

附件 2

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

土壤 石油类的测定 红外光度法

Soil—Determination of petroleum oil—Infrared spectrometry method

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

生态环境部 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.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	6
10 精密度和准确度.....	6
11 质量保证和质量控制.....	6
12 废物处理.....	7
13 注意事项.....	7

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护生态环境，保障人体健康，规范土壤中石油类的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤中石油类的红外光度法。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：鞍山市环境监测中心站。

本标准验证单位：辽宁省环境监测实验中心、沈阳市环境监测中心站、长春市环境监测中心站、大连市环境监测中心、辽阳市环境监测站和盘锦市环境保护监测站。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

土壤 石油类的测定 红外光度法

警告：实验中使用的四氯乙烯具有刺激性和挥发性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤中石油类的红外光度法。

本标准适用于土壤中石油类的测定。

当取样量为 10 g，提取液定容体积为 50 ml 时，本标准测定的石油类的方法检出限为 4 mg/kg，测定下限为 16 mg/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 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

石油类 petroleum oil

指在本标准规定的条件下，能够被四氯乙烯提取且不被硅酸镁吸附，在波数为 2930 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 、3030 cm^{-1} 全部或部分谱带处有特征吸收的物质。

4 方法原理

土壤中的石油类用四氯乙烯提取，经硅酸镁吸附，除去动植物油等极性物质后，采用红外测油仪测定。

5 试剂和材料

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

5.1 四氯乙烯 (C_2Cl_4)：环保 IR。

用 40 mm 比色皿，空气做参比，在波数 2930 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 处吸光度应分别不大于 0.40、0.13 和 0.07。

5.2 正十六烷 ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$)：光谱纯。

5.3 异辛烷 (C₈H₁₈): 光谱纯。

5.4 苯 (C₆H₆): 光谱纯。

5.5 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。

5.6 硅酸镁 (MgSiO₄): 150 μm~250 μm (100 目~60 目)。

取硅酸镁于瓷蒸发皿中, 置于马弗炉内 450℃加热 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℃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℃烘烤 4 h, 稍冷后置于干燥器内保存。

5.9 正十六烷标准贮备液: ρ≈10000 mg/L。

称取 1.0 g (准确至 0.1 mg) 正十六烷 (5.2) 于 100 ml 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.1) 定容, 摇匀。4℃冷藏、避光可保存 1 年。或购买市售有证标准物质。

5.10 正十六烷标准使用液: ρ=1000 mg/L。

移取适量的正十六烷标准贮备液 (5.9) 于 100 ml 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.1) 定容, 摇匀。临用现配。

5.11 异辛烷标准贮备液: ρ≈10000 mg/L。

称取 1.0 g (准确至 0.1 mg) 异辛烷 (5.3) 于 100 ml 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.1) 定容, 摇匀。4℃冷藏、避光可保存 1 年。或购买市售有证标准物质。

5.12 异辛烷标准使用液: ρ=1000 mg/L。

移取适量的异辛烷标准贮备液 (5.11) 于 100 ml 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.1) 定容, 摇匀。临用现配。

5.13 苯标准贮备液: ρ≈10000 mg/L。

称取 1.0 g (准确至 0.1 mg) 苯 (5.4) 于 100 ml 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.1) 定容, 摇匀。4℃冷藏、避光可保存 1 年。或购买市售有证标准物质。

5.14 苯标准使用液: ρ=1000 mg/L。

移取适量的苯标准贮备液 (5.13) 于 100 ml 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.1) 定容, 摇匀。临用现配。

5.15 石油类标准贮备液: ρ≈10000 mg/L。

使用正十六烷 (5.2)、异辛烷 (5.3) 和苯 (5.4), 按 65: 25: 10 (V/V) 的比例配制混合烃标准物质。称取 1.0 g (准确至 0.1 mg) 混合烃标准物质于 100 ml 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.3) 定容, 摇匀。4℃冷藏、避光可保存 1 年。或购买市售有证标准物质。

5.16 石油类标准使用液: ρ=1000 mg/L。

移取适量的石油类标准贮备液 (5.15) 于 100 ml 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.1) 定容, 摇匀。临用现配。

6 仪器和设备

- 6.1 红外测油仪：能在 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 、 3030 cm^{-1} 三个波数进行扫描操作，并配有 40 mm 带盖石英比色皿。
- 6.2 振荡器：振荡频次为（150~250）次/min，可调。
- 6.3 马弗炉。
- 6.4 天平：感量为 0.0001 g。
- 6.5 具塞锥形瓶：50 ml、100 ml。
- 6.6 玻璃漏斗：直径为 60 mm。
- 6.7 采样瓶：1000 ml，磨口棕色玻璃瓶。
- 6.8 硅酸镁吸附柱：内径 10 mm、长约 200 mm 的玻璃柱。出口处塞填充用四氯乙烯（5.1）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。
- 6.9 一般实验室常用器皿和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 166 的相关要求进行样品的采集和保存。样品装满装实采样瓶（6.7），密封后置于冷藏箱内，尽快运回实验室分析。若暂时不分析，应在 4°C 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（6.5）中。

7.3 水分的测定

称取样品的同时，按照 HJ 613 测定土壤样品干物质含量。

7.4 试样的制备

在装有样品的具塞锥形瓶（6.5）中，加入（10~20）g 无水硫酸钠（5.5），摇匀后，放置（30~40）min。

加入 20.0 ml 四氯乙烯（5.1），密封，置于振荡器（6.2）中，以 200 次/min 的频次振荡提取 30 min。静置 10 min 后，采用玻璃漏斗（6.6）和玻璃纤维滤膜（5.8）将提取液过滤至 50 ml 比色管中。再用 20.0 ml 四氯乙烯（5.1）重复提取，将提取液和样品转移至玻璃漏斗（6.6）中，过滤。用 10.0 ml 四氯乙烯（5.1）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（6.8）吸附，弃去前 5 ml 流出液，放至 50 ml 具塞锥形瓶（6.5）中，待测。

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 校正系数法

8.1.1 校正系数的测定

分别移取 2.00 ml 正十六烷标准使用液 (5.10)、2.00 ml 异辛烷标准使用液 (5.12) 和 10.00 ml 苯标准使用液 (5.14) 于 3 个 100 ml 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.1) 定容至标线, 摇匀。正十六烷、异辛烷和苯标准溶液的浓度分别为 20 mg/L、20 mg/L 和 100 mg/L。

用 40 mm 比色皿, 四氯乙烯 (5.1) 做参比, 分别测量正十六烷、异辛烷和苯标准溶液在 2930 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 、3030 cm^{-1} 处的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 。正十六烷、异辛烷和苯标准溶液在上述波数处的吸光度均符合公式 (1), 由此得出的联立方程式经求解后, 可分别得到相应的校正系数 X, Y, Z 和 F。

$$\rho = X \times A_{2930} + Y \times A_{2960} + Z \times \left(A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F} \right) \quad (1)$$

式中: ρ ——四氯乙烯中石油类的浓度, mg/L;

A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} ——各对应波数下测得的吸光度;

X、Y、Z——与各种 C—H 键吸光度相对应的校正系数;

F——脂肪烃对芳香烃影响的校正因子, 即正十六烷在 2930 cm^{-1} 与 3030 cm^{-1} 处的吸光度之比。

对于正十六烷和异辛烷, 由于其芳香烃含量为零, 即 $A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F} = 0$, 则有:

$$F = \frac{A_{2930}(H)}{A_{3030}(H)} \quad (2)$$

$$\rho(H) = X \times A_{2930}(H) + Y \times A_{2960}(H) \quad (3)$$

$$\rho(I) = X \times A_{2930}(I) + Y \times A_{2960}(I) \quad (4)$$

由公式 (2) 可得 F 值, 由公式 (3) 和 (4) 可得 X 和 Y 值。对于苯, 则有:

$$\rho(B) = X \times A_{2930}(B) + Y \times A_{2960}(B) + Z \times \left(A_{3030}(B) - \frac{A_{2930}(B)}{F} \right) \quad (5)$$

由公式 (5) 可得 Z 值。

式中: $\rho(H)$ ——正十六烷标准溶液的浓度, mg/L;

$\rho(I)$ ——异辛烷标准溶液的浓度, mg/L;

$\rho(B)$ ——苯标准溶液的浓度, mg/L;

$A_{2930}(H)$ 、 $A_{2960}(H)$ 、 $A_{3030}(H)$ ——各对应波数下测得正十六烷标准溶液的吸光度;

$A_{2930}(I)$ 、 $A_{2960}(I)$ 、 $A_{3030}(I)$ ——各对应波数下测得异辛烷标准溶液的吸光度;

$A_{2930}(B)$ 、 $A_{2960}(B)$ 、 $A_{3030}(B)$ ——各对应波数下测得苯标准溶液的吸光度。

注: 如果红外测油仪出厂时已经设定了校正系数, 必须进行校正系数的检验。

8.1.2 校正系数的检验

分别移取 5.00 ml 和 10.0 ml 的石油类标准使用液 (5.16) 于 100 ml 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.1) 定容, 摇匀, 石油类标准溶液的浓度分别为 50.0 mg/L 和 100 mg/L。移取 20.0 ml 浓度为 100 mg/L 的石油类标准溶液于 100 ml 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.1) 定容, 摇匀, 石油类标准溶液的浓度为 20.0 mg/L。

用 40 mm 石英比色皿, 以四氯乙烯 (5.1) 作参比, 在 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 、 3030 cm^{-1} 处分别测量 20.0 mg/L 和 50.0 mg/L 石油类标准溶液的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} , 按照公式 (1) 计算测定浓度, 并与标准溶液浓度值进行比较, 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。

8.2 标准曲线法

分别移取 5.00 ml 和 10.0 ml 的石油类标准使用液 (5.16) 于 100 ml 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.1) 定容, 摇匀, 石油类标准溶液的浓度分别为 50.0 mg/L 和 100 mg/L。分别移取 2.00 ml、5.00 ml、10.0 ml 和 20.0 ml 浓度为 100 mg/L 的石油类标准溶液于 100 ml 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.1) 定容, 摇匀, 石油类标准溶液的浓度分别为 2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L。

用 40 mm 石英比色皿, 以四氯乙烯 (5.1) 做参比, 分别测定 2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L 和 100 mg/L 石油类标准溶液系列在 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 波数处的吸光度, 以标准系列浓度为横坐标, 三波数测定的吸光度之和为纵坐标, 建立标准曲线。

8.3 试样的测定

将经硅酸镁吸附后的提取液 (7.4) 转移至 40 mm 石英比色皿中, 以四氯乙烯作参比, 在波数分别为 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 、 3030 cm^{-1} 处测量其吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 。按照公式 (1) 或标准曲线计算试样石油类浓度。

8.4 空白试样的测定

按与试样的测定 (8.3) 相同的步骤, 进行空白试样 (7.5) 的测定。

注: 当使用校正系数法, 提取液中石油类浓度超过仪器的测定上限或者使用标准曲线法, 提取液中石油类浓度超过标准曲线最高浓度点时, 应采用四氯乙烯 (5.1) 稀释提取液。空白试样的测定应与样品保持一致。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

土壤中石油类的含量 w (mg/kg), 按照公式 (6) 进行计算:

$$w = \frac{\rho \times f \times V}{m_s \times W_{dm}} \quad (6)$$

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, 50 ml;

m_s ——土壤样品质量, g;

W_{dm} ——土壤干物质含量, %。

9.2 结果表示

测定结果的小数位数与方法检出限保持一致, 最多保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对石油类浓度约为 30 mg/kg 的花园土壤、70 mg/kg 的污灌区土壤和 150 mg/kg 的炼铁厂土壤 3 个含量水平的统一土壤样品进行测定, 实验室内相对标准偏差分别为 5.0%~7.4%、3.9%~5.9%和 1.9%~4.0%; 实验室间相对标准偏差分别为 3.9%、2.7%和 2.4%; 重复性限分别为 5 mg/kg、9 mg/kg 和 11 mg/kg; 再现性限分别为 6 mg/kg、10 mg/kg 和 14 mg/kg。

10.2 准确度

六家实验室分别对石油类浓度约为 30 mg/kg 的花园土壤、70 mg/kg 的污灌区土壤和 150 mg/kg 的炼铁厂土壤 3 个含量水平的统一土壤样品进行加标测定, 加标量分别为 300 μ g、700 μ g 和 1500 μ g, 加标回收率范围分别为: 83.6%~88.9%、84.9%~91.7%和 84.4%~90.3%; 加标回收率最终值分别为: (86.5 \pm 4.2) %、(88.0 \pm 5.0) %和 (87.1 \pm 4.8) %。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次 (少于 20 个样品/批) 样品至少做两个实验室空白试验, 空白试验结果应低于方法检出限。

11.2 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。

11.3 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校准曲线。

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。

11.4 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 $\leq 30\%$ 。

11.5 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。

13 注意事项

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