

团 体 标 准

T/CSES 175—2025
T/GDSES 23—2024

固体废物 可提取石油烃总量的测定 红外分光光度法

Solid waste—Determination of total extractable petroleum hydrocarbons
—Infrared spectrophotometry

2024-12-05 发布

2024-12-05 实施

中国环境科学学会
广东省环境科学学会

发布

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 样品	3
8 分析步骤	4
9 结果计算与表示	5
10 准确度	5
11 质量保证和质量控制	6
12 废物处理	6
附录 A (资料性) 方法的精密度和正确度	7

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由广东省环境科学研究院提出。

本文件由中国环境科学学会、广东省环境科学学会归口。

本文件起草单位：广东省环境科学研究院、中国环境科学研究院、广东省广州市生态环境监测中心站、广东建研环境监测股份有限公司、广东维中检测技术有限公司、广东国信环保技术有限公司、广东实朴检测服务有限公司、中科检测技术服务（广州）股份有限公司。

本文件主要起草人：曹俊、王宗爽、胡丹心、伍银爱、陈灿、李琴、陈培旭、徐舒、林宇涛、李超、刘鸿生、谢超、孔令鹏、陈政谊、肖裕泽、杨学灵、马杜娟、冯杰、吴德栋、刘江玲、房献宝、许青、陈刁丽、卓晓婵、陈海燕、黄耀峰、宗同强。

固体废物 可提取石油烃总量的测定 红外分光光度法

警告：实验中所用的有机溶剂和标准物质为有毒物质，标准溶液配制及样品前处理过程应在通风橱中进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或直接接触皮肤和衣服。

1 范围

本文件规定了使用红外分光光度法测定固体废物中可提取石油烃总量的方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品采集与保存、样品制备、分析步骤、结果计算与表示、准确度、质量保证和质量控制、废物处理。

本文件适用于固态、半固态和液态固体废物中可由四氯乙烯提取的石油烃总量的测定。

当取样量为10.00 g，提取液体积为50 mL，固态和半固态固体废物方法检出限为10 mg/kg，测定下限为40 mg/kg。

当取样量为10.00 g，提取液体积为50 mL，液态固体废物方法检出限为30 mg/kg，测定下限为120 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ 298 危险废物鉴别技术规范

HJ 1051—2019 土壤 石油类的测定 红外分光光度法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

可提取石油烃总量 total extractable petroleum hydrocarbons

在本文件规定的条件下，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

固体废物中的石油烃经四氯乙烯提取，提取液经硅酸镁对动植物油、阴离子表面活性剂等物质进行吸附净化，用红外分光光度计测定提取液中石油烃总量。石油烃总量通过测定波数 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）、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} ，根据校正系数或校准曲线进行计算。

5 试剂和材料

5.1 实验用水：不含目标化合物的纯水。

5.2 四氯乙烯（ C_2Cl_4 ）：以干燥 4 cm 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。

5.3 正十六烷 (C₁₆H₃₄) : 色谱纯。

5.4 异辛烷 (C₈H₁₈) : 色谱纯。

5.5 苯 (C₆H₆) : 色谱纯。

5.6 无水硫酸钠 (Na₂SO₄) 。

使用前在 450℃ 下灼烧 4 h, 冷却后, 于磨口玻璃瓶中密封保存。

5.7 硅酸镁吸附剂: 0.15 mm~0.25 mm (100 目~60 目), 层析级。

参照 HJ 1051—2019 中 5.6 规定的方法, 使用前, 将硅酸镁置于马弗炉内在 450℃ 下灼烧 4 h, 冷却至室温, 根据硅酸镁的质量, 按照质量比 6% 的比例加入蒸馏水, 充分振荡, 置于干燥器内放置 12 h 后使用。

5.8 石英砂: 0.27 mm~0.83 mm (50 目~20 目) 。

置于马弗炉, 在 450℃ 下灼烧 4 h, 冷却后置于干燥器中保存。

5.9 正十六烷标准贮备液: $\rho=10000$ mg/L。

参照 HJ 1051—2019 中 5.9 规定的方法, 采用正十六烷 (5.3) 进行配置, 或直接购买有证标准溶液。

5.10 正十六烷标准使用液: $\rho=1000$ mg/L。

准确移取 10.00 mL 正十六烷标准贮备液 (5.9) 至 100 mL 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.2) 定容至刻度线。临用现配。

5.11 异辛烷标准贮备液: $\rho=10000$ mg/L。

参照 HJ 1051—2019 中 5.11 规定的方法, 采用异辛烷 (5.4) 进行配置, 或直接购买有证标准溶液。

5.12 异辛烷标准使用液: $\rho=1000$ mg/L。

准确移取 10.00 mL 异辛烷标准贮备液 (5.11) 于 100 mL 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.2) 定容至刻度线。临用现配。

5.13 苯标准贮备液: $\rho=10000$ mg/L。

参照 HJ 1051—2019 中 5.13 规定的方法, 采用苯 (5.5) 进行配置, 或直接购买有证标准溶液。

5.14 苯标准使用液: $\rho=1000$ mg/L。

准确移取 10.00 mL 苯标准贮备液 (5.13) 于 100 mL 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.2) 定容。临用现配。

5.15 石油烃标准贮备液: $\rho=10000$ mg/L。

参照 HJ 1051—2019 中 5.15 规定的方法, 采用正十六烷 (5.3)、异辛烷 (5.4) 和苯 (5.5) 进行配置, 或直接购买有证标准溶液。

5.16 石油烃标准使用液: $\rho=1000$ mg/L。

准确移取 10.00 mL 石油烃标准贮备液 (5.15) 于 100 mL 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.2) 定容至刻度线。临用现配。

5.17 玻璃棉: 直径 5 μ m~10 μ m。

使用前, 用四氯乙烯 (5.2) 浸泡 12 h, 晾干备用。

5.18 玻璃纤维滤膜: 直径 100 mm, 孔径 0.45 μ m。

置于马弗炉内, 在 450℃ 下灼烧 4 h, 冷却后置于干燥器中保存。

5.19 硅酸镁层析柱: 内径 10 mm、长度 300 mm 的玻璃或聚四氟乙烯柱, 底部带粗孔玻璃砂芯。

称取适量的硅酸镁吸附剂 (5.7) 于玻璃烧杯中, 加入适量四氯乙烯 (5.2), 制备硅酸镁吸附剂悬浮液, 然后将悬浮液转移至净化柱中, 轻敲净化柱以填实吸附剂, 硅酸镁吸附剂填充高度不少于 80 mm。

5.20 固相萃取小柱: 1000 mg/6 mL 硅酸镁玻璃柱或其他等效柱子。

6 仪器和设备

6.1 红外分光光度计或红外测油仪: 能在 2930 cm⁻¹、2960 cm⁻¹、3030 cm⁻¹ 处测量吸光度, 并配有 1 cm 和 4 cm 带盖石英比色皿。

6.2 采样工具: 采样探子、采样钻、气动和真空探针、不锈钢取样铲、采样勺、玻璃采样管、搅拌器等工具。

- 6.3 采样瓶：500 mL，广口棕色玻璃瓶，内具聚四氟乙烯衬垫。
- 6.4 制样工具：玛瑙研磨机、药碾、玛瑙研钵或玻璃研钵、标准套筛、十字分样板、分样铲、分样器等制样工具。
- 6.5 马弗炉：室温至 1200℃。
- 6.6 冻干干燥设备。
- 6.7 天平：感量为 0.01 g 和 0.0001 g。
- 6.8 水平振荡器：振荡频次为（150~250）次/min。
- 6.9 超声清洗器。
- 6.10 固相萃取装置。
- 6.11 一般实验室常用器皿和设备。

7 样品

7.1 采集与保存

按照HJ 298的相关规定进行样品的采集。采集的样品保存在洁净、不存在干扰的棕色玻璃瓶内。样品如暂不能分析固态和半固态样品在20℃~25℃避光保存，保存时间不超过7天；液态样品4℃以下冷藏避光保存，保存时间不超过7天；固态和半固态样品及液态样品在-20℃冷冻避光保存，保存时间不超过30天。

7.2 样品制备

7.2.1 固态和半固态样品的制备

按照 HJ/T 20 进行固态和半固态样品的制备，固态和半固态样品的制备主要包括粉碎、筛分、混匀、缩分四个步骤。对于容易研磨的固态和半固态固体废物样品，直接研磨；对于不容易研磨的固态和半固态固体废物样品，可以用剪碎、撕碎或者其他机械方法破碎；研磨或破碎至样品粒度达到相应排料的最大粒度（最大粒度指筛余量约 5% 的筛孔尺寸），根据研磨的最大粒度，选择相应筛号的不锈钢筛，过筛，将过筛后的样品充分混匀、缩分。

7.2.2 液态样品的制备

按照HJ/T 20进行液态样品的制备。液态样品可以通过手动摇晃、倒置、滚动、手工搅拌，或机械搅拌等方式将样品混匀，样品混匀后，采用二分法，每次减量一半，直至试验分析用量的10倍为止。

7.3 试样制备

7.3.1 提取

7.3.1.1 固态和半固态样品的提取

7.3.1.1.1 振荡萃取法

称取10 g（精确到0.01 g）样品（若样品浓度过高时，可适当减少取样量）至研钵中，加入适量无水硫酸钠（5.6），研磨均化成流沙状，转移至具塞平底烧瓶中。向具塞平底烧瓶中加入20.0 mL四氯乙烯（5.2），密封，置于振荡器（6.8）中，振荡频次调节为200次/min，振荡提取30 min。静置10 min后，通过带有玻璃纤维滤膜（5.18）的玻璃漏斗将提取液过滤至50 mL比色管中，再加入20.0 mL四氯乙烯（5.2）重复提取一次，将提取液和样品全部转移过滤，合并提取液。用适量四氯乙烯（5.2）润洗玻璃漏斗和样品，润洗液合并至提取液中，定容，待净化。

7.3.1.1.2 超声萃取法

称取10 g（精确到0.01 g）样品（若样品浓度过高时，可适当减少取样量）至研钵中，加入适量无水硫酸钠（5.6），研磨均化成流沙状，将样品转移至具塞平底烧瓶中。向具塞平底烧瓶中加入20.0 mL四氯乙烯（5.2），密封，置于超声清洗器（6.9）中，在低于20℃温度下超声提取30 min。静置10 min

后, 通过带有玻璃纤维滤膜 (5.18) 的玻璃漏斗将提取液过滤至50 mL比色管中, 再加入20.0 mL四氯乙烯 (5.2) 重复提取一次, 将提取液和样品全部转移过滤, 合并提取液。用适量四氯乙烯 (5.2) 润洗玻璃漏斗和样品, 润洗液合并至提取液中, 定容, 待净化。

注1: 固体和半固态样品中石油烃的提取可选用振荡法或超声萃取法。

注2: 试样制备过程, 实验室温度宜保持在20℃~30℃之间, 湿度≤80%。

注3: 若加入四氯乙烯无法完全浸泡样品, 宜增加四氯乙烯, 使加入四氯乙烯液面高于样品1 cm。

7.3.1.2 液态样品的提取

称取10 g (精确到0.01 g) 样品 (若样品浓度过高时, 可适当减少取样量) 至分液漏斗中, 加入90 mL蒸馏水, 混匀, 再加入20.0 mL四氯乙烯 (5.2), 充分振荡5 min, 并经常开启旋塞排气, 静置分层。提取液经装有适量无水硫酸钠的漏斗进行脱水, 收集至50 mL比色管中, 再重复提取一次, 将提取液过滤, 合并提取液, 用适量四氯乙烯 (5.2) 润洗玻璃漏斗, 润洗液合并至提取液中, 定容, 待净化。

7.3.2 净化

7.3.2.1 层析柱法

用5.0 mL四氯乙烯 (5.2) 浸润硅酸镁层析柱 (5.19), 待柱上四氯乙烯近干时, 移取25.00 mL提取液 (7.3.1) 转移至净化柱中, 弃去前5 mL流出液, 用25 mL比色管收集剩余流出液, 提取液全部转移后用适量四氯乙烯 (5.2) 润洗提取液收集装置, 润洗液转移至净化柱, 收集润洗液, 与流出液合并, 定容, 待测。

7.3.2.2 固相萃取法

将固相萃取小柱 (5.20) 固定在固相萃取装置 (6.10) 上, 用5.0 mL四氯乙烯 (5.2) 冲洗固相萃取小柱, 待溶剂冲洗完毕, 关闭流速控制阀, 再加入5.0 mL四氯乙烯 (5.2) 浸润固相萃取小柱5 min, 打开控制阀, 待柱上四氯乙烯近干时, 移取10.00 mL提取液 (7.3.1) 转移至小柱中, 控制流速在4 mL/min以下, 用10 mL比色管收集流出液, 提取液全部转移后用适量四氯乙烯 (5.2) 润洗提取液收集装置, 润洗液转移至净化柱, 收集润洗液, 与流出液合并, 定容, 待测。

注1: 提取液的净化方法可选用层析柱法或固相萃取法。

注2: 若提取液中石油烃总量浓度过高, 宜将提取液稀释后再净化。

注3: 若提取液中动植物油、阴离子表面活性剂等极性物质含量过高, 宜重复净化步骤1~2次。

7.3.3 空白试样的制备

称取10 g (精确到0.01 g) 石英砂替代固态或半固态样品, 或称取10 g (精确到0.01 g) 蒸馏水替代液态固体废物, 按与样品制备相同的步骤进行空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 校准

8.1.1 校正系数法

校准步骤参照 HJ 1051—2019 中第8章的规定进行。

8.1.2 校准曲线法

低浓度校准曲线绘制: 吸取5.00 mL 1000 mg/L石油烃标准使用液 (5.16) 于50 mL容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.2) 稀释至刻度线, 制得100 mg/L石油烃标准溶液。分别吸取0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL石油烃标准溶液至10 mL比色管, 用四氯乙烯 (5.2) 稀释至刻度线, 浓度标准系列为0.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、40.0 mg/L、60.0 mg/L、80.0 mg/L、100 mg/L, 用4 cm石英比色皿, 以四氯乙烯 (5.2) 为参比, 在波数2930 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 、3030 cm^{-1} 测量其吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 。以仪器自动校正后的吸收值为纵坐标, 石油烃浓度为横坐标绘制校准曲线。

高浓度校准曲线绘制：分别吸取0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL石油烃使用液（5.16）至10 mL比色管，用四氯乙烯（5.2）稀释至刻度线，浓度标准系列为0.00 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、400 mg/L、500 mg/L，用1 cm石英比色皿，以四氯乙烯（5.2）为参比，在波数2930 cm⁻¹、2960 cm⁻¹、3030 cm⁻¹测量其吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 。以仪器自动校正后的吸收值为纵坐标，石油烃浓度为横坐标绘制校准曲线。

注：可根据红外分光光度计或红外测油仪性能选用校正系数法或校准曲线法。

8.2 试样的测定

将测试液（7.3.2）按照与校准（8.1）相同的条件进行试样的测定，计算测试液中石油烃总量的浓度。

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（7.3.3）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

可提取石油烃总量 w (mg/kg)，按照公式（1）进行计算。

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

式中：

w —— 样品中可提取石油烃总量，mg/kg；

ρ —— 测试液中石油烃的浓度，mg/L；

V_1 —— 提取液体积，mL；

V_3 —— 测试溶液的定容体积，mL；

m —— 样品质量，g；

V_2 —— 净化时所用提取液体积，mL；

f —— 制备测试溶液时所产生的稀释倍数。

9.2 结果表示

测定结果保留整数，最多保留3位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

六家实验室采用振荡萃取法对浓度范围 45.2 mg/kg~1.77×10⁴ mg/kg 的 3 个固态和半固态固体废物样品重复测定 6 次；六家实验室采用超声萃取法对浓度范围 71.5 mg/kg~9.22×10⁴ mg/kg 的 3 个固态和半固态固体废物样品重复测定 6 次；六家实验室对浓度范围 202 mg/kg~4.78×10³ mg/kg 的 3 个液态固体废物样品重复测定 6 次；计算实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性 r 、再现性 R 。方法精密度结果参见附录 A 中表 A.1。

10.2 正确度

六家实验室采用振荡萃取法对浓度范围 45.2 mg/kg~1.77×10⁴ mg/kg 的 3 个固态和半固态固体废物样品进行加标试验，重复测定 6 次；六家实验室采用超声萃取法对浓度范围 71.5 mg/kg~9.22×10⁴ mg/kg 的 3 个固态和半固态固体废物样品进行加标试验，重复测定 6 次；六家实验室对浓度范围 202 mg/kg~4.78×10³ mg/kg 的 3 个液态固体废物样品进行加标试验，重复测定 6 次；计算加标回收率范围和加标回收率最终值。方法正确度结果参见附录 A 中表 A.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 四氯乙烯品质检验

四氯乙烯使用前应按照 5.2 进行四氯乙烯品质检验和判定，确认符合要求后方可使用。

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

11.2 空白试验

每分析一批（ ≤ 20 个）样品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 校准

11.3.1 校正系数检验

若采用校正系数法测定试样石油烃含量，每分析一批（ ≤ 20 个）样品应进行校正系数的检验，石油烃标准溶液测定值与标准值的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内，否则重新测定校正系数并检验，直至符合条件为止。

11.3.2 校准曲线检验

若采用校准曲线绘制法测定试样石油烃含量，校准曲线的相关系数应 ≥ 0.999 。每分析一批（ ≤ 20 个）样品应进行一次校准，校准点测定值与标准值的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。

11.4 平行样

每分析一批（ ≤ 20 个）样品应测定一个平行样品，平行样的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

11.5 基体加标

每分析一批（ ≤ 20 个）样品应测定一个基体加标样品，加标回收率控制在 $60\% \sim 130\%$ 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，依法处置。

附 录 A
(资料性)
方法的精密度和正确度

表 A.1 给出了不同样品类型的方法精密度，表 A.2 给出了不同样品类型的方法正确度。

表 A.1 方法精密度汇总表

样品类型	提取方法	含量 /mg/kg	实验室内相对 标准偏差 /%	实验室间相对 标准偏差 /%	重复性限 r /mg/kg	再现性限 R /mg/kg
固态和半 固态固体 废物	振荡萃取	45.2	4~11	12	9.4	17.2
		3.56×10^3	1.0~12	8	631	893
		1.77×10^4	1.8~9	7	2.54×10^3	3.86×10^3
	超声萃取	71.5	6~13	17	17.0	37.0
		310	4~9	6	55.3	78.2
		9.22×10^4	2.4~13	17	1.65×10^4	4.65×10^4
液态固体 废物	—	202	2.0~15	10	50.3	70.6
		1.04×10^3	2.3~8	18	125	541
		4.78×10^3	1.0~6	18	389	2.42×10^3

表 A.2 方法正确度汇总表

样品类型	提取方法	含量 /mg/kg	加标回收率 /%	\bar{P} ^a /%	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ ^b /%
固态和半 固态固体 废物	振荡萃取	45.2	80.5~107	93.8	93.8 ± 18.0
		3.56×10^3	80.2~102	90.2	90.2 ± 16.8
		1.77×10^4	82.3~96.2	89.0	89.0 ± 11.4
	超声萃取	71.5	85.7~120	96.9	96.9 ± 25.0
		310	73.5~114	92.6	92.6 ± 27.0
		9.22×10^4	81.2~117	103	103 ± 25.2
液态固体 废物	—	202	86.3~105	95.9	95.9 ± 13.6
		1.04×10^3	83.3~102	92.3	92.3 ± 14.0
		4.78×10^3	91.4~99.2	95.7	95.7 ± 6.4

^a \bar{P} 表示六家实验室加标回收率的均值。
^b $S_{\bar{P}}$ 表示六家实验室加标回收率的标准偏差。