

附件9

《固体废物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定
气相色谱法（征求意见稿）》
编制说明

《固体废物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》

标准编制组

二〇二六年六月

项目名称：固体废物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法

项目统一编号：2020-28

承担单位：中国环境科学研究院

编制组主要成员：周羽化、王 阳、王玉平、金海涛、王 瑾、

赵兢兢、周新宇、老明远、张 虞、雷 晶

国家环境分析测试中心技术管理负责人：王雁鹏

生态环境监测司负责人：仇鹏

目 录

1 项目背景	1
1.1 任务来源	1
1.2 工作过程	1
2 标准制订的必要性分析	2
2.1 相关法律法规要求	2
2.2 石油烃（C ₁₀ -C ₄₀ ）的环境危害	3
2.3 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	7
2.4 本标准在框架体系中的定位	11
3 国内外相关分析方法研究	12
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	12
3.2 国内相关分析方法研究	16
3.3 文献资料研究	21
3.4 本标准与国内外相关分析方法标准的关系	21
4 标准制订的基本原则和技术路线	28
4.1 标准制订的基本原则	28
4.2 标准制订的技术路线	28
5 方法研究报告	30
5.1 方法研究的目标	30
5.2 方法原理	32
5.3 试剂和材料	32
5.4 仪器和设备	35
5.5 样品的采集和保存	35
5.6 试样制备	39
5.7 分析步骤	64
5.8 结果计算	74
5.9 准确度	75
5.10 质量保证和质量控制	79
6 方法比对	80
7 方法验证	83
7.1 方法验证方案	83
7.2 方法验证过程及结论	89
8 与开题报告的差异说明	90
9 标准实施建议	91
10 参考文献	91
附件：方法验证报告	92

《固体废物 石油烃(C₁₀-C₄₀)的测定 气相色谱法(征求意见稿)》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2020年6月,生态环境部下达了《关于开展2020年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》(环办法规函〔2020〕320号),其中《固体废物 总石油烃(C₁₀-C₄₀)的测定 气相色谱法》标准制订任务(项目统一编号:2020-28)由辽宁北方环境检测技术有限公司承担,协作单位为中国环境科学研究院。2025年4月,按照《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环法规〔2020〕4号)相关要求,项目承担单位变更为中国环境科学研究院。

1.2 工作过程

1.2.1 成立编制组

接到《固体废物 总石油烃(C₁₀-C₄₀)的测定 气相色谱法》国家生态环境标准制订任务后,于2020年6月成立标准编制组,标准编制组成员包括多年从事生态环境监测方法标准制修订工作的有经验的同志和现正在从事气相色谱、气相色谱-质谱分析及现场检测工作的青年技术骨干。

标准编制组根据《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环法规〔2020〕4号)《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)的有关要求,以及项目任务书的总体任务要求,查询和收集国内外相关标准和文献资料,确立了建立本标准的基本原则、研究目标和初步实验方案。

1.2.2 开展方法研究和条件实验

在对国内外相关标准和分析方法进行充分调研的基础上,开展方法研究,研究了样品预处理方法(包括样品提取方法、干扰物的分离和去除方法),标准样品和实际样品的保存方法等。在国内外相关标准、文献资料查询、方法研究和条件实验的基础上,编写了开题论证报告和标准草案,并提出方法验证方案。

1.2.3 项目开题

2025年4月24日,生态环境部监测司组织召开了标准开题论证会,会上专家组通过该标准的开题论证,并提出具体修改意见和建议如下:

- (1) 标准名称改为《固体废物 石油烃(C₁₀-C₄₀)的测定 气相色谱法》;
- (2) 开题论证报告中进一步补充说明固废样品选择类别依据;完善提取和净化的选择方式和条件,仪器条件选择和定量计算的方式;方法条件试验和方法验证中进一步补充有代表性的实际样品(如油状、液态状固废样品等);
- (3) 按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2020),《环境保护标准出版

技术指南》（HJ 565—2010）的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

2025 年 5 月～7 月，针对开题论证会上专家提出的意见，标准编制组对开题论证报告和标准草案进行了修改：

（1）补充完善了对固体废物样品选择类别依据，增加了油性液态样品提取方式和条件实验；

（2）优化了色谱条件，通过提高色谱柱升温速率、增加高温度段的保持时间，减少了样品在色谱柱中的残留；

（3）在方法验证方案中增加了含石油烃固废样品的种类。选择石油开采钻井泥浆（半固态）、炼焦煤气煤焦油（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）和废润滑油（油状液体）5 种含石油烃固体废物作为统一样品进行方法验证，并制定了详细的验证方案。

2025 年 7 月～11 月，组织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，以及辽宁北方环境检测技术有限公司共 7 家单位开展方法验证工作，并对参与验证的实验室相关人员进行了操作说明及培训。

2025 年 12 月～2026 年 2 月，标准编制组汇总处理方法验证数据，完善形成并提交《固体废物石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》的征求意见稿及其编制说明（含方法验证报告）。

2026 年 3 月，邀请三位专家对标准文本征求意见稿及其编制说明（含方法验证报告）进行了函审，标准编制组根据专家意见对标准文本征求意见稿及其编制说明进行了修改并逐条进行了回复，详见《固体废物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》征求意见稿修改说明。

1.2.4 征求意见稿技术审查会

2026 年 4 月 2 日，生态环境部生态环境监测司主持召开标准征求意见稿审查会。会议通过标准征求意见稿审查，建议按以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

（1）优化进样分流方式和定容溶剂等条件；

（2）按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565—2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后编制组按照审查意见，补充了不同进样方式（分流进样和不分流进样）的条件实验；用不同溶剂（正己烷和正庚烷）稀释正构烷烃标准储备液，绘制石油烃（C₁₀-C₄₀）标准曲线，比较了曲线的斜率、截距、残差、色谱图及柱流失情况，实验结果详见本编制说明 5.7.1.1 和 5.7.1.3；同时根据与会专家意见，对标准文本和编制说明进行了修改和完善，形成标准文本和编制说明的征求意见稿。

2 标准制订的必要性分析

2.1 相关法律法规要求

《中华人民共和国生态环境法典》第七十六条规定“国家建立健全生态环境监测制度。国务院生态环境主管部门会同有关部门制定生态环境监测规范，构建陆海统筹、天地一体、上下协同、信

息共享的生态环境监测网络，统一规划国家生态环境质量监测站点的设置，推进综合监测、协同监测和常态化监测，建立健全监测数据共享机制，加强对生态环境监测的管理。”《生态环境监测条例》第四条规定“国家建立健全生态环境监测制度，完善生态环境监测规范和标准。开展生态环境监测应当遵守生态环境监测规范和标准”。

因此，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，有必要开展固体废物中石油烃（C₁₀-C₄₀）的气相色谱法标准制订。

2.2 石油烃（C₁₀-C₄₀）的环境危害

2.2.1 石油烃的理化性质

油类物质是一种具有黏性，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，分为石油类和动植物油类^[1]。石油类主要是由烃类化合物组成的一种复杂的混合物，所以也称石油烃，除烃类之外还有含有少量的氧、氮、硫等元素的烃类衍生物。动植物油是动物油和植物油的总称，主要成分是饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的甘油酯，通常情况下不挥发；一般植物油为液体，动物油为固体，主要来自动物、植物和海洋生物。

石油的化学组成见表 1。其中，烃类物质一般按结构可分为 4 类，即烷烃、环烷烃、芳香烃、烯烃；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 95%~99%。

表 1 石油的化学组成

化学组成			含量 (%)
烃类	烷烃	饱和烃	96~99
	环烷烃		
	芳香烃	不饱和烃	
	烯烃		
非烃类	含氮、硫、氧化合物		1~4

2.2.2 常见石油烃种类及来源

（1）矿物油

矿物油是通过物理方法从石油中提炼出的基础油。矿物油是一种不同沸点石油馏分的复杂混合物，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：汽油馏分（<170℃），煤油馏分（170℃~250℃），轻柴油馏分（250℃~270℃），重柴油馏分（270℃~350℃），润滑油馏分（350℃~500℃），残渣（渣油）（>500℃）^[2]。各种石油馏分的沸点范围见表 2。

表 2 各种不同石油馏分的组成和沸点范围

馏分名称		碳氢化合物中 碳原子的数量	沸点的范围 (℃)	主要用途
轻馏分	燃料气	1~5	<30	石油气
	汽油	5~10	30~170	汽车燃料
中间馏分	石脑油	5~12	30~220	作为石油化工原料
	煤油和石蜡油	10~13	170~250	飞机燃料家庭燃料油灯的燃料
	柴油	13~25	250~350	中巴、巴士、重型汽车及工厂燃料透过裂解法制造更多的石油
重馏分	燃油	25~30	350~500	轮船、工厂、发电厂燃料透过裂解法制造更多的石油
	润滑油			帮助机械灵件的活动
	蜡			制造蜡烛.
	重油	>30	>500	轮船、工厂、发电厂燃料透过裂解法制造更多的石油
	沥青			铺路和防水材料

(2) 废矿物油

矿物油使用过程中因受杂质污染，氧化和热的作用，改变了原有的理化性能，而不能继续使用时，则成为了废矿物油。废矿物油是由多种物质组成的复杂混合物，主要成分有 C_{15} - C_{36} 的烷烃、芳香烃（苯系物）、多环芳烃（PAHs）、烯烃、酚类等。废矿物油主要来自于石油开采和炼制产生的油泥和油脚，矿物油类仓储过程中产生的沉淀物，机械、动力、运输等设备的更换油及再生过程中的油渣及过滤介质等。

(3) 石油烃（ C_{10} - C_{40} ）

石油烃（ C_{10} - C_{40} ）是指在本标准规定的条件下，能够被丙酮-正己烷（1+1）混合溶剂提取且不被硅酸镁吸附，在气相色谱图上保留时间介于 n - $C_{10}H_{22}$ （包含）与 n - $C_{40}H_{82}$ （包含）之间的物质（包括脂肪烃、脂环烃、芳香烃或烷基化的芳香烃等）。

石油烃（ C_{10} - C_{40} ）是总石油烃的一部分，它不包含汽油等 C_{10} 以下的挥发性组分，也不包含 C_{40} 以上的大分子的石油烃。

(4) 石油烃（ C_6 - C_9 ）

石油烃（ C_6 - C_9 ）是在特定的色谱条件（例如，HJ 1020—2019）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。

石油烃（ C_6 - C_9 ）是总石油烃的一部分，它主要包含汽油等挥发性，但不包含 C_6 以下的燃料气，也不包含 C_{10} 及 C_{10} 以上的半挥发性石油烃。

(5) 危险废物名录中涉及到的含矿物油或石油烃的危险废物

《国家危险废物名录（2025 年版）》中涉及含矿物油或石油烃的危险废物类别有 HW08（废矿物油与含矿物油废物）、HW09（油/水、烃/水或乳液）和 HW11（精馏残渣）。HW08 主要来源于石油、天然气的开采，精炼石油产品制造和其他非特定行业产生的浮油、沉渣、含油污泥、废润滑油等。HW09 主要来源于机械加工行业产生的油/水、烃/水混合物或乳液。HW11 主要来源于石

油精炼过程中产生的酸焦油和其他焦油、炼焦生产过程中产生的精（蒸）馏残渣及其副产品、燃气生产过程中产生的煤焦油和废水处理污泥等。产生含矿物油或石油烃危险废物的行业类别和生产工艺过程，见表3。

表3 产生含矿物油或石油烃危险废物的行业类别和生产工艺过程

废物类别	行业来源	废物代码	危险废物	危险特性
HW08 废矿物油与 含矿物油 废物	石油开采	071-001-08	石油开采和联合站贮存产生的油泥和油脚	T,I
		071-002-08	以矿物油为连续相配制钻井泥浆用于石油开采所产生的钻井岩屑和废弃钻井泥浆	T
	天然气开采	072-001-08	以矿物油为连续相配制钻井泥浆用于天然气开采所产生的钻井岩屑和废弃钻井泥浆	T
HW08 废矿物油与 含矿物油 废物	精炼石油 产品制造	251-001-08	清洗矿物油储存、输送设施过程中产生的油/水和烃/水混合物	T
		251-002-08	石油初炼过程中储存设施、油-水-固态物质分离器、积水槽、沟渠及其他输送管道、污水池、雨水收集管道产生的含油污泥	T,I
		251-003-08	石油炼制过程中含油废水隔油、气浮、沉淀等处理过程中产生的浮油、浮渣和污泥（不包括废水生化处理污泥）	T
		251-004-08	石油炼制过程中溶气浮选工艺产生的浮渣	T,I
		251-005-08	石油炼制过程中产生的溢出废油或乳剂	T,I
		251-006-08	石油炼制换热器管束清洗过程中产生的含油污泥	T
		251-010-08	石油炼制过程中澄清油浆槽底沉积物	T,I
		251-011-08	石油炼制过程中进油管路过滤或分离装置产生的残渣	T,I
		251-012-08	石油炼制过程中产生的废过滤介质	T
HW08 废矿物油与 含矿物油 废物	电子元件及专用材料制造	398-001-08	锂电池隔膜生产过程中产生的废白油	T
	橡胶制品业	291-001-08	橡胶生产过程中产生的废溶剂油	T,I
	非特定行业	900-203-08	使用淬火油进行表面硬化处理产生的废矿物油	T
		900-204-08	使用轧制油、冷却剂及酸进行金属轧制产生的废矿物油	T
HW08 废矿物油与 含矿物油 废物	非特定行业	900-201-08	清洗金属零部件过程中产生的废弃煤油、柴油、汽油及其他由石油和煤炼制生产的溶剂油	T,I
		900-203-08	使用淬火油进行表面硬化处理产生的废矿物油	T
		900-204-08	使用轧制油、冷却剂及酸进行金属轧制产生的废矿物油	T
		900-205-08	镀锡及焊锡回收工艺产生的废矿物油	T
HW08 废矿物油与 含矿物油 废物	非特定行业	900-209-08	金属、塑料的定型和物理机械表面处理过程中产生的废石蜡和润滑油	T,I
		900-210-08	含油废水处理中隔油、气浮、沉淀等处理过程中产生的浮油、浮渣和污泥（不包括废水生化处理污泥）	T,I
HW08 废矿物油与 含矿物油	非特定行业	900-213-08	废矿物油再生净化过程中产生的沉淀残渣、过滤残	T,I

废物类别	行业来源	废物代码	危险废物	危险特性
废物			渣、废过滤吸附介质	
		900-214-08	车辆、轮船及其它机械维修过程中产生的废发动机油、制动器油、自动变速器油、齿轮油等废润滑油	T,I
		900-215-08	废矿物油裂解再生过程中产生的裂解残渣	T,I
		900-216-08	使用防锈油进行铸件表面防锈处理过程中产生的废防锈油	T,I
		900-217-08	使用工业齿轮油进行机械设备润滑过程中产生的废润滑油	T,I
		900-218-08	液压设备维护、更换和拆解过程中产生的废液压油	T,I
		900-219-08	冷冻压缩设备维护、更换和拆解过程中产生的废冷冻机油	T,I
		900-220-08	变压器维护、更换和拆解过程中产生的废变压器油	T,I
		900-221-08	废燃料油及燃料油储存过程中产生的油泥	T,I
		900-249-08	其他生产、销售、使用过程中产生的废矿物油及沾染矿物油的废弃包装物	T,I
HW09 油/水、烃/水混合物或乳化液	非特定行业	900-005-09	水压机维护、更换和拆解过程中产生的油/水、烃/水混合物或乳化液	T
		900-006-09	使用切削油或切削液进行机械加工过程中产生的油/水、烃/水混合物或乳化液	T
		900-007-09	其他工艺过程中产生的油/水、烃/水混合物或乳化液	T
HW11 精（蒸）馏残渣	精炼石油产品制造	251-013-11	石油精炼过程中产生的酸焦油和其他焦油	T
HW11 精（蒸）馏残渣	煤炭加工	252-002-11	煤气净化过程氨水分离设施底部的焦油和焦油渣	T
		252-004-11	炼焦过程中焦油储存设施中的焦油渣	T
		252-005-11	煤焦油加工过程中焦油储存设施中的焦油渣 炼焦及煤焦油加工过程中的废水池残渣	T
		252-007-11	炼焦及煤焦油加工过程中的废水池残渣	T
HW11 精（蒸）馏残渣	煤炭加工	252-009-11	轻油回收过程中的废水池残渣	T
		252-010-11	炼焦、煤焦油加工和苯精制过程中产生的废水处理污泥（不包括废水生化处理污泥）	T
		252-011-11	焦炭生产过程中硫铵工段煤气除酸净化产生的酸焦油	T
		252-012-11	焦化粗苯酸洗法精制过程产生的酸焦油及其他精制过程产生的蒸馏残渣	T
	煤炭加工	252-013-11	焦炭生产过程中产生的脱硫废液煤	T
		252-016-11	沥青改质过程中产生的闪蒸油	T
		252-017-11	固定床气化技术生产化工合成原料气、燃料油合成原料气过程中粗煤气冷凝产生的焦油和焦油渣	T
HW11 精（蒸）馏残渣	燃气生产和供应业	451-001-11	煤气生产行业煤气净化过程中产生的煤焦油渣	T
		451-002-11	煤气生产过程中产生的废水处理污泥（不包括废水	T

废物类别	行业来源	废物代码	危险废物	危险特性
渣			生化处理污泥)	
		451-003-11	煤气生产过程中煤气冷凝产生的煤焦油	T
HW11 精(蒸)馏残 渣	石墨及其他非 金属矿物制品 制造	309-001-11	电解铝及其他有色金属电解精炼过程中预焙阳极、 碳块及其它碳素制品制造过程烟气处理所产生的 含焦油废物	
	环境治理业	772-001-11	废矿物油再生过程中产生的酸焦油	T
注：T 表示有毒；I 表示易燃；T，I 表示有毒且易燃。				

2.2.3 石油烃的危害

随着经济的发展，石油已成为人类最主要的能源需求之一。在石油的开采、加工和利用过程中，石油烃可能会进入土壤、地表水、地下水和海洋，从而引起环境的污染和破坏。

(1) 石油烃对人体的危害

石油类污染物能通过食物链在动植物体内逐级富集，摄入人体后会对消化系统产生危害，可导致急性中毒、严重腹泻，同时还能引起手脚麻痹，头晕，昏迷，神经紊乱等症状，对人的血液、免疫系统、肺、皮肤和眼睛等也有一定的毒害作用，特别是其中的多环芳烃，对人体有致癌、致变、致畸作用^[2]。

(2) 石油烃对水体及水生生物的危害

石油在水体环境中的大量存在会对水体生态系统造成危害。石油对水的色、味和溶解氧均有较大影响，因此对水生生物的危害很大。在海水中，当石油的质量浓度为 0.01 mg/L 时，24 h 就能使鱼体产生油臭味。石油黏着到鱼鳃上或黏附在鱼卵上，很快会使鱼窒息死亡，或使孵化过程受到影响。水体中含有一定量石油类物质，会在水面形成厚度不一的油膜，对水体的复氧过程有破坏作用，因而会对水质及水中动、植物的生存有影响。另外，水中的鱼、贝等生物会将石油类物质中的“三致”（致癌、致畸、致突变）物质富集，通过食物链传递给人体^[3]。

(3) 石油烃对植物的危害

石油污染物对不同作物的影响不同，其对作物的不利影响主要表现为发芽出苗率下降，生育期推迟，贪青晚熟，结实率下降，抗倒伏、抗病虫害的能力降低等。石油中富含反应基，能与无机氮、磷结合并限制硝化作用和脱磷酸作用，从而使土壤有效氮、磷浓度减少，影响作物的吸收。石油还会黏着在植物的根表面，形成黏膜，阻碍根系的呼吸与吸收，引起根系腐烂，影响作物根系的生长，甚至造成作物的死亡，使作物减产。

(4) 石油烃对土壤的危害

油类物质排入土壤后，由于石油烃类物质的水溶性一般很小，土壤颗粒受石油类烃物质污染后不易被水浸润，因此不能形成有效的土壤内导水通路，导致渗水量下降，土壤透水性降低。

2.3 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2.3.1 相关生态环境标准和管理工作要求

(1) 目标物和限值要求

- a) 《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6—2007）附录 B 中规定“石油溶剂”

为有毒物质（序号为 109），并规定含有附录 B 中的一种或一种以上有毒物质的总含量≥3% 时，即为危险废物。该控制标准的目标物为“石油溶剂”，其中不包含汽油等挥发性石油烃。

b) 《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918—2002）“污泥农用时污染物控制标准限值”中规定了“石油类”的控制限值为 3000 mg/kg。该控制标准的目标物为“石油类”（或矿物油）。

c) 《城镇污水处理厂污泥泥质》（GB/T 24188—2009）表 2 “泥质选择性控制指标及限值”中规定了“矿物油”的限值为 3000 mg/kg。该控制标准的目标物为“矿物油”。

d) 《农用污泥污染物控制标准》（GB 4284—2018）中规定，A 级污泥产物中“矿物油”的最高允许含量为 500 mg/kg，B 级污泥产物中“矿物油”的最高允许含量为 3000 mg/kg。该控制标准的目标物为“矿物油”。

e) 《城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质》（CJ/T 309—2009）中规定 A 级污泥的限值小于 500 mg/kg，B 级污泥的限值小于 3000 mg/kg。该控制标准的目标物为“矿物油”。

(2) 监测方法要求

a) 《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6—2007）推荐的监测方法为 GB 5085.6—2007 附录 O 中的方法“超临界流体萃取-单波长红外光谱法”。该方法为暂定方法。

b) 《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918—2002）推荐的监测方法为《农用污泥监测分析方法》的三波长红外分光光度法。

c) 《城镇污水处理厂污泥泥质》（GB/T 24188—2009）推荐的监测方法为《城市污水处理厂污泥检验方法》（CJ/T 221）中的三波长红外分光光度法和紫外分光光度法，其中红外分光光度法为仲裁方法。

d) 《农用污泥污染物控制标准》（GB 4284—2018）推荐的监测方法为《城市污水处理厂污泥检验方法》（CJ/T 221）中的三波长红外分光光度法和紫外分光光度法。

e) 《城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质》（CJ/T 309—2009）推荐的监测方法为《农用污泥监测分析方法》的三波长红外分光光度法。

上述城镇污水处理厂污泥或农用污泥控制标准中推荐的测定污泥中“矿物油”的方法《农用污泥监测分析方法》为暂定方法，待国家方法标准发布后执行国家标准；《城市污水处理厂污泥检验方法》（CJ/T 221）的最新版本为《城镇污泥标准检验方法》（CJ/T 221—2023）。

我国现行固体废物控制标准中对石油烃（矿物油）的限值及推荐的监测方法，见表 4。

表 4 我国现行固体废物控制标准中对石油烃（矿物油）的限值及推荐的监测方法

标准名称	标准编号	目标物	最高允许含量	推荐检测方法
危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别	GB/T 5085.6—2007	石油溶剂	≥3% 即符合 危险废物条件	（GB/T 5085.6—2007 附录 O）超临界流体萃 取-单波长红外光谱法
城镇污水处理厂污 染物排放标准	GB 18918—2002	石油类 （矿物油）	污泥农用时 3000 mg/kg	CJ/T 221—2023 《城镇 污泥标准检验方法》 （6.7）红外分光光度法 （6.8）紫外分光光度法
城镇污水处理厂污 泥处置 农用泥质	CJ/T 309—2009	矿物油	A 级污泥：<500 mg/kg B 级污泥：<3000 mg/kg	
城镇污水处理厂 污泥泥质	GB/T 24188—2009	矿物油	3000 mg/kg	
农用污泥污染物控 制标准	GB 4284—2018	矿物油	A 级污泥产物：<500 mg/kg B 级污泥产物：<3000 mg/kg	

(3) 现行固体废物中“石油烃”监测方法标准面临的问题

我国现行测定固体废物中石油烃（矿物油）的方法标准有 3 种：

1) 超临界流体萃取-单波长红外光谱法

《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6—2007）推荐使用其附录 O 红外光谱法测定有毒物质“石油溶剂”的含量。该方法以四氯化碳为溶剂，用 SFE（超临界 CO₂ 萃取仪）提取固体废物中的石油烃，用散装的硅胶或固相萃取小柱去除提取物中的干扰物质（玉米油等极性物质）后，用红外光谱仪（IR）在波数为 2800 cm⁻¹~3000 cm⁻¹（2950 cm⁻¹）谱带处，测定“可提取石油烃总量”，并明确指出该方法适用于固体废物中可提取石油烃总量（TRPHS）的测定，不适用于测定汽油或其它挥发性组分。

该方法作为鉴定危险废物的配套方法存在如下问题：

- a) 使用破坏臭氧层物质四氯化碳为提取剂。
- b) 直接翻译采用 EPA METHOD 3560 分析方法，未经实验室间方法验证；
- c) 使用的萃取设备（SFE，超临界 CO₂ 萃取仪）在我国环境监测机构占有率极低，不易推广普及；
- d) 在单波长下，即波数为 2800 cm⁻¹~3000 cm⁻¹（2950 cm⁻¹）处测定“石油溶剂”，关注的是脂肪烃中-CH₂和-CH₃中 C-H 键的伸缩振动，而忽略了芳香环中 C-H 键的伸缩振动，因此测定结果受油品（标准油组成）的影响较大；
- e) 目标物中可能包含高沸点的、大分子的、无毒害作用的石油烃。

2) 三波长红外分光光度法

最新版本的《城镇污泥标准检验方法》（CJ/T 221—2023）（6.7）“油类 红外分光光度法”将提取溶剂“四氯化碳”改为“四氯乙烯”。方法原理是以四氯乙烯为溶剂索式提取污泥中的“总油”，提取液用硅酸镁为吸附剂去除“动植物油”等极性物质后，测定“矿物油”。“总油”和“矿物油”的含量均由波数为 2930 cm⁻¹、2960 cm⁻¹和 3030 cm⁻¹全部或部分谱带处的吸光度计算。与 GB 5085.6—2007 的附录 O 相比，该方法在三波长下测定矿物油，测定结果不受标准油组分的影响，但仍然存在如下问题：

a) 使用四氯乙烯为提取溶剂，四氯乙烯不仅价格昂贵，而且也是一种含氯有机溶剂，其分子结构中的氯原子会在大气平流层中释放出来，催化臭氧分子的分解，从而破坏臭氧层。在《蒙特利尔议定书》及其修正案中，四氯乙烯被明确列为附件 C 第一类受控物质，属于需要逐步淘汰的消耗臭氧层物质（ODS）。根据议定书的规定，发达国家已在 2020 年全面淘汰四氯乙烯的生产和使用，发展中国家则可以延缓至 2030 年完成淘汰。

- b) 目标物中包含汽油等挥发性组分及高沸点、大分子的无毒害作用的石油烃。

3) 紫外分光光度法

《城镇污泥标准检验方法》（CJ/T 221—2023）（6.8）规定用紫外分光光度法测定污泥中的“矿物油”。其方法原理是：石油及其产品在紫外光区有特征吸收，芳香族化合物主要吸收波长在 250 nm~260 nm；带共轭双键的化合物主要吸收波长在 215 nm~230 nm。一般原油和重质油选 254 nm，轻质油及炼油厂的油品选 225 nm。以石油醚（沸程 30℃~60℃）为溶剂，用索式提取器在水浴中控温（65℃）回流提取（≥6.5 h）污泥中的油类物质，然后在 225 nm 或 254 nm 处测定提取液的吸光度。该方法存在如下问题：

- a) 测定结果受油品（标准油组成）的影响较大；

- b) 测定结果可能包含动植物油等极性物质；
- c) 提取液中包含挥发性组分及高沸点的、大分子的、无毒害作用的石油烃。

综上所述，我国测定固体废物中石油烃（矿物油）的 3 个现行方法标准，均存在不同程度的问题。由于四氯化碳已被禁止使用，“超临界流体萃取-单波长红外光谱法”实际上处于停用状态。目前，危废鉴别最常用的方法是“CJ/T 221—2023（6.7）三波长红外分光光度法”。但随着四氯乙烯即将被淘汰，建立健全与“危险废物鉴别标准、城镇污泥污染物控制标准”配套的“石油烃”监测方法标准已迫在眉睫。

2.3.2 本标准是否能支撑各项管理标准的需要

（1）目标物与控制标准的一致性

本标准《固体废物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》的目标物为石油烃（C₁₀-C₄₀），其定义为：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。

本标准的目标物“石油烃（C₁₀-C₄₀）”与当前控制标准中的“石油溶剂或可提取石油烃”及“矿物油”不太一致：

“石油溶剂或可提取石油烃”中不包含汽油等含挥发性组分，但可能包含高沸点的、无毒害作用的长链大分子石油烃；“矿物油”中既包含汽油等含挥发性组分，也包含高沸点的、无毒害作用的长链大分子石油烃；“石油烃（C₁₀-C₄₀）”中既不包含汽油等含挥发性组分，也不包含高沸点的、无毒害作用的长链大分子石油烃。用气相色谱法测定环境介质中的石油烃（C₁₀-C₄₀），既可以避免使用消耗臭氧层物质（ODS）四氯化碳和四氯乙烯，又可以避免将高沸点的、无毒害作用的长链大分子石油烃纳入“控制污染物”甚至“危险废物”的范畴。

（2）本标准的测定下限是否满足限值要求

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，本标准的检出限为 0.09 g/kg，测定下限为 0.36 g/kg（360 mg/kg）。可以满足《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6—2007）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918—2002）及系列相关“农用污泥污染物控制标准”对“石油烃”或“矿物油”监测的要求，其中最低限值为 A 级污泥（500 mg/kg）。

（3）本标准对管控标准要求的监测方法的响应情况

目前，本标准的方法原理尚未被管理标准认可与推荐，待论证。

（4）结论

本标准的目标物及测定下限与相关控制标准的关系，见表 5。

表 5 本标准的目标物及测定下限与相关控制标准的关系

本标准 测定下限	相关控制标准			支撑管理情况
	标准名称及编号	目标物	限值	
石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)	《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》 (GB 5085.6—2007)	石油 溶剂	≥3% 即符合 危险废物条件	可支撑“危险废物 鉴别标准”的监测 需求。
	《城镇污水处理厂污染物排放标准》 (GB 18918—2002)	矿物油	<3000 mg/kg	

0.36 g/kg (360 mg/kg)	《城镇污水处理厂污泥处置 农泥质》 (CJ/T 309—2009)	矿物油	A 级污泥: <500 mg/kg B 级污泥: <3000 mg/kg	可支撑“城镇污水处理厂污染物排放标准”、“农用污泥污染物控制标准”等控制标准的监测需求。
	《城镇污水处理厂污泥泥质》 (GB/T 24188—2009)	矿物油	<3000 mg/kg	
	《农用污泥污染物控制标准》 (GB 4284—2018)	矿物油	A 级污泥: <500 mg/kg B 级污泥: <3000 mg/kg	

结论：经适用性验证后，本标准的方法检出限、测定下限、方法精密度和正确度，均可满足“危险废物鉴别标准”、“城镇污水处理厂污染物排放标准”、“农用污泥污染物控制标准”等控制标准的监测需求。

2.4 本标准在框架体系中的定位

监测对象为管控标准或其他重点管理工作规定的污染物等，可分为环境质量和污染源监测两类；监测流程包括网络、运控、数据、应用四个环节通过该框架，推动每项监测标准都能定位至特定业务场景、业务流程，实现标准体系与监测业务的深度融合。

“监测对象—监测流程”的二维需求框架，见图 1。

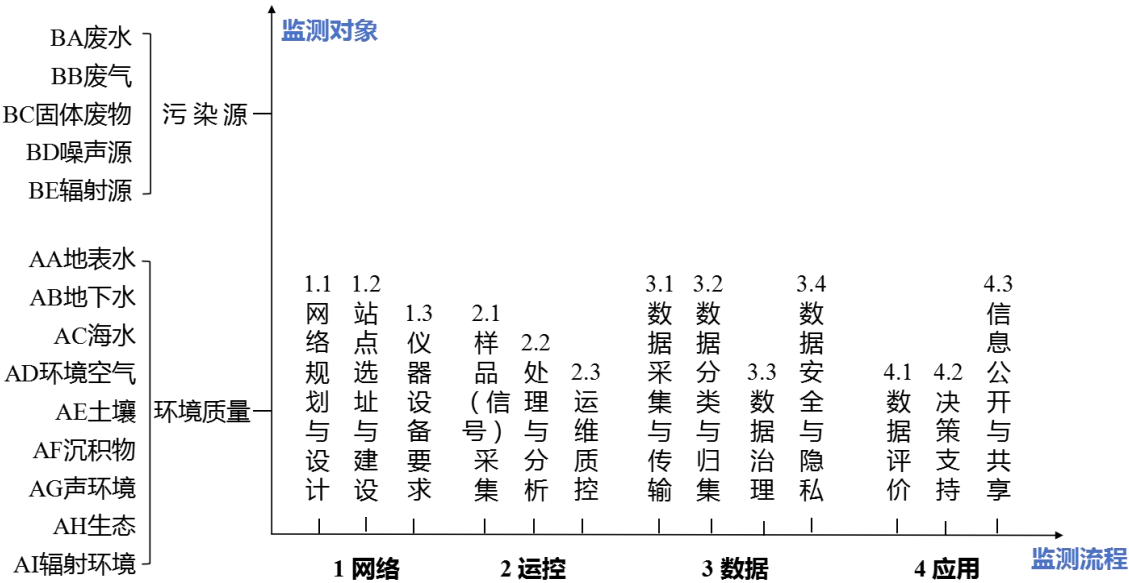


图 1 监测标准体系二维需求框架

本标准在框架体系中的定位，见表 6。

表 6 本标准在框架体系中的定位

维度	大类	细类	相关标准		结论	
监测对象	固体废物	固体废物-石油烃（C ₁₀ -C ₄₀ ）	管理标准	《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB/T 5085.6—2007）	（GB/T 5085.6—2007 附录 O）超临界流体萃取-单波长红外光谱法	本标准的目标物中不包含汽油等挥发性组分，也不包含对环境和人体
				《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918—2002）	《城镇污泥标准检验方	

维度	大类	细类	相关标准		结论	
				《城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质》（CJ/T 309—2009） 《城镇污水处理厂污泥泥质》 （GB/T 24188—2009） 《农用污泥污染物控制标准》 （GB 4284—2018）	法》（CJ/T 221—2023） （6.7）红外分光光度法 （6.8）紫外分光光度法	健康几乎无害 的、高沸点的 长链石油烃； 本标准的方法 原理尚未被管 理标准推荐， 待论证。
监测 流程	运控	样品采集/ 保存	《工业固体废物采样制样技术规范》 （HJ/T 20—1998）、《危废鉴别技术规 范》（HJ 298—2019）		采样原理、点位布设、采样方法、采样频 次、样品保存等与引用标准一致。	
		处理与分析	同类 标准	CJ/T 221—2023 《城镇污泥标 准检验方法》（6.7） 三波长红外分光光度法	根据 HJ 168 规定开展样品比对，经检验： 当实际样品中不存在 C ₁₀ 以下的挥发性组 分和 C ₄₀ 以上的非挥发性组分时，本标准的 测定结果与 CJ/T 221（6.7）三波长红外 分光光度法无显著性差异。	

结论：经适用性验证后，本标准可用于固体废物和城镇污泥中石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定。

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

（1）ISO 9377—2:2000（E）：Water quality - determination of hydrocarbon oil index -Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography

该方法是国际化标准组织提出，被欧盟国家广泛应用的有关气相色谱法测定石油烃的标准。简要步骤如下：样品保存要低于 10℃（以防目标物挥发），在 pH<2 条件下，用 50 ml 单一碳氢化合物（正戊烷、正己烷等）或石油醚（36℃~39℃）萃取水样中的石油烃（C₁₀-C₄₀），液液萃取 2 次，合并萃取液通过无水硫酸钠除水，浓缩待净化；净化采用 2 g 硅酸镁和 2 g 无水硫酸钠分离柱，先用 10 ml 萃取剂预淋洗小柱，然后将提取液转移至小柱，10 ml 萃取剂淋洗；氮吹定容至 1.0 ml 待气相色谱分析。定量用标准物质为商品化的标准物质（质量比为 1:1 的柴油和润滑油），用 GC/FID 测定，计算正癸烷和正四十烷标准溶液限定范围内的所有峰面积总和，使用石油烃标准物质外标法定量。该方法萃取液经弗罗里硅土净化去除极性化合物后，还规定了用硬脂酸十八烷基酯检查净化效果的方法。

（2）ISO 16703—2011: Soil quality-determination of content of hydrocarbon in the rang C₁₀ to C₄₀ by gas chromatography

该方法用气相色谱法测定土壤中的石油烃（C₁₀-C₄₀），新鲜土壤样品用丙酮-庚烷（2+1）混合溶剂，机械振荡或超声萃取，萃取液经硅酸镁填充柱净化后，用气相色谱氢火焰离子化检测器检测。硅酸镁的净化效果用硬脂酸十八烷基酯检查。

（3）ISO/TR 11046—1994:Soil quality-determination of mineral oil content method by infrared spectrometry and gas chromatography method

该方法规定，新鲜土壤样品用吸湿盐干燥、研磨后用三氯三氟乙烷提取，用硅酸镁或氧化铝柱去除极性物质后，用三波长（在 2925 cm⁻¹、2958 cm⁻¹ 和 3030 cm⁻¹ 处）红外法（A）测定矿物油的

含量或用 FID-气相色谱法 (B) 测定石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的含量。样品提取方法为振荡提取和索式提取。提取液用氧化铝层析柱或硅酸镁振荡吸附净化。硅酸镁的适用性用月桂酸检查。

(4) Madep-EPH-04: Method for the determination of extractable petroleum hydrocarbons

该方法是美国马萨诸塞州的标准, 可用于水质、土壤、沉积物等环境介质可萃取性脂肪族和芳香族石油烃的测定。该方法对可萃取性石油烃的测定方法规定最为详细, 简要步骤如下: 棕色玻璃瓶采样, 内衬聚四氟乙烯的盖子, 采集水样量大约 1 L, 加酸 (1+1HCl 或其他酸) 至 pH<2.0, 4 °C ±2 °C 条件下保存; 在采样瓶的凹液面上做标记, 用于实验室分析时确定水样体积, 水样转移到分液漏斗中, 用 60 ml 二氯甲烷荡洗采样瓶, 并将 60 ml 二氯甲烷转移至分液漏斗中, 液液萃取, 加入乳化剂使得萃取分层明显 (或其他破乳方法), 重复萃取 2 次; K-D 浓缩, 并转化溶剂为正己烷; 使用 5 g/20 ml 的硅胶柱进行净化, 30 ml 正己烷预淋洗净化柱, 上样 1.0 ml, 20 ml 正己烷淋洗得链烷烃组分, 20 ml 二氯甲烷淋洗得芳香烃组分; 浓缩至 1.0 ml 分别测定 (勿少于 1 ml, C₉-C₁₂ 易挥发)。定量用标准物质为 C₉-C₁₈、C₁₉-C₃₆ 正构烷烃及 16 种 PAHs, 利用峰面积与浓度的线性关系, 分别分段定量。

(5) EPA method 3560: Supercritical fluid extraction of total recoverable petroleum hydrocarbons

该方法使用超临界流体萃取仪提取土壤、沉积物、污泥等介质中的总可回收石油烃, 将已知量的样品转移到萃取容器中。使用超临界二氧化碳在 340 atm, 80 °C 下, 以 500 ml/min~1000 ml/min 流速提取 30 min, 二氧化碳减压后, 将提取的 TRPH 收集在少量的四氯乙烯中。用合适的方法 (8440 或 8015) 分析。

(6) EPA method 8440 (1996) : Total recoverable petroleum hydrocarbons by infrared spectrophotometry

该方法采用红外分光光度法 (IR) 测定总可回收石油烃 (TPHs), 用 EPA3560 提取土壤样品。用硅胶柱或者将松散的硅胶加到提取液中摇动去除干扰后, 用红外 (IR) 仪, 在波数为 2800 cm⁻¹~3000 cm⁻¹ (2950 cm⁻¹) 处测定。

(7) EPA method 8015C: Nonhalogenated organics using GC/FID

该方法用气相色谱法分析无卤挥发性有机化合物、半挥发性有机化合物和石油烃 (C₁₀-C₄₀)。配合 EPA 3545 的前处理方法, 使用丙酮-二氯甲烷 (1+1) 混合溶剂或正己烷、庚烷, 提取土壤中柴油范围内的有机物 (Diesel ranged organic, DRO), 提取液用 2 g 活化硅胶加 4 g~5 g 无水硫酸钠净化。

国外相关分析方法标准概要见表 7。

表 7 国外相关分析方法标准概要

标准名称	目标物	方法原理	提取方法	净化方法	方法检出限
ISO 9377—2:2000 (E) : Water quality - determination of hydrocarbon oil index - Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography	石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)	在 pH<2 条件下,用单一碳氢化合物或石油醚 (36 °C~39 °C) 萃取水中的石油烃, 萃取液 经硅酸镁净化去除极性化合物后, 用 GC/FID 测定, 计算正癸烷和正四十烷标准溶液限定范 围内的所有峰面积总和, 使用石油烃标准物质 外标法定量。	用 50 ml 单一碳氢化合物或 石油醚 (36 °C~39 °C) 萃 取水样中的石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀), 必要时, 加水 合硫酸镁破乳。	用硅酸镁柱 (2 g) 或硅 酸镁颗粒净化。 用硬脂酸十八烷基酯 检查净化效果。	0.1 mg/L (测定下限) 取样量: 250 ml 试样体积: 1.0 ml
ISO 16703—2011: Soil quality-determination of content of hydrocarbon in the rang C ₁₀ to C ₄₀ by gas chromatography	石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)	新鲜土壤样品用丙酮-庚烷 (2+1) 混合溶剂, 机械振荡或超声萃取, 萃取液经硅酸镁净化后, 用气相色谱氢火焰离子化检测器检测。	用丙酮-庚烷 (2+1) 混合溶 剂, 机械振荡或超声萃取。	萃取液用硅酸镁填充 柱净化。 硅酸镁的净化效果用 硬脂酸十八烷基酯检 查。	100 mg/kg~1000 mg/kg
ISO/TR 11046—1994: Soil quality-determination of mineral oil content method by infrared spectrometry and gas chromatography method	A: 矿物油 B: 石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)	新鲜土壤样品用吸湿盐干燥、研磨后用三氯三 氟乙烷提取, 用硅酸镁或氧化铝柱去除极性物 质后, 用三波长 (在 2925 cm ⁻¹ 、2958 cm ⁻¹ 和 3030 cm ⁻¹ 处) 红外法 (A) 测定矿物油的含量或用 FID-气相色谱法 (B) 测定石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀) 的含量。	(1) 振荡提取, 取 15 g 研 磨干样, 加 20 ml 三氯三氟 乙烷, 振荡 30 min, 过滤上 清液。 (2) 索式提取法, 取 30 g 研磨干样, 加三氯三氟乙烷 提取 5 h, 之后浓缩至 50 ml。	(1) 提取液用硅酸镁 振荡吸附净化。加 5 g 硅酸镁振荡 30 min 过 滤, 用三氯三氟乙烷淋 洗。 (2) 氧化铝净化, 用 8 g 氧化铝层析柱过滤。 硅酸镁的适用性用月 桂酸检查。	方法 A 20 mg/kg 方法 B 100 mg/kg
Madep-EPH-04: Method for the determination of extractable petroleum hydrocarbons	水质、土壤、 沉积物等环 境介质中可 萃取性脂肪 族和芳香族 石油烃 C ₉ -C ₁₈ C ₁₉ -C ₃₆ 、 C ₁₁ -C ₂₂	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。	用二氯甲烷萃取水质、土壤、 沉积物等环境介质中的石油 烃。	提取液经硅胶柱分离 脂肪烃和芳香烃。	TPH 的检出限为 10 mg/kg
EPA method 3560: Supercritical fluid extraction of total recoverable petroleum	可回收 石油烃 (TPHs)	将已知量的样品转移到萃取容器中。使用超临 界二氧化碳在 340 atm, 80 °C 下, 以 500 ml/min~1000 ml/min 流速提取 30 min, 二氧	用超临界二氧化碳将样品中 的石油烃提取到四氯乙烯 中。	用硅胶柱或者将松散 的硅胶加到提取液中 摇动去除干扰。	该方法不适合提取总 石油烃中的挥发性组 分, 如汽油。

标准名称	目标物	方法原理	提取方法	净化方法	方法检出限
hydrocarbons		化碳减压后，将提取的 TRPH 收集在少量的四氯乙烯中。用合适的方法（8440 或 8015）分析。			
EPA method 8440（1996）： Total recoverable petroleum hydrocarbons by infrared spectro photometry	可回收石油烃（TPHs）	用 EPA3560 提取土壤样品。用硅胶柱或者将松散的硅胶加到提取液中摇动去除干扰后，用红外（IR）仪，在波数为 $2800\text{ cm}^{-1}\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ （ 2950 cm^{-1} ）处测定。	用超临界二氧化碳将样品中的石油烃提取到四氯乙烯中。	用硅胶柱或者将松散的硅胶加到提取液中摇动去除干扰	10 mg/L 10 mg/kg 取样量：3.0 g 提取液：3.0 ml
EPA method 8015C: Nonhalogenated organics using GC/FID	无卤挥发性有机化合物、半挥发性有机化合物和石油烃（ $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ）	配合 EPA 3545 的前处理方法，提出了气相色谱法分析石油烃的思路：使用丙酮-二氯甲烷（1+1）混合溶剂或正己烷、庚烷，提取土壤中柴油范围内的有机物（Disel ranged organic，DRO），使用 2 g 活化硅胶加 4 g~5 g 无水硫酸钠净化提取液，气相色谱法分析	使用丙酮-二氯甲烷（1+1）混合溶剂或正己烷、庚烷，提取土壤中柴油范围内有机物（Disel ranged organic，DRO）。	提取液用 2 g 活化硅胶加 4 g~5 g 无水硫酸钠净化。	

3.2 国内相关分析方法研究

目前我国测定石油类的方法有重量法、紫外分光光度法、分子荧光光度法、红外分光光度法及气相色谱法。国家海洋局颁布的《海洋溢油鉴别系统规范》（GB/T 21247—2007）是国内现行标准中最早采用气相色谱/气相色谱质谱法的标准。

（1）《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6—2007）附录 O《固体废物 可回收石油烃总量的测定 红外光谱法》

该方法以四氯化碳为溶剂，用 SFE（超临界 CO₂ 萃取仪）提取固体废物中的石油烃，用散装的硅胶或固相萃取小柱去除提取物中的干扰物质（玉米油等极性物质）后，用红外光谱仪（IR）在波数为 2800 cm⁻¹~3000 cm⁻¹（2950 cm⁻¹）谱带处测定“可回收石油烃总量”。

提取步骤为：称取 3 g 样品，以四氯化碳为溶剂，用 SFE（超临界 CO₂ 萃取仪）提取固体废物中的石油烃。

（2）《城镇污泥标准检验方法》（CJ/T 221—2023）中 6.7 节 油类 红外分光光度法

采用索式提取装置，以四氯乙烯为溶剂提取固体废物（污泥）中的“总油”，用硅酸镁为吸附剂去除“动植物油”等极性物质后，用红外光谱仪（IR）分别在波数为 2930 cm⁻¹、2960 cm⁻¹ 和 3030 cm⁻¹ 谱带处，测定固体废物中的“矿物油”。

提取步骤：称取 5.0 g~20.0 g 样品，以一水合硫酸镁为干燥剂（150 °C 烘干过夜）研磨至粉状（也可以冷冻干燥），用 80 ml 四氯乙烯，在油浴（165°C ± 5°C）上至少回流提取 4 h（3 次/h）。脱脂棉过滤，四氯乙烯洗涤并定容至 100 ml。

净化步骤：60 目~100 目硅酸镁 500 °C 加热 2 h。按 6% 比例加水活化。取 50 ml 提取液过硅酸镁柱（内径 10 mm，高 80 mm）。

（3）《城镇污泥标准检验方法》（CJ/T 221—2023）中 6.8 节 油类 紫外分光光度法

方法原理：石油及其产品在紫外光区有特征吸收，带苯环的芳香族化合物主要吸收波长为 250 nm~260 nm；带共轭双键的化合物主要吸收波长为 215 nm~230 nm。一般原油的两个吸收波长为 225 nm 及 254 nm。燃料油、润滑油等石油产品的吸收峰与原油相近。应根据实际情况选定波长，原油和重质油可选 254 nm，而轻质油及炼油厂的油品可选 225 nm。

提取步骤：称取 20.0 g 样品，以一水合硫酸镁为干燥剂（150 °C 烘干过夜）固化后研磨至粉状（也可以冷冻干燥），用 100 ml 石油醚，在水浴（65°C ± 5°C）至少回流提取 6.5 h（3 次/h）。脱脂棉过滤，石油醚洗涤并定容至 100 ml。

（4）《土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》（HJ 1021—2019）

用丙酮-正己烷（1+1）混合溶剂提取土壤和沉积物中的石油烃（C₁₀-C₄₀），提取液用硅酸镁柱净化，正己烷洗脱，浓缩后，用气相色谱分离-氢火焰离子化检测器检测。

提取步骤：称取 10.0 g 样品，用 100 ml 丙酮-正己烷（1+1）混合溶剂索式提取或用加压流体萃取。也可选用正己烷为提取液。

净化步骤：提取液浓缩至 1 ml 以下，过 1000 mg 硅酸镁柱。用 12 ml 正己烷洗脱。

（5）《土壤和沉积物 石油类的测定 红外分光光度法》（HJ 1051—2019）

用四氯乙烯提取土壤和沉积物中的“总油”，用硅酸镁为吸附剂去除“动植物油”等极性物质后，用红外光谱仪（IR）分别在波数为 2930 cm⁻¹、2960 cm⁻¹ 和 3030 cm⁻¹ 谱带处，测定土壤和沉积物

中的“石油类”。

样品提取：称取 10.0 g 样品，用 20 ml 四氯乙烯水平振荡提取 30 min，重复提取 2 次。

提取液净化：50 ml 提取液过硅酸镁填充柱（内径 10 mm，高 200 mm）。

（6）《水质 可萃取性石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》（HJ 894—2017）

在 pH≤2 条件下，用二氯甲烷提取水中的“总油”，提取液浓缩、更换溶剂为正己烷，用硅酸镁柱净化，二氯甲烷-正己烷（1+4）混合溶剂洗脱，浓缩后，用气相色谱分离-氢火焰离子化检测器检测。

（7）《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》（HJ 637—2018）

在 pH≤2 条件下，用四氯乙烯提取水中的“总油”，用硅酸镁为吸附剂去除“动植物油”等极性物质后，在三波长下测定“石油类”。

（8）《水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）》（HJ 970—2018）

在 pH≤2 条件下，用正己烷提取水中的“总油”，用硅酸镁为吸附剂去除“动植物油”等极性物质后，在 225 nm 波长处测定“石油类”。

（9）《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》（GB/T 5750.7—2023）中 6 石油 6.1 称量法。

在 pH<2 条件下，用石油醚提取水中的“石油”，蒸发（70℃）去除石油醚后，称量。

（10）《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》（GB/T 5750.7—2023）中 6 石油 6.4 荧光分光光度法。

在 pH<2 条件下，用石油醚或环己烷提取水中的“石油”，于选定的激发和发射波长下测定荧光强度。

（11）《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》（GB/T 5750.7—2023）中 6 石油 6.5 非分散红外光度法。

在 pH<2 条件下，用四氯化碳提取水中的“石油”，于 3500 nm 处测量吸收值定量。标准油：机油（50 号）以四氯化碳为溶剂。若水样中含有较多的动植物油类，会对测定结果产生干扰，可采用硅酸镁吸附法去除动植物油类后再进行测定。

（12）《海洋溢油鉴别系统规范》（GB/T 21247—2007）

二氯甲烷萃取水样中的石油烃，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（C₁₉H₄₀）和植烷（C₂₀H₄₂），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，待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-正己烷混合液（1+1）洗出芳香烃。用气相色谱/质谱法分析。

国内相关分析方法标准概要，见表 8。

表 8 国内相关分析方法标准概要

标准名称	目标物	方法原理	提取	净化	方法检出限
《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6—2007）附录O：《固体废物 可回收石油烃总量的测定 红外光谱法》	石油溶剂 不适于测定汽油或其它挥发性组分	以四氯化碳为溶剂，用SFE（超临界CO ₂ 萃取仪）提取固体废物中的石油烃，用散装的硅胶或固相萃取小柱去除提取物中的干扰物质（玉米油等极性物质）后，用红外光谱仪（IR）在波数为2800 cm ⁻¹ ~3000 cm ⁻¹ （2950 cm ⁻¹ ）谱带处测定“可回收石油烃总量”	称取3 g样品，以四氯化碳为溶剂，用SFE（超临界CO ₂ 萃取仪）提取固体废物中的石油烃。	将0.3 g散装硅胶加入提取液，振荡混合物5分钟，或者将提取液通过含硅胶填料0.5 g的固相提取小柱（小柱事先用5 ml四氯化碳活化）。如果使用散装硅胶，需要将提取液用洗净的玻璃毛过滤（用一次性玻璃吸液管）。	10 mg/L 10 mg/kg（3 g）
《城镇污泥标准检验方法》（CJ/T 221—2023）中（6.7）油类 红外分光光度法	总油 矿物油 动植物油	采用索式提取装置，以四氯乙烯为溶剂提取固体废物（污泥）中的“总油”，用硅酸镁为吸附剂去除“动植物油”等极性物质后，用红外光谱仪（IR）分别在波数为2930 cm ⁻¹ 、2960 cm ⁻¹ 和3030 cm ⁻¹ 谱带处，测定固体废物中的“矿物油”。	称取5.0 g~20.0 g样品，以一水合硫酸镁为干燥剂（或冷冻干燥），用80 ml四氯乙烯在油浴上至少回流提取4 h（3次/h）。脱脂棉过滤，四氯乙烯洗涤并定容至100 ml。	60目~100目硅酸镁500 ℃加热2 h。按6%比例加水活化。取50 ml提取液过硅酸镁柱（内径10 mm，高80 mm）。	5 mg/kg
《城镇污泥标准检验方法》（CJ/T 221—2023）中（6.8）油类 紫外分光光度法	总油 矿物油	石油及其产品在紫外光区有特征吸收，带苯环的芳香族化合物主要吸收波长为250 nm~260 nm；带共轭双键的化合物主要吸收波长为215 nm~230 nm。一般原油的两个吸收波长为225 nm及254 nm。燃料油、润滑油等石油产品的吸收峰与原油相近。应根据实际情况选定波长，原油和重质油可选254 nm，而轻质油及炼油厂的油品可选 225nm。	称取20.0 g样品，以一水合硫酸镁为干燥剂（150 ℃烘干过夜）固化后研磨至粉状（也可以冷冻干燥），用100 ml石油醚，在水浴（65℃±5℃）至少回流提取6.5 h（3次/h）。脱脂棉过滤，石油醚洗涤并定容至100 ml。	—	取样量为20 g 方法检出限为0.01 g/kg
《土壤和沉积物 石油烃（C ₁₀ ~C ₄₀ ）的测定 气相色谱法》（HJ 1021—2019）	石油烃 C ₁₀ ~C ₄₀	用丙酮-正己烷（1+1）混合溶剂提取土壤和沉积物中的石油烃，提取液用硅酸镁柱净化，正己烷洗脱，浓缩后，用气相色谱分离-氢火焰离子化检测器检测。	称取 10.0 g 样品，用 100 ml 丙酮-正己烷（1+1）混合溶剂索式提取或用加压流体萃取。也可选用正己烷为提取液。	提取液浓缩至1 ml 以下，过 1000 mg 硅酸镁柱。用 12 ml 正己烷洗脱，浓缩至 1.0 ml 上机。	6 mg/kg 取样量：10.0 g
《土壤 石油类的测定 红外分光光度法》（HJ 1051—2019）	石油类	用四氯乙烯提取土壤和沉积物中的“总油”，用硅酸镁为吸附剂去除“动植物油”等极性物质后，用红外光谱仪（IR）分别在波数为2930 cm ⁻¹ 、2960 cm ⁻¹ 和3030 cm ⁻¹ 谱带处，测定土壤	称取 10.0 g 样品，用 20 ml 四氯乙烯水平振荡提取 30 min，重复提取 2 次。	50 ml 提取液过硅酸镁柱（内径 10 mm，高 200 mm）。	5 mg/kg 取样量：10.0 g

标准名称	目标物	方法原理	提取	净化	方法检出限
		和沉积物中的“石油类”。			
《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》（HJ 637—2018）	石油类和动植物油	在pH≤2条件下，用四氯乙烯提取水中的“总油”，用硅酸镁为吸附剂去除“动植物油”等极性物质后，分别在波数为2930 cm ⁻¹ 、2960 cm ⁻¹ 和3030 cm ⁻¹ 谱带处，测定“石油类”。	在pH≤2条件下，用四氯乙烯提取。	用硅酸镁为吸附剂去除“动植物油”等极性物质。	0.06 mg/L 取样500 ml 萃取液体积 50 ml
《水质 石油类的测定 紫外分光光度法》（试行）（HJ 970—2018）	石油类	在pH≤2条件下，用正己烷提取水中的“总油”，用硅酸镁为吸附剂去除“动植物油”等极性物质后，在225 nm波长处测定“石油类”。	在pH≤2条件下，用正己烷提取。	用硅酸镁为吸附剂去除“动植物油”等极性物质。	0.01 mg/L 取样500 ml 萃取液体积 25 ml
《水质 可萃取石油烃（C ₁₀ -C ₄₀ ）的测定 气相色谱法》（HJ 894—2017）	可萃取石油烃（C ₁₀ -C ₄₀ ） 脂肪烃、芳香烃 及烷基取代的芳香烃	在pH≤2条件下，用二氯甲烷提取水中的“总油”，提取液浓缩、更换溶剂为正己烷，用硅酸镁柱净化，二氯甲烷-正己烷（1+4）混合溶剂洗脱，浓缩后，用气相色谱分离-氢火焰离子化检测器检测。	在pH≤2条件下，用二氯甲烷提取。	更换溶剂为正己烷，用硅酸镁柱净化，二氯甲烷-正己烷（1+4）混合溶剂洗脱。	0.01 mg/L 取样体积 1000 ml 浓缩体积 1.0 ml
《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》（GB/T 5750.7—2023）中（6）石油（6.1）称量法	石油	在pH<2条件下，用石油醚提取水中的“石油”蒸发（70℃）去除石油醚后，称量。	在pH<2条件下，用石油醚（30℃~60℃）提取。	—	1 mg/L 取样体积 1000 ml
《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》（GB/T 5750.7—2023）中（6）石油（6.2）紫外分光光度法	石油 标准油从水样 或污染源中提 取。	在pH<2条件下，用石油醚或环己烷提取水中的“石油”，于225 nm（轻质油）或256 nm（原油和重质油）波长下测定荧光强度。有条件时标准油从水样或污染源中提取。	在pH<2条件下，用石油醚（30℃~60℃）或环己烷萃取。	—	0.005 mg/L 取样体积 1000 ml
《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》（GB/T 5750.7—2023）中（6）石油（6.3）荧光光度法	石油 标准油从水样 或污染源中提 取。	在pH<2条件下，用二氯甲烷提取水中的“石油”，于选定的激发和发射波长下测定荧光强度。	在pH<2条件下，用二氯甲烷萃取。		0.025 mg/L 取样体积 200 ml
《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》（GB/T 5750.7—2023）中（6）石油（6.4）荧光分光光度法	石油 标准油从水样 或污染源中提 取。	在pH<2条件下，用石油醚或环己烷提取水中的“石油”，于300 nm~400 nm分别扫描，选择最大峰值的激发和发射波长进行测定。	在pH<2条件下，用石油醚（30℃~60℃）或环己烷萃取。	—	0.01 mg/L 取样体积 250 ml

标准名称	目标物	方法原理	提取	净化	方法检出限
《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》（GB/T 5750.7—2023）中（6）石油（6.5）非分散红外光度法	石油 标准油：机油（50号）以四氯化碳为溶剂	在pH<2条件下，用四氯化碳提取水中的“石油”，于3500 nm处测量吸收值定量。	在pH<2条件下，用四氯化碳提取。	若水样中含有较多的动植物油类，会对测定结果产生干扰，可采用硅酸镁吸附法去除动植物油类后再进行测定。	0.05 mg/L 取样体积 1000 ml
《海洋溢油鉴别系统规范》（GB/T 21247—2007）中水质石油类的测定方法	正构烷烃、姥鲛烷、植烷、芳香烃	二氯甲烷萃取，用无水硫酸钠干燥，柱层析分离，氮吹浓缩，用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 ）；用气相色谱质谱法测定芳香烃。	二氯甲烷萃取	萃取液用硅胶柱净化，正己烷洗脱。	—

3.3 文献资料研究

(1) 黄宁选等^[4]在“环境中石油烃污染物组分的气相色谱分析研究”中,对于水体中可萃取性石油烃的分析方法为: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,二氯甲烷-正己烷(1+1)淋洗液洗脱得芳香烃组分,甲醇洗脱得极性物质,氮吹定容,用气相色谱-FID检测器进行分析,测定总石油烃(C₁₁-C₄₀)。其定量用标准品为20#重柴油,利用浓度与峰面积的线性关系,测定总石油烃。

(2) 李懿^[5]在“浅谈气相色谱法测定土壤中石油烃类化合物”中提到土壤中石油烃类化合物测定的气相色谱法。具体做法是以丙酮-二氯甲烷(1+1)混合溶剂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,定量结果用C₁₀-C₁₄、C₁₅-C₁₈、C₁₉-C₃₆表示。回收率为97.3%~102%。

(3) 杨慧娟等^[6]建立了气相色谱-质谱法分段测定土壤中可提取性总石油烃的方法,称取5 g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,转换溶剂为正己烷。萃取液通过层析柱(硅胶、氧化铝及无水硫酸钠混合填充柱),用正己烷淋洗洗脱脂肪烃,用二氯甲烷-正己烷(2+1)淋洗液洗脱芳香烃。脂肪烃划分为C₈-C₁₀、C₁₀-C₁₂、C₁₂-C₁₆、C₁₆-C₂₁、C₂₁-C₃₄;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}-C₃₄,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。

(4) 姜岩等^[7]综述了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-质谱法和高效液相色谱法等测定方法的优缺点。

3.4 本标准与国内外相关分析方法标准的关系

3.4.1 样品提取

本标准采用丙酮-正己烷(1+1)混合溶剂提取固体或半固态固废样品中的石油烃(C₁₀-C₄₀),与《土壤和沉积物 石油烃(C₁₀-C₄₀)的测定 气相色谱法》(HJ 1021—2019)相同。采用二氯甲烷提取水性液体和油状液体样品中的石油烃(C₁₀-C₄₀),与《水质 可萃取性石油烃(C₁₀-C₄₀)的测定 气相色谱法》(HJ 894—2017)相同。

提取方式(水平振荡提取)与《土壤 石油类的测定 红外分光光度法》(HJ 1051—2019)和ISO 16703—2011: Soil quality-determination of content of hydrocarbon in the rang C10 to C40 by gas chromatography 相同。

3.4.2 提取液净化

本标准采用硅酸镁为吸附剂,净化去除样品提取液中的极性物质,与目前国内外大多数相关分析方法标准相同。本标准采用的提取液净化方法为净化之前将溶剂更换为正己烷,用正己烷洗脱,与《土壤和沉积物 石油烃(C₁₀-C₄₀)的测定 气相色谱法》(HJ 1021—2019)和ISO 9377—2:2000 (E): Water quality - determination of hydrocarbon oil index -Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography 相同。

3.4.3 硅酸镁柱适用性检查

本标准用硬脂酸十八烷基酯检查硅酸镁柱对极性物质的净化效果，借鉴了 ISO 9377—2:2000 (E)。

3.4.4 色谱系统性能检查

本标准根据 $n\text{-C}_{40}\text{H}_{82}$ 的峰面积相对于 $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ 的峰面积比（以下简称歧化比）对色谱系统性能进行检查，借鉴了 ISO 9377—2:2000 (E)。

3.4.5 定量检测方法和校准物质

1) 定量检测方法：本标准采用气相色谱 (GC/FID) 法，测定保留时间介于 $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ （包含）与 $n\text{-C}_{40}\text{H}_{82}$ （包含）之间的石油烃总量，所测定的目标组分与《土壤和沉积物 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的测定 气相色谱法》(HJ 1021—2019)、《水质 可萃取性石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的测定 气相色谱法》(HJ 894—2017) 以及 ISO 9377—2:2000 (E)、ISO 16703—2011 相同。

2) 校准物质：本标准用正构烷烃石油烃 (C₁₀-C₄₀) 标准溶液绘制标准曲线，与《土壤和沉积物 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的测定 气相色谱法》(HJ 1021—2019)、《水质 可萃取性石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的测定 气相色谱法》(HJ 894—2017) 相同。但同时规定，也可以用混合标准油溶液（柴油/润滑油）作为校准物质，借鉴了 ISO 16703—2011、HJ 1021—2019、文献方法“环境中石油烃污染物组分的气相色谱分析研究”。

本标准与国内外相关分析方法标准和文献方法的关系，见表 9。

表 9 本标准与国内外相关分析方法标准和文献方法的关系

标准或文献名称	目标组分	提取方法	净化方法	检测方法	限制
本标准 《固体废物 石油烃（C ₁₀ -C ₄₀ ）的测定 气相色谱法》	石油烃（C ₁₀ -C ₄₀ ） 不包括汽油等其它挥发性组分，和含碳原子数大于40的长链石油烃。	称取5 g~10 g 样品，用100 ml丙酮-正己烷（1+1）为溶剂，分3次水平振荡提取或超声波提取、索式提取。水性和油性液态样品，在pH≤2条件下，用二氯甲烷提取。	提取液浓缩至1 ml以下，更换溶剂为正己烷，过1000 mg硅酸镁柱。用10 ml正己烷洗脱。用硬脂酸十八烷基酯检查硅酸镁柱的净化效率。	用气相色谱分离-氢火焰离子化检测器检测，计算正癸烷和正四十烷范围内的所有峰面积总和。用正构烷烃石油烃（C ₁₀ -C ₄₀ ）标准溶液绘制标准曲线，但也可使用混合标准油（柴油/润滑油）溶液校准。	
《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6—2007）附录O： 《固体废物 可回收石油烃总量的测定 红外光谱法》	不包括汽油或等其它挥发性组分，包括可被四氯化碳萃取不被硅胶吸附的长链石油烃。	称取3 g 样品，以四氯化碳为溶剂，用SFE（超临界CO ₂ 萃取仪）提取。	将0.3 g散装硅胶加入提取液，振摇混合物5分钟，或者将提取液通过含硅胶填料0.5 g 的固相提取小柱。	用红外光谱仪（IR）在波数为2950 cm ⁻¹ （2800 cm ⁻¹ ~3000 cm ⁻¹ ）谱带处，测定石油烃。校准溶液：正十六烷/异辛烷/苯=65:25:10（V/V）	萃取溶剂四氯化碳为破坏臭氧层物质，已被禁止使用。 提取液中可能包含高沸点、无毒害作用的大分子石油烃。
《城镇污泥标准检验方法》（CJ/T 221—2023）（6.7）油类 红外分光光度法	矿物油 包括汽油等其它挥发性组分，也包括可被四氯乙烯萃取不被硅胶吸附的长链石油烃。	称取20 g样品，用80 ml四氯乙烯索式回流提取。萃取液定容至100 ml。	取50 ml提取液，过硅酸镁柱（内径10 mm，高80 mm）净化。	用红外光谱仪（IR）分别在波数为2930 cm ⁻¹ 、2960 cm ⁻¹ 和3030 cm ⁻¹ 谱带处测定。校准溶液：正十六烷/异辛烷/苯=65:25:10（V/V）	萃取溶剂四氯乙烯为破坏臭氧层物质。 提取液中可能包含高沸点、无毒害作用的大分子石油烃。
《土壤 石油类的测定 红外分光光度法》（HJ 1051—2019）	石油类 包括汽油等其它挥发性组分，也包括可被四氯乙烯萃取不被硅胶吸附的长链石油烃。	称取10.0 g 样品，用20 ml四氯乙烯水平振荡提取30 min，重复提取2次。	取 50 ml 提取液，过硅酸镁柱（内径10 mm，高200 mm）净化。	用红外光谱仪（IR）分别在波数为2930 cm ⁻¹ 、2960 cm ⁻¹ 和3030 cm ⁻¹ 谱带处，测定石油类。校准溶液：正十六烷/异辛烷/苯=65:25:10（V/V）	萃取溶剂四氯乙烯为破坏臭氧层物质。 提取液中可能包含高沸点、无毒害作用的大分子石油烃。
《土壤和沉积物 石油烃（C ₁₀ -C ₄₀ ）的测定 气相色谱法》（HJ 1021—2019）	石油烃（C ₁₀ -C ₄₀ ） 不包括汽油等其它挥发性组分，及含碳原子数大于40的长链石油烃。	称取 10.0 g 样品，用 100 ml 丙酮-正己烷（1+1）索式提取或用加压流体萃取。也可选用正己烷为提取液。	提取液浓缩至1 ml以下，更换溶剂为正己烷，过1000 mg硅酸镁柱净化。用12 ml正己烷洗脱，浓缩至1.0 ml上机。	用气相色谱分离-氢火焰离子化检测器检测，计算正癸烷和正四十烷范围内的所有峰面积总和。用正构烷烃石油烃（C ₁₀ -C ₄₀ ）标准溶液绘制标准曲线，但也可使用混合标准油（柴油/润滑油）溶液校准。	
《水质 可萃取性石油烃（C ₁₀ -C ₄₀ ）的测定 气	石油烃（C ₁₀ -C ₄₀ ） 不包括汽油等其它挥发	在pH≤2条件下，用二氯甲烷提取。	提取液浓缩至1 ml以下，更换溶剂为正己烷，过硅酸镁柱净化，用12	用气相色谱分离-氢火焰离子化检测器检测，计算正癸烷和正四	

标准或文献名称	目标组分	提取方法	净化方法	检测方法	限制
相色谱法》(HJ 894—2017)	性组分, 及含碳原子数大于40的长链石油烃。		ml二氯甲烷-正己烷(1+4)混合溶剂洗脱。	十烷范围内的所有峰面积总和。用正构烷烃石油烃(C ₁₀ -C ₄₀)标准溶液绘制标准曲线。	
ISO 9377—2:2000 (E): Water quality - determination of hydrocarbon oil index -Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography	石油烃(C ₁₀ -C ₄₀)不包括汽油等其它挥发性组分, 及含碳原子数大于40的长链石油烃。	用 50 ml 单一碳氢化合物或石油醚(36°C~39°C)萃取水样中的石油烃。	硅酸镁柱(2 g)或分散的硅酸镁净化。用 25 ml 正己烷洗脱。用硬脂酸十八烷基酯检查硅酸镁柱的净化效率。	用气相色谱法(GC/FID)测定, 计算正癸烷和正四十烷范围内的所有峰面积总和。	
ISO 16703—2011: Soil quality-determination of content of hydrocarbon in the rang C ₁₀ to C ₄₀ by gas chromatography	石油烃(C ₁₀ -C ₄₀)不包括汽油等其它挥发性组分, 及含碳原子数大于40的长链石油烃。	用丙酮-庚烷(2+1)混合溶剂, 机械振荡或超声波萃取。	萃取液经硅酸镁净化。	用气相色谱氢火焰离子化检测器检测, 计算正癸烷和正四十烷范围内的所有峰面积总和。以混合标准油(柴油/润滑油)为校准溶液。正构烷烃石油烃(C ₁₀ -C ₄₀)标准溶液作为系统性能检查溶液。	
黄宁选等 ^[4] “环境中油烃污染物组分的气相色谱分析研究”	石油烃(C ₁₁ -C ₄₀)	用正己烷萃取水中的石油烃	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, 二氯甲烷-正己烷(1+1)淋洗液洗脱得芳香烃组分, 甲醇洗脱得极性物质	气相色谱-FID检测器进行分析, 测定总石油烃(C ₁₁ -C ₄₀)。定量标准品为 20#重柴油。	
李懿 ^[5] “浅谈气相色谱法测定土壤中石油烃类化合物”	石油烃 C ₁₀ -C ₁₄ 、C ₁₅ -C ₁₈ 、C ₁₉ -C ₃₆	以丙酮-二氯甲烷(1+1)混合溶剂为提取液进行振荡提取	—	用气相色谱-FID检测器测定C ₁₀ -C ₁₄ 、C ₁₅ -C ₁₈ 、C ₁₉ -C ₃₆ 各时间段的总峰面积。定量用标准品用正构烷烃	
杨慧娟等 ^[6] “气相色谱-质谱法分段测定土壤中可提取性总石油烃”	C ₈ -C ₁₀ 、C ₁₀ -C ₁₂ 、C ₁₂ -C ₁₆ 、C ₁₆ -C ₂₁ 、C ₂₁ -C ₃₄	用二氯甲烷经索氏提取	转换溶剂为正己烷。萃取液通过层析柱(硅胶、氧化铝及无水硫酸钠混合填充柱), 用正己烷淋洗洗脱脂肪烃; 用二氯甲烷-正己烷(2+1)淋洗液洗脱芳香烃。	脂肪烃和芳香烃用质谱分析定量用标准品用正构烷烃	

3.4.6 结论

1) 我国现行的测定固体废物中石油烃(矿物油)的方法主要有《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6—2007)附录 O 和 CJ/T 221—2023《城镇污泥标准检验方法》(6.7),分别使用四氯化碳和四氯乙烯为提取溶剂。目前,四氯化碳已经被禁止使用,四氯乙烯也列入《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》附件 C 中第一类受控物质,属于需要逐步淘汰的化学品。本标准使用丙酮-正己烷为提取溶剂,避免使用消耗臭氧层物质。

2) 本标准采用气相色谱法测定固体废物中的石油烃(C_{10} - C_{40}),目标组分中不包括汽油等挥发性组分,也不包括对环境和人体健康几乎无害的高沸点长链石油烃。

3) 本标准通过色谱峰的保留时间和峰型可大致判断固体废物中石油烃的种类(例如,柴油、润滑油、沥青等)。

4) 用气相色谱法分段测定环境介质中的石油烃是近年来国内外的发展趋势,国际标准化组织从 20 世纪 90 年代开始就规定了用气相色谱法测定环境介质中石油烃(C_{10} - C_{40})的方法,我国也于 2017 年、2019 年先后制定了测定水和土壤中石油烃(C_{10} - C_{40})的分析方法标准,而本标准的建立则更有利于石油烃(C_{10} - C_{40})在各环境介质中迁移途径及相互关联性的分析。

5) 本标准借鉴 ISO 9377—2:2000 (E) 和 ISO 16703—2011,给出用硬脂酸十八烷基酯测试溶液,检查硅酸镁对极性物质净化效率的具体方法,解决了不同厂家、不同批次硅酸镁吸附剂质量不稳定或因处理保存不当引起的吸附效率下降等问题,对于确保分析质量具有实际意义。

6) 本标准借鉴 ISO 9377—2:2000 (E),在分析步骤(校准)中给出了检查气相色谱进样系统性能的具体方法及纠正措施,通过计算正构烷烃标准溶液色谱图中正四十烷($C_{40}H_{82}$)相对于正二十烷($C_{20}H_{42}$)的峰面积比,判断气相色谱仪的性能,便于及时发现气相色谱进样系统对含碳原子数不同的碳氢化合物的歧化现象,并及时处置,确保定量分析的可靠性。

7) 本标准借鉴 ISO 16703—2011,用正庚烷为溶剂稀释正构烷烃标准储备液,并配制混合标准油溶液,提高了正构烷烃标准使用液和混合标准油溶液的稳定性,延长了保存期限。

8) 固体废物特别是危险废物中石油烃的含量较高,但本标准凭借“仅分取部分样品提取液进行浓缩净化并更换溶剂和试样净化洗脱后不再浓缩直接上机”两种手段,在不分流进样和减少取样量的前提下,既保证了样品的代表性,又不增加色谱柱的负荷(试样中石油烃浓度不超曲线),且极性干扰物质不会穿透净化柱,同时也大大减少样品预处理的时间。

本标准与国内外相关分析方法标准的关系及优势,见表 10。

表 10 本标准与国内外相关分析方法标准的关系及优势

国外相关标准	国内相关标准	立项理由/优势
EPA method 3560: Supercritical fluid extraction of total recoverable petroleum hydrocarbons 该方法使用超临界流体萃取仪提取土壤、沉积物、污泥等介质中的总可回收石油烃，将已知量的样品转移到萃取容器中。使用超临界二氧化碳在 340 atm, 80 °C 下，以 500 ml/min~1000 ml/min 流速提取 30 min，二氧化碳减压后，将提取的 TRPH 收集在少量的四氯乙烯中。用合适的方法（8440 或 8015）分析。	《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6—2007）附录 O：《固体废物 可回收石油烃总量的测定 红外光谱法》 该方法以四氯化碳为溶剂，用 SFE（超临界 CO₂ 萃取仪）提取固体废物中的石油烃，用散装的硅胶或固相萃取小柱去除提取物中的干扰物质后，用红外光谱仪（IR）在波数为 2800 cm⁻¹~3000 cm⁻¹（2950 cm⁻¹）谱带处测定“可回收石油烃总量”。目标组分中不包括汽油或其它挥发性组分，包括可被四氯化碳萃取不被硅胶吸附的长链石油烃。	1) 我国现行的测定固体废物中石油烃（矿物油）的方法主要有《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6—2007）附录 O 和 CJ/T 221—2023《城镇污泥标准检验方法》（6.7），分别使用四氯化碳和四氯乙烯为提取溶剂。目前，四氯化碳已经被禁止使用，四氯乙烯也列入《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》附件 C 中第一类受控物质，属于需要逐步淘汰的化学品。本标准使用丙酮-正己烷为提取溶剂，避免使用消耗臭氧层物质。 2) 本标准采用气相色谱法测定固体废物中的石油烃（C₁₀-C₄₀），目标组分中不包含汽油等挥发性组分，也不包含对环境 and 人体健康几乎无害的高沸点长链石油烃。 3) 本标准通过色谱峰的保留时间和峰型可大致判断固体废物中石油烃的种类（例如，柴油、润滑油、沥青等）。
EPA method 8440（1996）: Total recoverable petroleum hydrocarbons by infrared spectro photometry 该方法采用红外分光光度法（IR）测定总可回收石油烃（TPHs），用 EPA3560 提取土壤样品。用硅胶柱或者将松散的硅胶加到提取液中摇动去除干扰后，用红外（IR）仪，在波数为 2800 cm⁻¹~3000 cm⁻¹（2950 cm⁻¹）处测定。		4) 用气相色谱法分段测定环境介质中的石油烃是近年来国内外的发展趋势，国际标准化组织从 20 世纪 90 年代开始就规定了用气相色谱法测定环境介质中石油烃（C₁₀-C₄₀）的方法，我国也于 2017 年、2019 年先后制定了测定水和土壤中石油烃（C₁₀-C₄₀）的分析方法标准，而本标准的建立则更有利于石油烃（C₁₀-C₄₀）在各环境介质中迁移途径及相互关联性的分析。
ISO/TR 11046—1994: Soil quality-determination of mineral oil content method by infrared spectrometry and gas chromatography method 该方法规定，新鲜土壤样品用吸湿盐干燥、研磨后用三氯三氟乙烷提取，用硅酸镁或氧化铝柱去除极性物质后，用三波长（在 2925 cm⁻¹、2958 cm⁻¹ 和 3030 cm⁻¹ 处）红外法（A）测定矿物油的含量或用 FID-气相色谱法（B）测定石油烃（C₁₀-C₄₀）的含量。样品提取方法为振荡提取和索式提取。提取液用氧化铝层析柱或硅	CJ/T 221—2023《城镇污泥标准检验方法》（6.7）：油类的测定 红外分光光度法 该方法采用索式提取装置，以四氯乙烯为溶剂提取固体废物（污泥）中的“总油”，用硅酸镁为吸附剂去除“动植物油”等极性物质后，用红外光谱仪（IR）分别在波数为 2930 cm⁻¹、2960 cm⁻¹ 和 3030 cm⁻¹ 谱带处，测定固体废物中的“矿物油”。 CJ/T 221—2023《城镇污泥标准检验方法》（6.8）：油类的测定 紫外分光光度法 新鲜土壤以一水合硫酸镁为干燥剂固化后研磨至粉状（也可以	5) 本标准借鉴 ISO 9377—2:2000（E）和 ISO 16703

国外相关标准	国内相关标准	立项理由/优势
酸镁振荡吸附净化。硅酸镁的适用性用月桂酸检查。	冷冻干燥),采用索式提取装置,以石油醚为溶剂,在水浴(65℃±5℃)至少回流提取6.5 h。石油及其产品在紫外光区有特征吸收,带苯环的芳香族化合物主要吸收波长为250 nm~260 nm;带共轭双键的化合物主要吸收波长为215 nm~230 nm。应根据实际情况选定波长,原油和重质油可选254 nm,而轻质油及炼油厂的油品可选 225 nm。	—2011 给出用硬脂酸十八烷基酯测试溶液,检查硅酸镁对极性物质净化效率的具体方法,解决了不同厂家、不同批次硅酸镁吸附剂质量不稳定或因处理保存不当引起的吸附效率下降等问题,对于确保分析质量具有实际意义。
ISO 16703—2011: Soil quality-determination of content of hydrocarbon in the rang C₁₀ to C₄₀ by gas 该方法用丙酮-庚烷(2+1)混合溶剂,机械振荡或超声萃取鲜土壤样品中的石油烃(C₁₀-C₄₀),萃取液经硅酸镁填充柱净化后,用气相色谱氢火焰离子化检测器检测。硅酸镁的净化效果用硬脂酸十八烷基酯检查。	HJ 1021—2019 《土壤和沉积物 石油烃(C₁₀-C₄₀)的测定 气相色谱法》 用丙酮-正己烷(1+1)混合溶剂提取土壤和沉积物中的石油烃,提取液用硅酸镁柱净化,正己烷洗脱,浓缩后,用气相色谱分离-氢火焰离子化检测器检测。	6) 本标准借鉴 ISO 9377—2:2000 (E),在分析步骤(校准)中给出了检查气相色谱进样系统性能的具体方法及纠正措施,通过计算正构烷烃标准溶液色谱图中正四十烷(C₄₀H₈₂)相对于正二十烷(C₂₀H₄₂)的峰面积比,判断气相色谱仪的性能,便于及时发现气相色谱进样系统对含碳原子数不同的碳氢化合物的歧化现象,并及时处置,确保定量分析的可靠性。
ISO 9377—2:2000 (E): Water quality - determination of hydrocarbon oil index -Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography 在 pH<2 条件下,用单一碳氢化合物或石油醚(36℃~39℃)萃取水中的石油烃,萃取液经硅酸镁净化去除极性化合物后,用 GC/FID 测定。硅酸镁的净化效果,用硬脂酸十八烷基酯检查。气相色谱进样系统的性能,通过计算正构烷烃标准溶液色谱图中正四十烷(C₄₀H₈₂)相对于正二十烷(C₂₀H₄₂)的峰面积比(歧化比)检查。	HJ 894—2017 《水质 可萃取性石油烃(C₁₀-C₄₀)的测定 气相色谱法》 在 pH≤2 条件下,用二氯甲烷提取水中的“总油”,提取液浓缩、更换溶剂为正己烷,用硅酸镁柱净化,二氯甲烷-正己烷(1+4)混合溶剂洗脱,浓缩后,用气相色谱分离-氢火焰离子化检测器检测。	7) 本标准借鉴 ISO 16703—2011,用正庚烷为溶剂稀释正构烷烃标准储备液,并配制混合标准油溶液,提高了正构烷烃标准使用液和混合标准油溶液的稳定性,延长了保存期限。 8) 固体废物特别是危险废物中石油烃的含量较高,但本标准凭借“仅分取部分样品提取液进行浓缩净化并更换溶剂和试样净化洗脱后不再浓缩直接上机”两种手段,在不分流进样和不减少取样量的前提下,既保证了样品的代表性,又不增加色谱柱的负荷(试样中石油烃浓度不超曲线),且极性干扰物质不会穿透净化柱,同时也大大减少样品预处理的时间。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准依据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4号）及《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）的要求，遵循以下基本原则：

- 1) 方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求；
- 2) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；
- 3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

参考国、内外最新的相关标准、方法和技术，同时兼顾国内现有监测机构的检测能力和实际情况，依据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4号）和《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2020）的要求，进行方法研究，开展条件实验，组织方法验证，制订具有科学性、先进性、可行性的固体废物中石油烃的分析方法标准。

标准制定的技术路线，见图2。

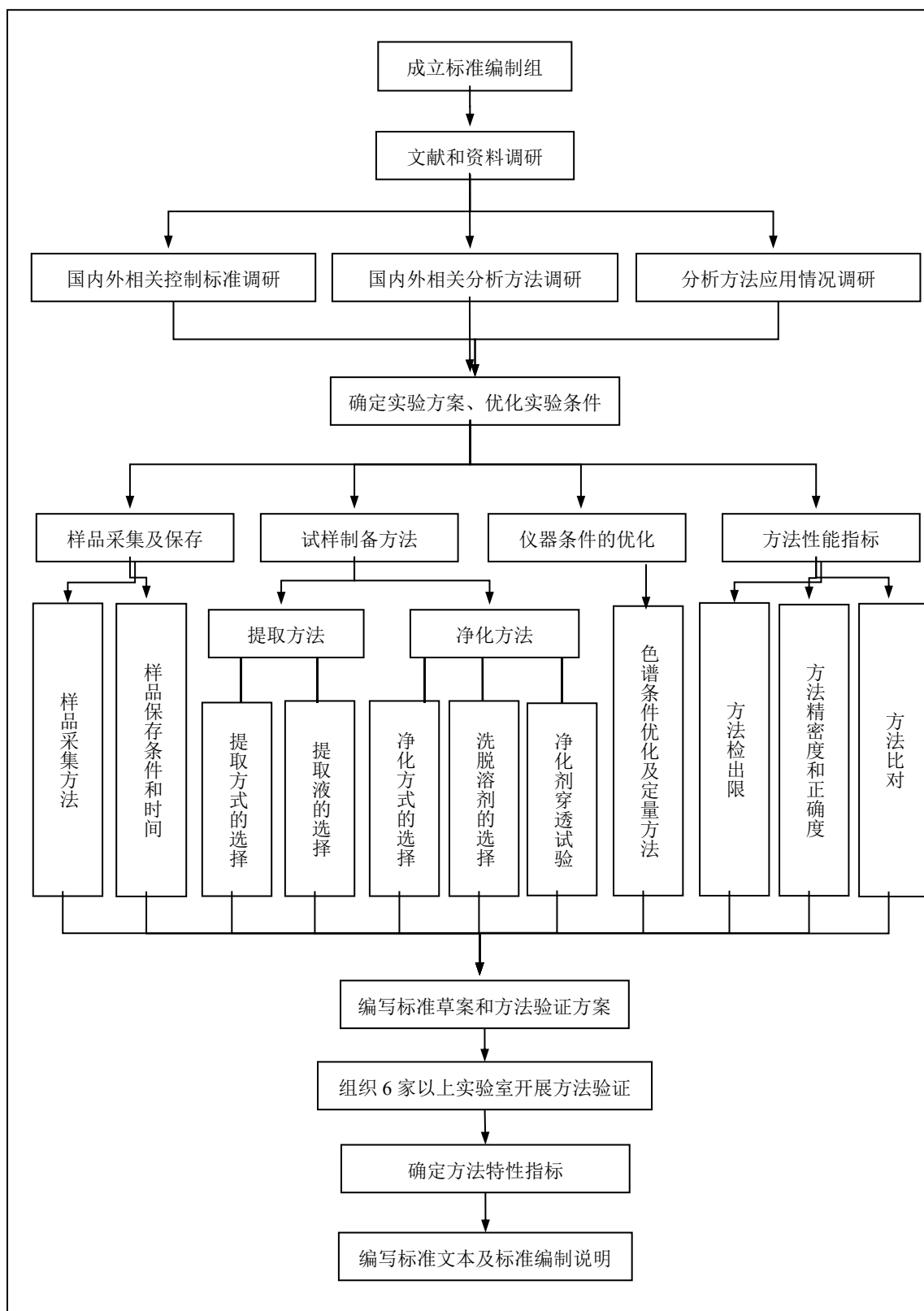


图 2 标准制订技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 目标物的确定

目前，国内外测定环境介质中石油烃（矿物油）的方法主要有单波长红外光谱法、红外分光光度法（三波长）、紫外分光光度法、荧光分光光度法和气相色谱法（GC/FID）。其中，单波长红外光谱法、紫外分光光度法和荧光分光光度法，定量的准确性受标准油品的影响，目标物中包含挥发性组分和长链烃；三波长红外法，定量的准确性虽然不受标准油品的影响，但目标物中也包含挥发性组分和长链烃。用气相色谱法（GC/FID）测定环境介质中的石油烃是近年来最新发展趋势，其可以通过气相色谱的分离作用和火焰离子化检测器（FID）对烃类质量等碳响应的特点，将含碳数量不同和毒性差异较大的碳氢化合物分类检测。我国近年来发布的《水质 挥发性石油烃（C₆-C₉）的测定 吹扫捕集/气相色谱法》（HJ 893—2017）、《水质 可萃取性石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》（HJ 894—2017）、《土壤和沉积物 挥发性石油烃（C₆-C₉）的测定 吹扫捕集/气相色谱法》（HJ 1020—2019）、《土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》（HJ 1021—2019）均采用了气相色谱法。

ISO 16703:2011 气相色谱法（GC-FID）测定土壤中的石油烃（C₁₀-C₄₀）规定：方法适用范围包括能被合适的有机溶剂提取，且在净化过程中不被吸附，沸点范围在 175 °C~525 °C 内在气相色谱图上保留时间介于 *n*-C₁₀H₂₂ 与 *n*-C₄₀H₈₂ 之间的正构烷烃、异构烷烃、脂环烃、芳香烃或烷基化的芳香烃等碳氢化合物，但目标组分中不包含汽油等含碳数在 10 以下的挥发性组分。ISO 16703:2011 还指出：非极性物质和弱极性物质（例如，卤代烃）和高含量的极性物质干扰测定。

《水质 可萃取性石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》（HJ 894—2017）规定：可萃取性石油烃（C₁₀-C₄₀）指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 *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，还包含极性较弱的卤代烃等。

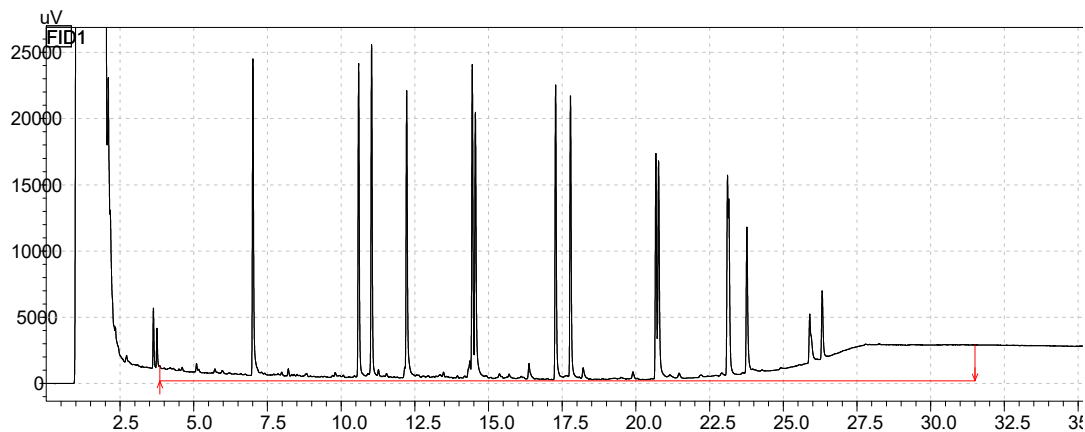


图 3 100 μg 多环芳烃（16 种）过硅酸镁柱，用 10 ml 正己烷洗脱的色谱图

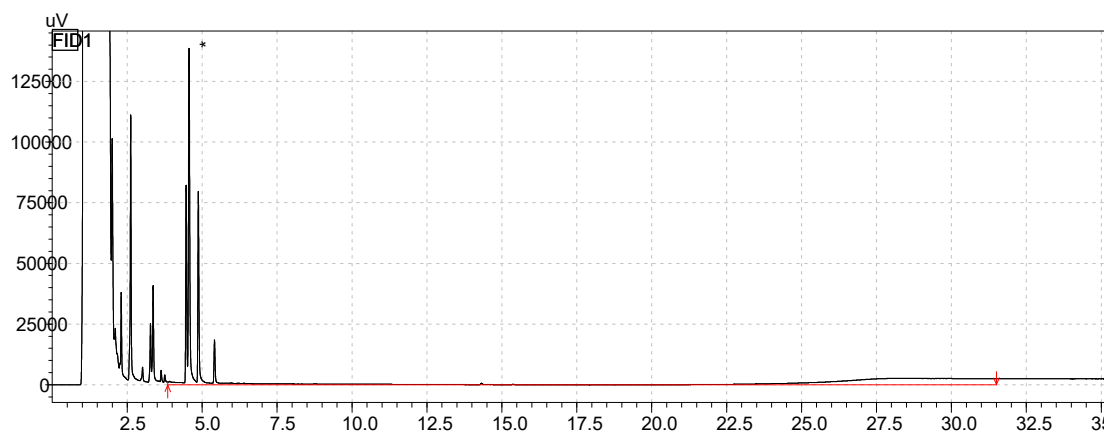


图 4 100 μ g 挥发性卤代烃过硅酸镁柱，用 10 ml 正己烷洗脱的色谱图

图 3 和图 4 分别是按本标准规定的提取、净化方法，得到的 16 种多环芳烃和挥发性氯代烃的色谱图。由图 3 和图 4 中可见，本标准的目标物中包含 16 种多环芳烃和部分沸点较高的且极性较弱的卤代烃。由于沸点较高且极性较弱的卤代烃已包含在石油烃（ C_{10} - C_{40} ）的定义中，因此本标准未将其归类于目标物，而非干扰物质。

结论：在本标准所选择的净化方法和色谱条件下，目标物为在气相色谱图上保留时间介于 n - $C_{10}H_{22}$ （包含）与 n - $C_{40}H_{82}$ （包含）之间的所有物质的总和。其中，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，可能还包含极性较弱的卤代烃等。

5.1.2 方法性能指标的确定

5.1.2.1 方法的检出限和测定范围

（1）方法检出限

《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918—2002）中“污泥农用时污染物控制标准限值”中规定，石油类的控制限值为 3000 mg/kg。

《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6—2007）附录 B 中规定“石油溶剂”为有毒物质（序号为 109）。并规定含有附录 B 中的一种或一种以上有毒物质的总含量 $\geq 3\%$ （ ≥ 30000 mg/kg）时，即为危险废物。

《农用污泥中污染物控制标准》（GB 4284—2018）中规定，A 级和 B 级污泥产物中矿物油的浓度限值分别为 < 500 mg/kg 和 < 3000 mg/kg。

《城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质》（CJ/T 309—2009）中规定，A 级污泥和 B 级污泥的浓度限值分别为 < 500 mg/kg 和 < 3000 mg/kg。

上述固体废物控制标准中矿物油的最低浓度限值为 500 mg/kg，为满足相关生态环境标准和环境管理工作的需求，本标准的方法检出限至少应低于最低控制限值 1/5，即低于 100 mg/kg（0.1 g/kg）。

（2）方法测定上限

含矿物油危险废物中的石油烃（ C_{10} - C_{40} ）含量可能高达 90%，本标准拟在不减少取样量、不增加色谱柱负荷的基础上，通过分取部分提取液进行浓缩、净化、然后上机分析的试样制备方式，可将方法的测定上限提高到 90% 以上。

5.1.2.2 方法的精密度和正确度

(1) 方法精密度：实验室内重复测定的相对标准偏差 $<20\%$ ，依据本实验室前期条件实验数据暂定。实验室间重复测定的相对标准偏差待方法验证后确定。

(2) 方法正确度（用加标回收率表示）：空白加标样品的回收率范围 $70\%\sim 120\%$ ；实际样品的加标回收率范围在 $50\%\sim 140\%$ 。依据 HJ 1021—2019《土壤和沉积物 石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）的测定 气相色谱法》暂定。

(3) 硅酸镁柱对石油烃的回收率和去除干扰能力：1000 mg 硅酸镁柱对目标物的回收率 $\geq 90\%$ ；对硬脂酸十八烷基酯等极性物质的去除率 $\geq 90\%$ 。依据本实验室前期条件实验数据暂定。

5.2 方法原理

样品中的石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）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。

5.3 试剂和材料

5.3.1 石油烃标准溶液及其他测试溶液的配制

(1) 正庚烷（ C_7H_{16} ）：色谱纯或 HPLC 级。

ISO 9377—2:2000(E): Water quality - Determination of hydrocarbon oil index -Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography 规定，用正庚烷为溶剂配制正构烷烃石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）标准溶液、混合标准油（柴油/润滑油）标准溶液及其它测试溶液（硬脂酸十八烷基酯溶液等）。考虑到正庚烷的沸点（ $98\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）比正己烷的沸点（ $69\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）高 $29\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，用正庚烷为溶剂配制的石油烃标准溶液比正己烷配制的更稳定，但因为目前市售的正构烷烃石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）标准储备液均用正己烷为溶剂，因此本标准仅将正庚烷作为配制石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）标准使用液的稀释剂。

(2) 柴油（0 号）： $\rho=0.835\text{ g/ml}$ 。

(3) 润滑油（A80B）：无添加剂。

(4) 硬脂酸十八烷基酯（ $C_{36}H_{72}O_2$ ）： $w>95\%$ 。

(5) 正癸烷（ $C_{10}H_{22}$ ）：色谱纯。

(6) 正四十烷（ $C_{40}H_{82}$ ）：色谱纯。

(7) 石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）标准贮备液： $\rho(C_{10}-C_{40})=31.000\text{ g/L}$ （各正构烷烃的质量浓度均为 1000 mg/L ），溶剂为正己烷。

(8) 石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）标准使用液。

用正庚烷为溶剂，将石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）标准贮备液稀释成浓度为 $0\text{ }\mu\text{g/ml}$ 、 $310\text{ }\mu\text{g/ml}$ 、 $620\text{ }\mu\text{g/ml}$ 、 $1550\text{ }\mu\text{g/ml}$ 、 $3100\text{ }\mu\text{g/ml}$ 、 $6200\text{ }\mu\text{g/ml}$ 、 $9300\text{ }\mu\text{g/ml}$ 的标准使用液。

(9) 混合标准油溶液： $\rho=90.00\text{ mg/ml}$ 。

称取 4.5 g （精确至 0.001 g ）柴油（0 号柴油）和 4.5 g （准确至 0.001 g ）润滑油（A80B）于 100 ml 容量瓶，用正庚烷稀释定容至标线，混匀。

(10) 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 1.0g（精确至 0.001 g）硬脂酸十八烷基酯（4）溶于 100 ml 正庚烷（1）中。该溶液用于硅酸镁柱对极性物质净化效果的检验。

(11) 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（5）和 0.015 g 正四十烷（6）于 100 ml 容量瓶中，用正庚烷（1）稀释定容至标线，混匀。该溶液在 4℃～8℃ 密封冷藏，可长期保存。亦可购买市售标准溶液。

(12) 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（11）至 10 ml 容量瓶中，用正庚烷（1）稀释定容至标线，混匀。该溶液在 4℃～8℃ 密封冷藏，可长期保存。

5.3.2 质控样品选择

ISO 16703—2011: Soil quality-determination of content of hydrocarbon in the rang C_{10} to C_{40} by gas chromatography 使用柴油和无添加剂润滑油配制的混合标准油作为校准溶液，将正构烷烃标准溶液（ $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ）作为系统性能的测试溶液使用。我国《土壤和沉积物 石油烃（ $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ）的测定 气相色谱法》（HJ 1021—2019）和《水质 可萃取性石油烃（ $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ）的测定 气相色谱法》（HJ 894—2017）均使用正构烷烃标准溶液（ $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ）作为校准溶液，制备标准系列溶液，但同时也建议：可将柴油/润滑油（1:1）混合标准油作为校准溶液使用。

《土壤和沉积物 石油烃（ $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ）的测定 气相色谱法》（HJ 1021—2019）标准编制组曾使用柴油/润滑油（1:1）混合标准油制备的标准曲线，测定煤油、柴油和润滑油样品，测定结果见表 11（详见《土壤和沉积物 石油烃（ $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ）的测定 气相色谱法》编制说明）。由表 11 可见，用混合标准油配制的标准曲线定量实际样品，除煤油外，其他油品的测定结果非常接近于理论值（配制值）。因此，建议也可使用柴油/润滑油（1:1）混合标准油作为校准溶液（见 HJ 1021—2019），制备石油烃（ $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ）标准系列。

表 11 柴油/润滑油（1:1）标准曲线的测定结果

样品名称		10#柴油	煤油	轻柴油	润滑油	正构烷烃 ($\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$)
配制浓度（mg/L）		1780	1560	1420	1620	1400
实测 浓度	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	-29.4	-0.9	3.2	4.8

目前，市售正构烷烃标准溶液浓度一般为 31000 mg/L（各正构烷烃的质量浓度均为 1000 mg/L），包装量为 1 ml 或 1.2 ml。固体废物中石油烃的含量较高，一般为百分含量，最高含量可达 80%～90%。为了测定高浓度样品的加标回收率，编制组用 0 号柴油和无添加剂的润滑油用重量法自行配制了混合标准油溶液，配制方法和测试结果如下：

混合标准油的配制：准确称取 0 号柴油+润滑油（1+1）2000.0 mg 于 250 ml 容量瓶中，用正己烷溶解并定容至刻度，配制成浓度为 8000 mg/L 的标准油贮备液。分别用正己烷稀释 2 倍和 4 倍，配制成浓度为 4000 mg/L 和 2000 mg/L 的标准油溶液，用气相色谱法分离测定，以正构烷烃为标准

系列的标准曲线定量。该标准油溶液用于加标回收率的测定。

图 5 为标准油溶液（0 号柴油+E170 润滑油=1+1，4000 mg/L）的色谱图；图 6 为 A80B 润滑油的色谱图；图 7 为标准油溶液（0 号柴油+A80B 润滑油=1+1，4000 mg/L）的色谱图。

由图 6 和图 7 中可见，A80B 润滑油的峰型比 E170 润滑油覆盖范围宽。因此，用无添加剂 A80B 润滑油代替 E170 润滑油配制混合标准油溶液。测试结果见表 12。

注：无添加剂润滑油由生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所提供。

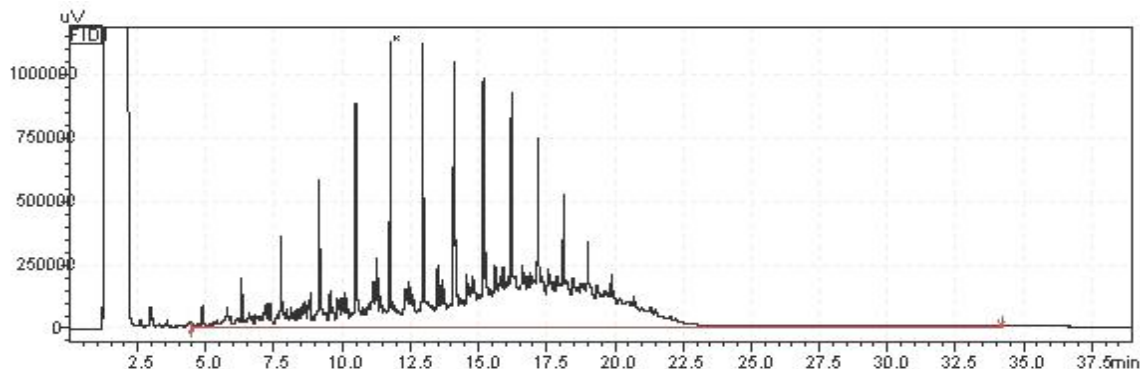


图 5 标准油溶液（0 号柴油 + E170 润滑油 = 1+1，4000 mg/L）的色谱图

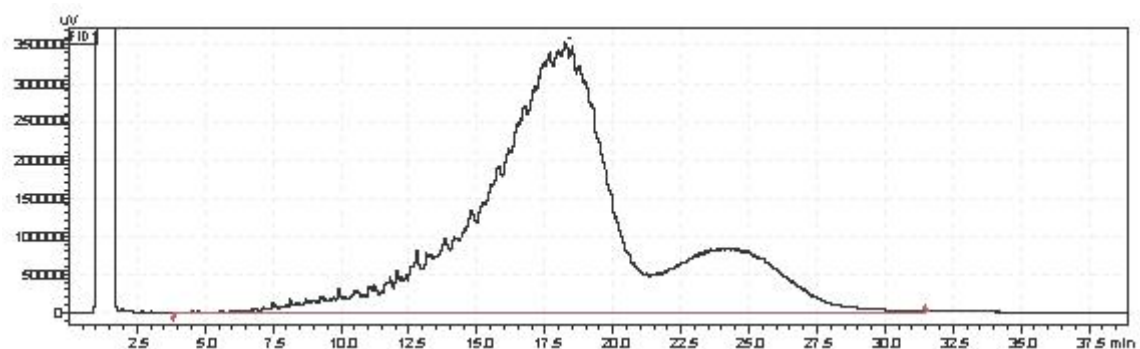


图 6 A80B 润滑油的色谱图

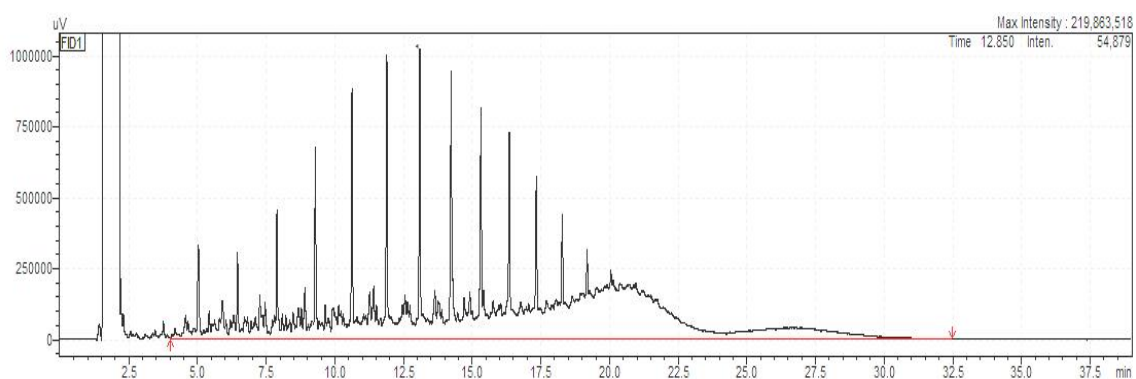


图 7 标准油溶液（0 号柴油+A80B 润滑油 = 1+1，4000 mg/L）的色谱图

表 12 标准油配制浓度与测试浓度

标准油配方	配制浓度（mg/L）		8000	4000	2000
0 号柴油+ E170 润滑油	测试浓度（mg/L）	1	7886	3997	2121
		2	7544	3600	2063

(1+1)	平均值 (mg/L)	7715	3799	2092
	绝对偏差 (mg/L)	-285	201	92
	相对偏差 (%)	2.2	2.6	1.4
	相对误差 (%)	-3.6	-5.0	4.6
0 号柴油 + A80B 润滑油 (1+1)	测试浓度 (mg/L)	8553	3731	1848
	绝对偏差 (mg/L)	553	-227	-152
	相对误差 (%)	6.9	-5.7	-7.6

由表 12 中可见, 实验室自行配制的混合标准油溶液 (柴油+润滑油) 的浓度, 用市售正构烷烃 (C₁₀-C₄₀) 标准溶液配制的标准曲线定量, 测得的结果与已知浓度 (配制浓度) 的相对误差绝对值小于 8%。

结论: 使用正构烷烃标准溶液 (C₁₀-C₄₀) 作为校准溶液, 制备标准系列; 将 0 号柴油+无任何添加剂的 A80B 润滑油 (1:1) 混合标准油溶液作为质量控制样品, 用于空白加标或基体加标。

5.4 仪器和设备

《土壤和沉积物 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的测定 气相色谱法》(HJ 1021—2019) 推荐使用索式提取器、加压流体萃取仪或其他等效萃取装置 (不推荐使用超声波萃取仪) 作为土壤中石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的提取装置。

本标准选择水平振荡器、探头式超声波萃取仪和索式提取器三种样品提取装置作为固体废物样品中石油烃 (C₁₀-C₄₀) 的提取装置。考虑到超声波提取过程中, 会产生热量, 造成低沸点组分损失, 所以要求超声波萃取仪具备循环冷却装置。考虑到含石油烃固体废物浓度较高, 状态黏稠, 易导致管路堵塞、系统污染, 不易清洗, 因此不推荐使用加压流体萃取仪。

5.5 样品的采集和保存

5.5.1 样品的采集

样品的采集按照《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20—1998)、《危险废物鉴别技术规范》(HJ 298—2019) 中的相关规定进行。城镇污泥样品的采集和制备按照《城镇污泥标准检验方法》(CJ/T 221—2023) 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。

5.5.2 标准样品的保存

(1) 石油烃标准样品的保存

ISO 9377—2:2000(E): Water quality - Determination of hydrocarbon oil index -Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography 规定, 正构烷烃 (C₁₀-C₄₀) 标准储备液和柴油/润滑油混合

标准油溶液及其标准使用液均用正庚烷为溶剂配制。该标准使用液在 4℃~8℃密封冷藏，可以保存 6 个月。

《水质 可萃取石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》（HJ 894—2017）和《土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》（HJ 1021—2019）均未对标准样品使用液的保存期限进行规定。

（2） 硬脂酸十八烷基酯测试溶液的保存

ISO 9377—2:2000（E）中规定，硬脂酸十八烷基酯测试溶液（溶剂为正庚烷）在 4℃~8℃密封冷藏，可以保存 6 个月。

因为正庚烷的沸点（98℃）比正己烷的沸点（69℃）高 29℃，所以用正庚烷为溶剂配制石油烃标准溶液，比正己烷配制的标准溶液稳定。

结论：本标准规定，以正庚烷为溶剂，配制柴油/润滑油混合标准油溶液和硬脂酸十八烷基酯测试溶液，并以正庚烷为溶剂将正构烷烃（C₁₀-C₄₀）标准储备液稀释为标准使用液。用正庚烷为溶剂配制的柴油/润滑油混合标准油使用液和正构烷烃（C₁₀-C₄₀）标准使用液，在 4℃~8℃密封冷藏，可以保存 6 个月。

5.5.3 实际样品的保存

《固体废物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 951—2018）中规定：样品应于洁净的具塞磨口棕色玻璃瓶中保存。运输过程中应密封、避光、4℃以下冷藏。运至实验室后，若不能及时分析，应于 4℃以下冷藏、避光、密封保存，保存时间不超过 10 d。

《土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》（HJ 1021—2019）中规定：样品采集后，于 4℃以下密封、避光冷藏保存，14 d 内完成提取。提取液于 4℃下密封、避光冷藏保存，40 d 内完成分析。

（1）样品保存期限实验

选取 4 个典型的有代表性的含石油烃（C₁₀-C₄₀）固体废物样品，于 4℃下密封、避光、冷藏保存。每隔一段时间，按标准草案规定的操作步骤进行样品测定，计算相对标准偏差，考察样品的稳定性（用降解率表示）。样品编号、类型和状态如下：

- S1：石油开采钻井泥浆（半固态）；
- S2：炼焦煤气焦油（油状固态）；
- S3：废切削液（乳化液）；
- S4：废润滑油（油状液体）。

各种不同类型含石油烃（C₁₀-C₄₀）固体废物样品的稳定性，见表 13~表 16；石油开采泥浆样品（半固态）的稳定性，见图 8。

表 13 半固态样品的稳定性（石油开采钻井泥浆）

样品类型	样品编号	样品预处理时间			
		6 月 6 日	8 月 6 日	10 月 12 日	11 月 27 日
石油开采 钻井泥浆	S1-1	1.43	0.924	0.826	0.813
	S1-2	1.44	0.867	0.833	0.799
	S1-3	—	0.943	0.844	—

(半固态)	S1-4	—	0.948	0.818	—
	S1-5	—	0.842	0.727	—
	S1-6	—	0.983	1.090	—
平均值 (g/kg)		1.44	0.918	0.856	0.806
相对标准偏差 (%)		0.49	5.8	14.2	5.8
降解率 (%)		—	-36.2	-6.8	-12.2

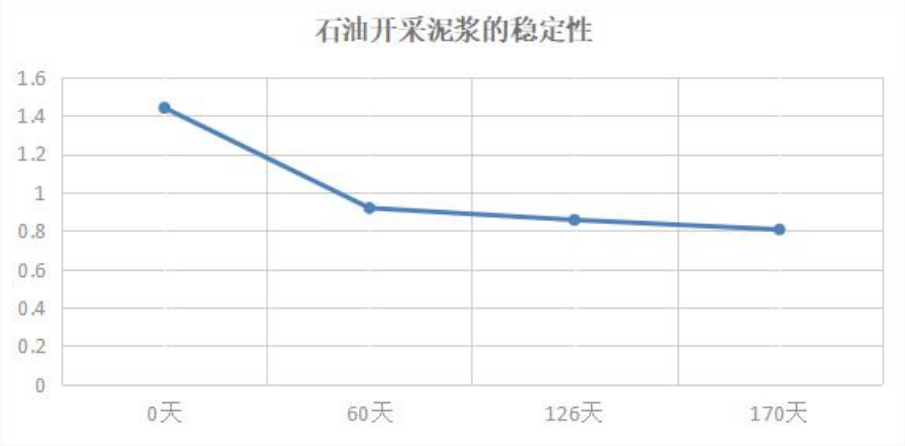


图 8 石油开采泥浆样品（半固体）的稳定性

表 14 固态样品的稳定性（油泥渣）

样品类型	样品编号	样品预处理时间		
		7 月 28 日	8 月 7 日	10 月 25 日
炼焦煤气 (油泥渣)	S2-1	185	176	188
	S2-2	173	166	201
	S2-3	174	161	215
	S2-4	176	182	210
	S2-5	175	177	181
	S2-6	184	183	208
平均值 (g/kg)		178	174	201
相对标准偏差 (%)		3.0	5.1	6.7
降解率 (%)		—	-2.2	+12.9

表 15 乳化液样品的稳定性（切削液）

样品类型	样品编号	样品预处理日期			
		5 月 22 日	7 月 30 日	8 月 15 日	10 月 16 日
切削液 (乳化液) 含乳化剂	S3-1	16.5	13.6	11.6	10.4
	S3-2	14.3	13.7	10.8	8.96
	S3-3	—	13.7	10.4	9.44
	S3-4	—	13.9	10.3	10.4
	S3-5	—	13.6	13.0	8.97
	S3-6	—	13.8	12.2	9.51
平均值 (g/kg)		15.4	13.7	11.4	9.61

相对标准偏差 (%)	10.1	0.85	9.5	8.9
降解率 (%)	—	-10.9	-16.8	-29.9

表 16 油状液体样品的稳定性（废润滑油）

样品类型	样品编号	样品预处理日期			
		5 月 22 日	7 月 22 日	8 月 20 日	10 月 19 日
废润滑油 (油性液体)	S4-1	723	679	766	916
	S4-2	751	825	739	961
	S4-3	756	684	756	925
	S4-4	—	773	698	932
	S4-5	—	799	764	964
	S4-6	—	816	777	912
平均值 (g/kg)		743	763	750	935
相对标准偏差 (%)		2.4	8.6	3.8	2.4
降解率 (%)		—	+2.6	+0.9	+25.8

由表 13 和图 8 中可见，石油开采钻井泥浆样品，采集 2 个月后浓度降解了 36.2%，又于 4℃下密封、避光保存 65 天后，浓度降解 6.8%；45 天后，降解 5.8%。原因是钻井泥浆中含有的石油烃，其主要成分为原油，原油中的轻馏分易挥发。因此，对于此类样品，本标准规定样品采集后，应在 4℃下密封避光保存，且在采样后 14 d 内完成样品的提取。

由表 14 和表 16 中可见，炼焦煤气油泥渣样品和废润滑油（油状液体）样品，稳定性较好，于 4℃下密封、避光保存 3 个月（5 月 22～8 月 20 日），浓度无明显变化。

由表 15 中可见，含有乳化剂的切削液样品，在 4℃下密封避光保存 68 天后，浓度降解 10.9%，84 天后，浓度降解 16.8%。

石油烃（C₁₀-C₄₀）沸点范围在 175℃～525℃内，基本上属于半挥发性有机物（170℃～350℃）的范畴。虽然实际样品的保存实验证明，某些主要成分为高沸点石油烃的样品，可在 4℃下密封、避光保存可达数月之久，但含石油烃（C₁₀-C₄₀）油状固体废物种类繁多，成分复杂，在未对其分析之前，主要成分通常是未知的。因此，本标准样品的保存条件和期限，基本上参照《固体废物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 951—2018）和《土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》（HJ 1021—2019）。

（2）样品提取液的保存期限

固体废物提取液的保存条件和期限同《土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》（HJ 1021—2019）。

结论：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。

5.6 试样制备

5.6.1 样品的提取

5.6.1.1 固态和半固态样品的提取

(1) 提取溶剂的选择

目前国内外标准方法中，从固体废物和土壤中提取石油烃或石油类所使用的提取溶剂主要有四氯化碳、四氯乙烯、三氯三氟乙烷、正己烷、庚烷、石油醚、丙酮-正己烷（1+1）、二氯甲烷-正己烷（1+1）和庚烷-丙酮（1+2）等。其中，四氯化碳作为破坏臭氧层物质已被禁止使用，而四氯乙烯和三氯三氟乙烷作为四氯化碳的替代品，不稳定且价格昂贵，只是因为其分子结构中没有 C-H 键，才成为红外检测法不得已的选择。本标准采用的检测方法是气相色谱法，可不用选择不稳定且价格昂贵的四氯乙烯和三氯三氟乙烷作为提取溶剂。排出上述 2 种试剂后，选择国内比较常用的 5 种提取溶剂：正己烷、四氯化碳、二氯甲烷-正己烷（1+1）、丙酮-正己烷（1+1）、二氯甲烷进行条件实验。之所以仍然选择四氯化碳作为提取溶剂，是为了与其它溶剂的提取效率进行比较。

几种常用有机溶剂和混合溶剂的极性参数见表 17。其中，混合溶剂的极性参数为各组分体积分数的平均值^[8]。

表 17 部分有机溶剂和混合溶剂的极性参数

序号	有机溶剂名称	极性参数	序号	有机溶剂名称	极性参数
1	正己烷	0.06	7	石油醚	0.01
2	庚烷	0.2	8	二氯甲烷	3.4
3	四氯化碳	1.6	9	丙酮-正己烷（1+1）	2.73
4	四氯乙烯	0	10	二氯甲烷-正己烷（1+1）	1.73
5	三氯三氟乙烷	1.9	11	丙酮-正己烷（2+5）	1.59
6	丙酮	5.4	12	庚烷-丙酮（1+2）	3.67

为了更真实地反映不同溶剂的提取效率，本次条件实验选用的固废样品是高含量的油泥渣样品。

a) 150 ml 溶剂分 3 次水平振荡提取

称取油泥渣样品 75.00 g，加 375.00 g 无水硫酸钠研磨均匀。分别取 30.00 g 研磨好的样品于 150 ml 具塞锥形瓶中，分别加入四氯化碳、四氯乙烯、正己烷、丙酮-正己烷（1+1）、二氯甲烷-正己烷（1+1）5 种溶剂，用水平振荡法提取。每种溶剂分别用 50 ml 提取 1 次，100 ml 提取 2 次（每次 50 ml），150 ml 提取 3 次（每次 50 ml），最终得到 15 份提取液。其中，无水硫酸钠的加入量根据实验经验所得，一般为样品量的 1~6 倍。

因样品浓度高，将提取液适当稀释定容后上机。以四氯化碳 3 次提取效率为参比，计算其他溶剂的不同提取次数的提取效率。5 种不同溶剂的提取效率见表 18。

表 18 不同提取溶剂的提取效率（每次 50 ml，提取 3 次）

提取溶剂	提取 1 次（50 ml）		提取 2 次（100 ml）		提取 3 次（150 ml）	
	测试浓度 (mg/kg)	提取效率 (%)	测试浓度 (mg/kg)	提取效率 (%)	测试浓度 (mg/kg)	提取效率 (%)
四氯化碳	385696	70.4	466666	85.2	547500	100
二氯甲烷	356198	65.1	459236	83.9	504465	92.1
正己烷	392924	71.8	449854	82.2	498957	91.1
丙酮-正己烷（1+1）	387833	70.8	416230	76.0	496504	90.7
二氯甲烷-正己烷（1+1）	374124	68.3	459067	83.8	537777	98.2

由表 18 可见，5 种不同溶剂提取 3 次的提取效率均在 90%以上。由于二氯甲烷不溶于水，作为固废样品的提取剂分散性较差，所以仅选择四氯化碳、正己烷、丙酮-正己烷（1+1）、二氯甲烷-正己烷（1+1）4 种溶剂，继续做提取效率实验。

b) 100 ml 溶剂分 3 次水平振荡提取

称取油泥渣样品 60.00 g，加 300.00 g 无水硫酸钠研磨均匀。分别取 30.00 g 研磨好的样品于 150 ml 具塞锥形瓶中，分别加入四氯化碳、正己烷、丙酮-正己烷（1+1）、二氯甲烷-正己烷（1+1）4 种溶剂，用水平振荡法提取。每种溶剂用 100 ml 分 3 次提取，第 1 次提取用 40 ml，第 2 次、第 3 次提取分别用 30 ml，最终得到 12 份提取液。以四氯化碳 3 次的提取效率为参比，计算其他溶剂的不同提取次数的提取效率。4 种不同溶剂的提取效率见表 19。

表 19 不同提取溶剂的提取效率（40 ml+30 ml+30 ml）

提取溶剂	提取 1 次（40 ml）		提取 2 次（70 ml）		提取 3 次（100 ml）	
	测试浓度 (mg/kg)	提取效率 (%)	测试浓度 (mg/kg)	提取效率 (%)	测试浓度 (mg/kg)	提取效率 (%)
四氯化碳	290866	63.8	366346	80.3	428585	100
正己烷	258379	60.3	284537	66.4	378425	88.3
丙酮-正己烷（1+1）	297797	69.5	405188	94.5	435171	101.5
二氯甲烷+正己烷（1+1）	281119	65.6	339055	79.1	391783	91.4
注：水平振荡，40 ml+30 ml+30 ml						

由表 19 中可见，用 100 ml 溶剂分 3 次提取，4 种溶剂对油泥渣样品的提取效率均在 88%以上，其中，丙酮-正己烷（1+1）混合溶剂的提取效率与四氯化碳相当，也是《土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》（HJ 1021—2019）中使用的提取溶剂。因此，我们选用丙酮-正己烷（1+1）混合溶剂作为提取固体废物中石油烃的溶剂。

（2）提取方式的选择

我国目前从固体废物和土壤中提取石油烃或石油类，所使用的提取方式主要有：水平振荡提取法、超声波清洗器提取法、加压流体萃取法、索式提取法和超临界萃取法。

考虑到超临界萃取法所使用的超临界萃取装置，比较小众，不易普及推广使用；另外，含石油烃固体废物浓度较高，状态黏稠，致使管路堵塞、系统污染，不宜清洗。因此，未选择用超临界萃取法和加压流体萃取法进行条件实验。

称取油泥渣样品 60.00 g，加 420.00 g 无水硫酸钠研磨均匀。分别取 40.00 g 研磨好的样品于 150 ml 具塞锥形瓶、聚四氟超声波提取杯中，分别加入丙酮-正己烷（1+1）混合溶剂，用 100 ml 溶剂

分 3 次提取，用水平振荡仪（每次 30 min）、超声波清洗器（500 ml 具塞聚四氟乙烯提取杯，每次 30 min）、探头式超声波萃取仪（具冷却装置，每次 10 min）。第 1 次提取用 40 ml，第 2 次、第 3 次提取分别用 30 ml。最终得到 9 份提取液。另取 1 份样品，加入 100 ml 溶剂，用索式提取器提取。以探头式超声波萃取仪的提取效率为参比，计算其他提取方式不同提取次数的提取效率。4 种不同提取方式的提取效率见表 20。

表 20 不同提取方式的提取效率

提取方式	提取 1 次（40 ml）		提取 2 次（70 ml）		提取 3 次（100 ml）	
	测试浓度（mg/kg）	提取效率（%）	测试浓度（mg/kg）	提取效率（%）	测试浓度（mg/kg）	提取效率（%）
水平振荡提取	312416	68.5	363515	79.7	431206	94.6
超声波清洗器提取	221745	48.6	325683	71.4	345941	75.9
探头式超声波提取	283191	62.1	450098	98.7	456029	100
索式提取	100 ml 溶剂，回流提取 16 h，3 次/h~4 次/h。				440979	96.7
注：丙酮-正己烷（1+1）混合溶剂。						

由表 20 中可见，4 种提取方式中，除超声波清洗器提取方式的提取效率低于 80%外，其他 3 种提取方式 3 次提取的提取效率均可达到 90%以上。特别是探头式超声波提取法，2 次的提取效率就能达到 95%以上，而且节省时间。

3 种提取方式中探头式超声波提取耗时最短，索式提取法耗时最长，水平振荡法耗时居中。但水平振荡法使用的仪器设备相对简单，且可以同时提取多个样品，更易于普及推广。

结论：本标准推荐水平振荡法、探头式超声波提取法和索式提取法为固体废物中石油烃（C₁₀-C₄₀）的提取方式。

（3）水平振荡时间、振荡频次和提取效率

称取油泥渣样品 100.00 g，加 500.00 g 无水硫酸钠研磨均匀。分别取 30.00 g 研磨好的样品于 150 ml 具塞锥形瓶中，分别加入丙酮-正己烷（1+1）混合溶剂（100 ml 分 3 次提取），用水平振荡法分不同频次、不同时间提取。水平振荡频次分别为 100 次/min、150 次/min、200 次/min、250 次/min；每次提取振荡时间分别为 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min，共获得 20 份提取液。以测试浓度最高的一组数据为参比（100%），计算不同振荡时间、振荡频次的提取效率。结果见表 21。

表 21 不同振荡时间、振荡频次的提取效率（%）

时间 频次	10 min	20 min	30 min	50 min
100 次/min	51.2	64.3	75.9	84.5
150 次/min	63.5	82.6	88.5	95.5
200 次/min	68.7	94.9	98.2	100
250 次/min	78.5	95.1	98.4	99.7

由表 21 中可以看出，在振荡时间超过 30 min，振荡频率超过 200 次/min 后，提取效率没有明显的提高。因此，本标准选择以 200 次/min 振荡 30 min 作为水平振荡法的提取条件。

（4）超声波（探头式）提取时间与提取效率

称取油泥渣样品 100.00 g，加 500.00 g 无水硫酸钠研磨均匀。分别取 30.00 g 研磨好的样品于 100

ml 聚四氟提取杯中，分别加入丙酮-正己烷（1+1）混合溶剂 40 ml，将萃取仪探头插入液面下 1 cm 处，但必须在固体试样表面以上。调节超声波输出功率，保证试样在提取时被完全翻动，分别在室温（30℃以下）下超声提取 3.0 min、5.0 min、10 min 和 15 min。静置使固体物质沉淀，将上清液通过无水硫酸钠转移至 100 ml 容量瓶中。每次加 30 ml 丙酮-正己烷（1+1）混合溶剂，再重复上述操作 2 次，用正己烷洗涤沉淀，并定容至标线。以测试浓度最高的一组数据为参比，计算不同提取时间的提取效率。结果见表 22 和图 9。

表 22 超声提取时间与提取效率（40 ml+30 ml+30 ml）

提取时间 测试结果	3.0 min/次	5.0 min/次	10 min/次	15 min/次
浓度（mg/kg）	297012	369667	413815	415410
提取效率（%）	71.5	89.0	99.6	100

由表 22 和图 9 可见，每次超声提取时间从 3.0 min 增加到 5.0 min 时，提取效率从 71.5%提高到 89.0%，超声提取时间从 5.0 min 增加到 10.0 min 时，提取效率增加到 99.6%，再增加提取时间，提取效率变化不大。因此，确定超声提取时间为每次 10 min，提取 3 次。

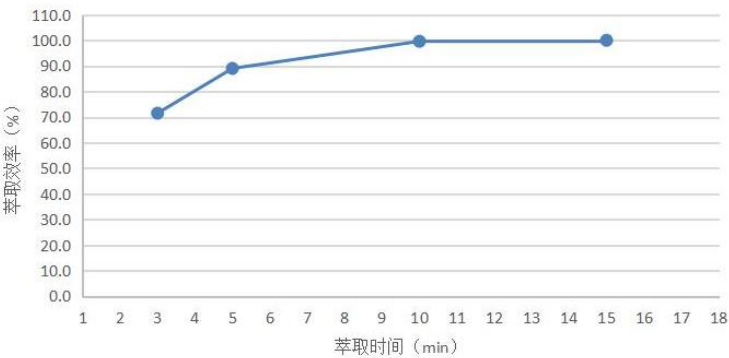


图 9 超声波提取时间与提取效率

5.6.1.2 水性和油状液态样品的提取

（1）水性液态样品的提取

《水质 可萃取性石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》（HJ 894—2017）在 pH≤2 条件下，用二氯甲烷提取水中的“总油”，提取液经无水硫酸钠脱水后待浓缩。提取样品时，二氯甲烷的加入量与水样的体积比为 12:100（即在约 1000 ml 水中加入 60 ml 二氯甲烷，重复提取 2 次）。

《固体废物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 951—2018）第 6.3.1.1 节，固体废物浸提液的提取步骤：取 100 ml 浸出液转入分液漏斗中，加入适量氯化钠，再加入 20 ml 二氯甲烷充分振荡、静置分层后，有机相经装有适量无水硫酸钠的漏斗进行脱水，收集有机相于浓缩瓶中，再重复萃取一次，合并有机相，用少量二氯甲烷，反复洗涤漏斗和硫酸钠层 2~3 次，合并有机相，待浓缩。

本标准参考 HJ 894—2017 在 pH≤2 条件下用二氯甲烷提取水性液体样品中的石油烃，提取液用无水硫酸钠脱水。考虑到固废样品中石油烃的含量较高，为确保提取效率，参考 HJ 951—2018，将

二氯甲烷与水样的体积比增加到 50:100（即 100 ml 水样，用 50 ml 二氯甲烷分 2 次萃取）。具体步骤如下：

将采集水性液体样品后的采样瓶称重（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 250 ml 分液漏斗中，加入约 3.5 g 氯化钠，溶解后，再加入适量盐酸溶液（1+1）酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ；分 2 次加入 25 ml 二氯甲烷洗涤采样瓶，洗涤液全部转移至分液漏斗中，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的漏斗收集到 50 ml 比色管中。再加入 20 ml 二氯甲烷于分液漏斗中，重复上述操作 1 次，合并萃取液到 50 ml 比色管中，用二氯甲烷洗涤无水硫酸钠层至 50 ml 比色管中并定容至标线。

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），按半固态和固体样品提取。

（2）油状液态样品的提取

《固体废物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 951—2018）中 6.3.2.2 节，油状液态固体废物的提取步骤：称取适量或 10.0 g（精确到 0.01 g）样品，加入适量二氯甲烷至样品完全溶解，混匀后全部转入分液漏斗中，加 100 ml 水，按照 6.3.1.1 步骤进行提取（加 100 ml 水，用 40 ml 二氯甲烷分 2 次萃取）。

油状液态样品含石油烃量高达 70 %~80 %，为使其与其他极性杂质分离，先将样品用二氯甲烷溶解，然后再加实验用水用二氯甲烷提取。具体操作步骤如下：

称取 5 g~10 g（精确至 0.01 g）样品，分 2~3 次加入 40 ml 二氯甲烷，至样品全部溶解，混匀后全部转入 250 ml 分液漏斗中，加入 100 ml 实验用水和 3.5 g 氯化钠，用适量盐酸（1+1）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的漏斗收集到 100 ml 比色管中。再加入 25 ml 二氯甲烷，重复上述操作 2 次，合并萃取液到比色管中，用二氯甲烷洗涤无水硫酸钠层并定容至标线。

本标准油状液态样品的提取步骤参考了 HJ 951—2018。区别在于增加了二氯甲烷的用量和萃取次数（即加 100 ml 水，用 100 ml 二氯甲烷分 3 次萃取）。

5.6.2 提取液的净化

5.6.2.1 吸附剂和吸附方式的选择

目前，测定各种环境介质中的石油烃，去除提取液中极性物质干扰的方法有 3 种，硅酸镁吸附、硅胶吸附和氧化铝吸附。国内现行相关标准方法主要使用硅酸镁为吸附剂。吸附方式有柱吸附和分散颗粒振荡吸附两种。《水质 石油类和动植物油的测定 红外分光光度法》（HJ 637—2018）采用硅酸镁振荡吸附法和硅酸镁填充柱法；《水质 可萃取性石油烃（ C_{10} - C_{40} ）的测定 气相色谱法》（HJ 894—2017）、《土壤和沉积物 石油烃（ C_{10} - C_{40} ）的测定 气相色谱法》（HJ 1021—2019）和《土壤 石油类的测定 红外分光光度法》（HJ 1051—2019）均采用硅酸镁柱吸附法。吸附柱分为两种，一种是用颗粒状吸附剂填充柱，另一种是市售商品化小柱。

考虑到颗粒状吸附剂性能的不稳定性，振荡吸附后还需要对样品进行过滤，本标准选用市售商品化硅酸镁小柱去除极性物质的干扰。

5.6.2.2 硅酸镁吸附性能评价参考物质的选择

评价硅酸镁对极性物质吸附性能的参考物质有 3 种：动植物油类标准油、硬脂酸十八烷基酯、月桂酸。

ISO/TR 11046 — 1994: Soil quality-determination of mineral oil content method by infrared spectrometry and gas chromatography method 规定，硅酸镁的适用性用月桂酸检查。ISO 9377—2:2000 (E) : Water quality - determination of hydrocarbon oil index -Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatographyI 和 SO 16703—2011: Soil quality-determination of content of hydrocarbon in the rang C₁₀ to C₄₀ by gas chromatography 规定，硅酸镁的适用性用硬脂酸十八烷基酯检查。

国内 4 个相关方法标准（HJ 637—2018、HJ 894—2017、HJ 1021—2019、HJ 1021—2019）均使用动植物油类标准油评价硅酸镁的吸附性能（见上述方法征求意见稿的编制说明）。

标准编制组对评价硅酸镁吸附性能的两种参考物质（动植物油类标准油和硬脂酸十八烷基酯）进行了条件实验。根据实验结果，最终选择硬脂酸十八烷基酯作为检查硅酸镁柱对极性物质吸附性能的参考物质。

(1) 硅酸镁柱对动植物油类的净化效率

常温下，植物油多为液态（如大豆油、花生油、菜籽油），动物油多为固态或半固态（如猪油、牛油），这主要由油脂中饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的比例决定，饱和脂肪酸占比越高，熔点越高。密度一般在 0.91 g/cm³~0.93 g/cm³之间。油脂是混合物，没有固定的熔点和沸点，只有一个温度范围。比如大豆油熔点约为-18℃~-10℃，沸点为 230℃~270℃。油脂的极性主要由其组成成分决定，甘油三酯本身极性较弱，但其中的脂肪酸种类、以及油脂中存在的少量极性物质（如磷脂、游离脂肪酸、甾醇等）会影响整体极性，一般油脂的介电常数在 3.0~4.5 之间，比水（78.5）小很多，说明油脂整体极性较弱。不过当油脂中含有较多游离脂肪酸、磷脂等极性物质时，介电常数会有所升高。

为考察硅酸镁柱对各种动植物油净化效果，用称量法配制已知浓度的各种动植物油溶液。动植物油类标准油按照《饮食业油烟排放标准》（GB 18483—2001）附录 A 制备。在 500 ml 三颈瓶中加入 300 ml 的食用油，插入量程为 500℃ 的温度计，先控制温度于 120℃，敞口加热 30 min，然后在其正上方安装一空气冷凝管，升温至 300℃，回流 2 h。准确称取 1000.0 mg 处理过的植物油，用正己烷、四氯化碳、丙酮-正己烷（1+1）、丙酮-正己烷（2+5）、二氯甲烷-正己烷（1+4）、二氯甲烷-正己烷（1+1）6 种溶液溶解定容至 100 ml，得到浓度为 10.0 mg/ml 的动植物油溶液。分别量取 0.500 ml 和 1.00 ml 上述溶液，于 6 个硅酸镁净化柱（1000 mg）上，用 10.0 ml 上述 6 种溶剂洗脱，收集全部流出液，并定容至 10.0 ml，用气相色谱仪测定。通过比较过柱前和过柱后色谱峰的净峰面积（扣除柱流失后），计算净化效率，结果汇总见表 23 和表 24。

图 10 和图 11 分别是 10 mg 大豆油未过硅酸镁柱和过柱的色谱图；图 12~图 15 分别是 5 mg 花生油和 10 mg 花生油未过硅酸镁柱和过柱的色谱图。

表 23 硅酸镁柱对花生油的净化效率（5.00 mg）

序号	溶剂	过柱前净峰面积 (稀释 10 倍)	过柱后 净峰面积	洗脱率 (%)	净化效率 (%)
1	正己烷	9215112	5900854	64.0	36.0
2	四氯化碳	9541309	4980507	52.2	47.8

3	丙酮-正己烷（1+1）	9197410	5480180	59.6	40.4
4	丙酮-正己烷（2+5）	9601061	6624645	69.0	31.0
5	二氯甲烷-正己烷（1+4）	9374636	5334438	56.9	43.1
6	二氯甲烷-正己烷（1+1）	9782887	6059395	61.9	38.1

表 24 硅酸镁柱对花生油的净化效率（10.00 mg）

序号	溶剂	过柱前净峰面积 (稀释 10 倍)	过柱后 净峰面积	洗脱率 (%)	净化效率 (%)
1	正己烷	17801888	10946452	61.5	38.5
2	四氯化碳	18128085	10120623	55.8	44.2
3	丙酮-正己烷（1+1）	17784186	13902274	78.2	21.8
4	丙酮-正己烷（2+5）	18187837	15273213	84.0	16.0
5	二氯甲烷-正己烷（1+4）	17961412	11801243	65.7	34.3
6	二氯甲烷-正己烷（1+1）	18369663	12657354	68.9	31.1

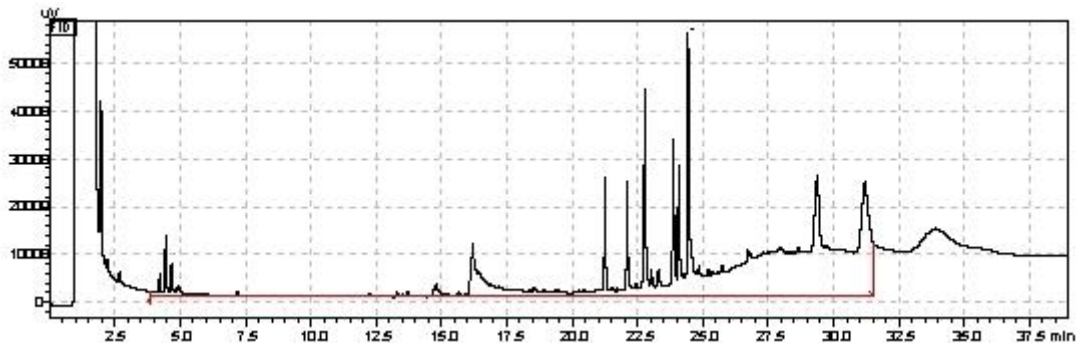


图 10 10 m 大豆油未过硅酸镁柱的色谱图

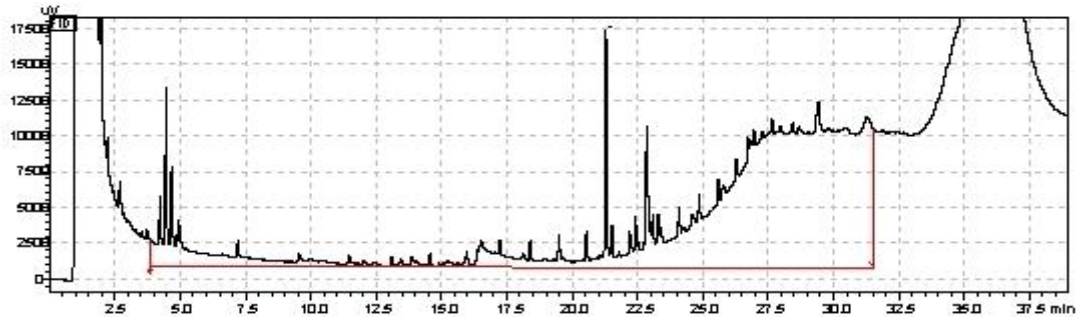


图 11 10 m 大豆油过硅酸镁柱的色谱图

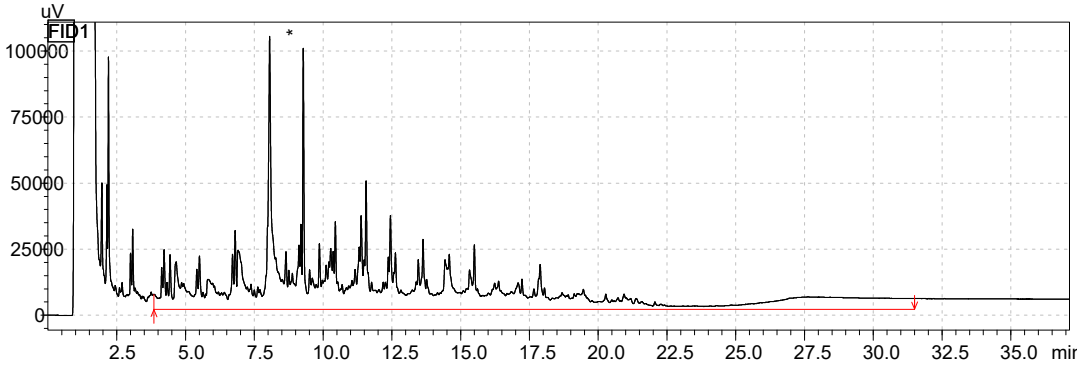


图 12 5 mg 花生油未过硅酸镁柱的色谱图

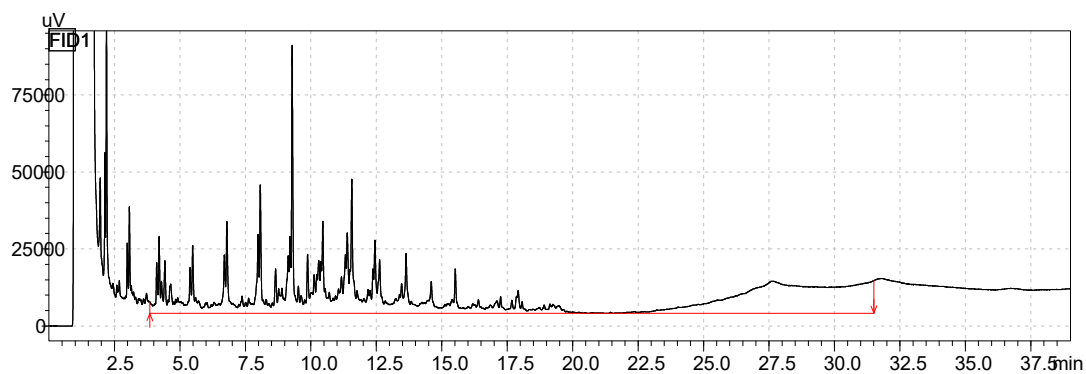


图 13 5 mg 花生油过硅酸镁柱的色谱图

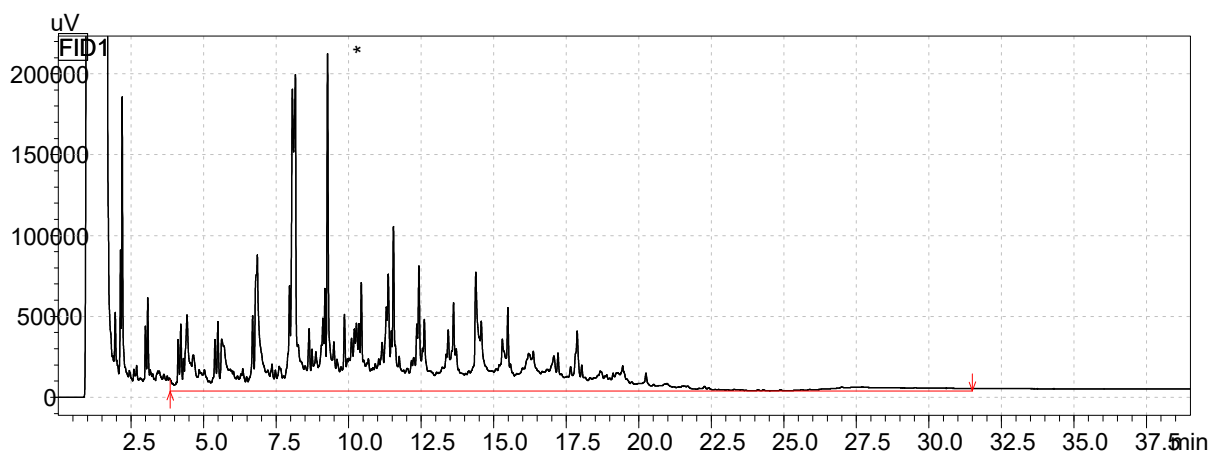


图 14 10 mg 花生油未过硅酸镁柱的色谱图

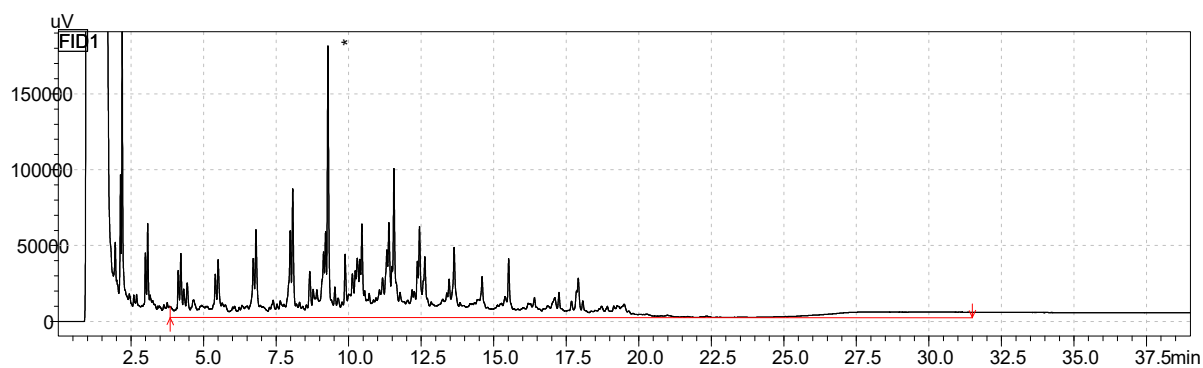


图 15 10 mg 花生油过硅酸镁柱的色谱图

由表 23 和表 24 可见，用各种溶剂洗脱，硅酸镁柱的净化效率均低于 50%。由图 10~图 15 中可见，虽然过硅酸镁柱前、后各种植物油的色谱峰数量和峰高变化较为明显，但总峰面积变化不大。

为查找原因，编制组用气相色谱-质谱仪对过硅酸镁柱前、后的花生油和玉米油组成成分，进行了定性分析。表 25 和表 26 分别为过硅酸镁柱前花生油和玉米油的组分；表 27 和表 28 分别列出了花生油和玉米油过硅酸镁柱后去除的组分。图 16 和图 17 分别为花生油未过硅酸镁柱和过硅酸镁柱用正己烷洗脱的气相色谱-质谱总离子流图；图 18 和图 19 分别为玉米油未过硅酸镁柱和过硅酸镁柱用正己烷洗脱的气相色谱-质谱总离子流图。

由表 25 和表 26 中可见，花生油和玉米油中除含有大量的脂肪酸和不饱和脂肪酸外，还含有很

多烷烃、烯烃等，这些非极性物质大约占总峰面积的 55%~75%。

由表 27 和表 28 中可见，花生油和玉米油过硅酸镁柱后绝大部分脂肪酸和不饱和脂肪酸被去除。花生油中脂肪酸和不饱和脂肪酸的去除量约占总峰面积的 23 %，玉米油中脂肪酸和不饱和脂肪酸的去除量约占总峰面积的 45 %。

由图 16~图 19 中可见，过硅酸镁柱后，花生油和玉米油的色谱峰数量与未过硅酸镁柱前比较明显减少，但仍然有很多组分被正己烷洗脱下来。因为硅酸镁作为极性或弱极性吸附剂，只能吸附动植物油中脂肪酸等极性或弱极性物质，而动植物油中的非极性物质不会被硅酸镁吸附，随溶剂一起洗脱下来，所以表现为各种极性不同的溶剂，洗脱效率均不理想。动植物油是一种混合物，组成成分复杂，这些组分在本标准规定的色谱条件下均有响应。因此，动植物油标油不适合作为检查硅酸镁柱对极性物质吸附性能的参考物质。

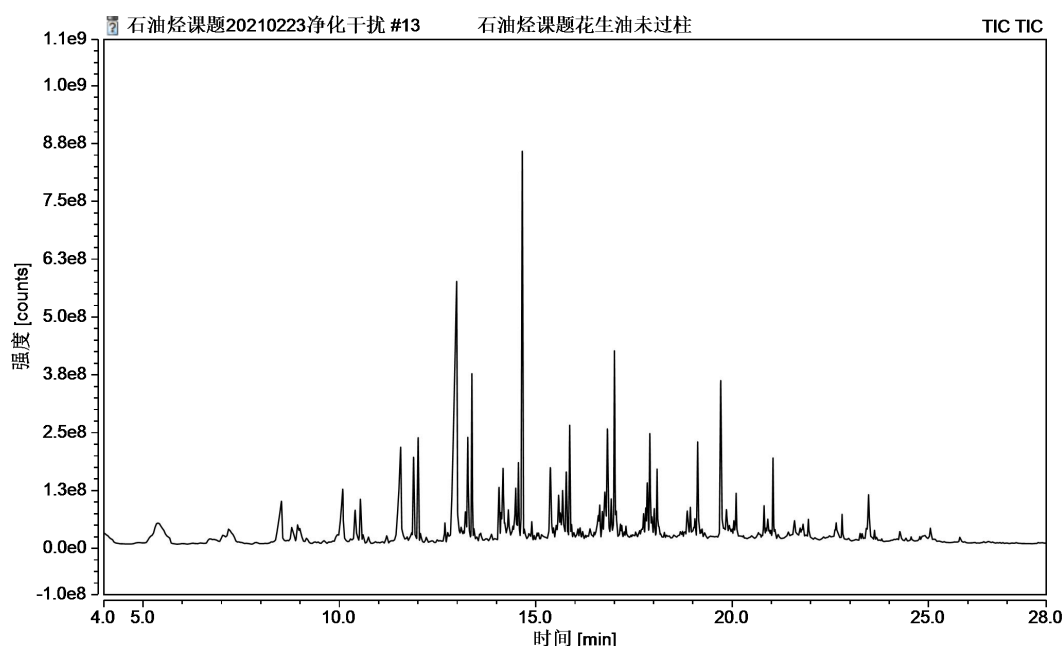


图 16 花生油未过硅酸镁柱的气相色谱-质谱总离子流图

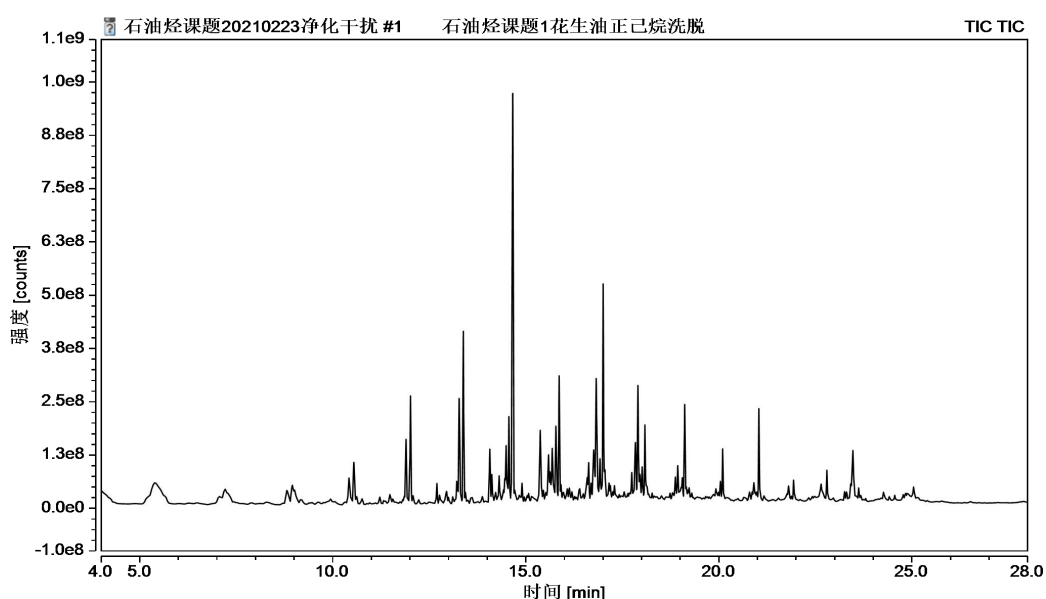


图 17 花生油过硅酸镁柱用正己烷洗脱的气相色谱-质谱总离子流图

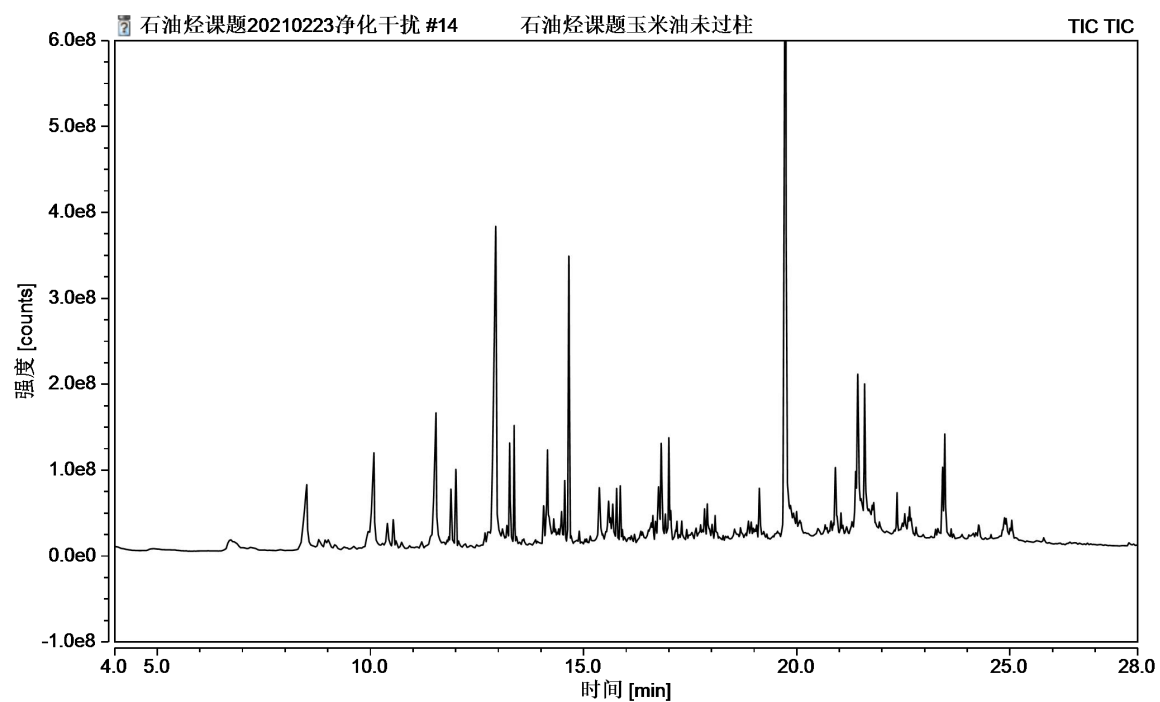


图 18 玉米油未过硅酸镁柱的气相色谱-质谱总离子流图

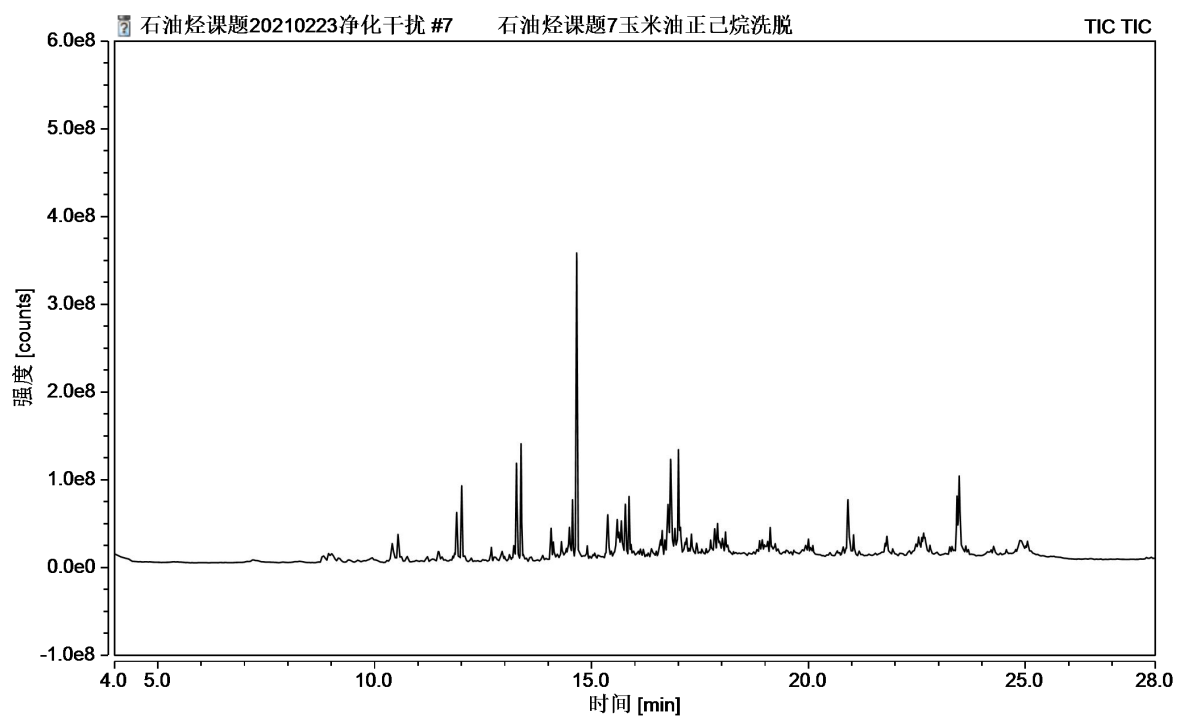


图 19 玉米油过硅酸镁柱用正己烷洗脱的气相色谱-质谱总离子流图

表 25 花生油（未过硅酸镁柱）成分分析

保留时间	匹配度	英文名	CAS#	分子式	中文名	峰面积	峰面积占比%
5.37	839	Hexane, 2,4-dimethyl-	589-43-5	C ₈ H ₁₈	2,4-二甲基己烷	4864809	1.43
	836	Decane	124-18-5	C ₁₀ H ₂₂	癸烷		
	825	Nonane	111-84-2	C ₉ H ₂₀	壬烷		
8.52	881	Heptanoic acid	111-14-8	C ₇ H ₁₄ O ₂	庚酸	6091490	1.79
	781	3-Methyl-hexanoic acid	-	C ₇ H ₁₄ O ₂	3-甲基己酸		
	776	Hexanoic acid	142-62-1	C ₆ H ₁₂ O ₂	己酸		
8.93	844	Decane	124-18-5	C ₁₀ H ₂₂	癸烷	3424171	1.01
	838	Undecane	1120-21-4	C ₁₁ H ₂₄	十一烷		
	835	Decane, 2-methyl-	6975-98-0	C ₁₁ H ₂₄	2-甲基癸烷		
10.09	858	Octanoic acid	124-07-2	C ₈ H ₁₆ O ₂	辛酸	7317499	2.16
	744	Heptanoic acid	111-14-8	C ₇ H ₁₄ O ₂	庚酸		
	742	Octanoic acid, silver(1+) salt	24927-67-1	C ₈ H ₁₅ AgO ₂	辛酸银（1+）盐		
10.53	873	Dodecane	112-40-3	C ₁₂ H ₂₆	十二烷	3466103	1.02
	858	Decane, 2-methyl-	6975-98-0	C ₁₁ H ₂₄	2-甲基癸烷		
	850	Dodecane, 2,6,11-trimethyl-	31295-56-4	C ₁₅ H ₃₂	2,6,11-三甲基十二烷		
11.56	842	Nonanoic acid	112-05-0	C ₉ H ₁₈ O ₂	壬酸	12321584	3.63
	777	n-Decanoic acid	334-48-5	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	癸酸		
	767	3-Ethylheptanoic acid	14272-47-0	C ₉ H ₁₈ O ₂	3-乙基庚酸		
11.89	870	4-Tridecene, (Z)-	41446-54-2	C ₁₃ H ₂₆	(Z) - 4-十三烯	6178300	1.82
	860	3-Tridecene, (Z)-	41446-53-1	C ₁₃ H ₂₆	(Z) - 3-十三烯		
	856	2-Tridecene, (Z)-	41446-59-7	C ₁₃ H ₂₆	(Z) - 2-十三烯		
12.01	869	Dodecane	112-40-3	C ₁₂ H ₂₆	十二烷	5913111	1.74
	867	Tridecane	629-50-5	C ₁₃ H ₂₈	十三烷		

保留时间	匹配度	英文名	CAS#	分子式	中文名	峰面积	峰面积占比%
	864	Decane, 2-methyl-	6975-98-0	C ₁₁ H ₂₄	2-甲基癸烷		
12.99	900	n-Decanoic acid	334-48-5	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	癸酸	41550468	12.24
	832	8-Methylnonanoic acid	5963-14-4	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	8-甲基壬酸		
	801	Undecanoic acid	112-37-8	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	十一酸		
13.27	897	7-Hexadecene, (Z)-	35507-09-6	C ₁₆ H ₃₂	(Z) - 7-十六烯	5774841	1.7
	897	3-Tetradecene, (Z)-	41446-67-7	C ₁₄ H ₂₈	(Z) - 3-十四烯		
	897	3-Hexadecene, (Z)-	34303-81-6	C ₁₆ H ₃₂	(Z) - 3-十六烯		
13.37	897	Tetradecane	629-59-4	C ₁₄ H ₃₀	十四烷	8836650	2.6
	880	Pentadecane	629-62-9	C ₁₅ H ₃₂	十五烷		
	879	Dodecane, 2,7,10-trimethyl-	74645-98-0	C ₁₅ H ₃₂	2,7,10-三甲基- 十二烷,		
14.17	868	Undecanoic acid	112-37-8	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	十一酸	7144499	2.1
	801	n-Decanoic acid	334-48-5	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	癸酸		
	790	Dodecanoic acid	143-07-7	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	十二酸		
14.49	858	E-2-Hexadecacen-1-ol	-	C ₁₆ H ₃₂ O	E-2-十六烷-1-醇	5262380	1.55
	839	5-Tridecene, (E)-	23051-84-5	C ₁₃ H ₂₆	(E) -5-十三烯,		
	839	cis-2-Methyl-7-octadecene	35354-39-3	C ₁₉ H ₃₈	顺-2-甲基-7-十八烯		
14.56	899	1-Hexadecanol	36653-82-4	C ₁₆ H ₃₄ O	十六醇	4090046	1.2
	899	7-Hexadecene, (Z)-	35507-09-6	C ₁₆ H ₃₂	(Z) -7-十六烯		
	898	1-Tridecene	2437-56-1	C ₁₃ H ₂₆	1-十三烯		
14.66	896	Pentadecane	629-62-9	C ₁₅ H ₃₂	十五烷	20515271	6.04
	895	Hexadecane	544-76-3	C ₁₆ H ₃₄	十六烷		
	884	Tetradecane, 6,9-dimethyl-	55045-13-1	C ₁₆ H ₃₄	6,9-二甲基-十四烷		
15.37	833	n-Nonylcyclohexane	2883-02-5	C ₁₅ H ₃₀	n-壬基环己烷	6495093	1.91
	798	Cyclohexane, hexadecyl-	6812-38-0	C ₂₂ H ₄₄	十六烷基环己烷		
	790	n-Pentadecylcyclohexane	6006-95-7	C ₂₁ H ₄₂	正十五烷基环己烷		

保留时间	匹配度	英文名	CAS#	分子式	中文名	峰面积	峰面积占比%
15.58	810	Cyclohexene, 1-nonyl-	15232-88-9	C ₁₅ H ₂₈	1-壬基环己烯	5194587	1.53
	808	Cyclohexene, 3-nonyl-	15232-79-8	C ₁₅ H ₂₈	3-壬基环己烯		
	807	Cyclohexene, 1-octyl-	15232-87-8	C ₁₄ H ₂₆	1-壬基环己烯		
15.78	889	1-Hexadecanol	36653-82-4	C ₁₆ H ₃₄ O	十六醇	3476546	1.02
	884	10-Heneicosene (c,t)	95008-11-0	C ₂₁ H ₄₂	10-烯雌酚 (c, t)		
	880	9-Nonadecene	31035-07-1	C ₁₉ H ₃₈	9-壬烯		
15.86	882	Hexadecane	544-76-3	C ₁₆ H ₃₄	十六烷	6165706	1.82
	864	Dodecane, 2,6,11-trimethyl-	31295-56-4	C ₁₅ H ₃₂	2,6,11-三甲基-十二烷		
	863	Pentadecane, 7-methyl-	6165-40-8	C ₁₆ H ₃₄	7-甲基-十五烷		
16.63	791	9-Heptadecanol	624-08-8	C ₁₇ H ₃₆ O	9-庚醇	3972601	1.17
	789	9-Nonadecene	31035-07-1	C ₁₉ H ₃₈	9-壬烯		
	787	10-Heneicosene (c,t)	95008-11-0	C ₂₁ H ₄₂	10-烯雌酚 (c, t)		
16.76	860	E-2-Octadecadecen-1-ol	-	C ₁₈ H ₃₆ O	E-2-十八碳烯-1-醇	4247333	1.25
	858	8-Heptadecene	2579-04-6	C ₁₇ H ₃₄	8-七烯		
	846	9-Nonadecene	31035-07-1	C ₁₉ H ₃₈	9-壬烯		
16.82	893	8-Heptadecene	2579-04-6	C ₁₇ H ₃₄	8-七烯	7550495	2.22
	876	9-Nonadecene	31035-07-1	C ₁₉ H ₃₈	9-壬烯		
	871	10-Heneicosene (c,t)	95008-11-0	C ₂₁ H ₄₂	10-烯雌酚 (c, t)		
17.00	872	Eicosane	112-95-8	C ₂₀ H ₄₂	二十烷	12099307	3.56
	867	Heptadecane	629-78-7	C ₁₇ H ₃₆	十七烷		
	865	Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	18344-37-1	C ₂₁ H ₄₄	2,6,10,14-四甲基-十七烷		
17.84	857	10-Heneicosene (c,t)	95008-11-0	C ₂₁ H ₄₂	10-烯雌酚 (c, t)	4893073	1.44
	851	9-Nonadecene	31035-07-1	C ₁₉ H ₃₈	9-壬烯		
	851	2-Methyl-E-7-hexadecene	64183-52-4	C ₁₇ H ₃₄	2-甲基-E-7-十六烯		
17.9	902	E-7-Octadecene	-	C ₁₈ H ₃₆	E-7-十八烯	7323828	2.16

保留时间	匹配度	英文名	CAS#	分子式	中文名	峰面积	峰面积占比%
	901	9-Nonadecene	31035-07-1	C ₁₉ H ₃₈	9-壬烯		
	899	10-Heneicosene (c,t)	95008-11-0	C ₂₁ H ₄₂	10-烯雌酚 (c, t)		
18.09	841	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	14905-56-7	C ₁₇ H ₃₆	2,6,10-三甲基-十四烷	4527977	1.33
	835	1-Iodo-2-methylundecane	73105-67-6	C ₁₂ H ₂₅ I	1-碘-2-甲基十一烷		
	832	Heptadecane, 2,6-dimethyl-	54105-67-8	C ₁₉ H ₄₀	2,6-二甲基-庚烷		
19.12	834	Heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl-	54833-48-6	C ₂₁ H ₄₄	2,6,10,15-四甲基-十七烷	6168853	1.82
	833	Octadecane, 6-methyl-	10544-96-4	C ₁₉ H ₄₀	6-甲基-十八烷		
	832	Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	18344-37-1	C ₂₁ H ₄₄	2,6,10,14-四甲基-十七烷		
19.71	882	n-Hexadecanoic acid	57-10-3	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	正十六酸	10738310	3.16
	837	Pentadecanoic acid	1002-84-2	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	十五酸		
	832	l-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate	28474-90-0	C ₃₈ H ₆₈ O ₈	l-(+)-抗坏血酸 2,6-二十六酸酯		
21.04	855	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	14905-56-7	C ₁₇ H ₃₆	2,6,10-三甲基-十四烷	4729454	1.39
	851	Heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl-	54833-48-6	C ₂₁ H ₄₄	2,6,10,15-四甲基-十七烷		
	848	Octadecane, 2-methyl-	1560-88-9	C ₁₉ H ₄₀	2-甲基十八烷		
23.47	851	Heptacos-1-ene	15306-27-1	C ₂₇ H ₅₄	庚烯	5022880	1.48
	849	Nonacos-1-ene	18835-35-3	C ₂₉ H ₅₈	壬-1-烯		
	844	10-Heneicosene (c,t)	95008-11-0	C ₂₁ H ₄₂	10-烯雌酚 (c, t)		
					峰面积总和	235357268	69.3

表 26 玉米油（未过硅酸镁柱）成分分析

保留时间	匹配度	英文名	CAS#	分子式	中文名	峰面积	峰面积占比%
8.51	873	Heptanoic acid	111-14-8	C ₇ H ₁₄ O ₂	庚酸	5164885	2.24
	797	Hexanoic acid	142-62-1	C ₆ H ₁₂ O ₂	己酸		
	787	3-Methyl-hexanoic acid	-	C ₇ H ₁₄ O ₂	3-甲基己酸		
10.08	876	Octanoic acid	124-07-2	C ₈ H ₁₆ O ₂	辛酸	6642217	2.89

保留时间	匹配度	英文名	CAS#	分子式	中文名	峰面积	峰面积占比%
	755	Heptanoic acid	111-14-8	C ₇ H ₁₄ O ₂	庚酸		
	752	Nonanoic acid	112-05-0	C ₉ H ₁₈ O ₂	壬酸		
11.54	858	Nonanoic acid	112-05-0	C ₉ H ₁₈ O ₂	壬酸	9044521	3.93
	786	n-Decanoic acid	334-48-5	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	癸酸		
	772	3-Ethylheptanoic acid	14272-47-0	C ₉ H ₁₈ O ₂	3-乙基庚酸		
11.89	866	2-Tridecene, (Z)-	41446-59-7	C ₁₃ H ₂₆	(Z) -2-十三烯	2560138	1.11
	860	5-Tridecene, (E)-	23051-84-5	C ₁₃ H ₂₆	(E) -5-十三烯		
	859	3-Tridecene, (E)-	41446-57-5	C ₁₃ H ₂₆	(E) -3-十三烯		
12.00	868	Decane, 2-methyl-	6975-98-0	C ₁₁ H ₂₄	2-甲基-癸烷	2386213	1.04
	862	Dodecane	112-40-3	C ₁₂ H ₂₆	十二烷		
	856	Dodecane, 2,6,11-trimethyl-	31295-56-4	C ₁₅ H ₃₂	2,6,11-三甲基-十二烷		
12.94	883	n-Decanoic acid	334-48-5	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	癸酸	22137918	9.62
	822	8-Methylnonanoic acid	5963-14-4	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	8-甲基壬酸		
	783	Nonanoic acid	112-05-0	C ₉ H ₁₈ O ₂	壬酸		
13.27	898	7-Hexadecene, (Z)-	35507-09-6	C ₁₆ H ₃₂	(Z) -7-十六烯	2925510	1.27
	896	3-Tetradecene, (Z)-	41446-67-7	C ₁₄ H ₂₈	(Z) -3-十四烯		
	893	Cetene	629-73-2	C ₁₆ H ₃₂	鲸蜡		
13.37	879	Tetradecane	629-59-4	C ₁₄ H ₃₀	十四烷	3395492	1.48
	867	Pentadecane	629-62-9	C ₁₅ H ₃₂	十五烷		
	866	Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	18344-37-1	C ₂₁ H ₄₄	2,6,10,14-四甲基-十七烷		
14.15	855	Undecanoic acid	112-37-8	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	十一酸	4460399	1.94
	789	Dodecanoic acid	143-07-7	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	十二酸		
	782	n-Decanoic acid	334-48-5	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	癸酸		
14.56	875	1-Hexadecanol	36653-82-4	C ₁₆ H ₃₄ O	十六醇	1803137	0.78
	872	2-Tridecene, (Z)-	41446-59-7	C ₁₃ H ₂₆	(Z) -2-十三烯		

保留时间	匹配度	英文名	CAS#	分子式	中文名	峰面积	峰面积占比%
	870	7-Hexadecene, (Z)-	35507-09-6	C ₁₆ H ₃₂	(Z)-7-十六烯		
14.65	886	Pentadecane	629-62-9	C ₁₅ H ₃₂	十五烷	8500605	3.69
	875	Hexadecane	544-76-3	C ₁₆ H ₃₄	十六烷		
	873	Dodecane, 2,6,11-trimethyl-	31295-56-4	C ₁₅ H ₃₂	2,6,11-三甲基-十二烷		
15.37	754	E-2-Octadecadecen-1-ol	-	C ₁₈ H ₃₆ O	E-2-十八碳烯-1-醇	3130584	1.36
	742	cis-9,10-Epoxyoctadecan-1-ol	13980-12-6	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	顺-9,10-环氧十八烷-1-醇		
	742	Cyclohexane, hexadecyl-	6812-38-0	C ₂₂ H ₄₄	十六烷基环己烷		
15.58	827	1,12-Tridecadiene	21964-48-7	C ₁₃ H ₂₄	1,12-十三二烯	2676480	1.16
	821	E-7-Tetradecenol	37011-95-3	C ₁₄ H ₂₈ O	E-7-十四醇		
	817	Cyclopentadecanol	4727-17-7	C ₁₅ H ₃₀ O	环戊醇		
15.86	844	Octadecane, 6-methyl-	10544-96-4	C ₁₉ H ₄₀	6-甲基-十八烷	2107674	0.92
	822	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	14905-56-7	C ₁₇ H ₃₆	2,6,10-三甲基-十四烷		
	821	Decane, 2,3,5,8-tetramethyl-	192823-15-7	C ₁₄ H ₃₀	2,3,5,8-四甲基-癸烷		
16.63	779	E-2-Octadecadecen-1-ol	-	C ₁₈ H ₃₆ O	E-2-十八碳烯-1-醇	2168022	0.94
	778	1,2-15,16-Diepoxyhexadecane	-	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	1,2-15,16-二环氧十六烷		
	778	cis-9-Hexadecenal	56219-04-6	C ₁₆ H ₃₀ O	顺-9-十六烯醛		
16.76	857	E-2-Octadecadecen-1-ol	-	C ₁₈ H ₃₆ O	E-2-十八碳烯-1-醇	2377648	1.03
	837	8-Heptadecene	2579-04-6	C ₁₇ H ₃₄	8-七烯		
	831	(E)-Hexadec-2-enal	22644-96-8	C ₁₆ H ₃₀ O	E)-十六烷基-2-烯醛		
16.82	880	8-Heptadecene	2579-04-6	C ₁₇ H ₃₄	8-七烯	3571075	1.55
	860	2-Methyl-E-7-hexadecene	64183-52-4	C ₁₇ H ₃₄	2-甲基-E-7-十六烯		
	857	9-Nonadecene	31035-07-1	C ₁₉ H ₃₈	9-壬烯		
17.00	839	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	14905-56-7	C ₁₇ H ₃₆	十四烷, 2,6,10-三甲基-	4080569	1.77
	836	Octadecane, 6-methyl-	10544-96-4	C ₁₉ H ₄₀	十八烷, 6-甲基-		
	834	Dodecane, 2,6,10-trimethyl-	3891-98-3	C ₁₅ H ₃₂	十二烷, 2,6,10-三甲基-		

保留时间	匹配度	英文名	CAS#	分子式	中文名	峰面积	峰面积占比%
19.12	761	2-Nonadecanone	629-66-3	C ₁₉ H ₃₈ O	2-壬酮	1974692	0.86
	757	Hexadecanal, 2-methyl-	55019-46-0	C ₁₇ H ₃₄ O	2-甲基-十六醛		
	751	1-Hexadecanol, 2-methyl-	2490-48-4	C ₁₇ H ₃₆ O	2-甲基-1-十六醇		
19.74	876	n-Hexadecanoic acid	57-10-3	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	正十六酸	45003953	19.56
	850	l-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate	28474-90-0	C ₃₈ H ₆₈ O ₈	l-(+)-抗坏血酸 2,6-二十六酸酯		
	849	Pentadecanoic acid	1002-84-2	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	十五酸		
20.91	837	10-Heneicosene (c,t)	95008-11-0	C ₂₁ H ₄₂	10-烯雌酚 (c, t)	3593590	1.56
	814	9-Nonadecene	31035-07-1	C ₁₉ H ₃₈	9-壬烯		
	811	1-Hexadecanol, 2-methyl-	2490-48-4	C ₁₇ H ₃₆ O	2-甲基-1-十六醇		
21.43	900	trans-13-Octadecenoic acid	693-71-0	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	反式-13-十八烯酸	9675057	4.2
	898	cis-Vaccenic acid	506-17-2	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	顺式醋酸		
	892	cis-13-Octadecenoic acid	13126-39-1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	顺-13-十八烯酸		
21.59	823	Octadecanoic acid	57-11-4	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	十八酸	4684973	2.04
	780	n-Hexadecanoic acid	57-10-3	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	正十六酸		
	775	Pentadecanoic acid	1002-84-2	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	十五酸		
22.65	815	Z-(13,14-Epoxy)tetradec-11-en-1-ol acetate	-	C ₁₆ H ₂₈ O ₃	Z-(13,14-环氧)十四碳-11-烯-1-醇 之 醋酸酯	2195036	0.95
	799	12-Methyl-E,E-2,13-octadecadien-1-ol	-	C ₁₉ H ₃₆ O	12-甲基-E, E-2,13-十八二烯-1-醇		
	794	1-Hexadecanol, 2-methyl-	2490-48-4	C ₁₇ H ₃₆ O	2-甲基-1-十六醇		
23.42	854	10-Heneicosene (c,t)	95008-11-0	C ₂₁ H ₄₂	10-烯雌酚 (c, t)	2354214	1.02
	854	Heptacos-1-ene	15306-27-1	C ₂₇ H ₅₄	庚烯		
	844	Tetracosan-10-yl acetate	-	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	乙酸四聚糖酯		
23.47	856	Heptacos-1-ene	15306-27-1	C ₂₇ H ₅₄	庚烯	4512101	1.96
	848	Nonacos-1-ene	18835-35-3	C ₂₉ H ₅₈	壬-1-烯		
	847	10-Heneicosene (c,t)	95008-11-0	C ₂₁ H ₄₂	10-烯雌酚 (c, t)		
24.87	817	Ethanol, 2-(9-octadecenyl-oxy)-, (Z)-	5353-25-3	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	乙醇, 2-(9-十八烯氧基)-, (Z)-	2034840	0.88

保留时间	匹配度	英文名	CAS#	分子式	中文名	峰面积	峰面积占比%
	806	17-Octadecynoic acid	34450-18-5	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	17 十八烷酸		
	805	Z,Z-3,15-Octadecadien-1-ol acetate	-	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	Z、 Z-3,15-十八二烯-1-醇乙酸酯		
					峰面积总和	165161547	71.8

表 27 花生油过硅酸镁柱后去除的组分

保留时间	匹配度	英文名	CAS#	分子式	中文名	峰面积	峰面积占比%
8.52	881	Heptanoic acid	111-14-8	C ₇ H ₁₄ O ₂	庚酸	6091490	1.79
	781	3-Methyl-hexanoic acid	-	C ₇ H ₁₄ O ₂	3-甲基己酸		
	776	Hexanoic acid	142-62-1	C ₆ H ₁₂ O ₂	己酸		
10.09	858	Octanoic acid	124-07-2	C ₈ H ₁₆ O ₂	辛酸	7317499	2.16
	744	Heptanoic acid	111-14-8	C ₇ H ₁₄ O ₂	庚酸		
	742	Octanoic acid, silver(1+) salt	24927-67-1	C ₈ H ₁₅ AgO ₂	辛酸银（1+）盐		
11.56	842	Nonanoic acid	112-05-0	C ₉ H ₁₈ O ₂	壬酸	12321584	3.63
	777	n-Decanoic acid	334-48-5	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	癸酸		
	767	3-Ethylheptanoic acid	14272-47-0	C ₉ H ₁₈ O ₂	3-乙基庚酸		
12.99	900	n-Decanoic acid	334-48-5	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	癸酸	41550468	12.24
	832	8-Methylnonanoic acid	5963-14-4	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	8-甲基壬酸		
	801	Undecanoic acid	112-37-8	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	十一酸		
19.71	882	n-Hexadecanoic acid	57-10-3	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	正十六酸	10738310	3.16
	837	Pentadecanoic acid	1002-84-2	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	十五酸		
	832	l-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate	28474-90-0	C ₃₈ H ₆₈ O ₈	抗坏血酸 2,6-二十六酸酯		
					峰面积总和	78019351	23.0

表 28 玉米油过硅酸镁柱后去除的组分

保留时间	匹配度	英文名	cas	分子式	中文名	峰面积	峰面积占比%
8.51	873	Heptanoic acid	111-14-8	C ₇ H ₁₄ O ₂	庚酸	5164885	2.24
	797	Hexanoic acid	142-62-1	C ₆ H ₁₂ O ₂	己酸		
	787	3-Methyl-hexanoic acid	-	C ₇ H ₁₄ O ₂	3-甲基己酸		
10.08	876	Octanoic acid	124-07-2	C ₈ H ₁₆ O ₂	辛酸	6642217	2.89
	755	Heptanoic acid	111-14-8	C ₇ H ₁₄ O ₂	庚酸		
	752	Nonanoic acid	112-05-0	C ₉ H ₁₈ O ₂	壬酸		
11.54	858	Nonanoic acid	112-05-0	C ₉ H ₁₈ O ₂	壬酸	9044521	3.93
	786	n-Decanoic acid	334-48-5	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	癸酸		
	772	3-Ethylheptanoic acid	14272-47-0	C ₉ H ₁₈ O ₂	3-乙基庚酸		
12.94	883	n-Decanoic acid	334-48-5	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	癸酸	22137918	9.62
	822	8-Methylnonanoic acid	5963-14-4	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	8-甲基壬酸		
	783	Nonanoic acid	112-05-0	C ₉ H ₁₈ O ₂	壬酸		
19.74	876	n-Hexadecanoic acid	57-10-3	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	正十六酸	45003953	19.56
	850	l-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate	28474-90-0	C ₃₈ H ₆₈ O ₈	抗坏血酸 2,6-二十六酸酯		
	849	Pentadecanoic acid	1002-84-2	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	十五酸		
21.43	900	trans-13-Octadecenoic acid	693-71-0	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	反式-13-十八烯酸	9675057	4.2
	898	cis-Vaccenic acid	506-17-2	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	顺式醋酸		
	892	cis-13-Octadecenoic acid	13126-39-1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	顺-13-十八烯酸		
21.59	823	Octadecanoic acid	57-11-4	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	十八酸	4684973	2.04
	780	n-Hexadecanoic acid	57-10-3	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	正十六酸		
	775	Pentadecanoic acid	1002-84-2	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	十五酸		
					峰面积总和	102353525	44.5

（2）硅酸镁柱对硬脂酸十八烷基酯的净化效率

硬脂酸十八烷基酯，又称十八烷酸十八烷基酯，常温下性质稳定，不易分解，具有良好的抗氧化性和耐水解性。不溶于水，易溶于有机溶剂（如乙醇、乙醚、氯仿等）。介电常数：约为 2.3（25 °C）极性较弱。

a) 洗脱溶剂对净化效率的影响

我国目前从固体废物和土壤中提取石油烃或石油类，提取液净化所使用的洗脱溶剂主要有四氯化碳、四氯乙烯、正己烷、丙酮-正己烷（1+1）和二氯甲烷-正己烷（1+1）。因此，我们用上述 5 种溶剂，配制硬脂酸十八烷基酯溶液，作为油泥渣样品的提取溶剂和洗脱液，比较各种不同溶剂的净化效率。

分别量取 1.00 ml 和 0.500 ml 用正己烷、四氯化碳、丙酮-正己烷（1+1）、丙酮-正己烷（2+5）、二氯甲烷-正己烷（1+4）、二氯甲烷-正己烷（1+1）6 种溶液配制的、浓度为 10.0 mg/ml 的硬脂酸十八烷基酯溶液于 6 个硅酸镁净化柱（1000 mg）上，分别用 10.0 ml 上述 6 种溶剂洗脱，收集全部流出液，并定容至 10.0 ml，用气相色谱仪测定。通过比较过柱前和过柱后色谱峰的净峰面积（扣除柱流失后），计算硅酸镁柱对硬脂酸十八烷基酯的洗脱效率和净化效率。

表 29 和表 30 分别列出了不同洗脱溶剂对硅酸镁柱净化效率的影响。（1000 mg/6 ml）对 5 mg 和 10 mg 硬脂酸十八烷基酯的净化效率。

表 29 不同洗脱溶剂对硅酸镁柱净化效率的影响（5.0 mg）

序号	溶剂	过柱前净峰面积 (稀释 10 倍)	过柱后 净峰面积	洗脱率 (%)	净化效率 (%)
1	正己烷	12236027	1243904	10.2	89.8
2	四氯化碳	12439944	11437951	91.9	8.1
3	丙酮-正己烷（1+1）	13606409	13960518	102.6	0.0
4	丙酮-正己烷（2+5）	13653882	13426939	98.3	1.7
5	二氯甲烷-正己烷（1+4）	13482889	14620079	108.4	0.0
6	二氯甲烷-正己烷（1+1）	13382334	14058227	105.1	0.0

注：硅酸镁柱规格 1000 mg/6 ml；硬脂酸十八烷基酯添加量：5.0 mg。

表 30 不同洗脱溶剂对硅酸镁柱净化效率的影响（10.0 mg）

序号	溶剂	过柱前净峰面积 (稀释 10 倍)	过柱后 净峰面积	洗脱率 (%)	净化效率 (%)
1	正己烷	25928147	3657319	14.1	85.9
2	四氯化碳	25684272	23300709	90.7	9.3
3	丙酮-正己烷（1+1）	26969068	26452387	95.8	4.2
4	丙酮-正己烷（2+5）	27003338	25728603	95.4	4.6
5	二氯甲烷-正己烷（1+4）	26830587	26159732	96.9	3.1
6	二氯甲烷-正己烷（1+1）	25928147	28916806	108	0

注：硅酸镁柱规格 1000 mg/6 ml；硬脂酸十八烷基酯添加量：10.0 mg。

由表 29 和表 30 中可见，用正己烷配制的硬脂酸十八烷基酯溶液，通过硅酸镁净化后，85%以上的硬脂酸十八烷基酯能够被硅酸镁柱吸附，而用其他 5 种溶剂配制的硬脂酸十八烷基酯溶液，通过硅酸镁净化柱后，90%以上的硬脂酸十八烷基酯没有被硅酸镁柱吸附。即用其他 5 种溶剂作提取液时，如果在过硅酸镁柱之前，未将溶剂更换为正己烷，直接过柱，不会对硬脂酸十八烷基酯起到

净化作用。主要原因是这些洗脱溶剂的极性均比正己烷强所致（例如，正己烷的极性参数为 0.06，四氯化碳的极性参数为 1.6），详见表 17：部分有机溶剂和混合溶剂的极性参数。

因此本方法规定，在用硅酸镁柱净化之前，需将提取液的溶剂转换为正己烷，并用正己烷洗脱。

b) 硬脂酸十八烷基酯的量对净化效率的影响

ISO 9377—2:2000（E）中规定，当预计水样中动植物油等极性物质含量大于 150 mg/L 时，取样体积不得超过 250 ml。ISO 9377—2:2000（E）使用的 2000 mg 硅酸镁柱，最多可吸附极性物质 37.5 mg（150 mg/L×250 ml）。由此推算出 1000 mg 硅酸镁柱可以吸附 18.7 mg 极性物质。

为考察 1000 mg 硅酸镁净化柱对硬脂酸十八烷基酯为代表的极性物质的吸附容量，分别在 1000 mg/6 ml 硅酸镁净化柱上加入硬脂酸十八烷基酯 5.00 mg、10.0 mg、15.0 mg、20.0 mg 和 20.0 mg，用正己烷洗脱并定容至 10.0 ml。用气相色谱分离检测洗脱液，根据过柱前、后的净峰面积，计算硬脂酸十八烷基酯的洗脱率，并以此推算硅酸镁柱的净化效率，结果见表 31 和图 20。

表 31 硬脂酸十八烷基酯含量与净化效率

序号	硬脂酸十八烷基酯 加入量（mg）	过柱前 净峰面积	过柱后 净峰面积	洗脱率 （%）	净化效率 （%）
1	5.0	12236027	1243904	10.2	89.8
2	10.0	25031351	2115530	8.5	91.5
3	15.0	41108935	5773969	14.0	86.0
4	20.0	55497861	12817100	23.1	76.9
5	25.0	64973877	21267715	32.7	67.3

注：硅酸镁柱规格 1000 mg/6 ml。

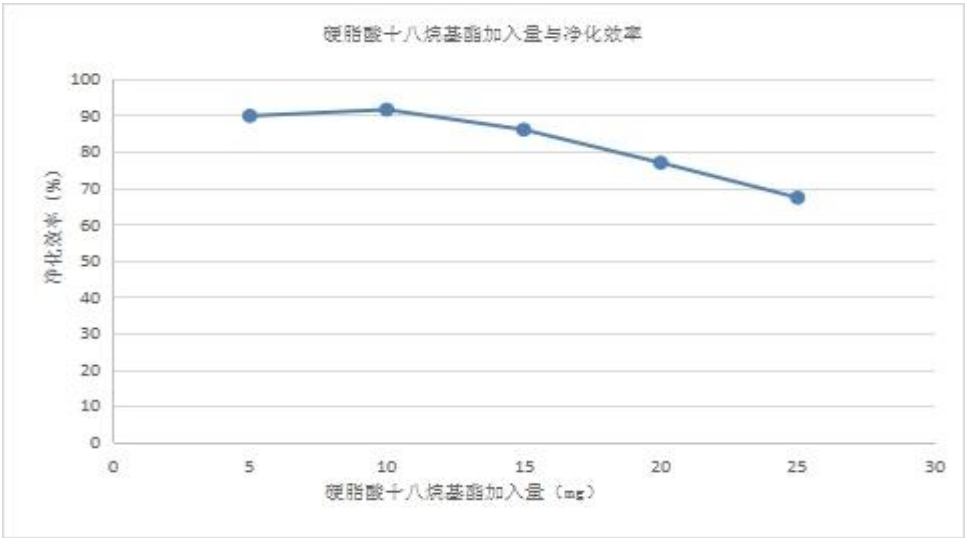


图 20 硬脂酸十八烷基酯加入量与净化效率

由表 31 和图 20 中可见，当硬脂酸十八烷基酯加入量为 15 mg 以下时，用 10.0 ml 正己烷洗脱，净化效率可达 86%，当硬脂酸十八烷基酯加入量为 20 mg 以上时；用 10.0 ml 正己烷洗脱，净化效率下降 80% 以下。因此本标准规定，1000 mg 硅酸镁净化柱，最多可吸附以硬脂酸十八烷基酯为代表的极性物质 15 mg，如果样品中极性物质含量较高，应使用规格较大的硅酸镁净化柱。

c) 洗脱液体积对净化效率的影响

在 1000 mg/6 ml 硅酸镁净化柱上加入硬脂酸十八烷基酯 15.0 mg，分别用 5.00 ml、6.00 ml、7.00 ml、8.00 ml、9.00 ml 和 10.0 ml 正己烷洗脱。用气相色谱分离检测洗脱液，根据净化后、前的净峰面积，计算硬脂酸十八烷基酯的洗脱率，并以此推算硅酸镁柱的净化效率，见表 32 和图 21。

表 32 洗脱液体积与净化效率

序号	正己烷体积 (ml)	过柱前净峰面积	过柱后净峰面积	洗脱效率 (%)	净化效率 (%)
1	5.00	80374568	278734	0.35	99.7
2	6.00	69037268	1522311	2.21	97.8
3	7.00	58883122	2161215	3.67	96.3
4	8.00	52248634	3767197	7.21	92.8
5	9.00	45289144	5861266	12.9	87.1
6	10.0	41108935	5773969	14.0	86.0

注：硅酸镁柱规格：1000 mg/6 ml；硬脂酸十八烷基酯含量：15 mg。

由表 32 和图 20 中可见，当硬脂酸十八烷基酯加入量为 15 mg，正己烷洗脱液体积为 5.0 ml~7.0 ml 时，净化效率可达 95%以上，正己烷洗脱液体积为 8.0 ml 时，净化效率为 92.8%。正己烷洗脱液体积为 9.0 ml~10.0 ml 时，净化效率下降至 85%。

因此，为确保净化效率达到 90%以上，洗脱液体积最好不超过 8 ml。

ISO 9377—2:2000 (E) 中规定，测定硅酸镁柱处理后与处理前石油烃 (C₁₀-C₄₀) 各色谱峰的总峰面积。洗脱率应≤5%，如果不达标，则用大量水清洗佛罗里硅土小柱并活化佛罗里硅土。如果仍不达标，则更换其它批次硅酸镁进行验证。

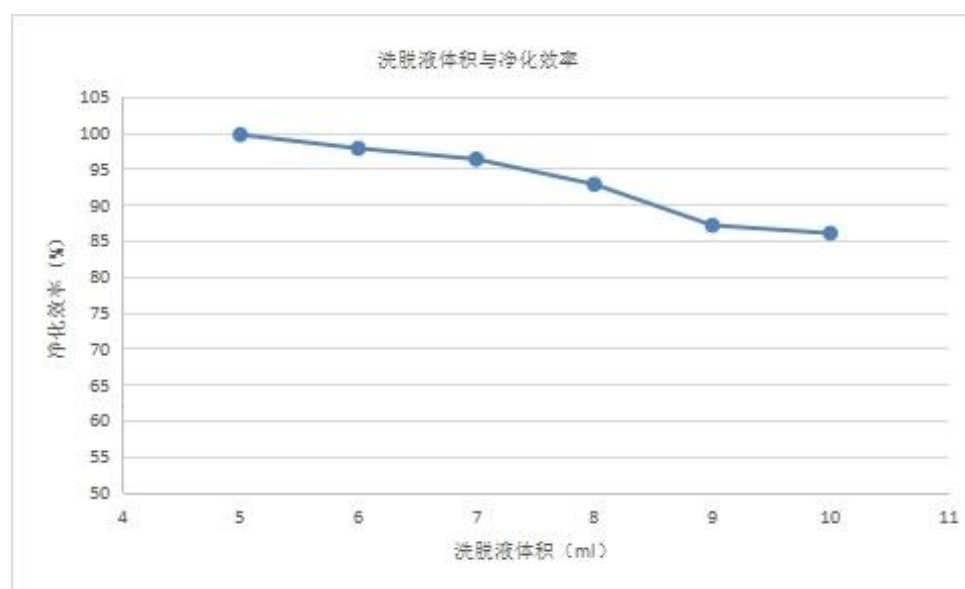


图 21 洗脱液体积对净化效率的影响

d) 洗脱液体积对石油烃 (C₁₀-C₄₀) 回收率的影响

在 1000 mg/6 ml 硅酸镁净化柱上加入浓度为 180.0 g/L 自配标准油溶液 0.500 ml，加入量为 90.0 mg，分别用 7.00 ml、8.00 ml、9.00 ml、10.0 ml、11.0 ml、12.0 ml 正己烷洗脱，用正构烷烃的标准

曲线定量。考察洗脱液体积对于石油烃回收率的影响。结果见表 33 和图 22。

表 33 洗脱液体积对石油烃（C₁₀-C₄₀）回收率的影响

序号	洗脱液体积 (ml)	净峰面积	测试浓度 (mg/L)	测试值 (mg)	回收率 (%)
1	7.00	366179752	11923.7	83.5	92.8
2	8.00	327258304	10652.5	85.2	94.7
3	9.00	289618281	9423.1	84.8	94.2
4	10.0	267119246	8688.3	86.9	96.6
5	11.0	236316562	7682.2	84.5	93.9
6	12.0	215994765	7018.5	84.2	93.6

由表 33 和图 22 中可见，当洗脱液体积为 8.0 ml 时，石油烃（C₁₀-C₄₀）的回收率即可达到 90% 以上；洗脱液用量再增加时，回收率增加幅度不明显。另外，洗脱液用量再增加时，净化效率可能会有所降低。因此，为确保石油烃的回收效率达到 90% 以上，洗脱液的体积至少为 8.0 ml；为保证硅酸镁柱对极性物质的净化效率在 90% 以上，洗脱液的体积不得超过 8.0 ml。

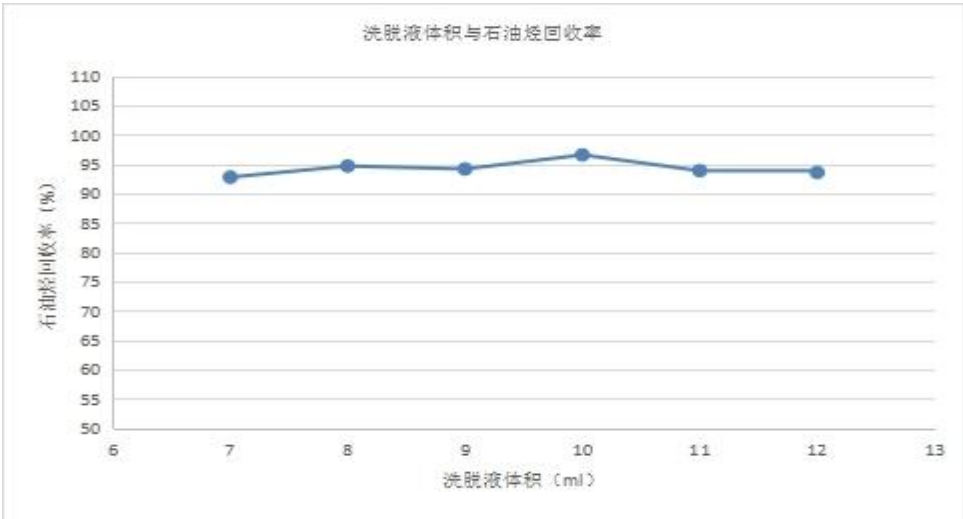


图 22 洗脱体积与对石油烃（C₁₀-C₄₀）的回收率的影响

5.6.2.3 硅酸镁柱的适用性检查

硅酸镁柱的适用性包括两个方面：一是硅酸镁柱对石油烃（C₁₀-C₄₀）的洗脱效率，二是硅酸镁柱对硬脂酸十八烷基酯为代表的极性物质的净化效率。也就是说，我们期望净化柱只吸附以硬脂酸十八烷基酯为代表的极性物质，而对石油烃（C₁₀-C₄₀）几乎不吸附。这是互相矛盾的两个方面，即洗脱液的体积越大，对石油烃（C₁₀-C₄₀）的洗脱效率越高，对极性物质的净化效率越差。但在一定的条件下，又具有统一性。为确保石油烃（C₁₀-C₄₀）的回收率≥90%，对极性物质的净化效率≥90%。为此，本标准规定，每批次硅酸镁柱使用前均应对其适用性检查进行检查。

（1）标准油回收率检查

每批硅酸镁柱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 $\geq 90\%$ 。否则，应换用其他批次硅酸镁柱并进行检查。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。检测方法如下：

取 1.00 ml 混合标准油溶液（90.00 mg/ml），按本标准规定的操作步骤过硅酸镁柱（1000 mg），用 8.0 ml 正己烷洗脱，并用正己烷定容至 10.0 ml，另取 1.00 ml 混合标准油溶液（90.00 mg/ml），用正己烷稀释 10 倍，分别用气相色谱分离检测。

按公式（1）计算标准油的回收率：

$$P_1 = A_1 / A_2 \times 100\% \quad (1)$$

式中： P_1 ——标准油的加标回收率，%；

A_1 ——经硅酸镁柱净化处理后标准油的峰面积（扣除柱流失）；

A_2 ——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）。

（2）极性物质净化效率的检查

每批硅酸镁柱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 $\geq 90\%$ 。否则，应换用其他批次硅酸镁柱并进行检查。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 硬脂酸十八烷基酯测试溶液（10.0 mg/ml），过硅酸镁柱净化后，用 8.0 ml 正己烷洗脱并定容至 10.0 ml；另取 1.00 ml 硬脂酸十八烷基酯测试溶液（10.0 mg/ml），用正己烷稀释 10 倍，分别用气相色谱分离检测。比较净化处理后和经稀释未净化处理的硬脂酸十八烷基酯测试溶液的峰面积，计算硅酸镁柱对硬脂酸十八烷基酯的洗脱效率（ A_3/A_4 ）。

按公式（2）计算硅酸镁对硬脂酸十八烷基酯的净化效率：

$$P_2 = (1 - A_3 / A_4) \times 100\% \quad (2)$$

式中： P_2 ——硅酸镁柱对硬脂酸十八烷基酯净化效率，%；

A_3 ——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 倍后的未经净化处理的硬脂酸十八烷基酯的峰面积（扣除柱流失）。

硬脂酸十八烷基酯在 FID 检测器上出 2 个色谱峰，图 23 和图 24 分别是硬脂酸十八烷基酯测试液未经过净化处理和经过净化处理后的色谱图。

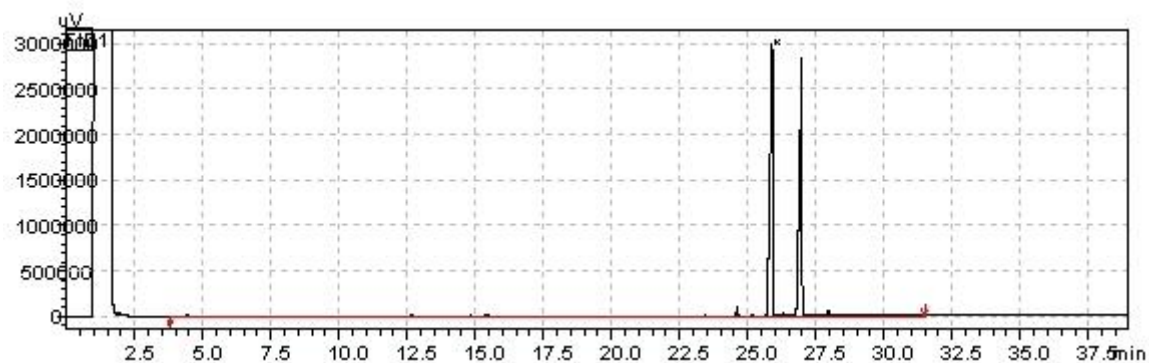


图 23 硬脂酸十八烷基酯（1.50 mg/ml）的色谱图

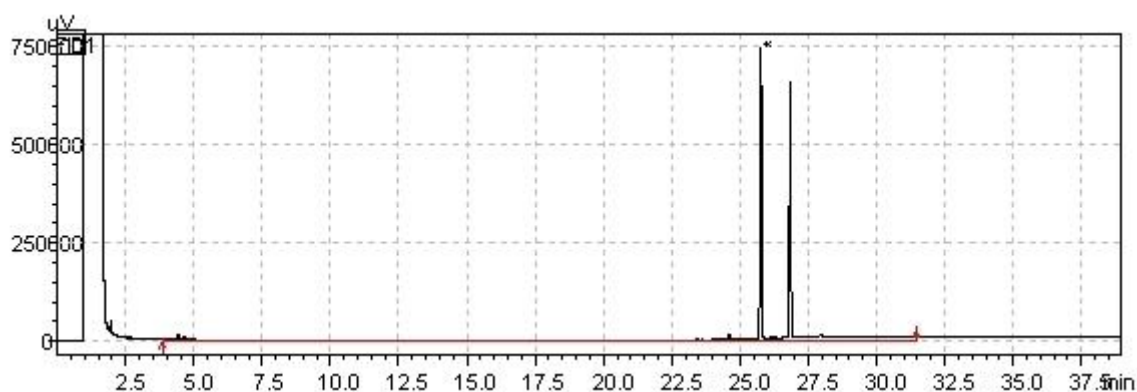


图 24 硬脂酸十八烷基酯（1.50 mg/ml）过柱后的色谱图

5.6.2.4 提取液净化小结

（1）动植物油是一种混合物，组成成分复杂，除含有大量的脂肪酸和不饱和脂肪酸外，还含有多种烷烃、烯烃等。这些组分在本标准规定的色谱条件下均有响应，因此不适合作为检查硅酸镁柱对极性物质吸附性能的参考物质。

（2）对于以硬脂酸十八烷基酯为代表的极性物质，过硅酸镁柱之前，须将提取液的溶剂更换为正己烷。同时，洗脱溶剂也应为正己烷。

（3）1000 mg 硅酸镁柱最多可以吸附 15 mg 以硬脂酸十八烷基酯为代表的极性物质，用 8.0 ml 正己烷洗脱时，可保证净化效率 $\geq 90\%$ 。

（4）在 1000 mg 硅酸镁柱上加入 90 mg 石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）时，用 8.0 ml 正己烷洗脱，石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）的回收率 $\geq 90\%$ ；洗脱液用量再增加时，回收率增加幅度不明显，而且还会导致净化效率降低。

综上，本标准规定：1000 mg 硅酸镁柱对以硬脂酸十八烷基酯为代表的极性物质的吸附容量为 15 mg，洗脱液为正己烷，洗脱液体积为 8.0 ml。

含石油烃固体废物，尤其是危险废物中石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）含量很高，且成分复杂。为确保目标物的回收效率 $\geq 90\%$ ，同时避免硅酸镁柱吸附容量穿透，本标准在附录 B 中分别给出了分取提取液体积与样品中石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）的浓度范围（见表 34）及分取提取液体积与硅酸镁柱吸附容量上限的参考值（见表 35）。

表 34 分取提取液体积与样品中石油烃（ $C_{10}-C_{40}$ ）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 35 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 <i>m</i> (g)	提取液体积 <i>V</i> ₁ (ml)	分取提取液体积 <i>V</i> ₂ (ml)	试样定容体积 <i>V</i> 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/ <i>m</i> × <i>V</i> ₁ / <i>V</i> 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硬脂酸十八烷基酯 (极性物质) 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。				

5.7 分析步骤

5.7.1 色谱条件的优化

5.7.1.1 分流和不分流进样

分流进样和不分流进样条件下的石油烃 (C₁₀-C₄₀) 标准曲线比较, 见表 36; 不分流进样和 5:1 分流进样的石油烃 (C₁₀-C₄₀) 标准曲线, 分别见图 25 和图 26。不分流进样和 5:1 分流进样的石油烃 (C₁₀-C₄₀) 标准溶液 (3100 mg/L) 色谱图和柱流失 (正己烷) 色谱图见图 27~图 30。

表 36 分流进样和不分流进样条件下的石油烃 (C₁₀-C₄₀) 标准曲线比较

进样方式	浓度 (mg/L)	总峰面积	校正后 总峰面积	曲线方程	回归方程计算浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
不分流进样 进样 0.75 min 后 分流 分流比 60:1	0	5323149	0	$b_1 = 33060$ $a_1 = 2724367$ $r_2 = 0.9998$	82	
	310	12996787	7673638		315	1.5
	620	22775613	17452464		610	-1.6
	1550	53085682	47762533		1527	-1.5
	3100	103454588	98131439		3051	-1.6
	6200	205004866	199681717		6122	-1.3
	9300	312447553	307124404		9372	0.8
分流进样 分流比 5:1	0	4548860	0	$b_2 = 5076$ $a_2 = 452886$ $r_2 = 0.9995$	89	
	310	6025896	1477036		380	23
	620	7504675	2955815		672	8.3
	1550	11503320	6954460		1459	-5.9
	3100	19157563	14608703		2967	-4.3
	6200	34946218	30397358		6078	-2.0
	9300	51992297	47443437		9436	1.5
分流进样与不分流进样比较	—	柱流失变化不大 $5323149/454886=1.21$		灵敏度下降 $b_1/b_2=5.5$	对低浓度样品测定结果影响增大 相对误差: 1.5 %→23%	

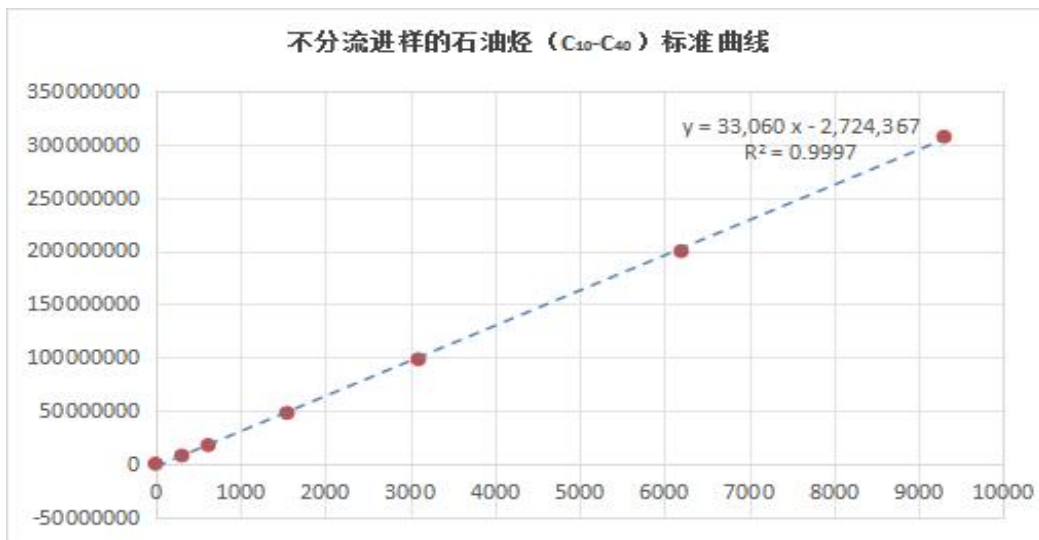


图 25 不分流进样的石油烃 (C₁₀-C₄₀) 标准曲线

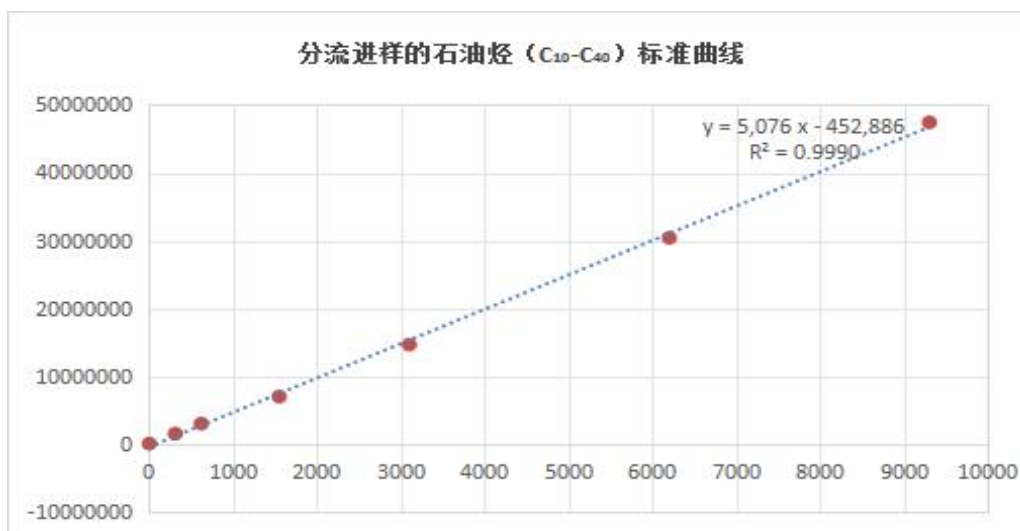


图 26 5:1 分流进样的石油烃 (C₁₀-C₄₀) 标准曲线

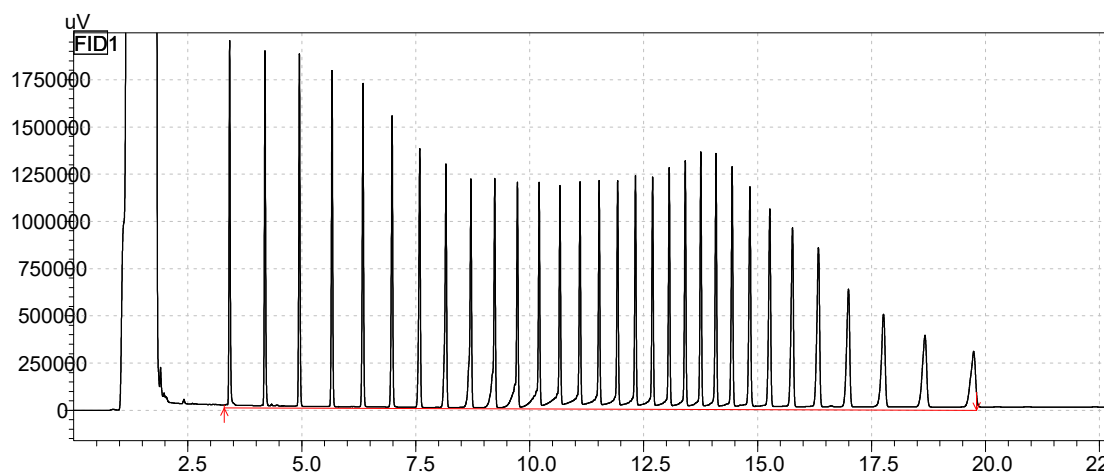


图 27 不分流进样的石油烃 (C₁₀-C₄₀) 标准溶液 (3100 mg/L) 色谱图

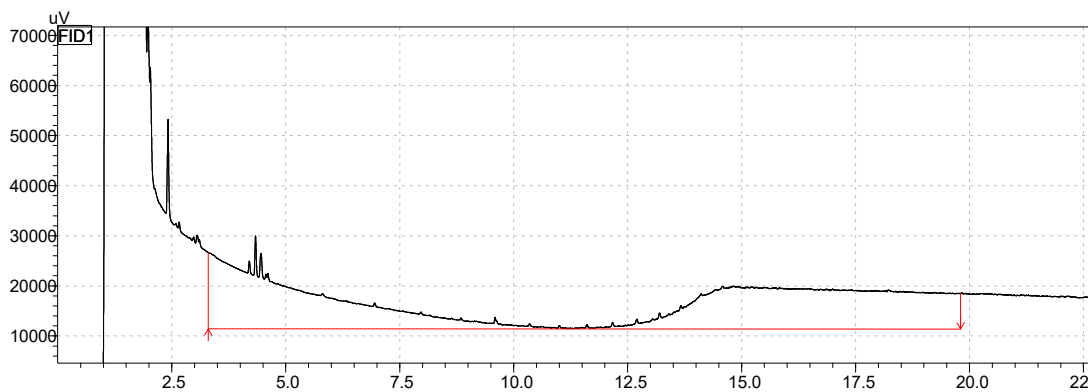


图 28 不分流进样的柱流失（正己烷）色谱图

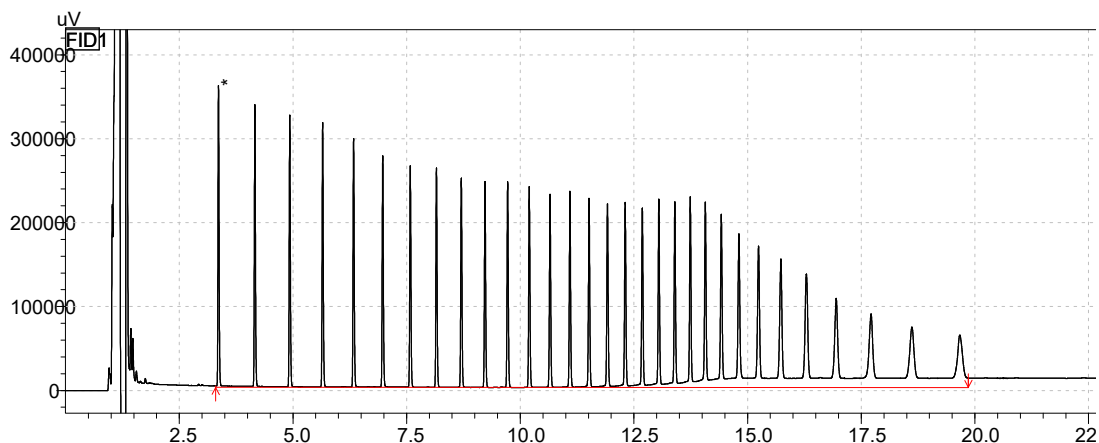


图 29 5:1 分流进样的石油烃（C₁₀-C₄₀）标准溶液（3100 mg/L）色谱图

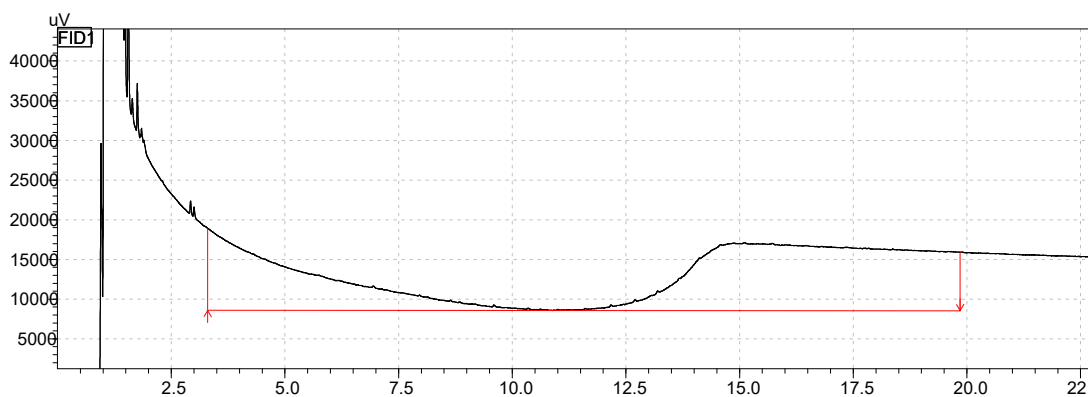


图 30 5:1 分流进样的柱流失（正己烷）色谱图

由表 36 和图 25~图 30 中可见，5:1 分流进样与不分流进样比较，柱流失变化不大，但灵敏度下降了 5.5 倍；结果导致对低浓度样品测定结果影响增大，相对误差从 1.5% 增加到 23%。

本标准标准曲线的线性范围 310 mg/L~9300 mg/L 和取样量（5 g~10 g），基本上同 HJ 1021—2019 《土壤和沉积物 石油烃（C₁₀-C₄₀） 气相色谱法》（线性范围 246 mg/L~9300 mg/L，取样量 10 g）。固体废物特别是危险废物中石油烃的含量虽然很高，但本标准凭借“仅分取部分样品提取液进行浓缩净化并更换溶剂和试样净化洗脱后不再浓缩直接上机”两种手段，在不分流进样和减少取样量的前提下，既可保证样品的代表性，又可确保试样中石油烃浓度不超曲线，且极性干扰

物质不会穿透净化柱，同时也大大减少样品预处理的时间。

在不分流进样的色谱条件下，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，本标准方法的检出限为 0.09 g/kg，测定下限为 0.36 g/kg（360 mg/kg），可以满足《农用污泥污染物控制标准》（GB 4284—2018）和城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质》（CJ/T 309—2009）中规定 A 级污泥的限值小于 500 mg/kg 的管理需求。如果采取分流进样方式，在灵敏度下降 5 倍的情况下，为达到不分流进样色谱条件下的检出限，势必会增加工作量和样品预处理时间，同时还会增加低浓度样品测定结果的相对误差。

因此本标准采用“不分流进样，进样 0.75 min 后分流（分流比为 60:1）”的进样方式，这样做既可以维持较高的灵敏度（减小工作量、节省时间），也可以部分减小溶剂峰对试样测定的干扰。

5.7.1.2 色谱柱升温程序

目前，国内现行石油烃（C₁₀-C₄₀）测定方法标准气相色谱参考条件，见表 37。

表 37 国内现行石油烃（C₁₀-C₄₀）测定方法标准气相色谱参考条件

色谱条件	本标准	HJ 1021—2019	HJ 894—2017
色谱柱	弱极性石英毛细管柱，30 m×0.32 mm，膜厚 0.25 μm，固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷。	弱极性石英毛细管柱，30 m×0.32 mm，膜厚 0.25 μm，固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷。	弱极性石英毛细管柱，30 m×0.32 mm，膜厚 0.25 μm，固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷。
进样口温度	320 ℃	300 ℃	320 ℃
进样方式	不分流进样，进样 0.75 min 后分流，分流比 60:1。	不分流进样，进样 0.75 min 后分流，分流比 30:1。	不分流进样，进样 0.75 min 后分流，分流比 30:1。
进样体积	1.0 μl	1.0 μl	1.0 μl
FID 检测器	330 ℃	325 ℃	330 ℃
	氢气流量：40.0 ml/min， 空气流量：400.0 ml/min， 尾吹气流量：30.0 ml/min。	氢气流量：30.0 ml/min， 空气流量：300.0 ml/min，	氢气流量：40.0 ml/min， 空气流量：350.0 ml/min，
色谱柱升温程序	色谱柱流速：3.0 ml/min。 柱箱温度：初始温度 60 ℃，保持 1 min，以 20 ℃/min 升温至 320 ℃，保持 20 min（耗时耗时 34 min）。	色谱柱流速：1.5 ml/min； 柱箱温度：：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° C 保持 20min。	色谱柱流速：3.0 ml/min。 柱箱温度：初始温度 60℃保持 1 min,以 8℃/min 升到 290℃，再以 30 ℃/min 升到 320℃保持 7min。

如表 37 中所示，本标准采用的色谱柱类型、进样口温度、进样方式、FID 检测器温度、氢气流量和空气流量等色谱条件基本上同 HJ 1021—2019 和 HJ 894—2017。编制组仅对色谱柱升温程序进行了条件实验。

升温程序I：色谱柱流速：2.0 ml/min。初始温度 60 ℃，保持 1 min，以 8 ℃/min 升温至 290 ℃，再以 30 ℃/min 升温至 320 ℃保持 12 min（耗时 45 min）；

升温程序II：色谱柱流速：3.0 ml/min。初始温度 60 ℃，保持 1 min，以 10 ℃/min 升温至 320 ℃，保持 12 min（耗时 39 min）。

升温程序Ⅲ：色谱柱流速：3.0 ml/min。初始温度 60 ℃，保持 1 min，以 20 ℃/min 升温至 320 ℃，保持 20 min（耗时 34 min）。

注：每批次样品均应该分析正己烷的色谱图。所得色谱图用于校正空白、样品提取液、校准标准溶液的柱流失（依据 ISO 9377-2:2000（E）中的 9.7.2）。

不同的升温程序下，31 个正构烷烃的分离检测效果见图 31～图 36。

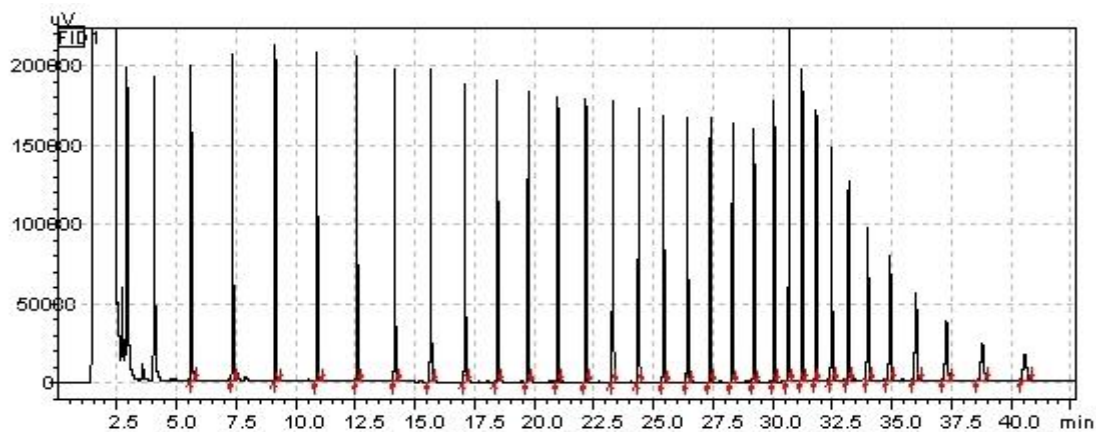


图 31 升温程序I条件下石油烃（C₁₀-C₄₀）标准样品色谱图（620 mg/L）

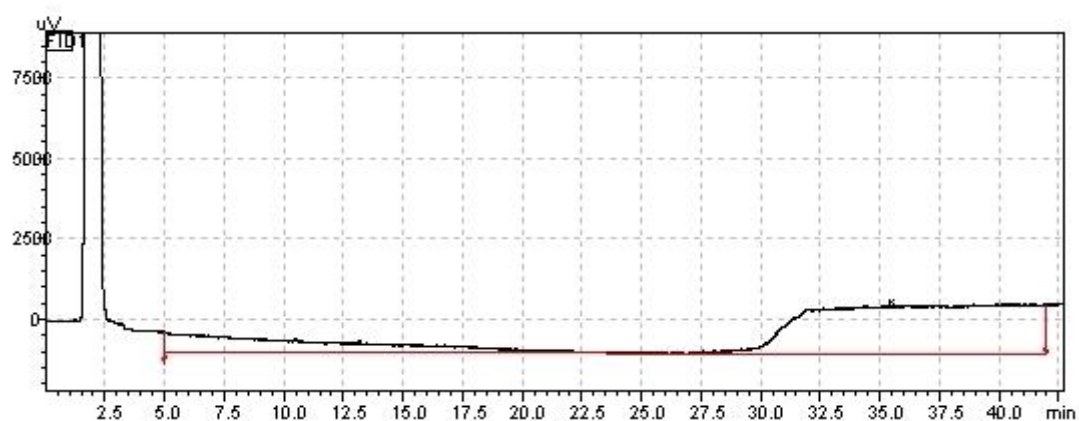


图 32 升温程序Ⅱ条件下柱流失色谱图

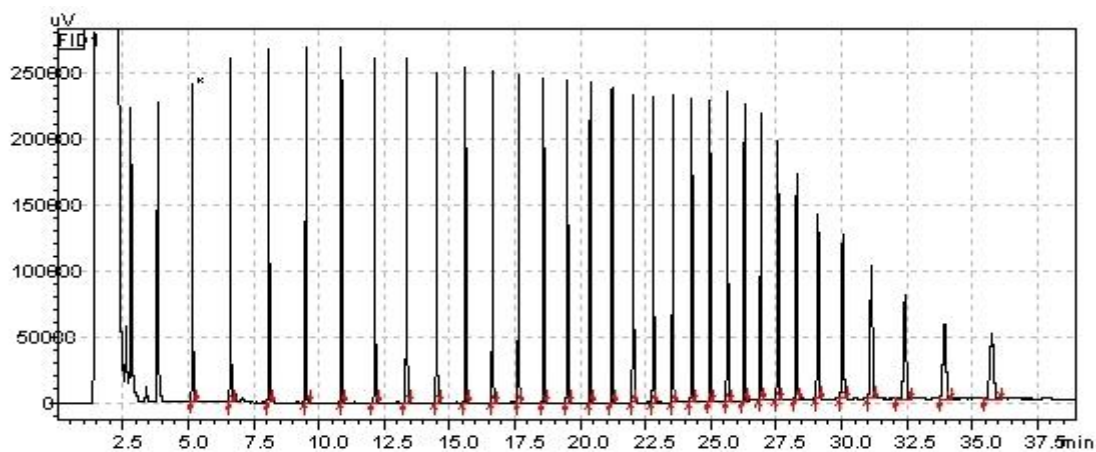


图 33 程序升温Ⅱ条件下石油烃（C₁₀-C₄₀）标准样品色谱图（620 mg/L）

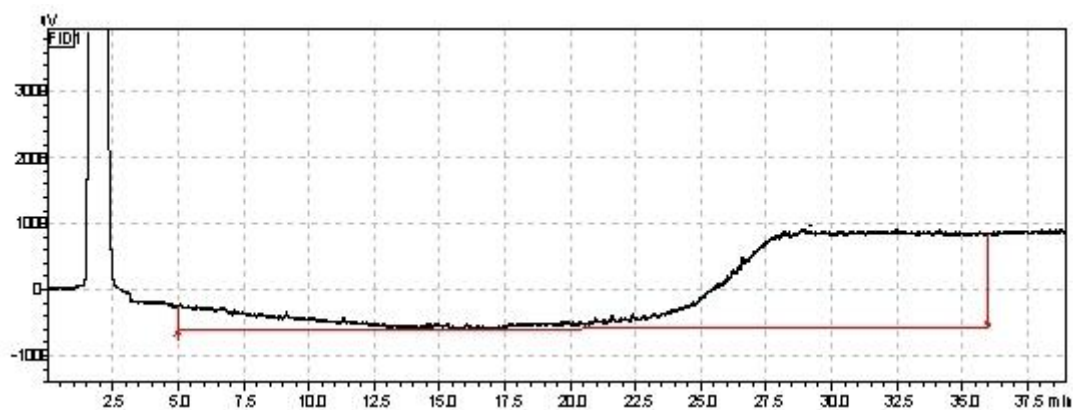


图 34 程序升温 II 条件下柱流失色谱图

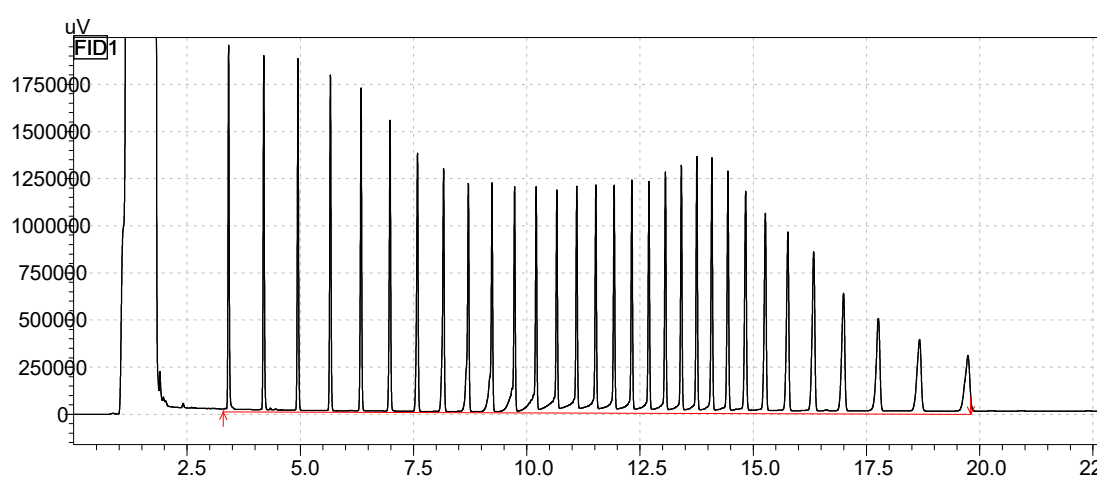


图 35 程序升温 III 条件下石油烃 (C_{10} - C_{40}) 标准样品色谱图 (3100 mg/L)

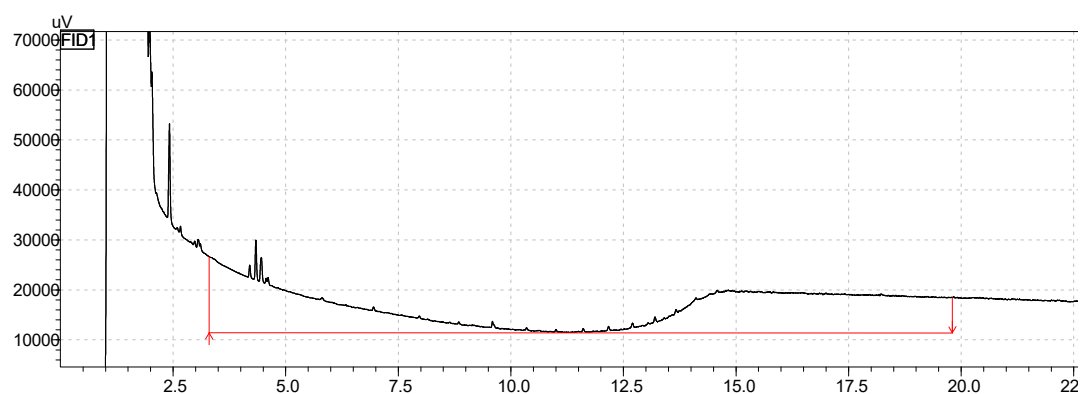


图 36 程序升温 III 条件下柱流失色谱图

由图 31~图 36 可见, 3 种升温程序条件下, 31 个正构烷烃的色谱峰均能达到基线分离。程序升温 II (总耗时 39 min) 和程序升温 III (总耗时 34 min) 比程序升温 I (总耗时 45 min) 耗时短, 更适合大批量样品的分析, 但程序升温 III 与程序升温 II 相比, 升温速率快, 色谱柱在高温段保持时间长, 虽然整体耗时相差不大, 但却可以大大地减少样品在色谱柱中的残留, 降低柱流失。因此, 本标准推荐的色谱条件为程序升温 III。

5.7.1.3 试样溶剂不同对测定结果的影响

ISO 9377—2:2000(E): Water quality - Determination of hydrocarbon oil index -Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography 规定, 正构烷烃 (C₁₀-C₄₀) 标准储备液和柴油/润滑油混合标准油溶液及其标准使用液均用正庚烷为溶剂配制。而样品提取溶液和净化后洗脱液 (试样溶液) 可以用正庚烷, 也可以选用石油醚 (36℃~69℃)、正己烷或环己烷为溶剂。

考虑到正庚烷的沸点 (98℃) 比正己烷的沸点 (69℃) 高 29℃, 用正庚烷为溶剂配制石油烃标准溶液, 应该比正己烷配制的标准溶液稳定, 所以, 本标准规定, 以正庚烷为溶剂, 配制柴油/润滑油混合标准油溶液和硬脂酸十八烷基酯测试溶液, 并以正庚烷为溶剂将正构烷烃 (C₁₀-C₄₀) 标准储备液稀释为标准使用液。但为了便于提取液和淋洗液的浓缩, 样品提取液和提取液净化后的淋洗液依然用沸点较低的正己烷为溶剂。

为了考察用不同溶剂对试样测定结果的影响, 标准编制组分别以正庚烷和正己烷为稀释剂配制了石油烃 (C₁₀-C₄₀) 标准系列溶液, 建立标准曲线并进行比较, 结果见表 38。用正庚烷和正己烷为稀释剂配制的石油烃 (C₁₀-C₄₀) 标准溶液 (3100 mg/L) 色谱图, 见图 37~图 38。

表 38 用正己烷和正庚烷稀释的石油烃 (C₁₀-C₄₀) 标准系列曲线比较

稀释溶剂	标准系列浓度 (mg/L)	总峰面积	校正后 总峰面积	曲线方程	回归方程计算浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
正己烷 (不分流进样)	0	5323149	0	$b_1 = 33060$ $a_1 = 2724367$ $r_2 = 0.9998$	82	
	310	12996787	7673638		315	1.5
	620	22775613	17452464		610	-1.6
	1550	53085682	47762533		1527	-1.5
	3100	103454588	98131439		3051	-1.6
	6200	205004866	199681717		6122	-1.3
	9300	312447553	307124404		9372	0.8
正庚烷 (不分流进样)	0	5031094	0	$b_2 = 31912$ $a_2 = 574645$ $r_2 = 0.9999$	18	
	310	14153902	9122808		304	-2.0
	620	23888914	18857820		609	-1.8
	1550	53040942	48009848		1522	-1.8
	3100	103615767	98584673		3107	0.23
	6200	203867521	198836427		6249	0.79
	9300	300293571	295262477		9270	-0.32
不同溶剂稀释 的石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀) 标准 曲线比较	—	柱流失 无显著差异 $5323149/5031094 = 1.06$		灵敏度 无显著差异 $b_1/b_2=1.04$	回归方程计算浓度与标准系列浓度的相对误差: 正己烷: -1.6%~1.5 % 正庚烷: -2.0 %~0.79 %	

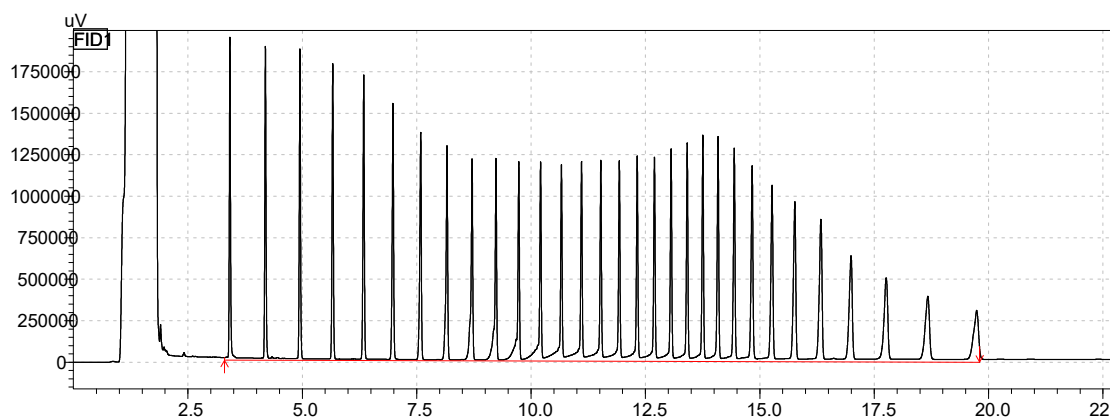


图 37 用正己烷为稀释剂配制的石油烃（C₁₀-C₄₀）标准溶液（3100 mg/L）色谱图

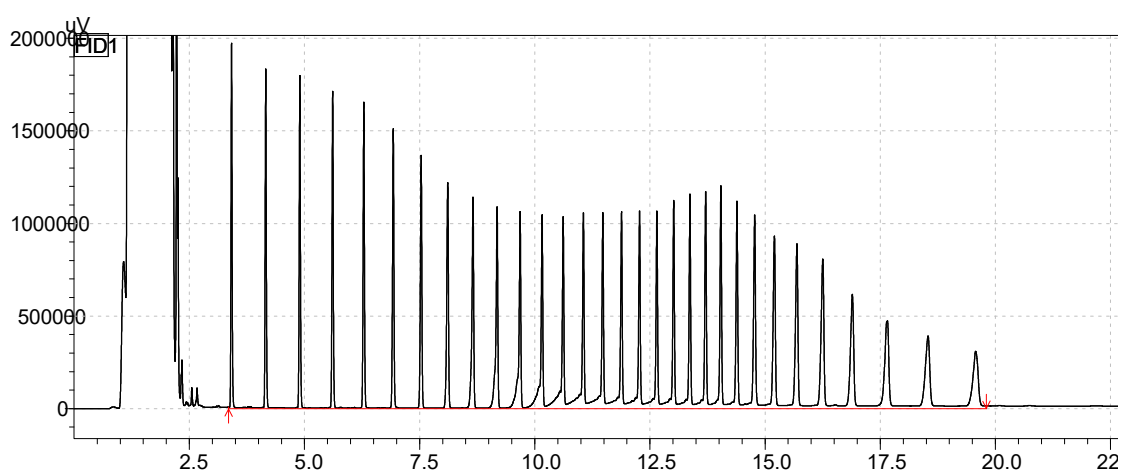


图 38 用正庚烷为稀释剂配制的石油烃（C₁₀-C₄₀）标准溶液（3100 mg/L）色谱图

由表 38 中可见，用正庚烷和正己烷为稀释剂配制的石油烃（C₁₀-C₄₀）标准曲线，灵敏度无显著差异；柱流失无显著差异；回归方程计算浓度与标准系列浓度的相对误差均在正常范围之内。

由图 37 和图 38 中可见，用正庚烷为稀释剂配制的石油烃（C₁₀-C₄₀）标准溶液色谱图与正己烷配制的比较，溶剂峰与石油烃（C₁₀-C₄₀）标准溶液的色谱峰完全分离，除溶剂出峰时间延迟，溶剂峰加宽外，对石油烃（C₁₀-C₄₀）标准溶液中各正构烷烃的峰高、峰型无任何影响。

5.7.2 气相色谱仪性能检查

调整好的气相色谱仪，在使用一段时间后，会出现对沸点高（碳原子数量多）的碳氢化合物的响应值逐渐降低的情况，灵敏度下降到一定程度时，对测定结果的准确度影响很大。因此，ISO 9377—2:2000（E）中 *n*-C₄₀H₈₂ 的峰面积相对于 *n*-C₂₀H₄₂ 的峰面积比（以下简称歧化比）不应低于 0.8。

图 39、图 40 和图 41 分别是本实验室在不同气相色谱仪上不同时间分析石油烃（C₁₀-C₄₀）标准样品得到的色谱图。色谱图中 *n*-C₄₀H₈₂ 相对于 *n*-C₂₀H₄₂ 峰面积比见表 39。

表 39 石油烃（ C_{10} - C_{40} ）标准溶液色谱图中 n - $C_{40}H_{82}$ 相对于 n - $C_{20}H_{42}$ 的峰面积比

色谱柱	色谱图编号	峰面积		峰面积比（歧化比）
		An- $C_{20}H_{42}$	An- $C_{40}H_{82}$	An- $C_{40}H_{82}$ /An- $C_{20}H_{42}$
DB-5MS	图 38	1639374	1535785	0.94
DB-5MS	图 39	673873	518020	0.77
DB-5	图 40	2155524	373606	0.17

图 39 是气相色谱进样系统状态较好时的标准样品的色谱图，色谱图中 n - $C_{40}H_{82}$ 与 n - $C_{20}H_{42}$ 的峰面积比为 0.94。在图 40 中，气相色谱对 n - $C_{40}H_{82}$ 的响应值已经开始下降， n - $C_{40}H_{82}$ 相对于 n - $C_{20}H_{42}$ 的峰面积比为 0.77。图 41 是气相色谱仪进样系统已经被严重污染状态下的标准样品的色谱图，其中， n - $C_{40}H_{82}$ / n - $C_{20}H_{42}$ 比值已下降至 0.17。

为及时发现色谱系统被污染后，气相色谱仪对沸点高、碳原子个数多的碳氢化合物响应值降低，影响定量准确性的问题，本标准规定：当歧化比低于 0.75 时，须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）。

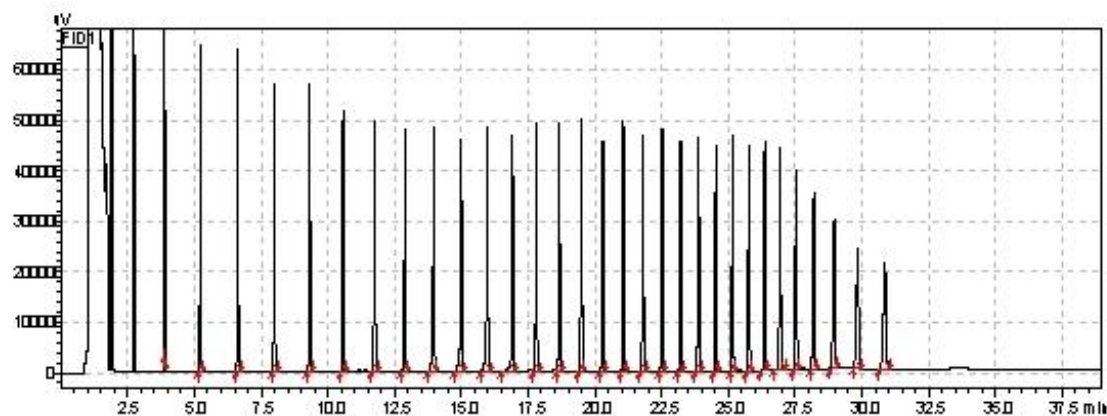


图 39 程序升温 2 条件下的石油烃（ C_{10} - C_{40} ）标准样品色谱图（1550 mg/L）

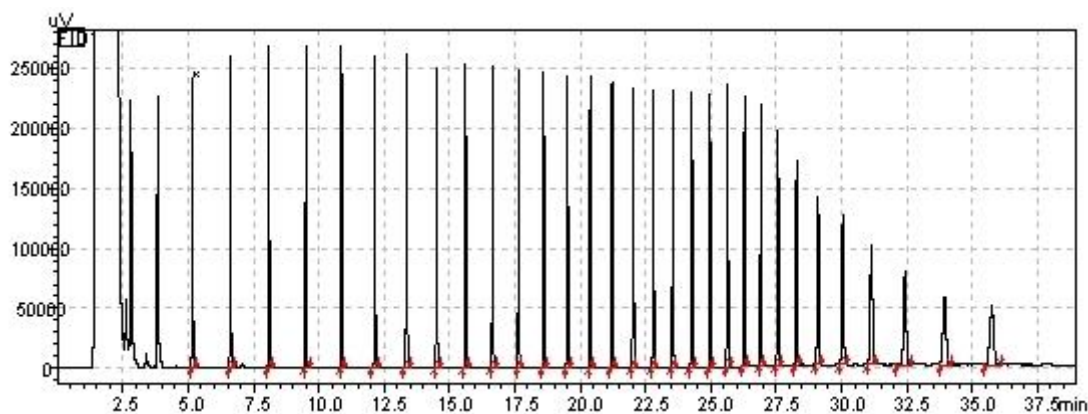


图 40 程序升温 2 条件下石油烃（ C_{10} - C_{40} ）标准样品色谱图（620 mg/L）

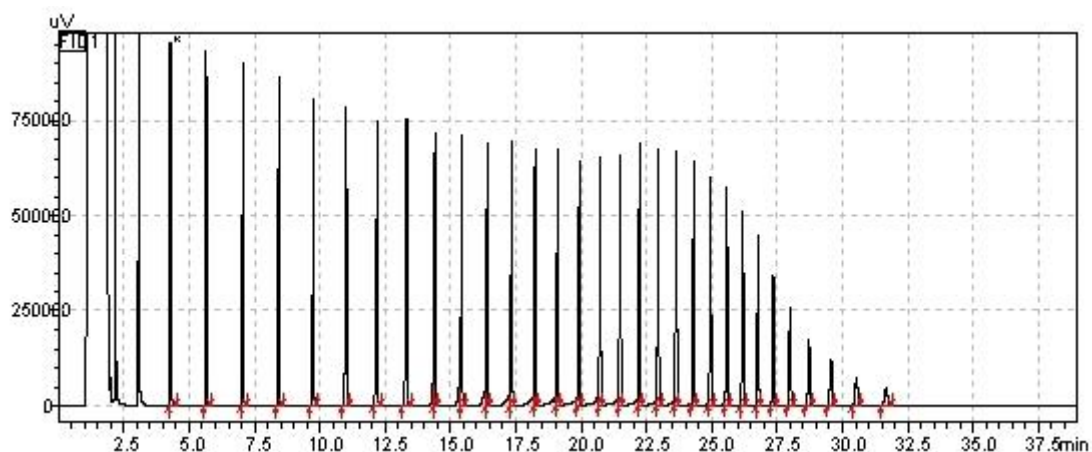


图 41 程序升温 2 条件下石油烃 (C_{10} - C_{40}) 标准样品色谱图 (3100 mg/L)

5.7.3 定性分析

取 1.0 μ l 正癸烷-正四十烷混合标准溶液, 按照优化后的色谱条件进行保留时间窗的确定。根据石油烃 (C_{10} - C_{40}) 保留时间窗对目标化合物进行定性, 即从 n - $C_{10}H_{22}$ 出峰开始, 到 n - $C_{40}H_{82}$ 出峰结束连接一条水平基线进行积分, 计算石油烃 (C_{10} - C_{40}) 的总峰面积。总峰面积为扣除柱流失后的校正总峰面积。

图 42 为石油烃 (C_{10} - C_{40}) 标准溶液的色谱图, 图 43 为柱流失色谱图。

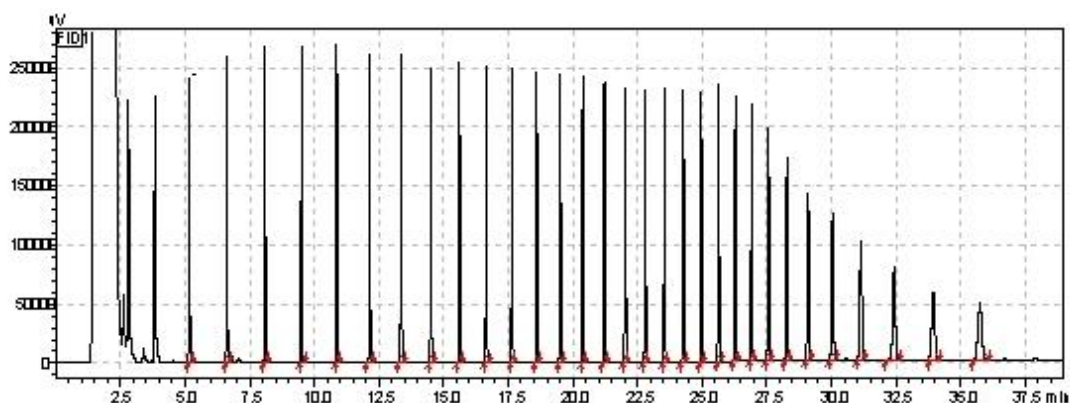


图 42 石油烃 (C_{10} - C_{40}) 标准溶液谱图

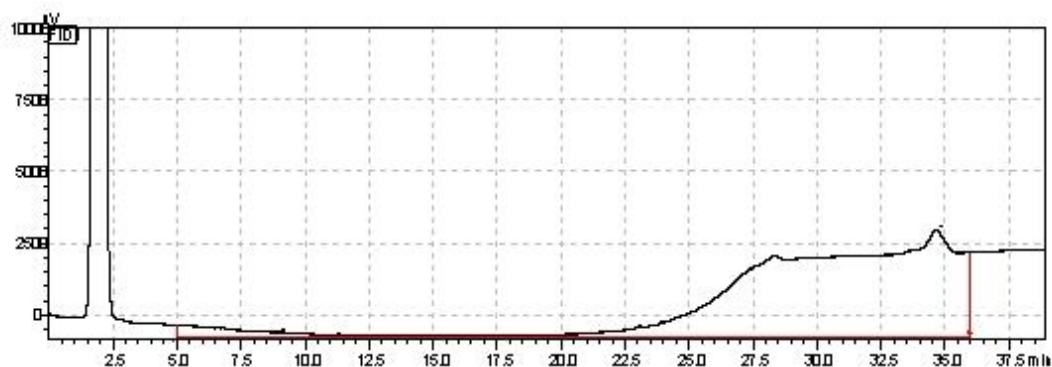


图 43 柱流失色谱图

5.7.4 标准曲线建立

将正构烷烃标准溶液（31000 µg/ml）用正己烷稀释成浓度为 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。按优化后的色谱条件（见标准征求意见稿 9.1），依次对标准系列溶液进样分析。以标准溶液的浓度为横坐标，以扣除柱流失后石油烃（C₁₀-C₄₀）的总峰面积为纵坐标，建立标准曲线，见图 44。

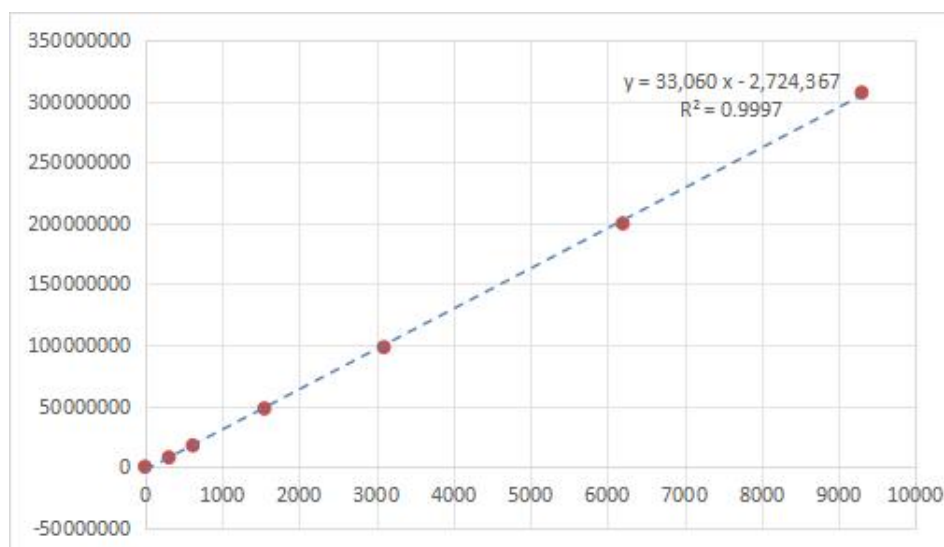


图 44 石油烃（C₁₀-C₄₀）标准曲线

5.8 结果计算

5.8.1 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和试样，记录保留时间窗内石油烃（C₁₀-C₄₀）的总峰面积，根据标准曲线，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（6.1，正己烷），采集柱流失谱图，用于扣除柱流失峰面积。

该备注参照 ISO 16703—2011: Soil quality-determination of content of hydrocarbon in the rang C₁₀ to C₄₀ by gas chromatography (9.4.5)。

5.8.2 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_I ——危险废物样品中石油烃（ C_{10} - C_{40} ）的含量，mg/kg；

w_2 ——一般固废样品中石油烃（ C_{10} - C_{40} ）的含量，mg/kg；

ρ ——由标准曲线所得试样中石油烃（ C_{10} - C_{40} ）的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

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（ C_{10} - C_{40} ）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。

5.8.3 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。

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

5.9 准确度

5.9.1 实际样品测定的精密度

选取了 5 个不同类型的固体废物样品（S1 为城市污水处理厂污泥，S2 为炼油厂油泥渣，S3 为炼焦煤气焦油渣、S4 为机械加工废润滑油、S5 为废切削液），按照标准方法草案中规定的试样制备步骤（水平振荡提取，硅酸镁柱净化）和分析步骤进行测定，计算方法精密度。

实际样品检测结果的精密度见表 40。

表 40 测定实际样品的精密度

样品编号		S1	S2	S3	S4	S5
样品类型		城市污水处理厂污泥	炼油厂油泥渣	炼焦煤气焦油渣	机械加工废润滑油	机械加工废切削液
样品状态		污泥	油泥渣	油状固体	油状液体	乳化液
测定结果 (g/kg)	1	0.68	5.37	37.8	766	11.6
	2	0.59	5.49	36.4	739	10.8
	3	0.67	5.11	37.9	756	10.4
	4	0.69	5.12	37.3	698	10.3
	5	0.65	5.22	34.8	764	13.0
	6	0.75	5.57	36.0	777	12.2
平均值 (g/kg)		0.67	5.32	36.7	750	11.4
标准偏差 (g/kg)		0.052	0.19	1.2	56	1.1
相对标准偏差 (RSD %)		7.8	3.7	3.2	7.5	9.6

由表 40 中可见，5 个样品测定的平均值分别为 0.67 g/kg、5.32 g/kg、36.7g/kg、750 g/kg、11.4 g/kg，相对标准偏差分别为 7.8 %、3.7 %、3.2 %、7.5 %、9.6 %。

实际样品的色谱图分别见图 45～图 49。

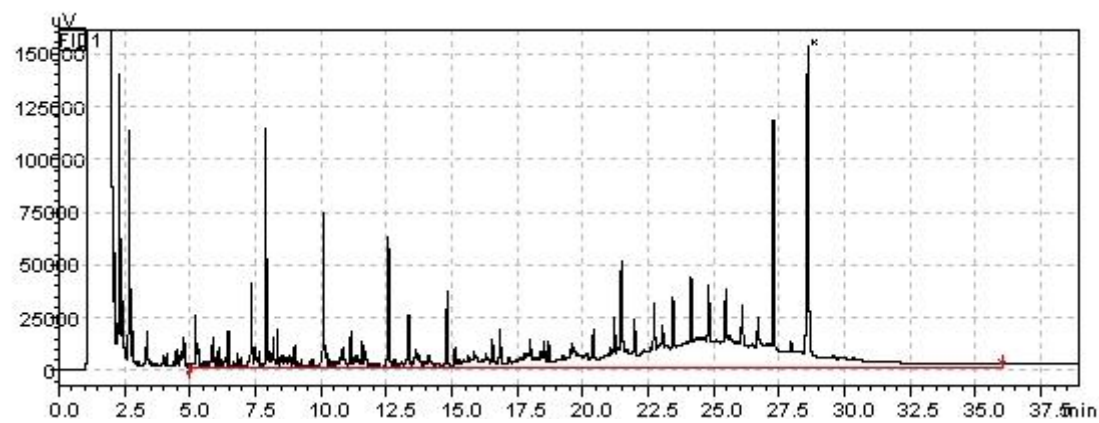


图 45 S1 的色谱图

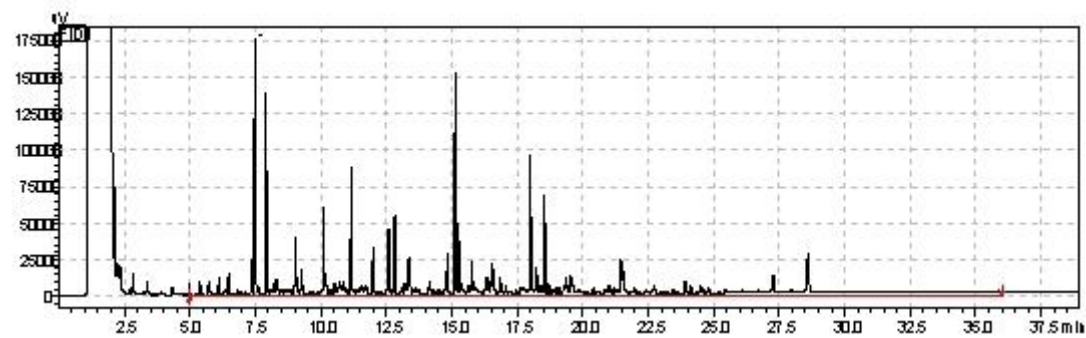


图 46 S2 的色谱图

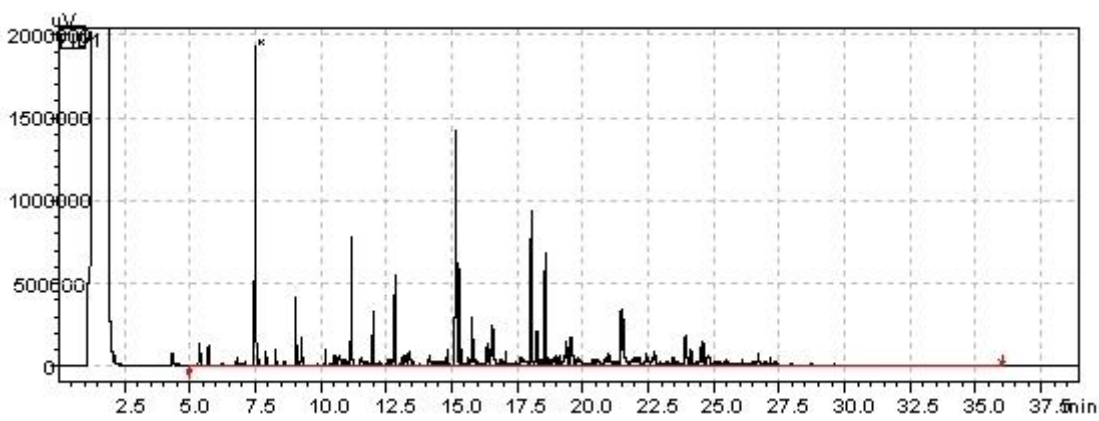


图 47 S3 的色谱图

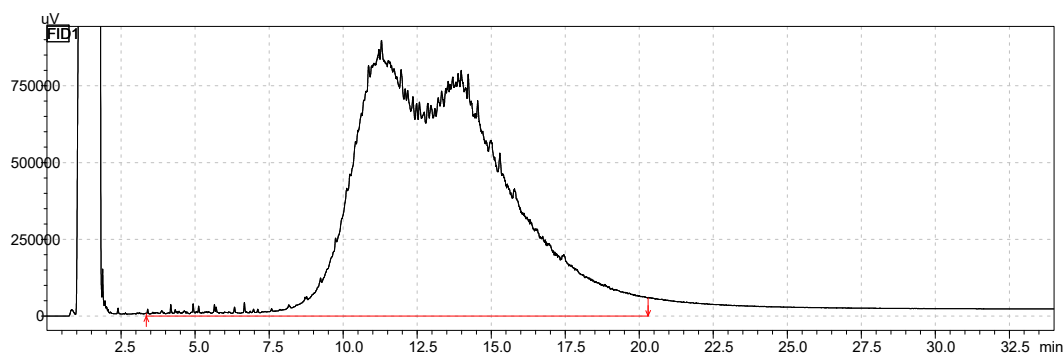


图 48 S4 的色谱图

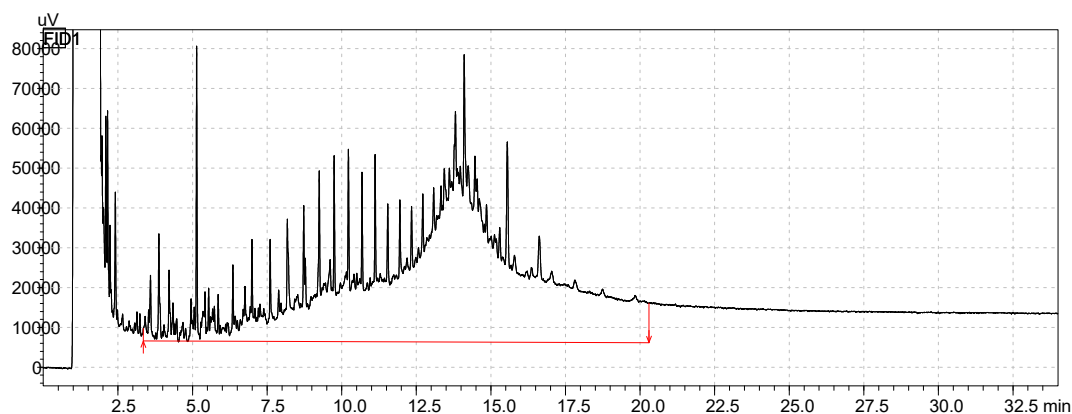


图 49 S5 的色谱图

5.9.2 实际样品测定的正确度

在上述 5 种固废样品中，分别加入适量实验室自行配制的标准油溶液，加标量分别为 1.50 mg、25.0 mg、150 mg。当取样量为 5.00 g 时，折合加标浓度分别为 300 mg/kg、5000 mg/kg、30000 mg/kg，按照标准方法草案中规定的试样制备步骤（水平振荡提取，硅酸镁柱净化）和分析步骤进行测定，计算加标回收率。检测结果汇总见表 41。

表 41 测定实际样品的正确度

样品编号		S1-JB	S2-JB	S3-JB	S4-JB	S5-JB
测定结果 (g/kg)	1	0.87	10.5	64.3	1248	21.8
	2	0.96	9.04	66.8	1381	22.9
	3	0.87	10.7	67.5	1226	25.6
	4	0.86	9.49	68.0	1136	25.4
	5	1.13	8.78	68.7	1330	22.8
	6	0.91	10.3	65.6	1389	23.0
平均值 (g/kg)		0.93	9.81	66.8	1285	23.6
标准偏差 (g/kg)		0.10	0.81	1.6	99	1.5
相对标准偏差 (%)		11	8.2	2.4	7.7	6.6
原样品浓度 (g/kg)		0.67	5.32	36.7	750	11.4
加标浓度 (g/kg)		0.300	5.000	30.00	720.0	18.00

样品编号	S1-JB	S2-JB	S3-JB	S4-JB	S5-JB
加标回收率 (%)	86.7	89.8	100	74.3	67.8

由表 41 中可见,5 种不同浓度实际样品的加标回收率分别为 86.7%、89.8%、100%、74.3%、67.8%。实际样品加标的色谱图分别见图 50~图 54。

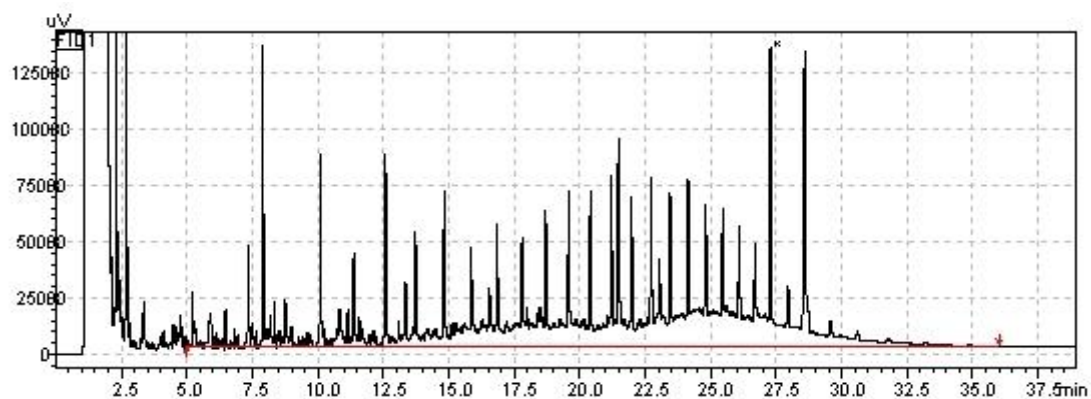


图 50 S1-JB 的色谱图

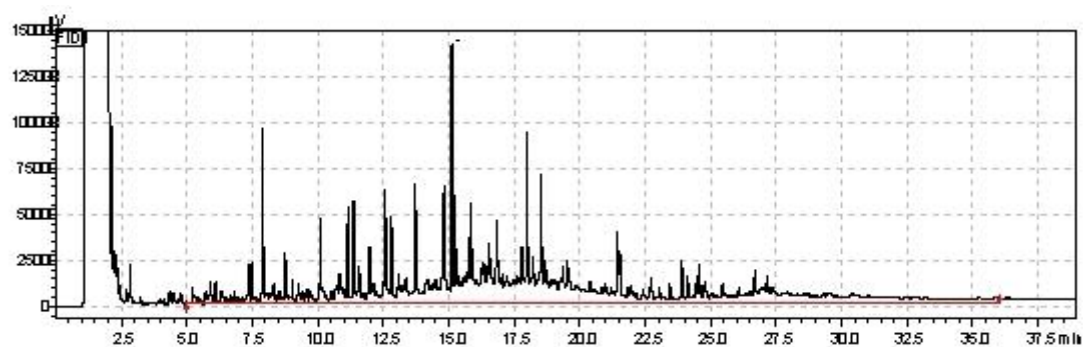


图 51 S2-JB 的色谱图

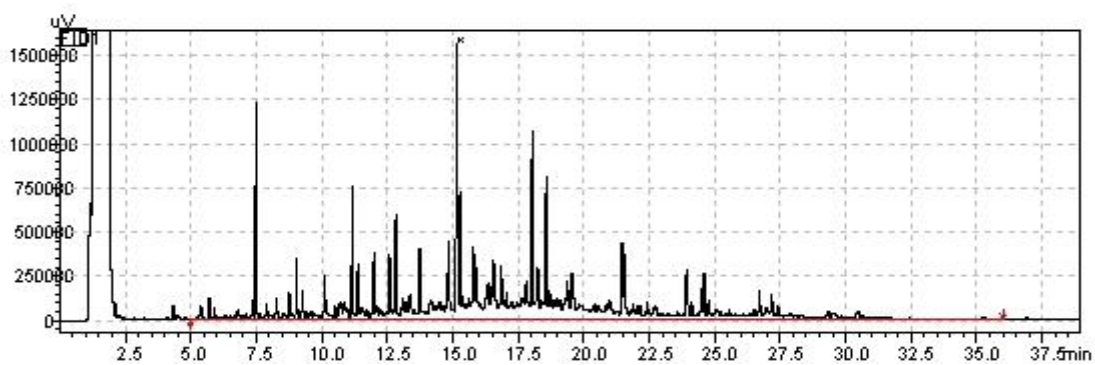


图 52 S3-JB 的色谱图

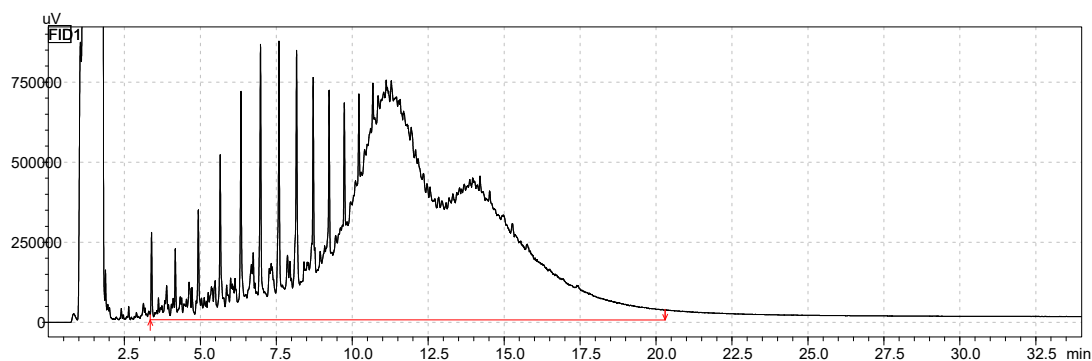


图 53 S4-JB 的色谱图

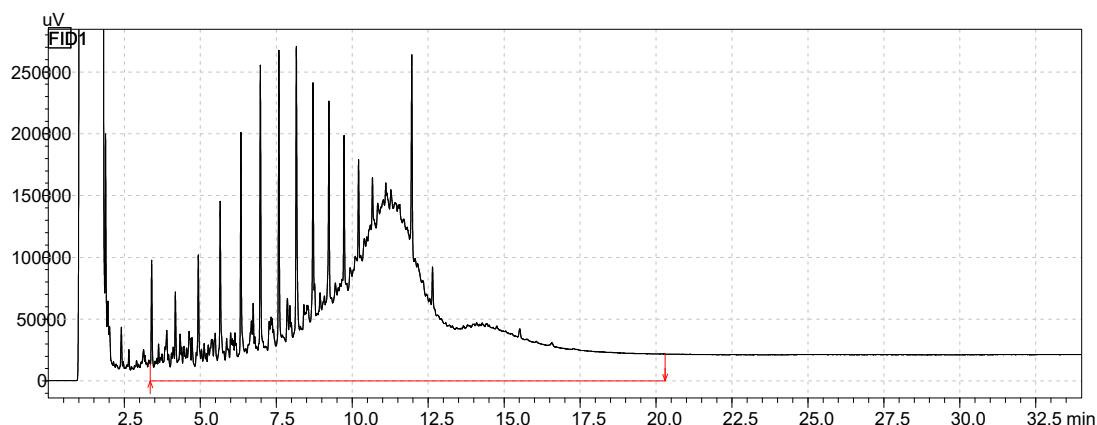


图 54 S5-JB 的色谱图

5.10 质量保证和质量控制

根据 7 家实验室方法验证所得数据，给出质量控制指标，具体如下：

（1）空白

每批样品(≤20 个)应至少做 1 个空白试样,空白试样的值应低于同批次样品浓度最小值的 10%, (参照 ISO 16703—2011), 否则需检验流程中的每一步骤, 以确定高空白值产生的原因。

（2）校准

初次校准时, 校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 $\pm 10\%$ 以内(HJ 1021—2019)。否则, 重新建立标准曲线。

（3）硅酸镁柱适用性检查

每批硅酸镁净化柱在使用前均应检查其对石油烃(C_{10} - C_{40})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 $\geq 90\%$, 净化效率应 $\geq 85\%$ 。否则, 应活化层析硅酸镁或换用其他批次硅酸镁柱进行检验。

（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体样品，不建议做实验室间的平行样测定。

(5) 基体加标

每批样品(≤20个)应随机抽取1个样品做基体加标,石油烃(C₁₀-C₄₀)的加标回收率应在59%~130%之间。

6 方法比对

目前我国测定固体废物中石油类的标准方法主要有《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6—2007)附录O《固体废物 可回收石油烃总量的测定 红外光谱法》和《城镇污泥标准检验方法》(CJ/T 221—2023)中(6.7)油类 红外分光光度法、(6.8)油类 紫外分光光度法。

上述2个标准方法属于《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6—2007)、污染物排放标准《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)、《城镇污水处理厂污泥泥质》(GB/T 24188—2009)、《农用污泥污染物控制标准》(GB 4284—2018)、《城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质》(CJ/T 309—2009)已引用的方法标准,符合《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)中5.6.1要求,需进行方法比对,但由于《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6—2007)中附录O的方法中使用的仪器设备(超临界萃取仪)不普及,实际应用较少,所以仅对《城市污水处理厂污泥检验方法》(CJ/T 221—2005)中(11)矿物油的测定 红外分光光度法进行方法比对。

《城市污水处理厂污泥检验方法》(CJ/T 221—2005)已于2024年5月1日废止,被《城镇污泥标准检验方法》(CJ/T 221—2023)替代。其中,矿物油的测定 红外分光光度法与原标准CJ/T 221—2005(11)的区别仅在于将提取溶剂四氯化碳更换为四氯乙烯,其基本原理和主要分析步骤未变,对于最终的检测结果没有影响。本实验室所做的方法比对实验完成于2023年,检测结果有效。

按照HJ 168—2020中要求,采用配对样品 t 检验法,判定两种方法的测定结果是否具有显著差异。表42、表43、表44为本方法与红外法检测结果的比较。其中,表42为某油泥坑中不同层次(深度)样品的检测结果比较;表43为储油罐底油泥渣样品的检测结果比较;表44为某防水材料厂沥青卷材边角料和沥青渣样品的检查结果比较。

表42 本方法与三波长红外法检测结果的比较(油泥坑样品)

序号(n)	样品编号	本方法(A) %	红外法(B) %	差值(d=A-B) %
1	2023(W)-032-T1-1	0.271	0.364	-0.093
2	2023(W)-032-T1-2	0.905	1.26	-0.355
3	2023(W)-032-T3-1	3.8	3.94	-0.14
4	2023(W)-032-T3-2	3.88	3.62	0.26
5	2023(W)-032-T4-1	4.9	5.04	-0.14
6	2023(W)-032-T4-2	1.75	1.77	-0.02
7	2023(W)-032-T5-1	0.638	0.693	-0.055
8	2023(W)-032-T5-2	1.96	2.17	-0.21
9	2023(W)-032-T5-3	3.54	3.74	-0.2
10	2023(W)-032-T6-1	2.84	2.9	-0.06
11	2023(W)-032-T6-2	0.913	1.02	-0.107

12	2023（W）-032-T7-1	0.177	0.173	0.004
13	2023（W）-032-T7-2	0.897	0.983	-0.086
14	2023（W）-032-T8-1	2.81	3.02	-0.21
15	2023（W）-032-T8-2	2.02	2.06	-0.04
16	2023（W）-032-T9-1	3.18	3.21	-0.03
17	2023（W）-032-T9-2	2.27	2.55	-0.28
18	2023（W）-032-T10-1	1.97	2.18	-0.21
19	2023（W）-032-T10-2	1.48	1.6	-0.12
20	2023（W）-032-T10-3	3.07	3.27	-0.2
21	2023（W）-032-T11-1	7.43	8.3	-0.87
22	2023（W）-032-T11-2	5.17	6.31	-1.14
23	2023（W）-032-T12-1	2.03	2.45	-0.42
24	2023（W）-032-T12-2	4.82	5.09	-0.27
25	2023（W）-032-T13-1	0.819	0.998	-0.179
26	2023（W）-032-T13-2	7.07	7.73	-0.66
27	2023（W）-032-T14-1	0.133	0.227	-0.094
28	2023（W）-032-T14-2	1.18	1.3	-0.12
29	2023（W）-032-T15-1	0.257	0.326	-0.069
30	2023（W）-032-T15-2	0.647	0.803	-0.156
统计检验 值与计算 公式	$\alpha = 0.05$ ， $n = 30$ $\nu = 30 - 1 = 29$ $t_{29,0.975} = 2.045$	$u = t_{29,0.975} \frac{S_d}{\sqrt{n}} = 2.045 \times \frac{0.268}{\sqrt{30}} \approx 0.100$		$\bar{d} = -0.209$ $S_d = 0.268$
结论	$\because \bar{d} = 0.209 > u = 0.100$ $\therefore$ 有 95%的把握认为：本方法检测结果的平均值低于红外法。			

由表 42 中可见，本方法检测结果的平均值明显低于 CJ/T 221—2005 法，主要原因是两个方法的检测原理不同。CJ/T 221—2005 法为三波长红外分光光度法，测定结果中包含能够被特定有机溶剂（四氯化碳或四氯乙烯）提取、不被硅酸镁吸附的汽油等挥发性组分及分子量大的无毒害作用的石油烃。本方法为气相色谱法，测定结果为能够被特定有机溶剂（丙酮+正己烷）提取、不被硅酸镁吸附的部分石油烃（C₁₀-C₄₀）。

当实际样品中不存在 C₁₀ 以下的挥发性组分和 C₄₀ 以上的非挥发性组分时，两个方法的测定结果无显著性差异，见表 43 和图 55～图 56。

表 43 本方法与三波长红外法检测结果的比较（储油罐底油泥渣）

序号 (n)	样品编号	本方法 (A) %	CJ/T 221-2005 (B) %	差值 (d=A-B) %
1	2022 (W) -033-G1-1	33.8	29.2	4.6
2	2022 (W) -033-G1-2	36.7	29.1	7.6
3	2022 (W) -033-G1-3	38.7	30.7	8.0
4	2022 (W) -033-G1-4	36.7	28.6	8.1
5	2022 (W) -033-G1-5	38.7	30.3	8.4
6	2022 (W) -033-G1-6	32.4	36.5	-4.1

7	2022（W）-033-G2-1	32.9	31.3	1.6
8	2022（W）-033-G2-2	32.6	30.2	2.4
9	2022（W）-033-G2-3	30.1	30.5	-0.4
10	2022（W）-033-G2-4	34.4	32.9	1.5
11	2022（W）-033-G2-5	32.0	31.8	0.2
12	2022（W）-033-G2-6	31.9	35.6	-3.7
统计检验 值与计算 公式	$\alpha = 0.05 \quad n = 12$ $v = 12-1=11$ $t_{11,0.975} = 2.206$	$u = t_{9,0.975} \frac{S_d}{\sqrt{n}} = 2.206 \times \frac{4.50}{\sqrt{12}} = 2.87$		$\overline{d} = 2.85$ $S_d = 4.50$
结论	$\because \quad \overline{d} = 2.85 < u = 2.87$ $\therefore$ 有 95%的把握认为：本方法检测结果的平均值与 CJ/T 221—2005 无显著性差异。			



图 55 储油罐底油泥渣的色谱图（709 罐）

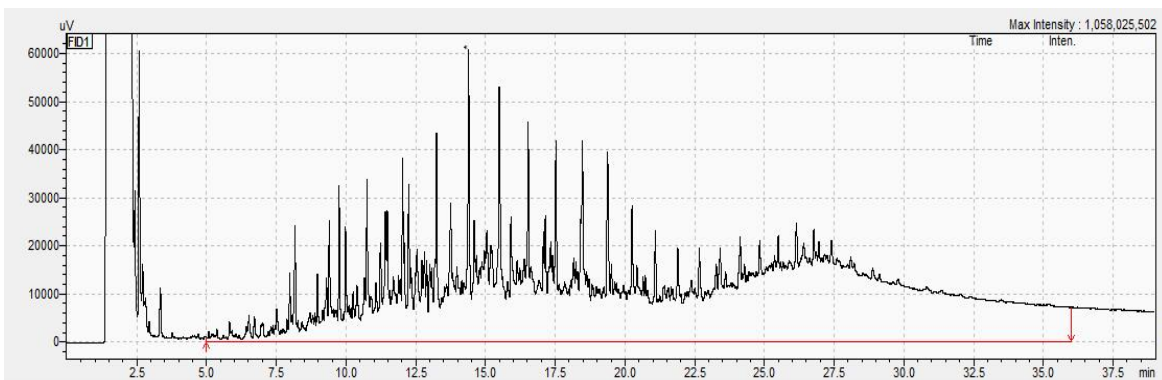


图 56 储油罐底油泥渣的色谱图（710 罐）

由表 44 可见，用本方法与三波长红外法分别对防水材料厂的固废样品进行检测，三波长红外法的检测结果与本方法的相对误差为 55.8~71.2，显著偏高。主要原因是红外分光光度法的测定结果中包含分子量大的无毒害作用的石油烃—沥青。沥青属于石油馏分中碳原子个数>30，沸点>500℃的重馏分之一。图 57 和图 58 分别是防水卷材样品和沥青渣样品中石油烃（C₁₀-C₄₀）的色谱图，从色谱图中可以明显地看出，色谱图的基线明显升高，表明样品中含有大量高沸点的石油烃。

为了防止将防水卷材等防水材料误判为危险废物，拟在标准文本的注意事项中增加对检测报告的要求：在正构烷烃与溶剂峰之间的色谱峰表明样品中含有一定含量的低沸点、挥发性石油烃时，在报告中应注明；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含量的高沸点的石油烃时，可根据需要，在检测报告中予以注明。

表 44 本方法与三波长红外法检测结果的比较（防水材料）

序号	样品名称	本方法 (A) %	CJ/T 221-2005 (B) %	差值 (d=B-A) %	相对误差 (%)
1	防水材料厂卷材	8.50	29.5	+21.0	+71.2
2	防水材料厂沥青渣	12.9	29.2	+16.3	+55.8



图 57 防水卷材样品中石油烃（C₁₀-C₄₀）的色谱图

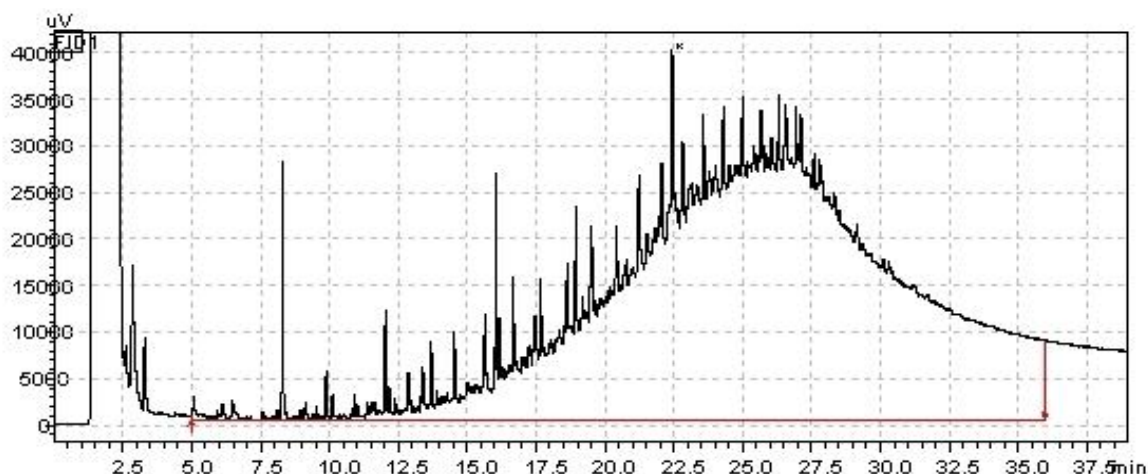


图 58 沥青渣样品中石油烃（C₁₀-C₄₀）的色谱图

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 参与方法验证的实验室及验证人员

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）和《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4号）的要求，组织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共 7 家具备实验室条件、具有检测

能力和代表性的实验室参加方法验证工作。参加验证单位及验证人员基本情况，见表 45。

表 45 参加验证单位及验证人员基本情况

实验室编号	单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析工作年限
1	辽宁省生态环境监测中心	孙佳妮	女	32	工程师	高分子材料与工程	9 年
		刘艺萱	女	26	助理工程师	化学	2 年
2	重庆市生态环境监测中心	杜兰	女	42	高级工程师	环境工程	15 年
		苏童	男	28	助理工程师	化学	2 年
3	天津市生态环境监测中心	崔连喜	男	38	高级工程师	环境科学	13 年
		王艳丽	女	44	高级工程师	环境科学	18 年
4	海南省生态环境监测中心	吴艳	女	35	工程师	环境科学	13 年
		黄丹瑜	女	32	工程师	化学	6 年
5	辽宁省沈阳生态环境监测中心	杜治舜	男	41	高级工程师	安全工程	17 年
		谢紫薇	女	26	实验员	分析化学	3 年
		杨芳芳	女	26	实验员	分析化学	3 年
6	浙江省台州生态环境监测中心	赵小敏	男	44	高级工程师	环境科学	23 年
		程源如	男	33	工程师	化学工程	6 年
7	辽宁北方环境检测技术有限公司	金海涛	男	35	工程师	化学	9 年

7.1.2 验证实施方案

7.1.2.1 典型实际样品的选取

《国家危险废物名录》中涉及含矿物油或石油烃的危险废物类别有 HW08（废矿物油与含矿物油废物）、HW09（油/水、烃/水混合物或乳化液）和 HW11（精馏残渣）。HW08 主要来源于石油、天然气的开采，精炼石油产品制造和其他非特定行业产生的浮油、沉渣、含油污泥、废润滑油等。HW09 主要来源于机械加工行业产生的油/水、烃/水混合物或乳化液，HW11 主要来源于石油精炼过程中产生的酸焦油和其他焦油、炼焦生产过程中产生的精（蒸）馏残渣及其副产品、燃气生产过程中产生的煤焦油和废水处理污泥等。若按照形态分类主要有：油/水或烃/水混合物、乳化液、油状液体、固态或半固态的油泥/油渣。

考虑到水性液体样品（油/水或烃/水混合物）不均匀，无法获得平行样，不适合作为统一样品。因此，本次方法验证选取典型的有代表性的含石油烃（C₁₀-C₄₀）固体废物样品 5 个。它们分别为：石油开采钻井泥浆、炼焦煤气焦油、石油化工污水处理厂污泥、沈飞集团机械加工废切削液、机械加工废润滑油。样品编号、类型和状态描述如下：

- S1：石油开采钻井泥浆（半固态）；
- S2-1：炼焦煤气焦油（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）。

7.1.2.2 方法检出限和测定下限

（1）方法检出限测试依据

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）上的要求，当空白样品中无检出时，按照本标准草案中规定的样品分析的步骤，重复进行7次低浓度空白加标试验（加标浓度为实验室检出限的3~5倍）。计算重复测定的响应值（峰面积）的标准偏差（ S ）。

根据以下公式（1）计算重复测定空白试样的响应值（峰面积）的标准偏差（ S ）。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S \quad (4)$$

式中：MDL——方法检出限，mg/L；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布（单侧）临界值，当自由度 $n=7$ 时，置信度为 99% 时的 t 值为 3.14；

S ——重复测定空白试样响应值的标准偏差。

测定下限：4 倍的方法检出限为测定下限。

（2）方法检出限测试方法

a) 水性液态样品

在 250 ml 分液漏斗中，加入 100 ml (100 g) 实验用水和 10.0 μ l 浓度为 31.000 g/L 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 标准贮备溶液，加入约 3.5 g 氯化钠，溶解后，再加入适量盐酸溶液酸化至 pH ≤ 2；加入 25 ml 二氯甲烷，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的漏斗收集到 50 ml 比色管中。再加入 20 ml 二氯甲烷，重复上述操作 1 次，合并提取液到比色管中，用二氯甲烷洗涤无水硫酸钠层至 50 ml 比色管中，浓缩、更换溶剂为正己烷并至浓缩 1 ml 以下，过硅酸镁柱，正己烷洗脱，浓缩、试样定容体积为 1.0 ml。每个实验室重复做 7 次。

b) 油状液态、半固态和固态样品

称取 10.0 g 石英砂于 150 ml 提取容器中，根据计算所得检出限的数值大小，加入 50.0 μ l 或 100 μ l 浓度为 31.000 g/L 石油烃 (C₁₀-C₄₀) 标准贮备溶液（加标浓度为实验室检出限的 3~5 倍），按本标准规定的方法提取、净化、用气相色谱分析。（分取提取液 10.00 ml，浓缩至 1 ml 以下，过硅酸镁柱，正己烷洗脱，浓缩、试样定容体积为 1.0 ml）每个实验室重复做 7 次。

7.1.2.3 方法精密度验证

（1）样品提取方法的选择

对于油状液态样品，称取 5 g（称准至 0.01 g）实际样品，加入 100 ml 实验用水，按标准征求意见稿 8.3.1.2 中规定的操作步骤，进行样品的制备和分析。

对于乳化液（废切削液）、固态和半固态样品，称取 30 g（称准至 0.01 g）实际样品，加入 6 倍~7 倍样品质量的无水硫酸钠（称准至 0.01 g）混合研磨至流砂状，分别称取 6 等分研磨干燥后的样品，按标准征求意见稿中规定的操作步骤，进行样品的制备和分析。

注：废切削液（乳化液），虽然是油/水或烃/水混合物，属于水性液态样品，但因为其中含有助溶剂，不宜采用水性液体样品的提取方式（加水用二氯甲烷提取），宜采用固态或半固态样品的提取方式（样品加无水硫酸钠研磨，水平振荡或超声波提取）进行试样的制备。

（2）试样的制备

S1：石油开采钻井泥浆（半固态）

先称取 180 无水硫酸钠，再称取 30 g（称准至 0.01 g）钻井泥浆样品于无水硫酸钠上，全部转移至陶瓷研钵中，混合研磨至流砂状。分别称取 6 等分研磨干燥后的样品，按标准征求意见稿（8.3.1.3）a）规定的操作步骤进行样品的提取；分取提取液 10.00 ml，用浓缩装置浓缩至 1 ml 以下，更换溶剂为正己烷；按标准征求意见稿 8.3.3 规定的操作步骤净化，浓缩至 1.0 ml，待测。

S2-1：炼焦煤气焦油（油状固态）

先称取 150 无水硫酸钠，再称取 30 g（称准至 0.01 g）煤焦油样品于无水硫酸钠上，全部转移至陶瓷研钵中，混合研磨至流砂状。分别称取 6 等分研磨干燥后的样品，按标准征求意见稿（8.3.1.3）a）中规定的操作步骤进行样品的提取；分取提取液 2.00 ml，用浓缩装置浓缩至 1 ml 以下，更换溶剂为正己烷；按标准征求意见稿 8.3.3 规定的操作步骤净化，将洗脱液收集到 10 ml 比色管中，用正己烷定容后待测。

S2-2：石油化工污水处理厂污泥（油泥状固态）

先称取 180 无水硫酸钠，再称取 30 g（称准至 0.01 g）污泥样品于无水硫酸钠上，全部转移至陶瓷研钵中，混合研磨至流砂状。分别称取 6 等分研磨干燥后的样品，按标准征求意见稿（8.3.1.3）a）规定的操作步骤进行样品的提取；分取提取液 10.00 ml，用浓缩装置浓缩至 1 ml 以下，更换溶剂为正己烷；按标准征求意见稿 8.3.3 规定的操作步骤净化，将洗脱液收集到 10 ml 比色管中，用正己烷定容后待测。

S3：废切削液（乳化液）

先称取 210 无水硫酸钠，再称取 30 g（称准至 0.01 g）乳化液样品于无水硫酸钠上，全部转移至陶瓷研钵中，混合研磨至流砂状。分别称取 6 等分研磨干燥后的样品，按标准征求意见稿（8.3.1.3）a）规定的操作步骤进行样品的提取；分取提取液 10.00 ml，用浓缩装置浓缩至 1 ml 以下，更换溶剂为正己烷；按标准征求意见稿 8.3.3 规定的操作步骤净化，浓缩至 1.0 ml，待测。

S4：废润滑油（油状液态）

于分液漏斗中，加入 100 ml 实验用水和 3.5 g 氯化钠，用适量盐酸溶液酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，称取 5 g（称准至 0.01 g）样品，分 2~3 次加入 40 ml 二氯甲烷，至样品全部溶解后，转移至分液漏斗中，缓慢摇匀，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的漏斗进行脱水，收集有机相到 100 ml 比色管中。每次加入 30 ml 二氯甲烷，再重复上述操作 2 次（注意从洗涤样品烧杯

开始)，合并提取液到比色管中，用二氯甲烷洗涤无水硫酸钠层并定容至标线。

分取提取液 2.00 ml，用浓缩装置浓缩至 1 ml 以下，更换溶剂为正己烷；按标准征求意见稿 8.3.3 规定的操作步骤净化，将洗脱液收集到 10 ml 比色管中，用正己烷定容后待测。

7.1.2.4 方法正确度验证

(1) 空白加标样品的正确度

- a) 低浓度加标：同 2.1.1 (155 mg/L, 155 mg/kg)
- b) 中浓度加标：同 2.1.2 (1550 mg/L, 3100 mg/kg)
- c) 高浓度加标：同 2.1.3 (9000 mg/L, 18000 mg/kg)

(2) 实际样品加标的正确度

S1-JB (加标浓度：1.50 g/kg)

先称取 180 g (称准至 0.01 g) 无水硫酸钠，再称取 30 g (称准至 0.01 g) 钻井泥浆样品于无水硫酸钠上，加入浓度为 90 mg/ml 的混合标准油溶液 500 μ l，全部转移至陶瓷研钵中，混合研磨至流砂状。分别称取 6 等分研磨干燥后的样品，按标准征求意见稿 (8.3.1.3) a) 中规定的操作步骤进行样品的提取；分取提取液 10.00 ml，用浓缩装置浓缩至 1 ml 以下，更换溶剂为正己烷；按标准征求意见稿 8.3.3 规定的操作步骤净化，浓缩至 1.0 ml，待测。

S2-1-JB (加标浓度：360 g/kg)

先称取 150 g 无水硫酸钠，再称取 30 g (称准至 0.01 g) 煤焦油样品于无水硫酸钠上，全部转移至陶瓷研钵中，混合研磨至流砂状。分别称取 6 等分研磨干燥后的样品于提取容器中，然后加入 20.0 ml 浓度为 90 mg/ml 的混合标准油溶液，按标准征求意见稿 (8.3.1.3) a) 规定的操作步骤进行样品的提取；分取提取液 2.00 ml，用浓缩装置浓缩至 1 ml 以下，更换溶剂为正己烷；按标准征求意见稿 8.3.3 规定的操作步骤净化，将洗脱液收集到 10 ml 比色管中，用正己烷定容后待测。

S2-2-JB (加标浓度：63.0 g/kg)

称取 150 g (称准至 0.01 g) 无水硫酸钠，再称取 30 g (称准至 0.01 g) 污泥样品于无水硫酸钠上，然后全部转移至陶瓷研钵中，混合研磨至流砂状。分别称取 6 等分研磨干燥后的样品于提取器中，分别加入 3.50 ml 浓度为 90 mg/ml 的混合标准油溶液，按标准征求意见稿 (8.3.1.3) a) 规定的操作步骤进行样品的提取；分取提取液 10.00 ml，用浓缩装置浓缩至 1 ml 以下，更换溶剂为正己烷；按标准征求意见稿 8.3.3 规定的操作步骤净化，将洗脱液收集到 10 ml 比色管中待测。

S3-JB (加标浓度：18.0 g/kg)

先称取 180 g 无水硫酸钠，再称取 30 g (称准至 0.01 g) 乳化液样品于无水硫酸钠上，全部转移至陶瓷研钵中，混合研磨至流砂状。分别称取 6 等分研磨干燥后的样品于提取容器中，然后加入 1.00 ml 浓度为 90 mg/ml 的混合标准油溶液，按标准征求意见稿 (8.3.1.3) a) 规定的操作步骤进行样品的提取；分取提取液 10.00 ml，用浓缩装置浓缩至 1 ml 以下，更换溶剂为正己烷；按标准征求意见稿 (8.3.1.3) a) 规定的操作步骤进行样品的提取；分取提取液 10.00 ml，用浓缩装置浓缩至 1

ml 以下，更换溶剂为正己烷；按标准征求意见稿 8.3.3 规定的操作步骤净化，将洗脱液收集到 10 ml 比色管中，用正己烷定容后待测。

S4-JB （加标浓度：720 g/kg）

于分液漏斗中，加入 100 ml 实验用水和 3.5 g 氯化钠，用适量盐酸溶液酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ；分别称取 2.5g（称准至 0.01 g）废润滑油样品和 20.00 ml 浓度为 90 mg/ml 的混合标准油溶液于 100 ml 烧杯中，分 3 次加入 40 ml 二氯甲烷洗涤烧杯、溶解转移样品至分液漏斗中，缓慢摇匀，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的漏斗进行脱水，收集有机相到 100 ml 比色管中。每次加入 30 ml 二氯甲烷，再重复上述操作 2 次（注意从洗涤样品烧杯开始），合并提取液到比色管中，用二氯甲烷洗涤无水硫酸钠层并定容至标线。

分取提取液 2.00 ml，用浓缩装置浓缩至 1 ml 以下，更换溶剂为正己烷；按标准征求意见稿 8.3.3 规定的操作步骤净化，将洗脱液收集到 10 ml 比色管中，用正己烷定容后待测。

7.1.2.5 硅酸镁柱适用性检查

每批硅酸镁柱或硅酸镁吸附剂在使用前均应检查其对石油烃（ $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ）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 $\geq 90\%$ ；净化效率应 $\geq 90\%$ 。否则，应换用其他批次硅酸镁柱并进行检查。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，见标准文本附录 A。检查结果填表 46。

注：硅酸镁吸附剂的活化方法，见 HJ 1021。

表 46 硅酸镁柱适用性检查

混合标准油 加入量	过柱前净峰面积（ A_2 ）	过柱后净峰面积（ A_1 ）	回收率/ P_1 （%）
90.0 mg			
硬脂酸十八烷基酯 加入量	过柱前净峰面积（ A_4 ）	过柱后净峰面积（ A_3 ）	净化效率/ P_2 （%）
10.0 mg			
硅酸镁柱或硅酸镁吸附剂 规格、批号			

7.1.2.6 色谱系统性能检查

优化气相色谱条件，使石油烃（ $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ）标准溶液的色谱峰得到基线分离。正四十烷（ $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$ ）相对于正二十烷（ $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ ）的峰面积比应 ≥ 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）。检查结果填表 47。

表 47 色谱系统性能检查

标准溶液浓度 （m/L）	峰面积		峰面积比 （ A_2/A_1 ）
	A1 正二十烷（ $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ ）	A2 正四十烷（ $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$ ）	
3100			
6200			

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 方法验证工作过程

2025年6月中旬,标准编制组采集了石油开采钻井泥浆(半固态)、炼焦煤气厂焦油(油状固态)、石油化工污水处理厂污泥(油泥状固态)、某企业废切削液(乳化液)和机械加工废润滑油(油状液体)5种典型的有代表性的实际样品,并对采集的样品进行了测试。

2025年6月下旬,标准编制组按照HJ 168—2010要求,根据含石油烃固体废物的特点,制定了方法验证实施方案。2025年7月上旬分别将样品通过冷链运输发送到各验证实验室。

7家实验室中有1家实验室使用了国产气相色谱仪(福立F80),其他实验室使用的分别是安捷伦、岛津、赛默飞等进口气相色谱仪。7家实验室中有1家实验室使用探头式超声波萃取仪进行样品的提取,其他6个实验室均使用水平振荡法;7家实验室均使用氮吹浓缩仪对样品提取液进行浓缩。7家实验室中有1家实验室使用自己填充的硅酸镁柱对样品提取液进行净化,其他6家实验室使用的均为商品化硅酸镁柱。

验证过程中,标准编制组对参与验证的技术人员进行了现场培训、电话沟通或微信交流。参与验证的各实验室根据本标准草案要求和各实验室的自身条件,选择合适的样品预样品处理方式和分析仪器。各实验室均按照标准草案规定的操作步骤和验证方案要求,对色谱系统的性能和硅酸镁柱的适应性进行了检验。

7.2.2 方法验证结论

7家实验室按照标准草案规定的操作步骤和验证方案要求,对方法特性指标(方法检出限和测定下限、精密度和正确度)进行了验证。所得验证数据经核实无过失误差后,用狄克荪(DiXon)检验法对离群值进行了检验,无异常值剔除。经方法验证,结论如下:

7.2.2.1 方法检出限和测定下限

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。

我国现有固体废物控制标准中,矿物油的最低浓度限值为500 mg/kg(0.500 g/kg),本标准的方法检出限为0.09 g/kg,可满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求。

7.2.2.2 方法精密度

7家实验室分别对石油烃(C₁₀-C₄₀)含量为310 mg/kg、3100 mg/kg和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%、0.7%~12%和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、1.60 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）和 S4（废润滑油，油状液体）等 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 0.57g/kg、55 g/kg、88 g/kg、6.4 g/kg、294 g/kg。

结论：7 家实验室对低、中、高三种不同浓度空白加标样品测定的实验室内相对标准偏差≤12%；实验室间相对标准偏差≤13%；对 5 种不同类型固体废物样品测定的室内相对标准偏差≤15%；除 S2-2 样品外，实验室间相对标准偏差小于 20%，方法精密度达到预期目标。其中，S2-2 样品为石油化工污水处理厂污泥，实验室间相对偏差为 49%，偏差较大的主要原因是，样品浓度不均匀（样品粘稠，不易混匀）。而 5 种不同类型的样品，实验室内相对标准偏差（≤15%）较小的原因是：6 个平行样品加无水硫酸钠研磨成流沙状后，分成 6 等份，再分别进行提取，样品的分散度较好。

7.2.2.3 方法正确度

7 家实验室分别对石油烃（C₁₀-C₄₀）加标量为 310 mg/kg、3100 mg/kg 和 18000 mg/kg 的石英砂空白加标样品，进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为 2.6 %~26 %、-19%~11 % 和 -24 %~-6.6 %；相对误差最终值分别为 11 %±3.9 %、-8.9 %±23、-19 %±12%。加标回收率范围分别为 103 %~125 %、81.0 %~111 % 和 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 S1-JB（石油开采钻井泥浆，半固态）、S2-1-JB（煤焦油，油状固态）、S2-2-JB（石油化工污水处理厂污泥，油泥状固态）、S3-JB（废切削液，乳化液）和 S4-JB（废润滑油，油状液体）等 5 种固体废物加标样品，进行了重复 6 次测定：其石油烃（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 %。

7 家实验室对低、中、高三种不同浓度空白加标样品测定的相对误差的绝对值≤26%；相对误差最终值的绝对值≤32 %；加标回收率范围最小值为 77.3%，最大值为 125%。加标回收率最终值为 69%~127%。对 5 种不同类型固体废物样品测定的加标回收率最小值为 59%，最大值为 127%；加标回收率最终值最小值为 44%，最大值为 137%。

8 与开题报告的差异说明

（1）根据 2025 年 4 月 24 日开题论证会专家建议，将原标准名称《固体废物 总石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》，修改为《固体废物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》。

（2）优化了色谱柱升温程序。通过提高色谱柱的升温速率、增加色谱柱在高温段的保持时间，减少了样品在色谱柱中的残留。

修改前：色谱柱流速：3.0 ml/min。初始温度 60 ℃，保持 1 min，以 10 ℃/min 升温至 320 ℃，保持 12 min（共耗时 39 min）。修改后：色谱柱流速：3.0 ml/min。初始温度 60 ℃，保持 1 min，以 20 ℃/min 升温至 320 ℃，保持 20 min（共耗时 34 min）。

（3）为了增加石油烃标准溶液的稳定性，将石油烃（C₁₀-C₄₀）标准使用溶液的稀释剂和配制柴油/润滑油混合标准油溶液的溶剂由“正己烷”改为“正庚烷”。

9 标准实施建议

（1）用气相色谱法分段测定环境介质中的石油烃是近年来国内外的发展趋势，国际标准化组织从 20 世纪 90 年代开始就规定了用气相色谱法测定土壤中石油烃（C₁₀-C₄₀）的方法，我国也于 2017 年、2019 年先后制定了测定水和土壤中石油烃（C₁₀-C₄₀）的分析方法标准。因此，建议将本标准作为与《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6）和《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918）作为配套的推荐方法发布。

（2）为方便本标准的实施，建议有关部门，配套生产石油烃（C₁₀-C₄₀）有证标准物质（柴油/无添加剂润滑油混合标准油溶液）。

10 参考文献

- [1] 张厚福. 石油地质学[M]. 石油工业出版社, 1999.
- [2] 吴平, 于桂红, 于松峰等. 石油馏分组成[J]. 科技信息, 2011, 25:35-36.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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 (soils), 2014, 46(1):134-138.
- [7] 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.
- [8] 于世林编著. 高效液相色谱方法及应用 (色谱技术丛书). 化学工业出版社. 2000.1.57-58.

附件：方法验证报告

方法验证报告

方法名称： 固体废物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法

项目主编单位： 中国环境科学研究院

项目负责人及职称： 周羽化 研究员

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

通讯地址： 北京朝阳区安外大羊坊 8 号，100012

电 话： 13520828353

报告编写人及职称： 金海涛 工程师、王玉平 教高、周羽化 研究员

报告完成日期： 2026 年 2 月

目 录

1 原始测试数据	95
1.1 实验室基本情况	95
附表 1.1-1 参加验证单位及验证人员情况登记表	95
附表 1.1-2 仪器使用情况登记表	96
附表 1.1-3 使用试剂登记表	97
1.2 标准曲线	98
附表 1.2-1 标准曲线建立	98
1.3 方法检出限、测定下限测试数据	99
附表 1.3-1 方法检出限测试数据	99
附表 1.3-2 方法检出限测试数据	99
附表 1.3-3 方法检出限测试数据	100
附表 1.3-4 方法检出限测试数据	100
附表 1.3-5 方法检出限测试数据	101
附表 1.3-6 方法检出限测试数据	101
附表 1.3-7 方法检出限测试数据	102
1.4 方法精密度测试数据	102
1.4.1 测定标准样品的精密度	102
附表 1.4.1-1 测定统一标准样品的精密度 (n=6)	102
附表 1.4.1-2 测定统一标准样品的精密度 (n=6)	9
附表 1.4.1-3 测定统一标准样品的精密度 (n=6)	103
附表 1.4.1-4 测定统一标准样品的精密度 (n=6)	103
附表 1.4.1-5 测定统一标准样品的精密度 (n=6)	103
附表 1.4.1-6 测定统一标准样品的精密度 (n=6)	104
附表 1.4.1-7 测定统一标准样品的精密度 (n=6)	104
1.4.2 测定实际样品的精密度	104
附表 1.4.2-1 测定统一实际样品的精密度 (n=6)	105
附表 1.4.2-2 测定统一实际样品的精密度 (n=6)	105
附表 1.4.2-3 测定统一实际样品的精密度 (n=6)	105
附表 1.4.2-4 测定统一实际样品的精密度 (n=6)	105
附表 1.4.2-5 测定统一实际样品的精密度 (n=6)	106
附表 1.4.2-6 测定统一实际样品的精密度 (n=6)	106
附表 1.4.2-7 测定统一实际样品的精密度 (n=6)	106
1.5 方法正确度测试数据	107
1.5.1 测定标准样品的正确度	107
附表 1.5.1-1 测定标准样品的正确度 (n=6)	107

附表 1.5.1-2	测定标准样品的正确度 (n=6)	107
附表 1.5.1-3	测定标准样品的正确度 (n=6)	107
附表 1.5.1-4	测定标准样品的正确度 (n=6)	108
附表 1.5.1-5	测定标准样品的正确度 (n=6)	109
附表 1.5.1-6	测定标准样品的正确度 (n=6)	109
附表 1.5.1-7	测定标准样品的正确度 (n=6)	109
1.5.2	测定实际样品的正确度	110
附表 1.5.2-1	测定实际样品的加标回收率 (n=6)	110
附表 1.5.2-2	测定实际样品的加标回收率 (n=6)	110
附表 1.5.2-3	测定实际样品的加标回收率 (n=6)	110
附表 1.5.2-4	测定实际样品的加标回收率 (n=6)	111
附表 1.5.2-5	测定实际样品的加标回收率 (n=6)	111
附表 1.5.2-6	测定实际样品的加标回收率 (n=6)	112
附表 1.5.2-7	测定实际样品的加标回收率 (n=6)	1
2	方法验证数据汇总	112
2.1	方法检出限、测定下限汇总	112
附表 2.1-1	方法检出限、测定下限汇总表	112
2.2	方法精密度数据汇总	114
附表 2.2-1	标准样品测试精密度数据汇总表	114
附表 2.2-2	实际样品测试精密度数据汇总表	115
2.3	方法正确度数据汇总	116
附表 2.3-1	空白加标样品正确度测试数据汇总表 (相对误差)	116
附表 2.3-2	空白加标样品正确度测试数据汇总表 (加标回收率)	116
附表 2.3-3	实际样品加标测试数据汇总表	117
3	方法验证结论	118
3.1	方法检出限和测定下限	118
3.2	方法精密度	119
附表 3.2-1	空白加标样品测试精密度汇总表	119
附表 3.2-2	实际样品测试精密度汇总表	119
3.3	方法正确度	120
附表 3.3-1	空白加标样品测试正确度汇总表	120
附表 3.3-2	实际样品加标测试正确度汇总表	120

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2020）的规定，组织至少 6 家具有一定代表性的实验室进行方法验证。本次参加验证的实验室包括：（1）辽宁省生态环境监测中心、（2）重庆市生态环境监测中心、（3）天津市生态环境监测中心、（4）海南省生态环境监测中心、（5）辽宁省沈阳生态环境监测中心、（6）浙江省台州生态环境监测中心、（7）辽宁北方环境检测技术有限公司。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表 1.1-1 参加验证单位及验证人员情况登记表

实验室编号	单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析工作年限
1	辽宁省生态环境监测中心站	孙佳妮	女	32	工程师	高分子材料	9 年
		刘艺萱	女	26	助理工程师	化学	2 年
2	重庆市生态环境监测中心站	杜兰	女	42	高级工程师	环境工程	15 年
		苏童	男	28	助理工程师	化学	2 年
3	天津市生态环境监测中心	崔连喜	男	38	高级工程师	环境科学	13 年
		王艳丽	女	44	高级工程师	环境科学	18 年
4	海南省生态环境监测中心	吴艳	女	35	工程师	环境科学	13 年
		黄丹瑜	女	32	工程师	化学	6 年
5	辽宁省沈阳生态环境监测中心	杜治舜	男	41	高级工程师	安全工程	17 年
		谢紫微	女	26	实验员	分析化学	3 年
		杨芳芳	女	26	实验员	分析化学	3 年
6	浙江省温州生态环境监测中心	赵小敏	男	44	高级工程师	环境科学	23 年
		程源如	男	33	工程师	化学工程	6 年
7	辽宁北方环境检测技术有限公司	金海涛	男	35	工程师	化学	9 年

附表 1.1-2 仪器使用情况登记表

实验室 编号	仪器名称	规格型号		仪器编号	性能状况
1	气相色谱仪	TRACE GC Ultra		620110964	溯源有效期:
	色谱柱	DB-5 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)		——	良好
	样品提取装置	水平振荡器	SHA-BAS	022215916	良好
	提取液浓缩装置	氮吹浓缩仪	全自动有机样品浓缩仪 /Turbovap II	182500574	良好
2	气相色谱仪	岛津 7890B		CN17253047	已检定
	色谱柱	HP-1MS UI		19091S-913UI	正常
	样品提取装置	水浴振荡器	SHA-B	JN210822-05	已校准
	提取液浓缩装置	全自动大体积 多通量浓缩仪		158800258	正常
3	气相色谱仪	安捷伦 8890 型		CN2031A036	溯源有效期: 2026/8/29
	色谱柱	HP-5 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)		——	良好
	样品提取装置	水平振荡器	欧诺 HNY-200B	102207193	良好
	提取液浓缩装置	氮吹浓缩仪	Biotage Turbo VapII	TV16031421310	良好
4	气相色谱仪	岛津 GC-2010 plus		C12095302315SA	溯源有效期: 2027/ 5/4
	色谱柱	DB-5 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)		——	良好
	样品提取装置	水平振荡器	SA-300	0120-405-525	良好
	提取液浓缩装置	氮吹浓缩仪	Turbo vap II型	TV1449N20734	良好
5	气相色谱仪	安捷伦 6890N 型		US10320100	溯源有效期: 2027/8/17
	色谱柱	DB-5 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)		——	良好
	样品提取装置	水平振荡器	Yamato-BW400	56100442	良好
	提取液浓缩装置	氮吹浓缩仪	TurboVap® II	TV0652N13494	良好
6	气相色谱仪	福立 F80		0F80248118	已检定
	色谱柱	HP-5 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)		US2510613H	正常
	样品提取装置	水平振荡器			
	提取液浓缩装置	氮吹浓缩仪			
7	气相色谱仪	岛津 GC-2010 Pro		C12385630202CS	已检定
	色谱柱	DB-5 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)		1909IJ-433	正常
	样品提取装置	探头式超声波 提取仪	具循环冷却装置	A1120018	正常
	提取液浓缩装置	氮吹浓缩仪	EVA32	-	正常

附表 1.1-3 使用试剂登记表

实验室 编号	主要试剂名称	规格	浓度/纯度	备注
1	石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀) 标准贮备液	安谱, 1.2 mL	31000 mg/L	
	正己烷	赛默飞, 4L	农残级	
	丙酮	安谱, 4L	色谱纯	
	二氯甲烷	百灵威, 4L	农残级	
	硅酸镁柱	安捷伦 30×6 mL, 500 mg	——	
	硬脂酸十八烷基酯	麦克林, 100 g	97%	
2	石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀) 标准贮备液	AccuStandard, 1 mL	31000 mg/L	
	正己烷	百灵威, 4 L	农残级	
	丙酮	ACS, 4 L	HPLC	
	二氯甲烷	百灵威, 4 L	农残级	
	硅酸镁柱	喆分, 1000 mg	/	
	硬脂酸十八烷基酯	麦克林, 100 g	97%	
3	石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀) 标准贮备液	北京迪科马	31000 mg/L	
	正己烷	北京迪科马	色谱纯	
	丙酮	上海安谱	色谱纯	
	二氯甲烷	北京迪科马	色谱纯	
	硅酸镁柱	硅酸镁填料百灵威 60-100 目		
	硬脂酸十八烷基酯	罗恩, 5 g		
4	石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀) 标准贮备液	ACCU standard, 1.2 ml	1000 mg/L	
	正己烷	美国霍尼韦尔, 4 L	农残级	
	丙酮	美国霍尼韦尔, 4 L	色谱纯	
	二氯甲烷	美国霍尼韦尔, 4 L	农残级	
	硅酸镁柱	Supelco (色谱科), 30×6 ml 试管, 1000 mg	——	
	硬脂酸十八烷基酯	麦克林, 100 g	97%	
5	石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀) 标准贮备液	坛墨, 1.2 mL	31000 mg/L	
	正己烷	北京迪科马,	色谱纯	
	丙酮	天津科密欧,	色谱纯	
	二氯甲烷	北京迪科马,	色谱纯	
	硅酸镁柱	安捷伦, 30×6 ml 试管, 1000 mg		
	硬脂酸十八烷基酯	上海阿拉丁		
6	石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀) 标准贮备液	坛墨试剂、1000 mg/L, 1 mL		
	正己烷	北京迪科马,	HPLC	
	丙酮	北京迪科马,	HPLC	
	二氯甲烷	北京迪科马,	HPLC	
	硅酸镁柱	安捷伦, 30×6 ml 试管, 1000 mg		
	硬脂酸十八烷基酯	阿拉丁	≥95%	
7	石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀) 标准贮备液	钢研纳克, 1 mL	31000 mg/L	
	正己烷	CNW, 4 L	HPLC	

实验室编号	主要试剂名称	规格	浓度/纯度	备注
	丙酮	沃凯, 4 L	HPLC	
	二氯甲烷	百灵威, 4 L	HPLC	
	硅酸镁柱	逗点生物, 30×6 ml 试管, 1000 mg	/	
	硬脂酸十八烷基酯	麦克林, 100 g	97%	

1.2 标准曲线

附表 1.2-1 标准曲线建立

实验室编号	标准系列	0	1	2	3	4	5	6
	浓度（mg/L）	0	310	620	1550	3100	6200	9300
1	柱流失	9780098						
	净峰面积	0	294245175	573264387	1451354582	2904414422	5985565096	8525126969
	线性方程	Y = 928,655 X + 22561,355				相关系数	0.9995	
2	柱流失	2500.7						
	净峰面积	0	7017.4	14798.0	37440.0	74910.3	147751.9	225116.8
	线性方程	Y = 24.1 X - 238				相关系数		
3	浓度（mg/L）	0	310	620	1550	3100	6200	9300
	柱流失	188						
	净峰面积	0	6371	12756	31492	63222	127005	189840
	线性方程	Y = 20.42 X + 18.23 Y = 20.43 X + 2.65（零浓度参加回归）				相关系数	1.0000	
4	柱流失	12967551						
	净峰面积		18282923	24997894	52191761	85691324	163317999	236582880
	线性方程	Y = 24289.4X +11507288				相关系数	0.9998	
5	柱流失	1730						
	净峰面积		8458	17860	42860	82305	162590	244110
	线性方程	Y = 26.08 X + 1403.2				相关系数	0.9999	
6	柱流失	702934						
	净峰面积	0	3740299	7907047	20537789	39248544	81600455	124169869
	线性方程	Y =13,328 X - 535,274				相关系数	0.9998	
7	柱流失	6526038						
	净峰面积	0	12128155	20372034	50129948	107480451	209820383	300979046
	线性方程	Y = 32,681 X + 1712,245				相关系数	0.9995	

1.3 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1.3-1 方法检出限测试数据

测试单位 1：辽宁省生态环境监测中心			测试时间：2025 年 9 月 15 日~11 月 15 日	
样品类型	水性液体样品		油性液体、半固态和固体样品	
序号	净峰面积	测试浓度（mg/L）	净峰面积	测试浓度（mg/L）
1	302954290	293	317624907	314
2	304003238	302	326746703	345
3	286651620	278	279692724	281
4	319900409	318	293032745	291
5	333359895	335	321153371	332
6	327176004	328	289364399	304
7	294624271	289	309630437	300
标准偏差 S （mg/L）	—	21	—	23
MDL（mg/L）	—	66	—	71
标准曲线	$Y = 928655X + 22561355$			
MDL	0.7 mg/kg		0.08 g/kg	
测定下限（mg/kg）	2.8 mg/kg		0.32 g/kg	
备 注	取样量：100 g，提取液体积：50 ml， 试样定容体积：1.0 ml。		取样量：10.0 g，提取液体积：100 ml，分取提 取液体积：10.0 ml，试样体积：1.0 ml。	

附表 1.3-2 方法检出限测试数据

测试单位 2：重庆市生态环境监测中心			测试时间：2025 年 9 月 15 日~11 月 15 日	
样品类型	水性液体样品		油性液体、半固态和固体样品	
序号	净峰面积	测试浓度（mg/L）	净峰面积	测试浓度（mg/L）
1	6326.1	299	7386.3	316
2	5221.6	226	7389.4	316
3	6852.9	294	8317.4	355
4	6459.0	278	8560.7	365
5	7106.6	304	7398.1	316
6	6360.0	273	7142.6	306
7	6409.3	275	7672.9	328
标准偏差 S （mg/L）	—	26	—	22
MDL（mg/L）	—	82	—	69
标准曲线	$Y = 24.1X - 238$			
MDL	0.9 mg/kg		0.07 g/kg	
测定下限	3.6 mg/kg		0.28 g/kg	
备 注	取样量：100 g，提取液体积：50 ml， 试样定容体积：1.0 ml。		取样量：10.0 g，提取液体积：100 ml，分取提 取液体积：10.0 ml，试样体积：1.0 ml。	

附表 1.3-3 方法检出限测试数据

测试单位 3：天津市生态环境监测中心			测试时间：2025 年 7 月 15 日～9 月 15 日	
样品类型	水性液体样品		油性液体、半固态和固体样品	
序号	净峰面积	测试浓度（mg/L）	净峰面积	测试浓度（mg/L）
1	5.07×10 ³	247	3.46×10 ³	168
2	5.71×10 ³	279	3.43×10 ³	167
3	5.41×10 ³	264	3.61×10 ³	176
4	5.94×10 ³	290	3.69×10 ³	180
5	5.21×10 ³	254	2.96×10 ³	144
6	6.04×10 ³	295	3.55×10 ³	173
7	6.71×10 ³	327	3.72×10 ³	181
标准偏差 S（mg/L）	—	28	—	13
MDL（mg/L）	—	88	—	41
标准曲线	Y = 20.42 X + 18.23			
MDL	0.9 mg/kg		0.05 g/kg	
测定下限	3.6 mg/kg		0.20 g/kg	
备 注	取样量：100 g，提取液体积：50 ml， 试样定容体积：1.0 ml 。		取样量：10.0 g，提取液体积：100 ml，分取 提取液体积：10.0 ml，试样体积：1.0 ml。	

附表 1.3-4 方法检出限测试数据

测试单位 4：海南省生态环境监测中心			测试时间：2025 年 9 月 15 日～11 月 15 日	
样品类型	水性液体样品		油性液体、半固态和固体样品	
序号	净峰面积	测试浓度（mg/L）	净峰面积	测试浓度（mg/L）
1	19500397	329	19690862	337
2	19854534	344	18672519	295
3	18751791	298	19028698	310
4	19646809	335	18492718	288
5	18507313	288	19632575	335
6	19290125	320	18811633	301
7	18190948	275	20454487	368
标准偏差 S（mg/L）	—	26	—	29
MDL（mg/L）	—	82	—	91
标准曲线	Y = 24289.4X+1.15073e+007			
MDL	0.9 mg/kg		0.09 g/kg	
测定下限	3.6 mg/kg		0.36g/kg	
备 注	取样量：100 g，提取液体积：50 ml， 试样定容体积：1.0 ml 。		取样量：10.0 g，提取液体积：100 ml，分取 提取液体积：10.0 ml，试样体积：1.0 ml。	

附表 1.3-5 方法检出限测试数据

测试单位 5: 辽宁省沈阳生态环境监测中心

测试时间: 2025 年 9 月 15 日~11 月 15 日

样品类型	水性液体样品		油性液体、半固态和固体样品	
序号	净峰面积	测试浓度 (mg/L)	净峰面积	测试浓度 (mg/L)
1	7.01×10^3	254	9.54×10^3	345
2	7.93×10^3	287	8.74×10^3	317
3	8.09×10^3	293	9.67×10^3	350
4	8.09×10^3	293	8.55×10^3	309
5	8.02×10^3	291	8.34×10^3	280
6	7.08×10^3	240	8.55×10^3	310
7	7.38×10^3	267	8.95×10^3	324
标准偏差 S (mg/L)	—	22	—	24
MDL (mg/L)	—	69	—	76
标准曲线	$Y = 928655X + 22561355$			
MDL	0.7 mg/kg		0.08 g/kg	
测定下限	2.8 mg/kg		0.32g/kg	
备 注	取样量: 100 g, 提取液体积: 50 ml, 试样定容体积: 1.0 ml。		取样量: 10.0 g, 提取液体积: 100 ml, 分取提取液体积: 10.0 ml, 试样体积: 1.0 ml。	

附表 1.3-6 方法检出限测试数据

测试单位 6: 浙江省台州生态环境监测中心

测试时间: 2025 年 9 月 15 日~11 月 15 日

样品类型	水性液体样品		油性液体、半固态和固体样品	
序号	净峰面积	测试浓度 (mg/L)	净峰面积	测试浓度 (mg/L)
1	4167179.3	353	5072796	421
2	4040778.8	343	4538517.6	381
3	4341074.5	366	5037277.7	418
4	4169958.4	365	4467126.2	375
5	3836814	353	4420847.2	372
6	4083994.9	328	4760361.3	397
7	4167179.3	418	4690653.5	353
标准偏差 S (mg/L)	—	28	—	25
MDL (mg/L)	—	89	—	79
标准曲线	$Y = 13,328 X - 535,274$			
MDL (mg/kg)	0.9 mg/kg		0.08 g/kg	
测定下限 (mg/kg)	3.6 mg/kg		0.32 g/kg	
备 注	取样量: 100 g, 提取液体积: 50 ml, 试样定容体积: 1.0 ml。		取样量: 10.0 g, 提取液体积: 100 ml, 分取提取液体积: 10.0 ml, 试样体积: 1.0 ml。	

附表 1.3-7 方法检出限测试数据

测试单位 7: 辽宁北方环境检测技术有限公司

测试时间: 2025 年 7 月 15 日~11 月 15 日

样品类型	水性液体样品		油性液体、半固态和固体样品	
序号	净峰面积	测试浓度 (mg/L)	净峰面积	测试浓度 (mg/L)
1	9855416	293	12803257	347
2	8598717	323	13830338	268
3	9092360	278	12804074	330
4	8774119	281	12735313	279
5	9156429	349	13602193	327
6	9293593	316	13336223	329
7	9345448	303	13548283	315
标准偏差 S (mg/L)	—	25	—	29
MDL (mg/L)	—	79	—	91
标准曲线	$y = 32681x + 1712245$			
MDL (mg/kg)	0.8 mg/kg		0.09 g/kg	
测定下限 (mg/kg)	3.2 mg/kg		0.36 g/kg	
备 注	取样量: 100 g, 提取液体积: 50 ml, 试样定容体积: 1.0 ml。		取样量: 10.0 g, 提取液体积: 100 ml, 分取提取液体积: 10.0 ml, 试样体积: 1.0 ml。	

1.4 方法精密度测试数据

1.4.1 测定标准样品的精密度

附表 1.4.1-1 测定统一标准样品的精密度 (n=6)

测试单位 1: 辽宁省生态环境监测中心

测试时间: 2025 年 9 月 15 日~11 月 15 日

添加浓度		低浓度 310 (mg/kg)	中等浓度 3100 (mg/kg)	高浓度 18000 (mg/kg)
测定值 (mg/kg)	1	357	2631	13522
	2	339	2582	13996
	3	359	2489	13810
	4	352	2543	14312
	5	354	2749	14610
	6	339	2648	14343
平均值 (g/kg)		0.35	2.61	14.1
标准偏差 (g/kg)		0.0089	0.091	0.40
相对标准偏差 (%)		2.5	3.5	2.8

附表 1.4.1-2 测定统一标准样品的精密度 (n=6)

测试单位 2: 重庆市生态环境监测中心

测试时间: 2025 年 9 月 15 日~11 月 15 日

添加浓度		低浓度 310 (mg/kg)	中等浓度 3100 (mg/kg)	高浓度 18000 (mg/kg)
测定值 (mg/kg)	1	316	2880	13700
	2	316	2890	13400
	3	355	2890	13800
	4	365	2770	13400
	5	316	2850	14000
	6	306	2850	14200
平均值 (g/kg)		0.33	2.86	13.8
标准偏差 (g/kg)		0.025	0.045	0.32
相对标准偏差 (%)		7.5	1.6	2.3

附表 1.4.1-3 测定统一标准样品的精密度 (n=6)

测试单位 3: 天津市生态环境监测中心

测试时间: 2025 年 7 月 15 日~9 月 15 日

添加浓度		低浓度 310 (mg/kg)	中等浓度 3100 (mg/kg)	高浓度 18000 (mg/kg)
测定值 (mg/kg)	1	340	3.40×10^3	1.54×10^4
	2	347	3.44×10^3	1.60×10^4
	3	348	3.46×10^3	1.42×10^4
	4	332	3.44×10^3	1.42×10^4
	5	335	3.46×10^3	1.52×10^4
	6	329	3.44×10^3	1.52×10^4
平均值 (g/kg)		0.34	3.44	15.0
标准偏差 (g/kg)		0.0079	0.022	0.071
相对标准偏差 (%)		2.3	0.64	4.7

附表 1.4.1-4 测定统一标准样品的精密度 (n=6)

测试单位 4: 海南省生态环境监测中心

测试时间: 2025 年 9 月 15 日~11 月 15 日

添加浓度		低浓度 310 (mg/kg)	中等浓度 3100 (mg/kg)	高浓度 18000 (mg/kg)
测定值 (mg/kg)	1	329	2869	15716
	2	344	2688	17213
	3	298	2607	16626
	4	335	2380	17398
	5	317	2518	17261
	6	326	2649	16636
平均值 (g/kg)		0.33	2.62	16.8
标准偏差 (g/kg)		0.016	0.16	0.63
相对标准偏差 (%)		4.9	6.3	3.7

附表 1.4.1-5 测定统一标准样品的精密度 (n=6)

测试单位 5: 辽宁省沈阳生态环境监测中心

测试时间: 2025 年 9 月 15 日~11 月 15 日

添加浓度		低浓度 310 (mg/kg)	中等浓度 3100 (mg/kg)	高浓度 18000 (mg/kg)
测定值 (mg/kg)	1	345	2.26×10^3	1.57×10^4
	2	317	2.85×10^3	1.52×10^4
	3	309	2.26×10^3	1.42×10^4

	4	302	2.60×10^3	1.36×10^4
	5	310	3.05×10^3	1.49×10^4
	6	324	2.45×10^3	1.56×10^4
平均值 (g/kg)		0.32	2.58	14.9
标准偏差 (g/kg)		0.016	0.32	0.82
相对标准偏差 (%)		4.9	12	5.5

附表 1.4.1-6 测定统一标准样品的精密度 (n=6)

测试单位 6: 浙江省台州生态环境监测中心

测试时间: 2025 年 9 月 15 日~11 月 15 日

添加浓度		低浓度 310 (mg/kg)	中等浓度 3100 (mg/kg)	高浓度 18000 (mg/kg)
测定值 (mg/kg)	1	381	3188	12958
	2	418	3137	14124
	3	375	3450	14121
	4	372	2861	14370
	5	397	3359	13682
	6	392	2864	14261
平均值 (g/kg)		0.39	3.14	13.9
标准偏差 (g/kg)		0.017	0.25	0.53
相对标准偏差 (%)		4.4	7.8	3.8

附表 1.4.1-7 测定统一标准样品的精密度 (n=6)

测试单位 7: 辽宁北方环境检测技术有限公司

测试时间: 2025 年 7 月 15 日~9 月 15 日

添加浓度		低浓度 310 (mg/kg)	中等浓度 3100 (mg/kg)	高浓度 18000 (mg/kg)
测定值 (mg/kg)	1	348	2300	13288
	2	374	2418	13385
	3	348	2502	13357
	4	346	2646	14328
	5	369	2558	13392
	6	362	2640	13666
平均值 (g/kg)		0.36	2.51	13.8
标准偏差 (g/kg)		0.012	0.13	0.39
相对标准偏差 (%)		3.3	5.2	2.8

1.4.2 测定实际样品的精密度

实际样品情况如下:

- S1: 石油开采钻井泥浆 (半固态);
- S2-1: 炼焦煤气焦油 (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)。

附表 1.4.2-1 测定统一实际样品的精密度 (n=6)

测试单位 1: 辽宁省生态环境监测中心

测试时间: 2025 年 9 月 15 日~11 月 15 日

样品		S1 (mg/kg)	S2-1 (mg/kg)	S2-2 (mg/kg)	S3 (mg/kg)	S4 (mg/kg)
测定值 (mg/kg)	1	944	179676	93384	8732	808464
	2	929	175123	107372	8533	833135
	3	869	162474	91989	8656	920694
	4	811	167561	94965	7481	909879
	5	915	168642	104808	7785	864523
	6	882	160341	97143	7962	899612
平均值 (g/kg)		0.89	169	98.3	8.19	873
标准偏差 (g/kg)		0.049	7.4	6.3	0.52	45
相对标准偏差 (%)		5.4	4.4	6.5	6.3	5.2

附表 1.4.2-2 测定统一实际样品的精密度 (n=6)

测试单位 2: 重庆市生态环境监测中心

测试时间: 2025 年 9 月 15 日~11 月 15 日

样品		S1 (mg/kg)	S2-1 (mg/kg)	S2-2 (mg/kg)	S3 (mg/kg)	S4 (mg/kg)
测定值 (mg/kg)	1	1360	188000	54340	10400	916000
	2	1350	201000	72160	8960	961000
	3	1330	215000	61600	9440	925000
	4	1360	210000	61160	10400	932000
	5	1360	181000	62200	8970	964000
	6	1340	208000	81120	9506	912000
平均值 (g/kg)		1.35	201	65.4	9.61	935
标准偏差 (g/kg)		0.013	13	9.6	0.65	22
相对标准偏差 (%)		0.94	6.7	15	6.8	2.4

附表 1.4.2-3 测定统一实际样品的精密度 (n=6)

测试单位 3: 天津市生态环境监测中心

测试时间: 2025 年 7 月 15 日~9 月 15 日

样品		S1 (mg/kg)	S2-1 (mg/kg)	S2-2 (mg/kg)	S3 (mg/kg)	S4 (mg/kg)
测定值 (mg/kg)	1	778	1.85×10^5	2.02×10^4	1.36×10^4	6.79×10^5
	2	726	1.73×10^5	2.06×10^4	1.37×10^4	8.25×10^5
	3	736	1.74×10^5	2.04×10^4	1.37×10^4	6.84×10^5
	4	732	1.76×10^5	2.02×10^4	1.39×10^4	7.73×10^5
	5	740	1.75×10^5	2.20×10^4	1.36×10^4	7.99×10^5
	6	746	1.84×10^5	2.08×10^4	1.38×10^4	8.16×10^5
平均值 (g/kg)		0.74	178	20.7	13.7	763
标准偏差 (g/kg)		0.018	5.3	0.68	0.12	65
相对标准偏差 (%)		2.5	3.0	3.3	0.88	8.6

附表 1.4.2-4 测定统一实际样品的精密度 (n=6)

测试单位 4: 海南省生态环境监测中心

测试时间: 2025 年 9 月 15 日~11 月 15 日

样品		S1 (mg/kg)	S2-1 (mg/kg)	S2-2 (mg/kg)	S3 (mg/kg)	S4 (mg/kg)
测定值 (mg/kg)	1	830	166189	100660	12123	589147
	2	844	177921	96695	10633	643292
	3	839	178472	92681	10505	635879

	4	969	161647	103915	9101	674061
	5	811	160573	92787	12499	665740
	6	895	160573	97899	11763	676931
平均值 (g/kg)		0.86	168	97.4	11.1	648
标准偏差 (g/kg)		0.058	8.5	4.4	1.3	33
相对标准偏差 (%)		6.7	5.1	4.5	11	5.1

附表 1.4.2-5 测定统一实际样品的精密度 (n=6)

测试单位 5: 辽宁省沈阳生态环境监测中心

测试时间: 2025 年 9 月 15 日~11 月 15 日

样品		S1 (mg/kg)	S2-1 (mg/kg)	S2-2 (mg/kg)	S3 (mg/kg)	S4 (mg/kg)
测定值 (mg/kg)	1	8.26×10 ²	1.42×10 ⁵	3.91×10 ⁴	1.24×10 ⁴	7.40×10 ⁵
	2	8.33×10 ²	1.07×10 ⁵	3.62×10 ⁴	1.15×10 ⁴	7.98×10 ⁵
	3	8.44×10 ²	1.53×10 ⁵	3.59×10 ⁴	1.08×10 ⁴	7.78×10 ⁵
	4	8.18×10 ²	1.56×10 ⁵	3.54×10 ⁴	1.04×10 ⁴	8.13×10 ⁵
	5	7.27×10 ²	1.64×10 ⁵	3.87×10 ⁴	1.25×10 ⁴	8.13×10 ⁵
	6	1.09×10 ³	1.46×10 ⁵	3.75×10 ⁴	1.23×10 ⁴	7.91×10 ⁵
平均值 (g/kg)		0.86	145	37.1	11.7	789
标准偏差 (g/kg)		0.12	20	1.6	0.90	28
相对标准偏差 (%)		14	14	4.3	7.7	3.5

附表 1.4.2-6 测定统一实际样品的精密度 (n=6)

测试单位 6: 浙江省台州生态环境监测中心

测试时间: 2025 年 9 月 15 日~11 月 15 日

样品		S1 (mg/kg)	S2-1 (mg/kg)	S2-2 (mg/kg)	S3 (mg/kg)	S4 (mg/kg)
测定值 (mg/kg)	1	1054	151054	43276	15609	821597
	2	968	169968	39674	13522	878835
	3	1001	176328	40571	13324	866647
	4	996	177727	40260	12000	911761
	5	987	185023	44146	15980	917205
	6	1064	173977	43029	15095	878222
平均值 (g/kg)		1.01	172	41.8	14.3	879
标准偏差 (g/kg)		0.038	12	1.9	1.5	35
相对标准偏差 (%)		3.8	6.7	4.5	11	3.9

附表 1.4.2-7 测定统一实际样品的精密度 (n=6)

测试单位 7: 辽宁北方环境检测技术有限公司

测试时间: 2025 年 7 月 15 日~9 月 15 日

样品		S1 (mg/kg)	S2-1 (mg/kg)	S2-2 (mg/kg)	S3 (mg/kg)	S4 (mg/kg)
测定值 (mg/kg)	1	924	176156	82867	11557	765513
	2	867	165679	83127	10817	738581
	3	943	160687	86100	10423	755740
	4	948	181911	84003	10279	698089
	5	842	176910	88978	13029	763573
	6	983	183473	80745	12238	776808
平均值 (g/kg)		0.92	174	84.3	11.4	750
标准偏差 (g/kg)		0.053	9.1	2.9	1.1	28
相对标准偏差 (%)		5.8	5.2	3.4	10	3.8

1.5 方法正确度测试数据

1.5.1 测定标准样品的正确度

附表 1.5.1-1 测定标准样品的正确度（n=6）

测试单位 1：辽宁省生态环境监测中心

测试时间：2025 年 9 月 15 日~11 月 15 日

标准样品		低浓度 310（mg/kg）	中等浓度 3100（mg/kg）	高浓度 18000（mg/kg）
实测浓度 （mg/kg）	1	361	2631	13522
	2	335	2582	13996
	3	356	2489	13810
	4	354	2543	14312
	5	311	2749	14610
	6	346	2648	14343
实测平均值（g/kg）		0.34	2.61	14.1
误差（g/kg）		0.03	-0.49	-3.9
相对误差（%）		11	-16	-22
平均回收率（%）		111	84.1	78.3

附表 1.5.1-2 测定标准样品的正确度（n=6）

测试单位 2：重庆市生态环境监测中心

测试时间：2025 年 9 月 15 日~11 月 15 日

标准样品		低浓度 310（mg/kg）	中等浓度 3100（mg/kg）	高浓度 18000（mg/kg）
实测浓度 （mg/kg）	1	316	2880	13700
	2	316	2890	13400
	3	355	2890	13800
	4	365	2770	13400
	5	316	2850	14000
	6	306	2850	14200
实测平均值（g/kg）		0.33	2.86	13.8
误差（g/kg）		0.02	-0.25	-4.3
相对误差（%）		6.1	-7.9	-24
平均回收率（%）		106	92.1	76.4

附表 1.5.1-3 测定标准样品的正确度（n=6）

测试单位 3：天津市生态环境监测中心

测试时间：2025 年 7 月 15 日~9 月 15 日

标准样品		低浓度 310（mg/kg）	中等浓度 3100（mg/kg）	高浓度 18000（mg/kg）
实测浓度 （mg/kg）	1	340	3.40×10^3	1.54×10^4
	2	347	3.44×10^3	1.60×10^4
	3	348	3.46×10^3	1.42×10^4
	4	332	3.44×10^3	1.42×10^4
	5	335	3.46×10^3	1.52×10^4
	6	329	3.44×10^3	1.52×10^4
实测平均值（g/kg）		0.338	3.44	1.50
误差（g/kg）		0.028	0.34	- 3.0
相对误差（%）		9.0	11.1	- 16.7
平均回收率（%）		109	111	83.3

附表 1.5.1-4 测定标准样品的正确度 (n=6)

测试单位 4：海南省生态环境监测中心

测试时间：2025 年 9 月 15 日~11 月 15 日

标准样品		低浓度 310 (mg/kg)	中等浓度 3100 (mg/kg)	高浓度 18000 (mg/kg)
实测浓度 (mg/kg)	1	329	2869	15716
	2	344	2688	17213
	3	298	2607	16626
	4	335	2380	17398
	5	317	2518	17261
	6	326	2649	16636
实测平均值 (g/kg)		0.325	2.62	16.8
误差 (g/kg)		0.016	-0.165	- 0.63
相对误差 (%)		4.9	- 6.3	- 3.8
平均回收率 (%)		105	84.5	93.4

附表 1.5.1-5 测定标准样品的正确度 (n=6)

测试单位 5：辽宁省沈阳生态环境监测中心		测试时间： 2025 年 9 月 15 日～11 月 15 日		
标准样品		低浓度 310 (mg/kg)	中等浓度 3100 (mg/kg)	高浓度 18000 (mg/kg)
实测浓度 (mg/kg)	1	345	2.26×10 ³	1.57×10 ⁴
	2	317	2.85×10 ³	1.52×10 ⁴
	3	309	2.26×10 ³	1.42×10 ⁴
	4	302	2.60×10 ³	1.36×10 ⁴
	5	310	3.05×10 ³	1.49×10 ⁴
	6	324	2.45×10 ³	1.56×10 ⁴
实测平均值 (g/kg)		0.32	2.58	14.9
误差 (g/kg)		0.01	-0.52	-3.1
相对误差 (%)		2.5	-17	-17
平均回收率 (%)		103	83.2	82.6

附表 1.5.1-6 测定标准样品的正确度 (n=6)

测试单位 6：浙江省台州生态环境监测中心		测试时间：2025 年 9 月 15 日～11 月 15 日		
标准样品		低浓度 310 (mg/kg)	中等浓度 3100 (mg/kg)	高浓度 18000 (mg/kg)
实测浓度 (mg/kg)	1	381	3188	12958
	2	418	3137	14124
	3	375	3450	14121
	4	372	2861	14370
	5	397	3359	13682
	6	392	2864	14261
实测平均值 (g/kg)		0.39	3.14	13.9
误差 (g/kg)		0.08	0.04	-4.1
相对误差 (%)		26	1.4	-23
平均回收率 (%)		126	101	77.3

附表 1.5.1-7 测定标准样品的正确度 (n=6)

测试单位 7：辽宁北方环境检测技术有限公司		测试时间： 2025 年 7 月 15 日～ 9 月 15 日		
标准样品		低浓度 310 (mg/kg)	中等浓度 3100 (mg/kg)	高浓度 18000 (mg/kg)
实测浓度 (mg/kg)	1	348	2300	13288
	2	374	2418	13385
	3	348	2502	13357
	4	346	2646	14328
	5	369	2558	13392
	6	362	2640	13666
实测平均值 (g/kg)		0.36	2.51	13.6
误差 (g/kg)		0.05	-0.59	-4.4
相对误差 (%)		15	-19	-25
平均回收率 (%)		115	81.0	75.4

1.5.2 测定实际样品的正确度

附表 1.5.2-1 测定实际样品的加标回收率 (n=6)

测试单位 1: 辽宁省生态环境监测中心

测试时间： 2025 年 9 月 15 日~11 月 15 日

样品编号		S1-JB (g/kg)	S2-1-JB (g/kg)	S2-2-JB (g/kg)	S3-JB (g/kg)	S4-JB (g/kg)
加标后样品 浓度 (g/kg)	1	2.64	563	144	21.6	1290
	2	2.86	569	136	21.7	1324
	3	2.78	575	114	21.5	1295
	4	2.79	593	146	21.3	1328
	5	2.94	571	153	21.4	1311
	6	2.61	583	152	22.1	1303
加标后浓度平均值 (g/kg)		2.77	576	141	21.6	1309
标准偏差 (g/kg)		0.13	11	15	0.27	15
原样品浓度平均值 (g/kg)		0.89	169	98.3	8.2	873
加标浓度 (g/kg)		1.50	360	63.0	18.0	720
加标回收率 (%)		125	113	67.7	74.4	60.6

附表 1.5.2-2 测定实际样品的加标回收率 (n=6)

测试单位 2: 重庆市生态环境监测中心

测试时间：2025 年 9 月 15 日~11 月 15 日

样品编号		S1-JB (g/kg)	S2-1-JB (g/kg)	S2-2-JB (g/kg)	S3-JB (g/kg)	S4-JB (g/kg)
加标后样品 浓度 (g/kg)	1	2.6	598	113	24.6	1510
	2	2.7	588	120	25.0	1490
	3	2.7	621	128	24.6	1510
	4	2.7	622	131	25.2	1490
	5	2.7	600	131	24.2	1520
	6	2.8	598	144	24.4	1570
加标后浓度平均值 (g/kg)		2.70	606	125	24.7	1500
标准偏差 (g/kg)		0.063	15.0	7.83	0.39	12.9
原样品浓度平均值 (g/kg)		1.35	201	65.4	9.61	935
加标浓度 (g/kg)		1.50	360	63.0	18.0	720
加标回收率 (%)		90.0	113	94.2	83.8	78.5

附表 1.5.2-3 测定实际样品的加标回收率 (n=6)

测试单位 3: 天津市生态环境监测中心

测试时间：2025 年 7 月 15 日~9 月 15 日

样品编号		S1-JB (g/kg)	S2-1-JB (g/kg)	S2-2-JB (g/kg)	S3-JB (g/kg)	S4-JB (g/kg)
加标后样品 浓度 (g/kg)	1	2.18	481	85.8	30.8	1.24×10^3
	2	2.38	466	82.0	32.4	1.28×10^3
	3	2.50	482	82.4	33.6	1.30×10^3
	4	2.02	489	83.0	32.8	1.27×10^3
	5	2.14	471	75.2	33.8	1.42×10^3
	6	1.94	476	83.6	34.0	1.46×10^3
加标后浓度平均值 (g/kg)		2.19	478	82.0	32.9	1.33×10^3

标准偏差 (g/kg)	0.21	8.3	3.6	1.2	90
原样品浓度平均值 (g/kg)	0.74	178	20.7	13.7	763
加标浓度 (g/kg)	1.50	360	63.0	18.0	720
加标回收率 (%)	96.5	83.3	97.3	107	78.8

附表 1.5.2-4 测定实际样品的加标回收率 (n=6)

测试单位 4: 海南省生态环境监测中心

测试时间: 2025 年 9 月 15 日~11 月 15 日

样品编号		S1-JB (g/kg)	S2-1-JB (g/kg)	S2-2-JB (g/kg)	S3-JB (g/kg)	S4-JB (g/kg)
加标后样品 浓度 (g/kg)	1	2.82	565	135	22.6	1432
	2	2.65	561	135	24.7	1432
	3	2.62	496	134	22.7	1329
	4	2.30	592	146	21.7	1356
	5	2.98	536	146	27.0	1509
	6	2.75	586	140	21.3	1406
加标后浓度平均值 (g/kg)		2.68	556	139	23.3	1411
标准偏差 (g/kg)		0.23	36	5.6	2.1	64
原样品浓度平均值 (g/kg)		0.86	168	97.4	11.1	648
加标浓度 (g/kg)		1.50	360	63.0	18.0	720
加标回收率 (%)		121	108	66.6	68.0	106

附表 1.5.2-5 测定实际样品的加标回收率 (n=6)

测试单位 5: 辽宁省沈阳生态环境监测中心

测试时间: 2025 年 9 月 15 日~ 11 月 15 日

样品编号		S1-JB (g/kg)	S2-1-JB (g/kg)	S2-2-JB (g/kg)	S3-JB (g/kg)	S4-JB (g/kg)
加标后样品 浓度 (g/kg)	1	1.84	455	96.3	24.6	1.31×10 ³
	2	1.78	416	95.2	24.7	1.38×10 ³
	3	1.89	421	95.1	25.1	1.34×10 ³
	4	1.78	411	101	25.2	1.23×10 ³
	5	1.79	414	100	25.0	1.36×10 ³
	6	1.87	434	99.5	24.4	1.31×10 ³
加标后浓度平均值 (g/kg)		1.83	425	97.8	24.8	1.32×10 ³
标准偏差 (g/kg)		0.048	17	2.6	0.31	53
原样品浓度平均值 (g/kg)		0.75	145	37.1	11.7	789
加标浓度 (g/kg)		1.50	360	63.0	18.0	720
加标回收率 (%)		72.0	77.8	96.3	72.8	73.9

附表 1.5.2-6 测定实际样品的加标回收率（n=6）

测试单位 6：浙江省台州生态环境监测中心		测试时间：2025 年 9 月 日～11 月 15 日				
样品编号		S1-JB (g/kg)	S2-1-JB (g/kg)	S2-2-JB (g/kg)	S3-JB (g/kg)	S4-JB (g/kg)
加标后样品 浓度 (g/kg)	1	1.99	432	118	25.8	1473
	2	2.09	462	113	23.3	1519
	3	2.28	451	120	25.4	1369
	4	2.61	440	126	25.6	1376
	5	1.75	446	127	24.9	1560
	6	1.97	457	126	24.4	1475
加标后浓度平均值 (g/kg)		2.11	448	122	24.9	1462
标准偏差 (g/kg)		0.30	11	5.8	0.95	76
原样品浓度平均值 (g/kg)		1.01	172	41.8	14.2	879
加标浓度 (g/kg)		1.50	360	63.0	18.0	720
加标回收率 (%)		73.3	76.7	127	59.1	81.0

附表 1.5.2-7 测定实际样品的加标回收率（n=6）

测试单位 7：辽宁北方环境检测技术有限公司		测试时间：2025 年 7 月 15 日～9 月 15 日				
样品编号		S1-JB (g/kg)	S2-1-JB (g/kg)	S2-2-JB (g/kg)	S3-JB (g/kg)	S4-JB (g/kg)
加标后样品 浓度 (g/kg)	1	1.98	427	137	21.8	1248
	2	1.95	449	151	22.9	1381
	3	1.95	437	149	25.6	1226
	4	2.28	426	135	25.4	1136
	5	2.07	429	145	22.8	1330
	6	2.09	447	133	23.0	1389
加标后浓度平均值 (g/kg)		2.05	436	142	23.6	1285
标准偏差 (g/kg)		0.13	10	7.7	1.6	99
原样品浓度平均值 (g/kg)		0.92	174	84.3	11.4	750
加标浓度 (g/kg)		1.50	360	63.0	18.0	720
加标回收率 (%)		75.8	72.7	90.9	67.7	74.3

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 2.1-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室 编号	水性液体样品		油性液体、半固态和固体样品	
	方法检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)	方法检出限 (g/kg)	测定下限 (g/kg)
1	0.7	2.8	0.08	0.32
2	0.9	3.6	0.07	0.28
3	0.9	3.6	0.04	0.16
4	0.9	3.6	0.09	0.36
5	0.7	2.8	0.08	0.32

实验室 编号	水性液体样品		油性液体、半固态和固体样品	
	方法检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)	方法检出限 (g/kg)	测定下限 (g/kg)
6	0.9	3.6	0.08	0.32
7	0.8	3.2	0.09	0.36
最大值	0.9	3.6	0.09	0.36
备 注	取样量：100 g； 提取液体积：50 ml； 试样定容体积：1.0 ml 。		取样量：10.0 g； 提取液体积：100 ml； 分取提取液体积：10.0 ml； 试样体积：1.0 ml。	

结论：对于油性液体、固态和半固体样品，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。对于水性液体样品，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。

2.2 方法精密度数据汇总

附表 2.2-1 标准样品测试精密度数据汇总表

实验室 编号	低浓度 310 (mg/kg)			中等浓度 3100 (mg/kg)			高浓度 18000 (mg/kg)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	350	9.0	2.6	2607	91	3.5	14099	398	2.8
2	329	25	7.5	2855	46	1.6	13750	321	2.3
3	338	7.9	2.4	3440	22	0.64	15000	720	4.8
4	325	16	4.9	2618	165	6.3	16808	628	3.7
5	318	16	4.9	2580	320	12	14900	826	5.6
6	389	17	4.4	3143	245	7.8	13919	526	3.8
7	358	12	3.4	2511	134	5.3	13800	394	2.9
平均值 $\bar{x}$ (g/kg)	0.34			2.82			14.6		
S' (g/kg)	0.024			0.35			1.1		
RSD' (%)	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		

结论：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范围分别为 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。

附表 2.2-2 实际样品测试精密度数据汇总表

实验室 编号	S1 (g/kg)			S2-1 (g/kg)			S2-2 (g/kg)			S3 (g/kg)			S4 (g/kg)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.89	0.049	5.4	169	7.37	4.4	98.3	6.3	6.5	8.19	0.52	6.3	873	45	5.2
2	1.35	9.0	0.94	201	13.4	6.7	65.4	9.6	15	9.61	0.65	6.8	935	22	2.4
3	0.74	0.019	2.5	178	5.27	3.0	20.7	0.68	3.3	13.7	0.14	1.1	763	65	8.6
4	0.87	0.058	6.7	168	8.50	5.1	97.4	4.4	4.5	11.1	1.3	11	648	33	5.1
5	0.86	0.12	14	145	19.9	14	37.1	1.6	4.2	11.7	0.17	6.6	789	28	3.5
6	1.01	0.038	3.8	172	11.6	6.7	41.8	1.9	4.5	14.3	1.6	11	879	35	3.9
7	0.92	0.053	5.8	174	9.08	5.2	84.3	2.9	3.4	11.4	1.1	9.6	750	56	7.5
$\bar{x}$	0.95			172			63.6			11.4			805		
S'	0.19			17			31			2.1			97		
$RSD'(\%)$	20			9.6			49			19			12		
重复性 (r)	0.17			33			14			2.6			121		
再现性 (R)	0.57			55			88			6.4			294		

结论：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）和 S4（废润滑油，油状液体）共 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、14g/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。

2.3 方法正确度数据汇总

附表 2.3-1 空白加标样品正确度测试数据汇总表（相对误差）

实验室 编号	低浓度 310 (mg/kg)		中等浓度 3100 (mg/kg)		高浓度 18000 (mg/kg)	
	$\bar{x}_i$	RE_i (%)	$\bar{x}_i$	RE_i (%)	$\bar{x}_i$	RE_i (%)
1	344	11	2607	-16	14099	-22
2	329	6.1	2860	-7.9	13800	-24
3	338	9.0	3440	11	15000	-17
4	325	4.8	2619	-16	16808	-6.6
5	318	2.6	2580	-17	14900	-17
6	389	26	3143	1.4	13919	-23
7	358	16	2511	-19	13800	-23
$\overline{RE}$		11		-8.9		-19
$S_{\overline{RE}}$		7.8		11		6.1
$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$		11±16		-8.9±22		-19±12

附表 2.3-2 空白加标样品正确度测试数据汇总表（加标回收率）

加标浓度	310 (mg/kg)		3100 (mg/kg)		18000 (mg/kg)	
实验室 编号	加标后 测试浓度	回收率 (%)	加标后 测试浓度	回收率 (%)	加标后 测试浓度	回收率 (%)
1	344	111	2607	84.1	14099	78.3
2	329	106	2860	92.3	13800	76.7
3	338	109	3440	111	15000	83.3
4	325	105	2619	84.5	16808	93.4
5	318	103	2580	83.2	14900	82.8
6	389	125	3143	101	13919	77.3
7	358	115	2511	81.0	13800	76.7
$\bar{p}$		111		91.1		81.2
$S_{\bar{p}}$		7.8		11		6.1
$2S_{\bar{p}}$		16		22		12
$\bar{p} \pm 2S_{\bar{p}}$	111 %±16 %		91 %±22 %		81 %±12 %	

结论：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。

相对误差范围分别为 2.6 %~26 % 、-19%~11 % 、 -24 %~-6.6 %；相对误差最终值分别为 11 %±3.9%、-8.9 %±23 、 -19 %±12%。

加标回收率范围分别为 103 %~125 %、81.0 %~111 % 和 77.3 %~93.4 %；加标回收率最终值分别为 111 %±16 %、91 %±22 %、81 %±12 %。

附表 2.3-3 实际样品加标测试数据汇总表

实验室 编号	S1-JB 加标量: 1.500 g/kg			S2-1-JB 加标量: 360 g/kg			S2-2-JB 加标量: 63.0 g/kg			S3-JB 加标量: 18.0 g/kg			S4-JB 加标量: 720 g/kg		
	加标后 测试值 (g/kg)	原样品 浓度 (g/kg)	回收率 p_i (%)	加标后 浓度 (g/kg)	原样品 浓度 (g/kg)	回收率 p_i (%)	加标后 浓度 (g/kg)	原样品 浓度 (g/kg)	回收率 p_i (%)	加标后 浓度 (g/kg)	原样品 浓度 (g/kg)	回收率 p_i (%)	加标后 浓度 (g/kg)	原样品 浓度 (g/kg)	回收率 p_i (%)
1	2.77	0.89	125	576	169	113	141	98.3	67.7	21.6	8.20	74.4	1309	873	60.6
2	2.70	1.35	88.3	606	201	113	125	65.4	94.2	24.7	9.61	83.8	1500	935	78.5
3	2.19	0.74	96.5	478	178	83.3	82.0	20.7	97.3	32.9	13.7	107	1330	763	78.8
4	2.68	0.87	121	556	168	108	139	97.4	66.6	23.3	11.1	68.0	1411	648	106
5	1.83	0.75	72.0	425	145	77.8	97.8	37.1	96.3	24.8	11.7	72.8	1320	789	73.9
6	2.11	1.01	73.5	448	172	76.6	122	41.8	127	24.9	14.2	59.1	1462	879	81.0
7	2.05	0.92	75.8	436	174	72.7	142	84.3	90.9	23.6	11.4	67.7	1285	750	74.3
$\bar{p}$			93.2			92.1			91.4			76.1			79.0
S_p (%)			22			18			21			16			14
$2S_p$ (%)			44			36			42			32			28
$\bar{p} \pm 2S_p$ (%)	93±44			92±36			91±42			76±32			79±28		

结论：7 家实验室分别对 S1-JB（石油开采钻井泥浆，半固态）、S2-1-JB（煤焦油，油状固态）、S2-2-JB（石油化工污水处理厂污泥，油泥状固态）、S3-JB（废切削液，乳化液）和 S4-JB（废润滑油，油状液体）共 5 种固体废物加标样品，进行了重复 6 次测定：其石油烃（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 %。

2.4 硅酸镁柱适用性检验数据汇总

附表 2.4-1 硅酸镁柱适用性检验数据汇总表

实验室 编号	标准油回收率 (%)	对极性物质的洗脱效率 (%)	对极性物质的净化效率 (%)	硅酸镁柱
1	97.7	10.0	90.0	市售
2	91.7	0.88	99.2	市售
3	99.4	11.8	88.2	市售
4	97.7	9.1	90.9	市售
5	98.3	9.4	90.6	市售
6	98.5	9.5	90.5	市售
7	98.8	9.9	90.1	市售
备 注	标准油加入量为 90.0 mg；硬脂酸十八烷基酯加入量 10.0 mg；用 8.0 ml 正己烷洗脱，并定容至 10.0 ml。			硅酸镁：1000 mg

结论：7 家实验室分别用 1000 mg 硅酸镁柱对极性物质（硬脂酸十八烷基酯）进行净化处理，标准油的回收率范围为 91.7%~99.4%；对极性物质的净化效率为 88.2%~99.2%。

3 方法验证结论

本次方法验证邀请了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等共 7 家实验室，参加了《固体废物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法》的方法验证工作。标准编制组按照 HJ 168—2020 要求，根据含石油烃（C₁₀-C₄₀）固体废物的特点，制定了详细的方法验证方案。

7 家实验室按照《固体废物 石油烃（C₁₀-C₄₀）的测定 气相色谱法（标准草案）》规定的操作步骤和验证方案要求，对方法特性指标（方法检出限和测定下限、精密度和正确度）进行了验证。

所得验证数据经核实无过失误差后，用狄克荪（DiXon）检验法对离群值进行了检验，无异常值剔除。经方法验证，结论如下：

3.1 方法检出限和测定下限

最终的方法检出限和测定下限为各验证实验室所得数据的最高值。

对于油性液体、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；对于水性液体

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。见附表2.1-1。

3.2 方法精密度

7 家实验室分别对石油烃（C₁₀-C₄₀）含量为 310 mg/kg、3100 mg/kg 和 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% 和 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。详见附表 3.2-1。

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）和 S4（废润滑油，油状液体）共 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 0.17g/kg、33 g/kg、14 g/kg、2.6 g/kg、121 g/kg；再现性限分别为 0.57 mg/kg、55 g/kg、88 g/kg、6.4 g/kg、294 g/kg。见附表 3.2-2。

附表 3.2-1 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。

附表 3.2-2 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
室间标准偏差（g/kg）	0.194	16.5	31.1	2.14	97.2
室间相对标准偏差（%）	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。
----------------------	--	---	---	--	---

3.3 方法正确度

7 家实验室分别对石油烃 (C₁₀-C₄₀) 加标量为 310 mg/kg、3100 mg/kg 和 18000 mg/kg 的石英砂空白加标样品, 进行了 6 次重复测定: 相对误差范围分别为 2.6 %~26 %、-19 %~11 %、-24 %~-6.6 %; 相对误差最终值分别为 11 %±3.9%、-8.9 %±23 %、-19 %±12%。加标回收率范围分别为 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 %。详见附表 3.3-1。

7 家实验室分别对 S1-JB (石油开采钻井泥浆, 半固态)、S2-1-JB (煤焦油, 油状固态)、S2-2-JB (石油化工污水处理厂污泥, 油泥状固态)、S3-JB (废切削液, 乳化液) 和 S4-JB (废润滑油, 油状液体) 共 5 种固体废物加标样品, 进行了重复 6 次测定: 其石油烃 (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%。见附表 3.3-2。

附表 3.3-1 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	81.0~111	91.1	11	91±22
3	空白 (石英砂) 加标	18000	0	77.3~93.4	81.2	6.1	81±12

附表 3.3-2 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 (g/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。
S2-2-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	$59.1 \sim 107$	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	$60.6 \sim 106$	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。