



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□—202□

代替 HJ 637—2018

水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法

Water quality — Determination of petroleum, animal fats and vegetable
oils — Infrared spectrophotometry

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□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	2
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	3
7 样品	4
8 分析步骤	5
9 结果计算与表示	6
10 准确度	7
11 质量保证和质量控制	8
12 废物处置	9
13 注意事项	9
附录 A（资料性附录） 仪器最小检出浓度的测量方法	10

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中石油类和动植物油类的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中石油类和动植物油类的红外分光光度法。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准是对《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》（HJ 637-2018）的修订。本标准于1996年首次发布，起草单位为中国石油化工总公司环境监测总站。2012年和2018年分别进行了二次修订，起草单位分别为长春市环境监测中心站和广东省环境监测中心。本次为第三次修订。本次主要修订内容如下：

- 扩大了方法的适用范围；
- 修改了方法检出限；
- 提高了四氯乙烯品质要求；
- 增加了仪器的最小检出浓度的要求和测量方法；
- 完善了质量保证和质量控制。

自本标准实施之日起，《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》（HJ 637-2018）废止。

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。

本标准主要起草单位：吉林省生态环境监测中心。

本标准验证单位：黑龙江省生态环境监测中心、辽宁省生态环境监测中心、浙江省生态环境监测中心、四川省生态环境监测总站、江西省生态环境监测中心、山东省生态环境监测中心、江西省九江生态环境监测中心和敦化市生态环境监测站。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法

警告：实验中所使用的四氯乙烯具有强挥发性，试剂配制、样品制备以及测定过程应在通风橱内操作，要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中石油类和动植物油类的红外分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中的石油类和动植物油类的测定。

当取样体积为 1000 ml，萃取液体积为 25 ml，使用 4 cm 石英比色皿时，方法检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L；当取样体积为 500 ml，萃取液体积为 50 ml，使用 4 cm 石英比色皿时，方法检出限为 0.06 mg/L，测定下限为 0.24 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

- GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输
- HJ 91.1 污水监测技术规范
- HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范
- HJ 164 地下水环境监测技术规范
- HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

油类 oil and grease

指在 $\text{pH} \leq 2$ 的条件下，能够被四氯乙烯萃取且在波数为 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 处有特征吸收的物质，主要包括石油类和动植物油类。

3.2

石油类 petroleum

指在 $\text{pH} \leq 2$ 的条件下，能够被四氯乙烯萃取且不被硅酸镁吸附的物质。

3.3

动植物油类 animal fats and vegetable oils

指在 $\text{pH} \leq 2$ 的条件下，能够被四氯乙烯萃取且被硅酸镁吸附的物质。

4 方法原理

水样在 $\text{pH} \leq 2$ 的条件下用四氯乙烯萃取后，测定油类；将萃取液用硅酸镁吸附去除动植物油类等极性物质后，测定石油类。油类和石油类的含量均由波数分别为 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。动植物油类的含量为油类与石油类含量之差。

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化学试剂，实验用水为不含目标化合物的纯水。

5.1 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.18 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.2 四氯乙烯 (C_2Cl_4)：红外测油专用或环保专用。每次实验前须按照 11.1 进行判定，符合要求后方可使用。

5.3 正十六烷 ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$)：色谱纯。

5.4 异辛烷 (C_8H_{18})：色谱纯。

5.5 苯 (C_6H_6)：色谱纯。

5.6 姥鲛烷 ($\text{C}_{19}\text{H}_{40}$)：色谱纯。

5.7 甲苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)：色谱纯。

5.8 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

置于马弗炉内 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 4 h，稍冷后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器内贮存。

5.9 硅酸镁 (MgSiO_3)： $150 \mu\text{m} \sim 250 \mu\text{m}$ (100 目 \sim 60 目)。

取硅酸镁于瓷蒸发皿中，置于马弗炉内 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热 4 h，稍冷后移入干燥器中冷却至室温。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) 比例加入适量的实验用水，密塞并充分振荡，放置 12 h 后使用，于磨口玻璃瓶内保存。

5.10 盐酸溶液：1+1。

用盐酸 (5.1) 与实验用水以 1:1 的体积比混合。

5.11 正十六烷标准贮备液： $\rho(\text{C}_{16}\text{H}_{34}) \approx 10000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.0 g (准确至 0.1 mg) 正十六烷 (5.3) 于 100 ml 容量瓶中，用四氯乙烯 (5.2) 定容，摇匀。 $0 \text{ }^\circ\text{C} \sim 4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏、避光可保存 1 年。也可购买市售有证标准溶液。

5.12 正十六烷标准使用液： $\rho(\text{C}_{16}\text{H}_{34}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

取 10.0 ml 正十六烷标准贮备液 (5.11) 用四氯乙烯 (5.2) 稀释定容于 100 ml 容量瓶中，摇匀。也可购买市售有证标准溶液。

5.13 异辛烷标准贮备液： $\rho(\text{C}_8\text{H}_{18}) \approx 10000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.0 g (准确至 0.1 mg) 异辛烷 (5.4) 于 100 ml 容量瓶中，用四氯乙烯 (5.2) 定容，摇匀。 $0 \text{ }^\circ\text{C} \sim 4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏、避光可保存 1 年。也可购买市售有证标准溶液。

5.14 异辛烷标准使用液： $\rho(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

取 10.0 ml 异辛烷标准贮备液 (5.13) 用四氯乙烯 (5.2) 稀释定容于 100 ml 容量瓶中, 摇匀。也可购买市售有证标准溶液。

5.15 苯标准贮备液: $\rho(\text{C}_6\text{H}_6) \approx 10000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.0 g (准确至 0.1 mg) 苯 (5.5) 于 100 ml 容量瓶中, 用四氯乙烯 (5.2) 定容, 摇匀。0 °C ~ 4 °C 冷藏、避光可保存 1 年。也可购买市售有证标准溶液。

5.16 苯标准使用液: $\rho(\text{C}_6\text{H}_6) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

取 10.0 ml 苯标准贮备液 (5.15) 用四氯乙烯 (5.2) 稀释定容于 100 ml 容量瓶中, 摇匀。也可购买市售有证标准溶液。

5.17 石油类标准贮备液: $\rho \approx 10000 \text{ mg/L}$ 。

按体积比为 65:25:10 比例, 量取正十六烷 (5.3)、异辛烷 (5.4) 和苯 (5.5) 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 (5.2) 定容, 摇匀。0 °C ~ 4 °C 冷藏、避光可保存 1 年。也可购买市售有证标准溶液。

注: 也可按 5:3:1 (V/V) 的比例, 量取正十六烷 (5.3)、姥鲛烷 (5.6) 和甲苯 (5.7) 配制混合物。

5.18 石油类标准使用液: $\rho = 1000 \text{ mg/L}$ 。

将 10.0 ml 石油类标准贮备液 (5.17) 用四氯乙烯 (5.2) 稀释定容于 100 ml 容量瓶中, 摇匀。也可购买市售有证标准溶液。

5.19 玻璃棉。

使用前, 将玻璃棉用四氯乙烯 (5.2) 洗涤 2~3 次, 晾干备用。

5.20 吸附柱。

在内径 10 mm, 长约 200 mm 的玻璃柱出口处填塞少量的玻璃棉 (5.19) 或直接使用玻璃砂芯吸附柱, 将硅酸镁 (5.9) 缓缓倒入玻璃柱中, 边倒边轻轻敲打, 填充高度约为 80 mm。

5.21 硅酸铝过滤棉: 厚度 1 mm 和厚度 2 mm, 耐高温 1000 °C。

将硅酸铝过滤棉平铺于铝箔纸上, 置于马弗炉内 550 °C 加热 4 h, 稍冷后取出, 用铝箔纸包裹后放干燥器中保存, 待用。厚度 1 mm 硅酸铝过滤棉, 用于无水硫酸钠去除萃取液水分; 厚度 2 mm 硅酸铝过滤棉, 用于硅酸镁过滤去除极性物质。

6 仪器和设备

6.1 石油类采样器: 500 ml、1000 ml。

6.2 采样瓶: 500 ml、1000 ml 棕色磨砂广口玻璃瓶。

6.3 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 4 cm 带盖石英比色皿。仪器最小检出浓度应低于 0.3 mg/L, 测量方法详见附录 A。

注: 亦可使用测定原理、性能指标、测定过程和结果计算过程与本标准规定相同全自动或半自动仪器设备。

6.4 水平振荡器。

6.5 玻璃漏斗。

6.6 三角瓶: 50 ml, 磨口具塞。

6.7 比色管: 25 ml、50 ml, 磨口具塞。

6.8 分液漏斗: 1000 ml、2000 ml, 具聚四氟乙烯旋塞。

- 6.9 量筒：1000 ml、2000 ml。
- 6.10 玻璃砂芯漏斗：40 ml，G-1 型。
- 6.11 六孔漏斗：玻璃材质，40 ml。
- 6.12 一般实验室常用器皿和设备。

7 样品

7.1 样品的采集

按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定进行样品采集。地表水、地下水和海水用 1000 ml 采样瓶（6.2）采集水样，生活污水和工业废水用 500 ml 采样瓶（6.2）采集水样。采样后加入盐酸溶液（5.10）酸化至 $\text{pH} \leq 2$ 。

7.2 样品的保存

如样品不能在 24 h 内测定，应该在 $0\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存，3 d 内萃取，萃取液在 $0\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存，7 d 内测定。

7.3 试样的制备

7.3.1 油类试样的制备

地表水、地下水和海水：将样品全部转移至 2000 ml 分液漏斗（6.8）中，量取 25.0 ml 的四氯乙烯（5.2）洗涤样品瓶后，全部转移至分液漏斗（6.8）中，充分振荡 2 min，并经常开启旋塞排气，静置分层；用镊子取玻璃棉（5.19）置于玻璃漏斗（6.5），取适量的无水硫酸钠（5.8）铺于上面；打开分液漏斗（6.8）旋塞，将下层有机相萃取液通过装有无水硫酸钠（5.8）的玻璃漏斗（6.5）放至 25 ml 比色管中，用于测定油类。将上层水相全部转移至量筒（6.9），测量样品体积并记录。

工业废水和生活污水：将样品全部转移至 1000 ml 分液漏斗（6.8）中，量取 50.0 ml 的四氯乙烯（5.2）洗涤样品瓶后，全部转移至分液漏斗（6.8）中，充分振荡 2 min，并经常开启旋塞排气，静置分层；用镊子取玻璃棉（5.19）置于玻璃漏斗（6.5），取适量的无水硫酸钠（5.8）铺于上面；打开分液漏斗（6.8）旋塞，将下层有机相萃取液通过装有无水硫酸钠（5.8）的玻璃漏斗（6.5）放至 50 ml 比色管中，用于测定油类。将上层水相全部转移至量筒（6.9），测量样品体积并记录。

注 1：可用硅酸铝过滤棉（5.21）和六孔漏斗（6.11）组合、玻璃砂芯漏斗（6.10）替代玻璃棉（5.19）和玻璃漏斗（6.5）。

注 2：乳化程度较重时，可将萃取液转移至玻璃离心管中，1000 r/min 离心 5 min。

7.3.2 石油类试样的制备

7.3.2.1 振荡吸附法

取 15 ml 油类试样（7.3.1），倒入装有 3 g 硅酸镁（5.9）的 50 ml 三角瓶（6.6），置于水平振荡器（6.4）上，连续振荡 20 min，静置，将玻璃棉（5.19）置于玻璃漏斗（6.5）中，将油类试样倒入玻璃漏斗（6.5）过滤至 25 ml 比色管（6.7），用于测定石油类。

7.3.2.2 吸附柱法

取适量的油类试样（7.3.1）过硅酸镁吸附柱（5.20），弃去前 5 ml 滤出液，余下部分放入 25 ml 比色管中，用于测定石油类。

7.4 空白试样的制备

用实验用水加入盐酸溶液（5.10）酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，按照试样的制备（7.3）相同的步骤进行空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 校正系数的测量

分别量取 2.00 ml 正十六烷标准使用液（5.12）、2.00 ml 异辛烷标准使用液（5.14）和 10.00 ml 苯标准使用液（5.16）于 3 个 100 ml 容量瓶中，用四氯乙烯（5.2）定容至标线，摇匀。正十六烷、异辛烷和苯标准溶液的质量浓度分别为 20.0 mg/L、20.0 mg/L 和 100 mg/L。以 4 cm 石英比色皿加入四氯乙烯（5.2）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 。

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

式中： ρ ——四氯乙烯中油类的含量，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：

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

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

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

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：

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

由公式（5）可得 Z 值。

式中： $\rho(\text{H})$ ——正十六烷标准溶液的浓度，mg/L；

$\rho(\text{I})$ ——异辛烷标准溶液的浓度，mg/L；

$\rho(\text{B})$ ——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1：可采用姥鲛烷（5.6）代替异辛烷（5.4）、甲苯（5.7）代替苯（5.5），以相同方法测定校正系数。

注2：红外测油仪或红外分光光度计（6.3）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

8.2.1 油类的测定

将油类试样（7.3.1）转移至4 cm石英比色皿中，以四氯乙烯（5.2）作参比，于2930 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 、3030 cm^{-1} 处测量其吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 。

8.2.2 石油类的测定

将石油类试样（7.3.2）转移至4 cm石英比色皿中，以四氯乙烯（5.2）作参比，于2930 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 、3030 cm^{-1} 处测量其吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 。

8.3 空白试样的测定

按照与试样测定（8.2）相同的步骤进行空白试样（7.4）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 计算

9.1.1 油类或石油类浓度的计算

样品中油类或石油类浓度按公式（6）计算：

$$\rho = \left[X \cdot A_{2930} + Y \cdot A_{2960} + Z \left(A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F} \right) \right] \cdot \frac{V_0 \cdot D}{V_w} - \rho_0 \quad (6)$$

式中： ρ ——样品中油类或石油类的浓度，mg/L；

ρ_0 ——空白样品中油类或石油类的浓度，mg/L；

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；

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

V_0 ——萃取溶剂的体积，ml；

V_w ——样品体积，ml；

D ——萃取液稀释倍数。

9.1.2 动植物油类浓度的计算

样品中动植物油类按公式（7）计算：

$$\rho_3 = \rho_1 - \rho_2 \quad (7)$$

式中： ρ_1 ——样品中油类的浓度，mg/L；

ρ_2 ——样品中石油类的浓度，mg/L；

ρ_3 ——样品中动植物油类的浓度，mg/L。

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 准确度

10.1 精密度

8家实验室分别对石油类浓度为5.00 mg/L、50.0 mg/L和100 mg/L的标准溶液进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为0.70%~3.1%、0.32%~1.6%、0.13%~0.57%；实验室间相对标准偏差分别为1.0%、0.39%、0.14%；重复性限分别为0.27 mg/L、1.0 mg/L、1.2 mg/L；再现性限分别为0.32 mg/L、1.8 mg/L、2.0 mg/L。

8家实验室分别对石油类加标浓度为0.05 mg/L、0.50 mg/L和1.00 mg/L的空白样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为3.1%~13%、0.84%~4.4%、0.43%~4.9%；实验室间相对标准偏差分别为3.0%、1.2%、1.3%；重复性限分别为0.01 mg/L、0.04 mg/L、0.08 mg/L；再现性限分别为0.01 mg/L、0.07 mg/L、0.14 mg/L。

8家实验室分别对石油类加标浓度为0.05 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L的地表水、地下水和海水样品进行了6次重复测定：地表水加标样品实验室内相对标准偏差分别为2.0%~6.8%、0.95%~12%、0.55%~8.2%；实验室间相对标准偏差分别为1.9%、3.0%、2.5%；重复性限分别为0.01 mg/L、0.07 mg/L、0.11 mg/L；再现性限分别为0.01 mg/L、0.09 mg/L、0.14 mg/L。地下水加标样品实验室内相对标准偏差分别为3.0%~6.3%、0.89%~9.0%、1.1%~7.2%；实验室间相对标准偏差分别为1.5%、2.9%、1.9%；重复性限分别为0.01 mg/L、0.06 mg/L、0.11 mg/L；再现性限分别为0.01 mg/L、0.08 mg/L、0.13 mg/L。海水加标样品实验室内相对标准偏差分别为2.4%~6.6%、0.85%~6.2%、1.0%~9.0%；实验室间相对标准偏差分别为1.3%、1.6%、2.3%；重复性限分别为0.01 mg/L、0.04 mg/L、0.11 mg/L；再现性限分别为0.01 mg/L、0.06 mg/L、0.14 mg/L。

6家实验室对配制浓度为0.20 mg/L、1.00 mg/L、4.00 mg/L的石油类样品进行6次重复测定。实验室内相对标准偏差范围分别为2.4%~13%、0.8%~4.7%和0.8%~3.6%；实验室间相对标准偏差分别为20%、9.7%和5.9%；重复性限分别为0.05 mg/L、0.08 mg/L和0.26 mg/L；再现性限分别为0.13 mg/L、0.26 mg/L和0.65 mg/L。

6家实验室对含石油类浓度为0.94 mg/L、1.84 mg/L的工业废水以及生活污水两种不同类型的实际样品进行6次重复测定。实验室内相对标准偏差范围分别为1.1%~4.7%和1.0%~5.2%；实验室间相对标准偏差分别为6.2%和9.1%，重复性限分别为0.09 mg/L和0.17 mg/L；再现性限分别为0.18 mg/L和0.50 mg/L。

10.2 正确度

8家实验室分别对石油类浓度为5.00 mg/L、50.0 mg/L和100 mg/L的标准溶液进行了6次重复测定：相对误差分别为：-0.60%~3.0%、-1.2%~1.6%和-0.8%~1.0%；相对误差最终值分别为 $0.25 \pm 2.8\%$ 、 $0.48 \pm 2.2\%$ 和 $-0.18 \pm 1.2\%$ 。

8家实验室分别对石油类加标量为0.05 mg、0.50 mg和1.00 mg的空白样品进行了6次重复测定：加标回收率分别为82.0%~118%、86.0%~106%、90.6%~108%；加标回收率最终值分别为： $101\% \pm 6.4\%$ 、 $95.9\% \pm 8.2\%$ 和 $98.3\% \pm 8.4\%$ 。

8家实验室分别对石油类加标量为0.05 mg、0.50 mg、1.00 mg的地表水、地下水和海水样品进行了6次重复测定：地表水加标样品的回收率分别为90.0%~114%、71.8%~110%、80.2%~104%，加标回收率的最终值分别为 $101\% \pm 7.2\%$ 、 $99.0\% \pm 8.0\%$ 和 $96.2\% \pm 7.2\%$ ；地下水加标样品的回收率分别为92.0%~112%、80.8%~110%、88.0%~109%，加标回收率的最终值分别为 $100\% \pm 4.2\%$ 、 $97.5\% \pm 8.2\%$ 和 $99.2\% \pm 6.2\%$ ；海水加标样品的回收率分别为84.0%~110%、86.2%~107%、79.9%~104%，加标回收率的最终值分别为 $99.9\% \pm 6.4\%$ 、 $99.8\% \pm 7.4\%$ 和 $96.7\% \pm 6.8\%$ 。

6家实验室分别对空白样品进行了加标分析测定，加标量分别为0.10 mg、0.50 mg、2.00 mg，重复测定6次：加标回收率范围分别为75.0%~138%、78.0%~104%和81.0%~95.0%；加标回收率最终值分别为 $111\% \pm 44\%$ 、 $94.0\% \pm 18\%$ 和 $91.0\% \pm 11\%$ 。

6家实验室分别对工业废水以及生活污水两种不同类型的实际水样进行石油类加标回收率测定，加标量分别为0.50 mg、1.00 mg，重复测定6次：加标回收率范围分别为84.0%~98.0%和81.0%~100%；加标回收率最终值分别是 $92.0\% \pm 11\%$ 和 $91.0\% \pm 15\%$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 四氯乙烯品质要求

11.1.1 以干燥4 cm空石英比色皿为参比，测定四氯乙烯过硅酸镁前的 2930 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 、 3030 cm^{-1} 处吸光度和仪器浓度示值，过硅酸镁前的吸光度应分别不超过0.34、0.07、0。

11.1.2 以干燥4 cm空石英比色皿为参比，测定四氯乙烯过硅酸镁后的仪器浓度示值，过硅酸镁前、后的仪器浓度示值差应小于0.4 mg/L。

11.2 空白试验

每批样品应至少进行1次空白试验，测定结果应低于方法检出限。

11.3 校正系数的检验

11.3.1 校正系数的检验

每次开机后和每运行24 h均应进行校正系数的检验，使用时根据所需浓度，取适量石油类标准使用液（5.18），以四氯乙烯（5.2）为溶剂配制适当浓度的石油类标准溶液，与试样的测定（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 $\pm 10\%$ 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。

11.3.2 标准样品检验

必要时，使用有证标准物质/样品进行检验。

12 注意事项

12.1 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，需分批次进行测量或将多瓶四氯乙烯混合使用。

12.2 实验中使用的玻璃棉存在一定的危害，要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物，且应密封保存。

12.3 监测油污染地表水、地下水或海水时，也可按工业废水和生活污水方法采集和制备样品；当萃取液中目标物浓度超过仪器测量范围时，应将萃取液稀释后测定。

12.4 所有使用完的器皿置于通风橱内挥发完后清洗。

附 录 A
(资料性附录)
仪器最小检出浓度的测量方法

A.1 试剂

A.1.1 四氯乙烯 (C₂Cl₄)：红外测油专用或环保专用。每次实验前须按照 11.1 进行判定，符合要求后方可使用。

A.1.2 石油类标准溶液： ρ (石油类) $\approx 1 \text{ mg/L} \sim 2 \text{ mg/L}$ 。

取适量石油类标准使用液 (5.18) 用四氯乙烯 (5.2) 稀释定容于 100 ml 容量瓶中，摇匀。

A.2 仪器最小检出浓度的测量方法

在 4 cm 带盖石英比色皿中注入 1 mg/L~2 mg/L 的石油类标准溶液 (A.1.2)，稳定后读取仪器示值，重复操作测量 6 次，按公式 (A.1) 计算最小检出浓度。

A.3 计算公式

$$\rho_L = 3S \quad (\text{A.1})$$

式中： ρ_L ——最小检出浓度，mg/L

S ——标准偏差，mg/L
