

附件5

《土壤和沉积物 石油烃（C₆-C₉）的测定
吹扫捕集/气相色谱法（征求意见稿）》
编制说明

《土壤和沉积物 石油烃（C₆-C₉）的测定 吹扫捕集/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（C₆-C₉）的测定 吹扫捕集/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、王臻、周守毅、潘虹、周婷

标准所项目管理负责人：朱静

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..... | 17 |
| 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..... | 25 |
| 5.6 | 样品..... | 27 |
| 5.7 | 分析步骤..... | 29 |
| 5.8 | 精密度和准确度..... | 34 |
| 5.9 | 质量保证和质量控制..... | 39 |
| 5.10 | 注意事项..... | 39 |
| 6 | 方法验证..... | 40 |
| 6.1 | 方法验证方案..... | 40 |
| 6.2 | 方法验证实验室及实验人员..... | 43 |
| 6.3 | 方法验证过程..... | 44 |
| 7 | 与开题报告的差异说明..... | 46 |
| 8 | 参考文献..... | 46 |
| 附一 | 方法验证报告..... | 49 |

《土壤和沉积物 石油烃（C₆-C₉）的测定 吹扫捕集/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（C₆-C₉）的测定 吹扫捕集/气相色谱法》（原标准名称《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（C₆-C₉）的测定 吹扫捕集/气相色谱法》（原标准名称《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（C₆-C₉）的测定 吹扫捕集 / 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℃^[2]。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物的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^[9]。

《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^[10]。《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^[11]，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^[12]，《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^[13]。《上海市场地土壤环境健康风险评估筛选值》（试行）^[14]，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》^[15]（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 \leq 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》^[16]（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》^[17]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） | | | |
|-----------------------------|----------------|--|----------------|-------|---------|-------|
| 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 | I类 | II类 | III类 | IV类 | V类 |
| | | | 0.05 | | | 0.5 | 1.0 |
| 海水水质标准 | GB3097-1997 | 石油类 | I类 | II类 | III类 | IV类 | |
| | | | 0.05 | | 0.30 | 0.50 | |
| 生活饮用水卫生标准 | GB5749-2006 | 石油类 | 0.3 | | | | |
| 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 ^[25] | 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 | | |

| 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 | |
| | | | 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 | | |
| 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、环境承载能力开始减弱 | | 1 | | |
| 铁合金工业污染物排放标准 | 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、环境承载能力开始减弱 | 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、环境承载能力开始减弱 | 直接排放 | 1 | | |
| | | | | 间接排放 | 3 | | |
| 铁矿采选工业污染物排放标准 | 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 | 10 |
| | | | | | 重选和磁选废水 | 5 | |
| | | | 间接排放 | | 20 | | |
| | | | 国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱 | 直接排放 | 采矿废水 | 3 | |
| | | | | | 选矿废水 | 浮选废水 | 5 |
| 重选和磁选废水 | 3 | | | | | | |
| 间接排放 | | 10 | | | | | |
| 橡胶制品工业污染物排放标准 | 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、环境承载能力开始减弱 | | 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、环境承载能力开始减弱 | 直接排放 | 1 | | |
| | | | | 间接排放 | 3 | | |
| 弹药装药工 | GB4470.3-2011 | 石油类 | 2013年7月1日 | 直接排放 | 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 |
| 业水污染物排放标准 | | | 起新建企业 | 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 | 2 |
| | | | | 间接排放 | 3 |
| 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、环境承载能力开始减弱 | | 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、环境承载能力开始减弱 | 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、环境承载能力开始减弱 | 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、环境承载能力开始减弱 | 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、环境承载能力开始减弱 | 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、环境承载能力开始减弱 | 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、环境承载能力开始减弱 | | 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、环境承载能力开始减弱 | 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、环境承载能力开始减弱 | | 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 |
| 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 | | |
| 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泄漏事故,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,无法满足总石油烃测定要求。

本标准的制定是为了填补《土壤和沉积物 石油烃(C₆-C₉)的测定 吹扫捕集/气相色谱法》国家环境保护部监测方法上的空白,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°C-170°C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°C-430°C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) Volatile Petroleum Hydrocarbons by MA DEP VPH Method^[53]

适用范围：该方法用于测量水中和土壤中的脂肪族和芳香族石油碳氢化合物的总浓度。挥发性脂肪族碳氢化合物按碳的数量总共分为两个范围：C₅-C₈，C₉-C₁₂。挥发性芳香烃的定量主要集中在C₉-C₁₀的范围。这些脂肪族芳香烃对应的沸点大约在36°C-220°C的范围。

原理：基于吹扫捕集气相色谱法(GC)，过程中使用串联串行光化电离和火焰离子化检测器(PID/FID)。PID检测器是用于测定目标化合物的个体浓度及C₉-C₁₀的芳香烃的总浓度，FID用于测定C₅-C₈和C₉-C₁₂的脂肪族化合物的总浓度，使用该方法能够测量挥发性石油烃目标分析物中苯、甲苯、乙苯、二甲苯(BTEX)、萘的个体浓度，以及水和土壤中甲基叔丁基醚的浓度。

定性定量方法：总的校准曲线或者校准因子必须为每个范围内响应的烃建立。使用FID色谱校准系数可以计算C₅-C₈脂肪烃和C₉-C₁₂脂肪烃。使用PID色谱，可以计算C₉-C₁₀芳烃。

报告限：2-10 µg/kg。

c) METHOD EPA 8021^[54] (AROMATIC AND HALOGENATED VOLATILES BY GAS CHROMATOGRAPHY USING PHOTOIONIZATION AND/OR ELECTROLYTIC CONDUCTIVITY DETECTORS)

适用范围：该方法用来测定固体废物中的挥发性有机物，适用于几乎所有的样品，包括水体：地下水、液态污泥、碱性液体、酸性液体、废弃溶剂、油类废物、泡沫^[8]；焦油；纤维废物；高分子聚合物乳剂；筛滤块；废弃活性炭；废弃催化剂；土壤和沉积物样品。

方法原理：通过光电离检测器(PID)和电化学检测器(HECD)来实现有机化合物的检测。如果分析人员只需要分析卤代烃类化合物(HECD检测器)和芳香烃化合物(PID检测器)，气相色谱系统也可以使用单一检测器。

定量方法：定性试验是在分析样品和比较GC保留时间的条件下，通过分析标准品获得的。定性信息可以通过比较两个检测器的相对响应获得。通过内标化合物与待测化合物产生的响应的相互关系，测定待测组分的浓度。

d) METHOD EPA 8260 Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry^[55]

适用范围：方法适用于环境中沸点在200°C以下的大多数挥发性有机污染物，包括低分子量的卤代烃、芳烃、酮、醚等。采用吹扫捕集(Purge-and-Trap)、顶空等前处理技术，经色谱柱分离，质谱分析，可以分析不同类型的样品，包括地下水和地面水、土壤和沉积物等挥发性有机污染物的单个物质。

e) METHOD EPA 5035^[56] (CLOSED-SYSTEM PURGE-AND-TRAP AND EXTRACTION FOR VOLATILE ORGANICS IN SOIL AND WASTE SAMPLES)

适用范围：土壤和固体废物样品中挥发性有机物的吹扫捕集法，适用于大部分沸点低于200°C、不溶或微溶于水的挥发性有机物。

样品制备：低浓度土壤(通常VOC含量范围在0.5-200 µg/kg)，取5 g土壤样品，加入5 ml纯水。高浓度土壤样品(通常适用于VOC含量范围高于200 µg/kg)，加10 ml甲醇。高浓度含油废物(通常适用于VOC含量范围高于200 µg/kg)，加甲醇或聚乙二醇。

低浓度样品：将制备好的低浓度样品加入替代物，摇匀，放入吹扫捕集装置，按设定好

的条件进行吹扫；

高浓度样品和含油废物：若没有加保存剂，进行溶解度测试，如果溶于十六烷，参考方法3585，如果溶于甲醇或聚乙二醇，则取部分样品加入试剂和替代物。若样品采集时加入保存剂，称量样品瓶，加入替代物，混合摇匀。转移1 ml混合物到干净的GC小瓶中，使用方法5030分析。测定干重。

f) METHOD EPA 5021^[57] (VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN SOILS AND OTHER SOLID MATRICES USING EQUILIBRIUM HEADSPACE ANALYSIS)

适用范围：土壤和固体废弃物中挥发性有机化合物的通用前处理方法。测定的浓度范围大约为10 µg /kg到200 µg /kg。

方法原理：方法使用平衡顶空法，可广泛应用于从土壤样品中有效分离挥发性有机化合物。

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，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 8015 | 挥发性非卤代烃类(VOCs) | 气相色谱法(GC) | US EPA |
| MaDEP VPH | 挥发性石油烃类(VPH) | 吹扫捕集-气相色谱法(GC) | US |
| Method 8021 | 挥发性芳香烃类(VOCs) | 气相色谱法(GC) | US EPA |
| METHOD EPA 8260 | 挥发性有机物的测定(VOCs) | 吹扫捕集-气相色谱/质谱(GC/MS) | US EPA |
| 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 5021 | 挥发性有机物(VOCs) | 顶空(HS) | US EPA |
| Method 5035 | 挥发性有机物(VOCs) | 吹扫捕集 | 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^[57]

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》^[58] (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} (CH_2 基团中 C-H键的伸缩振动)、 2960 cm^{-1} (CH_3 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) 《土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集气相-质谱法》(HJ 605-2011)^[59]

样品中的挥发性有机物经高纯氮气(或氦气)吹扫富集于捕集管中,将捕集管加热并以

高纯氮气反吹，被热脱附出来的组分进入气相色谱并分离后，用质谱仪进行检测。通过与待测目标物标准质谱图相比较和保留时间进行定性，内标法定量。

d) 《土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 顶空气相色谱-质谱法》(HJ 642-2013) [60]

在一定的温度条件下，顶空瓶内样品中挥发性组分向液上空间挥发，产生蒸汽压，在气液固三相达到热力学动态平衡。气相中的挥发性有机物进入气相色谱分离后，用质谱仪进行检测。通过与标准物质保留时间和质谱图相比较进行定性，内标法定量。

e) 《土壤 有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外法》(HJ 695-2014) [61]

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。

f) 《土壤 有机碳的测定 燃烧氧化-滴定法》(HJ 658-2013) [62]

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。

g) 《土壤 有机碳的测定 重铬酸氧化-分光光度法》(HJ 615-2011) [63]

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。

h) 《土壤和沉积物 挥发性有机物的测定顶空/气相色谱法》(HJ 741-2015) [64]

适用于土壤和沉积物中37种挥发性有机物的顶空/气相色谱。在一定的温度下，顶空瓶内样品中挥发性有机物向液上空间挥发，在气液固三相达到热力学动态平衡后，气相中的挥发性有机物经气相色谱分离，用火焰离子化检测器检测，以保留时间定性，外标法定量。

i) 《土壤和沉积物 挥发性芳香烃的测定顶空/气相色谱法》(HJ 742-2015) [65]

适用于土壤和沉积物中12种挥发性芳香烃的测定。在一定的温度下，顶空瓶内样品中挥发性有机物向液上空间挥发，在气液固三相达到热力学动态平衡后，气相中的挥发性有机物经气相色谱分离，用火焰离子化检测器检测，以保留时间定性，外标法定量。

j) 《水质 挥发性石油烃(C₆-C₉)的测定 吹扫捕集/气相色谱法》(HJ893-2017) [66]

该标准首次对挥发性石油烃进行定义：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）之间的物质。方法适用于地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水中挥发性石油烃（C₆-C₉）的测定。

样品中的目标化合物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，根据保留时间窗定性，外标法定量。

环保部陆续推出的标准也是针对特征化合物，没有针对石油烃（C₆-C₉）监测标准，相关的分析方法具体见表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 |
| 征求意见稿 | 土壤石油类的测定红外光度法 | 石油类 | 环保部 |
| HJ 605-2011 | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱法 | 挥发性有机物65种 | 环保部 |
| HJ 642-2013 | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | 挥发性有机物36种 | 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 658-2013 | 土壤 有机碳的测定 燃烧氧化-滴定法 | 有机碳 | 环保部 |
| HJ 615-2011 | 土壤 有机碳的测定 重铬酸氧化-分光光度法 | 有机碳 | 环保部 |
| HJ 741-2015 | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱法 | 挥发性有机物37种 | 环保部 |
| HJ 742-2015 | 土壤和沉积物挥发性芳香烃的测定顶空/气相色谱法 | 苯系物、氯苯、二氯苯等12种 | 环保部 |
| HJ893-2017 | 水质 挥发性石油烃（C ₆ -C ₉ ）的测定 吹扫捕集/气相色谱法 | 挥发性石油烃（C ₆ -C ₉ ） | 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 |
| 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 |
|----|-------------------|---------|-----|

3.2.2 对比分析国内相关方法标准情况

2017年发布了《水质 挥发性石油烃（C₆-C₉）的测定 气相色谱法》（HJ893-2017）标准，目前土壤中暂没有相关标准。正在制订的《土壤 石油类的测定 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。石油烃（C₆-C₉）是该标准的一部分，且由于挥发性较强萃取的回收率较低，因此，石油烃（C₆-C₉）部分不适合液液萃取。《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。因此，亟需出台土壤和沉积物中石油烃（C₆-C₉）的测定方法，规范石油烃（C₆-C₉）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）；石油烃（C₆-C₉）的测定方法主要参照EPA5035《吹扫捕集法萃取土壤和废弃物中挥发性有机物》/EPA8015《气相色谱法测定非卤代烃类》及《水质 挥发性石油烃（C₆-C₉）的测定 吹扫捕集/气相色谱法》（HJ893-2017）。

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EPA5035C/8015D、HJ893-2017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

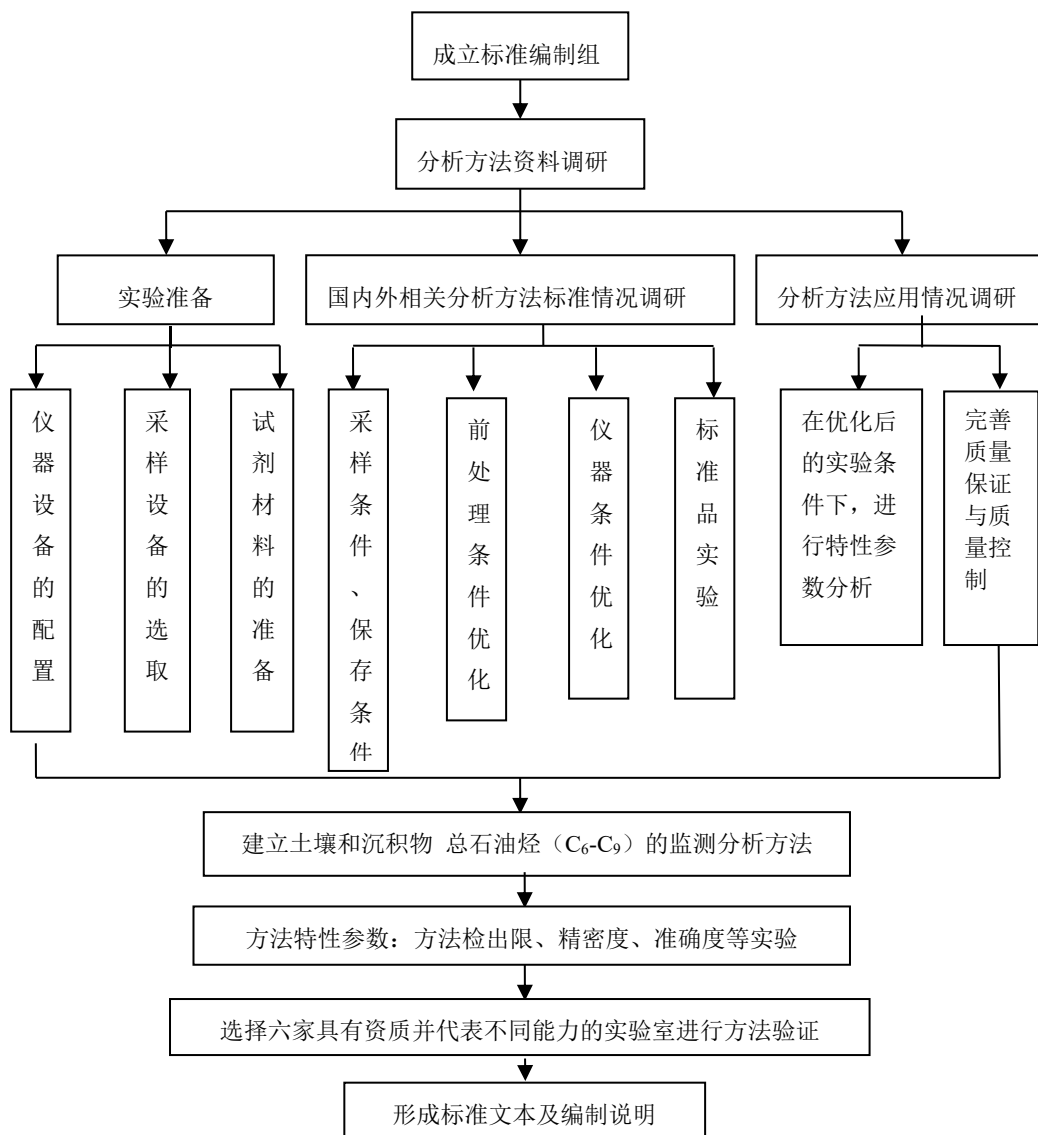


图1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目的

本标准规定了土壤和沉积物中石油烃（C₆-C₉）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、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（C₆-C₉）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）中的挥发性部分（C₆-C₉），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 总石油烃在碳数划分时与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℃左右，萃取性石油烃的沸点在130℃-500℃左右。

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。

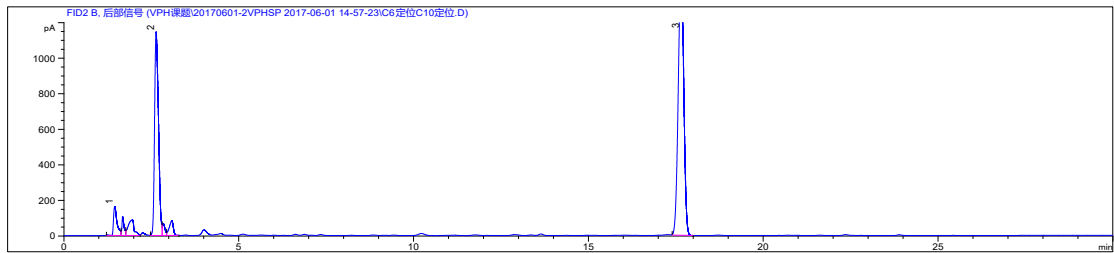
表9 不同国家地区对石油烃的划分

| 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 ₂₁ 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 |

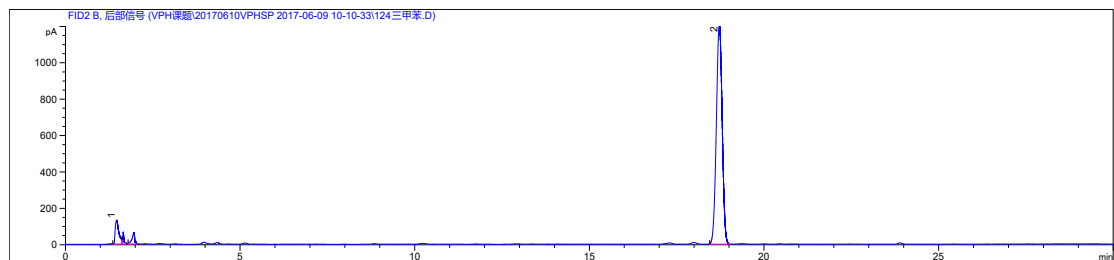
d) 与《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》征求意见稿相匹配。

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石油烃（C₆-C₉）的分析条件下分析正癸烷的保留时间，见图2；1,2,4-三甲基苯的保留时间，见图3；后段石油烃（C₁₀-C₄₀）的分析条件下分析1,2,4-三甲基苯和正癸烷的保留时间，见图4。实验结果发现在石油烃（C₁₀-C₄₀）的分析条件下1,2,4-三甲基苯和正癸烷的保留时间重叠，如果通过2-甲基戊烷和1,2,4-三甲基苯作为石油烃（C₆-C₉）的保留时间窗口，导致1,2,4-三甲基苯重复定量。



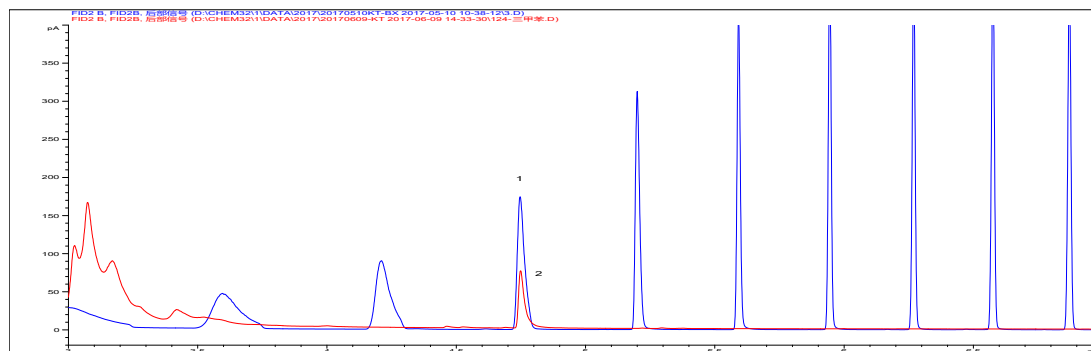
1——甲醇(1.43min-2.00min)；2——2-甲基戊烷(出峰时间2.47min)；3——正癸烷(出峰时间17.38min)。

图2 石油烃（C₆-C₉）分析条件下2-甲基戊烷、正癸烷参考色谱图



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

图3 石油烃（C₆-C₉）分析条件下1,2,4-三甲基苯参考色谱图



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、1,2,4-三甲苯参考色谱图

结论：在参照国内外文献和实验的基础上本标准选用2-甲基戊烷和正癸烷建立石油烃 (C₆-C₉) 的保留时间窗口。

5.2.2 石油烃 (C₆-C₉) 的定义主要依据

a) 确定保留时间窗：由于石油烃(C₆-C₉)包含了C₆至C₉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，通过保留时间窗的方法对石油烃 (C₆-C₉) 部分进行总量定量。EPA8015D分析方法，选用2-甲基戊烷和1,2,4-三甲苯两个特定汽油组分确定保留时间窗；正构烷烃C₁₀和C₂₈两个物质确定柴油组分。本标准规定用2-甲基戊烷 (包含) 和正癸烷 (不包含) 确定石油烃(C₆-C₉)的保留时间窗。

b) 确定色谱柱：由于石油烃 (C₆-C₉) 的校准与单一组分分析物的校准方法有明显不同，石油烃 (C₆-C₉) 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。具体参见5.5.3色谱柱的选择。

c) 本标准测定的目标化合物与《水质 挥发性石油烃 (C₆-C₉) 的测定 吹扫捕集/气相色谱法》一致，因此，石油烃 (C₆-C₉) 的定义与《水质 挥发性石油烃 (C₆-C₉) 的测定 吹扫捕集/气相色谱法》一致。

石油烃 (C₆-C₉) 定义为：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) 之间的物质。

5.3 方法原理

样品中的目标化合物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，确保无目标化合物干扰。

5.4.2 标准品

5.4.2.1 石油烃 (C₆-C₉) 标准品

a) 石油烃 (C₆-C₉) 标准品与实际油品的比较

石油烃 (C₆-C₉) 的标准物质采用甲醇为溶剂的无铅汽油、替代物均为市售有证物质, 冷冻保存。使用前应恢复至室温、混匀。配制中间液、使用液时, 使用合适的微量注射器, 以甲醇为溶剂进行稀释。

为了能更好的说明本标准选用的标准物质能准确校准实际油品的污染, 标准编制组选用了上海某加油站92#汽油和95#汽油进行定量测定, 配制的浓度分别为92#汽油0.453mg/L、95#汽油0.460mg/L, 每种浓度平行测定二次, 并用RTC UST155的 (C₆-C₉) 有证标准物质进行定量。有证标准物质与92#汽油的相对误差为6.8%; 有证标准物质与95#汽油的相对误差为-2.6%, 具体见图5、图6、图7及表10。

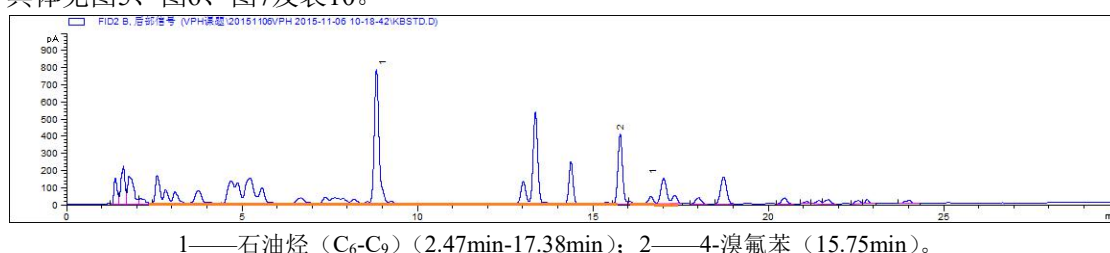


图5 RTC UST155石油烃 (C₆-C₉) 参考色谱图

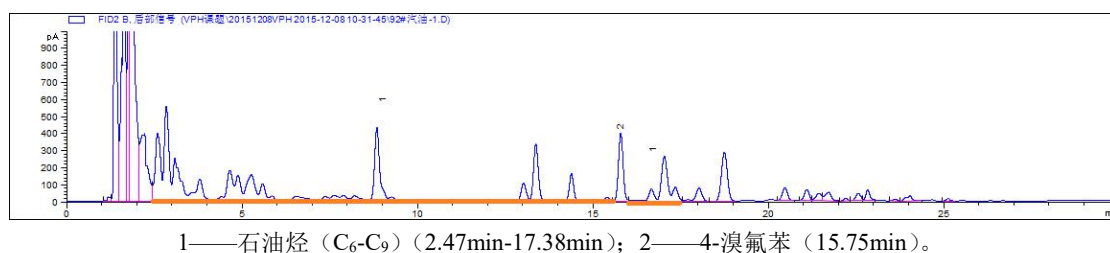


图6 92#汽油参考色谱图

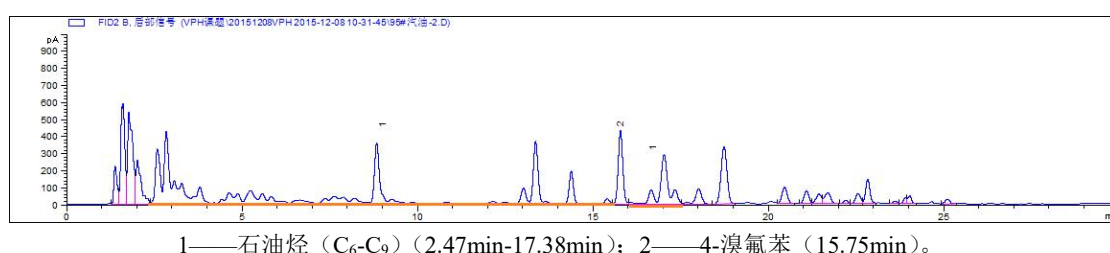


图7 95#汽油参考色谱图

表10 二种油品与有证标准物质的比较

| | 92# 汽油 (mg/L) | 4-溴氟苯 (mg/L) | 95# 汽油 (mg/L) | 4-溴氟苯 (mg/L) |
|-------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| 配制浓度 | 0.453 | 0.050 | 0.460 | 0.050 |
| 测定浓度1 | 0.481 | 0.049 | 0.444 | 0.044 |
| 测定浓度2 | 0.486 | 0.050 | 0.457 | 0.046 |

| | | | | |
|---------|-----|---|------|---|
| 相对误差RE% | 6.8 | / | -2.6 | / |
|---------|-----|---|------|---|

结论：从图5、6、7能看出92#汽油、95#汽油的组分与C₆-C₉有证物质的组分基本一致，定量结果与理论值相符合。

b) 石油烃 (C₆-C₉) 标准使用液保存时间

甲醇中的石油烃 (C₆-C₉) 标准使用液一般在冷冻条件下保存六个月以上，当标准使用液出现变色、混浊时应停止使用；当使用该标准使用液校准时标准偏差大于标准要求时应查明原因。

标准使用液保存时间实验：标准编制组对浓度为1000 μg/ml的石油烃 (C₆-C₉) 标准使用液进行了保存期实验，标准使用液放置在棕色4 ml试剂瓶中，冷冻保存。在事先加入5 ml水的VOC样品瓶中加入5 μl 浓度为1000 μg/ml的 (C₆-C₉) 标准使用液，摇匀，待测，具体结果见表11。

表11 标准使用液保存时间

| 保存时间 (天) | 1 | 15 | 36 | 71 | 138 | 187 |
|----------|--------|------|------|------|------|------|
| 测定次数 | | | | | | |
| 1 | 4.95 | 5.11 | 5.05 | 4.93 | 4.89 | 4.81 |
| 2 | 4.97 | 5.08 | 5.05 | 4.98 | 4.72 | 4.69 |
| 平均值 | 4.96 | 5.10 | 5.05 | 4.96 | 4.81 | 4.75 |
| 标准浓度 | 5.00μg | | | | | |
| 相对偏差% | -0.8 | 1.9 | 1.0 | -0.9 | -3.9 | -5.0 |

结论：石油烃 (C₆-C₉) 标准使用液在冷冻保存条件下能放置6个月以上。

5.4.2.2 4-溴氟苯替代物的确定

马萨诸塞州的挥发性石油烃的测定方法中选择4-溴氟苯和2,5-二溴甲苯其中一个作为替代物，在《水质 挥发性石油烃 (C₆-C₉) 的测定 吹扫捕集/气相色谱法》标准编制过程中对这两种替代物做了实验比较，同时，也进行了验证，并对六家实验室的验证结果进行了统计分析。二种替代物各有优缺点：4-溴氟苯响应值较高，稳定性较好，回收率高，4-溴氟苯在分析的中间过程流出，可能对石油烃产生干扰；2,5-二溴甲苯在规定的石油烃保留时间之后洗脱出来，不会对挥发性石油烃产生干扰，但响应值很低，稳定性差，且容易残留，在有些仪器上可能没响应，回收率比4-溴氟苯低，因此，标准编制组选用4-溴氟苯作替代物（当样品中石油烃 (C₆-C₉) 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；通过验证也可选用2,5-二溴甲苯作替代物）。具体结果见表12（表12中的数据采用《水质 挥发性石油烃 (C₆-C₉) 的测定 吹扫捕集/气相色谱法》六家实验室验证数据）。

表12 二种替代物加标回收率

| 化合物 | 样品 | 加标量 (mg/L) | 加标回收率(%) | \bar{P} (%) | $S_{\bar{P}}$ (%) | $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%) |
|--------------|-------|---------------|----------|---------------|-------------------|---------------------------------|
| 4-溴氟 苯 | 空白加标 | 0.05 | 80.0~120 | 102 | 8.5 | 102±17.0 |
| | 地表水加标 | 0.05 | 84.0~124 | 102 | 8.1 | 102±16.2 |
| | 地下水加标 | 0.05 | 82.0~124 | 101 | 8.4 | 101±16.8 |
| | 海水加标 | 0.05 | 80.0~130 | 99.7 | 11 | 99.7±22 |
| | 废水加标 | 0.05 | 74.2~120 | 101 | 11 | 101±22 |
| 2,5-二 溴甲苯 | 空白加标 | 0.50 | 71.6~124 | 101 | 12 | 101±24 |
| | 地表水加标 | 0.50 | 64.8~140 | 104 | 15 | 104±30 |
| | 地下水加标 | 0.50 | 75.0~134 | 102 | 11 | 102±21.4 |
| | 海水加标 | 0.50 | 80.8~132 | 99.8 | 10 | 99.8±20 |
| | 废水加标 | 0.50 | 79.2~111 | 98.7 | 6.7 | 98.7±13 |

5.5 仪器和设备

5.5.1 气相色谱仪

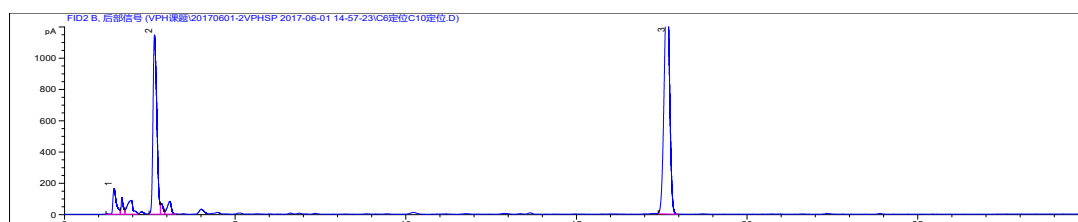
气相色谱仪应具有分流/不分流进样口，可程序升温，配有氢火焰离子化检测器（FID），具有时间段内峰面积加和功能。

由于石油烃（C₆-C₉）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 吹扫捕集仪

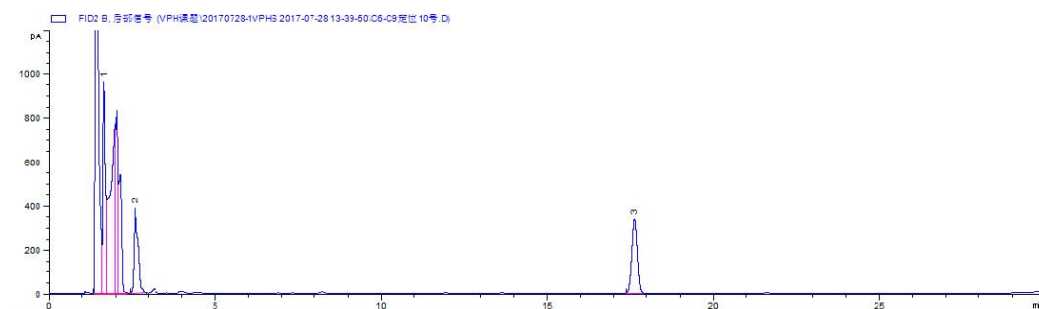
吹扫捕集仪最好配有自动进样仪。

捕集管：捕集管中吸附剂的不同，对目标物的吸附效率也不同。目前市面上的捕集管有很多型号，其中的填料主要有两大类，一类是纯Tenax填料，另一类是混合填料。标准编制组选用了纯Tenax填料和较常用的混合填料（1/3Tenax、1/3silica gel和1/3charcoal）的捕集管测试2-甲基戊烷，实验结果发现填料为100%Tenax吸附剂的捕集管对甲醇基本没有保留，甲醇和2-甲基戊烷有很好的分离，见图8；混合填料的捕集管对甲醇有保留，见图9，由于石油烃（C₆-C₉）组分复杂，且测定的是总量，为测定目标化合物的一致性，本标准规定使用100%Tenax吸附剂的捕集管。



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8 2-甲基戊烷、正癸烷参考色谱图（100%Tenax吸附剂）



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9 2-甲基戊烷、正癸烷参考色谱图 (1/3Tenax、1/3silica gel和1/3charcoal吸附剂)

5.5.3 毛细管色谱柱的选择

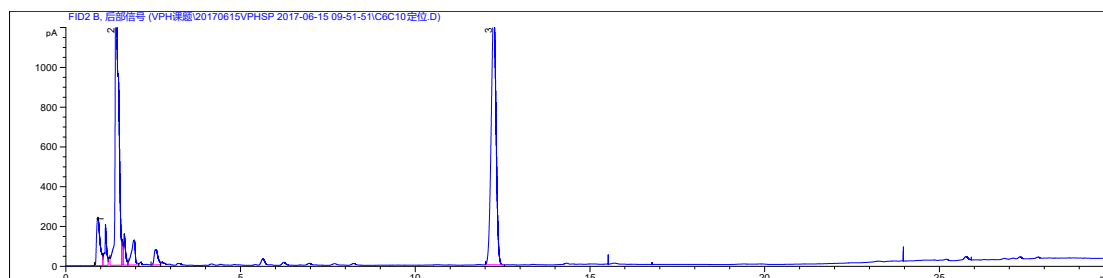
a) 毛细柱极性的选择

由于本标准通过2-甲基戊烷和正癸烷的保留时间窗建立石油烃(C₆-C₉)保留时间范围, 甲醇是常用的有机溶剂, 因此, 标准编制组选用三种不同极性的色谱柱分析甲醇和2-甲基戊烷。三种色谱柱分别为非极性柱(HP-5) 30m × 0.53mm × 1.0μm ((5%苯基)-甲基聚硅氧烷); 中等极性(624) 30m × 0.53mm × 3.0μm (6%氰丙基苯基-94%二甲基聚硅氧烷); 极性柱(WAX) 30m × 0.53mm × 1.0μm (聚乙二醇)。

非极性柱(HP-5): 甲醇与2-甲基戊烷分不开, 由于定量是从2-甲基戊烷开始的, 因此, 非极性的色谱柱不适合本标准的分析。见图10;

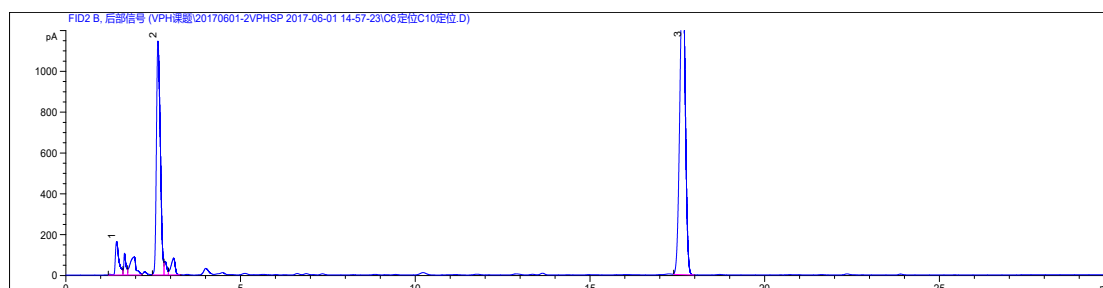
中等极性柱(624): 甲醇与2-甲基戊烷完全分开。见图11;

极性柱(WAX): 甲醇在2-甲基戊烷后面出峰。见图12。



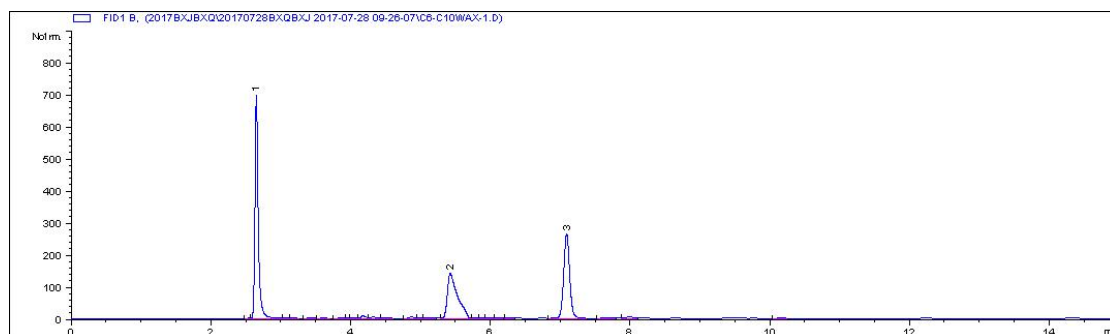
1——甲醇(0.83-1.75min); 2——2-甲基戊烷(出峰时间1.43min); 3——正癸烷(出峰时间12.0min)。

图10 甲醇、2-甲基戊烷、正癸烷参考色谱图(非极性柱)



1——甲醇(1.433-2.00min); 2——2-甲基戊烷(出峰时间2.47min); 3——正癸烷(出峰时间17.38min)。

图11 甲醇、2-甲基戊烷、正癸烷参考色谱图(中等极性柱)



1——2-甲基戊烷(出峰时间2.56 min); 2——甲醇(5.43 min); 3——正癸烷(出峰时间7.08 min)。

图12 甲醇、2-甲基戊烷、正癸烷参考色谱图（极性柱）

从分析结果可以看出6%氰丙基苯基-94%二甲基聚硅氧烷色谱柱能较好的分离甲醇和2-甲基戊烷，所以本标准选用6%氰丙基苯基-94%二甲基聚硅氧烷色谱柱。

b) 毛细柱技术规格的选择

6%氰丙基苯基-94%二甲基聚硅氧烷柱为挥发性有机物专用柱。由于本标准采用不分流进样且连接吹扫捕集，所以应选用0.53 mm口径的色谱柱能增加总流量。另外，挥发性有机物在色谱柱上不容易被保留，且0.53 mm口径的色谱柱流速较大，所以选用3.0 μm膜厚的色谱柱能增加挥发性有机物的保留时间。

5.5.4 样品瓶

40 ml棕色玻璃瓶，具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。如配有自动进样仪时应选用与之配套的样品瓶。每批次样品瓶必须做空白验收，确保样品瓶空白值对目标化合物没有干扰。

5.6 样品

5.6.1 样品采集

按照HJ/T166中挥发性有机物的相关规定进行土壤的采集和保存。按照HJ 494和GB17378.3的相关规定进行沉积物样品的采集。可在采样现场使用用于挥发性有机物测定的便携式仪器对土壤样品进行浓度的初筛。所有样品均应采集2份平行样品，装入100ml棕色采样瓶（或大于100ml其他规格的棕色采样瓶），装满压实。

5.6.2 样品保存

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。

土壤样品按HJ/T166保存；沉积物样品按GB 17378.3保存。

标准编制组对浓度为961 mg/kg标准土壤样品进行样品保存期实验，分别在六个样品瓶中称取同一标准土壤样品1#~6#标准土壤样品，按样品保存条件（4℃冷藏）进行样品保存，测定之前加入甲醇（甲醇加入量：每克土壤样品加入（1 ml-2 ml）甲醇），摇匀，放置1 h后待测。具体甲醇加入量和测定结果见表 13。

表13 样品保存期实验

| | | | | | | | |
|-------------|---|----------------|------|------|------|------|------|
| 保存天数 | | 1 | 2 | 3 | 6 | 7 | 8 |
| 编号 | | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# |
| 标土重 (g) | | 2.32 | 2.11 | 1.81 | 4.49 | 3.99 | 5.34 |
| 加入甲醇量(ml) | | 4ml | 3ml | 3ml | 6ml | 5ml | 8ml |
| 取样量 (μl) | | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 稀释倍数 | | 400 | 300 | 300 | 600 | 500 | 800 |
| 测定值 μg | 1 | 5.21 | 7.73 | 5.47 | 7.58 | 7.62 | 5.93 |
| | 2 | 5.35 | 7.58 | 5.67 | 7.39 | 7.59 | 5.82 |
| 平均值 (μg) | | 5.28 | 7.66 | 5.57 | 7.49 | 7.61 | 5.88 |
| 最终值 (mg/kg) | | 910 | 1088 | 923 | 1000 | 953 | 880 |
| 理论值 (mg/kg) | | 961 (293~1340) | | | | | |
| 相对误差% | | -5.3 | 13.3 | -3.9 | 4.1 | -0.8 | -8.4 |

结论：由表13可以看出样品保存8天后测定结果相对比较稳定，由于实际土壤的基质和标准土壤的基质有一定的差异，因此，样品的保存期为7天。

5.6.3 全程序空白

在现场加入5 ml同批次的水到样品瓶中，盖紧瓶盖，与样品一起带回实验室。用于检查从样品采集到分析全过程是否受到污染。

5.6.4 水分的测定

土壤含水率参照HJ 613执行，沉积物含水率参照GB 17378.5执行。

5.6.5 试样的制备

5.6.5.1 低浓度试样的制备

称取5g（精确到0.01g）左右的土壤样品，放入样品瓶中，立即加入5ml实验用水，盖紧瓶盖，待测。

5.6.5.2 高浓度试样的制备

若初步判定样品浓度大于60.0 mg/kg时，准确称取5g-10g（精确至0.01g）样品到样品瓶中，迅速加入甲醇（1 g样品加入约1 ml~2ml甲醇），摇匀，样品静止放置1小时后待测。

甲醇浸出时间实验：标准编制组选用保存时间实验中的2#（2.11g+3ml甲醇，摇匀，4℃冷藏保存）样品进行甲醇浸出时间实验，具体结果见表14。

表14 甲醇浸出时间实验

| | | | | | | |
|----------|-------|-------|----|----|----|----|
| 浸出时间 | 10min | 30min | 1h | 2h | 4h | 6h |
| 取样量 (μl) | 10 | | | | | |
| 稀释倍数 | 300 | | | | | |

| | | | | | | | |
|-------------------------------|---|---------------------------------------|------|------|------|------|------|
| 测定值 μg | 1 | 6.03 | 6.79 | 7.73 | 7.19 | 7.55 | 7.58 |
| | 2 | 5.89 | 6.64 | 7.58 | 6.91 | 7.64 | 7.56 |
| 平均值 (μg) | | 5.96 | 6.72 | 7.66 | 7.05 | 7.60 | 7.52 |
| 最终值 (mg/kg) | | 847 | 955 | 1088 | 1002 | 1080 | 1068 |
| 理论值 (mg/kg) | | 961 (293~1340 mg/kg) | | | | | |
| 相对误差% | | -11.8 | -0.7 | 13.3 | 4.3 | 12.4 | 11.2 |

结论：由表14可以看出，甲醇浸取1小时后测定值相对比较稳定，建议高浓度样品浸取1小时后在测定。

5.6.5.3 空白试样的制备

低浓度空白试样的制备：在样品瓶中加入5ml同批次的实验用水，盖紧瓶盖，待测。

高浓度空白试样的制备：在样品瓶中加入5ml同批次的实验用水，同时加入10 μl -100 μl 同批次的甲醇（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。

5.7 分析步骤

5.7.1 吹扫捕集参考条件

吹扫温度：35 $^{\circ}\text{C}$ ；吹扫时间：11min；吹扫流速：30ml/min；脱附时间：0.5min；脱附温度：190 $^{\circ}\text{C}$ 。其余参数参照仪器使用说明书。

5.7.2 气相色谱参考条件

柱温：考虑挥发性物质的沸点较低，因此，初始温度设为38 $^{\circ}\text{C}$ ，能有效分离甲醇和2-甲基戊烷；以每分钟3.8 $^{\circ}\text{C}$ 的速率升至80 $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min；再以每分钟10 $^{\circ}\text{C}$ 的速率升至105 $^{\circ}\text{C}$ 保持5 min，确保挥发性组分能足够的分离，最后以每分钟10 $^{\circ}\text{C}$ 的速率升至180 $^{\circ}\text{C}$ 保持5 min，让高沸点的组分燃烧掉。

分流不分流进样：分流模式下部分样品通过分流出口排出，造成样品的损失，通常用于含量较高的组分；不分流模式由于样品全部进入到色谱柱不会造成样品的损失，适合分析痕量组分。本标准主要分析对象为土壤和沉积物，通常样品浓度较低不适合分流，当分析浓度大于60 mg/kg 的样品时采用甲醇浸取。

标准编制组分别采用不分流、分流比为1：1和分流比为2：1模式下测定 C_6 - C_9 混合标准样品，结果显示不分流模式的响应值最高，而在小的分流比下响应值不稳定。

结论：进样口温度：200 $^{\circ}\text{C}$ ；进样方式：不分流进样。

柱温：初始温度38 $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min，以每分钟3.8 $^{\circ}\text{C}$ 的速率升至80 $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min，以每分钟10 $^{\circ}\text{C}$ 的速率升至105 $^{\circ}\text{C}$ 保持5 min，再以每分钟10 $^{\circ}\text{C}$ 的速率升至150 $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min，最后以每分钟10 $^{\circ}\text{C}$ 的速率升至180 $^{\circ}\text{C}$ 保持5 min；柱流量：氮气（5.7）：8.0 ml/min。

检测器温度：250 $^{\circ}\text{C}$ ；氢气（5.8）流量：30 ml/min；空气（5.9）流量：300 ml/min。

5.7.3 校准

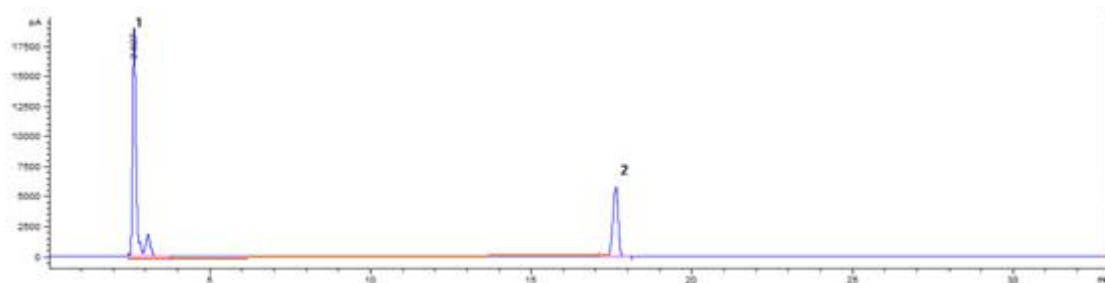
a) 石油烃（ C_6 - C_9 ）保留时间窗的确定

用微量注射器分别移取1 μl 浓度为500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的 2-甲基戊烷标准溶液和正癸烷标准溶液，

加入到事先装有5 ml实验用水的样品瓶中，拧紧瓶盖，摇匀。

按照仪器参考条件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。

在本标准规定的色谱条件下，2-甲基戊烷和正癸烷的参考色谱图见图13。



1——2-甲基戊烷(2.47 min); 2——正癸烷 (17.38 min)。

图13 2-甲基戊烷和正癸烷的参考色谱图

b) 工作曲线的建立

用微量注射器分别移取适量的石油烃（C₆-C₉）标准使用液快速加入到对应装有5 ml实验用水的6个样品瓶中，同时，在上述样品瓶中各加入1 μl 4-溴氟苯标准使用液，盖紧瓶盖，摇匀。配制石油烃（C₆-C₉）质量分别为0.00 μg、0.50 μg、1.00 μg、5.00 μg、10.0 μg、30.0 μg，4-溴氟苯的浓度为0.50 μg的标准系列。

将上述配制的标准系列按照仪器参考条件，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以内所有色谱峰的峰面积和为纵坐标，建立工作曲线。

通常情况下石油烃（C₆-C₉）不需要第二根色谱柱确认。通过全程空白、实验室空白、样品平行样及基体加标等质控措施来控制环境带来的干扰。

注：由于在标准系列中加入了替代物4-溴氟苯，所以在石油烃（C₆-C₉）的峰面积加和中应扣除4-溴氟苯的面积。

表15 石油烃(C₆-C₉)的含量-峰面积

| 化合物名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|----------|--|------|-------|-------|--------|
| 石油烃(C ₆ -C ₉)(μg) | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 30.0 |
| 石油烃(C ₆ -C ₉)峰面积 | 0 | 3410 | 7198 | 42057 | 84934 | 255208 |
| | R=0.9999 | Y=1.2*10 ⁻⁴ *X+0.08 X 为峰面积 Y为未知浓度 | | | | |

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0.04 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0.16 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。

分别在7个40 ml样品瓶中加入5 ml实验用水，并加入0.5 μ g石油烃（C₆-C₉）标准使用液和0.5 μ g的4-溴氟苯，使其石油烃（C₆-C₉）和4-溴氟苯的浓度分别为0.10mg/kg，按工作曲线相同条件进行测定，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16。

表16 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 |

检出限的具体测定结果见表17。

表17 检出限、测定下限测定结果

| 平行样品编号 | 石油烃（C ₆ -C ₉ ） （0.10 mg/kg） | 4-溴氟苯 （0.10 mg/kg） |
|------------|--|-----------------------|
| 测定结果（mg/L） | 1 | 0.11 |
| | 2 | 0.10 |
| | 3 | 0.12 |
| | 4 | 0.12 |

| | | | |
|-----------------------|---|-------|-------|
| | 5 | 0.13 | 0.11 |
| | 6 | 0.12 | 0.10 |
| | 7 | 0.11 | 0.11 |
| 平均值 \bar{X} (mg/kg) | | 0.12 | 0.11 |
| 标准偏差 S (mg/kg) | | 0.010 | 0.003 |
| t 值 | | 3.14 | / |
| 检出限 (mg/kg) | | 0.04 | / |
| 测定下限 (mg/kg) | | 0.16 | / |

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（C₆-C₉）方法检出限的浓度为0.10 mg/L，计算出的方法检出限为0.04 mg/L，符合HJ168检出限测定的要求。

5.7.6 测定

5.7.6.1 低浓度试样的测定

将1 μ l 500mg/L 4-溴氟苯溶液加入到低浓度样品（5.6.5.1）中，按校准曲线（5.7.3）相同条件，进行样品分析。当样品浓度 \geq 6.0 mg/kg，可适当减少样品量，但所称样品不得低于0.5g。

5.7.6.2 高浓度试样的测定

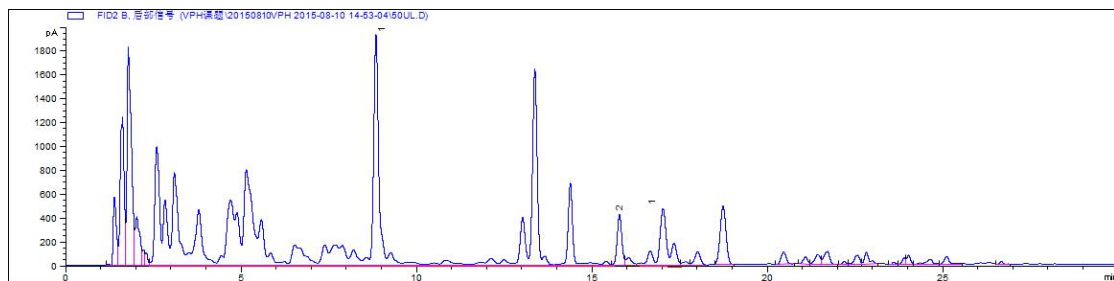
用微量注射器移取10 μ l~100 μ l的甲醇提取液（5.6.5.2），加入到装有5ml的实验用水和1 μ l 500mg/L 4-溴氟苯的样品瓶中，摇匀。按校准曲线（5.7.3）相同条件，进行样品分析。

注：当样品中石油烃（C₆-C₉）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；通过验证也可选用2,5-二溴甲苯作替代物。

5.7.6.3 空白试样的测定

按照与测定（5.7.6）相同的步骤进行空白试样（5.6.5.3）的测定。

5.7.7 参考色谱图



1——石油烃（C₆-C₉）（2.47 min-17.38 min）；2——4-溴氟苯（16.78min）。

图14 石油烃（C₆-C₉）参考色谱图

5.7.8 结果计算与表示

5.7.8.1 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。即目标化合物积分从2-甲基戊烷出峰开始时开始，到正癸烷出峰开始时结束，计算石油烃（C₆-C₉）的峰面积和。

5.7.8.2 定量分析

根据建立的工作曲线（5.7.3），按照目标化合物的峰面积和，外标法定量。

5.7.9 结果计算

5.7.9.1 土壤样品结果计算

土壤中目标化合物含量 w_1 ，低浓度含量按公式（3）计算；高浓度含量按公式（4）计算：

$$w_1 = \frac{m_1}{m \times W_{dm}} \quad (3)$$

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，%。

$$w_1 = \frac{m_1 \times V}{m \times V_1 \times W_{dm}} \quad (4)$$

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。

5.7.9.2 沉积物样品的计算

沉积物中目标化合物含量 w_2 ，低浓度含量按公式（5）计算；高浓度含量按公式（6）计算：

$$w_2 = \frac{m_1}{m \times (1 - w_{H_2O})} \quad (5)$$

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，%。

$$w_2 = \frac{m_1 \times V}{m \times V_1 \times (1 - w_{H_2O})} \quad (6)$$

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_l ——加入提取液体积， ml 。

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

5.8.1 精密度测定

标准编制组选取了1#、2#沙质土、3#、4#壤土、5#、6#、7#黏土样品和8#、9#沉积物样品和10#标准土壤样品（沙质土）进行精密度测定，由于石油烃（C₆-C₉）挥发性较强，因此，1#-9#采用样品加标，具体加标浓度见表18-1、18-2，并按低浓度样品测定；10#标准土壤样品浓度较高，甲醇浸取2小时后，按高浓度样品测定。

在每个样品中加入1 μl 500 mg/L 4-溴氟苯替代物，每个样品做6个平行样，分别计算平均值、标准偏差及相对标准偏差（具体操作步骤见验证方案6）。测定结果见表18-1和18-2。

表18-1 实际样品精密度

| 种类 | 土壤 | | | | 沉积物 | | | | 标准土 | | |
|---------------------------------------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 3# 壤土 | | 5# 黏土 | | 8# | | 9# | | 10# | | |
| 平行号 | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB | |
| 浓度 (mg/kg) | 0.10 | 0.10 | 1.00 | 0.10 | 1.00 | 0.10 | 4.00 | 0.10 | 961 | 0.10 | |
| 测定 结果 | 1 | 0.10 | 0.10 | 0.98 | 0.11 | 0.74 | 0.10 | 3.89 | 0.11 | 896 | 0.10 |
| | 2 | 0.12 | 0.10 | 1.00 | 0.11 | 0.76 | 0.10 | 4.02 | 0.10 | 920 | 0.10 |
| | 3 | 0.11 | 0.10 | 0.99 | 0.11 | 0.68 | 0.10 | 3.50 | 0.11 | 910 | 0.10 |
| | 4 | 0.12 | 0.11 | 0.95 | 0.11 | 0.65 | 0.11 | 4.25 | 0.11 | 905 | 0.10 |
| | 5 | 0.13 | 0.11 | 0.97 | 0.11 | 0.78 | 0.10 | 4.01 | 0.10 | 925 | 0.10 |
| | 6 | 0.08 | 0.10 | 1.01 | 0.11 | 0.80 | 0.10 | 3.38 | 0.10 | 919 | 0.11 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.11 | 0.11 | 0.98 | 0.11 | 0.74 | 0.10 | 3.80 | 0.11 | 913 | 0.10 | |

| | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| 标准偏差 Si (mg/kg) | 0.018 | 0.002 | 0.022 | 0.002 | 0.059 | 0.004 | 0.334 | 0.001 | 10.9 | 0.002 |
| 相对标准 偏差RSD (%) | 16.3 | 2.3 | 2.2 | 1.4 | 8.0 | 3.5 | 8.7 | 1.0 | 1.2 | 2.0 |

表18-2 实际样品精密度

| | | 沙质土 | | | | 壤土 | | 黏土 | | | |
|----------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 编号 | | 1# | | 2# | | 4# | | 6# | | 7# | |
| 平行号 | | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB |
| 浓度 (mg/kg) | | 2.00 | 0.1 | 0.80 | 0.10 | 2.00 | 0.10 | 2.00 | 0.10 | 2.00 | 0.10 |
| 测定 结果 | 1 | 1.04 | 0.08 | 0.56 | 0.08 | 1.01 | 0.09 | 1.49 | 0.09 | 1.73 | 0.08 |
| | 2 | 1.08 | 0.09 | 0.52 | 0.06 | 1.05 | 0.09 | 1.60 | 0.08 | 1.70 | 0.09 |
| | 3 | 1.14 | 0.08 | 0.44 | 0.08 | 1.00 | 0.08 | 1.56 | 0.09 | 1.61 | 0.09 |
| | 4 | 1.11 | 0.09 | 0.50 | 0.08 | 1.11 | 0.09 | 1.52 | 0.09 | 1.75 | 0.09 |
| | 5 | 1.10 | 0.08 | 0.49 | 0.08 | 1.01 | 0.08 | 1.46 | 0.09 | 1.62 | 0.09 |
| | 6 | 1.09 | 0.09 | 0.59 | 0.08 | 1.07 | 0.09 | 1.43 | 0.09 | 1.68 | 0.09 |
| 平均值xi (mg/kg) | | 1.09 | 0.08 | 0.52 | 0.08 | 1.04 | 0.09 | 1.91 | 0.09 | 1.77 | 0.09 |
| 标准偏差 Si (mg/kg) | | 0.033 | 0.004 | 0.052 | 0.009 | 0.045 | 0.003 | 0.081 | 0.003 | 0.058 | 0.004 |
| 相对标准 偏差RSD (%) | | 3.0 | 5.2 | 10.1 | 11.1 | 4.3 | 3.3 | 4.2 | 3.7 | 3.3 | 4.4 |

结论：通过对土壤、沉积物加标样精密度测定数据及标准土壤样品精密度测定数据分析可以看出低浓度点的相对偏差较大为16.3%，但平均值与理论值较为接近，沉积物的平均值低于理论值，高浓度标准土浸取后的测定值的相对标准偏差为1.2%，由于测定的是提取液所以相对偏差较小。

5.8.2 准确度的测定

标准编制组选取了实验用水、1#、2#沙质土、3#、4#壤土、5#、6#、7#黏土样品和8#、9#沉积物进行加标回收的测定；10#标准土壤样品（沙质土）进行相对误差的测定（具体操作步骤见验证方案6），加标浓度和加标回收率测定结果见表19-1、19-2、19-3。

表19-1 空白加标和土壤加标样品测试数据

| | | 空白加标（实验用水） | | | | | | | |
|----------|---|------------|--------|------|-------|------|--------|------|-------|
| 平行号 | | 加标样 | 加标回收率% | BFB | 加标回收率 | 加标样 | 加标回收率% | BFB | 加标回收率 |
| 测定结果 | 1 | 0.11 | 110 | 0.10 | 102 | 4.02 | 101 | 0.09 | 90.0 |
| | 2 | 0.10 | 100 | 0.10 | 104 | 3.98 | 99.5 | 0.09 | 90.0 |
| | 3 | 0.12 | 120 | 0.10 | 104 | 3.83 | 95.8 | 0.10 | 100 |
| | 4 | 0.12 | 120 | 0.11 | 108 | 4.12 | 103 | 0.10 | 100 |
| | 5 | 0.13 | 130 | 0.11 | 108 | 4.05 | 101.3 | 0.09 | 90.0 |
| | 6 | 0.12 | 120 | 0.10 | 104 | 4.20 | 105 | 0.10 | 100 |
| 加标量mg/kg | | 0.10 | | 0.10 | | 4.00 | | 0.10 | |
| 样品值mg/kg | | ND | | / | | ND | | / | |
| 回收率平均值% | | 117 | | 105 | | 101 | | 95.0 | |

表19-2 土壤加标样品测试数据

| | | 土壤 | | | | | | | | | | | |
|------|---|------|--------|------|-------|------|--------|------|-------|-------|--------|------|-------|
| | | 3#壤土 | | | | 5#黏土 | | | | 1#沙质土 | | | |
| 平行号 | | 加标样 | 加标回收率% | BFB | 加标回收率 | 加标样 | 加标回收率% | BFB | 加标回收率 | 加标样 | 加标回收率% | BFB | 加标回收率 |
| 测定结果 | 1 | 0.10 | 100 | 0.10 | 102 | 0.98 | 98.0 | 0.11 | 108 | 1.04 | 52.1 | 0.08 | 80.0 |
| | 2 | 0.12 | 120 | 0.10 | 104 | 1.00 | 100 | 0.11 | 108 | 1.08 | 53.8 | 0.09 | 90.0 |
| | 3 | 0.11 | 110 | 0.10 | 104 | 0.99 | 99.0 | 0.11 | 106 | 1.14 | 57.0 | 0.08 | 80.0 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|---------|----------------|------|---------------|---------|----------------|------|---------------|---------|----------------|------|---------------|------|--|------|--|
| | 4 | 0.12 | 120 | 0.11 | 108 | 0.95 | 95.0 | 0.11 | 108 | 1.11 | 55.4 | 0.09 | 90.0 | | | |
| | 5 | 0.13 | 130 | 0.11 | 108 | 0.97 | 97.0 | 0.11 | 110 | 1.10 | 54.8 | 0.08 | 80.0 | | | |
| | 6 | 0.08 | 80.0 | 0.10 | 104 | 1.01 | 101 | 0.11 | 106 | 1.09 | 54.6 | 0.09 | 90.0 | | | |
| 加标量 mg/kg | 0.10 | | | 0.10 | | | 1.00 | | | 0.10 | | | 2.00 | | 0.10 | |
| 样品值 mg/kg | ND | | | / | | | ND | | | / | | | ND | | / | |
| 回收率 平均值% | 110 | | | 105 | | | 98.3 | | | 108 | | | 54.6 | | 85.0 | |
| 土壤 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 平行号 | 2#沙质土 | | | | 4#壤土 | | | | 6#黏土 | | | | | | | |
| | 加标 样 | 加标 回收 率% | BFB | 加标 回收 率 | 加标 样 | 加标 回收 率% | BFB | 加标 回收 率 | 加标 样 | 加标 回收 率% | BFB | 加标 回收 率 | | | | |
| 测 定 结 果 | 1 | 0.56 | 69.8 | 0.08 | 80.0 | 1.01 | 50.3 | 0.08 | 80.0 | 1.49 | 74.4 | 0.09 | 90.0 | | | |
| | 2 | 0.52 | 65.5 | 0.06 | 60.0 | 1.05 | 52.6 | 0.06 | 60.0 | 1.60 | 79.9 | 0.08 | 80.0 | | | |
| | 3 | 0.44 | 55.3 | 0.08 | 80.0 | 1.00 | 50.0 | 0.08 | 80.0 | 1.56 | 78.2 | 0.09 | 90.0 | | | |
| | 4 | 0.50 | 62.0 | 0.08 | 80.0 | 1.11 | 55.7 | 0.08 | 80.0 | 1.52 | 75.8 | 0.09 | 90.0 | | | |
| | 5 | 0.49 | 61.8 | 0.08 | 80.0 | 1.01 | 50.4 | 0.08 | 80.0 | 1.46 | 73.1 | 0.09 | 90.0 | | | |
| | 6 | 0.59 | 73.8 | 0.08 | 80.0 | 1.07 | 53.3 | 0.08 | 80.0 | 1.43 | 71.3 | 0.09 | 90.0 | | | |
| 加标量 mg/kg | 0.80 | | | 0.10 | | | 2.00 | | | 0.10 | | | 2.00 | | 0.10 | |
| 样品值 mg/kg | ND | | | / | | | ND | | | / | | | ND | | / | |
| 回收率 平均值% | 64.7 | | | 76.7 | | | 52.1 | | | 86.7 | | | 75.5 | | 83.3 | |

| | | 7#黏土 | | | | | | | | | | | |
|-----------|------|--------|------|-------|------|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 平行号 | 加标样 | 加标回收率% | BFB | 加标回收率 | / | / | / | / | / | / | / | / | / |
| 测定结果 | 1 | 1.73 | 86.6 | 0.08 | 80.0 | / | / | / | / | / | / | / | / |
| | 2 | 1.70 | 84.9 | 0.09 | 90.0 | / | / | / | / | / | / | / | / |
| | 3 | 1.61 | 80.7 | 0.09 | 90.0 | / | / | / | / | / | / | / | / |
| | 4 | 1.75 | 87.5 | 0.09 | 90.0 | / | / | / | / | / | / | / | / |
| | 5 | 1.62 | 81.2 | 0.09 | 90.0 | / | / | / | / | / | / | / | / |
| | 6 | 1.68 | 84.0 | 0.09 | 90.0 | / | / | / | / | / | / | / | / |
| 加标量 mg/kg | 2.00 | | 0.10 | | / | | / | | / | | / | | |
| 样品值 mg/kg | ND | | ND | | / | | / | | / | | / | | |
| 回收率平均值% | 84.2 | | 88.3 | | / | | / | | / | | / | | |

表19-3 沉积物和标准土加标测试数据

| | | 沉积物 | | | | | | | | 标准土壤 | | | |
|------|-----|--------|------|-------|------|--------|------|-------|-----|-------|------|-------|-----|
| 平行号 | 加标样 | 加标回收率% | BFB | 加标回收率 | 加标样 | 加标回收率% | BFB | 加标回收率 | 标准土 | 相对误差% | BFB | 加标回收率 | |
| 测定结果 | 1 | 0.74 | 74.0 | 0.10 | 102 | 3.89 | 97.3 | 0.11 | 106 | 896 | -6.8 | 0.10 | 102 |
| | 2 | 0.76 | 76.0 | 0.10 | 98.0 | 4.02 | 101 | 0.10 | 104 | 920 | -4.3 | 0.10 | 104 |
| | 3 | 0.72 | 72.0 | 0.10 | 102 | 3.50 | 87.5 | 0.11 | 106 | 910 | -5.3 | 0.10 | 100 |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------------------|--|------|------|------|-----|
| | 4 | 0.65 | 65.0 | 0.11 | 106 | 4.25 | 106 | 0.11 | 106 | | 905 | -5.8 | 0.10 | 102 |
| | 5 | 0.78 | 78.0 | 0.10 | 100 | 4.01 | 100 | 0.10 | 104 | | 925 | -3.7 | 0.10 | 104 |
| | 6 | 0.80 | 80.0 | 0.10 | 96.0 | 3.38 | 84.5 | 0.10 | 104 | | 919 | -4.4 | 0.11 | 106 |
| 加标量 mg/kg | 1.0 | | 0.10 | | 4.0 | | 1.0 | | 标准值 961mg/kg | | 0.10 | | | |
| 样品值 mg/kg | ND | | / | | ND | | / | | 测定平均值 913mg/kg | | / | / | / | |
| 回收率 平均值% | 74.2 | | 101 | | 96.0 | | 105 | | 相对误差平 均值% | | -5.0 | | 103 | |

结论：由上述结果可看出空白加标回收率在100%~130%，4-溴氟苯的回收在102%~108%不同土壤样品回收率差异较大，回收率为50.0%~130%，4-溴氟苯加标回收率在60.0%~110%；沉积物的加标回收率为65.0%~106%，4-溴氟苯加标回收率在96.0%~106%；标准土的相对误差为-6.8%~3.7%。4-溴氟苯加标回收率在100%~106%。

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 空白测定

每20个样品或每批次（少于20个样品）应做一个实验室空白。实验室空白中目标化合物测定结果应低于方法检出限。

每批样品应采集一个全程序空白。全程序空白中目标化合物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 $\leq 15\%$ 。

5.9.3 平行样品的测定

每20个样品或每批次（少于20个样品）应至少分析一个平行样品，平行样品测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

5.9.4 加标样品的测定

每20个样品或每批次（少于20个样品）应至少分析一个样品加标样。样品加标样中石油烃（C₆-C₉）和4-溴氟苯的加标回收率应在50%~130%。

5.10 注意事项

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。

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。

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，然后分别用自来水和不含有机试剂的水冲洗。放干玻璃器皿，并在130℃的烘箱中烘2小时，或可用甲醇冲洗吹干。在清洁的环境存放干燥玻璃器皿。

6 方法验证

6.1 验证方案

6.1.1 方法原理

样品中的目标化合物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。

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 甲醇（CH₃OH）：优级纯。

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

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

在5 ml棕色容量瓶中准确加入4.0 ml甲醇，再加入1.0 ml石油烃（C₆-C₉）标准贮备液，混匀。冷冻保存可稳定六个月。

6.1.2.4 石油烃（C₆-C₉）标准使用液： ρ （C₆-C₉）=100 mg/L，溶剂为甲醇。

在5 ml棕色容量瓶中准确加入4.5 ml甲醇，再加入0.5 ml石油烃（C₆-C₉）标准使用液，混匀，现用现配。

6.1.2.5 土壤标准品： w =961 mg/kg。

6.1.2.6 4-溴氟苯标准溶液： ρ （BFB）=500 mg/L，溶剂为甲醇。

6.1.2.7 定性物质： ρ =500 mg/L（2-甲基戊烷（C₆H₁₄）和正癸烷（C₁₀H₂₂）混合标准溶液，溶剂为甲醇）。

6.1.2.8 氮气，纯度 \geq 99.999%。

6.1.2.9 氢气，纯度 \geq 99.99%。

6.1.2.10 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。

6.1.3 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：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）。

6.1.3.2 吹扫捕集装置：吹扫装置能够加热样品至40℃，捕集管选用100%Tenax吸附剂。若使用无自动进样器的吹扫捕集装置，其配备的吹扫管应至少能够盛放5 g样品和10 ml的水。

6.1.3.3 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m × 0.53 mm，膜厚3.0 μm（固定相为6%氰丙基苯基-94%二甲基硅氧烷）。

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

6.1.3.5 微量注射器：10 μ l、100 μ l、1000 μ l。

6.1.3.6 气密性注射器：5 ml，（吹扫捕集仪专用，用于手动进样）。

6.1.3.7 容量瓶：5 ml，棕色。

6.1.3.8 采样瓶：100 ml棕色玻璃瓶。

6.1.3.9 一般实验室常用仪器和设备。

6.1.4 仪器参考条件

6.1.4.1 吹扫捕集条件

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

6.1.4.2 气相色谱条件

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；柱流量：氮气（5.7）：8.0 ml/min。

检测器温度：250℃；氢气（5.8）流量：30ml/min；空气（5.9）流量：300 ml/min。

6.1.5 校准

6.1.5.1 石油烃（C₆-C₉）保留时间窗的确定

用微量注射器（6.1.3.5）分别移取1 μ l浓度为500 μ g/ml的2-甲基戊烷标准溶液和正癸烷标准溶液（6.1.2.7），加入到事先装有5 ml水的样品瓶（6.1.3.4）中，拧紧瓶盖，摇匀。

按照仪器参考条件（6.1.4）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）的出峰开始时间，正癸烷的出峰开始时间确定为石油烃（C₆-C₉）的结束时间。

6.1.5.2 工作曲线的建立

用微量注射器(6.1.3.5)分别移取适量的石油烃（C₆-C₉）标准使用液快速加入到对应装有5 ml实验用水的6个样品瓶中，同时，在上述样品瓶中各加入1 μ l 4-溴氟苯标准使用液(6.1.2.6)，盖紧瓶盖，摇匀。使配制石油烃（C₆-C₉）的质量分别为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-溴氟苯的质量为0.50 μ g的标准系列。

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：由于在标准系列中加入了替代物4-溴氟苯，所以在石油烃（C₆-C₉）的峰面积加和中应扣除4-溴氟苯的面积。

6.1.6 空白试验

低含量空白试样的制备：在样品瓶中加入5ml同批次的水，盖紧瓶盖，待测。

高含量空白试样的制备：在样品瓶中加入5ml同批次的水，同时，加入10 μ l-100 μ l同批次的甲醇（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。

6.1.7 方法特性参数

6.1.7.1 方法检出限的测定

0.10mg/kg空白加标样品：分别在7个40ml 样品瓶中加入5ml实验用水，并加入5 μ l浓度

为100mg/L石油烃(C₆-C₉)标准使用液(6.1.2.4)和1μl 4-溴氟苯(6.1.2.6),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30。

表20 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 精密度和准确度

分别测定: 3#壤土(加标浓度为0.1mg/kg); 5#黏土(加标浓度为1.0 mg/kg); 8#沉积物(加标浓度为1.0mg/kg); 9#沉积物(加标浓度为4.0mg/kg),按低浓度样品进行制备; 10#沙质土(标准品浓度为961mg/kg的样品),按高浓度样品进行制备,按工作曲线(6.1.5.2)相同条件进行测定。

6.1.8 试样的制备

6.1.8.1 空白加标

a) 低浓度空白试样的制备

在样品瓶中加入5 ml同批次的水,盖紧瓶盖,待测。

b) 高浓度空白试样的制备

在样品瓶中加入5 ml同批次的水,同时,加入10 μl~100 μl同批次的甲醇(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。

6.1.8.2 土壤样品加标

a) 0.1 mg/kg: 在6个40ml 样品瓶中分别称取5g(精确到0.01g) 3#壤土,立即加入5ml蒸馏水,并加入5μl浓度为100mg/L石油烃(C₆-C₉)标准使用液(6.1.2.4)和1μl 4-溴氟苯(6.1.2.6),按工作曲线(6.1.5.2)相同条件进行测定。

b) 1.0 mg/kg: 在6个40ml 样品瓶中分别称取5g(精确到0.01g)5#黏土,同时加入5ml水样,

并分别加入50 μ l浓度为100mg/L（6.1.2.4）的石油烃（C₆-C₉）标准使用液和1 μ l 4-溴氟苯（6.1.2.6）。

6.1.8.3 沉积物样品加标

a) 1.0 mg/kg: 在6个40ml 样品瓶中分别称取5g(精确到0.01g)8[#]沉积物样品, 同时加入5ml水样, 并分别加入50 μ l浓度为100mg/L的石油烃（C₆-C₉）标准使用液（6.1.2.4）和1 μ l 4-溴氟苯（6.1.2.6）。

b) 4.0mg/kg: 在6个40ml样品瓶中分别称取5g(精确到0.01g)9[#]沉积物样品,, 同时加入5ml水样, 并分别加入20 μ l浓度为1000mg/L的石油烃（C₆-C₉）标准使用液（6.1.2.3）。

6.1.8.4 标准土壤样品

961mg/kg标准品: 称取10g标准土壤样品(精确到0.01 g)放入顶空瓶中立即加入甲醇（1 g 土壤+1 ml-2ml左右甲醇）, 封紧瓶盖, 摇匀, 静止1小时。在6个40ml样品瓶中先各加入5ml实验用水, 再分别加入10 μ l甲醇浸出液和1 μ l 4-溴氟苯（6.1.2.6）, 摇匀。

6.1.9 测定

a) 将0.5 μ g替代物标准溶液加入到试样（6.1.8.2、6.1.8.3）中, 按与工作曲线建立（6.1.5）相同的条件, 进行低浓度试样的测定。

b) 用微量注射器移取10 μ l~100 μ l的甲醇提取液（6.1.8.4）, 加入到装有5 ml水和0.5 μ g替代物标准溶液的样品瓶中, 摇匀。按与工作曲线（6.1.5）建立相同的条件, 进行高浓度试样的测定。

6.1.10 空白试验

c) 按照与测定（6.1.9）相同的步骤进行空白试样（6.8.1.8）的测定。

6.2 方法验证实验室及实验人员

表21 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 ₆ -C ₉ ）的测定 吹扫捕集 / 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吹扫条件和分析条件，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（C₆-C₉）标准品、4-溴氟苯、2-甲基戊烷及正癸烷标准品、可萃取性石油烃标准品、正癸烷和正构C₄₀定性用标准品、土壤石油烃（C₆-C₉）土壤标准品和可萃取性石油烃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

6.3.2.1 石油烃（C₆-C₉）

当取样量为5.0g（干基）时，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。

方法精密度和准确度见表22-1~22-3。

表22-1 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 |
| | | 3.60 | 2.0~12 | 14 | 0.55 | 1.5 |
| 4-溴氟苯 (BFB) | 土壤 | 0.09 | 4.0~7.9 | 11 | 0.02 | 0.03 |
| | | 0.09 | 4.6~13 | 8.2 | 0.02 | 0.03 |
| | | 0.09 | 4.0~7.0 | 9.6 | 0.01 | 0.03 |
| | 沉积物 | 0.09 | 3.9~14 | 16 | 0.02 | 0.05 |
| | | 0.09 | 4.0~11 | 13 | 0.02 | 0.04 |

表22-2 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 (C ₆ -C ₉) | 土壤 | 0.1 | 83.3~122 | 104 | 17 | 104±34 |
| | | 1.0 | 86.7~106 | 96.8 | 7.0 | 96.8±14 |
| | 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 | 土壤 | 0.10 | 80.0~107 | 94.2 | 10 | 94.2±20 |
| | | 0.10 | 83.3~105 | 91.1 | 7.5 | 91.1±15 |
| | 沉积物 | 0.10 | 65.0~107 | 92.9 | 15 | 92.9±29 |
| | | 0.10 | 76.7~102 | 90.6 | 11 | 90.6±22 |

表22-3 方法的准确度

| 石油烃 | 标准值 | 相对误差 \overline{RE} % | 相对误差平均 \overline{RE} % | 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 | 961 | -30~25 | -5.1 | 18 | -5.1 \pm 36 |

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] 吴平, 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] 《建设用地土壤污染风险筛选指导值（第三次征求意见稿）》
- [10] 《全国土壤污染状况评价技术规定》环发（2008）39号
- [11] HJ25.1-2014《场地环境技术调查技术导则》
- [12] HJ350-2007《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》
- [13] GB4284-84. 农用污泥中污染物控制标准[S]. 1984.
- [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] 《全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规定》
- [18] GB3838-2002. 地表水环境质量标准[S]. 2002.

- [19] GB3097-1997. 海水水质标准[S]. 1997.
- [20] GB5749-2006. 生活饮用水卫生标准[S]. 2006.
- [21] GB11607-89. 渔业水质标准[S]. 1989.
- [22] GB5084-92. 农田灌溉水质标准[S]. 1992.
- [23] 《食用农产品产地环境质量评价标准》(HJ332-2006)
- [24] 《温室蔬菜产地环境质量评价标准》(HJ333-2006)
- [25] GB8978-1996. 污水综合排放标准[S]. 1996.
- [26] GB18918-2002. 城镇污水处理厂污染物排放标准[S]. 2002.
- [27] GB18466-2005. 医疗机构水污染物排放标准[S]. 2005.
- [28] GB21900-2008. 电镀污染物排放标准[S]. 2008.
- [29] GB20426-2006. 煤炭工业污染物排放标准[S]. 2006.
- [30] GB1570-2015. 石油炼制工业污染物排放标准[S]. 2015.
- [31] GB574-2015. 再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准[S]. 2015.
- [32] GB1573-2015. 无机化学工业污染物排放标准[S]. 2015.
- [33] GB13458-2013. 合成氨工业水污染物排放标准[S]. 2013.
- [34] GB6171-2012. 炼焦化学工业污染物排放标准[S]. 2012.
- [35] GB8666-2012. 铁合金工业污染物排放标准[S]. 2012.
- [36] GB3456-2012. 钢铁工业水污染物排放标准[S]. 2012.
- [37] GB28661-2012. 铁矿采选工业污染物排放标准[S]. 2012.
- [38] GB7632-2011. 橡胶制品工业污染物排放标准[S]. 2011.
- [39] GB6877-2011. 汽车维修业水污染物排放标准[S]. 2011.
- [40] GB4470.3-2011. 弹药装药工业水污染物排放标准[S]. 2011.
- [41] GB5452-2011. 钒工业污染物排放标准[S]. 2011.
- [42] GB6132-2010. 硫酸工业污染物排放标准[S]. 2010.
- [43] GB6451-2010. 稀土工业污染物排放标准[S]. 2010.
- [44] GB6131-2010. 硝酸工业污染物排放标准[S]. 2010.
- [45] GB5468-2010. 镁、钛工业污染物排放标准[S]. 2010.
- [46] GB5467-2010. 铜、镍、钴工业污染物排放标准[S]. 2010.
- [47] GB5465-2010. 铝工业污染物排放标准[S]. 2010.
- [48] GB5464-2010. 陶瓷工业污染物排放标准[S]. 2010.
- [49] GB5463-2010. 油墨工业水污染物排放标准[S]. 2010.
- [50] GB14470.3-2002. 兵器工业水污染排放标准 弹药装药[S]. 2002.
- [51] GB18486-2001. 污水海洋处置工程污染控制标准[S]. 2001.
- [52] GB13458-2001. 合成氨工业水污染排放标准[S]. 2001.
- [53] METHOD EPA 8015d

- [54] MA DEP VPH Method
- [55] METHOD EPA 8021
- [56] METHOD EPA 8260
- [57] METHOD EPA 5035
- [58] METHOD EPA 5021
- [59] 《土壤石油类的测定红外光度法（征求意见稿）》
- [60] HJ 605-2011 《土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集气相-质谱法》
- [61] HJ 642-2013 《土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空气相色谱-质谱法》
- [62] HJ695-2014 《土壤 有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外法》
- [63] HJ658-2013 《土壤 有机碳的测定 燃烧氧化-滴定法》
- [64] HJ615-2011 《土壤 有机碳的测定 重铬酸氧化-分光光度法》
- [65] HJ736-2016 《土壤和沉积物有机物的提取加压流体萃取法》
- [66] GB/T 21247-2007 《海洋溢油鉴别系统规范》
- [67] HJ893-2017 《水质 挥发性石油烃（C₆-C₉）的测定 吹扫捕集/气相色谱法》

附一

方法验证报告

方法名称：土壤和沉积物 石油烃(C₆-C₉)
的测定 吹扫捕集/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 ₆ -C ₉)的测定 吹扫捕集/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 |
| | | | 2010plus | 02142530003 | 检定合格 |
| | | 吹扫捕集仪 | Tekmar 7200 | | 正常 |
| 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 |
| | | | 吹扫捕集仪 | EST analytical&ENCON EVOLUTION | CENTS 313072213 |
| 3 | 宁波市环境监测中心 | 气相色谱仪 | 7890A | CN10942017 | 检定合格 |
| | | | 吹扫捕集仪 | 4660/4552 | D634466343P/14711 |
| 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 |
| | | 吹扫捕集仪 | Tekmar Atomx | US17094002 | 正常 |
| 5 | 上海纺织环保节能中心 | 气相色谱仪 | 7890B | US17033041 | 检定合格 |
| | | | 7890B | US 17053016 | |
| | | 吹扫捕集仪 | 4660 | 01FX315-201303 | 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 |
| | | | 吹扫捕集仪 | 4760 | A729447601 |

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 (C ₆ -C ₉) 标液 | $\rho=5000\text{mg/L}$ | / | 标准样品由上海市环境监测中心提供 |
| 石油烃 (C ₆ -C ₉) 标准土 | 961mg/kg | / | |
| 4-溴氟苯 | $\rho=2000\text{mg/L}$ | / | |
| 2-甲基戊烷 | 色谱纯 | / | |

A1.2 方法检出限、测定下限测试数据

分别在7个40mlVOC管中加入5ml蒸馏水，并加入5 μl 浓度为100mg/L石油烃 (C₆-C₉) 标准使用液和1 μl 4-溴氟苯按工作曲线相同条件进行测定。具体参照验证方案6.1。

注：石油烃 (C₆-C₉) 简写VPH； 4-溴氟苯简写BFB。

表A. 4-1 方法检出限的测定

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017.8-2017.10

| 样品平行号 | VPH | BFB | 备注 |
|-------------------------|-------|-------|------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.11 | 0.10 |
| | 2 | 0.11 | 0.09 |
| | 3 | 0.10 | 0.09 |
| | 4 | 0.13 | 0.09 |
| | 5 | 0.13 | 0.09 |
| | 6 | 0.11 | 0.09 |
| | 7 | 0.11 | 0.09 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | 0.12 | 0.049 | |
| 标准偏差Si (mg/kg) | 0.011 | / | |
| t值 | 3.14 | / | |
| 检出限 (mg/kg) | 0.04 | / | |
| 测定下限 (mg/kg) | 0.16 | / | |

表A. 4-2 方法检出限的测定

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

| 样品平行号 | VPH | BFB | 备注 |
|-----------------|-----|------|------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.12 | 0.10 |
| | 2 | 0.13 | 0.11 |
| | 3 | 0.14 | 0.11 |
| | 4 | 0.12 | 0.11 |
| | 5 | 0.11 | 0.11 |

| | | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|--|
| | 6 | 0.12 | 0.10 | |
| | 7 | 0.13 | 0.10 | |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 0.12 | 0.11 | |
| 标准偏差Si (mg/kg) | | 0.010 | 0.004 | |
| t值 | | 3.14 | / | |
| 检出限 (mg/kg) | | 0.04 | / | |
| 测定下限 (mg/kg) | | 0.16 | / | |

表A. 4-3 方法检出限的测定

验证单位：宁波市环境监测中心

测试日期：2017.8-2017.11

| 样品平行号 | VPH | BFB | 备注 |
|-------------------------|-------|-------|------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.09 | 0.10 |
| | 2 | 0.11 | 0.09 |
| | 3 | 0.08 | 0.10 |
| | 4 | 0.10 | 0.09 |
| | 5 | 0.09 | 0.10 |
| | 6 | 0.09 | 0.10 |
| | 7 | 0.09 | 0.10 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | 0.09 | 0.09 | |
| 标准偏差Si (mg/kg) | 0.009 | 0.001 | |
| t值 | 3.14 | / | |
| 检出限 (mg/kg) | 0.03 | / | |
| 测定下限 (mg/kg) | 0.12 | / | |

表A. 4-4 方法检出限的测定

验证单位：上海实朴检测技术服务有限公司

测试日期：2017.8-2017.11

| 样品平行号 | | VPH | BFB | 备注 |
|-------------------------|---|-------|-------|----|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.09 | 0.08 | |
| | 2 | 0.10 | 0.09 | |
| | 3 | 0.10 | 0.09 | |
| | 4 | 0.09 | 0.08 | |
| | 5 | 0.09 | 0.08 | |
| | 6 | 0.09 | 0.09 | |
| | 7 | 0.09 | 0.09 | |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 0.09 | 0.09 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 0.004 | 0.002 | |
| t值 | | 3.14 | / | |
| 检出限 (mg/kg) | | 0.02 | / | |
| 测定下限 (mg/kg) | | 0.08 | / | |

表A. 4-5 方法检出限的测定

验证单位：上海纺织环保节能中心

测试日期：2017.8-2017.11

| 样品平行号 | | VPH | BFB | 备注 |
|-----------------|---|------|------|----|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.11 | 0.09 | |
| | 2 | 0.10 | 0.08 | |
| | 3 | 0.12 | 0.08 | |
| | 4 | 0.11 | 0.09 | |
| | 5 | 0.11 | 0.08 | |
| | 6 | 0.11 | 0.09 | |
| | 7 | 0.11 | 0.09 | |

| | | | |
|-------------------------|-------|-------|--|
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | 0.11 | 0.09 | |
| 标准偏差Si (mg/kg) | 0.006 | 0.002 | |
| t值 | 3.14 | / | |
| 检出限 (mg/kg) | 0.02 | / | |
| 测定下限 (mg/kg) | 0.08 | / | |

表A. 4-6 方法检出限的测定

验证单位：上海浦东新区环境监测站

测试日期：2017.8-2017.12

| 样品平行号 | | VPH | BFB | EPH |
|-------------------------|---|-------|-------|-----|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.11 | 0.10 | 备注 |
| | 2 | 0.12 | 0.10 | |
| | 3 | 0.12 | 0.11 | |
| | 4 | 0.13 | 0.10 | |
| | 5 | 0.12 | 0.10 | |
| | 6 | 0.13 | 0.11 | |
| | 7 | 0.12 | 0.10 | |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 0.12 | 0.10 | |
| 标准偏差Si (mg/kg) | | 0.007 | 0.006 | |
| t值 | | 3.14 | / | |
| 检出限 (mg/kg) | | 0.03 | / | |
| 测定下限 (mg/kg) | | 0.12 | / | |

A1.3 方法精密度测试数据

由于石油烃（C₆-C₉）不稳定，为了便于统计验证实验室间的偏差，本标准的精密度统计选用土壤加标、沉积物样品加标及标准土壤样品，浓度覆盖检出下限附近0.1mg/kg和高浓度961mg/kg的标准土壤。各验证实验室按编制实验室验证方案的要求进行配制和测定。

六家实验室分别对含石油烃（C₆-C₉）浓度为0.10mg/kg、1.0 mg/kg的土壤加标样品和浓度为1.0 mg/kg、4.0 mg/kg的沉积物加标样品及标准土壤样品浓度为961mg/kg进行重复六次测定。具体测定结果见表A.5-1~A.5-6。

表A.5-1 石油烃（C₆-C₉）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 | 土壤 | | | | 沉积物 | | | | 标准土 | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| | 3#壤土 | | 5#黏土 | | 8# | | 9# | | 沙质土 | | |
| | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB | |
| 浓度 (mg/kg) | 0.10 | 0.10 | 1.00 | 0.10 | 1.00 | 0.10 | 4.00 | 0.10 | 961 | 0.10 | |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.12 | 0.10 | 0.94 | 0.10 | 0.99 | 0.09 | 3.95 | 0.10 | 849 | 0.09 |
| | 2 | 0.10 | 0.10 | 0.96 | 0.10 | 1.03 | 0.09 | 3.80 | 0.09 | 863 | 0.10 |
| | 3 | 0.12 | 0.09 | 0.96 | 0.09 | 0.97 | 0.10 | 3.74 | 0.09 | 892 | 0.10 |
| | 4 | 0.11 | 0.09 | 0.97 | 0.09 | 0.96 | 0.10 | 3.77 | 0.10 | 858 | 0.10 |
| | 5 | 0.13 | 0.09 | 0.94 | 0.09 | 0.99 | 0.10 | 3.90 | 0.10 | 879 | 0.10 |
| | 6 | 0.11 | 0.10 | 0.97 | 0.09 | 0.96 | 0.09 | 3.86 | 0.10 | 894 | 0.10 |
| 平均值xi (mg/kg) | 0.12 | 0.10 | 0.96 | 0.09 | 0.98 | 0.09 | 3.84 | 0.10 | 873 | 0.10 | |
| 标准偏差Si (mg/kg) | 0.010 | 0.005 | 0.014 | 0.005 | 0.027 | 0.004 | 0.081 | 0.005 | 18.6 | 0.004 | |
| 相对标准偏差 RSD (%) | 9.1 | 5.8 | 1.4 | 5.5 | 2.7 | 4.0 | 2.1 | 5.3 | 2.1 | 4.2 | |

表A.5-2 石油烃（C₆-C₉）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 | 土壤 | | | | 沉积物 | | | | 标准土 | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|
| | 3#壤土 | | 5#黏土 | | 8# | | 9# | | 沙质土 | |
| | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB |
| 浓度 (mg/kg) | 0.10 | 0.10 | 1.00 | 0.10 | 1.00 | 0.10 | 4.00 | 0.10 | 961 | 0.10 |

| | | | | | | | | | | | |
|-------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.13 | 0.10 | 0.97 | 0.10 | 0.77 | 0.10 | 4.05 | 0.10 | 892 | 0.10 |
| | 2 | 0.09 | 0.11 | 1.00 | 0.11 | 0.78 | 0.10 | 3.97 | 0.10 | 918 | 0.10 |
| | 3 | 0.13 | 0.11 | 1.06 | 0.11 | 0.76 | 0.10 | 3.95 | 0.10 | 898 | 0.10 |
| | 4 | 0.11 | 0.11 | 0.97 | 0.11 | 0.73 | 0.11 | 3.97 | 0.11 | 913 | 0.11 |
| | 5 | 0.13 | 0.11 | 1.04 | 0.10 | 0.77 | 0.10 | 4.18 | 0.10 | 899 | 0.10 |
| | 6 | 0.12 | 0.10 | 1.02 | 0.10 | 0.76 | 0.11 | 4.02 | 0.10 | 951 | 0.10 |
| 平均值xi (mg/kg) | | 0.12 | 0.11 | 1.01 | 0.11 | 0.76 | 0.10 | 4.02 | 0.10 | 912 | 0.10 |
| 标准偏差Si (mg/kg) | | 0.016 | 0.005 | 0.037 | 0.005 | 0.017 | 0.005 | 0.085 | 0.004 | 21.6 | 0.004 |
| 相对标准偏差 RSD (%) | | 13.5 | 4.8 | 3.7 | 5.2 | 2.3 | 4.7 | 2.1 | 4.0 | 2.4 | 4.0 |

表A.5-3 石油烃（C₆-C₉）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 | 土壤 | | | | 沉积物 | | | | 标准土 | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| | 3#壤土 | | 5#黏土 | | 8# | | 9# | | 沙质土 | | |
| | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB | |
| 浓度 (mg/kg) | 0.10 | 0.10 | 1.00 | 0.10 | 1.00 | 0.10 | 4.00 | 0.10 | 961 | 0.10 | |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.08 | 0.10 | 0.89 | 0.09 | 0.86 | 0.10 | 3.36 | 0.08 | 1053 | 0.10 |
| | 2 | 0.10 | 0.09 | 0.80 | 0.09 | 0.80 | 0.10 | 3.53 | 0.09 | 1136 | 0.09 |
| | 3 | 0.08 | 0.10 | 0.91 | 0.09 | 0.83 | 0.09 | 3.37 | 0.09 | 1209 | 0.10 |
| | 4 | 0.10 | 0.09 | 0.84 | 0.08 | 0.89 | 0.10 | 3.53 | 0.09 | 1251 | 0.10 |
| | 5 | 0.08 | 0.10 | 0.90 | 0.09 | 0.73 | 0.10 | 4.07 | 0.10 | 1206 | 0.09 |
| | 6 | 0.07 | 0.10 | 0.86 | 0.09 | 0.73 | 0.09 | 3.67 | 0.10 | 1079 | 0.09 |
| 平均值xi (mg/kg) | 0.09 | 0.10 | 0.87 | 0.09 | 0.81 | 0.10 | 3.59 | 0.09 | 1156 | 0.10 | |
| 标准偏差Si (mg/kg) | 0.012 | 0.005 | 0.042 | 0.004 | 0.066 | 0.004 | 0.263 | 0.008 | 79.1 | 0.005 | |

| | | | | | | | | | | |
|-------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 相对标准偏差 RSD (%) | 14.4 | 5.3 | 4.8 | 4.6 | 8.1 | 3.9 | 7.3 | 8.2 | 6.8 | 5.8 |
|-------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|

表A.5-4 石油烃 (C₆-C₉) 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 | 土壤 | | | | 沉积物 | | | | 标准土 | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| | 3#壤土 | | 5#黏土 | | 8# | | 9# | | 沙质土 | | |
| | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB | |
| 浓度 (mg/kg) | 0.10 | 0.10 | 1.00 | 0.10 | 1.00 | 0.10 | 4.00 | 0.10 | 961 | 0.10 | |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.08 | 0.08 | 0.81 | 0.09 | 0.59 | 0.05 | 2.41 | 0.07 | 598 | 0.09 |
| | 2 | 0.08 | 0.09 | 0.94 | 0.10 | 0.71 | 0.07 | 3.09 | 0.08 | 675 | 0.10 |
| | 3 | 0.08 | 0.08 | 0.79 | 0.07 | 0.54 | 0.06 | 3.26 | 0.09 | 606 | 0.09 |
| | 4 | 0.09 | 0.08 | 1.01 | 0.08 | 0.63 | 0.06 | 3.46 | 0.07 | 667 | 0.10 |
| | 5 | 0.09 | 0.08 | 0.92 | 0.09 | 0.56 | 0.07 | 3.27 | 0.07 | 675 | 0.10 |
| | 6 | 0.08 | 0.07 | 0.95 | 0.10 | 0.55 | 0.08 | 2.99 | 0.08 | 683 | 0.10 |
| 平均值xi (mg/kg) | 0.08 | 0.08 | 0.90 | 0.09 | 0.60 | 0.06 | 3.08 | 0.08 | 651 | 0.10 | |
| 标准偏差Si (mg/kg) | 0.005 | 0.006 | 0.086 | 0.012 | 0.064 | 0.009 | 0.366 | 0.008 | 38.1 | 0.005 | |
| 相对标准偏差RSD (%) | 6.2 | 7.9 | 9.5 | 13.2 | 10.8 | 14.0 | 11.9 | 10.6 | 5.9 | 5.3 | |

表A.5-5 石油烃 (C₆-C₉) 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 | 土壤 | | | | 沉积物 | | | | 标准土 | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|
| | 3#壤土 | | 5#黏土 | | 8# | | 9# | | 沙质土 | |
| | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB |
| 浓度 (mg/kg) | 0.10 | 0.10 | 1.00 | 0.10 | 1.00 | 0.10 | 4.00 | 0.10 | 961 | 0.10 |

| | | | | | | | | | | | |
|-------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.09 | 0.09 | 1.02 | 0.08 | 1.03 | 0.12 | 4.06 | 0.10 | 870 | 0.09 |
| | 2 | 0.07 | 0.08 | 0.97 | 0.08 | 1.09 | 0.12 | 4.12 | 0.11 | 837 | 0.09 |
| | 3 | 0.12 | 0.08 | 1.07 | 0.09 | 1.07 | 0.11 | 4.02 | 0.10 | 889 | 0.10 |
| | 4 | 0.11 | 0.09 | 1.09 | 0.08 | 1.01 | 0.10 | 4.06 | 0.09 | 837 | 0.08 |
| | 5 | 0.11 | 0.08 | 1.13 | 0.09 | 1.07 | 0.10 | 4.02 | 0.10 | 836 | 0.09 |
| | 6 | 0.11 | 0.09 | 1.07 | 0.08 | 1.05 | 0.09 | 3.88 | 0.10 | 870 | 0.09 |
| 平均值xi (mg/kg) | | 0.10 | 0.09 | 1.06 | 0.08 | 1.05 | 0.10 | 4.03 | 0.10 | 857 | 0.09 |
| 标准偏差Si (mg/kg) | | 0.018 | 0.005 | 0.056 | 0.005 | 0.029 | 0.012 | 0.081 | 0.006 | 22.8 | 0.006 |
| 相对标准偏差RSD (%) | | 18.0 | 6.4 | 5.3 | 6.2 | 2.8 | 11.4 | 2.0 | 6.3 | 2.7 | 7.0 |

表A.5-6 石油烃（C₆-C₉）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 | 土壤 | | | | 沉积物 | | | | 标准土 | | |
|-------------------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|
| | 3#壤土 | | 5#黏土 | | 8# | | 9# | | 沙质土 | | |
| | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB | VPH | BFB | |
| 浓度 (mg/kg) | 0.10 | 0.10 | 1.00 | 0.10 | 1.00 | 0.10 | 4.00 | 0.10 | 961 | 0.10 | |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.12 | 0.10 | 1.06 | 0.09 | 0.68 | 0.08 | 2.83 | 0.07 | 832 | 0.07 |
| | 2 | 0.12 | 0.10 | 0.99 | 0.09 | 0.82 | 0.09 | 3.00 | 0.08 | 884 | 0.07 |
| | 3 | 0.12 | 0.11 | 0.99 | 0.09 | 0.68 | 0.10 | 2.77 | 0.07 | 770 | 0.08 |
| | 4 | 0.13 | 0.10 | 1.05 | 0.08 | 0.79 | 0.09 | 2.63 | 0.07 | 833 | 0.08 |
| | 5 | 0.12 | 0.10 | 1.04 | 0.09 | 0.79 | 0.10 | 2.77 | 0.08 | 809 | 0.08 |
| | 6 | 0.12 | 0.10 | 0.97 | 0.09 | 0.87 | 0.10 | 2.85 | 0.09 | 827 | 0.08 |
| 平均值xi (mg/kg) | | 0.12 | 0.10 | 1.02 | 0.09 | 0.77 | 0.09 | 2.81 | 0.08 | 826 | 0.08 |
| 标准偏差Si (mg/kg) | | 0.004 | 0.004 | 0.038 | 0.004 | 0.08 | 0.006 | 0.121 | 0.008 | 37.1 | 0.005 |

| | | | | | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|
| 相对标准偏差RSD (%) | 3.4 | 4.0 | 3.7 | 4.6 | 10.0 | 6.4 | 4.3 | 10.6 | 4.5 | 6.7 |
|---------------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|

A1.4 方法准确度测试数据

六家实验室分别对含石油烃（C₆-C₉）浓度为0.10 mg/kg、1.0 mg/kg的土壤加标样品和浓度为1.0 mg/kg、4.0 mg/kg的沉积物加标样品进行加标回收率的测定，对石油烃（C₆-C₉）浓度为961mg/kg的标准土壤进行相对误差的测定，具体步骤见验证方案6.1.6。

表A.6-1 石油烃（C₆-C₉）方法准确度的测定

验证单位：天津市环境监测站

测试日期：2017.8-2017.110

| 土壤 | | | | | | | | | |
|-------------------|---|------|-----|------|-------|------|------|------|------|
| 平行号 | | 3#壤土 | | | | 5#黏土 | | | |
| | | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.12 | 120 | 0.10 | 100 | 0.94 | 94.0 | 0.10 | 100 |
| | 2 | 0.10 | 100 | 0.10 | 100 | 0.96 | 96.0 | 0.10 | 100 |
| | 3 | 0.12 | 120 | 0.09 | 90 | 0.96 | 96.0 | 0.09 | 90.0 |
| | 4 | 0.11 | 110 | 0.09 | 90 | 0.97 | 97.0 | 0.09 | 90.0 |
| | 5 | 0.14 | 140 | 0.09 | 90 | 0.94 | 94.0 | 0.09 | 90.0 |
| | 6 | 0.11 | 110 | 0.10 | 100 | 0.97 | 97.0 | 0.09 | 90.0 |
| 平均值 x_i (mg/kg) | | 0.12 | 117 | 0.10 | 95.00 | 0.96 | 95.7 | 0.09 | 93.3 |
| 样品浓度(mg/kg) | | ND | | / | | ND | | / | |
| 加标浓度 (mg/kg) | | 0.10 | | 0.10 | | 1.00 | | 0.10 | |
| 加标回收率 (%) | | 117 | | 95.0 | | 95.7 | | 93.3 | |

| 沉积物 | | | | | | | | | |
|-------------------|---|------|------------------------|------|------|------|-------|------|------|
| 平行号 | | 8# | | | | 9# | | | |
| | | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.99 | 99.0 | 0.09 | 90.0 | 3.95 | 98.8 | 0.10 | 100 |
| | 2 | 1.03 | 103 | 0.09 | 90.0 | 3.8 | 95.0 | 0.09 | 90.0 |
| | 3 | 0.97 | 97.0 | 0.10 | 100 | 3.74 | 93.5 | 0.09 | 90.0 |
| | 4 | 0.96 | 96.0 | 0.10 | 100 | 3.77 | 94.25 | 0.10 | 100 |
| | 5 | 0.99 | 99.0 | 0.10 | 100 | 3.9 | 97.5 | 0.10 | 100 |
| | 6 | 0.96 | 96.0 | 0.09 | 90.0 | 3.86 | 96.5 | 0.10 | 100 |
| 平均值 x_i (mg/kg) | | 0.98 | 98.3 | 0.10 | 95.0 | 3.84 | 95.9 | 0.10 | 96.7 |
| 样品浓度(mg/kg) | | ND | | / | | ND | | | |
| 加标浓度(mg/kg) | | 1.00 | | 0.10 | | 4.00 | | 0.10 | |
| 加标回收率 (%) | | 98.3 | | 95.0 | | 95.9 | | 96.7 | |
| 标准土(沙质土) | | | | | | | | | |
| 平行号 | | 标准土 | 相对误差(RE _i) | BFB | 回收率 | | | | |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 849 | -11.7 | 0.09 | 90.0 | | | | |
| | 2 | 863 | -10.2 | 0.10 | 100 | | | | |
| | 3 | 892 | -7.2 | 0.10 | 100 | | | | |
| | 4 | 858 | -10.7 | 0.10 | 100 | | | | |
| | 5 | 879 | -8.5 | 0.10 | 100 | | | | |

| | | | | | |
|------------------|---|-----|------|------|------|
| | 6 | 894 | -7.0 | 0.10 | 100 |
| 平均值(\bar{x}) | | 873 | -9.2 | 0.10 | 98.3 |

表A. 6-2 石油烃 (C₆-C₉) 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

| 平行号 | | 土壤 | | | | | | | |
|-------------------------|---|------|------|------|-----|------|-----|------|-----|
| | | 3#壤土 | | | | 5#黏土 | | | |
| | | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.13 | 130 | 0.10 | 100 | 0.97 | 97 | 0.10 | 100 |
| | 2 | 0.09 | 90.0 | 0.11 | 110 | 1.00 | 100 | 0.11 | 110 |
| | 3 | 0.13 | 130 | 0.11 | 110 | 1.06 | 106 | 0.11 | 110 |
| | 4 | 0.11 | 110 | 0.11 | 110 | 0.97 | 97 | 0.11 | 110 |
| | 5 | 0.13 | 130 | 0.11 | 110 | 1.04 | 104 | 0.10 | 100 |
| | 6 | 0.12 | 120 | 0.10 | 100 | 1.02 | 102 | 0.10 | 100 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.12 | 118 | 0.11 | 107 | 1.01 | 101 | 0.11 | 105 |
| 样品浓度(mg/kg) | | ND | | / | | ND | | / | |
| 加标浓度((mg/kg)) | | 0.10 | | 0.10 | | 1.00 | | 0.10 | |
| 加标回收率 (%) | | 118 | | 107 | | 101 | | 105 | |
| 沉积物 | | | | | | | | | |
| | | 8# | | | | 9# | | | |
| 平行号 | | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 |

| | | | | | | | | | |
|-------------------------|---|------|------|------------------------|-----|------|------|------|-----|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.77 | 77.0 | 0.10 | 100 | 4.05 | 101 | 0.10 | 100 |
| | 2 | 0.78 | 78.0 | 0.10 | 100 | 3.97 | 99.3 | 0.10 | 100 |
| | 3 | 0.76 | 76.0 | 0.10 | 100 | 3.95 | 98.8 | 0.10 | 100 |
| | 4 | 0.73 | 73.0 | 0.11 | 110 | 3.97 | 99.3 | 0.11 | 110 |
| | 5 | 0.77 | 77.0 | 0.10 | 100 | 4.18 | 105 | 0.10 | 100 |
| | 6 | 0.76 | 76.0 | 0.11 | 110 | 4.02 | 101 | 0.10 | 100 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.76 | 76.2 | 0.10 | 103 | 4.02 | 101 | 0.10 | 102 |
| 样品浓度(mg/kg) | | ND | | / | | ND | | | |
| 加标浓度(mg/kg) | | 1.00 | | 0.10 | | 4.00 | | 0.10 | |
| 加标回收率 (%) | | 76.2 | | 103 | | 101 | | 102 | |
| 标准土(沙质土) | | | | | | | | | |
| 平行号 | | 标准土 | | 相对误差(RE _i) | | BFB | | 回收率 | |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 892 | | -7.2 | | 0.10 | | 100 | |
| | 2 | 918 | | -4.5 | | 0.10 | | 100 | |
| | 3 | 898 | | -6.6 | | 0.10 | | 100 | |
| | 4 | 913 | | -5.0 | | 0.11 | | 110 | |
| | 5 | 899 | | -6.5 | | 0.10 | | 100 | |
| | 6 | 951 | | -1.0 | | 0.10 | | 100 | |
| — 平均值(\bar{x}) | | 912 | | -5.1 | | 0.10 | | 102 | |

表A. 6-3 石油烃 (C₆-C₉) 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

| 平行号 | | 土壤 | | | | | | | |
|-------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 3#壤土 | | | | 5#黏土 | | | |
| | | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.08 | 80.0 | 0.10 | 100 | 0.89 | 89.0 | 0.09 | 90.0 |
| | 2 | 0.10 | 100 | 0.10 | 100 | 0.80 | 80.0 | 0.09 | 90.0 |
| | 3 | 0.08 | 80.0 | 0.09 | 90.0 | 0.91 | 91.0 | 0.09 | 90.0 |
| | 4 | 0.10 | 100 | 0.10 | 100 | 0.84 | 84.0 | 0.08 | 80.0 |
| | 5 | 0.08 | 80.0 | 0.09 | 90.0 | 0.9 | 90.0 | 0.09 | 90.0 |
| | 6 | 0.07 | 70.0 | 0.08 | 80.0 | 0.86 | 86.0 | 0.09 | 90.0 |
| 平均值 x_i (mg/kg) | | 0.09 | 85.0 | 0.09 | 93.3 | 0.87 | 86.7 | 0.09 | 88.3 |
| 样品浓度(mg/kg) | | ND | | / | | ND | | / | |
| 加标浓度((mg/kg)) | | 0.10 | | 0.10 | | 1.00 | | 0.10 | |
| 加标回收率 (%) | | 85.0 | | 93.3 | | 86.7 | | 88.3 | |
| 沉积物 | | | | | | | | | |
| 平行号 | | 8# | | | | 9# | | | |
| | | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.86 | 86.0 | 0.10 | 100 | 3.36 | 84.0 | 0.08 | 80.0 |
| | 2 | 0.80 | 80.0 | 0.10 | 100 | 3.53 | 88.3 | 0.09 | 90.0 |
| | 3 | 0.83 | 83.0 | 0.09 | 90.0 | 3.37 | 84.3 | 0.09 | 90.0 |
| | 4 | 0.89 | 89.0 | 0.10 | 100 | 3.53 | 88.3 | 0.09 | 90.0 |
| | 5 | 0.73 | 73.0 | 0.10 | 100 | 4.07 | 102 | 0.10 | 100 |
| | 6 | 0.73 | 73.0 | 0.09 | 90 | 3.67 | 91.8 | 0.10 | 100 |

| | | | | | | | | |
|-----------------------|------|----------------------|------|------------------------|------|------|------|------|
| 平均值 x_i (mg/kg) | 0.81 | 80.7 | 0.10 | 96.7 | 3.59 | 89.7 | 0.09 | 91.7 |
| 样品浓度(mg/kg) | ND | / | / | / | ND | / | / | / |
| 加标浓度(mg/kg) | 1.00 | / | 0.10 | / | 4.00 | / | 0.10 | / |
| 加标回收率 (%) | 80.7 | / | 96.7 | / | 89.7 | / | 91.7 | / |
| 标准土(沙质土) | | | | | | | | |
| 平行号 | | 标准土 | | 相对误差(RE _i) | | BFB | | 回收率 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 1.05×10 ³ | | 9.6 | | 0.10 | | 100 |
| | 2 | 1.14×10 ³ | | 18.2 | | 0.09 | | 90.0 |
| | 3 | 1.21×10 ³ | | 25.8 | | 0.10 | | 100 |
| | 4 | 1.25×10 ³ | | 30.2 | | 0.10 | | 100 |
| | 5 | 1.21×10 ³ | | 25.5 | | 0.09 | | 90.0 |
| | 6 | 1.08×10 ³ | | 12.3 | | 0.09 | | 90.0 |
| — 平均值(\bar{x}) | | 1.16×10 ³ | | 20.3 | | 0.10 | | 95.0 |

表A. 6-4 石油烃 (C₆-C₉) 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

| | | | | | | | | | |
|-----------------|---|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| 平行号 | | 土壤 | | | | | | | |
| | | 3#壤土 | | | | 5#黏土 | | | |
| | | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.08 | 80.0 | 0.08 | 80.0 | 0.81 | 81.0 | 0.09 | 90.0 |
| | 2 | 0.08 | 80.0 | 0.09 | 90.0 | 0.94 | 94.0 | 0.10 | 100 |
| | 3 | 0.08 | 80.0 | 0.08 | 80.0 | 0.79 | 79.0 | 0.07 | 70.0 |
| | 4 | 0.09 | 90.0 | 0.08 | 80.0 | 1.01 | 101.0 | 0.08 | 80.0 |

| | | | | | | | | | |
|-------------------|---|----------------|------|------------------------|------|----------------|-------|------|------|
| | 5 | 0.09 | 90.0 | 0.08 | 80.0 | 0.92 | 92.0 | 0.09 | 90.0 |
| | 6 | 0.08 | 80.0 | 0.07 | 70.0 | 0.95 | 95.0 | 0.10 | 100 |
| 平均值 x_i (mg/kg) | | 0.08 | 83 | 0.08 | 80.0 | 0.90 | 90.3 | 0.09 | 88.3 |
| 样品浓度(mg/kg) | | ND | / | / | / | ND | / | / | / |
| 加标浓度((mg/kg)) | | 0.10 | / | 0.10 | / | 1.00 | / | 0.10 | / |
| 加标回收率 (%) | | 83.3 | / | 80.0 | / | 90.3 | / | 88.3 | / |
| 沉积物 | | | | | | | | | |
| 平行号 | | 8 [#] | | | | 9 [#] | | | |
| | | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.59 | 59.0 | 0.05 | 50.0 | 2.41 | 60.25 | 0.07 | 70.0 |
| | 2 | 0.71 | 71.0 | 0.07 | 70.0 | 3.09 | 77.25 | 0.08 | 80.0 |
| | 3 | 0.54 | 54.0 | 0.06 | 60.0 | 3.26 | 81.5 | 0.09 | 90.0 |
| | 4 | 0.63 | 63.0 | 0.06 | 60.0 | 3.46 | 86.5 | 0.07 | 70.0 |
| | 5 | 0.56 | 56.0 | 0.07 | 70.0 | 3.27 | 81.75 | 0.07 | 70.0 |
| | 6 | 0.55 | 55.0 | 0.08 | 80.0 | 2.99 | 74.75 | 0.08 | 80.0 |
| 平均值 x_i (mg/kg) | | 0.60 | 59.7 | 0.07 | 65.0 | 3.08 | 77.0 | 0.08 | 76.7 |
| 样品浓度(mg/kg) | | ND | | / | | ND | | | |
| 加标浓度(mg/kg) | | 1.00 | | 0.10 | | 4.00 | | 0.10 | |
| 加标回收率 (%) | | 59.7 | | 65.0 | | 77.0 | | 76.7 | |
| 标准土 (沙质土) | | | | | | | | | |
| 平行号 | | | 标准土 | 相对误差(RE _i) | | BFB | | 回收率 | |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | | 598 | -37.8 | | 0.09 | | 90.0 | |
| | 2 | | 675 | -29.8 | | 0.10 | | 100 | |

| | | | | | |
|-----------------------------|---|-----|-------|------|------|
| | 3 | 606 | -36.9 | 0.09 | 90.0 |
| | 4 | 667 | -30.6 | 0.10 | 100 |
| | 5 | 675 | -29.8 | 0.10 | 100 |
| | 6 | 683 | -28.9 | 0.10 | 100 |
| 平均值(\bar{x}) | | 651 | -32.3 | 0.10 | 96.7 |
| 相对误差标准偏值(S _{REi}) | | | | | |

表A. 6-5 石油烃 (C₆-C₉) 方法准确度的测定

验证单位: 上海纺织节能环保站

测试日期: 2017.8-2017.11

| 平行号 | | 土壤 | | | | | | | |
|-------------------|---|------|------|------|------|------|-----|------|------|
| | | 3#壤土 | | | | 5#黏土 | | | |
| | | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.09 | 90.0 | 0.10 | 100 | 1.02 | 102 | 0.08 | 80.0 |
| | 2 | 0.07 | 70.0 | 0.09 | 90.0 | 0.97 | 97 | 0.08 | 80.0 |
| | 3 | 0.12 | 120 | 0.09 | 90.0 | 1.07 | 107 | 0.09 | 90.0 |
| | 4 | 0.11 | 110 | 0.09 | 90.0 | 1.09 | 109 | 0.08 | 80.0 |
| | 5 | 0.11 | 110 | 0.09 | 90.0 | 1.13 | 113 | 0.09 | 90.0 |
| | 6 | 0.11 | 110 | 0.09 | 90.0 | 1.07 | 107 | 0.08 | 80.0 |
| 平均值 x_i (mg/kg) | | 0.10 | 102 | 0.09 | 91.7 | 1.06 | 106 | 0.08 | 83.3 |
| 样品浓度(mg/kg) | | ND | | / | | ND | | / | |
| 加标浓度((mg/kg)) | | 0.10 | | 0.10 | | 1.00 | | 0.10 | |
| 加标回收率 (%) | | 102 | | 91.7 | | 106 | | 83.3 | |
| 平行号 | | 沉积物 | | | | | | | |
| | | 8# | | | | 9# | | | |

| | | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 |
|-------------------------------|---|------|------|------------------------|------|------|-------|------|-----|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 1.02 | 102 | 0.12 | 120 | 4.06 | 101.5 | 0.10 | 100 |
| | 2 | 0.97 | 97.0 | 0.12 | 120 | 4.12 | 103 | 0.11 | 110 |
| | 3 | 1.07 | 107 | 0.11 | 110 | 4.02 | 100.5 | 0.10 | 100 |
| | 4 | 1.09 | 1.09 | 0.10 | 100 | 4.06 | 101.5 | 0.09 | 90 |
| | 5 | 1.13 | 113 | 0.10 | 100 | 4.02 | 100.5 | 0.10 | 100 |
| | 6 | 1.07 | 107 | 0.09 | 90.0 | 3.88 | 97.0 | 0.10 | 100 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 1.05 | 105 | 0.11 | 107 | 4.03 | 101 | 0.10 | 100 |
| 样品浓度(mg/kg) | | ND | / | / | / | ND | / | / | / |
| 加标浓度(mg/kg) | | 1.00 | / | 0.10 | / | 4.00 | / | 0.10 | / |
| 加标回收率 (%) | | 105 | / | 107 | / | 101 | / | 100 | / |
| 标准土 (沙质土) | | | | | | | | | |
| 平行号 | | 标准土 | | 相对误差(RE _i) | | BFB | | 回收率 | |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 870 | | -9.5 | | 0.09 | | 90.0 | |
| | 2 | 837 | | -12.9 | | 0.09 | | 90.0 | |
| | 3 | 889 | | -7.5 | | 0.10 | | 100 | |
| | 4 | 837 | | -12.9 | | 0.08 | | 80.0 | |
| | 5 | 836 | | -13.0 | | 0.09 | | 90.0 | |
| | 6 | 870 | | -9.5 | | 0.09 | | 90.0 | |
| \bar{x} 平均值(\bar{x}) | | 857 | | -10.87 | | 0.09 | | 90.0 | |

表A. 6-6 石油烃 (C₆-C₉) 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

| 平行号 | | 土壤 | | | | | | | |
|-------------------|---|------|------|------|--------|------|-------|------|------|
| | | 3#壤土 | | | | 5#黏土 | | | |
| | | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.12 | 120 | 0.10 | 100 | 1.06 | 106 | 0.09 | 90.0 |
| | 2 | 0.12 | 120 | 0.10 | 100 | 0.99 | 99 | 0.09 | 90.0 |
| | 3 | 0.12 | 120 | 0.11 | 110 | 0.99 | 99 | 0.09 | 90.0 |
| | 4 | 0.13 | 130 | 0.10 | 100 | 1.05 | 105 | 0.08 | 80.0 |
| | 5 | 0.12 | 120 | 0.10 | 100 | 1.04 | 104 | 0.09 | 90.0 |
| | 6 | 0.12 | 120 | 0.10 | 100 | 0.97 | 97 | 0.09 | 90.0 |
| 平均值 x_i (mg/kg) | | 0.12 | 122 | 0.10 | 101.67 | 1.02 | 101.7 | 0.09 | 88.3 |
| 样品浓度(mg/kg) | | ND | | / | | ND | | / | |
| 加标浓度((mg/kg)) | | 0.10 | | 0.10 | | 1.00 | | 0.10 | |
| 加标回收率 (%) | | 122 | | 102 | | 102 | | 88.3 | |
| 平行号 | | 沉积物 | | | | | | | |
| | | 8# | | | | 9# | | | |
| | | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 | 加标样 | 回收率 | BFB | 回收率 |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.68 | 68.0 | 0.08 | 80.0 | 2.83 | 70.8 | 0.07 | 70.0 |
| | 2 | 0.82 | 82.0 | 0.09 | 90.0 | 3.00 | 75.0 | 0.08 | 80.0 |
| | 3 | 0.68 | 68.0 | 0.10 | 100 | 2.77 | 69.3 | 0.07 | 70.0 |
| | 4 | 0.79 | 79.0 | 0.09 | 90.0 | 2.63 | 65.8 | 0.07 | 70.0 |
| | 5 | 0.79 | 79.0 | 0.10 | 100 | 2.77 | 69.3 | 0.08 | 80.0 |
| | 6 | 0.87 | 87.0 | 0.10 | 100 | 2.85 | 71.3 | 0.09 | 90.0 |
| 平均值 x_i (mg/kg) | | 0.77 | 77.2 | 0.09 | 93.3 | 2.81 | 70.2 | 0.08 | 76.7 |

| | | | | | | | | |
|------------------|------|-----|------------------------|------|------|---|------|---|
| 样品浓度(mg/kg) | ND | / | / | / | ND | / | / | / |
| 加标浓度(mg/kg) | 1.00 | / | 0.10 | / | 4.00 | / | 0.10 | / |
| 加标回收率 (%) | 77.2 | / | 93.3 | / | 70.2 | / | 76.7 | / |
| 标准土 (沙质土) | | | | | | | | |
| 平行号 | | 标准土 | 相对误差(RE _i) | BFB | 回收率 | | | |
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 832 | -13.4 | 0.07 | 70.0 | | | |
| | 2 | 884 | -8.0 | 0.07 | 70.0 | | | |
| | 3 | 770 | -19.9 | 0.08 | 80.0 | | | |
| | 4 | 833 | -13.3 | 0.08 | 80.0 | | | |
| | 5 | 809 | -15.8 | 0.08 | 80.0 | | | |
| | 6 | 827 | -13.9 | 0.08 | 80.0 | | | |
| 平均值(\bar{x}) | | 826 | -14.1 | 0.08 | 76.7 | | | |

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 ₆ -C ₉) | |
|------|--------------------------------------|------|
| | 检出限 | 测定下限 |
| 1 | 0.04 | 0.16 |
| 2 | 0.04 | 0.16 |
| 3 | 0.03 | 0.12 |
| 4 | 0.02 | 0.08 |
| 5 | 0.02 | 0.08 |

| | | |
|---|------|------|
| 6 | 0.03 | 0.12 |
|---|------|------|

结论：当取样量为5 g时，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。

A2.2 精密度汇总

6家验证实验分别对石油烃（C₆-C₉）浓度为0.10 mg/kg、1.0 mg/kg的土壤样品加标；浓度为1.0 mg/kg、4.0 mg/kg沉积物加标和浓度为961mg/kg的标准土壤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（C₆-C₉）精密度汇总

| 序号 | 化合物 | 实验室号 | 土壤 | | | | | | 沉积物 | | |
|----|--|-----------------------|---------------|----------------|---------------|---------------|----------------|---------------|---------------|----------------|---------------|
| | | | 0.10 (mg/kg) | | | 1.0 (mg/kg) | | | 1.0 (mg/kg) | | |
| | | | 平均值 (mg/L) | 标准偏差 (mg/L) | 相对标准 偏差(%) | 平均值 (mg/L) | 标准偏差 (mg/L) | 相对标准 偏差(%) | 平均值 (mg/L) | 标准偏差 (mg/L) | 相对标准 偏差(%) |
| 1 | 石油烃 (C ₆ -C ₉) | 1 | 0.12 | 0.010 | 9.1 | 0.96 | 0.014 | 1.4 | 0.98 | 0.03 | 2.7 |
| | | 2 | 0.12 | 0.016 | 14 | 1.01 | 0.037 | 3.7 | 0.76 | 0.02 | 2.3 |
| | | 3 | 0.09 | 0.012 | 15 | 0.87 | 0.041 | 4.8 | 0.81 | 0.07 | 8.1 |
| | | 4 | 0.08 | 0.005 | 6.2 | 0.90 | 0.088 | 9.7 | 0.60 | 0.06 | 10.8 |
| | | 5 | 0.10 | 0.018 | 18 | 1.06 | 0.057 | 5.4 | 1.05 | 0.029 | 2.8 |
| | | 6 | 0.12 | 0.004 | 3.4 | 1.02 | 0.038 | 3.7 | 1.02 | 0.04 | 3.7 |
| | | 平均值 \bar{X} (mg/kg) | 0.11 | | | 0.97 | | | 0.83 | | |
| | | 标准偏差S' (mg/L) | 0.02 | | | 0.07 | | | 0.17 | | |
| | | 相对标准偏差 RSD' (%) | 16 | | | 7.6 | | | 20 | | |
| | | 重现性r (mg/kg) | 0.04 | | | 0.14 | | | 0.15 | | |
| | | 再现性R (mg/kg) | 0.06 | | | 0.24 | | | 0.48 | | |
| 2 | 4-溴氟苯 (BFB) | 1 | 0.10 | 0.006 | 5.8 | 0.09 | 0.005 | 5.5 | 0.09 | 0.004 | 4.0 |
| | | 2 | 0.11 | 0.005 | 4.8 | 0.11 | 0.005 | 5.2 | 0.10 | 0.005 | 4.7 |

| | | | | | | | | | | | | |
|--|----------------------|------|-----------|-------------|------|-------|-------------|-----|-------|-------|-----|--|
| | | 3 | 0.10 | 0.005 | 5.3 | 0.09 | 0.004 | 4.6 | 0.10 | 0.004 | 3.9 | |
| | | 4 | 0.08 | 0.006 | 7.9 | 0.09 | 0.012 | 13 | 0.06 | 0.009 | 14 | |
| | | 5 | 0.09 | 0.005 | 6.4 | 0.08 | 0.005 | 6.2 | 0.10 | 0.012 | 11 | |
| | | 6 | 0.10 | 0.004 | 4.0 | 0.09 | 0.004 | 4.6 | 0.09 | 0.008 | 8.7 | |
| | 平均值 \bar{X} (mg/L) | | 0.09 | | | 0.09 | | | 0.09 | | | |
| | 标准偏差S' (mg/L) | | 0.010 | | | 0.008 | | | 0.015 | | | |
| | 相对标准偏差 RSD' (%) | | 10.7 | | | 8.2 | | | 15.7 | | | |
| | 重现性r (mg/L) | | 0.02 | | | 0.02 | | | 0.02 | | | |
| | 再现性R (mg/L) | | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.05 | | | |
| | 2 | 化合物 | 实验室 序号 | 沉积物 | | | 标准土 | | | / | | |
| | | | | 4.0 (mg/kg) | | | 961 (mg/kg) | | | / | | |
| 石油烃 (C ₆ -C ₉) | | 1 | 3.84 | 0.081 | 2.1 | 873 | 18.6 | 2.1 | / | / | / | |
| | | 2 | 4.02 | 0.085 | 2.1 | 912 | 21.6 | 2.4 | / | / | / | |
| | | 3 | 3.59 | 0.263 | 7.3 | 1156 | 79.1 | 6.8 | / | / | / | |
| | | 4 | 3.08 | 0.366 | 12 | 651 | 38.1 | 5.9 | / | / | / | |
| | | 5 | 4.03 | 0.081 | 2.0 | 857 | 22.8 | 2.7 | / | / | / | |
| | | 6 | 2.81 | 0.121 | 4.3 | 826 | 37.1 | 4.5 | / | / | / | |
| 平均值 \bar{X} (mg/L) | | 3.60 | | | 879 | | | / | / | / | | |
| 标准偏差S' (mg/L) | | 0.51 | | | 163 | | | / | / | / | | |
| 相对标准偏差 RSD' (%) | | 14.3 | | | 18.6 | | | / | / | / | | |
| 重现性r (mg/L) | | 0.56 | | | 116 | | | / | / | / | | |
| 再现性R (mg/L) | | 1.52 | | | 469 | | | / | / | / | | |

| | | | | | | | | | | | |
|----------------------|----------------|-------|------|-------|-------|------|-------|-----|--|--|--|
| 2 | 4-溴氟苯 (BFB) | 1 | 0.10 | 0.005 | 5.3 | 0.10 | 0.004 | 4.2 | | | |
| | | 2 | 0.10 | 0.004 | 4.0 | 0.10 | 0.004 | 4.0 | | | |
| | | 3 | 0.09 | 0.008 | 8.2 | 0.10 | 0.005 | 5.8 | | | |
| | | 4 | 0.08 | 0.008 | 10.6 | 0.10 | 0.005 | 5.3 | | | |
| | | 5 | 0.10 | 0.006 | 6.3 | 0.09 | 0.006 | 7.0 | | | |
| | | 6 | 0.08 | 0.008 | 11 | 0.08 | 0.005 | 6.7 | | | |
| 平均值 \bar{X} (mg/L) | | 0.09 | | | 0.09 | | | | | | |
| 标准偏差S' (mg/L) | | 0.011 | | | 0.009 | | | | | | |
| 相对标准偏差 RSD' (%) | | 13 | | | 9.6 | | | | | | |
| 重现性r (mg/L) | | 0.02 | | | 0.01 | | | | | | |
| 再现性R (mg/L) | | 0.04 | | | 0.03 | | | | | | |

结论：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%，；实验室内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，0.24mg/kg，469 mg/kg，0.48 mg/kg，1.5 mg/kg。

A2.3 加标回收率汇总

六家实验室分别对含石油烃（C₆-C₉）浓度为0.10mg/kg、1.0 mg/kg的土壤加标样品和浓度为1.0 mg/kg、4.0 mg/kg的沉积物加标样品进行，加标回收率测定的统计表见表A.9。

表A.9 石油烃（C₆-C₉）加标回收率统计

| 序号 | 化合物 | 实验室号 | 0.10mg/kg | | | 1.0 mg/kg | | |
|----|--|------|-----------|--------|--------|-----------|--------|--------|
| | | | 平均回收率 | 回收率最低值 | 回收率最高值 | 平均回收率 | 回收率最低值 | 回收率最高值 |
| | 土壤 石油烃 (C ₆ -C ₉) | 1 | 117 | 100 | 130 | 95.8 | 94.0 | 97.0 |
| | | 2 | 118 | 90.0 | 130 | 101 | 97.0 | 106 |

| | | | | | | | | |
|---|---|-----------|------|------|-----------|------|------|------|
| | | 3 | 85.0 | 70.0 | 100 | 86.7 | 80.0 | 91.0 |
| | | 4 | 83.3 | 80.0 | 90.0 | 90.2 | 79.0 | 101 |
| | | 5 | 102 | 70.0 | 120 | 106 | 97.0 | 113 |
| | | 6 | 122 | 120 | 130 | 102 | 97.0 | 106 |
| 加标回收率平均 \bar{P} (%) | | 104 | | | 96.8 | | | |
| 标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%) | | 17 | | | 7.5 | | | |
| 加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%) | | 104±33.8 | | | 96.8±15.0 | | | |
| | 4-溴氟苯 | 1 | 95.0 | 90.0 | 100 | 93.3 | 90.0 | 100 |
| | | 2 | 107 | 100 | 110 | 105 | 100 | 110 |
| | | 3 | 93.3 | 80.0 | 100 | 88.3 | 90.0 | 90.0 |
| | | 4 | 80.0 | 70.0 | 90.0 | 88.3 | 70.0 | 100 |
| | | 5 | 91.7 | 90.0 | 100 | 83.3 | 80.0 | 90.0 |
| | | 6 | 102 | 100 | 110 | 88.3 | 80.0 | 90.0 |
| 加标回收率平均 \bar{P} (%) | | 92.7 | | | | | | |
| 标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%) | | 9 | | | | | | |
| 加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%) | | 92.7±18 | | | | | | |
| | | 1.0 mg/kg | | | 4.0 mg/kg | | | |
| | 沉积物 石油烃 (C ₆ -C ₉) | 1 | 98.3 | 96.0 | 103 | 95.9 | 93.5 | 98.8 |
| | | 2 | 76.2 | 73.0 | 78.0 | 101 | 98.8 | 105 |
| | | 3 | 80.9 | 73.0 | 89.0 | 89.7 | 84.0 | 102 |
| | | 4 | 59.7 | 54.0 | 71.0 | 77.0 | 60.3 | 86.5 |
| | | 5 | 106 | 101 | 109 | 101 | 101 | 103 |
| | | 6 | 77.2 | 68.0 | 87.0 | 70.2 | 65.8 | 75.0 |

| | | | | | | | | |
|-----------------------------------|-------|---------------|------|------|---------------|------|------|------|
| 加标回收率平均 \bar{P} (%) | | 83.0 | | | 89.0 | | | |
| 标准偏差 S_P^- (%) | | 17 | | | 13 | | | |
| 加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_P^-$ (%) | | 83.0 \pm 34 | | | 89.0 \pm 26 | | | |
| 1 | 4-溴氟苯 | 1 | 95.0 | 90.0 | 100 | 96.7 | 90.0 | 100 |
| | | 2 | 103 | 100 | 110 | 102 | 100 | 110 |
| | | 3 | 96.7 | 90.0 | 100 | 91.7 | 80.0 | 100 |
| | | 4 | 65.0 | 50.0 | 80.0 | 76.7 | 70.0 | 90.0 |
| | | 5 | 107 | 90.0 | 100 | 100 | 90.0 | 110 |
| | | 6 | 93.3 | 80.0 | 100 | 76.7 | 70.0 | 90.0 |
| 加标回收率平均 \bar{P} (%) | | 91.7 | | | | | | |
| 标准偏差 S_P^- (%) | | 13 | | | | | | |
| 加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_P^-$ (%) | | 91.7 \pm 26 | | | | | | |

结论：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% \pm 34%，96.8% \pm 15%，83.0% \pm 34%，89.0% \pm 26%；。

A2.4 标准样品测试数据汇总

六家实验室分别对浓度为961mg/kg的石油烃（C₆-C₉）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 ₆ -C ₉ ） | | | |
|------|--------------------------------------|------|-------|-------|
| | 961mg/kg | | | |
| | 测定值 | 平均RE | RE最低值 | RE最高值 |
| 1 | 873 | -5.8 | -10.7 | -7.2 |
| 2 | 912 | -1.5 | -7.2 | -1.0 |
| 3 | 1156 | 24.8 | 9.6 | 30.2 |

| | | | | |
|---|---------|-------|-------|-------|
| 4 | 651 | -29.7 | -37.8 | -28.6 |
| 5 | 857 | -7.5 | -13.0 | -7.5 |
| 6 | 826 | -10.8 | -19.9 | -8.0 |
| \overline{RE} | -5.1 | | | |
| $S_{\overline{RE}}$ | 18 | | | |
| $(\overline{RE}) \pm S_{\overline{RE}}$ | -5.1±36 | | | |

结论：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%。