

废矿物油来源鉴别技术规范

Technical specification for sources identification of used mineral oil

地方标准信息服务平台

2022 - 06 - 24 发布

2022 - 07 - 30 实施

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 总则	3
5 现场调查	4
6 样品采集、运输和保存	4
7 样品前处理及测定	7
8 鉴别	12
9 废物处理	17
附录 A（资料性） 记录表格示例	18
附录 B（资料性） 标签示例	20
附录 C（资料性） 风化百分比图绘制及判定	21
参 考 文 献	24

地方标准信息服务平台

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。

本文件由广西壮族自治区生态环境厅提出并归口。

本文件起草单位：广西壮族自治区生态环境监测中心。

本文件主要起草人：梁柳玲、秦旭芝、许园园、刘珂、叶开晓、张晶、王锦、陈蓓、胡造时、滕云梅、张少梅、罗志祥、李青倩、刘小萍、杨家欢、李丽和、黄彦明、黄宁、潘柳青、陈德翼。

地方标准信息服务平台

废矿物油来源鉴别技术规范

1 范围

本文件规定了废矿物油来源鉴别的现场调查以及样品的采集、储运、保存、分析和鉴别的方法。

本文件适用于发生在广西壮族自治区境内或发生在其他区域但污染广西壮族自治区管辖区域的环境污染事件中或其他来历不明的疑似废矿物油及含矿物油废物的性质与来源鉴别。本文件也适用于矿物油性质与来源鉴别。

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。

- GB 5085.7 危险废物鉴别标准通则
- GB/T 6041 质谱分析方法通则
- GB/T 21247 海面溢油鉴别系统规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

矿物油 mineral oil

经过开采和初加工的原油（或石油）。

3.2

废矿物油 used mineral oil

在开采、加工和使用过程中由于外在因素作用而改变了原有的物理和化学性能，不能继续被使用的矿物油。

3.3

含矿物油废物 mineral oil waste

在矿物油的开采、加工和使用过程中，含矿物油的油泥、油脚、泥浆、浮渣、乳液、油水混合物、残渣、废过滤介质、含油土壤以及其他含矿物油材料等。

3.4

背景样品 background sample

在远离污染现场，并与污染现场相通的其他地点采集，用以显示污染发生前当地环境背景的背景样品。

3.5

污染现场样品 contaminated site sample

在环境污染现场采集的废矿物油或含矿物油废物的样品。

3.6

可疑源样品 suspected source sample

经现场调查，有与污染现场样品来源一致的嫌疑样品。

3.7

油指纹 fingerprints of oils

在一定实验条件下，油的特征谱图及数字化后的数据。

[来源：GB/T 21247—2007, 2.4]

3.8

风化 weathering

油在环境中所发生的包括蒸发、溶解、分散、光降解、乳化、生物降解、蜡重组、吸附和沉降等物理变化、化学变化和生物降解过程。

3.9

风化检查 weathering checking

根据油的风化规律，判定污染现场样品与可疑源样品的油指纹差异是否由风化造成。

3.10

磺化 sulfonating

向有机化合物分子中引入磺酸基团的过程。

3.11

生物标志化合物 biomarker

沉积有机质或矿物燃料（如原油和煤）中那些来源于生物体，在有机质演化过程中具有一定的稳定性，基本保持原始组分的碳架特征，没有或较少发生变化，记录了原始生物母质的特殊分子结构信息的有机化合物。

[来源：GB/T 21247—2007, 2.12]

3.12

诊断比值 diagnostic ratio

油样品中能够表征不同油样的化学组成、用于判别两个油样来源是否一致的某些特定组分之间的比值。

3.13

重复性条件 repeatability conditions

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试程序，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试条件。

[来源：GB/T 21247—2007, 2.18]

3.14

重复性限(r95%) repeatability limit

一个数值r，在重复性条件下，两次测试结果之差的绝对值不超过此数值的概率为95%。

[来源：GB/T 21247—2007, 2.19]

3.15

监管链 chain of custody

在样品储运过程中，为防止样品被有意或无意地污染、更（调）换、丢失或破坏而采取的一系列行动。

3.16

份样 the sample

用采样器一次操作，从采样区域的一个部位按规定质量所采取的样品。

3.17

份样量 weight of a sample

构成一个份样的样品的质量。

3.18

份样数 number of samples

从采样区域中所采集的份样个数。

4 总则

4.1 现场调查、样品采集、运输与保存原则

4.1.1 现场调查应保护现场，并详细记录。

4.1.2 应取得有代表性的污染现场样品和可疑源样品。

4.1.3 样品在采集、运输与保存过程中，采取 6.1、6.2 和 6.6 中的技术措施以防油样发生变化。

4.1.4 样品的采集、封存、流转、前处理、测定等过程应记录图像或视频资料。

4.1.5 应辅以安全防范措施，建立完整的监管链。

4.2 鉴别原则

基于气相色谱/质谱分析，所有样品应在相同分析条件下进行。

4.3 人员要求

4.3.1 现场调查、样品采集、分析人员应取得相应执法证或上岗证。

4.3.2 现场调查应具有至少 2 名执法人员。

4.3.3 样品采集、运输应具有至少 2 名采样人员。

4.3.4 样品交接应至少有 2 名采样人员和 1 名样品管理员。

4.3.5 样品处理、分析、鉴别应至少有 2 名分析人员。

4.4 油样来源鉴别执行程序

油样来源鉴别执行程序见图1。

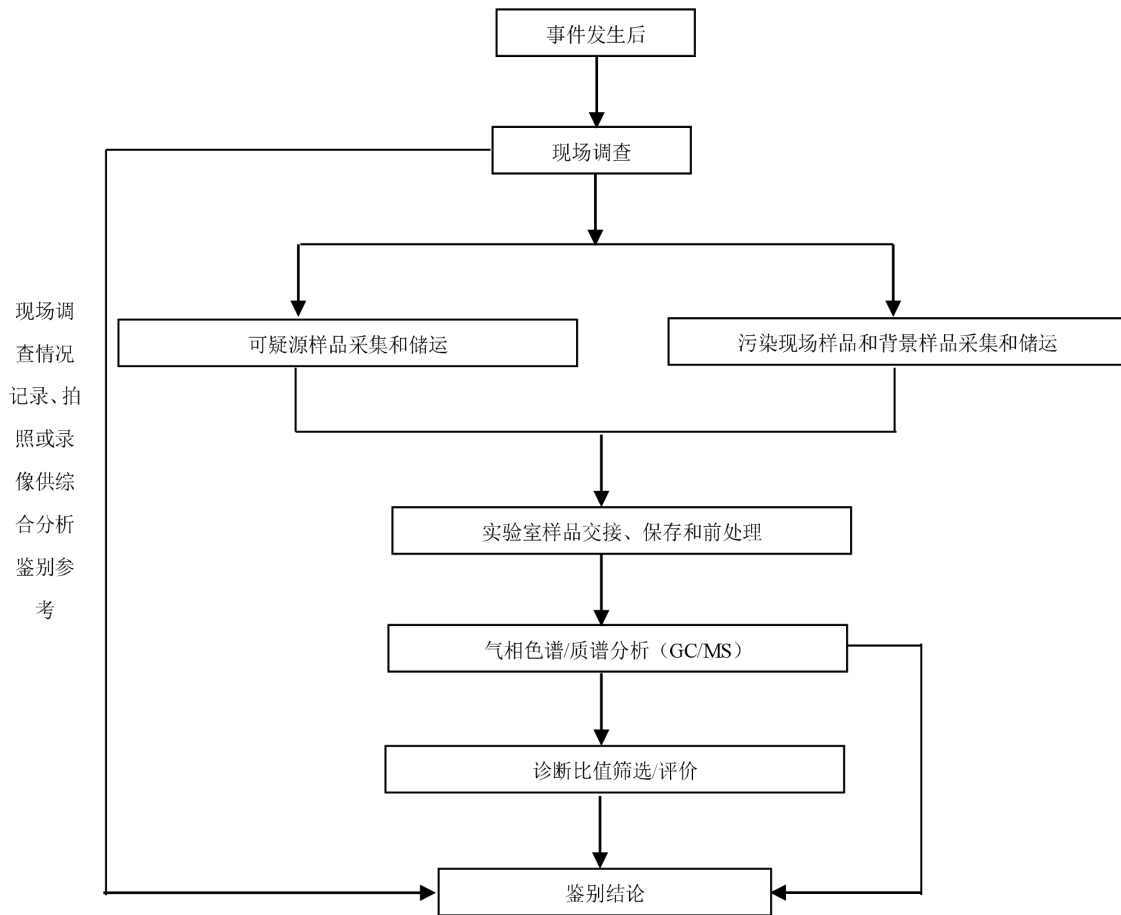


图 1 油样来源鉴别执行程序图

5 现场调查

- 5.1 现场调查应了解与事故有关的各种情况，现场调查表样式参见表 A.1。
- 5.2 现场调查应尽可能取得照片或录像以及书面材料。
- 5.3 对人员进行调查、询问时，应尽可能完善人员信息。

6 样品采集、运输和保存

6.1 采样原则

- 6.1.1 现场采样应作详细记录，采样记录表样式参见表 A.2，样品瓶标签样式参见图 B.1，封条标签样式参见图 B.2。
- 6.1.2 采集的样品应具有代表性，应覆盖不同的污染区域和风化状态，应采集所有可疑源中有代表性的样品，应覆盖不同类型的样品。
- 6.1.3 尽可能以最少的样品获取足够的有代表性的所需信息，同时应考虑采样的可行性和方便性。
- 6.1.4 特殊情况下，可根据管理部门或专家的建议进行样品采集。

- 6.1.5 根据现场调查情况确定可疑源后，应首先从可能性最大的可疑源开始采样。
- 6.1.6 避免人为污染样品。防控措施应考虑采样器具、样品容器、储运及运输工具及车辆、溢漏或储存环境和采样、储运操作。
- 6.1.7 在广西壮族自治区以外行政区域采样时，应取得当地环境监管部门同意且有当地环境监管或监测部门人员在场。

6.2 采样器具

6.2.1 采样器具种类

采样器具种类包括：

- 半固态或固体废物采样：尖头钢锹、钢锤、采样探子、采样钻、不锈钢取样铲、竹片等。
- 液态或半固体废物采样：金属采样勺、玻璃或金属采样管、重瓶采样器、搅拌器等。
- 油膜采样：聚四氟乙烯锥形采样袋、聚四氟乙烯采样网、聚四氟乙烯吸油片等。
- 盛装样品：具塞磨口的广口棕色玻璃瓶或具聚四氟乙烯旋盖的直型棕色玻璃瓶。

6.2.2 采样器具清洗

- 6.2.2.1 采样器具应防止交叉污染，宜采用一次性采样器具，亦可清洗干净后使用。
- 6.2.2.2 在实验室，不锈钢或玻璃采样器具按以下程序清洁：
- a) 用洗涤剂清洗；
 - b) 用热水、蒸馏水冲洗；
 - c) 用分析纯丙酮润洗；
 - d) 晾干备用。
- 6.2.2.3 如确需现场清洁和清洗，应采用可靠的清洗手段，宜采用以下两种方法之一：
- 先用吸油纸擦净，再用洗涤剂和自来水冲洗；
 - 先用吸油纸擦净，再用分析纯的易挥发的可溶解油样的有机溶剂润洗。
- 6.2.2.4 现场清洗完毕的采样器具应达到肉眼不见油痕的效果。
- 6.2.2.5 现场清洗应留存清洗过程最后一步的清洗废液，必要时，可对清洗液进行检测以验证清洗效果，并记录清洗过程、清洗效果和采样顺序。

6.3 份样数

采集的最小份样数为5个，最大份样数不宜多于50个。

6.4 份样量

- 6.4.1 水面油膜、易流动或易混匀的油样取 10 ml~100 ml。
- 6.4.2 油水混合物取 100 ml~500 ml。
- 6.4.3 难流动或难混匀的半固态油样取 100 g~500 g。
- 6.4.4 含油废物应保证所采集的样品中含油量大于 10 g 或 10 ml。
- 6.4.5 对易挥发物质样品容器应预留 25% 顶部空间，其他样品应装满瓶。
- 6.4.6 份样量不足时，也应采集，并注明实际情况。

6.5 采样点位布设

- 6.5.1 从河流、湖库、溪流、池塘及其他蓄水建筑等水面采集油样

6.5.1.1 采样份数

6.5.1.1.1 根据污染现场的范围确定份样数。

6.5.1.1.2 应以污染点为中心，按水流方向在一定间隔的扇形或圆形布点，宜在油层厚的地点采样。

6.5.1.1.3 在污染点上游适当距离采集 1~2 个背景水样。

6.5.1.1.4 采用船只进行样品采集时，应逆流采样，应避免样品受润滑油、燃料油等采样船只用油的污染。

6.5.1.2 厚油膜样品采集

宜用经洗涤的不锈钢、玻璃采样器或一次性聚乙烯采样器、竹筒，将样品装入采样瓶中。

6.5.1.3 薄油膜样品采集

宜用聚乙烯采样袋，采样程序如下：

- a) 将采样袋与带柄的金属环固定在一起，在袋底部裁出直径约 1 cm~2 cm 的圆孔；
- b) 在水面上撇油并从其底部放出多余的水，重复上述动作直至撇到足够油量；
- c) 当袋中的水泄放后，将采样瓶置于袋子的下方；
- d) 将油挤入采样瓶中，尽量装满，密封。

6.5.2 沉积物采集

6.5.2.1 对易沉积于水底的油样，应布设底质采样点。

6.5.2.2 根据污染现场的范围确定份样数。

6.5.2.3 宜采用柱状采样器对沉积物表层的油样进行采集。

6.5.3 从岸滩、土壤或材料表面采集油样

6.5.3.1 采样份数

6.5.3.1.1 根据污染现场的范围确定份样数。

6.5.3.1.2 应以事故地点为中心，按一定间隔的圆形布点采样。

6.5.3.1.3 若地形倾斜或有雨水冲刷，应以事故地点为中心，应按一定间隔的扇形布点采样。

6.5.3.1.4 若倾倒在土壤上或填埋在土壤里，应按一定间隔的网格布点采样。

6.5.3.1.5 同时采集 1~2 个背景样品，背景样品采集未附着或未被污染的石头、沙粒、杂草、土壤或其他材料。

6.5.3.2 采样方式

从石头、沙粒、杂草、土壤或其他材料表面采集油样的程序如下：

- a) 油层较厚时应先刮除表面风化或可能玷污的表层再取样；
- b) 油层薄时可刮下油样；
- c) 若石头、杂草、土壤或其他材料上的油污难以刮下，则将受油污染的材料连同油污全部装入采样瓶中，或用吸油纸吸附油样后装入采样瓶中；
- d) 盖上磨砂玻璃盖或聚四氟乙烯旋盖。

6.5.4 从地下水采集油样

- 6.5.4.1 根据污染现场的范围确定份样数。
- 6.5.4.2 应以事故地点为中心，根据本地区地下水流向采用网格法或辐射法布设监测井采样。
- 6.5.4.3 同时视地下水主要补给来源，在垂直于地下水流的上方向，设置对照监测井采样。
- 6.5.4.4 地下水采集应同时对土壤进行采集。

6.5.5 从容器、贮罐、贮池中采集油样

- 6.5.5.1 根据容器、贮罐、贮池的大小和数量确定份样数，按一定间隔的网格布点采样。
- 6.5.5.2 采用玻璃采样管或重瓶采样器进行样品采集。
- 6.5.5.3 采样程序如下：
 - a) 将容器、贮罐、贮池内液态废物混匀；
 - b) 将玻璃采样管或重瓶采样器从容器口垂直缓慢插入液面至容器底；
 - c) 待采样管（采样器）内装满液态废物后，缓缓提出；
 - d) 将样品注入采样容器。
- 6.5.5.4 每采集一次，作为一个份样。
- 6.5.5.5 若容器、贮罐、贮池中油样不足以用玻璃采样管或重瓶采样器，按照 6.5.3.2 方法进行采集。
- 6.5.5.6 必要时应按照 6.5.3.2 方法采集容器、贮罐、贮池排口附着的油样，每个排口附着的油样采集 1 个样品。

6.5.6 从废水排口采集油样

- 6.5.6.1 宜在油层厚的地点采集，每隔 4 h 采集 1~2 个样品，共采集 2~4 个样品。
- 6.5.6.2 用经洗涤的不锈钢、玻璃采样器或一次性聚乙烯采样器、竹筒采集油膜，装入玻璃采样瓶中。
- 6.5.6.3 油膜薄时参照 6.5.1.3 进行样品采集。

6.6 样品的运输和保存

- 6.6.1 应建立完整的监管链，采集的样品应立即分别适当封装，存放在低温、避光的环境中并尽快送往实验室。
- 6.6.2 样品运至实验室后，应在 0℃~4℃冷藏、避光保存，7 d 内前处理完毕。
- 6.6.3 如不能及时分析，样品运输到实验室后应于-10℃~-15℃冷冻保存。
- 6.6.4 测定完毕的样品于-10℃~-15℃冷冻保存，直到事故责任认定完成且责任方无异议后才允许进行样品清理。

7 样品前处理及测定

7.1 试剂

- 7.1.1 正己烷、苯、二氯甲烷、甲苯、异辛烷、丙酮等，色谱级或农残级。
- 7.1.2 硅胶：硅胶目数为 100~200 目。用色谱纯的二氯甲烷在索氏提取器或加压流体萃取器中抽提，直至抽提液用气相色谱/质谱仪检验无明显杂峰为止。或放入层析柱中，用丙酮、正己烷和二氯甲烷依次冲洗，直至抽提液用气相色谱/质谱仪检验无明显杂峰为止。将硅胶放置过夜，在 40℃~50℃下完全烘干，将烘干后的硅胶放置在浅盘中用铝箔覆盖，在 180℃下活化 20 h。
- 7.1.3 硅胶净化小柱：填料为硅胶，2 g 或 5 g。
- 7.1.4 无水硫酸钠：优级纯，置于马弗炉中 400℃烘 4h，冷却后放入磨口具塞玻璃瓶中密封，于干燥

器中保存。

7.1.5 层析柱：玻璃材质，具聚四氟乙烯（PTFE）活塞。

7.1.6 内标：用氘代正二十四烷（C₂₄-d₅₀）溶液作为正构烷烃定量用内标，质量浓度 100 μg/ml，溶剂为异辛烷；氘代三联苯溶液作为多环芳烃定量用内标，质量浓度为 10 μg/ml，溶剂为甲苯；5α-雄甾烷、17β(H)，21β(H)-藿烷溶液作为甾、萜烷类生物标志化合物定量用内标（17β(H)，21β(H)-藿烷在样品中检出时不宜作为内标，可用 C₂₄-d₅₀ 代替），质量浓度为 10 μg/ml，溶剂为异辛烷。或购买有证标准物质。

7.1.7 替代物：配制菲-d₁₀、对三联苯-d₁₄混合溶液，浓度均为 10.0 μg/ml。

7.1.8 十氟三苯基膦（DFTPP）：5mg/L（二氯甲烷溶剂），可直接购买市售有证标准溶液，或用高浓度标准溶液配制。

7.1.9 载气：高纯氦气，纯度为 99.999% 以上。

7.1.10 实验室其他常用器材。

7.2 仪器

7.2.1 气相色谱-质谱联用仪。

7.2.2 超声波清洗器。

7.2.3 浓缩仪。

7.2.4 离心机：转速至少 2000r/min。

7.2.5 天平：实际分度值 0.01 g。

7.2.6 振荡器：至少 240 次/min。

7.2.7 实验室其他常用设备。

7.3 样品处理

7.3.1 样品处理过程记录

观察每个样品的颜色、溶解性、分散情况、发泡情况等，并进行详细记录，样式参见表 A.3。

7.3.2 样品溶解/提取

7.3.2.1 样品采用正己烷为溶解/提取剂。

7.3.2.2 如样品难以溶解，可加入少量二氯甲烷。

7.3.2.3 溶解/提取液的含油量为 20mg/ml~80mg/ml 为宜，可根据实际情况调整取样量和提取剂体积。

7.3.2.4 不同类型的样品推荐使用以下方式进行溶解/提取：

a) ——液体油样品：

- 1) 称取 0.20 g 油样；
- 2) 加入 1 g~3 g 无水硫酸钠；
- 3) 再加入 10.0 ml 提取剂；
- 4) 振荡 30 s。

b) ——油水混合物样品：

- 1) 移取 100 ml~500 ml 样品，加入一定体积的提取剂；
- 2) 以至少 240 次/min 振荡 5 min；
- 3) 提取液用无水硫酸钠干燥，若提取液乳化严重可先离心再干燥；
- 4) 肉眼未见油层时应多次提取，合并提取液；

- 5) 提取液干燥并浓缩至适当体积。
- c) ——油泥、油渣等样品：
- 1) 油泥、油渣等样品称取约 1.0 g；
 - 2) 加入 1 g~3 g 无水硫酸钠充分碾压；
 - 3) 加入 20 ml 提取剂；
 - 4) 超声提取 40 min。
- d) ——粘附在杂草、石头、土壤或其他材料上的样品：
- 1) 可以刮取下来的粘附样品，剔除杂质后称取约 0.2 g 油样；
 - 2) 加入 1 g~3 g 无水硫酸钠充分碾压；
 - 3) 再加入 10.0 ml 提取剂；
 - 4) 样品超声提取 40 min；
 - 5) 不能刮取下来的粘附样品，称取适量样品，加入提取剂多次提取，提取液干燥并浓缩至适当体积。
- 7.3.2.5 特殊情况下测定，应注明详细情况。包括但不限于下列情况：
- 样品量太少，无法称取足够重量；
 - 样品粘附在其他物品上，不能刮取下来；
 - 含油泥沙、乳化油样；
 - 水上薄油膜。
- 7.3.2.6 样品中矿物油、废矿物油及含矿物油废物的提取方式、提取剂种类和提取时间对提取效率有一定影响，从而影响色谱轮廓图和诊断比值。
- 7.3.2.7 同一次事件所采集样品的溶解/提取、洗涤、净化方法应保持一致。

7.3.3 提取液洗涤

废矿物油含水溶性杂质，溶解/提取液先用 20 g/L 的无水硫酸钠溶液清洗至中性，再用无水硫酸钠去除有机相中的水分。

7.3.4 定容

定容程序如下：

- a) 取 40 μ l 有机相至进样瓶；
- b) 加入 10 μ l C24-d₅₀、10 μ l 三联苯-d₁₄和 10 μ l 17 β (H)，21 β (H)-藿烷；
- c) 加入 930 μ l 正己烷，使正构烷烃内标浓度为 10 μ g/ml，甾、萜烷类和多环芳烃内标浓度为 1.0 μ g/ml；
- d) 混合均匀，待测。

注：可视情况取适当体积的有机相进行稀释，上机时净含油量在 2 mg/ml~5 mg/ml 为宜。

7.3.5 净化

对于从含油土壤中提取的可能含脂类或脂肪酸的样品，或颜色较深、难流动的油品，可采用 GB/T 21247 对样品进行净化，也可采用硅胶小柱进行净化。不论用何种方法处理，最后进入硅胶柱的油量不应超过 15 mg/g 硅胶。同一次事件所采集样品的鉴别的净化方法应保持一致。

7.3.6 浓缩

净化后的样品浓缩至1 ml以下，加入内标后定容至1.0 ml混合均匀，转移至进样瓶，待测。

7.4 气相色谱-质谱分析

采用气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）对正构烷烃、姥鲛烷、植烷、多环芳烃和甾、萜烷类等生物标志化合物进行同时测定。毛细管色谱柱涂层为5%苯基、95%二甲基聚硅氧烷，涂层厚度为0.25 μm，内径为0.25 mm或0.32 mm，长度为30 m。

分析条件如下：

- 载气：高纯氦气，1.0 ml/min；
- 进样方式：不分流；
- 进样量：1.0 μl；
- 进样口温度：290 °C；
- 接口温度：280 °C；
- 离子源温度：230 °C；
- 升温程序：在 50 °C保持 2 min，以 6 °C/min 的速度升到 300 °C，保持 22 min。
- 检测离子：66、85、123、191、217、218、142、156、170、178、192、206、220、234、184、198、212、226、166、180、194、208、228、242、256、270、216、231 等；
- 扫描速度：各离子数据采集频率不宜低于 1.5 次/s；
- 离子分组：根据仪器状况，可选择是否对离子进行分组设置，推荐的分组方法见表 1。

表 1 扫描离子的分组方法

组号	扫描起始处 (n-Cx ^a)	扫描离子 (m/z)	离子个数
1	n-C11 之前	85	1
2	n-C11	85, 142, 166, 180, 194	6
3	n-C14	85, 156, 166, 170, 180, 184, 194	7
4	n-C17	85, 178, 180, 184, 191, 192, 194, 198, 208, 212	10
5	n-C20	85, 191, 192, 206, 212, 220, 226, 234	8
6	n-C23	85, 66, 191, 217, 218, 220, 228, 234, 242, 256	10
7	n-C27	85, 217, 218, 231, 256, 270, 242	7
8	n-C30	85, 217, 218, 231	4

注1：各类化合物所用的扫描离子分别是：
 正构烷烃、姥鲛烷和植烷：85；
 萘及其烷基化系列：128, 142, 156, 170, 184；
 菲及其烷基化系列：178, 192, 206, 220, 234；
 二苯并噻吩及其烷基化系列：184, 198, 212, 226；
 芴及其烷基化系列：166, 180, 194, 208；
 蒽及其烷基化系列：228, 242, 256, 270；
 甾、萜类生物标志化合物：191, 217, 218, 231；
 氘代正二十四烷 (C24-d₅₀)：66 (介于 n-C23 和 n-C24 之间)；
 三联苯 C24-d₁₄：244 (介于 n-C20 和 n-C21 之间)；
 5α-雄甾烷：217 (介于 n-C20 和 n-C21 之间)

^a表示碳数为x的正构烷烃。

7.5 定性和半定量方法

7.5.1 定性方法

7.5.1.1 按照 GB/T 6041 的方法，采用 85 (m/z) 不同碳数的正构烷烃系列呈现均匀间隔分布的规律进行矿物油定性，若不呈现均匀间隔分布的规律则不属于矿物油，不适用于本文件。

7.5.1.2 按照 GB 5085.7 进行危险特性鉴别，对样品是否属于废矿物油及含矿物油废物进行判断。

7.5.1.3 属于矿物油、废矿物油或含矿物油废物的样品按照 GB/T 21247 对样品中的正构烷烃、多环芳烃、甾烷、萜烷类生物标志化合物的分布规律进行推测定性，GB/T 21247 中没有的化合物谱图及定性信息参考 GB/T 18606。

7.5.2 半定量分析

参考 GB/T 21247 的方法，至少选用 7.1.6 中给出的一种内标，采用计算特征物质峰面积比值的方法进行比较鉴定。

7.6 质量保证与质量控制

7.6.1 质谱性能检查

每次分析前，应进行质谱自动调谐，在正式实验设定的分析条件下，通过气相色谱进样口直接注入 1.0 μl 十氟三苯基膦 (DFTPP) 标准溶液 (7.1.8)，得到十氟三苯基膦质谱图，其质量碎片的离子丰度应完全符合表 2 的要求，否则需清洗质谱仪离子源。

表 2 十氟三苯基膦 (DFTPP) 关键离子及离子丰度评价

质荷比 (m/z)	相对丰度规范	质荷比 (m/z)	相对丰度规范
51	198 峰(基峰)的 30%~60%	199	198 峰的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于基峰的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于 198 峰的 1%	442	基峰或大于 198 峰的 40%
198	基峰, 丰度 100%	443	442 峰的 17%~23%

7.6.2 色谱的分离要求

色谱分离要求如下：

- m/z 85 质量色谱图中， $n\text{-C}_{17}$ 和姥鲛烷、 $n\text{-C}_{18}$ 和植烷完全分离；
- m/z 192 质量色谱图中，9/4-甲基菲和 1-甲基菲两个异构体的峰高分离度不小于 80%；
- m/z 191 质量色谱图中，22S-17 α (H)，21 β (H)-升藿烷和 22R-17 α (H)，21 β (H)-升藿烷两个异构体完全分离；
- m/z 217 质量色谱图中，20R-5 α (H)，14 β (H)，17 β (H)-24-乙基胆甾烷和 20S-5 α (H)，14 β (H)，17 β (H)-24-乙基胆甾烷两个异构体的峰高分离度不小于 40%。

7.6.3 仪器稳定性检查

在每分析一个批次样品（不多于 10 个样品/批）前后，分别分析一次 C₁₀-C₄₀ 正构烷烃标准样品或其他油指纹丰富的样品：

- 若选择 C10-C40 正构烷烃标准样品，则要求 31 种烃类物质与内标的相对峰面积对比初次进样时的相对峰面积的相对误差应在 $\pm 30\%$ 以内；
- 若选择其他油指纹丰富的样品，则在含碳数大于等于 25 的烷烃中选择 3 种信噪比大于 10 的物质进行仪器稳定性评价，要求评价物质与内标的相对峰面积与初次进样时的相对峰面积的相对误差应在 $\pm 30\%$ 以内。

7.6.4 空白试验

每批次样品（不多于20个样品/批）应做一个空白试验，测定结果中目标物浓度不超过方法检出限或不超过样品中目标物相对峰面积的1/10。

7.6.5 替代物回收率

实验室应建立替代物加标回收控制图，按同一批次样品（不多于30个样品/批）进行统计，剔除离群值，计算替代物的平均回收率 p 及相对标准偏差 S ，应控制在 $p \pm 3S$ 内。

7.6.6 方法检出限（MDL）

对油样中各类化合物单组分检出限为：

- MDL_{正构烷烃} = 7.01 $\mu\text{g/g}$ ；
- MDL_{甾、萜烷类生物标志化合物} = 0.65 $\mu\text{g/g}$ ；
- MDL_{多环芳烃} = 2.05 $\mu\text{g/g}$ 。

7.7 风化检查

按照GB/T 21247的方法进行风化检查。酸性样品风化曲线的多环芳烃组分会出现偏离现象，具体情况参见附录C。

7.8 pH 值范围检查

取2 g样品，加入2 ml纯水，振荡1 min，用pH试纸测试水相的pH值范围。

8 鉴别

8.1 鉴别步骤

8.1.1 正构烷烃分析

采用气相色谱-质谱法对样品进行正构烷烃分析：

- 获得可疑源样品和污染现场样品的 m/z 85 质量色谱图。
- 获得可疑源样品和污染现场样品的正构烷烃的柱状分布图，以各组分为横坐标，以各组分相对于 n -C25 的相对峰面积为纵坐标，如果 n -C25 在样品中不存在，宜选择 17α (H)， 21β (H)-藿烷或 n -C24，但用于比对的两个样品应采用同一个组分；
- 观察可疑源样品和污染现场样品的谱图分布形态、正构烷烃丰度比例关系是否一致，若不一致，进行风化检查，判断差异是否来自于风化，若差异不是来自于风化，则可确定二者油指纹不一致。若一致或不能确定，则进行下一步鉴别。

8.1.2 多环芳烃、生物标志物分析

采用气相色谱-质谱法对样品进行多环芳烃、生物标志物分析：

——获得可疑源样品和污染现场样品的 m/z 178 蒽、 m/z 192 甲基蒽、 m/z 216 系列、 m/z 228 苯并(a)蒽、 m/z 191 萘烷类化合物、 m/z 217 规则甾烷类化合物、 m/z 231 三芳甾的质量色谱图；

——获得可疑源样品和污染现场样品的多环芳烃、生物标志物柱状分布图，以各组分分为横坐标，以各组分相对 $17\alpha(H)$ ， $21\beta(H)$ -藿烷的相对峰面积为纵坐标，如果 $17\alpha(H)$ ， $21\beta(H)$ -藿烷在样品中不存在，宜选用 $n-C_{25}$ 或其他难以风化的化合物，但用于比对的两个样品应采用同一个组分；

——观察可疑源样品和污染现场样品的谱图分布形态、多环芳烃和甾、萘烷类生物标志化合物丰度比例关系是否一致：

- 若不一致，进行风化检查和pH值检查，判断差异是否来自于风化或多环芳烃磺化，若差异不是来自于风化或多环芳烃磺化，则可确定二者油指纹不一致；
- 若一致或不能确定，则进行下一步鉴别。

8.1.3 诊断比值筛选和比对

8.1.3.1 推荐的诊断比值

按照GB/T 21247的要求，推荐的诊断比值名称和定义见表3。

表3 诊断比值及其定义

诊断比值	定义
C23 萘/C24 萘	$13\beta(H)$, $14\alpha(H)$ -C23 三环萘烷/ $13\beta(H)$, $14\alpha(H)$ -C24 三环萘烷
T_s/T_m	$18\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -22, 29, 30-三降藿烷/ $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -22, 29, 30-三降藿烷
C29 $\alpha\beta$ 藿/C30 $\alpha\beta$ 藿	$17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -30 降藿烷/ $17\alpha(H)$, $21(H)$ -藿烷
C31 $\alpha\beta(S/(S+R))$	$22S-17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -升藿烷/ ($22S-17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -升藿烷 + $22R-17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -升藿烷)
C32 $\alpha\beta(S/(S+R))$	$22S-17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -二升藿烷/ ($22S-17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -二升藿烷 + $22R-17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -二升藿烷)
C33 $\alpha\beta(S/(S+R))$	$22S-17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -三升藿烷/ ($22S-17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -三升藿烷 + $22R-17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -三升藿烷)
C34 $\alpha\beta(S/(S+R))$	$22S-17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -四升藿烷/ ($22S-17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -四升藿烷 + $22R-17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -四升藿烷)
C35 $\alpha\beta(S/(S+R))$	$22S-17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -五升藿烷/ ($22S-17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -五升藿烷 + $22R-17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -五升藿烷)
C27 甾 $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$	($20R-\alpha\beta\beta$ -胆甾烷 + $20S-\alpha\beta\beta$ -胆甾烷)/ ($20R-\alpha\beta\beta$ -胆甾烷 + $20S-\alpha\beta\beta$ -胆甾烷 + $20R-\alpha\alpha\alpha$ -胆甾烷 + $20S-\alpha\alpha\alpha$ -胆甾烷)
C28 甾 $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$	($20R-\alpha\beta\beta$ -24-甲基-胆甾烷 + $20S-\alpha\beta\beta$ -24-甲基-胆甾烷)/ ($20R-\alpha\beta\beta$ -24-甲基-胆甾烷 + $20S-\alpha\beta\beta$ -24-甲基-胆甾烷 + $20R-\alpha\alpha\alpha$ -24-甲基-胆甾烷 + $20S-\alpha\alpha\alpha$ -24-甲基-胆甾烷)

表3 诊断比值及其定义 (续)

诊断比值	定义
C29 甾 / α β β / (α β β + α α α)	(20R-α β β -24-乙基-胆甾烷+20S-α β β -24-乙基-胆甾烷) / (20R-α β β -24-乙基-胆甾烷+20S-α β β -24-乙基-胆甾烷+ 20R-α α α -24-乙基-胆甾烷+20S-α α α -24-乙基-胆甾烷)
C29 甾 α α α (S/(S+R))	20S-α α α -24-乙基-胆甾烷 / (20S-α α α -24-乙基-胆甾烷+20R-α α α -24-乙基-胆甾烷)
C27 甾 α β β (C27- C29) 甾 α β β	(20R-α β β -胆甾烷+20S-α β β -胆甾烷) / (20R-α β β -胆甾烷 +20S-α β β -胆甾烷+20R-α β β -24-甲基-胆甾烷+20S-α β β -24-甲基- 胆甾烷+20R-α β β -24-乙基-胆甾烷+20S-α β β -24-乙基-胆甾烷)
C28 甾 α β β (C27- C29) 甾 α β β	(20R-α β β -24-甲基-胆甾烷+20S-α β β -24-甲基-胆甾烷) / (20R-α β β -胆甾烷+20S-α β β -胆甾烷+20R-α β β -24-甲基-胆甾烷 +20S-α β β -24-甲基-胆甾烷+20R-α β β -24-乙基-胆甾烷+ 20S-α β β -24-乙基-胆甾烷)
C29 甾 α β β (C27- C29) 甾 α β β	(20R-α β β -24-乙基-胆甾烷+20S-α β β -24-乙基-胆甾烷) / (20R-α β β -胆甾烷+20S-α β β -胆甾烷+20R-α β β -24-甲基-胆甾烷 +20S-α β β -24-甲基-胆甾烷+20R-α β β -24-乙基-胆甾烷+ 20S-α β β -24-乙基-胆甾烷)
伽玛蜡烷/升藿烷	伽玛蜡烷 / (22S-17 α (H), 21 β (H)-30-升藿烷+22R-17 α (H), 21 β (H)-30- 升藿烷)
奥利烷/藿烷	18 α (H)-奥利烷 / 17 α (H), 21 β (H)-藿烷
Σ 三环萜烷/藿烷	Σ 三环萜烷 / 藿烷 (注: 可选用样品中浓度较高的几个三环萜烷)
莫烷/藿烷	17 β (H), 21 α (H)-莫烷 / 17 α (H), 21 β (H)-藿烷
C2-D/C2-P	C2-二苯并噻吩 / C2-菲
C3-D/C3-P	C3-二苯并噻吩 / C3-菲
Σ P / Σ D	菲及其烷基化系列总和 / 二苯并噻吩及其烷基化系列总和
2-MP/1-MP	2-甲基菲 / 1-甲基菲
4-MD/1-MD	4-甲基二苯并噻吩 / 1-甲基二苯并噻吩
nC17/Pr	正十七烷 / 姥鲛烷
nC18/Ph	正十八烷 / 植烷
Pr/Ph	姥鲛烷 / 植烷
(C19+C20) / (C19~C22)	(正十九烷+正二十烷) / (正十九烷+正二十烷+正二十一烷+正二十二烷)

8.1.3.2 重复性限评价方法

根据重复性限定义, 在重复性条件下, 对于同一被测量的两次测量结果之差的绝对值不超过重复性限r的概率为95%。

重复性限 (r95%) :

$$r_{95\%} = 2\sqrt{2}s_r = 2.8s_r \dots\dots\dots (1)$$

式中:

s_r——重复性标准差。

取相对标准偏差为5%，以样本均值代替总体均值，则：

$$r_{95\%} = 2.8 \times \bar{x} \times 5\% = \bar{x} \times 14\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

\bar{x} ——样本平均值。

8.1.3.3 诊断比值的筛选

8.1.3.3.1 来源鉴别过程中，诊断比值应根据实际情况，经过诊断比值重复性限筛选有选择地使用。酸性样品的多环芳烃诊断比值稳定性较差。

8.1.3.3.2 对表3中的化合物的质量图进行积分，基于峰高或峰面积求得相应诊断比值：

- a) 舍去信噪比小于3的峰；
- b) 比较实验室平行样中每一对诊断比值绝对差值与重复性限的大小（或比较平行样诊断比值的相对偏差）：
 - 1) 如大峰诊断比值绝对差值大于重复性限（或相对偏差>14%）时，则检查分析方法、进样浓度等，重新进行分析；
 - 2) 如小峰诊断比值差值大于重复性限，则将该比值舍去。
- c) 将差值小于重复性限（或相对偏差≤14%）的诊断比值用于污染现场样品和可疑源样品间的比对。

8.1.3.4 诊断比值的比对

基于筛选出来的诊断比值，比较污染现场样品和可疑源样品间平均值绝对差值与重复性限的大小（或比较两者诊断比值的相对偏差）：

- 若多个比值间的差值超过重复性限（或相对偏差>14%），或某个比值远远超出重复性限（或相对偏差>28%），则认为两油样指纹不一致，结合其他信息，也可判定为可能一致或无法得出结论；
- 若全部比值差值小于重复性限（或相对偏差≤14%），则认为两油样指纹一致；
- 若仅有个别比值差值略大于重复性限（或相对偏差略大于14%），也认为两油样指纹一致。

8.1.4 鉴别流程

油样来源鉴别流程见图2。

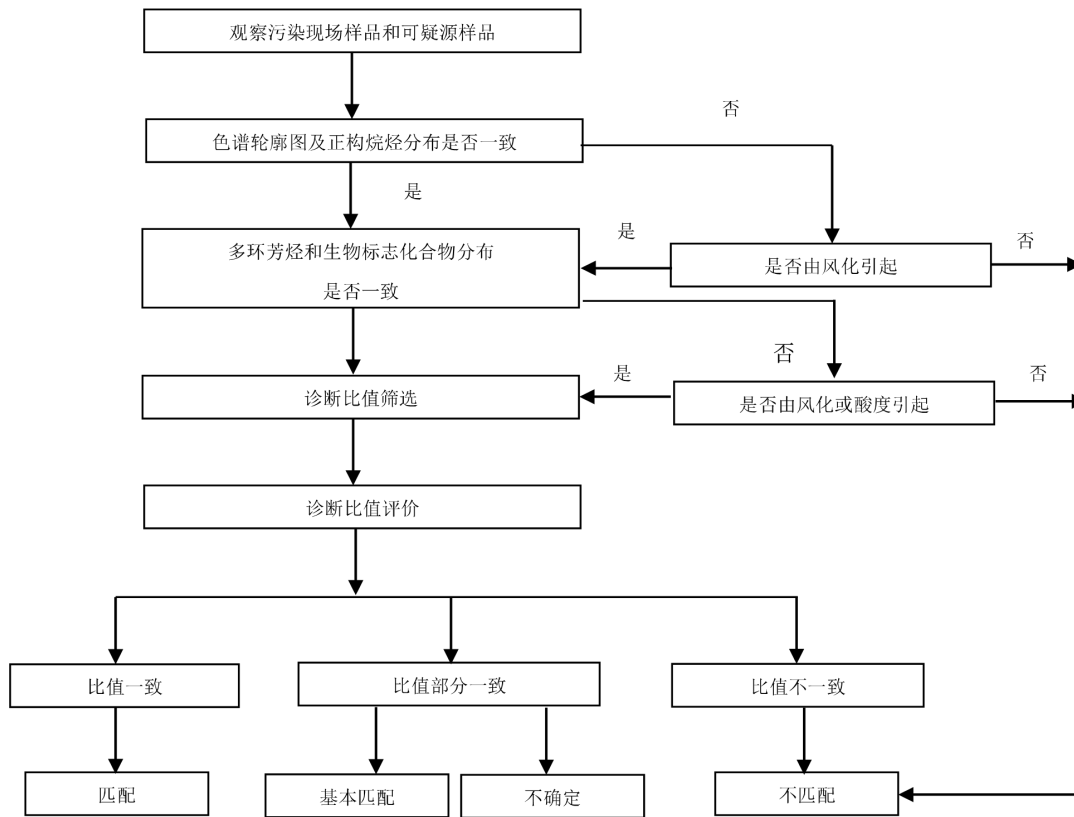


图 2 油样来源鉴别流程图

8.2 鉴别结论

8.2.1 一致

污染现场样品和可疑源样品的质量色谱图、正构烷烃及姥鲛烷和植烷、多环芳烃、甾、萜烷类生物标志化合物的分布实质上是一致的，差异是风化、分析误差或磺化引起的；所确定的诊断比值差值绝对值均小于相应的重复性限或仅有个别比值差值绝对值略高于相应的重复性限，高于重复性限的比值差异是风化、分析误差或磺化引起的；风化百分比图形分布符合蒸发曲线，偏离点是风化、分析误差或磺化引起的。

8.2.2 基本一致

污染现场样品和可疑源样品的质量色谱图、正构烷烃及姥鲛烷和植烷、多环芳烃和甾、萜烷类生物标志化合物的分布略有差异，差异是风化、分析误差、特定污染（混合）或磺化引起的；有个别诊断比值差值绝对值明显高于相应重复性限或多个略高于相应的重复性限，高于重复性限的比值差异大部分是风化、分析误差或磺化引起的；风化百分比图形分布基本符合蒸发曲线，偏离点大部分是风化、分析误差或磺化引起的。

8.2.3 不能确定

污染现场样品和可疑源样品的正构烷烃及姥鲛烷和植烷、多环芳烃和甾、萜烷类生物标志化合物的分布一定程度上相似，但差异较大，无法判断是由于严重风化、分析误差或磺化所产生的差异，还是两种不同的油存在所产生的差异。

8.2.4 不一致

污染现场样品和可疑源样品的正构烷烃及姥鲛烷和植烷、多环芳烃或甾、萜烷类生物标志化合物的分布差异明显，并且差异不是由于风化、分析误差或磺化引起。

9 废物处理

实验中产生的废液和废物应集分类收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

地方标准信息服务平台

附 录 A
(资料性)
记录表格示例

表A.1给出了现场调查表的表格样式，表A.2给出了采样记录表的表格样式，表A.3给出了样品前处理信息汇总表的表格样式。

表 A.1 现场调查表

事故发生时间						
事故发生地点						
事故现场人员调查情况	序号	姓名	电话	职业、职务等身份信息		
	1					
	2					
	3					
	4					
污染现场调查情况	污染范围					
	可能的污染迁移情况					
	现场样品保护情况					
	可疑源判断					
可疑源调查情况	序号	可疑原因 (填序号)	姓名	电话	名称	地点
	1					
	2					
	3					
	4					
备注:						
注：可疑原因包括①台账记录；②经济往来情况；③委托协议；④其他（注明具体原因）。						

现场调查人（2人）签名：

表 A.2 采样记录表

风速： m/s 水流速度： m/s 气温： °C 水温： °C 降水情况：

任务名称：				采样时间： 年 月 日— 年 月 日		
被采样机构（地）名称：				地址：		联系电话：
样品编号	点位名称	采样坐标	采样时间	采样容器	采样器具	样品描述（颜色、气味、状态等）
<p>1. 事件描述：</p> <p>2. 现场情况、采样示意图及照片等：</p> <p>3. 采样器具清洗过程、效果及采样顺序：</p> <p>4. 样品量不足的说明：</p>						
注： 水体污染时填写风速、水流速度、气温、水温和降水情况；土壤污染时填降水情况。						

采样人（2人）签名：

被采样机构（地）联系人签名：

第 页 共 页

表 A.3 样品前处理信息汇总表

样品编号	取样量(g)	提取剂类型	提取剂体积(ml)	萃取前样品颜色	溶解性	样品分散情况	萃取液颜色	水洗时发泡情况	水洗后萃取液颜色
					<input type="checkbox"/> 溶于正己烷 <input type="checkbox"/> 不溶于正己烷 <input type="checkbox"/> 其他：_____	<input type="checkbox"/> 易分散 <input type="checkbox"/> 粘稠，不易分散 <input type="checkbox"/> 硬，不易分散 <input type="checkbox"/> 其他：_____		<input type="checkbox"/> 几乎不发泡 <input type="checkbox"/> 1 mm~5 mm <input type="checkbox"/> 其他：____	
					<input type="checkbox"/> 溶于正己烷 <input type="checkbox"/> 不溶于正己烷 <input type="checkbox"/> 其他：_____	<input type="checkbox"/> 易分散 <input type="checkbox"/> 粘稠，不易分散 <input type="checkbox"/> 硬，不易分散 <input type="checkbox"/> 其他：_____		<input type="checkbox"/> 几乎不发泡 <input type="checkbox"/> 1 mm~5 mm <input type="checkbox"/> 其他：____	
					<input type="checkbox"/> 溶于正己烷 <input type="checkbox"/> 不溶于正己烷 <input type="checkbox"/> 其他：_____	<input type="checkbox"/> 易分散 <input type="checkbox"/> 粘稠，不易分散 <input type="checkbox"/> 硬，不易分散 <input type="checkbox"/> 其他：_____		<input type="checkbox"/> 几乎不发泡 <input type="checkbox"/> 1 mm~5 mm <input type="checkbox"/> 其他：____	

附录 B
(资料性)
标签示例

图B.1给出了样品瓶标签的样式，图B.2给出了封条标签的样式。

样品来源： <input type="checkbox"/> 污染现场样品 <input type="checkbox"/> 可疑源样品
样品类型： <input type="checkbox"/> 液体油 <input type="checkbox"/> 油水混合物 <input type="checkbox"/> 油渣 <input type="checkbox"/> 油泥 <input type="checkbox"/> 黏附样品 <input type="checkbox"/> 其他：
样品编号：_____ 点位名称：_____ 采样人（2人）：_____
采样位置：_____ 采样日期：_____ 保存温度：_____℃

图 B.1 样品瓶标签

负责人（2人）：_____ 封存日期：_____
备注：现场采样时由采样人负责贴封条，样品交接时由接样人负责拆、贴封条，样品领出分析时由分析人负责拆、贴封条。

图 B.2 封条标签

地方标准信息服务平台

附录 C
(资料性)
风化百分比图绘制及判定

C.1 绘图方法描述

采用风化程度不同的两个样品A、B的组分数据进行作图。其中，样品A受到风化，样品B未受风化或风化程度较轻。绘图程序如下：

- a) 分别计算样品 A、B 中各正构烷烃相对于 n-C₂₅ 的相对峰面积；
- b) 分别计算多环芳烃以及甾、萜烷类生物标志物相对 17 α (H)，21 β (H)-藿烷的相对峰面积；
- c) 将样品 A 各组分相对峰面积除以样品 B 各组分相对峰面积；
- d) 以保留时间为横坐标，A 与 B 相除得到的数据（以百分数表示）为纵坐标作散点图。

注：若用于参比的物质不存在，则按照8.1要求选择其他物质。

C.2 图形的解释与判定

C.2.1 参考CEN/TR 15522-2进行图形判定（见图C.1）：

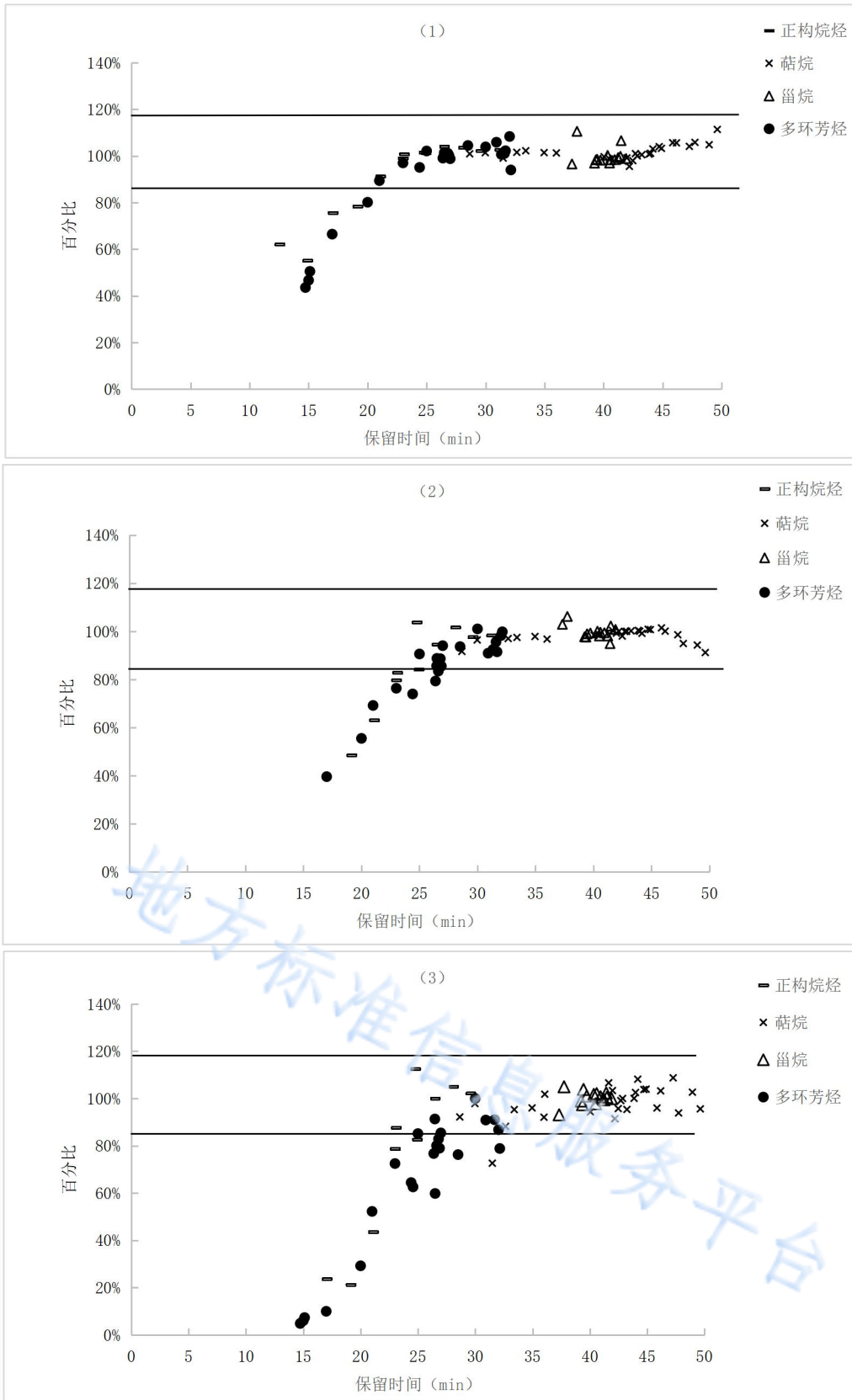
- 若风化后的样品 A 确实来自于样品 B，则易受蒸发组分呈上升趋势，沿蒸发曲线（近似于正弦曲线）分布，逐渐趋于 100%，绝大多数不易挥发组分分布在 85%~118%范围内；
- 若部分组分受到溶解（低分子量芳烃易受影响）、光降解（m/z216 系列多环芳烃易受影响）、生物降解（正构烷烃易受影响）或其他影响而降低，则其对应点会显著低于蒸发曲线；

注：当出现这样的图形且可解释时，不影响一致性结论判定。

- 若风化后的样品 A 不是来自于样品 B，则图形较为杂乱，有大量数据点明显偏离且不能根据风化规律进行解释。

C.2.2 多环芳烃在酸性条件下易降解，多环芳烃数据点明显偏离风化曲线（见图C.2）：

- 若样品 A 磺化程度重于样品 B，则多环芳烃数据点大多数在 85%以下；
- 若样品 B 磺化程度重于样品 A，则多环芳烃数据点大多数在 118%以上；
- 若同时存在溶解、光解等其他影响，则多环芳烃数据点大多数显得杂乱无章。



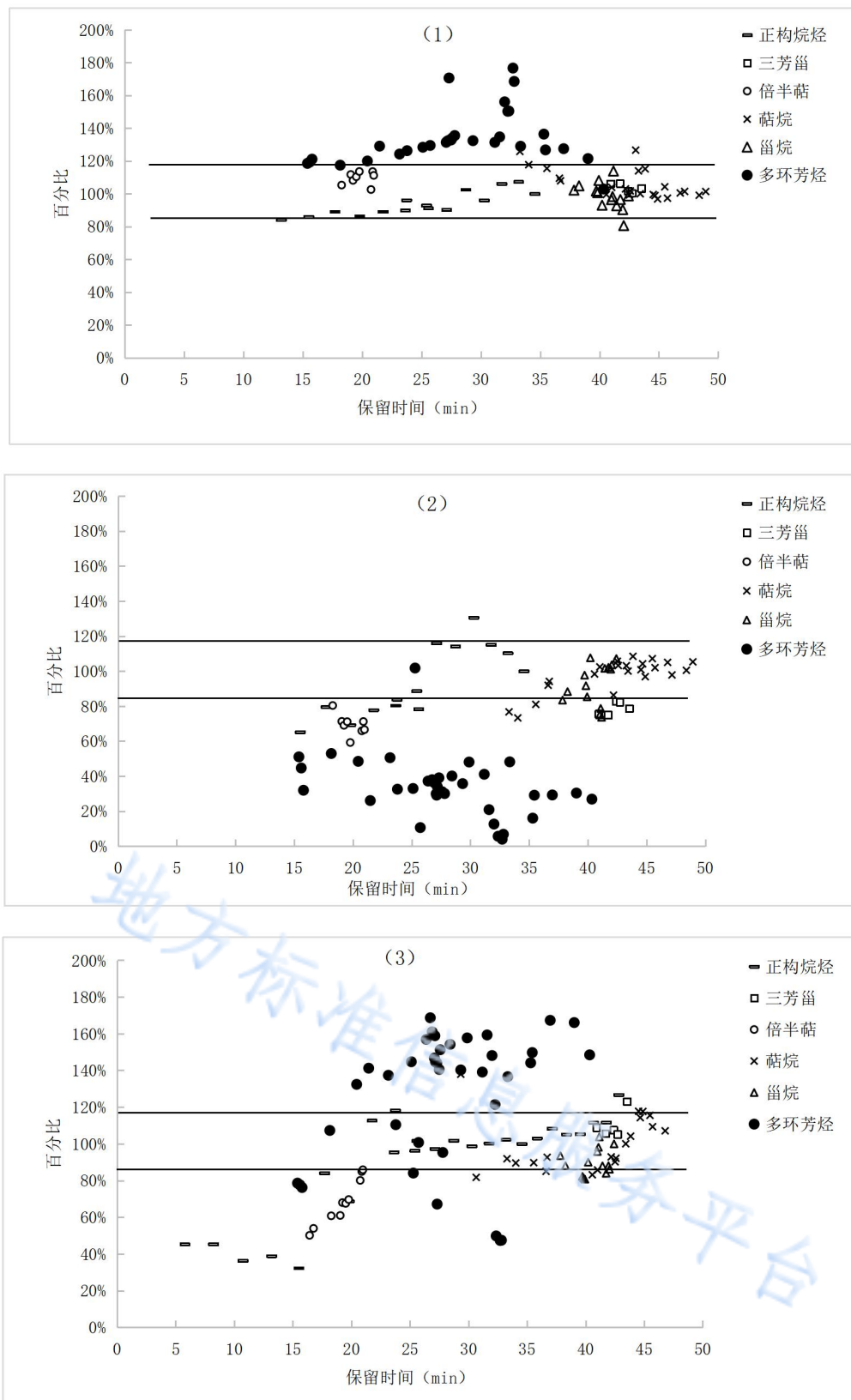


图 C.2 多环芳烃偏离风化曲线的示例图

参 考 文 献

- [1] GB/T 3723 工业用化工产品采样安全通则
- [2] GB 6679 固体化工产品采样通则
- [3] GB 6680 液体化工产品采样通则
- [4] GB/T 18606 气相色谱-质谱法测定沉积物和原油中生物标志物
- [5] HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范
- [6] HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范
- [7] HJ/T 166 土壤环境监测技术规范
- [8] HJ 298 危险废物鉴别技术规范
- [9] HJ 607 废矿物油回收利用污染控制技术规范
- [10] JT/T 862 水上溢油快速鉴别规程
- [11] 突发环境事件应急管理办法（环境保护部令2015年第34号）
- [12] 国家危险废物名录（2021版）（环境保护部令2020年第15号）
- [13] 广西壮族自治区环境污染刑事案件固体废物危险特性检测认定工作指南（桂环发（2019）28号）
- [14] PD CEN/TR 15522-2:2012 Oil spill identification - Waterborne petroleum and petroleum products, Part 2: Analytical methodology and interpretation of results based on GC-FID and GC-MS low resolution analyses

地方标准信息服务平台