

团体标准
《场地土壤石油烃现场快速预处理及检测技
术指南》
编制说明书

2024年1月

《场地土壤石油烃现场快速预处理及检测技术指南》编制说明

一、工作简况

1、任务来源

《场地土壤石油烃现场快速预处理及检测技术指南》标准制订项目是 2019 年科技部组织的国家重点研发专项《场地土壤污染成因与治理技术》中《场地污染物现场快速筛查和检测技术与设备》项目任务书中所要求的研究内容，项目编号为 2019YFC1804702。

2023 年 4 月 20 日，中国国际科技促进会标准化工作委员会《关于开展〈场地土壤石油烃现场快速预处理及检测技术指南〉团体标准立项通知》（【2023】中科促标字第 308 号）批准本标准立项，项目计划编号 CI2023104。

2、项目背景

2.1 总石油烃的危害

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。石油中的物质种类繁多，组分复杂，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%。

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，对生活在场地周边的人群存在很大危害。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。

b) 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。

c) 石油类对水体及水生生物的危害

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 0.1mg/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 0.2-0.4mg/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。

d) 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，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 重要性和必要性

本标准从场地土壤石油烃现场快速检测需求出发，开发适用于现场使用的可操作性强的方便快捷的前处理方法和测试方法。

目前，土壤中石油烃的测定现行标准为 HJ1021-2019 土壤和沉积物石油烃(C10-C40)的测定气相色谱法，该标准采用索氏提取、加压流体萃取或其他等

效萃取装置对样品进行萃取后采用硅酸镁净化柱进行净化,采用氮吹、旋转蒸发等浓缩装置对处理后的溶液进行浓缩,定容后采用30米的DB-5色谱柱进行分离,采用FID进行检测。整个方法需要将采集到的样品送至实验室进行检测,样品前处理和气相色谱分析时间较长,过程较繁琐,时效性差。

为了方便场地石油烃的现场快速检测,为后期场地调研和治理提供有力的数据支撑,本标准提出了一种适用于石油烃现场测定快速的前处理和检测方法,采用硅胶进行脱水,采用低热容的快速色谱法进行分析检测,该方法简化了实验步骤,提高了土壤中石油烃(C10-C40)的提取效率以及检测效率,适用于石油烃现场快速监测。

与现有的方法相比,在预处理方面采用了新方法,使得样品的现场处理成为可能,并缩短了时长;在分析方法上采用了与现行标准相同原理的气相色谱分析方法,但在色谱硬件和参数上采用了超快速色谱分析技术,将分析时间缩短至原来的1/4。

3、起草单位

本标准起草单位有:常州磐诺仪器有限公司、中国科学院大连化学物理研究所、江苏省环境科学研究院、上海诺禹测试技术有限公司、广东承天检测技术有限公司。

本标准起草人有:武重阳、申嘉伟、王涵文、倪余文、陈瑞、程琳、曲健、王海鑫、王远、赵顺祥。

武重阳负责国内外石油烃相关检测方法的调研,编制第四、五、六部分,大连化学物理研究所负责前处理方法的开发和验证,主要负责编写第三部分中前样品前处理部分;常州磐诺仪器有限公司负责超快速色谱方法的开发,主要负责编写第三部分中的色谱部分,广东承天检测技术有限公司负责方法的验证和评价,负责方法验证部分的编写;江苏省环境科学研究院负责方法标准的文献调研等工作,负责与其他标准的比对部分的编写。

4、编制过程说明

4.1 起草阶段

4.1.1 成立标准编制小组

常州磐诺仪器有限公司在承担此任务后，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。

4.1.2 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。

4.1.3 研究建立标准方法，进行标准方法试验

2021年6月-2022年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，开发了前处理设备和分析设备。并进行设备调试以及方案的验证工作。对方法精密度、准确度及检出限进行了测定，在项目组内部进行了方案讨论和验证。

4.1.4 确定标准制定路线和制定原则，确定验证方案并实施

2022年12月，确定标准的制定路线和原则，确定方案的验证方案和验证实施计划。

2022年12月-2023年8月，选定上海诺禹测试技术有限公司、广东承天检测技术有限公司、广东万纳测试技术有限公司三家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。所有的土壤样品及标准样品由编制组提供。

4.1.5 编写标准草案及其编制说明

2023年8月编写完成标准草案及编制说明。9月至次年1月，草案经进一步修改与规范后，形成标准征求意见稿。

4.2 征求意见阶段

2024年1月，标准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，面向社会进行公开征求意见。同时由标准编制工作组组织向相关机构、单位进行定向征求意见。

4.3 审查阶段

4.4 报批阶段

二、标准编制原则、主要内容及其确定依据

1、标准的编写原则

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

b) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

c) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

d) 方法具有普遍适用性，可操作性强，易于推广使用。

2、标准制定的技术路线

如图 1:

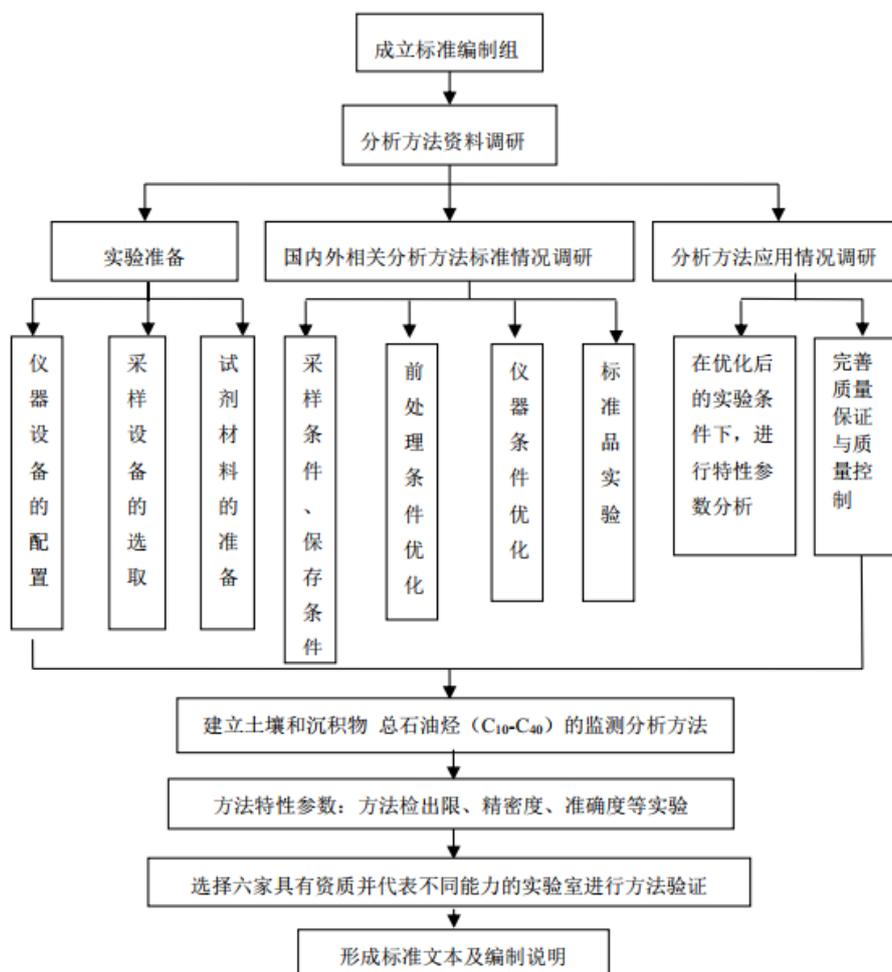


图 1 本标准制定的技术路线

3、提出本标准的依据

土壤石油烃现场快速检测包括预处理和色谱检测两个过程。

预处理过程将样品中的石油烃提出出来。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。

色谱检测则采用与国标原理相同的气相色谱分析方法，但通过提高色谱柱柱效、降低色谱系统的热容实现石油烃的超快速分析。色谱柱热容降低后更易于将色谱仪小型化、轻量化，从而用于现场快速分析。

4、制定本标准的基础

牵头单位常州磐诺仪器有限公司专注于中高端气相色谱技术、质谱技术研发和装备制造，致力于世界最先进的化学分析仪器系统、核心器件及模块的研制创新。在色谱、质谱技术方面获得了 45 项专利，其中发明专利 5 项。参与了“实验室气相色谱仪国家标准”的最新版修订，作为第一起草人参与了“气相色谱仪火焰光度检测器国家标准”的制定。2019 年被评定为江苏省高新技术企业。自主开发的 A91 系列国产气相色谱仪和 PGC-80 系列实现了对国外高端科学仪器的替代。A91plus、PGC-80Plus、PGC-86 等色谱产品被认定为常州市高新技术产品。其中 A91plus 气相色谱仪经过中国仪器仪表学会分析仪器分会组织的专家鉴定，该产品达到国际先进水平。

公司参与多项国家 863、科技部仪器重大专项以及军工科研项目。2019 年作为项目参与单位参加科技部重点研发专项“场地土壤污染成因与治理技术”两项子课题，场地土壤有机污染物现场快速检测技术与设备研发(2019YFC1804701)和场地土壤石油烃现场快速检测技术与设备研发(2019YFC1804702)，执行期：2020 年 01 月至 2023 年 12 月，在土壤有机物检测方面积累了丰富的经验。2020 年作为项目牵头承担单位，成功申报重大科学仪器设备开发“四极杆-线形离子阱液相色谱质谱联用仪研制与产业化”项目，项目编号 2020YFF01014604，起止日期：2020 年 09 月至 2023 年 10 月，在质谱研发方面积累了丰富的经验。2021 年成功申报“天然气质量控制和能量计量”国家市场监管重点实验室。

5、实验内容

本文通过对现有标准方法和文献的优化和改进,建立了一种新的土壤中石油烃(C10-C40)的前处理及检测方法。

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、正己烷提取、溶剂/土壤比例等关键因子。

检测方法:采用具有高温分流不分流液体进样口的超快速气相色谱方法,采用柱上直接加热技术快速升温,确定了不同升温速率下的分析时长和分离度。采用标准样品对方法的线性、重复性、准确度和检出限等进行了验证。

6、实际应用效果

该项技术在山东济南、江苏南京等多个场地进行了应用示范,该技术以车载式预处理设备和便携式超快速气相色谱仪为技术载体,应用便携高效,很适用于现场检测场景,能够大大缩短检测周期,提高现场工作效率。在污染场地调查和处置领域应用取得了良好效果,客户评价良好。

三、试验验证的分析、综述报告,技术经济论证,预期的经济效益、社会效益和生态效益

1、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现场检测的前处理方法,以及超快速气相色谱分析方法,通过文献调研和实验的方式确定土壤石油烃检测样品前处理和气相色谱分析的条件,参照 HJ1021-2019 《土壤和沉积物石油烃(C10-C40)的测定 气相色谱法》对实验结果进行评价。

1.1 样品采集与准备

1.1.1 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 7 d。

1.1.2 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。

1.2 样品提取方法的试验与验证

1.2.1 萃取剂的选择

土壤中的石油烃经萃取后溶解在萃取剂中，项目主要从绿色环保及原材料安全性等方面考虑萃取剂的选择。现行标准中多采用丙酮、正己烷或二氯甲烷的混合溶液最为萃取剂，例如 ISO 16703《土壤质量石油烃含量的测定（C10-C40）气相色谱法》中采用丙酮和正己烷按照体积比 1:1 混合后的溶液作为萃取剂；（HJ 783-2016）《土壤和沉积物有机物的提取加压流体萃取法》中多环芳烃选用正己烷:丙酮（1:1）作为萃取剂，其他半挥发性有机物需选用二氯甲烷:丙酮（1:1）或正己烷:丙酮(1:1)作为萃取剂；HJ1021-2019《土壤和沉积物石油烃(C10-C40)的测定 气相色谱法》中采用正己烷:丙酮（1:1）或正己烷作萃取剂。

由于丙酮易溶于水，环境空气湿度较大时对氮吹浓缩影响较大，且丙酮属易制毒物品，购买时受到限制。因此，本项目采用正己烷作为萃取剂。

1.2.2 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、大体积的旋蒸设备难以在现场使用，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）与土壤研磨脱水后用正己烷直接提取石油烃。考察了采用不同干燥剂研磨后土壤中石油烃的提取效率，实验结果列于表 1。

表 1 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	85.0(8.6)	76.8(4.5)	97.5(6.7)	86.8(4.8)	87.5(4.2)

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，因溶剂温度在超声过程中会逐渐升高，已经吸附的结晶水会再次脱落，使得提取效率进一步降低。而分子筛的平均回收率相对较低；氧化钙粘度较大，不易研磨，各组分间回收率波动较大。相比于无水硫酸钠，使用硅胶作为干燥剂时总石油烃的回收率达到了 87.5%。对于不同碳链长度的石油烃，除 C15-20 稍低于无水硫酸钠外，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%)，因此本项目使用硅胶作为干燥剂。

1.2.3 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，在各领域应用广泛。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 5 种不同厂家、不同性质的硅胶用于对比实验。硅胶的理化性质如表 2 所示。五种不同硅胶的回收率测试结果见图 2。

结果表明，除了无定型硅胶的回收率偏低 (<60%) 外，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。因此，本方法推荐使用中性球形硅胶。

表 2 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 ² /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

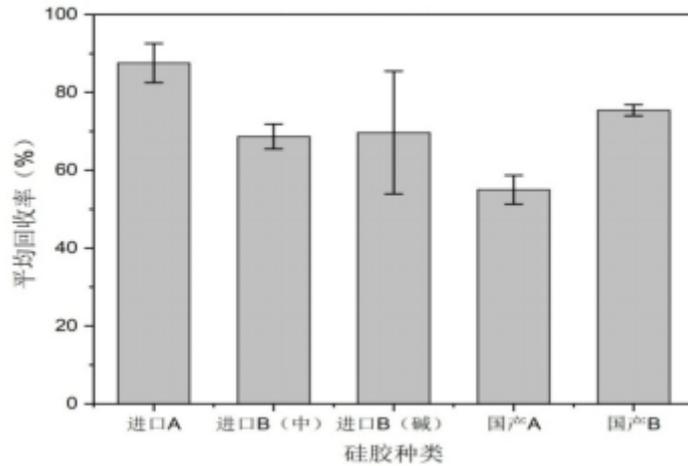


图 2 不同硅胶对土壤中石油烃的提取效率柱状图

1.2.4 硅胶用量的优化

由于不同场地各类土壤的含水率不尽相同，因此不适宜采用硅胶的绝对用量最为变量进行优化，本文选取硅胶质量/(土壤样品质量*含水量%)这个参数进行了优化实验。

本实验以 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，研磨时间为 20 min，回收率结果如图 3。实验结果表明，加入硅胶的最佳的方式为在研磨过程中分次加入硅胶，随着硅胶的加入土壤逐渐呈流沙状态。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。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，平均回收率达到 92.9 %，因此本实验确定加入土壤样品的硅胶量为样品实际含水质量的 10 倍。

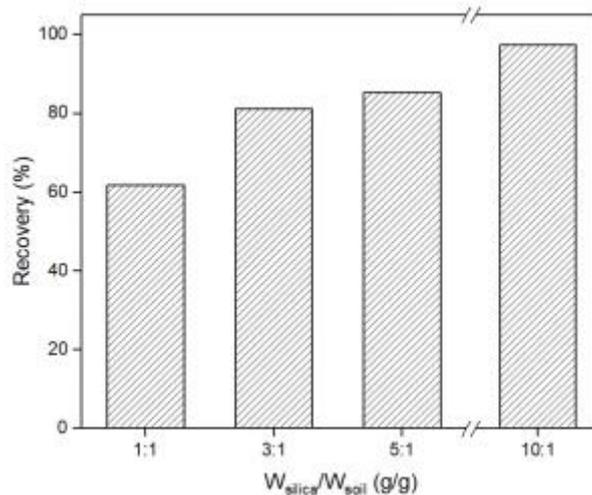


图 3 不同硅胶用量下土壤石油烃的提取效率

1.2.5 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，并满足气相色谱检测的需要，本研究以正己烷作为萃取溶剂，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。总石油烃的提取效率实验结果见图 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 ($P > 0.05$)。从现场操作的便捷性考虑，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。

本方法没有设置浓缩环节。虽然加大正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，最终正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)。

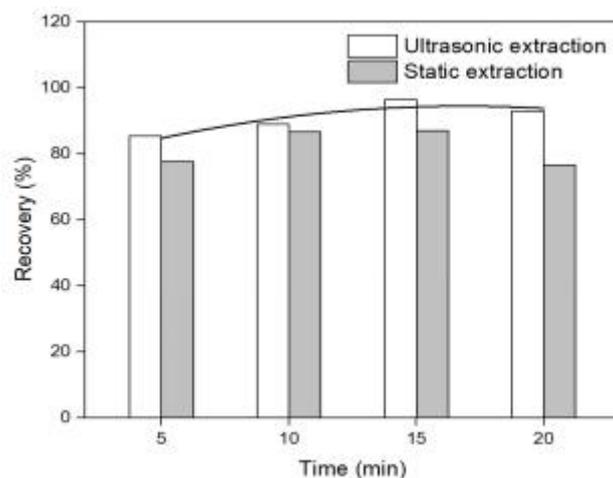


图 4 不同提取时间下土壤中石油烃的提取效率柱状图及趋势线

1.2.6 制备方法考察

1.2.6.1 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 3 所示，各组分在 0-6200 mg/L 范围内线性关系良好，相关系数 (R²) 均大于 0.997，硅胶脱水-正己烷提取满足 0-6200 mg/L 范围内石油烃的提取要求。

表 3 石油烃各组分线性回归方程及其相关系数 6

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

1.2.6.2 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，以正己烷静态提取 15 min 后，经过 Florisil 固相萃取柱净化，进行检测。结果如表 4 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 4 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)

1.2.6.3 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 正己烷。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 5。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 5 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

1.2.7 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 食用油使用正己烷溶解定容至 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 6。决定采用 1.0g 的硅酸镁用于石油烃样品净化。

表 6 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

1.3 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 正己烷淋洗提取，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 7 和表 8。

表 7 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 8 800ppm 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	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。

1.4 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 9。

表 9 不同方式空白试样测定结果

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

表 9 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。

1.5 分析方法的确定

本方法采用超快速气相色谱法对石油烃进行分离检测，检测原理与 HJ1021-2019 土壤和沉积物石油烃（C10-C40）的测定气相色谱法相同，因此部分色谱条件参考该标准，如进样口温度为 350℃，进样量 1 微升，不分流进样，检测器温度 340℃。

由于本项目采用快速色谱法，色谱柱采用较短的色谱柱，通过提高载气流速和升温速率实现 C10-C40 石油烃的快速分离，因此色谱方法上色谱柱规格、升温速率和载气流速与 HJ1021-2019 有一定的差别，本项目对这三个参数进行了优化，并将实验结果与 HJ1021-2019 中的参考方法进行了比对，实验结果如下。

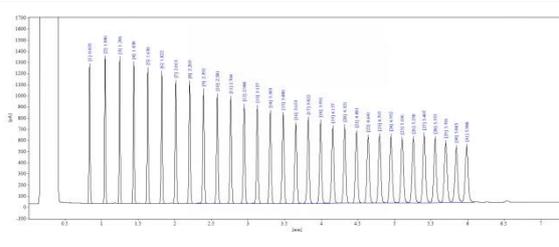
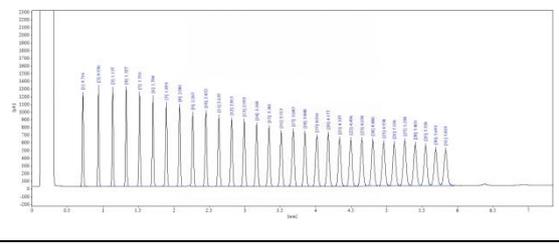
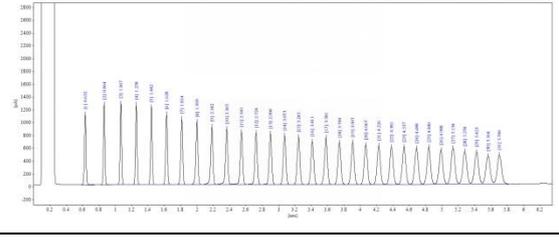
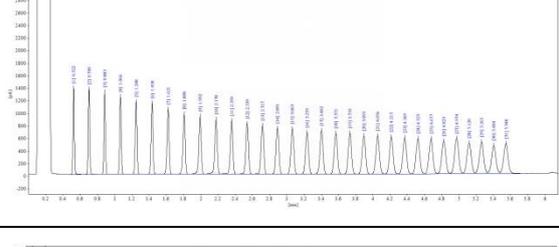
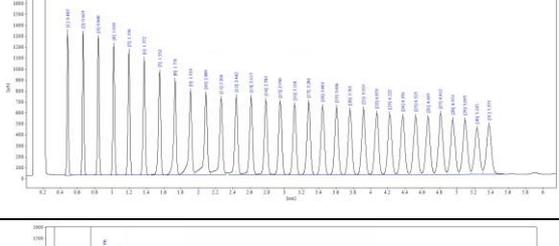
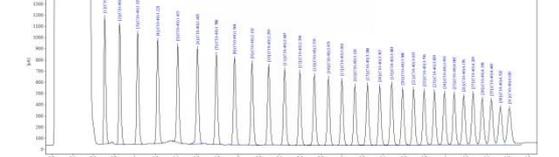
HJ1021-2019 中标准方法分析时长需要半小时，而我们目标分析时长控制在 5 分钟以内，且 C10-C40 的 31 种组分可以在分析时长内有效分离，因此我们选择较短的色谱柱 10m×0.32 mm×0.25 μm 的 DB-5 色谱柱进行分析，且通过较快载气流速和较快升温速率使分析物快速分离。首先我们先控制载气流速为 8 mL/min 考察程序升温的影响如表 10 所示，升温速率为 40-60 °C/min 时出峰时间较慢总分析时长较长，而升温速率 80 和 90 °C/min C10-C40 中最后五个峰出现分离较差的情况，因此选择程序升温为 70 °C。

表 10 柱温程序升温速率考察

色谱柱规格	载气流速 (mL/min)	升温速率 (°C/min)	检测结果
DB-5 10m×0.32mm× 0.25	8	40	
	8	50	
	8	60	
	8	70	
	8	80	
	8	90	

程序升温控制为 70 °C/min，调节流速分别为 4-10 mL/min，如表 11 所示，当流速为 10 mL/min 时，C40 的保留时间为 4.6 min，且分离效果良好。因此色谱条件确定为 DB-5 色谱柱 10 m×0.32 mm×0.25 μm，载气恒定流量 10 mL/min，程序升温速率为 70 °C/min。

表 11 色谱柱流量考察

色谱柱规格	载气流速(mL/min)	升温速率(°C/min)	检测结果
DB-5 10m×0.32m m×0.25	4	70	
	5	70	
	6	70	
	7	70	
	8	70	
	10	70	

1.5.1 时间窗口确定

如图 6 所示,按照 1.5 的仪器参考条件进行测定。根据正癸烷的出峰时间确定为石油烃(C10-C40)的开始时间,正四十烷出峰结束时间为石油烃(C10-C40)结束时间。C10 和 C40 保留时间如图 6 所示,C10 和 C40 分别为 0.74 min 和 4.62min。

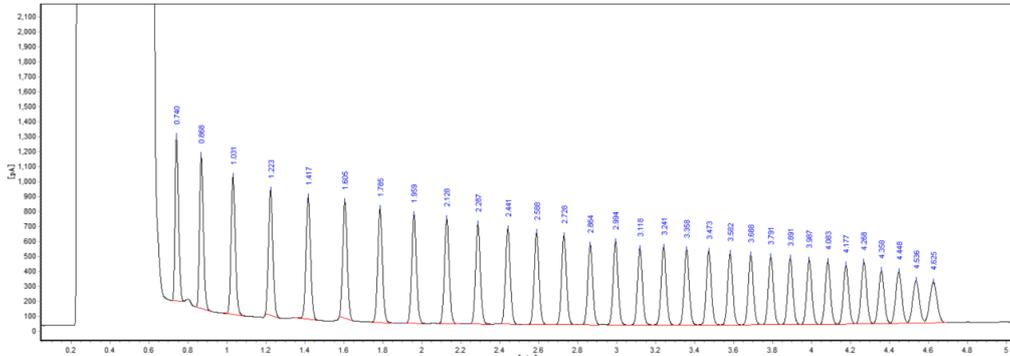
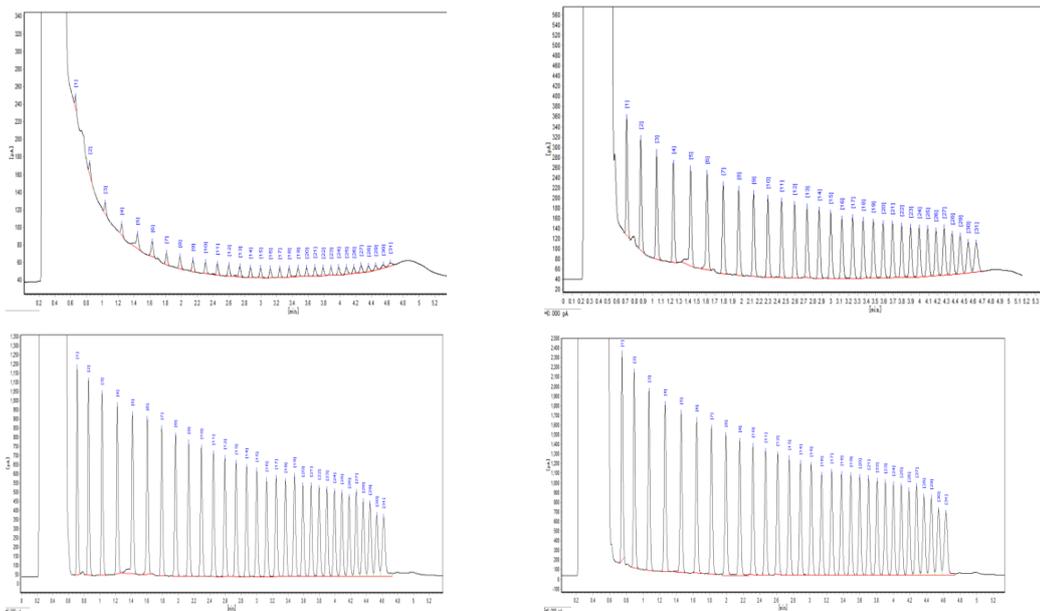


图 6 C10-C40 时间窗口的确定

1.5.2 标准曲线

利用标液配置单组份 1 mg/L, 10 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 225 mg/L 浓度梯度的溶液。在相同测试环境下,对标配浓度标气稀释后的 5 种浓度,进行采样分析,以浓度为横坐标,峰面积(即仪器响应值)为纵坐标,经回归分析,绘制各组份标准曲线。如图 7 所示之间,仪器响应值与标气浓度具有良好的线性关系,线性相关系数在 0.99997,定量准确,结果可靠。

计算斜率、截距和相关系数 r , 见下图。



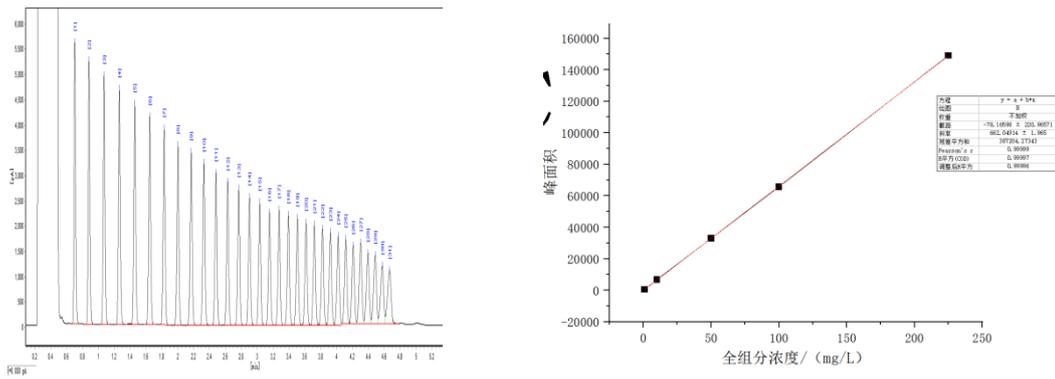


图 7 标准曲线色谱图

表 12 标准曲线不同浓度峰面积表

	单组份浓度/ppm	峰面积/ (pA*s)
1	1	589
2	10	6876
3	50	32946
4	100	65653
5	225	149096

1.5.3 结果计算与表示

1.5.3.1 结果计算

土壤中石油烃 (C10-C40) 含量 W_1 , 按公式 (1) 进行计算:

$$W_1 = \frac{\rho_1 \times V_1 \times f}{m \times W_{dm}} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

W_1 ——土壤中石油烃 (C10-C40) 的含量, mg/kg;

ρ_1 ——由校准曲线计算所得石油烃 (C10-C40) 的浓度, mg/L;

V_1 ——萃取液浓缩定容后的体积, mL;

f ——为稀释倍数;

m ——样品量 (湿重), g;

W_{dm} ——土壤干物质含量, %。

1.5.3.2 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。

1.5.4 方法检出限和测定下限

1.5.4.1 方法检出限

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

分别称取 7 个 10g 左右的石英砂加入石油烃(C10-C40)标准溶液，使其石油烃(C10-C40)的浓度为 15.5 mg/kg，采用国标方法 HJ 1021-2019 进行萃取浓缩至 1 mL，按校准曲线相同条件进行测定，计算标准偏差。按公式 (2) 和公式 (3) 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)：

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

b) MDL 的计算：

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \cdot SD \dots\dots\dots (3)$$

式中：t——置信度为 99%，自由度为 (n-1) 下的 t 值，可参考表 13。

表 13 t 值表

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

检出限的测定结果见表 14。

表 14 检出限、测定下限测定结果

平行样品编号	石油烃(C10-C40) (15.5 mg/kg)	
测定结果 (mg/kg)	1	15.0
	2	14.8
	3	14.4
	4	15.1
	5	14.9
	6	15.4
	7	15.1
平均值 \bar{x} (mg/kg)	14.96	
标准偏差 S (mg/kg)	0.31	
t 值	3.14	
检出限 (mg/kg)	0.97	
测定下限 (mg/kg)	3.90	

1.5.4.2 检出限合理性判断

根据 HJ168 要求测定方法检出限的浓度应在计算出的方法检出限的 1-10 倍之间。本次测定的石油烃(C10-C40)方法检出限的浓度为 15.5 mg/kg，计算出的方法检出限为 0.97 mg/kg，测定下限为 3.90 mg/kg，符合 HJ168 检出限测定的要求。

1.5.5 方法精密度的测定

1.5.5.1 空白加标样品精密度

石油烃(C10-C40)：分别称取 7 份 10.0 g 石英砂，加入 C10-C40 混合标液，使其浓度为 15.5 mg/kg，47 mg/kg，186 mg/kg 采用国标方法 HJ 1021-2019 进行萃取浓缩至 1 mL，按校准曲线相同条件进行测定，计算标准偏差。

表 15 空白加标样品测试结果

测定项目	石油烃 (C10-C40)			
		15.5 mg/kg	47 mg/kg	186 mg/kg
测定结果 (mg/kg)	1	15.3	53	190
	2	14.7	46	193
	3	15.2	51	211
	4	15.3	49	206
	5	14.6	50	195
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		15.0	50	199
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.3	2.6	9.0
相对标准偏差 RSD (%)		2.28%	5.20%	4.54%

表 15 表明，空白加标样品测定的精密度在 2.28%~5.20%之间，均小于 10%。

1.5.5.2 实际样品精密度

实验室选取了 4 个不同浓度的实际土壤样品 1) 1#石英砂样品 (样品浓度 14 mg/kg)；2) 2#石英砂样品 (样品浓度约 150 mg/kg)；3) 3#黏土样品 (样品浓度为 300 mg/kg)；4) 4#黏土样品 (样品浓度约 750 mg/kg) 进行测定进行方法精密度的测定，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。进行重复五次测定，测试结果见表 16。

表 16 实际样品精密度

平行号		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
测定结果 (mg/kg)	1	14.5	134	302	742
	2	15.3	141	295	734
	3	14.7	148	273	718
	4	15.2	153	287	714
	5	15.3	146	276	713
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		15.0	144	287	724
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.37	7.02	12.32	13.07
相对标准偏差 RSD (%)		2.49%	4.87%	4.30%	1.80%

表 16 表明,不同浓度土壤实际样品的方法精密度范围在 1.80%~4.87%之间,均小于 5%。

1.5.6 方法准确度的测定

1.5.6.1 空白加标样品准确度

石油烃 (C10-C40): 分别称取 7 份 10.0 g 石英砂,加入 C10-C40 混合标液,使其浓度为 15.5 mg/kg, 47 mg/kg, 186 mg/kg 采用国标方法 HJ 1021-2019 进行萃取浓缩至 1 mL,按校准曲线相同条件进行测定,计算准确度。

表 17 空白加标样品准确度

测定项目	石油烃 (C10-C40)			
		15.5 mg/kg	47 mg/kg	186 mg/kg
测定结果 (mg/kg)	1	14.7	53	190
	2	15.2	46	193
	3	15.3	51	211
	4	14.6	49	206
	5	15.5	50	195
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		15.0	50	199
样品浓度 (mg/kg)		0	0	0
加标浓度 (mg/kg)		15.5	47	186
加标回收率 (%)		97.4%	106.3%	107.0%

表 17 表明,空白加标样品测定的加标回收率在 97.4%~107.0%之间。

1.5.6.2 实际样品加标准确度

实验室选取了 2 个不同浓度的实际土壤样品 1) 3#黏土样品 (样品浓度约为 300 mg/kg); 2) 4#黏土样品 (样品浓度约 750 mg/kg) 进行加标准确度的测定,加标量分别为 400 mg/kg, 260 mg/kg。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 18。

表 18 实际样品加标准准确度

平行号		土壤			
		3 [#] (加标 400 mg/kg)		4 [#] (加标 260 mg/kg)	
		加标样	回收率	加标样	回收率
测定结果 (mg/kg)	1	690	101	1079	106
	2	704	104	1078	105
	3	665	95	1068	101
	4	672	96	1034	88
	5	669	96	1044	92
平均值 xi (mg/kg)		680	98	1061	99
样品浓度(mg/kg)		286.5		804.48	
加标浓度(mg/kg)		400		260	
加标回收率 (%)		98.38%		98.51%	

表 18 表明，实际样品加标回收率为 98.38%~98.51%。

1.5.7 质量保证和质量控制

1.5.7.1 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。

1.5.7.2 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 ≥ 0.99 ，否则应查找原因重新绘制校准曲线。

1.5.7.3 平行样

2 家验证实验室的相对标准偏差在 1.67%~4.19%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 $\leq 20\%$ 。

1.5.7.4 基体加标回收率

2 家验证实验室的加标回收率在 93.99%~105.89%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 80%~120%之间。

1.6 方法验证方案

1.6.1 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：

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \dots\dots\dots (4)$$

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 μg，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。

石油烃（C10-C40）：分别称取 7 份 10.0 g 石英砂，加入 C10-C40 混合标液，使其浓度为 15.5 mg/kg，按样品提取、净化、浓缩，定容到 1 mL 后进行测定，结果如表 19 所示计算标准偏差。

表 19 两家实验室检出限的测定

测定项目	石油烃（C10-C40）	
	实验室 1	实验室 2
测定结果	1	15.6
	2	16
	3	16.6
	4	15.7
	5	15.9
	6	16.3
	7	16.2
平均值 Xi (mg/kg)	16.91	16.04
标准偏差 Si (mg/kg)	0.27	0.35
t 值	3.14	3.14
检出限 (mg/kg)	0.86	1.10
测定下限 (mg/kg)	3.43	4.40

1.6.2 方法精密度的测定

3 家验证实验室分别对 4 个不同浓度的实际土壤样品 1) 1# 石英砂样品（样品浓度 14 mg/kg）；2) 2# 石英砂样品（样品浓度约 150 mg/kg）；3) 3# 黏土样品（样品浓度为 300 mg/kg）；4) 4# 黏土样品（样品浓度约 750 mg/kg）进

行测定进行方法精密度的测定，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。进行重复五次测定，测试结果见表 20-表 22。

表 20 实验室 1 精密度的测定

平行号		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
测定结果 (mg/kg)	1	16.7	148	259	766
	2	17.3	142	268	734
	3	16.5	153	257	758
	4	17.1	148	265	742
	5	16.8	149	264	752
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		16.88	148	263	750
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.32	3.76	4.61	12.51
相对标准偏差 RSD (%)		1.89%	2.54%	1.75%	1.67%

表 21 实验室 2 精密度的测定

平行号		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
测定结果 (mg/kg)	1	15.6	150	264	743
	2	16	151	279	763
	3	16.6	144	266	754
	4	15.7	148	257	730
	5	15.9	161	251	726
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		15.96	151	263	743
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.39	6.32	10.52	15.45
相对标准偏差 RSD (%)		2.45%	4.19%	3.99%	2.08%

表 22 实验室 3 精密度的测定

平行号		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
测定结果 (mg/kg)	1	14.5	134	302	742
	2	15.3	141	295	734
	3	14.7	148	273	718
	4	15.2	153	287	714
	5	15.3	146	276	713
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		15	144	287	724
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.37	7.02	12.32	13.07
相对标准偏差 RSD (%)		2.49%	4.87%	4.30%	1.80%

1.6.3 方法准确度的测定

实验室选取了 2 个不同浓度的实际土壤样品 1) 3# 黏土样品 (样品浓度约为 300 mg/kg) ; 2) 4# 黏土样品 (样品浓度约 750 mg/kg) 进行加标准确度的测定，加标量分别为 400 mg/kg, 260 mg/kg。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 23 与表 24。

表 23 实验室 1 准确度的测试

平行号		土壤			
		3 [#] (加标量 400 mg/kg)		4 [#] (加标量 260 mg/kg)	
		加标样	回收率	加标样	回收率
测定结果(mg/kg)	1	633	93	999	96
	2	645	96	1021	104
	3	636	93	1056	118
	4	667	101	997	95
	5	660	99	1055	117
平均值 xi (mg/kg)		648	96	1026	106
样品浓度(mg/kg)		263		750	
加标浓度(mg/kg)		400		260	
加标回收率 (%)		96.37%		105.89%	

表 24 实验室 2 准确度的测试

平行号		土壤			
		3 [#] (加标量 400 mg/kg)		4 [#] (加标量 260 mg/kg)	
		加标量	回收率	加标量	回收率
测定结果 (mg/kg)	1	699	109	991	95
	2	684	105	1010	103
	3	655	98	992	96
	4	670	102	978	90
	5	657	98	966	86
平均值 xi (mg/kg)		673	102	987	94
样品浓度 (mg/kg)		263		743	
加标浓度 (mg/kg)		400		260	
加标回收率 (%)		102.40%		93.99%	

1.7 方法验证结果

1.7.1 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。

1.7.2 按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)和《土壤和沉积物 石油烃(C10-C40)的测定》(HJ 1021-2019)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。

1.8 方法验证结论

1.8.1 精密度

表 25 验证方法精密度汇总

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 (C10-C40)	土壤	16	1.9~2.5	5.9	1.01	2.78
		148	2.5~4.9	2.4	16.44	17.69
		271	1.8~4.3	5.1	27.23	45.81
		739	1.7~2.1	1.8	38.46	51.01

如表 25 所示, 3 家实验室分别对含石油烃(C10-C40)浓度为 15.5 mg/kg 的空白加标样品, 浓度约为 150 mg/kg、270 mg/kg、750 mg/kg 的土壤样品进行了 5 次重复测定:

实验室内标准偏差分别为 1.9%~2.5%、2.5%~4.9%、1.8%~4.3%、1.7%~2.1%;

实验室间相对标准偏差分别为 5.9%、2.4%、5.1%、1.8%;

重复性限分别为 1.01 mg/kg、16.44 mg/kg、27.23 mg/kg、38.46 mg/kg;

再现性限分别为 2.78 mg/kg、17.69 mg/kg、45.81 mg/kg、51.01 mg/kg。

1.8.2 准确度

表 26 验证方法准确度汇总

化合物	样品	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
石油烃 (C10-C40)	土壤加标	400	96.37~102.40	99.4	4	98.67±8
		260	93.99~105.89	99.7	8	99.67±16

如表 26 所示, 两家实验室分别对加标浓度为 400 mg/kg, 260 mg/kg 的样品进行加标测定:

加标回收率范围分别为: 96.37%~102.40%和 93.99%~105.89%;

加标回收率最终值分别为: 99.4%±8%、99.9%±16%。

2、预期的经济效果

无。

3、真实性验证

无。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况, 或者与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

1、 国外相关分析方法研究

1) METHOD 8015D (NONHALOGENATED ORGANICS USING GC/FID)

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（C6-C10 范围链烃，其沸点在 60°C-70°C 范围内）和柴油段的化合物（C10-C28 之间的烷烃，其沸点在 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，自动顶空，真空蒸馏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分。

定性定量方法：石油类碳氢化合物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。汽油段的化合物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；柴油段的化合物是通过 C10 和 C28 正构烷烃的保留时间建立时间窗口。由于分析柴油段的化合物的气相色谱条件会引起显著的柱流失和基线的上升，所以最好从柴油段的化合物的色谱图峰面积中扣除柱流失的影响。

2) MADEP-EPH-04 METHOD FOR THE DETERMINATION OF EXTRACTABLE PETROLEUM HYDROCARBONS (EPH)

适用范围：该方法用于水质、土壤、沉积物等环境介质中可萃取性脂肪族和芳香族的石油烃。可萃取性脂肪烃的范围为 C9-C18、C19-C36，可萃取性芳香烃的范围为 C11-C22。该方法能评估煤油、2#燃料油、4#燃料油、6#燃料油、柴油、喷气油及润滑油。

原理：样品通过二氯甲烷萃取，无水硫酸钠除水、K-D 浓缩仪浓缩、经硅胶柱分离脂肪烃和芳香烃，使用脂肪烃平均相应因子测定 C9-C18、C19-C36；使用多环芳烃平均相应因子测定 C11-C22 芳香烃。也可以不通过分离脂肪烃和芳香烃测定总石油烃；TPH 的报告限为 10mg/kg。样品必须在 14 天内萃取，40 天内完成分析。

3) ISO 16703 - 2011 Soil quality - Determination of content of hydrocarbon in the rang C10 to C40 by gas chromatography

适用范围：该方法适用于土壤中矿物油的分析。测定范围 100 mg/kg~1000 mg/kg。原理：土壤样品用丙酮：庚烷（2：1）混合溶剂，经机械振荡或超声萃取，通过佛罗里硅土净化，净化后的溶剂经气相色谱氢火焰离子化检测器检测。

定性定量方法：峰面积从正 C10 开始到正 C40 内所有面积加和，外标法定量。

2、国内相关分析方法研究

1) HJ 1021 土壤和沉积物 石油烃(C10-C40)的测定 气相色谱法

该方法采用索氏提取装置、加压流体萃取仪或其他等效的萃取装置将样品进行萃取，然后通过氮吹浓缩仪、旋转蒸发装置等浓缩装置对萃取液进行浓缩，经硅酸镁净化柱进行净化，采用带有分流不分流进样口进样，采用 30 米，0.32mm，0.25 μm 的-5 色谱柱进行分离，FID 进行检测。

定性定量方法：C10-C40 保留时间窗口定性，峰面积从正 C10 开始到正 C40 内所有面积加和，外标法定量。

2) HJ1051 土壤 石油类的测定 红外光度法

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 2930cm⁻¹（CH₂ 基团中 C-H 键的伸缩振动）、2960cm⁻¹（CH₃ 基团中 C-H 键的伸缩振动）和 3030cm⁻¹（芳香环中 C-H 键的伸缩振动）谱带处的吸光度进行计算。

3) HJ894 水质可萃取性石油烃(C10-C40)的测定气相色谱法

该标准首次对可萃取性石油烃进行定义：在本标准规定的条件下，能够被二氯甲烷萃取且不被硅酸镁吸附，在气相色谱图上保留时间介于正癸烷（包含）与正四十烷（包含）之间的物质。适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中可萃取性石油烃（C10-C40）的测定。用二氯甲烷萃取水中的可萃取性石油烃，萃取液经脱水、浓缩、净化、定容后，用带氢火焰离子化检测器（FID）的气相色谱仪检测，根据保留时间定性，根据时间窗口范围内（C10-C40）色谱峰面积的总和与标准物质比较定量。

五、以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未采用国际标准的原因

无。

六、与有关法律、行政法规及相关标准的关系

1、按照 GB/T 1.1《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。

遵守和符合相关法律法规和强制性标准要求。本标准规范性引用文件包括：

GB/T 6678 化工产品采样总则

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

八、涉及专利的有关说明

无。

九、实施标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

完善标准化管理机构：建立健全的标准化管理机构，明确职责，制定合理的工作计划和目标，确保标准的贯彻实施。加强标准培训：加强标准培训，提高员工的标准化意识和能力，使员工能够自觉地遵守标准，执行标准。强化标准执行：强化标准的执行，对标准的执行情况进行监督和检查，发现问题及时纠正，确保标准的贯彻实施。

十、其他应当说明的事项

无。