

团 体 标 准

T/CI XXXX—XXXX

场地土壤石油烃现场快速预处理及检测技 术指南

Guidelines for rapid on-site pretreatment and detection of petroleum hydrocarbons in
site soil

（征求意见稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 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 3

9 结果计算与表示 4

10 精密度和准确度 5

11 质量保证和质量控制 5

12 废物处理 5

13 注意事项 6

前 言

本文件按照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》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由常州磐诺仪器有限公司提出。

本文件由中国国际科技促进会归口。

本文件起草单位：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。

本文件主要起草人：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。

场地土壤石油烃现场快速预处理及检测技术指南

1 范围

本文件描述了测定土壤中石油烃(C10-C40)的现场快速预处理的原理和超快速气相色谱分析方法，给出了预处理及检测相关的试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、精密度和精确度、质量控制、废物处理和注意事项等内容。

本文件适用于土壤中石油烃(C10-C40)的快速测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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。

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

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

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

在本文件规定的条件下，能够被环己烷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

本文件使用的方法是将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，采用带氢火焰离子化检测器(FID)的超快速气相色谱仪测定。根据保留时间窗定性，外标法定量。

5 试剂和材料

5.1 通用要求

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水或纯水。

5.2 正己烷(C₆H₁₄)

色谱纯。

5.3 正构烷烃(C10-C40)标准溶液

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

5.4 无水硫酸钠(Na₂SO₄)

在马弗炉中450℃加热4 h，稍冷后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器内保存。

5.5 脱水硅胶

在烘箱中130℃加热18 h，稍冷后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器内保存。

5.6 硅酸镁 (MgSiO_3)

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 $^{\circ}\text{C}$ 加热4 h, 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12 h后使用。

5.7 石英砂

270 μm ~830 μm (50目~20目), 在马弗炉中450 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤4 h, 稍冷后置于磨口玻璃瓶中, 置于干燥器内保存。

5.8 玻璃纤维滤膜

直径60 mm, 在马弗炉中450 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤4 h, 稍冷后置于干燥器内保存。

5.9 微量注射器

体积1 μL 、10 μL 、50 μL 、100 μL 、500 μL 。

5.10 校准溶液

用微量注射器 (5.9) 分别移取适量的正构烷烃 (C_{10} – C_{40}) 标准溶液 (5.3), 用正己烷 (5.2) 稀释, 定容。配置成石油烃质量浓度分别为0mg/L、248 mg/L、775 mg/L、1550 mg/L、3100 mg/L、9300 mg/L 的标准溶液。

5.11 正癸烷标准溶液

$\rho(\text{C}_{10}\text{H}_{22})=100\text{ mg/L}$, 溶剂为正己烷, 可直接购买有证标准溶液。

5.12 正四十烷标准溶液

$\rho(\text{C}_{40}\text{H}_{82})=300\text{ mg/L}$, 溶剂为正己烷, 可直接购买有证标准溶液。

5.13 正癸烷-正四十烷混合溶液

将正癸烷标准溶液 (5.11) 与正四十烷标准溶液 (5.12) 按体积比1: 1混合制得。

5.14 高纯氮气

纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.15 高纯氢气

纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.16 高纯空气

经变色硅胶除水和除烃管除烃的空气, 或经 5A 分子筛净化的无油空气。

6 仪器和设备

需要以下仪器及设备:

a) 超快速气相色谱仪:

- 1) 具备分流/不分流进样口, 具备色谱柱快速程序升降温功能, 具有氢火焰离子化检测器 (FID);
- 2) 色谱柱: 10m $\times$ 0.32mm $\times$ 0.1 μm , 固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷或其他等效色谱柱。

b) 超声振荡器;

c) 马弗炉;

d) 天平: 精度满足 0.001 g;

e) 具塞锥形瓶: 棕色, 容积为 50 mL 和 100 mL;

f) 玻璃漏斗;

- g) 采样瓶：1000 mL，磨口带塞棕色玻璃瓶；
- h) 硅酸镁吸附柱：内径 10 mm、长约 200 mm 的玻璃柱。出口处塞填充用正己烷（5.2）浸泡并晾干后的玻璃棉，将硅酸镁（5.6）缓缓倒入玻璃柱中，轻轻敲实，填充高度约为 80 mm；
- i) 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 g），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。

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10 g（精确到0.01 g）样品于100 mL具塞锥形瓶（6 e）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

在装有样品的具塞锥形瓶（6 e）中取出土壤样品，置于研钵中，加入10~20 g脱水后的硅胶（5.5），经充分研磨至无黏附转移至50 mL具塞锥形瓶（6 e）备用。加入20.0 mL正己烷（5.2），密封，置于超声波振荡器（6 b）中，超声振荡提取5~10 min。静置10 min后，采用玻璃漏斗（6 f）和玻璃纤维滤膜（5.7）将提取液过滤至50 mL试管中。再用20.0 mL正己烷（5.1）重复提取，将提取液和样品转移至玻璃漏斗（6 f）中过滤。用10.0 mL正己烷（5.2）润洗具塞锥形瓶、滤膜、玻璃漏斗以及土壤样品，合并提取液。提取液经硅酸镁吸附柱（6 h）吸附，弃去前5 mL流出液，放至50 mL具塞锥形瓶（6 e）中，定容后待测。

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10 g（精确到0.01 g）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

8.1 气相色谱分析

将上述分离液转移至超快速气相色谱仪进行分析。采用超快速气相色谱法进行测定，具体操作方法如下：

- a) 进样方式：进样口温度 340℃，不分流进样，进样量为 1.0 μL；
- b) 柱温：初始温度 50℃维持 0.5 min，以 70℃/min 的速率升温至 340℃，保持 1 min；
- c) 色谱柱：采用 DB-5HT（10 m×0.32 mm×0.1 μm）超快速色谱柱；
- d) 载气：N₂，恒流模式，6.0 mL/min；H₂，40 mL/min；O₂，300 mL/min；
- e) 检测方法：FID 检测器，检测器温度 340℃；

8.2 保留时间窗口的确定

石油烃（C₁₀~C₄₀）保留时间窗口的确定取1.0 μL正癸烷-正四十烷混合溶液，按照气相色谱参考条件（8.1）进行保留时间窗口的确定。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。

8.3 标准曲线的测定

8.3.1 标液测定

按照气相色谱参考条件(8.1),用进样针从低浓度到高浓度依次抽取校准溶液(5.10)进样测试。

8.3.2 标准曲线绘制

以浓度为横坐标,以确定的保留时间窗(8.2)内总峰面积为纵坐标,建立校准曲线,标准曲线应不少于5个非零浓度点。按照标准溶液浓度和峰面积响应值,按照最小二乘法做标准曲线。

8.4 试样测定

按照与校准曲线建立(8.3)相同的仪器参考条件进行试样(7.4)的测定。

8.5 空白试验

按照与试样测定(8.4)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 结果单位

按照 GB/T 6678 的规定计算结果,以质量浓度(mg/kg)表示。

9.2 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。在本文件规定的参考色谱条件(8.1)下,石油烃(C10-C40)参考色谱图见图1。

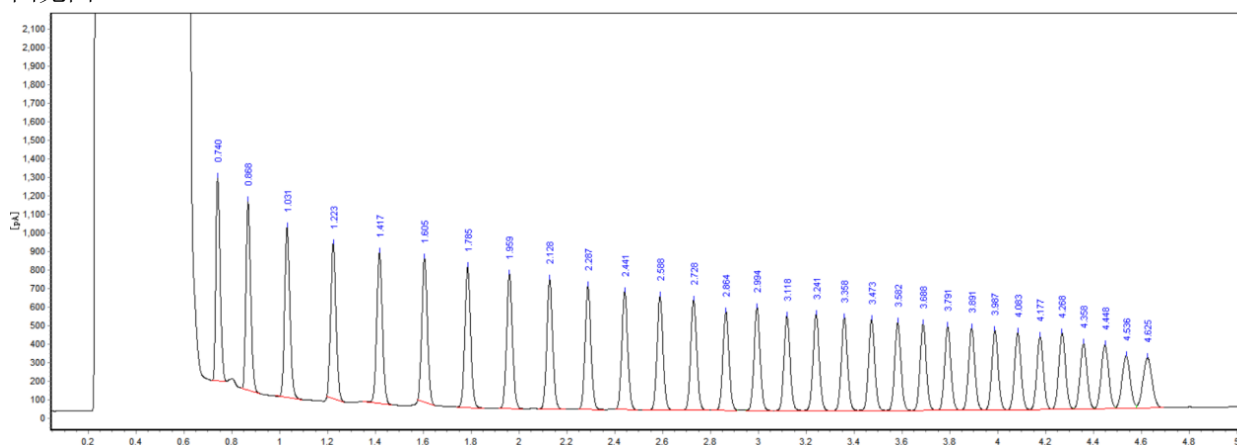


图1 石油烃(C10-C40)保留时间窗口(C10保留时间为0.740min, C40保留时间为4.625min)

9.3 定量分析

根据建立的校准曲线(8.3),石油(C-C40)定性时间窗内总峰面积,外标法定量。

9.4 结果计算

土壤中石油烃的含量 w (mg/kg),按照公式进行计算:

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

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，%。

9.5 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家实验室分别对含石油烃($C_{10}-C_{40}$)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

10.2 准确度

两家实验室分别对加标浓度约为15.5 mg/kg的空白加标样品, 加标浓度为400 mg/kg, 260 mg/kg的土壤样品进行加标测定:

- 加标回收率范围分别为: 96.37%和 102.40%、93.99%和 105.89%;
- 加标回收率最终值分别为: 99.4%、99.9%。

11 质量保证和质量控制

11.1 基本要求

本方法的质量保证和质量控制应当符合 GB/T 6678的规定。

11.2 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。

11.3 校正系数的检验

使用校正系数法测定, 每批样品均应进行校正系数的检验, 如果测定值与标准溶液浓度值的相对误差均在 $\pm 20\%$ 以内, 则校正系数可采用, 否则重新测定校正系数并检验, 直至符合条件为止。

11.4 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 ≥ 0.999 , 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。

11.5 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 $\leq 30\%$ 。

11.6 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70%~110%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。萃取液等废弃物应当按照当地环保要求进行处置。

13 注意事项

- 13.1 仪器和设备应当保持清洁、干燥，操作时应当避免碰撞和摔落。
 - 13.2 进行分析前，应当对仪器进行校准和空白测试，确保分析结果的准确性。
 - 13.3 进行分析过程中，应当避免样品和仪器接触产生静电，影响分析结果的准确性。
 - 13.4 进行分析过程中，应当保持样品和仪器的温度稳定，避免温度变化对分析结果产生影响。
 - 13.5 进行分析过程中，应当保持样品的干燥状态，避免湿度对分析结果产生影响。
 - 13.6 进行分析过程中，应当注意仪器和设备的安全操作，避免发生意外事故。
 - 13.7 样品的制备和萃取过程中，应当严格按照规定操作，避免样品污染和误差的产生。
 - 13.8 分析结果应当及时记录和处理，避免数据的遗漏和错误。
 - 13.9 分析过程中应当注意防护措施，避免有害气体对人体的影响。
 - 13.10 本方法应当在严格的质量控制下进行，确保分析结果的准确性和可靠性。
 - 13.11 本方法应当在专业人员的指导下进行，避免因操作不当造成的误差和损失。
-