

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1021-2019

土壤和沉积物 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的测定 气相色谱法

**Soil and sediment—Determination of petroleum
hydrocarbons(C₁₀-C₄₀)—Gas chromatography**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-05-12 发布

2019-09-01 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	6
11 质量保证和质量控制.....	7
12 废物处理.....	7
13 注意事项.....	7
附录 A（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	8
附录 B（资料性附录）参考色谱图.....	10

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国土壤污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中石油烃（C₁₀-C₄₀）的气相色谱法。

本标准的附录A~附录B为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：上海市环境监测中心。

本标准验证单位：天津市生态环境监测中心、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和上海市浦东新区环境监测站。

本标准生态环境部2019年5月12日批准。

本标准自2019年9月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法

警告：实验中使用的溶剂和标准溶液对人体健康有害，溶液配制及样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中石油烃（C₁₀-C₄₀）的气相色谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定。

当取样量为 10.0 g，定容体积为 1.0 ml，进样体积为 1.0 μl 时，本标准测定石油烃（C₁₀-C₄₀）的方法检出限为 6 mg/kg，测定下限为 24 mg/kg。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ 783 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

石油烃（C₁₀-C₄₀） petroleum hydrocarbons（C₁₀-C₄₀）

在本标准规定的条件下，能够被正己烷（或正己烷-丙酮）提取且不被硅酸镁吸附，在气相色谱图上保留时间介于正癸烷（包含）与正四十烷（包含）之间的有机化合物。

4 方法原理

土壤和沉积物中的石油烃（C₁₀-C₄₀）经提取、净化、浓缩、定容后，用带氢火焰离子化检测器（FID）的气相色谱仪检测，根据保留时间窗定性，外标法定量。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的不含目

标物的纯水。

5.1 正己烷 (C₆H₁₄): HPLC 级。

5.2 丙酮 (C₃H₆O): HPLC 级。

5.3 二氯甲烷 (CH₂Cl₂): HPLC 级。

5.4 正己烷-丙酮混合溶剂: 1+1。

5.5 正己烷-二氯甲烷混合溶剂: 1+1。

5.6 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)。

在 450℃ 下灼烧 4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器中保存。

5.7 硅藻土: 0.60 mm ~0.85 mm (30 目~20 目)。

在 450℃ 下灼烧 4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器中保存。

5.8 硅镁型吸附剂: 层析级, 0.15 mm~0.25 mm (100 目~60 目)。

在 450℃ 下灼烧 4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器中保存。

5.9 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 标准溶液: ρ (C₁₀-C₄₀) = 31000 mg/L (各正构烷烃质量浓度均为 1000 mg/L), 溶剂为正己烷。

可直接购买有证标准溶液, 也可使用柴油-润滑油 (1+1) 有证标准溶液。

5.10 正癸烷标准溶液: ρ (C₁₀H₂₂) = 100 mg/L, 溶剂为正己烷。

可直接购买有证标准溶液。

5.11 正四十烷标准溶液: ρ (C₄₀H₈₂) = 300 mg/L, 溶剂为正己烷。

可直接购买有证标准溶液。

5.12 正癸烷-正四十烷混合溶液: 1+1。

5.13 高纯氮气: 纯度 ≥ 99.999%。

5.14 氢气: 纯度 ≥ 99.99%。

5.15 空气: 经变色硅胶除水和除烃管除烃的空气, 或经 5Å 分子筛净化的无油空气。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪: 具分流/不分流进样口, 可程序升温, 具有氢火焰离子化检测器 (FID)。

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

6.3 提取设备: 索氏提取装置、加压流体萃取仪或其他等效萃取装置 (不建议使用超声波萃取仪)。

6.4 浓缩装置: 氮吹浓缩仪、旋转蒸发装置或其他等效浓缩装置。

6.5 微量注射器: 10 μl、50 μl、100 μl、500 μl、1000 μl。

6.6 滤筒: 与索氏提取装置配套, 玻璃纤维材质。

6.7 硅酸镁净化柱: 60 mm×15 mm 的玻璃或聚四氟乙烯柱, 底部带粗孔玻璃砂芯。

将 1000 mg 活化后的硅镁型吸附剂 (5.8) 放入 50 ml 烧杯中, 加入适量正己烷 (5.1), 将硅镁型吸附剂制备成悬浮液。然后将悬浮液倒入净化柱中, 轻敲净化柱以填实吸附剂。也可选用相同类型填料的商用净化柱。

6.8 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 166 中半挥发性有机物的相关要求采集和保存土壤样品，按照 HJ 494 的相关要求采集水体沉积物样品，按照 GB 17378.3 的相关要求采集海洋沉积物样品。样品采集后，4℃以下密封、避光冷藏保存，14 d 内完成提取。提取液（7.4）4℃以下密封、避光保存，于 40 d 内完成分析。

7.2 样品的制备

除去样品中的异物，称取约 10 g（精确到 0.01 g）样品于研钵中，加入适量无水硫酸钠（5.6），研磨均化成流砂状，如使用加压流体萃取，则用硅藻土（5.7）脱水。

注：样品脱水也可采用冷冻干燥方式。将冻干后的样品磨碎，均化处理成约 1 mm 的颗粒。沉积物样品建议使用冷冻干燥。

7.3 水分的测定

按照 HJ 613 测定土壤样品干物质含量，按照 GB 17378.5 测定沉积物样品含水率。

7.4 试样的制备

7.4.1 提取

可选用索氏提取或加压流体萃取等方法进行石油烃（C₁₀-C₄₀）的提取。

a) 索氏提取

将样品（7.2）全部转移至滤筒（6.6）中，将滤筒放入索氏提取器中，加入 100 ml 正己烷-丙酮混合溶剂（5.4），提取 16 h~18 h，回流速率控制在 8~10 次/h，冷却后收集所有提取液，待净化。也可选用正己烷（5.1）作提取剂。

b) 加压流体萃取

参照 HJ 783 的要求进行萃取条件的设置和优化。也可选用正己烷（5.1）作提取剂。

7.4.2 浓缩

将提取液（7.4.1）转移至浓缩装置（6.4），浓缩至 1.0 ml，待净化。

7.4.3 净化

依次用 10 ml 正己烷-二氯甲烷混合溶剂（5.5）、10 ml 正己烷（5.1）活化硅酸镁净化柱（6.7）。待柱上正己烷近干时，将浓缩液（7.4.2）全部转移至净化柱中，开始收集流出液，用约 2 ml 正己烷（5.1）洗涤浓缩液收集装置，转移至净化柱，再用 12 ml 正己烷（5.1）淋洗净化柱，收集淋洗液，与流出液合并，浓缩至 1.0 ml，待测。

注：有机污染物含量高的样品，可适当增大浓缩定容体积。

7.5 空白试样的制备

索氏提取用无水硫酸钠（5.6）代替实际样品，加压流体萃取用硅藻土（5.7）代替实际样品，按与试样的制备（7.4）相同的步骤进行空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 气相色谱参考条件

进样口温度：300℃；进样方式：不分流进样；

柱温：初始温度 50℃ 保持 2 min，以每分钟 40℃ 的速率升至 230℃，以每分钟 20℃ 的速率升至 320℃ 保持 20 min。

气体流量：高纯氮气（5.13）：1.5 ml/min，氢气（5.14）：30 ml/min，空气（5.15）：300 ml/min。

检测器温度：325℃；进样量：1.0 μl。

8.2 校准

8.2.1 石油烃（C₁₀-C₄₀）保留时间窗的确定

取 1.0 μl 正癸烷-正四十烷混合溶液（5.12），按照气相色谱参考条件（8.1）进行保留时间窗的确定。根据正癸烷的出峰开始时间确定石油烃（C₁₀-C₄₀）的开始时间，正四十烷出峰结束时间确定石油烃（C₁₀-C₄₀）的结束时间。

8.2.2 校准曲线的建立

用微量注射器（6.5）分别移取适量的石油烃（C₁₀-C₄₀）标准溶液（5.9），用正己烷（5.1）稀释，混匀。配制成石油烃（C₁₀-C₄₀）质量浓度分别为 0 mg/L、248 mg/L、775 mg/L、1550 mg/L、3100 mg/L、9300 mg/L 的标准系列。

按照气相色谱参考条件（8.1），从低浓度到高浓度依次测定。以浓度为横坐标，以确定的保留时间窗（8.2.1）内总峰面积为纵坐标，建立校准曲线。

8.3 试样测定

按照与校准曲线建立（8.2.2）相同的仪器参考条件进行试样（7.4）的测定。

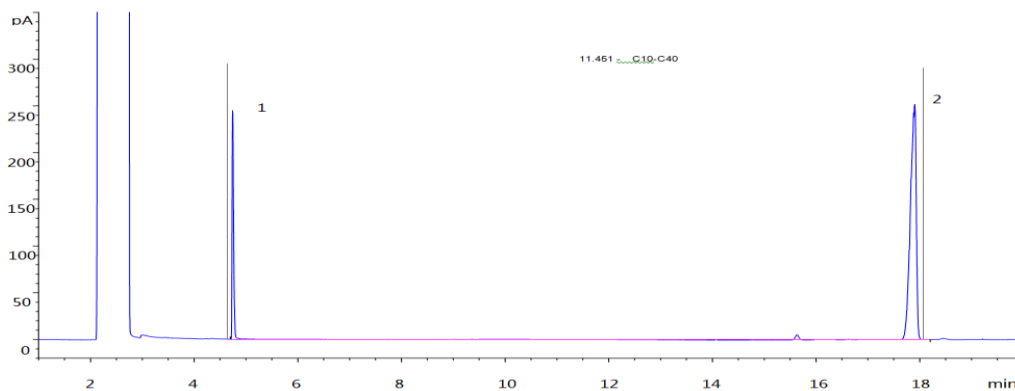
8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的步骤进行空白试样（7.5）的测定。

9 结果计算与表示

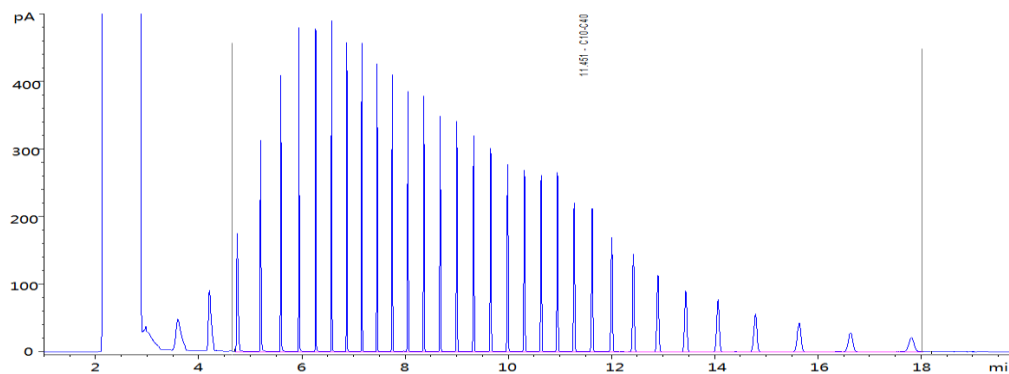
9.1 定性分析

根据石油烃（C₁₀-C₄₀）保留时间窗对目标化合物进行定性，即从正癸烷出峰开始，到正四十烷出峰结束连接一条水平基线进行积分。在本标准规定的参考色谱条件（8.1）下，正癸烷和正四十烷的参考色谱图见图 1，石油烃（C₁₀-C₄₀）参考色谱图见图 2。



1—正癸烷（4.68 min），2—正四十烷（18.12 min）。

图1 正癸烷和正四十烷的参考色谱图



石油烃（C₁₀-C₄₀）（4.68 min~18.12 min）。

图2 石油烃（C₁₀-C₄₀）参考色谱图

9.2 定量分析

根据建立的校准曲线（8.2.2），石油烃（C₁₀-C₄₀）定性时间窗内总峰面积，外标法定量。

注1：由于分析石油烃（C₁₀-C₄₀）的气相色谱条件会引起显著的柱流失，使基线上升，因此石油烃（C₁₀-C₄₀）的总峰面积应扣除柱流失的面积。

注2：测定石油烃（C₁₀-C₄₀）时，一些化合物不能色谱分离导致在色谱图上出现“驼峰”，这些“驼峰”是不同油品的特征峰。

9.3 结果计算

土壤中石油烃（C₁₀-C₄₀）含量 w_1 ，按公式（1）进行计算：

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

式中： w_1 ——土壤中石油烃（C₁₀-C₄₀）的含量，mg/kg；

ρ ——由校准曲线计算所得石油烃（C₁₀-C₄₀）的浓度，mg/L；

V ——提取液浓缩定容后的体积，ml；

m ——样品量（湿重），g；

w_{dm} ——土壤干物质含量，%。

沉积物中石油烃（C₁₀-C₄₀）含量 w_2 ，按公式（2）进行计算：

$$w_2 = \frac{\rho \times V}{m \times (1 - w_{H_2O})} \quad (2)$$

式中： w_2 ——沉积物中石油烃（C₁₀-C₄₀）的含量，mg/kg；

ρ ——由校准曲线计算所得石油烃（C₁₀-C₄₀）的浓度，mg/L；

V ——提取液浓缩定容后的体积，ml；

m ——样品量（湿重），g；

w_{H_2O} ——沉积物含水率，%。

9.4 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对含石油烃（C₁₀-C₄₀）浓度为16 mg/kg的空白加标样品，浓度约为400 mg/kg、445 mg/kg、700 mg/kg的土壤样品及浓度为926 mg/kg的标准土壤样品，浓度约为80 mg/kg、180 mg/kg的沉积物样品，进行了6次重复测定：

实验室内标准偏差分别为2.2%~13%、1.1%~4.3%、1.2%~5.7%、0.8%~4.5%、2.3%~7.7%、2.3%~13%和1.4%~6.5%；

实验室间相对标准偏差分别为15%、9.8%、10%、9.4%、9.2%、19%和13%；

重复性限分别为4 mg/kg、30 mg/kg、51 mg/kg、55 mg/kg、148 mg/kg、23 mg/kg和21 mg/kg；

再现性限分别为8 mg/kg、108 mg/kg、128 mg/kg、175 mg/kg、289 mg/kg、55 mg/kg和66 mg/kg。

精密度数据参见附录A。

10.2 准确度

六家实验室分别对加标浓度为16 mg/kg的空白加标样品，加标浓度为296 mg/kg、445 mg/kg的土壤样品，加标浓度为99 mg/kg的沉积物样品进行了6次重复测定：

加标回收率分别为73.3%~113%、72.8%~99.8%、81.3%~109%和65.6%~101%；

加标回收率最终值分别为99.3%±28%、86.2%±22%、92.3%±19%和86.5%±27%。

六家实验室分别对浓度为926 mg/kg的土壤标准样品进行了6次重复测定：相对误差为-4.2%~19%，相对误差最终值为6.0%±18%。

准确度数据参见附录A。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析一个实验室空白。实验室空白测定结果应低于方法检出限。

11.2 校准

校准曲线的相关系数应 ≥ 0.999 。每分析 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）进行一次校准，校准点测定值的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。

当校准时石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）的保留时间窗与建立校准曲线时石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）的保留时间窗不一致时，需重新按（8.2.1）确定保留时间窗。

11.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个平行样，平行样测定结果的相对偏差应 $\leq 25\%$ 。

11.4 基体加标

11.4.1 空白加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个空白加标样，空白加标样中石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）的加标回收率应在 70%~120%。

11.4.2 样品加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个样品加标样，加标样中石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）的加标回收率应在 50%~140%。

12 废物处理

实验中产生的废液和废物应分类收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

13 注意事项

13.1 分析样品前应检查柱补偿，避免柱流失变化带来误差，参见附录 B。如扣除柱补偿后基线仍然维持在较高的水平，则应查明原因，必要时更换进样口、老化色谱柱以及烘烤检测器，重新进行柱补偿分析。

13.2 当经净化的试样进样后基线明显上升且没有下降时考虑净化小柱已穿透，需重复（7.4.3）步骤。

附录 A
 (资料性附录)
 方法的精密度和准确度

表 A.1 方法的精密度

化合物	样品	总均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差(%)	实验室间相对 标准偏差(%)	重复性限 <i>r</i> (mg/kg)	再现性限 <i>R</i> (mg/kg)
石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)	空白加标	16	2.2~13	15	4	8
	土壤	382	1.1~4.3	9.8	30	108
		410	1.2~5.7	10	51	128
		637	0.8~4.5	9.4	55	175
		984	2.3~7.7	9.2	148	289
	沉积物	96	2.3~13	19	23	55
		176	1.4~6.5	13	21	66

表 A. 2-1 方法的准确度

化合物	样品	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} (\%) \pm 2 S_{\bar{P}} (\%)$
石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)	空白加标	16	73.3~113	99.3	14	99.3±28
	土壤加标	296	72.8~99.8	86.2	11	86.2±22
		445	81.3~109	92.3	9.6	92.3±19
	沉积物	99	65.6~101	86.5	14	86.5±27

表 A. 2-2 方法的准确度

标准土	标准值 (mg/kg)	相对误差 (%)	相对误差平 均值 \overline{RE} (%)	相对误差标准偏差 S_{RE} (%)	相对误差最终值 $\overline{RE} (\%) \pm 2 S_{RE} (\%)$
石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)	926	-4.2~19	6.0	9.2	6.0±18

附录 B
(资料性附录)
参考色谱图

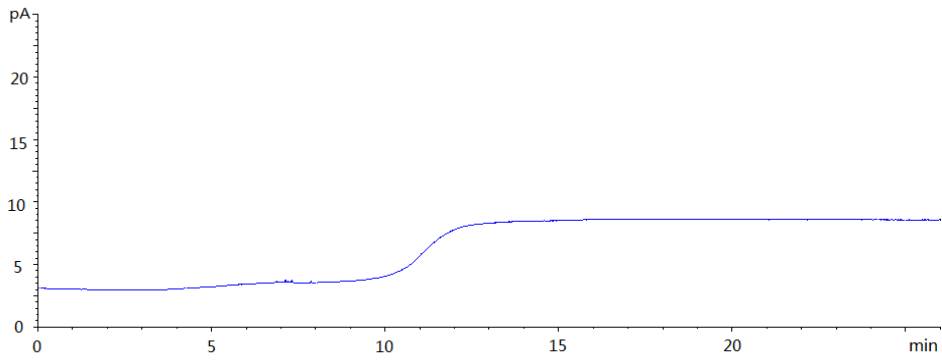


图 B.1 本标准程序升温条件下的柱补偿参考色谱图

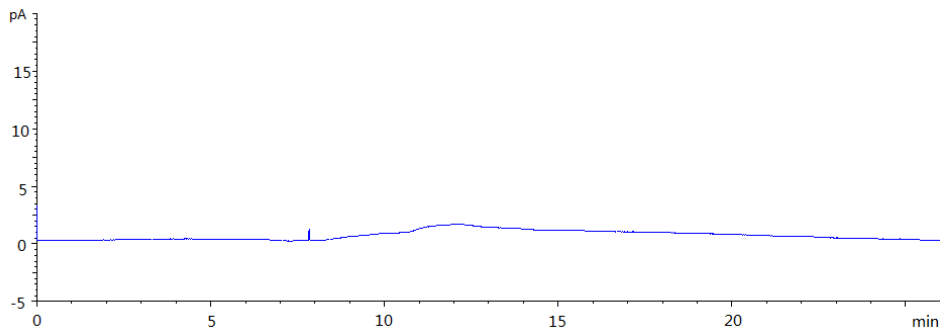


图 B.2 本标准条件下扣除柱补偿后的参考色谱图

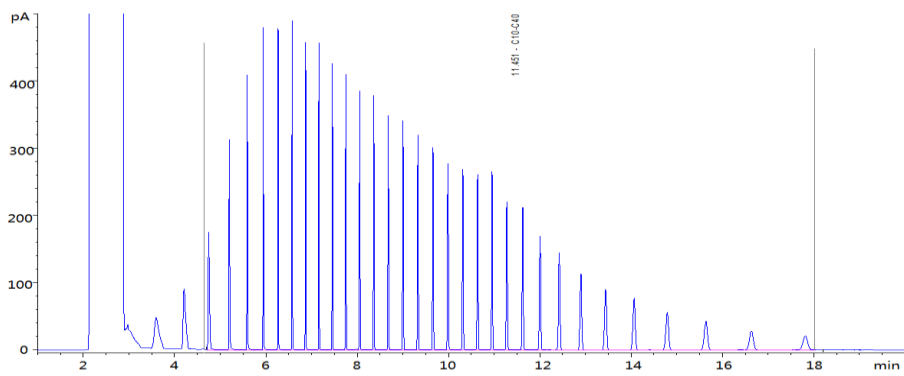


图 B.3 正构烷烃 (C₁₀-C₄₀) 参考色谱图

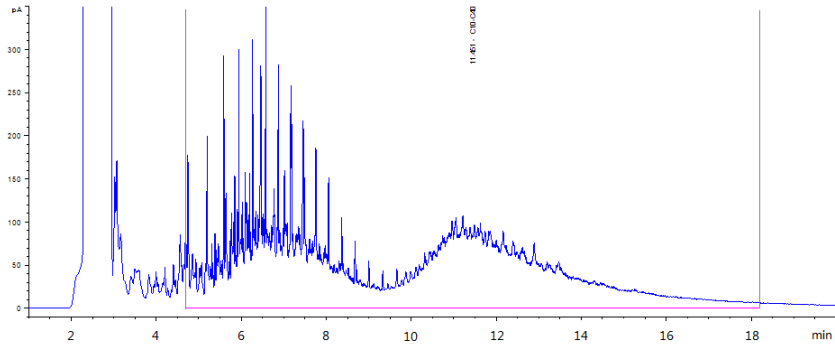


图 B. 4 柴油-润滑油 (1+1) 混合参考色谱图

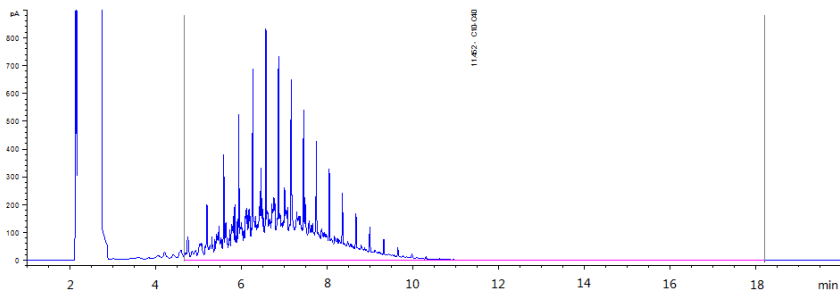


图 B. 5 10#柴油参考色谱图

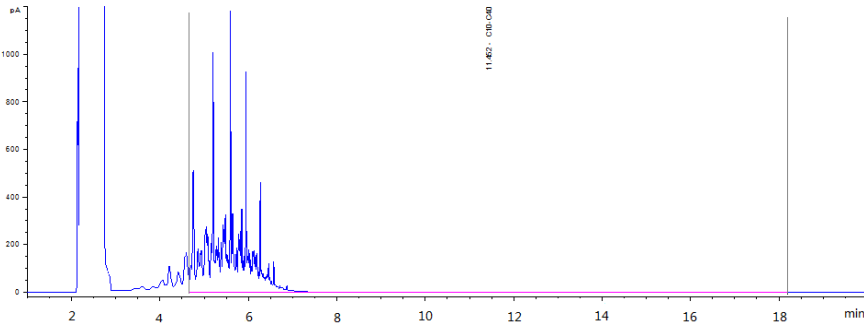


图 B. 6 煤油参考色谱图

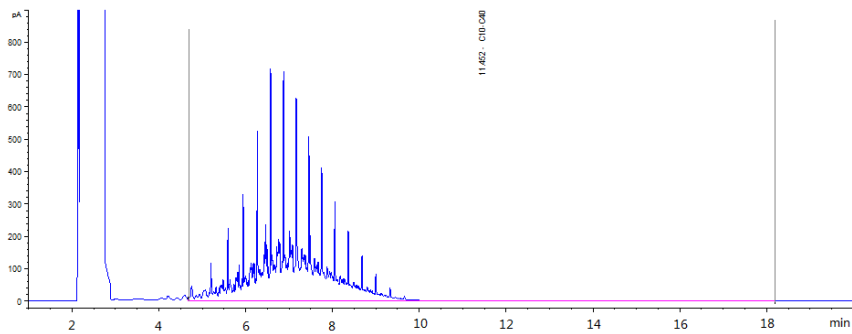


图 B. 7 轻柴油参考色谱图

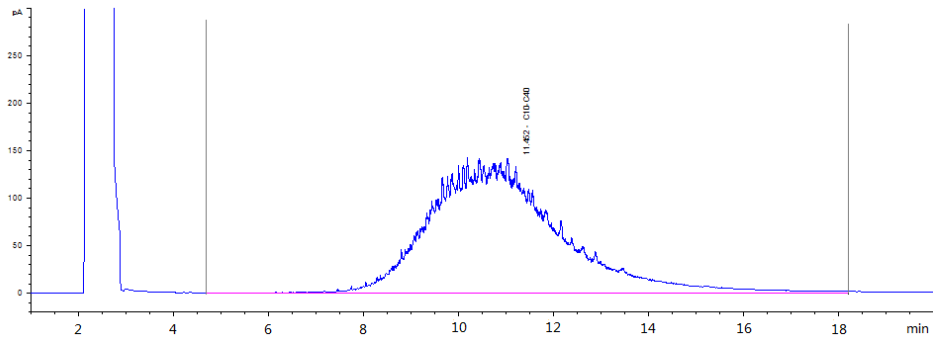


图 B.8 润滑油参考色谱图