

附件7

《土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定
气相色谱法（征求意见稿）》
编制说明

《土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》

标准编制组

二〇一八年七月

项目名称：《土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》

项目统一编号：2016-24

项目承担单位：上海市环境监测中心

编制组主要成员：张建萍、徐 非、李忆馨、潘 虹、沈燕军、谢 争、
王 臻

标准所项目管理负责人：朱 静

环境监测司项目负责人：李 江

目 次

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析.....	2
2.1	总石油烃的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	5
3	国内外相关分析方法研究.....	11
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	11
3.2	国内相关分析方法研究.....	14
3.3	与本标准的关系.....	16
4	标准制定的基本原则和技术路线.....	17
4.1	标准制定的基本原则.....	17
4.2	标准制定的技术路线.....	17
5	方法研究报告.....	18
5.1	方法研究的目的.....	18
5.2	定义和术语.....	19
5.3	方法原理.....	22
5.4	试剂和材料.....	22
5.5	仪器和设备.....	26
5.6	样品.....	26
5.7	分析步骤.....	33
5.8	精密度和准确度.....	38
5.9	质量保证和质量控制.....	41
5.10	废物处理.....	41
6	方法验证.....	42
6.1	验证方案.....	42
6.2	方法验证实验室及实验人员.....	45
6.3	方法验证过程.....	46
7	与开题报告的差异说明.....	47
8	参考文献.....	47
附一	方法验证报告.....	521

《土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》 编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

《土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》（原标准名称为《土壤和沉积物 总石油烃的测定 气相色谱法》）标准制订项目由《关于开展2016年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办科技函〔2016〕633号）下达，项目编号2016-24。

《土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》（原标准名称为《土壤和沉积物 总石油烃的测定 气相色谱法》）标准制订项目由上海市环境监测中心承担。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制小组

上海市环境监测中心承担此任务后，成立了标准编制组。根据标准方法制修订项目计划要求，制定工作计划和目标。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

标准编制组查阅了国内外有关石油烃的分析标准、质量标准、排放标准及相关文献资料，经过对收集资料的研究分析，初步确定标准方法建立的技术路线。

1.2.3 研究建立标准方法，进行标准方法试验

2016年6月-12月，标准编制组按初步确定的技术路线，进行分析条件的实验，确定最佳前处理条件和分析条件。并进行方法精密度、准确度及检出限的测定。编制《土壤和沉积物 总石油烃的测定/气相色谱法》标准草案，开题报告及初步验证方案。

1.2.4 开题论证会

2017年1月16日，在北京召开开题论证会，在开题论证会上专家提出以下意见：

1、在开题报告中补充条件试验（色谱柱的选择、高浓度样品瓶的体积）和方法验证方案内容；

2、挥发性石油烃（C₆-C₉）使用汽油混合标样；可萃取性石油烃（C₁₀-C₄₀）使用正构烷烃标准品；

3、方法验证时增加与控制浓度限值相匹配的样品；

4、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》环科函（2009（10号））的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

1.2.5 确定标准制定路线和制定原则，确定验证方案

2017年1月-5月，针对开题论证会上专家提出的意见进行修改和实验：1）进行色谱柱的

选择；2）根据专家意见和实验情况制定验证方案（具体见第六章方法验证）。

1.2.6 方法验证工作

2017年6月-12月，选定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、上海纺织节能环保中心、上海市浦东新区环境监测站六家具有一定代表性的实验室进行方法验证。要求各验证实验室按照编制组制定的验证方案进行验证，并对验证实验室的相关人员进行培训。所有的土壤、沉积物及标准样品由编制组提供。

1.2.7 编写标准征求意见稿及其编制说明

2017年8月-2018年1月，编写《土壤和沉积物 总石油烃的测定/气相色谱法》的征求意见稿及其编制说明，并报送环境保护部环境监测司。

1.2.8 征求意见稿技术审查会

2018年3月21日在北京召开国家环境保护标准征求意见稿技术审查会，与会专家一致通过了征求意见稿，并提出了如下意见和建议：

1、建议本标准拆分为《土壤和沉积物 石油烃（C₆-C₉）的测定 吹扫捕集/气相色谱法》和《土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》；

2、编制说明中补充方法适用性的研究，补充代表性土壤和沉积物样品的实验数据，补充市场主流仪器实验数据；补充样品和试样保存时间的实验数据；

3、石油烃（C₆-C₉）补充空白试样的制备，石油烃（C₁₀-C₄₀）空白试样的制备时不用石英砂；

4、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。

根据专家意见标准编制组对标准文本和编制说明进一步修改和完善，形成《土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》征求意见稿和编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 总石油烃的环境危害

2.1.1 总石油烃的理化性质

石油是一种含有多种烃类（正构烷烃、直链烷烃、芳烃、脂环烃）及少量其他有机物（硫化物、氮化物、环烷酸类等）的复杂混合物。石油是一种具有黏性，可燃，密度比水小，难溶于水，可溶于乙醇、正己烷、氯仿等有机溶剂的液态或半固态的物质^[1]。其化学组成见表1。石油中的非烃类物质种类繁多，组分的复杂性，决定了石油类物质的物理、化学性质的复杂性和多变性。但石油中碳、氢含量占绝对优势，总量达到96%-99%。

表1 石油的化学组成

石油构成			含量 (%)
烃类	烷烃	饱和烃	96-99
	环烷烃		
	芳香烃	不饱和烃	
	烯烃		
非烃类	含氮、硫、氧化合物		1-4

石油是一种不同沸点馏分的复杂混合物,根据石油的各种化合物具有不同沸点这一特征,可将原油分成不同沸程的若干个馏分,一般石油可分为五个主要的馏分,即汽油馏分(<170℃),煤油馏分(170℃-230℃),轻柴油馏分(230℃-270℃),重柴油馏分(270℃-350℃)和润滑油馏分(350℃~500℃),残渣(渣油)>500℃。各石油馏分的沸点范围大体上如表2所列。

表2 石油馏分组成分类^[2]

馏分名称		沸点范围	主要成分
轻馏分	石油气	<35℃	---
	汽油	50℃-200℃	C ₄ -C ₁₂
中间馏分	煤油	130℃-250℃	C ₁₀ -C ₁₆
	柴油	180℃-350℃	C ₈ -C ₂₅
重馏分	润滑油	350℃-500℃	C ₁₃ -C ₅₁
	渣油	>500℃	---

2.1.2 总石油烃的环境危害

目前,我国石油污染土壤形式十分严峻,中国不仅是石油生产大国,也是石油消费大国。在石油烃生产、加工、运输和使用过程中由于跑、冒、滴、漏以及“三废”排放等,一些石油或石油产品直接进入环境导致污染。土壤石油烃污染已经成为一类量大面广、危害严重、亟待控制的环境问题。

石油烃类是复杂的混合物,其中苯系物、多环芳烃多为毒性较大且疑有“三致”效应的有机物质,石油烃可在介质中迁移,因此可从泄露源向土壤、地下水和空气中迁移,造成污染面积的扩大,影响污染源周边环境。土壤中的石油烃浓度超标会破坏土壤生态系统、降低土壤肥力、从而造成植物生长减缓。进入土壤的石油烃污染物还会随着地表径流进入地表水体,引起地表水的污染;土壤中的石油烃污染物会通过渗透作用进入地下水,引起地下水污染;石油烃中许多物质具有挥发性和半挥发性,会由土壤或地表水进入空气中,对生活在地周边的人群存在很大危害^[3]。

石油烃类物质已被列入我国危险废弃物名录,在危险废弃物名录列入的48种危险物质中,

石油类排第八位。石油类污染物的危害主要表现在对人体、水体及水生生物和土壤的危害和影响。

a) 石油类污染场地的主要来源

我国石油类污染场地大致可分为油田类、石油化工类和加油站等主要的三个方面：

1) 油田污染场地面积较大、没有具体的界限，污染源点源和面源排放较为均匀，以点源为主，生产废水排放是石油污染物进入油田周边环境的主要原因之一；2) 石油炼制及加工场地中的污染物主要来自各生产工艺产生的废水排放，炼油污水的污染物成分与原油的组成和加工工艺等密切相关；3) 石油化工是一项包含地下、地上等多种工艺技术的系统工程，厂区内原辅材料及其产品在存储、运输和装卸过程中存在“跑、冒、滴、漏”等使得石化企业场地污染源比较复杂，造成的污染也多种多样；4) 加油站及地下储槽污染主要以加油枪滴洒、油箱溢油和阀门滴漏等，主要污染物为柴油和汽油；5) 汽车修理厂和停车场由于长期停放装有石油类物质的机械，经常发生滴漏现象，且排放大量含油污水，造成严重的环境污染。表3列出了石油类污染物排放重点行业情况^[4]。

表3 石油类污染物排放重点工业行业列表

行业代码	行业名称
06	煤炭开采和洗选业
07	石油和天然气开采业
08	黑色金属矿采选业
25	石油加工炼焦及核燃料加工业
26	化学原料及化学制品制造业
27	医药制造业
31	非金属矿物制品业
32	黑色金属冶炼及压延加工业
33	有色金属冶炼及压延加工业
34	金属制品业
35	通用设备制造业
36	专用设备制造业
37	交通运输设备制造业
39	电气机械及器材制造业
44	电力、热力的生产和供应业

b) 石油类污染对人体的危害

石油中的芳香烃类物质对人及动物的毒性较大尤其是双环和三环为代表的多环芳烃毒性更大。多环芳烃类物质(其中苯并芘)，已确认具有较强的致癌作用，可以通过呼吸、皮肤接触、饮食摄入等方式进入人或动物体内，影响其肝、肾等器官的正常功能，甚至引起癌变。石油中的苯、甲苯、二甲苯、酚类等物质，如果经较长时间较大浓度接触，会引起恶心、头疼、眩晕等症状^[5,6]。

c) 石油类污染物对植物的影响

石油能穿透植物体内部，在细胞间隙和维管束系统中运行。根部从土壤中吸收的石油能

向叶子和果实移动，并不断积累，也能从叶子吸收向根部转移。石油中的苯并芘，有较强的致癌作用，它可以通过植物体的富集作用残留在食物中，再通过食物链传给人类，所以受苯并芘污染的土壤上生产的粮食不宜食用^[7]。

d) 石油类对水体及水生生物的危害

石油烃在水中的浓度为1 mg/L左右就可对许多海洋生物带来致死性伤害；在0.62 mg/L就可对梭鱼带来致死性伤害。含油污水和原油一旦发生事故性排放或泄漏，就会严重污染土壤和水体，而一旦进入水体，石油烃在水中的浓度超过0.1 mg/L就会使鱼肉产生特殊的气味和味道，而且这些气味和味道无论采取怎样的加工都无法消除。石油烃在水中浓度达到0.2-0.4 mg/L 就会引起水体的异味，而且会诱发产生大量的细菌和藻类而造成水体的厌氧性环境，甚至会造成鱼类、底栖生物的畸形发育。另外，石油的事故性泄漏还会给比较高等的生物带来危害^[8]。

e) 石油类对土壤的危害

油类物质进入土壤后，会影响土壤的通透性。因为石油类物质的水溶性一般很小，土壤颗粒受石油类物质污染后不易被水所浸润，形不成有效的土壤内导水通路，渗水量下降，透水性降低，而且积聚在土壤中的石油类物质，绝大部分是高分子有机物。它们粘着在植物根系上形成一层粘膜，阻碍根系的呼吸与水分的吸收，甚至引起根系的腐烂。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

国内对土壤中石油烃类污染的污染控制还存在诸多空白，其中，最重要的问题就是土壤中石油烃环境管理标准的缺失。我国土壤环境质量评价一直沿用《土壤环境质量标准》（GB15618-1995），而该标准仅规定了8项重金属指标和六六六、滴滴涕2项农药指标，并未对任何石油烃类污染物的限值进行规定。正在修订中的《土壤环境质量标准》分为《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》和《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》，其中，《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》增加了石油烃（C₁₀-C₄₀）的指标，筛选值：第一类用地826 mg/kg、第二类用地4500 mg/kg；管制值：第一类用地5000 mg/kg、第二类用地9000 mg/kg，没有石油烃（C₆-C₉）的指标。

《全国土壤污染状况评价技术规定》（环发〔2008〕39号）中规定了石油烃类（总量）标准值为500 mg/kg^[9]。《场地环境调查技术导则》（HJ25.1-2014）中规定了机械制造、石油加工、交通运输设备制造、石油和天然气开采业、交通运输工具维修等行业测定石油烃类^[10]，但并没有明确方法依据和指标限值，我国现行其他相关的土壤标准中涉及土壤中石油烃类指标的还有《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》（HJ 350-2007）的标准限值为1000mg/kg^[11]，《农用污泥中污染物控制标准》（GB 4284-84）矿物油的标准限值为3000 mg/kg^[12]。《上海市场地土壤环境健康风险评估筛选值》（试行）^[13]，敏感用地石油烃TPH≤C₁₆限值为517mg/kg、TPH>C₁₆的限值为381 mg/kg，方法依据USEPA8015；非敏感用地石油烃TPH≤C₁₆限值为3833mg/kg、TPH>C₁₆的限值为2851mg/kg；北京市地方标准《场地土壤环境风险评价筛选值》^[14]（DB11/T811-2011）住宅用地TPH≤C₁₆限值为 230mg/kg、TPH>C₁₆的限值为10000mg/kg；公园绿地TPH≤C₁₆限值为 6000mg/kg、TPH>C₁₆的限值为10000mg/kg；工业商服用地TPH≤C₁₆限值为 620mg/kg、TPH>C₁₆的限值为10000mg/kg，方法依据

USEPA8015；重庆市地方标准《场地土壤环境风险评价筛选值》^[15]（DB50/723-2016）居住用地TPH C₅-C₈限值为20mg/kg、C₉-C₁₆限值为175 mg/kg、C₁₇-C₃₅限值为2000mg/kg、公园绿地TPH C₅-C₈限值为2000mg/kg、C₉-C₁₆限值为2000 mg/kg、C₁₇-C₃₅限值为2000mg/kg；工业商服用地TPH C₅-C₈限值为140mg/kg、C₉-C₁₆限值为1100mg/kg、C₁₇-C₃₅限值为2000mg/kg，方法依据《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》（HJ350-2007）。《全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规定》^[16]中总石油烃C₁₀-C₄₀的方法依据为ISO16703：2011没有具体限值。

国外对于土壤中矿物油含量的控制标准主要以荷兰标准为基础，其中荷兰土壤、沉积物中矿物油限值为50 mg/kg（以干基计），而美国Westinghouse Savannah River Site规定矿物油限值也为50 mg/kg（以干基计）。安大略湖州农业用地（Ont Ag）、住宅和公共场所（Ont RP）及工业和商业用地（Ont IC）明确规定出石油烃标准限值，具体限值标准见表4。

表4 国内外土壤标准中石油类的浓度限值

标准名称	标准号	项目名称	浓度限值（单位：mg/kg）			
			A级		B级	
土壤环境质量标准	GB15618-1995	-	-			
展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）	HJ 350-2007	总石油烃	A级		B级	
			1000（以干基计）		-	
农用污泥中污染物控制标准	GB 4284-84	石油烃类	3000（以干污泥计）			
全国土壤污染状况评价技术规范	环发（2008）39号	石油总量	500			
《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》	-	石油烃（C ₁₀ -C ₄₀ ）	筛选值		管制值	
			第一类用地	第二类用地	第一类用地	第二类用地
			826	4500	5000	9000
《上海市场地土壤环境健康风险评估筛选值》（试行）	-	石油烃	敏感用地		非敏感用地	
		TPH<C ₁₆	517		3833	
		TPH>C ₁₆	381		2851	
《场地土壤环境风险评价筛选值》（北京）	DB11/T811-2011	石油烃（脂肪族）	住宅用地	公园绿地	商服/工业用地	
		TPH<C ₁₆	230	6000	620	
		TPH>C ₁₆	10000	10000	10000	
《场地土壤环境风险评价筛选值》（重庆）	DB50/T-2016	（C ₅ ~C ₈ ）	20	2000	140	
		（C ₉ ~C ₁₆ ）	175	2000	1100	

		(C ₁₇ ~C ₃₅)	2000	2000	2000
荷兰土壤和沉积物标准	-	矿物油	50 (以干基计)		
美国Westinghouse Savannah River Site	-	矿物油	50 (以干基计)		
美国安大略湖州标准		石油烃	农业用地	住宅和公共场所	工业和商业用地
		(汽油或柴油)	100	100	100
		(重质)	1000	1000	1000

我国在水质方面对石油类进行了限值，其中《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)、《海水水质标准》(GB3097-1997)、《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)、《渔业水质标准》(GB11607-89)、《农田灌溉水质标准》(GB5084-92)中根据不同水质均对石油类规定了明确的浓度限值，具体限值标准见表5。

表5 我国水质标准中石油类的浓度限值^[17-23]

标准名称	标准号	项目名称	浓度限值 (单位: mg/L)				
			I类	II类	III类	IV类	V类
地表水环境质量标准	GB3838-2002	石油类	0.05			0.5	1.0
			I类	II类	III类	IV类	
海水水质标准	GB3097-1997	石油类	0.05		0.30	0.50	
			0.3				
生活饮用水卫生标准	GB5749-2006	石油类	0.05				
渔业水质标准	GB11607-89	石油类	0.05				
农田灌溉水质标准	GB5084-92	石油类	水作	旱作	蔬菜		
			5.0	10	10		
食用农产品产地环境质量评价标准	HJ 332-2006	石油类	≤5.0	≤10.0	≤1.0		
温室蔬菜产地环境质量评价标准	HJ 333-2006	石油类	蔬菜种类				
			≤1.0				

近几年来，石油类和动植物油类也是重点污染源监测项目之一。我国《污水综合排放标准》、《城镇污水处理厂污染物排放标准》、《医疗机构水污染物排放标准》、《电镀污染物排放标准》、《煤炭工业污染物排放标准》等标准中针对不同水质规定了石油类污染物的排放限值，

具体排放限值见表6。

表 6 我国排放标准中石油类和动植物油类的排放限值^[24-51]

标准名称	标准号	项目名称		浓度限值（单位：mg/L）			
				一级标准	二级标准	三级标准	
污水综合排放标准	GB8978-1996	石油类	97年12月31日前建设的单位	10	10	30	
			98年1月1日后建设的单位	5	10	20	
城镇污水处理厂污染物排放标准	GB18918-2002	石油类		1（A）	3（B）	5	15
医疗机构水污染物排放标准	GB18466-2005	石油类		传染病、结核病医疗机构	5		
				综合医疗机构和其他医疗机构	5（排放标准）	20（预处理标准）	
电镀污染物排放标准	GB21900-2008	石油类		现有企业	5		
				新建企业	3		
				特别排放限值	2		
煤炭工业污染物排放标准	GB20426-2006	石油类		采煤废水	现有生产线	新建（扩、改）生产线	
					10	5	
				选煤废水	现有生产线	新建（扩、改）生产线	
					10	5	
石油炼制工业污染物排放标准	GB 1570-2015	石油类	2015年7月1日起新建企业	直接排放	5		
				间接排放	20		
			国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱	直接排放	3		
				间接排放	15		
再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准	GB 574—2015	石油类	2017年1月1日起现有企业	直接排放	3		
				间接排放	10		
			国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱	直接排放	1		
				间接排放	3		
无机化学工业污染物排放标准	GB 1573-2015	石油类	2017年1月1日起现有企业	直接排放	3		
				间接排放	6		
			国土开发密度已经较高、环境	直接排放	1		

标准名称	标准号	项目名称		浓度限值 (单位: mg/L)		
				一级标准	二级标准	三级标准
			承载能力开始减弱	间接排放	3	
合成氨工业水污染物排放标准	GB 13458-2013	石油类		3		
炼焦化学工业水污染物排放标准	GB 6171-2012	石油类	2015年1月1日起新建企业	2.5		
			国土开发密度已经较高、环境承载力开始减弱	1		
铁合金工业水污染物排放标准	GB 8666-2012	石油类	2015年1月1日起新建企业	直接排放	5	
				间接排放	10	
			国土开发密度已经较高、环境承载力开始减弱	直接排放	3	
				间接排放	5	
钢铁工业水污染物排放标准	GB 3456-2012	石油类	2015年1月1日起新建企业	直接排放	3	
				间接排放	10	
			国土开发密度已经较高、环境承载力开始减弱	直接排放	1	
				间接排放	3	
铁矿采选工业水污染物排放标准	GB28661-2012	石油类	2015年1月1日起新建企业	直接排放	采矿废水	5
					选矿废水	浮选废水
				重选和磁选废水	5	
			间接排放		20	
			国土开发密度已经较高、环境承载力开始减弱	直接排放	采矿废水	3
					选矿废水	浮选废水
重选和磁选废水	3					
间接排放		10				
橡胶制品工业水污染物排放标准	GB 7632-2011	石油类	2014年1月1日起新建企业	直接排放	1	
				间接排放	10	
			国土开发密度已经较高、环境承载力开始减弱	1		
汽车维修业水污染物排放标准	GB 6877-2011	石油类	2013年1月1日起新建企业	直接排放	3	
				间接排放	10	
			国土开发密度已经较高、环境承载力开始减弱	直接排放	1	
				间接排放	3	
弹药装药工业水污染物排放标准	GB4470.3-2011	石油类	2013年7月1日起新建企业	直接排放	3	
				间接排放	10	
			国土开发密度已经较高、环境承载力开始减弱	直接排放	2	
				间接排放	3	

标准名称	标准号	项目名称	浓度限值（单位：mg/L）		
			一级标准	二级标准	三级标准
钒工业污染物排放标准	GB 5452-2011	石油类	2013年1月1日起新建企业	5	
			国土开发密度已经较高、环境承载力开始减弱	1	
硫酸工业污染物排放标准	GB 6132-2010	石油类	2013年10月1日起新建企业	直接排放	3
				间接排放	8
			国土开发密度已经较高、环境承载力开始减弱	直接排放	3
				间接排放	3
稀土工业污染物排放标准	GB 6451-2010	石油类	2014年1月1日起新建企业	直接排放	4
				间接排放	5
			国土开发密度已经较高、环境承载力开始减弱	直接排放	3
				间接排放	4
硝酸工业污染物排放标准	GB 6131-2010	石油类	2013年4月1日起新建企业	直接排放	3
				间接排放	8
			国土开发密度已经较高、环境承载力开始减弱	直接排放	3
				间接排放	3
镁、钛工业污染物排放标准	GB 5468-2010	石油类	2012年1月1日起新建企业	直接排放	3
				间接排放	15
			国土开发密度已经较高、环境承载力开始减弱	直接排放	1
				间接排放	3
铜、镍、钴工业污染物排放标准	GB 5467-2010	石油类	2012年1月1日起新建企业	直接排放	3
				间接排放	15
			国土开发密度已经较高、环境承载力开始减弱	直接排放	1
				间接排放	3
铝工业污染物排放标准	GB 5465-2010	石油类	2012年1月1日起新建企业	3	
			国土开发密度已经较高、环境承载力开始减弱	1	
陶瓷工业污染物排放标准	GB 5464-2010	石油类	2012年1月1日起新建企业	直接排放	3
				间接排放	10
			国土开发密度已经较高、环境承载力开始减弱	直接排放	1
				间接排放	3
油墨工业水污染物排放标准	GB 5463-2010	石油类	2012年1月1日起新建企业	8	
			国土开发密度已经较高、环境承载力开始减弱	1	
兵器工业水污染排放标准弹药装药	GB14470.3-2002	石油类	10		
污水海洋处置工程污染控制标准	GB 18486-2001	石油类	≤12		

标准名称	标准号	项目名称	浓度限值（单位：mg/L）		
			一级标准	二级标准	三级标准
合成氨工业水污染排放标准	GB 13458-2001	石油类	大型	5	
			中型	5	

随着经济的发展石油已成为人类最主要的能源之一，各国都加快了对石油资源的开发利用。同时石油的开采、冶炼、使用和运输过程的污染和遗漏事故，以及含油废水的排放、污水灌溉、各种石油制品的挥发、不完全燃烧物飘落等已引起了一系列石油污染问题。

国外环境实验室已将石油烃有机化合物作为常规检测项目。国内只有《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》（HJ350-2007）附录E 土壤中总石油烃（TPH）的测定 气相色谱-质谱法（毛细管柱技术），该标准方法测定内容不完善，无法满足石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定要求。

2017发布了《水质 可萃取性石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》（HJ894-2017），本标准的制定是为了填补《土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》国家环境保护部监测方法上的空白，同时，也与《建设用地土壤污染风险筛选指导值》相配套，避免长期以来参照美国EPA8015等其它相关标准在测定过程中由于方法不统一带来的困扰。同时，也为适应当前和今后一定时期内国家环境保护工作的需要，完善国家环境保护标准体系。

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分析方法研究

a) METHOD 8015D^[52] (NONHALOGENATED ORGANICS BY GAS CHROMATOGRAPHY)

适用范围：本方法是测定挥发性非卤代有机物和半挥发性有机化合物；利用相应的预处理技术可分析石油类碳氢化合物（石油类碳氢化合物中包括汽油段的化合物（GRO是指C₆-C₁₀范围链烃，其沸点近似于在60℃-70℃范围内）和柴油段的化合物（DRO是指C₁₀-C₂₈之间的烷烃，其沸点近似于在170℃-430℃范围内））。

原理：使用带有FID检测器的气相色谱并使用吹扫捕集（5030和5035方法），自动顶空（5021方法），真空蒸馏（5032方法）和其它合适的预处理技术能分析样品中的汽油段有机组份；使用适合预处理方法，经过预处理的样品能分析柴油段有机物组份。

定性定量方法：GRO和DRO的校正方法与单一组分分析物的校正方法有明显不同。尤其，用来校正的响应值需能够代表燃油类（GRO或DRO）保留时间范围内的色谱图的整个面积，包括位于单个峰内的未分开的复杂混合物。GRO是通过两个特殊的汽油组分2-甲基戊烷和1,2,4-三甲基苯建立时间窗口；DROs是通过C₁₀和C₂₈正构烷烃的保留时间建立时间窗口。由于分析DRO的气相色谱条件会引起显著的柱流失和基线的上升，所以最好从DRO的色谱图峰面积中扣除柱流失的影响。

b) MADEP-EPH-04 METHOD FOR THE DETERMINATION OF EXTRACTABLE PETROLEUM HYDROCARBONS (EPH)^[53]

适用范围：该方法用于水质、土壤、沉积物等环境介质中可萃取性脂肪族和芳香族的石油烃。可萃取性脂肪烃的范围为C₉-C₁₈、C₁₉-C₃₆，可萃取性芳香烃的范围为C₁₁-C₂₂。该方法

能评估煤油、2#燃料油、4#燃料油、6#燃料油、柴油、喷气油及润滑油。

原理：样品通过二氯甲烷萃取，无水硫酸钠除水、K-D 浓缩仪浓缩、经硅胶柱分离脂肪烃和芳香烃，使用脂肪烃平均相应因子测定C₉-C₁₈、C₁₉-C₃₆；使用多环芳烃平均相应因子测定C₁₁-C₂₂芳香烃。也可以不通过分离脂肪烃和芳香烃测定总石油烃；TPH的报告限为10mg/kg。

样品必须在14天内萃取，40天内完成分析。

c) ISO16703-2011^[54] Soil quality-Determination of content of hydrocarbon in the rang C₁₀ to C₄₀ by gas chromatography

适用范围：该方法适用于土壤中矿物油的分析。测定范围100 mg/kg~1 000 mg/kg。

原理：土壤样品用丙酮：庚烷（2：1）混合溶剂，经机械振荡或超声萃取，通过佛罗里硅土净化，净化后的溶剂经气相色谱氢火焰离子化检测器检测。

定性定量方法：峰面积从正C₁₀开始到正C₄₀内所有面积加和，外标法定量。

d) ISO/TR11046-1994^[55] Soil quality-Determination of mineral oil content method by infrared spectrometry and gas chromatography method

适用范围：该标准规定了两种测定土壤中矿物油含量的方法，红外光度法（A）和气相色谱法（B），方法检出限：方法A 20mg/kg、方法B 100mg/kg。

提取：1.振荡提取，取15g研磨干样，加20ml CFE（三氯三氟乙烷），振荡30min。加1ml标准溶液，过滤上清液。2.索氏提取法，取30g 研磨干样，加CFE提取5小时，之后浓缩至50ml 加1ml 标准溶液。

净化：1.硅酸镁净化 加5g硅酸镁振荡30min过滤，用CFE淋洗。2.氧化铝净化 用8g氧化铝作层析柱过滤。

方法原理：将一部分纯化提取物加入正己烷并用气相色谱分析。使用非极性色谱柱进行分离，氢火焰离子检测器进行检测。从正癸烷到正四十烷整个峰面积来对矿物油定量。

峰面积计算时，扣除柱流失。

e) METHOD EPA 8031^[56]

适用范围：测定地下水和废弃物中某些多环芳烃的浓度。

样品制备：pH中性条件下，固体样品采用索氏提取和超声波萃取，硅胶柱净化，浓缩液转换成乙腈，采用高效液相-紫外检测器分析。

f) Method EPA 8270^[57]

方法原理：采用索氏提取的方法，以二氯甲烷和丙酮混合溶剂(1:1)对土壤, 固体废弃物和空气采样介质进行提取，提取液经色谱柱分离，气相色谱/质谱仪分析。

g) METHOD EPA 3540^[58]

适用范围：土壤、底泥和废弃物等固体样品中萃取非挥发性或半挥发性有机物。

方法原理：固体样品与无水硫酸钠混合，置于索氏萃取器内的套管中或两个玻璃面栓之间，使用适当的溶剂进行萃取。将萃取物脱水、浓缩，若需要再交换成净化或测定步骤所用的溶剂。

目前世界上一些国家（地区）已建立了土壤石油烃健康风险评价的方法，在评价指标的选取上主要有总石油烃（Total Petroleum Hydrocarbons, TPH）或全产物（柴油、燃油等），

另一种是采用指示化合物或石油馏分。总石油烃的分析标准主要有美国环保局EPA方法系列、马萨诸塞州MaDEP及ISO16703: 2011等方法。方法主要涉及红外分光光度法、气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱-质谱法、重量法等。土壤和沉积物样品的前处理方法有适合挥发性物质的顶空和吹扫捕集, 适合半/非挥发性物质的索氏抽提、亚临界流体萃取、超临界流体萃取和超声萃取等方法。国际标准化组织标准ISO 16703:2011给出了用气相色谱法定量测定场地湿润土壤中石油烃的方法, 适用于沸点在175~525℃之间, 分子式C₁₀H₂₂至C₄₀H₈₂的正构烷烃、异构烷烃、环烷烃、烷基苯、烷基萘和多环芳烃等烃类化合物, 检出限为100mg/kg。Marc A .Mills^[59]等研究者利用二氯甲烷抽提与重量法进行油污土壤定量分析; Richter B E 、Arthur C L 及Liang S^[60-62]等采用快速溶剂抽提(ASE)固相微萃取(SPME)和超临界流体萃取(SFE)技术, 使用不同的有机溶剂作为萃取介质, 对土壤及沉积物中的石油类有机污染物进行了全面的研究工作, 具体见表7。

表7 国外土壤中石油烃类相关分析方法

标准号	项目名称	基本方法	建立者
Method 8440	总石油烃类(TPHs)	红外分光光度法(IR)	US EPA
MaDEP EPH	可萃取性石油烃类(EPH)	气相色谱法(GC)	US
ISO 16703: 2011	可萃取性烃类 (C ₁₀ -C ₄₀)	气相色谱法(GC)	ISO
ISO/TR11046-1994	矿物油的测定	红外光度/气相色谱	ISO
Method 8310	多环芳烃类(PAHs)	高效液相色谱法(HPLC)	US EPA
Method 8270	半挥发性烃类(SVOCs)	气相色谱-质谱法(GC-MS)	US EPA
Method 3540	半/非挥发性有机物 (S/NVOCs)	索氏提取(SO)	US EPA
Method 3545	半/非挥发性有机物 (S/NVOCs)	亚临界流体萃取	US EPA
Method 3550	半/非挥发性有机物 (S/NVOCs)	二氯甲烷超声萃取	US EPA
Method 3560	半/非挥发性有机物 (S/NVOCs)	超临界流体萃取	US EPA
文献	石油总可抽提物(TEM)	二氯甲烷抽提-重量法	Marc A.Mills
文献	石油烃污染物	快速溶剂抽提(ASE) -重量法	Richter B E

文献	有机污染物	固相微萃取(SPME)-重量法	Arthur C L
文献	石油烃污染物	超临界流体萃取(SFE)-重量法	Liang S

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内标准主要技术内容

a) 《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》（HJ350-2007）附录E^[63]

本方法提供了检测土壤中TPH的气相色谱条件。样品可以直接注射或气提及捕集进样法分析。在气相色谱仪中用程序升温分离有机化合物。用FID检测器检测。具体操作步骤中未提及到可萃取性石油烃的分析，可操作性不强。

b) 《土壤 石油类的测定 红外光度法》^[64]（征求意见稿）

采用无水硫酸钠干燥新鲜的土壤样品，以四氯化碳为提取液，振荡提取土壤样品中的石油类物质，采用硅酸镁去除提取液中的动、植物油类等极性物质后，测定石油类。石油类的含量均由波数分别为 2930 cm⁻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。

c) 《土壤 有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外法》（HJ 695-2014）^[65]

适用于土壤有机碳的测定，风干土壤样品在富含氧气的载气中加热到680℃以上，样品中的有机碳被氧化成二氧化碳，产生的二氧化碳导入非分散红外检测器，在一定范围内，二氧化碳的吸收强度与浓度成正比，根据二氧化碳产生的量计算土壤中的有机碳。

d) 《土壤 有机碳的测定 燃烧氧化-滴定法》（HJ 658-2013）^[66]

适用土壤中有有机碳的测定，不适用于油泥污染的土壤中有有机碳的测定。风干土壤样品在燃烧炉中加热到900℃以上，样品中的有机碳被氧化成二氧化碳，产生的二氧化碳用过量的氢氧化钡溶液吸收产生碳酸钡沉淀，剩余的氢氧化钡用草酸标准溶液滴定，由空白滴定和样品滴定消耗的草酸标准溶液的体积差计算二氧化碳的量，根据二氧化碳的量计算土壤中的有机碳。

e) 《土壤 有机碳的测定 重铬酸氧化-分光光度法》（HJ 615-2011）^[67]

适用于风干土壤中有有机碳的测定，不适用含盐量较高的盐渍化土壤和盐碱化土壤。在加热条件下，土壤中样品中的有机碳被重铬酸钾-硫酸溶液氧化，重铬酸钾的六价铬被还原成三价铬，其含量与有机碳浓度成正比，于585nm波长下测定吸光度，根据三价铬的含量计算有机碳含量。

f) 《土壤和沉积物有机物的提取加压流体萃取法》（HJ736-2016）^[68]

适用于土壤和沉积物中有机磷农药、有机氯农药、氯代除草剂、多环芳烃、邻苯二甲酸酯、多氯联苯等半挥发性有机物和不挥发性有机物的提取，详见附录A。若通过验证，该标准也可适用于土壤和沉积物中其他有机物的提取。

g) 《海洋溢油鉴别系统规范》（GB/T 21247-2007）^[69]

水质石油类的测定方法为：二氯甲烷萃取，用无水硫酸钠干燥，柱层析分离，氮吹浓缩，气相色谱法测定正构烷烃、姥鲛烷（C₁₉H₄₀）和植烷（C₂₀H₄₂），气相色谱质谱法测定芳

香烃。柱层析分离方法：在带有聚四氟乙烯活塞层析柱底部加硼硅玻璃棉，并用丙酮、正己烷、二氯甲烷依次冲洗，然后晾干，用干法通过拍打方式加入3 g活化硅胶，顶部放入高0.5 cm的无水硫酸钠，层析柱用20 ml正己烷调节，弃掉流出液，带无水硫酸钠表面刚刚暴露空气之前，加入200 μ l提取液，加入100 μ l标准替代物，加入3 ml正己烷冲洗，弃掉流出液，再用12 ml正己烷冲洗，洗出液为饱和烃，用15 ml二氯甲烷（苯）和正己烷的混合液（体积比1:1）洗出芳香烃。正构烷烃的检出限为7.01 μ g/g，多环芳烃检出限为2.05 μ g/g，样品回收率在75%-120%。

h) 《水质 可萃取性石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的测定 气相色谱法》(HJ894-2017) [70]

该标准首次对可萃取性石油烃进行定义：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正癸烷（包含）与正四十烷（包含）之间的物质。适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中的可萃取性石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定。

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。

3.2.2 国内相关的文献

a) 黄宁选^[71]等研究土壤中石油烃组分气相色谱法

对于水体中可溶性石油烃的分析为：使用正己烷萃取3次，使用硅胶/氧化铝层析柱（质量比为1:1）净化，正己烷洗脱得饱和烃，体积比1:1的二氯甲烷/正己烷淋洗液洗脱得芳香烃组分，甲醇洗脱得极性物质，氮吹定容，气相色谱-FID检测器进行分析，测定总石油烃。其定量用标准品为20#重柴油，利用浓度与峰面积的现行关系，测定总石油烃，回收率为90.0%-99.8%。

b) 李懿^[72]建立了气相色谱法测定土壤中石油烃类化合物的方法

二氯甲烷/丙酮（V:V=1:1）为提取液进行振荡提取，K-D浓缩至1 ml，气相色谱法测定。定量用标准品选用正构烷烃，定量结果按C₁₀-C₁₄、C₁₅-C₁₈、C₁₉-C₃₆三个数据来表示。回收率为97.3%-102.3%。

c) 杨慧娟^[73]等气相色谱—质谱法分段测定土壤中可提取性总石油烃

5g左右的土壤样品经冷冻干燥后，用无水硫酸钠除去样品中的水分，用二氯甲烷经索氏提取，旋转蒸发浓缩，用正己烷转化。萃取液通过层析柱（硅胶、氧化铝及无水硫酸钠混填柱），用正己烷淋洗洗脱脂肪烃，用二氯甲烷：正己烷(2:1)淋洗洗脱芳香烃。脂肪烃划分为C₈-C₁₀、C₁₀-C₁₂、C₁₂-C₁₆、C₁₆-C₂₁、C₂₁-C₃₄；芳香烃C_{7.6}-C_{10.1}、C_{10.1}-C_{11.7}、C_{11.7}-C_{15.5}、C_{15.5}-C_{20.8}、C_{20.8}-C₃₄，脂肪烃和芳香烃用质谱分析，每组化合物的馏分用替代品代替。

d) 姜岩^[74] 土壤中石油烃预处理及含量分析方法研究进展

文献比较了索氏萃取法、超声波萃取法、微波萃取法、超临界流体萃取法以及加压流体萃取法优缺点。分析方法比较了重量法、紫外分光光度法、红外分光光度法、气相色谱—质谱法和高效液相色谱法等测定方法的优缺点。

环保部陆续推出的标准也是针对特征化合物，没有石油烃总量的检测标准。黄宁选、李懿、杨慧娟、姜岩等用气相色谱法和气相色谱-质谱法对土壤中总石油烃的测定进行了探索。

具体见表8。

表8 国内土壤中石油烃类相关分析方法

标准号	标准名称	适用范围	建立者
HJ 350-2007附录E	《展览馆用地土壤环境质量评价标准（暂行）》附录E 吹扫捕集/气相色谱法	石油烃	环保部
HJ 695-2014	土壤有机碳的测定燃烧氧化-非分散红外法	有机碳	环保部
HJ 783-2016	土壤和沉积物有机物的提取加压流体萃取法	有机物	环保部
HJ 784-2016	土壤和沉积物多环芳烃的测定高效液相色谱法	多环芳烃16种	环保部
HJ 805-2016	土壤和沉积物多环芳烃的测定气相色谱-质谱法	多环芳烃16种	环保部
征求意见稿	土壤石油类的测定红外光度法	石油类	环保部
HJ894-2017	水质 可萃取性石油烃（C ₁₀ -C ₄₀ ）的测定 气相色谱法	可萃取性石油烃	环保部
GB/T 21247-2007	海洋溢油鉴别系统规范	正构烷烃、多环芳烃	
文献	正己烷萃取-气相色谱法	20#重柴油	黄宁选
文献	二氯甲烷/丙酮振荡提取-气相色谱法	正构烷烃	李懿
文献	二氯甲烷索氏提取-气相色谱-质谱法	脂肪烃、芳香烃	杨慧娟

3.2.3 对比分析国内相关方法标准情况

2017年发布了《水质 可萃取性石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》（HJ894-2017）标准，目前国内暂没有土壤中相关标准。正在制订的《土壤 石油类的测定 红外光度法》与本标准目标基本一致，但由于该标准的萃取剂和测定原理与本标准存在着差异，因此，同一样品采用这两种方法定量时定量结果可能有一定的差异。红外光度法具有灵敏度较高、适用范围广、不受油品影响等优点，得到全面普及和应用。但此标准使用的萃取剂为四氯化碳，四氯化碳属于消耗臭氧层物质（ODS），被蒙特利尔公列为禁用物质，即将被淘汰。《展览馆用地土壤环境质量评价标准（暂行）》（HJ 350-2007）的附录中给出土壤中总石油烃TPH的测定 气相色谱-质谱法（毛细管柱技术），但内容不详尽。其他相关标准测定的目标化合物只包含了本标准的一小部分。亟需出台土壤和沉积物中石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定方法，规范土壤和沉积物中石油烃（C₁₀-C₄₀）的分析方法。

3.3 与本标准的关系

本标准在制定时主要参考了下列标准：土壤和沉积物样品的采集和贮存分别引用《土壤

环境监测技术规范》(HJ/T 166)、《水质 采样技术指导》(HJ 494)和《海洋监测规范第3部 样品采集、贮存与运输》(GB 17378.3)的相关规定;土壤和沉积物水分的测定分别引用《土壤干物质和水分的测定重量法》(HJ 613)和《海洋监测规范第5部沉积物分析》(GB 17378.5);前处理主要参照《索氏提取》EPA3540和《土壤和沉积物有机物的提取加压流体萃取法》(HJ 783-2016);测定部分参照了EPA8015《气相色谱法测定非卤代烃类》和ISO 16703《土壤烃类化合物C₁₀-C₄₀的测定气相色谱法》及《水质 可萃取性石油烃(C₁₀-C₄₀)的测定 气相色谱法》(HJ894-2017)。

4 标准制定的基本原则和技术路线

4.1 标准制定的基本原则

a) 本标准的编制原则是既参考国外最新的标准、方法和技术,又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况,依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)的要求,参照EPA3540/8015D、ISO16703、HJ894-2017等相关标准方法,以国内外文献为基础而编制,确保方法标准的科学性,先进性,可行性和可操作性。

b) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

c) 方法准确可靠,满足各项方法特性指标的要求。

d) 方法具有普遍适用性,可操作性强,易于推广使用。

4.2 标准制定的技术路线

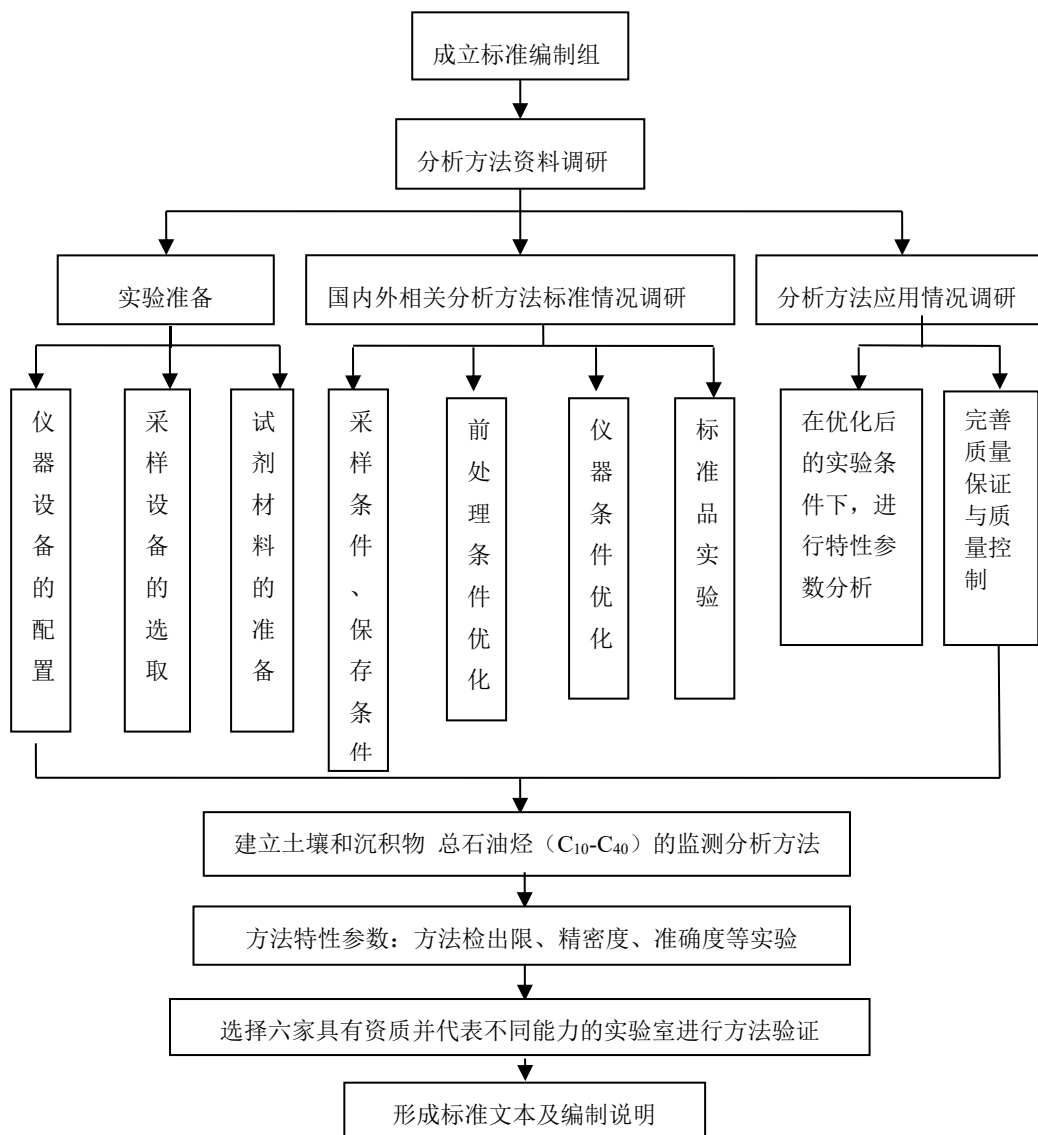


图1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目的

本标准规定了对土壤和沉积物中石油烃（C₁₀-C₄₀）的监测分析方法，包括适用范围、方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品采集和保存、样品制备、试样制备、定性定量方法、结果的表示、质量控制和质量保证等几方面的内容，研究的主要目的在于建立既适应当前环境保护工作的需要，又满足当前实验室仪器设备要求的标准分析方法。

5.1.1 方法适用范围

通过标准编制组和验证实验室对土壤和沉积物的实际样品、加标样品及标准土壤样品的测定分析，确定该方法的适用范围。

5.1.2 仪器条件的确定

通过标准编制实验确定最优化的石油烃（C₁₀-C₄₀）测定的前处理和分析条件。在优化后的条件下，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，进行检出限、精密度、准确度的测定，并通过验证，使方法特性参数满足相关标准的要求。

5.1.3 确定标准方法的特性指标

根据验证实验室的验证报告对方法检出限、精密度、准确度的测定数据进行汇总、整理分析，确定具体的技术内容及检出限、测定下限、精密度和准确度等方法特性指标。

5.1.4 编制标准文本和编制说明

依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境标准出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑。

5.2 定义和术语

石油包含了烃类（80%-90%）和非烃类（10%-20%）。其中烃类包含了烷烃、环烷烃、芳香烃、环烷芳烃，非烃类包含了烃类的衍生物。

目前世界上一些国家（地区）已建立石油烃健康风险评价的方法，许多国家采用美国总石油烃工作组的评价方式，该方法主要有三种分析方法，一种是总石油烃（TPH）浓度；另一种是石油类型浓度的方法，还有一种是单个石油成分浓度。

本标准采用总石油烃（TPH）浓度的分析方法，目标化合物为总石油烃（TPH）中的萃取性部分（C₁₀-C₄₀），不区分脂肪族和芳香族。

由于石油有许多异构体组成，许多化合物，特别是大约C₈以上的化合物，与几乎相同沸点的异构体共沸。因此，没有分析方法能绝对区分碳数。一些国家和地区的分析标准、评价标准对碳数的划分不统一，具体见5.2.1C；国内的评价标准也不统一，其中，《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》征求意见稿中增加了石油烃（C₁₀-C₄₀）。上海市场地土壤环境健康风险评估筛选值（试行）按小于C₁₆和大于C₁₆划分。由于小于C₁₆中包含了挥发性石油烃和萃取性石油烃，针对这两组分采用不同的分析方法，在定量统计时带来一定的困难。为了避免分析时带来的困扰，标准编制组在参考了国内外相关标准和文献后，同时，也为了与已发布的《水质挥发性石油烃（C₆-C₉）的测定吹扫捕集/气相色谱法》（HJ893-2017）和《水质 可萃取性石油烃（C₁₀-C₄₀）气相色谱法的测定》（HJ894-2017）相匹配。因此，土壤和沉积物 总石油烃碳数划分时与HJ893-2017和HJ894-2017保持一致，即《土壤和沉积物 石油烃（C₆-C₉）的测定 吹扫捕集/气相色谱法》；《土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》。

5.2.1 石油烃（C₆-C₉）石油烃（C₁₀-C₄₀）划分的主要依据

a) 石油烃的物理性质：石油烃并非简单的化合物，而是一种不同沸点馏分的复杂混合物，按沸点主要分为汽油（C₁-C₁₀）、煤油（C₁₁-C₁₃）、柴油（C₁₄-C₁₈）、重柴油（C₁₉-C₂₆）、润滑油（C₂₇-C₄₀）和渣油（>C₄₀）。其中汽油（C₁-C₁₀）的沸点在40℃-200℃，萃取性石油烃的沸点在130℃-500℃。

b) 有机物的前处理方法：目前有机物的前处理主要分为二种，一种为挥发性有机物，沸点小于200℃，通常采用吹扫捕集、顶空等作为前处理；另一种非挥发性有机物，沸点大于200℃，通常采用溶剂萃取如索氏、加速溶剂萃取等。

c) 参照相关国家对总石油烃的划分：美国EPA8015D分析标准，该分析方法将石油烃分为汽油段（C₆-C₁₀）和柴油段（C₁₀-C₂₈）；澳大利亚将石油烃分为C₆-C₉、C₁₀-C₄₀，不区分脂肪族和芳香族。一些国家和地区对石油烃的划分如下：

1) 美国石油和化学污染场地上基于风险的纠正（RBCA）方法主要考虑对人类健康的影响中具有高毒性的物质，而不考虑其他化合物和石油馏分。汽油采用苯、甲苯、乙苯和二甲苯这些指示物进行评价。

2) 美国马萨诸塞州标准方法将石油烃分为四类，即烷烃、环烷烃、烯烃和芳香烃，根据这些化合物组对石油污染进行评价。并根据美国总石油烃工作组的术语规范进行了修改分为挥发性石油烃（Volatile Petroleum Hydrocarbons ,VPH）和可萃取性石油烃（Extractable Petroleum Hydrocarbons ,EPH）。其中VPH包含了脂肪族C₅-C₈、C₉-C₁₂和芳香族C₉-C₁₀。

3) 美国总石油烃标准工作组在参照马萨诸塞州标准方法的基础上，将石油烃分为脂肪族和芳香烃两大类，并根据沥滤系数和挥发性系数分13种馏分，先评估指示化合物，再考虑石油馏分。挥发性石油烃包含了脂肪族C₅-C₆、C₆-C₈、C₈-C₉和芳香族C₅-C₇、C₇-C₈、C₈-C₉。

4) 加拿大土壤石油烃标准只使用四种馏分评价，即C₆-C₁₀、>C₁₀-C₁₆、>C₁₆-C₃₄、>C₃₄，不区分脂肪族和芳香族，免去了分离样本的繁琐步骤。

5) 荷兰国家公共卫生和环境研究院与美国总石油烃标准工作组的方法较接近，区别在荷兰国家将总石油烃分为7种馏分，即脂肪族C₅-C₈、C₈-C₁₆、C₁₆-C₃₅、>C₃₅和芳香族C₅-C₉、C₉-C₁₆、C₁₆-C₃₅。挥发性石油烃包含了脂肪族C₅-C₈和芳香族C₅-C₉。

6) 新西兰环境总署与美国总石油烃标准工作组的方法基本相同，芳香族可以直接通过其他方法测定，不再区分脂肪族和芳香族，石油烃分为C₇-C₉、C₉-C₁₄、C₁₅-C₃₆。

7) 澳大利亚以石油馏分进行评价，只规定两种石油烃即C₆-C₉、C₉-C₄₀。

8) 美国EPA8015D标准将石油类碳氢化合物分为汽油段和柴油段。其中对汽油的定义为GRO是指C₆-C₁₀范围链烃，其沸点近似于在60℃~170℃范围内。

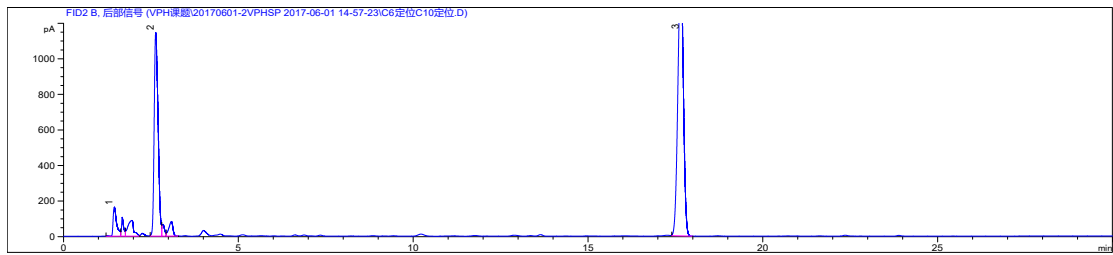
表9 不同国家地区对石油烃的划分

国家和地区	总石油烃的划分
美国RBCA	汽油采用苯系物作为指示化合物；煤油和燃料油用多环芳烃和苯并芘等指示化合物
美国马萨诸塞州	挥发性石油烃：脂肪族C ₅ -C ₈ 、C ₉ -C ₁₂ 和芳香族C ₉ -C ₁₀ 萃取性石油烃：脂肪族C ₉ -C ₁₈ 、C ₁₉ -C ₃₆ 和芳香族C ₁₁ -C ₂₂
美国总石油烃标准工作组	脂肪族C ₅ -C ₆ 、C ₆ -C ₈ 、C ₈ -C ₁₀ 、C ₁₀ -C ₁₂ 、C ₁₂ -C ₁₆ 、C ₁₆ -C ₂ 和芳香族C ₅ -C ₇ 、C ₇ -C ₈ 、C ₈ -C ₁₀ 、 C ₁₀ -C ₁₂ 、C ₁₂ -C ₁₆ 、C ₁₆ -C ₂₁ 、C ₂₁ -C ₃₅
加拿大	C ₆ -C ₁₀ 、>C ₁₀ -C ₁₆ 、>C ₁₆ -C ₃₄ 、>C ₃₄ 不区分脂肪族和芳香族
荷兰国家	脂肪族>C ₅ -C ₈ 、>C ₈ -C ₁₆ 、>C ₁₆ -C ₃₅ 、>C ₃₅ ；芳香族>C ₅ -C ₉ 、>C ₉ -C ₁₆ 、>C ₁₆ -C ₃₅

新西兰环境总署	C ₇ -C ₉ 、C ₁₀ -C ₁₄ 、C ₁₅ -C ₃₆ 不区分脂肪族和芳香族
澳大利亚	C ₆ -C ₉ 、C ₁₀ -C ₄₀ 不区分脂肪族和芳香族
美国EPA8015D标准	C ₆ -C ₁₀ 、C ₁₀ -C ₂₈ 不区分脂肪族和芳香族

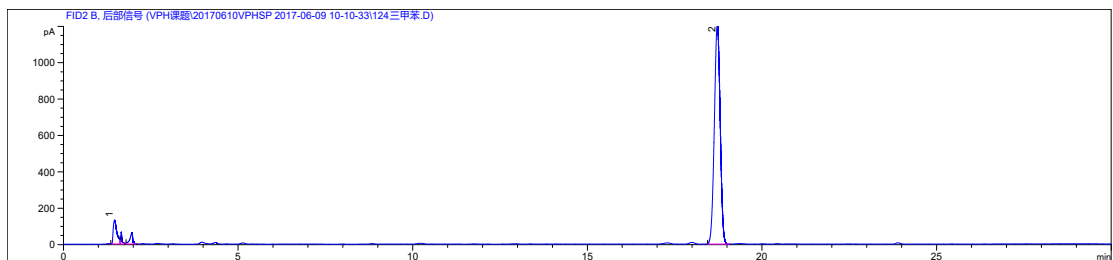
d) 与《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》征求意见稿相匹配。

e) 实验结果：EPA8015D是通过2-甲基戊烷和1,2,4-三甲基苯建立汽油保留时间窗口；通过正癸烷和正构C₂₈建立柴油保留时间窗口。为了能使总石油烃分段部分更好的衔接，标准编制组分别在前段挥发性石油烃的分析条件下分析正癸烷的保留时间，见图2；1,2,4-三甲苯的保留时间，见图3；后段萃取性石油烃的分析条件下分析1,2,4-三甲苯和正癸烷的保留时间，见图4。实验结果发现在可萃取性石油烃的分析条件下1,2,4-三甲苯和正癸烷的保留时间重叠，如果通过2-甲基戊烷和1,2,4-三甲苯作为挥发性石油烃的保留时间窗口，导致1,2,4-三甲苯重复定量。



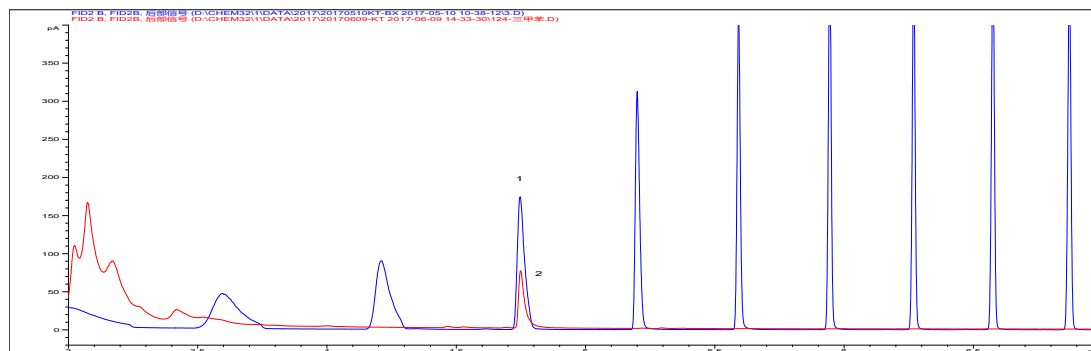
1——甲醇(1.43min-2.00min); 2——2-甲基戊烷(出峰时间2.47min); 3——正癸烷(出峰时间17.38min)。

图2 石油烃（C₆-C₉）分析条件下2-甲基戊烷、正癸烷标准色谱图



1——甲醇(1.43min-2.00min); 2——1,2,4-三甲苯(出峰时间18.5min)。

图3 石油烃（C₆-C₉）分析条件下1, 2, 4-三甲苯标准色谱图



1——正癸烷(出峰时间4.70min); 2——1,2,4-三甲苯(出峰时间4.71min)。

图4 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 分析条件下正癸烷、1,2,4-三甲苯标准色谱图

结论：在参照国内外标准、文献和实验的基础上本标准选用正癸烷和正构C₄₀建立 (C₁₀-C₄₀) 的保留时间窗口。

5.2.2 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的定义主要依据

a) 确定保留时间窗：由于石油烃(C₁₀-C₄₀)包含了C₁₀至C₄₀的同分异构体，用一种分析方法对这些复杂混合物全部进行定量很难实现。因此，通过正构烷烃C₁₀和C₄₀两个物质确定时间窗。

b) 确定色谱柱：由于石油烃的校准与单一组分分析物的校准方法有明显不同，石油烃采用规定保留时间窗范围内所有化合物的峰面积加和进行校准。由于同一化合物在不同的色谱柱中保留时间不一样，若色谱柱不统一，定量保留时间窗范围内的组分就会变化，导致定量结果的不相同，所以本标准规定色谱柱。

c) 石油烃(C₁₀-C₄₀)与《水质 可萃取性石油烃(C₁₀-C₄₀)的测定 气相色谱法》(HJ894-2017)中的目标化合物一致，因此，石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的定义与《水质 可萃取性石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的测定 气相色谱法》(HJ894-2017) 的定义一致。

定义为在本标准规定的条件下，能够被正己烷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）之间的物质。

5.3 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，根据保留时间窗定性，外标法定量。

5.4 试剂和材料

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

5.4.1 试剂

无机试剂和有机溶剂均需在使用前进行实验室空白试剂检查，确保目标化合物没有干扰。

5.4.2 标准品

目前石油烃(C₁₀-C₄₀)标准品主要有正构烷烃混合标准溶液和实际油品标准溶液（柴油/矿物油m:m=1:1）二种。

标准编制组配制了浓度为1780 mg/L 10#柴油、浓度为1560 mg/L煤油、浓度为1420 mg/L轻柴油和浓度为1620 mg/L的润滑油，分别采用正构烷烃混合物配制的标线、柴油/润滑油（1：1）配制的标线进行校准，每组油品分别测定二次，具体结果见表10、11。

表10 正构烷烃配制的标准曲线测定值

名称		10#柴油	煤油	轻柴油	润滑油	备注
配制浓度		1780	1560	1420	1620	
测定次数	1	1538	935	1192	1381	
	2	1589	959	1176	1392	
平均值		1564	947	1184	1387	
相对误差%		-12.2	-39.3	-16.6	-14.4	

表11 柴油/润滑油（1：1）配制的标准曲线测定值

名称		10#柴油	煤油	轻柴油	润滑油	正构烷烃 (C ₁₀ -C ₄₀)
配制浓度		1780	1560	1420	1620	1400
测定次数	1	1842	1114	1398	1656	1465
	2	1872	1089	1425	1687	1469
平均值		1857	1102	1412	1672	1467
相对误差%		4.3	-29.4	-0.6	3.2	4.8

正构烷烃、10#柴油（主要集中在C₁₀~C₂₅）、煤油（主要集中在C₉~C₁₅）、轻柴油（主要集中在C₁₀~C₂₄）、润滑油（主要集中在C₂₀~C₃₇）、柴油/润滑油（1：1）（主要集中在C₁₀~C₂₅）参考图谱见图5、图6、图7、图8、图9、图10。

结论：从表10和表11可以看出用柴油/润滑油（1：1）标准品和正构烷烃标准品校准实际煤油样品时相对误差较大，这是由于一部分煤油在C₁₀之前出峰，所以造成了煤油定量结果偏小（见图7）。其他的实际油品采用柴油/润滑油（1：1）标准溶液进行校准相对误差较小。在开题论证会上专家确定用正构烷烃标准品，故本标准在验证时选用正构烷烃作标准品，但考虑到柴油和润滑油校准实际样品时与理论值较接近，建议也可使用柴油和润滑油（1：1）的有证标准品。

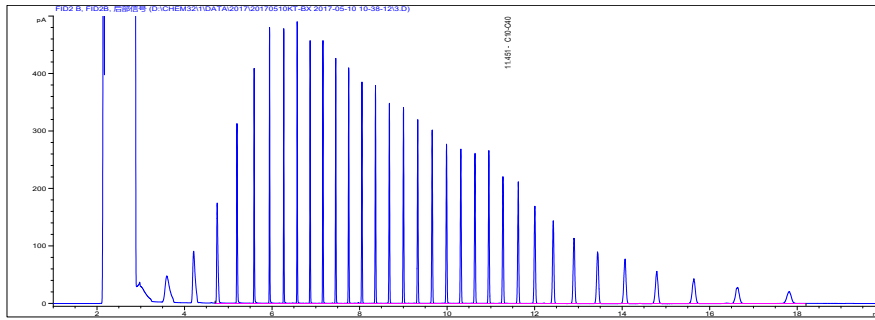


图5 正构烷烃 (C₁₀-C₄₀) 参考色谱图

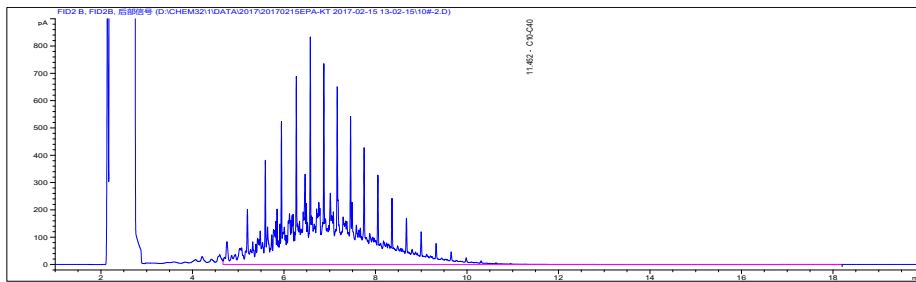


图6 10#柴油参考色谱图

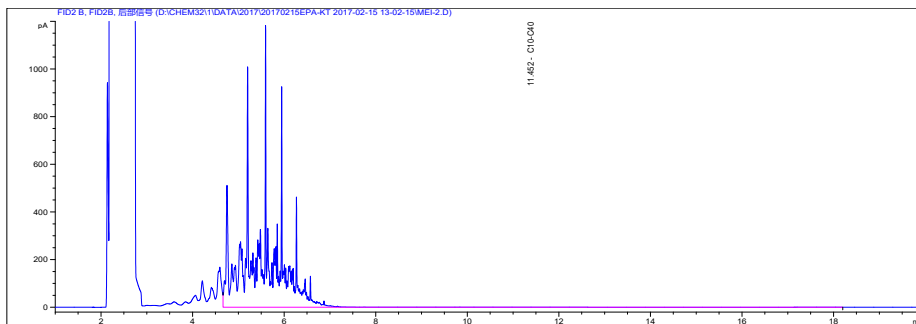


图7 煤油参考色谱图

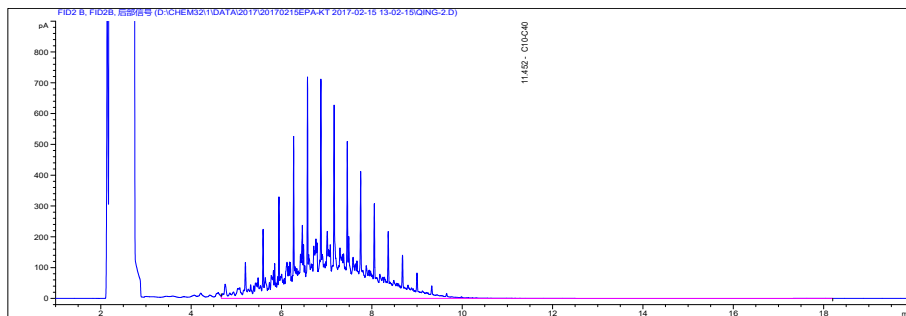


图8 轻柴油参考色谱图

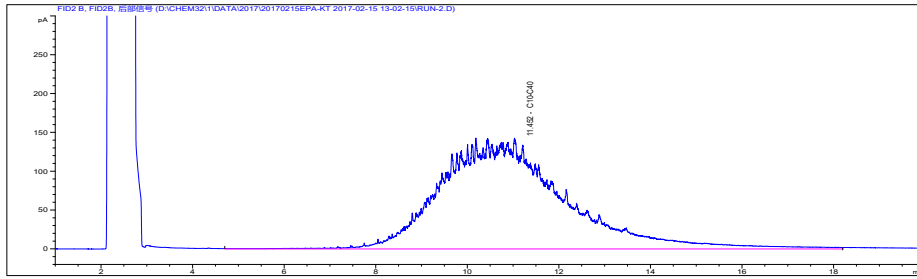


图9 润滑油参考色谱图

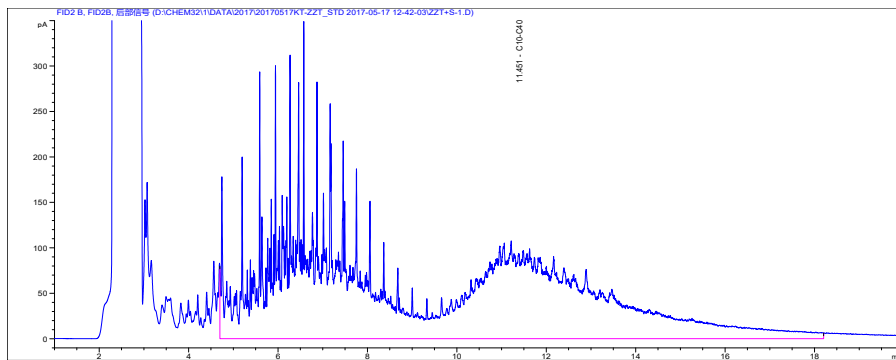


图10 柴油:润滑油(1:1) 参考色谱图

5.4.3 萃取剂的选择

ISO 16703 《土壤质量石油烃含量的测定 (C₁₀-C₄₀) 气相色谱法》的萃取剂为丙酮: 正庚烷 (2: 1); EPA 3540C 《索氏萃取》规定土壤/沉积物的萃取剂选用正己烷: 丙酮 (1: 1) 或二氯甲烷: 丙酮 (1: 1); 《土壤和沉积物有机物的提取加压流体萃取法》(HJ 783-2016) 中多环芳烃选用正己烷: 丙酮 (1: 1), 其他半挥发性有机物需选用二氯甲烷: 丙酮 (1: 1) 或正己烷: 丙酮 (1: 1)。

由于正庚烷的沸点为98.5℃, 浓缩时间较长, 本标准没有采用。由于丙酮易溶于水, 环境空气湿度较大时对氮吹浓缩影响较大, 且丙酮属易制毒物品, 购买时受到限制。因此, 标准编制实验室用正己烷萃取有证标准土壤样品 (浓度为926 mg/kg), 测定结果的平均相对误差为14.7%、相对标准偏差为3.7%; 上海市环境科学研究院采用正己烷: 丙酮 (1: 1) 萃取与标准编制实验室同一批号的有证标准物质, 测定结果的平均相对标准误差为5.6%、相对标准偏差为6.4% (详见表15)。并经六家验证实验室验证实验室间的相对误差为-9.1%~12.7%, 最终值为6.0%±18.4%。

结论: 本标准的萃取剂为正己烷: 丙酮 (1: 1), 也可使用正己烷作萃取剂。

5.4.4 净化小柱选择

本标准测定的石油烃 (C₁₀-C₄₀) 不包含植物油, 参考相关的标准ISO/TR 11046:1994 《土壤质量矿物油含量的测定红外线光谱法和气相色谱法》、ISO 16703 《土壤质量碳氢化合物 (C₁₀-C₄₀) 的测定气相色谱法》及《土壤石油类的测定红外光度法》都采用硅酸镁柱吸附一些极性的化合物, 因此, 本标准采用硅酸镁净化柱。

5.4.5 其他

无水硫酸钠、玻璃棉、石英砂应在400℃下，硅酸镁应在500℃下，烘烤4小时，每一批做空白验收，必要时可用正己烷或二氯甲烷浸泡处理。

5.5 仪器和设备

5.5.1 气相色谱仪：具有分流/不分流进样口，可程序升温，带氢火焰离子化检测器（FID），并具有峰面积加和功能。

由于石油烃（C₁₀-C₄₀）测定的是混合物总量，定量方法与其它单个物质定量差异较大，因此，定性时必需使用时间窗对时间窗内所有的分开和未分开的峰进行峰面积加和，而不是对每个峰积分后再将时间窗内的每个峰进行加和，因此，必须具有峰面积加和功能。

5.5.2 色谱柱：石英毛细管柱，30 m×0.32 mm×0.25 μm，固定相为5%苯基-95%甲基聚硅氧烷，或其他等效的色谱柱。

5.5.3 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（不建议使用超声萃取仪，理由见5.6.4.1提取）。

5.5.4 浓缩装置：旋转蒸发装置、K-D浓缩器或氮吹仪等浓缩装置，应根据仪器情况适当调节参数。

5.5.5 研钵：由玻璃或其他没有干扰物材质制成。

5.5.6 滤筒：与索氏提取装置配套，玻璃纤维材质，滤筒应做空白验收，空白测定值应小于方法检出限。

5.5.7 硅酸镁净化柱：60mm（柱长）×15mm（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放入50 ml烧杯中，加入适量正己烷，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，每批净化柱应进行验收）。

5.6 样品

5.6.1 样品的采集和保存

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。将采集好的样品立即置于4℃避光冷藏保存，于14d内完成萃取，萃取液于40d内完成分析。

a) 样品保存期实验：选用4个不同基质的土壤样品和2个沉积物样品进行土壤保存期实验，样品经4℃冷藏16天后重新测定，计算相对标准偏差，具体结果见表12。

表12 保存期实验

测定次数		第一次测定值 (mg/kg)			第二次测定值 (mg/kg)			相对偏差%
		1	2	平均值	1	2	平均值	
土壤	1#	256	258	257	273	292	283	-9.5
	2#	45.8	43.7	44.8	45.2	47.4	46.3	-3.4

	3#	144	144	144	146	146	146	-1.4
	4#	37.6	35.8	36.7	35.8	36.4	36.1	1.6
沉积物	5#	48.4	46.3	47.4	48.2	47.0	47.6	-0.5
	6#	19.2	17.8	18.5	18.9	21.0	20.0	-7.5

结论：土壤和沉积物样品经4℃冷藏16天后二次测定结果相对偏差小于10%。

b) 萃取液保存期实验：标准编制组选取12个土壤详查样品对其相应的萃取液经冷冻保存50天后复测，计算二次测定结果的相对标准偏差，具体测定结果见表13。

表13 萃取液保存期实验

土壤	测定值1 (µg/ml)	测定值 (µg/ml)	相对偏差%
1#	1195	1220	2.07
2#	883	969	9.29
3#	1049	1119	6.46
4#	2596	2737	5.29
5#	1232	1361	9.95
6#	1285	1190	7.68
7#	992	1077	8.22
8#	557	541	2.91
9#	1220	1316	7.57
10#	1720	1860	7.82
11#	1349	1389	2.92
12#	1714	1779	3.72

结论：由表13可以看出萃取液经50天冷冻保存后复测定，测定结果整体偏高，相对偏差小于10%，结果偏高可能是溶剂挥发所致。

5.6.2 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。

5.6.3 样品的制备

去除样品中的异物，称取约10g（精确到0.01g）样品，加入适量无水硫酸钠，研磨均化成流沙状，如使用加压流体萃取，则用硅藻土脱水。

当测定含水率较高的样品（特别是沉积物样品）时建议使用冷冻干燥。

5.6.4 试样的制备

5.6.4.1 提取

可选用索氏或加压流体萃取等其他有效的提取方法。

a) 索氏提取

将5.6.3得到的样品全部转移至玻璃纤维套筒中，将套筒放入索氏提取器中，加入100 ml 正己烷:丙酮(1:1)，提取16~18h，回流速率控制在10次/h左右，冷却后收集所有提取液以备净化用。

b) 加压流体萃取

参照HJ 783。通过验证提取溶剂也可选用正己烷。

将5.6.3得到的试样根据体积选择合适的提取池，装入样品，以正己烷作提取溶剂，按以下参考条件进行提取：提取温度80℃，提取压力100bar，静止提取时间5min，淋洗时间2min，氮气吹扫2min，循环提取时间2次，也可参照仪器生产商说明书设定条件。收集提取液，待净化。

标准编制实验室分别在提取温度80℃和100℃的下对浓度为162mg/kg的土壤样品进行实验，具体结果见表14。

表14 不同提取温度下提取效率的比较

提取温度		80℃	100℃
测定值 (mg/kg)	1	169	211
	2	176	176
	3	179	223
	4	170	173
平均值mg/kg		173	196
相对误差%		6.7	21.0
相对标准偏差%		2.8	15.2

结论：从表14中可以看出萃取温度80℃时，相对误差为6.7%、相对标准偏差2.8%，相对萃取温度100℃时，80℃萃取温度测定得到的数据较稳定。因此，标准编制组推荐萃取温度为80℃，不同厂家、不同仪器可能有差异，建议使用时进行条件实验，使方法特性参数符合本标准要求。

c) 不同提取方法比较

标准编制实验室选用空白样品、自制土壤样品分别进行索氏提取、加压流体萃取、探针式超声仪萃取效率比较。标准品测定采用索氏提取和水平振荡测定，水平振荡测定的数据由上海市环境科学研究院提供（本次实验除上海环科院选用的萃取剂为正己烷：丙酮（1：1），其余都选用正己烷为萃取剂），每个样品平行测定6次，测定结果见表15。

表15 不同提取方法的提取效率比较

名称	索氏	加压流体萃取	探针式超声仪	水平振荡	
样品类型	空白石英砂				
测定次数mg/kg	1	6.0	4.4	4.3	/
	2	3.7	4.7	7.2	/
	3	5.8	5.6	14	/
	4	4.3	6.1	5.3	/
	5	5.0	4.0	7.7	/
	6	4.2	6.3	5.9	/
平均值mg/kg	4.8	5.2	7.4	/	
标准偏差mg/kg	0.9	0.9	3.5	/	
样品类型	自制土				
测定次数mg/kg	1	542	522	340	/
	2	493	531	479	/
	3	490	510	433	/
	4	523	521	449	/
	5	523	502	456	/
	6	509	521	/	/
平均值mg/kg	513	518	431	/	
标准偏差mg/kg	20.0	10.3	54	/	
相对标准偏差%	3.9	2.0	12	/	
样品类型	标准土 (926mg/kg)				
测定次数mg/Kg	1	1009	/	/	897
	2	1106	/	/	1037
	3	1040	/	/	942
	4	1092	/	/	986
	5	1042	/	/	1051
	6	1085	/	/	954
平均值mg/kg	1062	/	/	978	

相对误差%	14.7	/	/	5.6
相对标准偏差%	3.7	/	/	6.4

结论：从表15可以看出采用探针式超声测定的值不稳定，索氏提取、加压流体萃取、水平振荡前处理测定结果能满足方法特性要求。

5.6.4.2 浓缩

使用氮吹仪浓缩时，水浴温度35℃，浓缩至1.0 ml。亦可使用K-D浓缩、旋转蒸发浓缩等其他合适的浓缩方法，具体参数应根据实际情况进行调整。

5.6.4.3 净化

依次用10 ml 正己烷-二氯甲烷混合溶液、10 ml 正己烷活化净化柱，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正己烷洗涤收集瓶，洗涤液一并上柱，用12 ml 正己烷进行洗脱，收集洗脱液浓缩到1.0 ml，转移至进样瓶中待测。

若样品中存在基体干扰，可采用硅镁型净化柱进行净化。若通过验证，亦可采用其他合适的净化方法。标准编制实验室进行了净化实验，具体见净化方案一和净化方案二。

a) 净化方案一

依次用10ml 正己烷-二氯甲烷混合溶液、10ml 正己烷活化净化柱，待柱上正己烷近干时，将浓缩液全部转移至净化柱中，用约2ml正己烷洗涤收集瓶，洗涤液一并上柱，用12ml 正己烷-二氯甲烷溶液进行洗脱，收集洗脱液于浓缩瓶中，按步骤5.6.4.2浓缩到1ml 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。

标准编制实验室分别配制二组样品，样品1：浓度为2945μg/ml的正构烷烃混合标准溶液（不含植物油）；样品2：浓度为4200μg/ml的正构烷烃标准溶液（含200μg/ml的植物油），二组样品分别过不同品牌的硅酸镁小柱；每个品牌小柱平行制备二份样品；按上述步骤进行净化，按步骤5.6.4.2浓缩到1 ml 待测。具体结果见表16。

表16 净化方案一测定结果

不同品牌小柱	样品1				样品2			
不同品牌小柱	2945μg/ml的正构烷烃混合标准溶液				4200μg/ml的正构烷烃混合标准溶液 +200μg/ml的植物油			
	测定值1 μg/ml	测定值2 μg/ml	平均值 μg/ml	相对误差 %	测定值1 μg/ml	测定值2 μg/ml	平均值 μg/ml	相对误差 %
Agela	2959	2885	2922	-0.8	3944	4484	4214	0.3
Supel	2952	2827	2890	-1.9	3918	3869	3894	-7.3
Waters	2869	2905	2887	-2.0	3514	3452	3483	-17.1

从表16可以看出样品1测定的数据相对比较稳定,样品2测定的数据相对误差逐渐增大。分析原因可能是选用了含二氯甲烷的洗脱液,造成部分植物油被洗脱,经浓缩进样后引起基线依次抬高,无法回到原有基线信号值,参见图11。

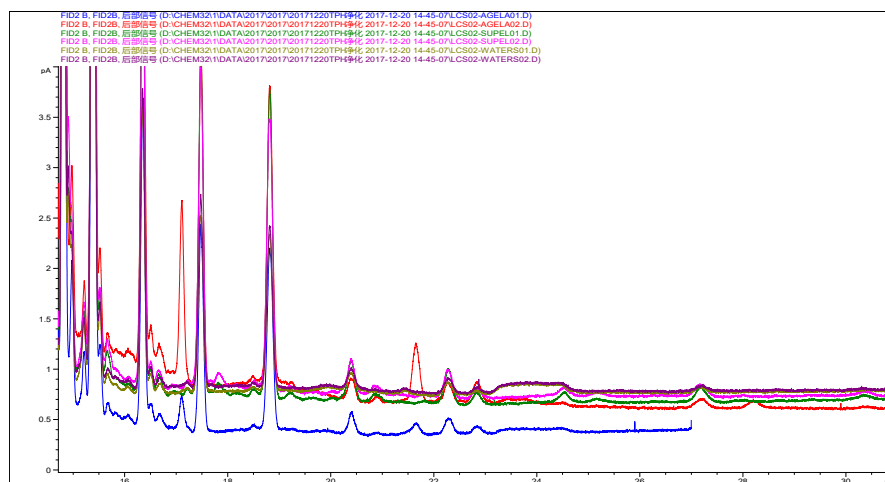


图11 含植物油的6个加标样品经正己烷-二氯甲烷洗脱后基线对照

从图11可以看到随着进样顺序先后,基线越来越高,怀疑是植物油附在衬管或没有完全燃烧所引起的。因此,标准编制组调整净化方案:净化方案二。

b) 净化方案二

依次用10ml 正己烷-二氯甲烷溶液、10ml 正己烷活化净化柱,待柱上正己烷近干时,将浓缩液全部转移至净化柱中,用约2ml 正己烷洗涤收集瓶,洗涤液一并上柱,用12ml正己烷进行洗脱,收集洗脱液于浓缩瓶中,按步骤5.6.4.2浓缩到1 ml 待测(由于不同品牌硅酸镁柱没有明显差异,因此,随机选用了3根硅酸镁柱)。

实验1: 样品2浓度为4200 $\mu\text{g/ml}$ 正构烷烃标准使用液加200 $\mu\text{g/ml}$ 的植物油,采用净化方案(二)进行净化,按步骤5.6.4.2浓缩到1ml 待测。具体测定结果见表17。

表17 净化方案二测定结果

		样品2			
不同品牌小柱	4200 $\mu\text{g/ml}$ 的正构烷烃混合标准溶液+200 $\mu\text{g/ml}$ 的植物油				
	测定值1	测定值2	平均值	相对误差	
Supel	4109	4081	4095	-2.5	
Waters	3991	4007	3999	-4.8	

从表17可以看出采用净化方案(二)净化后测定结果比较稳定,基线较为平稳,见图12。

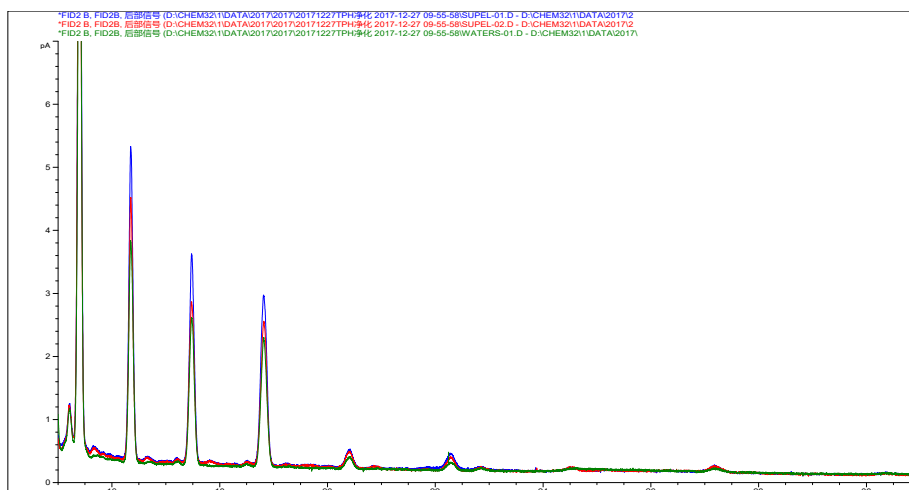


图12 含植物油的3组加标液经正己烷洗脱后基线对照

实验2: 为了更好的验证方案(二)的结果, 标准编制组进行了以下实验, 配制4组样品, 样品1: 浓度为450 $\mu\text{g/ml}$ 植物油的标准溶液(溶剂为正己烷); 样品2: 浓度为900 $\mu\text{g/ml}$ 植物油的标准溶液(溶剂为正己烷); 样品3: 浓度为2945 $\mu\text{g/ml}$ 的正构烷烃标准使用液+450 $\mu\text{g/ml}$ 植物油(溶剂为正己烷); 样品4: 浓度为4200 $\mu\text{g/ml}$ 的正构烷烃标准使用液+900 $\mu\text{g/ml}$ 植物油(溶剂为正己烷), 采用净化方案(二)进行净化, 按步骤5.6.4.2浓缩到1ml 待测, 测定结果见表18。

表18 净化方案(二)的测定结果

植物油的量	0 $\mu\text{g/ml}$	450 $\mu\text{g/ml}$				900 $\mu\text{g/ml}$			
		测定值 1	测定值 2	平均值	相对 误差	测定值 1	测定值 2	平均值	相对 误差
0	0	55	50	53	/	59	55	57	/
2945	2973	3306	3312	3309	12.4	/	/	/	/
4200	4167	/	/	/	/	3948	3982	3965	-5.6

从上述数据可以看出含不同植物油的标准溶液过柱后, 测定结果小于检出限, 含植物油的正构烷烃标准溶液过柱后, 基线平稳, 正构烷烃的测定值与配制的理论值较接近, 具体见图13。

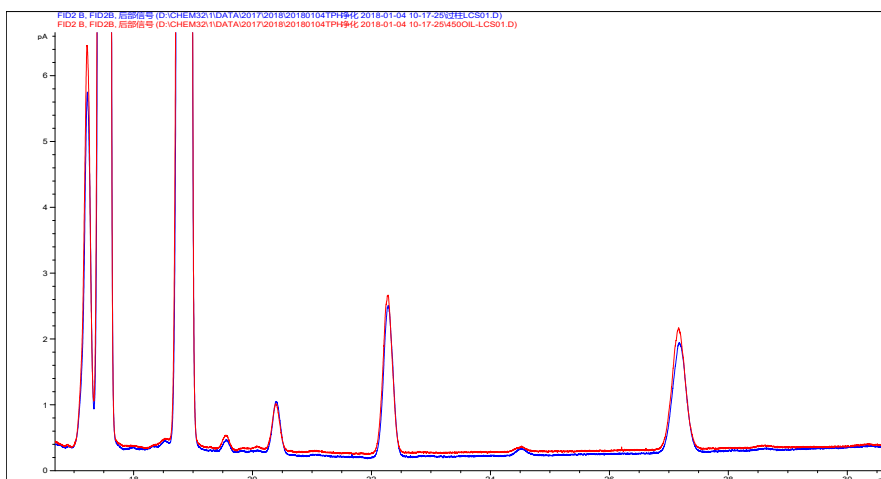


图13 正己烷洗脱后基线对照

实验3：在实验2的基础上编制组配制含16种多环芳烃的标准使用液（溶剂为正己烷），总浓度3200 $\mu\text{g/ml}$ （经正构烷烃标准曲线校准后得到的浓度为3890 $\mu\text{g/ml}$ ，按净化方案（二）进行净化收集洗脱液1，再用12ml二氯甲烷进一步洗脱收集洗脱液2，按步骤5.6.4.2 浓缩到1ml，待测。测定结果见表19。

表19 串联二种洗脱液测定结果

平行测定次数	不过柱	过柱		备注
	直接进样	正己烷洗脱液	二氯甲烷洗脱液	
	$\mu\text{g/ml}$	$\mu\text{g/ml}$	$\mu\text{g/ml}$	
1	3890	3956	131	
2		3925	191	

结论：通过以上实验证明净化方案（二）能满足净化要求。因此，本标准的净化步骤为：依次用10ml 正己烷-二氯甲烷溶液、10 ml 正己烷活化净化柱，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 正己烷洗涤收集瓶，洗涤液一并上柱，用12 ml正己烷进行洗脱，收集洗脱液于浓缩瓶中，待浓缩。

5.6.5 空白试样的制备

按与试样的制备（5.6.4）相同步骤制备空白试样。

5.7 分析步骤

5.7.1 仪器参考条件

进样口温度：300 $^{\circ}\text{C}$ ；进样方式：不分流进样。

柱温：初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min，以每分钟 40 $^{\circ}\text{C}$ 的速率升至 230 $^{\circ}\text{C}$ ，以每分钟 20 $^{\circ}\text{C}$ 的速率升至 320 $^{\circ}\text{C}$ 保持 20 min。

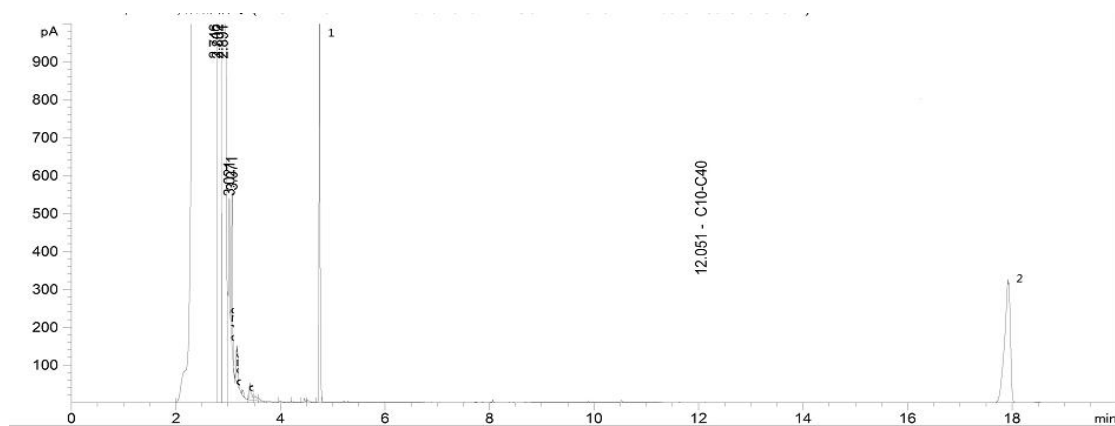
气体流量：氮气：1.5ml/min，氢气：30 ml/min，空气：300 ml/min。

检测器温度：325℃。进样量：1.0 μl。

5.7.2 校准

5.7.2.1 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 保留时间窗的确定

取1.0 μl浓度为1000 μg/ml的正癸烷和正四十烷混合标准溶液，按5.7.1仪器参考条件进行测定。根据正癸烷的出峰时间确定为石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的开始时间，正四十烷出峰结束时间为石油烃 (C₁₀-C₄₀) 结束时间。



1-正癸烷(4.681min)，2-正四十烷 (18.120min)

图14 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 定性物质参考色谱图

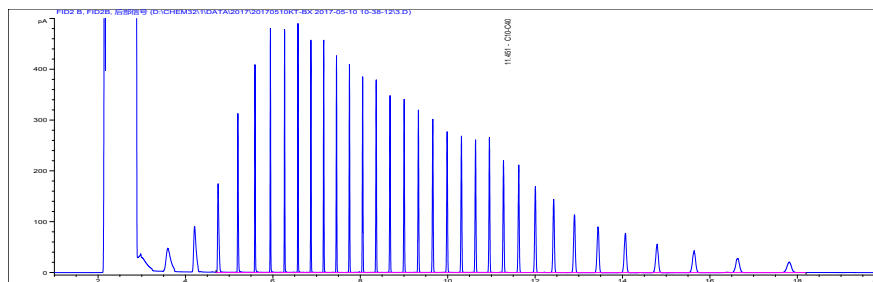
5.7.2.2 校准曲线的建立

取5个5 ml容量瓶，分别加入适量的正己烷，用微量注射器分别加入适量的标准溶液，用正己烷定容，混匀。配制成石油烃 (C₁₀-C₄₀) 质量浓度分别为248μg/ml、775 μg/ml、1550 μg/ml、3100 μg/ml、9300 μg/ml的标准系列。

取1.0 μl 待测试样，按照仪器参考条件 (5.7.1)，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 (5.7.2.1) 以内所有色谱峰的峰面积和为纵坐标，建立工作曲线。

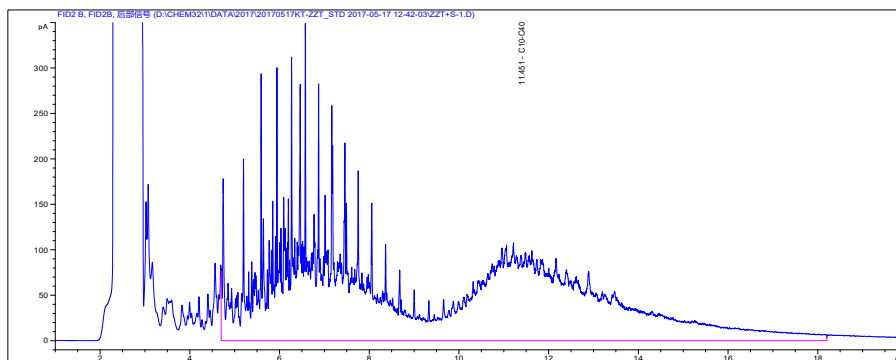
由于测定石油烃(C₁₀-C₄₀)时柱温较高，柱流失严重，因此，绘制校准曲线时应扣除柱补偿。柱补偿的测定频次应根据仪器的稳定情况而定，扣除柱补偿后的色谱图的基线与进样前的基线保持一致，见图15、图16。

5.7.3 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 参考色谱图



正构烷烃(4.68min~18.12min)

图15 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 参考气相色谱图1



柴油:润滑油(1:1)(4.68min~18.12min)

图16 石油烃(C₁₀-C₄₀)参考气相色谱图2

表20 石油烃(C₁₀-C₄₀)的含量-峰面积

化合物名称	1	2	3	4	5	6
石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)(μg/ml)	0	248	775	1550	3100	9300
石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)峰面积	0	2912	10954	24228	50180	153770
	R=0.9998	Y=0.06*X+71.5				

5.7.4 工作曲线范围的确定

工作曲线范围的确定主要依据该目标化合物分析方法的检出限和检测器的线性情况而定。标准编制实验室测定的方法检出限为6 mg/kg，最低点为测定下限附近，由于氢火焰离子化检测器的线性范围较广，因此，在线性范围内高浓度点选择的依据是在分析完高浓度样品后，紧跟的空白样品没有残留。依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ168)中规定4倍的检出限为测定下限，该方法的测定下限为24 mg/kg。

5.7.5 方法检出限

本标准的方法检出限是按照HJ168-2010附录A方法特性指标确定A1.1中2空白物质中未检出目标物质来进行方法检出限的测定。

分别称取7个10g左右的石英砂加入石油烃(C₁₀-C₄₀)标准溶液，使其石油烃(C₁₀-C₄₀)的浓度为15.5 mg/kg，进行索氏提取、浓缩、按校准曲线(5.7.2)相同条件进行测定，计算标准偏差。按公式(1)和公式(2)计算方法检出限，测定下限为计算出方法检出限的4倍。

a) 计算重复测量的标准偏差(SD):

$$SD = \sqrt{\left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right] / (n-1)} \quad (1)$$

b) MDL的计算

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times SD \quad (2)$$

式中：t——置信度为99%，自由度为(n-1)下的t值，可参考表21。

表21 t值表

重复次数n	自由度 (n-1)	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

检出限的测定结果见表22。

表22 检出限、测定下限测定结果

平行样品编号	石油烃(C ₁₀ -C ₄₀) (15.5 mg/kg)	
测定结果 (mg/kg)	1	14.3
	2	15.0
	3	14.6
	4	13.7
	5	14.5
	6	15.3
	7	18.8
平均值 \bar{x} (mg/kg)	15.2	
标准偏差 S (mg/kg)	1.68	
t 值	3.143	
检出限 (mg/kg)	5.3	
测定下限 (mg/kg)	24	

c) 检出限合理性判断

根据HJ168要求测定方法检出限的浓度应在计算出的方法检出限的1-10倍之间。本次测定的石油烃(C₁₀-C₄₀)方法检出限的浓度为15.5 mg/kg, 计算出的方法检出限为6 mg/kg, 符合HJ168检出限测定的要求。

5.7.6 试样测定

取1.0μl待测试料注入气相色谱仪, 按照气相色谱参考条件(5.7.1)进行测定。

5.7.7 空白试验

按照与试样测定相同的仪器条件进行空白试样(5.6.5)的测定。

5.7.8 结果计算与表示

5.7.8.1 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, 即目标化合物积分从正癸烷(包含)出峰开始时开始, 到正四十烷(包含)出峰结束, 计算石油烃(C₁₀-C₄₀)的总峰面积。

5.7.8.2 定量分析

根据建立的校准曲线(5.7.2), 按照目标化合物的峰面积和(此处的总峰面积为扣除柱流失后的总峰面积), 外标法定量。

5.7.9 结果计算

5.7.9.1 土壤样品的结果计算

土壤中石油烃(C₁₀-C₄₀)含量 w_1 , 按公式(3)进行计算:

$$w_1 = \frac{\rho_1 \times V_1 \times f}{m \times W_{dm}} \quad (3)$$

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 ——萃取液浓缩定容后的体积, ml;

f ——为稀释倍数;

m ——样品量(湿重), g;

W_{dm} ——土壤干物质含量, %。

5.7.9.2 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(4)进行计算:

$$w_2 = \frac{\rho_1 \times V_1 \times f}{m \times (1 - W_{H_2O})} \quad (4)$$

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_l ——可萃取液浓缩定容后的体积，ml；

f ——为稀释倍数；

m ——样品量（湿重），g；

w_{H_2O} ——沉积物含水率，%。

5.7.10 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。

5.8 精密度和准确度

标准编制组分别对沙质土、黏质土、土壤样品、沉积物样品、沙进行精密度和准确度的测定。

5.8.1 精密度

标准编制组选取了1#石英砂、10#标准土、4#壤土、7#黏土及7#黏土加标和8#、9#沉积物及9#沉积物加标样品按样品全过程进行精密度测定，每个样品做6个平行样，分别计算平均值、标准偏差，具体测定结果见表23。

表23 精密度测定结果

平行号	沙质土	土壤			沉积物			沙质土	
	1#石英砂	4#壤土	7#黏土	7#黏土加标	8#沉积物	9#沉积物	9#沉积物加标	10#标准土	
浓度 (mg/kg)	15.5	/	/	7#+296	/	/	9#+98.8	926	
测定结果	1	15.0	472	404	711	69.4	109	186	1009
	2	14.6	469	418	719	71.6	109	189	1106
	3	13.7	466	443	703	68.4	107	193	1040
	4	14.5	438	449	735	56.1	94.8	193	1092
	5	15.3	412	420	704	58.7	97.8	187	1042
	6	18.8	449	427	705	65.6	101	198	1085
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	15.3	451	427	713	65.0	103	191	1062	
标准偏差 S_i (mg/kg)	1.79	23.1	16.7	12.4	6.2	6.1	4.5	37.6	

相对标准偏差 RSD (%)	11.7	5.1	3.9	1.7	9.6	5.9	2.4	3.5
-------------------	------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

结论：采用本方法研究确定的前处理条件、仪器测定条件、分析步骤及选用的标准品对实际土壤、沉积物及标准土壤样品进行精密度测定，测定结果低浓度点的相对偏差较大，相对标准偏差的范围为1.7%~11.7%。

5.8.2 准确度

标准编制组对1#石英砂、2#、3#、4#壤土、5#、6#、7#黏土和8#、9#沉积物样品进行加标回收率的测定，10#标准土进行相对误差的测定，具体加标浓度和加标回收率、相对误差测定结果见表24-1、24-2。

表24-1 准确度测定结果

平行号		沙质土(1# 石英砂)		土壤				沉积物			
				4#壤土		7#黏土		8#沉积物		9#沉积物	
平行号		加标 样	加标 回收 率%	加标 样	加标 回收 率%	加标 样	加标 回收 率%	加标 样	加标 回收 率%	加标 样	加标 回收 率%
测 定 结 果	1	16.1	104	472	106	711	95.8	237	116	186	84.0
	2	16.8	108	469	106	719	98.5	240	118	189	87.0
	3	16.4	106	466	105	703	93.1	230	111	193	91.1
	4	15.5	100	438	98.6	735	104	263	137	193	91.1
	5	16.3	105	412	92.8	704	93.5	235	115	187	85.0
	6	17.1	110	449	101	705	93.8	210	97.9	198	96.2
加标量 mg/kg		15.5		445		296		148		98.8	
样品值 mg/kg		ND		ND		427		65.0		103	
回收率平均 值%		106		102		95.6		122		89.1	
		土壤									

平行号		2#壤土		3#壤土		5#黏土		6#黏土			
平行号		加标 样	加标 回收 率%	加标 样	加标 回收 率%	加标 样	加标 回收 率%	加标 样	加标 回收 率%	加标 样	加标 回收 率%
测 定 结 果	1	159	91.7	119	100	124	75.7	118	88.9	/	/
	2	159	91.6	122	104	113	63.7	131	104	/	/
	3	154	85.8	131	114	103	52.1	119	90.4	/	/
	4	161	93.6	134	117	111	61.1	131	104	/	/
	5	152	83.5	125	107	121	72.9	121	92.5	/	/
	6	165	98.1	128	110	119	70.6	128	100	/	/
加标量 mg/kg		88.9		88.9		88.9		88.9		/	
样品值 mg/kg		77.8		30.2		56.2		38.8		/	
回收率平均 值%		90.7		109		66.0		96.7		/	

表24-2 准确度测定结果

平行号		标准土壤样品	
平行号		10#标准土	相对误差%
测 定 结 果	1	1009	9.0
	2	1106	19.4
	3	1040	12.3
	4	1092	17.9
	5	1042	12.5

	6	1085	17.2
平均值mg/kg		1062	14.7
标准值mg/kg		926 mg/kg	

结论：采用本方法研究确定的前处理条件、仪器测定条件、分析步骤及选用的标准品对实际土壤、实际土壤加标、沉积物、沉积物加标样品及标准土壤样品的测定，土壤加标回收率的范围为52.1%~117%；沉积物的加标回收率范围为84.0%~137%；土壤标准品的平均相对误差为14.7%。

5.9 质量保证和质量控制

结合标准编制实验室的实验和六家实验室的验证数据统计制定质量保证和质量控制。

5.9.1 空白试验

每20个样品或每批样品（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。

5.9.2 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 $\leq 10\%$ 。

5.9.3 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 $\leq 20\%$ 。

5.9.4 基体加标

5.9.4.1 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%。

5.9.4.2 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%。

5.10 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。

6 方法验证

6.1 验证方案

6.1.1 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，根据保留时间窗定性，外标法定量。

6.1.2 试剂和材料

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

6.1.2.1 正己烷（C₆H₁₄）：HPLC级。

6.1.2.2 无水硫酸钠（Na₂SO₄）：分析纯，400℃烘4小时。

6.1.2.3 标准品1： $\rho_{\text{总量}}=31000\text{mg/L}$ （C₁₀-C₄₀正构混合标液）。

6.1.2.4 标准品2： $\rho=9880\text{mg/L}$ （柴油：润滑油（1：1））。

6.1.2.5 定位用标准品： $\rho=500\text{mg/L}$ 正葵烷/正四十烷标准使用液（标准编制实验室配制）。

6.1.2.6 玻璃纤维滤筒：经400℃烘4小时。

6.1.2.7 石英砂：60目-100目，分析纯。

6.1.2.8 土壤：标准编制实验室统一提供。

6.1.2.9 沉积物：标准编制实验室统一提供。

6.1.2.10 土壤标准品：标准编制实验室统一提供。

6.1.3 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准A级玻璃量器。

6.1.3.1 气相色谱仪：配有自动进样系统，分流/不分流进样口，氢火焰离子化检测器（FID），可进行程序升温。

6.1.3.2 载气：氮气，纯度99.999%；燃气：氢气，纯度99.99%；助燃气：无油压缩空气，经5Å分子筛净化。

6.1.3.3 毛细管色谱柱：DB-5，30m×0.32mm×0.25μm。

6.1.3.4 浓缩仪：配套具1 ml刻度浓缩管。

6.1.3.5 索氏提取装置：电加热套，平底烧瓶（不小于150 ml），抽提管，冷凝管，循环水冷凝泵。也可使用加压流体萃取装置。

6.1.3.6 电子天平：精确到0.001 g。

6.1.3.7 微量注射器：10μl、100μl、1000μl。

6.1.3.8 进样小瓶：2 ml棕色玻璃瓶，带聚四氟乙烯衬垫盖。

6.1.3.9 烧杯：不小于150 ml。

注：实验结束后，所有接触样品的玻璃容器必须清洗后105℃烘干，避免干扰。

6.1.4 仪器参考条件

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。

进样口温度：300℃；进样方式：不分流进样。

气体流量：氮气：1.5 ml/min，氢气：30 ml/min，空气：300 ml/min。

检测器温度：325℃；进样量：1.0 μl。

6.1.5 校准

6.1.5.1 石油烃（C₁₀-C₄₀）保留时间窗的确定

按仪器参考条件（6.1.4）进样正癸烷/正四十烷标准使用液（6.1.2.5），根据正癸烷的出峰时间确定石油烃（C₁₀-C₄₀）的出峰开始时间，正四十烷的出峰结束时间确定为石油烃（C₁₀-C₄₀）的结束时间。

6.1.5.2 校准曲线的建立

以正己烷为稀释液，在2 ml进样小瓶中依次加入2 μl、10 μl、25 μl、50 μl、100 μl、300 μl的C₁₀-C₄₀混合标液（6.1.2.3），稀释到1000 μl，摇匀。配制石油烃的浓度分别为0 mg/L、248 mg/L、775 mg/L、1550 mg/L、3100 mg/L、9300 mg/L。将上述配制的标准系列按照仪器参考条件（6.1.4），从低浓度到高浓度依次测定。在确定的保留时间窗内以峰面积和为纵坐标，浓度为横坐标，绘制工作曲线。

注：由于测定石油烃(C₁₀-C₄₀)时柱温较高，柱流失严重，因此，绘制校准曲线时应扣除柱补偿。

6.1.6 空白试验

分别称取7份约10 g无水硫酸钠置于玻璃纤维滤筒中，装入索氏提取抽提管，加入100ml正己烷，经16小时回流萃取后，将萃取液全部转移至浓缩管，开启吹氮浓缩至1 ml，使用正己烷定容，转移入进样小瓶待测。按校准曲线的建立（6.1.5.2）相同条件进行空白测定。（通过验证也可使用加压流体萃取和其他等效的浓缩仪。）

6.1.7 方法特性参数

6.1.7.1 方法检出限的测定

分别称取7份10.0 g石英砂，装入玻璃纤维滤筒中，并加入5 μl C₁₀-C₄₀混合标液（6.1.2.3），使其浓度为15.5 mg/kg，装入索氏提取抽提管中，加入100 ml正己烷，经16小时回流萃取后，将萃取液全部转移至浓缩管，开启吹氮浓缩至1 ml，使用正己烷定容，转移入进样小瓶。按工作曲线（6.1.5.2）相同条件进行测定，计算标准偏差。

方法检出限：

$$MDL=t(n-1,0.99) \times S$$

MDL---方法检出限；

S---n次测定的标准偏差；

t---当自由度为n-1，置信度为99%时的t值见表25。

表25 t 值表

重复次数 n	自由度 (n-1)	t (n-1,0.99)
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896

10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

6.1.7.2 测定下限

以4倍检出限作为测定下限。

6.1.7.3 精密度和准确度

- 1) 沙质土壤（石英砂加标浓度为15.5 mg/kg）；
- 2) 7#黏土样品（样品浓度约400 mg/kg）；
- 3) 7#黏土样品加标（加标浓度为296 mg/kg）；
- 4) 4#壤土样品加标样品（4#壤土样品浓度未检出，加标浓度为445 mg/kg）；
- 5) 9#沉积物样品（样品浓度约80 mg/kg）；
- 6) 9#沉积物加标样品（加标浓度为98.8 mg/kg）；
- 7) 10#标准土壤（浓度为926 mg/kg）。

6.1.8 试样的制备

6.1.8.1 空白加标

在小烧杯中分别称取6份10.0 g石英砂加入5 μ l C₁₀-C₄₀混合标准使用液（6.1.2.3），使其浓度为15.5 mg/kg。

6.1.8.2 土壤样品

7#黏土样品：在小烧杯（6.1.3.9）中分别称取6份约10 g左右（精确到0.01g）土壤1（6.1.2.8），记录称重。加入适量无水硫酸钠，搅拌至样品呈流沙状。

7#黏土样品加标：在小烧杯（6.1.3.9）中分别称取6份约10 g左右（精确到0.01g）土壤1（6.1.2.8），记下重量。加入适量无水硫酸钠，搅拌至样品呈流沙状。加入30 μ l柴油：润滑油（1：1）（6.1.2.4）标准使用液。

4#壤土样品加标：在小烧杯（6.1.3.9）中分别称取6份约10 g左右（精确到0.01g）土壤2（6.1.2.8），记下重量。加入适量无水硫酸钠，搅拌至样品呈流沙状。加入50 μ l柴油：润滑油（1：1）（6.1.2.4）标准使用液。

6.1.8.3 沉积物

9#沉积物：在小烧杯（6.1.3.9）中分别称取6份约10 g左右（精确到0.01g）沉积物（6.1.2.9），记下称重。加入适量无水硫酸钠，搅拌至样品呈流沙状。

9#沉积物加标：在小烧杯（6.1.3.9）中分别称取6份约10 g左右（精确到0.01g）沉积物（6.1.2.9），记下称重。加入适量无水硫酸钠，搅拌至样品呈流沙状。加入10 μ l柴油：润滑油（1：1）（6.1.2.4）标准使用液。

6.1.8.4 标准土壤

在小烧杯（6.1.3.9）中分别称取6份2 g左右土壤标准品（6.1.2.10），记下重量。加入适量无水硫酸钠，混匀。

6.1.9 试样的测定

将上述制备好的样品用正己烷:丙酮(1:1)或正己烷采用索氏或加压流体萃取,萃取液经氮吹或等效浓缩仪浓缩至1 ml,经硅酸镁净化,按校准曲线(6.1.5.2)相同条件进行测定。

6.1.10 空白试验

按照与试样测定(6.1.9)相同的参考条件进行空白试样(6.1.8.1)的测定。

6.2 方法验证实验室及实验人员

表26 验证实验室及验证人员

验证实验室	实验室号	姓名	职务或职称	验证方法名称
天津市环境监测中心	1	张肇元	工程师	《土壤和沉积物 石油烃(C ₁₀ -C ₄₀)的测定 气相色谱法》
		崔连喜	工程师	
工业和信息化部电子第五研究所	2	陈琼	工程师	
		刘丽	高级工程师	
宁波市环境监测中心	3	钱飞中	高级工程师	
		陈钟佺	工程师	
		汪晟乐	助理工程师	
上海实朴检测技术服务有限公司	4	顾俊	工程师	
		刘成霞	工程师	
		张大为	工程师	
		彭庭辉	工程师	
上海纺织节能环保中心	5	陈斐	高级工程师	
		张忆刃	助理工程师	
上海市浦东新区环境监测站	6	储燕萍	高级工程师	

		唐莺	工程师
		庄韶华	工程师

6.3 方法验证过程

6.3.1 方法验证的主要过程

a) 验证方案设计：根据编制实验室实验结果确定最佳分析条件，在确定的分析条件下测定方法检出限、精密度和准确度等特性参数。通过对特性参数测定结果进行分析统计并结合开题论证会专家提出的建议，编写了详细的方法验证方案。

b) 通过筛选确定了六家具有计量认证或实验室认可、具备验证实验条件、监测能力和水平具有代表性的实验室验证。

c) 在方法验证前，对参加验证的分析人员进行了培训，包括方法原理、操作步骤及流程。

d) 按照方法验证方案的要求，土壤和沉积物样品、石油烃（C₁₀-C₄₀）标准品、正癸烷和正构C₄₀定性用标准品、石油烃（C₁₀-C₄₀）土壤标准品由标准编制实验室统一提供。所有需要加标样品由验证实验室分析人员按标准编制实验室制定的验证方案进行。

e) 方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

6.3.2 方法验证结论

当取样量为10.0 g时，石油烃（C₁₀-C₄₀）的方法检出限为6 mg/kg，测定下限为24 mg/kg。方法精密度和准确度见表27-1~27-3。

表27-1 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27-2 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 (C10-C40)	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27-3 方法的准确度

石油烃 (C10-C40)	标准值	相对误差 (\overline{RE})	相对误差平 (\overline{RE}) 均值	相对误差标准偏差 $S_{\overline{RE}}$	相对误差最终值 (\overline{RE}) \pm $S_{\overline{RE}}$
测定值	926	-4.2~19	6.0	9.2	6.0±18

7 与开题报告的差异说明

2018年3月28日在北京召开了国家环境保护标准征求意见稿技术审查会,会上专家提出将原《土壤和沉积物 总石油烃的测定 气相色谱法》改为《土壤和沉积物 石油烃(C₆-C₉)的测定 吹扫捕集/气相色谱法》和《土壤和沉积物 石油烃(C₁₀-C₄₀)的测定 气相色谱法》二个标准。

8 参考文献

[1] 张厚福.石油地质学[M]. 石油工业出版社,1999.

- [2] 昊平, 于桂红, 于松峰等.石油馏分组成[J].科技信息, 2011,25:35-36.
- [3] 李发生, 曹云者等. 石油烃污染场地土壤指导限值构建方法.
- [4] 于璐, 吴晓青, 周保华, 等. 环渤海地区工业废水石油类排放特征分析[J].环境科学与技术, 2014, 37 (4): 198 -204.
- [5] 谢重阁. 环境中石油污染物的分析技术.北京:中国环境科学出版社,1987, 123 ~ 128
- [6] 韩长绵, 姜永年, 杨世王. 环境科学与技术, 1988,(3):20 ~ 22
- [7] 刘世亮, 骆永明, 丁克强等. 土壤学报, 2004, 41(3):336 ~ 341
- [8] 朱艳吉, 王宝辉, 盖翠萍. 石油类污染物的环境行为及其对环境的影响[J].化工时刊, 2006, 20 (9) :66-69
- [9] GB15618-1995. 土壤环境质量标准[S]. 1995.
- [10] 《展览会用地土壤环境质量评价标准 (暂行)》(HJ350-2007)
- [11] GB4284-84. 农用污泥中污染物控制标准[S]. 1984.
- [12] 《全国土壤污染状况评价技术规定》环发(2008)39号
- [13] 《建设用地土壤污染风险筛选指导值 (第三次征求意见稿)》
- [14] 《上海市场地土壤环境健康风险评估筛选值 (试行)》
- [15] DB11/T811-2011. 场地土壤环境风险评价筛选值(北京). 2011.
- [16] DB50/T-2016. 场地土壤环境风险评价筛选值 (重庆). 2016.
- [17] GB3838-2002. 地表水环境质量标准[S]. 2002.
- [18] GB3097-1997. 海水水质标准[S]. 1997.
- [19] GB5749-2006. 生活饮用水卫生标准[S]. 2006.
- [20] GB11607-89. 渔业水质标准[S]. 1989.
- [21] GB5084-92. 农田灌溉水质标准[S]. 1992.
- [22] 《食用农产品产地环境质量评价标准》(HJ332-2006)
- [23] 《温室蔬菜产地环境质量评价标准》(HJ333-2006)
- [24] GB8978-1996. 污水综合排放标准[S]. 1996.
- [25] GB18918-2002. 城镇污水处理厂污染物排放标准[S]. 2002.
- [26] GB18466-2005. 医疗机构水污染物排放标准[S]. 2005.
- [27] GB21900-2008. 电镀污染物排放标准[S]. 2008.
- [28] GB20426-2006. 煤炭工业污染物排放标准[S]. 2006.
- [29] GB1570-2015. 石油炼制工业污染物排放标准[S]. 2015.
- [30] GB574-2015. 再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准[S]. 2015.
- [31] GB1573-2015. 无机化学工业污染物排放标准[S]. 2015.
- [32] GB13458-2013. 合成氨工业水污染物排放标准[S]. 2013.
- [33] GB6171-2012. 炼焦化学工业污染物排放标准[S]. 2012.
- [34] GB8666-2012. 铁合金工业污染物排放标准[S]. 2012.

- [35] GB3456-2012. 钢铁工业水污染物排放标准[S]. 2012.
- [36] GB28661-2012. 铁矿采选工业污染物排放标准[S]. 2012.
- [37] GB7632-2011. 橡胶制品工业污染物排放标准[S]. 2011.
- [38] GB6877-2011. 汽车维修业水污染物排放标准[S]. 2011.
- [39] GB4470.3-2011. 弹药装药工业水污染物排放标准[S]. 2011.
- [40] GB5452-2011. 钒工业污染物排放标准[S]. 2011.
- [41] GB6132-2010. 硫酸工业污染物排放标准[S]. 2010.
- [42] GB6451-2010. 稀土工业污染物排放标准[S]. 2010.
- [43] GB6131-2010. 硝酸工业污染物排放标准[S]. 2010.
- [44] GB5468-2010. 镁、钛工业污染物排放标准[S]. 2010.
- [45] GB5467-2010. 铜、镍、钴工业污染物排放标准[S]. 2010.
- [46] GB5465-2010. 铝工业污染物排放标准[S]. 2010.
- [47] GB5464-2010. 陶瓷工业污染物排放标准[S]. 2010.
- [48] GB5463-2010. 油墨工业水污染物排放标准[S]. 2010.
- [49] GB14470.3-2002. 兵器工业水污染排放标准 弹药装药[S]. 2002.
- [50] GB18486-2001. 污水海洋处置工程污染控制标准[S]. 2001.
- [51] GB13458-2001. 合成氨工业水污染排放标准[S]. 2001.
- [52] METHOD EPA 8015d
- [53] MA DEP EPH Method
- [54] ISO16703-2011
- [55] ISO/TR11046-1994
- [56] METHOD EPA 8031
- [57] METHOD EPA 8270
- [58] METHOD EPA 3540
- [59] Marc A. Mills, Thomas J. McDonald, James S. Bonner, et al. Method for quantifying the fate of petroleum in the environment[J]. Chemosphere, 1999, 39 (14) :2563-2582.
- [60] Richter B E. Extraction of hydrocarbon contamination from soils using accelerated solvent extraction[J]. J Chromat A, 2000, 874:217-224.
- [61] Arthur C L, Pawliszyn J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers[J]. Anal. Chem. 1990, 62:2145.
- [62] Liang S, Tilotta D C. Determination of total petroleum hydrocarbons in soil by dynamic on-line supercritical fluid extraction with infrared photometric detection[J]. J Chromat A, 2003, 986:319-325.
- [63] HJ350-2007 《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》附录E
- [64] 《土壤石油类的测定红外光度法（征求意见稿）》

- [65] HJ695-2014 《土壤 有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外法》
- [66] HJ658-2013 《土壤 有机碳的测定 燃烧氧化-滴定法》
- [67] HJ615-2011 《土壤 有机碳的测定 重铬酸氧化-分光光度法》
- [68] HJ736-2016 《土壤和沉积物有机物的提取加压流体萃取法》
- [69] GB/T 21247-2007 《海洋溢油鉴别系统规范》(GB/T 21247-2007)
- [70] 《水质 可萃取性石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的测定 气相色谱法》(HJ894-2017)
- [71] 黄宁选, 马宏瑞, 王晓蓉等.环境中石油烃污染物组分的气相色谱分析[J].陕西科技大学学报, 2003, 21 (6): 25-29.
- [72] 李懿.浅谈气相色谱法测定土壤中石油烃类化合物[J].广东化工, 2010,37(204): 188-189.
- [73] 杨慧娟, 刘五星等.气相色谱-质谱法分段测定土壤中的可提取性总石油烃.土壤 (soils), 2014, 46 (1): 134-138.
- [74] 姜岩, 伍涛等.土壤中石油烃预处理及含量分析方法研究进展. 土壤 (soils), 2015, 43 (3): 461-465.

附一

方法验证报告

方法名称：土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定
气相色谱法

项目负责单位：上海市环境监测中心

项目负责人及职称：张建萍高级工程师

通讯地址：上海市三江路55号电话：24011500

报告编写人及职称：张建萍 高级工程师

报告日期：2017 年 10 月 28 日

A1 原始测试数据

A1.1 实验室基本情况

表A.1 参加验证的人员情况登记表

验证实验室	实验室号	姓名	职务或职称	验证方法名称
天津市环境监测中心	1	张肇元	工程师	《土壤和沉积物 石油烃（C ₁₀ -C ₄₀ ）的测定 气相色谱法》
		崔连喜	工程师	
工业和信息化部电子第五研究所	2	陈琼	工程师	
		刘丽	高级工程师	
宁波市环境监测中心	3	钱飞中	高级工程师	
		陈钟佺	工程师	
		汪晟乐	助理工程师	
上海实朴检测技术服务有限公司	4	顾俊	工程师	
		刘成霞	工程师	
		张大为	工程师	
		彭庭辉	工程师	
上海纺织节能环保中心	5	陈斐	高级工程师	
		张忆刃	助理工程师	
上海市浦东新区环境监测站	6	储燕萍	高级工程师	
		唐莺	工程师	
		庄韶华	工程师	

表A.2 使用仪器情况登记表

实验室序号	单位名称	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
1	天津市环境监测中心	气相色谱仪	6890N	CN10501050	检定合格
			GC2010plus	02142530003	检定合格
		ASE			
		浓缩仪			
2	工业和信息化部电子第五研究所	气相色谱仪	6890N	CN10712002	检定合格
		ASE	Power-prep™/PLE2	P-203-Q	正常
		浓缩仪	NDK200-1	MU-C19-0033	正常
3	宁波市环境监测中心	气相色谱仪	7890A	CN10942017	检定合格
		ASE	ASE300	06120659	正常
		浓缩仪	Turbo VAplI	TV0147N10605	正常
4	上海实朴检测技术服务有限公司	气相色谱仪	7890A	US13101023	检定合格
			7890B	CN17143101	检定合格
		ASE	BUCHI-916	1000154495	正常
		浓缩	K-D	/	正常
5	上海纺织环保节能中心	气相色谱仪	7890A	US10411020	检定合格
		ASE	350	17010109	正常
		氮吹仪	Biotage	54660	正常
6	上海市浦东新区环境监测站	气相色谱仪	6890N	US10420077	检定合格
		ASE	350	130112025	正常
		浓缩仪	Biotage	TV1053N16316	正常

表A.3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
石油烃标液	$\rho_{(C10-C40)}=31000\text{mg/L}$	/	标准样品由上海市环境监测中心提供
石油烃标液	$\rho_{(C10-C40)}=9880\text{mg/L}$	/	
石油烃标准土	926mg/kg		
正癸烷	色谱纯	/	

正四十烷	色谱纯	/	
------	-----	---	--

A1.2 方法检出限、测定下限测试数据

石油烃 (C₁₀-C₄₀): 分别称取7份10.0 g石英砂, 加入C₁₀-C₄₀混合标液, 使其浓度为15.5 mg/kg, 按样品提取、净化、浓缩, 定容到1ml后进行测定, 计算标准偏差。测定结果见表 A.4。

表A.4 方法检出限的测定

测试日期: 2017.8-2017.11

测定项目	石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)						
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	上海浦东 新区环境 监测站
测试日期		2017.8	2017.8	2017.8	2017.8	2017.7	2017.9
测定结果	1	11.4	17.5	15.3	14.9	15.8	15.7
	2	10.9	17.0	16.4	15.6	14.2	17.8
	3	10.3	16.5	15.5	15.0	15.0	17.0
	4	12.0	17.2	17.1	15.3	16.2	16.6
	5	13.1	17.4	16.7	15.4	15.4	16.3
	6	10.5	16.5	16.5	14.7	16.0	17.0
	7	13.7	21.6	17.1	15.0	17.2	15.4
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		11.7	17.7	16.4	15.1	15.7	16.5
标准偏差Si (mg/kg)		1.30	1.78	0.72	0.31	0.95	0.82
t值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 (mg/kg)		4.1	5.6	2.3	1.0	3.0	2.6
测定下限 (mg/kg)		16.4	22.3	9.0	4.0	11.9	10.4

A1.3 方法精密度测试数据

六家验证实验室分别对1) 1#石英砂加标样品 (加标浓度15.5mg/kg); 2) 7#黏土样品 (样品浓度约400mg/kg); 3) 7#黏土样品加标 (加标浓度为296 mg/kg); 4) 4#壤土样品加标样品 (加标浓度为445mg/kg); 5) 9#沉积物样品 (样品浓度约80mg/kg); 6) 9#沉积物加标样品

(加标浓度为98.8 mg/kg) 进行测定；7) 10#标准土壤926 mg/kg石油烃 (C₁₀-C₄₀) 样品, 进行重复六次测定, 具体操作步骤见验证方案6.1。

测定结果见表A.5-1~ A.5-6。

表A. 5-1 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 方法精密度的测定

验证单位: 天津市环境监测站

测试日期: 2017.8-2017.10

平行号	1#石英砂	7#黏土	4#壤土	7#黏土加标	9#沉积物	9#沉积物加标	10#标准土	
测定结果 (mg/kg)	1	11.4	317	420	595	69.6	151	850
	2	10.9	320	373	586	85.0	149	882
	3	10.3	328	395	553	80.8	146	918
	4	12.0	347	372	586	91.0	144	876
	5	13.1	320	361	528	99.2	137	842
	6	10.5	318	401	580	76.2	141	956
平均值xi (mg/kg)	11.4	325	387	571	83.6	145	887	
标准偏差Si (mg/kg)	1.1	11.5	22.1	25.6	10.6	5.2	43.2	
相对标准偏差RSD (%)	9.2	3.5	5.7	4.5	12.6	3.6	4.9	

表A. 5-2 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 方法精密度的测定

验证单位: 工业和信息化部电子第五研究所

测试日期: 2017.8-2017.11

平行号	1#石英砂	7#黏土	4#壤土	7#黏土加标	9#沉积物	9#沉积物加标	10#标准土	
测定结果 (mg/kg)	1	17.0	402	431	713	103	193	964
	2	16.5	427	434	717	98.1	193	849
	3	17.2	414	435	718	93.6	197	983
	4	17.4	422	429	712	105	197	968
	5	16.5	430	437	720	101	190	1001
	6	21.6	422	422	704	108	195	1081

平均值xi (mg/kg)	17.7	420	431	714	101	194	974
标准偏差Si (mg/kg)	1.9	10.2	5.4	5.8	5.1	2.7	74.9
相对标准偏差RSD (%)	11.0	2.4	1.2	0.8	5.0	1.4	7.7

表A.5-3 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 方法精密度的测定

验证单位: 宁波市环境监测中心

测试日期: 2017.8-2017.11

平行号	1#石英砂	7#黏土	4#壤土	7#黏土 加标	9#沉积物	9#沉积物 加标	10#标准 土
测定结果 (mg/kg)	1	15.3	379	368	602	79.6	1063
	2	16.4	371	366	596	80.6	1044
	3	15.5	378	363	580	79.8	1135
	4	17.1	382	366	609	81.8	1093
	5	16.7	383	356	569	83	1165
	6	16.5	381	348	607	84.2	162
平均值xi (mg/kg)	16.3	379	361	594	81.5	160	1100
标准偏差Si (mg/kg)	0.7	4.3	7.7	16.0	1.8	6.8	50.0
相对标准偏差 RSD (%)	4.3	1.1	2.1	2.7	2.3	4.2	4.5

表A.5-4 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 方法精密度的测定

验证单位: 上海实朴检测有限公司

测试日期: 2017.8-2017.11

平行号	1#石英砂	7#黏土	4#壤土	7#黏土 加标	9#沉积物	9#沉积物 加标	10#标准 土
测定结果 (mg/kg)	1	14.9	389	412	643	83.1	993
	2	15.6	392	379	631	91.5	1065
	3	15.0	404	428	619	90.0	920

	4	15.3	415	405	650	84.3	167	992
	5	15.4	389	384	608	77.6	164	1036
	6	14.7	398	414	636	75.7	175	980
平均值xi (mg/kg)		15.2	398	404	631	83.7	167	998
标准偏差Si (mg/kg)		0.3	10.2	18.8	15.5	6.4	4.3	49.8
相对标准偏差RSD (%)		2.2	2.6	4.7	2.5	7.6	2.6	5.0

表A. 5-5石油烃 (C₁₀-C₄₀) 方法精密度的测定

验证单位: 上海纺织节能环保检测站

测试日期: 2017.8-2017.11

平行号	1#石英砂	7#黏土	4#壤土	7#黏土 加标	9#沉积物	9#沉积物 加标	10#标准土	
测定结果 (mg/kg)	1	14.2	410	519	706	90.6	184	1.03E+03
	2	15.0	412	461	736	105	180	1.00E+03
	3	16.2	424	500	676	103	194	1.00E+03
	4	15.4	434	473	734	100	189	1.12E+03
	5	16.0	410	452	676	89.6	189	985
	6	17.2	420	494	709	84.4	202	1.13E+03
平均值xi (mg/kg)		15.7	418	483	706	95.4	190	1.05 E+03
标准偏差Si (mg/kg)		1.0	9.6	25.5	26.4	8.4	7.7	65.7
相对标准偏差RSD (%)		6.6	2.3	5.3	3.7	8.8	4.1	6.3

表A. 5-6 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 方法精密度的测定

验证单位: 浦东新区环境监测站

测试日期: 2017.8-2017.12

平行号	1#石英砂	7#黏土	4#壤土	7#黏土 加标	9#沉积物	9#沉积物 加标	10#标准土
-----	-------	------	------	------------	-------	-------------	--------

测定结果 (mg/kg)	1	15.7	341	421	606	135	201	921
	2	17.8	354	404	624	126	194	869
	3	17.0	349	395	586	149	206	888
	4	16.6	384	385	612	134	188	849
	5	22.3	354	360	574	114	198	893
	6	17.0	346	382	620	118	226	903
平均值xi (mg/kg)		17.7	355	391	603	129	202	887
标准偏差Si (mg/kg)		2.3	15.2	20.8	19.8	12.8	13.2	25.2
相对标准偏差 RSD (%)		13.2	4.3	5.3	3.3	9.9	6.5	2.8

A1.4 方法准确度测试数据

六家实验室分别对沙质土壤（石英砂加标浓度15.5mg/kg）；7#黏土（加标浓度分别为296mg/kg）、4#壤土（加标浓度为445mg/kg）；9#沉积物（加标浓度为98.8 mg/kg）进行加标回收率的测定。

六家实验室分别对10#标准土壤样品（浓度为926 mg/kg）进行相对误差的测定，具体步骤见验证方案6.1.8。

具体测定结果见表A.6-1~A.6-6。

表A. 6-1 石油烃(C₁₀-C₄₀)方法准确度的测定

验证单位：天津市环境监测站

测试日期：2017.8-2017.10

平行样		土壤						沉积物	
		1#石英砂		4#壤土		7#黏土		9#沉积物	
		加标样	回收率	加标样	回收率	加标样	回收率	加标样	回收率
测定结果 (mg/kg)	1	11.4	73.5	420	94.6	595	91.2	151	68.2
	2	10.9	70.3	373	84.0	586	88.2	149	66.2

	3	10.3	66.5	395	89.0	553	77.0	146	63.1
	4	12	77.4	372	83.8	586	88.2	144	61.1
	5	13.1	84.5	361	81.3	528	68.6	137	54.0
	6	10.5	67.7	401	90.3	580	86.1	141	58.1
平均值 x_i (mg/kg)		11.4	73.3	387	87.2	571	83.2	145	61.8
样品浓度(mg/kg)		ND		ND		325		83.6	
加标浓度(mg/kg)		15.5		444		296		98.8	
加标回收率 (%)		73.3		87.2		83.2		61.8	
10#标准土									
平行样		测定值		相对误差		/	/	/	/
测定结果 (mg/kg)	1	802		-13.4		/	/	/	/
	2	832		-10.2		/	/	/	/
	3	766		-17.3		/	/	/	/
	4	826		-10.8		/	/	/	/
	5	794		-14.3		/	/	/	/
	6	902		-2.6		/	/	/	/
平均值 x_i (mg/kg)		820		-11.4		/	/	/	/
标准浓度(mg/kg)		926		/		/	/	/	/
相对误差%		-11.4		/		/	/	//	/

表A. 6-2 石油烃(C₁₀-C₄₀)方法准确度的测定

验证单位: 工业和信息化部电子第五研究所

测试日期: 2017.8-2017.11

平行样	土壤						沉积物	
	1#石英砂		4#壤土		7#黏土		9#沉积物	
	加标样	回收率	加标样	回收率	加标样	回收率	加标样	回收率

测定结果 (mg/kg)	1	17.0	110	431	97.1	713	99.0	193	92.8
	2	16.5	106	434	97.7	717	100.3	193	92.8
	3	17.2	111	435	98.0	718	100.7	197	96.8
	4	17.4	112	429	96.6	712	98.6	197	96.8
	5	16.5	106	437	98.4	720	101.4	190	89.8
	6	21.6	139	422	95.0	704	95.9	195	94.8
平均值 x_i (mg/kg)		17.7	114	431	97.1	714	99.3	194	94.0
样品浓度(mg/kg)		ND		ND		420		102	
加标浓度(mg/kg)		15.5		444		296		98.8	
加标回收率 (%)		114		97.1		99.3		94.0	
10#标准土									
平行样		测定值		相对误差		/	/	/	/
测定结果 (mg/kg)	1	1225		32.3		/	/	/	/
	2	1290		39.3		/	/	/	/
	3	1202		29.8		/	/	/	/
	4	1151		24.3		/	/	/	/
	5	1153		24.5		/	/	/	/
	6	1115		20.4		/	/	/	/
平均值 x_i (mg/kg)		1189		28.4		/	/	/	/
标准浓度(mg/kg)		926		/		/	/	/	/
相对误差%		28.4		/		/	/	//	/

表A. 6-3 石油烃(C₁₀-C₄₀)方法准确度的测定

验证单位：宁波市环境监测中心

测试日期：2017.8-2017.11

平行样	土壤	沉积物
-----	----	-----

		1#石英砂		4#壤土		7#黏土		9#沉积物	
		加标样	回收率	加标样	回收率	加标样	回收率	加标样	回收率
测定结果 (mg/kg)	1	15.3	98.7	368	82.9	602	75.3	159	78.2
	2	16.4	106	366	82.4	596	73.3	167	86.9
	3	15.5	100	363	81.8	580	67.9	152	71.0
	4	17.1	110	366	82.4	609	77.7	153	72.4
	5	16.7	108	356	80.2	569	64.2	168	87.6
	6	16.5	106	348	78.4	607	77.0	162	81.7
平均值 x_i (mg/kg)		16.3	105	361	81.3	594	72.6	160	79.6
样品浓度(mg/kg)		ND		ND		379		81.5	
加标浓度(mg/kg)		15.5		444		296		93.0	
加标回收率 (%)		105		81.3		72.6		79.6	
10#标准土									
平行样		测定值		相对误差		/	/	/	/
测定结果 (mg/kg)	1	1063		14.8		/	/	/	/
	2	1044		12.7		/	/	/	/
	3	1135		22.6		/	/	/	/
	4	1093		18.0		/	/	/	/
	5	1165		25.8		/	/	/	/
	6	/		/		/	/	/	/
平均值 x_i (mg/kg)		1100		18.8		/	/	/	/
标准浓度(mg/kg)		926				/	/	/	/
相对误差%		18.8				/	/	//	/

表A. 6-4石油烃(C₁₀-C₄₀)方法准确度的测定

验证单位：上海实朴检测有限公司

测试日期：2017.8-2017.11

平行样		土壤						沉积物	
		1#石英砂		4#壤土		7#黏土		9#沉积物	
		加标样	回收率	加标样	回收率	加标样	回收率	加标样	回收率
测定结果 (mg/kg)	1	14.9	96.1	412	92.8	643	82.8	164	86.3
	2	15.6	101	379	85.4	631	78.7	164	86.3
	3	15.0	96.8	428	96.4	619	74.7	167	89.6
	4	15.3	98.7	405	91.2	650	85.1	167	89.6
	5	15.4	99.4	384	86.5	608	70.9	164	86.3
	6	14.7	94.8	414	93.2	636	80.4	175	98.2
平均值 x_i (mg/kg)		15.2	97.7	403.7	90.9	631.2	78.8	167	89.4
样品浓度(mg/kg)		ND		ND		398		83.7	
加标浓度(mg/kg)		15.5		444		296		98.8	
加标回收率(%)		102		110		78.8		89.4	
10#标准土									
平行样		测定值		相对误差		/	/	/	/
测定结果 (mg/kg)	1	993		7.2		/	/	/	/
	2	1065		15.0		/	/	/	/
	3	920		-0.6		/	/	/	/
	4	992		7.1		/	/	/	/
	5	1036		11.9		/	/	/	/
	6	980		5.8		/	/	/	/
平均值 x_i (mg/kg)		998		7.7		/	/	/	/
标准浓度(mg/kg)		926		/		/	/	/	/
相对误差%		7.7		/		/	/	//	/

表A. 6-5 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 方法准确度的测定

验证单位: 上海纺织节能环保检测站

测试日期: 2017.8-2017.11

平行样		土壤						沉积物	
		1#石英砂		4#壤土		7#黏土		9#沉积物	
		加标样	回收率	加标样	回收率	加标样	回收率	加标样	回收率
测定结果 (mg/kg)	1	15.8	102	519	117	706	97.3	184	89.6
	2	14.2	91.6	461	104	736	107.4	180	85.6
	3	15.0	96.8	500	113	676	87.2	194	99.8
	4	16.2	105	473	107	734	106.8	189	94.7
	5	15.4	99.4	452	102	676	87.2	189	94.7
	6	16.0	103	494	111	709	98.3	202	108
平均值 x_i (mg/kg)		15.4	99.6	483	109	706	97.4	189.7	95.4
样品浓度(mg/kg)		ND		ND		418		95.4	
加标浓度(mg/kg)		15.5		444		296		98.8	
加标回收率 (%)		99.6		109		97.4		95.4	
标准土									
平行样		测定值		相对误差		/	/	/	/
测定结果 (mg/kg)	1	1127		21.7		/	/	/	/
	2	1104		19.2		/	/	/	/
	3	1100		18.8		/	/	/	/
	4	1224		32.2		/	/	/	/
	5	1222		32.0		/	/	/	/
	6	1233		33.2		/	/	/	/
平均值 x_i (mg/kg)		1168		26.2		/	/	/	/
标准浓度(mg/kg)		926				/	/	/	/

相对误差%	26.2		/	/	//	/
-------	------	--	---	---	----	---

表A. 6-6 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 方法准确度的测定

验证单位：浦东新区环境监测站

测试日期：2017.8-2017.12

平行样		土壤						沉积物	
		1#石英砂		4#壤土		7#黏土		9#沉积物	
		加标样	回收率	加标样	回收率	加标样	回收率	加标样	回收率
测定结果 (mg/kg)	1	15.7	101	421	94.8	606	84.8	201	73.0
	2	17.8	115	404	91.0	624	90.9	194	65.3
	3	17.0	110	395	89.0	586	78.0	206	77.6
	4	16.6	107	385	86.7	612	86.8	188	59.6
	5	17.0	110	360	81.1	574	74.0	198	69.7
	6	15.4	99	382	86.0	620	89.5	226	97.7
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		16.6	107	391.2	88.1	603.7	84.0	202	73.8
样品浓度(mg/kg)		ND		ND		355		129	
加标浓度(mg/kg)		15.5		444		296		98.8	
加标回收率 (%)		107		88.1		84.0		73.8	
标准土									
平行样		测定值		相对误差		/	/	/	/
测定结果 (mg/kg)	1	825		-10.9		/	/	/	/
	2	828		-10.6		/	/	/	/
	3	763		-17.6		/	/	/	/
	4	846		-8.6		/	/	/	/
	5	809		-12.6		/	/	/	/
	6	850		-8.2		/	/	/	/

平均值 x_i (mg/kg)	820	-11.4	/	/	/	/
标准浓度(mg/kg)	926		/	/	/	/
相对误差%	-11.4		/	/	//	/

A2 方法验证数据汇总

A2.1 方法检出限汇总

6家实验室的方法检出限、测定下限汇总数据详见表A.7。

表A.7 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	石油烃(C ₁₀ -C ₄₀)	
	检出限	测定下限
1	5	20
2	6	24
3	3	12
4	1	4
5	3	12
6	3	12

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

A2.2 精密度汇总

6家验证实验室对1) 1#石英砂(加标浓度15.5mg/kg); 2) 7#黏土(样品浓度约400mg/kg); 3) 7#黏土样品加标(加标浓度为296 mg/kg); 4) 4#壤土加标样品(加标浓度为445mg/kg); 5) 9#沉积物样品(样品浓度约80mg/kg); 6) 9#沉积物加标样品(加标浓度为98.8 mg/kg); 7) 标准土壤浓度为926 mg/kg石油烃(C₁₀-C₄₀)样品进行精密度测定,精密度汇总数据详见附表A.8。

表A.8 石油烃(C₁₀-C₄₀)精密度汇总

化合物	实验室号	土壤								
		1#石英砂(空白加标)			7#黏土			4#壤土		
		平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准 偏差(%)	平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准 偏差(%)	平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏 差(%)

石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)	1	11.4	1.05	9.2	325	11.5	3.5	387	22.1	5.7
	2	17.7	1.95	11	420	10.2	2.4	431	5.4	1.2
	3	16.3	0.70	4.3	379	4.3	1.1	361	7.7	2.1
	4	15.2	0.34	2.2	398	10.2	2.6	404	18.9	4.7
	5	15.7	1.04	6.6	418	9.6	2.3	483	25.5	5.3
	6	17.7	2.34	13	355	15.1	4.3	391	20.7	5.3
平均值 \bar{X} (mg/kg)		15.6			382			410		
标准偏差S' (mg/kg)		2.35			37.4			42.7		
相对标准偏差RSD' (%)		15			9.8			10		
重现性r (mg/kg)		4.0			29.8			51.3		
再现性R (mg/kg)		7.5			108			128		
石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)		土壤			沉积物					
		7#黏土加标			9#沉积物			9#沉积物加标		
		平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准 偏差(%)	平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准 偏差(%)	平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏 差(%)
	1	571	25.6	4.5	83.6	10.6	13	145	5.2	3.6
	2	714	5.8	0.8	101	4.9	4.9	194	2.7	1.4
	3	594	16.0	2.7	81.5	1.8	2.3	160	7.0	4.4
	4	631	15.5	2.5	83.7	6.4	7.6	167	4.3	2.6
	5	706	26.4	3.7	95.4	8.4	8.8	190	7.7	4.1
	6	603	19.8	3.3	129	12.9	9.9	202	13.1	6.5
平均值 \bar{X} (mg/kg)		637			95.8			176		
标准偏差S' (mg/kg)		60.0			18.2			22.4		

相对标准偏差RSD'(%)	9.4			19			13			
重现性r (mg/kg)	54.5			23.3			20.8			
再现性R (mg/kg)	175			55			66			
石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)	10#标准土			/			/			
	926			/			/			
		平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准 偏差(%)	/			/		
	1	887	43.2	4.9	/	/	/	/	/	
	2	977	75.6	7.7	/	/	/	/	/	
	3	1100	50.0	4.5	/	/	/	/	/	
	4	998	49.8	5.0	/	/	/	/	/	
	5	1068	64.3	6.0	/	/	/	/	/	
6	878	19.8	2.3	/	/	/	/	/		
平均值 \bar{X} (mg/kg)	984			/			/			
标准偏差S' (mg/kg)	91			/			/			
相对标准偏差RSD'(%)	9.2			/			/			
重现性r (mg/kg)	148			/			/			
再现性R (mg/kg)	289			/			/			

结论：六家实验室分别对含石油烃（C₁₀-C₄₀）浓度为15.5 mg/kg的空白加标，浓度约400 mg/kg、浓度约445 mg/kg、浓度约700 mg/kg土壤样品及浓度为926 mg/kg标准土壤样品，浓度约80 mg/kg、浓度约180mg/kg沉积物样品，进行了6次重复测定：实验室内标准偏差为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为15%，9.8%，10%，9.4%，9.2%，19%，13%；重现性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7.5 mg/kg，108 mg/kg，128 mg/kg，175 mg/kg，289 mg/kg，55.0 mg/kg，66.0 mg/kg。

A2.3 加标回收率汇总

六家实验室分别对加标浓度15.5mg/kg石英砂样品；7#黏土（加标浓度分别为296mg/kg）、4#壤土（加标浓度为445mg/kg）；9#沉积物（加标浓度为98.8 mg/kg）进行测定，加标回收率测定的统计表见表A.9。

表A.9 石油烃（C₁₀—C₄₀）加标回收率统计

序号	化合物	实验室号	平均回收率	回收率最低值	回收率最高值
	石英砂 石油烃（C ₁₀ -C ₄₀ ） 15.5mg/kg	1	73.3	66.5	84.5
		2	113	106	133
		3	105	98.7	108
		4	97.7	94.8	101
		5	99.6	91.6	105
		6	107	99.4	115
加标回收率平均 \bar{P} (%)		99.3			
标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)		14			
加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)		99.3±28			
	4#壤土 石油烃（C ₁₀ -C ₄₀ ） 445mg/kg	1	87.2	81.3	94.6
		2	97.1	95.0	98.4
		3	81.3	78.4	82.9
		4	90.9	85.4	96.4
		5	109	102	117
		6	88.1	81.1	94.8
加标回收率平均 \bar{P} (%)		92.3			
标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)		9.6			
加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)		92.3±19			

	7#黏土 石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀) 296mg/kg	1	83.5	68.6	91.2
		2	99.8	95.9	101
		3	72.8	64.2	77.1
		4	79.1	70.9	85.1
		5	97.6	87.2	107
		6	84.3	74.0	90.9
加标回收率平均 \bar{P} (%)		86.2			
标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)		11			
加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)		86.2±22			
1	9#沉积物 石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀) 98.8mg/kg	1	65.6	57.4	72.5
		2	99.7	94.6	102
		3	84.6	75.8	93.0
		4	89.4	86.3	98.2
		5	101	91.0	115
		6	78.4	63.4	104
加标回收率平均 \bar{P} (%)		86.5			
标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)		14			
加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)		86.5±27			

结论：六家实验室分别对空白样品（加标浓度15.5 mg/kg）；土壤样品（加标浓度分别为296 mg/kg、445 mg/kg）；沉积物样品（加标浓度为98.8 mg/kg）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：99.3±28%，86.2±22%，92.3±19%，86.5±27%。

A2.4 标准样品测试数据汇总

六家实验室分别对浓度为926 mg/kg石油烃（C₁₀-C₄₀）标准土壤样品进行测定，相对误差的统计值见表A.10。

表A.10 标准土壤相对误差统计

实验室号	石油烃（C ₁₀ -C ₄₀ ）			
	926mg/kg			
	测定值	平均RE	RE最低值	RE最高值
1	887	-4.2	-9.1	3.3
2	974	5.2	-8.3	16.7
3	1100	18.8	12.7	25.8
4	998	7.7	-0.6	15.0
5	1046	12.9	6.4	22.4
6	887	-4.2	-8.3	-0.5
\overline{RE}	6.0			
S_{RE}	9.2			
$(\overline{RE}) \pm S_{RE}$	6.0±18.4			

结论：六家实验室分别对标准土壤样品（浓度为926 mg/kg）进行测定，实验室内相对标准误差为-4.2%~19%，相对误差最终值6.0%±18%。

