



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1051-2019

土壤 石油类的测定
红外分光光度法

**Soil—Determination of petroleum oil
—Infrared spectrophotometry**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-10-24 发布

2020-04-24 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	5
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	6
12 废物处理.....	6
13 注意事项.....	7

前 言

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

本标准规定了测定土壤中石油类的红外分光光度法。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心。

本标准验证单位：辽宁省生态环境监测中心、辽宁省沈阳生态环境监测中心、长春市环境监测中心站、辽宁省大连生态环境监测中心、辽宁省辽阳生态环境监测中心和辽宁省盘锦生态环境监测中心。

本标准生态环境部2019年10月24日批准。

本标准自2020年4月24日起实施。

本标准由生态环境部解释。

土壤 石油类的测定 红外分光光度法

警告：实验中所使用的四氯乙烯对人体健康有害，标准溶液配制、样品制备以及测定过程应在通风橱内进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤中石油类的红外分光光度法。

本标准适用于土壤中石油类的测定。

当取样量为 10 g，提取液体积为 50 ml，使用 40 mm 石英比色皿时，方法检出限为 4 mg/kg，测定下限为 16 mg/kg。

2 规范性引用文件

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

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 石油类 petroleum

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

4 方法原理

土壤用四氯乙烯提取，提取液经硅酸镁吸附，除去动植物油等极性物质后，测定石油类。石油类的含量由波数分别为 2930 cm^{-1} (CH_2 基团中 C—H 键的伸缩振动)、2960 cm^{-1} (CH_3 基团中 C—H 键的伸缩振动)和 3030 cm^{-1} (芳香环中 C—H 键的伸缩振动)处的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} ，根据校正系数进行计算。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为蒸馏水或同等纯度的水。

5.1 四氯乙烯 (C_2Cl_4)：以干燥 40 mm 空石英比色皿为参比，在波数 2930 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 处吸光度应分别不超过 0.34、0.07 和 0。

5.2 正十六烷 (C₁₆H₃₄): 色谱纯。

5.3 异辛烷 (C₈H₁₈): 色谱纯。

5.4 苯 (C₆H₆): 色谱纯。

5.5 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)。

置于马弗炉内 450℃加热 4 h, 稍冷后置于磨口玻璃瓶中, 置于干燥器内贮存。

5.6 硅酸镁 (MgSiO₃): 150 μm~250 μm (100 目~60 目)。

取硅酸镁于瓷蒸发皿中, 置于马弗炉内 450℃加热 4 h, 稍冷后移入干燥器中冷却至室温, 置于磨口玻璃瓶中保存。使用时, 称取适量的硅酸镁于磨口玻璃瓶中, 根据硅酸镁的质量, 按 6% (m/m) 比例加入适量的蒸馏水, 密塞并充分振荡, 放置 12 h 后使用。

5.7 石英砂: 270 μm~830 μm (50 目~20 目)。

置于马弗炉内 450℃烘烤 4 h, 稍冷后置于磨口玻璃瓶中, 置于干燥器内贮存。

5.8 玻璃纤维滤膜: 直径 60 mm。

置于马弗炉内 450℃烘烤 4 h, 稍冷后置于干燥器内贮存。

5.9 正十六烷标准贮备液: ρ≈10000 mg/L。

称取 1.0 g (准确至 0.1 mg) 正十六烷 (5.2) 于 100 ml 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.1) 稀释定容至标线, 摇匀。0℃~4℃冷藏、避光可保存 1 年。或购买市售有证标准物质。

5.10 正十六烷标准使用液: ρ=1000 mg/L。

将正十六烷标准贮备液 (5.9) 用四氯乙烯 (5.1) 稀释定容于 100 ml 容量瓶中。临用现配。

5.11 异辛烷标准贮备液: ρ≈10000 mg/L。

称取 1.0 g (准确至 0.1 mg) 异辛烷 (5.3) 于 100 ml 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.1) 定容, 摇匀。0℃~4℃冷藏、避光可保存 1 年。或购买市售有证标准物质。

5.12 异辛烷标准使用液: ρ=1000 mg/L。

将异辛烷标准贮备液 (5.11) 用四氯乙烯 (5.1) 稀释定容于 100 ml 容量瓶中。临用现配。

5.13 苯标准贮备液: ρ≈10000 mg/L。

称取 1.0 g (准确至 0.1 mg) 苯 (5.4) 于 100 ml 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.1) 定容, 摇匀。0℃~4℃冷藏、避光可保存 1 年。或购买市售有证标准物质。

5.14 苯标准使用液: ρ=1000 mg/L。

将苯标准贮备液 (5.13) 用四氯乙烯 (5.1) 稀释定容于 100 ml 容量瓶中。临用现配。

5.15 石油类标准贮备液: ρ≈10000 mg/L。

按 65: 25: 10 (V/V) 的比例, 量取正十六烷 (5.2)、异辛烷 (5.3) 和苯 (5.4) 配制混合物。称取 1.0 g (准确至 0.1 mg) 混合物于 100 ml 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.1) 定容, 摇匀。0℃~4℃冷藏、避光可保存 1 年。或购买市售有证标准物质。

5.16 石油类标准使用液: ρ=1000 mg/L。

将石油类标准贮备液 (5.15) 用四氯乙烯 (5.1) 稀释定容于 100 ml 容量瓶中。临用现配。

5.17 玻璃棉。

使用前，将玻璃棉用四氯乙烯（5.1）浸泡洗涤，晾干备用。

5.18 吸附柱。

在内径 10 mm、长约 200 mm 的玻璃柱出口处填塞少量玻璃棉（5.17），将硅酸镁（5.6）缓缓倒入玻璃柱中，边倒边轻轻敲打，填充高度约为 80 mm。

6 仪器和设备

6.1 红外测油仪或红外分光光度计：能在 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 、 3030 cm^{-1} 处测量吸光度，并配有 40 mm 带盖石英比色皿。

6.2 水平振荡器：振荡频次为（150~250）次/min。

6.3 马弗炉。

6.4 天平：感量为 0.01 g 和 0.0001 g。

6.5 具塞锥形瓶：100 ml。

6.6 玻璃漏斗：直径为 60 mm。

6.7 采样瓶：500 ml，广口棕色玻璃瓶，具聚四氟乙烯衬垫。

6.8 一般实验室常用器皿和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 166 的相关要求进行样品的采集和保存。样品装满装实采样瓶（6.7），密封后置于冷藏箱内，尽快运回实验室分析。若暂时不分析，应在 4°C 以下冷藏保存，保存时间为 7 d。

7.2 样品的制备

除去样品中的异物（石子、叶片等），混匀。称取 10 g（精确至 0.01 g）样品，加入适量无水硫酸钠（5.5），研磨均化成流沙状，转移至具塞锥形瓶（6.5）中。

7.3 干物质含量的测定

在称取样品的同时，另取一份样品，按照 HJ 613 测定土壤样品干物质含量。

7.4 试样的制备

在锥形瓶（7.2）中加入 20.0 ml 四氯乙烯（5.1），密封，置于振荡器（6.2）中，以 200 次/min 的频次振荡提取 30 min。静置 10 min 后，用带有玻璃纤维滤膜（5.8）的玻璃漏斗（6.6）将提取液过滤至 50 ml 比色管中。再用 20.0 ml 四氯乙烯（5.1）重复提取一次，将提取液和样品全部转移过滤。用 10.0 ml 四氯乙烯（5.1）洗涤具塞锥形瓶、滤膜、玻璃漏斗以及土壤样品，合并提取液。将提取液倒入吸附柱（5.18），弃去前 5 ml 流出液，保留剩余流出液，待测。

注：如土壤样品中石油类含量过高，可适当增加重复提取次数。

7.5 空白试样的制备

称取 10 g (精确到 0.01 g) 石英砂 (5.7) 代替土壤样品, 按与试样制备 (7.4) 相同的步骤进行空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 校准

分别移取 2.00 ml 正十六烷标准使用液 (5.10)、2.00 ml 异辛烷标准使用液 (5.12) 和 10.00 ml 苯标准使用液 (5.14) 于 3 个 100 ml 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.1) 定容至标线, 摇匀。正十六烷、异辛烷和苯标准溶液的浓度分别为 20.0 mg/L、20.0 mg/L 和 100 mg/L。

以 40 mm 石英比色皿加入四氯乙烯 (5.1) 为参比, 分别测量正十六烷、异辛烷和苯标准溶液在 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 、 3030 cm^{-1} 处的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 。将正十六烷、异辛烷和苯标准溶液在上述波数处的吸光度按照公式 (1) 联立方程式, 经求解后分别得到相应的校正系数 X 、 Y 、 Z 和 F 。

$$\rho_1 = X \cdot A_{2930} + Y \cdot A_{2960} + Z \cdot \left(A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F} \right) \quad (1)$$

式中: ρ_1 ——石油类标准溶液浓度, mg/L;

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

X ——与 CH_2 基团中 C—H 键吸光度相对应的系数, mg/L/吸光度;

Y ——与 CH_3 基团中 C—H 键吸光度相对应的系数, mg/L/吸光度;

Z ——与芳香环中 C—H 键吸光度相对应的系数, mg/L/吸光度;

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

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

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

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

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

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

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

由公式 (5) 可得 Z 值。

式中: $\rho(H)$ ——正十六烷标准溶液的浓度, mg/L;

$\rho(I)$ ——异辛烷标准溶液的浓度, mg/L;

$\rho(B)$ ——苯标准溶液的浓度, mg/L;

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

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

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

注: 红外测油仪或红外分光光度计出厂时如果设定了校正系数, 可以直接按 11.3.1 进行校正系数的检验。

8.2 试样的测定

将经硅酸镁吸附后的剩余流出液(7.4)转移至 40 mm 石英比色皿中, 以四氯乙烯(5.1)作参比, 在波数 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 、 3030 cm^{-1} 处测量其吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 。按照公式(1)计算石油类浓度。

8.3 空白试验

按与试样的测定(8.2)相同的步骤, 进行空白试样(7.5)的测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

土壤中石油类的含量 w (mg/kg), 按照公式(6)进行计算:

$$w = \frac{\rho_2 \cdot V}{m \cdot W_{dm}} \quad (6)$$

式中: w ——土壤中石油类的含量, mg/kg;

ρ_2 ——提取液中石油类浓度, mg/L;

V ——提取液体积, ml;

m ——土壤样品质量, g;

W_{dm} ——土壤干物质含量, %。

9.2 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致, 最多保留 3 位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对石油类浓度约为 30 mg/kg 的花园土壤统一样品、70 mg/kg 的污灌区土壤统一样品和 150 mg/kg 的炼铁厂土壤统一样品进行 6 次重复测定, 实验室内相对标准偏差分别为 5.0%~7.4%、3.9%~5.9%和 1.9%~4.0%; 实验室间相对标准偏差分别为 3.9%、

2.7%和2.4%；重复性限分别为5 mg/kg、9 mg/kg和11 mg/kg；再现性限分别为6 mg/kg、10 mg/kg和14 mg/kg。

10.2 准确度

六家实验室分别对石油类浓度约为30 mg/kg的花园土壤统一样品、70 mg/kg的污灌区土壤统一样品和150 mg/kg的炼铁厂土壤统一样品进行加标分析测定，加标量分别为300 μg、700 μg和1500 μg，加标回收率范围分别为83.6%~88.9%、84.9%~91.7%和84.4%~90.3%；加标回收率最终值分别为(86.5±4.2)%、(88.0±5.0)%和(87.1±4.8)%。

11 质量保证和质量控制

11.1 四氯乙烯品质检验

四氯乙烯须避光保存。使用前须按照(5.1)进行四氯乙烯品质检验和判定，确认符合要求后方可使用。

11.2 空白试验

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

11.3 校正系数检验

每批样品均应进行校正系数的检验，使用时根据所需浓度，取适量的石油类标准使用液(5.16)，以四氯乙烯为溶剂配制适当浓度的石油类标准溶液，与试样测定(8.2)相同的步骤进行测定，按照公式(1)计算石油类标准溶液的浓度。如果测定值与标准值的相对误差在±10%以内，则校正系数可采用，否则重新测定校正系数并检验，直至符合条件为止。

也可使用有证标准物质/样品进行检验。

11.4 平行样

每20个样品或每批次(≤20个样品/批)样品应测定一个平行样品，平行样的相对偏差应≤30%。

11.5 基体加标

每20个样品或每批次(≤20个样品/批)样品应测定一个基体加标样品，加标回收率应控制在70%~110%之间。

12 废物处理

实验中产生的废物应分类收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

13 注意事项

13.1 同一批样品测定所使用的四氯乙烯应来自同一瓶，如样品数量多，可将多瓶四氯乙烯混合均匀后使用。

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