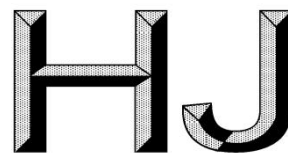


附件 4



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 (C₆-C₉) 的 测定 吹扫捕集/气相色谱法

Soil and sediment—Determination of petroleum hydrocarbons (C₆-C₉)

—Purge and trap /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.....	2
8 分析步骤.....	3
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.....	8
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

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(C₆-C₉)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(C₆-C₉)的吹扫捕集/气相色谱法。

本标准的附录A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(C₆-C₉)的测定

吹扫捕集/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（C₆-C₉）的气相色谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中石油烃（C₆-C₉）的测定。

当取样量为 5.0 g 时，本标准测定石油烃（C₆-C₉）的方法检出限为 0.04 mg/kg，测定下限为 0.16 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/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（C₆-C₉） petroleum hydrocarbons (C₆-C₉)

指在本标准规定的条件下，在气相色谱图上保留时间介于 2-甲基戊烷（包含）与正癸烷（不包含）之间的有机化合物。

4 方法原理

样品中的石油烃经高纯氮气吹扫后吸附于捕集管中，将捕集管加热并以高纯氮气反吹，被热脱附出来的组分经气相色谱柱分离后，用氢火焰离子化检测器（FID）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 甲醇 (CH₃OH): 优级纯。

5.2 石油烃 (C₆-C₉) 标准贮备液: ρ (C₆-C₉) = 5000 mg/L, 溶剂为甲醇。

可直接使用市售有证标准溶液。

5.3 石油烃 (C₆-C₉) 标准使用液: ρ (C₆-C₉) = 1000 mg/L。

在容量瓶 (6.7) 中准确加入 4.0 ml 甲醇 (5.1), 再加入 1.0 ml 石油烃 (C₆-C₉) 标准贮备液 (5.2), 混匀。冷冻保存期为六个月。

5.4 替代物标准溶液: ρ (BFB) = 500 mg/L。

选用 4-溴氟苯 (BFB) 作替代物, 可直接使用市售有证标准溶液。

5.5 2-甲基戊烷标准溶液: ρ (C₆H₁₄) = 500 mg/L, 溶剂为甲醇。

5.6 正癸烷标准溶液: ρ (C₁₀H₂₂) = 500 mg/L, 溶剂为甲醇。

5.7 氮气: 纯度 ≥ 99.999%。

5.8 氢气: 纯度 ≥ 99.99%。

5.9 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 吹扫捕集装置: 带有 5 ml 的吹扫管, 捕集管选用 100% Tenax 吸附剂。

6.3 色谱柱: 石英毛细管色谱柱, 30 m × 0.53 mm × 3.0 μm, 固定相为 6% 氰丙基苯基- 94% 二甲基硅氧烷, 或其它等效的色谱柱。

6.4 样品瓶: 40 ml 棕色玻璃瓶, 具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

6.5 微量注射器: 10 μl、100 μl、1000 μl。

6.6 气密性注射器: 5 ml, 吹扫捕集仪专用, 用于手动进样。

6.7 容量瓶: 5 ml, 棕色。

6.8 采样瓶: 100 ml 棕色玻璃瓶。

6.9 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 中挥发性有机物部分的要求进行采集, 海洋沉积物样品按照 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。所有样品均应采集 2 份平行样品, 装入采样瓶 (6.8), 装满压实。将采集好的样品于 4℃ 以下避光、冷藏、密封保存, 保存时间不超过 7 d。样品存放区域应无有机物干扰。

7.2 全程序空白

在现场加入 5 ml 同批次的水到样品瓶 (6.4) 中, 盖紧瓶盖, 与样品一起带回实验室。

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 低浓度试样的制备

称取约 5 g（精确到 0.01 g）的样品，放入样品瓶（6.4）中，并立即加入 5 ml 水，盖紧瓶盖，待测。

7.4.2 高浓度试样的制备

当样品浓度大于 60.0 mg/kg 时，准确称取一定量的样品到样品瓶（6.4）中，迅速加入甲醇（5.1）（1 g 样品加入 1 ml~2 ml 的甲醇），摇匀，静置 1 h 后待测。

7.5 空白试样的制备

7.5.1 低浓度空白试样的制备

在样品瓶（6.4）中加入 5 ml 同批次的水，盖紧瓶盖，待测。

7.5.2 高浓度空白试样的制备

在样品瓶（6.4）中加入 5 ml 同批次的水，同时，加入 10~100 μ l 同批次的甲醇（5.1）（甲醇加入体积与高浓度样品测定时加入的甲醇提取液相同），盖紧瓶盖，待测。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 吹扫捕集参考条件

吹扫温度：35℃；吹扫时间：11 in；吹扫流速：30 ml/min；脱附时间：0.5 min；脱附温度：190℃。其余参数参照仪器使用说明书。

8.1.2 气相色谱参考条件

进样口温度：200℃；进样方式：不分流进样；

柱温：初始温度 38℃ 保持 1 min，以每分钟 3.8℃ 的速率升至 80℃ 保持 1 min，以每分钟 10℃ 的速率升至 105℃ 保持 5 min，再以每分钟 10℃ 的速率升至 150℃ 保持 1 min，最后以每分钟 10℃ 的速率升至 180℃ 保持 5 min；

气体流量：氮气（5.7）：8.0 ml/min，氢气（5.8）：30 l/min，空气（5.9）：300 ml/min；

检测器温度：250℃。

8.2 校准

8.2.1 石油烃 (C₆-C₉) 保留时间窗的确定

用微量注射器 (6.5) 分别移取 1 μ l 2-甲基戊烷标准溶液 (5.5) 和正癸烷标准溶液 (5.6), 加入到事先装有 5 ml 水的样品瓶 (6.4) 中, 拧紧瓶盖, 摇匀。

按照仪器参考条件 (8.1) 进行保留时间窗的确定。根据 2-甲基戊烷的出峰时间确定石油烃 (C₆-C₉) 的开始时间, 正癸烷的出峰开始时间确定为石油烃 (C₆-C₉) 的结束时间。

在本标准规定的参考色谱条件下, 2-甲基戊烷和正癸烷的参考色谱图见图 1。

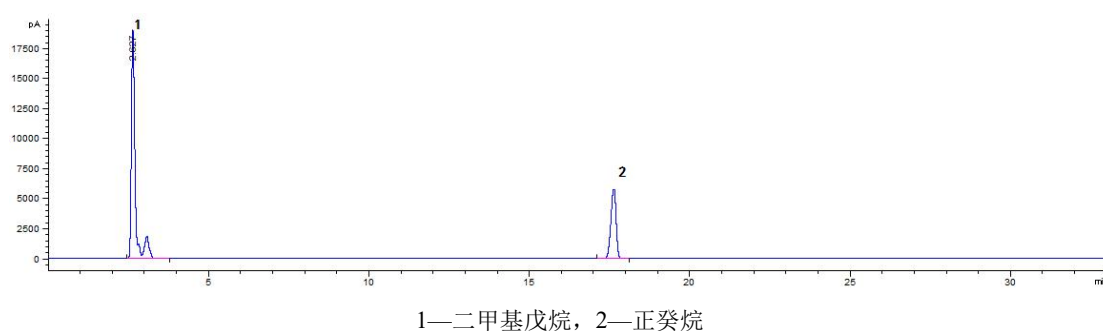


图 1 2-甲基戊烷和正癸烷的参考色谱图

8.2.2 工作曲线的建立

用微量注射器 (6.5) 分别移取适量的石油烃 (C₆-C₉) 标准使用液 (5.3) 快速加入到对应装有 5 ml 水的 6 个样品瓶 (6.4) 中, 同时, 在上述样品瓶中各加入 1 μ l 替代物标准溶液 (5.4), 盖紧瓶盖, 摇匀。配制成石油烃 (C₆-C₉) 质量分别为 0.00 μ g、0.50 μ g、1.00 μ g、5.00 μ g、10.0 μ g、30.0 μ g, 4-溴氟苯质量为 0.50 μ g 的标准系列。

按照仪器参考条件 (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) 以内所有色谱峰的峰面积和为纵坐标, 建立工作曲线。

注 1: 实验用水配制的标准溶液不稳定, 需现用现配。

注 2: 也可用气密性注射器 (6.6) 配制标准溶液, 分别用微量注射器 (6.5) 移取一定量的石油烃 (C₆-C₉) 标准使用液 (5.3) 和替代物标准溶液 (5.4) 直接加入装有 5 ml 水的气密性注射器 (6.6) 中。

8.2.3 石油烃 (C₆-C₉) 参考色谱图

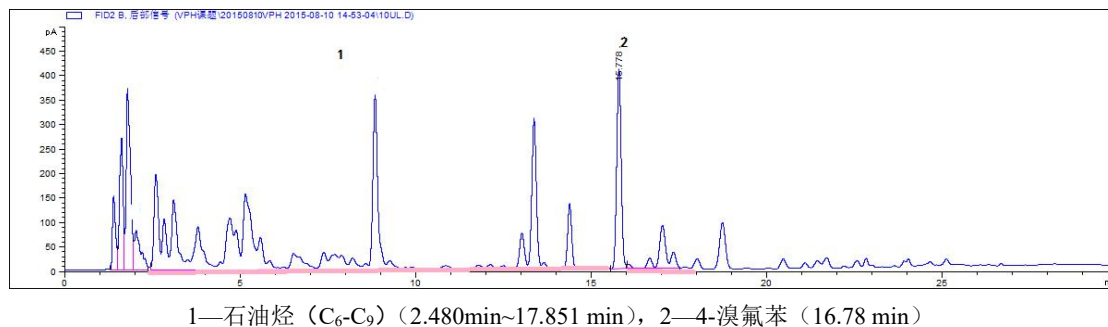


图 2 石油烃 (C₆-C₉) 参考色谱图

8.3 试样测定

8.3.1 低浓度试样的测定

将 1 μl 替代物标准溶液 (5.4) 加入到试样 (7.4.1) 中, 按与工作曲线建立 (8.2.2) 相同的条件, 进行低浓度试样的测定。当样品浓度大于 6.0 mg/kg 时, 可适当减少取样量, 但取样量不得低于 0.5 g。

8.3.2 高浓度试样的测定

用微量注射器 (6.5) 移取 10~100 μl 的甲醇提取液 (7.4.2), 加入到装有 5 ml 水和 1 μl 替代物标准溶液 (5.4) 的样品瓶中, 摇匀。按与工作曲线 (8.2.2) 建立相同的条件, 进行高浓度试样的测定。

注: 当样品中石油烃的某组份与 4-溴氟苯的保留时间有重叠或部分重叠时, 可以通过重新分析不加替代物的该样品, 在计算替代物回收率时减去重叠部分。

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。

注: 若使用带自动进样器的吹扫捕集装置, 则上述过程可按仪器说明进行操作。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据石油烃 (C₆-C₉) 保留时间窗对目标化合物进行定性。即从 2-甲基戊烷出峰开始时开始, 到正癸烷出峰开始时结束进行积分, 计算石油烃 (C₆-C₉) 的峰面积和。

9.2 定量分析

根据建立的工作曲线 (8.2.2), 目标化合物的峰面积和, 外标法定量。

9.3 结果计算

9.3.1 土壤样品结果计算

土壤中石油烃 (C₆-C₉) 含量 w_1 , 低浓度含量按公式 (1) 计算; 高浓度含量按公式 (2) 计算:

$$w_1 = \frac{m_1}{m \times W_{dm}} \quad (1)$$

式中: w_1 ——土壤中石油烃 (C₆-C₉) 的含量, mg/kg;

m_1 ——由工作曲线得到的石油烃 (C₆-C₉) 的质量, μg ;

m ——样品量 (湿重), g;

W_{dm} ——样品中干物质含量, %。

$$w_1 = \frac{m_1 \times V}{m \times V_1 \times w_{dm}} \quad (2)$$

式中： w_1 ——土壤中石油烃（C₆-C₉）的含量，mg/kg；
 m_1 ——由工作曲线得到的石油烃（C₆-C₉）的质量， μg ；
 m ——样品量（湿重），g；
 w_{dm} ——样品中干物质含量，%；
 V ——加入甲醇体积，ml；
 V_1 ——加入甲醇提取液体积，ml。

9.3.2 沉积物样品的计算

沉积物中石油烃（C₆-C₉）含量 w_2 ，低浓度含量按公式（3）计算；高浓度含量按公式（4）计算：

$$w_2 = \frac{m_1}{m \times (1 - w_{H_2O})} \quad (3)$$

式中： w_2 ——沉积物中石油烃（C₆-C₉）的含量，mg/kg；
 m_1 ——由工作曲线得到的石油烃的质量， μg ；
 m ——样品量（湿重），g；
 w_{H_2O} ——样品的含水率，%。

$$w_2 = \frac{m_1 \times V}{m \times V_1 \times (1 - w_{H_2O})} \quad (4)$$

式中： w_2 ——沉积物中石油烃（C₆-C₉）的含量，mg/kg；
 m_1 ——由工作曲线得到的石油烃（C₆-C₉）的质量， μg ；
 m ——样品量（湿重），g；
 w_{H_2O} ——样品的含水率，%；
 V ——加入甲醇体积，ml；
 V_1 ——加入甲醇提取液体积，ml。

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（C₆-C₉）浓度为 0.10 mg/kg、1.00 mg/kg 的土壤加标样品及

浓度为 961 mg/kg 的土壤标准样品和浓度为 1.00 mg/kg、4.00 mg/kg 的沉积物加标样品进行了 6 次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为：3.4%~18%，1.4%~9.7%，2.1%~6.8%，2.3%~11%，2.0%~12%；

实验室间相对标准偏差分别为：16%，7.6%，19%，20%，14%；

重复性限分别为：0.04 mg/kg，0.14 mg/kg，116 mg/kg，0.15 mg/kg，0.55mg/kg；

再现性限分别为：0.06 mg/kg，0.24 mg/kg，469 mg/kg，0.48 mg/kg，1.5 mg/kg。

精密度数据参见附录 A。

10.2 准确度

六家实验室分别对含石油烃（C₆-C₉）浓度为 0.10 mg/kg、1.00 mg/kg 的土壤加标样品和 1.00 mg/kg、4.00 mg/kg 的沉积物加标样品进行了加标回收测定：

加标回收率分别为：83.3%~122%，86.7%~106%，59.7%~106%，70.2%~101%；

加标回收率最终值分别为：104%±34%，96.8%±15%，83.0%±34%，89.0%±26%；

六家实验室分别对含石油烃（C₆-C₉）浓度为 961mg/kg 的土壤标准样品进行了测定，相对误差为-30%~25%，相对误差最终值为-5.1%±36%。

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

11.1.1 实验室空白

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。

11.1.2 全程序空白

每批样品应采集一个全程序空白。全程序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 。每批次分析样品前配制校准曲线中间点附近浓度做常规校准试验。校准点测定值的相对误差应 $\leq 15\%$ 。

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 样品加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个基体加标样。基体加标样

中石油烃（C₆-C₉）和 4-溴氟苯的加标回收率应在 50%~130%。

12 注意事项

12.1 必须保证吹扫气体的纯度；吹扫-捕集系统中不得使用聚四氟乙烯以外的塑料或橡胶材料；分析地点及样品存放地点应保证周边环境的清洁，防止外界污染干扰测定。

12.2 高浓度样品易在吸附柱中残留，从而引起污染。一旦分析了高浓度样品，应分析空白样品来检验是否存在交叉污染。如空白样品受污染必须用蒸馏水吹扫干净，直至空白样品不含目标化合物。必要时可用 10%的甲醇进行整个管路清洗。

12.3 所有玻璃器皿必须严格清洗。使用后尽快清洁所有玻璃器皿。用热水洗涤剂洗涤，再分别用自来水和不含有机试剂的水冲洗。控干玻璃器皿，并在 130℃的烘箱中烘干 2 h，或用甲醇冲洗吹干。在清洁的环境存放干燥玻璃器皿。

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 ₆ -C ₉)	土壤	0.11	3.4~18	16	0.04	0.06
		0.97	1.4~9.7	7.6	0.14	0.24
		879	2.1~6.8	19	116	469
	沉积物	0.83	2.3~11	20	0.15	0.48
		3.6	2.0~12	14	0.55	1.5
4-溴氟苯 (BFB)	土壤	0.09	4.0~13	9.2	0.02	0.03
	沉积物	0.09	3.9~14	12	0.02	0.05

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 ₆ -C ₉)	土壤	0.10	83.3~122	104	17	104±34
		1.0	86.7~106	96.8	7.5	96.8±15
	沉积物	1.0	59.7~106	83.0	17	83.0±34
		4.0	70.2~101	89.0	13	89.0±26

4-溴氟苯 (BFB)	土壤	0.10	80.0~107	92.7	8.8	92.7±18
	沉积物	0.10	64.8~105	91.7	13.2	91.7±26

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 ($S_{\overline{RE}}$) %	相对误差最终值 \overline{RE} % ± $S_{\overline{RE}}$ %
石油烃 (C ₆ -C ₉)	961	-30~25	-5.1	18	-5.1±36