

	均值	72.8	63.3		70.6	57.2		66.0
	标准差	10.8	8.3		2.5	5.6		9.1
实验室 4	样本量	6	6		6	6		24
	均值	112.6	144.3		100.3	84.8		110.5
	标准差	18.2	30.4		13.3	3.8		28.5
实验室 5	样本量		3	3		3	3	12
	均值		97.1	80.1		79.5	77.0	83.5
	标准差		8.7	5.1		3.1	9.4	10.3
实验室 6	样本量	2	3		3	4		12
	均值	140.9	127.7		138.7	105.9		125.4
	标准差	4.3	15.5		15.5	7.9		18.4
实验室 7	样本量	3	3		3	3		12
	均值	100.1	123.4		82.1	94.1		99.9
	标准差	17.9	14.6		7.9	5.2		19.0
实验室 8	样本量	3	3		3	3		12
	均值	65.0	38.3		92.8	51.9		62.0
	标准差	16.0	21.9		36.5	12.8		29.1
所有实验室	样本量	20	30	9	21	31	9	120
	均值	98.8	92.5	71.3	95.5	78.6	75.3	87.6
	标准差	28.7	42.9	14.1	25.3	18.0	9.5	29.7

4-5 石油类

1.0 适用范围

1.1 本方法适用与土壤样品中石油类的测定。

2.0 方法摘要

2.1 受石油污染的土壤(或底质),常用氯仿提取,挥发去氯仿,于60°C恒重后即氯仿提取物。能反映有机污染状况。

2.2 氯仿提取物用热乙醇-氢氧化钾液处理,使有机酸,腐植酸,油脂等皂化后,以石油醚萃取。其非皂化物进入石油醚层,如果需测非皂化物总量,则赶去石油醚后称重。

或用非分散红外光度法于3.4微米波长处测定吸光度。

2.3 在红外分光光度法中,石油类被定义为经四氯化碳萃取而不被硅酸镁吸附,在波数为2930cm⁻¹, 2960cm⁻¹和3030cm⁻¹全部或部分谱带处有特征吸附的物质。

3.0 干扰

3.1 非分散红外光度法具有一定的选择性，所有含甲基，亚甲基的有机物都将引起干扰。对动、植物性油脂以及脂肪酸物质引起的干扰，可采用预分离方法去除，但要加以说明。

3.2 当萃取液中石油类正构烷烃、异构烷烃和芳香烃的比例含量与标准油差别较大时，非分散红外光度法测定误差也比较大，需采用红外分光光度法测定。

4.0 仪器和设备

4.1 分析天平

4.2 恒温箱

4.3 恒温水浴锅

4.4 分液漏斗

4.5 干燥器

4.6 非分散红外测油仪：能在 2930cm^{-1} ($3.4\mu\text{m}$) 的近红外区进行操作、测定

4.7 红外分光光度计：能在 $3200\sim 2700\text{cm}^{-1}$ 之间进行扫描操作，并配有适当光程的带盖石英比色皿。

4.8 玻璃层析柱，内径 10 mm，长约 200 mm。

5.0 试剂

5.1 氯仿。

5.2 0.5N 氢氧化钾-乙醇液；称取 28 克氢氧化钾，用少量水溶解后，以 95% 乙醇定容至 1000 毫升。

5.3 石油醚：将石油醚 ($30\sim 60^\circ\text{C}$) 重蒸馏，取 $40\sim 42^\circ\text{C}$ 馏分。

5.4 无水硫酸钠，在高温炉内 300°C 加热 2 小时，冷却后装入磨口玻璃瓶中，于干燥器内保存。

5.5 标准油品，15 号机油或 20 号重柴油

5.6 油的标准贮备液，准确称取 100.0 毫克 15 号机油或 20 号重柴油，用四氯化碳溶解并定容至 100 毫升棕色容量瓶中，摇匀。此液含油为 1 毫克/毫升，置于冰箱中保存备用。

5.7 油的标准使用液，准确吸取 1.00 毫升油标准贮备液，再用四氯化碳稀释定容为 10 毫升。摇匀。此溶液含油为 100 微克/毫升。

5.8 四氯化碳，重蒸馏。

5.9 硅酸镁：60-100 目，取硅酸镁于瓷蒸发皿中，置高温炉内 500℃ 加热 2 小时，在炉内冷却至 200℃ 后，移入干燥器中冷却至室温，于磨口玻璃瓶内保存。使用时，称取适量的干燥硅酸镁于磨口玻璃瓶中，根据干燥硅酸镁的重量，按 6% 的比例加适量的蒸馏水，密塞并充分振荡数分钟，放置 12 小时后使用。

6.0 样品的采集、保存和处理

6.1 土壤样品的采集参照土壤监测技术规范。

7.0 步骤

7.1 提取

7.1.1 氯仿提取物：准确称取通过 0.25 毫米筛孔土样 25 克，置于带塞磨口锥形瓶中，加 50 毫升氯仿，加盖，轻轻振摇 1~2 分钟；放置过夜。次日，将锥形瓶置于 50~55℃ 水浴上热浸 1 小时（开始时注意打开盖放两次气）；取下锥形瓶过滤，滤液接收于已知重量的 100 毫升烧杯中。土样再用氯仿热浸两次，每次约 25 毫升，在水浴上加热半小时。每次浸提液分别流入烧杯中。然后把烧杯放在通风橱中 55-58℃ 水浴上，通氮气或通风浓缩至干，擦去外壁水汽，置于 60~70℃ 烘箱中 4 小时，取出于干燥器中冷却半小时后称重，增加的重量即为氯仿提取物。

7.1.2 非皂化物：如果需要测定非皂化物。向氯仿提取物加入 50 毫升 0.5N 氢氧化钾-乙醇液，盖上表面皿，于 65~75℃ 水浴上皂化水解 1 小时。并不时搅拌。皂化完毕取下烧杯，将皂化液转移到 250 毫升分液漏斗中，用 50 毫升水，50 毫升石油醚分别洗烧杯，洗液并入分液漏斗中。加塞，振摇 1~2 分钟（开始时注意排气 2~3 次）静置分离，下层水相再用 25 毫升石油醚提取 1 次，合并两次石油醚提取液，用水洗 2~3 次，每次 50 毫升。振摇 1 分钟（注意放气）。萃取物作非皂化物总量测定。

7.2 测定

7.2.1 重量法测定非皂化物总量

7.2.1.1 将以上石油醚萃取物放入盛有 15 克无水硫酸钠的具塞磨口锥形瓶中，加

塞轻轻摇动，放置片刻后，滤入已知重量的烧杯中，于通风橱中在 40~42℃ 水浴上通氮气或通风浓缩至干，擦去外壁水气，置于 60~70℃ 烘箱中烘 4 小时，取出于干燥器中冷却半小时后称重。增加的重量即为非皂化物。

7.2.1.2 计算

氯仿提取物即总烃量：(毫克/公斤) = $\frac{W}{M} \times 1000$

非皂化物，(毫克/公斤) = $\frac{W}{M} \times 1000$ 。

式中：

W——氯仿提取物或非皂化物重量 (毫克)，

M——土样重量 (克)；

7.2.2 红外分光光度法测定

7.2.2.1 试液制备。将皂化后的石油醚萃取液在通风橱中于 40~42℃ 水浴上通氮气或通风浓缩至干，于 65~70℃ 烘箱中烘半小时，冷却后加 25 毫升四氯化碳溶解。

7.2.2.2 吸附净化

7.2.2.2.1 吸附柱法。将玻璃层析柱出口处填塞少量用四氯化碳溶剂浸泡并晾干的玻璃棉。将处理好的硅酸镁缓缓倒入层析柱中，边倒边轻轻敲打，填充高度为 80cm。之后使试液经过吸附柱，弃去前约 5 ml 的滤出液，余下部分接入玻璃瓶用于测定石油类。

7.2.2.2.2 振荡吸附法。只适合于通过吸附柱后测定结果基本一致的条件下使用。本法适于大批量样品的测量。称取 3 g 硅酸镁吸附剂，倒入 50 ml 磨口三角瓶，加入试液，密塞。将三角瓶置于震振荡器上，以 200 次/min 的速度连续振荡 20 分钟，之后经玻璃砂芯漏斗过滤。滤出液接入玻璃瓶用于测定石油类。

7.2.2.3 测定

7.2.2.3.1 标准曲线的绘制

吸取标准油使用液 0.00, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 毫升，用四氯化碳稀释至 25 毫升，摇匀，即为 0.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10 微克/毫升的系列标准液，使用适当光程的比色皿，从 3200~2700 cm^{-1} 进行扫描，在扫描区域划一直线做基线，测量在

2930 cm^{-1} 处的最大吸收峰值,并用吸光度减去该点基点的吸光度。以标准油使用液的吸光度为纵坐标,浓度为横坐标,绘制校准曲线。

7.2.2.2 样品测定,按标准曲线绘制方法测定经硅酸镁柱净化后试液,从标准曲线上查得石油类物质含量。

7.2.3 非分散红外测油仪测定

7.2.3.1 试液制备:同红外分光光度法

7.2.3.2 吸附净化:同红外分光光度法

7.2.3.3 测定:按照仪器规定调整校正仪器,根据仪器的测量步骤,测定经硅酸镁柱净化后试液中石油类的含量。

8.0 参考资料

水和废水监测分析方法,国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会编

4-6 挥发性有机化合物(VOC)

4-6-1 吹扫捕集-气相色谱-质谱法(GC-MS)

1.0 适用范围

1.1 本方法测定的目标化合物包括二氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,1-二氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、1,3-二氯丙稀、苯、氯仿、反-1,2-二氯乙烯、1,2-二氯丙烷、p-二氯苯、甲苯、二甲苯。

1.2 另外,通过选择适当的GC-MS选择离子检测方式中的监测离子,本方法还可以用于1,2-二溴-3-氯丙烷、苯乙烯、正丁基苯、二溴氯甲烷、溴仿、乙苯、丙苯、3-氯丙烯、氯乙烷、氯乙烯、二氯甲烷、二氯丙二烯、环戊烷、1,1-二氯乙烷、二溴氯甲烷、二溴甲烷、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷、1,3-丁二烯、一溴一氯甲烷、一溴二氯甲烷、1-溴丙烷、2-溴丙烷、正己烷、甲基叔丁基醚、一氯苯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、异丙烯、异丙苯、氧氯丙烯、卞基氯、1-辛烯、氯乙酸乙酯、对-氯甲苯、乙酸乙烯酯、氧丙烯、1,2-二乙苯、1,3-二乙苯、1,4-二乙苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,3,5-三氯苯、二硫化碳、六氯丁二烯、五氯乙烷等化合物的测定。

1.3 各目标化合物检测限如表4-6-1所示。