

# 团体标准

《土壤 石油烃的测定 非卤代烃提取中红外光谱法》

## 征求意见稿编制说明

标准编制组

2023年6月

# 《土壤 石油烃的测定 非卤代烃提取中红外光谱法》

## 征求意见稿编制说明

### 一、标准制定的必要性

我国的土壤污染较为严重，已引起党中央和国务院的高度重视。2016 年国务院发布了我国土壤污染防治工作的行动纲领《土壤污染防治行动计划》，又称“土十条”，土壤污染调查与监测作为基础性工作贯穿其中的 1-7 条。场地土壤的重金属、挥发性有机污染物（VOCs）、石油烃等有机污染物的污染状况调查，是当前土壤环境监测的重点任务。目前，污染物的高精度分析、现场快速自动化检测和高效的样品制备正在引领土壤污染监测技术升级换代。

石油作为重要的能源之一，在开采、运输、加工和产品的使用过程中不可避免的对土壤造成污染，进而通过食物链对人类造成危害，并产生一系列环境问题。石油中的芳香烃类物质对人及动物的毒性较大，尤其是苯、甲苯、双环和三环为代表的多环芳烃毒性更大。到目前为止，总计发现了 2000 多种可疑致癌化学物质。石油烃类污染物主要是烷烃和芳香烃的混合物，按照组分沸点不同，分为挥发性石油烃（C6-C9）和可提取石油烃（C10-C40）。近年来石油烃污染事故频发，开发土壤石油烃的现场监测方法与技术至关重要。

石油烃测定分为总石油烃测定和石油烃中各组分的组成、含量的测定。现行土壤石油烃的标准测定方法 HJ1021-2019 土壤总石油烃-气相色谱法，采用现场采样，样品运回实验室采用丙酮和正己烷混合提取和气相色谱进行检测。

目前，我国环境监测领域缺乏土壤石油烃现场快速筛查和检测的标准方法和测量设备，因此建立实用且对环境污染小的土壤中石油烃的监测方法具有重要意义。中红外吸收光谱具有较高的检测灵敏度，且检测速度快，检测限能够达到高于我国《建设用地土壤污染风险管控标准》中的限制要求，为土壤石油烃类（Total Petroleum Hydrocarbon, TPH）现场快速检测技术的研发提供了新技术。

#### （一）石油烃类的环境危害

##### 1. 石油烃类的理化性质

C10-C40石油烃类由不同的碳氢化合物混合组成，组成元素主要是碳和氢，其余为硫、氮、氧。由碳和氢化合物形成的烃类约占石油烃类的95%~99%，各种烃

类按其结构分为：烷烃、环烷烃、多环芳烃和苯系物。石油烃类在土壤中的存在状态包括：

(1) 残留态：由于吸附作用或毛细管作用而残留在土壤中，其以液态形式存在但不能在重力作用下自由移动；

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

## 2. 石油烃类的环境危害

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

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

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

### (二) 相关环保标准和环保工作的需要

随着化学工业和石油开采业的快速发展，废气和废水中石油烃类物质对周围土壤造成污染，为了判断土壤是否受到石油烃类的污染，确定其含量是多少，就必须建立土壤中石油烃类的分析方法。国内土壤中石油烃类含量限值见表1。

表 1 国内土壤中石油烃类含量限值

标准名称	项目名称	浓度限值 ( mg/kg )	
		一级	100
《土壤环境质量标准》( GB 15618-2008 ) (征求意见稿)	石油烃总量	二级	500
		居住用地	1000

			商业用地	3000
			工业用地	5000
《全国土壤污染状况评价技术规定》 环发（2008）39	石油烃类（总量）	500		
《土壤环境质量 建设用地土壤污染 风险管控标准》（GB36600-2018）（试 行）（征求意见稿）	石油烃（C10~ C40）	筛选值	第一类居 住用地等	826
			第二类工 业用地等	4500
		管制值	第一类居 住用地等	5000
			第二类工 业用地等	9000
《展览会用地土壤环境质量评价标 准（暂行）》（HJ 350-2007）	总石油烃	1000（以干基计）		

## 二、标准编制原则及依据

1. 按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》要求进行编写；
2. 参照相关法律、法规和规定，在编制过程中着重考虑了科学性、适用性和可操作性。

## 三、项目背景及工作情况

### （一）任务来源

本项目依托国家重点研发计划项目“场地污染物现场快速筛查和检测技术与设备”（2019YFC1804700）的成果研发成果和技术示范集成，编制技术规范，为土壤石油烃的现场快速筛查提供支撑。

牵头单位中国科学院大连化学物理研究所于2022年4月提出《土壤石油烃的测定 非卤代烃提取中红外光谱法》立项申请，经中国国际科技促进会标准化工作委员会及相关专家技术审核通过，2022年5月30日公示并下达《土壤石油烃的测定 非卤代烃提取中红外光谱法》团体标准立项，项目编号为CI2022117。

根据计划要求，本标准完成时限为20个月。

### （二）主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究

国外有关土壤中石油烃类的测定方法主要包括：重量法、浊度法、气相色谱

法、电阻法、热解法、紫外吸收法、荧光光度法、非色散红外吸收光度法、红外分光光度法等[14]。美国 EPA 规定的测定土壤和其它固体废物中矿物油的标准方法为气相色谱法和非色散红外吸收光度法。国外有关水体和土壤中石油烃类测定方法见表 2。

表 2 国内外有关水体和土壤中石油烃类的主要测定方法

方法名称	原理	优点	缺点
重量法	用提取剂将石油烃类从被测样品中萃取出来，采用蒸发等手段使提取剂挥发，然后称量残留组分即可得出样品中石油烃类的重量。常用的萃取剂是正己烷和石油醚。	设备简单，提取剂毒性小。	在蒸发提取剂的同时，沸点较提取剂低或接近的石油烃类组分会随溶剂一起被蒸发，使测量值较真实值偏低。
紫外吸收光	带有 C-C 共轭双键的有机化合物在紫外区（215~230）nm 处有特征吸收，为了避免其它因素的干扰，紫外吸收法常采用双波长测量。常用的萃取剂是石油醚。	低毒的石油醚对环境的二次污染小。	只能测量具有共轭双键的成分和具有 n 电子的生色基团有机化合物，而不包括烃类，测量结果不具有代表性。
气相色谱法	将石油烃类经色谱柱分离后，使不同组分依次进入检测器进行测量。	灵敏度高，能定性检测石油烃类组分。	由于石油烃类组成十分复杂，在使用 GC 测量时，使用的标样也十分复杂。不适合现场和在线分析。
非色散红外吸收光度法	石油烃类中的直链烷烃和环烷烃类 C—H 键在波长 3400cm <sup>-1</sup> 左右存在伸缩振动吸收带，因而利用在 3400cm <sup>-1</sup> 左右的单一波长进行测定。该方法为美国 EPA 对土壤和水中石油烃类测量的标准方法。	仪器结构简单，测量具有较好的重现性。	仅能检测石油烃类中直链烷烃或环烷烃，不能检测苯系物，影响了数据的代表性。且萃取、分离等样品预处理工作较为复杂。
红外分光光度法	石油烃类中的主要成分—CH <sub>2</sub> 、—CH <sub>3</sub> 、=CH 等分别在 2930cm <sup>-1</sup> 、2960cm <sup>-1</sup> 、3030cm <sup>-1</sup> 处存在伸缩振	能全面检测碳氢链的伸缩振动，准确测得石油烃类	需要用溶剂萃取，萃取过程中难免会有少量挥发性的有机物质丢失。

	动。红外分光光度法可以同时或顺序检测这三处的红外吸收，从而测得石油烃类中—CH <sub>2</sub> 、-CH <sub>3</sub> 、=CH 的含量。	的总含量。	
中红外光谱法	石油烃中的-CH <sub>3</sub> 弯曲在 1370-1380cm <sup>-1</sup> 存在吸收，其吸收强度与甲基的数量正相关	能够检测所有含甲基石油烃总量	四氯乙烯或环己烷萃取，环己烷萃取灵敏度低于四氯乙烯，但前者更安全环保

目前，HJ1021-2019 《土壤 总石油烃 气相色谱法》是我国现有的土壤石油烃检测标准，适用于实验室对土壤石油烃进行精准检测，需要现场采样后回到实验室进行分析，存在检测周期长、成本高的问题。HJ1051-2019《土壤 石油烃类的测定 红外分光光度法》采用 2930 cm<sup>-1</sup>、2960 cm<sup>-1</sup>、3030cm<sup>-1</sup> 三波长检测技术，具有较高的检测灵敏度，适于实验室分析应用。面对大量的石油烃污染土壤，迫切需要开发能够应用于现场检测的快速检测方法。

### (三) 标准起草单位及起草人

本文件起草单位为中国科学院大连化学物理研究所、中国环境监测总站、辽宁省生态环境监测中心、农业农村部渔业环境及水产品质量监督检验测试中心（舟山）、常州磐诺仪器有限公司。

本文件起草人包括陈吉平、杨婧、赵丽娟、孙秀梅、倪余文、王龙星、曲健、焦聪颖、马莉娟、吴萌萌、王涵文等。方法验证由辽宁省生态环境监测中心和农业农村部渔业环境及水产品质量监督检验测试中心完成。

### (四) 标准研制过程及相关工作计划

#### 1. 项目立项

本项目于 2022 年 2 月初由中国科学院大连化学物理研究所牵头进行标准预研工作，启动了《土壤 石油烃的测定 非卤代烃提取中红外光谱法》资料收集和整理、相关成果汇总、标准方法编写工作方案等方面的工作，并成立了由中国科学院大连化学物理研究所、辽宁省生态环境监测中心和农业农村部渔业环境及水产品质量监督检验测试中心相关研究人员组成标准编制组。

#### 2. 确定工作计划

本项目于 2022 年 4 月 25 日由中国国际科促会标准化工作委员会在全国团体标准信息平台立项公示后，各参与单位成立技术指南编制组，负责标准文件的编

制工作；按照土壤总石油烃现场制备技术、提取方法、净化方法、检测方法的可靠性和稳定性等要素制定了工作计划。

### 3. 查询国内外相关标准和文献资料

目前，在主要国家、地区及国际组织中，国际标准化组织发布了“EN ISO/TS 16558-2-2015 土壤质量 基于风险的石油烃 第 2 部分：采用具有火焰离子化检测器（GC/FID）的气相色谱对脂肪族和芳香族半挥发性石油烃的测定”操作流程，美国材料与试验协会(ASTM)制定了“ASTM D5765-2005（2010）用封闭式容器微波加热法从土壤和沉积物中溶剂萃取全部石油烃物质的标准操作规程”，美国材料与试验协会（ASTM）制定了“ASTM D7678-2017 用中红外激光光谱学和溶剂萃取法测定水和废水中总油脂(TOG)和总石油烃(TPH)的标准试验方法”操作流程和“ASTM D8193-18 用非色散中红外透射光谱法测定水和废水中溶剂萃取的总油脂（TOG）和总石油烃（TPH）的标准试验方法”操作流程。

主要国家、地区及国际组织关于石油烃的分析方法见表 3。

**表 3 主要国家、地区及国际组织关于石油烃的分析方法**

标准号	EN ISO/TS 16558-2-2015	ASTM D5765-05:2010	ASTM D7678-2017	ASTM D8193-18
环境介质	土壤	土壤、沉积物	水和废水	水和废水
目标物	脂肪族和芳香族 半挥发性石油烃	半挥发性石油烃	半挥发性石油烃	半挥发性石油烃
提取技术	庚烷/丙酮提取	正己烷/丙酮	环己烷或环庚烷萃取	环己烷萃取
净化技术	弗洛里土	弗洛里土	弗洛里土	弗洛里土
仪器分析	GC-FID	GC-FID	中红外调制光谱	非色散中红外光谱

生态环境部发布了 HJ 1021-2019《土壤和沉积物 石油烃（C10-C40）的测定 气相色谱法》，采用正己烷/丙酮振荡提取，弗洛里土净化，气相色谱-火焰离子化检测器（GC/FID）检测，适于实验室土壤石油烃的分析，具有精度高的优点。HJ1051-2019《土壤 石油烃类的测定 红外分光光度法》采用三波长近红外测油仪测定土壤石油烃类浓度，适于实验室土壤石油烃的分析。尚没有土壤石油烃现场快速筛查的相关标准发布。

经对国内外文献的检索，土壤总石油烃检测的提取溶剂包括正己烷、石油醚、四氯化碳、二氯甲烷、四氯乙烯等，提取方法包括超声萃取[1,5,8]、加速溶剂提取

[2]、共溶剂振荡提取[3,6,7,9,13]、索氏抽提[4,10,11]、微波萃取[10,12]、固相萃取[12]等方法，净化主要采用弗洛里土柱净化方式，检测包括气相色谱法[3,4,5,7,10,11,12]、红外分光光度法[2,6]、红外光谱法[1,8,9,13,14]等。

参考文献见附件一。

#### 4. 形成标准草案

编制组与2023年2月10日完成标准草案的编制，形成标准草案文稿。

#### 5. 形成标准讨论稿和编制说明

编制组于2023年6月完成标准讨论稿和编制说明，并于2023年8月4日-2023提交中国国际科技促进会标准化工作委员会，计划于8月中旬提交全国团体标准信息平台面向全社会进行公开征求意见。

## 四、标准制定的基本原则

### (一)标准的编写原则

1. 本文件参照 HJ1021-2019 土壤总石油烃-气相色谱法和 HJ1051-2019《土壤 石油烃类的测定 红外分光光度法》，以国内外研究成果为基础，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》（HJ168-2020）开展标准制定工作，确保方法的检出限和测定范围满足生态环境标准和生态环境工作的要求，确保标准的科学性，先进性，可行性和可操作性。

2. 方法准确可靠，满足土壤石油烃实验室检测和现场快速筛查的需要。

3. 方法操作步骤常规，使用的试剂材料和仪器设备常见，使用不同类型的仪器进行验证，使方法具有普遍适用性，易于推广使用。

### (二)提出本标准的依据

土壤石油烃测定的前处理方法主要包括提取（振荡提取、索氏提取）和净化（弗洛里土柱净化）。索氏抽提设备简单、溶剂消耗溶剂较大，萃取时间较长；振荡提取不需要专业设备，现场操作简单易行。在样品净化方面，弗洛里土柱净化方法通用性较强，对于土壤中的极性物质和油脂均可以实现有效去除；固相萃取柱容量有限，但是净化过程简单，溶剂量消耗较少。

气相色谱-火焰离子化是土壤石油烃分析的常用仪器，可实现目标物准确的定性定量，但是仪器维护和使用较为严苛，对实验室条件和操作人员要求较高，

且不适于现场快速筛查使用。相比之下，中红外激光光谱仪器成本较低，具有较好的灵敏度和选择性，在水质中石油烃的检测中被环境监测部门和科研机构广泛使用,通过土壤石油烃前处理技术的改进，可以应用于土壤石油烃的实验室分析和现场筛查分析。综合上述前处理和分析方法，制定如下技术路线（图 1）。

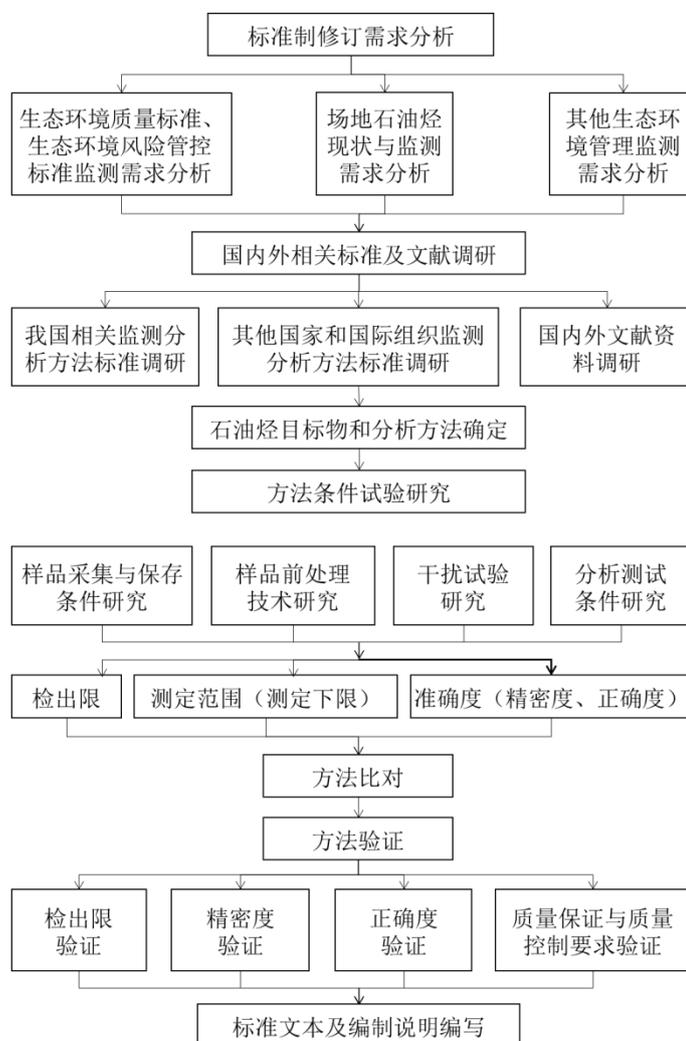


图 1 标准制定技术路线图

### (三)制定本标准的基础

中国科学院大连化学物理研究所一直致力于色谱理论及应用基础研究，在分析方法发展、检测技术开发与仪器研制方面已有 50 多年的研究经验与技术传承。近年来，研究开发了微型色谱、微型质谱、荧光标记、农残光谱检测技术、分离分析材料和生物检测技术，在色谱理论发展、样品制备技术、特殊毛细管柱开发、

非标色谱方法开发、多维色谱理论与应用技术等方面取得丰硕的研究成果。

依托单位中国科学院大连化学物理研究所具有国际领先的分析化学和物理化学测试及研究平台。研究组拥有 700 平方米的实验室和 400 平方米的仪器研发平台，拥有高分辨气相色谱/高分辨质谱 2 台套（Thermo NFS 和 Micromass autospec）、气相色谱/三重四级质谱 3 套、液相色谱/质谱 1 套、液相色谱 3 套、气相色谱 7 套、等离子体原子发射光谱/质谱联用仪、傅立叶变换光谱仪和多套大型样品制备设备。

#### **(四)实验内容**

围绕样品制备技术开展了土壤脱水材料选择、脱水制备方法、样品提取时间、提取溶剂选择等方面的研究，以样品回收率为评价指标，利用气相色谱分析方法确定了中性硅胶与土壤共研磨脱水、硅胶/土壤含水量比例、环己烷提取、溶剂/土壤比例等关键因子。研究了中红外光谱法分析土壤石油烃的重现性和精准度。

### **五、文件主要内容**

#### **(一)主要试验或验证的分析**

本项工作提出了一种新的适用于石油烃检测的前处理方法，以气相色谱法为评价手段，对这种新方法进行了系统测评，结果表明新方法简化了实验步骤，同时土壤中石油烃（C10-C40）的提取效率也令人满意。本方法使用环己烷作为提取及净化溶剂，因为样品制备过程中不使用含甲基溶剂，可以应用于土壤石油烃的中红外光谱检测。

##### **1. 样品采集与准备**

###### **a) 样品的采集与保存**

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

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

为 7d。

## b) 水分测定

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

## 2. 样品提取方法的试验与验证

### a) 不同干燥剂对提取回收率的影响

本方法兼顾了实验室分析和现场快速检测分析的可行性。由于高功耗、大体积、易破损的旋蒸设备难以在现场检测中使用，现有的使用丙酮助溶，无水硫酸钠除水的通用方法难以适用于现场快速检测。本方法尝试使用不同干燥剂（无水硫酸钠、氧化钙、分子筛、硅胶）与土壤研磨脱水后以环己烷直接提取石油烃。考察了土壤（含水率 20%）使用不同干燥剂研磨后石油烃的提取效率，实验结果列于表 4。结果表明当土壤中含水率较大时，使用无水硫酸钠除水的效果不好，回收率偏低。同时发现无水硫酸钠在超声提取过程中，因溶剂温度升高， $\text{Na}_2\text{SO}_4$  已经吸附的结晶水会再次脱落，使得提取效率进一步降低。而分子筛平均回收率较低；氧化钙粘度较大，研磨过程不易操作，各组分间回收率波动较大；相比于无水硫酸钠，使用硅胶作干燥剂时石油烃的总回收率高出 30.0%，达到了 87.5%。对于不同碳链长度的石油烃，除 C15-20 稍低于无水硫酸钠，其它成分硅胶研磨脱水的回收率均高于其它干燥剂，且回收效率较其它干燥剂稳定（RSD=4.2%），此确定使用硅胶作为干燥剂。

表 4 不同干燥剂下土壤中石油烃的提取效率 (n=3)

	Recovery/% (RSD/%)				
	C10-C15	C15-C20	C20-C30	C30-C40	总计
Sodium sulfate	58.5(25.5)	83.4(10.2)	65.5(11.3)	56.3(28.5)	67.3(6.0)
Sodium sulfate with Ultrasound	42.4(12.4)	60.3(11.0)	34.6(9.0)	62.2(13.5)	50.4(8.8)
Calcium oxide	40.7(2.8)	35.9(15.3)	42.4(40.2)	66.8(26.2)	46.2(19.3)
Molecular sieve	46.9(33.5)	38.2(20.1)	31.6(28.4)	39.6(11.9)	38.2(16.6)
Silica gel	<b>85.0(8.6)</b>	<b>76.8(4.5)</b>	<b>97.5(6.7)</b>	<b>86.8(4.8)</b>	<b>87.5(4.2)</b>

### b) 不同硅胶提取效率的对比

硅胶作为一种具备丰富多孔结构和较高吸附能力的传统干燥剂，具有吸附性能好、机械强度高、价格低廉、对环境无污染等优点，从而在各领域得到广泛应用。为了评价不同来源、形状和粒径对土壤脱水、石油烃提取效率的影响，分

别购置了不同厂家、不同性质的硅胶 5 种，考察了硅胶的性质对土壤石油烃脱水 / 提取效率的影响。硅胶的物化性质如表 5 所示。五种不同硅胶的回收率结果如图 2 所示。结果表明，除了无定型硅胶的回收率偏低外 (<60%)，球形硅胶的提取效率均达到 70-90%左右，但碱性硅胶回收率精密度不佳。本文方法推荐使用中性球形硅胶，可以满足石油烃测定的要求。

表 5 五种不同商品化硅胶的物化性质

	粒径	酸碱度	形状	比表面积 m <sup>2</sup> /g
进口 A	200-300 目	中性	球形	490
进口 B	200-300 目	中性	球形	480
进口 B	200-300 目	碱性	球形	480
国产 A	200-300 目	中性	无定型	375
国产 B	300-400 目	中性	球形	370

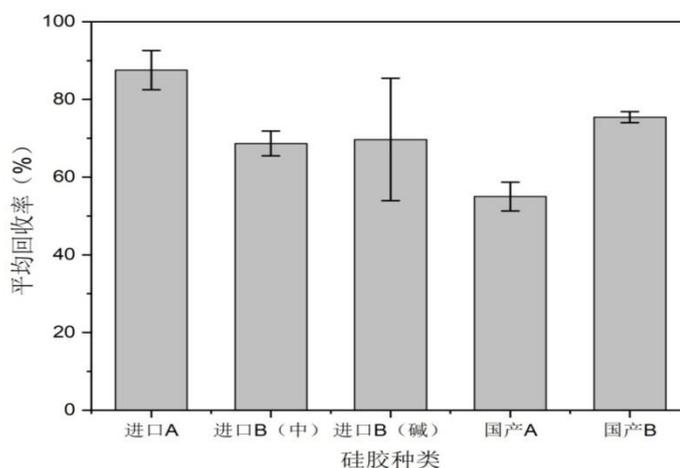


图 2 不同硅胶对土壤中石油烃的提取效率柱状图

### c) 硅胶用量的优化

硅胶作为一种具备丰富多孔结构和较高吸附能力的传统干燥剂，具有吸附性能好、机械强度高、价格低廉、对环境无污染等优点，从而在各领域得到广泛应用。由于土壤含水量是个变量，不能直接对硅胶绝对用量进行优化，本文对硅胶质量/(土壤样品质量\*含水量%)这个比例进行了优化。本文以 10%含水率土壤为对象，分别加入实际含水质量 1 倍、2 倍、5 倍、10 倍的硅胶进行研磨脱水，提取时间为 20 min，回收率结果如图 3。实验表明，加入硅胶的最佳的方式是在研磨过程中，分次少量加入硅胶，随着硅胶的加入土壤可以更快速流沙化。随着硅胶含量的增加，石油烃的提取效率从 56.4 %逐渐提高到 90 %以上，呈上升趋势。

硅胶的使用量对提取效率产生较大的影响，当加入土壤实际含水质量 10 倍的硅胶进行脱水，提取效率趋于稳定，此时的平均回收率为 92.9%，因此本实验确定加入土壤样品实际含水质量 10 倍的硅胶进行脱水。

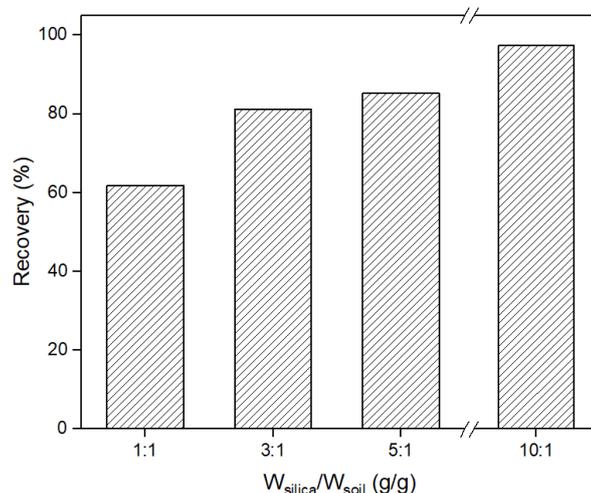


图 3 不同硅胶用量下土壤石油烃的提取效率

#### d) 提取方式及提取时间优化

为实现现场快速检测的需要，减少现场操作的步骤，并同时满足红外光谱和气相色谱检测的需要，本研究以环己烷作为萃取溶剂，使用含水率 10% 的湿润土壤，考察超声和静置两种提取方式，分别浸提 5 min、10 min、15 min、20 min 的石油烃提取效率。石油烃总的提取效率实验结果列于图 4。结果表明，在 5 min-20 min 之间，超声提取的 C10-C15 回收率在 70.6 %-100.9%，C15-C20 回收率在 70.8 %-76.1 %之间，C20-C30 的回收率在 86.1 %-96.6 %之间，C30-C40 的回收率在 84.5 %-100.5 %之间，总回收率在提取 15 min 时达到最大值；静置提取的 C10-C15 回收率在 74.6 %-104.2 %之间，C15-C20 回收率在 67.0 %-90.8 %之间，C20-C30 的回收率在 72.4 %-85.8 %之间，C30-C40 的回收率在 61.9 %-102.6 %之间，总回收率同样在提取 15 min 时达到最大值。经统计分析，超声提取与静置浸提对石油烃的提取效率无显著性差异 ( $P>0.05$ )。从便捷性考虑，本研究选择了摇匀静置 15 min，即可有效地提取干燥土壤样品中的石油烃，达到较好的提取效果。

本法没有浓缩环节。虽然加大环己烷用量可进一步提高回收率，但同时也增大了稀释倍数降低了灵敏度，最终环己烷用量是保证回收率达到 85%以上所需要

的最小体积(10g 土壤 40mL 溶剂)。

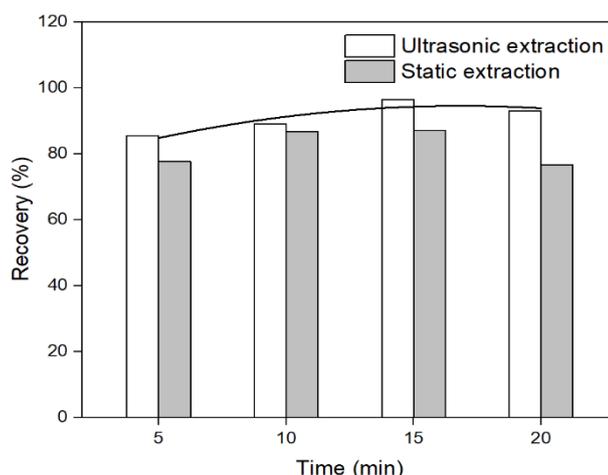


图 4 不同提取时间下土壤中石油烃的提取效率柱状图及趋势线

### e) 制备方法考察

#### i. 浓度范围考察

用微量注射器分别移取适量的石油烃标准溶液配制成浓度分别为 0 mg/L、248 mg/L、775 mg/L、1550 mg/L、3100 mg/L、6200 mg/L 的标准工作液，分别计算 C10-C15, C15-C20, C20-C30, C30-C40 各段石油烃及总石油烃在气相色谱中的总峰面积。结果如表 6 所示，各组分在 0-6200 mg/L 范围内线性关系良好，相关系数 ( $R^2$ ) 均大于 0.997，硅胶脱水-环己烷提取满足 0-6200 mg/L 范围内石油烃的提取要求。

表 6 石油烃各组分线性回归方程及其相关系数

Component	Regression Equation	$R^2$
C10-C15	$Y=3.4711x+6.0238$	0.999
C15-C20	$Y=6.0754x-174.49$	0.998
C20-C30	$Y=3.4913x+115.08$	0.997
C30-C40	$Y=2.1639x-14.417$	0.998
C10-C40	$Y=3.4517x-6.4191$	0.999

#### ii. 不同含水率土壤的提取效率

取不同含水率的土壤，加入土壤实际含水质量 10 倍的硅胶，以环己烷静态提取 15 min 后，经过 Florisil 固相萃取柱净化，进行检测。结果如表 7 所示，样品的回收率为 74.1 %-100.9 %，相对标准偏差为 1.7 %-10.1 %。表明使用的样品制备方法具有良好的回收率和精密度，可以满足土壤石油烃样品分析的技术要求。

表 7 硅胶研磨脱水对不同含水率土壤中石油烃的提取效率 (n=3)

Soil moisture content	Recovery/% (RSD/%)				
	C10-C15	C15-C20	C20-C30	C30-C40	Total
5 %	89.2(8.8)	87.9(8.1)	86.4(10.1)	74.1(7.3)	85.9(9.0)
10 %	85.6(6.9)	82.6(6.9)	88.8(1.7)	91.9(1.9)	87.7(2.2)
20 %	95.1(5.2)	83.6(6.7)	100.9(5.2)	97.5(6.7)	94.7(4.5)

### iii. 土壤取样量的确定

考虑到土壤含水量直接影响脱水硅胶的使用量, 本方法选取一个实际土壤样品, 并通过添加水分至含水量 20%, 称取 5 g、10 g、15 g 和 20 g 四个样品量, 按照含水量: 硅胶=1: 10 的比例分别加入硅胶和 40.0 ml 环己烷。不同土壤样品量在锥形瓶内状态见图 5。



图 5 土壤样品量 5g、10g、15g、20g 时锥形瓶内样品状态

从图中可以看到, 当样品量为 15g 以上时, 40ml 提取溶剂能够浸没样品, 但已经无法进行振荡提取, 提取溶剂也不容易与土壤分离。为此我们测试了 5g 和 10g 样品的情况, 测试结果如表 8。5g 浓度为 400mg/kg 的样品多次平行的相对标准偏差为 1.93%, 10g 浓度为 400mg/kg 的样品多次平行的相对标准偏差为 1.06%。考虑到土壤样品的均匀性差及测定结果的代表性, 方法确定土壤样品量为 10g。

表 8 不同土壤取样量测定结果

	平行	5g	10g
浓度 (mg/kg)	1	333.9	342.0
	2	351.1	341.1

	3	344.1	341.2
	4	352.5	345.2
	5	346.4	344.3
	6	343.5	334.9
均值		345.2	341.4

### f) 硅酸镁吸附柱净化

为了确定吸附柱中硅酸镁的填充高度，方法将 0.5 g 食用油使用环己烷溶解定容至 500 ml，得到浓度为 1000mg/L 的动植物油溶液（以 10 g 土壤取样量、40 ml 提取液定容体积计算，对应土壤浓度为 4000mg/kg）。分别填充质量为 0.5g、1.0g、1.5g、2.0g 的硅酸镁吸附柱，对 40 ml 动植物油溶液进行吸附后，测定流出液中动植物油浓度。测定结果见表 9。决定采用 1.0g 的硅酸镁用于石油烃样品净化。

表 9 硅酸镁使用量对净化效果的影响

硅酸镁	0.5g	1.0g	1.5g	2.0g
实测浓度 mg/kg	29.00	0	0	0
吸附效率%	97.1	100	100	100

### 3. 层析柱提取方法

为了提高土壤中石油烃的提取效率，便于现场制备过程的质控，发展了层析柱提取/净化方法。层析柱采用内径为 15mm-19mm 的玻璃、聚四氟乙烯或不锈钢材料，按照层析柱的装填顺序自底向上依次为 1g 硅酸镁、与硅胶共研磨脱水后的土壤，轻轻压实后，装填石英砂 3-5g, 使用 40.0 ml 环己烷淋洗提取，提取液收集到具塞锥形瓶中，待测。为了评价土壤层析柱提取/净化方法的可靠性，分别对 100ppm 和 800ppm 的石油烃污染土壤进行了馏分收集实验，层析柱提取净化方法的提取回收率如表 10.1 和表 10.2。

表 10.1 100ppm 土壤石油烃层析柱提取方法馏分收集评价

回收体积 (ml)	1		2		3		平均值%
	回收率%	总回收率%	回收率%	总回收率%	回收率%	总回收率%	
5	79.0	79.0	83.6	83.6	88.7	88.7	83.7
10	5.8	84.8	6.3	89.9	4.9	93.5	89.4
15	1.6	86.4	2.5	92.5	2.6	96.1	91.7
20	1.2	87.6	1.6	94.1	1.5	97.6	93.1
30	0.6	88.1	0.9	95.0	0.9	98.5	93.9

40	-	88.1	-	95.0	-	98.5	93.9
----	---	------	---	------	---	------	------

表 10.2 800ppm 土壤石油烃层析柱提取方法馏分收集评价

	1		2		3		
回收体积 (ml)	回收率%	总回收率%	回收率%	总回收率%	回收率%	总回收率%	平均值%
5	85.5	85.5	79.6	79.6	78.3	78.3	81.2
10	5.5	91.0	5.7	85.3	4.4	82.7	86.3
15	2.2	93.1	1.7	87.0	2.0	84.8	88.3
20	1.6	94.8	1.5	88.5	1.7	86.4	89.9
30	1.4	96.2	2.1	90.6	2.2	88.6	91.8
40	1.2	97.4	-	90.6	1.8	90.3	93.9

从馏分收集结果看，利用土壤层析柱提取方法，土壤中石油烃的提取回收率在 88.1%-98.5%之间，满足分析方法的要求。

#### 4. 空白试样的制备

分别选择不加石英砂、加入 10 g 未烘烤的石英砂和加入 10 g 烘烤过的石英砂 3 种方式测定空白试样，每种方式平行测定 6 次，计算平均值。测定结果见表 11。

表 101 不同方式空白试样测定结果

	平行	不加石英砂	未灼烧石英砂	灼烧石英砂
测定结果 (mg/kg)	1	-0.5	50.2	-0.4
	2	3.8	37.4	-5.0
	3	1.2	-2.8	-3.5
	4	0.8	20.9	-1.9
	5	2.4	-3.5	-4.2
	6	2.2	47.8	0.4
平均值		1.7	25.0	-2.4

表 11 表明，不加石英砂和加入烘烤过的石英砂测定的石油烃含量平均值分别为 1.7mg/kg 和 -2.4mg/kg，加入未烘烤的石英砂测定的石油烃含量为 25.0mg/kg，因此，为了保证空白试样不干扰样品测定及空白试验具有代表性，方法确定加入 10 g 烘烤过的石英砂代替土壤样品制备空白试样。

#### 5. 分析步骤

本方法采用标准曲线法进行定量。

##### a) 标准曲线

配置石油烃类标准使用液，浓度分别为 100 mg/L、200 mg/L、400 mg/L、800 mg/L、1000 mg/L 和 2000 mg/L 的校准系列，以环己烷做参比，记录 1370-1380

cm<sup>-1</sup> 波数处的吸光度，以标准溶液系列浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，建立标准曲线。计算斜率、截距和相关系数  $r$ ，见表 12 和图 6。

表 112 石油烃类标准溶液浓度与吸光度

标曲点 (mg/L)	吸光度 1	吸光度 2	平均值
100	0.002225	0.002166	0.002196
200	0.004116	0.004199	0.004158
400	0.007618	0.007658	0.007638
800	0.015467	0.015332	0.0154
1000	0.019176	0.019223	0.0192
2000	0.037844	0.038364	0.038104

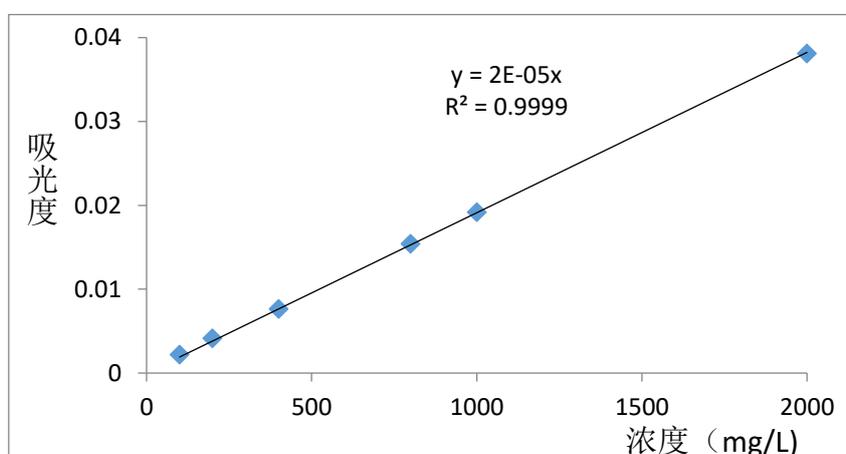


图 6 石油类标准溶液标准曲线

## b) 结果计算与表示

### i. 结果计算

土壤中石油类的含量  $w$  (mg/kg)，按照公式 (1) 进行计算。

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

式中： $w$ ——土壤中石油类的含量，mg/kg；

$\rho$ ——使用标准曲线法测定的试样中石油类浓度，mg/L；

$f$ ——提取液的稀释倍数；

$V$ ——提取液定容体积，40 ml；

$m_s$ ——土壤样品质量，g；

$\mu$ ——土壤含水量，%。

## ii. 结果表示

测定结果的小数位数与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

## c) 方法检出限和测定下限

按照 HJ 168 规定测定方法检出限，计算公式如下：

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

式中： $MDL$ ——方法检出限；

$n$ ——样品的平行测定次数；

$t$ ——自由度为  $n-1$ ，置信度为 99% 时  $t$  的分布（单侧）；

$S$ —— $n$  次平行测定的标准偏差。

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

称取 10 g（精确至 0.01 g）烘烤过的石英砂 7 份，每份加入石油烃类标准物质 1000  $\mu\text{g}$ ，对应土壤石油烃类浓度为 100 mg/kg，按照本方法分析步骤进行测定，计算平均值、标准偏差、检出限和测定下限。测定结果见表 13。

表 123 方法检出限和测定下限

	空白加标样品浓度 (mg/kg)
1	108
2	104
3	106
4	109
5	109
6	108
7	103
平均值	107
标准偏差	2.43
t 值	3.143
检出限	7.64
检测下限	30.6

## d) 方法精密度的测定

### i. 空白加标样品精密度

称取 10 g（精确至 0.01 g）烘烤过的石英砂 3 批，每批 6 份，分别加入石油烃类标准物质 600  $\mu\text{g}$ 、1000  $\mu\text{g}$  和 2000  $\mu\text{g}$ ，对应土壤石油烃类浓度为 60 mg/kg、100 mg/kg 和 200 mg/kg。按照本方法分析步骤进行测定，计算平均值、标准偏差

和相对标准偏差。空白加标样品测试结果见表 14。

表 134 空白加标样品测试结果

	加标浓度 mg/kg		
	60	100	200
1	65.0	93.3	191
2	64.5	95.6	193
3	60.8	96.0	184
4	60.4	97.2	185
5	63.8	95.9	182
6	62.2	97.8	189
平均值	62.8	96.0	187
标准偏差	1.94	1.56	4.32
相对标准偏差 (%)	3.09	1.62	2.31

表 14 表明,空白加标样品测定的精密度在 1.62%~3.09%之间,均小于 10%。

## ii. 实际样品精密度

实验室选取了 3 个不同浓度的实际土壤样品进行方法精密度的测定。按照本方法分析步骤进行测定,计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。测试结果见表 15

表 145 实际样品精密度

平行	样品 1	样品 2	样品 3
1	76.0	489	$1.31 \times 10^3$
2	71.9	512	$1.29 \times 10^3$
3	65.1	497	$1.29 \times 10^3$
4	74.4	493	$1.29 \times 10^3$
5	62.6	471	$1.29 \times 10^3$
6	71.4	485	$1.30 \times 10^3$
平均值	70.2	491	$1.29 \times 10^3$
标准偏差	5.28	13.6	8.37
相对标准偏差 (%)	7.5	2.8	0.6

表 15 表明,不同浓度土壤实际样品的方法精密度范围在 0.65%~7.52%之间,均小于 10%。

## 6. 方法准确度的测定

### a) 空白加标样品准确度

称取 10 g (精确至 0.01 g) 烘烤过的石英砂 3 批, 每批 6 份, 分别加入石油烃类标准物质 600  $\mu\text{g}$ , 1000  $\mu\text{g}$  和 2000  $\mu\text{g}$ , 对应土壤石油烃类浓度为 60 mg/kg、

100 mg/kg 和 200 mg/kg。按照本方法分析步骤进行测定，计算平均值和加标回收率。测试结果见表 16。

表 156 空白加标样品准确度

	加标浓度 mg/kg		
	60	100	200
1	65.0	93.3	191
2	64.5	95.6	193
3	60.8	96.0	184
4	60.4	97.2	185
5	63.8	95.9	182
6	62.2	97.8	189
平均值	62.8	96.0	187
回收率(%)	105	96.0	93.5

表 16 表明，空白加标样品测定的加标回收率在 93.5%~105%之间。

#### b) 实际样品加标准确度

实验室选取了 3 个不同浓度的实际土壤样品进行加标准确度的测定，10g 实际土壤加标量分别为 1000ug、5000ug、10000ug。按照本方法分析步骤进行测定，计算平均值和回收率。测试结果见表 17。

表 167 实际样品加标准确度

	样品 1		样品 2		样品 3	
	样品	加标	样品	加标	样品	加标
1	76.0	173	489	960	1.31*10 <sup>3</sup>	2.12*10 <sup>3</sup>
2	71.9	182	512	969	1.29*10 <sup>3</sup>	2.14*10 <sup>3</sup>
3	65.1	173	497	971	1.29*10 <sup>3</sup>	2.13*10 <sup>3</sup>
4	74.4	175	493	937	1.29*10 <sup>3</sup>	2.12*10 <sup>3</sup>
5	62.6	174	471	959	1.29*10 <sup>3</sup>	2.14*10 <sup>3</sup>
6	71.4	176	485	967	1.30*10 <sup>3</sup>	2.13*10 <sup>3</sup>
平均值	70.2	176	491	960	1.30*10 <sup>3</sup>	2.13*10 <sup>3</sup>
加标量 (ug)		1000		5000		10000
回收率(%)		106		93.8		81.3

表 17 表明，实际样品加标回收率为 81.3%~106%。

## 7. 质量保证和质量控制

#### a) 空白实验

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

合格后才能测定样品。

#### b) 标准曲线法检验

本实验室多次绘制的标准曲线的相关系数  $r$  在 0.995~0.999 之间，因此，本标准确定：标准曲线的相关系数应  $\geq 0.99$ ，否则应查找原因重新绘制校准曲线。

#### c) 平行样

3 家验证实验室的相对标准偏差在 0.5%~8.8%之间。为了满足大多数实验室质控要求，本标准确定：每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）样品应测定一个平行样品，平行样的相对偏差应  $\leq 30\%$ 。

#### d) 基体加标回收率

3 家验证实验室的加标回收率在 81.3%~111.9%之间。为了满足大多数实验室质控要求，本标准确定：每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）样品应测定一个基体加标样品，加标回收率应控制在 70%~120%之间。

### (二)方法验证方案

#### 1. 方法检出限和测定下限

按照 HJ 168 规定测定方法检出限，计算公式如下：

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

式中： $MDL$ ——方法检出限；

$n$ ——样品的平行测定次数；

$t$ ——自由度为  $n-1$ ，置信度为 99%时  $t$  的分布（单侧）；

$S$ —— $n$  次平行测定的标准偏差。

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

2 家实验室称取 10 g（精确至 0.01 g）烘烤过的石英砂 7 份，每份加入石油烃类标准物质 100  $\mu\text{g}$ ，对应土壤石油烃类浓度为 10 mg/kg，按照本方法分析步骤进行测定，计算平均值、标准偏差、检出限和测定下限。

方法检出限为 2 家实验室测定结果的最大值，测定下限为检出限的 4 倍。

#### 2. 方法精密度的测定

2 家实验室选取了 3 个不同浓度的实际土壤样品进行方法精密度的测定。按

照本方法分析步骤进行测定，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

### 3. 方法准确度的测定

2家实验室选取了3个不同浓度的实际土壤样品进行加标准确度的测定，按照本方法分析步骤进行测定，10g实际土壤加标量分别为1000ug、5000ug、10000ug。按照本方法分析步骤进行测定，计算平均值和回收率。

### (三)方法验证结果

1. 通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备应符合方法相关要求。

2. 按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)和《土壤石油烃的测定 非卤代烃提取中红外光谱法》标准文本的要求进行方法检出限、精密度和准确度测定和数据分析。

3. 《方法验证报告》见附件二。

### (四)方法验证结论

对3家实验室验证结果进行统计，确定方法的检出限和测定下限，计算和确定实验室间的精密度和准确度性能指标。

当土壤样品量为10g，提取液定容体积为40ml时，石油烃类方法检出限为15mg/kg，测定下限为60mg/kg。

3家实验室分别对石油烃类浓度约为70mg/kg的样品1、500mg/kg的样品2和1200mg/kg的样品3等3个含量水平的同一土壤样品进行标测定，实验室内相对标准偏差分别为7.3%~8.8%、0.45%~2.8%和0.6%~1.1%；实验室间相对标准偏差分别为1.25%、1.13%和0.25%；重复性限 $r$ 分别为16.0mg/kg、26.3mg/kg和33.6mg/kg；再现性限 $R$ 分别为20.1mg/kg、38.1mg/kg和46.4mg/kg。

3家实验室分别对石油烃类浓度约为70mg/kg的样品1、500mg/kg的样品2和1200mg/kg的样品3等3个含量水平的统一土壤样品进行加标测定，加标量为1000 $\mu$ g、5000 $\mu$ g和10000 $\mu$ g，加标回收率范围分别为：101.2%~111.9%、87.2%~93.8%和81.3%~86.0%；加标回收率最终值分别为：(109.8 $\pm$ 3.3)%、(91.0 $\pm$ 3.4)%和(84.1 $\pm$ 2.5)%。

## 六、与有关法律法规和强制性标准的关系

本标准没有对应的国际国内标准。

本标准借鉴了国内 HJ1051-2019《土壤 石油烃类的测定 红外分光光度法》，主要区别包括：

### （一） 土壤样品脱水方法。

HJ1051-2019《土壤 石油烃类的测定 红外分光光度法》采用无水硫酸钠与土壤共研磨形成结晶水脱除土壤水份，本标准采用中性硅胶脱除土壤水份。本方法的优点在于无水硫酸钠结晶水受温度影响，在温度高于 33℃时只适于低含水量土壤脱水，并随着温度升高无水硫酸钠结晶水会重新析出，造成提取效率下降。而中性硅胶结晶水更牢固，即使超声提取也不会析出，从而提高了土壤脱水的可靠性和溶剂提取效率。

### （二） 土壤石油烃提取溶剂。

HJ1051-2019《土壤 石油烃类的测定 红外分光光度法》采用四氯乙烯作为提取溶剂，四氯乙烯有较大的毒性，并且对环境有害。本方法采用环己烷作为提取溶剂，环己烷毒性较小且环境友好。

### （三） 3.红外检测波长。

HJ1051-2019《土壤 石油烃类的测定 红外分光光度法》采用 2930 $\text{cm}^{-1}$ 、2960 $\text{cm}^{-1}$ 、3030 $\text{cm}^{-1}$  三波长检测技术，利用无水硫酸钠研磨脱水和四氯乙烯提取，设备复杂，适于实验室内部使用，不适于现场快速检测使用。

本方法采用 1370-1380 $\text{cm}^{-1}$  单波长检测技术，设备结果简单，适于实验室分析的同时更适合现场使用。

现有的土壤石油烃检测标准“HJ1021-2019 土壤总石油烃-气相色谱法”采用丙酮和正己烷混合溶剂提取，由于丙酮是易制毒化学品，管控严格，不适于现场快速检测使用；且丙酮和正己烷均含有甲基，不适于中红外光谱检测使用。

2007 年颁布了 HJ 350-2007《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》，2008 年颁布了 GB 15618-2008《土壤环境质量标准（征求意见稿）》，2008 年颁布了环发（2008）39 号《全国土壤污染状况评价技术规定》，2016 年国务院发布

了我国土壤污染防治工作的行动纲领《土壤污染防治行动计划》，2018年颁布了GB36600-2018《土壤环境质量 建设用地土壤污染管控标准（试行）》等涉及土壤石油烃控制的标准和文件，本方法可以作为土壤石油烃快速检测与筛查的有效手段，方法检出限满足上述标准的管控要求。

#### **七、涉及专利的有关说明**

无。

#### **八、重大意见分歧的处理依据和结果**

参照协会及其他部分相关要求要求执行。

#### **九、后续贯彻措施**

参照协会及其他部分相关要求要求执行。

#### **十、其他应当说明的事项**

无。

标准编制组

2023年8月

## 附件一：参考文献

- 1.苏丽娜;马晓利;陈平;低含量油污染土壤中总石油烃测定萃取方法研究.应用化工.2017, 46 (8): 1635-1639
- 2.马晓利,苏丽娜,庞林,王林林,陈平.快速溶剂萃取-红外分光光度法测定低含量油污染土壤中总石油烃的含量.理化检验. B, 化学分册,2018,54(4): 388-392
- 3.Saari, E;Peramaki, P; Jalonen, J.Evaluating the impact of extraction and cleanup parameters on the yield of total petroleum hydrocarbons in soil. ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY.2008,392(6):1231-1240
- 4.Sui, H; Hua, ZT; Li, XG; Li, H; Wu, GZ, Influence of soil and hydrocarbon properties on the solvent extraction of high-concentration weathered petroleum from contaminated soils.ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH.2014,21(9): 5774-5784
- 5.Rauckyte, T; Zak, S; Pawlak, Z; Oloyede, A. Determination of oil and grease, total petroleum hydrocarbons and volatile aromatic compounds in soil and sediment samples. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING AND LANDSCAPE MANAGEMENT. 2010,18(3): 163-169
- 6.方敦,罗泽娇,土壤-水悬浊液体系全量置入红外光度法测定土壤中的总石油烃. 地质科技情报. 2011,30(4):108-114
- 7.Schwab, AP ; Su, J; Wetzel, S ; Pekarek, S; Banks, MK.Extraction of petroleum hydrocarbons from soil by mechanical shaking. ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY.1999,33(11): 1940-1945
- 8.Couto, MN; Borges, JR; Guedes, P; Almeida, R; Monteiro, E; Almeida, CMR; Basto, MCP; Vasconcelos, MTSD. An Improved Method for the Determination of Petroleum Hydrocarbons From Soil Using a Simple Ultrasonic Extraction and Fourier Transform Infrared Spectrophotometry. PETROLEUM SCIENCE AND TECHNOLOGY.2014,32(4):426-432
- 9.Nadim, F; Liu, SL ; Hoag, GE; Chen, JP; Carley, RJ ; Zack, P. A comparison of spectrophotometric and gas chromatographic measurements of heavy petroleum products in soil samples. WATER AIR AND SOIL POLLUTION. 2002,134(1-4): 97-109
- 10.Saari, E; Peramaki, P; Jalonen, J.A comparative study of solvent extraction of total petroleum hydrocarbons in soil. MICROCHIMICA ACTA.2007,158(3-4): 261-268
- 11.孙晓英;肖安山;魏新明;胡绪尧;马明, 加油站埋地罐区土壤中油气含量检测方法研

究. 中国安全生产科学技术.2014,10(1): 64-67

12.Jimenez, OP; Pastor, RMP; Segovia, OE,An analytical method for quantifying petroleum hydrocarbon fractions in soils, and its associated uncertainties. ANALYTICAL METHODS.2014,6(15): 5527-5536

13.Olatunde, KA, Determination of petroleum hydrocarbon contamination in soil using VNIR DRS and PLSR modeling. HELIYON. 2021,7(4): e06794

14.Dumitran, C; Ion, O; Florinel, D,Spectroscopy and Gas Chromatographic Measurements of TPH in Soil Samples Contaminated with Crude Oil. REVISTA DE CHIMIE.2009,60(12):1335-1337

附件二：方法验证报告

# 方法验证报告

方法名称：土壤 石油烃类的测定 中红外光谱法

项目主编单位：

中国科学院大连化学物理研究所

验证单位：

辽宁省生态环境监测中心

农业农村部渔业环境及水产品质量监督检验测试中心（舟山）

项目负责人及职称：陈吉平 研究员

报告编写人及职称：倪余文 正高级工程师

报告日期：2023 年 5 月 18 日

本方法的 2 家验证实验室为：辽宁省生态环境监测中心和农业农村部渔业环境及水产品质量监督检验测试中心（舟山）。对《土壤 石油烃的测定 非卤代烃提取中红外光谱法》方法验证的结果进行汇总及统计分析。

原始测试数据

实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见表 1-1 至表 1-3。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
付友生	男	42	高级工程师	环境工程	18
孙秀梅	女	40	高级工程师	分析化学	13
乔玲	女	32	工程师	环境科学	4

表 1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况(计量/校准状态、量程、灵敏度等)	验证单位
土壤石油烃流动注射中红外光谱检测仪	MILS-01	202212001	大连化学物理研究所研制设备	辽宁省生态环境监测中心
傅立叶变换红外光谱	PerkinElmer FT-IR Spectrometer Frontier	114492	合格	农业农村部渔业环境及水产品质量监督检验测试中心（舟山）

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
环己烷	广东光华, 500 mL	/
石油烃标样	德国 Dr. Ehrenstorfer, 1 mL	/
硅胶	日本富士, 60-100 μm	马弗炉中 400 °C 灼烧 5 小时
氟洛里土	北京百灵威, 60-100 目	马弗炉中 400 °C 灼烧 5 小时
石英砂	天津天大, AR	马弗炉中 400 °C 灼烧 5 小时

方法检出限、测定下限测试数据

表 2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2023 年 5 月 16 日

	空白加标样品浓度 (mg/kg)
1	114
2	109
3	117
4	118
5	123
6	112
7	114
平均值	115
标准偏差	4.54
t 值	3.143
检出限	14.3
检测下限	57.2

表 3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：农业农村部渔业环境及水产品质量监督检验测试中心（舟山）

测试日期：2023 年 6 月 15 日

	空白加标样品浓度 (mg/kg)
1	115
2	116
3	119
4	112
5	109
6	107
7	117
平均值	114
标准偏差	4.39
t 值	3.143
检出限	13.8
检测下限	55.2

## 方法精密度测试

表 4 精密度测试数据

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2023 年 5 月 16 日

平行	样品 1	样品 2	样品 3
1	64.1	490	$1.29 \times 10^3$
2	64.9	496	$1.29 \times 10^3$

3	73.6	486	$1.29 \times 10^3$
4	73.0	480	$1.29 \times 10^3$
5	64.8	505	$1.28 \times 10^3$
6	62.0	489	$1.26 \times 10^3$
平均值	67.1	491	$1.28 \times 10^3$
标准偏差	4.94	8.62	12.1
相对标准偏差(%)	7.4	1.8	0.9

表 5 精密度测试数据

验证单位：农业农村部渔业环境及水产品质量监督检验测试中心（舟山）

测试日期：2023 年 6 月 15 日

平行	样品 1	样品 2	样品 3
1	74.7	509	$1.26 \times 10^3$
2	67.6	509	$1.27 \times 10^3$
3	71.9	506	$1.30 \times 10^3$
4	74.3	513	$1.29 \times 10^3$
5	79.4	508	$1.29 \times 10^3$
6	86.8	510	$1.28 \times 10^3$
平均值	75.8	509	$1.28 \times 10^3$
标准偏差	6.63	2.32	14.7
相对标准偏差(%)	8.8	0.5	1.1

方法准确度测试数据

表 6 准确度测试数据

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2023 年 5 月 17 日

	样品 1		样品 2		样品 3	
平行	样品	加标	样品	加标	样品	加标
1	64.1	172	490	970	$1.29 \times 10^3$	$2.13 \times 10^3$
2	64.9	172	496	912	$1.29 \times 10^3$	$2.13 \times 10^3$
3	73.6	177	486	963	$1.29 \times 10^3$	$2.13 \times 10^3$
4	73.0	184	480	909	$1.29 \times 10^3$	$2.12 \times 10^3$
5	64.8	188	505	985	$1.28 \times 10^3$	$2.15 \times 10^3$
6	62.0	183	489	966	$1.26 \times 10^3$	$2.14 \times 10^3$
平均值	67.1	179	491	951	$1.28 \times 10^3$	$2.13 \times 10^3$
加标量 (ug)		1000		5000		10000
回收率(%)		111.9		92.0		85.0

表 7 准确度测试数据

验证单位：农业农村部渔业环境及水产品质量监督检验测试中心（舟山）

测试日期：2023 年 6 月 16 日

平行	样品 1		样品 2		样品 3	
	样品	加标	样品	加标	样品	加标
1	74.7	192	509	944	1.26*10 <sup>3</sup>	2.14*10 <sup>3</sup>
2	67.6	184	509	948	1.27*10 <sup>3</sup>	2.14*10 <sup>3</sup>
3	71.9	186	506	954	1.30*10 <sup>3</sup>	2.14*10 <sup>3</sup>
4	74.3	186	513	940	1.29*10 <sup>3</sup>	2.13*10 <sup>3</sup>
5	79.4	184	508	941	1.29*10 <sup>3</sup>	2.13*10 <sup>3</sup>
6	86.9	191	510	942	1.28*10 <sup>3</sup>	2.14*10 <sup>3</sup>
平均值	75.8	187	509	945	1.28*10 <sup>3</sup>	2.14*10 <sup>3</sup>
加标量 (ug)		1000		5000		10000
回收率 (%)		101.2		87.2		86.0

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限和测定下限数据汇总

对 3 家实验室测定的《土壤石油类的测定红外光度法》检出限数据汇总结果见表 2-1。

表 8 方法检出限、测定下限汇总表

实验室编号	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
1	7.64	30.6
2	14.3	57.2
3	13.8	55.2

结论：当土壤样品量为 10 g，提取液定容体积为 40 ml 时，3 家实验室测定的方法检出限在 7.64 mg/kg ~ 14.3mg/kg 之间，测定下限在 30.6mg/kg ~ 57.2mg/kg 之间。因此，本方法确定检出限为 15 mg/kg，测定下限为 60 mg/kg。

### 2.2 方法精密度数据汇总

对 3 家实验室测定的《土壤石油烃类的测定红外光度法》精密度数据汇总结果见表 2-2。

表 9 精密度测试数据汇总表

实验室编号	样品 1 均值	样品 1 方差	样品 2 均值	样品 2 方差	样品 3 均值	样品 3 方差
-------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

1	70.2	5.3	491	13.6	1300	8.4
2	67.1	4.9	491	8.6	1280	12.1
3	75.8	6.7	509	2.3	1280	14.7
$\bar{x}$ (mg/kg)	71.03		497.20		1287.88	
S' (mg/kg)	0.89		5.60		3.17	
RSD' (%)	1.25		1.13		0.25	
重复性限 Sr (mg/kg)	16.0		26.3		33.6	
再现性限 SR(mg/kg)	20.1		38.1		46.4	

结论:3家实验室分别对石油烃类浓度约为70mg/kg的样品1、500 mg/kg的样品2和1200 mg/kg的样品3等3个含量水平的同一土壤样品进行标测定,实验室内相对标准偏差分别为7.3%~8.8%、0.45%~2.8%和0.6%~1.1%;实验室间相对标准偏差分别为1.25%、1.13%和0.25%;重复性限 $r$ 分别为16.0mg/kg、26.3mg/kg和33.6 mg/kg;再现性限 $R$ 分别为20.1 mg/kg、38.1mg/kg和46.4 mg/kg。

### 2.3 方法准确度数据汇总

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

表10 实际样品加标测试数据汇总表

实验室编号	样品1加标回收率( $p_i$ %)	样品1加标回收率( $p_i$ %)	样品1加标回收率( $p_i$ %)
1	106.0	93.8	81.3
2	111.9	92.0	85.0
3	111.5	87.2	86.0
平均值( $\bar{p}$ )	109.8	91.0	84.1
相对标准偏差( $S_{\bar{p}}$ )	3.3	3.4	2.5
$\bar{p} \pm 2S_{\bar{p}}$	109.8 $\pm$ 3.3	91.0 $\pm$ 3.4	84.1 $\pm$ 2.5

结论:3家实验室分别对石油烃类浓度约为70mg/kg的样品1、500 mg/kg的样品2和1200 mg/kg的样品3等3个含量水平的统一土壤样品进行加标测定,加标量为1000  $\mu$ g、5000  $\mu$ g和10000  $\mu$ g,加标回收率范围分别为:101.2%~111.9%、87.2%~93.8%和81.3%~86.0%;加标回收率最终值分别为:(109.8 $\pm$ 3.3)%、(91.0 $\pm$ 3.4)%和(84.1 $\pm$ 2.5)%。

### 3 方法验证结论

(1) 本标准在进行数据统计时,所有数据全部采用,未进行取舍。

(2) 当土壤样品量为 10 g, 提取液定容体积为 40 ml 时, 3 家实验室测定的方法检出限在 7.64 mg/kg ~ 14.3mg/kg 之间, 测定下限在 30.6mg/kg ~ 57.2mg/kg 之间。因此, 本方法确定检出限为 15.0mg/kg, 测定下限为 60.0 mg/kg。

3 家实验室分别对石油烃类浓度约为 70mg/kg 的样品 1、500 mg/kg 的样品 2 和 1200 mg/kg 的样品 3 等 3 个含量水平的同一土壤样品进行标测定, 实验室内相对标准偏差分别为 7.3%~8.8%、0.45%~2.8%和 0.6%~1.1%; 实验室间相对标准偏差分别为 1.25%、1.13%和 0.25%; 重复性限  $r$  分别为 16.0mg/kg、26.3mg/kg 和 33.6 mg/kg; 再现性限  $R$  分别为 20.1 mg/kg、38.1mg/kg 和 46.4 mg/kg。

3 家实验室分别对石油烃类浓度约为 70mg/kg 的样品 1、500 mg/kg 的样品 2 和 1200 mg/kg 的样品 3 等 3 个含量水平的统一土壤样品进行加标测定, 加标量为 1000  $\mu\text{g}$ 、5000  $\mu\text{g}$  和 10000  $\mu\text{g}$ , 加标回收率范围分别为: 101.2%~111.9%、87.2%~93.8%和 81.3%~86.0%; 加标回收率最终值分别为:  $(109.8 \pm 3.3)\%$ 、 $(91.0 \pm 3.4)\%$  和  $(84.1 \pm 2.5)\%$ 。

(3) 该方法具有较好的重复性和再现性, 方法各项特性指标达到预期要求。