

团 体 标 准

T/ZJSES XXX—XXXX

污泥 石油烃（C₁₀—C₄₀）的测定 气相色谱法

Sludge—Determination of petroleum
hydrocarbons(C₁₀-C₄₀)—Gas chromatography

（征求意见稿）

2024 - XX - XX 发布

2024 - XX - XX 实施

浙江省环境科学学会 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..... 5

10 精密度和正确度..... 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）方法的精密度和正确度..... 8

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。

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。

本文件由浙江省环境科学学会归口。

本文件起草单位：杭州嘉澍环境监测有限公司、杭州萧山供水有限公司、浙江工业大学、浙江树人学院。

本文件主要起草人：林敏、曹建江、姚建国、李纲、章维维、童佳佳、侯宝芹、张安平、张秋勉、洪碧圆、丁锦建、胡晓赫、马贞依、白玉华、孙思、许姝芳、金璿、白欣欣、俞水明、赵重阳、高敏光、郑海莉、曾梦圆、祁子靖、姜凯婷。

污泥 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

本标准规定了城镇污泥中石油烃（C₁₀—C₄₀）测定的气相色谱法。

本标准适用于城镇污泥中石油烃（C₁₀—C₄₀）的测定。

当污泥的取样量为 5.0g，定容体积为 1.0ml 时，本标准测定石油烃（C₁₀—C₄₀）的方法检出限为 6mg/kg，测定下限为 24mg/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。

HJ 1021	土壤和沉积物 石油烃（C ₁₀ —C ₄₀ ）的测定 气相色谱法
HJ/T 298	危险废物鉴别技术规范
HJ 782	固体废物 有机物的提取 加压流体萃取法
CJ/T 221	城镇污泥标准检验方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 城镇污泥 municipal sludge

通沟淤泥、排水道管道污泥、污水处理厂以及自来水厂产生的污泥，以及其处置后的产物污泥等，统称为城镇污泥。

3.2 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-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

污泥中的石油烃（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的分析纯试剂，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 ($C_6H_2Cl_2$): 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 (Na_2SO_4)

在 450℃ 下灼烧 4h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器中保存。

5.7 硅藻土: 0.60mm~0.85mm (30 目~20 目)

在 450℃ 下灼烧 4h, 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, 0.15mm~0.25mm (100 目~60 目)

在 450℃ 下灼烧 4h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器中保存。

5.9 石英砂: 0.297mm~0.84mm (50 目~20 目)

在 450℃ 下灼烧 4h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器中保存。

5.10 石油烃 (C_{10} - C_{40}) 标准溶液

$\rho(C_{10}-C_{40})=31000\text{mg/L}$ (各正构烷烃质量浓度均为 1000mg/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。

5.11 正癸烷标准溶液

$\rho(C_{10}H_{22})=100\text{mg/L}$, 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

$\rho(C_{40}H_{82})=300\text{mg/L}$, 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: 1+1。

5.14 高纯氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.15 氢气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.16 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, 30m×0.32mm×0.25μm, 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。

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: 10μl、50μl、100μl、500μl、1000μl。

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: 60mm×15mm 的玻璃或聚四氟乙烯柱, 底部带粗孔玻璃砂芯。

将 1000mg 活化后的硅镁型吸附剂 (5.8) 放入 50ml 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 样品的采集和保存

按照 CJ/T 221 相关规定采集有代表性的污泥样品。样品采集后，-20℃以下密封、避光冷冻保存，7d 内完成分析。

7.2 样品的制备

除去样品中的异物，称取约 5.0g（精确到 0.01g）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 1mm 的颗粒。

7.3 水分的测定

按照 CJ/T 221 测定污泥样品含水率。

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 16h~18h，回流速率控制在 8~10 次/h，冷却后收集所有提取液，待浓缩。

b) 加压流体萃取

根据体积选择合适的提取池，装入样品（7.2），以正己烷-丙酮混合溶液（5.4）作提取剂，按以下参考条件进行提取：提取温度 80℃，提取压力 100bar，静止提取时间 5min，淋洗时间 2min，氮气吹扫 2min，循环提取时间 2 次，也可参照仪器生产商说明书设定条件。收集提取液，待净化。

7.4.2 浓缩

将提取液（7.4.1）转移至浓缩装置（6.4），浓缩至 1.0ml，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）、10ml 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

用石英砂（5.9）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 2min，以每分钟 40℃的速率升至 230℃，以每分钟 20℃的速率升至 320℃，保持 20min。

气体流量：高纯氮气（5.15）：1.5ml/min，氢气（5.16）：30ml/min，空气（5.17）：300ml/min。

检测器温度：325℃；进样量：1.0μl。

8.2 校准

8.2.1 石油烃（C₁₀-C₄₀）保留时间窗的确定

取 1.0μl 正癸烷-正四十烷混合溶液（5.13），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（5.10）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 0mg/L、248mg/L、775mg/L、1550mg/L、3100mg/L、9300mg/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。

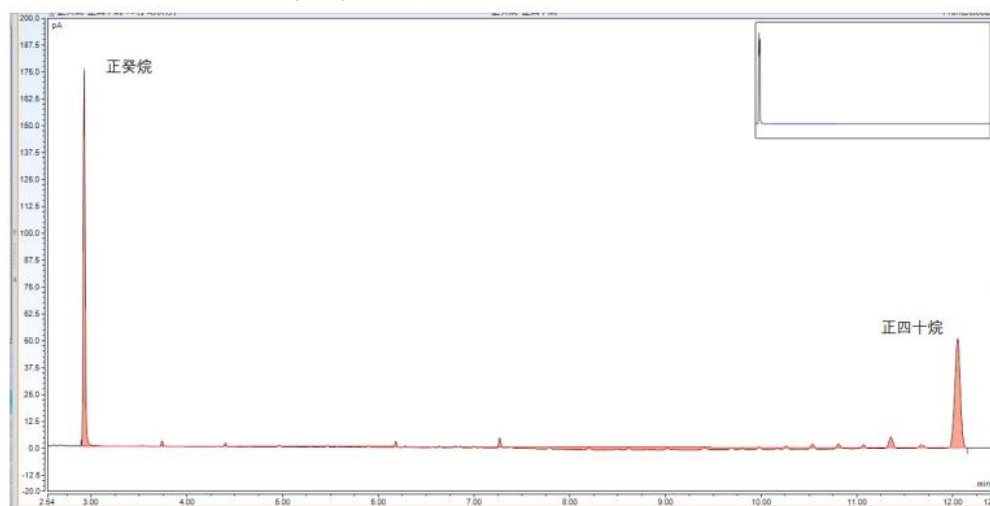
8.4 空白试验

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

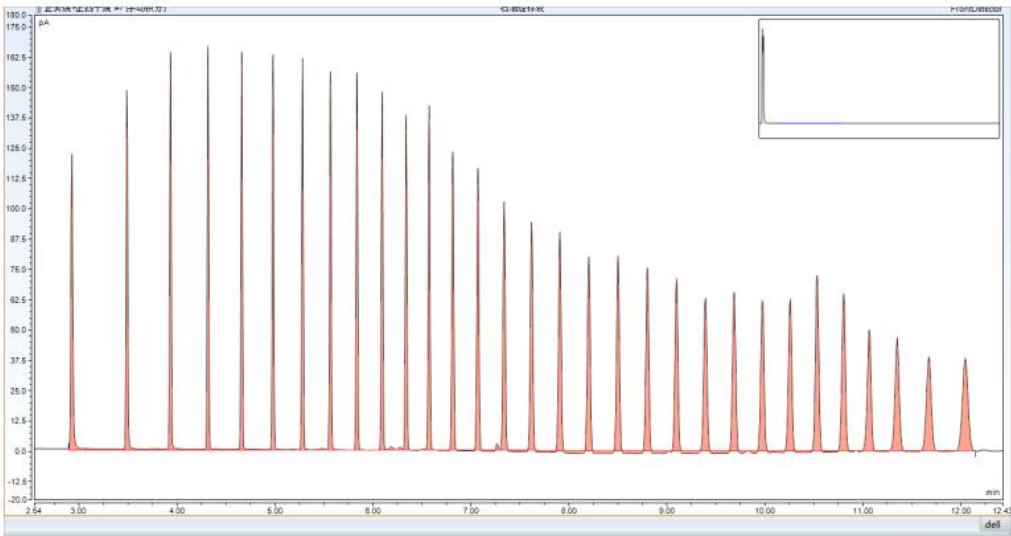
9.1 定性分析

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（2.89min），2—正四十烷（12.15min）

图1 正癸烷和正四十烷的参考色谱图



石油烃（C₁₀-C₄₀）（2.89min~12.15min）
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

污泥中石油烃（C₁₀-C₄₀）含量 w ，按公式（1）进行计算：

$$w = \frac{\rho \times V}{m \times (1 - W_1)} \tag{1}$$

式中： w ——污泥中石油烃（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_1 ——污泥含水率，%。

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 精密度和正确度

10.1 精密度

六家实验室分别对含石油烃（C₁₀-C₄₀）浓度93.0mg/kg的空白加标样品，浓度约603mg/kg自来水厂污泥，浓度分别约为323mg/kg、646mg/kg、1.29×10³mg/kg的自来水厂污泥加标，浓度约6.48×10³mg/kg的污水厂污泥，浓度分别约为1.29×10³mg/kg、3.23×10³mg/kg、9.69×10³mg/kg的污水厂污泥加标进行了6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为1.1%~4.8%，5.1%~8.2%，1.7%~2.9%，1.3%~4.6%，1.7%~4.6%，

1.5%~5.0%，1.2%~3.5%，1.0%~3.4%，2.0%~6.7%；

实验室间相对标准偏差为4.4%，5.7%，3.8%，3.2%，3.8%，8.5%，7.8%，6.6%，7.1%；

重现性8.7 mg/kg, 118mg/kg, 64.0mg/kg, 97.3mg/kg, 190 mg/kg, 523 mg/kg, 515 mg/kg, 544mg/kg, 1.94×10^3 mg/kg;

再现性13.8 mg/kg, 145mg/kg, 115mg/kg, 145mg/kg, 265mg/kg, 1.54×10^3 mg/kg, 1.70×10^3 mg/kg, 1.78×10^3 mg/kg, 3.57×10^3 mg/kg。

精密度数据参见附录 A。

10.2 正确度

六家实验室分别对含石油烃（C₁₀-C₄₀）浓度93.0mg/kg的空白加标样品，浓度分别约为323mg/kg、646mg/kg、 1.29×10^3 mg/kg的自来水厂污泥加标，浓度分别约为 1.29×10^3 mg/kg、 3.23×10^3 mg/kg、 9.69×10^3 mg/kg的污水厂污泥加标进行了6次重复测定：

加标回收率分别为91.8%~102%，88.8%~106%，97.6%~107%，95.5%~111%，91.8%~106%，88.8%~102%，85.9%~106%；

加标回收率最终值分别为 $97.7 \pm 8.6\%$ ， $101 \pm 12\%$ ， $103 \pm 8\%$ ， $102 \pm 10\%$ ， $101 \pm 11\%$ ， $97.2 \pm 11\%$ ， $97.9 \pm 15\%$ 。

正确度数据参见附录 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（C₁₀-C₄₀）的保留时间窗与建立校准曲线时石油烃（C₁₀-C₄₀）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（C₁₀-C₄₀）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（C₁₀-C₄₀）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

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)
方法的精密度和正确度

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 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)	空白加标	92.0	1.1~4.8	4.4	8.7	13.8
	自来水 厂污泥	607	5.1~8.2	5.7	118	145
		930	1.7~2.9	3.8	64.0	115
		1263	1.3~4.6	3.2	97.3	145
		1905	1.7~4.6	3.8	190	265
	污水厂 污 泥	6169	1.5~5.0	8.5	523	1543
		7461	1.2~3.5	7.8	515	1699
		9290	1.0~3.4	6.6	544	1784
		15572	2.0~6.7	7.1	1938	3568

表A. 2 方法的正确度

化合物	样品	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)	空白	93.0	91.8~102	97.7	4.3	97.7±8.6
	自来水 厂污泥	323	88.8~106	101	6.1	101±12
		646	97.6~107	103	4.1	103±8
		1292	95.5~111	102	5.2	102±10
	污水厂 污 泥	1292	91.8~106	101	5.3	101±11
		3229	88.8~102	97.2	5.5	97.2±11
		9688	85.9~106	97.9	7.7	97.9±15