

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□—202□

固体废物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法

Waste solid — Determination of petroleum hydrocarbons(C₁₀-C₄₀) —
Gas chromatography
(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□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	2
5 干扰及消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	3
8 样品	4
9 分析步骤	6
10 结果计算与表示	8
11 准确度	9
12 质量保证和质量控制	9
13 注意事项	10
附录 A （规范性附录） 硅酸镁柱适用性检查	11
附录 B （资料性附录） 分取提取液体积与样品中石油烃（C ₁₀ -C ₄₀ ）的浓度范围、分取提取液体积与硅酸镁柱可吸附极性物质的上限	13
附录 C （资料性附录） 方法精密度和正确度	14

前 言

为贯彻《中华人民共和国生态环境法典》和《生态环境监测条例》等法律法规的规定，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范固体废物中石油烃的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物中石油烃（C₁₀-C₄₀）的气相色谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B~C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。

本标准主要起草单位：中国环境科学研究院。

本标准验证单位：辽宁省生态环境监测中心、重庆市生态环境监测中心、天津市生态环境监测中心、海南省生态环境监测中心、辽宁省沈阳生态环境监测中心、浙江省台州生态环境监测中心、辽宁北方环境检测技术有限公司。

本标准由生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固体废物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法

警告：实验中所使用的溶剂及标准样品等均具有一定毒性，其溶液配制应在通风橱内进行，操作时应按规定佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定固体废物中石油烃（C₁₀-C₄₀）的气相色谱法。

本标准适用于固体废物中石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定。

对于油性液态、固态和半固态样品，当取样量为 10.0 g，提取液体积为 100 ml，分取提取液体积为 10.0 ml，试样定容体积为 1.0 ml 时，本方法的检出限为 0.09 g/kg，测定下限为 0.36 g/kg；对于水性液态样品，当取样量为 100 g，提取液体积为 50.0 ml，试样定容体积为 1.0 ml 时，本方法的检出限为 0.9 mg/kg，测定下限为 3.6 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。凡是注明日期的引用文件，仅注明日期的版本适用于本标准。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ 298 危险废物鉴别技术规范

HJ 783 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法

HJ 1021 土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法

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

石油烃（C₁₀-C₄₀） Petroleum Hydrocarbons (C₁₀-C₄₀)

在本标准规定的条件下，能够被丙酮-正己烷混合溶剂或二氯甲烷提取且不被硅酸镁吸附，在气相色谱图上保留时间介于 *n*-C₁₀H₂₂（包含）与 *n*-C₄₀H₈₂（包含）之间的物质。

注：该定义下的石油烃（C₁₀-C₄₀），除包含脂肪烃、脂环烃、芳香烃或烷基化的芳香烃等碳氢化合物外，还可能包括其他非极性和极性较弱的有机化合物（如卤代烃等）。

4 方法原理

样品中的石油烃（C₁₀-C₄₀）用丙酮-正己烷混合溶剂或二氯甲烷提取，提取液经脱水、浓缩、转换溶剂、硅酸镁柱净化后，用具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 干扰及消除

样品中的极性物质（脂肪酸、酚类化合物等）干扰石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定，可通过硅酸镁去除。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为不含目标化合物的蒸馏水。

6.1 正己烷（C₆H₁₄）：色谱纯或 HPLC 级。

6.2 正庚烷（C₇H₁₆）：色谱纯或 HPLC 级。

6.3 丙酮（C₃H₆O）：色谱纯或 HPLC 级。

6.4 二氯甲烷（CH₂Cl₂）：色谱纯或 HPLC 级。

6.5 无水硫酸钠（Na₂SO₄）。

在 550 °C 下灼烧 2 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

6.6 氯化钠（NaCl）。

6.7 硬脂酸十八烷基酯（C₃₆H₇₂O₂）：w>95%。

6.8 正癸烷（C₁₀H₂₂）：色谱纯。

6.9 正四十烷（C₄₀H₈₂）：色谱纯。

6.10 盐酸：（HCl）ρ=1.18 g/ml，w∈[36.0%，38.0%]。

6.11 盐酸溶液：1+1。

量取 50ml 盐酸（6.10），缓慢加入 50ml 水中。

6.12 柴油（0 号）：ρ=0.835 g/ml。

6.13 润滑油（A80B）：无添加剂。

6.14 丙酮-正己烷混合溶剂。

用正己烷（6.1）和丙酮（6.3）按 1:1 的体积比混合。

6.15 石油烃（C₁₀-C₄₀）标准贮备液：ρ（C₁₀-C₄₀）=31000 mg/L（各正构烷烃的质量浓度均为 1000 mg/L），溶剂为正己烷。购买有证标准溶液，参照产品说明书保存。

6.16 石油烃（C₁₀-C₄₀）标准使用液。

将石油烃（C₁₀-C₄₀）标准贮备液（6.15）用正庚烷（6.2）稀释成浓度为 0 μg/ml、310 μg/ml、620 μg/ml、1550 μg/ml、3100 μg/ml、6200 μg/ml、9300 μg/ml 的标准系列。该标准系列溶液在 4 °C~8 °C 密封冷藏，可保存 6 个月。

6.17 混合标准油溶液：ρ=90.00 mg/ml。

称取 4.5 g (精确至 0.001 g) 柴油 (6.12) 和 4.5 g (精确至 0.001 g) 润滑油 (6.13) 于 100 ml 容量瓶中, 用正庚烷 (6.2) 稀释定容至标线, 混匀。该溶液在 4 °C ~ 8 °C 密封冷藏, 可保存 6 个月。可购买有证标准溶液, 参照产品说明书保存。

注: 也可将该混合标准油溶液作为校准溶液。

6.18 正癸烷-正四十烷混合贮备溶液: $\rho(\text{C}_{10}\text{H}_{22}) \approx 500 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{C}_{40}\text{H}_{82}) \approx 1500 \text{ mg/L}$ 。

分别称取 0.005 g 正癸烷 (6.8) 和 0.015 g 正四十烷 (6.9) 于 100 ml 容量瓶中, 用正庚烷 (6.2) 稀释定容至标线, 混匀。该溶液在 4 °C ~ 8 °C 密封冷藏, 可长期保存。也可购买市售标准溶液。

6.19 正癸烷-正四十烷混合使用液: $\rho(\text{C}_{10}\text{H}_{22}) \approx 50 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{C}_{40}\text{H}_{82}) \approx 150 \text{ mg/L}$ 。

准确量取 1.00 ml 正癸烷-正四十烷混合贮备溶液 (6.18) 至 10 ml 容量瓶中, 用正庚烷 (6.2) 稀释定容至标线, 混匀。该溶液在 4 °C ~ 8 °C 密封冷藏, 可长期保存。

6.20 硬脂酸十八烷基酯溶液: $\rho(\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{O}_2) = 10.0 \text{ g/L}$ 。

称取 1.0 g (精确至 0.001 g) 硬脂酸十八烷基酯 (6.7) 溶于 100 ml 正庚烷 (6.2) 中。该溶液用于硅酸镁柱对极性物质净化效果的检验, 该溶液在 4 °C ~ 8 °C 密封冷藏, 可保存 6 个月。

6.21 硅酸镁柱: 1000 mg/6 ml, 市售。也可自制硅酸镁柱, 制备方法见 HJ 1021。

6.22 石英砂: 150 μm ~ 425 μm (100 目 ~ 40 目)。

在 400 °C 下灼烧 4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 密封保存。

6.23 超细玻璃纤维滤筒。

32 mm (直径) $\times$ 120 mm (长度) 或 25 mm (直径) $\times$ 90 mm (长度)。

6.24 载气: 氮气, 纯度 $\geq 99.999\%$, 经脱氧剂脱氧、分子筛脱水。

6.25 燃烧气: 氢气, 纯度 $\geq 99.99\%$, 经分子筛脱水。

6.26 助燃气: 空气, 经硅胶脱水、活性炭脱有机物。

7 仪器和设备

7.1 采样瓶: 100 ml、250 ml, 具聚四氟乙烯衬垫的螺口棕色玻璃瓶。

7.2 气相色谱仪: 具分流/不分流进样口, 可程序升温, 具火焰离子化检测器 (FID)。

7.3 色谱柱: 石英毛细管柱, 30 m (柱长) $\times$ 0.25 mm (直径) $\times$ 0.25 μm (膜厚), 固定相为 5% 苯基-95% 甲基聚硅氧烷, 或其他等效色谱柱。

7.4 锥形瓶: 具塞, 100 ml 或 150 ml。

7.5 聚四氟乙烯样品管: 具塞, 50 ml。

7.6 提取装置

7.6.1 水平振荡器: 振荡频次为 150 次/min ~ 250 次/min。

7.6.2 超声波萃取仪 (探头式): 具水循环冷却装置 (5 °C ~ 40 °C), 功率 $\geq 500 \text{ W}$, 超声波输出功率可调。

7.6.3 索式提取器: 150 ml。

7.6.4 分液漏斗: 250 ml。

7.7 离心机: 2000 r/min 或以上。

7.8 浓缩装置：氮吹浓缩仪、KD 浓缩仪或其他等效浓缩装置。

7.9 比色管：具塞，10 ml、50 ml、100 ml。

7.10 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集和保存

8.1.1 样品采集和制备

样品的采集和制备按照 HJ/T 20、HJ 298 中的相关规定进行。城镇污泥样品的采集和制备按照 CJ/T 221 的相关规定进行。

对于不易混匀的多相液体样品，应按 HJ/T 20 中 4.2.3.1 条，进行分层采样。每层至少采集 2 份样品于 100 ml 采样瓶（7.1）中，每份约 100 g。采样瓶预先称重（精确至 0.01 g），记录其质量并在标签上注明。

8.1.2 样品保存

样品采集后，应在 4℃~8℃密封避光保存，14 d 内完成提取（8.3.1），提取液在 40 d 内完成分析。当已知样品中主要成分为润滑油、重油等高沸点石油烃时，保存期可适当延长至 60 d。

8.2 含水率的测定

按照 CJ/T 221（5.4）测定半固态和固态样品的含水率。

8.3 试样的制备

8.3.1 样品提取

8.3.1.1 水性液态样品

将采集水性液态样品后的采样瓶（8.1）称重（精确至 0.01 g），用差减法获得样品的质量。

将采样瓶中的样品全部转移至分液漏斗（7.6.4）中，加入约 3.5 g 氯化钠（6.6），溶解后，再加入适量盐酸溶液（6.11）酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ；分 2 次加入 25 ml 二氯甲烷（6.4）洗涤采样瓶（7.1），洗涤液全部转移至分液漏斗（7.6.4）中，缓慢混匀（注意放气），充分振荡、静置分层后，有机相经装有适量无水硫酸钠（6.5）的漏斗收集到 50 ml 比色管（7.9）中。再加入 20 ml 二氯甲烷（6.4）于分液漏斗中，重复上述操作 1 次，合并萃取液到 50 ml 比色管（7.9）中，用二氯甲烷（6.4）洗涤无水硫酸钠（6.5）层至 50 ml 比色管（7.9）中并定容至标线。

注 1：如果提取液全部用于浓缩，可直接收集提取液于浓缩管中。

注 2：对于含有乳化剂的乳化液样品（例如，切削液），按 8.3.1.3 提取。

8.3.1.2 油状液态样品

称取 5 g~10 g（精确至 0.01 g）样品（8.1），分 2~3 次加入 40 ml 二氯甲烷（6.4），至样品全

部溶解，混匀后全部转入分液漏斗（7.6.4）中，加入 100 ml 实验用水和 3.5 g 氯化钠（6.6），用适量盐酸（6.11）酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，充分振荡、静置分层后，有机相经装有适量无水硫酸钠（6.5）的漏斗收集到 100 ml 比色管（7.9）中。再加入 25 ml 二氯甲烷（6.4），重复上述操作 2 次，合并萃取液到 100 ml 比色管（7.9）中，用二氯甲烷（6.4）洗涤无水硫酸钠（6.5）层并定容至标线。

注：萃取过程中若发生乳化现象时，可采用离心或冷冻方法破乳。

8.3.1.3 半固态和固态样品

a) 振荡提取

称取 5 g~10 g（精确至 0.01 g）样品（8.1），根据样品含水量或含油量多少，加入适量（一般为 1 倍~6 倍样品量）无水硫酸钠（6.5）研磨至流沙状，全部转移到锥形瓶（7.4）中。加入 40 ml 丙酮-正己烷混合溶剂（6.14），置于水平振荡器（7.6.1）上，以 160 次/min 频次，水平振荡器 30 min。静置使固体物质沉淀，或用离心机（7.7）以 2000 rpm/min 离心 10 min，将上清液通过无水硫酸钠（6.5）转移至 100 ml 比色管（7.9）中，重复上述操作 2 次，每次加 25 ml 丙酮-正己烷混合溶剂（6.14）。用正己烷（6.1）洗涤锥形瓶中的沉淀，通过无水硫酸钠层转移至 100 ml 比色管（7.9）中并定容至标线。

b) 超声波提取

称取 5 g~10 g（精确至 0.01 g）样品（8.1），加适量无水硫酸钠（6.5）研磨至流沙状，全部转移到聚四氟乙烯样品管（7.5）中，加入 40 ml 丙酮-正己烷混合溶剂（6.14），置于超声波萃取仪（7.6.2）上，将超声萃取仪探头插入液面下 1 cm 处，并保持在固体试样表面以上（可根据试样的体积适当增加或减少提取剂的用量）。开启循环冷却装置，调节超声波输出功率，保证试样在提取时被完全翻动，超声提取 10 min。静置使固体物质沉淀，或用离心机（7.7）以 2000 rpm/min 离心 10 min，将上清液通过无水硫酸钠（6.5）转移至 100 ml 比色管（7.9）中，重复上述操作 2 次，每次加 25 ml 丙酮-正己烷混合溶剂（6.14）。用正己烷（6.1）洗涤沉淀，通过无水硫酸钠层转移至 100 ml 比色管（7.9）中并定容至标线。

c) 索式提取

称取 5 g~10 g（精确至 0.01 g）样品（8.1），加适量无水硫酸钠（6.5）研磨至流沙状，全部转移到超细玻璃纤维滤筒（6.23）中，将滤筒放入索式提取器（7.6.3）中，加入 100 ml 丙酮-正己烷混合溶剂（6.14），回流提取 16 h 以上（4 次/h~6 次/h）。冷却后将提取液通过无水硫酸钠（6.5）全部转移至 100 ml 比色管（7.9）中，用正己烷（6.1）定容至标线。

d) 加压流体萃取

对于石油烃含量较低的样品，也可采用加压流体萃取法提取。参照 HJ 783 的要求进行萃取条件的设置和优化。

注：如果提取液全部用于浓缩，可直接收集提取液于浓缩管中。

8.3.2 浓缩

8.3.2.1 水性液态样品

根据样品中石油烃（ C_{10} - C_{40} ）的浓度（颜色、气味等），适当分取 10.0 ml~50.0 ml 提取液（8.3.1.1），用浓缩装置（7.8）浓缩至 1 ml 以下，更换溶剂为正己烷（6.1）。

8.3.2.2 油状液态、固态和半固态样品

根据样品中石油烃（C₁₀-C₄₀）的浓度（颜色、气味等），适当分取 2.00 ml~10.0 ml 提取液（8.3.1.2 和 8.3.1.3），用浓缩装置（7.8）浓缩至 1 ml 以下，更换溶剂为正己烷（6.1）。

注：分取提取液体积和试样定容体积与样品中石油烃（C₁₀-C₄₀）的浓度范围，参见附录 B 中表 B.1。

8.3.3 净化

先后用 8.0 ml 二氯甲烷（6.4）和 8.0 ml 正己烷（6.1）淋洗硅酸镁柱（6.21），待硅酸镁柱（6.21）近干时，将浓缩液（8.3.2）全部转移至硅酸镁柱（6.21）中，用 8.0 ml 正己烷（6.1）洗脱，靠重力自然流下，收集洗脱液于 10 ml 浓缩管中。用浓缩装置（7.8）浓缩，并用正己烷（6.1）定容至 1.0 ml，转移至样品瓶中待测。

注 1：若样品中石油烃（C₁₀-C₄₀）浓度较高，可直接将洗脱液收集到 10 ml 比色管（7.9）中，用正己烷（6.1）定容后待测。

注 2：1000 mg 硅酸镁柱（6.21），最多可吸附 15 mg 硬脂酸十八烷基酯（6.7），如果样品中极性物质含量较高（> 300 g/kg），应选用规格更大的硅酸镁柱（6.21）。硅酸镁柱对极性物质的净化效率检查，见附录 A 中表 A.2。

8.4 空白试样制备

用石英砂（6.22）或实验用水代替样品，按照与试样制备（8.3）完全相同的步骤进行空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 色谱参考条件

进样口温度：320 °C，色谱柱（7.3）载气（6.24）流速：3.0 ml/min。

FID 检测器温度：330 °C，燃烧气（6.25）流量：40.0 ml/min，助燃气（6.26）流量：400 ml/min，尾吹气流量：30.0 ml/min。

升温程序：初始温度 60 °C，保持 1 min，以 20 °C/min 升到 320 °C，保持 20 min。

进样方式：不分流进样，进样 0.75 min 后分流，分流比 60:1，进样体积：1.0 µl。

9.2 气相色谱仪性能检测

优化气相色谱条件，使石油烃（C₁₀-C₄₀）标准溶液的色谱峰得到基线分离。正四十烷（C₄₀H₈₂）相对于正二十烷（C₂₀H₄₂）的峰面积比（歧化比）应≥0.75。否则，应对进样系统进行维护（包括老化色谱柱、剪切柱头（1 cm~2 cm）、清洗进样针、更换进样口的衬管和石英棉等）。

9.3 校准

9.3.1 石油烃（C₁₀-C₄₀）保留时间窗的确定

根据石油烃（C₁₀-C₄₀）保留时间窗对目标化合物进行定性。取 1.0 µl 正癸烷-正四十烷混合使用液

(6.19)，按照优化后的色谱条件(9.1)进行分析，记录色谱峰的保留时间。从正癸烷($n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$)出峰开始，到正四十烷($n\text{-C}_{40}\text{H}_{82}$)出峰结束为石油烃($\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$)的保留时间窗。

9.3.2 标准曲线建立

对浓度为0 $\mu\text{g/ml}$ 、310 $\mu\text{g/ml}$ 、620 $\mu\text{g/ml}$ 、1550 $\mu\text{g/ml}$ 、3100 $\mu\text{g/ml}$ 、6200 $\mu\text{g/ml}$ 、9300 $\mu\text{g/ml}$ 的石油烃($\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$)标准使用液(6.16)，按色谱参考条件(9.1)和确定的保留时间窗(9.3.1)，依次进样分析。从 $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ (包含)出峰开始到 $n\text{-C}_{40}\text{H}_{82}$ (包含)出峰结束连接一条水平基线进行积分，计算石油烃($\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$)的总峰面积(扣除柱流失后的总峰面积)。以标准溶液的浓度($\mu\text{g/ml}$)为横坐标，以保留时间窗内扣除柱流失后的石油烃($\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$)的总峰面积为纵坐标，建立标准曲线。

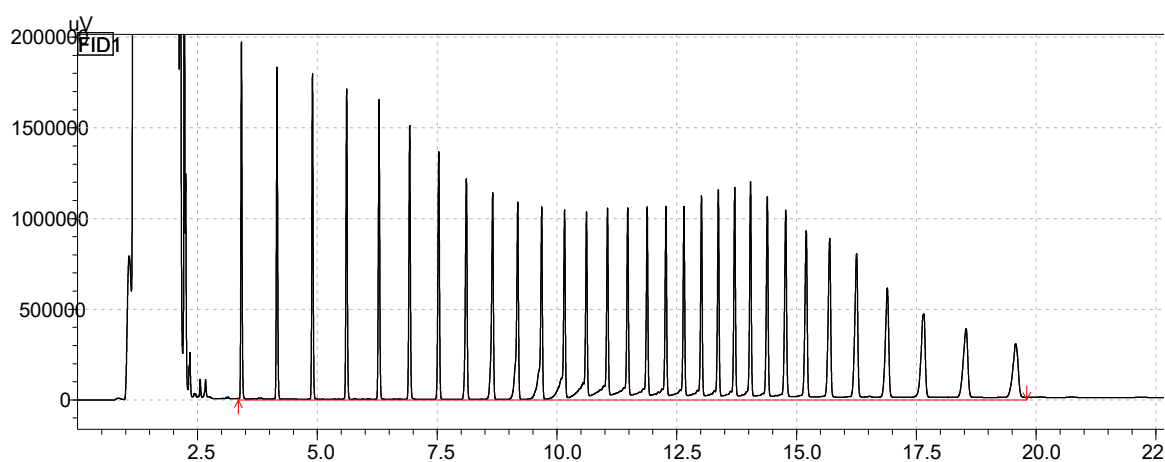


图1 石油烃($\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$)标准样品(3100 mg/L)色谱图

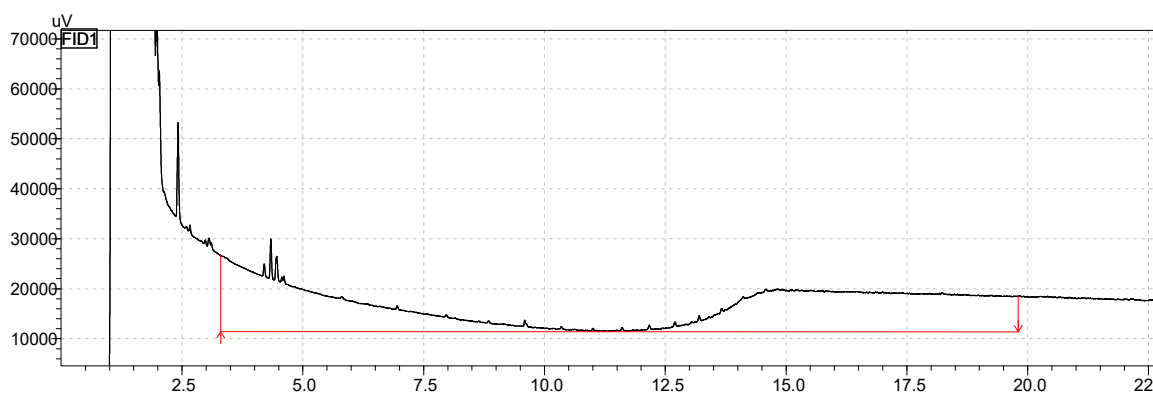


图2 柱流失色谱图(试剂空白，正己烷)

9.4 试样的测定

按照与标准曲线建立相同的色谱条件(9.1)进行试样(8.3)的测定。

9.5 空白试样的测定

按照与试样的测定(9.4)相同的步骤进行空白试样(8.4)的测定。

10 结果计算与表示

10.1 定量分析

在与标准曲线建立相同的色谱条件下分析空白试样（9.5）和试样（8.3），计算保留时间窗内石油烃（C₁₀-C₄₀）的总峰面积，根据标准曲线（9.3.2），外标法定量。

注：在本标准规定的气相色谱条件下，会引起显著的柱流失（基线上升），因此，每批次样品都应分析试剂空白样品（正己烷，6.1），采集柱流失谱图，用于扣除柱流失峰面积。

10.2 结果计算

根据相关生态环境污染物控制标准的需要，按公式（1）或（2）计算样品中石油烃（C₁₀-C₄₀）的含量：

$$w_1 = \frac{\rho \times V_3}{m} \times \frac{V_1}{V_2} \quad (1)$$

$$w_2 = \frac{\rho \times V_3}{m(1 - w_{H_2O})} \times \frac{V_1}{V_2} \quad (2)$$

式中： w_1 ——危险废物样品中石油烃（C₁₀-C₄₀）的含量，mg/kg；

w_2 ——一般固体废物样品中石油烃（C₁₀-C₄₀）的含量，mg/kg；

ρ ——由标准曲线所得试样中石油烃（C₁₀-C₄₀）的质量浓度，μg/ml；

V_3 ——试样定容体积，ml；

m ——样品质量（湿重），g；

w_{H_2O} ——样品含水率，%；

V_1 ——提取液定容体积，ml；

V_2 ——分取提取液体积，ml。

当试样中石油烃（C₁₀-C₄₀）的浓度超出标准曲线上限时，应适当减少分取提取液的体积，重新净化后上机测定。

10.3 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。

水性液态样品的检测结果用 mg/kg 表示，油状、固态和半固态样品的检测结果用 g/kg 表示。

11 准确度

11.1 精密度

7 家实验室分别对石油烃（C₁₀-C₄₀）含量为 310 mg/kg、3100 mg/kg、18000 mg/kg 的石英砂空白加标样品，进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 2.4%~7.5%、0.64%~12%、2.3%~5.6%；

实验室间相对标准偏差分别为 7.1%、12%、7.5%。重复性限分别为 0.04 g/kg、0.49 g/kg、1.6 g/kg；再现性限分别为 0.08 g/kg、1.1 g/kg、3.4 g/kg。

7 家实验室分别对 S1（石油开采钻井泥浆，半固态）、S2-1（煤焦油，油状固态）、S2-2（石油化工污水处理厂污泥，油泥状固态）、S3（废切削液，乳化液）、S4（废润滑油，油状液体）5 种固体废物样品，进行了 6 次重复测定：其石油烃（C₁₀-C₄₀）含量分别为 0.95 g/kg、172 g/kg、63.6 g/kg、11.4 g/kg、805 g/kg；实验室内相对标准偏差范围分别为 0.94%~14%、3.0%~14%、3.3%~15%、1.1%~11%、2.4%~8.6%；实验室间相对标准偏差分别为 20%、9.6%、49%、19%、12%。重复性限分别为 0.17 g/kg、33 g/kg、14 g/kg、2.6 g/kg、121 g/kg；再现性限分别为 0.57 g/kg、55 g/kg、88 g/kg、6.4 g/kg、294 g/kg。

方法精密数据，参见附录 C 中的表 C.1 和表 C.2。

11.2 正确度

7 家实验室分别对石油烃（C₁₀-C₄₀）加标量为 310 mg/kg、3100 mg/kg、18000 mg/kg 的石英砂空白加标样品，进行了 6 次重复测定：加标回收率分别为 103 %~125 %、81.0 %~111 %、77.3 %~93.4 %；加标回收率最终值分别为 111 %±16 %、91 %±22 %、81 %±12 %。

7 家实验室分别对石油开采钻井泥浆（半固态）、煤焦油（油状固态）、石油化工污水处理厂污泥（油泥状固态）、废切削液（乳化液）、废润滑油（油状液体）5 种固体废物加标样品，进行了 6 次重复测定：石油烃（C₁₀-C₄₀）加标量分别为 1.50 g/kg、360 g/kg、63.0 g/kg、18.0 g/kg、720 g/kg；加标回收率分别为 72.0 %~125 %、72.7 %~113 %、66.6 %~127 %、59.1 %~107 %、60.6 %~106 %；加标回收率最终值分别为 93 %±44 %、92%±36 %、91%±42 %、76 %±32 %、79 %±28 %。

方法正确度数据，参见附录 C 中的表 C.3 和表 C.4。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白

每批样品（≤20 个）至少做 1 个空白试样（8.4），空白试样的值应低于同批次样品浓度最小值的 10%，否则需检验流程中的每一步骤，以确定空白值高产生的原因。

12.2 校准

初次校准时，标准曲线的相关系数应≥0.999。

每批样品（≤20 个）应测试 1 次校准曲线中间点浓度的标准溶液（曲线范围的 40%~80%），测定结果与初始校准时的相对误差应在±10%以内，否则，需重新建立标准曲线。

12.3 硅酸镁柱适用性检查

每批硅酸镁柱（6.21）或硅酸镁吸附剂在使用前均应检查其对石油烃（C₁₀-C₄₀）的回收率及其对极性物质的净化效率。标准油的加标回收率应≥90%；净化效率应≥85%。否则，应换用其他批次硅酸镁柱（6.21）并进行检查。如果自制硅酸镁柱，应对硅酸镁吸附剂进行活化或更换其他批次硅酸镁吸附剂并进行检查。硅酸镁柱适用性检查方法，见附录 A。

注：硅酸镁吸附剂活化方法见 HJ 1021。

12.4 平行样测定

每批样品（ ≤ 20 个）至少抽取 1 个样品进行平行测定，当样品含量大于测定下限时，平行样测定结果的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

注：对难于混匀的油泥状固态样品，不建议做实验室间的平行样测定。

12.5 基体加标

每批样品（ ≤ 20 个）应至少随机抽取 1 个样品做基体加标，石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）的加标回收率应在 59%~130%之间。

13 注意事项

高浓度样品残留会影响低浓度样品的测定，可通过分析试剂空白样品（正己烷），直至空白样品中目标化合物的浓度低于检出限时，方可分析下一个样品。

在正构烷烃与溶剂峰之间出现色谱峰，表明样品中含有一定量的低沸点、挥发性石油烃；在正构烷烃之后出现色谱峰，或其基线明显升高，表明样品中含有一定量的高沸点的石油烃。可根据需要，在检测报告予以注明。

附 录 A
(规范性附录)
硅酸镁柱适用性检查

A.1 标准油的回收率检查

每批硅酸镁柱（6.21）或硅酸镁吸附剂在使用前均应检查其对石油烃（C₁₀-C₄₀）的回收率，标准油的加标回收率应≥90%。否则，应换用其他批次硅酸镁柱（6.21）并进行检查。如果自制硅酸镁柱，应对硅酸镁吸附剂进行活化或更换用其他批次硅酸镁吸附剂并进行检查。检查方法如下：

取 1.00 ml 混合标准油溶液（6.17），按 8.3.3 步骤过硅酸镁柱（6.21），用 8.0 ml 正己烷（6.1）洗脱，并用正己烷（6.1）定容至 10.0 ml，另取 1.00 ml 混合标准油溶液（6.17），用正己烷（6.1）稀释 10 倍，分别用气相色谱分离检测。

按公式（A.1）计算标准油的回收率：

$$P_1 = A_1 / A_2 \times 100\% \quad (\text{A.1})$$

式中：P₁——标准油的加标回收率，%；

A₁——经硅酸镁柱净化处理后标准油的峰面积（扣除柱流失）；

A₂——稀释 10 倍后的未经净化处理的标准油的峰面积（扣除柱流失）。

表 A.1 过硅酸镁柱后标准油的回收率检查

标准油加入量（mg）	过柱后 净峰面积（A ₁ ）	未过柱 净峰面积（A ₂ ）	标准油回收率 P ₁ （%）
硅酸镁柱或硅酸镁吸附剂 规格、批号			

A.2 对极性物质的净化效率检查

每批硅酸镁柱（6.21）或硅酸镁吸附剂在使用前均应检查其对极性物质的净化效率，净化效率应≥85%。否则，应换用其他批次硅酸镁柱（6.21）并进行检查。如果自制硅酸镁柱，应对硅酸镁吸附剂进行活化或更换其他批次硅酸镁吸附剂并进行检查。检查方法如下：

取 1.00 ml 硬脂酸十八烷基酯溶液（6.20），按 8.3.3 步骤过硅酸镁柱（6.21），用 8.0 ml 正己烷（6.1）洗脱并定容至 10.0 ml；另取 1.00 ml 硬脂酸十八烷基酯溶液（6.20），用正己烷（6.1）稀释 10 倍，分别用气相色谱分离检测。比较净化后和稀释后未经净化处理的硬脂酸十八烷基酯的峰面积，计算硬脂酸十八烷基酯的洗脱效率（A₃/A₄）。

按公式（A.2）计算硅酸镁柱对极性物质的净化效率：

$$P_2 = (1 - A_3 / A_4) \times 100\% \quad (\text{A.2})$$

式中：P₂——硅酸镁柱对极性物质的净化效率，%；

A₃——经硅酸镁柱净化处理后硬脂酸十八烷基酯的峰面积（扣除柱流失）；

A_4 —— 稀释 10 倍后未经净化处理的硬脂酸十八烷基酯的峰面积（扣除柱流失）。

表 A. 2 硅酸镁柱对极性物质的净化效率检查

硬脂酸十八烷基酯 加入量 (mg)	未过柱 净峰面积 (A_4)	过柱后 净峰面积 (A_3)	净化效率 P_2 (%)
硅酸镁柱或硅酸镁吸附剂 规格、批号			

附录 B

（资料性附录）

分取提取液体积与样品中石油烃（C₁₀-C₄₀）的浓度范围

分取提取液体积与硅酸镁柱可吸附极性物质的上限

分取提取液体积与样品中石油烃（C₁₀-C₄₀）的浓度范围，见表 B.1；分取提取液体积与硅酸镁柱可吸附极性物质（硬脂酸十八烷基酯）的上限，见表 B.2。

表 B.1 分取提取液体积与样品中石油烃（C₁₀-C₄₀）的浓度范围

取样量 m (g)	提取液体积 V_1 (ml)	分取提取液体积 V_2 (ml)	试样定容体积 V_3 (ml)	预估测定下限 (g/kg)	测定上限 (g/kg)
5.00	100	10.0	1.0	0.72	18.6
5.00	100	10.0	10.0	7.20	186
5.00	100	5.0	10.0	14.4	372
5.00	100	2.0	10.0	36.0	930
计算公式	—			$0.36/m \times V_3 \times V_1/V_2$	$9.3/m \times V_3 \times V_1/V_2$
注：计算公式中 0.36 为取样量 10.00 g 时，测定下限浓度，mg/ml；9.30 为标准曲线上限浓度，mg/ml。					

表 B.2 分取提取液体积与硅酸镁柱可吸附极性物质（硬脂酸十八烷基酯）的上限

取样量 m (g)	提取液体积 V_1 (ml)	分取提取液体积 V_2 (ml)	试样定容体积 V_3 (ml)	可吸附极性物质 上限 (g/kg)
5.00	100	10.0	1.0	30.0
5.00	100	10.0	10.0	30.0
5.00	100	5.0	10.0	60.0
5.00	100	2.0	10.0	150
5.00	100	1.0	10.0	300
计算公式	—			$15/m \times V_1/V_2$
注 1：极性物质含量为过硅酸镁柱前与过硅酸镁柱后，石油烃（C ₁₀ -C ₄₀ ）测定结果之差。				
注 2：计算公式中 15 为 1000 mg 硅酸镁柱最多可吸附极性物质（硬脂酸十八烷基酯）的量，mg。				
注 3：如果样品中极性物质含量超过硅酸镁柱的吸附容量，应适当减少取样量或使用更大规格的硅酸镁柱。				

附 录 C
（资料性附录）
方法精密度和正确度

对于油状液体，称取 5 g（精确至 0.01 g）实际样品，加入 100 ml 实验用水，按本标准 8.3.1.2 中规定的操作步骤，进行试样的制备。

对于乳化液（废切削液）、固态和半固态样品，称取 30 g（精确至 0.01 g）实际样品，根据不同样品的含水率，加入适量的无水硫酸钠（6.5）混合研磨至流砂状，分别称取 6 等分研磨干燥后的样品，按标准 8.3.1.3 中规定的操作步骤，进行试样的制备。7 家实验室中有一家实验室使用超声波法进行样品的提取，其他实验室使用水平震荡法进行样品的提取。

7 家实验室分别对每个样品重复测定 6 次。精密度测试数据汇总见表 C.1 和表 C.2；正确度测试数据汇总见表 C.3 和表 C.4。

表 C.1 空白加标样品测试精密度汇总表

样品编号	1	2	3
样品类型	空白（石英砂）加标	空白（石英砂）加标	空白（石英砂）加标
加标浓度（mg/kg）	310	3100	18000
实测平均浓度（g/kg）	0.34	2.82	14.6
实验室内相对标准偏差（%）	2.4~7.5	0.64~12	2.3~5.6
实验室间标准偏差（g/kg）	0.024	0.35	1.1
实验室间相对标准偏差（%）	7.1	12	7.5
重复性 r（g/kg）	0.04	0.49	1.6
再现性 R（g/kg）	0.08	1.1	3.4
备注： 提取液体积均为 100 ml	取样量：10.00 g，提取液：100 ml，分取提取液：10.0 ml，试样定容至 1.0 ml。	取样量：5.00 g，提取液：100 ml，分取提取液：10.0 ml，试样定容至 1.0 ml。	取样量：5.00 g，提取液：100 ml，分取提取液：10.0 ml，试样定容至 1.0 ml。

表 C.2 实际样品测试精密度汇总表

样品编号	S1	S2-1	S2-2	S3	S4
样品类型	石油开采 钻井泥浆	煤焦油	石化污水处理 厂污泥	废切削液	废润滑油
样品状态	半固态	油状固体	油泥状固体	乳化液	油状液体
实测平均浓度（g/kg）	0.95	172	63.6	11.4	805
室内相对标准偏差（%）	0.94~14	3.0~14	3.3~15	1.1~11	2.4~8.6
室内标准偏差（g/kg）	0.194	16.5	31.1	2.14	97.2
室内相对标准偏差（%）	20	9.6	49	19	12
重复性 r（g/kg）	0.17	33	14	2.6	121
再现性 R（g/kg）	0.57	55	88	6.4	294
备注： 提取液体积均为 100 ml	取样量：5.00 g， 分取提取液： 10.0 ml，试样定 容至 1.0 ml。	取样量：5.00 g， 分取提取液： 2.00 ml，试样定 容至 10.0 ml。	取样量：5.00 g， 分取提取液： 10.0 ml，试样定 容至 10.0 ml。	取样量：5.00 g， 分取提取液： 10.0 ml，试样定 容至 1.0 ml。	取样量：5.00 g， 分取提取液：2.0 ml，试样定容至 10.0 ml。

表 C.3 空白加标样品测试正确度汇总表

样品 编号	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	原样品 浓度 (mg/kg)	加标回收率 范围 (%)	$\bar{p}$ (%)	S_p^- (%)	$\bar{p} \pm 2S_p^-$ (%)
1	空白(石英砂)加标	310	0	103~125	111	7.8	111±16
2	空白(石英砂)加标	3100	0	81~111	91.1	11	91±22
3	空白(石英砂)加标	18000	0	77~93	81.2	6.1	81±12

表 C.4 实际样品加标测试正确度汇总表

样品 编号	样品类型	加标 浓度 (g/kg)	原样品 浓度 (mg/kg)	加标回收 率范围 (%)	$\bar{p}$ (%)	S_p^- (%)	$\bar{p} \pm 2S_p^-$ (%)	备注
S1-JB	石油开采 钻井泥浆	1.500	0.93	72.0~125	93.2	22	93±44	取样量: 5.00 g, 分取提 取液: 10.0 ml, 试样定 容至 1.0 ml。
S2-1-JB	煤焦油	360.0	172	72.7~113	92.1	18	92±36	取样量: 5.00 g, 分取提 取液: 2.00 ml, 试样定 容至 10.0 ml。
2-2-JB	石化污水 处理厂污泥	63.0	63.6	66.6~127	91.4	21	91±42	取样量: 5.00 g, 分取提 取液: 10.0 ml, 试样定 容至 10.0 ml。
S3-JB	废切削液	18.0	11.4	59.1~107	76.1	16	76±32	取样量: 5.00 g, 分取提 取液: 10.0 ml, 试样定 容至 1.0 ml。
S4-JB	废润滑油	720.0	805	60.6~106	79.0	14	79±28	取样量: 2.50 g, 分取提 取液: 2.0 ml, 试样定 容至 10.0 ml。