



中华人民共和国国家标准

GB 4914—2008
代替 GB 4914—1985

海洋石油勘探 开发污染物排放浓度限值

Effluent limitations for pollutants from offshore petroleum
exploration and production

2008-10-19 发布

2009-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 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 排放要求/浓度限值分级	2
5 污染物排放浓度限值	3
6 污染物的测定	4
附录 A (资料性附录) 萃取-重量法测定可被正己烷萃取的物质(HEM; 油脂)和硅胶吸附后可被 正己烷萃取的物质(SGT-HEM; 非极性物质)	6
附录 B (资料性附录) 水基钻井液和水基钻井液钻屑含油量的分析方法	18
参考文献	21



前 言

本标准的第 4 章和第 5 章为强制性的,其余内容为推荐性的。

本标准代替 GB 4914—1985《海洋石油开发工业含油污水排放标准》。本标准与 GB 4914—1985 相比主要变化如下:

- 重新规定了海区等级(见第 4 章);
- 重新规定了生产水中污染物的排放浓度限值(见第 5 章);
- 增加了钻井液和钻屑中污染物的排放浓度限值的规定(见第 5 章);
- 增加了海洋石油勘探开发中产生的生活污水和固体垃圾的排放要求/浓度限值的规定(见第 5 章);
- 增加了资料性附录 A“萃取-重量法测定可被正己烷萃取的物质(HEM;油脂)和硅胶吸附后可被正己烷萃取的物质(SGT-HEM;非极性物质)”(见附录 A),附录 A 部分引用了美国环保署的 USEPA 1664A 标准中的技术内容;
- 增加了资料性附录 B“水基钻井液和水基钻井液钻屑含油量的分析方法”(见附录 B)。

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

本标准由国家海洋局提出。

本标准由全国海洋标准化技术委员会(SAC/TC 283)归口。

本标准起草单位:国家海洋环境监测中心。

本标准主要起草人:王菊英、许丽娜、韩庚辰、张志锋、赵云英、陈畅曙、韩建波、栗俊。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB 4914—1985。



海洋石油勘探 开发污染物排放浓度限值

1 范围

本标准规定了海洋石油勘探开发活动中产生的直接排放入海的污染物在不同海区的排放浓度限值。

本标准适用于我国的内水、领海及其他管辖海域,对从事石油勘探开发的任何法人、自然人和其他经济实体在作业中所使用或生成后直接排放入海的生产水、钻井液、钻屑和其他污染物的排放管理。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB 8978 污水综合排放标准

GB/T 11914 水质 化学需氧量测定 重铬酸盐法

GB/T 16782—1997 油基钻井液现场测试程序

GB/T 16783.1—2006 石油天然气工业 钻井液现场测试 第1部分:水基钻井液

GB 18486 污水海洋处置工程污染控制标准

GB 17378.2 海洋监测规范 第2部分:数据处理与分析质量控制

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分:样品采集、贮存与运输

GB 17378.4 海洋监测规范 第4部分:海水分析

GB 17378.7 海洋监测规范 第7部分:近海污染生态调查和生物监测

GB/T 17923—1999 海洋石油开发工业含油污水分析方法

GB 18420.1—2001 海洋石油勘探开发污染物 生物毒性分级

GB/T 18420.2 海洋石油勘探开发污染物 生物毒性检验方法

SN/T 1325.1—2003 进出口重晶石中汞含量的测定 冷原子吸收光谱法

SN/T 1325.2—2003 进出口重晶石中镉含量的测定 原子吸收光谱法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

海洋石油勘探开发污染物 pollutants from offshore petroleum exploration and production

海洋石油勘探开发作业中使用或生成后向海洋排放并可能影响海洋生态环境的任何物质。

注1:海洋石油勘探开发污染物包括开发活动中产生的直接排放入海的污染物和排入大气中的伴生气。

注2:改写 GB 18420.1—2001,定义 3.1。

3.2

钻井液 drilling fluids

钻井泥浆 drilling muds

由水或油、黏土、化学处理剂及一些惰性物质组成,在石油勘探开发钻井过程中用来润滑和冷却钻头、携带钻屑、平衡地层压力和稳定井壁等。

注 1: 钻井液分为水基钻井液和非水基钻井液。

注 2: 改写 GB 18420.1—2001, 定义 3.3。

3.2.1

水基钻井液 **water-based drilling fluids**

由水、黏土和化学处理剂等配制而成的, 以水为连续相的钻井液。

注: 改写 GB 18420.1—2001, 定义 3.4.1。

3.2.2

非水基钻井液 **non-aqueous drilling fluids**

由原油、柴油、矿物油或人工合成物质、黏土及化学处理剂等配置而成的, 不是以水为连续相的钻井液。

注: 非水基钻井液包括油基钻井液和合成基钻井液。

3.2.2.1

油基钻井液 **oil-based drilling fluids**

以各类油(包括原油、柴油和矿物油等)为连续相的钻井液。

注: 改写 GB 18420.1—2001, 定义 3.4.2。

3.2.2.2

合成基钻井液 **synthetic-based drilling fluids**

以合成液体为连续相的钻井液。

3.3

钻屑 **drilling cutting**

钻井过程中钻头将地层研磨、切削破碎后, 由钻井液从井内带至地面的岩石碎块。

注 1: 钻屑分为水基钻井液钻屑和非水基钻井液钻屑。

注 2: 改写 GB 18420.1—2001, 定义 3.5。

3.4

生活污水 **domestic sewage**

由海上钻井平台、油气生产设施区的厨房、洗手间排出的含有洗涤剂的污水, 厕所排出的含有粪、尿的污水, 以及医务室排出的污水。

3.5

生活垃圾 **domestic wastes**

固体废弃物, 包括食品废弃物和生活中产生的其他固体垃圾。

3.6

生产垃圾 **industrial wastes**

石油生产活动中产生的一切塑料制品(包括但不限于合成缆绳、合成渔网和塑料袋等)和其他废弃物(包括残油、废油、含油垃圾及其残液残渣等)。

4 排放要求/浓度限值分级

海洋石油勘探开发污染物的排放要求/浓度限值, 按污染物排放海域的不同分为三级:

一级: 适用于渤海、北部湾, 国家划定的其他海洋保护区域和其他距最近陆地 4 n mile 以内的海域。

二级: 除渤海、北部湾, 国家划定的其他海洋保护区域外, 其他距最近陆地大于 4 n mile 且小于 12 n mile 的海域。

三级: 适用于一级和二级海区以外的其他海域。

注: 距最近陆地指以领海基线为起点计算的距离。

5 污染物排放浓度限值

5.1 生产水

生产水的排放浓度限值见表 1。生产水的生物毒性容许值应符合 GB 18420.1—2001 中的相关要求。

表 1 生产水排放浓度限值

项目	等级	浓度限值/(mg/L)			
		石油类	一级	一次容许值	≤30
二级	≤45		≤30		
三级	≤65		≤45		

月平均排放浓度按式(1)求算：

$$MC = \frac{\sum_{i=1}^n DC_i \times M_i}{\sum_{i=1}^n M_i} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- MC——月平均排放浓度,单位为毫克每升(mg/L)；
- DC_i——该月第 i 天的平均排放浓度,单位为毫克每升(mg/L)；
- M_i——该月第 i 天的生产水排放量,单位为升(L)；
- n——该月的生产水排放总天数。

5.2 钻井液和钻屑

非水基钻井液(油基钻井液和合成基钻井液)不得排放入海。在渤海海域不得排放非水基钻井液钻屑,不得排放钻井油层的水基钻井液和钻井油层的水基钻井液钻屑。其他海域,当回收水基钻井液、水基钻井液钻屑和非水基钻井液钻屑确有困难时,经所在海区主管部门批准后,可向海排放。所排放的水基钻井液、水基钻井液钻屑和非水基钻井液钻屑应达到表 2 中的相关要求。

钻井液和钻屑的生物毒性容许值应符合 GB 18420.1 中的相关要求。

表 2 钻井液和钻屑排放浓度限值

排放污染物类型	污染参数	等级	排放要求/限值
水基钻井液和水基钻井液钻屑	含油量	一级	除渤海不得排放钻井油层钻屑和钻井油层钻井液外,其他一级海区要求含油量≤1%
		二级	≤3%
		三级	≤8%
	Hg(重晶石中最大值)	一级、二级和三级	≤1 mg/kg
	Cd(重晶石中最大值)	一级、二级和三级	≤3 mg/kg
非水基钻井液钻屑	含油量	一级	除渤海禁止排放非水基钻井液钻屑外,其他一级海区要求含油量≤1%
		二级	≤3%
		三级	≤8%
	Hg(重晶石中最大值)	一级、二级和三级	≤1 mg/kg
	Cd(重晶石中最大值)	一级、二级和三级	≤3 mg/kg

5.3 钻井设施机舱、机房和甲板含油污水

海上钻井设施的机舱、机房和甲板含油污水，在渤海禁止排放，全部实施铅封。其他海域要求排放浓度低于 15 mg/L。

5.4 陆地终端含油污水的排放

陆地终端含油污水的向海排放要求应符合 GB 8978 的相关要求。

5.5 生活污水

固定式和移动平台及其他海上钻井设施排放的生活污水的排放应符合表 3 的规定。生活污水中 COD 的含量应符合 GB 18486 中的相关要求。

表 3 生活污水的排放要求/排放浓度限值

项目	等级		
	一级	二级	三级
COD	≤300 mg/L		≤500 mg/L
粪便	经消毒和粉碎等处理		—

5.6 固体垃圾

固定式和移动平台及其他海上钻井设施排放固体垃圾，应符合表 4 的相关规定。

表 4 固体垃圾的排放要求

项目	距最近陆地		
	一级	二级	三级
生产垃圾	禁止排放或弃置入海		
生活垃圾	食品废弃物	禁止排放或弃置入海	颗粒直径小于 25 mm
	其他垃圾	禁止排放或弃置入海	

6 污染物的测定

6.1 采样、送样和样品的保存

6.1.1 样品的采集

6.1.1.1 采样数量

应根据所采用的分析方法，采集足够 3 次重复试验的样品用量。

6.1.1.2 采样地点

各类海洋石油勘探开发中污染物的采样地点按下述要求确定：

- 生产水，在生产水的排放口采样；
- 钻井液，经振动筛分离后的钻井液应从排放口或钻井液池采集；
- 钻屑，经振动筛分离后采样；
- 生活污水，在生活污水的排放口采样。

6.1.2 标签

所有样品容器上应标明样品名称、采样油井号、生产或使用人、采样人、采样时间、采样方式、采样数量等。

样品送达实验室后送样人应填写送样表，样品接受人应检查样品标签和包装是否完整，并对样品进行编号、签字和记录存档。

6.1.3 贮存和运输

不同的样品应按所采用的分析方法中的相关要求，对样品进行预处理。样品的贮存和运输亦应按分析方法中的具体规定执行，并符合 GB 17378.3 中有关样品贮存与运输的规定。

6.2 分析方法

本标准中所列各污染要素的分析方法见表 5。

表 5 污染要素的分析方法

序号	要素	分析方法	引用标准
1	生产水中的石油类	(1)红外分光光度法	(1)GB/T 17923—1999
		(2)萃取-重量法	(2)参见附录 A
2	生产水、钻井液和钻屑生物毒性容许值	生物毒性检验法	GB/T 18420.2
3	水基钻井液的含油量	(1)蒸馏法	(1)GB/T 16783.1—2006
		(2)红外分光光度法	(2)参见附录 B
4	水基钻井液钻屑的含油量	(1)蒸馏法	(1)GB/T 16783.1—2006
		(2)红外分光光度法	(2)参见附录 B
5	非水基钻井液钻屑的含油量	蒸馏法	GB/T 16782—1997 的附录 B
6	机舱、机房和甲板含油污水中的石油类	(1)红外分光光度法	(1)GB/T 17923—1999
		(2)紫外分光光度法	(2)GB 17378.4
7	重晶石中的汞含量	冷原子吸收光谱法	SN/T 1325.1—2003
8	重晶石中的镉含量	原子吸收光谱法	SN/T 1325.2—2003
9	生活污水中的 COD	重铬酸钾法	GB/T 11914
10	生产垃圾	目视法	—
11	食品废弃物	目视法	—
12	其他垃圾	目视法	—

6.3 数据处理与分析质量控制

测定数据的处理与分析质量控制应按 GB 17378.2、GB 17378.7 和 GB/T 18420.2 中的相关规定执行。

附 录 A (资料性附录)

萃取-重量法测定可被正己烷萃取的物质(HEM; 油脂) 和硅胶吸附后可被正己烷萃取的物质(SGT-HEM; 非极性物质)

A.1 适用范围

A.1.1 本方法用于测定表层水、盐水、工业和生活废水中可被正己烷萃取的物质(HEM, 油脂)和硅胶吸附后可被正己烷萃取的物质(SGT-HEM, 非极性物质), 包括非挥发性烃类、植物油、动物脂肪、石蜡、肥皂、动物脂和相关的其他物质。

注: 硅胶吸附后可被正己烷萃取的物质(SGT-HEM)为可被正己烷萃取物质(HEM)中的组分, 但不能为硅胶所吸附, 即为非极性物质(NPM)。

A.1.2 “可被正己烷萃取的物质”说明本附录所规定方法不仅适用于测定油脂, 而且适用于其他可被正己烷萃取的物质的测定。同样地, “硅胶吸附后可被正己烷萃取的物质”指的也是用本附录所规定方法可测定不被硅胶吸附的可被正己烷萃取的物质(非极性物质)。

注: 可被正己烷萃取的物质(HEM)为从样品中萃取的, 用本方法测定的物质(油脂), 包括不易挥发的碳氢化合物、植物油、动物脂肪、石蜡、肥皂、脂和相关的其他物质。

A.1.3 本方法不能用于测定低于 85 °C 时易挥发的物质。石油燃料在溶剂蒸馏过程中, 从汽油到 2 号燃油都会有部分损失。

A.1.4 部分原油和重燃油中不溶于正己烷的组分含量较高, 若使用本方法测定, 则回收率较低。

A.1.5 本方法可用于测定 HEM 和 SGT-HEM 含量范围为 5 mg/L~1 000 mg/L 的样品, 若减少样品用量, 则可测定 HEM 和 SGT-HEM 含量更高的样品。

A.1.6 本方法中 HEM 和 SGT-HEM 的方法检出限(MDL)为 1.4 mg/L, 定量下限为 5.0 mg/L。

注 1: 方法检出限(MDL)为待测物浓度大于 0 时, 在 99% 置信度下, 可以检测到的最低待测物浓度。

注 2: 定量下限(ML)为分析体系能给出的待测物的最小可识别信号和可接受的标准浓度值, 相当于最低校正标准浓度。

A.1.7 在满足本方法操作要求的基础上, 允许实验室对本方法进行改良。建立等效方法的要求详见 A.9.1 和 A.9.2.3 中的规定。

A.1.8 采用本方法的实验室应具备分析能力, 按 A.9.2 中的要求进行试验所获得的准确度和精密密度结果应满足本方法的要求。

A.2 方法概要

A.2.1 将 1L 样品酸化至 pH 值小于 2, 在分液漏斗中用正己烷连续萃取三次, 萃取液用硫酸钠干燥。

A.2.2 蒸馏去除萃取液中的溶剂, 脱水并称量测定 HEM 的含量。若测定 SGT-HEM, 则将 HEM 再溶解于正己烷中。

A.2.3 测定 SGT-HEM 时, 将与 HEM 量呈一定比例的硅胶加入至再溶解 HEM 后的正己烷溶液中, 以去除极性物质。过滤, 除去硅胶, 蒸馏溶剂, 脱水并称量测定 SGT-HEM 的含量。

A.2.4 对萃取、蒸馏和重量分析的实验体系进行校准和检验。

A.3 说明

HEM 和 SGT-HEM 均为以方法定义的待测物, 即 HEM 和 SGT-HEM 的定义均取决于所采用的测定方法。样品中油和/或脂类的特点和可萃取的非油性物质, 均会对测定结果产生影响。

注: 待测物指的是用本方法测定的 HEM 或 SGT-HEM。

A.4 干扰

A.4.1 溶剂、试剂、玻璃器皿和样品处理过程中使用的其他器具都可能会对测定结果产生影响。应选择适宜的试剂,并纯化溶剂。按 A.9.4 中所规定的方法进行空白试验。

A.4.2 用含有洗涤剂的热水洗涤玻璃器皿,再用自来水和蒸馏水清洗,然后用溶剂清洗或烘干。盛萃取物的长颈烧瓶于烘箱中在 105 ℃~115 ℃下烘干,然后置于干燥器中。

A.4.3 硫酸钠和硅胶细颗粒可能会透过滤纸,导致 HEM 和 SGT-HEM 的测定结果偏高。若滤纸不能滤除上述细颗粒物,则建议采用 0.45 μm 的滤膜过滤。

A.4.4 样品来源不同,萃取样品所产生的干扰各不相同。样品若含复杂的基质(如含颗粒物或洗涤剂),则会对萃取过程产生干扰,此时应减少样品用量。

A.5 安全性

A.5.1 本方法中所使用试剂的毒性和致癌性均未进行精确测试,但是,试验中应认为每种化合物对人体健康均具潜在危害,应尽量减少暴露。建议实验室对使用该分析方法的工作人员应定期体检。

A.5.2 正己烷较其他己烷和溶剂而言,具较高的神经毒性。应在通风橱或通风较好的房间中进行实验操作。

A.5.3 正己烷的闪点为-23 ℃,在空气中的爆炸极限范围为 1%~7%,加热或暴露于明火时易燃。正己烷能与氧化性物质发生剧烈反应。实验室中应备有正己烷的安全处置方法手册。

A.5.4 未知样品中可能含有高浓度的挥发性有毒化合物,应在通风橱中打开采样瓶,并戴上手套操作。

A.6 仪器设备

A.6.1 采样设备

采样设备为 1 L 玻璃采样瓶,带具聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖。

注:当待采集的样品中 HEM 的含量可能大于 500 mg/L 时,可使用小体积的采样瓶(见 A.8.1)。

按下述要求清洗采样设备:

——采样瓶,洗涤剂洗涤后自来水冲洗,用铝箔包裹后在 200 ℃~250 ℃下烘至少 1 h,备用,若使用溶剂清洗,则可替代烘干步骤;

——螺旋盖的衬垫,洗涤剂洗涤后,依次用自来水和溶剂清洗,在 110 ℃~200 ℃下烘至少 1 h,备用;

——随机抽检采样瓶和衬垫,按 A.9.4 中所规定方法进行空白试验,要求检测不出待测物质。

A.6.2 玻璃器皿清洗设施

玻璃器皿清洗设施包括:

——实验室水槽,带悬挂式通风装置;

——烘箱,控温范围为 70 ℃~250 ℃,±2 ℃。

A.6.3 校准用仪器

用于校准的仪器和玻璃器皿包括:

——分析天平,分度值为 0.1 mg;

——玻璃容量瓶,100 mL;

——各种体积的小瓶,带具聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖;

——玻璃移液管,5 mL。

A.6.4 样品萃取用器具

萃取用器具包括:

- 天平(可选),最大负载 500 g~2 000 g,±1%;
- 玻璃搅棒;
- 玻璃分液漏斗,2 000 mL,带聚四氟乙烯活塞;
- 玻璃漏斗,用于将样品注入分液漏斗中;
- 离心机(可选),防爆,至少可同时离心 4 支 100 mL 的玻璃离心管,转速不小于 2 400 r/min;
- 玻璃离心管(可选),100 mL。

A. 6.5 过滤装置(以滤去水、硫酸钠和硅胶细粒)

过滤装置包括:

- 玻璃滤器;
- 滤纸,Whatman No. 40(或等效滤纸),尺寸与滤器匹配。

A. 6.6 溶剂蒸馏器具

溶剂蒸馏用器具包括:

- 水浴或蒸气浴,防爆,水浴或蒸气浴温度不低于 85 °C;
- 长颈烧瓶,125 mL;
- 蒸馏头,包括连接管和冷凝器;
- 蒸馏接收器;
- 馏分收集瓶;
- 冰浴或回流冷却器;
- 真空泵或其他等效设备;
- 钳子;
- 干燥器;
- 防爆罩。

A. 6.7 去除吸附物质的器具

去除吸附物质需要的器具包括:

- 磁力搅拌器;
- PTFE 镀层的磁搅拌子;
- 500 mL 量筒,±5 mL;
- 移液管,各种尺寸(±0.5%)。

A. 7 试剂和标准溶液

A. 7.1 水

应检测不出 HEM,或 HEM 的量低于本方法的定量下限。瓶装的蒸馏水或用活性炭处理过的自来水均可。

A. 7.2 6 mol/L 的盐酸或 3 mol/L 的硫酸

将浓盐酸和水等体积混合,或 H₂SO₄ 和水按 1+3 比例混合。

A. 7.3 正己烷

纯度不低于 85%,饱和 C₆ 异构体不少于 99.0%,残渣量小于 1 mg/L。

A. 7.4 丙酮

分析纯(ACS),残渣量小于 1 mg/L。

A. 7.5 硫酸钠

分析纯(ACS),无水颗粒状固体,在 200 °C~250 °C 下干燥至少 24 h 后,贮存于密闭容器中备用。

注:不应使用粉末状硫酸钠,因为痕量的水会导致其结块。

A.7.6 沸石

金刚砂或含氟聚合物。

A.7.7 硅胶

无水,粒径范围为 $75\ \mu\text{m}\sim 150\ \mu\text{m}$,在 $200\ ^\circ\text{C}\sim 250\ ^\circ\text{C}$ 下烘至少 24 h 后,贮存于干燥器或密闭容器中。称取 30 g 硅胶,用正己烷萃取,并蒸馏正己烷至干,测定硅胶中可溶于正己烷的物质的含量。每 30 g 硅胶中可溶于正己烷的物质应低于 5 mg(即小于 $0.17\ \text{mg/g}$)。

A.7.8 十六烷

纯度不低于 98%。

A.7.9 十八酸

纯度不低于 98%。

A.7.10 十六烷/十八酸(1:1)标准溶液

配制十六烷和十八酸质量浓度均为 $2\ \text{mg/mL}$ 的混合标准液(丙酮为溶剂)。具体配制方法如下:

- 称取 $200\ \text{mg}\pm 2\ \text{mg}$ 的十八酸和 $200\ \text{mg}\pm 2\ \text{mg}$ 的十六烷于烧杯中,用丙酮溶解,可加热溶解十八酸,然后定容至 100 mL 的容量瓶中;
- 将定容后的十六烷和十八酸混合液转移至一带盖(具含氟聚合物衬垫)的 100 mL~150 mL 的小瓶中,在小瓶上标注液面位置,室温下贮存于暗处;
- 使用前校验小瓶液面位置,必要时可用丙酮调节体积,加热溶解溶液中出现的沉淀;
- 若对浓度有质疑,用移液管移取 $10.0\ \text{mL}\pm 0.1\ \text{mL}$ 溶液至称量盘上,在通风橱中挥发至干,其残重应为 $40\ \text{mg}\pm 1\ \text{mg}$,否则,应重新配制十六烷/十八酸标准溶液。

A.7.11 测定精密度和回收率的标准溶液(PAR)

用移液管移取 $10.0\ \text{mL}\pm 0.1\ \text{mL}$ 的十六烷/十八酸标准溶液于 950 mL~1 050 mL 的水中,配制十六烷和十八酸质量浓度均为 $20\ \text{mg/L}$ 的溶液即为 PAR 标准溶液。PAR 标准溶液用于测定初始(见 A.9.2.2)和实时(见 A.9.6)精密度和回收率。

注 1: 初始精密度和回收率(IPR),分析 4 个 PAR 样品($20\ \text{mg/L}$),用以确定在某个实验室按本方法分析样品,得出的测定结果的精密度和准确度。

注 2: 实时精密度和回收率标准(OPR,也称为实验室质控样),是将已知量的待测物加入到空白样中,OPR 的分析程序与样品的分析程序严格保持一致。

实验室在第一次使用本方法和对方法进行修改后应进行 IPR 的测定。

A.7.12 标准溶液的保存

标准溶液应经常采用 A.7.10 中规定的方法进行校验。标准溶液的有效期为 6 个月,6 个月后又应重新配制。若确认发生降解,则应重新配制。

A.8 样品的采集与贮存

A.8.1 样品的采集

按常规采样方法,采集约为 1 L 的具代表性的样品于玻璃采样瓶中,采样前样品瓶不能用样品清洗。建议采集备用子样。需要注意的是:

- 若样品采集后 4 h 内不能进行分析,采样时应用 HCl 或 H_2SO_4 溶液(A.7.2)调节样品的 pH 值至小于 2,并冷藏保存于 $0\ ^\circ\text{C}\sim 4\ ^\circ\text{C}$ 下。为确定酸化所需加入的 HCl 或 H_2SO_4 的量,预先采集一子样,用酸溶液将此子样的 pH 值调节至小于 2,根据此样品中加入酸的体积来确定酸化样品所需加入的酸量。在正式采样前预先于采样瓶中加入定量的酸。不应在 HEM 或 SGT-HEM 的待测样品中直接浸入 pH 试纸、pH 电极、搅棒或其他物品。
- 若样品中可萃取物的浓度已知或可能大于 $500\ \text{mg/L}$,采样体积可按比例缩小(采样体积取决于可萃取物的估测量)。若需保存,则所加入的 HCl 或 H_2SO_4 的量也同样按比例缩小。

每 20 个样品至少应采集 1 个~2 个子样(体积为 1 L)进行基体加标,基体加标样要进行平行样测定。

注:基体加标样(MS)和基体加标平行样(MSD)是指在实验室中加入已知量待测物质的环境样品。MS 和 MSD 的准备和/或分析过程与现场样品完全相同。

样品基体中待测物的背景浓度应单独测定,MS 和 MSD 的测定结果要用背景值来校准。

可萃取的物质很可能会粘附于采样设备上,导致测定结果偏低。因此测定油脂时无法采集复合样品,只能采集独立样品。若需要进行复合测定,在规定的时间内采集单个独立样品,然后分别分析测试,并将其浓度平均。或者,在现场采集样品,然后在实验室混合(复合)。

示例:在一天内采集 4 个独立的 250 mL 样品,将 4 个 250 mL 的样品注入一个分液漏斗中,用 30 mL 正己烷清洗 4 个采样瓶及其盖子,并用这 30 mL 正己烷进行萃取(见 A. 11. 3)。

需采集平行样时,每个子样的采集应平行同时采集,或快速连续采集。

A. 8. 2 样品的贮存

样品采集后至萃取前,均应在 0 ℃~4 ℃下冷藏保存。

样品采集后应在 28 d 内完成分析。

A. 9 质量控制

A. 9. 1 一般要求

使用本方法的实验室应运行正式的质量保证程序。质量保证程序应至少包括:实验室分析能力的初始证明,标样和空白样的实时分析,评估回收率用的基体加标样的分析。实验室应制定相应的操作规范,操作均应遵守该操作规范的要求。

在满足操作规范要求的前提下,允许实验室在改善分离效果或降低测定成本方面对本方法进行改进,包括使用其他的萃取和浓缩装置、方法,如固相萃取、连续液-液萃取和 Kuderna-Danish 浓缩法。不允许采用的替代测定技术包括红外光度法或免疫测定,也不允许简化操作程序。若使用非本附录指定的分析方法测定待测样品中的 HEM 和/或 SGT-HEM,该方法对标准物质或环境样品的分析应具有等效性,或优于本方法中指定的分析技术,同时应满足本方法中所规定的各项质控要求。

每次对方法进行修正时,均要求实验室重复进行 A. 9. 2. 2 中规定的 IPR 试验。如果方法修改会影响到检出限,则修改后方法的检出限不应高于原方法的检出限或不应高于 1/3 的允许排放浓度限值。修改后的方法若用于执法监测,则亦应证明修改后的方法的回收率与原方法相当。A. 9. 2. 3 给出了执法监测对方法等效性证明试验的要求。

另外,要求记录对本方法所作的改动,记录内容应包括:

——参与方法修改的测试人员,以及见证和审核方法修改的质控官员的姓名、职称、地址和联系电话。

——测定的污染物名录(HEM 和/或 SGT-HEM)。

——陈述修改的原因。

——方法修改前后的质控试验结果,包括:

- 校准(见 A. 10);
- 校准复核(见 A. 9. 5);
- 初始精密度和回收率(见 A. 9. 2. 2);
- 空白分析(见 A. 9. 4);
- 基体加标(见 A. 9. 3);
- 实时精密度和回收率(见 A. 9. 6);
- 方法检出限(见 A. 9. 2. 1)。

——应提供下列资料:

- 样品数和其他标识；
- 萃取日期；
- 分析日期和时间；
- 测试顺序；
- 样品重量或体积(见 A. 11. 1. 4)；
- SGT-HEM 的萃取体积(见 A. 11. 5. 2)；
- 分析天平的型号和校验记录；
- 实验室原始记录、打印记录和其他原始数据记录的副本；
- 与上报的结果相关的原始数据。

应进行基体加标样(MS)分析,相关要求见 A. 9. 3。

分析空白样的相关要求见 A. 9. 4。

实验室开展校准复核和实时精密度和回收率(OPR)分析的相关规定分别见 A. 9. 5 和 A. 9. 6。

实验室要保留有关数据质量的记录。对准确度的描述见 A. 9. 3 和 A. 9. 6 中的相关规定。

每个分析批次都要有对应的 HEM 和/或 SGT-HEM 的质控样测试。

注:分析批次指最多包括 20 个现场样品一组的待测样品,12 h 内完成萃取过程。分析每个批次样品的同时,应测定空白样(A. 9. 4)、实时精密度和回收率样品(OPR, A. 9. 6)、基体加标样(A. 9. 3),因此一个分析批次最少包括 1 个待测样品、1 个空白样、1 个 OPR 样以及 1 个 MS 样,最多包括 20 个待测样品、1 个空白样、1 个 OPR 样以及 1 个 MS 样。

如果在 12h 内需要完成 20 个以上待测样品的萃取,则样品应被分成不同批次,每批次的待测样品量不大于 20 个。

注:质控样(QCS)为含有已知浓度待测物的样品。QCS 来源于除本实验室外的其他实验室,或由不同于校正标样来源的标准配制。

A. 9. 2 实验室能力的初始证明

A. 9. 2. 1 方法检出限(MDL)

要求不高于 A. 1. 6 中 MDL 的规定,或小于 1/3 的允许排放浓度限值。

A. 9. 2. 2 初始精密度和回收率(IPR)

按下列步骤操作:

——依据 A. 11 中所规定的方法,测定 4 个 PAR 标样(A. 7. 11)中的 HEM 和/或 SGT-HEM 浓度。

——根据上述 4 个样品的 HEM 和/或 SGT-HEM 分析结果,计算平均回收率(X)和回收率的标准偏差(s)。若测定的是 SGT-HEM,将真实浓度(T)除以 2 来代表去除十八酸后残留的十六烷浓度。

——将计算所得的标准偏差(s)和平均回收率(X)与表 A. 1 中的结果进行比较,如果 s 和 X 在可接受的范围内,所建立的分析体系是可行的,可开始样品分析。但是,如果 s 超出了精密度的限值要求或 X 位于回收率的范围之外,则分析体系的运行是不可接受的。此时,应在解决相关问题后,重复上述试验,直至得出可以接受的分析结果。

A. 9. 2. 3 执法监测中对方法修改的等效性证明

对测定方法进行修改后,应达到下述要求:

——采集、萃取、浓缩和称重两组各 4 个未加标的废水子样中的 HEM 或 SGT-HEM。其中一组的 4 个子样按照 A. 11 中的规定进行分析,另一组 4 个子样用修改后的方法分析。

——求算用两种不同方法得到的 HEM 和 SGT-HEM 的平均浓度。要求修改的方法测得的平均浓度,HEM 应为原方法的 78%~114%,SGT-HEM 应为原方法的 64%~132%。否则,不能使用修改的方法。

注：如果采用本方法和修改的方法所测得的平均浓度均低于定量下限(见 A. 1. 6)，但采用修改的方法所进行的加标样分析(见 A. 9. 2. 2)符合等效性检验要求，则可认为修改的方法与本方法具有等效性。

表 A. 1 测定方法的验收标准

验收标准	章节	限值/%
初始精密度和回收率	A. 9. 2. 2	
HEM 精密度(<i>s</i>)		11
HEM 回收率(<i>X</i>)		83~101
SGT-HEM 精密度(<i>s</i>)		28
SGT-HEM 回收率(<i>X</i>)		83~116
基体加标/基体加平行样	A. 9. 3	
HEM 回收率		78~114
HEM RPD		18
SGT-HEM 回收率		64~132
SGT-HEM RPD		34
实时精密度和回收率	A. 9. 6	
HEM 回收率		78~114
SGT-HEM 回收率		64~132

A. 9. 3 基体加标

A. 9. 3. 1 在某个具体的采样点位，若开展执法监测，对特定的排放/废水排污口，要求至少设置 5% 的样品为基体加标样，建议设置基体加标平行样(MSD)。

A. 9. 3. 2 样品的加标浓度应按下述方法确定：

- 在执法监测中，应将样品中 HEM 或 SGT-HEM 浓度与允许排放限值进行比较，加标浓度应设置为允许排放限值附近、样品背景浓度的 1 倍~5 倍、OPR 浓度(见 A. 9. 4)附近这三个浓度中的最大浓度。
- 若样品中 HEM 或 SGT-HEM 浓度无需与允许排放浓度限值进行对照比较，加标浓度应设置为测定精密度和回收率时(见 A. 7. 11)的浓度或为背景浓度的 1 倍~5 倍这两种浓度的较大浓度。

A. 9. 3. 3 按 A. 11 中规定方法，在每个站点或排放/废水排污口采集的每套 20 个样品中，选出一子样，测定 HEM 或 SGT-HEM 的背景浓度。可配制一标准溶液，其浓度接近允许排放浓度限值，或为背景浓度的 1 倍~5 倍(见 A. 9. 3. 2)。用该标准溶液加标，分析测定加标样的浓度。

注：对于基体加标样，含高浓度 HEM(高于 100 mg/L)的样品，所需的标准溶液(见 A. 7. 10)的体积较大。若 HEM 的浓度高于 1 000 mg/L，则进行背景值测定和基体加标时就得减少所使用的样品体积，以免 HEM 的量与加入的标准量的总和高于 1 000 mg/L。

A. 9. 3. 4 用式(A. 1)计算 HEM 或 SGT-HEM 的回收率(*P*)：

$$P = \frac{100(A - B)}{T} \dots\dots\dots(A. 1)$$

式中：

- A——样品加标后的浓度；
- B——样品中 HEM 或 SGT-HEM 的背景浓度；
- T——加入的标准浓度，视为真实浓度。

当测定 SGT-HEM 时，真实浓度(*T*)要除以 2(已除去十八酸)。

A.9.3.5 将 HEM 或 SGT-HEM 的回收率与表 A.1 中的质控验收要求进行比较：

- 如果加标样的测定结果未达到表 A.1 的要求，而该分析批次的实时精密度和回收率试验(见 A.9.6)中质控标准的回收率达到了表 A.1 的要求，则表明存在干扰。此时，分析结果不能上报，不能用于确定是否允许排放的管理决策，实验室应分析产生干扰的潜在原因。若干扰源于采样，则应重新采样。若干扰源于基体效应，则实验室应修改方法，按 A.9.1 中的要求重复试验，重复样品和加标样(MS 和 MSD)的分析。基体干扰问题大部分源于萃取时形成的乳状液。A.11.3.5 中对解决此问题给出了相关建议。
- 若加标样、实时精密度和回收率试验均未达到验收要求，由此可判断分析体系不受控，应对问题进行鉴别和修正，该批次样品应重新分析。

A.9.3.6 若分析了 MSD 样品，则用式(A.2)求算 MS 和 MSD 的相对误差(RPD)：

$$RPD = \frac{|D_1 - D_2|}{(D_1 + D_2)/2} \times 100 \quad \dots\dots\dots(A.2)$$

式中：

- D_1 ——样品中 HEM 或 SGT-HEM 的浓度；
- D_2 ——平行样中 HEM 或 SGT-HEM 的浓度。

A.9.3.7 平行样的相对误差应满足表 A.1 中的验收要求，否则分析体系不受控，应找出问题症结所在并加以修改，重新分析本批次样品。

A.9.3.8 作为实验室质量方案的一部分，建议对方法的精密度和准确度进行评估，并记录在案。分析 5 个加标样品后，其回收率应达到 A.9.3.4 中的要求，然后求算平均回收率(P_a)及其标准偏差(s_p)。准确度以回收率百分数区间($P_a - 2s_p \sim P_a + 2s_p$)来表征。

示例：若 5 个 HEM 或 SGT-HEM 样品的分析结果为 $P_a = 90\%$ ， $s_p = 10\%$ ，则其准确度区间为 $70\% \sim 110\%$ 。

在测定 5 个~10 个新的准确度样品后，可重新求算方法的准确度。

A.9.4 空白¹⁾

A.9.4.1 在实验开始前和每一批次的样品分析过程中，萃取并浓缩试剂空白样(即 A.9.2 中所开展的实验)，空白分析与样品分析的步骤相同。

A.9.4.2 如果空白检测结果高于定量下限，则应中断样品分析，直到发现并消除污染源，并且空白试验的结果表明已不再存在污染源方可继续分析。样品分析时所采用的方法应是空白未被玷污的方法，只有这样方可上报结果，并用于执法管理目的。

A.9.5 校准

分析每一批次样品前后均应按 A.10 中的要求校准天平。若完成一个批次的样品分析后，天平校准未达到相关要求，则应重新检验天平，并重新称量该批次样品。

A.9.6 实时精密度和回收率

每个分析批次的样品分析，其精密度和回收率均应达到下述要求：

- a) 按照 A.11 中的要求，每个分析批次均应萃取和浓缩精密度和回收率标准样品(见 A.7.11)。
- b) 将试验所得的回收率与表 A.1 中的实时精密度和回收率限值进行比较，若回收率在所要求的范围内，则萃取、蒸馏和称重过程是受控的，可以继续空白样和待测样品的分析。若回收率不在规定范围内，则分析过程不受控。此时，应找出问题并予以纠正，重新萃取样品，重复实时精密度和回收率试验。
- c) 实验室应将满足 b) 要求的数据加入至 IPR 和原有的 OPR 数据中，更新质控图，用质控图来表征实验室的连续分析能力。实验室通过求算待测物的平均回收率(R)以及回收率的标准偏差

1) 在实验室或现场，将水加入至样品瓶中，并将其作为一个样品来分析，包括暴露于现场采样条件下，贮藏，保存，以及所有分析程序均与待测样品相同。

(s_r)来表征实验室的数据质量。以回收率区间($R-2s_r \sim R+2s_r$)来表征准确度。

示例： R 为95%， s_r 为5%，则准确度为85%~105%。

A.9.7 质控样品(QCS)

建议质控样要与平时实验中所使用的十六烷和十八酸(A.7.8和A.7.9)标准的来源不同,使用A.7.10的d)中所规定的方法,确定质控样(QCS)中HEM和SGT-HEM的浓度。连续分析样品的实验室,QCS样的分析频率为每月一次;而非连续分析样品的实验室,则QCS样的分析频率可以适当降低。

A.9.8 其他注意事项

若仔细地清洗所使用的仪器、器具,认真完成HEM和SGT-HEM的测定过程,则本方法所提出的要求是可以达到的。测定初始精密度和回收率(IPR,A.9.2.2)、基体加标样(MS,A.9.3)和实时精密度和回收率(OPR,A.9.6)时所用的标准应是相同的。

根据不同项目的要求,可采集现场平行样和现场加标样,评估采样和样品运输对方法的精密度和准确度产生的影响。

A.10 校准

用2 mg和1 000 mg的标准砝码校准分析天平。

2 mg砝码的误差范围应为 $\pm 10\%$ (即 ± 0.2 mg),1 000 mg砝码的误差范围应为 $\pm 0.5\%$ (即 ± 5 mg)。若达不到上述要求,则应再次校准天平。

A.11 试验步骤

注1:本方法完全是经验性的。只有严格遵守每一步操作流程的要求,才能得出精密和准确的分析结果。所有的玻璃器皿内壁均应用正己烷清洗,以定量转移样品中的待测成分和IPR、空白、OPR、MS和MSD测样中的十六烷/十八酸。

注2:下述试验步骤是按样品量为1 L设计的。若样品量较小,则用水将样品稀释至1 L,这样IPR、空白、OPR、MS和MSD的测定结果才会具有可比性。

A.11.1 准备工作

A.11.1.1 将待测样品,包括MS(和MSD)测样,温度平衡至实验室室温。

A.11.1.2 将1 000 mL \pm 50 mL水(见A.7.1)加入至洁净样品瓶中作为空白样。

A.11.1.3 用PAR标准(见A.7.11)来测定OPR(见A.9.6)。

A.11.1.4 在样品瓶液面的弯月面处作标记或称重样品瓶。称重更为准确。标记或称重MS(和MSD)样品。

A.11.2 样品的酸度校验

A.11.2.1 用下述方法校验样品的pH值:

——用玻璃搅棒蘸一下已混匀的样品;

——取出玻棒,用玻棒蘸一下pH试纸,确定样品的pH值,不能将pH试纸直接插入至样品瓶中,或用pH试纸直接蘸取瓶盖上的样品;

——用少量正己烷清洗玻棒,至玻棒上无待测物残留。并将清洗物收集至分液漏斗中,待萃取时用。

A.11.2.2 如果样品为中性,加入5 mL~6 mL HCl或H₂SO₄溶液(A.7.2)至1 L样品中。如果样品的pH值较高,则按比例加入适量的HCl或H₂SO₄溶液调节pH。若样品量较小,同样地,按比例加入相对少量的HCl或H₂SO₄溶液调节pH。

A.11.2.3 盖上瓶盖,摇晃瓶子至混匀。按A.11.2.1中规定的方法检查样品的pH。若需要,继续加酸酸化并再次检验。

A. 11.2.4 加入适量的 HCl 或 H₂SO₄ 溶液至空白、OPR、MS(和 MSD)测样中,调节 pH 值至小于 2。

A. 11.3 萃取²⁾

A. 11.3.1 按下述方法称重洁净的内置 3 块~5 块沸石的长颈烧瓶:

——将内置沸石的烧瓶放入烘箱中,于 105 °C~115 °C 下烘干(至少 2h);

——将烧瓶从烘箱中取出,立即转移至干燥器中冷却至室温;

——冷却后,用钳子从干燥器中取出烧瓶,并立即在校准过的天平上称重。

A. 11.3.2 将样品倒入分液漏斗中。

A. 11.3.3 加入 30 mL 正己烷至样品瓶中,盖上盖子,摇晃瓶子,清洗瓶壁,包括瓶盖,然后将溶剂倒入分液漏斗中。

A. 11.3.4 用力振摇分液漏斗 2 min,萃取样品,同时在通风橱中定时放气,释放内部压力。

A. 11.3.5 至少静置 10 min,分离有机相与水相。若在两相间形成乳状液,且乳状液体积大于溶剂层体积的 1/3 时,应采用破乳技术来进行两相分离。不同样品的最佳破乳技术各不相同,包括搅拌、玻璃棉过滤、使用溶剂相分离纸、离心、使用超声冰浴、加入 NaCl 或其他物理方法。在满足 A. 9.1 中相关规定的前提下,也可采用固相萃取(SPE)、连续液-液萃取或其他萃取技术,以防形成乳状液。

A. 11.3.6 将水层(下层)放出至原来的采样瓶中,并放出少量的有机层至样品瓶中。

注:正己烷中残留的水份量越少越好,以防溶液干燥过程中所使用的硫酸钠溶解或结块。

A. 11.3.7 将滤纸置于过滤器上,加入约 10 g 的无水 Na₂SO₄,用少量的正己烷清洗,弃去清洗液。

注:不同样品所使用的 Na₂SO₄ 的量可能不同。

A. 11.3.8 从分液漏斗中放出正己烷层(上层),流经 Na₂SO₄,流入已称重的内置沸石的长颈烧瓶中。

注:本步骤最重要的是去除水分。水分流经 Na₂SO₄ 时可能会有部分 Na₂SO₄ 溶解,并将其带入长颈烧瓶,影响测定结果。

A. 11.3.9 然后用 30 mL 正己烷,重复水样萃取过程至少两次,合并萃取物至长颈烧瓶中。

A. 11.3.10 分别用 3 mL~5 mL 的正己烷,清洗分液漏斗尖、滤纸和漏斗 2 次~3 次,收集清洗液至烧瓶中。若样品中含有较高浓度盐分(如石油生产设施产生的废水),应将萃取物收集至 250 mL 的分液漏斗中,用水反萃取。然后,将萃取物流经 Na₂SO₄,去除痕量水分。

A. 11.3.11 萃取物若呈奶状,则静置 1 h,使萃取物中的水分沉降,倾倒溶剂层(上层)时通过 Na₂SO₄,去除过量的水分。用少量正己烷清洗玻璃器皿和硫酸钠以定量转移。

A. 11.3.12 若测定的是 SGT-HEM,则直接转入 A. 11.5 步骤。

A. 11.4 溶剂蒸馏

A. 11.4.1 将长颈烧瓶连接至蒸馏头装置,将烧瓶的下半部浸入水浴或蒸气浴中蒸馏溶剂。调节水温以在 30 min 内完成浓缩过程为宜。并收集溶剂循环利用。

A. 11.4.2 当蒸馏头中温度达到 70 °C 时,或烧瓶蒸至近干时,移去蒸馏头。在烧瓶中插入玻璃管连至真空装置,用空气吹烧瓶 15 s 以去除烧瓶中的溶剂蒸气。然后立即用钳子从热源上移去烧瓶,擦干净烧瓶外壁上的水蒸气和指纹。在蒸馏的最后阶段,应小心监控烧瓶,确保去除所有溶剂,并防止样品中挥发性成分的损失。

A. 11.4.3 检查长颈烧瓶中的残渣中是否有结晶物,形成结晶则表明硫酸钠溶解并进入了长颈烧瓶。结晶的生成可能是由于超出了硫酸钠的干燥容量,或样品的 pH 太高。若观察到结晶,则将萃取物再溶于正己烷中,过滤并定量转移至另一已称重的长颈烧瓶中,并重复上述蒸馏过程。

A. 11.4.4 将长颈烧瓶置于烘箱中,于 70 °C ± 2 °C 下烘 30 min~45 min 至干,然后在干燥器中将其冷却至室温,并在干燥器中至少放置 30 min。用钳子取出,立即称重。重复干燥、冷却和称至恒重,要求质量之差小于 4% 或小于 0.5 mg,取二者的低值。

2) 本附录采用的萃取方法是用分液漏斗进行的液-液萃取。也可以使用固相萃取(SPE),但是若使用 SPE,应确保分析结果与本方法具有等效性。

- 若萃取物是用于测定 HEM 含量,将烧瓶总重减去瓶重,即可得到 HEM 的质量(W_h)。
- 若萃取物是用于测定 SGT-HEM 含量,将烧瓶总重减去瓶重,即可得到 SGT-HEM 的质量(W_s)。

A. 11. 4. 5 样品体积(V_s)的测定:用水充满样品瓶至刻度,用量筒测量水的体积,称重空瓶和瓶盖,以及充满水的瓶和盖的重量,通过差值求出 V_s (L)。

A. 11. 5 SGT-HEM 的测定

A. 11. 5. 1 样品中 HEM 的含量应小于 100 mg。

- 若已知 HEM 的含量小于 100 mg,则无需测定 HEM,即可按下述要求测定 SGT-HEM。
- 若 HEM 含量是未知的,就应按 A. 11. 3~A. 11. 4 中的要求首先测定 HEM 含量。

A. 11. 5. 2 若样品中 HEM 含量大于 1 000 mg,按下述步骤分样:

- a) 加 85 mL~90 mL 正己烷至长颈烧瓶中,再溶解 HEM,若需要可加热以完全溶解 HEM。
- b) 将萃取物定量转移至 100 mL 容量瓶中,用正己烷稀释至刻度。
- c) 按式(A. 3)计算含 1 000 mg 可被萃取物质的正己烷溶液体积:

$$V_a = \frac{1\,000\ V_t}{W_h} \dots\dots\dots(A. 3)$$

式中:

- V_a ——分样所要移取的溶液体积,单位为毫升(mL);
- V_t ——b)中所使用的溶剂的总体积,单位为毫升(mL);
- W_h ——样品中测得的 HEM 含量,单位为毫克(mg)。

d) 用移液管移取 b)中的溶液 V_a (mL),置于长颈烧瓶中,用正己烷稀释至 100 mL。

A. 11. 5. 3 用硅胶吸附极性物质:

- 每 100 mg HEM 加入 $3.0\text{g} \pm 0.3\text{g}$ 的无水硅胶(A. 7. 7)至长颈烧瓶中,最多不超过 30 g。
- 示例:若 HEM 为 735 mg,则加 24 g 硅胶。
- 加入镀有含氟聚合物镀层的搅拌子于烧瓶中,用磁力搅拌器搅拌溶液至少 5 min。

A. 11. 5. 4 使用正己烷饱和过的滤纸过滤溶液,滤液接至已称重的内置沸石的长颈烧瓶中。用少量的正己烷清洗硅胶和滤纸以定量转移。

A. 11. 5. 5 按 A. 11. 4 中的规定,蒸馏溶液,测定 SGT-HEM 的质量。

A. 12 数据分析和计算

A. 12. 1 数据的求算

A. 12. 1. 1 可被正己烷萃取的物质,按式(A. 4)求算:

$$\text{HEM} = \frac{W_h}{V_s} \dots\dots\dots(A. 4)$$

式中:

- W_h ——A. 11. 4. 4 中所称得的可萃取物质的质量,单位为毫克(mg);
- V_s ——A. 11. 4. 5 中所求得的样品体积,单位为升(L)。

A. 12. 1. 2 硅胶处理的正己烷可萃取的物质,用 W_s 替代 W_h 后,按式(A. 4)计算样品中 SGT-HEM(非极性物质)的含量。若为降低样品中 HEM 含量而分样后,HEM 的含量为 1 000 mg,则用式(A. 5)求算未分样前萃取物中 SGT-HEM 的质量 W_c :

$$W_c = \frac{V_t}{V_a} W_d \dots\dots\dots(A. 5)$$

式中:

- W_d ——用于硅胶吸附的萃取物的质量(见 A. 11. 5. 2 和 A. 11. 4. 4);
- V_t 和 V_a ——见式(A. 3)。

用 W_c 替代公式(A.5)中的 W_h , 求算样品中的 SGT-HEM 含量。

A. 12.2 测试结果的表征

A. 12.2.1 HEM 和 SGT-HEM 的含量小于 10 mg/L 时, 以两位有效数字表示; 不小于 10 mg/L 时, 测试结果以三位有效数字表示。

A. 12.2.2 样品: 低于定量下限的 HEM 和 SGT-HEM 测试结果以小于 5.0 mg/L 表征。

A. 12.2.3 空白: 低于方法检出限的 HEM 和 SGT-HEM 测试结果以小于 1.4 mg/L 表征。

A. 12.2.4 不受控的分析体系所得出的测试结果, 不能上报, 也不能用于排放许可或管理目的。

A. 13 方法特点

A. 13.1.1 本方法在单个实验室和多个实验室开展了方法校验工作, 研究结果表明方法的平均回收率分别为 93%(HEM)和 89%(SGT-HEM), 精密度(以相对标准偏差表征)分别为 8.7%(HEM)和 13%(SGT-HEM)。

A. 13.1.2 方法的检出限(MDL)和定量下限(ML)是在美国 EPA 所开展的五次方法研究的基础上得出的。

A. 14 污染防治

A. 14.1.1 本方法中所使用的溶剂, 若循环使用, 并且管理得当的话, 对环境基本上没有危害。

A. 14.1.2 所使用的标准应按照实际用量配制, 避免因失效而被弃置。

A. 15 废弃物管理

A. 15.1.1 实验室应遵守国家和当地政府的废弃物管理规定, 尤其要严格遵守有害废弃物处置的相关规定。

A. 15.1.2 样品加入 HCl 或 H_2SO_4 后, pH 值小于 2, 对环境是有害的, 在处置前应中和, 或将其作为有害废弃物处置。

附录 B

(资料性附录)

水基钻井液和水基钻井液钻屑含油量的分析方法

B.1 适用范围

本附录规定了海洋石油勘探开发中使用和排放的水基钻井液和水基钻井液钻屑中油分含量的分析方法,适用于海洋石油勘探开发中排放的水基钻井液和水基钻井液钻屑含油量的测定。

B.2 方法原理

采用四氯化碳和水体系的液-液萃取体系将水基钻井液和水基钻井液钻屑中的石油烃类油萃取到四氯化碳中,萃取液通过硅镁型吸附柱消除非石油烃组分的干扰,石油烃类的浓度根据淋出液在 $3.4\ \mu\text{m}$ 附近,甲基、次甲基的 C—H 伸展振动的吸收峰强度与其含量成正比关系而测定。

B.3 仪器设备和玻璃器皿

分析测试所需的仪器设备和玻璃器皿包括:

- OCMA-220 型非色散红外测油仪(或等效仪器);
- WX-80 型漩涡混合器(或等效仪器);
- 玻璃吸附柱,系硬质玻璃,内径 $100\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}$ (见 GB/T 17923—1999 的图 1);
- 广口玻璃采样瓶,500 mL;
- 磨口玻璃瓶;
- 容量瓶,100 mL;
- 移液管,1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL 和 10.0 mL;
- 注射器,10.0 mL 和 20.0 mL;
- 具塞比色管,20 mL 和 50 mL;
- 分析天平(分度值为 1 mg);
- 烘箱;
- 干燥器;
- 马弗炉。

B.4 试剂和材料

试验所需的试剂和材料包括:

- 无水硫酸镁,分析纯,用前应活化;
- 硅镁型吸附剂,分析纯,60 目~80 目,用前应处理。
- 硝酸,分析纯;
- 浓盐酸,分析纯;
- 四氯化碳,分析纯,在测量波长处应无吸收或低吸收;
- 二次蒸馏水。

B.5 准备工作

B.5.1 硅镁型吸附剂的活化

将一定量硅镁型吸附剂放到瓷坩埚里,置于马弗炉中,在 $500\ ^\circ\text{C}\pm 20\ ^\circ\text{C}$ 下活化 4 h,在炉内冷却到

200 ℃, 然后移入干燥器中冷却到室温, 装入磨口玻璃瓶中, 在干燥器中可保存使用一个月。

B. 5. 2 减活硅镁型吸附剂的制备

将一定量活化硅镁型吸附剂(B. 5. 1)装到磨口玻璃瓶中, 按质量百分比, 边搅拌边加入 15% ± 0. 5% 的二次蒸馏水, 塞紧瓶盖, 用力振摇几分钟, 放置过夜即可使用。使用期不能超过一周。

B. 5. 3 无水硫酸镁的活化

按 B. 5. 1 进行。

B. 5. 4 玻璃器皿的清洗

首先用硝酸溶液(1+1)浸泡所用的玻璃器皿, 1 h 后用自来水冲洗, 再用蒸馏水清洗, 然后放入烘箱中烘干备用。

B. 5. 5 吸附柱的填装

用不锈钢铲或玻璃棒将少量脱脂棉推至吸附柱底部, 从柱顶口加入约 8 mL 四氯化碳, 并用不锈钢铲或玻璃棒轻轻压脱脂棉, 赶出其中气泡, 铺匀, 然后逐渐加入 1. 5 g 减活硅镁吸附剂, 立即用不锈钢铲搅动(不要触及脱脂棉), 使柱内吸附剂与四氯化碳溶剂呈一均匀的悬浮液, 并用滴瓶中四氯化碳冲去附在不锈钢铲和玻璃柱壁上的吸附剂后, 一边打开柱底部活塞(溶剂流出速度控制在每分钟 20 滴左右为宜), 一边用长柄牛角勺轻轻敲打柱体(在敲打过程中, 可观察到吸附剂逐渐下沉分层堆积), 使柱内吸附剂均匀下沉, 呈一均匀吸附层析柱止, 关闭柱底部活塞。然后, 再从柱顶口缓缓倒入已活化的 1. 0 g 无水硫酸镁, 并轻轻敲打柱体, 使无水硫酸镁沉积在吸附剂层上, 备用。

在装柱过程中, 敲打玻璃柱体的力量、频率和时间应保持一致。

B. 6 分析步骤

B. 6. 1 标准油的配置与仪器校正

称取 0. 1 g(称准至 0. 002 g)标准油(水基钻井液中的油或工业白油), 用四氯化碳溶解, 移入 100 mL 的容量瓶中, 稀释至刻度, 此溶液为 1 000 mg/L 的标准油储备液。然后根据油分浓度计的量程, 用移液管吸取一定量的标准油储备液, 用四氯化碳稀释至所要求的标准油浓度, 参照红外测油仪(或等效仪器)说明书的步骤对仪器进行校正。

B. 6. 2 样品的制备与测定

B. 6. 2. 1 称取 1. 0 g~1. 5 g 充分搅匀的水基钻井液或钻屑样品(称准至 0. 002 g), 放入 50 mL 的具塞比色管中, 加入 15 mL 四氯化碳, 在 WX-80 型漩涡混合器(或等效仪器)上混合萃取 3 min。

B. 6. 2. 2 将上述混合萃取液倾入已铺好定量滤纸, 加 1. 0 g 无水硫酸镁的玻璃漏斗(φ50 mm)中过滤, 并用 5. 0 mL 四氯化碳分次洗涤 50 mL 具塞比色管和滤渣, 然后用 20 mL 具塞比色管收集滤液, 定容至 20 mL。

B. 6. 2. 3 取上述定容 20 mL 滤液倒入已装好的玻璃层析吸附柱中, 打开柱底部活塞, 流速应控制在每分钟 40 滴~50 滴, 弃去前 6. 0 mL 流出液, 收集其后的流出液于 20 mL 比色管中, 备用。

B. 6. 2. 4 将上述制备好的样品在非色散型红外测油仪(或等效仪器)上, 按照说明书的操作步骤测定其油分浓度。如果流出液油分浓度超出油分浓度计量程, 可移取一定量流出液, 用四氯化碳稀释一定的倍数后再上机测定。

B. 6. 3 记录与计算

将测得数据记入表 B. 1 中, 并按式(B. 1)计算:

$$W_{\text{oil}} = \frac{\rho \times V}{m} \times 10\,000 \quad \dots\dots\dots (B. 1)$$

式中:

W_{oil} ——水基钻井液、钻屑样品中油分含量, %;

ρ ——从油分浓度计上测得的油分浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

V ——样品萃取液的体积,单位为毫升(mL);

m ——样品称取量,单位为克(g)。

B.6.4 方法的统计特性

人工配置了水基钻井液试样,进行了加标回收试验,试验方法与步骤同 B.6.2。加标浓度为 10.0 mg/L 的标样,测定标准偏差为 0.44 mg/L,回收率范围为 96.0%~108.0%,平均回收率为 101.0%。加标为 20.0 mg/L 的试样,测定标准偏差为 0.78 mg/L,回收率范围为 94.5%~105.0%,平均回收率为 101.0%。

表 B.1 水基钻井液和钻屑样品中油分测定记录表

平台_____

采样时间:_____年___月___日

仪器型号_____

分析时间:_____年___月___日

序 号	站 号	瓶 号	取样量/g		测定质量浓度/(mg/L)			样品含油量/%
			1	2	1	2	平均	
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								

分析者_____

校对者_____

审核者_____



参 考 文 献

- [1] 国务院. 1983. 中华人民共和国海洋石油勘探开发环境保护管理条例
- [2] 国家海洋局. 1990. 中华人民共和国海洋石油勘探开发环境保护管理条例实施办法
- [3] 交通部. 2003. 交海发[2003]32号. 渤海海域船舶排污设备铅封程序规定
- [4] 40 CFR Protection of Environment. 2001. CHAPTER I ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. SUBCHAPTER N—EFFLUENT GUIDELINES AND STANDARDS. PART 435—OIL AND GAS EXTRACTION POINT SOURCE CATEGORY. Subpart A—Offshore Subcategory
- [5] USEPA. 2000. Development document for final effluent limitations guidelines and standards for synthetic-based drilling fluids and other non-aqueous drilling fluids in the oil and gas extraction point source category. EPA-821-B-00-013
- [6] USEPA. 1999. Method 1664, Revision A; N-hexane extractable material (HEM; oil and grease) and silica gel treated N-hexane extractable material (SGT-HEM; non-polar material) by extraction and gravimetry. EPA-821-R-98-002
- [7] PPEA (Australian Petroleum Production & exploration Association Limited). 1998. Framework for the environmental management of offshore discharge of drilling fluid on cuttings
- [8] Joint E&P Forum/UNE. 1997. Environmental management in oil and gas exploration and production. UNEP IE/PAC Technical Report 37, E&P Forum Report 2. 72/254, ISBN 92-807-1639-5
- [9] ISO 10414-2 Petroleum and natural gas industries—Field testing of drilling fluids—Part 2: Oil-based fluids
- [10] 国际海事组织(IMO). 73/78 防污公约(MARPOL 73/78)
-