点	缺点
		品与光学元器件没有直接接触，所以不存在光学元器件的清洗问题。	
非色散红外吸收光度法	石油类中的直链烷烃和环烷烃类 C—H 键在波长 3400cm^{-1} 左右存在伸缩振动吸收带，因而利用在 3400cm^{-1} 左右的单一波长进行测定。该方法为美国 EPA 对土壤和水中石油类测量的标准方法。	仪器结构简单，测量具有较好的重现性。	仅能检测石油类中直链烷烃或环烷烃，不能检测苯系物，影响了数据的代表性。且萃取、分离等样品预处理工作较为复杂。
红外分光光度法	石油类中的主要成分—CH ₂ —、—CH ₃ —、=CH—等分别在 3413cm^{-1} 、 3378cm^{-1} 、 3300cm^{-1} 处存在伸缩振动。红外分光光度法可以同时或顺序检测这三处的红外吸收，从而测得石油类中—CH ₂ —、—CH ₃ —、=CH—的含量。	能全面检测碳氢链的伸缩振动，准确测得石油类的总含量。	需要用溶剂萃取，萃取过程中难免会有少量挥发性的有机物质丢失。

3.2 国内相关标准分析方法研究

目前，国内测定石油类的标准方法仅有《水质 石油类和动植物油的测定 红外分光光度法》（HJ 637—2012）^[1]，所使用的提取试剂为四氯化碳，主要内容见表 3-2。其它有关土壤中石油类的测定方法主要内容见表 3-3。

表 3-2 《水质 石油类和动植物油的测定 红外分光光度法》标准方法主要内容

石油类的定义	分析方法	试剂	萃取过程
能够被四氯化碳萃取且不被硅酸镁吸附的物质	红外分光光度法	四氯化碳、无水硫酸钠、硅酸镁	水样转入分液漏斗，加入四氯化碳后振荡。将下层有机相转移至加入无水硫酸钠的锥形瓶中，振荡后静置。向萃取液加入硅酸镁，振荡 20 min，过滤，测定石油类浓度。也可以采用硅酸镁吸附柱除去动植物油。

表 3-3 国内有关土壤石油类的测定方法主要内容

方法名称	提取方法	仪器	萃取过程	精密度和准确度	特点
重量法&红外光度法 ^[15]	热浸提	非分散红外测油仪、红外分光光度计	取 25 g 土样于锥形瓶中，加入氯仿，静置过夜后，于 50℃~55℃水浴热浸 1 h，重复两次收集滤液，于烘箱 60℃~70℃中干燥得到氯仿提取物。 若测定非皂化物，向氯仿提取物加入 0.5N 氢氧化钾—乙醇液，于 65℃~75℃水浴皂化水解 1 h，转移至分液漏斗，振荡后分离，下层水相用石油醚提取两次，测定吸光度。	—	操作步骤繁琐，分析时间长，而且最终测定是土壤中动植物油和其它溶于溶剂的有机质的重量，测定结果并不能反映特征污染物石油类的真实含量。
紫外分光光度法 ^[16]	振荡提取	紫外分光光度计	取 2.5 g 土样于三角瓶中，加入脱芳烃石油醚，以 4 小时 1 次，每次 3 分钟的频率振荡提取 24 小时。加入无水硫酸钠充分振荡除水，过滤后定容，测定吸光度。	相对标准偏差 0.9% ~ 1.0%，加标回收率：89%~96%。	只能测定吸收波长在 254 nm 的原油和重质油及吸收波长在 225 nm 轻质油和炼油厂油品。
非分散红外法 ^[17]	热浸提	油浓度分析仪	取 10 g 土样于锥形瓶中，加入四氯化碳，在 50℃~60℃水浴热浸 1 h，滤出液转入分液漏斗，加入 0.5N 氢氧化钾—乙醇和水，加盖振荡 2 min，静止分层，再用四氯化碳提取，过滤后定容，经硅	相对标准偏差 0.9% ~ 6.4%，加标回收率：92%~97%。	操作简单，分析时间短。

方法名称	提取方法	仪器	萃取过程	精密度和准确度	特点
			酸镁吸附柱后测定。		
红外分光光度法 ^[18]	热浸提	油份浓度计	取 10 g 土壤于锥形瓶中，加入四氯化碳后，在 50℃ ~ 60℃ 水浴热浸 1 h，重复两次，定容，经硅酸镁吸附柱后测定。	相对标准偏差 1.1% ~ 6.1%， 加标回收率： 91%~96%。	操作步骤简单， 分析时间较短。
快速溶剂萃取红外分光光度法 ^[19]	快速溶剂萃取法	快速溶剂萃取仪、红外分光光度计	取 20 g 土壤以四氯化碳静态提取 5 min，氮气吹扫收集提取液，定容，经硅酸镁吸附后测定。	相对标准偏差 2.8% ~ 7.5%， 加标回收率： 94%~105%。	操作简单、快捷、有机溶剂消耗量少，萃取过程可自动进行，能直接测定湿样。
	超声波萃取法	超声波清洗仪器、红外分光光度计	取 10 g 土壤以四氯化碳超声提取 30 min，以装少量无水硫酸钠的砂芯漏斗过滤后定容，经硅酸镁吸附柱后测定。	相对标准偏差 5.6% ~ 11.3%， 加标回收率： 69%~94%。	

3.3 与本标准的关系

本标准参照《水质 石油类和动植物油油的测定 红外分光光度法》（HJ 637—2012）^[1]中的相关内容，采用易于推广普及的红外测油仪进行测定，确定了土壤样品的预处理、提取方式、试剂的处理方式、石油类标准溶液的配制、仪器测定波数、仪器的校准和石油类浓度计算等。主要差别为以四氯乙烯替代四氯化碳作为提取试剂。

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

- (1) 方法的检出限和测定范围能够满足相关环保标准和环保工作的要求。
- (2) 方法准确可靠，可以满足各项方法特性指标的要求。
- (3) 随着不断加强监测能力建设，各级监测部门仪器设备水平有了显著提高，基本上配

备了红外测油仪和振荡装置，方法具有普遍适用性，易于推广使用。

(4) 方法能够满足相关国际公约要求。

4.2 标准制修订的技术路线

(1) 技术路线图

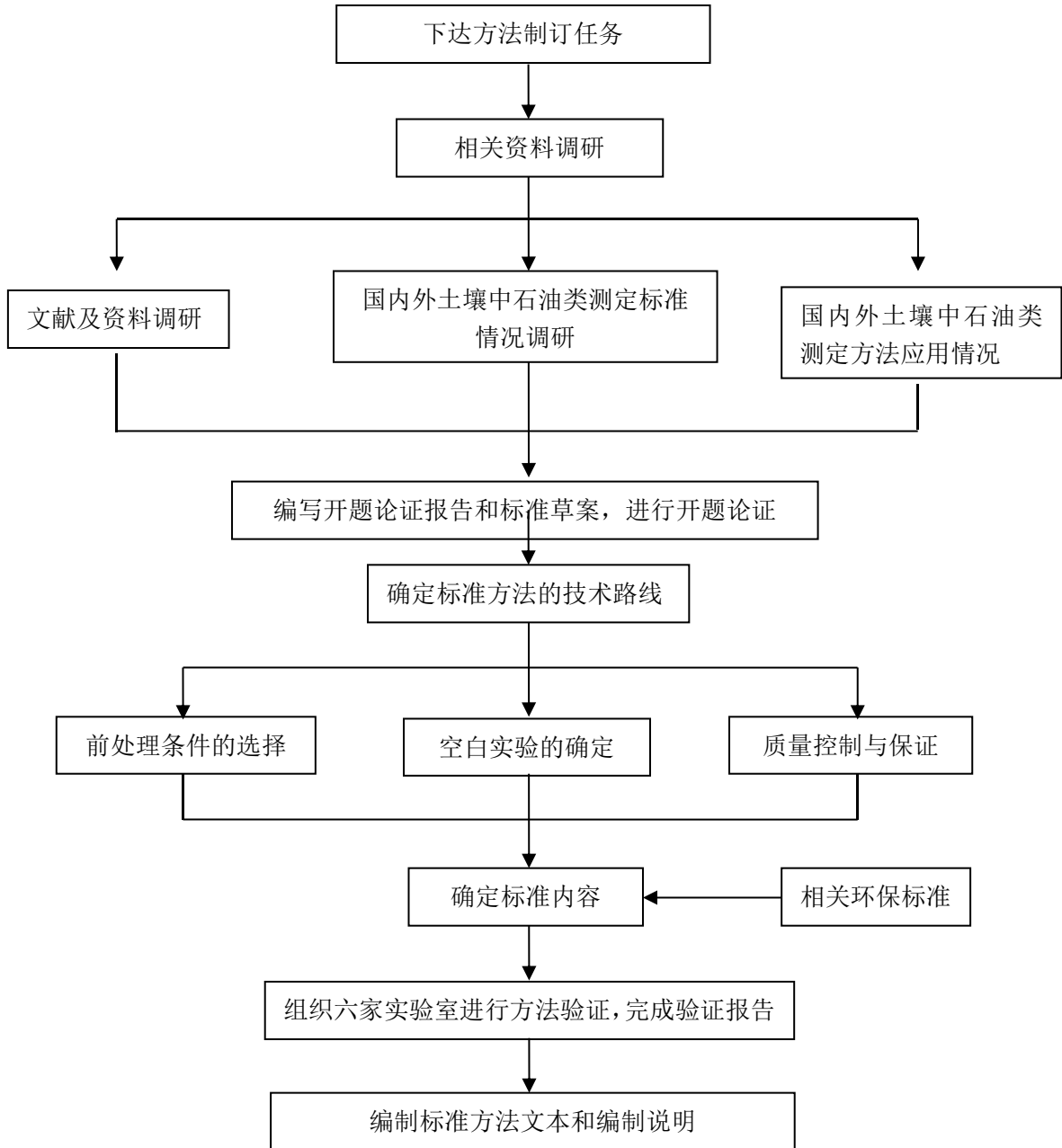


图 4-1 标准制定的技术路线图

(2) 方法制定的难点

由于前处理过程复杂，土壤样品本身的均匀性差，试验时间较长，而组分的易挥发性，特别是一些轻质油份及土壤的强吸附能力会导致实验结果有偏差，实验加标回收率会降低，这是本方法的技术难点。而且在进行准确度实验时，由于国内尚没有土壤中石油类标准样品，采用的是向实际土壤中加入石油类标准物质的方法测定回收率。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

(1) 建立以四氯乙烯为提取剂测定土壤中石油类的红外光度法，以满足蒙特利尔议定书的要求。

(2) 通过实验和验证，确定方法的可行性和实用性。

(3) 按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2010）的要求编写标准文本和编制说明。

5.2 方法原理

方法原理参照《水质 石油类和动植物的测定 红外分光光度法》（HJ 637—2012）的表述方式，确定为以下内容：

土壤中的石油类用四氯乙烯提取，经硅酸镁吸附，除去动植物油等极性物质后，采用红外测油仪测定。

5.3 试剂和材料

5.3.1 四氯乙烯（C₂Cl₄）

《水质 石油类和动植物的测定 红外分光光度法》（HJ 637—2012）中使用的四氯化碳，属于《关于耗损臭氧层物质的蒙特利尔议定书》中全面禁止生产和使用的化学物质。编制组查阅了《四氯乙烯替代四氯化碳测定水中油类物质初探》^[22]、《四氯乙烯替代四氯化碳作为油类萃取剂的研究》^[23]、《四氯乙烯替代四氯化碳作为石油类测定萃取剂研究》^[24]等文献，四氯乙烯和四氯化碳两种提取剂在线性、检出限、精密度、加标回收率和质控等技术指标方面没有显著差异，确定用四氯乙烯做为土壤中石油类测定提取剂能够满足监测方法要求。

(1) 保存时间

使用吉林某厂家提供的四氯乙烯进行稳定性试验，在常温、避光、密封条件下保存，分别于 2015 年 6 月 8 日和 2016 年 6 月 12 日测定基线。测定结果见图 5-1。

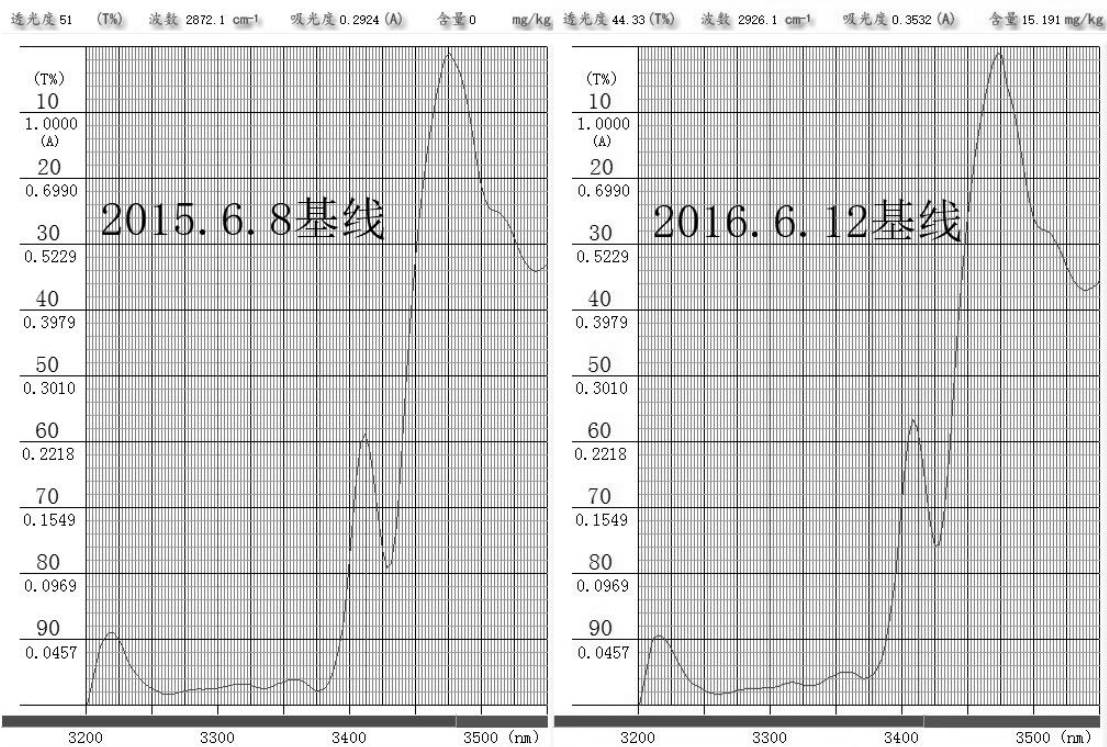


图 5-1 四氯乙烯保存一年前后基线

图 5-1 表明，四氯乙烯在常温、避光、密封条件下保存一年，基本无变化。

(2) 空白吸光度的确定

《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法（征求意见稿）》和《固定污染源废气 油烟的测定 红外分光光度法（征求意见稿）》中对四氯乙烯空白吸光度要求见表 5-1。

表 5-1 四氯乙烯空白吸光度要求

方法名称	吸光度		
	2930 cm ⁻¹	2960 cm ⁻¹	3030 cm ⁻¹
《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法（征求意见稿）》 (空气参比未用比色皿)	0.40	0.13	0.07
《固定污染源废气 油烟的测定 红外分光光度法（征求意见稿）》 (空气池参比)	0.25	0.04	0.04

根据 2018 年 5 月 31 日在北京召开的标准征求意见稿技术审议会纪要，编制组以空气做参比，对四氯乙烯空白吸光度进行测定，测定波数在 2930 cm⁻¹、2960 cm⁻¹ 和 3030 cm⁻¹ 处的吸光度数值 A₂₉₃₀、A₂₉₆₀、A₃₀₃₀，测定结果见表 5-2。

表 5-2 空气参比四氯乙烯吸光度测定结果

序号	吸光度		
	A ₂₉₃₀	A ₂₉₆₀	A ₃₀₃₀
1	0.292	0.080	0.038
2	0.309	0.073	0.032
3	0.269	0.085	0.040
4	0.304	0.081	0.047
5	0.314	0.065	0.044
6	0.302	0.081	0.029
7	0.275	0.083	0.045
8	0.293	0.079	0.028
9	0.317	0.079	0.044
10	0.293	0.074	0.043
均值	0.297	0.078	0.039

表 5-2 表明，四氯乙烯于 2930 cm⁻¹ 波数的吸光度在 0.269~0.317 之间，于 2960 cm⁻¹ 波数的吸光度在 0.065~0.085 之间，于 3030 cm⁻¹ 波数的吸光度在 0.028~0.047 之间。因此，本标准确定四氯乙烯空白吸光度为：以空气做参比，在波数 2930 cm⁻¹、2960 cm⁻¹ 和 3030 cm⁻¹ 处吸光度分别不大于 0.40、0.13、0.07。

5.3.2 硅酸镁 (MgSiO₄) : 150 μm~250 μm (100 目~60 目)

《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》(HJ 637—2012) 中硅酸镁的处理方式为：在 550℃ 加热 4 h。根据 2018 年 5 月 31 日在北京召开的标准征求意见稿技术审议会专家意见，将烘烤温度降低至 450℃，将四氯乙烯通过处理过的硅酸镁吸附柱，流出液测定结果见表 5-3。

表 5-3 不同硅酸镁处理方式四氯乙烯流出液测定结果

处理方式		450℃ 加热 4 h	550℃ 加热 4 h
浓度 (mg/L)	1	0.00	0.00
	2	0.00	0.00
	3	0.00	0.00
	4	0.00	0.00

	5	0.00	0.00
	6	0.00	0.00
	7	0.00	0.00
	8	0.00	0.00
	9	0.00	0.00
	10	0.00	0.00
平均值 (mg/L)		0.00	0.00

表 5-3 表明, 450℃ 下加热 4 h 处理硅酸镁, 得到的四氯乙烯流出液浓度值也为 0.00 mg/L。因此, 本方法确定硅酸镁的处理方法为: 取硅酸镁于瓷蒸发皿中, 置于马弗炉内 450℃ 加热 4 h, 稍冷后移入干燥器中冷却至室温, 置于磨口玻璃瓶中保存。使用时, 称取适量的硅酸镁于磨口玻璃瓶中, 根据硅酸镁的重量, 按 6% (m/m) 比例加入适量的实验用水, 密塞并充分振荡数分钟, 放置约 12 h 后使用。

5.3.3 标准贮备液和使用液

标准贮备液和使用液的制备和保存方法参考《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法 (征求意见稿)》相关内容确定。

5.4 仪器和设备

5.4.1 红外测油仪

波数 3 400 cm^{-1} ~2 400 cm^{-1} 对应的波长范围是 2.941 μm ~4.167 μm , 石英比色皿的透光范围为 0.12 μm ~4.5 μm , 能够满足分析测试的需要。因此本标准规定: 红外测油仪能在 2930 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 、3030 cm^{-1} 三个波数进行扫描操作, 并配有 40 mm 带盖石英比色皿。

5.4.2 具塞锥形瓶

100 ml 锥形瓶用于土壤样品的提取, 50 ml 锥形瓶用于接收和存放经硅酸镁吸附柱吸附后的流出液。

5.4.3 玻璃漏斗

参照《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》(HJ 637—2012) 中使用砂芯漏斗过滤萃取液的方法过滤土壤样品提取液, 发现细小的土壤颗粒会残留在砂芯漏斗的玻璃砂芯上, 呈现灰褐色, 很难清洗干净, 见图 5-2。



图 5-2 砂芯漏斗使用前后

图 5-2 可见，重复使用砂芯漏斗过滤会导致交叉污染，过滤速度变慢，导致石油类中挥发性组分损失，影响测定结果准确度。因此，本方法采用玻璃漏斗和玻璃纤维滤膜进行过滤，玻璃漏斗易于清洗，可以重复使用；玻璃纤维滤膜使用马弗炉高温烘烤（不使用滤纸是因为其无法承受高温烘烤），可以除去滤膜上的杂质，而且滤膜本身成本低，使用后即可丢弃。玻璃漏斗和玻璃纤维滤膜装置见图 5-3。



图 5-3 玻璃漏斗和玻璃纤维滤膜装置

5.4.4 硅酸镁吸附柱

内径 10 mm、长约 200 mm 的玻璃柱。出口处塞填充用四氯乙烯浸泡并晾干的玻璃棉，将硅酸镁缓缓倒入层析柱中，轻轻敲实，填充高度约为 80 mm。玻璃柱上部留有 50 ml 左右的容积，便于倾倒提取液。硅酸镁吸附柱装置见图 5-4。



图 5-4 硅酸镁吸附柱装置

5.5 样品采集与试样制备

5.5.1 样品的采集与保存

《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)^[6]“表 9-1 新鲜样品的保存条件和保存时间”中规定了挥发性有机物保存条件为：玻璃（棕色）瓶中 4℃ 以下保存 7 天，采样瓶装满装实并密封。

由于石油类污染物中含有挥发性有机物，因此，参照 HJ/T 166 中的规定，本标准中样品的采集和保存条件确定为：样品装满装实采样瓶，密封后置于冷藏箱内，尽快运回实验室分析。若暂时不分析，应在 4℃ 以下冷藏保存，保存时间为 7 d。

5.5.2 水分测定

按照《土壤 干物质和水分的测定 重量法》（HJ 613—2011）^[7]测定土壤样品中干物质含量。

5.5.3 试样的制备

将冷藏样品放置至室温，除去样品中的异物（石子、叶片等），称取 10 g（精确到 0.01 g）样品于 100 ml 具塞锥形瓶中。

在装有样品的具塞锥形瓶中，加入（10~20）g 无水硫酸钠，摇匀后，放置（30~40）min。

加入 20.0 ml 四氯乙烯，密封，置于振荡器中，以 200 次/min 的频次振荡提取 30 min。静置 10 min 后，采用玻璃漏斗和玻璃纤维滤膜将提取液过滤至 50 ml 比色管中。再用 20.0 ml 四氯乙烯重复提取，将提取液和样品转移至玻璃漏斗中，过滤。用 10.0 ml 四氯乙烯润洗具塞锥形瓶、滤膜、玻璃漏斗以及土壤样品，合并提取液。提取液经硅酸镁吸附柱吸附，弃去前 5 ml 流出液，放至 50 ml 具塞锥形瓶中，待测。

5.5.3.1 土壤取样量的确定

本方法选取一个实际土壤样品，称取 5 g、10 g、15 g 和 20 g 四个样品量，分别加入与样品量相等的无水硫酸钠和 20.0 ml 四氯乙烯。不同土壤样品量在锥形瓶内状态见图 5-5 和图 5-6。测得结果见表 5-4。

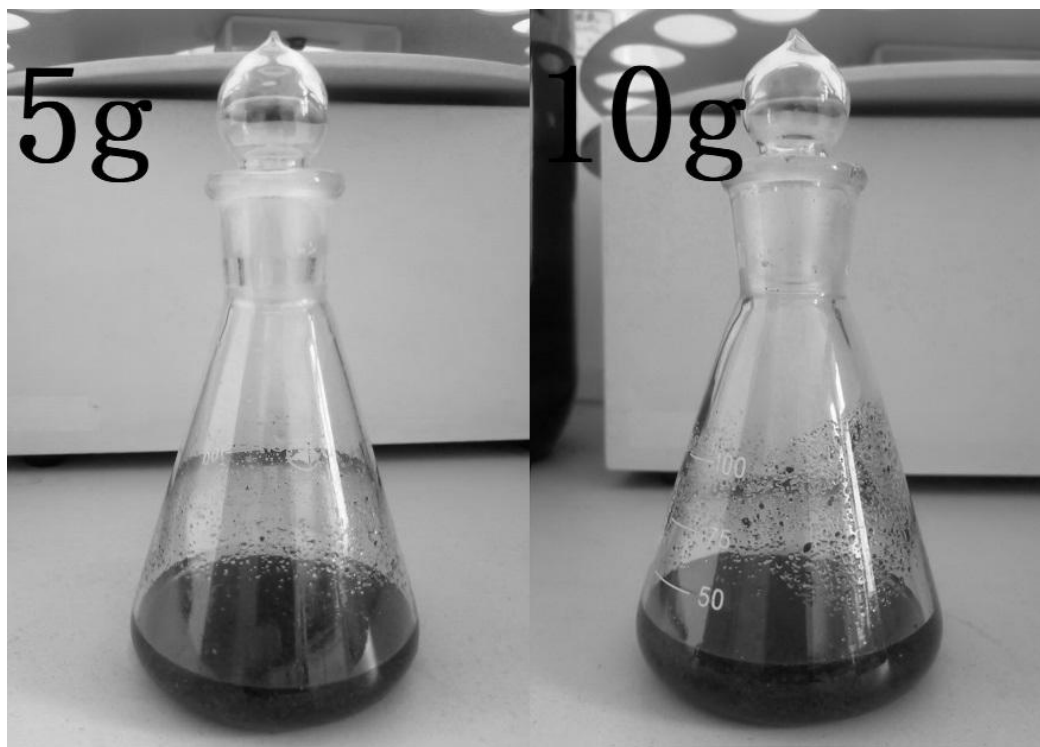


图 5-5 土壤样品量为 5 g 和 10 g 时锥形瓶内样品状态

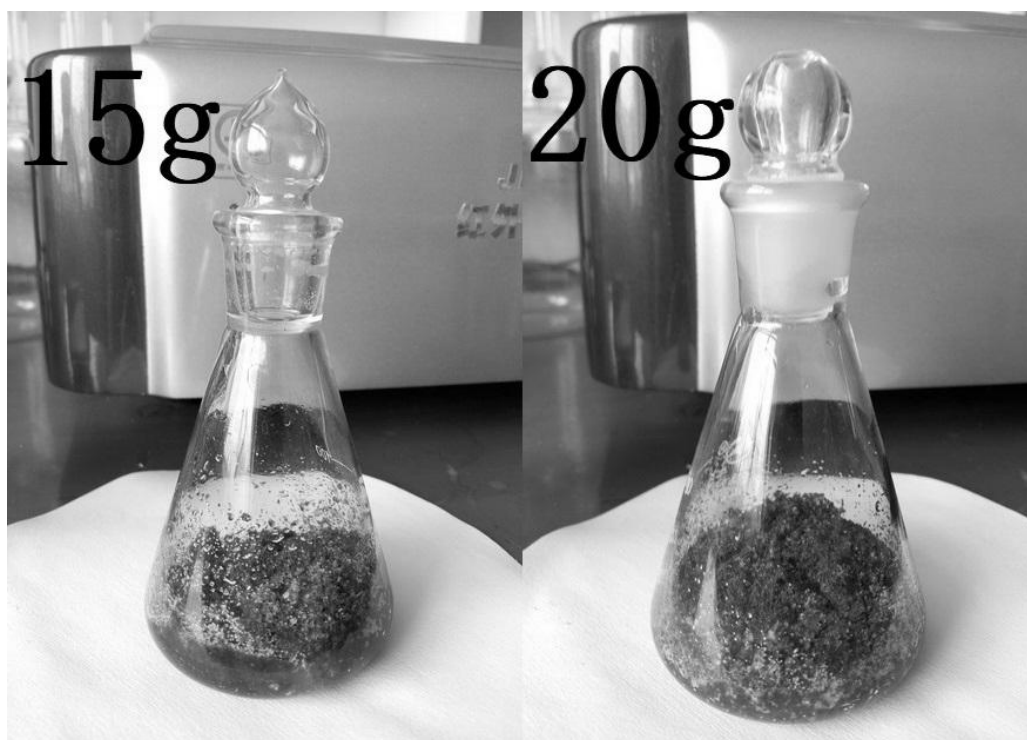


图 5-6 土壤样品量为 15 g 和 20 g 时锥形瓶内样品状态

表 5-4 不同土壤取样量测定结果

平行号		土壤质量 (g)			
		5	10	15	20
浓度 (mg/kg)	1	54.2	52.1	---	---
	2	53.9	55.3	---	---
	3	53.2	52.8	---	---
	4	55.1	55.9	---	---
	5	52.6	52.4	---	---
	6	56.7	52.0	---	---
平均值 (mg/kg)		54.3	53.4	---	---

图 5-5 表明，当样品量为 5 g 和 10 g 时，四氯乙烯能够完全浸没土壤样品；图 5-6 表明，当样品量为 15 g 和 20 g，锥形瓶内几乎看不到液体，提取液无法倾倒入出来。而样品量为 5 g 和 10 g 时测定的石油类浓度数值相对偏差为 0.8%。考虑到土壤样品的均匀性差及测定结果的代表性，方法确定土壤样品取样量为 10 g。

5.5.3.2 振荡提取频率和时间的确定

实验室选择浓度约为 150 mg/kg 的实际土壤样品，选取振荡频次 100、150、200、250、300 次/min 及振荡时间 10、20、30、40、50 min 的实验条件测定样品浓度。测定结果见表 5-5。

表 5-5 不同振荡时间和振荡频次测定结果

单位：mg/kg

时间 频次 (次/min)	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min
100	74.1	95.2	111	119	124
150	93.4	120	129	132	140
200	101	139	144	144	145
250	116	139	144	146	145
300	128	143	146	147	147

表 5-5 表明，当振荡时间为 30 min，振荡频次为 200 次/min 时，测定浓度为 144 mg/kg，延长振荡时间和提高振荡频次后，测定浓度最大值为 147 mg/kg，相对 144 mg/kg 这一浓度值的相对偏差为 1.0%。因此本方法振荡提取条件确定为：200 次/min 振荡 30 min。

5.5.3.3 硅酸镁吸附方式的确定

以四氯乙烯为提取剂测定实验室空白试样，按 HJ 637 中“加入 5 g 硅酸镁，置于旋转振荡器上，以（180~200）rpm 的速度连续振荡 20 min，静置沉淀”的方式吸附动植物油，使用玻璃漏斗+玻纤滤膜过滤后，测得的石油类浓度在 11.4 mg/kg~18.7 mg/kg 之间，波动范围很大。仔细观察后发现，滤液中存在肉眼可见的颗粒，这些颗粒的存在使测定结果偏高。

之后使用 G-1 级砂芯漏斗（孔径 20 μm ~30 μm ）和 G-2 级砂芯漏斗（孔径 10 μm ~15 μm ）进行过滤，也都出现上述现象；使用 G-3 级砂芯漏斗（孔径 4.5 μm ~9 μm ），过滤速度极慢，造成石油类中挥发性有机物的损失，会导致测定结果偏低。

硅酸镁粒径为 150 μm ~250 μm ，理论上能够通过砂芯漏斗过滤分离。但经过高温（450 $^{\circ}\text{C}$ ）烘烤后，硅酸镁晶格会发生破裂（硅酸镁熔点为 191 $^{\circ}\text{C}$ ），产生更小粒径的颗粒。与四氯乙烯提取液混合、振荡后，难以过滤分离除去。而低温烘烤又很难除去硅酸镁中杂质，因此“加入 5 g 硅酸镁，置于旋转振荡器上，以（180~200）rpm 的速度连续振荡 20 min，静置沉淀”这一方式不可取。

方法选用吸附柱装填 80 mm 硅酸镁，经多次测定空白试样浓度值为零。不同硅酸镁吸附

方式的测试结果见表 5-6。

表 5-6 不同硅酸镁吸附方式空白试样测定结果

单位：mg/kg

平行号	振荡吸附法			吸附柱吸附法
	玻璃漏斗 +玻纤滤膜	砂芯漏斗 G-1	砂芯漏斗 G-2	
1	15.2	7.33	4.32	0
2	14.1	7.12	5.27	0
3	18.7	6.28	3.45	0
4	12.3	5.99	4.11	0
5	11.9	6.37	2.28	0
6	11.4	5.87	5.49	0
平均值	13.9	6.49	4.15	0

方法依据表 5-6 测定结果，确定采用吸附柱吸附法除去提取液中的动植物油。

5.5.3.4 吸附柱中硅酸镁填充高度的确定

为了确定吸附柱中硅酸镁的填充高度，方法将 0.5 g 食用油（食用油先于 120℃ 敞口加热 30 min，然后于 300℃ 回流冷凝 2 小时）使用四氯乙烯溶解定容至 500 ml，得到浓度为 1000 mg/L 的动植物油溶液（以 10 g 土壤取样量、50 ml 提取液定容体积计算，对应土壤浓度为 5000 mg/kg）。分别填充高度为 40 mm、60 mm、80 mm、100 mm、120 mm 的硅酸镁吸附柱，对 50 ml 动植物油溶液进行吸附后，测定流出液中动植物油浓度。测定结果见表 5-7。

表 5-7 不同硅酸镁填充高度的吸附效率

	50 ml 浓度为 1000 mg/L 的动植物油溶液				
	40	60	80	100	120
硅酸镁高度 (mm)	40	60	80	100	120
测定浓度 (mg/L)	7.11	3.19	0	0	0
吸附效率 (%)	99.3	99.7	100	100	100

表 5-7 表明，当填充硅酸镁高度为 80 mm 时，对动植物油的吸附效率就达到 100%，而且 5000 mg/kg 的吸附值已经能够满足绝大多数土壤分析的需求。考虑到硅酸镁本身对某些非动植物油的极性物质也有吸附产生负干扰^[20]，不宜用量过高，因此方法确定使用硅酸镁填充高度为 80 mm 吸附柱。

5.6 空白试样的制备

分别选择不加石英砂、加入 10 g 未烘烤的石英砂和加入 10 g 烘烤过的石英砂 3 种方式测定空白试样，每种方式平行测定 6 次，计算平均值。测定结果见表 5-8。

表 5-8 不同方式空白试样测定结果

平行号		不加石英砂	加入未烘烤的石英砂	加入烘烤过的石英砂
测定结果 (mg/kg)	1	0	0.09	0
	2	0	0	0
	3	0	0.12	0
	4	0	0	0
	5	0	0	0
	6	0	0.21	0
平均值 (mg/kg)		0	0.07	0

表 5-8 表明，不加石英砂和加入烘烤过的石英砂测定的石油类含量均为 0，加入未烘烤的石英砂测定的石油类含量为 0.07 mg/kg，因此，为了保证空白试样不干扰样品测定及空白试验具有代表性，方法确定加入 10 g 烘烤过的石英砂代替土壤样品制备空白试样。

5.7 分析步骤

5.7.1 校正系数法

5.7.1.1 校正系数的测定

为了使本标准方法具有普遍性和实用性，参照《水质 石油类和动植物的测定 红外分光光度法》（HJ 637—2012）标准相关内容确定了校正系数的测定方法。

5.7.1.2 校正系数的检验

本实验室使用的红外分光光度计的校正系数为：X=43；Y=54；Z=390；F=45。

使用该校正系数对浓度为 20.0 mg/L 和 50.0 mg/L 的石油类标准溶液进行测定，校正系数检验结果见表 5-9。

表 5-9 校正系数检验结果

配制浓度 (mg/L)		20.0	50.0
仪器测定浓度	1	20.1	50.2

(mg/L)	2	19.9	49.8
	3	20.2	50.7
平均值 (mg/L)		20.1	50.2
相对误差 (%)		0.3	0.5

表 5-9 表明，仪器测定值与标准溶液浓度值的相对误差为 0.3%和 0.5%，均在±10%以内。为了满足大多数实验室质控要求，确定校正系数的检验要求为测定值与标准溶液浓度值的相对误差在±20%以内，则校正系数可采用，否则重新测定校正系数并检验，直至符合条件为止。

5.7.2 标准曲线法

将浓度为 1000 mg/L 的石油类标准使用液逐级稀释成 2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L 和 100 mg/L 的校准系列，以四氯乙烯做参比，记录 2930 cm⁻¹、2960 cm⁻¹ 和 3030 cm⁻¹ 波数处的吸光度，以标准溶液系列浓度为横坐标，三波数测定的吸光度之和为纵坐标，建立标准曲线。计算斜率、截距和相关系数 *r*，见表 5-10 和图 5-7。

表 5-10 石油类标准溶液标准曲线

浓度 (mg/L)	2.00	5.00	10.0	20.0	50.0	100
A ₂₉₃₀	0.0307	0.0751	0.1451	0.2687	0.5685	1.1464
A ₂₉₆₀	0.0109	0.0278	0.0622	0.1194	0.3451	0.6918
A ₃₀₃₀	0.0008	0.0023	0.0042	0.0105	0.0313	0.0602
吸光度之和	0.0424	0.1052	0.2115	0.3986	0.9449	1.8984
回归方程	Y=0.0189X+0.0104			相关系数 <i>r</i>		0.9999

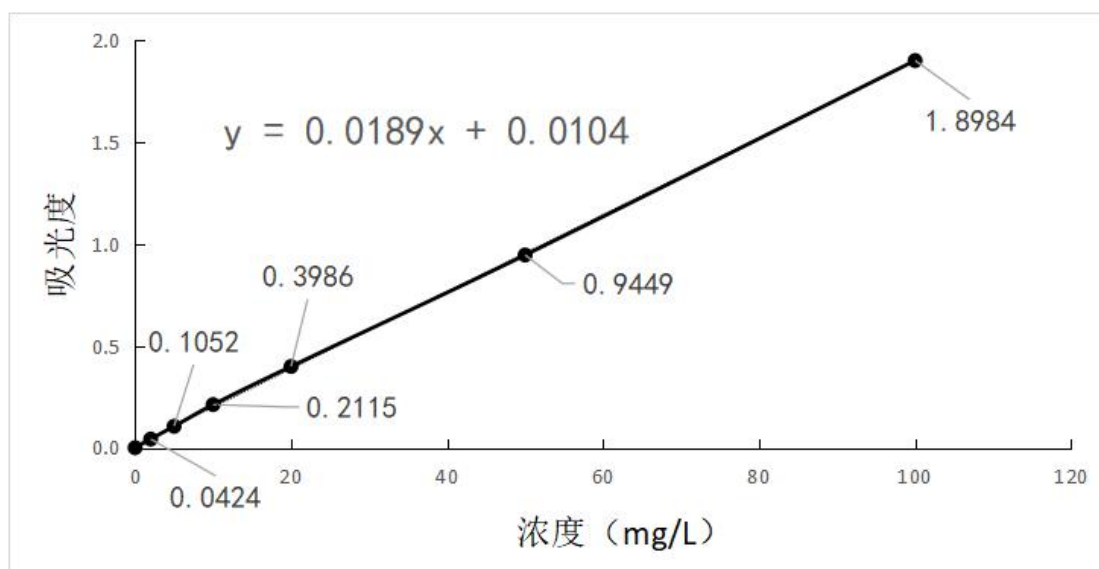


图 5-7 石油类标准溶液标准曲线

5.7.3 校正系数法和标准曲线法的对比

用校正系数法和标准曲线法分别测定浓度为 10.0 mg/L 石油类标准溶液，平行测定 6 次，测定结果见表 5-11。

表 5-11 两种定量方法对比测定结果

单位：mg/L

测定次数	1	2	3	4	5	6	均值	相对标准偏差
校正系数法	10.2	10.1	10.0	9.9	9.9	10.2	10.1	1.4%
标准曲线法	10.3	10.2	10.1	10.3	9.9	10.1	10.2	1.5%
两种方法相对偏差							0.5%	

表 5-11 表明，两种定量方法测定结果分别为 10.1 mg/L 和 10.2 mg/L，相对标准偏差分别为 1.4% 和 1.5%，准确度和精密度均较好；两种定量方法测定结果均值的相对偏差为 0.5%，证明使用校正系数法和标准曲线法定量方法之间有较好的一致性，均能够准确定量。

5.8 仪器测定上限的确定

分别配制 20 mg/L~200 mg/L（对应土壤浓度为 100 mg/kg~1000 mg/kg）的石油类标准溶液，使用红外分光光度计测定，测定结果见表 5-12。120 mg/L、140 mg/L、150 mg/L、160 mg/L、180 mg/L 和 200 mg/L（对应土壤浓度分别为 600 mg/kg、700 mg/kg、750 mg/kg、800 mg/kg、900 mg/kg、1000 mg/kg）的石油类标准溶液谱图见图 5-8~图 5-13。

表 5-12 不同浓度石油类标准溶液测定结果

标准溶液浓度 (mg/L)	对应土壤浓度 (mg/kg)	测定浓度 (mg/kg)	相对误差 (%)
20	100	101	1.0
40	200	197	-1.5
60	300	299	-0.3
80	400	399	-0.3
100	500	493	-1.4
120	600	600	0.0
140	700	695	-0.7
150	750	740	-1.3
160	800	770	-3.8

180	900	810	-10
200	1000	855	-15

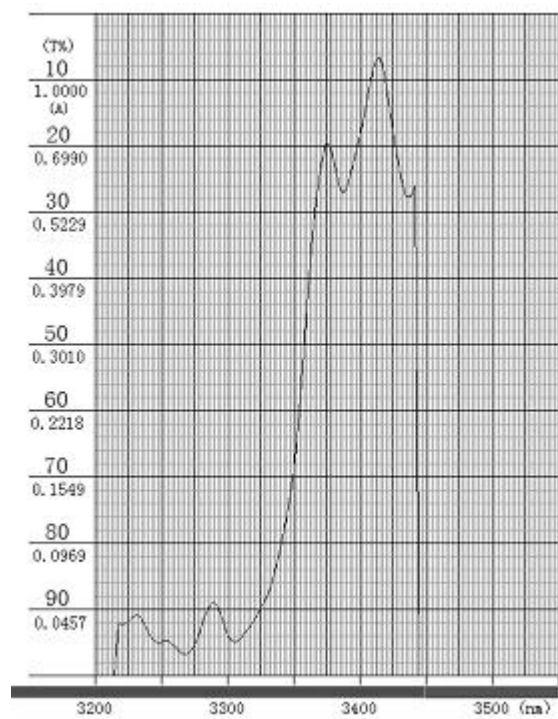


图 5-8 600 mg/kg 谱图

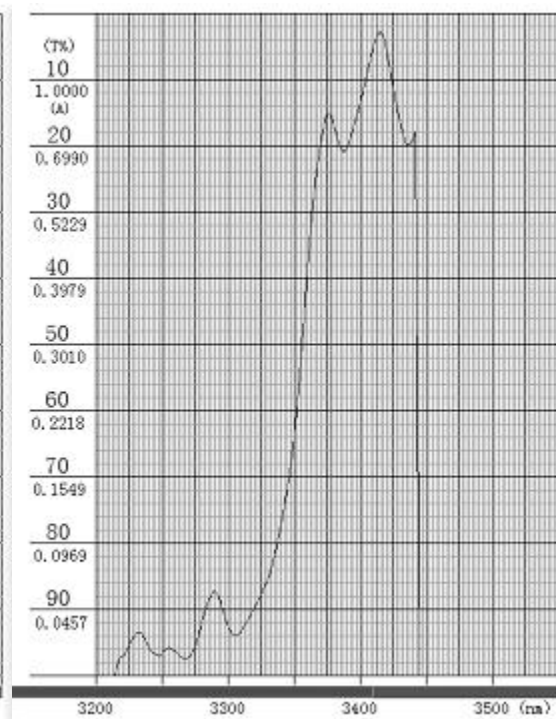


图 5-9 700 mg/kg 谱图

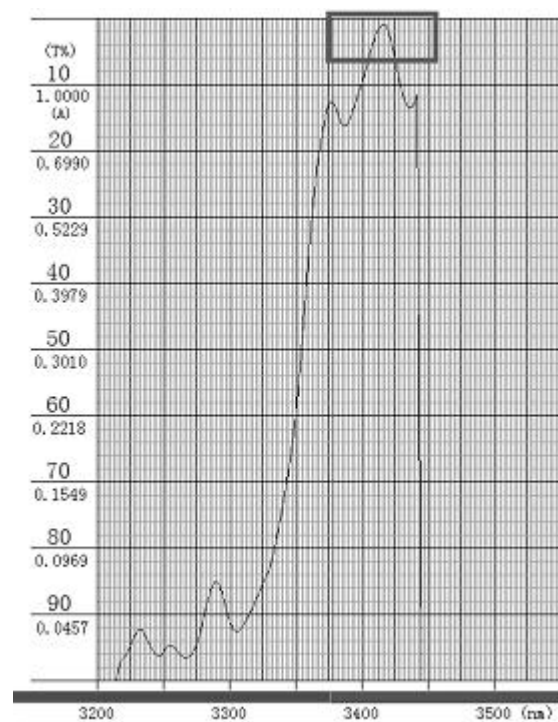


图 5-10 750 mg/kg 谱图

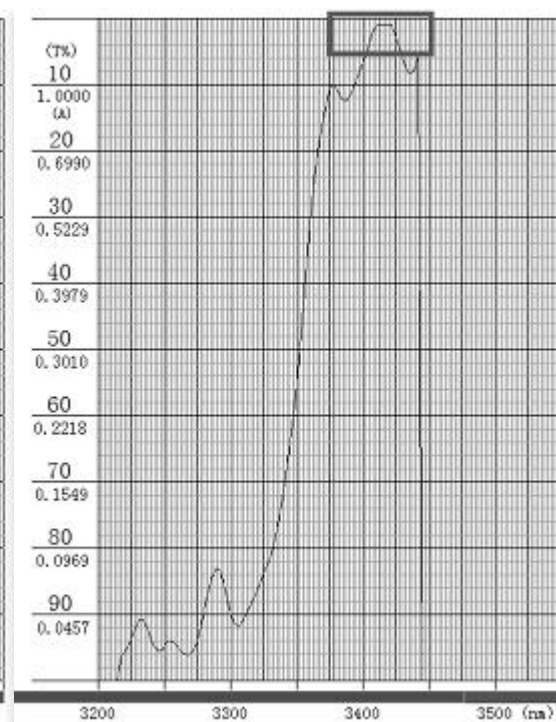


图 5-11 800 mg/kg 谱图

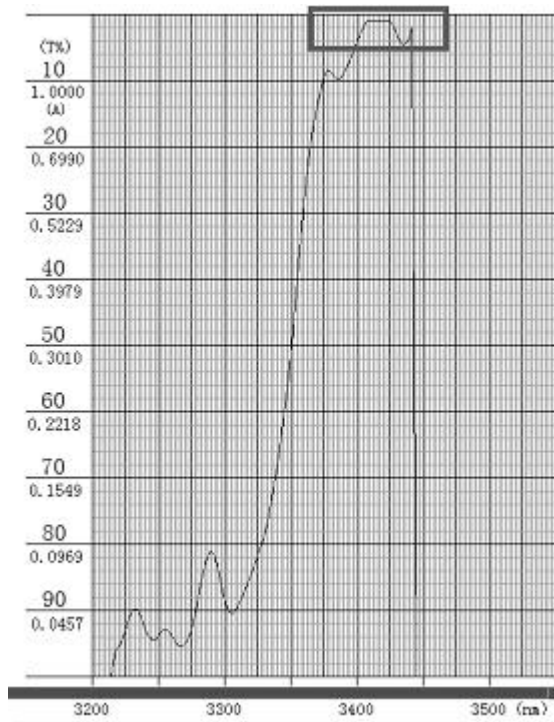


图 5-12 900 mg/kg 谱图

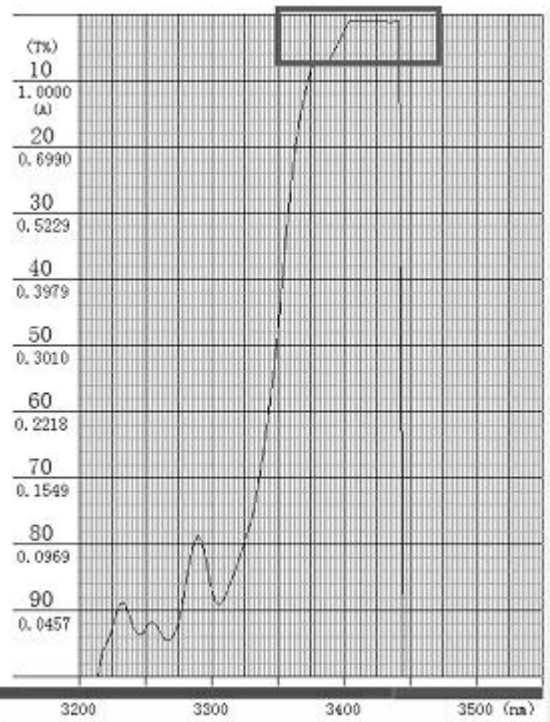


图 5-13 1000 mg/kg 谱图

浓度为 20 mg/L~150 mg/L 之间的（对应土壤浓度为 100 mg/kg~750 mg/kg）的石油类标准溶液测定结果相对误差均在±2%以内，测定结果准确度较好。测定浓度为 150 mg/L（对应土壤浓度为 750 mg/kg）的石油类标准溶液时，仪器在 2930 cm⁻¹ 处的吸收峰已经达到顶部；测定浓度为 160mg/L、180 mg/L 和 200 mg/L（对应土壤浓度分别为 800 mg/kg、900 mg/kg、1000 mg/kg）的石油类标准溶液谱图出现平头峰，不能够准确定量。因此确定编制组使用的红外测油仪测定上限浓度为 150 mg/L，对应土壤样品浓度为 750 mg/kg。

考虑到标准曲线法的最高浓度点为 100 mg/L，因此本标准方法规定：

当使用校正系数法，提取液中石油类浓度超过仪器的测定上限或使用标准曲线法，提取液中石油类浓度超过标准曲线最高浓度点时，应采用四氯乙烯稀释提取液。空白试样的测定应与样品保持一致。

5.9 结果计算与表示

5.9.1 结果计算

土壤中石油类的含量 w (mg/kg)，按照公式 (1) 进行计算。

$$w = \frac{\rho \times f \times V}{m_s \times W_{dm}} \quad (1)$$

式中： w ——土壤中石油类的含量，mg/kg；

ρ ——使用校正系数法或标准曲线法测定的试样中石油类浓度，mg/L；

f ——提取液的稀释倍数；

V ——提取液定容体积，50 ml；

m_s ——土壤样品质量，g；

W_{dm} ——土壤干物质量，%。

5.9.2 结果表示

测定结果的小数位数与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

5.10 方法检出限和测定下限

按照 HJ 168 规定测定方法检出限，计算公式如下：

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

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 的分布（单侧）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

当样品的平行测定次数为 7 次，置信度为 99% 时， t 值为 3.143。

称取 10 g（精确至 0.01 g）烘烤过的石英砂 7 份，每份加入石油类标准物质 100 μg ，对应土壤石油类浓度为 10 mg/kg，按照本方法分析步骤进行测定，计算平均值、标准偏差、检出限和测定下限。测定结果见表 5-13。

表 5-13 方法检出限和测定下限

平行号	空白加标样品浓度	
测定结果 (mg/kg)	1	8.24
	2	9.78
	3	8.41
	4	9.27
	5	9.98
	6	9.77
	7	9.15

平均值 \bar{X} (mg/kg)	9.23
标准偏差 S (mg/kg)	0.69
t 值	3.143
检出限 (mg/kg)	3
测定下限 (mg/kg)	12

表 5-13 表明, 本实验室测定方法检出限为 3 mg/kg, 测定下限为 12 mg/kg。

5.11 方法精密度的测定

5.11.1 空白加标样品精密度

称取 10 g (精确至 0.01 g) 烘烤过的石英砂 4 批, 每批 6 份, 分别加入石油类标准物质 100 μg , 250 μg 、500 μg 和 1000 μg , 对应土壤石油类浓度为 10 mg/kg、25 mg/kg、50 mg/kg 和 100 mg/kg。按照本方法分析步骤进行测定, 计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。空白加标样品测试结果见表 5-14。

表 5-14 空白加标样品精密度测试结果

平行号		空白加标样品浓度			
		10 mg/kg	25 mg/kg	50 mg/kg	100 mg/kg
测定结果 (mg/kg)	1	8.24	24.2	48.6	94.5
	2	9.78	22.8	45.7	98.2
	3	8.41	23.1	47.3	96.7
	4	9.27	23.4	48.9	99.0
	5	9.98	23.7	49.5	97.3
	6	9.77	24.9	48.3	94.6
平均值 \bar{X} (mg/kg)		9.24	23.7	48.1	96.7
标准偏差 S (mg/kg)		0.75	0.77	1.37	1.85
相对标准偏差 RSD (%)		8.1	3.2	2.8	1.9

表 5-14 表明, 空白加标样品测定的精密度在 1.9%~8.1%之间, 均小于 10%。

5.11.2 实际样品精密度

实验室选取了 4 个浓度约为 30 mg/kg、70 mg/kg、150 mg/kg 和 4000 mg/kg 的实际土壤样品进行方法精密度的测定。其中, 样品 1 为某花园土壤, 样品 2 为某污灌区土壤, 样品 3

为某炼铁厂土壤，样品 4 为某炼油厂土壤。按照本方法分析步骤进行测定，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。测试结果见表 5-15。

表 5-15 实际样品精密度测试结果

平行号		实际土壤样品浓度			
		样品 1 (30 mg/kg)	样品 2 (70 mg/kg)	样品 3 (150 mg/kg)	样品 4 (4000 mg/kg)
测定结果 (mg/kg)	1	29.2	66.7	143	3784
	2	30.4	64.4	147	4109
	3	32.8	70.1	151	3827
	4	33.5	63.0	139	4040
	5	28.2	69.2	150	3995
	6	32.2	65.8	141	3899
平均值 \bar{X} (mg/kg)		31.1	66.5	145	3942
标准偏差 S (mg/kg)		2.11	2.74	4.92	127
相对标准偏差 RSD (%)		6.8	4.1	3.4	3.2

表 5-15 表明，不同浓度土壤实际样品的方法精密度范围在 3.2%~6.8%之间，均小于 10%。

5.12 方法准确度的测定

5.12.1 空白加标样品准确度

称取 10 g（精确至 0.01 g）烘烤过的石英砂 4 批，每批 6 份，每批分别加入石油类标准物质 100 μg 、250 μg 、500 μg 和 1000 μg ，对应土壤石油类浓度为 10 mg/kg、25 mg/kg、50 mg/kg 和 100 mg/kg。按照本方法分析步骤进行测定，计算平均值和加标回收率。测试结果见表 5-16。

表 5-16 空白加标样品准确度测试结果

平行号		空白加标样品浓度			
		10 mg/kg	25 mg/kg	50 mg/kg	100 mg/kg
测定结果 (mg/kg)	1	8.24	24.2	48.6	94.5
	2	9.78	22.8	45.7	98.2
	3	8.41	23.1	47.3	96.7
	4	9.27	23.4	48.9	99.0
	5	9.98	23.7	49.5	97.3

	6	9.77	24.9	48.3	94.6
平均值 \bar{X} (mg/kg)		9.24	23.7	48.1	96.7
样品浓度 (mg/kg)		0	0	0	0
加标量 μ (μg)		100	250	500	1000
加标回收率 P_i (%)		92.4	94.7	96.1	96.7

表 5-16 表明，空白加标样品测定的加标回收率在 92.4%~96.7%之间。

5.12.2 实际样品加标准确度

实验室选取了 3 个浓度约为 30 mg/kg、70 mg/kg 和 150 mg/kg 的某花园土壤、某污灌区土壤和某炼铁厂土壤实际样品进行加标测定准确度，加标量为分别为 300 μg 、700 μg 和 1500 μg ，加标浓度分别为 30 mg/kg、70 mg/kg 和 150 mg/kg。按照本方法分析步骤进行测定，计算平均值和加标回收率。实际样品加标测试数据表 5-17。

表 5-17 实际样品准确度测试结果

平行号		实际样品					
		某蔬菜基地土壤		某花园土壤		某炼铁厂土壤	
		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	29.2	58.4	66.7	128	143	277
	2	30.4	59.2	64.4	132	147	279
	3	32.8	55.7	70.1	135	151	267
	4	33.5	57.6	63.0	130	139	264
	5	28.2	60.7	69.2	122	150	282
	6	32.2	57.2	65.8	121	141	272
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (mg/kg)		31.1	58.1	66.5	128	145	274
加标量 μ (μg)		300		700		1500	
加标回收率 P (%)		90.1		87.9		85.7	

表 5-17 表明，实际样品加标回收率为 85.7%~90.1%。

由于土壤对石油类物质有一定的吸附能力，很难用四氯乙烯将石油类物质完全提取出来，同时石油类中含有易挥发的有机化合物，在前处理过程中会造成损耗。综上所述导致加标回收率低于 100%，不呈正态分布。

5.13 质量保证和质量控制

5.13.1 空白实验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）样品至少做两个实验室空白试验，空白试验结果应低于方法检出限。否则应查明原因，重新进行空白试验分析合格后才能测定样品。

5.13.2 校正系数检验

本实验室使用的红外分光光度计仪器的校正系数为： $X=43$ ； $Y=54$ ； $Z=390$ ； $F=45$ 。

使用该校正系数法对浓度为 20.0 mg/L 和 50.0 mg/L 的石油类标准溶液进行测定，仪器测定值与标准溶液浓度值的相对误差在 0.3%和 0.5%之间，均在 $\pm 10\%$ 以内。为了满足大多数实验室质控要求，确定：校正系数的检验要求为测定值与标准溶液浓度值的相对误差在 $\pm 20\%$ 以内，则校正系数可采用，否则重新测定校正系数并检验，直至符合条件为止。

5.13.3 标准曲线法检验

5.13.3.1 相关系数

本实验室多次绘制的标准曲线的相关系数 r 在 0.9995~0.9999 之间，因此，本标准确定：标准曲线的相关系数应 ≥ 0.999 ，否则应查找原因重新绘制校准曲线。

5.13.3.2 中间浓度溶液校准

取标准曲线中间浓度溶液，进行校准确认，确认数据见表 5-18。

表 5-18 标准曲线中间浓度点校准

中间浓度溶液 (mg/L)	测定值 (mg/L)	相对误差 (%)
20.0	20.1	0.5
	20.3	1.5
	19.9	-0.5

表 5-18 表明，三次测定的中间溶液浓度值与标准曲线该溶液浓度值的相对误差在-0.5%~1.5%之间。为了满足大多数实验室质控要求，本标准确定：每分析 20 个样品需用一个标准曲线的中间浓度溶液进行校准核查，其测定值与标准值的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内，否则应重新建立标准曲线。

5.13.4 平行样

六家验证实验室的相对标准偏差在 1.9%~7.4%之间。为了满足大多数实验室质控要求，本标准确定：每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）样品应测定一个平行样品，平行样的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

5.13.5 基体加标回收率

六家验证实验室的加标回收率在 83.6%~91.7%之间。为了满足大多数实验室质控要求，本标准确定：每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）样品应测定一个基体加标样品，加标回收率应控制在 70%~110%之间。

5.14 废物处理

四氯乙烯在水中溶解度低，比水的密度大且粘滞性差，一旦进入蓄水层，会非常迅速地渗透到深处，以地下水为水源的城市供水会受到严重影响。

四氯乙烯的处理方式包括生物降解法、活性炭吸附法、均相光催化氧化法、多相催化氧化法及化学还原法等^[27]，无法在实验室进行。

因此，实验中产生的所有废物和废液应分类收集和保管，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 方法验证单位和验证人员基本情况

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2010）的要求，组织有条件的六家实验室开展方法验证工作，方法验证单位和验证人员基本情况见表 6-1。

表 6-1 方法验证单位和验证人员基本情况

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
长春市环境监测中心站	代为	女	24	检验员	化学工程与工艺	2 年
辽阳市环境监测站	廉成梁	男	31	工程师	环境监测与治理技术	9 年
盘锦市环境保护监测站	刘长海	男	43	高级工程师	环境学	18 年
大连市环境监测中心	石文静	女	42	高级工程师	卫生检验	18 年
辽宁省环境监测实验中心	李超	男	30	助理工程师	生物技术	7 年
沈阳市环境监测中心站	刘赢	女	26	检验员	会计电算学	3 年

6.1.2 方法验证方案

6.1.2.1 方法检出限和测定下限

取烘烤过的石英砂（每份 10 g）7 份，分别加入 100 μg 石油类标准物质，对应土壤中石油类浓度为 10 mg/kg，按照《土壤 石油类的测定 红外光度法》标准文本中样品分析步骤进行分析，计算平均值和标准偏差，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2010）的检出限的计算公式测定方法的检出限。

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

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 的分布（单侧）；

S——n 次平行测定的标准偏差。

当样品的平行测定次数为 7 次，置信度为 99%时，t 值为 3.143。

方法检出限为六家实验室测定结果的最大值，测定下限为检出限的 4 倍。

6.1.2.2 方法精密度

六家实验室对石油类浓度约为 30 mg/kg 的花园土壤、70 mg/kg 的污灌区土壤和 150 mg/kg 的炼铁厂土壤 3 个含量水平的统一土壤样品平行测定 6 次，按照《土壤 石油类的测定 红外光度法》标准文本中样品分析步骤进行测定，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

6.1.2.3 方法准确度

六家实验室取石油类浓度约为 30 mg/kg 的花园土壤、70 mg/kg 的污灌区土壤和 150 mg/kg 的炼铁厂土壤 3 个含量水平的统一土壤样品各 6 份，分别加入 300 μg、700 μg 和 1500 μg 石油类标准物质，加标浓度分别为 30 mg/kg、70 mg/kg 和 150 mg/kg。按照《土壤 石油类的测定 红外光度法》标准文本中样品分析步骤进行分析，测定土壤实际样品和土壤样品加标后浓度，计算平均值和加标回收率。

6.2 方法验证过程

（一）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应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备应符合方法相关要求。

（二）按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2010）和《土壤 石油类的测定 红外光度法》标准文本的要求进行方法检出限、精密度和准确度测定和数据分析。

(三) 《方法验证报告》见附件一。

6.3 方法验证结论

对六家实验室验证结果进行统计，确定方法的检出限和测定下限，计算和确定实验室间的精密度和准确度性能指标。

当土壤样品量为 10 g，提取液定容体积为 50 ml 时，石油类方法检出限为 4 mg/kg，测定下限为 16 mg/kg。

六家实验室分别对石油类浓度约为 30 mg/kg 的花园土壤、70 mg/kg 的污灌区土壤和 150 mg/kg 的炼铁厂土壤 3 个含量水平的统一土壤样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 5.0%~7.4%、3.9%~5.9%和 1.9%~4.0%；实验室间相对标准偏差分别为 3.9%、2.7%和 2.4%；重复性限 r 分别为 5 mg/kg、9 mg/kg 和 11 mg/kg；再现性限 R 分别为 6 mg/kg、10 mg/kg 和 14 mg/kg。

六家实验室分别对石油类浓度约为 30 mg/kg 的花园土壤、70 mg/kg 的污灌区土壤和 150 mg/kg 的炼铁厂土壤 3 个含量水平的统一土壤样品进行加标测定，加标量分别为 300 μg 、700 μg 和 1500 μg 。加标回收率范围分别为：83.6%~88.9%、84.9%~91.7%和 84.4%~90.3%；加标回收率最终值分别为：(86.5 \pm 4.2)%、(88.0 \pm 5.0)%和 (87.1 \pm 4.8)%。

7 与开题报告的差异说明

2009 年 6 月 4 日，环境保护部科技标准司在北京组织召开了开题论证会，论证委员会提出将《土壤质量 矿物油含量的测定 红外光谱法和气相色谱法》标准名称更改为《土壤 石油类的测定 红外光度法》。

2015 年 12 月，环境保护部科技标准司和环境保护部对外合作中心在北京共同主持召开油类及石油烃类方法标准制修订工作研讨会，确定了以四氯乙烯替代四氯化碳作为提取剂提取土壤中石油类。

8 标准实施建议

目前，国内没有《土壤 石油类的测定 红外光度法》分析方法标准，建议尽快颁布实施土壤中石油类的分析方法标准，同时制订土壤中石油类的质量标准和控制标准。

9 标准征求意见稿技术审查情况

9.1 审查会会议纪要意见及修改处理情况

2018年5月31日，在北京召开了标准征求意见稿技术审议会，会议纪要见表9-1。

表 9-1 国家环境保护标准征求意见稿技术审查会纪要

标准名称	《土壤 石油类的测定 红外光度法》（1017）。		
主持单位	生态环境部环境监测司		
项目承担单位	鞍山市环境监测中心站		
时 间	2018年5月31日	地 点	北京
审查结论	通过 <input checked="" type="checkbox"/>	不通过 <input type="checkbox"/>	
专家意见： 审查委员会听取了标准主编单位关于征求意见稿的主要技术内容、编制工作过程的汇报，经质询、讨论，形成以下审议意见： 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容详实完整，格式规范； 二、制订的标准具有科学性、适用性和可操作性，能够满足土壤中石油类测定需求。 审查委员会通过对本标准征求意见稿的技术审查，建议按以下意见修改完成后，公开征求意见： 1、在标准文本中将校正系数检验改为两个浓度点；完善样品制备和试样制备的表述；质量控制中校正系数检验的相对误差、平行双样的相对偏差、基体加标回收率适当调整； 2、在编制说明中补充加标回收率不呈正态分布的原因； 3、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。			

根据审查会专家提出的会议纪要修改意见，编制组对标准方法进行了完善，见表9-2。

表 9-2 审查会专家意见修改处理情况

序号	修改意见及原文本内容	修改后文本
1	<p>校正系数检验改为两个浓度点。</p> <p>8.1.2 校正系数的检验</p> <p>分别移取 5.00 ml 和 10.0 ml 的石油类标准使用液（5.16）于 100 ml 容量瓶中，用四氯乙烯（5.1）定容，摇匀，石油类标准溶液的浓度分别为 50.0 mg/L 和 100 mg/L。分别移取 2.00 ml、5.00 ml 和 20.0 ml 浓度为 100 mg/L 的石油类标准溶液于 100 ml 容量瓶中，用四氯乙烯（5.1）定容，摇匀，石油类标准溶液的浓度分别为 2.00 mg/L、5.00 mg/L 和 20.0 mg/L。</p> <p>用 4 cm 石英比色皿，以四氯乙烯（5.1）作参比，在 2930 cm⁻¹、2960 cm⁻¹、3030 cm⁻¹ 处分别测量 2.00 mg/L、5.00 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L 和 100 mg/L 石油类标准溶液的吸光度 A₂₉₃₀、A₂₉₆₀、A₃₀₃₀，按照公式（1）计算测定浓度，并与标准溶液浓度值进行比较，如果测定值与标准溶液浓度值的相对误差均在±10%以内，则校正系数可采用，否则重新测定校正系数并检验，直至符合条件为止。</p>	<p>8.1.2 校正系数的检验</p> <p>分别移取 5.00 ml 和 10.0 ml 的石油类标准使用液（5.16）于 100 ml 容量瓶中，用四氯乙烯（5.1）定容，摇匀，石油类标准溶液的浓度分别为 50.0 mg/L 和 100 mg/L。移取 20.0 ml 浓度为 100 mg/L 的石油类标准溶液于 100 ml 容量瓶中，用四氯乙烯（5.1）定容，摇匀，石油类标准溶液的浓度为 20.0 mg/L。</p> <p>用 40 mm 石英比色皿，以四氯乙烯（5.1）作参比，在 2930 cm⁻¹、2960 cm⁻¹、3030 cm⁻¹ 处分别测量 20.0 mg/L 和 50.0 mg/L 石油类标准溶液的吸光度 A₂₉₃₀、A₂₉₆₀、A₃₀₃₀，按照公式（1）计算测定浓度，并与标准溶液浓度值进行比较，如果测定值与标准溶液浓度值的相对误差均在±20%以内，则校正系数可采用，否则重新测定校正系数并检验，直至符合条件为止。</p>
2	<p>完善样品制备的表述。</p> <p>7.2 样品的制备</p> <p>去除样品中的枝棒、叶片、砂砾、植物根系等杂物，称取 10 g（精确到 0.01 g）样品于 100 ml 具塞锥形瓶（6.5）中。</p>	<p>7.2 样品的制备</p> <p>将冷藏样品放置至室温，除去样品中的异物（石子、叶片等），称取 10 g（精确到 0.01 g）样品于 100 ml 具塞锥形瓶（6.5）中。</p>
3	<p>完善试样制备的表述。</p> <p>7.4 试样的制备</p>	<p>7.4 试样的制备</p> <p>在装有样品的具塞锥形瓶（6.5）中，加</p>

序号	修改意见及原文本内容	修改后文本
	<p>在装有样品的具塞锥形瓶（6.5）中，加入（10~20）g 无水硫酸钠（5.5），充分混匀，放置 30 min。</p> <p>加入 20.0 ml 四氯乙烯（5.1），密封，置于振荡器（6.2）中，以 200 次/min 的频率振荡提取 30 min。静置 10 min 后，采用玻璃漏斗（6.6）和玻璃纤维滤膜（5.8）将提取液过滤至 50 ml 比色管中。再用 20.0 ml 四氯乙烯（5.1）重复提取，将提取液和样品转移至玻璃漏斗（6.6）中，过滤。用 5 ml 四氯乙烯（5.1）润洗具塞锥形瓶、滤膜、玻璃漏斗以及土壤样品，合并提取液，用四氯乙烯（5.1）定容至标线。提取液经硅酸镁吸附柱（6.8）吸附，弃去前 5 ml 流出液，放至 50 ml 具塞锥形瓶（6.5）中，待测。</p>	<p>入（10~20）g 无水硫酸钠（5.5），摇匀后，放置（30~40）min。</p> <p>加入 20.0 ml 四氯乙烯（5.1），密封，置于振荡器（6.2）中，以 200 次/min 的频次振荡提取 30 min。静置 10 min 后，采用玻璃漏斗（6.6）和玻璃纤维滤膜（5.8）将提取液过滤至 50 ml 比色管中。再用 20.0 ml 四氯乙烯（5.1）重复提取，将提取液和样品转移至玻璃漏斗（6.6）中，过滤。用 10.0 ml 四氯乙烯（5.1）润洗具塞锥形瓶、滤膜、玻璃漏斗以及土壤样品，合并提取液。提取液经硅酸镁吸附柱（6.8）吸附，弃去前 5 ml 流出液，放至 50 ml 具塞锥形瓶（6.5）中，待测。</p>
4	<p>质量控制中校正系数检验的相对误差适当调整。</p> <p>11.2 校正系数的检验</p> <p>使用校正系数法测定，每批样品均应进行校正系数的检验，如果测定值与标准溶液浓度值的相对误差均在±10%以内，则校正系数可采用，否则重新测定校正系数并检验，直至符合条件为止。</p>	<p>11.2 校正系数的检验</p> <p>使用校正系数法测定，每批样品均应进行校正系数的检验，如果测定值与标准溶液浓度值的相对误差均在±20%以内，则校正系数可采用，否则重新测定校正系数并检验，直至符合条件为止。</p>
5	<p>质量控制中平行双样的相对偏差适当调整。</p> <p>11.4 平行样</p> <p>每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）样品应测定一个平行样品，平行样的相对偏差应≤30%。</p>	<p>11.4 平行样</p> <p>每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）样品应测定一个平行样品，平行样的相对偏差应≤30%。</p>

序号	修改意见及原文本内容		修改后文本
		对偏差应 $\leq 20\%$ 。	
6		<p>质量控制中基体加标回收率适当调整。</p> <p>11.5 基体加标</p> <p>每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）样品应测定一个基体加标样品，加标回收率应控制在 80%~110%之间。</p>	<p>11.5 基体加标</p> <p>每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）样品应测定一个基体加标样品，加标回收率应控制在 70%~110%之间。</p>
7	编制说明	补充加标回收率不呈正态分布的原因。	<p>5.12 方法准确度的测定</p> <p>增加：由于土壤对石油类物质有一定的吸附能力，很难用四氯乙烯将石油类物质完全提取出来，同时石油类中含有易挥发的有机化合物，在前处理过程中会造成损耗。综上所述导致加标回收率低于 100%，不呈正态分布。</p>

9.2 审查会其它意见及修改处理情况

审查会其它意见修改处理情况见表 9-3。

表 9-3 审查会其它意见和修改处理情况

序号	其它意见		修改处理情况
1	标准文本	将“3 术语和定义”内容进行修改。	已修改。将“能够被四氯乙烯提取而不被硅酸镁吸附，且在波数为 2930 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 、3030 cm^{-1} 全部或部分谱带处有特征吸收的物质”修改为“能够被四氯乙烯提取且不被硅酸镁吸附，在波数为 2930 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 、3030 cm^{-1} 全部或部分谱带处有特征吸收的物质”。
2		将“4 方法原理”内容进行修改。	已修改。将“用四氯乙烯提取，经硅酸镁吸附，除去动植物油等极性物质后，采用红外分光光度计测定提取液中石油类的含量。”修改为“土壤中的石油类用四氯乙烯提取，经硅酸镁吸附，除去动植

序号	其它意见	修改处理情况
		<p>物油等极性物质后，采用红外测油仪测定。”。</p> <p>删除“石油类的含量由波数分别为 2930cm⁻¹（CH₂ 基团中 C—H 键的伸缩振动）、2960 cm⁻¹（CH₃ 基团中 C—H 键的伸缩振动）和 3030 cm⁻¹（芳香环中 C—H 键的伸缩振动）谱带处的吸光度进行计算。”。</p>
3	<p>“5.1 四氯乙烯”以空气为参比确定四氯乙烯空白吸光度标准。</p>	<p>已修改。将“用 4 cm 比色皿，空气池做参比，在波数 2930 cm⁻¹、2960 cm⁻¹ 和 3030 cm⁻¹ 处吸光度应分别不大于 0.25、0.04 和 0.04”修改为“用 40 mm 比色皿，空气做参比，在波数 2930 cm⁻¹、2960 cm⁻¹ 和 3030 cm⁻¹ 处吸光度应分别不大于 0.40、0.13 和 0.07”。</p> <p>具体实验数据见编制说明表 5-2；见编制说明 5.3.1 中的详细叙述。</p>
4	<p>修改“5.5 无水硫酸钠”。</p>	<p>已修改。将“在马弗炉中 550℃加热 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中”修改为“在马弗炉中 450℃加热 4 h，稍冷后装入磨口玻璃瓶中”。</p>
5	<p>修改“5.6 硅酸镁”。</p>	<p>已修改。将“置于马弗炉内 550℃加热 4 h，在炉内冷却至约 200℃后，移入干燥器中冷却至室温”修改为“置于马弗炉内 450℃加热 4 h，稍冷后移入干燥器中冷却至室温”。</p>
6	<p>修改“5.7 石英砂”。</p>	<p>已修改。将“冷却后置于磨口玻璃瓶中”修改为“稍冷后置于磨口玻璃瓶中”。</p>
7	<p>修改“5.8 玻璃纤维滤膜”。</p>	<p>已修改。将“在马弗炉中 550℃烘烤 4 h，冷却后置于干燥器内保存。”修改为“在马弗炉中 450℃烘烤 4 h，稍冷后置于干燥器内保存。”。</p>
8	<p>修改“6.1”仪器名称和技术参数。</p>	<p>已修改。将“红外分光光度计：能在 3400 cm⁻¹ 至 2400cm⁻¹ 之间进行扫描操作，并配有 4 cm 带盖石英比色皿”修改为“红外测油仪：能在 2930 cm⁻¹、</p>

序号	其它意见	修改处理情况
		2960 cm ⁻¹ 、3030 cm ⁻¹ 三个波数进行扫描操作，并配有 40 mm 带盖石英比色皿”。
8	修改“6.2 振荡器”。	已修改。将“振荡频率在（150~250）次/min 范围内可调”修改为“振荡频次为（150~250）次/min，可调”。
9	修改“8.2 标准曲线法”。	已修改。将“4 cm 石英比色皿”修改为“40 mm 石英比色皿”。
10	修改“8.3 试样的测定”。	已修改。将“4 cm 石英比色皿”修改为“40 mm 石英比色皿”。
11	修改“8.4 空白试样的测定”。	删除“将空白试样提取液（7.5）转移至 4 cm 石英比色皿中，”。 将“当提取液中石油类浓度超过仪器的测定上限时”修改为“当使用校正系数法，提取液中石油类浓度超过仪器的测定上限或使用标准曲线法，提取液中石油类浓度超过标准曲线最高浓度点时”。
12	“9.1 结果计算”不应扣除空白试样中的石油类浓度，同时修改计算公式。	已修改。将“ $\omega = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times f \times V}{m_s \times W_{dm}}$ ”修改为“ $w = \frac{\rho \times f \times V}{m_s \times W_{dm}}$ ”。 将“ ω ”修改为“ w ”。 将“ ρ_1 ”修改为“ ρ ”。 删除“ ρ_0 ——使用校正系数法或标准曲线法测定的空白试样中石油类浓度，mg/L；”。
13	增加“11.1 空白试验”实验室空白试验数量。	已修改。将“每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）样品至少做一个实验室空白试验”修改为“每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）样品至少做两个实验室空白试验”。
14	“11.3 标准曲线的检验”删除“每批样品均应绘制标准曲线”。	已删除。

序号	其它意见		修改处理情况
15		“5.3.1”以空气为参比，重新测定四氯乙烯空白吸光度。	已修改。见 5.3.1 中的详细叙述；见表 5-2。
16	编	“5.5.3.2”重新描述不选择更高的振荡频次和振荡时间的原因。	已修改。见 5.5.3.2 中的详细叙述。
17	制	根据标准曲线的最大浓度，重新确定“5.8”中测定上限。	已修改。见 5.8 中的详细叙述。
18	说 明	将“5.13 质量保证和质量控制”内容进行修改。	已修改。见 5.13 中的详细叙述。

10 参考文献

- [1] HJ 637—2012 水质 石油类和动植物油的测定 红外光度法.
- [2] EPA3560 Supercritical fluids for the extraction of total recoverable petroleum hydrocarbons.
- [3] EPA8440 红外光谱法测定石油类总量.
- [4] 水和废水监测分析方法（第四版）[M].中国环境科学出版社，2002.
- [5] HJ 168—2010 环境监测分析方法标准制订技术导则 .
- [6] HJ/T 166—2004 土壤环境监测技术规范.
- [7] HJ 613—2011 土壤 干物质和水分的测定 重量法.
- [8] GB 15618—2008 土壤环境质量标准（征求意见稿）.
- [9] 全国土壤污染状况评价技术规定 环发（2008）39.
- [10] 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）（征求意见稿） 环办标准函（2018）3号.
- [11] 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）（征求意见稿） 环办标准函（2018）3号.
- [12] HJ 350—2007 展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）.
- [13] GB 4284—84 农用污泥中污染物控制标准.
- [14] 郑健等.水体和土壤中矿物油的常用测量方法与仪器[J].分析仪器，2002，3：1-7.
- [15] 全国土壤污染状况调查 样品分析测试技术规定
- [16] 贾三春.紫外分光光度法测定土壤中矿物油[J].环境研究与监测，1995，1:28-29.
- [17] 杨俊衡.非分散红外法测定土壤中矿物油[J].仪器仪表与分析监测，2002，3:35-35.
- [18] 龚莉娟.土壤中石油类的测定方法[J].中国环境监测，1999.4，15(2): 24-25.
- [19] 许雄飞等.快速溶剂萃取红外分光光度法测定土壤中石油类[J].中国环境监测，2008，25(3): 4-6.
- [20] 张雪容.石油类分析中硅酸镁吸附作用的探讨[J].广东化工，2001.7，38(219): 32-33.
- [21] 关于耗损臭氧层物质的蒙特利尔议定书.
- [22] 熊杰等.四氯乙烯替代四氯化碳测定水中油类物质初探[J].四川环境，2011.12，30(6): 47-50.
- [23] 黄文青等.四氯乙烯替代四氯化碳作为油类萃取剂的研究[J].上海环境科学，2003，22(1): 49-50.

- [24] 张宝华等.四氯乙烯替代四氯化碳作为石油类测定萃取剂研究[J].石油石化节能与减排, 2013, 3(2): 37-41.
- [25] 郑旭煦.四氯乙烯的纯化和稳定化方法[J].渝州大学学报, 1998.12, 15(4): 33-38.
- [26] 徐子优.为履行“国际公约”改进红外法测定水中油萃取技术探讨[J].化学试剂, 2012, 34(6): 481-484.
- [27] 米生权等.四氯乙烯污染现状及处理方法的研究进展[J].海峡预防医学杂志, 2006, 12(3): 21-23.
- [28] 刘庆辉, 徐艳青.四氯乙烯的发展现状和市场预测[J].化工开发与设计, 2000(15): 39-43.
- [29] 赵堃等.四氯乙烯作业工人血清甘油三酯和胆固醇含量的变化[J].中华预防医学杂志, 1997, 31(3): 192.
- [30] 马光庭, G.Gottschalk.厌氧菌降解四氯乙烯的研究[J].环境污染与防治, 1996, 18(2): 1-4.
- [31] 向夕品.三氯乙烯和四氯乙烯处理方法研究进展[J].渝州大学学报(自然科学版), 2002, 19(4).77-82.
- [32] 刘廷良, 刘京, 齐文启, 魏复盛.水中石油类分析方法现状与存在问题[J].光谱仪器与分析, 2000, 2: 27-30.
- [33] 张厚福.石油地质学[M].石油工业出版社.1999.

附一

方法验证报告

方法名称：土壤 石油类的测定 红外光度法

项目主编单位：鞍山市环境监测中心

验证单位：长春市环境监测中心站、辽阳市环境监测站、
盘锦市环境保护监测站、大连市环境监测中心、
辽宁省环境监测实验中心、沈阳市环境监测中心站

项目负责人及职称：刘洋 工程师

通讯地址：鞍山市铁东区常青街3-1号 电话：13898003081

报告编写人及职称：刘洋 工程师

报告日期：2018 年 4 月 25 日

本方法的六家验证实验室为：长春市环境监测中心站、辽阳市环境监测站、盘锦市环境保护监测站、大连市环境监测中心、辽宁省环境监测实验中心和沈阳市环境监测中心站。对《土壤 石油类的测定 红外光度法》方法验证的结果进行汇总及统计分析。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析工作年限	所在单位名称	实验室编号
代为	女	24	检验员	化学工程与工艺	2 年	长春市环境监测中心站	1
廉成梁	男	31	工程师	环境监测与治理技术	9 年	辽阳市环境监测站	2
刘长海	男	43	高级工程师	环境学	18 年	盘锦市环境保护监测站	3
石文静	女	42	高级工程师	卫生检验	18 年	大连市环境监测中心	4
李超	男	30	助理工程师	生物技术	7 年	辽宁省环境监测实验中心	5
刘赢	女	26	检验员	会计电算学	3 年	沈阳市环境监测中心站	6

表 1-2 使用仪器情况登记表

实验室编号	仪器厂家/仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
1	吉林吉光科技有限责任公司 红外分光测油仪	JLBG-129U	1804129U178	良好
	德国 IKA 数显型往复振荡摇床	KS501	10038727	良好
2	北京华夏科创仪器技术有限公司 红外分光测油仪	OIL480	112201202003L	良好
	北京永光明仪器有限公司 回旋式振荡器	HY-4	00040955	良好
4	北京华夏科创仪器技术有限公司 红外分光测油仪	OIL480	1122012030053	良好
	常州国华电器有限公司 回旋式振荡器	HY-5	1205900	良好
4	吉林吉光科技有限责任公司 红外分光测油仪	JLBG-126	1407126095	良好
	北京永光明仪器有限公司 回旋式振荡器	HY-5	6066	良好

5	吉林欧伊尔环保科技发展有限公司 红外分光测油仪	F2000-I	OER11030	良好
	常州国华电器有限公司 回旋式振荡器	HY-5	1238	良好
6	欧陆科仪有限公司 红外分光	ET1200	074031	良好
	北京国环高科自动化技术研究所 回旋式振荡器	FLY-1000X8	20120815	良好

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

实验室编号	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
1	硅酸镁	天津傲然精细化工研究所 AR	450 °C 烘烤 4 h
	无水硫酸钠	天津光复精细化工研究所 AR	450 °C 烘烤 4 h
2	硅酸镁	天津光复精细化工研究所 AR	450 °C 烘烤 4 h
	无水硫酸钠	天津光复科技发展有限公司 AR	450 °C 烘烤 4 h
4	硅酸镁	天津大茂化学试剂厂 AR	450 °C 烘烤 4 h
	无水硫酸钠	辽宁泉瑞试剂有限公司 AR	450 °C 烘烤 4 h
4	硅酸镁	天津傲然精细化工研究所 AR	450 °C 烘烤 4 h
	无水硫酸钠	天津科密欧化学试剂有限公司 AR	450 °C 烘烤 4 h
5	硅酸镁	国药集团化学试剂有限公司 AR	450 °C 烘烤 4 h
	无水硫酸钠	天津科密欧化学试剂有限公司 AR	450 °C 烘烤 4 h
6	硅酸镁	国药集团化学试剂有限公司 AR	450 °C 烘烤 4 h
	无水硫酸钠	天津大茂化学试剂厂 AR	450 °C 烘烤 4 h

注：六家验证实验室使用的四氯乙烯和石油类标准物质均由标准编制组提供。

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：长春市环境监测中心

测试日期：2018 年 3 月 21 日

平行样品编号	试 样	备注
测定结果 (mg/kg)	1	9.02
	2	8.64
	3	9.58
	4	9.45
	5	9.76
	6	9.59
	7	8.56
平均值 \bar{X}_1 (mg/kg)	9.23	
标准偏差 S_1 (mg/kg)	0.49	
t 值	3.143	
检出限 (mg/kg)	2	
测定下限 (mg/kg)	8	

表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽阳市环境监测站

测试日期：2018 年 3 月 23 日

平行样品编号	试 样	备注
测定结果 (mg/kg)	1	9.25
	2	9.77
	3	8.64
	4	8.33
	5	8.23
	6	7.89
	7	10.6
平均值 \bar{X}_2 (mg/kg)	8.96	
标准偏差 S_2 (mg/kg)	0.96	
t 值	3.143	
检出限 (mg/kg)	4	
测定下限 (mg/kg)	16	

表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：盘锦市环境保护监测站

测试日期：2018 年 3 月 26 日

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/kg)	1	9.22	
	2	9.27	
	3	8.99	
	4	9.56	
	5	10.2	
	6	8.13	
	7	10.1	
平均值 \bar{X}_3 (mg/kg)		9.35	
标准偏差 S_3 (mg/kg)		0.70	
t 值		3.143	
检出限 (mg/kg)		3	
测定下限 (mg/kg)		12	

表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：大连市环境监测中心

测试日期：2018 年 3 月 27 日

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/kg)	1	9.10	
	2	9.23	
	3	10.3	
	4	10.4	
	5	8.78	
	6	8.23	
	7	8.99	
平均值 \bar{X}_4 (mg/kg)		9.29	
标准偏差 S_4 (mg/kg)		0.79	
t 值		3.143	
检出限 (mg/kg)		3	
测定下限 (mg/kg)		12	

表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2018 年 3 月 28 日

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/kg)	1	9.44	
	2	9.32	
	3	9.89	
	4	9.11	
	5	8.25	
	6	8.47	
	7	9.98	
平均值 \bar{X}_5 (mg/kg)		9.21	
标准偏差 S_5 (mg/kg)		0.66	
t 值		3.143	
检出限 (mg/kg)		2	
测定下限 (mg/kg)		8	

表 1-9 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：2018 年 3 月 29 日

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/kg)	1	10.4	
	2	9.33	
	3	9.48	
	4	8.52	
	5	10.3	
	6	9.11	
	7	8.17	
平均值 \bar{X}_6 (mg/kg)		9.33	
标准偏差 S_6 (mg/kg)		0.83	
t 值		3.143	
检出限 (mg/kg)		3	
测定下限 (mg/kg)		12	

1.3 方法精密度测试数据

表 1-10 精密度测试数据

验证单位：长春市环境监测中心

测试日期：2018 年 3 月 21 日

平行号		试 样		
		浓度 (30 mg/kg) 1	浓度 (70 mg/kg) 2	浓度 (150 mg/kg) 3
测定结果 (mg/kg)	1	31.2	68.5	149
	2	34.7	64.8	143
	3	29.8	68.2	147
	4	28.4	65.7	152
	5	32.5	70.6	150
	6	33.4	71.5	153
平均值 \bar{X}_1 (mg/kg)		31.7	68.2	149
标准偏差 S_1 (mg/kg)		2.34	2.63	3.63
相对标准偏差 RSD_1 (%)		7.4	3.9	2.4

表 1-11 精密度测试数据

验证单位：辽阳市环境监测站

测试日期：2018 年 3 月 23 日

平行号		试 样		
		浓度 (30 mg/kg) 1	浓度 (70 mg/kg) 2	浓度 (150 mg/kg) 3
测定结果 (mg/kg)	1	30.4	67.7	141
	2	33.2	71.7	138
	3	29.3	70.1	141
	4	30.8	72.7	143
	5	30.2	65.9	135
	6	27.7	64.9	142
平均值 \bar{X}_2 (mg/kg)		30.3	68.8	140
标准偏差 S_2 (mg/kg)		1.81	3.17	2.97
相对标准偏差 RSD_2 (%)		6.0	4.6	2.1

表 1-12 精密度测试数据

验证单位：盘锦市环境保护监测站

测试日期：2018 年 3 月 26 日

平行号		试 样		
		浓度 (30 mg/kg) 1	浓度 (70 mg/kg) 2	浓度 (150 mg/kg) 3
测定结果 (mg/kg)	1	30.5	63.5	142
	2	30.7	64.8	140
	3	27.8	68.6	142
	4	28.6	61.0	147
	5	31.3	69.7	143
	6	27.6	65.2	146
平均值 \bar{X}_3 (mg/kg)		29.4	65.5	143
标准偏差 S_3 (mg/kg)		1.61	3.23	2.66
相对标准偏差 RSD_3 (%)		5.5	4.9	1.9

表 1-13 方法精密度测试数据

验证单位：大连市环境监测中心

测试日期：2018 年 3 月 27 日

平行号		试 样		
		浓度 (30 mg/kg) 1	浓度 (70 mg/kg) 2	浓度 (150 mg/kg) 3
测定结果 (mg/kg)	1	27.6	62.0	145
	2	27.9	71.7	139
	3	28.7	69.8	148
	4	32.6	65.8	146
	5	30.1	68.6	148
	6	27.5	67.9	142
平均值 \bar{X}_4 (mg/kg)		29.1	67.6	145
标准偏差 S_4 (mg/kg)		1.98	3.39	3.56
相对标准偏差 RSD_4 (%)		6.8	5.0	2.5

表 1-14 方法精密度测试数据

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2018 年 3 月 28 日

平行号		试 样		
		浓度 (30 mg/kg) 1	浓度 (70 mg/kg) 2	浓度 (150 mg/kg) 3
测定结果 (mg/kg)	1	29.6	61.8	139
	2	28.1	68.5	140
	3	26.4	62.9	143
	4	30.2	68.1	136
	5	27.7	69.4	141
	6	27.5	60.6	149
平均值 \bar{X}_5 (mg/kg)		28.3	65.2	141
标准偏差 S_5 (mg/kg)		1.41	3.87	4.41
相对标准偏差 RSD_5 (%)		5.0	5.9	3.1

表 1-15 方法精密度测试数据

验证单位：沈阳市环境监测中心站

测试日期：2018 年 3 月 29 日

平行号		试 样		
		浓度 (30 mg/kg) 1	浓度 (70 mg/kg) 2	浓度 (150 mg/kg) 3
测定结果 (mg/kg)	1	33.2	61.8	149
	2	29.7	62.4	137
	3	31.4	69.3	148
	4	27.8	66.2	151
	5	30.0	64.9	153
	6	28.6	62.5	143
平均值 \bar{X}_6 (mg/kg)		30.1	64.5	147
标准偏差 S_6 (mg/kg)		1.95	2.89	5.88
相对标准偏差 RSD_6 (%)		6.5	4.5	4.0

1.4 方法准确度测试数据

表 1-16 实际样品加标测试数据

验证单位：长春市环境监测中心

测试日期：2018 年 3 月 23 日

平行号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	31.2	55.8	68.5	140	149	271
	2	34.7	60.6	64.8	123	143	279
	3	29.8	58.1	68.2	125	147	285
	4	28.4	55.2	65.7	122	152	290
	5	32.5	58.4	70.6	134	150	274
	6	33.4	54.1	71.5	137	153	281
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (mg/kg)		31.7	57.0	68.2	130	149	280
加标量 μ (μg)		300		700		1500	
加标回收率 P_1 (%)		84.6		88.5		87.3	

表 1-17 实际样品加标测试数据

验证单位：辽阳市环境监测站

测试日期：2018 年 3 月 23 日

平行号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	30.4	55.2	67.7	125	141	277
	2	33.2	58.7	71.7	138	138	275
	3	29.3	58.1	70.1	132	141	270
	4	30.8	56.5	72.7	129	143	259
	5	30.2	58.3	65.9	131	135	256
	6	27.7	52.6	64.9	135	142	268
平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (mg/kg)		30.3	56.6	68.8	132	140	268
加标量 μ (μg)		300		700		1500	
加标回收率 P_2 (%)		87.7		89.8		85.0	

表 1-18 实际样品加标测试数据

验证单位：盘锦市环境保护监测站

测试日期：2018 年 3 月 26 日

平行号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	30.5	54.3	63.5	133	142	280
	2	30.7	56.2	64.8	129	140	275
	3	27.8	58.6	68.6	130	142	273
	4	28.6	55.8	61	125	147	281
	5	31.3	55.1	69.7	120	143	286
	6	27.6	56.5	65.2	121	146	269
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (mg/kg)		29.4	56.1	65.5	126	143	277
加标量 μ (μg)		300		700		1500	
加标回收率 P_3 (%)		88.9		87.0		89.3	

表 1-19 实际样品加标测试数据

验证单位：大连市环境监测中心

测试日期：2018 年 3 月 27 日

平行号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	27.6	53.2	62	125	145	279
	2	27.9	54.6	71.7	132	139	288
	3	28.7	53.7	69.8	135	148	284
	4	32.6	58.2	65.8	141	146	275
	5	30.1	55.1	68.6	128	148	276
	6	27.5	58.3	67.9	130	142	279
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (mg/kg)		29.1	55.5	67.6	132	145	280
加标量 μ (μg)		300		700		1500	
加标回收率 P_4 (%)		88.2		91.7		90.3	

表 1-20 实际样品加标测试数据

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2018 年 3 月 28 日

平行号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	29.6	53.3	61.8	128	139	270
	2	28.1	51.7	68.5	127	140	262
	3	26.4	52.6	62.9	121	143	268
	4	30.2	54.7	68.1	115	136	282
	5	27.7	52.5	69.4	123	141	255
	6	27.5	55.1	60.6	134	149	286
平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (mg/kg)		28.3	53.3	65.2	125	141	271
加标量 μ (μg)		300		700		1500	
加标回收率 P_5 (%)		83.6		84.9		86.1	

表 1-21 实际样品加标测试数据

验证单位：沈阳市环境监测中心站

测试日期：2018 年 3 月 29 日

平行号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	33.2	55.3	61.8	126	149	266
	2	29.7	56.7	62.4	124	137	289
	3	31.4	57.8	69.3	125	148	270
	4	27.8	56.5	66.2	120	151	269
	5	30.0	54.2	64.9	123	153	276
	6	28.6	55.3	62.5	130	143	271
平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (mg/kg)		30.1	56.0	64.5	125	147	274
加标量 μ (μg)		300		700		1500	
加标回收率 P_6 (%)		86.2		85.9		84.4	

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限和测定下限数据汇总

对六家实验室测定的《土壤 石油类的测定 红外光度法》检出限数据汇总结果见表 2-1。

表 2-1 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	2	8
2	4	16
3	3	12
4	3	12
5	2	8
6	3	12

结论：当土壤样品量为 10 g，提取液定容体积为 50 ml 时，六家实验室测定的方法检出限在 2 mg/kg~4 mg/kg 之间，测定下限在 8 mg/kg~16mg/kg 之间。因此，本方法确定检出限为 4 mg/kg，测定下限为 16 mg/kg。

2.2 方法精密度数据汇总

对六家实验室测定的《土壤 石油类的测定 红外光度法》精密度数据汇总结果见表 2-2。

表 2-2 精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (30 mg/kg) 1			浓度 (70 mg/kg) 2			浓度 (150 mg/kg) 3		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	31.7	2.34	7.4	68.2	2.63	3.9	149	3.63	2.4
2	30.3	1.81	6.0	68.8	3.17	4.6	140	2.97	2.1
3	29.4	1.61	5.5	65.5	3.23	4.9	143	2.66	1.9
4	29.1	1.98	6.8	67.6	3.39	5.0	145	3.56	2.5
5	28.3	1.41	5.0	65.2	3.87	5.9	141	4.41	3.1
6	30.1	1.95	6.5	64.5	2.89	4.5	147	5.88	4.0

\bar{x} (mg/kg)	29.8	66.6	144
S' (mg/kg)	1.17	1.79	3.49
RSD' (%)	3.9	2.7	2.4
重复性限 r (mg/kg)	5.2	9.0	11.2
再现性限 R (mg/kg)	5.8	9.6	14.1

结论：六家实验室对石油类浓度约为 30 mg/kg 的花园土壤、70 mg/kg 的污灌区土壤和 150 mg/kg 的炼铁厂土壤 3 个含量水平的统一土壤样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 5.0%~7.4%、3.9%~5.9%和 1.9%~4.0%；实验室间相对标准偏差分别为 3.9%、2.7%和 2.4%；重复性限 r 分别为 5 mg/kg、9 mg/kg 和 11 mg/kg；再现性限 R 分别为 6 mg/kg、10 mg/kg 和 14 mg/kg。

2.3 方法准确度数据汇总

对六家实验室验证的《土壤 石油类的测定 红外光度法》中准确度数据进行汇总，其结果见表 2-3。

表 2-3 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	84.6	88.5	87.3
2	87.7	89.8	85.0
3	88.9	87.0	89.3
4	88.2	91.7	90.3
5	83.6	84.9	86.1
6	86.2	85.9	84.4
平均值 \bar{P} (%)	86.5	88.0	87.1
相对偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)	2.1	2.5	2.4
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$	86.5 \pm 4.2	88.0 \pm 5.0	87.1 \pm 4.8

结论：六家实验室分别对石油类浓度约为 30 mg/kg 的花园土壤、70 mg/kg 的污灌区土壤和 150 mg/kg 的炼铁厂土壤 3 个含量水平的统一土壤样品进行加标测定，加标量为 300 μ g、700 μ g 和 1500 μ g，加标回收率范围分别为：83.6%~88.9%、84.9%~91.7%和 84.4%~90.3%；

加标回收率最终值分别为：（86.5±4.2）%、（88.0±5.0）%和（87.1±4.8）%。

3 方法验证结论

（1）本标准在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

（2）当土壤样品量为 10 g，提取液定容体积为 50 ml 时，方法检出限为 4 mg/kg，测定下限为 16 mg/kg。

六家实验室对石油类浓度约为 30 mg/kg 的花园土壤、70 mg/kg 的污灌区土壤和 150 mg/kg 的炼铁厂土壤 3 个含量水平的统一土壤样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 5.0%~7.4%、3.9%~5.9%和 1.9%~4.0%；实验室间相对标准偏差分别为 3.9%、2.7%和 2.4%；重复性限 r 分别为 5 mg/kg、9 mg/kg 和 11 mg/kg；再现性限 R 分别为 6 mg/kg、10 mg/kg 和 14 mg/kg。

六家实验室分别对石油类浓度约为 30 mg/kg 的花园土壤、70 mg/kg 的污灌区土壤和 150 mg/kg 的炼铁厂土壤 3 个含量水平的统一土壤样品进行加标测定，加标量为 300 μg 、700 μg 和 1500 μg ，加标回收率范围分别为：83.6%~88.9%、84.9%~91.7%和 84.4%~90.3%，加标回收率最终值分别为：（86.5±4.2）%、（88.0±5.0）%和（87.1±4.8）%。

（3）该方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。