

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1020-2019

土壤和沉积物 石油烃（C₆-C₉）的测定 吹扫捕集/气相色谱法

Soil and sediment—Determination of petroleum hydrocarbons(C₆-C₉)

—Purge and trap /gas chromatography

（发布稿）

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-05-12 发布

2019-09-01 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.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	6
11 质量保证和质量控制.....	7
12 废物处理.....	8
13 注意事项.....	8
附录 A （资料性附录）方法精密度和准确度	9

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国土壤污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中石油烃（C₆-C₉）的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中石油烃（C₆-C₉）的吹扫捕集/气相色谱法。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：上海市环境监测中心。

本标准验证单位：天津市生态环境监测中心、工业和信息化部电子第五研究所、宁波市环境监测中心、上海实朴检测技术服务有限公司、上海纺织节能环保中心和上海市浦东新区环境监测站。

本标准生态环境部2019年5月12日批准。

本标准自2019年9月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

土壤和沉积物 石油烃 (C₆-C₉) 的测定 吹扫捕集/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

本标准规定了测定土壤和沉积物中石油烃 (C₆-C₉) 的吹扫捕集/气相色谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中石油烃 (C₆-C₉) 的测定。

当取样量为 5.0 g 时，本标准测定石油烃 (C₆-C₉) 的方法检出限为 0.04 mg/kg，测定下限为 0.16 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。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分 样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分 沉积物分析

HJ 494 水质 采样技术指导

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。

3.1

石油烃 (C₆-C₉) petroleum hydrocarbons (C₆-C₉)

在本标准规定的条件下，在气相色谱图上保留时间介于 2-甲基戊烷 (包含) 与正癸烷 (不包含) 之间的有机化合物。

4 方法原理

土壤和沉积物中的石油烃 (C₆-C₉) 经高纯氮气吹扫后吸附于捕集管中，将捕集管加热并以高纯氮气反吹，被热脱附出来的组分经气相色谱柱分离后，用氢火焰离子化检测器 (FID) 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 甲醇 (CH_3OH): 优级纯。

5.2 石油烃 ($\text{C}_6\text{-C}_9$) 标准贮备液: $\rho(\text{C}_6\text{-C}_9) = 5000 \text{ mg/L}$, 溶剂为甲醇。

可直接购买有证标准溶液。

5.3 石油烃 ($\text{C}_6\text{-C}_9$) 标准使用液: $\rho(\text{C}_6\text{-C}_9) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

在容量瓶 (6.7) 中准确加入 4.0 ml 甲醇 (5.1), 再加入 1.0 ml 石油烃 ($\text{C}_6\text{-C}_9$) 标准贮备液 (5.2), 混匀。密闭冷冻保存, 保存期为六个月。

5.4 替代物标准溶液: $\rho(\text{BFB}) = 500 \text{ mg/L}$ 。

选用 4-溴氟苯 (BFB) 作替代物, 可直接购买有证标准溶液。

5.5 2-甲基戊烷标准溶液: $\rho(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 500 \text{ mg/L}$, 溶剂为甲醇。

可直接购买有证标准溶液。

5.6 正癸烷标准溶液: $\rho(\text{C}_{10}\text{H}_{22}) = 500 \text{ mg/L}$, 溶剂为甲醇。

可直接购买有证标准溶液。

5.7 高纯氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.8 氢气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.9 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 吹扫捕集仪: 带有 5 ml 的吹扫管, 捕集管选用 100% Tenax 吸附剂。

6.3 色谱柱: 石英毛细管色谱柱, $30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm} \times 3.0 \mu\text{m}$, 固定相为 6% 氰丙基苯基-94% 二甲基硅氧烷, 或其它等效的色谱柱。

6.4 样品瓶: 40 ml 棕色玻璃瓶, 具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

6.5 微量注射器: 10 μl 、100 μl 、1000 μl 。

6.6 气密性注射器: 5 ml (吹扫捕集仪专用, 用于手动进样)。

6.7 容量瓶: 5 ml, 棕色玻璃瓶。

6.8 采样瓶: 100 ml, 棕色广口玻璃瓶。

6.9 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 166 中挥发性有机物的相关要求采集和保存土壤样品, 按照 HJ 494 的相关要求采集水体沉积物样品, 按照 GB 17378.3 的相关要求采集海洋沉积物样品。所有样品均应采集 2 份平行样品, 装入采样瓶 (6.8), 装满压实并密封。样品采集后, 4°C 以下避光保存, 7 d 内完成分析。样品存放区域应无有机物干扰。

7.2 全程序空白

在现场加入 5 ml 同批次的水到样品瓶（6.4）中，盖紧瓶盖，与样品一起运回实验室。

7.3 水分的测定

按照 HJ 613 测定土壤样品干物质含量，按照 GB 17378.5 测定沉积物样品含水率。

7.4 试样的制备

7.4.1 低浓度试样的制备

称取约 5 g（精确到 0.01 g）样品于样品瓶（6.4）中，迅速加入 5 ml 水，盖紧瓶盖，摇匀，待测。

注：当样品浓度大于 6.0 mg/kg 时，可适当减少取样量，但取样量不得低于 1.0 g。

7.4.2 高浓度试样的制备

当样品浓度大于 30.0 mg/kg 时，准确称取 5 g~10 g（精确到 0.01 g）样品到样品瓶（6.4）中，迅速加入适量甲醇（5.1）（1 g 样品加入 1 ml~2 ml 的甲醇），摇匀，静置 1 h~2 h。

注：对有明显汽油味的样品可先按高浓度试样进行制备。

7.5 实验室空白试样的制备

7.5.1 低浓度空白试样的制备

在样品瓶（6.4）中加入 5 ml 同批次的水，盖紧瓶盖，待测。

7.5.2 高浓度空白试样的制备

在样品瓶（6.4）中加入 5 ml 同批次的水，同时，加入 10 μ l~100 μ l 同批次的甲醇（5.1）（甲醇加入体积与高浓度试样测定时加入的甲醇提取液相同），盖紧瓶盖，待测。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 吹扫捕集参考条件

吹扫温度：35℃；吹扫时间：11 min；吹扫流速：30 ml/min；脱附时间：0.5 min；脱附温度：190℃。其余参数参照仪器使用说明书。

8.1.2 气相色谱参考条件

进样口温度：200℃；进样方式：不分流进样；

柱温：初始温度 38℃保持 1 min，以每分钟 3.8℃的速率升至 80℃保持 1 min，以每分钟 10℃的速率升至 105℃保持 5 min，再以每分钟 10℃的速率升至 150℃保持 1 min，最后以每分钟 10℃的速率升至 180℃保持 5 min；

气体流量：高纯氮气（5.7）：8.0 ml/min，氢气（5.8）：30 ml/min，空气（5.9）：300 ml/min；

检测器温度：250℃。

8.2 校准

8.2.1 石油烃（C₆-C₉）保留时间窗的确定

用微量注射器（6.5）分别移取 1.0 μl 2-甲基戊烷标准溶液（5.5）和正癸烷标准溶液（5.6），加入到事先装有 5 ml 水的样品瓶（6.4）中，盖紧瓶盖，摇匀。

按照仪器参考条件（8.1）进行保留时间窗的确定。根据 2-甲基戊烷的出峰开始时间确定石油烃（C₆-C₉）的开始时间，正癸烷的出峰开始时间确定石油烃（C₆-C₉）的结束时间。

8.2.2 工作曲线的建立

用微量注射器（6.5）分别移取适量的石油烃（C₆-C₉）标准使用液（5.3）快速加入到对应装有 5 ml 水的 6 个样品瓶（6.4）中，同时，在上述样品瓶中各加入 1.0 μl 替代物标准溶液（5.4），盖紧瓶盖，摇匀。配制成石油烃（C₆-C₉）质量分别为 0.00 μg、0.50 μg、1.00 μg、5.00 μg、10.0 μg、30.0 μg，替代物质量为 0.50 μg 的标准系列。

按照仪器参考条件（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，建立工作曲线。

注 1：实验用水配制的标准溶液不稳定，需现用现配。

注 2：也可用气密性注射器（6.6）配制标准溶液，分别用微量注射器（6.5）移取适量石油烃（C₆-C₉）标准使用液（5.3）和替代物标准溶液（5.4）直接加入装有 5 ml 水的气密性注射器（6.6）中。

8.3 试样测定

8.3.1 低浓度试样的测定

将 1.0 μl 替代物标准溶液（5.4）加入到试样（7.4.1）中，按与工作曲线建立（8.2.2）相同的条件，进行低浓度试样的测定。

8.3.2 高浓度试样的测定

用微量注射器（6.5）移取 10 μl~100 μl 的甲醇提取液（7.4.2），加入到装有 5 ml 水和 1.0 μl 替代物标准溶液（5.4）的样品瓶中，摇匀。按与工作曲线建立（8.2.2）相同的条件，进行高浓度试样的测定。

8.4 实验室空白试验

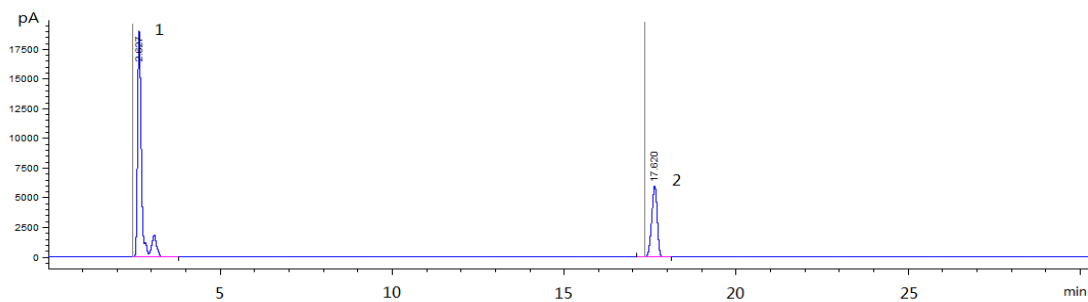
按照与试样测定（8.3）相同的步骤进行实验室空白试样（7.5）的测定。

注：若使用带自动进样器的吹扫捕集仪，则上述过程可按仪器说明进行操作。

9 结果计算与表示

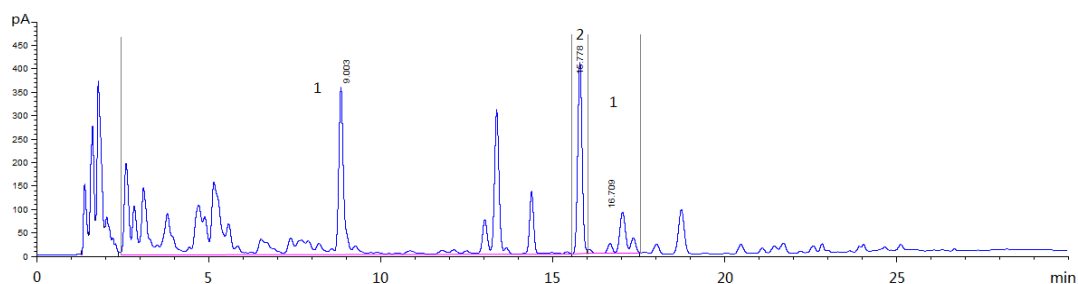
9.1 定性分析

根据石油烃（C₆-C₉）保留时间窗对目标化合物进行定性。即从 2-甲基戊烷出峰开始时开始，到正癸烷出峰开始时结束连接一条水平基线进行积分，石油烃（C₆-C₉）总峰面积应扣除替代物的峰面积。在本标准规定的参考色谱条件（8.1）下，2-甲基戊烷和正癸烷的参考色谱图见图 1，石油烃（C₆-C₉）参考色谱图见图 2。



1—2-甲基戊烷（2.47 min），2—正癸烷（17.38 min）。

图 1 2-甲基戊烷和正癸烷的参考色谱图



1—石油烃（C₆-C₉）（2.47 min~17.38 min），2—4-溴氟苯（15.78 min）。

图 2 石油烃（C₆-C₉）参考色谱图

9.2 定量分析

根据建立的工作曲线（8.2.2），石油烃（C₆-C₉）定性时间窗内总峰面积，外标法定量。

注 1：测定石油烃（C₆-C₉）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。

注 2：当样品中石油烃的某组份与 4-溴氟苯的保留时间有重叠或部分重叠时，可以通过重新分析不加替代物的该样品，在计算替代物回收率时减去重叠部分。

9.3 结果计算

土壤中石油烃（C₆-C₉）含量 w_1 ，低浓度含量按公式（1）计算；高浓度含量按公式（2）计算：

$$w_1 = \frac{m_1}{m \times w_{dm}} \quad (1)$$

式中： w_1 ——土壤中石油烃（C₆-C₉）的含量，mg/kg；

m_1 ——由工作曲线得到的石油烃（C₆-C₉）的质量，μg；

m ——样品量（湿重），g；

w_{dm} ——土壤干物质含量，%。

$$w_1 = \frac{m_1 \times V}{m \times V_1 \times w_{dm}} \quad (2)$$

式中： w_1 ——土壤中石油烃（C₆-C₉）的含量，mg/kg；

m_1 ——由工作曲线得到的石油烃（C₆-C₉）的质量，μg；

m ——样品量（湿重），g；

w_{dm} ——土壤干物质含量，%；

V ——加入甲醇体积，ml；

V_1 ——加入甲醇提取液体积，ml。

沉积物中石油烃（C₆-C₉）含量 w_2 ，低浓度含量按公式（3）计算；高浓度含量按公式（4）计算：

$$w_2 = \frac{m_1}{m \times (1 - w_{H_2O})} \quad (3)$$

式中： w_2 ——沉积物中石油烃（C₆-C₉）的含量，mg/kg；

m_1 ——由工作曲线得到的石油烃的质量，μg；

m ——样品量（湿重），g；

w_{H_2O} ——沉积物含水率，%。

$$w_2 = \frac{m_1 \times V}{m \times V_1 \times (1 - w_{H_2O})} \quad (4)$$

式中： w_2 ——沉积物中石油烃（C₆-C₉）的含量，mg/kg；

m_1 ——由工作曲线得到的石油烃（C₆-C₉）的质量，μg；

m ——样品量（湿重），g；

w_{H_2O} ——沉积物含水率，%；

V ——加入甲醇体积，ml；

V_1 ——加入甲醇提取液体积，ml。

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 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对含石油烃（C₆-C₉）浓度为 0.10 mg/kg、1.00 mg/kg 的土壤加标样品及浓度为 961 mg/kg 的土壤标准样品和浓度为 1.00 mg/kg、4.00 mg/kg 的沉积物加标样品进行了 6 次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为 3.4%~18%、1.4%~9.7%、2.1%~6.8%、2.3%~11%和 2.0%~12%;

实验室间相对标准偏差分别为 16%、7.6%、19%、20%和 14%;

重复性限分别为 0.04 mg/kg、0.14 mg/kg、116 mg/kg、0.15 mg/kg 和 0.55mg/kg;

再现性限分别为 0.06 mg/kg、0.24 mg/kg、469 mg/kg、0.48 mg/kg 和 1.5 mg/kg。

精密度数据参见附录 A。

10.2 准确度

六家实验室分别对含石油烃（C₆-C₉）浓度为 0.10 mg/kg、1.00 mg/kg 的土壤加标样品和 1.00 mg/kg、4.00 mg/kg 的沉积物加标样品进行了 6 次重复测定:

加标回收率分别为 83.3%~122%、86.7%~106%、59.7%~106%和 70.2%~101%;

加标回收率最终值分别为 104%±34%、96.8%±15%、83.0%±34%和 89.0%±26%;

六家实验室分别对含石油烃（C₆-C₉）浓度为 961 mg/kg 的土壤标准样品进行了 6 次重复测定，相对误差为-30%~25%，相对误差最终值为-5.1%±36%。

准确度数据参见附录 A。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

11.1.1 实验室空白

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。

11.1.2 全程序空白

每批样品至少采集一个全程序空白。全程序空白测定结果应低于方法检出限。

11.2 校准

工作曲线的相关系数应 ≥ 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 $\pm 15\%$ 以内。

当校准时石油烃（C₆-C₉）的保留时间窗与建立工作曲线时石油烃（C₆-C₉）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 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（C₆-C₉）和 4-溴氟苯的加标回收率应在 50%~130%。

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

13.1 吹扫捕集系统中不得使用聚四氟乙烯以外的塑料或橡胶材料；应保证周边环境的清洁，防止外界污染干扰测定。

13.2 分析高浓度样品后，需分析实验室空白样品，如实验室空白样品的测定结果大于方法检出限，必须用蒸馏水清洗干净，必要时可用 10% 的甲醇水溶液进行整个管路清洗。直至实验室空白样品的测定结果低于方法检出限。

13.3 所有玻璃器皿必须严格清洗，并在 130℃ 的烘箱中烘干 2 h，存放在清洁的环境中。

附录 A
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

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 ₆ -C ₉)	土壤	0.11	3.4~18	16	0.04	0.06
		0.97	1.4~9.7	7.6	0.14	0.24
		879	2.1~6.8	19	116	469
	沉积物	0.83	2.3~11	20	0.15	0.48
		3.60	2.0~12	14	0.55	1.5
4-溴氟苯 (BFB)	土壤	0.09	4.0~13	9.2	0.02	0.03
	沉积物	0.09	3.9~14	12	0.02	0.05

表 A. 2-1 方法的准确度

化合物	样品	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率(%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P}$ (%) $\pm 2 S_{\bar{P}}$ (%)
石油烃 (C ₆ -C ₉)	土壤	0.10	83.3~122	104	17	104 $\pm$ 34
		1.00	86.7~106	96.8	7.5	96.8 $\pm$ 15
	沉积物	1.00	59.7~106	83.0	17	83.0 $\pm$ 34
		4.00	70.2~101	89.0	13	89.0 $\pm$ 26
4-溴氟苯 (BFB)	土壤	0.10	80.0~107	92.7	8.8	92.7 $\pm$ 18
	沉积物	0.10	65.0~107	91.7	13	91.7 $\pm$ 26

表 A. 2-2 方法的准确度

标准土	标准值 (mg/kg)	相对误差 (%)	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 $\overline{RE}$ (%) $\pm 2 S_{\overline{RE}}$ (%)
石油烃 (C ₆ -C ₉)	961	-30~25	-5.1	18	-5.1 $\pm$ 36