

团 体 标 准

T/XXX-2023

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)

The Soil-Determination of petroleum oil-Infrared
spectrophotometry with extraction of non-halogenated
hydrocarbons

2023-×-××发布

2023-×-×实施

中国国际科技促进会 发布

目 次

前 言.....	II
1 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.....	5
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	6
12 废物处理.....	6
13 注意事项.....	6

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，兼顾土壤中石油烃现场快速检测和实验室检测需求，规范土壤中石油烃（C10-C40）的测定方法，制定本文件。

本文件规范了土壤中石油烃的红外分光光度法。

本文件由中国国际科技促进会标准化工作委员会提出。

本文件由中国国际科技促进会归口。

本文件起草单位：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。

本文件主要起草人：陈吉平、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。

本文件为首次发布。

土壤 石油烃的测定 非卤代烃提取中红外光谱法

1 适用范围

本文件规定了测定土壤中石油烃类的中红外光度法。

本文件适用于土壤中石油烃类的测定。

当取样量为10g,提取液定容体积为40ml 时,本文件测定的石油类的方法检出限15mg/kg,测定下限为60mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

HJ 613 土壤干物质和水分的测定重量法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

石油烃类 Total Petroleum Hydrocarbons

指在本标准规定的条件下,能够被环己烷提取且不被硅酸镁吸附,在波数为1370–1380 cm^{-1} 谱带处有特征吸收的物质。

4 方法原理

土壤中的石油烃类用环己烷提取,经硅酸镁吸附,除去动植物油等极性物质后,采用中红外光谱仪测定。

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去离子水或纯水。

5.1 环己烷 (C_6H_{12}):

最小纯度99.5%。

5.2 正构烷烃 ($\text{C}_{10}\text{--C}_{40}$) 标准品:

$\text{C}_{10}\text{--C}_{40}$ 正构烷烃,纯度不低于99.5%。

5.3 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

在马弗炉中450℃加热4h,稍冷后装入磨口玻璃瓶中,置于干燥器内保存。

5.4 中性硅胶:

在烘箱中130℃加热18h，稍冷后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器内保存。

5.5 硅酸镁 (MgSiO₄):

150 μm~250 μm (100目~60目)。

取硅酸镁于瓷蒸发皿中，置于马弗炉内450℃加热4h，稍冷后移入干燥器中冷却至室温，置于磨口玻璃瓶中保存。使用时，称取适量的硅酸镁于磨口玻璃瓶中，根据硅酸镁的重量，按6% (m/m) 比例加入适量的实验用水，密塞并充分振荡数分钟，放置约12h后使用。

5.6 石英砂:

270 μm~830 μm (50目~20目)。

在马弗炉中450℃烘烤4h，稍冷后置于磨口玻璃瓶中，置于干燥器内保存。

5.7 玻璃纤维滤膜:

直径60 mm。

在马弗炉中450℃烘烤4h，稍冷后置于干燥器内保存。

5.8 矿物油标准品:

柴油（不含添加剂）和润滑油（不含添加剂）按比例1: 1混合，1℃-6℃保存，保存期6个月。

5.9 矿物油标准品标准贮备液:

$\rho \approx 10000 \text{ mg/L}$ 。

量取1.0ml（准确至0.1 mg）矿物油标准品（5.2）于100ml容量瓶中，用环己烷（5.1）定容，摇匀。4℃冷藏、避光可保存1年。或购买市售有证标准物质。

5.10 标准曲线溶液:

移取50ml标准贮备液到100ml容量瓶，定容，浓度为5000mg/L。按此步骤依次配制浓度为2000 mg/L、1000 mg/L、500 mg/L、200 mg/L和100 mg/L的标准溶液。

6 仪器和设备

6.1 中红外光谱仪:

工作波数1370-1380 cm^{-1} ，并配有2-3mm 带盖氟化钙比色皿。

6.2 摇床。

6.3 马弗炉。

6.4 天平:

感量为0.0001g。

6.5 具塞锥形瓶:

50ml、100ml。

6.6 玻璃漏斗:

直径为60mm。

6.7 采样瓶：

1000ml，磨口棕色玻璃瓶。

6.8 硅酸镁吸附柱：

内径10mm、长约200mm 的玻璃柱。出口处塞填充用环己烷（5.1）浸泡并晾干后的玻璃棉，将硅酸镁（5.5）缓缓倒入玻璃柱中，轻轻敲实，填充高度约为80mm。

6.9 一般实验室常用器皿和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照HJ/T 166 的相关要求进行样品的采集和保存。样品装满装实采样瓶（6.7），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。

7.2 样品的制备

将冷藏样品放置至室温，除去样品中的异物（石子、叶片等），称取10g（精确到0.01g）样品于100ml具塞锥形瓶（6.5）中。

7.3 水分的测定

称取样品的同时，按照HJ 613 测定土壤样品干物质含量。

7.4 试样的制备

7.4.1 硅胶脱水-振荡提取法：

在装有样品的具塞锥形瓶（6.5）中取出10g土壤样品，至于研钵中，加入（10~20）g 脱水后的硅胶（5.4），研磨备用。加入40.0 ml环己烷（5.1），密封，置于摇床（6.2）中，振荡提取20~30min。静置10min后，采用玻璃漏斗（6.6）和玻璃纤维滤膜（5.7）将提取液过滤至50 ml比色管中。提取液经硅酸镁吸附柱（6.8）吸附，弃去前5 ml流出液，放至50 ml具塞锥形瓶（6.5）中，待测。

7.4.2 硅胶脱水-柱提取法：

在装有样品的具塞锥形瓶（6.5）中取出土壤样品，至于研钵中，加入（10~20）g 脱水后的硅胶（土壤水分g/硅胶g为1：10）（5.4），研磨装入层析柱。层析柱的装填顺序自底向上依次为1g硅酸镁（5.5）、共研磨的土壤，压实后，装填石英砂（5.6）3~5g，使用40.0ml环己烷（5.1）淋洗提取，全部提取液收集到具塞锥形瓶（6.5）中，待测。

注：如土壤样品中石油类含量过高，可适当增加提取溶剂体积；如提取液中动植物油含量过高，应适当稀释提取液后，再通过硅酸镁吸附。

7.5 空白试样的制备

称取10g（精确到0.01g）石英砂（5.7）代替土壤样品，按与试样制备（7.4）相同的步骤制备空白试样。

8 分析步骤

测量标准曲线时需要注意：

- a) 由于溶剂中会带有杂质，不同批次的溶剂会带来试验误差，因此需要使用同一瓶溶剂用于标准曲线和样品测量，也可以多瓶溶剂混合均匀后使用；
- b) 比色池使用前必须使用溶剂清洗；
- c) 标准曲线和样品测量必须使用同一比色池。

8.1 标准曲线的测定

8.1.1 标准曲线应不少于6个非零浓度点。

8.1.2 比色池的清洁度。

对于双光路系统，分别记录样品池和参比池的透过光强度；对于单光路系统，连续测量2次样品与参比溶液。

连续3次吸光度值的标准偏差需要小于 $\pm 0.2 \times 10^{-3}$ 。如果偏高，需要检查仪器后重新测量。

8.1.3 样品、参比和背景空白测量需要使用同一瓶溶剂、同一比色池。

8.1.4 吸光度的计算。

将标准溶液按照从小到大的顺序加入样品池，在1370-1380 cm^{-1} 的波长下测量吸光度。吸光度的计算公式为：

$$As = \log \frac{I_0}{I_s} \quad (1)$$

8.1.5 标准曲线绘制。

按照标准溶液浓度和吸光度对应值，按照最小二乘法做标准曲线。

8.2 试样的测定

将经硅酸镁吸附后的提取液转移到比色池中，以环己烷作为参比溶液，在1370-1380 cm^{-1} 的波长下测量吸光度，按照标准曲线计算石油烃浓度。

8.3 空白试样的测定

按照试样的测定（8.3）相同的步骤，进行空白试样的测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

土壤中石油烃的含量 w (mg/kg)，按照公式进行计算：

$$w = \frac{\rho \times f \times V}{m \times (1 - \mu)} \quad (2)$$

式中：

w —土壤中石油类的含量，mg/kg；

ρ —使用校正系数法或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，单位 ml；

m —土壤样品质量，g；

μ —土壤含水量，%。

9.2 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。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

3家实验室分别对石油类浓度约为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，精密度分别为：

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。

10.2 准确度

3家实验室分别对石油类浓度约为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 μ g、5000 μ g 和10000 μ g，准确度分别为：

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）%。

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）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。

11.2 标准曲线的检验

使用标准曲线法测定，标准曲线的相关系数应 ≥ 0.99 ，否则应查找原因重新绘制标准曲线。每分析20个样品需用一个标准曲线的中间浓度溶液进行校准核查，其测定值与标准值的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内，否则应重新建立标准曲线。

11.3 平行样

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 $\leq 30\%$ 。

11.4 基体加标

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80%~120%之间。

12 废物处理

实验中产生的所有废物和废液应分类收集和保管，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

13 注意事项

实验中使用的环己烷具有挥发性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

样品制备间应清洁、无污染，样品制备过程中应远离有机气体，使用的所有工具都应进行彻底清洗，防止交叉污染。
