《土壤和地下水 石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》

编制说明

（征求意见稿）

《土壤和地下水 石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》

上海市环境监测中心

二〇二三年八月

项目名称：《土壤和地下水 石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》

项目统一编号：

项目承担单位：上海市环境监测中心

编制组主要成员：张建萍、李忆馨、王臻、沈燕军

目　次

1　项目背景 2
1.1　任务来源 2
1.2　工作过程 2
2　标准制修订的必要性分析 3
2.1　总石油烃的环境危害 3
2.2　相关环保标准和环保工作的需要 6
3　国内外相关分析方法研究 7
3.1　主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究 7
3.2　国内相关分析方法研究 9
3.4　与本标准的关系 12
4　标准制定的基本原则和技术路线 13
4.1　标准制定的基本原则 13
4.2　标准制定的技术路线 13
5　方法研究报告 14
5.1　方法研究的目的 14
5.2　定义和术语 15
5.3　方法原理 16
5.4　试剂和材料 17
5.5　仪器和设备 24
5.6　样品 24
5.7　分析步骤 25
5.8　精密度和准确度 29
5.9　质量保证和质量控制 35
5.10　废物处理 36
6　方法验证 36
6.1　验证方案 36
6.2　方法验证实验室及实验人员 41
6.3　方法验证过程 42
7　标准征求意见情况 46
7.1　标准征求意见情况 46
7.2　主要意见的处理情况 46
8　重大分歧意见的处理结果及理由 46
9　实施地方标准的措施建议 46
10　参考文献 47

《土壤和地下水 石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

《土壤和地下水 石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》标准制订项目由上海市生态环境局提出，任务编号：1131000000242507XF。

《土壤和地下水 石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》标准制订项目由上海市环境监测中心承担。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制小组

上海市环境监测中心承担此任务后，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。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2019年起，标准编制组已经开始开展对石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族和芳香族分类及分段的技术路线研究。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，并结合编制组实验室内大量实验探究，初步确定标准方法建立的技术路线。

1.2.3 研究建立标准方法，进行标准方法试验

2022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。并进行方法精密度、准确度的测定。编制《土壤和地下水 石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》标准草案。

1.2.4 方法验证工作

2023年1月-2023年5月，标准编制组根据前期实验情况制定验证方案（具体见第六章方法验证）。并选定上海市环境科学研究院、上海华测品标检测技术有限公司、谱尼测试集团上海有限公司、上海实朴检测技术服务有限公司、东方国际集团上海环境科技有限公司、上海市浦东新区环境监测站六家具有一定代表性的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、地下水及标准样品由编制组提供。

1.2.5 编写标准征求意见稿及其编制说明

2023年6月-2023年8月，编写《土壤和地下水 石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》的征求意见稿及其编制说明。

1.2.6 征求意见稿研讨会

2023年8月30日在上海召开征求意见稿研讨会，与会专家一致通过了征求意见稿，并提出了如下意见和建议：

1、在标准文本中增加石油烃(C_{10}-C_{40})中脂肪族和芳香族的定义；

2、在编制说明中补充说明石油烃（C_{10}-C_{40})中芳香族分段保留时间窗设置理由；

3、按HJ168和HJ565修改完善标准文本和编制说明。

根据专家意见标准编制组对标准文本和编制说明进一步修改和完善，形成《土壤和地下水 石油烃（C_{10}-C_{40})中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法）征求意见稿和编制说明。

1.2.7 网上征询意见

1.2.8 标准送审稿技术审查会

2 标准制修订的必要性分析

2.1 总石油烃的环境危害

2.1.1 总石油烃的理化性质

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[1]。其化学组成见表1。石油中的非烃类物质种类繁多，组分的复杂性，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%。

表1 石油的化学组成

<table>
<tr><th colspan="3">石油构成</th><th>含量（%）</th></tr>
<tr><td rowspan="4">烃类</td><td>烷烃</td><td rowspan="2">饱和烃</td><td rowspan="4">96-99</td></tr>
<tr><td>环烷烃</td></tr>
<tr><td>芳香烃</td><td rowspan="2">不饱和烃</td></tr>
<tr><td>烯烃</td></tr>
<tr><td>非烃类</td><td colspan="2">含氮、硫、氧化合物</td><td>1-4</td></tr>
</table>

石油是一种不同沸点馏分的复杂混合物，根据石油的各种化合物具有不同沸点这一特征，可将原油分成不同沸程的若干个馏分，一般石油可分为五个主要的馏分，即汽油馏分

(<170℃)，煤油馏分(170℃-230℃)，轻柴油馏分(230℃-270℃)，重柴油馏分(270℃-350℃)和润滑油馏分(350℃～500℃)，残渣(渣油)>500℃。各石油馏分的沸点范围大体上如表2所列。

表2　石油馏分组成分类[2]

馏分名称		沸点范围	主要成分
轻馏分	石油气	＜35℃	---
	汽油	50℃-200℃	C_4-C_{12}
中间馏分	煤油	130℃-250℃	C_{10}-C_{16}
	柴油	180℃-350℃	C_8-C_{25}
重馏分	润滑油	350℃-500℃	C_{13}-C_{51}
	渣油	＞500℃	---

2.1.2　总石油烃的环境危害

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经流进入地表水体，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[3]。

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）石油类污染场地的主要来源

我国石油类污染场地大致可分为油田类、石油化工类和加油站等主要的三个方面：

1）油田污染场地面积较大、没有具体的界限，污染源点源和面源排放较为均匀，以点源为主，生产废水排放是石油污染物进入油田周边环境的主要原因之一；2)石油炼制及加工场地中的污染物主要来自各生产工艺产生的废水排放，炼油污水的污染物成分与原油的组成和加工工艺等密切相关；3）石油化工是一项包含地下、地上等多种工艺技术的系统工程，厂区内原辅材料及其产品在存储、运输和装卸过程中存在“跑、冒、滴、漏”等使得石化企业场地污染源比较复杂，造成的污染也多种多样；4）加油站及地下储槽污染主要以加油枪

滴洒、油箱溢油和阀门滴漏等，主要污染物为柴油和汽油；5）汽车修理厂和停车场由于长期停放装有石油类物质的机械，经常发生滴漏现象，且排放大量含油污水，造成严重的环境污染。表3列出了石油类污染物排放重点行业情况[4]。

表3　石油类污染物排放重点工业行业列表

行业代码	行业名称
06	煤炭开采和洗选业
07	石油和天然气开采业
08	黑色金属矿采选业
25	石油加工炼焦及核燃料加工业
26	化学原料及化学制品制造业
27	医药制造业
31	非金属矿物制品业
32	黑色金属冶炼及压延加工业
33	有色金属冶炼及压延加工业
34	金属制品业
35	通用设备制造业
36	专用设备制造业
37	交通运输设备制造业
39	电气机械及器材制造业
44	电力、热力的生产和供应业

b）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[5,6]。

c）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[7]。

d）石油类对水体及水生生物的危害

石油烃在水中的浓度为1 mg/L左右就可对许多海洋生物带来致死性伤害；在0.62 mg/L就可对梭鱼带来致死性伤害。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0.1 mg/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-

0.4 mg/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[8]。

e）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。因为石油类物质的水溶性一般很小，土壤颗粒受石油类物质污染后不易被水所浸润，形不成有效的土壤内导水通路，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 相关环保标准和环保工作的需要

国内对土壤中石油烃类污染的污染控制还存在诸多空白，其中，最重要的问题就是土壤中石油烃环境管理标准的缺失。我国土壤环境质量评价一直沿用《土壤环境质量标准》（GB15618-1995），而该标准仅规定了8项重金属指标和六六六、滴滴涕2项农药指标，并未对任何石油烃类污染物的限值进行规定[9]。2018年8月1号实施的《土壤环境质量标准》分为《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》GB15618-2018和《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》GB36600-2018，其中，《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》增加了石油烃（C_{10}-C_{40}）的指标，筛选值：第一类用地826 mg/kg、第二类用地4500 mg/kg；管制值：第一类用地5000 mg/kg、第二类用地9000 mg/kg，没有石油烃（C_6-C_9）的指标。其对应的分析标准为《土壤和沉积物 石油烃(C_{10}-C_{40})的测定 气相色谱法》（HJ1021-2019）[10, 11, 12]。

然而，由于石油烃污染物场地的种类繁多、毒理性差异大，仅用总石油烃（TPH）的评价方法存在一定的风险。2020年，上海市生态环境局下发《上海市建设用地土壤污染状况调查、风险评估、风险管控与修复方案编制、风险管控与修复效果评估工作的补充规定（试行）》沪环土[2020]62号，补充规定中规定了建设用地土壤和地下水中石油烃（C_{10}-C_{40}）健康风险评估应采用分段评估的方式开展风险计算，具体将石油烃（C_{10}-C_{40}）按照各碳段毒理性质划分成脂肪族与芳香烃分类分段参数，以提升石油烃污染场地的环境质量评价。由于缺失相应的分析方法标准，补充规定中仅提供了以总量按固定分配比进行折算各分段的理论值，通过计算的理论值与污染情况复杂的实际土壤和地下水中石油烃（C_{10}-C_{40}）各碳段组成差异较大。本标准的制订能对标石油烃（C_{10}-C_{40}）健康风险评估工作需求，实现脂肪族与芳香烃分类分段的精准测定，为进一步提升石油烃污染场地环境质量标准提供技术支撑[13]。

国外环境实验室已将石油烃有机化合物作为常规检测项目。国内虽然有新发布的《土壤和沉积物 石油烃(C_{10}-C_{40})的测定 气相色谱法》（HJ1021-2019），但该标准方法测定内容为石油烃(C_{10}-C_{40})的总量测定，无法满足石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族和芳香族分段分类的测定要求。

本标准的制定是在标准方法《土壤和沉积物 石油烃(C_{10}-C_{40})的测定 气相色谱法》的基础之上，填补国家环境保护部监测方法上对石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族和芳香族分段分类的测定的空白，同时，也与《上海市建设用地土壤污染状况调查、风险评估、风险管控与修复方案编制、风险管控与修复效果评估工作的补充规定（试行）》沪环土[2020]62号相配套，避

免长期以来在测定过程中由于方法缺失而不得不采用总量折算法带来的困扰。同时，也为适应当前和今后一定时期内国家环境保护工作的需要，完善国家环境保护标准体系。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

3.1.1 国外标准主要技术内容

a）METHOD 8015D[14]（NONHALOGENATED ORGANICS BY GAS CHROMATOGRAPHY）

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（GRO是指C_6-C_{10}范围链烃，其沸点近似于在60℃-170℃范围内）和柴油段的化合物（DRO是指C_{10}-C_{28} 之间的烷烃，其沸点近似于在170℃-430℃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（5030和5035方法），自动顶空（5021方法），真空蒸馏（5032方法）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：GRO和DRO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（GRO或DRO）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。GRO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；DROs是通过C_{10}和C_{28}正构烷烃的保留时间建立时间窗口。由于分析DRO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DRO的色谱图峰面积中扣除柱流失的影响。

b）MADEP-EPH-04 METHOD FOR THE DETERMINATIONOF EXTRACTABLE PETROLEUM HYDROCARBONS (EPH) [15]

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C_9-C_{18}、C_{19}-C_{36}，可萃取性芳香烃的范围为C_{11}-C_{22}。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C_9-C_{18}、C_{19}-C_{36}；使用多环芳烃平均相应因子测定C_{11}-C_{22}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。

c）ISO16703-2011Soil quality-Determination of content of hydrocarbon in the rang C_{10} to C_{40} by gas chromatography[16]

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~1 000 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C_{10}开始到正C_{40}内所有面积加和，外标法定量。

d）ISO/TR11046-1994[17]Soil quality-Determination of mineral oil content method by infrared spectrometry andgas chromatography method

适用范围：该标准规定了两种测定土壤中矿物油含量的方法，红外光度法（A）和气相色谱法（B），方法检出限：方法A 20mg/kg、方法B 100mg/kg。

提取：1.振荡提取，取15g研磨干样，加20ml CFE（三氯三氟乙烷），振荡30min。加1ml标准溶液，过滤上清液。2.索式提取法，取30g 研磨干样，加CFE提取5小时，之后浓缩至50ml加1ml 标准溶液。

净化：1.硅酸镁净化 加5g硅酸镁振荡30min过滤，用CFE淋洗。2.氧化铝净化 用8g氧化铝作层析柱过滤。

方法原理：将一部分纯化提取物加入正己烷并用气相色谱分析。使用非极性色谱柱进行分离，氢火焰离子检测器进行检测。从正癸烷到正四十烷整个峰面积来对矿物油定量。

峰面积计算时，扣除柱流失。

e）METHOD EPA 8310[18]

适用范围：测定地下水和废弃物中某些多环芳烃的浓度。

样品制备：pH中性条件下，固体样品采用索氏提取和超声波萃取，硅胶柱净化，浓缩液转换成乙腈，采用高效液相-紫外检测器分析。

f）Method EPA 8270[19]

方法原理：采用索氏提取的方法，以二氯甲烷和丙酮混合溶剂(1:1)对土壤,固体废弃物和空气采样介质进行提取，提取液经色谱柱分离，气相色谱/质谱仪分析。

g）METHOD EPA 3540[20]

适用范围：土壤、底泥和废弃物等固体样品中萃取非挥发性或半挥发性有机物。

方法原理：固体样品与无水硫酸钠混合，置于索氏萃取器内的套管中或两个玻璃面拴之间，使用适当的溶剂进行萃取。将萃取物脱水、浓缩，若需要再交换成净化或测定步骤所用的溶剂。

目前世界上一些国家（地区）已建立了土壤石油烃健康风险评价的方法，在评价指标的选取上主要有总石油烃（Total Petroleum Hydrocarbons，TPH）或全产物（柴油、燃油等），另一种是采用指示化合物或石油馏分。总石油烃的分析标准主要有美国环保局EPA方法系列、马萨诸塞州MaDEP及ISO16703：2011等方法。方法主要涉及红外分光光度法、气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱-质谱法、重量法等。土壤和沉积物样品的前处理方法有适合挥发性物质的顶空和吹扫捕集，适合半/非挥发性物质的索氏抽提、亚临界流体萃取、超临界流体萃取和超声萃取等方法。国际标准化组织标准ISO 16703:2011给出了用气相色谱法定量测定场地湿润土壤中石油烃的方法，适用于沸点在175~525℃之间，分子式$C_{10}H_{22}$至$C_{40}H_{82}$的正构烷烃、异构烷烃、环烷烃、烷基苯、烷基萘和多环芳烃等烃类化合物，检出限为100mg/kg。Marc A .Mills[21]等研究者利用二氯甲烷抽提与重量法进行油污土壤定量分析；Richter B E 、Arthur C L 及Liang S[22-24]等采用快速溶剂抽提(ASE)固相微萃取(SPME)和超临界流体萃取(SFE)技术，使用不同的有机溶剂作为萃取介质，对土壤及沉积物中的石油类有机污染物进行了全面的研究工作，具体见表4。

表4　国外土壤中石油烃类相关分析方法

标准号	项目名称	基本方法	建立者
Method 8440	总石油烃类(TPHs)	红外分光光度法(IR)	US EPA
MaDEP EPH	可萃取性石油烃类(EPH)	气相色谱法(GC)	US
ISO 16703：2011	可萃取性烃类（C_{10}-C_{40})	气相色谱法(GC)	ISO
ISO/TR11046-1994	矿物油的测定	红外光度/气相色谱	ISO
Method 8310	多环芳烃类(PAHs)	高效液相色谱法(HPLC)	US EPA
Method 8270	半挥发性烃类(SVOCs)	气相色谱-质谱法(GC-MS)	US EPA
Method 3540	半/非挥发性有机物 (S/NVOCs)	索氏提取(SO)	US EPA
Method 3545	半/非挥发性有机物 (S/NVOCs)	加压流体萃取	US EPA
Method 3550	半/非挥发性有机物 (S/NVOCs)	二氯甲烷超声萃取	US EPA
Method 3560	半/非挥发性有机物 (S/NVOCs)	超临界流体萃取	US EPA
文献	石油总可抽提物(TEM)	二氯甲烷抽提-重量法	Marc A.Mills
文献	石油烃污染物	快速溶剂抽提(ASE) -重量法	Richter B E
文献	有机污染物	固相微萃取(SPME) -重量法	Arthur C L
文献	石油烃污染物	超临界流体萃取(SFE) -重量法	Liang S

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内标准主要技术内容

a)《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行)》(HJ350-2007） 附录E[25]

本方法提供了检测土壤中TPH的气相色谱条件。样品可以直接注射或气提及捕集进样法分析。在气相色谱仪中用程序升温分离有机化合物。用FID检测器检测。具体操作步骤中未提及到可萃取性石油烃的分析，可操作性不强。该方法目前已废止。

b)《土壤 石油类的测定 红外光度法》(HJ1051-2019）[26]

采用无水硫酸钠干燥新鲜的土壤样品，以四氯乙烯为提取液，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 2930 cm^{-1}（CH_2基团中 C-H键的伸缩振动）、 2960 cm^{-1}（CH_3基团中 C-H键的伸缩振动）和 3030 cm^{-1}（芳香环中 C-H键的伸缩振动）谱带处的吸光度进行计算。

c）《土壤 有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外法》（HJ 695-2014）[27]

适用于土壤有机碳的测定，风干土壤样品在富含氧气的载气中加热到680℃以上，样品中的有机碳被氧化成二氧化碳，产生的二氧化碳导入非分散红外检测器，在一定范围内，二氧化碳的吸收强度与浓度成正比，根据二氧化碳产生的量计算土壤中的有机碳。

d）《土壤 有机碳的测定 燃烧氧化-滴定法》（HJ 658-2013）[28]

适用土壤中有机碳的测定，不适用于油泥污染的土壤中有机碳的测定。风干土壤样品在燃烧炉中加热到900℃以上，样品中的有机碳被氧化成二氧化碳，产生的二氧化碳用过量的氢氧化钡溶液吸收产生碳酸钡沉淀，剩余的氢氧化钡用草酸标准溶液滴定，由空白滴定和样品滴定消耗的草酸标准溶液的体积差计算二氧化碳的量，根据二氧化碳的量计算土壤中的有机碳。

e）《土壤 有机碳的测定 重铬酸氧化-分光光度法》（HJ 615-2011）[29]

适用于风干土壤中有机碳的测定，不适用含盐量较高的盐渍化土壤和盐碱化土壤。在加热条件下，土壤中样品中的有机碳被重铬酸钾-硫酸溶液氧化，重铬酸钾的六价铬被还原成三价格，其含量与有机碳浓度成正比，于585nm波长下测定吸光度，根据三价格的含量计算有机碳含量。

f）《土壤和沉积物有机物的提取加压流体萃取法》（HJ783-2016）[30]

适用于土壤和沉积物中有机磷农药、有机氯农药、氯代除草剂、多环芳烃、邻苯二甲酸酯、多氯联苯等半挥发性有机物和不挥发性有机物的提取，详见附录A。若通过验证，该标准也可适用于土壤和沉积物中其他有机物的提取。

g）《海洋溢油鉴别系统规范》（GB/T 21247-2007）[31]

水质石油类的测定方法为：二氯甲烷萃取，用无水硫酸钠干燥，柱层析分离，氮吹浓缩，气相色谱法测定正构烷烃、姥鲛烷（$C_{19}H_{40}$）和植烷（$C_{20}H_{42}$），气相色谱质谱法测定芳香烃。柱层析分离方法：在带有聚四氟乙烯活塞层析柱底部加硼硅玻璃棉，并用丙酮、正己烷、二氯甲烷依次冲洗，然后晾干，用干法通过拍打方式加入3 g活化硅胶，顶部放入高0.5 cm的无水硫酸钠，层析柱用20 ml正己烷调节，弃掉流出液，带无水硫酸钠表面刚刚暴露空气之前，加入200 μl提取液，加入100 μl标准替代物，加入3 ml正己烷冲洗，弃掉流出液，再用12 ml正己烷冲洗，洗出液为饱和烃，用15 ml二氯甲烷（苯）和正己烷的混合液（体积比1:1）洗出芳香烃。正构烷烃的检出限为7.01 μg/g，多环芳烃检出限为2.05 μg/g，样品回收率在75%-120%。

h）《水质 可萃取性石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法》（HJ894-2017）[32]

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（C_{10}-C_{40}）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（C_{10}-C_{40}）色谱峰面积的总和与标准物质比较定量。

i）《土壤和沉积物 石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法》（HJ1021-2019）[12]

该标准首次对土壤和沉积物石油烃进行定义：在本标准规定的条件下，能够被正己烷（或正己烷-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。适用于土壤和沉积物中石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定。

土壤和沉积物中的石油烃（C_{10}-C_{40}）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，根据保留时间定性，外标法定量。

3.2.2 国内相关的文献

a）黄宁选[33]等研究土壤中石油烃组分气相色谱法

对于水体中可溶性石油烃的分析为：使用正己烷萃取3次，使用硅胶/氧化铝层析柱（质量比为1:1）净化，正己烷洗脱得饱和烃，体积比1:1 的二氯甲烷/正己烷淋洗液洗脱得芳香烃组分，甲醇洗脱得极性物质，氮吹定容，气相色谱-FID检测器进行分析，测定总石油烃。其定量用标准品为20#重柴油，利用浓度与峰面积的现行关系，测定总石油烃，回收率为90.0%-99.8%。

b）李懿[34]建立了气相色谱法测定土壤中石油烃类化合物的方法

二氯甲烷/丙酮（V:V=1:1）为提取液进行振荡提取，K-D浓缩至1 ml，气相色谱法测定。定量用标准品选用正构烷烃，定量结果按C_{10}-C_{14}、C_{15}-C_{18}、C_{19}-C_{36}三个数据来表示。回收率为97.3%-102.3%。

c）杨慧娟[35]等气相色谱—质谱法分段测定土壤中可提取性总石油烃

5g左右的土壤样品经冷冻干燥后，用无水硫酸钠除去样品中的水分，用二氯甲烷经索氏提取，旋转蒸发浓缩，用正己烷转化。萃取液通过层析柱（硅胶、氧化铝及无水硫酸钠混填充柱），用正己烷淋洗洗脱脂肪烃，用二氯甲烷：正己烷(2:1) 淋洗洗脱芳香烃。脂肪烃划分为C_8-C_{10}、C_{10}-C_{12}、C_{12}-C_{16}、C_{16}-C_{21}、C_{21}-C_{34}；芳香烃$C_{7.6}$-$C_{10.1}$、$C_{10.1}$-$C_{11.7}$、$C_{11.7}$-$C_{15.5}$、$C_{15.5}$-$C_{20.8}$、$C_{20.8}$-C_{34}， 脂肪烃和芳香烃用质谱分析，每组化合物的馏分用替代品代替。

d）姜岩[36] 土壤中石油烃预处理及含量分析方法研究进展

文献比较了索氏萃取法、超声波萃取法、微波萃取法、超临界流体萃取法以及加压流体萃取法优缺点。分析方法比较了重量法、紫外分光光度法、红外分光光度法、气相色谱一质谱法和高效液相色谱法等测定方法的优缺点。

环保部陆续推出的标准也是针对特征化合物，没有石油烃总量的检测标准。黄宁选、李懿、杨慧娟、姜岩等用气相色谱法和气相色谱-质谱法对土壤中总石油烃的测定进行了探索。具体见表5。

表5 国内土壤中石油烃类相关分析方法

标准号	标准名称	适用范围	建立者
HJ 350-2007附录E	《展览馆用地土壤环境质量评价标准（暂行）》 附录E 吹扫捕集/气相色谱法	石油烃 （已废止）	环保部

HJ 695-2014	土壤有机碳的测定燃烧氧化-非分散红外法	有机碳	环保部
HJ 783-2016	土壤和沉积物有机物的提取加压流体萃取法	有机物	环保部
HJ 784-2016	土壤和沉积物多环芳烃的测定高效液相色谱法	多环芳烃16种	环保部
HJ 805-2016	土壤和沉积物多环芳烃的测定气相色谱-质谱法	多环芳烃16种	环保部
HJ 1051-2019	土壤石油类的测定红外光度法	石油类	环保部
HJ894-2017	水质 可萃取性石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法	可萃取性石油烃	环保部
HJ1021-2019	土壤和沉积物 石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法	石油烃	环保部
GB/T 21247-2007	海洋溢油鉴别系统规范	正构烷烃、多环芳烃	
文献	正己烷萃取-气相色谱法	20#重柴油	黄宁选
文献	二氯甲烷/丙酮振荡提取-气相色谱法	正构烷烃	李懿
文献	二氯甲烷索氏提取-气相色谱-质谱法	脂肪烃、芳香烃	杨慧娟

3.3 对比分析国内外相关方法标准情况

目前国内没有针对石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族和芳香族分类分段监测分析方法；国外分析方法中，美国马塞诸赛州MaDEP EPH04和新泽西州有石油烃（C_{10}-C_{40}）分类分段分析方法，但可操作性不强；目前只能使用理论系数对总量进行折算来分段，各参数段结果可能与实际土壤样品真实结果差异较大。

为规范建设用地土壤污染调查评估、风险管控和修复工作指南健康风险评价中石油烃分段分类的方法依据，亟待制订石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族和芳香族分段分类的分析方法标准，以填补相关监测领域分析方法的空白。

3.4 与本标准的关系

《土壤和地下水石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》是《水质 可萃取性石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法》(HJ894-2017)，《土壤和沉积物 石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法》（HJ1021-2019) 标准方法的延续。在上述二个标准的前处理分析方法基础之上，通过优化净化技术，分段收集萃取液，实现脂肪族和芳香族的分离。再利用气相色谱技术，实现脂肪族和芳香族不同碳数的分段。

4 标准制定的基本原则和技术路线

4.1 标准制定的基本原则

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》（HJ168-2020）的要求，参照EPA3540/8015D、ISO16703、HJ894-2017、HJ1021-2019 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，同时满足《上海市建设用地土壤污染状况调查、风险评估、风险管控与修复方案编制、风险管控与修复效果评估工作的补充规定（试行）》沪环土[2020]62号中相关指标监测需求。

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。

4.2 标准制定的技术路线

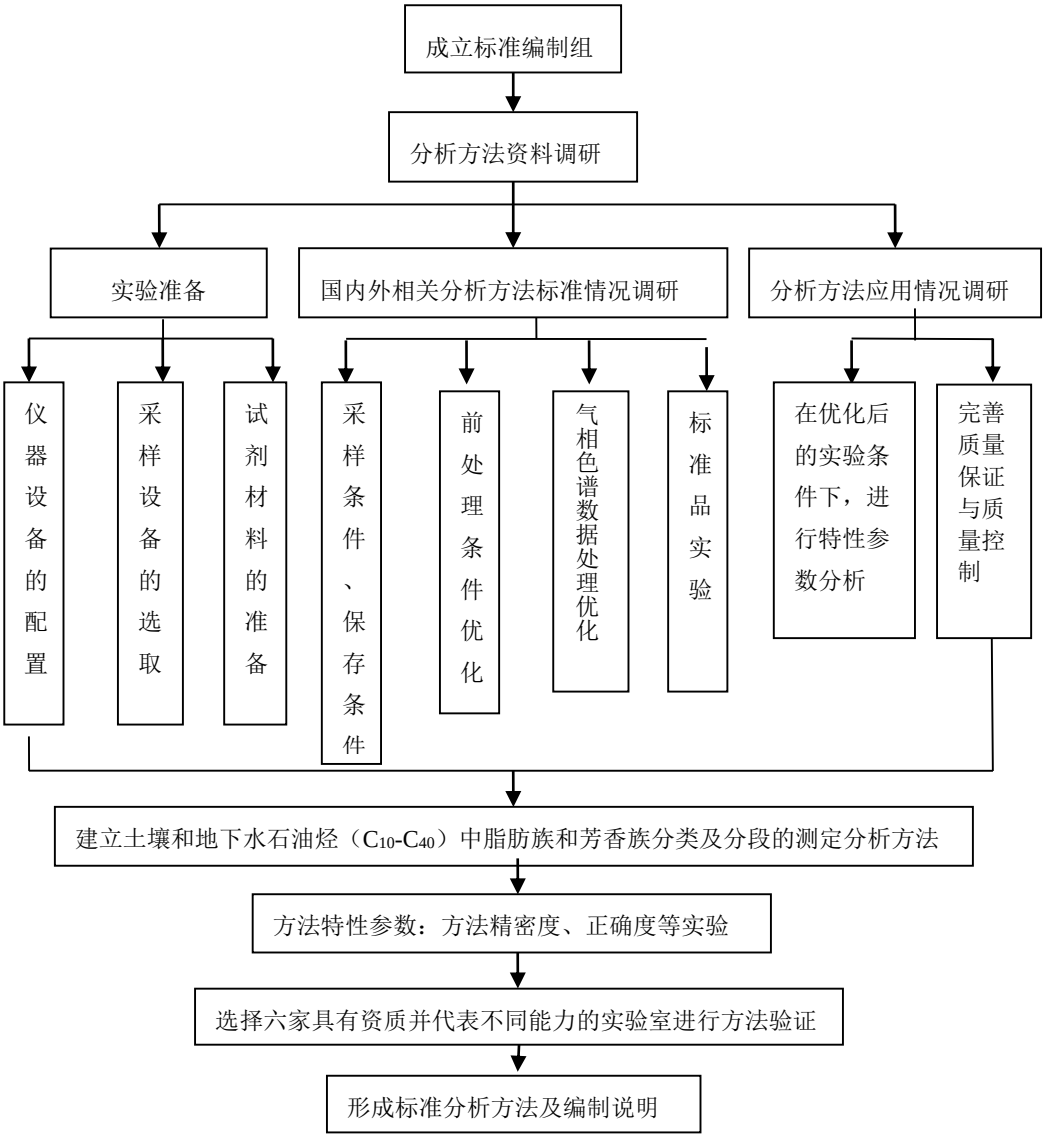


图1　技术路线图

5　方法研究报告

5.1　方法研究的目的

本标准规定了对土壤和地下水石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定的监测分析方法，包括适用范围、方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品采集和保存、样品制备、试样制备、定性定量方法、结果的表示、质量控制和质量保证等几方面的内容，研究的主要目的在于建立既适应当前环境保护工作的需要，又满足当前实验室仪器设备要求的标准分析方法。

5.1.1　方法适用范围

为配套《建设用地土壤污染状况调查技术导则》(HJ25.1)中第三阶段土壤污染状况调查,

根据《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》(GB36600)中石油烃（C_{10}-C_{40}）的筛选值：第一类用地826 mg/kg，和《上海市建设用地土壤污染状况调查、风险评估、风险管控与修复方案编制、风险管控与修复效果评估工作的补充规定（试行）》（沪环土[2020]62号）中规定的地下水中石油烃（C_{10}-C_{40}）限值：0.6 mg/L，规定本标准的适用范围为：土壤中石油烃（C_{10}-C_{40}）浓度高于826 mg/kg和地下水中石油烃（C_{10}-C_{40}）浓度高于0.6 mg/L的样品测定。

5.1.2 仪器条件的确定

通过标准编制实验确定最优化的石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族和芳香族分类及分段测定的前处理和分析条件。在优化后的条件下，按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，进行精密度、正确度的测定，并通过验证，使方法特性参数满足相关标准的要求。

5.1.3 确定标准方法的特性指标

根据验证实验室的验证报告对方法精密度、正确度的测定数据进行汇总、整理分析，确定具体的技术内容及精密度和准确度等方法特性指标。

由于本标准对标的环境质量管理标准中石油烃（C_{10}-C_{40}）污染限值远远高于分析方法检出限：其中，土壤质量标准《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》(GB36600)中石油烃（C_{10}-C_{40}）的筛选值：第一类用地826 mg/kg，分析方法《土壤和沉积物石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法》（HJ1021-2019）的方法检出限为6 mg/kg，地下水质量标准《上海市建设用地土壤污染状况调查、风险评估、风险管控与修复方案编制、风险管控与修复效果评估工作的补充规定（试行）》（沪环土[2020]62号）规定的石油烃（C_{10}-C_{40}）限制为0.6mg/L，分析方法《水质 可萃取性石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法》（HJ894-2017）的方法检出限为0.01mg/L，远低于本标准的适用范围，故本标准沿用HJ 1021和HJ 894，不对检出限另作要求。

5.1.4 编制标准文本和编制说明

依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020)和《环境标准出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑。

5.2 定义和术语

石油包含了烃类（80%-90%）和非烃类（10%-20%）。其中烃类包含了烷烃、环烷烃、芳香烃、环烷芳烃，非烃类包含了烃类的衍生物。

目前世界上一些国家（地区）已建立石油烃健康风险评价的方法，许多国家采用美国总石油烃工作组的评价方式，该方法主要有三种分析方法，一种是总石油烃（TPH）浓度；另一种是石油类型浓度的方法，还有一种是单个石油成分浓度。

《上海市建设用地土壤污染状况调查、风险评估、风险管控与修复方案编制、风险管控与修复效果评估工作的补充规定（试行）》沪环土[2020]62号，补充规定中规定了建设用地土壤和地下水中石油烃（C_{10}-C_{40}）健康风险评估应采用分段评估的方式开展风险计算，具体将石油烃（C_{10}-C_{40}）按照各碳段毒理性质划分成脂肪族与芳香族分类分段参数，以提升石油烃污染场地的环境质量评价。

由于石油有许多异构体组成，许多化合物，特别是大约C_8以上的化合物，与几乎相同沸点的异构体共沸。因此，没有分析方法能绝对区分碳数。上海市场地土壤环境健康风险评估筛选值（试行）按小于C_{16}和大于C_{16}划分，由于没有分析方法，目前也已废止。

本标准按照《上海市建设用地土壤污染状况调查、风险评估、风险管控与修复方案编制、风险管控与修复效果评估工作的补充规定（试行）》沪环土[2020]62号规定进行分类分段。将石油烃（C_{10}-C_{40}）分为脂肪族和芳香族二类，再根据每类的定性时间窗划分为C_{10}-C_{12}、C_{13}-C_{16}、C_{17}-C_{21}、C_{22}-C_{40}四段。

因此，本标准对脂肪族和芳香族进行了定义，并规定了脂肪族和芳香族的保留时间窗口的划分。

5.2.1 脂肪族和芳香族的定义

现阶段国内外尚无针对脂肪族石油烃和芳香族石油烃的明确定义。经查阅《从组分和性质角度谈污染地块中石油烃的人体健康风险评估》[37]、《石油烃污染场地土壤指导限值构建方法》[3]、《Total TPH Criteria working group series 》中的分析和定义，规定了脂肪族和芳香族。

5.2.1.1 石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族

石油烃（C_{10}-C_{40}）中具有脂肪特性的混合物，包括烷烃、烯烃、炔烃和环烷烃及其衍生物。

5.2.1.2 石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族

石油烃（C_{10}-C_{40}）中具有芳香特性的混合物，包括单环芳烃、多环芳烃及其衍生物。

5.2.2 各段保留时间窗的定义

5.2.2.1 石油烃（C_{10}-C_{40}）脂肪族中碳数的划分

石油烃（C_{10}-C_{40}）脂肪族采用正构烷烃作为定性校准曲线，由于正构烷烃的性质相近，出峰保留时间有规律，因此，四段的碳数划分为C_{10}出峰开始到C_{13}出峰开始前结束为C_{10}-C_{12}段；C_{13}出峰开始到C_{17}出峰开始前结束为C_{13}-C_{16}段；C_{17}出峰开始到C_{22}出峰开始前结束为C_{17}-C_{21}段；C_{22}出峰开始到C_{40}出峰结束为C_{22}-C_{40}段。

5.2.2.2 石油烃（C_{10}-C_{40}）芳香族中碳数的划分

石油烃（C_{10}-C_{40}）芳香族采用涵盖四段碳数分布且具有一定代表性的16种多环芳烃作为定性校准曲线，但由于多环芳烃类化合物种类繁多，选用的16种化合物出峰保留时间不能直接作为每段碳数的开始时间，且芳香族的定性保留时间窗划分在国内外没有先例，故本方法规定四段的碳数划分为C_{10}出峰开始到C_{12}出峰结束至C_{13}出峰开始的中间位置结束为C_{10}-C_{12}段；C_{12}出峰结束至C_{13}出峰开始的中间位置开始到C_{16}出峰结束至C_{17}出峰开始的中间位置结束为C_{13}-C_{16}段；C_{16}出峰结束至C_{17}出峰开始的中间位置开始到C_{21}出峰结束至C_{22}出峰开始的中间位置结束为C_{17}-C_{21}段；C_{21}出峰结束至C_{22}出峰开始的中间位置开始到C_{40}出峰结束为C_{22}-C_{40}段。

5.3 方法原理

土壤和地下水中的石油烃（C_{10}-C_{40}）经HJ 1021和HJ 894提取后，萃取液经固相萃取柱吸附，分别用正己烷洗脱得到脂肪族，用二氯甲烷洗脱得到芳香族，洗脱液分别浓缩定容后，

经色谱柱分离，氢火焰离子化检测器(FID)检测，保留时间定性，外标法定量。

5.4 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蒸馏水或去离子水。

5.4.1 试剂

无机试剂和有机溶剂均需在使用前进行实验室空白试剂检查，确保目标化合物没有干扰。

5.4.2 标准品

本标准规定采用正构烷烃混合标准溶液进行定性、定量。石油烃(C_{10}-C_{40})芳香族采用16种多环芳烃混合标准品。

标准编制组配制了浓度为1780 mg/L10#柴油、浓度为1560 mg/L煤油、浓度为1420 mg/L轻柴油和浓度为1620 mg/L的润滑油，分别采用正构烷烃混合物配制的标线、柴油/润滑油（1：1）配制的标线进行校准，每组油品分别测定二次，具体结果见表6、7。

表6 正构烷烃配制的标准曲线测定值

名称		10#柴油	煤油	轻柴油	润滑油
配制浓度mg/L		1780	1560	1420	1620
测定结果 mg/L	1	1538	935	1192	1381
	2	1589	959	1176	1392
平均值mg/L		1564	947	1184	1387
相对误差%		-12	-39	-17	-14

表7 柴油/润滑油（1：1）配制的标准曲线测定值

名称		10#柴油	煤油	轻柴油	润滑油	正构烷烃（C_{10}-C_{40}）
配制浓度mg/L		1780	1560	1420	1620	1400
测定结果 mg/L	1	1842	1114	1398	1656	1465
	2	1872	1089	1425	1687	1469
平均值mg/L		1857	1102	1412	1672	1467
相对误差%		4.3	-29	-0.6	3.2	4.8

正构烷烃、10#柴油（主要集中在C_{10}~ C_{25}）、煤油（主要集中在C_{9}~ C_{15}）、轻柴油（主要集中在C_{10}~ C_{24}）、润滑油（主要集中在C_{20}~ C_{37}）、柴油/润滑油（1：1）（主要集中在C_{10}~ C_{25}）参考图谱见图2到图7。

结论：从表6和表7可以看出用柴油/润滑油（1：1）标准品和正构烷烃标准品校准实际煤油样品时相对误差较大，这是由于一部分煤油在C_{10}之前出峰，所以造成了煤油定量结果偏小（见图4）。其他的实际油品采用柴油/润滑油（1：1）标准溶液进行校准相对误差较小。

因本标准在测定脂肪族时需对碳数进行分段，规定采用正构烷烃标准溶液进行定性、定量，但考虑到柴油和润滑油校准实际样品时与理论值较接近，建议也可使用柴油和润滑油（1：1）的有证标准品作为质量控制使用。

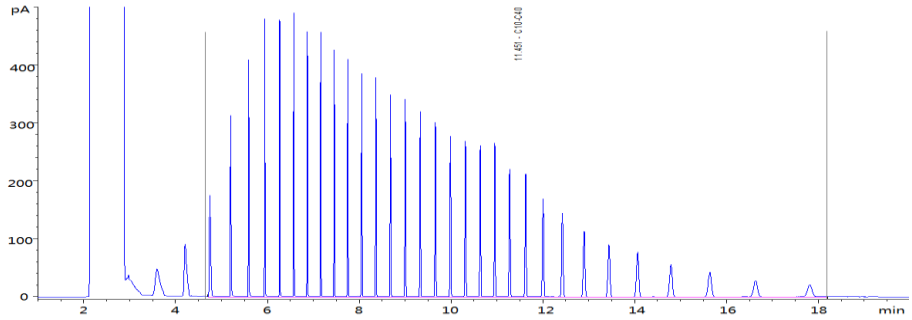


图2　正构烷烃（C_{10}-C_{40}）参考色谱图

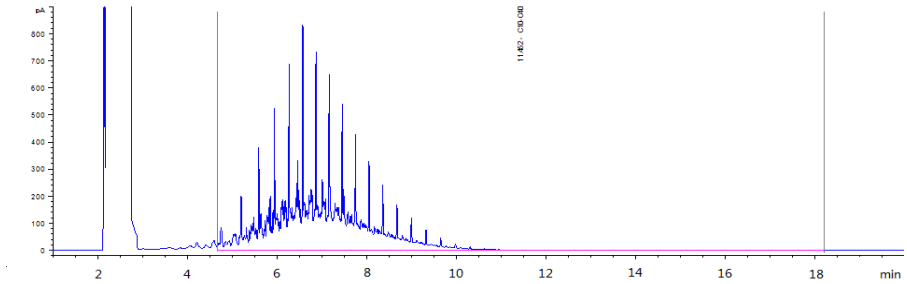


图3　10#柴油参考色谱图

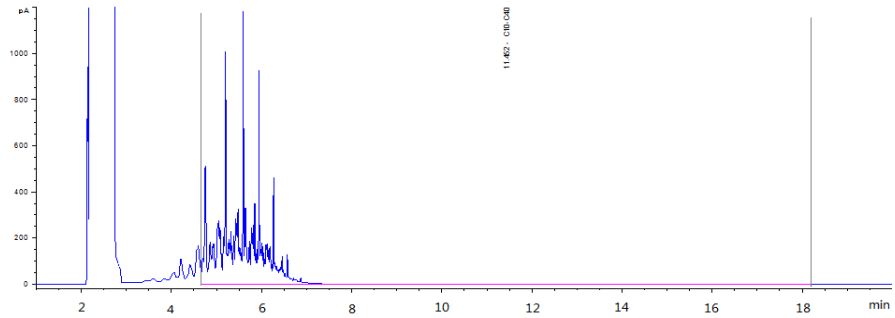


图4　煤油参考色谱图

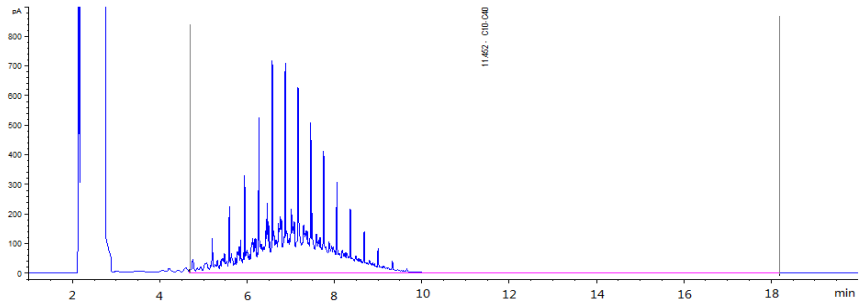


图5　轻柴油参考色谱图

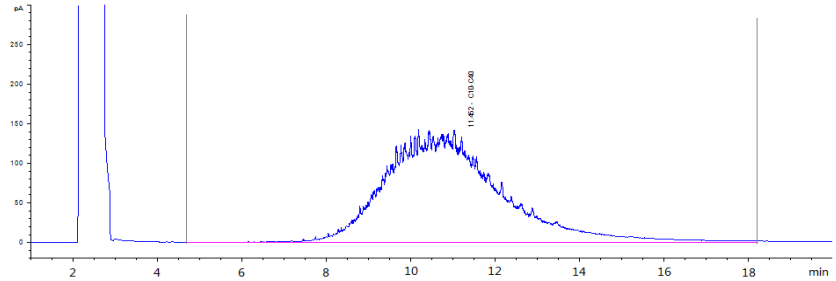


图6　润滑油参考色谱图

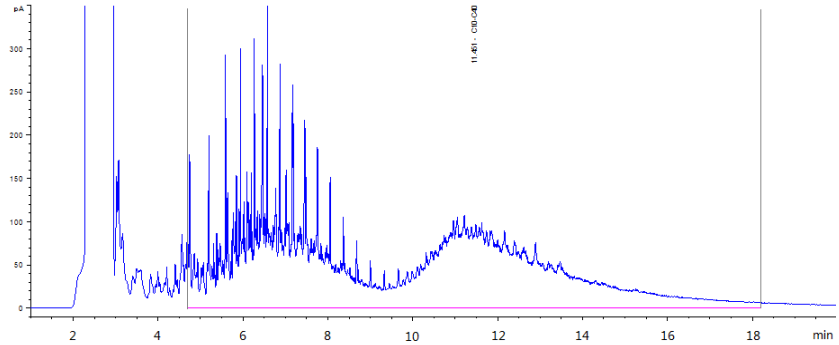


图7　柴油:润滑油(1:1)参考色谱图

因多环芳烃化合物种类繁多，考虑到方法可行性、方便各实验室获取标准品，本标准规定在测定芳香族时参考《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ805-2016)，使用16种多环芳烃标准品进行总量分段测定。化合物包括：萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、䓛、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(g,h,i)苝和茚并(1,2,3,-c,d)芘。

5.4.3　萃取剂的选择

本方法是《土壤和沉积物 石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法》(HJ1021-2019) 和《水质 可萃取性石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法》(HJ894-2017)标准方法的延续。对土壤和地下水样品萃取剂的选择分别参照HJ 1021和HJ 894标准方法中所列试剂。

5.4.4 净化柱选择

在HJ1021和HJ894方法标准中，对土壤和沉积物、水质样品进行前处理完成后，均需再次通过SPE硅酸镁柱对样品进行净化处理，目的是除去样品基质干扰物、改善分析系统的性能。由于固相萃取技术（SPE）本质上为色谱分离方法，课题组通过条件实验优化净化过程，以实现对样品中脂肪族与芳香族总量分离测定。

5.4.4.1 柱填料类型

SPE小柱根据填料类型分为：正相填料；反相填料；离子交换填料。具体分类如下：

A)正相填料：

Florisil：硅镁型吸附剂，主要成分为二氧化硅（84.0%）、氧化镁（15.5%）和硫酸钠（0.5%），是一种效果良好，成本低廉的常用固相萃取填料。典型的应用包括农药残留的净化、有机氯农药的分离、内分泌物及油脂的分离、PCBs,，PAHs，烃类中含氮化合物，抗生素类物质的分离等。

B)反相填料：

Oasis HLB：亲水亲脂平衡的水可浸润性的反相吸附剂。

C)离子交换填料：

Oasis MCX：混合型阳离子交换反相吸附剂。对碱性化合物具有高选择性。

Oasis MAX：混合型阴离子交换反相吸附剂。对酸性化合物具有高选择性。

Oasis WCX：混合型弱阳离子交换反相吸附剂。对强碱性的化合物具有高选择性（如季胺盐）。

Oasis WAX：混合型弱阴离子交换反相吸附剂。对强酸性化合物具有高选择性（如磺酸盐）。

本次课题中分别选取Florisil柱、HLB柱、WAX柱进行净化条件实验。使用16种多环芳烃和柴油-润滑油标准品进行分离实验，实验过程见表，实验结果见表8、9和图8、9、10。

表8 柱填料类型条件实验流程表

<table>
<tr><td colspan="2">小柱规格</td><td colspan="4">填料类型：1）Florisil、2）HLB、3）WAX；
填量：1000 mg</td></tr>
<tr><td colspan="2">待净化样品</td><td colspan="2">16种多环芳烃标准品</td><td colspan="2">柴油润滑油（1:1）标准品</td></tr>
<tr><td colspan="2">浓度（μg/ml）</td><td colspan="2">320</td><td colspan="2">1370</td></tr>
<tr><td rowspan="4">净化
过程</td><td>活化</td><td colspan="4">先加入10 ml二氯甲烷，待二氯甲烷近干后再加入10 ml 正己烷，
完成小柱活化</td></tr>
<tr><td>上样</td><td colspan="4">待正己烷近干后加入1 ml 待净化标准溶液，溶剂：正己烷</td></tr>
<tr><td>清洗</td><td colspan="4">/</td></tr>
<tr><td>洗脱</td><td>第一步</td><td>第二步</td><td>第三步</td><td>第四步</td></tr>
</table>

		正己烷	正己烷	正己烷	二氯甲烷
		2 ml	2 ml	4 ml	4 ml

表9　柱填料类型条件实验结果比较

序号	测试条件		实验结论 （各步骤分段洗脱产物测定浓度）				备注
	净化小柱	待净化样品	第一步	第二步	第三步	第四步	
净化实验一	Florisil柱	16种多环芳烃标准溶液（1ml，溶剂：正己烷）	65.6%	19.6%	7.4%	7.4%	未达到理想效果，见图8
净化实验二	HLB柱		14.6%	28.5%	21.9%	35.0%	未达到理想效果，见图9
净化实验三	WAX柱	16种多环芳烃与柴油润滑油混合标准溶液（1ml，溶剂：正己烷）	52.0%	10.5%	10.6%	26.9%	初步得到预期分离效果，见图10

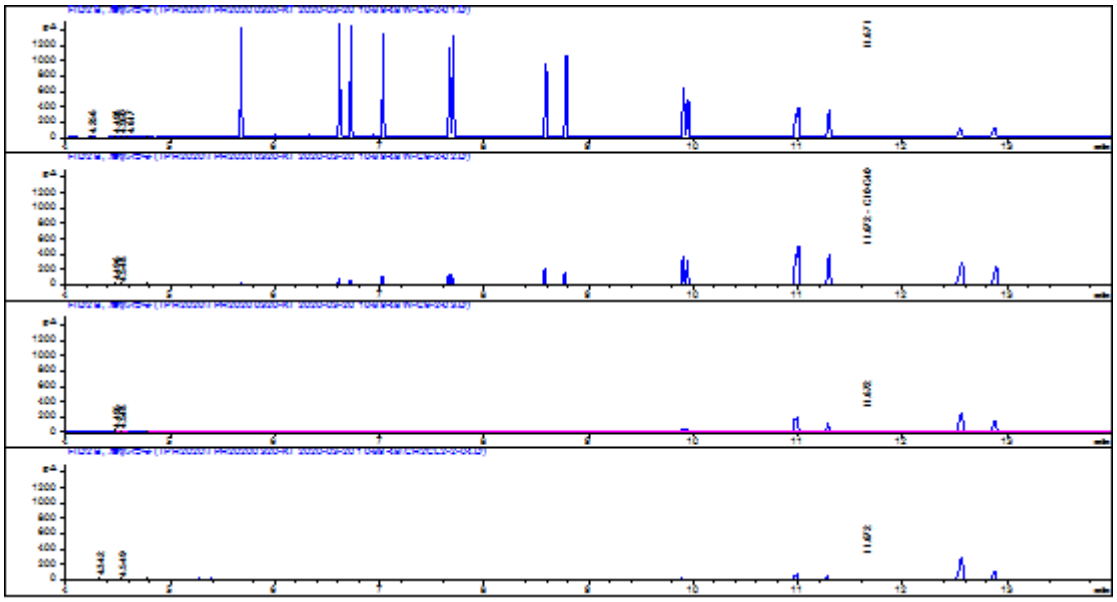


图8　填料类型条件实验一（Florisil小柱）

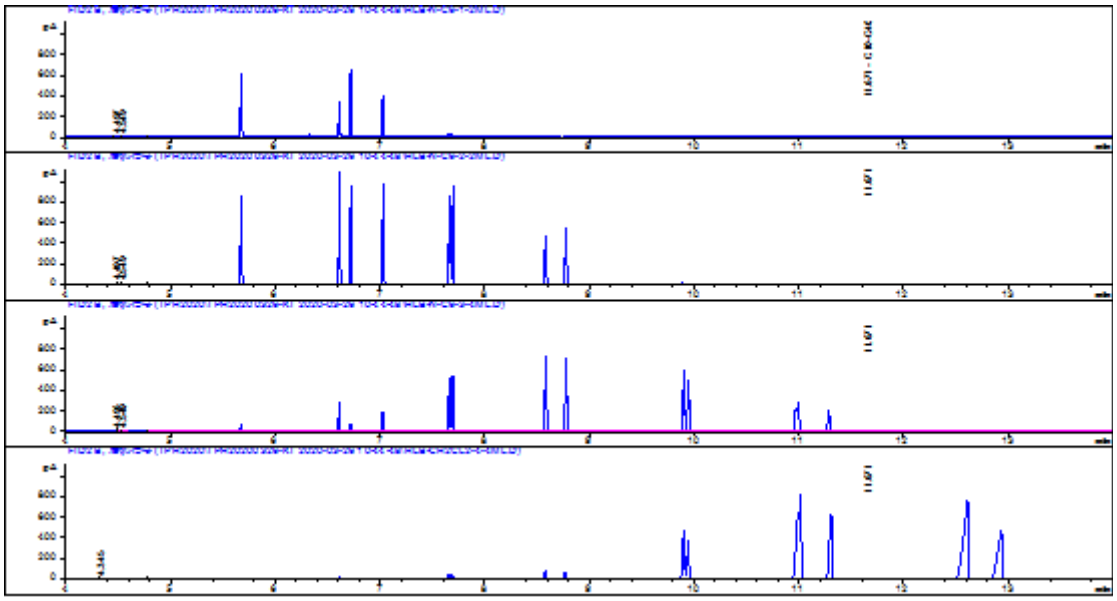


图9　填料类型条件实验二（HLB小柱）

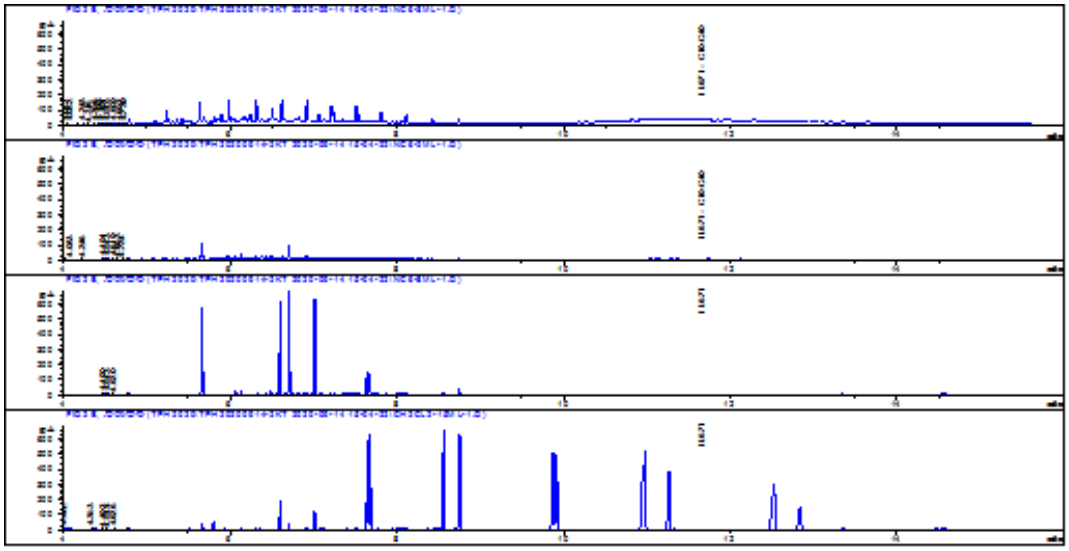


图10　填料类型条件实验三（WAX小柱）

5.4.4.2　**净化小柱填量**

环境分析领域使用的固相萃取柱体积一般为1-35ml，吸附剂重量在10mg-6g之间。

根据填料类型条件实验结果（5.4.4.1），课题组分别选取不同填量的WAX小柱进行净化小柱填量条件实验，根据表10实验结果，最终确定小柱规格为：PWA（WAX）小柱，填量1500mg，体积12 mL。

表10　小柱填量条件实验结果比较

<table>
<tr><td rowspan="2">序号</td><td colspan="2">测试条件</td><td rowspan="2" colspan="2">实验结论</td></tr>
<tr><td>净化小柱</td><td>待净化样品</td></tr>
<tr><td>实验四</td><td>WAX柱（500mg,6ml）</td><td>16种PAH+TPH柴油润滑油混合样</td><td colspan="2">脂肪族和芳香族未完全分开，不可使用</td></tr>
<tr><td>实验五</td><td>WAX柱（1000mg,6ml）</td><td>16种PAH+TPH柴油润滑油混合样</td><td colspan="2">脂肪族和芳香族达到完全分开，但分离窗口较短，不推荐使用</td></tr>
<tr><td rowspan="3">实验六</td><td rowspan="3">WAX柱（1500mg,12ml）</td><td rowspan="3">16种PAH+TPH正构烷烃混合样</td><td colspan="2">脂肪族和芳香族实现完全分开，回收率达到实验室要求</td></tr>
<tr><td>脂肪族加标回收率</td><td>芳香族加标回收率</td></tr>
<tr><td>88.6%</td><td>93.7%</td></tr>
<tr><td>实验七</td><td>WAX柱（2000mg,12ml）</td><td>16种PAH+TPH正构烷烃混合样</td><td colspan="2">脂肪族和芳香族实现完全分开，考虑到经济性原则，不推荐使用</td></tr>
</table>

5.4.4.3　净化溶剂选择

根据化合物理化性质选择好使用的SPE小柱类型后，制作化合物净化洗脱曲线，强溶剂-弱溶剂以不同比例，由弱至强逐渐增加洗脱强度，通过测定回收率来确定最佳的淋洗和洗脱溶剂组成和比例。

本次实验依据HJ1021《土壤和沉积物 石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法》中净化实验所用溶剂，确立使用正己烷作为弱溶剂、二氯甲烷作为强溶剂。课题组绘制淋洗效率曲线，确定脂肪族收集判断点为：正己烷溶剂加入量6 ml。

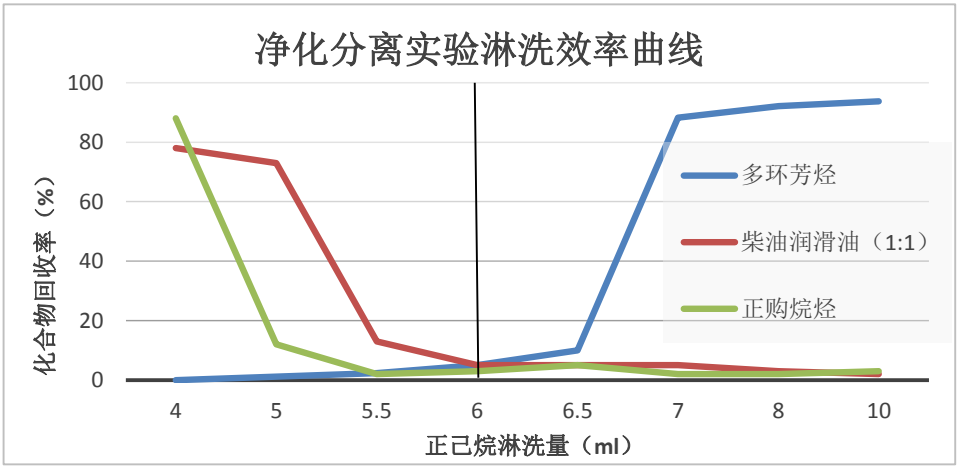


图11　脂肪族与芳香族净化分离实验淋洗效率曲线

5.4.5　其他

无水硫酸钠、玻璃棉、石英砂应在400℃下，烘烤4小时，每一批做空白验收，必要时可用正己烷或二氯甲烷浸泡处理。

5.5　仪器和设备

5.5.1气相色谱仪：具有分流/不分流进样口，可程序升温，带氢火焰离子化检测器（FID），并具有峰面积加和功能。

由于石油烃（C_{10}-C_{40}）测定的是混合物总量，定量方法与其它单个物质定量差异较大，因此，定性时必需使用时间窗对时间窗内所有的分开和未分开的峰进行峰面积加和，而不是对每个峰积分后再将时间窗内的每个峰进行加和，因此，必须具有峰面积加和功能。

5.5.2色谱柱：石英毛细管柱，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。

5.5.3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。

5.5.4浓缩装置：旋转蒸发装置、K-D浓缩器或氮吹仪等浓缩装置，应根据仪器情况适当调节参数。

5.5.5研钵：由玻璃或其他没有干扰物材质制成。

5.5.6滤筒：与索氏提取装置配套，玻璃纤维材质，滤筒应做空白验收，空白测定值应小于方法检出限。

5.5.7固相萃取柱：混合型弱阴离子交换反相柱（含亲水基团的聚苯乙烯/二乙烯基苯共聚物上键合哌嗪基团，粒径50 μm、孔径80Å 、比表面积800 m^2/g）或有相同性质的固相萃取柱，1500mg/12mL。

5.6　样品

5.6.1　样品的采集和保存

土壤样品按照HJ1021方法相关规定进行采集和保存，地下水样品按照HJ894方法相关规定进行采集和保存。

5.6.2　水分的测定

土壤样品干物质含量的测定按照HJ 613执行。

5.6.3　样品的制备

按照HJ1021相关规定进行土壤样品的制备、按照HJ894相关规定进行地下水样品的制备，得到的提取液需进行溶剂转换，溶剂为正己烷，再定容到1 ml，待下一步处理。

5.6.4　试样的制备

5.6.4.1 石油烃（C_{10}-C_{40}）脂肪族和芳香族的分类

课题组通过净化条件实验（5.4.4），得到以下净化步骤。

1）固相萃取柱活化

使用15 ml二氯甲烷，按每次5 ml共三次活化固相萃取柱（5.5.7），再使用10 ml正己烷，按每次5 ml共二次活化固相萃取柱。

2）石油烃（C_{10}-C_{40}）脂肪族的收集

将1 ml石油烃（C_{10}-C_{40}）浓缩液全部转移至固相萃取柱（5.5.7）中，立即收集脂肪族流出液，待柱上浓缩液近干时，分三次，每次加入2 ml正己烷洗脱，在同一收集管中继续收集脂肪族流出液至近干。将脂肪族流出液浓缩，定容至1.0 ml。

3）石油烃（C_{10}-C_{40}）芳香族的收集

待柱上正己烷近干时，分二次，每次加入5 ml二氯甲烷洗脱，同时，收集全部芳香族流出液。将芳香族流出液浓缩，定容至1.0 ml。注意每次活化和洗脱固相萃取柱时，应等柱上溶剂近干时再加入溶剂。

5.6.4.2 浓缩

使用氮吹仪浓缩时，水浴温度35℃，将提取液（5.6.4.1）浓缩至1 ml，得到浓缩液。亦可使用K-D浓缩、旋转蒸发浓缩等其他合适的浓缩方法，具体参数应根据实际情况进行调整。若提取液溶剂为非正己烷，需进行溶剂转换至正己烷，再定容到1 ml待净化。

5.6.5 空白试样的制备

按与试样的制备（5.6.4）相同步骤制备空白试样。

5.7 分析步骤

5.7.1 仪器参考条件

进样口温度：300℃；进样方式：不分流进样。

柱温：初始温度 50℃保持 2 min，以每分钟 40℃的速率升至 230℃，以每分钟 20℃的速率升至 320℃保持 20 min。

气体流量：氮气：1.5ml/min，氢气：30 ml/min，空气：300 ml/min。

检测器温度：325℃。进样量：1.0 μl。

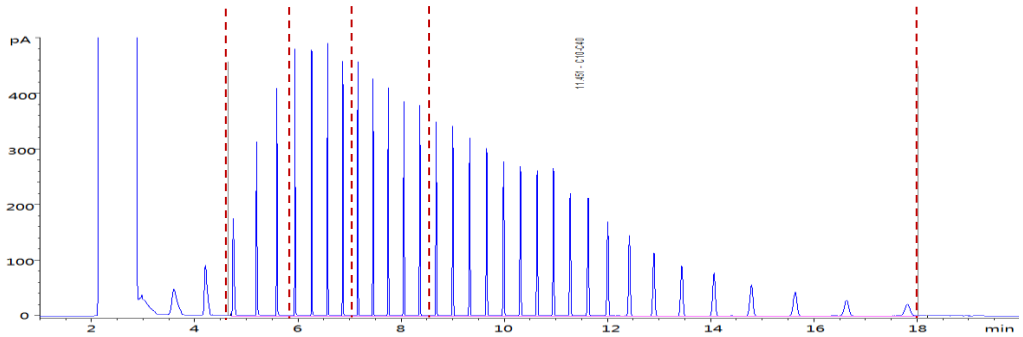
5.7.2 校准

5.7.2.1 石油烃（C_{10}-C_{40}）脂肪族保留时间窗的确定

取1.0 μl浓度为1550 μg/ml的C_{10}-C_{40}正构烷烃混合标准溶液，按5.7.1仪器参考条件进行测定。根据表11出峰时间分段确定保留时间窗。

表11石油烃（C_{10}-C_{40}）脂肪族的保留时间

	第一段	第二段	第三段	第四段
	C_{10}-C_{12}	C_{13}-C_{16}	C_{17}-C_{21}	C_{22}-C_{40}
开始时间	C_{10}出峰开始	C_{13}出峰开始	C_{17}出峰开始	C_{22}出峰开始
结束时间	C_{13}出峰开始前	C_{17}出峰开始前	C_{22}出峰开始前	C_{40}出峰结束



脂肪族（C_{10}–C_{12}）、（C_{13}–C_{16}）、（C_{17}–C_{21}）、（C_{22}–C_{40}）。

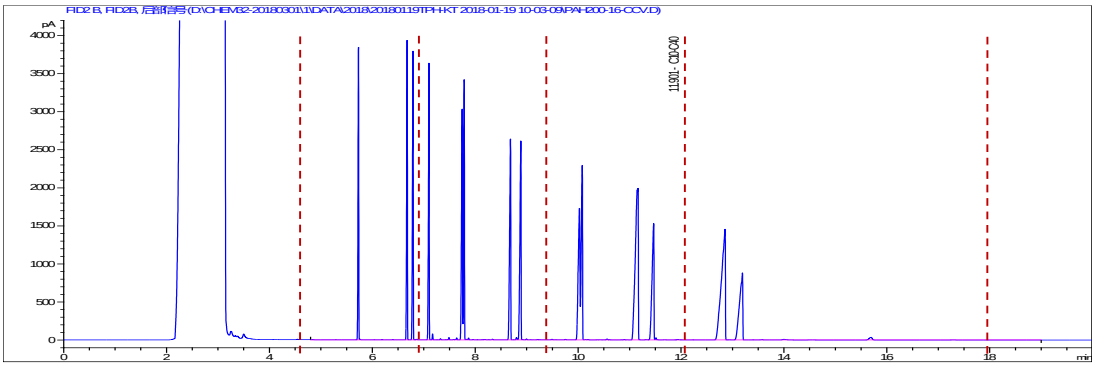
图12　石油烃（C_{10}–C_{40}）脂肪族定性物质参考色谱图

5.7.2.2　石油烃（C_{10}–C_{40}）芳香族保留时间窗的确定

取1.0 μl浓度为96 mg/L的16种多环芳烃混合标准溶液，按5.7.1仪器参考条件进行。根据表12出峰时间分段确定保留时间窗。

表12　石油烃（C_{10}–C_{40}）芳香族的保留时间

	第一段 C_{10}-C_{12}	第二段 C_{13}-C_{16}	第三段 C_{17}-C_{21}	第四段 C_{22}-C_{40}
开始时间	C_{10}出峰开始	$\frac{1}{2}$（C_{12}~C_{13}）	$\frac{1}{2}$（C_{16}~C_{17}）	$\frac{1}{2}$（C_{21}~C_{22}）
结束时间	$\frac{1}{2}$（C_{12}~C_{13}）	$\frac{1}{2}$（C_{16}~C_{17}）	$\frac{1}{2}$（C_{21}~C_{22}）	C_{40}出峰结束



芳香族（C_{10}–C_{12}）、（C_{13}–C_{16}）、（C_{17}–C_{21}）、（C_{22}–C_{40}）。

图13　石油烃（C_{10}–C_{40}）芳香族定性物质参考色谱图

5.7.2.3　校准曲线的建立

配制石油烃（C_{10}-C_{40}）脂肪族的浓度分别为0 mg/L、248 mg/L、775 mg/L、1550 mg/L、3100 mg/L、9300 mg/L，并分段计算出脂肪族各碳段浓度。

配制石油烃（C_{10}-C_{40}）芳香族的浓度分别为0 mg/L、9.6 mg/L、16 mg/L、96 mg/L、160 mg/L、320 mg/L，并分段计算出芳香族各碳段浓度。

将上述配制的标准系列按照仪器参考条件（5.7.1），从低浓度到高浓度依次测定。在确定的保留时间窗内以峰面积和为纵坐标，浓度为横坐标，绘制工作曲线。

注：由于测定石油烃(C_{10}-C_{40})时柱温较高，柱流失严重，因此，绘制校准曲线时应扣除柱补偿。

表13　脂肪族和芳香族各碳数工作曲线推荐浓度点

工作曲线浓度点		1	2	3	4	5	6
脂肪族（mg/L）	C_{10}-C_{12}	0	24	75	150	300	900
	C_{13}-C_{16}	0	32	100	200	400	1200
	C_{17}-C_{21}	0	40	125	250	500	1500
	C_{22}-C_{40}	0	152	475	950	1900	5700
	总量	0	248	775	1550	3100	9300
芳香族（mg/L）	C_{10}-C_{12}	0	1.8	3.0	18	30	60
	C_{13}-C_{16}	0	3.0	5.0	30	50	100
	C_{17}-C_{21}	0	3.0	5.0	30	50	100
	C_{22}-C_{40}	0	1.8	3.0	18	30	60
	总量	0	9.6	16	96	160	320

5.7.3 校准曲线范围的确定

脂肪族校准曲线范围的确定参照《水质 可萃取性石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法》(HJ894-2017)和《土壤和沉积物 石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法》（HJ1021-2019)，以及《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》中石油烃（C_{10}-C_{40}）的筛选值（第一类用地826 mg/kg）。

芳香族工作曲线范围的确定参照《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》（HJ805-2016）。

5.7.4 方法检出限

本标准的方法检出限参照《土壤和沉积物 石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法》（HJ1021-2019)和《水质 可萃取性石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法》(HJ894-2017)。

由于本标准对标的环境质量管理标准中石油烃（C_{10}-C_{40}）污染限值远远高于分析方法检出限：《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》中石油烃（C_{10}-C_{40}）的筛选值：第一类用地826 mg/kg，《土壤和沉积物 石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法》的方法检出限为6 mg/kg，故本标准不对检出限另作要求。

5.7.5 试样测定

取1.0 μl待测试样注入气相色谱仪，按照气相色谱参考条件（5.7.1）进行测定。

5.7.6 空白试验

按照与试样测定相同的仪器条件进行空白试样（5.6.5）的测定。

5.7.7 结果计算与表示

5.7.7.1 定性分析

a) 基线补偿

由于分析石油烃（C_{10}-C_{40}）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（C_{10}-C_{40}）峰面积应扣除柱流失的峰面积。分析样品前应按气相色谱参考条件（5.7.1）运行柱补偿，图14为柱补偿参考色谱图。

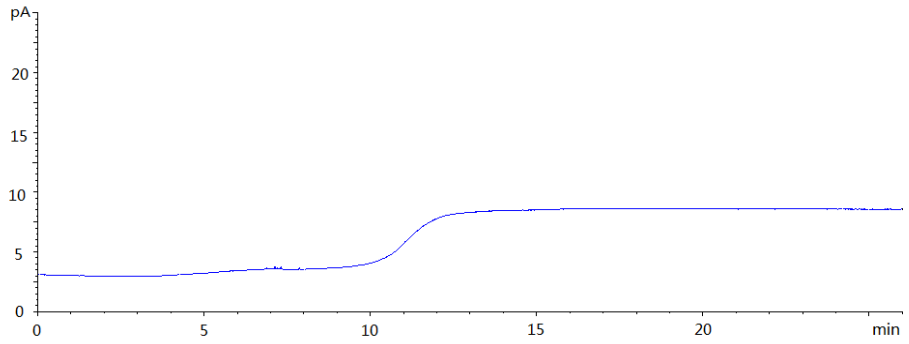


图14　柱补偿运行参考色谱图

当扣除柱补偿后基线达到一个较平稳的值后（见图15），才能开始样品分析。如扣除柱补偿后基线仍然维持在较高的水平或基线波动较大，则应查明原因，必要时应更换进样口、老化色谱柱以及烘烤检测器。重新分析柱流失。

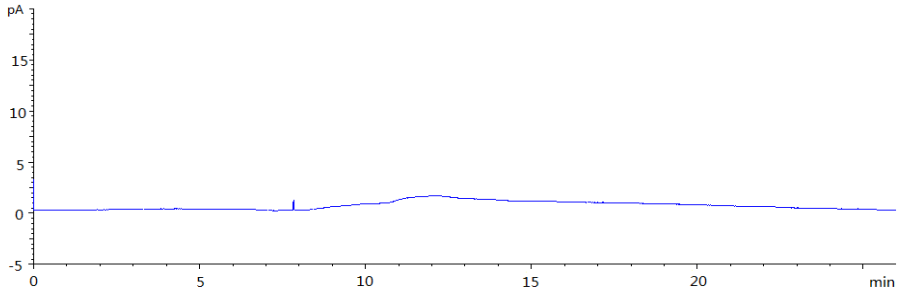


图15　柱补偿扣除后参考色谱图

b) 确定保留时间窗

根据石油烃（C_{10}-C_{40}）脂肪族和芳香族保留时间窗对目标化合物进行定性，见5.7.2.1和5.7.2.2。

5.7.7.2　定量分析

根据建立的校准曲线（5.7.2），按照目标化合物的峰面积和（此处的总峰面积为扣除柱流失后的总峰面积），外标法定量。

5.7.8　结果计算

土壤中脂肪族、芳香族含量，按公式（1）进行计算：

$$w_{(C_i-C_j)}=\frac{\rho_{(C_i-C_j)}\times V}{m\times w_{dm}} \qquad (1)$$

式中：

$w_{(C_i-C_j)}$——土壤中脂肪族、芳香族的含量，mg/kg；

$\rho_{(C_i-C_j)}$——由校准曲线计算所得石油烃（C_i-C_j）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_{dm}——土壤干物质含量，%。

地下水中脂肪族、芳香族含量，按公式（2）进行计算：

$$\rho_{(C_i-C_j)} = \frac{\rho'_{(C_i-C_j)} \times V'}{V} \qquad (2)$$

式中：

$\rho_{(C_i-C_j)}$ ——地下水中脂肪族和芳香族的浓度，mg/L；

$\rho'_{(C_i-C_j)}$ ——由校准曲线计算所得石油烃（C_i-C_j）的浓度，mg/L；

V' ——提取液浓缩定容后的体积，ml；

V ——样品取样体积，ml。

5.7.9 结果表示

测定结果表示参照和《土壤和沉积物 石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法》（HJ1021-2019)和《水质 可萃取性石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法》(HJ894-2017)，最多保留3位有效数字。

5.8 精密度和准确度

标准编制组组织6家实验室分别对低浓度空白加标、中浓度空白加标、高浓度空白加标、自制土壤样品、市售有证标准土壤样品、地下水样品进行精密度和准确度的测定。

5.8.1 精密度

标准编制组选取了低、中、高浓度空白加标（采用石英砂作为空白样品基质，脂肪族总浓度27 mg/kg、135 mg/kg、388 mg/kg，芳香族总浓度1.6 mg/kg、9.6 mg/kg、32 mg/kg）、编制组自制实际土壤样品（脂肪族总浓度1302 mg/kg，芳香族总浓度32 mg/kg）、市售有证标准土壤样品（脂肪族总浓度509 mg/kg，芳香族总浓度20 mg/kg）、地下水样品（脂肪族总浓度0.70 mg/L，芳香族总浓度0.06 mg/L），组织6家实验室按样品全过程进行精密度测定，每个样品做6个平行样，分别计算平均值、标准偏差，具体测定结果见表15、16和17。

表15　样品精密度测定结果（1）

样品类别		化合物	实验室内测定平均值（mg/kg）						平均值 mg/kg	标准偏差 mg/kg	相对标准偏差 %
			实验室一	实验室二	实验室三	实验室四	实验室五	实验室六			
空白加标（脂肪族）	1	C_{10}-C_{12}	2	2	3	2	2	2	2	0.38	17
		C_{13}-C_{16}	3	3	4	3	3	3	3	0.24	7.1
		C_{17}-C_{21}	5	5	5	5	5	4	5	0.40	8.3
		C_{22}-C_{40}	12	14	16	13	14	13	14	1.4	10
		总量	22	25	28	24	23	23	24	2.0	8.4
	2	C_{10}-C_{12}	13	12	12	13	8	12	11	2.0	17
		C_{13}-C_{16}	18	16	18	18	15	16	17	1.4	8.1
		C_{17}-C_{21}	26	20	25	26	22	20	23	2.8	12
		C_{22}-C_{40}	78	69	79	84	70	59	73	9.0	12
		总量	136	117	133	141	114	106	125	14	11
	3	C_{10}-C_{12}	36	30	32	34	28	26	31	3.6	12
		C_{13}-C_{16}	49	41	45	46	40	36	43	4.7	11
		C_{17}-C_{21}	65	47	60	61	54	46	55	7.7	14
		C_{22}-C_{40}	240	205	225	235	200	179	214	23	11
		总量	389	323	361	376	322	287	343	39	11
空白加标（芳香族）	1	C_{10}-C_{12}	0.5	0.4	0.6	0.3	0.6	0.7	0.5	0.13	25
		C_{13}-C_{16}	0.5	0.4	0.5	0.5	1.0	0.6	0.6	0.21	37
		C_{17}-C_{21}	0.5	0.6	0.3	0.5	1.0	0.6	0.6	0.20	35
		C_{22}-C_{40}	0.4	0.8	0.1	0.3	0.4	0.2	0.4	0.22	58
		总量	2	2	2	2	3	2	2	0.52	25
	2	C_{10}-C_{12}	2	2	2	3	3	2	2	0.39	17
		C_{13}-C_{16}	3	3	3	4	3	3	3	0.45	14
		C_{17}-C_{21}	3	3	3	4	2	3	3	0.59	19
		C_{22}-C_{40}	2	2	2	3	2	2	2	0.39	20
		总量	11	11	9	14	10	9	11	1.6	15
	3	C_{10}-C_{12}	6	6	7	7	8	5	6	1.1	16
		C_{13}-C_{16}	10	10	9	10	10	8	10	0.92	10
		C_{17}-C_{21}	10	11	9	10	7	8	9	1.6	17
		C_{22}-C_{40}	6	7	6	7	6	5	6	0.87	14
		总量	32	35	31	34	31	26	31	2.9	9.2

表16　样品精密度测定结果（2）

样品类别		化合物	实验室内测定平均值（mg/kg）						平均值 mg/kg	标准偏差 mg/kg	相对标准偏差 %
			实验室一	实验室二	实验室三	实验室四	实验室五	实验室六			
石油烃脂肪族	实际土壤	C_{10}-C_{12}	106	101	85	92	84	86	92	9	10
		C_{13}-C_{16}	293	274	275	168	238	212	243	47	19
		C_{17}-C_{21}	222	186	216	127	229	162	190	40	21
		C_{22}-C_{40}	677	482	620	669	695	463	601	103	17
		总量	1298	1042	1197	1056	1245	923	1127	143	13
	有证标准土	C_{10}-C_{12}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-
		C_{13}-C_{16}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-
		C_{17}-C_{21}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-
		C_{22}-C_{40}	491	454	547	491	489	419	482	43	8.9
		总量	503	463	590	496	492	434	496	52	11
石油烃芳香族	实际土壤	C_{10}-C_{12}	5	5	5	4	5	4	5	0.4	8.4
		C_{13}-C_{16}	9	9	9	9	10	8	9	0.5	5.5
		C_{17}-C_{21}	8	8	8	8	6	7	7	0.9	13
		C_{22}-C_{40}	5	5	4	5	5	4	5	0.5	10
		总量	27	27	27	26	26	24	26	1.3	4.8
	有证标准土	C_{10}-C_{12}	4	3	3	3	4	3	3	0.2	6.1
		C_{13}-C_{16}	6	6	6	6	6	5	6	0.3	4.4
		C_{17}-C_{21}	5	5	5	6	4	5	5	0.7	14
		C_{22}-C_{40}	3	4	3	4	4	3	3	0.4	12
		总量	18	18	18	19	17	17	18	0.7	3.8

表17　样品精密度测定结果（3）

样品类别		化合物	实验室内测定平均值（mg/L）						平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 %
			实验室一	实验室二	实验室三	实验室四	实验室五	实验室六			
石油烃脂肪族	地下水	C_{10}-C_{12}	0.07	0.06	0.05	0.05	0.05	0.07	0.06	0.01	11
		C_{13}-C_{16}	0.15	0.15	0.13	0.10	0.13	0.12	0.13	0.02	14
		C_{17}-C_{21}	0.12	0.10	0.09	0.08	0.12	0.10	0.10	0.02	17
		C_{22}-C_{40}	0.36	0.23	0.27	0.35	0.40	0.19	0.30	0.08	28
		总量	0.70	0.54	0.55	0.58	0.70	0.48	0.59	0.09	15
石油烃芳香族	地下水	C_{10}-C_{12}	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	10
		C_{13}-C_{16}	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.002	8.4
		C_{17}-C_{21}	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.002	11
		C_{22}-C_{40}	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	12
		总量	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06	0.06	0.004	5.8

结论：采用本方法研究确定的前处理条件、仪器测定条件、分析步骤及选用的标准品对空白加标、实际土壤及地下水样品进行精密度测定，测定结果芳香族低浓度点的相对偏差较大。

脂肪族的样品相对标准偏差的范围分别为：7.1%~17%、8.9%~21%、11%~28%；

芳香族的样品相对标准偏差的范围分别为：9.2%~58%、3.8%~14%、5.8%~12%。

其中空白加标样品中芳香族低浓度点低于HJ1021检出限，因此空白加标低浓度点数据不参与统计，剔除最低点后脂肪族空白加标样品相对标准偏差为8.1%~17%、芳香族空白加标样品相对标准偏差为9.2%~20%。

5.8.2　正确度

标准编制组选取了低、中、高浓度空白加标（采用石英砂作为空白样品基质，脂肪族总加标量27 mg/kg、135 mg/kg、388 mg/kg，芳香族总加标量1.6 mg/kg、9.6 mg/kg、32 mg/kg）、自制土壤样品（编制实验室配制，脂肪族总浓度1302 mg/kg，芳香族总浓度32 mg/kg）、市售有证标准土壤样品（脂肪族总浓度509 mg/kg，芳香族总浓度20 mg/kg）、地下水样品（脂肪族总加标量0.70 mg/L，芳香族总加标量0.06 mg/L），组织6家实验室按样品全过程进行正确度测定，具体加标浓度和加标回收率、相对误差测定结果见表18、19和20。

表18　正确度测定结果（1）

样品类别		化合物	加标量 mg/kg	样品测定值的加标回收率（%）						加标回收率平均值（%）	加标回收率标准偏差（%）
				实验室一	实验室二	实验室三	实验室四	实验室五	实验室六		
石油烃脂肪族	低浓度空白加标	C_{10}-C_{12}	2.6	93.3	94.1	104	89.8	60.9	93.3	89.3	15
		C_{13}-C_{16}	3.5	94.7	94.1	111	96.9	91.3	96.3	97.4	6.9
		C_{17}-C_{21}	4.4	104	113	122	109	105	95.9	108	9.0
		C_{22}-C_{40}	17	70.6	85.3	94.9	80.2	84.6	76.1	81.9	8.4
		总量	27	81.4	91.8	102	87.9	86.5	83.6	88.9	7.5
	中浓度空白加标	C_{10}-C_{12}	13	99.2	88.8	90.6	99.2	57.9	89.4	87.5	15
		C_{13}-C_{16}	17	105	93.8	101	105	87.6	89.1	96.9	7.9
		C_{17}-C_{21}	22	120	92.6	114	117	99.2	91.7	106	13
		C_{22}-C_{40}	83	94.7	83.8	95.6	101	84.7	71.3	88.6	11
		总量	135	101	87.0	98.8	104	84.8	78.6	92.3	10
	高浓度空白加标	C_{10}-C_{12}	38	95.0	79.3	84.9	90.4	75.6	68.8	82.3	9.7
		C_{13}-C_{16}	50	97.7	82.8	90.3	91.9	80.8	71.4	85.8	9.4
		C_{17}-C_{21}	63	104	74.5	95.3	97.3	86.1	74.3	88.6	12
		C_{22}-C_{40}	238	101	86.3	94.6	99.1	84.1	75.5	90.1	9.8
		总量	388	100	83.3	93.2	97.0	83.2	74.1	88.5	10
石油烃芳香族	低浓度空白加标	C_{10}-C_{12}	0.3	160	148	189	107	190	229	171	42
		C_{13}-C_{16}	0.5	93.9	86.0	94.0	103	199	114	115	42
		C_{17}-C_{21}	0.5	96.9	117	68.7	106	190	112	115	40
		C_{22}-C_{40}	0.3	125	255	43.7	107	148	74.5	125	73
		总量	1.6	113	139	94.5	105	185	128	127	32
	中浓度空白加标	C_{10}-C_{12}	1.8	129	111	97.6	95.8	139	118	115	17
		C_{13}-C_{16}	3.0	115	104	97.8	81.6	107	95.2	100	12
		C_{17}-C_{21}	3.0	113	112	96.2	81.2	78.2	93.3	95.5	15
		C_{22}-C_{40}	1.8	112	119	92.1	87.6	105	85.3	100	14
		总量	9.6	116	111	96.2	85.3	104	96.9	102	11
	高浓度空白加标	C_{10}-C_{12}	6.0	99.2	103	112	108	138	84.9	108	18
		C_{13}-C_{16}	10	103	99.1	86.3	104	99.6	82.2	95.7	9.2
		C_{17}-C_{21}	10	103	110	90.2	102	66.3	83.2	92.5	16
		C_{22}-C_{40}	6.0	96.6	124	106	111	99.2	80.3	103	15
		总量	32	101	108	96.0	105	96.4	82.7	98.3	9.0

表19　正确度测定结果（2）

样品类别		化合物	样品浓度 mg/kg	测定值的相对误差（%）						相对误差平均值（%）	相对误差标准偏差（%）
				实验室一	实验室二	实验室三	实验室四	实验室五	实验室六		
石油烃脂肪族	自制土壤	C_{10}-C_{12}	104	1.8	-3.1	-19	-12	-20	-18	-11	9.0
		C_{13}-C_{16}	273	7.1	0.1	0.7	-39	-13	-22	-11	17
		C_{17}-C_{21}	221	0.1	-16	-2.5	-43	3.5	-27	-14	18
		C_{22}-C_{40}	703	-3.7	-32	-12	-4.9	-1.2	-34	-15	15
		总量	1302	-0.3	-20	-8.1	-19	-4.4	-29	-13	11
	有证标准土	C_{10}-C_{12}	/	/	/	/	/	/	/	/	/
		C_{13}-C_{16}	/	/	/	/	/	/	/	/	/
		C_{17}-C_{21}	/	/	/	/	/	/	/	/	/
		C_{22}-C_{40}	509	-3.5	-11	7.5	-3.6	-3.9	-18	-5.3	8.4
		总量	509	-1.2	-9.1	16	-2.6	-3.3	-15	-2.5	10
石油烃芳香族	自制土壤	C_{10}-C_{12}	6	-16	-16	-20	-31	-17	-27	-21	6.6
		C_{13}-C_{16}	10	-6.0	-9.5	-8.4	-11	-2.3	-17	-9.1	5.0
		C_{17}-C_{21}	10	-23	-21	-19	-17	-42	-30	-25	9.5
		C_{22}-C_{40}	6	-23	-9	-26	-15	-12	-30	-19	8.3
		总量	32	-17	-14	-17	-17	-19	-26	-18	3.9
	有证标准土	C_{10}-C_{12}	4	-10	-17	-13	-22	-8.9	-19	-15	5.2
		C_{13}-C_{16}	6	-3.1	-5.7	-1.9	-2.2	2.6	-10	-3.4	4.2
		C_{17}-C_{21}	6	-10	-10	-9.4	-1.2	-36	-13	-13	12
		C_{22}-C_{40}	4	-21	-4.5	-23	-4.8	-7.7	-26	-15	10
		总量	20	-10	-9.1	-11	-6.3	-13	-16	-11	3.3

表20　正确度测定结果（3）

样品类别		化合物	样品浓度mg/L	加标量mg/L	样品测定值的加标回收率（%）						加标回收率平均值%	加标回收率标准偏差%
					实验室一	实验室二	实验室三	实验室四	实验室五	实验室六		
石油烃脂肪族	地下水	C_{10}-C_{12}	ND	0.08	82.0	72.9	66.4	65.5	68.6	84.6	73.3	8.2
		C_{13}-C_{16}	ND	0.16	91.8	93.9	84.2	63.0	79.8	76.7	81.5	11
		C_{17}-C_{21}	ND	0.12	98.5	86.3	77.9	64.3	103.2	81.8	85.3	14
		C_{22}-C_{40}	ND	0.34	107.2	66.4	78.4	103.9	116.3	55.5	87.9	25
		总量	ND	0.7	99.3	76.8	78.2	83.4	100.3	68.1	84.4	13
石油烃芳香族	地下水	C_{10}-C_{12}	ND	0.01	129.6	114.9	105.3	99.3	105.8	121.0	113	11
		C_{13}-C_{16}	ND	0.02	115.4	108.4	99.2	108.8	97.8	121.2	108	9
		C_{17}-C_{21}	ND	0.02	89.0	92.8	99.0	97.3	73.4	97.3	91.5	10
		C_{22}-C_{40}	ND	0.01	96.5	111.0	93.4	114.1	98.1	80.9	99.0	12
		总量	ND	0.06	105.8	104.7	99.2	104.3	91.0	106.5	102	5.9

结论：采用本方法研究确定的前处理条件、仪器测定条件、分析步骤及选用的标准品对石英砂空白加标、地下水加标样品及标准土壤样品的测定。

脂肪族空白加标的回收率范围为81.9%~108%；土壤标准品的相对误差范围为-14%~-2.5%；地下水样品的加标回收率范围为73.3%~87.9%。

芳香族空白加标回收率的范围为92.5%~171%；土壤标准品的相对误差范围为-25%~-3.4%；地下水样品的加标回收率范围为91.5%~113%。

其中空白加标样品中芳香族低浓度点低于HJ1021检出限，因此空白加标低浓度点数据不参与统计，剔除最低点后脂肪族空白加标回收率的范围为82.3%~106%、芳香族空白加标回收率的范围为92.5%~115%。

5.9　质量保证和质量控制

结合标准编制实验室的实验和六家实验室的验证数据统计制定质量保证和质量控制。

5.9.1　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。

5.9.2　校准

用线性拟合曲线进行校准，相关系数应≥0.999。每批次分析样品前配制校准曲线中间点附近浓度做常规校准试验。校准点测定值的相对误差应在±10%以内。

当校准时目标物的保留时间窗与建立校准曲线时目标物的保留时间窗不一致时，需重新按（5.7.2.1）确定保留时间窗。

5.9.3　平行样

地下水参照《水质 可萃取性石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法》(HJ894-2017)、土壤参照《土壤和沉积物 石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法》（HJ1021-2019)方法执行。

5.9.4　石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族和芳香族的空白加标

使用校准曲线中间点附近浓度的石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族与石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族标准溶液，按与试样制备相同的步骤进行实验室空白加标测定，每分析20个样品或每批次（少于20个样品/批）进行一次空白加标，依据6家验证实验室的验证结果，确定了空白加标回收率范围：70%~120%。

5.10　废物处理

实验中产生的废液和废物应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

6　方法验证

6.1　验证方案

6.1.1　方法原理

土壤和地下水中的石油烃（C_{10}-C_{40}）经方法HJ1021和HJ894提取后，萃取液经固相萃取柱吸附，依次用正己烷洗脱得到石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族，用二氯甲烷洗脱得到石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族，洗脱液分别浓缩定容后，经色谱柱分离，氢火焰离子化检测器(FID)检测，保留时间定性，外标法定量。

6.1.2　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蒸馏水或去离子水。

6.1.2.1　正己烷（C_6H_{14}）：HPLC级。

6.1.2.2　二氯甲烷（CH_2Cl_2）:HPLC级。

6.1.2.3　无水硫酸钠（Na_2SO_4）：分析纯，450℃灼烧4小时。

6.1.2.4　标准品1：$\rho_{总量}$=31000mg/L（C_{10}-C_{40}正构烷烃混合标液，单物质浓度1000 mg/L）。

6.1.2.5　标准品2：ρ=13500 mg/L（编制实验室自配柴油：润滑油（1：1））。

6.1.2.6　标准品3：$\rho_{总量}$=32000mg/L（16种多环芳烃混合标液，单物质浓度2000 mg/L）。

6.1.2.7　玻璃纤维滤筒：经450℃烘4小时。

6.1.2.8　石英砂：60目-100目，分析纯。

6.1.2.9　土壤：标准编制实验室统一提供。

6.1.2.10　地下水：标准编制实验室统一提供。

6.1.2.11　土壤标准品：标准编制实验室统一提供。

6.1.3　仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准A级玻璃量器。

6.1.3.1　气相色谱仪：配有自动进样系统，分流/不分流进样口，氢火焰离子化检测器（FID），

可进行程序升温。

6.1.3.2　载气：氮气，纯度99.999%；燃气：氢气，纯度99.99%；助燃气：无油压缩空气，经5Å分子筛净化。

6.1.3.3　毛细管色谱柱：DB-5，30m×0.32mm×0.25μm。

6.1.3.4　固相萃取柱：WAX小柱（1500mg/12mL）或有相同性质的固相萃取柱。

6.1.3.5　浓缩仪：配套具1 ml刻度浓缩管。

6.1.3.6　索氏提取装置：电加热套，平底烧瓶（不小于150 ml），抽提管，冷凝管，循环水冷凝泵。也可使用加压流体萃取装置。

6.1.3.7　电子天平：精确到0.001 g。

6.1.3.8　微量注射器：10μl、100μl、1000μl。

6.1.3.9　进样小瓶：2 ml棕色玻璃瓶，带聚四氟乙烯衬垫盖。

6.1.3.10　液液萃取装置：梨形分液漏斗，不小于1 L。

6.1.3.11　烧杯：不小于150 ml。

6.1.4　**仪器参考条件**

柱温：初始温度50℃保持2 min，以每分钟40℃的速率升至230℃,以每分钟20℃的速率升至320℃保持20 min。

进样口温度：300℃；进样方式：不分流进样。

气体流量：氮气：1.5 ml/min，氢气：30 ml/min，空气：300 ml/min。

检测器温度：325℃；进样量：1.0 μl。

6.1.5　**校准**

6.1.5.1　**保留时间窗的确定**

配制浓度为1550 mg/L C_{10}-C_{40}正构烷烃混合标准使用液，按仪器参考条件（6.1.4）进样1.0 μl，根据表11出峰时间分段确定保留时间窗。

表11 石油烃脂肪族的保留时间

	第一段	第二段	第三段	第四段
	C_{10}-C_{12}	C_{13}-C_{16}	C_{17}-C_{21}	C_{22}-C_{40}
开始时间	C_{10}出峰开始	C_{13}出峰开始	C_{17}出峰开始	C_{22}出峰开始
结束时间	C_{13}出峰开始前	C_{17}出峰开始前	C_{22}出峰开始前	C_{40}出峰结束

配制浓度为96 mg/L的16种多环芳烃混合标准溶液，按仪器参考条件（6.1.4）进样1.0 μl，根据表12出峰时间分段确定保留时间窗。需要注意石油烃芳香族的保留时间确定方式，$\frac{1}{2}$（C_i~C_j）为C_i出峰结束至C_j出峰开始的中间位置。

表12 石油烃芳香族的保留时间

	第一段	第二段	第三段	第四段

	C_{10}-C_{12}	C_{13}-C_{16}	C_{17}-C_{21}	C_{22}-C_{40}
开始时间	C_{10}出峰开始	$\frac{1}{2}$（C_{12}~C_{13}）	$\frac{1}{2}$（C_{16}~C_{17}）	$\frac{1}{2}$（C_{21}~C_{22}）
结束时间	$\frac{1}{2}$（C_{12}~C_{13}）	$\frac{1}{2}$（C_{16}~C_{17}）	$\frac{1}{2}$（C_{21}~C_{22}）	C_{40}出峰结束

6.1.5.2 校准曲线的建立

以正己烷为稀释液，在2 ml进样小瓶中依次加入8 μl、25 μl、50 μl、100 μl、300 μl的C_{10}-C_{40}混合标液（6.1.2.4），稀释到1000 μl，摇匀。配制石油烃（C_{10}-C_{40}）脂肪族的浓度分别为0 mg/L、248 mg/L、775 mg/L、1550 mg/L、3100 mg/L、9300 mg/L，并按表绘制出脂肪族各碳段浓度。

以正己烷为稀释液，在2 ml进样小瓶中依次加入3 μl、5 μl、30 μl、50 μl、100 μl的16种多环芳烃混合标液（6.1.2.6），稀释到1000 μl，摇匀。配制石油烃（C_{10}-C_{40}）芳香族的浓度分别为0 mg/L、9.6 mg/L、16 mg/L、96 mg/L、160 mg/L、320 mg/L，并按表绘制出芳香族各碳段浓度。

将上述配制的标准系列按照仪器参考条件(6.1.4)，从低浓度到高浓度依次测定。在确定的保留时间窗内以峰面积和为纵坐标，浓度为横坐标，绘制工作曲线。

注：由于测定石油烃(C_{10}-C_{40})时柱温较高，柱流失严重，因此，绘制校准曲线时应扣除柱补偿。

表13 脂肪族和芳香族各碳数工作曲线配制浓度点

工作曲线浓度点		1	2	3	4	5	6
脂肪族（mg/L）	C_{10}-C_{12}	0	24	75	150	300	900
	C_{13}-C_{16}	0	32	100	200	400	1200
	C_{17}-C_{21}	0	40	125	250	500	1500
	C_{22}-C_{40}	0	152	475	950	1900	5700
	总量	0	248	775	1550	3100	9300
芳香族（mg/L）	C_{10}-C_{12}	0	1.8	3.0	18	30	60
	C_{13}-C_{16}	0	3.0	5.0	30	50	100
	C_{17}-C_{21}	0	3.0	5.0	30	50	100
	C_{22}-C_{40}	0	1.8	3.0	18	30	60
	总量	0	9.6	16	96	160	320

6.1.6 空白试验

分别称取7份约10 g无水硫酸钠置于玻璃纤维滤筒中，装入索氏提取抽提管，加入100ml正己烷，经16小时回流萃取后，将萃取液全部转移至浓缩管，开启吹氮浓缩至1 ml，使用正己烷定容，转移入进样小瓶待测。按校准曲线的建立（6.1.5.2）相同条件进行空白测定。（通过验证也可使用加压流体萃取和其他等效的浓缩仪。）

6.1.7 方法特性参数

6.1.7.1 精密度和正确度

配制6组样品进行精密度和正确度实验，具体加标情况见表21，其中4号、5号样品由标准编制实验室配制后提供。

表21 验证实验样品加标情况

序号	样品类别	样品基质	样品加标量(mg/kg)		
			分段	脂肪族	芳香族
1	空白加标样品 1	石英砂	C_{10}-C_{12}	2.6	0.3
			C_{13}-C_{16}	3.5	0.5
			C_{17}-C_{21}	4.4	0.5
			C_{22}-C_{40}	17	0.3
			总量	27	1.6
2	空白加标样品 2	石英砂	C_{10}-C_{12}	13	1.8
			C_{13}-C_{16}	17	3.0
			C_{17}-C_{21}	22	3.0
			C_{22}-C_{40}	83	1.8
			总量	135	9.6
3	空白加标样品 3	石英砂	C_{10}-C_{12}	38	6.0
			C_{13}-C_{16}	50	10
			C_{17}-C_{21}	63	10
			C_{22}-C_{40}	238	6.0
			总量	388	32
序号	样品类别	样品基质	样品含量(mg/kg)		
			分段	脂肪族	芳香族
4	自制土壤样品	实际土壤	C_{10}-C_{12}	104	6
			C_{13}-C_{16}	273	10
			C_{17}-C_{21}	221	10
			C_{22}-C_{40}	703	6
			总量	1302	32
5	市售有证标准土样品	标准土	C_{10}-C_{12}	/	4
			C_{13}-C_{16}	/	6
			C_{17}-C_{21}	/	6
			C_{22}-C_{40}	509	4
			总量	509	20
序号	样品类别	样品基质	样品加标量(mg/L)		
			分段	脂肪族	芳香族
6	地下水加标样品	地下水	C_{10}-C_{12}	0.08	0.01
			C_{13}-C_{16}	0.16	0.02
			C_{17}-C_{21}	0.12	0.02
			C_{22}-C_{40}	0.34	0.01

			总量	0.70	0.06

6.1.8　样品的制备

6.1.8.1　空白加标样品

在小烧杯中分别称取6份10.0 g石英砂（6.1.2.8）加入20 μl C_{10}-C_{40}柴油润滑油混合标准使用液（6.1.2.5），使脂肪族总浓度为27 mg/kg；再加入5 μl稀释10倍的16种多环芳烃混合标液（6.1.2.6），使芳香族总浓度为1.6 mg/kg，制成空白加标样品1。

在小烧杯中分别称取6份10.0 g石英砂（6.1.2.8）加入100 μl C_{10}-C_{40}柴油润滑油混合标准使用液（6.1.2.5），使脂肪族总浓度为135 mg/kg；再加入3 μl16种多环芳烃混合标液（6.1.2.6），使芳香族总浓度为9.6 mg/kg，制成空白加标样品2。

在小烧杯中分别称取6份10.0 g石英砂（6.1.2.8）加入125 μl C_{10}-C_{40}正构烷烃混合标准使用液（6.1.2.4），使脂肪族总浓度为388 mg/kg；再加入10 μl16种多环芳烃混合标液（6.1.2.6），使芳香族总浓度为32 mg/kg，制成空白加标样品3。

使用HJ1021中规定的方法提取样品，得到提取液，经氮吹或等效浓缩仪浓缩至1 ml，待净化。

注：若提取溶剂非正己烷，需将提取液进行溶剂转换至正己烷中。

6.1.8.2　自制土壤样品

在小烧杯中分别称取6份约2~3 g（精确到0.01g）自制土壤（6.1.2.9），记录称重。加入适量无水硫酸钠，搅拌至样品呈流沙状。

使用HJ1021中规定的方法提取样品，得到提取液，经氮吹或等效浓缩仪浓缩至1 ml，待净化。

注：若提取溶剂非正己烷，需将提取液进行溶剂转换至正己烷中。

6.1.8.3　标准土壤样品

在小烧杯中分别称取6份约2 g左右（精确到0.01g）标准土（6.1.2.11），记下称重。加入适量无水硫酸钠，搅拌至样品呈流沙状。

使用HJ1021中规定的方法提取样品，得到提取液，经氮吹或等效浓缩仪浓缩至1 ml，待净化。

注：若提取溶剂非正己烷，需将提取液进行溶剂转换至正己烷中。

6.1.8.4　地下水加标样品

在6个装有1 L地下水（6.1.2.10）的梨形分液漏斗（6.1.3.10）中分别加入52 μl C_{10}-C_{40}柴油润滑油混合标准使用液（6.1.2.5），使脂肪族总浓度为0.70 mg/L；再加入2 μl16种多环芳烃混合标液（6.1.2.6），使芳香族总浓度为0.06 mg/L。

使用HJ894中规定的方法萃取样品，得到萃取液，经氮吹或等效浓缩仪浓缩，加入正己烷进行溶剂转换，再次浓缩至1 ml，待净化。

6.1.9　样品的净化

1）固相萃取柱活化

取15 ml二氯甲烷，分三次加入到固相萃取柱（6.1.3.4），待二氯甲烷近干时，再加10 ml 正己烷。

2）石油烃（C_{10}-C_{40}）脂肪族的收集

待萃取小柱上正己烷近干时，将浓缩液全部转移至净化柱中，开始收集流出液（1），待柱上浓缩液近干时，用6 ml正己烷分三次洗涤固相萃取柱，在同一收集器中继续收集流出液（1）至近干。将流出液（1）浓缩，定容至1.0 ml。

3）石油烃（C_{10}-C_{40}）芳香族的收集

待柱上正己烷近干时，加10 ml二氯甲烷淋洗固相萃取柱，同时，收集全部流出液（2）。将流出液（2）浓缩，定容至1.0 ml。

6.1.10 样品的测定

分别对流出液（1）和（2），按校准曲线（6.1.5.2）相同条件进行测定。

6.2 方法验证实验室及实验人员

表22 验证实验室及验证人员

验证实验室	实验室号	姓名	职务或职称	验证方法名称
上海市环境科学研究院	1	王炜祎	工程师	《土壤和地下水 石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族和芳香族分类及分段的测定 气相色谱法》
		柯天英	工程师	
上海华测品标检测技术有限公司	2	赫爽	工程师	
		马典云	工程师	
谱尼测试集团上海有限公司	3	李超	工程师	
		汤化成	工程师	
上海实朴检测技术服务有限公司	4	张大为	高级工程师	
		邓高松	工程师	
东方国际集团上海环境科技有限公司	5	金桂文	高级工程师	
		胡丽雅	工程师	
上海市浦东新区环境监测站	6	孙睿华	高级工程师	
		周娜	工程师	

6.3 方法验证过程

6.3.1 方法验证的主要过程

a）验证方案设计：根据编制实验室实验结果确定最佳分析条件，在确定的分析条件下测定方法精密度和准确度等特性参数。通过对特性参数测定结果进行分析统计，编写了详细的方法验证方案。

b）通过筛选确定了六家具有计量认证或实验室认可、具备验证实验条件、监测能力和水平具有代表性的实验室验证。

c）在方法验证前，对参加验证的分析人员进行了培训，包括方法原理、操作步骤及流程。

d）按照方法验证方案的要求，土壤和地下水样品、石油烃（C_{10}-C_{40}）标准品、16种多环芳烃标准品、石油烃（C_{10}-C_{40}）有证土壤标准品由标准编制实验室统一提供。所有需要加标样品由验证实验室分析人员按标准编制实验室制定的验证方案进行。

e）方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

6.3.2 方法验证结论

方法精密度和准确度见表23-1~23-4。

表23-1 方法的精密度（1）

样品		浓度 (mg/kg)	化合物	总测定均值 (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)
空白加标	脂肪族	27	C_{10}-C_{12}	2	0.7~7.8	17	0.3	1
			C_{13}-C_{16}	3	1.8~8.4	7.1	0.4	1
			C_{17}-C_{21}	5	1.6~7.5	8.3	1	1
			C_{22}-C_{40}	14	1.6~9.4	10	2	4
			总量	24	1.4~8.4	8.4	3	6
		135	C_{10}-C_{12}	11	1.3~6.2	17	1	6
			C_{13}-C_{16}	17	2.1~6.8	8.1	2	4
			C_{17}-C_{21}	23	2.1~7.0	12	3	8
			C_{22}-C_{40}	73	1.7~3.7	12	6	26
			总量	125	1.8~4.9	11	11	40
		388	C_{10}-C_{12}	31	1.9~8.3	12	4	11
			C_{13}-C_{16}	43	2.4~8.5	11	6	14
			C_{17}-C_{21}	55	2.2~8.6	14	9	23
			C_{22}-C_{40}	214	2.6~8.9	11	39	74
			总量	343	3.0~8.5	11	56	120
	芳香族	1.6	C_{10}-C_{12}	0.5	4.5~32	25	0.2	0.4
			C_{13}-C_{16}	0.6	5.1~20	37	0.2	1
			C_{17}-C_{21}	0.6	3.0~23	35	0.3	1
			C_{22}-C_{40}	0.4	1.8~31	58	0.2	1
			总量	2	3.1~8.6	25	0.4	1
		10	C_{10}-C_{12}	2	4.5~9.1	17	0.5	1
			C_{13}-C_{16}	3	3.8~8.6	14	1	1
			C_{17}-C_{21}	3	2.5~7.9	19	0.5	2
			C_{22}-C_{40}	2	3.7~14	20	0.5	1

样品		浓度(mg/kg)	化合物	总测定均值(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)
			总量	11	3.0~7.8	15	2	5
		32	C_{10}-C_{12}	6	3.1~7.9	16	1	3
			C_{13}-C_{16}	10	3.7~7.7	10	1	3
			C_{17}-C_{21}	9	3.1~7.8	17	2	5
			C_{22}-C_{40}	6	3.2~7.6	14	1	3
			总量	31	2.7~6.3	9.2	4	9
自制土壤	脂肪族	1302	C_{10}-C_{12}	92	0.3~14	10	20	32
			C_{13}-C_{16}	243	0.4~15	19	35	136
			C_{17}-C_{21}	190	0.5~15	21	29	115
			C_{22}-C_{40}	601	0.8~14	17	118	308
			总量	1127	0.6~14	13	191	436
	芳香族	32	C_{10}-C_{12}	5	1.0~7.1	8.4	0.4	1
			C_{13}-C_{16}	9	1.1~7.1	5.5	0.9	2
			C_{17}-C_{21}	7	1.1~7.8	13	1.0	3
			C_{22}-C_{40}	5	1.5~25	10	1.6	2
			总量	26	1.0~8.8	4.8	3.5	5
标准土	脂肪族	509	C_{10}-C_{12}	ND	/	/	/	/
			C_{13}-C_{16}	ND	/	/	/	/
			C_{17}-C_{21}	ND	/	/	/	/
			C_{22}-C_{40}	482	0.5~10	8.9	84	143
			总量	496	0.5~10	11	81	164
	芳香族	20	C_{10}-C_{12}	3	0.6~14	6.1	0.5	1
			C_{13}-C_{16}	6	0.6~12	4.4	0.9	1
			C_{17}-C_{21}	5	0.7~12	14	0.9	2
			C_{22}-C_{40}	3	0.6~8.9	12	0.5	1
			总量	18	0.6~11	3.8	2.5	3

表23-2　方法的精密度（2）

样品		浓度(mg/L)	化合物	总测定均值(mg/L)	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/L)	再现性限 *R* (mg/L)
地下水	脂肪族	0.70	C_{10}-C_{12}	0.06	0.8~9.8	11	0.01	0.02
			C_{13}-C_{16}	0.13	1.1~9.1	14	0.02	0.05
			C_{17}-C_{21}	0.10	1.6~8.7	17	0.01	0.05
			C_{22}-C_{40}	0.30	1.1~14	28	0.06	0.24
			总量	0.59	1.0~10	15	0.09	0.27
	芳香族	0.06	C_{10}-C_{12}	0.01	1.1~16	10	0.002	0.004
			C_{13}-C_{16}	0.02	2.3~16	8.4	0.005	0.007
			C_{17}-C_{21}	0.02	2.9~14	10	0.005	0.007
			C_{22}-C_{40}	0.01	3.3~13	12	0.002	0.004
			总量	0.06	2.4~14	5.8	0.01	0.02

表23-3　方法的正确度（1）

样品		化合物	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	$\overline{P}$ (%)	$S_{\overline{P}}$(%)	$\overline{P} \pm 2S_{\overline{P}}$ (%)
空白加标（脂肪族）	1	C_{10}-C_{12}	2.6	60.9~104	89.3	15	89.3±28
		C_{13}-C_{16}	3.5	91.3~111	97.4	6.9	97.4±14
		C_{17}-C_{21}	4.4	95.9~122	108	9.0	108±18
		C_{22}-C_{40}	17	70.5~94.9	81.9	8.4	81.9±17
		总量	27	81.4~102	88.9	7.5	88.9±15
	2	C_{10}-C_{12}	13	57.9~99.2	87.5	15	87.5±31
		C_{13}-C_{16}	17	87.6~105	96.9	7.9	96.9±16
		C_{17}-C_{21}	22	91.7~120	106	13	106±25
		C_{22}-C_{40}	83	71.3~101	88.6	11	88.6±22
		总量	135	78.6~104	92.3	10	92.3±21
	3	C_{10}-C_{12}	38	68.8~95	82.3	9.7	82.3±19
		C_{13}-C_{16}	50	71.4~97.7	85.8	9.4	85.8±19
		C_{17}-C_{21}	63	74.3~104	88.6	12	88.6±25
		C_{22}-C_{40}	238	75.5~101	90.1	9.8	90.1±20
		总量	388	74.1~100	88.5	10	88.5±20
空白加标（芳香族）	1	C_{10}-C_{12}	0.3	107~229	171	42	171±84
		C_{13}-C_{16}	0.5	86.0~199	115	42	115±85
		C_{17}-C_{21}	0.5	68.7~190	115	40	115±81
		C_{22}-C_{40}	0.3	43.7~255	125	73	125±146
		总量	1.6	94.5~185	127	32	127±65
	2	C_{10}-C_{12}	1.8	95.8~139	115	17	115±34
		C_{13}-C_{16}	3.0	81.6~115	100	12	100±23
		C_{17}-C_{21}	3.0	78.2~113	95.5	15	95.5±29
		C_{22}-C_{40}	1.8	85.3~119	100	14	100±28
		总量	9.6	85.3~116	102	11	102±22
	3	C_{10}-C_{12}	6.0	84.9~138	108	18	108±36
		C_{13}-C_{16}	10	82.2~104	95.7	9.2	95.7±18
		C_{17}-C_{21}	10	66.3~110	92.5	16	92.5±32
		C_{22}-C_{40}	6.0	80.3~124	103	15	103±30
		总量	32	82.7~108	98.3	9.0	98.3±18
地下水	脂肪族	C_{10}-C_{12}	0.08	65.5~84.6	73.3	8.2	73.3±16
		C_{13}-C_{16}	0.16	63.0~93.9	81.5	11	81.5±22
		C_{17}-C_{21}	0.12	64.3~103	85.3	14	85.3±28
		C_{22}-C_{40}	0.34	55.5~116	87.9	25	87.9±49
		总量	0.70	68.1~100	84.4	13	84.4±26
	芳香族	C_{10}-C_{12}	0.01	99.3~130	113	11	113±23
		C_{13}-C_{16}	0.02	97.8~121	108	9.1	108±18
		C_{17}-C_{21}	0.02	73.3~99.0	91.5	9.6	91.5±19
		C_{22}-C_{40}	0.01	80.9~114	99.0	12	99.0±24
		总量	0.06	91.0~107	102	5.9	102±12

表23-4　方法的正确度（2）

土壤样品		化合物	标准值 (mg/kg)	相对误差（RE）	相对误差平均值（$\overline{RE}$）	相对误差标准偏差 $S_{\overline{RE}}$	相对误差最终值（$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$）
土壤自制	脂肪族	C_{10}-C_{12}	104	-19~1.8	-11	9.0	-11±18
		C_{13}-C_{16}	273	-39~7.1	-11	17	-11±34
		C_{17}-C_{21}	221	-43~3.5	-14	18	-14±36

		C_{22}-C_{40}	703	-34~-1.2	-15	15	-15±29
		总量	1302	-29~-0.3	-13	11	-13±21
	芳香族	C_{10}-C_{12}	6	-31~-16	-21	6.6	-21±13
		C_{13}-C_{16}	10	-17~-2.3	-9.1	5.0	-9.1±10
		C_{17}-C_{21}	10	-42~-17	-25	9.5	-25±19
		C_{22}-C_{40}	6	-30~-8.8	-19	8.3	-19±17
		总量	32	-26~-14	-18	3.9	-18±7.8
标准土	脂肪族	C_{10}-C_{12}	/	/	/	/	/
		C_{13}-C_{16}	/	/	/	/	/
		C_{17}-C_{21}	/	/	/	/	/
		C_{22}-C_{40}	509	-18~7.5	-5.3	8.4	-5.3±17
		总量	509	-15~16	-2.5	10	-2.5±21
	芳香族	C_{10}-C_{12}	4	-22~-8.9	-15	5.2	-15±10
		C_{13}-C_{16}	6	-10~2.6	-3.4	4.2	-3.4±8.4
		C_{17}-C_{21}	6	-36~-1.2	-13	12	-13±23
		C_{22}-C_{40}	4	-26~-4.5	-15	10	-15±20
		总量	20	-16~-6.3	-11	3.3	-11±6.6

结论：

（1）六家实验室分别对含石油烃（C_{10}-C_{40}）脂肪族总浓度为27 mg/kg、135 mg/kg、388 mg/kg，含石油烃（C_{10}-C_{40}）芳香族总浓度为1.6 mg/kg、9.6 mg/kg、32 mg/kg的三种浓度空白加标；

对石油烃（C_{10}-C_{40}）脂肪族总浓度为1302 mg/kg、509 mg/kg，含石油烃（C_{10}-C_{40}）芳香族总浓度为32 mg/kg、20 mg/kg的自制土壤和有证标准土壤；

对石油烃（C_{10}-C_{40}）脂肪族总浓度为0.70 mg/L，含石油烃（C_{10}-C_{40}）芳香族总浓度为0.06 mg/L的地下水样品进行了6次重复测定：

脂肪族实验室间相对标准偏差为7.1%~17%、8.9%~21%、11%~28%；芳香族实验室间相对标准偏差为9.2%~58%、3.8%~14%、5.8%~12%。

脂肪族重复性限3 mg/kg，11 mg/kg，56 mg/kg，191 mg/kg，81 mg/kg ，0.09 mg/L；芳香族重复性限0.4 mg/kg，2 mg/kg，4 mg/kg，4 mg/kg，2 mg/kg ，0.01 mg/L。

脂肪族再现性限6 mg/kg，40 mg/kg，120 mg/kg，436 mg/kg，164 mg/kg ，0.27 mg/L；芳香族再现性限1 mg/kg，5 mg/kg，9 mg/kg，5 mg/kg，3 mg/kg ，0.02 mg/L。

（2）六家实验室分别对对三种浓度空白加标（采用石英砂作为空白样品基质，脂肪族总加标量27 mg/kg、135 mg/kg、388 mg/kg，芳香族总加标量1.6 mg/kg、9.6 mg/kg、32 mg/kg）、地下水样品（脂肪族总加标量0.70 mg/L，芳香族总加标量0.06 mg/L）进行加标回收测定：

脂肪族总量在实验室内加标回收率分别为：81.4%~102%，78.6%~104%，74.1%~100%，68.1%~100%；芳香族总量在实验室内加标回收率分别为：94.5%~185%，85.3%~116%，82.7%~108%，91.0%~107%；

脂肪族总量的加标回收率最终值：88.9%±15%，92.3%±21%，88.5%±20%，84.4%±26%；

芳香族总量的加标回收率最终值：127%±65%，102%±22%，98.3%±18%，102%±12%。

（3）六家实验室分别对自制土壤样品（编制实验室配制，脂肪族总浓度1302 mg/kg，芳香族总浓度32 mg/kg）、市售有证标准土壤样品（脂肪族总浓度509 mg/kg，芳香族总浓度20

mg/kg）进行含量测定，脂肪族总量的实验室内相对标准误差为-29%~-0.3%、-15%~16%，相对误差最终值分别为-13%±21%、-2.5%±21%；芳香族总量的实验室内相对标准误差为-26%~-14%、-16%~-6.3%，相对误差最终值分别为-18%±7.8%、-11%±6.6%。

7 标准征求意见情况

7.1 标准征求意见情况

……

7.2 主要意见的处理情况

本次征询共收到xx条意见，全部采纳，主要意见为：

1）……

2）

8 重大分歧意见的处理结果及理由

分歧意见如下：

……

9 实施地方标准的措施建议

（1）加强标准宣贯培训

本标准发布实施后，市生态环境主管部门、生态环境监测相关单位加强标准宣贯培训。

本标准发布实施后，市生态环境主管部门应组织各区县生态环境主管部门、生态环境监测相关单位进行标准的宣贯，确保相关政府部门、单位知晓、了解以及使用本标准。同时，在标准实施期间，对于实施过程中碰到的问题，进行统一回复和解答，确保本标准在上海地区内得到统一实施。

（2）加强政策文件对规范引用

考虑到本标准为推荐性标准，因此，上海市在相关土壤污染防治中要加强对标准的引用，确保标准有效实施。

10 参考文献

[1] 张厚福.石油地质学[M]. 石油工业出版社,1999.

[2] 昊平，于桂红，于松峰等.石油馏分组成[J].科技信息，2011,25:35-36.

[3] 李发生，曹云者等. 石油烃污染场地土壤指导限值构建方法.

[4] 于璐，吴晓青，周保华，等. 环渤海地区工业废水石油类排放特征分析[J].环境科学与技术，2014，37（4）：198 -204.

[5] 谢重阁. 环境中石油污染物的分析技术.北京:中国环境科学出版社,1987 , 123 ～ 128

[6] 韩长绵, 姜永年, 杨世王. 环境科学与技术, 1988,(3):20 ～ 22

[7] 刘世亮, 骆永明, 丁克强等. 土壤学报, 2004, 41(3):336 ～ 341

[8] 朱艳吉，王宝辉，盖翠萍. 石油类污染物的环境行为及其对环境的影响[J].化工时刊，2006，20（9）:66-69

[9] GB15618-1995. 土壤环境质量标准[S]. 1995.

[10] GB15618-2018. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）. 2018.

[11] GB36600-2018. 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）. 2018.

[12] 《土壤和沉积物 石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法》(HJ1021-2019)

[13] 沪环土[2020]62号,上海市生态环境局关于印发《上海市建设用地土壤污染状况调查、风险评估、风险管控与修复方案编制、风险管控与修复效果评估工作的补充规定（试行)》的通知

[14] METHOD EPA 8015d

[15] MA DEP EPH Method

[16] ISO16703-2011

[17] ISO/TR11046-1994

[18] METHOD EPA 8031

[19] METHOD EPA 8270

[20] METHOD EPA 3540

[21] Marc A. Mills, Thomas J. McDonald, James S. Bonner, et al. Method for quantifying the fate of petroleum in the environment[J]. Chemosphere, 1999, 39（14）:2563-2582.

[22] Richter B E. Extraction of hydrocarbon contamination from soils using accelerated solvent extraction[J]. J Chromat A, 2000, 874:217-224.

[23] Arthur C L, Pawliszyn J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers[J]. Anal. Chem. 1990, 62:2145.

[24] Liang S, Tilotta D C. Determination of total petroleum hydrocarbons in

soil by dynamic on-line supercritical fluid extraction with infrared photometric detection[J]. J Chromat A, 2003, 986:319-325.
[25]《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》附录E(HJ350-2007)
[26]《土壤石油类的测定红外光度法》(HJ1051-2019)
[27]《土壤 有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外法》(HJ695-2014)
[28]《土壤 有机碳的测定 燃烧氧化-滴定法》(HJ658-2013)
[29]《土壤 有机碳的测定 重铬酸氧化-分光光度法》(HJ615-2011)
[30]《土壤和沉积物有机物的提取加压流体萃取法》(HJ783-2016)
[31]《海洋溢油鉴别系统规范》（GB/T 21247-2007）
[32]《水质 可萃取性石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法》（HJ894-2017）
[33] 黄宁选，马宏瑞，王晓蓉等.环境中石油烃污染物组分的气相色谱分析[J].陕西科技大学学报，2003，21（6）：25-29.
[34] 李懿.浅谈气相色谱法测定土壤中石油烃类化合物[J].广东化工，2010,37（204）：188-189.
[35] 杨慧娟，刘五星等.气相色谱-质谱法分段测定土壤中的可提取性总石油烃.土壤（soils），2014，46（1）：134-138.
[36] 姜岩，伍涛等.土壤中石油烃预处理及含量分析方法研究进展. 土壤（soils），2015，43（3）：461-465.
[37] 杨璐，石佳奇，陈檣，龙涛.从组分和性质角度谈污染地块中石油烃的人体健康风险评估[J].生态毒理学报，2021,016（001）：56-65.