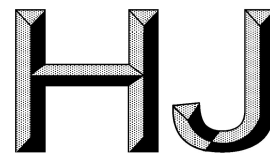


附件 4



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

水质 可萃取性石油烃的测定
液液萃取/气相色谱法 (C₁₁-C₄₀)

Water quality – Determination of extractable petroleum hydrocarbons –

Liquid liquid extraction gas chromatography (C₁₁-C₄₀)

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰及消除.....	1
6 试剂和材料.....	1
7 仪器和设备.....	2
8 样品.....	2
9 分析步骤.....	3
10 结果计算与表示.....	4
11 精密度和准确度.....	5
12 质量保证和质量控制.....	5
13 废弃物的处理.....	6
14 注意事项.....	6
附录 A（资料性附录）实际样品中石油烃色谱图.....	6

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中可萃取性石油烃的测定，制定本标准。

本标准规定了水中可萃取性石油烃的测定液液萃取/气相色谱法。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：国家环境分析测试中心。

本标准验证单位：上海市环境监测中心、浙江省环境监测中心、珠江流域水环境监测中心、常德市环境监测站、湘潭市环境保护监测站、北京中科英曼环境检测研究中心。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 可萃取性石油烃的测定 液液萃取/气相色谱法 (C₁₁-C₄₀)

警告：实验中所使用的溶剂及标准样品等均为有毒有害化合物，其溶液配制应在通风橱中进行，操作时应按规定佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中可萃取性石油烃的液液萃取气相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中可萃取性石油烃的测定。

当样品取样量为 1000 mL 时，可萃取性石油烃的方法检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 91	地表水和污水监测技术规范
HJ/T 164	地下水环境监测技术规范
GB 17378.3	海洋监测规范 第 3 部分 样品采集、贮存与运输

3 术语和定义

可萃取性石油烃 (C₁₁-C₄₀) Extractable Petroleum Hydrocarbons

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 C₁₀H₂₂ 与 C₄₀H₈₂ 之间的物质。

注 1：该定义下的可萃取性石油烃 (C₁₁-C₄₀) 包括脂肪烃，脂环烃，芳香烃或烷基化的芳香烃等。

4 方法原理

用二氯甲烷萃取水中的可萃取性石油烃，萃取液经脱水、浓缩、净化、定容后，用带氢火焰离子化检测器 (FID) 的气相色谱仪检测，根据保留时间定性，外标法定量。

5 干扰及消除

弱极性的化合物（如卤代烃等）由于净化过程无法与目标物完全分离，易造成假阳性，影响测定结果。如对此类化合物有特殊要求，则需单独测定。高浓度样品可能会影响低浓度样品的测定，可通过分析空白样品，直至空白样品中目标化合物的浓度低于检出限时，方可分析下一个样品。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为蒸馏水。

6.1 二氯甲烷 (CH₂Cl₂)：农残级。

6.2 正己烷 (C₆H₁₄)：农残级。

6.3 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)。

在 500℃ 下灼烧 4h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

6.4 硅镁型吸附剂：层析级。

60-100 目，在 500 ℃ 下灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

6.5 浓盐酸(HCl)： $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/ml}$ 。

6.6 盐酸溶液：1+1。

量取 50ml 浓盐酸（6.5）慢慢加入 50 ml 水中。

6.7 正己烷-二氯甲烷溶液：80+20。

6.8 C₁₀-C₄₀ 正构烷烃标准溶液： $\rho=1000 \text{ mg/L}$ ，溶剂为正己烷。

可直接购买有证标准溶液。

6.9 载气：氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6.10 燃烧气：氢气，纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6.11 助燃气：空气，须去除水分和有机物。

7 仪器和设备

7.1 采样瓶：1 L 或 2 L 具磨口塞的棕色玻璃细口瓶。

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

7.3 色谱柱：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，或选用其他等效的色谱柱。

7.4 浓缩装置：旋转蒸发装置、K-D 浓缩器或氮吹仪等浓缩装置。

7.5 硅镁型净化柱：60 mm（柱长）×15 mm（内径）的玻璃或聚乙烯柱，底部带粗孔玻璃砂芯。

净化柱的装填：将 1000 mg 活化后的硅镁型吸附剂（6.4）放入 50 ml 烧杯中，加入适量正己烷（6.2），将硅镁型吸附剂制备成悬浮液。然后将悬浮液倒入净化柱中，轻敲净化柱以填实吸附剂。也可选用相同类型填料的商用净化柱。

7.6 分液漏斗：2 L 具聚四氟乙烯旋塞。

7.7 一般实验室常用仪器。

8 样品

8.1 样品的采集与保存

参照 HJ/T 91、HJ/T 164 和 GB 17378.3 的相关规定进行水样采集。用采样瓶（7.1）采集样品，加入盐酸溶液（6.6）酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，所采样品于 4 ℃ 保存，14 天内完成萃取，40 天内分析。

8.2 试样的制备

8.2.1 试样萃取

将样品全部转移至 2 L 分液漏斗（7.6），量取 60 ml 二氯甲烷（6.1）洗涤样品瓶后，全部转移至分液漏斗，振荡萃取 5 min（注意放气），静置 10 min，待两相分层，收集下层有机相。再加入 60 ml 二氯甲烷，重复上述操作，合并萃取液。将萃取液通过无水硫酸钠（6.3）脱水。将水相全部转移至 1000 ml 量筒中，测量样品体积并记录。

注2：萃取过程中出现乳化现象时，可采用盐析、搅动、离心、冷冻等方法破乳。

8.2.2 试样浓缩

将萃取液使用浓缩装置（7.4）浓缩至约 1 ml（浓缩二氯甲烷参考条件：水浴温度 35 °C，真空度为 750 hpa），加入 10 ml 正己烷（6.2），浓缩至约 1 ml（浓缩正己烷参考条件：水浴温度 35 °C，真空度为 260 hpa），再加入 10 ml 正己烷（6.2），最后浓缩至约 1 ml，待净化。

注3：浓缩过程试样体积不得少于1 ml，否则回收率偏低。

8.2.3 试样净化

依次用 10 ml 正己烷-二氯甲烷溶液（6.7）、10 ml 正己烷（6.2）活化净化柱（7.5），待柱上正己烷近干时，将浓缩液全部转移至净化柱中，用约 2 ml 正己烷（6.2）洗涤收集瓶，洗涤液一并上柱，用 10 ml 正己烷-二氯甲烷溶液（6.7）进行洗脱，收集洗脱液于浓缩瓶中。

注4：1g 硅酸镁净化柱对石油烃的净化能力为 5 mg，若测定结果石油烃总量超过 5 mg，则萃取液需合理稀释，重新净化后测定。

8.2.4 浓缩定容

将洗脱液使用浓缩装置（7.4）浓缩至约 1 ml，用正己烷（6.2）定容至 1.0 ml，待 GC-FID 分析。

8.3 空白试样的制备

在分析样品的同时，量取 1000 ml 蒸馏水代替样品，按照与试样制备（8.2）相同操作步骤，制备空白试样。

9 分析步骤

9.1 气相色谱参考条件

进样口温度：320 °C，色谱柱流速：2.0 ml/min；柱箱温度：初始温度 60 °C 保持 1 min，以 8 °C/min 升到 290 °C，再以 30 °C/min 升到 320 °C 保持 7 min。

FID 检测器温度：330 °C，氢气流量：40.0 ml/min，空气流量为 350.0 ml/min，尾吹气流量：30.0 mL/min。

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

采集柱流失图谱，用于扣除柱流失峰面积。

9.2 校准

取 5 个 10 ml 棕色容量瓶，分别加入适量的正己烷（6.2），用微量注射器分别加入 10.0、100、200、500、1000 μl C₁₁-C₄₀ 正构烷烃标准溶液（6.8），用正己烷定容，混匀。配制成石油烃质量浓度分别为 1.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L 的标准系列。以标准系列总质量浓度（mg/L）为横坐标，对应的总色谱峰峰面积为纵坐标，建立校准曲线。

9.3 试样测定

量取 1.0 μl 待测试样（8.2）注入气相色谱仪，按照气相色谱参考条件（9.1）进行测定。

9.4 空白试验

取制备好的空白试样（8.3）按照建立校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

10 结果计算与表示

10.1 定性分析

根据色谱图组分保留时间对目标化合物进行定性，色谱图见图 1。C₁₁-C₄₀ 目标化合物采用定总量的方式，即目标化合物积分从 n-C₁₀H₂₂（不包含）峰结束时开始到 n-C₄₀H₈₂（包含）结束，计算 C₁₁-C₄₀ 的总峰面积（此处峰面积为扣除柱流失后的总峰面积），柱流失色谱图见图 2。

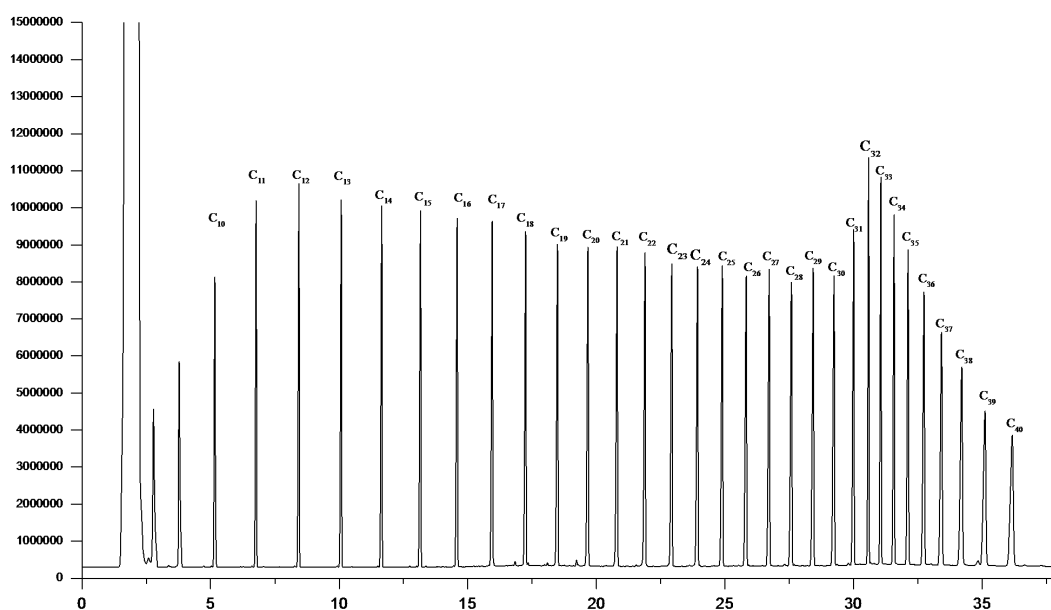


图 1 C₁₀-C₄₀ 正构烷烃气相色谱图

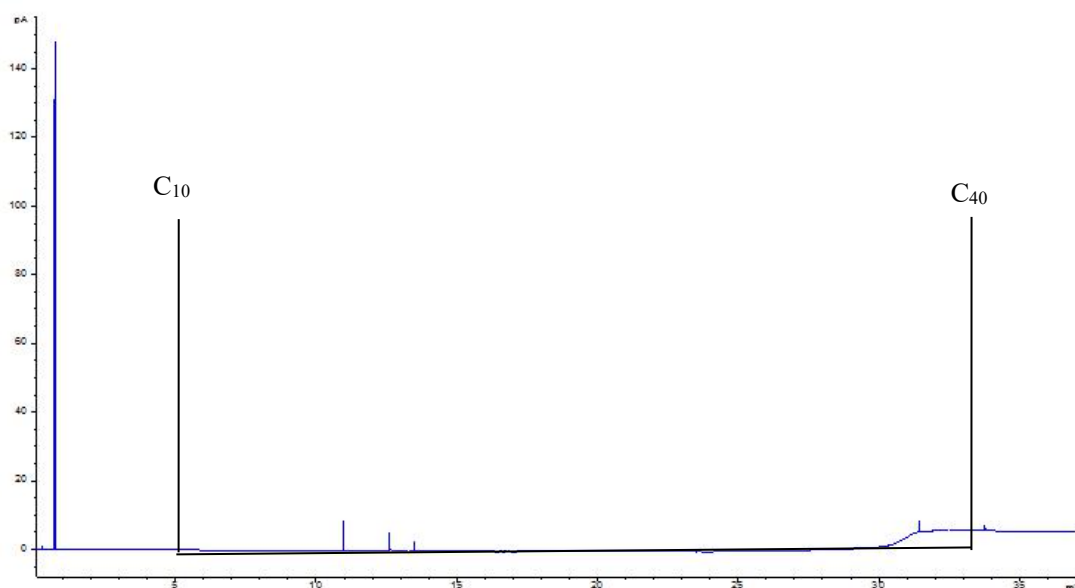


图 2 9.1 气相色谱参考条件下的柱流失色谱图

10.2 定量分析

根据目标化合物的总峰面积（此处的总峰面积为扣除柱流失后的总峰面积），由外标标准曲线法得出目标化合物的总浓度。水样中石油烃的浓度 ρ （mg/L），按公式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \times \frac{1}{1000} \times f \quad (1)$$

式中 ρ —样品中萃取性石油烃的质量浓度, mg/L;

ρ_1 —由校准曲线计算所得萃取性石油烃的质量浓度, $\mu\text{g/ml}$;

V —样品取样体积, L;

V_1 —萃取液浓缩定容后的体积, ml;

f —为稀释倍数。

10.3 结果表示

当测定结果大于等于1.00 mg/L时, 数据保留三位有效数字; 当结果小于1.00 mg/L时, 保留小数点后两位。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

6家实验室分别对可萃取性石油烃浓度为0.05 mg/L、0.10 mg/L、1.00 mg/L的统一样品进行了测定, 实验室内相对标准偏差分别为: 6.1%~6.8%、7.0%~9.6%、9.0%~11.9%; 实验室间相对标准偏差分别为: 6.7%、9.2%、10.4%; 重复性限分别为: 0.008 mg/L、0.02 mg/L、0.3 mg/L; 再现性限分别为: 0.01 mg/L、0.03 mg/L、0.4 mg/L。

11.2 准确度

6家实验室分别对地表水、生活污水、海水和石化工业废水样品进行了加标测定, 加标量分别为0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.10 mg/L、1.00 mg/L, 可萃取性石油烃的加标回收率范围分别为: 84.0%~96.0%、78.0%~101%、74.0%~92.6%、82.9%~108%; 加标回收率最终值分别为: 91.3%±11%、85.2%±17%、85.8%±15%、90.0%±19%。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每20个样品或每批样品(少于20个样品/批)至少做1个实验室空白和全程序空白, 空白值应低于方法检出限。

12.2 平行样

每批样品至少应测定10%的平行样, 样品数量少于10个时, 应至少测定1个平行样。当测定结果为10倍检出限以内(含10倍检出限), 平行双样测定结果的相对偏差应为 $\leq 50\%$; 当测定结果大于10倍检出限, 平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 25\%$ 。

12.3 样品加标

每20个样品或每批样品至少做1个基体加标分析, 样品中可萃取性石油烃的加标回收率应在70.0%-120%。

12.4 标准曲线

初次校准时标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。

每测定20个样品应进行连续校准, 测定一个校准曲线中间浓度标准溶液, 测定结果与

初始校准的相对误差应在 $\pm 20\%$ 范围内。

13 废弃物的处理

实验过程中产生的所有废液应置于密闭容器中保存，委托有资质的单位进行处理。

14 注意事项

柱流失的谱图需定期检查，以免色谱柱性能变化带来偏差。

附录 A
(资料性附录)
实际样品中石油烃色谱图

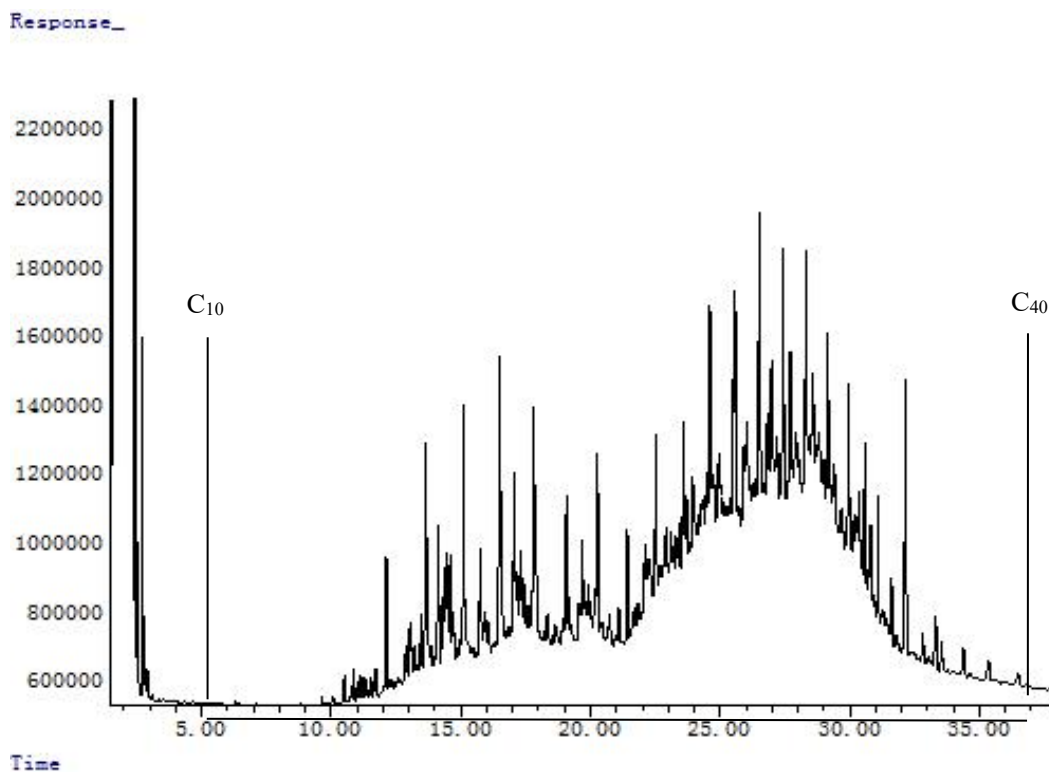


图 A.1 某实际水样中石油烃气相色谱图