《水质　石油类和动植物油类的测定　红外分光光度法（征求意见稿）》编制说明

《水质　石油类和动植物油类的测定　红外分光光度法》

标准编制组

二〇二五年五月

项目名称：水质　石油类和动植物油类的测定　红外分光光度法

项目统一编号：2020-L-58

承担单位：吉林省生态环境监测中心

编制组主要成员：翟德斌、陈学伟、何秉站、武中波、赵欣、
刘贺、徐有权、宋金洪、卢查根、吴昊

中国环境监测总站技术管理负责人：吴萌萌

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

目　　录

1　项目背景 1
1.1　任务来源 1
1.2　工作过程 1
2　标准修订的必要性分析 2
2.1　油类物质的环境危害 2
2.2　相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要 3
2.3　现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题 7
3　国内外相关分析方法研究 7
3.1　主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究 7
3.2　国内相关分析方法研究 8
4　标准修订的基本原则和技术路线 12
4.1　标准修订的基本原则 12
4.2　标准修订的技术路线 12
5　方法研究报告 14
5.1　标准条款增删及内容说明 14
5.2　方法研究的目标 16
5.3　方法原理 17
5.4　试剂和材料 17
5.5　仪器与设备 29
5.6　样品 33
5.7　分析步骤 44
5.8　方法性能指标确认 47
5.9　结果计算与表示 72
5.10　质量保证和质量控制 73
6　方法比对 73
6.1　方法比对方案 73
6.2　方法比对过程及结论 74
7　方法验证 76
7.1　方法验证方案 76
7.2　方法验证过程 78
8　与开题报告的差异说明 81
9　参考文献 82
附件一：方法验证报告 86

《水质　石油类和动植物油类的测定　红外分光光度法（征求意见稿）》编制说明

1　项目背景

1.1　任务来源

为完善国家生态环境标准体系，规范水质石油类和动植物油类的测定，于2020年3月向生态环境部申请了《水质　石油类和动植物油类的测定　红外分光光度法》（HJ 637-2018）标准的修订任务，同年签订《绿色通道标准项目任务书》，计划年度：2020年，项目统一编号：2020-L-58。项目原承担单位为吉林莱美检测技术有限公司、协作单位为吉林省生态环境监测中心，2024年项目承担单位变更为吉林省生态环境监测中心。

1.2　工作过程

1.2.1　成立标准编制组

接到《水质　石油类和动植物油类的测定　红外分光光度法》（HJ 637-2018）标准的修订任务后，成立标准编制组，初步拟定了标准修订的工作目标、工作内容，讨论了在标准修订过程中可能遇到的问题，并制定了详细的标准修订计划与任务分工。

1.2.2　调研及资料查询

2020年4月～2020年7月，标准编制组按照《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4号）的相关规定，检索、收集、梳理国内外相关标准和文献资料，对国内外测定油类、油脂类和石油烃类的方法进行调研，确定了本方法标准修订拟采用的原则、方法和技术路线，制定了初步的实验方案。

1.2.3　开展相关实验研究，编写标准草案

2020年5月～9月，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）相关要求，开展方法条件试验研究，重点开展新增加的地表水、地下水和海水检出限、测定下限、实验室内的精密度和正确度等指标的研究，确定最佳实验方法，并编写《水质　石油类和动植物油类的测定　红外分光光度法》的标准草案和方法验证方案。

1.2.4　组织方法验证

2020年7月起，根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的技术要求，组织8家有资质的实验室，进行了方法验证。汇总统计分析各实验室的数据，编写完成方法验证报告、标准文本及编制说明征求意见稿。

1.2.5　召开专家咨询会

2022 年 1 月 25 日、2022 年 8 月 26 日、2023 年 3 月 17 日、2024 年 8 月 31 日、2024 年 11 月 15 日、2025 年 1 月 13 日、2025 年 3 月 14 日分别召开专家咨询会，专家主要意见为：进一步明确及核实检出限实验测试的具体方法及操作过程；进一步明确萃取比确定理由，补充高浓度加标样品的回收率实验，确认所选萃取比的可靠性；补充四氯乙烯稳定性试验；通过调研和方法验证明确仪器对方法的影响问题，尤其对方法检出限测定的影响，进而提出对满足方法的仪器要求；在“1.2　工作过程”中补充专家讨论会的情况；完善仪器调研，进一步阐述仪器检出限指标规定的理由，列举 2 家及以上品牌仪器的检出限；建议编制单位组织验证单位和专家就石油类低浓度样品的加标和检出限进行一次现场验证；补充方法比对数据；补充全自动仪器数据。

1.2.6　补充完善研究试验与验证实验

2024 年 5 月～9 月，标准编制组选取市场占有率较高的 4 个品牌的仪器对方法的性能指标进行再次确认。根据专家咨询会的意见，补充了实验，根据实验数据进一步完善文本和编制说明。

1.2.7　召开征求意见稿技术审查会

2025 年 4 月 27 日，生态环境部生态环境监测司组织召开标准征求意见稿技术审查会，专家组通过了该标准征求意见稿的技术审查，并提出以下修改意见：1.在编制说明中补充完善石油类红外分光光度法的特点、冷冻等其他破乳方式的实验、萃取次数对萃取效率影响的说明，详细说明原标准未修订的内容；2.在文本中补充萃取液的保存要求、玻璃棉的安全使用要求以及全自动和半自动仪器设备的相关要求；3.补充采样体积为 500 ml，萃取液 50 ml 条件下的检出限实验室间的验证数据；4.按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，标准编制组根据征求意见稿技术审查会意见，补充相关实验、进一步修改完善了标准征求意见稿文本和编制说明。

2　标准修订的必要性分析

2.1　油类物质的环境危害

2.1.1 油类物质的理化性质

油类物质是一种粘稠的液体，通常具有非极性或弱极性，难溶于水，选择性溶解于有机溶剂，密度一般小于水，分为石油类和动植物油类。石油类是一种由许多分子大小不同的烃类化合物所组成的复杂混合物，含有少量硫、氮、氧的有机化合物。各地的石油成分不一，没有确定的化学成分和物理常数。碳、氢占绝对优势，总量达 95%～99%，主要以烃类形式存在，是组成石油的主体。烃类由烷烃、环烷烃、芳香烃以及少量烯烃构成。氧、硫、氮含量占 1%～4%，主要以化合物形式存在，含硫、含氮、含氧的化合物大多富集于渣油或胶质、

沥青之中。

动植油类是动物油和植物油的总称，主要成分是饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的甘油酯。通常情况下不挥发，一般植物油为液体，动物油为固体，主要来自动物、植物和海洋生物等。

2.1.1 油类物质的环境危害

大量油类物质排入水体后会对水生植物产生不利影响和损害。油类物质漂浮在水体表面不仅影响水体景观，而且还破坏水生植物的光合作用及其生理生化功能。油膜阻隔了空气与水体界面的交换，降低光的通透性，使受污染水域的水生植物的光合作用受到严重损害，导致水体产氧量减少，水体藻类、浮游植物的生长与繁殖速度停止或减缓，进而制约了水体动物的生长与繁殖。

石油类物质在国家危险废物名录中排第八位，废物类别是 HW08 废矿物油与含矿物油废物，危险特性为毒性和易燃性。石油类对水体及水体中的生物危害较大。研究表明，石油类在植物体内吸收和积累的量随时间逐渐增多，并与时间成指数关系。随着积累量的增多，植物的抵抗力逐渐减弱。大多数浮游藻类在石油含量为 0.1 mg/L～1 mg/L 的海水中即会死亡。水体中的石油类污染物主要通过动物呼吸、取食、体表渗透和食物链传输等方式富集于动物体内。水体中石油类污染物含量为 0.01 mg/L～0.1 mg/L 时，会对水生动物产生有害影响，导致其中毒[1-2]。水体中石油类污染物对水生动物的毒性按鱼、贻贝、棘皮类动物、甲壳纲动物依次递增。海洋生物的幼体，对石油污染都十分敏感，这是因为它们的神经中枢和呼吸器都很接近其表皮且表皮都很薄，有毒物质很容易侵入体内，而且幼体运动能力较差，不能及时逃离污染区域。

石油类一般可以通过呼吸、皮肤接触、食用含石油类污染的食物等途径进入人体，会影响人体多种器官的正常功能，引发多种疾病。经常受到石油类污染的孩子患急性白血病的风险要高出平均水平 4 倍，患急性非淋巴细胞白血病的几率是普通孩子的 7 倍。石油类污染物污染的附近区域，儿童皮肤抵抗力明显减弱、白细胞下降、贫血率上升、肺功能受到影响，一般人的肝肿概率显著高于对照区居民，恶性肿瘤尤其是消化系统恶性肿瘤标化死亡率明显高于对照区。石油的浓度是考察其毒性的关键因子，不同组分的石油其毒性效果也不一样，随着石油浓度的升高和暴露时间的延长，其毒性增强[3]。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

石油类是我国地表水环境质量标准基本项目之一。海水水质标准、生活饮用水卫生标准、农田灌溉水质标准以及渔业水质标准等水环境质量标准的均对石油类提出了浓度限值要求，同时也是水污染物排放标准的重点控制项目，且在《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）中推荐的分析方法为红外分光光度法。涉及的行业和浓度限值规定见表 1。

表 1 我国各类环境质量标准和排放标准中石油类的浓度限值

标准名称	标准号	浓度限值（单位：mg/L）				
地表水环境质量标准[4]	GB 3838-2002	Ⅰ类	Ⅱ类	Ⅲ类	Ⅳ类	Ⅴ类
		≤0.05			≤0.5	≤1.0

<table>
<tr><th>标准名称</th><th>标准号</th><th colspan="6">浓度限值（单位：mg/L）</th></tr>
<tr><td rowspan="2">海水水质标准[5]</td><td rowspan="2">GB 3097-1997</td><td>Ⅰ类</td><td>Ⅱ类</td><td>Ⅲ类</td><td colspan="3">Ⅳ类</td></tr>
<tr><td colspan="2">≤0.05</td><td>≤0.30</td><td colspan="3">≤0.50</td></tr>
<tr><td>生活饮用水卫生标准[6]</td><td>GB 5749-2022</td><td colspan="6">0.3</td></tr>
<tr><td>渔业水质标准[7]</td><td>GB 11607-1989</td><td colspan="6">≤0.05</td></tr>
<tr><td rowspan="2">农田灌溉水质标准[8]</td><td rowspan="2">GB 5084-2021</td><td colspan="2">水作</td><td colspan="2">旱作</td><td colspan="2">蔬菜</td></tr>
<tr><td colspan="2">≤5.0</td><td colspan="2">≤10</td><td colspan="2">≤1.0</td></tr>
<tr><td rowspan="2">食用农产品产地环境质量评价标准[9]</td><td rowspan="2">HJ/T 332-2006</td><td colspan="2">水作</td><td colspan="2">旱作</td><td colspan="2">蔬菜</td></tr>
<tr><td colspan="2">≤5.0</td><td colspan="2">≤10</td><td colspan="2">≤1.0</td></tr>
<tr><td>温室蔬菜产地环境质量评价标准[10]</td><td>HJ/T 333-2006</td><td colspan="6">≤1.0</td></tr>
<tr><td rowspan="3">污水综合排放标准[11]</td><td rowspan="3">GB 8978-1996</td><td colspan="2"></td><td>一级</td><td>二级</td><td colspan="2">三级</td></tr>
<tr><td colspan="2">97.12.31 前建设单位</td><td>10</td><td>10</td><td colspan="2">30</td></tr>
<tr><td colspan="2">97.12.31 后建设单位</td><td>5</td><td>10</td><td colspan="2">20</td></tr>
<tr><td rowspan="3">城镇污水处理厂污染物排放标准[12]</td><td rowspan="3">GB 18918-2002</td><td colspan="3">一级标准</td><td rowspan="2">二级标准</td><td rowspan="2">三极标准</td></tr>
<tr><td colspan="2">A 标准</td><td>B 标准</td></tr>
<tr><td colspan="2">1</td><td>3</td><td>5</td><td>15</td></tr>
<tr><td rowspan="2">医疗机构水污染物排放标准[13]</td><td rowspan="2">GB 18466-2005</td><td>传染病、结核病</td><td colspan="5">5</td></tr>
<tr><td>综合医疗机构和其他医疗机构</td><td colspan="2">5（排放标准）</td><td colspan="3">20（预处理标准）</td></tr>
<tr><td rowspan="3">电镀污染物排放标准[14]</td><td rowspan="3">GB 21900-2008</td><td>现有企业</td><td colspan="5">5.0</td></tr>
<tr><td>新建企业</td><td colspan="5">3.0</td></tr>
<tr><td>特别排放限值</td><td colspan="5">2.0</td></tr>
<tr><td rowspan="4">煤炭工业污染物排放标准[15]</td><td rowspan="4">GB 20426-2006</td><td rowspan="2">采煤废水</td><td>现有生产线</td><td colspan="4">新建（扩、改）生产</td></tr>
<tr><td>10</td><td colspan="4">5</td></tr>
<tr><td rowspan="2">选煤废水</td><td>现有生产线</td><td colspan="4">新建（扩、改）生产</td></tr>
<tr><td>10</td><td colspan="4">5</td></tr>
<tr><td rowspan="4">石油炼制工业污染物排放标准[16]</td><td rowspan="4">GB 31570-2015</td><td colspan="2" rowspan="2">2015 年 7 月 1 日起新建企业</td><td colspan="2">直接排放</td><td>5</td></tr>
<tr><td colspan="2">间接排放</td><td>20</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业</td><td colspan="2">直接排放</td><td>3</td></tr>
<tr><td colspan="2">间接排放</td><td>15</td></tr>
<tr><td rowspan="4">无机化学工业污染物排放标准[17]</td><td rowspan="4">GB 31573-2015</td><td colspan="2" rowspan="2">2017 年 1 月 1 日起现有企业</td><td colspan="2">直接排放</td><td>3</td></tr>
<tr><td colspan="2">间接排放</td><td>6</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业</td><td colspan="2">直接排放</td><td>1</td></tr>
<tr><td colspan="2">间接排放</td><td>3</td></tr>
<tr><td colspan="2">间接排放</td><td>10</td></tr>
</table>

标准名称	标准号	浓度限值（单位：mg/L）		
炼焦化学工业污染物排放标准[18]	GB 16171-2012	2015 年 1 月 1 日起现有企业	2.5	
		国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业	1	
合成氨工业水污染物排放标准[19]	GB 13458-2013	3		
钢铁工业水污染物排放标准[20]	GB 13456-2012	2015 年 1 月 1 日起新建企业	直接排放	3
			间接排放	10
		国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业	直接排放	1
			间接排放	3
铁合金工业污染物排放标准[21]	GB 28666-2012	2015 年 1 月 1 日起新建企业	直接排放	5
			间接排放	10
		国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业	直接排放	3
			间接排放	5
再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准[22]	GB 31574-2015	2017 年 1 月 1 日起现有企业	直接排放	3
			间接排放	10
		国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业	直接排放	1
			间接排放	3
橡胶制品工业污染物排放标准[23]	GB 27632-2011	2014 年 1 月 1 日起新建企业	直接排放	1
			间接排放	10
		国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业	1	
汽车维修业水污染物排放标准[24]	GB 26877-2011	2013 年 1 月 1 日起新建企业	直接排放	3
			间接排放	10
		国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业	直接排放	1
			间接排放	3
弹药装药行业水污染物排放标准[25]	GB 14470.3-2011	2013 年 7 月 1 日起新建企业	直接排放	3
			间接排放	10
		国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业	直接排放	2
			间接排放	3
钒工业污染物排放标准[26]	GB 26452-2011	2013 年 1 月 1 日起新建企业	5	
		国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业	1	
硫酸工业污染物排放标准[27]	GB 26132-2010	2013 年 10 月 1 日起新建企业	直接排放	3
			间接排放	8
		国土开发密度已经较高、环境承载	直接排放	3

标准名称	标准号	浓度限值（单位：mg/L）				
					间接排放	3
稀土工业污染物排放标准[28]	GB 26451-2011	2014 年 1 月 1 日起新建企业			直接排放	4
					间接排放	5
		国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业			直接排放	3
					间接排放	4
硝酸工业污染物排放标准[29]	GB 26131-2010	2013 年 4 月 1 日起新建企业			直接排放	3
					间接排放	8
		国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业			直接排放	3
					间接排放	3
镁、钛工业污染物排放标准[30]	GB 25468-2010	2012 年 1 月 1 日起新建企业			直接排放	3
					间接排放	15
		国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业			直接排放	1
					间接排放	3
铜、镍、钴工业污染物排放标准[31]	GB 25467-2010	2012 年 1 月 1 日起新建企业			直接排放	3
					间接排放	15
		国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业			直接排放	1
					间接排放	3
铝工业污染物排放标准[32]	GB 25465-2010	2012 年 1 月 1 日起新建企业			3	
		国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业			1	
陶瓷工业污染物排放标准[33]	GB 25464-2010	2012 年 1 月 1 日起新建企业			直接排放	3
					间接排放	10
		国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业			直接排放	1
					间接排放	3
油墨工业水污染物排放标准[34]	GB 25463-2010	2012 年 1 月 1 日起新建企业			8	
		国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业			1	
污水海洋处置工程污染控制标准[35]	GB 18486-2001	≤12				
电子工业水污染物排放标准[36]	GB 39731-2020	直接排放			5	
		间接排放			20	
海洋石油勘探开发污染物排放浓度限值	GB 4914-2008	一级		二级	三级	
		≤30		≤45	≤65	
碎屑岩油藏注水水质指标技术要求及分析方法	SY/T 5329-2022	Ⅰ类	Ⅱ类	Ⅲ类	Ⅳ类	Ⅴ类
		≤5.0	≤10.0	≤15.0	≤30.0	≤100

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

现行标准方法《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》（HJ 637-2018）于 2018 年 10 月 10 日发布，2019 年 1 月 1 日实施。这项标准的颁布解决了实验室用四氯化碳停止使用后石油类监测欠缺标准方法的情况，有效推动了具体工作开展，但是该方法还是存在以下问题。

(1)方法适用范围有限，现行方法仅适用于工业废水和生活污水，不能应用于地表水、地下水、海水石油类的监测。

(2)方法检出限较高，受萃取比例、仪器性能与化学试剂品质等方面的影响，现行方法检出限为 0.06 mg/L，不能应用于石油类浓度更低的样品测试，不满足《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）I~Ⅲ类水质和《海水水质标准》（GB 3097-1997）第 I 类、第 II 类水质中石油类标准限值要求。

(3)未将现有全自动或半自动的仪器设备纳入标准，限制了实验室分析智能化的发展。

因此有必要对原有标准进行修订，使其扩大适用范围，降低方法检出限，满足相关质量标准的要求。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

1971 年日本环境省颁布以正己烷为萃取剂的重量法《工业废水的测试方法》（JIS K0102）。

1978 年美国环保署（EPA）颁布了以正己烷为萃取剂的《水质 油和油脂的测定 重量法》（EPA Method 413.1）[37]。

1998 年国际标准化组织（ISO）颁布了以沸点介于 36℃～69℃的烃类（如正己烷、正戊烷）为萃取剂的《水质 石油烃指数的测定 第 1 部分：溶质提取 重量法》（ISO 9377-1：1998），在 2000 年颁布了以沸点介于 36℃～69℃的烃类（如正己烷、正戊烷）为萃取剂，配备 FID 检测器的《水质 石油烃指数的测定 第 2 部分：溶质提取 气相色谱法》（ISO 9377-2：2000）[38]。

1998 年英国能源研究所颁布了以四氯乙烯替代四氯化碳的《水质 废水中油的测定 红外分光光度法》（IP 426-1998）[39]。该方法以四氯乙烯为萃取剂，用甲苯、十六烷和 2,6,10,14-四甲基十五烷混合物为标准溶液，以四氯乙烯为参比，用 1 cm 石英比色皿测定浓度范围为 1 mg/L～25 mg/L 的标准系列，以 2930 cm^{-1}、2960 cm^{-1}、3030 cm^{-1} 三个波数下吸光度之和对应标准溶液浓度做标准曲线。采集 1 L 样品，用 100 ml 四氯乙烯萃取，用标准曲线定量。也可用校正系数的方法测定水中油的浓度，该方法没有对四氯乙烯的质量作出要求。

1999 年美国环保署（EPA）颁布了以正己烷为萃取剂的《水质 油和油脂的测定 重量法》（EPA method 1664A）[40]，目前主要应用于高浓度油类物质的测试。

2000 年国际标准化组织（ISO）颁布了以烃类为萃取剂，用气相色谱测定石油烃的方法（ISO 9377-2:2000），随后一些组织和国家在此基础上推出了一系列衍生版本。

2004 年美国材料与试验协会（ASTM）颁布了以 S-316 代替四氯化碳的非分散红外光度法（ASTM D7066-2004）。

2011 年美国材料与试验协会（ASTM）颁布了以环己烷为萃取剂的中红外激光光谱法（ASTM D7678-11）。该方法是用环烷烃（如环己烷）萃取酸化样品中的油和脂，测定 1370 cm^{-1}～1380 cm^{-1} 波数区间的红外吸收。该方法的测定范围为 0.5 mg/L～1000 mg/L。主要国家、地区和国际组织相关分析方法情况详见表 2。

表 2　主要国家、地区和国际组织相关分析方法

国家/组织	方法名称	萃取剂	检出限 mg/L	颁布时间
英国能源研究所	水质　废水中油的测定　红外分光光度法（IP 426-1998）	四氯乙烯	0.1	1998
美国环保署（EPA）	水质　油和油脂的测定　重量法（EPA Method 1664A）	正己烷	1.4	1999
国际标准化组织（ISO）	水质　石油烃指数的测定　第 2 部分：溶质提取气相色谱法（ISO 9377-2:2000）	沸点介于 36 ℃～69℃的烃类（如正己烷、正戊烷）	0.1	2000
欧洲标准化委员会（CEN）	水质　石油烃指数的测定　第 2 部分：溶质提取气相色谱法（EN ISO 9377-2:2000）[41]		0.1	2000
英国标准学会（BS）	水质　石油烃指数的测定　第 2 部分：溶质提取气相色谱法（BS EN ISO 9377-2:2000）[42]		0.1	2000
挪威	水质　石油烃指数的测定　第 2 部分：溶质提取气相色谱法（NS EN ISO 9377-2:2000）[43]		0.1	2000
丹麦	水质　石油烃指数的测定　第 2 部分：溶质提取气相色谱法（DS EN ISO 9377-2:2001）[44]		0.1	2001
芬兰	水质　石油烃指数的测定　第 2 部分：溶质提取气相色谱法（SFS EN ISO 9377-2:2001）[45]		0.1	2001
美国材料与试验协会（ASTM）	水质　油、脂和非极性物质的测定　非分散红外光度法（ASTM D7066-2004）[46]	S-316	/	2004
	水质　石油烃总量的测定　溶质萃取　中红外激光法（ASTM D7678-11）[47]	环己烷	/	2011
	无溶剂膜提取红外扫描法（ASTM D7575-2011）[48]	/	5	2011

3.2　国内相关分析方法研究

我国测定石油类物质的方法主要有重量法、荧光法、紫外法、气相色谱法和红外分光光度法等。国内相关分析方法情况详见表 3。

表 3　国内部分相关分析方法

分析方法	方法名称和标准号	适用范围	标准物质	萃取剂	检出限或适用范围 mg/L
重量法	水和废水监测	水和废水	/	石油醚	≥10

分析方法	方法名称和标准号	适用范围	标准物质	萃取剂	检出限或适用范围 mg/L
红外分光光度法	分析方法（第四版）[49]		正十六烷、异辛烷和苯按 65:25:10 的体积比配制或正十六烷、姥鲛烷和甲苯按 5:3:1 的体积比配制	四氯化碳	0.1
非分散红外光度法			受污染水样的萃取物或正十六烷、异辛烷和苯按 65:25:10 的体积比配制	四氯化碳	0.02~1000
紫外分光光度法	国家海洋监测规范（GB 17378.4-2007）[50]	大洋、近海、河口等水体	20 号重柴油和润滑油	正己烷	0.0035
荧光分光光度法			20 号重柴油和润滑油	石油醚	0.001
重量法			/	正己烷	0.2
称量法	生活饮用水标准检验方法（GB/T 5750.7-2023）[51]	生活饮用水及其水源水	/	石油醚	/
紫外分光光度法			受污染水样的萃取物	石油醚	0.005
荧光光度法				二氯甲烷	0.025
荧光分光光度法				石油醚	0.01
非分散红外光度法				四氯化碳	0.05
紫外法	水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）（HJ 970-2018）[52]	地表水、地下水和海水	石油类	正己烷	0.01
气相色谱法	水质 挥发性石油烃（C_6- C_9）的测定 吹扫捕集气相色谱法（HJ 893-2017）[53]	地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水	挥发性石油烃	高纯氮气吹扫	0.01
气相色谱法	水质 可萃取石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法（HJ 894-2017）[54]	地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水	可萃取性石油烃	二氯甲烷	0.01
非分散红外	锅炉用水和冷	锅炉给水、生产	石油类	四氯化碳	0.1

分析方法	方法名称和标准号	适用范围	标准物质	萃取剂	检出限或适用范围 mg/L
光度法	却水中油含量的测定（GB/T 12152-2007）[55]	返回水及化工设备冷却水			
红外分光光度法	水质　石油类和动植物油类的测定　红外分光光度法（HJ 637-2018）[56]	生活污水及工业废水	动植物油类及石油类	四氯乙烯	0.06
红外分光光度法	海洋石油类开发工业含油污水分析方法红外分光光度法（GB/T 17923-2017）[57]	中华人民共和国内水、邻海、毗连区、专属经济区、大陆架以及中华人民共和国管辖的其他海域内的海洋石油开发工业所产生的含油污水	正十六烷、异辛烷和苯按 1:1:1 的体积比配制	四氯乙烯	/
红外光谱法	食品安全国家标准饮用天然矿泉水检验方法（GB 8538-2022）[58]	饮用天然矿泉水	体积比为 5:3:1 纯正十六烷、姥鲛烷和甲苯	四氯化碳	最低检测质量为 0.1
非分散红外光度法			污染源油（受污染地点水样的溶剂萃取物）；或体积比为 65:25:10 的正十六烷、异辛烷和苯	四氯化碳	0.05
称量法			/	石油醚	/
紫外光谱法			矿物油	石油醚	0.005
分光光度法	碎屑岩油藏注水水质指标技术要求及分析方法（SY/T 5329-2022）[59]	碎屑岩油藏注水	取适量含油水样置于分液漏斗中，加入一定量的石油类，在酸性条件下提取水中油，提取液经无水氯化钙或无水硫酸钠脱水后过滤，滤液于 80 ℃水浴上蒸去石油醚，即得标准油	石油醚	/

（1）重量法：使用萃取剂提取已酸化的样品中的油类，萃取液通过氧化铝柱除去动植物油类，萃取剂蒸发后称重，计算石油类含量。一般以石油醚或正己烷为萃取剂，检出限最低可达 1.4 mg/L，不受油品影响，但沸点低于萃取剂的油类，在蒸发中易损失，且检出限较其他方法高，难以准确测量低浓度的水中油，操作繁琐，不适用于环境水质和大批量样品的测定。

（2）荧光法：以正己烷为萃取剂，经激发光源照射，分子产生跃迁，当分子从激发态返回基态振动能级时，发出分子荧光，而荧光强度在一定范围内与水中石油类的含量成正比，从而进行定量。产生荧光的物质主要为芳香族化合物和含共轭双键化合物。由于不同物质的荧光强度差异很大，测量结果受水中油品影响较大。

（3）紫外法：在 pH≤2 的条件下，样品中的油类物质被正己烷萃取，萃取液经无水硫酸钠脱水，再经硅酸镁吸附除去动植物油类等极性物质后，于 225 nm 波长处测定吸光度，石油类含量与吸光度值符合朗伯-比尔定律。紫外法灵敏度虽高，但对成分复杂的废水和环境水体，由于各种物质的紫外吸收强度差异大，数据可比性和选择性差。在实际生产和生活中，各种油品都在使用，无法保证标准样品与实际样品成分完全相同，所以紫外法测定水体中油类的精确性存在一定问题。

（4）气相色谱法：吹扫捕集/气相色谱法：样品中的目标化合物经高纯氮气吹扫后吸附于捕集管中，将捕集管加热并以高纯氮气反吹，被热脱附出来的组分经气相色谱柱分离后，用氢火焰离子化检测器（FID）检测，根据保留时间定性，外标法定量，测量石油烃（C_6～C_9）。气相色谱法：用二氯甲烷萃取水中的可萃取性石油烃，萃取液经脱水、浓缩、净化、定容后，用带氢火焰离子化检测器（FID）的气相色谱检测，根据保留时间范围内（C_{10}～C_{40}）色谱峰面积的总和与标准物质比较定量。气相色谱法能较好地测量油品中的每个单项，但是无法测量复杂油品的总量，因目前尚无办法确定标准物质，配制 C_6～C_9 或 C_{10}～C_{40} 的石油烃标准物质，均仅是油品的一部分，无法保证实际生产和生活中的各种油品与标准物质的成分完全相同，所以气相色谱法不适用于油类的测定。除此之外还有操作难度大，运营成本高，不易推广等问题。

（5）非分散红外光度法：利用石油中烷烃的亚甲基在近红外区 2930 cm^{-1} 附近产生的吸收进行定量，抗干扰性差，无法分离油类物质和其他物质，只能测量部分油品。使用 S-316、H-997 等作为萃取剂，价格昂贵，且属于氟氯烃类物质，将于 2030 年淘汰，所以未选择非分散红外光度法。

（6）红外分光光度法：用四氯乙烯萃取后经无水硫酸钠脱水测定油类，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。

油类检测方面从上世纪 90 年代开始我国紧跟国际步伐，并根据我国国情和行业需求建立了完善的检测体系。荧光法、紫外法有较低的检出限，适用于地表水、地下水、饮用水等水质较好的样品；气相色谱法不受油品种类限制，应用范围广泛，也是领域里主要的发展方向，缺点是操作复杂、成本高；红外分光光度法也有不受油品种类限制、应用范围广泛的优势，也是测量动植物油类、餐饮业油类的最主要方法，餐饮业油烟、工业油雾[60]及土壤中的石油类[61]的测定也都采用的红外分光光度法。

红外分光光度法具有能够全面、准确地检测水体中油类物质的含量，灵敏度高、不受油品影响的特点，油类物质的主要成分具有甲基、亚甲基和芳香环等官能团且分别在 2930 cm^{-1}、2960 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 处存在伸缩振动，红外法可以同时或顺序检测这三处的红外吸收，准

确测定油类物质的总含量，且受到的干扰较小。

4 标准修订的基本原则和技术路线

4.1 标准修订的基本原则

本标准根据《生态环境标准管理办法》（部令〔2020〕第 17 号）、《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4 号）、《国家生态环境监测标准制修订工作细则（试行）》（监测函〔2021〕25 号）、《标准化工作导则　第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1-2020）及《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，并参考国内外标准及文献的方法技术，考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况进行修订。标准修订的基本原则如下：

（1）方法的检出限和测定下限满足《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）和《海水水质标准》（GB 3097-1997）对石油类的要求。

（2）方法准确可靠，方法精密度和正确度与《水质　石油类和动植物油类的测定　红外分光光度法》（HJ 637-2018）大致相当，方法检出限严于《水质　石油类和动植物油类的测定　红外分光光度法》（HJ 637-2018）。

（3）方法操作步骤常规，使用的试剂材料和仪器设备常见，使用不同类型的仪器和不同品牌的四氯乙烯试剂进行验证，使方法具有普遍适用性，易于推广使用。

（4）适应全自动分析仪器、全自动实验室及智慧化实验室发展的方向。

4.2 标准修订的技术路线

本标准为修订标准，结合我国仪器设备的使用现状和标准要求，研究测定地表水、地下水和海水中石油类的标准方法。研究的主要内容为优化萃取比、提高仪器的性能要求和萃取剂的品质要求，开展方法的检出限、精密度和正确度实验。本标准的技术路线图，见图 1。

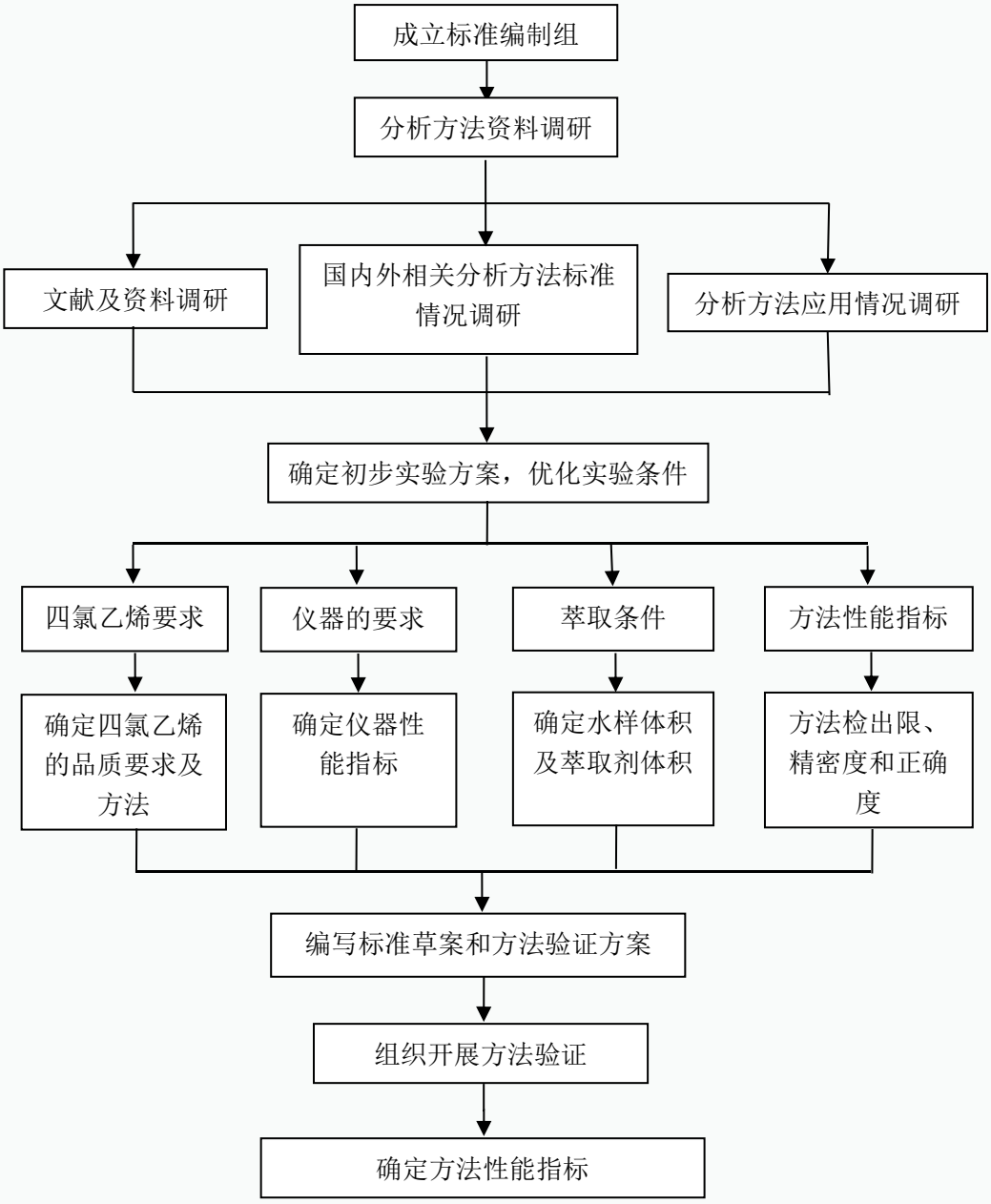


图 1　标准修订技术路线图

5 方法研究报告

5.1 标准条款增删及内容说明

本次标准修订增删条款及增删内容原因见表 4。

表 4 标准条款增删及原因

序号	章节	类型	原标准	修订后标准	原因
1	适用范围	修订	本标准适用于工业废水和生活污水中的石油类和动植物油类的测定。	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。	适用范围中增加了地表水、地下水和海水。
		新增		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；	增加了样品体积为 1000 ml，萃取液体积为 25 ml 时，方法检出限和测定下限。
2	规范性引用文件	修订	HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范	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	根据样品的采集、贮存和运输要求增加了规范性文件。更新了标准号。
3	试剂和材料	修订	5.3 四氯乙烯（C_2Cl_4）：干燥 4 cm 空石英比色皿为参比，在 2800 cm^{-1}～3100 cm^{-1} 之间使用 4 cm 石英比色皿测定四氯乙烯，2930 cm^{-1}、2960 cm^{-1}、3030 cm^{-1} 处吸光度应分别不超过 0.34、0.07、0.00。 5.9 玻璃棉 使用前，将玻璃棉用四氯乙烯（5.3）浸泡，晾干备用。	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。 5.19 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。	根据 HJ 168-2020 规定，调整了条目顺序。 根据实验研究结果优化本条款内容。
		新增		5.6 姥鲛烷（$C_{19}H_{40}$）：色谱纯。 5.7 甲苯（$C_6H_5CH_3$）：色谱纯。 5.21 硅酸铝过滤棉：厚度 1 mm，厚度 2 mm，耐温 1000 ℃。 将硅酸铝过滤棉平铺于铝箔纸上，置于马弗炉内 550 ℃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。	根据试剂和材料要求新增本条款内容。

序号	章节	类型	原标准	修订后标准	原因
4	仪器和设备	修订	6.1 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。 6.7 分液漏斗：1000 ml，具聚四氟乙烯旋塞。 6.8 量筒：1000 ml。	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，仪器最小检出浓度低于 0.3 mg/L。测定方法详见附录 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。 6.8 分液漏斗：1000 ml、2000 ml，具聚四氟乙烯旋塞。 6.9 量筒：1000 ml、2000 ml。	根据 HJ 168-2020 要求调整顺序。根据地表水、地下水和海水的样品需求增加了 2000 ml 分液漏斗及量筒。根据实验研究结果优化本条款内容。
		新增		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。	根据材料要求增加本条款。
5	样品	修订	7.1 样品的采集 参照 HJ/T 91 的相关规定用采样瓶（6.3）采集约 500 ml 水样后，加入盐酸溶液（5.2）酸化至 pH≤2。 7.2 样品的保存 如样品不能在 24 h 内测定，应该在 0 ℃～4 ℃冷藏保存，3d 内测定。	7.1 样品的采集 参照 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 pH≤2。 7.2 样品的保存 如样品不能在 24 h 内测定，应该在 0 ℃～4 ℃冷藏保存，3 d 内萃取，萃取液在 0 ℃～4 ℃冷藏保存，7 d 内测定。	根据需要增加了地表水、地下水和海水的采样方法及标准引用。
		新增	（无）	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（5.6）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。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。	新增地表水、地下水和海水样品油类试样的制备方法。
6	结果计算与表示	修订	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： $\rho_{(动植物油)} = \rho_{(油类)} - \rho_{(石油类}$ （7） 式中：ρ（动植物油）	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： $\rho_3 = \rho_1 - \rho_2$ （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。	表达形式修改。

序号	章节	类型	原标准	修订后标准	原因
			——样品中动植物油类的浓度，mg/L； ρ（油类）——样品中油类的浓度，mg/L； ρ（石油类）——样品中石油类的浓度，mg/L。		
7	精密度和准确度	修订	10　精密度和准确度	10　准确度	根据HJ168-2020规定将“精密度和准确度”修改为“准确度”。
8	质量保证与质量控制	修订	11.1　四氯乙烯品质检验 四氯乙烯须避光保存。使用前须按照（5.3）进行四氯乙烯品质检验和判定，确认符合要求后方可使用。 11.2　空白试验 每分析一批（≤20个）样品至少做一个实验室空白试验，空白试验结果应低于方法测定下限。	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 每分析一批（≤20个）样品至少做一个实验室空白试验，空白试验结果应低于方法检出限。	根据实验研究结果优化本条款内容。 根据HJ168要求修订本条款。
9	注意事项	修订	13.1 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，可将多瓶四氯乙烯混合均匀后使用。	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。	增加了试验过程中的注意事项
10	附录	新增		附录A（资料性附录）	根据实验研究结果优化本条款内容。为测量仪器最小检出浓度提供依据。

5.2　方法研究的目标

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。地表水、地下水和海水为本次修订扩大的适用范围，标准修订后，对于地表水、地下水和海水样品适量增加了样品体积，提高了仪器的性能要求，萃取剂的品质要求，减小了萃取剂的用量，方法检出限为 0.01 mg/L。由于红外分光光度法对油类检测的线性范围较宽，实际测定时可以适当调整采集水样体积和对萃取液进行稀释，因此在标准中不建议推荐方法的测定上限。

方法拟达到的特性指标要求：方法检出限、精密度、正确度等指标应满足《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《海水水质标准》（GB 3097-1997）和其他相关生态环境质量标准对石油类的测定要求。

5.3 方法原理

水样在 pH≤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。（与原标准没有变化）。

5.4 试剂和材料

与原标准相同的部分未进行讨论。

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。

5.4.1 盐酸：ρ（HCl）=1.18 g/ml，优级纯。

5.4.2 四氯乙烯：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。

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。

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。

自 2018 年，四氯乙烯开始应用于生态环境监测领域水质石油类的测定，随着四氯乙烯试剂生产工艺的不断优化，四氯乙烯的品质有所提升，但是部分四氯乙烯过硅酸镁前后吸光度变化较大，对低浓度样品的测试结果影响也较大。因此，标准编制组对四氯乙烯过硅酸镁前后吸光度变化及开封后四氯乙烯的稳定性进行了研究。

a）四氯乙烯试剂过硅酸镁前后变化研究

标准编制组在研究过程中发现，市面上个别四氯乙烯试剂检验合格后，仍出现低浓度加标回收率偏低现象。分析其原因主要是作为参比的四氯乙烯测试过程中没有经过硅酸镁吸附，而萃取液的四氯乙烯在测量石油类时经过了硅酸镁处理。在四氯乙烯生产工艺纯化过程中，就是以硅酸镁作为吸附剂，去除部分有机杂质[62-64]。因此标准编制组对不同品牌的四氯乙烯试剂经硅酸镁吸附前、后吸光度变化及仪器浓度示值差进行了研究。为了保障测试有代表性，选用了两个品牌的仪器进行，结果详见表 5～表 6。

表 5　四氯乙烯试剂过硅酸镁前后吸光度及仪器浓度示值的变化（仪器 A）

试剂品牌	测定波数	过硅酸镁前吸光度	过硅酸镁后吸光度	前后吸光度变化值	过硅酸镁前、后的仪器浓度示值差 mg/L
试剂 1#	A_{2930}	0.18	0.18	0	0
	A_{2960}	0	0	0	
	A_{3030}	0	0	0	
试剂 2#	A_{2930}	0.17	0.18	-0.01	0.33
	A_{2960}	0	0	0	
	A_{3030}	0	0	0	
试剂 3#	A_{2930}	0.18	0.17	0.01	0.33
	A_{2960}	0.01	0.01	0	
	A_{3030}	0	0	0	
试剂 4#	A_{2930}	0.22	0.18	0.04	4.78
	A_{2960}	0.06	0	0.06	
	A_{3030}	0	0	0	
试剂 5#	A_{2930}	0.21	0.17	0.04	3.04
	A_{2960}	0.03	0	0.03	
	A_{3030}	0	0	0	
试剂 6#	A_{2930}	0.19	0.19	0	0
	A_{2960}	0.01	0.01	0	
	A_{3030}	0	0	0	
试剂 7#	A_{2930}	0.19	0.18	0.01	0.91
	A_{2960}	0.01	0	0.01	
	A_{3030}	0	0	0	
试剂 8#	A_{2930}	0.17	0.17	0	0
	A_{2960}	0	0	0	
	A_{3030}	0	0	0	
试剂 9#	A_{2930}	0.21	0.19	0.02	2.97
	A_{2960}	0.05	0.01	0.04	
	A_{3030}	0	0	0	

表 6　四氯乙烯试剂过硅酸镁前后吸光度及仪器浓度示值的变化（仪器 B）

试剂品牌	测定波数	过硅酸镁前吸光度	过硅酸镁后吸光度	前后吸光度变化值	过硅酸镁前、后的仪器浓度示值差 mg/L
试剂 1#	A_{2930}	0.2776	0.2792	-0.0016	0.05
	A_{2960}	0.0076	0.0059	0.0017	

试剂品牌	测定波数	过硅酸镁前吸光度	过硅酸镁后吸光度	前后吸光度变化值	过硅酸镁前、后的仪器浓度示值差 mg/L
	A_{3030}	0	0	0	
试剂 2#	A_{2930}	0.2778	0.2815	-0.0037	0.10
	A_{2960}	0.0051	0.0044	0.0007	
	A_{3030}	0	0	0	
试剂 3#	A_{2930}	0.2735	0.2702	0.0033	0.36
	A_{2960}	0.0146	0.0114	0.0032	
	A_{3030}	0	0	0	
试剂 4#	A_{2930}	0.3099	0.2766	0.0333	4.34
	A_{2960}	0.0487	0.0055	0.0432	
	A_{3030}	0	0	0	
试剂 5#	A_{2930}	0.3005	0.2754	0.0251	2.34
	A_{2960}	0.0258	0.0067	0.0191	
	A_{3030}	0	0	0	
试剂 6#	A_{2930}	0.2877	0.2842	0.0035	0.27
	A_{2960}	0.0134	0.0116	0.0018	
	A_{3030}	0	0	0	
试剂 7#	A_{2930}	0.2853	0.2757	0.0096	1.16
	A_{2960}	0.0202	0.0091	0.0111	
	A_{3030}	0	0	0	
试剂 8#	A_{2930}	0.2633	0.2643	-0.001	0.25
	A_{2960}	0	0.003	-0.003	
	A_{3030}	0	0	0	
试剂 9#	A_{2930}	0.2978	0.2808	0.017	2.20
	A_{2960}	0.0348	0.0130	0.0218	
	A_{3030}	0	0	0	

结论：通过测量 9 种不同品牌的四氯乙烯试剂经硅酸镁吸附前、后仪器浓度示值差，发现部分四氯乙烯试剂经硅酸镁吸附前、后仪器浓度示值差已经超过 0.4 mg/L。可能是由于四氯乙烯中还存在少量可被硅酸镁吸附的杂质。

为了进一步明确四氯乙烯试剂经硅酸镁吸附前、后仪器浓度示值差对方法检出限的影响，对过硅酸镁前、后仪器浓度示值差不同的四氯乙烯进行检出限的测定。结果见表 7。

表 7　不同四氯乙烯测定方法检出限数据

平行样品编号		试 样			
		试剂 1#	试剂 2#	试剂 4#	试剂 9#
测定结果	1	0.030	0.024	0.143	0.055

（mg/L）	2	0.032	0.027	0.151	0.061
	3	0.026	0.025	0.140	0.054
	4	0.028	0.022	0.153	0.049
	5	0.024	0.027	0.173	0.050
	6	0.029	0.024	0.173	0.052
	7	0.027	0.025	0.166	0.052
平均值 $\bar{x}$（mg/L）		0.028	0.025	0.157	0.053
加标浓度（mg/L）		0.03	0.03	0.25	0.10
标准偏差 S（mg/L）		0.0026	0.0018	0.014	0.0039
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限（mg/L）		0.0083	0.0056	0.043	0.012
方法检出限（mg/L）		0.009	0.006	0.05	0.02
测定下限（mg/L）		0.036	0.024	0.20	0.08

结论：使用不同的四氯乙烯作为萃取剂，采用实验室空白进行方法检出限的测定，实验结果可以看出，使用过硅酸镁前、后仪器浓度示值差小于 0.4 mg/L 的四氯乙烯方法检出限分别为 0.009 mg/L 和 0.006 mg/L，满足预估方法检出限 0.01 mg/L；使用过硅酸镁前、后仪器浓度示值差大于 0.4 mg/L 的四氯乙烯方法检出限分别为 0.05 mg/L 和 0.02 mg/L，不满足预估方法检出限 0.01 mg/L。因此，为保证方法检出限和低浓度样品测定的准确，规定萃取剂四氯乙烯试剂经硅酸镁吸附前、后仪器浓度示值差应小于 0.4 mg/L

b）开封后四氯乙烯试剂稳定性研究

四氯乙烯试剂稳定性对测试有较大的影响，在《水质　石油类和动植物油类的测定　红外分光光度法》（HJ 637-2018）编制过程中对当时市面的四氯乙烯试剂稳定性做了大量研究。随着近几年四氯乙烯试剂在生态环境领域的广泛应用，针对石油类测定的品质和稳定性也大幅度提升。标准编制组对当前市面的四氯乙烯试剂的开封后的稳定性再次进行了探讨研究。

编制组对市场占有率较高的 9 种不同品牌的四氯乙烯试剂开展开封后的稳定性研究，采用《水质　石油类和动植物油类的测定　红外分光光度法》（HJ 637-2018）中要求的四氯乙烯检验方法进行测试，以干燥 4 cm 空石英比色皿为参比，在 2800 cm^{-1}～3100 cm^{-1} 之间测定，其中在 2930 cm^{-1}、2960 cm^{-1}、3030 cm^{-1} 处吸光度应分别不超过 0.34、0.07、0.00。每隔一段时间测定开封后四氯乙烯在 2930 cm^{-1}、2960 cm^{-1}、3030 cm^{-1} 处吸光度，记录吸光度随时间变化的情况。为了保障测试有代表性，选用了两个品牌的仪器进行，结果详见图 2，表 8～表 9。

表 8　开封后四氯乙烯的稳定性（仪器 A）

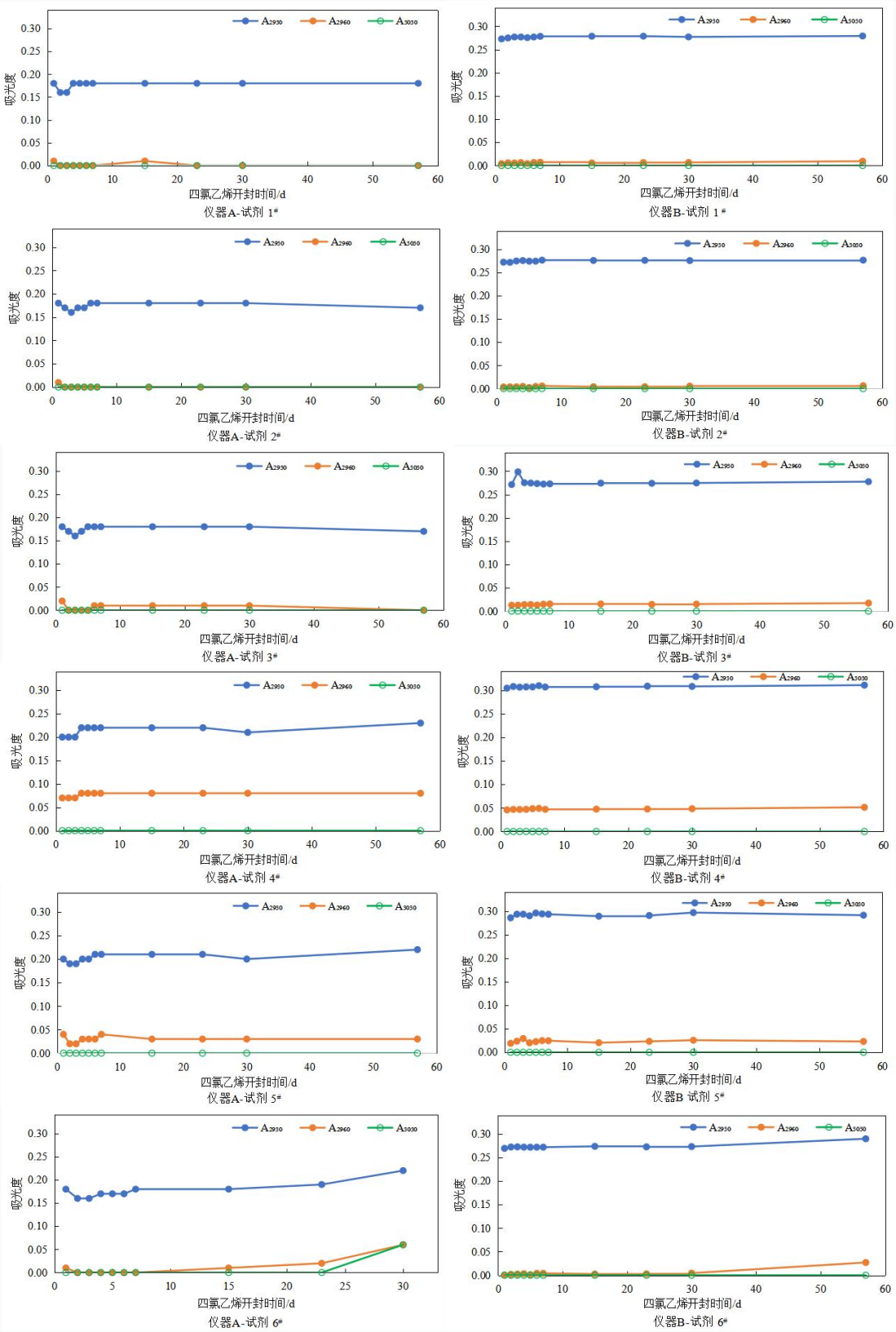
四氯乙烯品牌 \ 测定时间		1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	15 d	23 d	30 d	57 d
试剂 1#	A_{2930}	0.18	0.16	0.16	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
	A_{2960}	0.01	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0
	A_{3030}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
试剂 2#	A_{2930}	0.18	0.17	0.16	0.17	0.17	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.17
	A_{2960}	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	A_{3030}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
试剂 3#	A_{2930}	0.18	0.17	0.16	0.17	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.17
	A_{2960}	0.02	0	0	0	0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0
	A_{3030}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
试剂 4#	A_{2930}	0.20	0.20	0.20	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.21	0.23
	A_{2960}	0.07	0.07	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	A_{3030}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
试剂 5#	A_{2930}	0.20	0.19	0.19	0.20	0.20	0.21	0.21	0.21	0.21	0.20	0.22
	A_{2960}	0.04	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03
	A_{3030}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
试剂 6#	A_{2930}	0.18	0.16	0.16	0.17	0.17	0.17	0.18	0.18	0.19	0.22	吸光度、味道变化
	A_{2960}	0.01	0	0	0	0	0	0	0.01	0.02	0.06	
	A_{3030}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.06	
试剂 7#	A_{2930}	0.19	0.18	0.18	0.18	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19

四氯乙烯品牌 \ 测定时间		1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	15 d	23 d	30 d	57 d
	A_{2960}	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01
	A_{3030}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
试剂 8#	A_{2930}	0.17	0.15	0.15	0.16	0.16	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.18
	A_{2960}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	A_{3030}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
试剂 9#	A_{2930}	0.19	0.19	0.18	0.20	0.20	0.21	0.21	0.21	0.21	0.20	0.21
	A_{2960}	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06
	A_{3030}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

表 9　开封后四氯乙烯的稳定性（仪器 B）

四氯乙烯品牌 \ 测定时间		1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	15 d	23 d	30 d	57 d
试剂 1#	A_{2930}	0.2729	0.2750	0.2770	0.2770	0.2756	0.2770	0.2784	0.2787	0.2788	0.2772	0.2792
	A_{2960}	0.0043	0.0059	0.0057	0.0065	0.0044	0.0067	0.0073	0.0058	0.0065	0.0067	0.0094
	A_{3030}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
试剂 2#	A_{2930}	0.2724	0.2720	0.2750	0.2759	0.2745	0.2746	0.2768	0.2761	0.2763	0.2759	0.2768
	A_{2960}	0.0036	0.0039	0.0040	0.0049	0.0023	0.0048	0.0058	0.0041	0.0042	0.0055	0.0064
	A_{3030}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
试剂 3#	A_{2930}	0.2715	0.2987	0.2754	0.2747	0.2735	0.2725	0.2730	0.2745	0.2741	0.2748	0.2776
	A_{2960}	0.0128	0.0130	0.0142	0.0144	0.0133	0.0151	0.0155	0.0155	0.0146	0.0153	0.0173

测定时间 / 四氯乙烯品牌		1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	15 d	23 d	30 d	57 d
	A_{3030}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
试剂 4#	A_{2930}	0.3045	0.3081	0.3066	0.3072	0.3072	0.3098	0.3070	0.3075	0.3088	0.3082	0.3109
	A_{2960}	0.0459	0.0469	0.0468	0.0470	0.0485	0.0491	0.0470	0.0475	0.0476	0.0484	0.0513
	A_{3030}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
试剂 5#	A_{2930}	0.2861	0.2938	0.2938	0.2904	0.2963	0.2944	0.2937	0.2895	0.2910	0.2972	0.2917
	A_{2960}	0.0191	0.0236	0.0293	0.0203	0.0227	0.0249	0.0247	0.0205	0.0233	0.0257	0.0231
	A_{3030}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
试剂 6#	A_{2930}	0.2695	0.2724	0.2727	0.2721	0.2719	0.2720	0.2720	0.2738	0.2727	0.2733	0.2899
	A_{2960}	0.0005	0.0020	0.0025	0.0033	0.0012	0.0040	0.0042	0.0026	0.0030	0.0045	0.0271
	A_{3030}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
试剂 7#	A_{2930}	0.2816	0.2822	0.2844	0.2845	0.2842	0.2848	0.2866	0.2846	0.2862	0.2897	0.2933
	A_{2960}	0.0174	0.0180	0.0182	0.0194	0.0176	0.0200	0.0206	0.0196	0.0199	0.0250	0.0279
	A_{3030}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
试剂 8#	A_{2930}	0.2602	0.2593	0.2623	0.2636	0.2622	0.2633	0.2638	0.2629	0.2628	0.2631	0.2661
	A_{2960}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0018
	A_{3030}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
试剂 9#	A_{2930}	0.2938	0.2972	0.2971	0.2949	0.2943	0.2971	0.2978	0.2967	0.2961	0.2956	0.2968
	A_{2960}	0.0354	0.0372	0.0379	0.0358	0.0374	0.0392	0.0377	0.0386	0.0392	0.0378	0.0399
	A_{3030}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0


A2930
A2960
A3030
吸光度
四氯乙烯开封时间/d
仪器A-试剂 1#
仪器B-试剂 1#
仪器A-试剂 2#
仪器B-试剂 2#
仪器A-试剂 3#
仪器B-试剂 3#
仪器A-试剂 4#
仪器B-试剂 4#
仪器A-试剂 5#
仪器B 试剂 5#
仪器A-试剂 6#
仪器B-试剂 6#

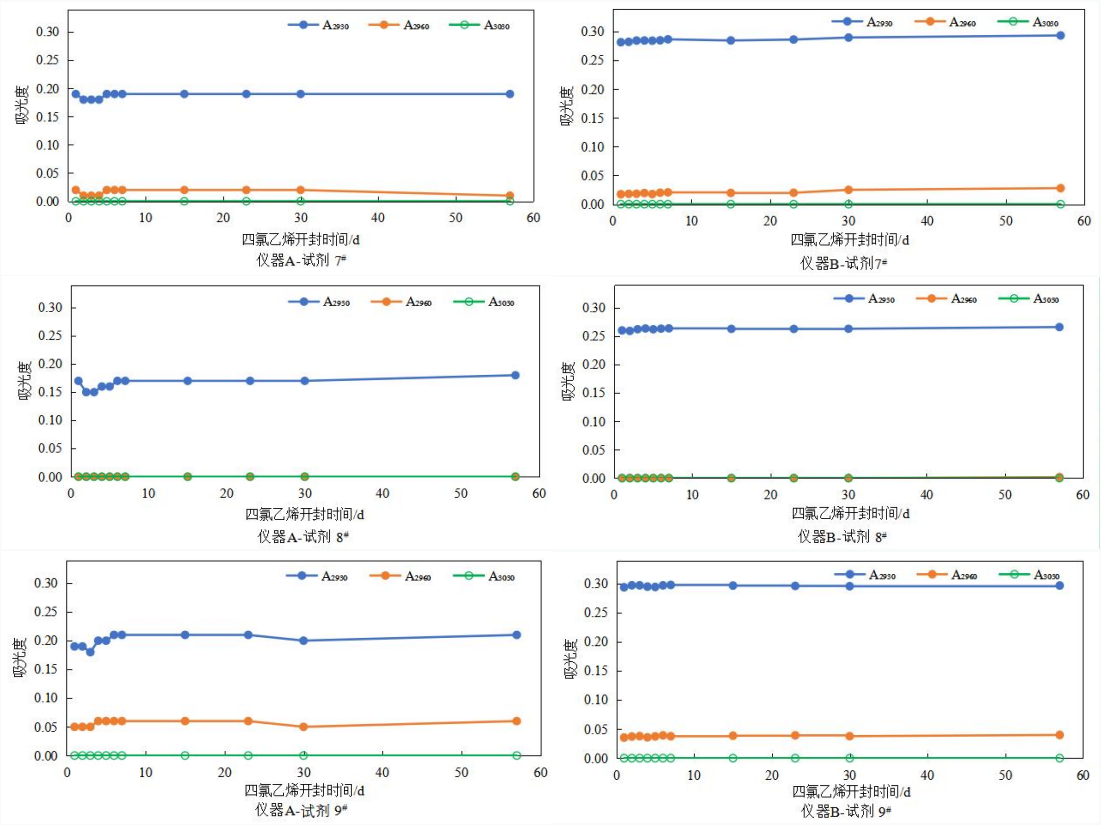


图 2　开封后四氯乙烯的稳定性

结论：结果表明，9 种不同品牌四氯乙烯开封后在一定时间内吸光度多数为稳定，也有个别发生变质的情况。因此，在实验中开封未使用完的四氯乙烯，还可以继续使用，但在使用前还需要进行四氯乙烯的判定，确保其吸光度符合要求方可继续使用。

5.4.3　正十六烷（$C_{16}H_{34}$）：色谱纯。

5.4.4　异辛烷（C_8H_{18}）：色谱纯。

5.4.5　苯（C_6H_6）：色谱纯。

5.4.6　姥鲛烷（$C_{19}H_{40}$）：色谱纯。

5.4.7　甲苯（$C_6H_5CH_3$）：色谱纯。

5.4.8　无水硫酸钠（Na_2SO_4）。

置于马弗炉内，在 550℃下加热 4 小时，稍冷后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器内贮存。

5.4.9　硅酸镁（$MgSiO_3$）：150 μm～250 μm（100 目～60 目）。

硅酸镁用于吸附动植物油类等极性物质[65]。取硅酸镁平铺于（厚度≤1cm）锡箔纸上，若使用瓷蒸发皿应取少量硅酸镁，置于马弗炉内 550℃下加热 4 小时，稍冷后移入干燥器中冷却至室温，于磨口玻璃瓶内密封保存。使用时，称取适量的硅酸镁于磨口玻璃瓶中，根据硅酸镁的重量，按 6%（m/m）比例加入适量的实验用水，密塞并充分振荡数分钟，使其充分混合均匀，放置约 12 h 后使其纯化，降低活性，减少其对石油类的影响，待用。

注：硅酸镁与硅镁型吸附剂是不同的物质，二者在成分、用途、使用方式和吸附能力上存在明显差异。本标准中使用的为硅酸镁。

5.4.10　盐酸溶液：1+1。

用盐酸（5.4.1）与实验用水按 1:1 体积比配制。

5.4.11　正十六烷标准贮备液：ρ（$C_{16}H_{34}$）≈10000 mg/L。

称取 1.0 g（准确至 0.1 mg）正十六烷（5.4.3）于 100 ml 容量瓶中，用四氯乙烯（5.4.2）定容，摇匀。0 ℃～4 ℃冷藏、避光可保存一年。也可购买市售有证标准溶液。

5.4.12　正十六烷标准使用液：ρ（$C_{16}H_{34}$）=1000 mg/L。

将 10.0 ml 正十六烷标准贮备液（5.4.11）用四氯乙烯（5.4.2）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。

5.4.13　异辛烷标准贮备液：ρ（C_8H_{18}）≈10000 mg/L。

称取 1.0 g（准确至 0.1 mg）异辛烷（5.4.4）于 100 ml 容量瓶中，用四氯乙烯（5.4.2）定容，摇匀。0 ℃～4 ℃冷藏、避光可保存一年。也可购买市售有证标准溶液。

5.4.14　异辛烷标准使用液：ρ（C_8H_{18}）=1000 mg/L。

将异辛烷标准贮备液（5.4.13）用四氯乙烯（5.4.2）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。

5.4.15　苯标准贮备液：ρ（C_6H_6）≈10000 mg/L。

称取 1.0 g（准确至 0.1 mg）苯（5.4.5）于 100 ml 容量瓶中，用四氯乙烯（5.4.2）定容，摇匀。0 ℃～4 ℃冷藏、避光可保存一年。也可购买市售有证标准溶液。

5.4.16　苯标准使用液：ρ（C_6H_6）=1000 mg/L。

将 10.0 ml 苯标准贮备液（5.4.15）用四氯乙烯（5.4.2）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。

5.4.17　石油类标准贮备液：ρ≈10000 mg/L。

按体积比为 65:25:10 的比例，量取正十六烷（5.4.3）、异辛烷（5.4.4）和苯（5.4.5）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（5.4.2）定容，摇匀。0 ℃～4 ℃冷藏、避光、可保存一年。也可购买市售有证标准溶液。

5.4.18　石油类标准使用液：ρ=1000 mg/L。

将石油类标准贮备液（5.4.17）用四氯乙烯（5.4.2）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。

5.4.19　玻璃棉：使用前用四氯乙烯（5.4.2）洗涤 2～3 次，晾干备用。

玻璃棉作为一种高效的过滤材料，因其卓越的性能在多个领域得到了广泛应用。其主要成分是通过高温熔融工艺制成的硅酸盐玻璃纤维，具有细密而均匀的结构。标准编制组对玻璃棉的处理条件进行了探讨研究。

标准编制组采用两种玻璃棉进行研究，将两种玻璃棉分别浸泡于四氯乙烯中 1 h、2 h 和 4 h 后取出，晾干备用。将 10 ml 四氯乙烯流经浸泡不同时间后晾干的玻璃棉，测定四氯乙烯过滤液中石油类的浓度，实验结果见图 3。

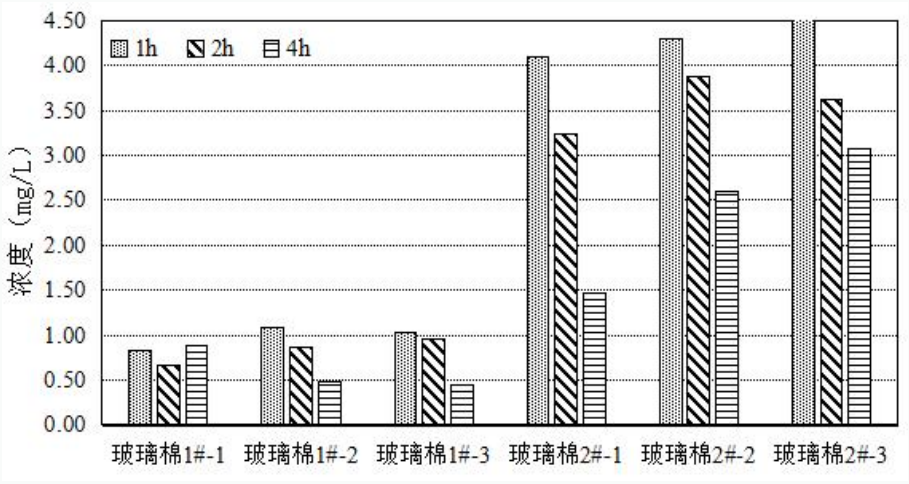


图 3　玻璃棉浸泡时间的研究

结论：实验结果可以看出，两种玻璃棉浸泡于四氯乙烯中，随着浸泡时间的增加，滤液中石油类浓度有降低的趋势，但直至浸泡 4 h 后，过滤液中石油类的浓度仍然很高。因此，浸泡的方式对于玻璃棉的清洗效果很差，不适合采用。

标准编制组又增加了玻璃棉的洗涤次数，将两种玻璃分别浸泡于四氯乙烯中 5 min 后取出，晾干备用，重复浸泡洗涤 1～3 次。将 10 ml 四氯乙烯流经不同洗涤次数的玻璃棉，测定四氯乙烯过滤液的浓度，实验结果见图 4。

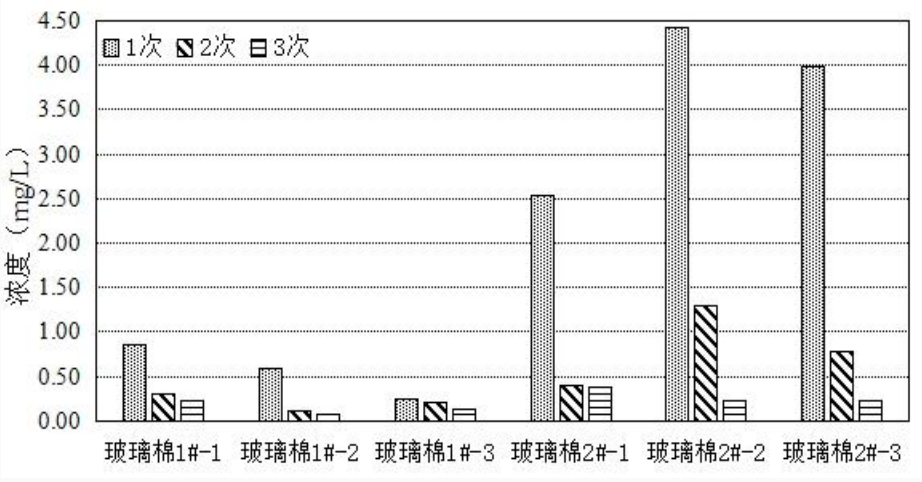


图 4　玻璃棉洗涤次数的研究

结论：实验结果可以看出，两种玻璃棉浸泡于四氯乙烯中洗涤，随着洗涤次数的增加，过滤液中石油类的浓度明显下降，洗涤 2～3 次后，过滤液中石油类的浓度已经非常低，基本不影响样品的测定。因此，玻璃棉在使用前，可根据情况用四氯乙烯洗涤 2～3 次后，晾干后置于干燥玻璃瓶中备用。

5.4.20　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或直接使用玻璃砂芯吸附柱，将硅酸镁缓缓倒入玻璃柱中，边倒边轻轻敲打，填充高度约为 80 mm。

5.4.21　硅酸铝过滤棉：厚度 1 mm，厚度 2 mm，耐温 1000 ℃。

将硅酸铝过滤棉平铺于铝箔纸上，置于马弗炉内 550 ℃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。

标准编制组分别将 10 ml 四氯乙烯流经玻璃棉漏斗、砂芯漏斗和硅酸镁过滤棉漏斗，测定四氯乙烯过滤液中石油类的浓度，结果见表 10。

表 10　经玻璃棉漏斗、砂芯漏斗及硅酸镁过滤棉漏斗的滤液中石油类的测定结果

序号	滤液浓度（mg/L）		
	玻璃棉漏斗	砂芯漏斗	硅酸铝过滤棉漏斗
1	0.35	0.11	0.03
2	0.26	0.40	0.14
3	0.38	0.03	0.07
4	0.29	0.08	0.33
5	0.12	0.28	0.17
6	0.20	0.06	0.11
7	0.22	0.17	0.24

实验表明：经玻璃棉漏斗、砂芯漏斗及硅酸铝过滤棉漏斗的滤液测定结果均较低。同时标准编制组汇总了使用不同的过滤方式实验室空白的测试数据，详见表 11。

表 11　实验室空白测试数据汇总

序号	试样浓度（mg/L）		
	玻璃棉	砂芯漏斗	硅酸铝过滤棉
1	0.0087	0.0027	0
2	0.0065	0.0012	0.0008
3	0.0040	0.0043	0.0008
4	0.0035	0.0102	0
5	0.0029	0	0
6	0.0065	0.0007	0.0027
7	0.0083	0	0.0027
8	0.0044	0.0007	0.0065
9	0.0035	0.0021	0.0044
10	0.0027	0	0.0034
11	0.0111	0	0
12	0.0082	0.0027	0.0097
13	0.0100	0.0027	0.0082
14	0.0097	0.0016	0.0071
15	0.0070	0	0.0073
16	0.0067	0.0071	0.0056
17	0.0049	0.0043	0.0094

18	0.0083	0.0008	0.0018
19	0.0100	0.0043	0.0072
20	0.0056	0.0045	0
平均值	0.0066	0.0026	0.0038

结论：从汇总的实验室空白测试结果看，使用玻璃棉、砂芯漏斗和硅酸铝过滤棉进行实验室空白试验，实验室空白均能达到满足小于方法检出限的要求。因此，玻璃棉、砂芯漏斗和硅酸铝过滤棉均可选择作为过滤装置。

5.5 仪器与设备

5.5.1 石油类采样器：500 ml、1000 ml。

增加了方法使用的采样设备。

5.5.2 采样瓶：500 ml、1000 ml 棕色磨砂广口玻璃瓶。

根据地表水、地下水和海水的采样体积增加了 1000 ml 棕色磨砂广口玻璃瓶。

5.5.3 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。

仪器的最小检出浓度是制约方法检出限的主要因素之一，本次修订对仪器最小检出浓度进行了限制，仪器最小检出浓度测量参照资料性附录 A。

根据《水中油分浓度分析仪 检定规程》（JJG 950-2012）中对仪器最小检出浓度测量方式的规定，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，稳定后读取示值，重复操作测量 6 次，按 3 倍标准偏差计算仪器最小检出浓度。

标准编制组对市场占有率较高品牌的测油仪技术指标情况进行了市场调查。详见表 12。

表 12　测油仪品牌技术指标调查

厂家/品牌	型号	测量范围	分辨率	仪器检出限	重复性	准确度	波数范围	吸光度范围	校准方法	单样品分析时间
吉林北光	JLBG-126	0%～100%油	/	0.04 mg/L	RSD≤0.5%（20 mg/L～50 mg/L 油标样测定 11 次）	≤2%	3400 cm^{-1}～2400 cm^{-1}	0.0000 AU～2.0000 AU	系数校准	/
北京华夏科创	OIL 460	0 mg/L～800 mg/L	0.01 mg/L	0.04 mg/L	RSD≤0.6%（30 mg/L～40 mg/L 油标样测定 11 次）	≤2%	3400 cm^{-1}～2400 cm^{-1}	0.0000 AU～2.0000 AU	既可用标准曲线校准也可使用系数校准	/
上海昂林科学仪器	OL 1010	0 mg/L～800 mg/L	0.001 mg/L	0.04 mg/L	RSD≤0.6%（30 mg/L～40 mg/L 油标准样品测定 11 次）	≤1%	3400 cm^{-1}～2400 cm^{-1}	0.0000 AU～2.0000 AU	既可用标准曲线校准也可使用系数校准	/
宁波然诺科学仪器	RN 3001	0 mg/L～100 mg/L	0.001 mg/L	0.05 mg/L	RSD<2%	＜1%	3400 cm^{-1}～2400 cm^{-1}	0.0000 AU～2.0000 AU	单点校正、标准曲线校准、标准物质校准	/
北京博海星源科技	EP 900	0%～100%油	0.001 mg/L	0.02 mg/L	RSD≤0.5%（20 mg/L～100 mg/L 油标样测定 11 次）	≤2%	3400 cm^{-1}～2400 cm^{-1}	0.0000 AU～2.0000 AU	单点校正、标准曲线校准、系数校准	/
吉林北光	BG-185 全自动红外分光测油仪	0 mg/L～100 mg/L，超量程可自动稀释	0.01 mg/L	0.003 mg/L	RSD≤0.5%	±5%	3400 cm^{-1}～2400 cm^{-1}	0.0000 AU～2.0000 AU	系数校准	10 min
北京华夏科创	OIL-510D	0 mg/L～64000 mg/L，超量程可自动稀释	0.0005 mg/L	0.06 mg/L	RSD≤0.6%	≤2%	3400 cm^{-1}～2400 cm^{-1}	0.0000 AU～2.0000 AU	既可用标准曲线校准也可使用系数校准	15 min
上海昂林科	OL 1020	0 mg/L～5000	0.01 mg/L	0.03 mg/L	RSD＜2%	±2%	3400 cm^{-1}～	0.0000 AU～	标准物质校正、	5 min～

厂家/品牌	型号	测量范围	分辨率	仪器检出限	重复性	准确度	波数范围	吸光度范围	校准方法	单样品分析时间
学仪器	全自动红外分光油分析仪	mg/L，超量程可自动稀释					2400 cm^{-1}	2.0000 AU	标准曲线校正、单点快速校正	15 min
宁波然诺科学仪器	RN 301 全自动红外分光油分析仪	0 mg/L～100 mg/L，超量程可自动稀释	0.001 mg/L	0.05 mg/L	RSD＜2%	±5%	3400 cm^{-1}～2400 cm^{-1}	0.0000 AU～2.0000 AU	标准物质校正、标准曲线校正、单点快速校正	7 min～12 min

通过市场调查结果显示仪器标示的最小检出浓度都很低，结果在 0.02 mg/L～0.06 mg/L 之间，能够满足本方法的要求。

标准编制组选取了市场占有率较高的 4 个品牌不同型号的测油仪，根据《水中油分浓度分析仪 检定规程》（JJG 950-2012）中对仪器最小检出浓度测量方式的规定，选取了预估方法检出限附近两个浓度的石油类标准溶液（1 mg/L 和 2 mg/L）进行了仪器的最小检出浓度的测试，详细结果见表 13。

表 13　仪器最小检出浓度测试数据

平行样品编号		仪器 A		仪器 B		仪器 C		仪器 D		仪器 E	
测定结果（mg/L）	1	0.891	1.88	0.917	1.92	1.04	2.04	0.919	1.59	0.701	2.14
	2	1.00	1.88	1.02	1.90	1.04	2.04	0.849	1.64	0.660	1.96
	3	0.999	1.89	1.04	1.86	0.966	1.97	1.01	1.59	0.331	2.03
	4	0.955	1.94	0.985	1.90	0.950	1.95	0.937	1.74	0.590	1.73
	5	0.984	1.89	1.01	1.85	1.08	2.08	1.00	1.78	0.688	1.79
	6	0.975	1.92	0.986	1.95	1.13	2.13	0.948	1.66	0.444	1.77
平均值$\bar{x}$（mg/L）		0.967	1.90	0.993	1.90	1.03	2.04	0.944	1.67	0.569	1.90
标准偏差 S（mg/L）		0.041	0.024	0.043	0.037	0.068	0.067	0.059	0.078	0.15	0.16
仪器最小检出浓度（mg/L）		0.12	0.07	0.13	0.11	0.20	0.20	0.18	0.24	0.45	0.48

实验结果表明试验选用的仪器的最小检出浓度在 0.11 mg/L～0.48 mg/L 之间。

同时使用最小检出浓度不同的仪器进行方法检出限测试，结果详见表 14。

表 14　不同仪器检出限测试数据表

平行样品编号		试　样				
		仪器 A	仪器 B	仪器 C	仪器 D	仪器 E
测定结果（mg/L）	1	0.030	0.035	0.032	0.026	0.028
	2	0.032	0.031	0.029	0.030	0.020
	3	0.026	0.033	0.035	0.025	0.020
	4	0.028	0.027	0.028	0.027	0.027
	5	0.024	0.026	0.032	0.022	0.034
	6	0.029	0.031	0.026	0.022	0.025
	7	0.027	0.030	0.028	0.023	0.041
平均值$\bar{x}$（mg/L）		0.028	0.030	0.030	0.025	0.028
标准偏差 S（mg/L）		0.0026	0.0032	0.0031	0.0029	0.0076
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限（mg/L）		0.0083	0.0099	0.0098	0.0093	0.024
方法检出限（mg/L）		0.009	0.01	0.01	0.01	0.03
测定下限（mg/L）		0.036	0.04	0.04	0.04	0.12

通过使用最小检出浓度不同的仪器进行方法检出限测试，仪器最小检出浓度为 0.11 mg/L～0.24 mg/L（仪器 A、仪器 B、仪器 C 和仪器 D）的仪器，其方法检出限≤0.01 mg/L 的；使用仪器 E（仪器最小检出浓度为 0.45 mg/L～0.48 mg/L）测试的方法检出限为 0.03 mg/L，不满足方法要求。若满足方法检出限低于 0.01 mg/L（样品萃取比为 1000:25 时），仪器的最小检出浓度理论值应低于 0.4 mg/L。同时，根据表不同最小检出浓度的仪器测定的方法检出限（表 14），仪器 E 的最小检出浓度大于 0.4 mg/L，其测定的检出限不满足小于 0.01 mg/L 的要求，因此，考虑实验过程中，其他因素可能产生偏差，为了满足要求规定实验中使用的仪器设备，仪器最小检出浓度应低于 0.3 mg/L。

5.5.4　水平振荡器。

5.5.5　玻璃漏斗。

实验中将玻璃漏斗用少量四氯乙烯浸泡并晾干后的玻璃棉填塞后进行过滤。

5.5.6　三角瓶：50 ml，具塞磨口。

5.5.7　比色管：25 ml、50 ml，具塞磨口。

5.5.8　分液漏斗：1000 ml、2000 ml，具聚四氟乙烯斗盖和旋塞。

根据地表水、地下水和海水的样品体积增加了 2000 ml 分液漏斗。

5.5.9　量筒：1000 ml、2000 ml。

根据地表水、地下水和海水的样品体积增加了 2000 ml 分液漏斗。

5.5.10　玻璃砂芯漏斗：40 ml，G-1 型。也可使用 40 ml，G-1 型玻璃砂芯漏斗过滤，但要注意玻璃砂芯漏斗的使用，低浓度、高浓度样品的实验器皿要区分使用，且使用前需用四氯乙烯清洗。

彻底清洗干净玻璃砂芯漏斗需用 10%盐酸浸泡 24 h，用水冲洗，晾干，再于马弗炉 450 ℃烧 4 h，如遇到污染影响测定结果的玻璃砂芯漏斗应直接舍弃。

5.5.11　六孔漏斗：玻璃材质，40 ml。可使用六孔漏斗及配套的硅酸铝过滤棉（5.4.21）过滤。

5.5.12　一般实验室常用器皿和设备。

5.6　样品

5.6.1　样品的采集

参照《污水监测技术规范》（HJ 91.1）、《地表水环境质量监测技术规范》（HJ 91.2）、《地下水环境监测技术规范》（HJ 164）和《海洋监测规范　第 3 部分：样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3）的相关规定进行样品的采集。

地表水、地下水和海水用 1000 ml 采样瓶采集水样，生活污水和工业废水用 500 ml 采样瓶采集水样，采样后加入盐酸溶液酸化至 pH≤2。与原标准无变化。

5.6.2　样品的保存

石油类样品的保存方法主要是通过加入一定量的酸来抑制微生物的作用。表 15 列出了现行国内石油类测定分析方法及技术规范中样品保存方法、保存时间。

表 15　国内现行标准中样品的保存

序号	标准名称及编号	适用范围	保存方式及时间
1	水质　石油类和动植物油类的测定　红外分光光度法（HJ 637-2018）	生活污水、工业废水	如不能在 24 h 内测定，应在 0 ℃～4 ℃冷藏保存，3 d 内测定
2	水质　石油类的测定　紫外分光光度法（试行）（HJ 970-2018）	地表水、地下水和海水	如不能在 24 h 内测定，应在 0 ℃～4 ℃冷藏保存，3 d 内测定
3	海洋石油开发工业含油污水分析方法红外分光光度法（GB/T 17923-2017）	含油污水	如无法在 24 h 内完成，应加酸 4 ℃保存，3 d 内分析完毕。
4	海洋监测规范　第 4 部分：海水分析（GB17378.4-2007）	大洋、近海、河口等水体	采样后，4 h 内萃取，萃取液避光贮存于 5 ℃冰箱内，有效期 20 d
5	近岸海域环境监测技术规范　第三部分　近岸海域水质监测（HJ 442.3-2020）	近岸海域水质、河口及咸淡混合水域	加硫酸至 pH<2，现场萃取后冷藏 48 h；或采样 4 h 内加硫酸至 pH<2，现场萃取后冷藏 20 d
6	水质采样样品的保存和管理技术规定（HJ 493-2009）	天然水、生活污水及工业废水	盐酸 pH≤2，7d
7	污水监测技术规范（HJ 91.1-2019）	污水	盐酸 pH≤2，7d
8	地下水环境监测技术规范（HJ 164-2020）	地下水	盐酸 pH≤2，3d
9	水和废水监测分析方法（第四版）	水和废水	盐酸 pH≤2，7d
10	生活饮用水标准检验方法　第 2 部分：水样的采集与保存（GB/T5750.2-2023）	生活饮用水及其水源水	盐酸 pH≤2，7d
11	水质　挥发性石油烃（C_6-C_9）的测定　吹扫捕集　气相色谱法（HJ 893-2017）	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	采集的样品应立即置于 4 ℃避光冷藏保存，于 3 d 内完成分析
12	水质　可萃取石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定　气相色谱法（HJ 894-2017）	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	加盐酸酸化至 pH≤2，4 ℃下冷藏保存，14 d 内完成萃取，40 d 内分析
13	食品安全国家标准饮用天然矿泉水检验方法（GB 8538-2022）	饮用天然矿泉水	试样如不能在 24 h 内测定，应加盐酸酸化至 pH≤2，并于 2～5 ℃下冷藏保存。

原标准 HJ 637-2018 样品保存方式为如样品不能在 24 h 内测定，应该在 0 ℃～4 ℃冷藏保存，3 d 内测定。

标准编制组采用地表水、地下水和海水实际样品加标的形式进行样品保存时间试验。将加标量分别为 0.2 mg 和 0.5 mg 的多个平行加标样品，在 0 ℃～4 ℃保存，每天测定一个样品并计算加标回收率。不同类型样品每天加标回收率变化见图 5。

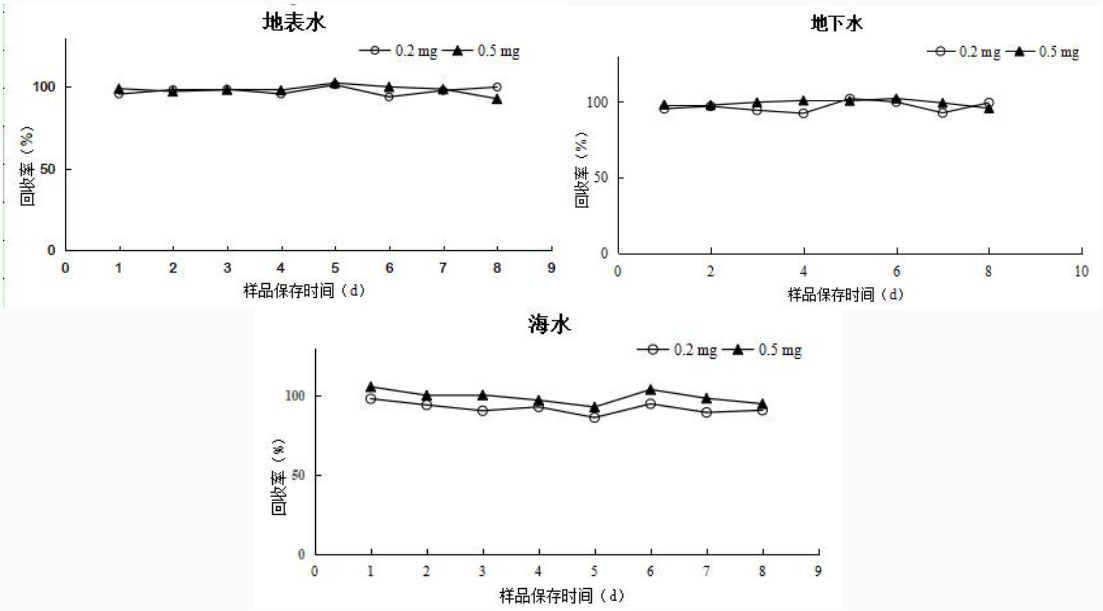


图 5 各类样品保存实验结果

通过对加标样品的样品保存时间试验发现，随着保存时间的增加，三种类型加标样品的回收率 8 天内并未发生明显变化，同时依据表 15 中国内现行标准中样品的保存的情况，样品的保存时间规定为：如样品不能在 24 h 内测定，应该在 0 ℃～4 ℃冷藏保存，3 d 内测定。

另外，针对 HJ 443.2 中提到可以萃取后保存萃取液的情况，标准编制组选用 4 种不同品牌的四氯乙烯进行石油类样品制备试验，采用试剂 1#对石油类加标浓度为 0.05 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L 空白加标样品，进行萃取液保存实验，分别在室温、4 ℃和-18 ℃的条件下，保存不同的时间后测定其浓度，具体结果见图 6。

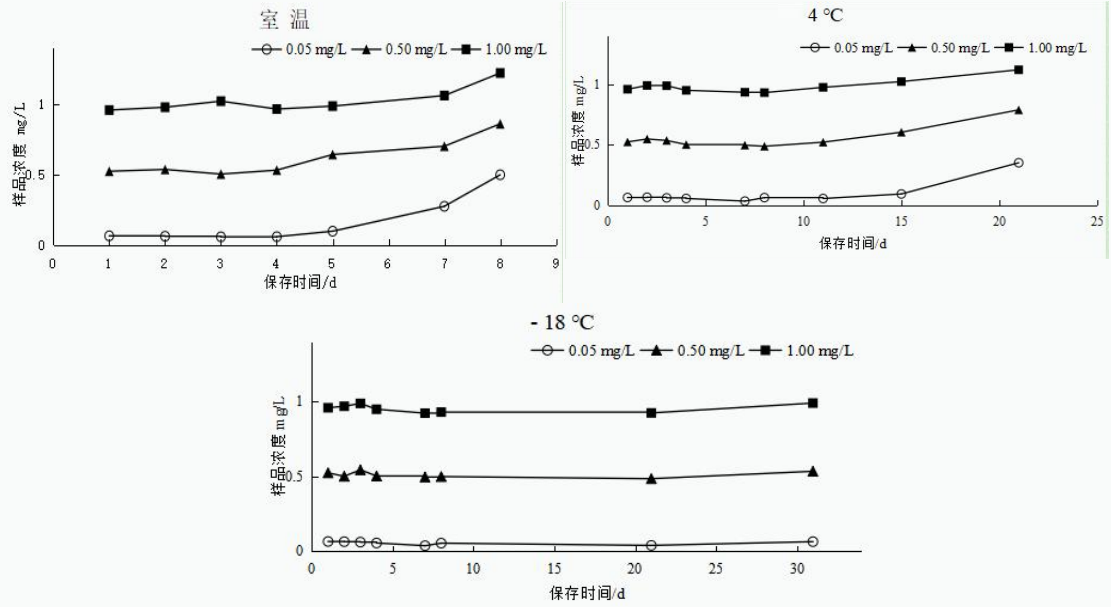


图 6 萃取液（试剂 1#）不同保存条件测试结果

从图 6 中可以看出，室温下保存的萃取液从第 5 d 开始浓度升高，4 ℃保存的萃取液从第 15 d 开始浓度升高，说明四氯乙烯已经变质，吸光度升高而引起了浓度的升高。-18 ℃保

存的萃取液 31 d 内未发生明显的变化。

采用试剂 2#、3#、6#对石油类加标浓度为 0.10 mg/L 空白加标样品，进行萃取液保存实验，分别在室温、4 ℃和-18 ℃的条件下，保存不同的时间后测定其浓度，具体结果见图 7。

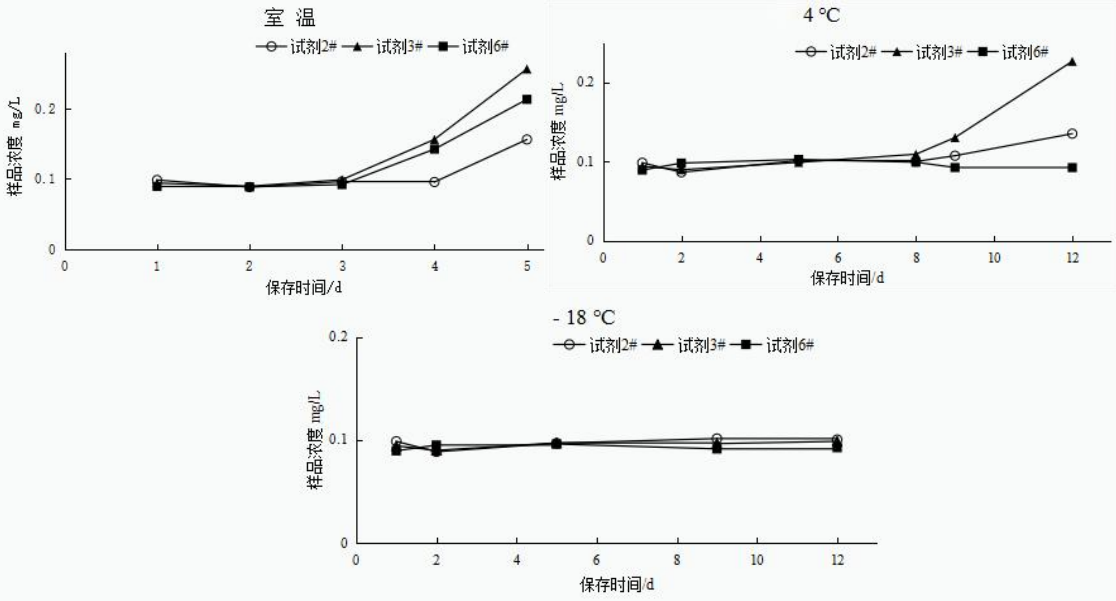


图 7 萃取液（试剂 2#、3#、6#）保存时间测试结果

从图 7 中可以看出，室温下保存的三种不同萃取液，第 4 d 天开始浓度升高；4 ℃保存的萃取液，3#保存第 8 d 浓度略微升高、第 9 d 浓度明显升高，2#保存第 12 d 浓度明显升高，6#保存 12 d 内浓度无明显变化；-18 ℃保存的萃取液 12 d 内均未发生明显的变化。

以上四种试剂萃取样品后萃取液的保存情况，使用不同的试剂，萃取液的保存时间有差别。这可能是由于不同品牌四氯乙烯生产净化工艺不同，部分四氯乙烯经萃取试验的水洗、过硅酸镁净化过程后，变得不稳定，而引起四氯乙烯变质。鉴于四氯乙烯试剂工艺的差异性及不稳定性，结合萃取液的保存实验中萃取液可保存的最短时间，建议萃取液 7 d 内测定。

综合以上标准规范中样品保存方法及上述实验结果，确定本标准中样品保存方法为：如样品不能在 24 h 内测定，应该在 0 ℃～4 ℃冷藏保存，3 d 内萃取，萃取液在 0 ℃～4 ℃冷藏保存，7 d 内测定。

5.6.3 试样的制备

5.6.3.1 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 分液漏斗中，量取 25.0 ml 的四氯乙烯洗涤样品瓶后，全部转移至分液漏斗中，充分振荡 2 min，并经常开启旋塞排气，静置分层；用镊子取玻璃棉置于玻璃漏斗，取适量的无水硫酸钠铺于上面；打开分液漏斗旋塞，将下层有机相萃取液通过装有无水硫酸钠的玻璃漏斗放至 25 ml 比色管中，用于测定油类。将上层水相全部转移至量筒，测量样品体积并记录。

a）萃取次数对萃取效率的影响

1）分配系数的测定：将 500 ml 水和 500 ml 四氯乙烯加入 2000 ml 分液漏斗中，在分液

漏斗中加入 25 mg 石油类标准物质，摇匀，使水、四氯乙烯和油充分混合，静置 4 h 将全部有机相放出，测量四氯乙烯中的含油量为 49.01 mg/L；水相再次静置 30 min 放出全部沉底的杂质后按照《水质　石油类和动植物油类的测定　红外分光光度法》（HJ 637-2018）测定水相中的含油量为 0.07 mg/L（低于测定下限），计算得出石油类在四氯乙烯和水的体系中分配系数 K≈700。实验结果显示四氯乙烯极易萃取水中的油类，当被萃取物质在水和萃取剂两相中的分配系数小于 0.01 或大于 100 时，理论上萃取 1.005 次，萃取效率就已达到最大值[66-67]。因此，基于石油类在四氯乙烯和水的体系中分配系数约为 700 的情况，初步判断单次萃取即可满足要求。

2）单次萃取的萃取效率影响：实验过程中未采集到高浓度的实际样品，因此，制备不同的模拟水样进行萃取效率实验，分别采集模拟样品。采集的 1000 ml 模拟样品中加入 25 ml 四氯乙烯萃取后，分别测定总油和石油类，收集萃取后的实际样品，再次加入 25 ml 四氯乙烯在进行第二次重新萃取。计算第二次萃取时样品中目标物的浓度与两次萃取时样品中目标物浓度总量的占比。具体测定结果见表 16。

表 16　单次萃取的萃取效率影响

序号	水样类型（模拟水样）	第一次萃取总油（mg/L）	第二次萃取总油（mg/L）	第一次萃取石油类（mg/L）	第二次萃取石油类（mg/L）	第二次萃取总油/两次萃取总油总量（%）	第二次萃取石油类/两次萃取石油类总量（%）
1	污水与地表水混合	1.19	0.062	0.149	0	5.0	/
2		0.803	0.076	0.092	0.006	8.6	6.1
3		0.317	0.034	0.049	0.004	9.7	7.5
4		0.256	0.027	0.031	0.014	9.5	/
5		1.03	0.082	0.175	0.007	7.4	3.8
6		0.718	0.072	0.099	0.008	9.1	7.5
7	柴油、机油、汽油与地表水混合	1.07	0.028	1.05	0.013	2.6	1.2
8		1.35	0.022	1.33	0.009	1.6	0.7
9		1.95	0.028	1.95	0.029	1.4	1.5
10		2.11	0.055	2.10	0.043	2.5	2.0
11		1.61	0.057	1.57	0.048	3.4	3.0
12		/	/	1.13	0.021	/	1.8
13		/	/	1.03	0.032	/	3.0
14		/	/	0.856	0.009	/	1.0
15		/	/	1.63	0.046	/	2.7
16	污水与地表水混合	1.49	0.109	0.174	0.014	6.8	7.4
17		1.11	0.067	0.150	0.010	5.7	6.3

18	柴油、机油、汽油与地表水混合	1.13	0.054	1.07	0.032	4.6	2.9
19		1.61	0.055	1.58	0.043	3.3	2.6
备注：1~15 由标准编制组测试；16~19 由敦化市生态环境监测站测试							

两家实验室通过对模拟样品的进行两次萃取后，分别测定两次萃取时样品中的浓度，从表 16 中可以看出，第二次萃取时样品中剩余总油和石油类的浓度在两次萃取样品中浓度总量的占比大均小于 10%，且第二次萃取时样品中油类和石油类的测定值处于方法测定下限附近或低于方法测定下限，因此，以上实验结果说明一次萃取即可满足实验要求。

3）定容与不定容对实验结果的影响：查阅了现行的测定油类的相关标准，《水质 石油类的测定 紫外分光光度法》（HJ 970-2018）、《土壤 石油类的测定 红外分光光度法》（HJ 1051-2019）、《生活饮用水标准检验方法 第 7 部分：有机物综合指标》（GB/T 5750.7-2023）等标准中采用一次萃取的方式均未定容。另外对于乳化严重的样品，乳化水样中的有机相与水相分界不明显，如在萃取后进行定容则需要将萃取剂全部放出，操作难度较大，无法达到预期效果，会影响测定结果，而一次萃取时先准确量取萃取剂，萃取液可不再定容。标准编制组也对定容和不定容与回收率之间的关系，进行了实验研究。

分别对 6 组加标浓度为 1.00 mg/L 的空白加标样品进行比较，分别测量定容和不定容两种情况的回收率，测量结果见表 17。

表 17　空白加标样品的萃取液定容与不定容数据结果比对

序号	未定容		定容	
	浓度（mg/L）	回收率（%）	浓度（mg/L）	回收率（%）
1	1.06	106	0.935	93.5
2	0.937	93.7	0.955	95.5
3	0.985	98.5	0.862	86.2
4	0.861	86.1	0.858	85.8
5	0.892	89.2	0.893	89.3
6	0.914	91.4	0.912	91.2
平均值	0.942	94.2	0.902	90.2

因此，通过 17 中结果可以看出对于较干净的样品，定容与不定容对实验结果影响不大。

同时，分别使用 25.0 ml 的四氯乙烯萃取 1000 ml 的实验用水和乳化较明显的实际样品，在 2000 ml 分液漏斗中，充分振荡 2 分钟，静置后放出萃取液，并测量剩余萃取液的体积，每种类型的样品萃取 7 组，萃取后剩余萃取液的量详见表 18。

表 18　萃取不同类型的样品剩余萃取液体积比对

序号	实验用水		乳化较明显的实际样品	
	加入萃取剂量（ml）	回收萃取剂量（ml）	加入萃取剂量（ml）	回收萃取剂量（ml）
1	25	23	25	18

2	25	24	25	18
3	25	24	25	19
4	25	24	25	20
5	25	23	25	18
6	25	24	25	19
7	25	24	25	19

从萃取液剩余的体积可以看出，对于乳化现象较明显的实际样品，加入的 25 ml 四氯乙烯萃取液，萃取后仅剩余 18 ml~20 ml，再经过脱水过程还会引起有机相进一步的体积损失，若此时在进行定容，相当于对萃取液进行了稀释，会引起测定结果偏低。由于有机相溶液是均匀稳定的分散体系，具有均一性和稳定性，可以认为损失部分的浓度和保留部分的浓度是相等的。因此，萃取液的损失对样品的浓度影响较小。

通过以上实验研究，在萃取过程中选择一次萃取且不定容更合理。

b）样品体积和萃取剂体积的选择。

《水质　石油类和动植物油类的测定　红外分光光度法》（HJ 637-2018）中使用 50 ml 四氯乙烯萃取 500 ml 水样，《水质　石油类和动植物油类的测定　红外分光光度法》（HJ 637-2012）中使用 25 ml 四氯化碳萃取 1000 ml 水样，以此为参照编制组分别选取 10 倍萃取比（500:50）、20 倍萃取比（1000:50）、40 倍萃取比（1000:25）和 80 倍萃取比（2000:25）开展试验，并计算不同萃取比下测试结果的标准偏差、检出限和加标回收率。

在 500 ml 水中加入 0.3 ml 浓度为 100 mg/L 的石油类标准物质，摇匀，制得加标浓度为 0.06 mg/L 的加标水样；在 1000 ml 水中加入 0.3 ml 浓度为 100 mg/L 的石油类标准物质，摇匀，制得加标浓度为 0.03 mg/L 的加标水样；在 2000 ml 水中加入 0.6 ml 浓度为 100 mg/L 的石油类标准物质，摇匀，制得加标浓度为 0.03 mg/L 的加标水样。按照地表水、地下水和海水部分油类试样的制备步骤，重复测量 7 个平行水样中的石油类含量，检出限确定方法参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的相关规定，计算 7 次测定结果的标准偏差与 99%置信水平的 t 值之积为检出限。不同萃取比检出限比较结果见表 19。

表 19　不同萃取比检出限比较

平行号	萃取比 500:50	萃取比 1000:50	萃取比 1000:25	萃取比 2000:25
1	0.056	0.028	0.037	0.031
2	0.058	0.027	0.031	0.029
3	0.063	0.038	0.038	0.031
4	0.069	0.035	0.034	0.033
5	0.067	0.031	0.036	0.029
6	0.055	0.039	0.036	0.029
7	0.071	0.036	0.032	0.028
平均值$\bar{x}$（mg/L）	0.063	0.033	0.035	0.030
加标浓度（mg/L）	0.06	0.03	0.03	0.03
萃取液浓度（mg/L）	0.6	0.6	1.2	2.4

平行号	萃取比 500:50	萃取比 1000:50	萃取比 1000:25	萃取比 2000:25
标准偏差 S（mg/L）	0.0065	0.0048	0.0026	0.0017
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限（mg/L）	0.020	0.015	0.0082	0.0054
方法检出限（mg/L）	0.02	0.02	0.009	0.006

表 19 结果显示，当样品石油类浓度处于较低的水平时，萃取比倍数越大，测量结果标准偏差越低，检出限越低。

在 500 ml 水样中加入 0.25 ml 浓度为 1000 mg/L 的石油类标准物质，摇匀，制得加标浓度为 0.5 mg/L 的样品；在 1000 ml 水样中加入 0.5 ml 浓度为 1000 mg/L 的石油类标准物质，摇匀，制得加标浓度为 0.5 mg/L 的样品；在 2000 ml 水样中加入 1 ml 浓度为 1000 mg/L 的石油类标准物质，摇匀，制得加标浓度为 0.5 mg/L 的样品，按照地表水、地下水和海水部分油类试样的制备步骤，计算加标回收率。加标回收率比较结果见表 20。

表 20　不同萃取比加标回收率比较

平行号	萃取比 500:50		萃取比 1000:50		萃取比 1000:25		萃取比 2000:25	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
1	0.000	0.440	0.006	0.471	0.005	0.525	0.000	0.497
2	0.000	0.475	0.012	0.476	0.006	0.456	0.002	0.464
3	0.027	0.495	0.011	0.501	0.003	0.446	0.001	0.464
4	0.010	0.465	0.002	0.433	0.001	0.505	0.002	0.473
5	0.030	0.451	0.006	0.438	0.001	0.442	0.002	0.481
6	0.000	0.497	0.006	0.451	0.003	0.477	0.003	0.472
平均值 $\bar{x}$（mg/L）	0.011	0.471	0.007	0.462	0.003	0.475	0.002	0.475
加标浓度 μ（mg/L）	0.5		0.5		0.5		0.5	
加标回收率 P（%）	92.0		92.4		95.0		95.0	

表 20 结果显示，测试加标浓度为同一水平的样品时，萃取比对加标回收率影响较小。

基于表 19 和表 20 的实验结果，优先选取 1000:25 和 2000:25 两种萃取比，同时从实际工作中推广使用的角度考虑，2000 ml 取样量不利于工作开展，因此选取 1000:25 的萃取比。

为进一步探讨 1000:25 萃取比情况，在 1000 ml 实验用水中加入 2 mg 石油类标准物质，制得 2 mg/L 的加标水样，分别用 20 ml、30 ml、40 ml……100 ml 的四氯乙烯进行萃取，按照地表水、地下水和海水部分油类试样的制备步骤，重复测量 7 个平行水样中的含油量，计算其平均值，加标回收率及标准偏差（表 21、图 8）。

表 21　不同萃取剂体积下实验结果

萃取剂体积（ml）	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1	1.92	1.88	2.00	1.89	1.88	1.87	1.91	1.98	1.86
2	1.98	1.89	2.00	1.93	2.08	2.05	1.94	2.10	1.94
3	1.98	1.90	2.00	1.97	2.08	1.97	1.96	2.00	1.84
4	2.01	1.90	1.95	1.98	2.08	2.02	2.06	2.01	2.04
5	2.02	1.91	1.95	1.93	2.07	2.06	2.10	1.93	1.95
6	1.99	1.91	1.95	1.91	2.07	1.97	2.12	2.00	2.01
7	2.01	1.91	1.94	1.94	2.07	2.06	1.94	1.92	2.01
平均值 x（mg/L）	1.99	1.90	1.97	1.94	2.05	2.00	2.00	1.99	1.95
加标回收率 P（%）	99.3	95.0	98.5	96.8	102	100	100	99.5	97.5
标准偏差 S（mg/L）	0.032	0.011	0.028	0.031	0.074	0.069	0.085	0.059	0.078
相对标准偏差 RSD（%）	1.6	0.6	1.4	1.6	3.6	3.5	4.2	3.0	4.0

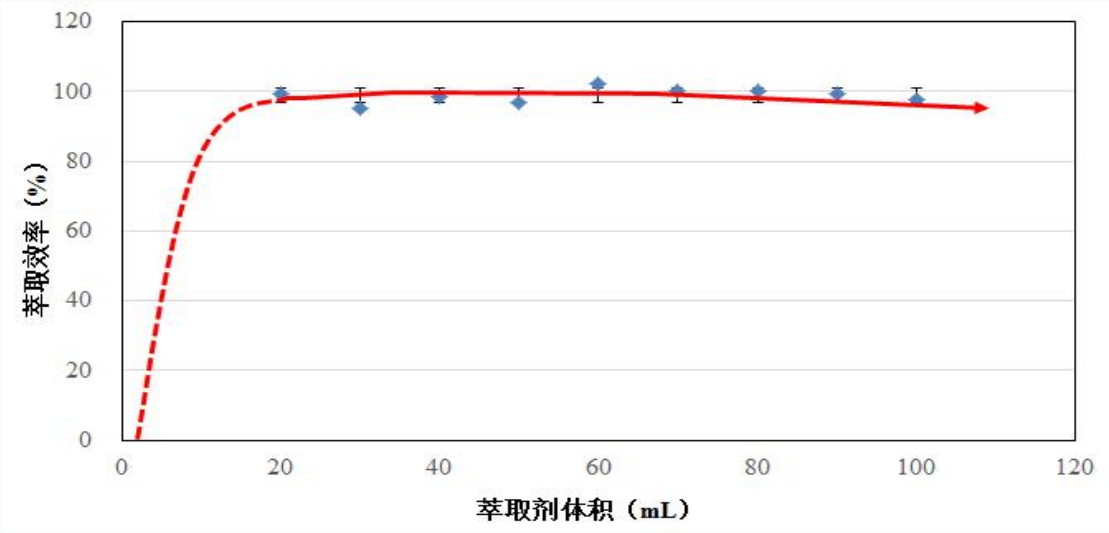


图 8　萃取剂体积与萃取效率关系图

表 21、图 8 结果显示 1000 ml 水样中加入 20 ml 萃取剂即可达到 95%以上萃取效率，随着萃取剂体积增加，萃取效率基本不变，之后稍微降低。实际操作过程中 20 ml 萃取剂，在经硅酸镁吸附去除动植物油类等极性物质后，制备出的样品量可能会存在不够试样比色使用量。所以编制组选择萃取剂体积为 25 ml。

c）样品中石油类的测定上限

考虑到应急监测的需求，对大浓度样品进行加标回收实验，探讨 25 ml 四氯乙烯可以萃取石油类物质的上限。

取 65 ml 正十六烷（5.4.3）、25 ml 异辛烷（5.4.4）及 10 ml 苯（5.4.5）混合于 100 ml 具塞磨口锥形瓶中，摇匀即制得石油类标准物质，用天平分别量取 200.0 mg、400.0 mg、600.0

mg、800.0 mg、1000.0 mg、1200.0 mg 及 1600.0 mg 石油类标准物质倒入采样瓶中，将 1000 ml 实验用水反复润洗称量容器后倒入采样瓶中，摇匀，按照油类试样的制备步骤测量水中的含油量，测量结果见表 22。

表 22　高浓度样品的加标回收率实验

加标浓度（mg/L）	样品 1（mg/L）	样品 2（mg/L）	平均值（mg/L）	加标回收率（%）
200	161	177	169	84.4
400	364	354	359	89.8
600	548	533	541	90.1
800	690	713	702	87.7
1000	948	887	918	91.8
1200	910	992	951	79.2
1600	945	1010	978	61.1

经过实验发现 25 ml 四氯乙烯萃取 1000 mg/L 的水样时，回收率达到 90%；当样品浓度超过 1000 mg/L 时，加标回收率会明显降低，且重复性较差。因此，25 ml 的四氯乙烯能够满足监测工作中萃取高浓度样品的需求。若样品中动植物油含量较高，石油类样品制备过程中使用的 3 g～5 g 的硅酸镁不足以完全吸附动植物油，则应将萃取液稀释后再进行石油类样品的制备过程。

d）破乳方式实验

乳化是两种互不混溶的液体，由于振荡过于激烈，一种液体以极微小液滴均匀地分散在互不相溶的另一种液体中的现象。破乳是指乳状液被完全破坏，成为不相混溶的两相，它实质上就是消除乳状液稳定化条件、使分散的液滴聚集、分层的过程。破乳是油类萃取过程经常面临的难题，对于地下水、海水或者清洁的地表水，萃取过程乳化现象较轻，但是对于含藻类较多、浑浊的地表水或者污水，乳化现象较为严重，影响分层。

标准编制组调研了石油类相关标准中破乳的方式，《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》（HJ 637-2018）、《海洋监测规范 第 4 部分 海水分析》（GB 17378.4-2007）中未涉及破乳措施；《生活饮用水标准检验方法》（GB/T 5750.7-2023）、废止的《水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法》（GB/T 16488-1996）中，通过加入氯化钠为破乳剂，消除可能产生的乳化现象，氯化钠的加入量为水样的 2%（m/v）；《水质 石油类的测定 紫外分光光度法》（HJ 970-2018）中，通过加入 1 滴～4 滴无水乙醇做破乳剂。

标准编制组对主要的几类破乳的方法进行研究：

1）静置分层：乳化层是热力学不稳定体系，如果将其长时间静置，可自然分层。但此方法比较费时间。

2）搅动：将分液漏斗在水平方向上缓慢地摇动，或用玻璃棒搅动乳化层，削弱乳化物分子的吸附作用，促进分层，采用搅动的方式破乳一般适用于轻微乳化的样品。

3）酸化：酸化法是向水样中投加硫酸、盐酸等，破坏乳化液油珠的界膜，使油水分离，

而酸中氢离子的引入，也有助于破乳。

4）冷冻：冷冻的破乳效果主要是通过低温破坏乳化液的稳定性，使其分离为油相和水相。在冷冻过程中，水相形成冰晶，挤压油滴，破坏乳化界面，且在低温下乳状液粘度增大，油滴更容易聚集，促进分离。对于轻微乳化的样品，冷冻有一定的破乳效果，但在操作的过程中需将萃取的分液漏斗直接放入冰箱中，操作不太便捷。

5）超声：利用超声波作用于性质不同的流体介质产生的位移效应来实现油水分离。由于超声波在油和水中均具有良好的传导性，所以超声破乳可适用于各种类型的乳状液。实验发现萃取液经过超声处理后，从液滴的凝聚、沉降到分层需要的时间稍微长一些，萃取液经超声 10 min 后，乳化层有轻微分离，继续超声易引起水温升高，影响测定结果。

6）加无水乙醇：若两相比重相差较大形成的乳化，加入无水乙醇能溶解相互粘合的两相液滴，降低表面张力，破坏界面膜强度，有一定的破乳效果。但加入少量的无水乙醇没有明显的破乳效果，加入过多的无水乙醇也会分散到有机相中，而无水乙醇在 2930 cm-1、2960 cm-1、3030 cm-1 有明显吸收，直接影响测定。对乙醇/四氯乙烯溶液（1 滴乙醇加入到 25 ml 四氯乙烯和 1 ml 纯水的混合溶液中）进行波长扫描，结果见图 9。

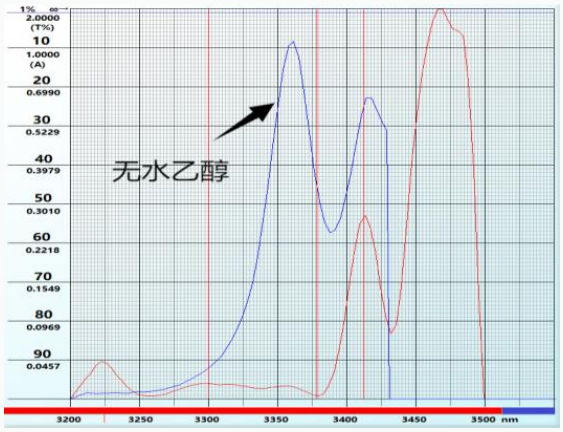


图 9　乙醇/四氯乙烯波长扫描图

由图 9 可见，极少的乙醇在 2930 cm^{-1}、2960 cm^{-1}、3030 cm^{-1} 处的吸光度已经非常高，对油类的测定产生非常大的影响。因此，不能使用乙醇作为破乳剂。

7）离心：乳浊层中的两种液体密度不同且互不相溶，可离心分离。破乳率随离心转数的增加而增大，也随作用时间的延长而增大。标准编制组考察离心的破乳效果，将乳化的萃取液转入玻璃离心管中，1000 r/min 离心 5 分钟，乳化层明显分离。

针对乳化现象较轻的水样可采用 1）2）3）4）的方式进行破乳；5）超声破乳的方式在超声过程中水温容易升高而影响测定结果，也不建议采用；6）加入无水乙醇破乳的方式在测定波长处有明显吸收，不能采用；因此，样品乳化现象较重时，可采用离心的方式进行破乳，将萃取液转移至玻璃离心管，转速 1000 r/min 离心 5 min。

5.6.3.2　石油类样品的制备

5.6.3.2.1 振荡吸附法

取约 15 ml 萃取液，倒入装有 3 g 硅酸镁的 50 ml 三角瓶，置于水平振荡器上，连续振荡 20 min，静置，将玻璃棉置于玻璃漏斗中，萃取液倒入玻璃漏斗过滤至 25 ml 比色管，用于测定石油类。

本次修订新增的适用范围地表水、地下水和海水样品的制备过程中萃取剂体积改为 25 ml，考虑到实验过程中若先测定总油需约 10 ml 萃取液，则剩余 15 ml 萃取液用于石油类样品的制备。原标准 HJ 637-2018 中振荡吸附法中取 25 ml 萃取液，倒入装有 5 g 硅酸镁的 50 ml 三角瓶中，按照原标准中萃取液和硅酸镁的比例，15 ml 萃取液应倒入装有 3 g 硅酸镁的三角烧瓶中。

为了验证 15 ml 萃取液，经过振荡吸附法制备石油类样品，过滤后的萃取液是否能足够用于测定。量取 15 ml 萃取液 3 份，分别倒入装有 3 g 硅酸镁的 50 ml 三角瓶，置于水平振荡器上，连续振荡 20 min，静置，将玻璃棉置于玻璃漏斗中，萃取液倒入玻璃漏斗过滤至 25 ml 比色管，确保硅酸镁层中的萃取液完全滴落，记录滤液的体积。详细结果见图 10。

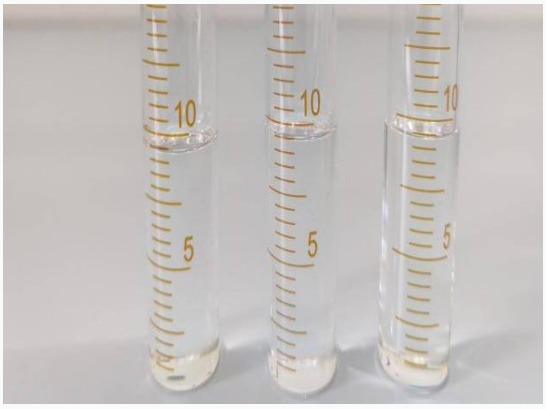


图 10　萃取液过滤后剩余体积

从图中我们可以看出 3 份萃取液经过振荡吸附法制备后，滤液的体积约为 9.5 ml，可以足够用于测定。

若实验中不需要测定总油或植物油，则可根据萃取液的量按比例改变硅酸镁的质量。

5.6.3.2.2　吸附柱法

取适量的萃取液过硅酸镁吸附柱，弃去前 5ml 滤出液，余下部分接入 25 ml 比色管中，用于测定石油类。（与原标准没有变化）。

5.6.4　空白试样的制备

用实验用水加入盐酸溶液酸化至 pH≤2，按照试样的制备相同的步骤进行空白试样的制备。（与原标准没有变化）。

5.7　分析步骤

5.7.1　校正系数的测量

分别量取 2.00 ml 正十六烷标准使用液（5.4.12）、2.00 ml 异辛烷标准使用液（5.4.14）和 10.00 ml 苯标准使用液（5.4.16）于 3 个 100 ml 容量瓶中，用四氯乙烯定容至标线，摇匀。正十六烷、异辛烷和苯标准溶液的浓度分别为 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：

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

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

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

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：

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

由公式（5）可得 Z 值。

式中：$\rho(H)$——正十六烷标准溶液的浓度，mg/L；

$\rho(I)$——异辛烷标准溶液的浓度，mg/L；

$\rho(B)$——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：可采用姥鲛烷代替异辛烷、甲苯代替苯，以相同方法测定校正系数。

注 2：红外分光光度计或红外测油仪出厂时如果设定了校正系数，可以直接进行校正系数的检验。（与原标准没有变化）。

5.7.2　测定

5.7.2.1　油类的测定

将萃取液转移至 4 cm 石英比色皿中，以四氯乙烯作参比，于 2930 cm^{-1}、2960 cm^{-1}、3030 cm^{-1} 处测量其吸光度 A_{2930}、A_{2960}、A_{3030}。（与原标准没有变化）。

5.7.2.2　石油类的测定

将经硅酸镁吸附后的萃取液转移至 4 cm 石英比色皿中，以四氯乙烯作参比，于 2930 cm^{-1}、2960 cm^{-1}、3030 cm^{-1} 处测量其吸光度 A_{2930}、A_{2960}、A_{3030}。（与原标准没有变化）。

5.7.3　空白试样的测定

按与 5.7.2 试样测定相同的步骤，进行空白试样的测定。（与原标准没有变化）。

5.7.4　样品测定异常情况处理

（1）若表现为在非特征吸收处吸光度明显高于正常值，则考虑萃取液中含有微量固体杂质形成悬浊液，会遮挡红外光影响测量。肉眼可能观测不到，对照强光照射可以发现萃取液中有悬浮颗粒物，可采用更换玻璃棉或更换玻璃砂芯漏斗滤除。详见图 11。

（2）若表现为在非特征吸收处吸光度明显高于正常值，且由于波长越大抗折射能力越强，在 2800 cm^{-1}～3100 cm^{-1} 范围内谱图会呈现左高右低的情况。则考虑含有微量水形成乳浊液，会折射红外光影响测量，即水份未完全去除，可采用无水硫酸钠除去。详见图 12。

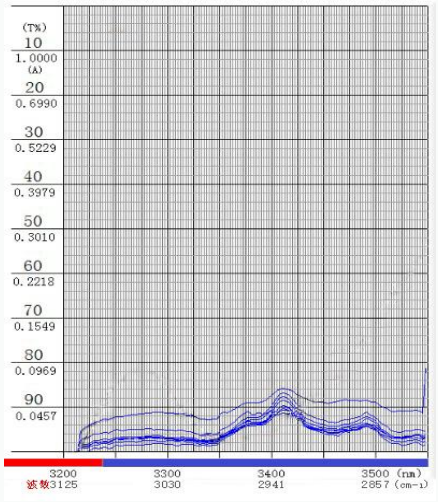


图 11　含微量固体杂质的悬浊液谱图

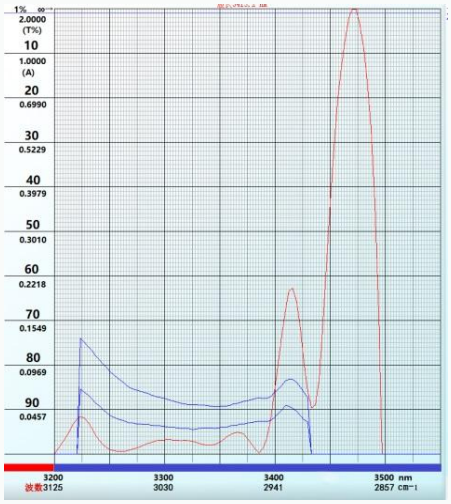


图 12　含微量水的乳浊液谱图

5.7.5　实验室环境条件的影响

（1）湿度的影响：实验室湿度大于 70% RH 时，会造成测定结果紊乱。必要时，可使用除湿机降低实验室内湿度。

（2）通风系统的影响：实验中使用的四氯乙烯为挥发性有机溶剂，需要保证实验室内

通风良好，若在使用通风系统时，实验室面积较小，室内容易产生微小负压，能引起仪器测量值波动。

5.8 方法性能指标确认

本次修订的主要内容是将《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》（HJ 637-2018）的适用范围扩大了地表水、地下水和海水石油类的测定。围绕修订内容，标准编制组确认了针对地表水、地下水和海水的检出限、测定下限、精密度和正确度等方法性能指标。

5.8.1 检出限与测定下限

试验前将测量仪器调整到最佳状态，所用器皿都用四氯乙烯仔细清洗。依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）A.1.1 的相关规定，按照样品分析全部步骤重复测量 7 个平行样品。实验用水多次测试数据见表 23。

表 23 实验用水测试数据

平行样品编号		实验用水			
测定结果（mg/L）	1	0	0.003	0.003	0.008
	2	0	0.003	0.002	0.007
	3	0	0.002	0	0.007
	4	0.003	0.007	0.007	0.005
	5	0.001	0.006	0.004	0.009
	6	0.002	0	0.001	0.002
	7	0	0.004	0.004	0.007
平均值$\bar{x}$（mg/L）		0.001	0.004	0.003	0.006

对实验用水不定期进行多次测定，测试结果中有出现 0 的情况，且均小于预估检出限 0.01 mg/L，因此，按未检出目标物的方法计算方法检出限和测定下限。

在约 1000 ml 样品中加入 0.3 ml 浓度为 100 mg/L 的石油类标准物质，摇匀，制得 0.03 mg/L 的加标水样，每个类型配制 7 个平行样品，检出限确定方法参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的相关规定，计算 7 个平行样测定结果的标准偏差与 99%置信水平的 t 值之积为检出限，本标准的测定下限规定为 4 倍检出限。方法检出限测定数据见表 24。

表 24 方法检出限测定数据

平行样品编号		手工监测				全自动
		实验用水加标	地表水加标	地下水加标	海水加标	实验用水加标
测定结果（mg/L）	1	0.033	0.031	0.032	0.034	0.034
	2	0.032	0.031	0.031	0.033	0.029

	3	0.029	0.027	0.026	0.034	0.034
	4	0.036	0.033	0.027	0.032	0.033
	5	0.037	0.035	0.029	0.037	0.035
	6	0.032	0.033	0.032	0.032	0.034
	7	0.034	0.030	0.031	0.036	0.037
平均值$\bar{x}$（mg/L）		0.033	0.032	0.030	0.034	0.034
标准偏差 S（mg/L）		0.0027	0.0026	0.0024	0.0019	0.0024
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限（mg/L）		0.0085	0.0081	0.0076	0.0061	0.0076
方法检出限（mg/L）		0.009	0.009	0.008	0.007	0.008
测定下限（mg/L）		0.036	0.036	0.032	0.028	0.036

实验结果可以看出，采用不同类型的水体进行检出限验证，方法检出限没有明显差别，在 0.007 mg/L~0.009 mg/L 之间。

针对 2023 年 3 月 17 日专家咨询会上提出的“建议编制单位组织验证单位和专家就石油类低浓度样品的加标和检出限进行一次现场验证”意见，标准编制组于 2024 年 2 月 22 日在北京生态环境监测中心进行了一次现场验证，验证过程中北京生态环境监测中心技术人员和标准编制组同步独立开展验证，结果见表 25；同年 4 月 11 日在吉林省长春生态环境监测中心再次进行了现场验证，验证过程中编制组邀请了 5 家生态环境监测中心技术人员全程现场见证，测试结果见表 26。

验证实验方案：在 1000 ml 实验用水中加入 0.3 ml 浓度为 100 mg/L 的石油类标准物质，摇匀，制得 0.03 mg/L 的加标水样，配制 7 个平行样品，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的相关规定计算检出限。

表 25　检出限现场测试数据

测试地点：北京市生态环境监测中心

测试日期：　2024 年 2 月 22 日

平行样品编号		北京市生态环境监测中心		标准编制组	备注
		仪器 1	仪器 2	仪器 3	
测定结果（mg/L）	1	0.031	0.033	0.037	
	2	0.036	0.038	0.037	
	3	0.028	0.030	0.034	
	4	0.031	0.033	0.034	
	5	0.030	-	0.035	
	6	0.033	0.034	0.043	
	7	0.029	0.032	0.037	
平均值$\bar{x}$（mg/L）		0.031	0.033	0.037	
标准偏差 S（mg/L）		0.0027	0.0027	0.0031	
t 值		3.143	3.143	3.143	
计算的检出限（mg/L）		0.0084	0.0084	0.0097	
方法检出限（mg/L）		0.009	0.009	0.01	

测定下限（mg/L）	0.036	0.036	0.04	

表 26　检出限现场测试数据

测试地点：吉林省长春市生态环境监测中心

测试日期：2023 年 4 月 11 日

平行样品编号		试 样	备注
测定结果（mg/L）	1	0.0232	
	2	0.0276	
	3	0.0314	
	4	0.0280	
	5	0.0295	
	6	0.0285	
	7	0.0287	
平均值$\bar{x}$（mg/L）		0.028	
标准偏差 S（mg/L）		0.0025	
t 值		3.143	
计算的方法检出限（mg/L）		0.0079	
方法检出限（mg/L）		0.008	
测定下限（mg/L）		0.032	

两次现场验证的方法检出限均能达到低于 0.01 mg/L 的要求。

5.8.2　精密度

（1）有证标准样品的精密度

对有证标准样品采用手工监测和全自动仪器分别进行了 6 次测定，目标物实验室内相对标准偏差为 1.1%～3.8%，详见表 27～表 28。

表 27　有证标准样品精密度测试数据（手工监测）

平行号		17.7±1.5 mg/L	48.6±3.3 mg/L
测定结果（mg/L ）	1	16.8	50.8
	2	17.2	50.5
	3	16.9	50.2
	4	17.4	49.3
	5	16.5	51.1
	6	16.9	49.1
平均值$\bar{x}$（mg/L）		17.0	50.2
标准偏差 S（mg/L）		0.31	0.81

相对标准偏差 *RSD*（%）	1.9	1.6

表 28　有证标准样品精密度测试数据（全自动仪器）

平行号		39.6±3.2 mg/L	2.00 mg/L（自行配制）	5.00 mg/L（自行配制）	50.0 mg/L（自行配制）	100 mg/L（自行配制）
测定结果（mg/L ）	1	41.7	1.99	4.97	50.5	99.3
	2	40.1	1.94	4.89	50.7	99.2
	3	41.8	2.00	5.00	49.2	100
	4	41.8	2.10	5.01	49.2	102
	5	39.6	2.09	4.92	49.9	99.4
	6	39.8	1.91	5.09	50.7	99.5
平均值$\bar{x}$（mg/L）		40.8	2.01	4.98	50.0	99.9
标准偏差 *S*（mg/L）		1.1	0.077	0.071	0.71	1.1
相对标准偏差 *RSD*（%）		2.7	3.8	1.4	1.4	1.1

对石油类加标浓度为 0.05 mg/L、0.05 mg/L 和 1.00 mg/L 的空白样品，按照样品分析全部步骤重复测量 6 个平行样品，目标物实验室内相对标准偏差为 1.8%～7.3%，详见表 29。

表 29　空白加标水样精密度测试数据

平行号		手工监测			全自动仪器		
		0.05 mg/L	0.50 mg/L	1.00 mg/L	0.05 mg/L	0.50 mg/L	1.00 mg/L
测定结果（mg/L ）	1	0.045	0.488	0.948	0.054	0.521	0.946
	2	0.047	0.412	0.948	0.054	0.51	0.936
	3	0.048	0.485	0.912	0.047	0.504	0.957
	4	0.050	0.479	0.833	0.047	0.529	0.983
	5	0.049	0.426	0.961	0.048	0.504	0.969
	6	0.043	0.486	0.957	0.049	0.496	0.969
平均值$\bar{x}$（mg/L）		0.047	0.463	0.927	0.050	0.51	0.96
标准偏差 *S*（mg/L）		0.0026	0.034	0.049	0.0033	0.012	0.017
相对标准偏差 *RSD*（%）		5.5	7.3	5.3	6.6	2.4	1.8

（2）实际样品的精密度

对地表水、地下水和海水加标样品，按照样品分析全部步骤重复测量 6 个平行样品，目标物实验室内相对标准偏差分别为 1.6%～7.4%、1.6%～6.1%和 1.9%～4.9%，详见表 30～表 31。

表 30　实际样品精密度测试数据（手工监测）

平行样品编号		实际样品								
		样品 1（地表水）			样品 2（地下水）			样品 3（海水）		
		0.10 mg/L	0.50 mg/L	1.00 mg/L	0.10 mg/L	0.50 mg/L	1.00 mg/L	0.10 mg/L	0.50 mg/L	1.00 mg/L
测定结果（mg/L）	1	0.092	0.489	0.999	0.108	0.502	1.01	0.100	0.502	1.01
	2	0.100	0.516	0.980	0.097	0.505	1.02	0.097	0.505	1.02
	3	0.094	0.493	0.996	0.094	0.518	1.02	0.104	0.508	1.02
	4	0.103	0.493	0.982	0.102	0.469	1.02	0.110	0.469	1.02
	5	0.101	0.478	0.967	0.102	0.493	0.966	0.109	0.493	0.965
	6	0.102	0.489	0.960	0.094	0.502	0.986	0.103	0.502	0.985
平均值$\bar{x}$（mg/L）		0.099	0.493	0.981	0.100	0.498	1.00	0.104	0.496	1.00
标准偏差 *S*（mg/L）		0.0045	0.012	0.015	0.0055	0.016	0.023	0.0050	0.014	0.023
相对标准偏差 *RSD*（%）		4.6	2.5	1.6	5.5	3.3	2.3	4.9	2.9	2.3

表 31　实际样品精密度测试数据（全自动仪器）

平行样品编号		实际样品								
		样品 1（地表水）			样品 2（地下水）			样品 3（海水）		
		0.05 mg/L	0.50 mg/L	1.00 mg/L	0.05 mg/L	0.50 mg/L	1.00 mg/L	0.05 mg/L	0.50 mg/L	1.00 mg/L
测定结果（mg/L）	1	0.051	0.478	0.985	0.046	0.494	0.965	0.049	0.468	0.986
	2	0.048	0.499	0.955	0.052	0.484	0.965	0.050	0.479	0.978
	3	0.044	0.499	0.932	0.054	0.485	0.931	0.052	0.495	0.952
	4	0.043	0.488	0.920	0.049	0.479	0.945	0.047	0.477	0.930
	5	0.043	0.508	0.965	0.050	0.489	1.002	0.050	0.484	0.930
	6	0.049	0.495	0.950	0.047	0.472	0.977	0.049	0.477	0.957
平均值$\bar{x}$（mg/L）		0.046	0.495	0.951	0.050	0.484	0.964	0.050	0.480	0.956
标准偏差 *S*（mg/L）		0.0034	0.010	0.023	0.0030	0.0077	0.025	0.0016	0.0090	0.023
相对标准偏差 *RSD*（%）		7.4	2.1	2.4	6.1	1.6	2.6	3.3	1.9	2.5

5.8.3 正确度

（1）有证标准样品的正确度

对有证标准样品采用手工监测和全自动仪器分别进行了 6 次测定，目标物实验室内相对误差为-4.0%～3.3%，详见表 32～表 33。

表 32 有证标准样品精密度测试数据（手工监测）

平行号		17.7±1.5 mg/L	48.6±3.3 mg/L
测定结果（mg/L ）	1	16.8	50.8
	2	17.2	50.5
	3	16.9	50.2
	4	17.4	49.3
	5	16.5	51.1
	6	16.9	49.1
平均值$\bar{x}$（mg/L）		17.0	50.2
相对误差 *RE*（%）		-4.0	3.3

表 33 有证标准样品正确度测试数据（全自动仪器）

平行号		39.6±3.2 mg/L	2.00 mg/L（自行配制）	5.00 mg/L（自行配制）	50.0 mg/L（自行配制）	100 mg/L（自行配制）
测定结果（mg/L ）	1	41.7	1.99	4.97	50.5	99.3
	2	40.1	1.94	4.89	50.7	99.2
	3	41.8	2.00	5.00	49.2	100
	4	41.8	2.10	5.01	49.2	102
	5	39.6	2.09	4.92	49.9	99.4
	6	39.8	1.91	5.09	50.7	99.5
平均值$\bar{x}$（mg/L）		40.8	2.01	4.98	50.0	99.9
相对误差 *RE*（%）		3.0	0.50	-0.40	0	-0.10

对石油类加标量为 0.05 mg、0.50 mg 和 1.00 mg 的空白加标样品，按照样品分析全部步骤重复测量 6 个平行样品，空白加标回收率分别为 86.0%～108%、82.4%～106%和 83.3%～98.3%，结果详见表 34。

表 34 空白加标水样正确度测试数据

平行样品编号	手工监测			全自动仪器		
	0.05 mg/L	0.50 mg/L	1.00 mg/L	0.05 mg/L	0.50 mg/L	1.00 mg/L

测定结果（mg）	1	0.045	0.488	0.948	0.054	0.521	0.946
	2	0.047	0.412	0.948	0.054	0.510	0.936
	3	0.048	0.485	0.912	0.047	0.504	0.957
	4	0.050	0.479	0.833	0.047	0.529	0.983
	5	0.049	0.426	0.961	0.048	0.504	0.969
	6	0.043	0.486	0.957	0.049	0.496	0.969
平均值$\bar{x}$（mg）		0.047	0.463	0.927	0.050	0.51	0.96
加标量μ（mg）		0.05	0.50	1.00	0.05	0.50	1.00
加标回收率范围（%）		86.0～100	82.4～97.6	83.3～96.1	94.0～108	99.2～106	93.6～98.3
加标回收率均值 P（%）		94.0	92.5	92.6	100	102	96.0

（2）实际样品的正确度

对地表水、地下水和海水加标样品，按照样品分析全部步骤重复测量 6 个平行样品，地表水样品加标回收率为 86.0%～103%；地下水样品加标回收率为 92.0%～108%；海水样品加标回收率为 93.0%～109%，详见表 35～表 36。

表 35　实际样品加标正确度测试数据（手工监测）

平行样品编号		实际样品											
		样品 1（地表水 ）				样品 2（地下水）				样品 3（海水）			
		实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3	实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3	实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3
测定结果（mg）	1	0.004	0.092	0.489	0.999	0.005	0.108	0.490	0.975	0.000	0.100	0.502	1.01
	2	0.003	0.100	0.516	0.980	0.002	0.097	0.486	0.998	0.008	0.097	0.505	1.02
	3	0.003	0.094	0.493	1.00	0.000	0.094	0.485	1.00	0.001	0.104	0.508	1.02
	4	0.005	0.103	0.493	0.982	0.001	0.102	0.489	0.983	0.008	0.100	0.469	1.02
	5	0.003	0.101	0.478	0.967	0.001	0.102	0.469	0.977	0.001	0.109	0.493	0.967
	6	0.001	0.101	0.489	0.960	0.001	0.094	0.510	0.990	0.007	0.103	0.502	0.986
平均值$\bar{x}$（mg）		/	0.098	0.493	0.981	/	0.100	0.488	0.987	/	0.102	0.497	1.00
加标量μ（mg）		/	0.10	0.50	1.00	/	0.10	0.50	1.00	/	0.10	0.50	1.00
加标回收率范围（%）		/	92.0～103	95.6～103	96.0～100	/	94.0～108	93.8～102	97.5～100	/	97.0～109	93.8～102	96.7～102
加标回收率均值 P（%）		/	98.5	98.6	98.1	/	99.5	97.6	98.8	/	102	99.3	100

表 36　实际样品加标正确度测试数据（全自动仪器）

平行样品编号		实际样品											
		样品 1（地表水 ）				样品 2（地下水）				样品 3（海水）			
		实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3	实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3	实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3
测定结果（mg）	1	0.004	0.051	0.478	0.985	0.001	0.046	0.494	0.965	0.010	0.049	0.468	0.986
	2	0.006	0.048	0.499	0.955	0.007	0.052	0.484	0.965	0.009	0.050	0.479	0.978
	3	0.013	0.044	0.499	0.932	0.001	0.054	0.485	0.931	0.008	0.052	0.495	0.952
	4	0.004	0.043	0.488	0.920	0.000	0.049	0.479	0.945	0.010	0.047	0.477	0.930
	5	0.003	0.043	0.508	0.965	0.002	0.050	0.489	1.00	0.008	0.050	0.484	0.930
	6	0.004	0.049	0.495	0.950	0.002	0.047	0.472	0.977	0.005	0.049	0.477	0.957
平均值$\bar{x}$（mg）		/	0.046	0.495	0.964	/	0.050	0.484	0.964	/	0.050	0.480	0.956
加标量μ（mg）		/	0.05	0.50	1.00	/	0.05	0.50	1.00	/	0.05	0.50	1.00
加标回收率范围（%）		/	86.0～102	95.6～102	92.0～98.5	/	92.0～108	94.4～98.8	93.1～100	/	94.0～104	93.6～99.0	93.0～98.6
加标回收率均值 P（%）		/	92.7	98.9	95.1	/	99.3	96.8	96.4	/	99.0	96.0	95.6

5.8.4 方法性能指标再确认

为了进一步验证方法的准确性和适用性，2024 年 5 月起，标准编制组再次调研了市场上测油仪的品牌和型号，选取了市场占有率比较高的 4 个品牌的仪器进行实验，在最优的条件下、对方法的性能指标进行了全面的再次确认。方法性能指标确认内容：

a）方法检出限：标准编制组根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）A.1.1 方法检出限的一般确定方法，空白试验中未检测出目标化合物，按照样品分析的全部步骤，对浓度值或含量为估计方法检出限值 3 倍～5 倍的样品进行 n（n≥7）次平行测定。连续分析 7 个加标浓度为 0.030 mg/L 和 0.15 mg/L 的空白加标样品，计算其标准偏差 S。按照公式：$MDL=t_{(n-1,0.99)}\times S$ 进行计算。其中：$t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 n-1 时的 t 值；n 为重复分析的样品数；S 为重复测定 7 次的标准偏差，测定下限为 4 倍检出限。仪器 A～仪器 D 的方法检出限确认数据详见表 37～表 40。

表 37 仪器 A 检出限测试数据表

平行样品编号		试 样			
		吸附柱法	振荡吸附法	吸附柱法	振荡吸附法
测定结果（mg/L）	1	0.030	0.024	0.148	0.161
	2	0.032	0.027	0.132	0.161
	3	0.026	0.025	0.137	0.161
	4	0.028	0.022	0.150	0.137
	5	0.024	0.027	0.133	0.152
	6	0.029	0.025	0.125	0.154
	7	0.027	0.025	0.145	0.144
平均值 $\bar{x}$（mg/L）		0.028	0.025	0.139	0.153
标准偏差 S（mg/L）		0.0026	0.0017	0.0093	0.0094
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限（mg/L）		0.0083	0.0054	0.029	0.030
方法检出限（mg/L）		0.009	0.006	0.03	0.03
测定下限（mg/L）		0.036	0.024	0.12	0.12
萃取比		1000:25		500:50	

表 38 仪器 B 检出限测试数据表

平行样品编号		试 样			
		吸附柱法	振荡吸附法	吸附柱法	振荡吸附法
测定结果（mg/L）	1	0.035	0.028	0.165	0.167
	2	0.031	0.023	0.145	0.163
	3	0.033	0.027	0.145	0.160
	4	0.027	0.025	0.150	0.145
	5	0.026	0.025	0.140	0.151
	6	0.031	0.023	0.149	0.161

	7	0.030	0.031	0.172	0.155
平均值$\bar{x}$（mg/L）		0.030	0.026	0.152	0.157
标准偏差 S（mg/L）		0.0032	0.0029	0.012	0.0076
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限（mg/L）		0.0099	0.0091	0.037	0.024
方法检出限（mg/L）		0.01	0.01	0.04	0.03
测定下限（mg/L）		0.04	0.04	0.16	0.12
萃取比		1000:25		500:50	

表 39　仪器 C 检出限测试数据表

平行样品编号		试　样			
		吸附柱法	振荡吸附法	吸附柱法	振荡吸附法
测定结果（mg/L）	1	0.032	0.030	0.163	0.189
	2	0.029	0.023	0.137	0.139
	3	0.035	0.030	0.161	0.160
	4	0.028	0.028	0.163	0.153
	5	0.032	0.029	0.164	0.153
	6	0.026	0.029	0.147	0.166
	7	0.028	0.024	0.151	0.151
平均值$\bar{x}$（mg/L）		0.030	0.028	0.155	0.159
标准偏差 S（mg/L）		0.0031	0.0029	0.010	0.016
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限（mg/L）		0.0098	0.0090	0.033	0.049
方法检出限（mg/L）		0.01	0.009	0.04	0.05
测定下限（mg/L）		0.04	0.036	0.16	0.20
萃取比		1000:25		500:50	

表 40　仪器 D 检出限测试数据表

平行样品编号		试　样			
		吸附柱法	振荡吸附法	吸附柱法	振荡吸附法
测定结果（mg/L）	1	0.026	0.032	0.159	0.166
	2	0.030	0.030	0.139	0.167
	3	0.025	0.032	0.161	0.164
	4	0.027	0.029	0.136	0.146
	5	0.022	0.026	0.132	0.137
	6	0.022	0.029	0.168	0.174
	7	0.023	0.029	0.135	0.160
平均值$\bar{x}$（mg/L）		0.025	0.030	0.147	0.159
标准偏差 S（mg/L）		0.0029	0.0021	0.015	0.013
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143

计算的方法检出限（mg/L）	0.0093	0.0065	0.047	0.041
方法检出限（mg/L）	0.01	0.007	0.05	0.05
测定下限（mg/L）	0.04	0.028	0.20	0.20
萃取比	1000:25		500:50	

b）空白加标精密度和正确度：采用实验用水，分别配制加标低浓度为 0.05 mg/L、0.50 mg/L 和 1.00 mg/L 三个浓度，加标高浓度为 1.0 mg/L、5.0 mg/L 和 10 mg/L 三个浓度的空白加标样品，按照样品分析全部步骤重复测量 6 个平行样品，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差和相对误差。仪器 A～仪器 D 空白加标精密度和正确度确认数据详见表 41～表 44。

表 41　仪器 A 空白加标精密度和正确度测试数据表

平行样品编号		试　样											
		吸附柱法			振荡吸附法			吸附柱法			振荡吸附法		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 4	样品 5	样品 6
测定结果（mg/L）	1	0.049	0.475	0.991	0.047	0.460	0.996	0.980	4.63	9.45	0.957	4.81	9.57
	2	0.050	0.475	0.958	0.048	0.454	0.994	0.978	4.64	9.55	0.953	4.65	9.35
	3	0.050	0.463	0.956	0.052	0.468	0.994	0.977	4.70	9.56	0.955	4.75	9.56
	4	0.050	0.463	0.971	0.049	0.464	0.996	0.963	4.70	9.57	0.918	4.71	9.43
	5	0.049	0.463	0.980	0.051	0.471	0.981	0.962	4.65	9.58	0.916	4.71	9.32
	6	0.048	0.469	0.981	0.048	0.481	1.07	0.960	4.70	9.59	0.914	4.72	9.39
平均值 $\bar{x}$（mg/L）		0.049	0.468	0.973	0.049	0.466	1.01	0.97	4.67	9.55	0.94	4.73	9.44
标准偏差 *S*（mg/L）		0.00082	0.0059	0.014	0.0019	0.0094	0.032	0.0092	0.034	0.051	0.021	0.053	0.11
相对标准偏差 *RSD*（%）		1.7	1.3	1.4	4.0	2.0	3.2	0.95	0.72	0.53	2.3	1.1	1.1
相对误差 *RE*（%）		-2.0	-6.0	-3.0	-2.0	-6.0	1.0	3.0	-6.6	-4.5	-6.0	-5.4	-5.6
加标回收率范围（%）		96.0～100	92.6～95.0	95.6～99.1	94.0～104	90.8～96.2	98.1～107	96.0～98.0	92.6～94.0	94.5～95.9	91.4～95.7	93.0～96.2	93.2～95.7
加标回收率均值（%）		98.0	94.0	97.0	98.0	94.0	101	97.0	93.4	95.5	94.0	94.6	94.4
萃取比		1000:25						500:50					

表 42　仪器 B 空白加标精密度和正确度测试数据表

平行样品编号		试　样											
		吸附柱法			振荡吸附法			吸附柱法			振荡吸附法		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 4	样品 5	样品 6
测定结果（mg/L）	1	0.050	0.460	0.966	0.047	0.478	0.952	0.982	4.62	9.58	0.976	4.71	9.41
	2	0.051	0.465	0.955	0.049	0.470	0.954	1.01	4.76	9.68	0.987	4.65	9.34
	3	0.053	0.461	0.945	0.048	0.495	0.942	0.977	4.83	9.65	0.994	4.74	9.67
	4	0.051	0.462	0.957	0.049	0.491	0.952	0.977	4.80	9.60	0.942	4.76	9.38
	5	0.050	0.459	0.931	0.051	0.500	0.924	0.971	4.83	9.56	0.938	4.73	9.40
	6	0.049	0.466	0.944	0.049	0.492	0.994	0.974	4.66	9.66	0.945	4.74	9.23
平均值 $\bar{x}$（mg/L）		0.051	0.462	0.950	0.049	0.488	0.953	0.98	4.75	9.62	0.96	4.72	9.41
标准偏差 *S*（mg/L）		0.0014	0.0028	0.012	0.0013	0.011	0.023	0.014	0.090	0.048	0.025	0.039	0.15
相对标准偏差 *RSD*（%）		2.7	0.60	1.3	2.7	2.3	2.4	1.5	1.9	0.50	2.6	0.82	1.5
相对误差 *RE*（%）		2.0	-8.0	-5.0	-2.0	-2.0	-5.0	-2.0	-5.0	-3.8	-4.0	-5.6	-5.9
加标回收率范围（%）		98.0～106	91.8～93.2	93.1～96.6	94.0～102	94.0～100	92.4～99.4	97.1～101	92.4～96.6	95.6～96.8	93.8～99.4	93.0～95.2	92.3～96.7
加标回收率均值（%）		102	92.0	95.0	98.0	98.0	95.0	98.0	95.0	96.2	96.0	94.4	94.1
萃取比		1000:25						500:50					

表 43　仪器 C 空白加标精密度和正确度测试数据表

平行样品编号		试　样											
		吸附柱法			振荡吸附法			吸附柱法			振荡吸附法		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 4	样品 5	样品 6
测定结果（mg/L）	1	0.047	0.472	0.955	0.051	0.488	0.979	0.967	4.62	9.66	0.972	4.69	9.76
	2	0.054	0.482	0.952	0.049	0.474	0.974	0.977	4.69	9.85	1.02	4.59	9.54
	3	0.048	0.479	0.952	0.048	0.495	0.972	0.971	4.75	9.85	0.994	4.83	9.88
	4	0.054	0.477	0.963	0.052	0.493	0.982	0.973	4.70	9.83	0.936	4.76	9.68
	5	0.050	0.476	0.939	0.051	0.507	0.947	0.996	4.71	9.76	0.948	4.73	9.60
	6	0.047	0.476	0.950	0.051	0.498	1.01	0.962	4.68	9.86	0.979	4.71	9.48
平均值 $\bar{x}$（mg/L）		0.050	0.477	0.952	0.050	0.493	0.977	0.97	4.69	9.80	0.98	4.72	9.66
标准偏差 *S*（mg/L）		0.0033	0.0033	0.0078	0.0015	0.011	0.020	0.012	0.043	0.078	0.031	0.079	0.15
相对标准偏差 *RSD*（%）		6.6	0.70	0.82	3.0	2.2	2.1	1.2	0.91	0.80	3.2	1.7	1.5
相对误差 *RE*（%）		0	-4.0	-5.0	0	-2.0	-2.0	-3.0	-6.2	-2.0	-2.0	-5.6	-3.4
加标回收率范围（%）		94.0～108	95.2～96.4	93.9～95.5	96.0～104	94.8～101	94.7～101	96.2～99.6	92.4～95.0	96.6～98.6	93.6～102	91.8～96.6	94.8～98.8
加标回收率均值（%）		100	96.0	95.0	100	98.0	98.0	97.0	93.8	98.0	98.0	94.4	96.6
萃取比		1000:25						500:50					

表 44　仪器 D 空白加标精密度和正确度测试数据表

平行样品编号		试　样											
		吸附柱法			振荡吸附法			吸附柱法			振荡吸附法		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 4	样品 5	样品 6
测定结果（mg/L）	1	0.047	0.483	0.916	0.042	0.496	0.971	0.962	4.54	9.77	0.993	4.97	9.77
	2	0.047	0.489	0.910	0.049	0.487	0.957	0.960	4.60	9.88	0.959	4.75	9.55
	3	0.053	0.484	0.898	0.043	0.466	0.948	0.976	4.77	9.71	0.994	5.02	9.78
	4	0.051	0.476	0.923	0.047	0.463	0.929	0.976	4.73	9.91	0.935	5.01	9.63
	5	0.052	0.477	0.901	0.048	0.461	0.934	0.952	4.78	9.87	0.977	4.96	9.37
	6	0.049	0.486	0.906	0.046	0.476	1.01	0.957	4.73	9.92	0.976	4.99	9.39
平均值$\bar{x}$（mg/L）		0.050	0.483	0.909	0.046	0.475	0.958	0.96	4.69	9.84	0.97	4.95	9.58
标准偏差 *S*（mg/L）		0.0026	0.0051	0.0094	0.0028	0.014	0.030	0.010	0.099	0.084	0.022	0.099	0.18
相对标准偏差 *RSD*（%）		5.1	1.1	1.0	6.1	3.0	3.1	1.0	2.1	0.86	2.8	2.0	1.9
相对误差 *RE*（%）		0	-3.4	-9.0	-8.0	-4.0	-4.0	-4.0	-6.2	-1.6	-3.0	-1.0	-4.2
加标回收率范围（%）		94.0～106	95.2～97.8	89.8～92.3	84.0～98.0	92.2～99.2	92.9～101	95.2～97.6	90.8～95.6	97.1～99.2	93.5～99.4	95.0～100	93.7～97.8
加标回收率均值（%）		100	96.0	91.0	92.0	94.0	96.0	96.0	93.8	98.4	97.0	99.0	95.8
萃取比		1000:25						500:50					

c）实际样品精密度和正确度：对地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的实际样品及实际样品加标，按照样品分析全部步骤重复测量 6 个平行样品，按照全程序测定，计算平均值、标准偏差、加标回收率。仪器 A～仪器 D 的实际样品精密度和正确度确认数据详见表 45～表 52。

表 45　仪器 A 实际样品精密度和正确度测试数据表

平行样品编号		试　样											
		吸附柱法						振荡吸附法					
		样品 1（地表水）		样品 2（地下水）		样品 3（海水）		样品 1（地表水）		样品 2（地下水）		样品 3（海水）	
		样品含量	加标后含量	样品含量	加标后含量	样品含量	加标后含量	样品含量	加标后含量	样品含量	加标后含量	样品含量	加标后含量
测定结果（mg）	1	0.011	0.054	0.009	0.051	0.003	0.048	0.007	0.052	0.008	0.065	0.002	0.052
	2	0.017	0.051	0.010	0.059	0.002	0.050	0.007	0.050	0.008	0.064	0	0.051
	3	0.002	0.049	0.018	0.057	0.002	0.046	0.007	0.051	0.008	0.056	0.004	0.049
	4	0	0.058	0.002	0.050	0.002	0.047	0.001	0.047	0.008	0.058	0	0.051
	5	0	0.054	0.004	0.058	0.001	0.048	0.002	0.049	0.008	0.061	0	0.045
	6	0.001	0.053	0.008	0.061	0	0.049	0.001	0.047	0.005	0.057	0	0.049
平均值$\bar{x}$（mg）		/	0.053	/	0.056	/	0.048	/	0.049	/	0.060	/	0.050
标准偏差 S（mg）		/	0.0031	/	0.0045	/	0.0014	/	0.0021	/	0.0038	/	0.0025
相对标准偏差 RSD（%）		/	5.8	/	8.0		2.9	/	4.2	/	6.3	/	5.1
加标量（mg）		/	0.05	/	0.05		0.05	/	0.05	/	0.05	/	0.05
加标回收率范围（%）			98.0～116	/	100～118	/	92.0～100	/	94.0～104	/	112～130	/	90.0～104
加标回收率均值（%）		/	106	/	112		96.0	/	98	/	120	/	100
注：萃取比 1000:25													

表 46　仪器 A 实际样品精密度和正确度测试数据表

平行样品编号		实际样品					
		样品 4（生活污水）			样品 5（工业废水 1）		
		实样总油含量	实样石油类含量	加标后含量	实样总油含量	实样石油类含量	加标后含量
测定结果（mg）	1	1.87	0.07	0.55	1.41	0.64	1.06
	2	1.99	0.06	0.56	1.48	0.69	1.09
	3	1.89	0.07	0.55	1.23	0.69	1.07
	4	2.30	0.08	0.56	1.39	0.64	1.16
	5	2.06	0.06	0.55	1.41	0.61	1.11
	6	2.16	0.08	0.58	1.20	0.57	1.18
平均值$\bar{x}$（mg）		2.05	0.07	0.56	1.35	0.64	1.11
标准偏差 S（mg）		0.17	0.0089	0.012	0.11	0.046	0.049
相对标准偏差 RSD（%）		8.1	13	2.1	8.3	7.3	4.4
石油类加标量（mg）		/	/	0.5	/	/	0.5
加标回收率范围（%）		/	/	96.0～100	/	/	76.0～122
加标回收率均值（%）		/	/	98.0	/	/	94.0
备注：吸附柱法 萃取比 500:50							

表 47　仪器 B 实际样品精密度和正确度测试数据表

平行样品编号		试　样											
		吸附柱法						振荡吸附法					
		样品 1（地表水）		样品 2（地下水）		样品 3（海水）		样品 1（地表水）		样品 2（地下水）		样品 3（海水）	
		样品含量	加标后含量	样品含量	加标后含量	样品含量	加标后含量	样品含量	加标后含量	样品含量	加标后含量	样品含量	加标后含量
测定结果（mg）	1	0.004	0.053	0.003	0.052	0.004	0.050	0.012	0.050	0.004	0.058	0.003	0.051
	2	0.015	0.057	0.009	0.059	0.003	0.050	0.009	0.050	0.009	0.059	0.005	0.052
	3	0.005	0.054	0.014	0.055	0.004	0.046	0.007	0.051	0.011	0.056	0.009	0.051
	4	0.004	0.056	0.004	0.056	0.002	0.049	0.005	0.047	0.009	0.055	0.006	0.047
	5	0.003	0.053	0.001	0.057	0.003	0.046	0.005	0.049	0.011	0.056	0.003	0.050
	6	0.005	0.055	0.008	0.057	0.001	0.050	0.004	0.047	0.011	0.060	0.002	0.052
平均值 $\bar{x}$（mg）		/	0.055	/	0.056	/	0.049	/	0.049	/	0.057	/	0.051
标准偏差 S（mg）		/	0.0016	/	0.0024	/	0.0020	/	0.0016	/	0.0020	/	0.0019
相对标准偏差 RSD（%）		/	3.0	/	4.2	/	4.1	/	3.3	/	3.4	/	3.7
加标量（mg）		/	0.05	/	0.05	/	0.05	/	0.05	/	0.05	/	0.05
加标回收率范围（%）			106～114	/	104～118	/	92.0～100	/	94.0～100	/	110～120	/	94.0～104
加标回收率均值（%）		/	110	/	112	/	98.0	/	98.0	/	114	/	102
注：萃取比 1000:25													

表 48　仪器 B 实际样品精密度和正确度测试数据表

平行样品编号		实际样品					
		样品 4（生活污水）			样品 5（工业废水 1）		
		实样总油含量	实样石油类含量	加标后含量	实样总油含量	实样石油类含量	加标后含量
测定结果（mg）	1	1.58	0.06	0.54	1.02	0.54	0.96
	2	1.73	0.07	0.55	1.01	0.55	0.94
	3	1.61	0.06	0.55	0.83	0.42	0.90
	4	1.90	0.07	0.56	0.92	0.45	1.02
	5	1.75	0.07	0.54	0.96	0.46	0.99
	6	1.73	0.07	0.57	0.83	0.46	1.03
平均值$\bar{x}$（mg）		1.72	0.07	0.55	0.93	0.48	0.97
标准偏差 S（mg）		0.11	0.0052	0.012	0.084	0.053	0.050
相对标准偏差 RSD（%）		6.6	7.7	2.1	9.1	11	5.1
石油类加标量（mg）		/	/	0.5	/	/	0.5
加标回收率范围（%）		/	/	94.0～100	/	/	78.0～114
加标回收率均值（%）		/	/	96.0	/	/	98.0
备注：萃取比 500:50							

表 49　仪器 C 实际样品精密度和正确度测试数据表

平行样品编号		实际样品											
		吸附柱法						振荡吸附法					
		样品 1（地表水）		样品 2（地下水）		样品 3（海水）		样品 1（地表水）		样品 2（地下水）		样品 3（海水）	
		样品含量	加标后含量	样品含量	加标后含量	样品含量	加标后含量	样品含量	加标后含量	样品含量	加标后含量	样品含量	加标后含量
测定结果（mg）	1	0.003	0.052	0.003	0.049	0	0.052	0	0.053	0.005	0.055	0.002	0.050
	2	0.009	0.058	0	0.058	0	0.053	0.002	0.050	0	0.061	0.007	0.055
	3	0.002	0.052	0.024	0.055	0	0.051	0	0.055	0.001	0.055	0.009	0.044
	4	0.001	0.052	0	0.052	0	0.053	0	0.050	0	0.062	0.003	0.049
	5	0.004	0.050	0	0.056	0	0.051	0	0.046	0.006	0.061	0.002	0.046
	6	0.002	0.052	0	0.062	0	0.053	0	0.046	0.013	0.055	0.005	0.052
平均值$\bar{x}$（mg）		/	0.053	/	0.055	/	0.052	/	0.050	/	0.058	/	0.049
标准偏差 S（mg）		/	0.0027	/	0.0045	/	0.0010	/	0.0036	/	0.0035	/	0.0040
相对标准偏差 RSD（%）		/	5.2	/	8.2	/	1.9	/	7.1	/	6.0	/	8.1
加标量（mg）		/	0.05	/	0.05	/	0.05	/	0.05	/	0.05	/	0.05
加标回收率范围（%）		/	100～116	/	98.0～124	/	102～106	/	92.0～110	/	110～124	/	88.0～110
加标回收率均值（%）		/	106	/	110	/	104	/	100	/	116	/	98.0
注：萃取比 1000:25													

表 50　仪器 C 实际样品精密度和正确度测试数据表

平行样品编号		实际样品					
		样品 4（生活污水）			样品 5（工业废水 1）		
		实样总油含量	实样石油类含量	加标后含量	实样总油含量	实样石油类含量	加标后含量
测定结果（mg）	1	1.58	0.06	0.55	0.98	0.50	0.90
	2	1.75	0.06	0.57	0.95	0.47	0.90
	3	1.63	0.06	0.55	0.83	0.37	0.86
	4	1.92	0.06	0.60	0.89	0.42	0.98
	5	1.78	0.07	0.56	0.92	0.42	0.94
	6	1.73	0.07	0.58	0.80	0.41	0.97
平均值$\bar{x}$（mg）		1.73	0.06	0.57	0.90	0.43	0.93
标准偏差 S（mg）		0.12	0.0052	0.019	0.069	0.046	0.046
相对标准偏差 RSD（%）		6.9	8.2	3.4	7.8	11	5.0
石油类加标量（mg）		/	/	0.5	/	/	0.5
加标回收率范围（%）		/	/	98.0～108	/	/	80.0～112
加标回收率均值（%）		/	/	102	/	/	100
备注：萃取比 500:50							

表 51　仪器 D 实际样品精密度和正确度测试数据表

平行样品编号		实际样品											
		吸附柱法						振荡吸附法					
		样品 1（地表水）		样品 2（地下水）		样品 3（海水）		样品 1（地表水）		样品 2（地下水）		样品 3（海水）	
		样品含量	加标后含量	样品含量	加标后含量	样品含量	加标后含量	样品含量	加标后含量	样品含量	加标后含量	样品含量	加标后含量
测定结果（mg）	1	0.001	0.049	0.007	0.054	0	0.044	0.003	0.048	0.004	0.052	0	0.053
	2	0.007	0.051	0.007	0.058	0	0.054	0	0.052	0.008	0.058	0	0.053
	3	0.002	0.051	0.012	0.058	0.007	0.051	0.008	0.051	0	0.052	0.003	0.053
	4	0	0.056	0.003	0.058	0	0.054	0.001	0.051	0.003	0.057	0.006	0.052
	5	0.002	0.055	0.002	0.061	0	0.051	0	0.052	0	0.044	0.007	0.047
	6	0	0.052	0.008	0.061	0	0.049	0.001	0.055	0	0.052	0.009	0.048
平均值$\bar{x}$（mg）		/	0.052	/	0.058	/	0.051	/	0.052	/	0.053	/	0.051
标准偏差 S（mg）		/	0.0027	/	0.0026	/	0.0037	/	0.0023	/	0.0050	/	0.0028
相对标准偏差 RSD（%）		/	5.1	/	4.4	/	7.4	/	4.4	/	9.5	/	5.4
加标量（mg）		/	0.05	/	0.05	/	0.05	/	0.05	/	0.05		0.05
加标回收率范围（%）		/	98.0～112	/	108～122	/	88.0～108	/	96.0～110	/	88.0～116	/	96.0～94.0
加标回收率均值（%）		/	104	/	116	/	101	/	104	/	106	/	102
注：萃取比 1000:25													

表 52　仪器 D 实际样品精密度和正确度测试数据表

平行样品编号		实际样品					
		样品 4（生活污水）			样品 5（工业废水 1）		
		实样总油含量	实样石油类含量	加标后含量	实样总油含量	实样石油类含量	加标后含量
测定结果（mg）	1	1.45	0.07	0.56	1.15	0.67	1.08
	2	1.55	0.06	0.58	1.17	0.71	1.08
	3	1.48	0.07	0.58	1.03	0.50	1.05
	4	1.75	0.06	0.57	1.16	0.58	1.10
	5	1.61	0.05	0.57	1.14	0.55	0.99
	6	1.62	0.07	0.60	1.01	0.56	1.19
平均值$\bar{x}$（mg）		1.58	0.06	0.58	1.11	0.60	1.08
标准偏差 S（mg）		0.11	0.0082	0.014	0.071	0.079	0.066
相对标准偏差 *RSD*（%）		6.9	13	2.4	6.4	13	6.1
石油类加标量（mg）		/	/	0.5	/	/	0.5
加标回收率范围（%）		/	/	98.0～106	/	/	74.0～126
加标回收率均值（%）		/	/	104	/	/	96.0
备注：萃取比 500:50							

标准编制组再次对方法的性能指标确认结论：

当萃取比为 1000:25 时，检出限范围为 0.006 mg/L～0.01 mg/L；空白加标样品的相对标准偏差为 0.60%～6.6%，加标回收率范围为 84.0%～107%；当萃取比为 500:50 时，检出限范围为 0.03 mg/L～0.05 mg/L；空白加标样品的相对标准偏差为 0.50%～3.2%，加标回收率范围为 90.8%～102%；地表水样品的相对标准偏差为 3.0%～7.1%，加标回收率范围为 92.0%～116%；地下水样品的相对标准偏差为 3.4%～9.5%，加标回收率范围为 88.0%～124%；海水水样品的相对标准偏差为 1.9%～8.1%，加标回收率范围为 88.0%～110%；生活污水样品的相对标准偏差为 2.1%～3.4%，加标回收率范围为 94.0%～108%；工业废水水样品的相对标准偏差为 4.4%～6.1%，加标回收率范围为 74.0%～126%。

5.9 结果计算与表示

5.9.1 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：

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

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}——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。（与原标准没有变化）。

5.9.2 动植物油类浓度的计算

样品中动植物油类按公式（7）计算：

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

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；。

5.9.3 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。

5.10　质量保证和质量控制

5.10.1　四氯乙烯品质要求

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。

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。

5.10.2　空白试验

每分析一批样品至少做一个实验室空白试验，空白试验结果应低于方法检出限。

实验室空白的结果应低于方法检出限，否则应对实验用水、试剂纯度以及器皿的状况进行逐一检查。重新进行空白试验分析合格后才能测定样品。当样品量大，需要更换不同瓶的萃取剂时，需要重新做空白试验。

5.10.3 校正系数的检验

5.10.3.1　校正系数的检验

每次开机后和每运行 24 h 均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（5.20），以四氯乙烯（5.2）为溶剂配制适当浓度的石油类标准溶液，与试样测定相同的步骤进行测定，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±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。

5.10.3.2　标准样品检验

必要时，使用有证标准物质/样品进行检验。

（与原标准没有变化）。

6　方法比对

6.1　方法比对方案

6.1.1　修订标准与原标准比对

修订标准中适用范围为生活污水和工业废水部分延用原标准，根据 HJ 168-2020 要求，修订方法需要与原标准方法进行比较，应对适用的每类环境介质各至少采集一种实际样品开展方法比对，适用于工业废水应至少采集 2 种不同污染源的实际样品开展方法比对。本标准选取一种生活污水（污水处理厂入口）和两种不同类型的工业废水（石油炼制企业和汽车维修企业）进行实地采样，每种类型的样品进行同点位、同时段进行两种方法的同时采样，比对采样 7 次。

6.1.2　修订标准与其他现行标准方法进行比对

根据 HJ 168-2020 要求，修订方法需要与现行标准方法进行比对。现行水质石油类测定

方法标准有《水质　石油类的测定　紫外分光光度法（试行）》（HJ 970-2018）和《海洋监测规范 第 4 部分:海水分析》（GB 17378.4-2007），HJ 970-2018 的适用范围为地表水、地下水和海水；GB 17378.4-2007 的适用范围为海水。参照 HJ 168-2020 要求，具有多个现行标准的，选择 1 个标准作为比对方法标准。因此，选择地表水、地下水和海水共 3 种水样进行本方法与 HJ 970-2018 比对。

因采集的地表水、地下水和海水样品石油类均未检出，根据 HJ 168-2020 要求，当无法获得足够的实际样品量时，可采用实际样品基体加标的方式获得至少 7 组配对测定数据，每种类型的样品进行两种方法同时加入一定量的柴油溶液，配制成 7 组浓度水平接近的柴油加标样品。

6.2　方法比对过程及结论

6.2.1　修订标准与原标准比对过程及结论

生活污水、工业废水比对分析结果见表 53。

表 53　修订标准与原标准配对测定记录表

水样类型	样本数量（n）	修订标准测定值 A（mg/L）	原标准测定值 B（mg/L）	配对差值 $d=A-B$	检验统计量（t）	是否存在差异
生活污水	1	0.071	0.061	0.01	1.25	无差异
	2	0.065	0.051	0.014		
	3	0.085	0.061	0.024		
	4	0.093	0.086	0.007		
	5	0.056	0.059	-0.003		
	6	0.061	0.078	-0.017		
	7	0.063	0.055	0.008		
工业废水 1	1	0.67	0.60	0.07	1.76	无差异
	2	0.65	0.70	-0.05		
	3	0.88	0.78	0.1		
	4	1.15	1.01	0.14		
	5	0.57	0.54	0.03		
	6	0.61	0.66	-0.05		
	7	1.34	1.12	0.22		
工业废水 2	1	1.17	1.05	0.12	2.23	无差异
	2	1.15	1.02	0.13		
	3	1.62	1.25	0.37		
	4	1.29	1.24	0.05		
	5	1.08	1.16	-0.08		
	6	1.26	1.19	0.07		
	7	1.18	1.04	0.14		

选取了生活污水和两种工业废水进行实地 7 次采样，实验结果可以看出修订方法与原标

准无明显差异，二者可比。

6.2.2 修订标准与现行标准比对过程及结论

选取地表水、地下水和海水加标样品与 HJ 970-2018 比对分析结果见表 54。

表 54 修订标准与 HJ 970-2018 配对测定记录表

水样类型	样本数量（*n*）	修订标准测定值 *A*（mg/L）	HJ 970-2018 测定值 *B*（mg/L）	配对差值 *d=A-B*	检验统计量（*t*）	是否存在差异
地下水（柴油加标）	1	0.048	0.029	0.019	9.04	有差异
	2	0.065	0.040	0.025		
	3	0.088	0.048	0.040		
	4	0.092	0.050	0.042		
	5	0.102	0.063	0.039		
	6	0.110	0.066	0.044		
	7	0.121	0.072	0.049		
地表水（柴油加标）	1	0.060	0.032	0.028	13.9	有差异
	2	0.070	0.045	0.025		
	3	0.077	0.051	0.026		
	4	0.084	0.052	0.032		
	5	0.090	0.06	0.03		
	6	0.104	0.069	0.035		
	7	0.115	0.073	0.042		
海水（柴油加标）	1	0.062	0.034	0.028	20.5	有差异
	2	0.076	0.043	0.033		
	3	0.077	0.049	0.028		
	4	0.086	0.055	0.031		
	5	0.088	0.058	0.03		
	6	0.100	0.061	0.039		
	7	0.106	0.070	0.036		

以上数据可以发现：将柴油作为加标物分别加入不同类型的基体中，配置 7 组浓度相近的加标样品，进行比对实验，发现两种方法测量结果差异性很大。

《水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）》（HJ 970-2018）在制定的过程中其标准制定单位及验证单位也对地表水、地下水、海水和污水样品采用两种方法进行了大量的比对实验。比对结果显示两种方法测定结果差异较大。

出现两种方法测定结果差异较大的原因，主要是由于两种方法测定原理和使用的标准物质均不一致，且各类水体中石油类物质组成也各不相同。两种方法无法进行比对。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 验证实验室、验证人员

选择 8 家有资质的实验室开展验证工作，参与方法验证的实验室分别是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、敦化市生态环境监测站。所选实验室包括黑龙江、辽宁、浙江、四川、江西、山东和吉林的省级、市级及县区级监测站，采用的仪器为市场上的主流品牌。参与方法验证的实验室及验证人员的基本情况见表 55。

表 55 方法验证的实验室及验证人员的基本情况

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限
1	黑龙江省生态环境监测中心	赵雨峰	男	42	高级工程师	环境科学	19 年
		吕冬颖	女	42	高级工程师	有机化学	16 年
		陈雯雯	女	40	高级工程师	制药工程（生物制药）	14 年
		岳 巍	男	45	高级工程师	化学工程与工艺	13 年
		冯 磊	男	40	工程师	环境工程	16 年
2	辽宁省生态环境监测中心	刘 畅	男	36	工程师	化学	12 年
3	浙江省生态环境监测中心	蒋立英	女	44	高级工程师	环境工程	20 年
		周 蓝	男	27	助理工程师	环境工程	5 年
		朱晓丹	女	56	高级工程师	环境监测	30 年
		魏 君	女	36	工程师	环境工程	14 年
4	四川省生态环境监测总站	张 帆	女	30	工程师	物理化学	5 年
		庞娇娇	女	31	工程师	分析化学	6 年
		胡永波	男	38	工程师	化学工程	15 年
5	江西省生态环境监测中心	邹彩瑜	女	28	助理工程师	环境工程	2 年
		刘 忱	女	28	助理工程师	环境工程	2 年
		李晓燕	女	44	高级工程师	环境工程	18 年
		高 明	男	42	高级工程师	应用化学	13 年

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限
		张振欣	男	37	高级工程师	应用化学	15 年
		李桂元	女	53	高级技工	化学分析	27 年
		赵文佳	男	30	工程师	有机化学	3 年
6	山东省生态环境监测中心	张海艳	女	31	工程师	环境工程	3 年
		李玉华	女	38	高级工程师	环境科学与工程	12 年
		赵 亮	男	44	高级工程师	检测技术与自动化装置	5 年
		许艳芳	女	40	高级工程师	分析化学	13 年
		谭 伟	女	34	工程师	环境科学与工程	9 年
7	江西省九江生态环境监测中心	聂 勇	男	44	工程师	环境监测	22 年
		陈洁良	男	36	助理工程师	应用化学	15 年
8	敦化市生态环境监测站	隋志立	男	56	高级工程师	环境科学	34 年
		赵光日	男	50	副站长	环境监测	29 年
		李 波	男	53	高级工程师	环境科学	33 年
		董 萍	女	52	高级工程师	化学	34 年

7.1.2 验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织 8 家有资质的实验室进行检出限、测定下限、精密度以及正确度的验证。

验证使用的标准物质由各个验证实验室自行准备，均为市售四氯乙烯中石油类有证标准溶液。实际样品为标准编制组根据各验证实验室进度，采集的相同基质样品。

生活污水和废水部分延用原标准内容。

7.1.2.1 检出限及测定下限的验证

依据 HJ 168-2020 中空白试验未检测出目标物的要求进行方法检出限验证。向实验用水中加标，配制 7 个合适浓度的石油类空白加标平行样品，萃取比为 1000:25 时，空白加标样品浓度为 0.03 mg/L，萃取比为 500:50 时，空白加标样品浓度为 0.16 mg/L，分析，计算均值、标准偏差、检出限及测定下限。空白样品加标浓度满足计算出的方法检出限的 3 倍～5 倍。各实验室方法检出限确定方法为按照 HJ 168-2020 规定计算得到的检出限数值。最终方法的检出限为各实验室方法检出限的最大值，以 4 倍方法检出限确定为本方法目标化合物的测定下限。

7.1.2.2 方法精密度的验证

（1）采用 5.00 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L 三个浓度的四氯乙烯中石油类标准溶液进行方法精密度验证。

（2）向 1000 ml 空白水样中加入石油类标准溶液，配制成浓度为 0.05 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L 三个浓度的空白加标样品，每个浓度平行配制 6 个样品，按样品分析步骤全程序分析。分别计算各个浓度的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

（3）依据 HJ 168-2020 中精密度的验证，无法获得适宜浓度的分别向约 1000 ml 地表水、地下水和海水的样品中加入石油类标准物质，制得加标浓度分别为 0.05 mg/L、0.50 mg/L 和 1.00 mg/L 的加标样品，每个浓度平行配制 6 个样品，按样品分析步骤全程序分析。分别计算各类型样品中各浓度的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

标准编制组对各验证实验室的方法验证报告中数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R。

7.1.2.3 方法正确度的验证

（1）采用 5.00 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L 三个浓度的四氯乙烯中石油类标准溶液进行方法正确度验证。

（2）向约 1000 ml 空白水样中加入石油类标准溶液，配制成加标含量为 0.05 mg、0.50 mg、1.00 mg 三个浓度的空白加标样品，每个浓度平行配制 6 个样品，按样品分析步骤全程序分析。分别计算各个浓度的相对误差。

（3）分别向约 1000 ml 地表水、地下水和海水的样品中加入的石油类标准物质，制得加标量分别为 0.05 mg、0.50 mg 和 1.00 mg 的加标样品，每个浓度平行配制 6 个样品，按样品分析步骤全程序分析。分别计算各类型样品中各浓度的加标回收率。

标准编制组对各验证实验室的方法验证报告中数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对误差均值和加标回收率范围。

7.2 方法验证过程

7.2.1 验证过程

首先，根据验证单位的资质能力同时兼顾实验室类型、实验室主流仪器类型筛选确定方法验证单位。编制验证方案，按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤符合方法相关要求。验证单位根据验证方案开展实验。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

《方法验证报告》见附件一。

7.2.2 验证结论

标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍；数据归纳总结时，对部分数据有效位数进行了修约。《方法验证报告》详见附件一。方法检出限、精密度、正确度统计分析结论如下：

7.2.2.1 方法检出限及测定下限

当取样体积为 1000 ml，萃取剂体积为 25 ml 时，8 家实验室方法检出限最大值为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L。

当取样体积为 500 ml，萃取剂体积为 50 ml 时，8 家实验室方法检出限最大值为 0.06 mg/L，测定下限为 0.24 mg/L。

7.2.2.2 方法精密度

（1）标准溶液的精密度

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范围为 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。

（2）实际样品的精密度

地表水实际样品：

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。

地下水实际样品：

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 的地表水样品进行了 6 次重复测定：

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。

海水实际样品：

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 的地表水样品进行了 6 次重复测定：

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。

适用范围为生活污水和工业废水验证数据延续 HJ 637-2018 中的结论。

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。

7.2.2.3 方法正确度

（1）标准溶液的正确度

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：

实验室内相对误差分别为：-0.60%～3.0%、-1.2%～1.6%和-0.8%～1.0%；

实验室间相对误差均值分别为：0.25%、0.48%和-0.18%；

实验室间相对误差标准偏差分别为：1.4%、1.1%和 0.58%。

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%±6.4%、95.9%±8.2%和 98.3%±8.4%。

（2）实际样品的正确度

地表水：

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%±7.2%、99.0%±8.0%和 96.2%±7.2%；

地下水：

8 家实验室分别对石油类加标量为 0.05 mg、0.50 mg、1.00 mg 的样品进行了 6 次重复测定：

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%±4.2%、97.5%±8.2%和 99.2%±6.2%；

海水：

8 家实验室分别对石油类加标量为 0.05 mg、0.50 mg、1.00 mg 的样品进行了 6 次重复

测定：

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%±6.4%、99.8%±7.4%和 96.7%±6.8%。

适用范围为生活污水和工业废水验证数据延续 HJ 637-2018 中的结论。

六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%～138%、78%～104%和 81%～95%；加标回收率最终值分别为 111%±44%、94%±18%和 91%±11%

六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%～98%和 81%～100%；加标回收率最终值分别是 92%±11%和 91%±15%。

7.2.2.4 方法空白

8 家实验室验证实验室空白均低于方法检出限。

7.2.2.5 方法验证结论

从方法验证结果可以看出，本方法检出限满足相关标准的要求，具有较好的重复性和再现性，方法的各项特征指标能达到预期要求，具体见附件一《方法验证报告》

8 与开题报告的差异说明

本标准的主要技术内容与立项任务书中的计划研究任务和内容无差异。变更了标准修订的承担单位。

9 参考文献

[1] 纪巍. 石油类污染物对水体生态环境的危害[J]. 化工中间体. 2014,11:6-12.

[2] 林靖. 海上环境突发事件对渔业养殖的影响[J]. 化工设计通讯. 2018,44(3):183-185.

[3] 张学佳, 纪巍, 康志军, 等. 水环境中石油类污染物的危害及其处理技术[J]. 石化技术与应用. 2009,27(2):181-186.

[4] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准: GB 3838-2002[S/OL]. 北京: 中国环境出版集团, 2002:1-9. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/shjzlbz/200206/t20020601_66497.shtml.

[5] 国家环境保护局, 国家海洋局. 海水水质标准: GB 3097-1997[S/OL]. 北京: 中国标准出版社, 1997:15-21. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/shjzlbz/199807/t19980701_66499.shtml.

[6] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749-2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022:3.

[7] 国家环境保护局. 渔业水质标准: GB 11607-89[S/OL]. 北京: 中国标准出版社, 1989:1-5. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/shjzlbz/199003/t19900301_66502.shtml.

[8] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 农田灌溉水质标准: GB 5084-2021[S/OL]. 北京: 中国环境出版集团, 2021:3.

[9] 国家环境保护总局. 食用农产品产地环境质量评价标准: HJ/T 332-2006[S/OL]. 北京:中国环境科学出版社, 2007:1.

[10] 国家环境保护总局. 温室蔬菜产地环境质量评价标准: HJ/T 333-2006[S/OL]. 北京:中国环境科学出版社, 2007:1.

[11] 国家环境保护局, 国家技术监督局. 污水综合排放标准: GB 8978-1996[S/OL]. 北京:中国标准出版社, 1996:272-290. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/swrwpfbz/199801/t19980101_66568.shtml.

[12] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 城镇污水处理厂污染物排放标准: GB 18918-2002[S/OL]. 北京:中国环境出版社, 2002:1-11. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/swrwpfbz/200307/t20030701_66529.shtml.

[13] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 医疗机构水污染物排放标准: GB 18466-2005[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2005:9.

[14] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 电镀污染物排放标准: GB 21900-2008[S/OL]. 北京:中国环境科学出版社, 2008:1-21. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/swrwpfbz/200807/t20080701_124697.htm.

[15] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 煤炭工业污染物排放标准: GB 20426-2006[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2006:10.

[16] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 石油炼制工业污染物排放标准: GB 31570-2015[S/OL]. 北京:中国环境科学出版社, 2015:4-16. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/dqhjbh/dqgdwrywrwpfbz/201505/t20150505_300609.shtml.

[17] 环境保护部，国家质量监督检验检疫总局. 无机化学工业污染物排放标准: GB 31573-2015[S/OL]. 北京:中国环境科学出版社，2015:4-16. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/dqhjbh/dqgdwrywrwpfbz/201505/t20150506_300910.shtml.
[18] 环境保护部，国家质量监督检验检疫总局. 炼焦化学工业污染物排放标准: GB 16171-2012[S/OL]. 北京:中国环境科学出版社，2012:1-9. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/swrwpfbz/201207/t20120731_234146.shtml.
[19] 环境保护部，国家质量监督检验检疫总局.合成氨工业水污染物排放标准: GB 13458-2013[S/OL]. 北京:中国环境科学出版社，2013:1-5. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/swrwpfbz/201303/t20130325_249814.shtml.
[20] 环境保护部，国家质量监督检验检疫总局. 钢铁工业水污染物排放标准: GB 13456-2012[S/OL]. 北京:中国环境科学出版社，2012:1-8. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/swrwpfbz/201207/t20120731_234144.shtml.
[21] 环境保护部，国家质量监督检验检疫总局. 铁合金工业污染物排放标准: GB 28666-2012[S/OL]. 北京:中国环境科学出版社，2012:1-7. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/swrwpfbz/201207/t20120731_234145.shtml.
[22] 环境保护部，国家质量监督检验检疫总局. 再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准: GB 31574-2015[S/OL]. 北京:中国环境科学出版社，2015:1-12. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/dqhjbh/dqgdwrywrwpfbz/201505/t20150505_300588.shtml.
[23] 环境保护部，国家质量监督检验检疫总局. 橡胶制品工业污染物排放标准: GB 27632-2011[S/OL]. 北京:中国环境科学出版社，2011:1-10. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/swrwpfbz/201111/t20111116_220066.shtml.
[24] 环境保护部，国家质量监督检验检疫总局. 汽车维修业水污染物排放标准: GB 26877-2011[S/OL]. 北京:中国环境科学出版社，2011:7-29. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/swrwpfbz/201109/t20110921_217530.shtml.
[25] 环境保护部，国家质量监督检验检疫总局. 弹药装药行业水污染物排放标准:GB 14470.3-2011[S]. 北京:中国环境科学出版社，2011:8.
[26] 环境保护部，国家质量监督检验检疫总局. 钒工业污染物排放标准: GB 26452-2011[S]. 北京:中国环境科学出版社，2011:8.
[27] 环境保护部，国家质量监督检验检疫总局. 硫酸工业污染物排放标准: GB 26132-2010[S]. 北京:中国环境科学出版社，2011:3.
[28] 环境保护部，国家质量监督检验检疫总局. 稀土工业污染物排放标准: GB 26451-2011[S]. 北京:中国环境科学出版社，2011:3.
[29] 环境保护部，国家质量监督检验检疫总局. 硝酸工业污染物排放标准: GB 26131-2010[S]. 北京:中国环境科学出版社，2011:3.
[30] 环境保护部，国家质量监督检验检疫总局. 镁、钛工业污染物排放标准: GB 25468-2010[S]. 北京:中国环境科学出版社，2010:11.
[31] 环境保护部，国家质量监督检验检疫总局. 铜、镍、钴工业污染物排放标准: GB 25467-2010[S]. 北京:中国环境科学出版社，2010:11.

[32] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 铝工业污染物排放标准: GB 25465-2010[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2010:11.
[33] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 陶瓷工业污染物排放标准: GB 25464-2010[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2010:11.
[34] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 油墨工业水污染物排放标准: GB 25463-2010[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2010:11.
[35] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 污水海洋处置工程污染控制标准: GB 18486-2001[S/OL]. 北京:中国环境科学出版社, 2001:1-4. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/swrwpfbz/200201/t20020101_66558.shtml.
[36] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 电子工业水污染物排放标准: GB 39731-2020[S/OL]. 北京:中国环境科学出版集团, 2020:1-11. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/swrwpfbz/202012/t20201223_814443.shtml.
[37] Oil And Grease (Gravimetric, Separatory Funnel Extraction): EPA Method 413.1[S]. 1978.
[38] Water quality-determination of hydrocarbon oil index-part 2: method using solvent extraction and gas chromatography: ISO 9377-2:2000[S]. 2000.
[39] Determination of the oil content of effluent water - Extraction and infra-red spectrometric method: IP 426-1998[S]. 1998.
[40] 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 Method 1664A[S]. 1999.
[41] Water quality-determination of hydrocarbon oil index-part 2: method using solvent extraction and gas chromatography: EN ISO 9377-2:2000[S]. 2000.
[42] Water quality-determination of hydrocarbon oil index-part 2: method using solvent extraction and gas chromatography: BS EN ISO 9377-2:2000[S]. 2000.
[43] Water quality-determination of hydrocarbon oil index-part 2: method using solvent extraction and gas chromatography: NS EN ISO 9377-2:2000[S]. 2000.
[44] Water quality-determination of hydrocarbon oil index-part 2: method using solvent extraction and gas chromatography: DS EN ISO 9377-2:2001[S]. 2001
[45] Water quality-determination of hydrocarbon oil index-part 2: method using solvent extraction and gas chromatography: SFS EN ISO 9377-2:2001[S]. 2001.
[46] Oil and Grease and Nonpolar Material by Infrared Determination: ASTM D7066-2004[S]. 2004.
[47] Standard Test Method for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) in Water and Wastewater with Solvent Extraction using Mid-IR Laser Spectroscopy: ASTM D7678-11[S]. 2011.
[48] Standard Test Method For Solvent-Free Membrane Recoverable Oil And Grease By Infrared Determination: ASTM D7575-2011[S]. 2011.
[49] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法（第四版）

[M]. 北京:中国环境出版社, 2002:539-541.
[50] 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. 海洋监测规范 第 4 部分: 海水分析: GB 17378.4-2007[S]. 北京:中国标准出版社, 2007:3.
[51] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法: GB/T 5750.7-2023[S]. 北京:中国标准出版社, 2023:4.
[52] 生态环境部. 水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）: HJ 970-2018[S]. 北京:中国环境出版集团, 2019:2.
[53] 环境保护部. 水质 挥发性石油烃(C_6-C_9)的测定 吹扫捕集 气相色谱法: HJ 893-2017[S/OL]. 北京:中国环境出版社, 2017:1-8. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/201712/t20171227_428710.shtml.
[54] 环境保护部. 水质 可萃取性石油烃（C_{10}-C_{40})的测定 气相色谱法: HJ 894-2017[S/OL]. 北京:中国环境出版社, 2017:1-7. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/201712/t20171227_428713.shtml.
[55] 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. 锅炉用水和冷却水中油含量的测定: GB/T 12152-2007[S]. 北京:中国标准出版社, 2008:1.
[56] 生态环境部. 水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法: HJ 637-2018[S]. 北京:中国环境出版集团, 2019:2.
[57] 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. 海洋石油开发工业含油污水分析方法 红外分光光度法: GB/T 17923-2017[S]. 北京:中国标准出版社, 2017:11.
[58] 中华人民共和国国家卫生健康委员会,国家市场监督管理总局.食品安全国家标准饮用天然矿泉水检验方法:GB 8538-2022[S]. 北京:中国标准出版社, 2022:12.
[59] 国家能源局.碎屑岩油藏注水水质指标技术要求及分析方法:SY/T 5329-2022[S]. 北京:中石油工业出版社, 2022:12.
[60] 生态环境部. 固定污染源废气 油烟和油雾的测定 红外分光光度法: HJ 1077-2019[S/OL]. 北京:中国环境出版集团, 2020:5.
[61] 生态环境部. 土壤 石油类的测定 红外分光光度法: HJ 1051-2019[S/OL]. 北京:中国环境出版集团, 2019:1-7. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/201911/t20191101_740423.shtml.
[62] 吴萌萌, 霍晓芹, 焦聪颖, 等. 石油类测试中不同品牌四氯乙烯试剂的稳定性[J]. 中国环境监测, 2023,39(06):177-182.
[63] 胡幼涛. 四氯乙烯的稳定性及其稳定剂开发研究[J]. 氯碱工业, 1987(11):29-38.
[64] 潘懋. 四氯乙烯稳定性研究[J]. 氯碱工业, 1986(03):57-64.
[65] 张雪容, 郑少娜.石油类分析中硅酸镁吸附作用的探讨[J]. 广东化工, 2011(38)07:32-43.
[66] 张肇元, 于晓青, 王艳丽, 李利荣. 气相色谱法测定水中石油类化合物[J]. 中国环境科学学术年会论文集, 2015,1366-1371.
[67] 殷惠民, 董亮, 李玲玲, 钮珊, 张辉, 刘金林. 液液萃取-气相色谱法测定水质可萃取性石油烃 C_{10} ～ C_{40}[J]. 中国环境监测, 2018(34)2:83-88.

附件一：

方法验证报告

方法名称：水质　石油类和动植物油类的测定　红外分光光度法　（修订 HJ637-2018）

项目承担单位：吉林省生态环境监测中心

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、敦化市生态环境监测站

项目负责人及职称：翟德斌（正高级工程师）

通讯地址及电话：吉林省长春市绿园区泰来街 2063 号 **电话：**13844199845

报告编写人及职称：赵 欣（高级工程师）

报告日期：2025 年 5 月 29 日

1　原始测试数据

1.1　实验室基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织 8 家有资质的实验室进行对《水质　石油类和动物油类的测定　红外分光光度法》进行方法验证，参与方法验证的实验室分别是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、敦化市生态环境监测站。其中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、山东省生态环境监测中心和江西省九江生态环境监测中心（共 5 家）石油类样品的制备方式采用的吸附柱法；四川省生态环境监测总站、江西省生态环境监测中心和敦化市生态环境监测站（共 3 家）石油类样品的制备方式采用的振荡吸附法。

附表 1-1　参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限
1	黑龙江省生态环境监测中心	赵雨峰	男	42	高级工程师	环境科学	19 年
		吕冬颖	女	42	高级工程师	有机化学	16 年
		陈雯雯	女	40	高级工程师	制药工程（生物制药）	14 年
		岳　巍	男	45	高级工程师	化学工程与工艺	13 年
		冯　磊	男	40	工程师	环境工程	16 年
2	辽宁省生态环境监测中心	刘　畅	男	36	工程师	化学	12 年
3	浙江省生态环境监测中心	蒋立英	女	44	高级工程师	环境工程	20 年
		周　蓝	男	27	助理工程师	环境工程	5 年
		朱晓丹	女	56	高级工程师	环境监测	30 年
		魏　君	女	36	工程师	环境工程	14 年
4	四川省生态环境监测总站	张　帆	女	30	工程师	物理化学	5 年
		庞娇娇	女	31	工程师	分析化学	6 年
		胡永波	男	38	工程师	化学工程	15 年
5	江西省生态环境监测中心	邹彩瑜	女	28	助理工程师	环境工程	2 年
		刘　忱	女	28	助理工程师	环境工程	2 年
		李晓燕	女	44	高级工程师	环境工程	18 年
		高　明	男	42	高级工程师	应用化学	13 年
		张振欣	男	37	高级工程师	应用化学	15 年

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限
		李桂元	女	53	高级技工	化学分析	27 年
		赵文佳	男	30	工程师	有机化学	3 年
6	山东省生态环境监测中心	张海艳	女	31	工程师	环境工程	3 年
		李玉华	女	38	高级工程师	环境科学与工程	12 年
		赵 亮	男	44	高级工程师	检测技术与自动化装置	5 年
		许艳芳	女	40	高级工程师	分析化学	13 年
		谭 伟	女	34	工程师	环境科学与工程	9 年
7	江西省九江生态环境监测中心	聂 勇	男	44	工程师	环境监测	22 年
		陈洁良	男	36	助理工程师	应用化学	15 年
8	敦化市生态环境监测站	隋志立	男	56	高级工程师	环境科学	34 年
		赵光日	男	50	副站长	环境监测	29 年
		李 波	男	53	高级工程师	环境科学	33 年
		董 萍	女	52	高级工程师	化学	34 年

附表 1-2　使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
红外分光测油仪	北光 JLBG-129	15081290103	正常	黑龙江省生态环境监测中心
全自动红外分光测油仪	北光 JLBG-158	1706185112	正常	辽宁省生态环境监测中心
红外分光测油仪	然诺 RN 3001	008G004N02231S	正常	浙江省生态环境监测中心
	JLBG-17N	1711175159	正常	
红外分光测油仪	华夏 OIL 460	07461230	正常	四川省生态环境监测总站
红外分光测油仪	华夏 OIL 480	112IIC24010029	正常	
红外分光测油仪	北光 JLBG-126U	1814126U072	正常	江西省生态环境监测中心
	昂林 OL-1020	10201711005		
红外分光测油仪	华夏 OIL 460	1111C113010011	正常	山东省生态环境监测中心
红外分光测油仪	北光 JLBG-125	1514125057	正常	江西省九江生态环境监测中心
	华夏 OIL 480	112IIC24010016	正常	
红外分光测油仪	北光 JLBG-129	1407129112	正常	敦化市生态环境监测站

附表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
石油类标准物质	海岸鸿蒙 BW011002s、生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所 1000 μg/mL		黑龙江省生态环境监测中心
四氯乙烯	吉林市吉联油脂化工有限公司/科密欧 环保级 500 ml/瓶		
无水硫酸钠	天津傲然精细化工研究所	550℃烘箱加热 4 小时备用	
硅酸镁	天津科密欧化学试剂有限公司	550℃烘箱加热 4 小时，按质量 6%比例加适量实验用水活化	
四氯乙烯	吉林省德信力合化学产品有限公司/天津傲然精细化工研究所 500 ml/瓶		辽宁省生态环境监测中心
石油类标准物质	北京曼哈格生物科技有限公司 1000 μg/mL		
无水硫酸钠	天津市永大化学试剂有限公司/国药集团化学试剂有限公司 250 g/瓶	550℃烘箱加热 4 小时备用	
硅酸镁	天津市永大化学试剂有限公司/国药集团化学试剂有限公司 500 g/瓶	550℃烘箱加热 4 小时，按质量 6%比例加适量实验用水活化	
四氯乙烯	吉林市吉联油脂化工有限公司/聊城鲁西氯甲烷化工有限公司 环保级 500 ml/瓶、		浙江省生态环境监测中心
四氯乙烯中石油类溶液标准样品	生态环境部标准样品研究所 1000 μg/ml		
无水硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司/天津市永大化学试剂有限公司 分析纯	550℃烘箱加热 4 小时备用	
硅酸镁	国药集团化学试剂有限公司 分析纯	550℃烘箱加热 4 小时，按质量 6%比例加适量实验用水活化	
四氯乙烯	天津市科密欧化学试剂有限公司		四川省生态环境监测总站
石油类标准物质	北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司 1000 μg/mL、坛墨质检科技股份有限公司 10000μg/mL、生态环境部环境发展中心标准样品研究所 1000 μg/ml		
无水硫酸钠	西陇科学股份有限公司 分析纯、成都市科隆化学品有限公司 分析纯	550℃烘箱加热 4 小时备用	
硅酸镁	天津科密欧化学试剂有限公司、国药集团化学试剂有限公司 500 g/瓶	550℃烘箱加热 4 小时，按质量 6%比例加适量实验用水活化	
四氯乙烯	天津市科密欧化学试剂有限公司 环保级 500 ml/瓶		江西省生态环境监测中心
石油类标准物质	北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司、坛墨科技有限公司 1000 μg/mL		
无水硫酸钠	西陇科学股份有限公司 分析纯 500g/瓶	550℃烘箱加热 4 小时备用	
硅酸镁	天津傲然精细化工研究所 60～100 目	550℃烘箱加热 4 小时，按质量 6%比例加适量实验用水活化	
四氯乙烯	天津傲然精细化工研究所/科密欧 环保专用		山东省生态环境监测中心
石油类标准物质	生态环境部标准样品研究所 1000 μg/ml		
无水硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司 分析纯	550℃烘干	
硅酸镁	国药集团化学试剂有限公司 分析纯	550℃烘箱加热 4 小时，按质量 6%比例加适量实验用	

名称	厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
		水活化	
四氯乙烯	吉林德信力合化学产品有限公司/吉林市吉联油脂化工有限公司/天津市科密欧化学试剂有限公司 环保级 500 ml/瓶		江西省九江生态环境监测中心
石油类标准物质	生态环境部标准样品研究所 1000 μg/ml/坛墨质检 1000 μg/ml 10000 μg/ml		
无水硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司 分析纯	550℃烘干	
硅酸镁	国药集团化学试剂有限公司 分析纯	550℃烘箱加热 4 小时，按质量 6%比例加适量实验用水活化	
四氯乙烯	吉林德信力合化学品有限公司/吉林启润环保科技有限公司 环保级 500 ml/瓶		敦化市生态环境监测中心
石油类标准物质	生态环境部标准样品研究所 1000 μg/ml、坛墨质检科技股份有限公司 1000 μg/ml、10000 μg/ml		
无水硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司/天津市永大化学试剂有限公司 分析纯	550℃烘干	
硅酸镁	国药集团化学试剂有限公司/科密欧化学试剂有限公司 分析纯	550℃烘箱加热 4 小时，按质量 6%比例加适量实验用水活化	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

本次验证主要针对地表水、地下水和海水，对样品体积为 1000 ml，萃取液体积为 25 ml；对样品体积为 500 ml，萃取液体积为 50 ml，使用 4 cm 石英比色皿。生活污水和工业废水延用现行标准，,保留原标准内容。

8 家实验室以石油类标准溶液，配制空白加标样品测定的方法检出限和测定下限原始测试数据见附表 1-4-1～附表 1-4-8。

附表 1-4-1 方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：黑龙江省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 3 月 17 日～19 日、2025 年 5 月 27 日

平行样品编号		试样（1000:25）		试样（500:50）
		0.05 mg/L	0.03 mg/L	0.16 mg/L
测定结果（mg/L）	1	0.053	0.035	0.148
	2	0.050	0.034	0.158
	3	0.049	0.034	0.179
	4	0.051	0.033	0.174
	5	0.052	0.032	0.134
	6	0.052	0.031	0.153
	7	0.051	0.033	0.143
平均值 $\bar{x}_1$（mg/L）		0.051	0.033	0.156
标准偏差 S_1（mg/L）		0.0013	0.0013	0.016
方差 S^2		1.81×10^{-6}	1.81×10^{-6}	/

方差比	1.00	/
t 值	2.681	3.143
组合标准偏差 S_p	0.0013	/
计算的方法检出限（mg/L）	0.0035	0.051
方法检出限（mg/L）	0.004	0.06
测定下限（mg/L）	0.016	0.024

附表 1-4-2　方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 3 月 4 日～5 日、2025 年 5 月 28 日

平行样品编号		试样（1000:25）	试样（500:50）
测定结果（mg/L）	1	0.031	0.143
	2	0.030	0.145
	3	0.031	0.131
	4	0.035	0.129
	5	0.032	0.126
	6	0.028	0.117
	7	0.032	0.127
平均值 $\bar{x}_2$（mg/L）		0.031	0.131
标准偏差 S_2（mg/L）		0.0021	0.010
t 值		3.143	3.143
计算的方法检出限（mg/L）		0.0067	0.031
方法检出限（mg/L）		0.007	0.04
测定下限（mg/L）		0.028	0.016

附表 1-4-3　方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 3 月 23 日～26 日、、2025 年 5 月 28 日

平行样品编号		试样（1000:25）		试样（500:50）
		0.05 mg/L	0.03 mg/L	0.16 mg/L
测定结果（mg/L）	1	0.058	0.023	0.149
	2	0.053	0.024	0.129
	3	0.053	0.026	0.162
	4	0.058	0.025	0.166
	5	0.051	0.029	0.131
	6	0.050	0.030	0.151
	7	0.056	0.023	0.166
平均值 $\bar{x}_3$（mg/L）		0.054	0.026	0.151
标准偏差 S_3（mg/L）		0.0032	0.0028	0.016

方差 S^2	1.05×10^{-5}	7.90×10^{-6}	/
方差比	1.325		/
t 值	2.681		3.143
组合标准偏差 S_p	0.0030		/
计算的方法检出限（mg/L）	0.0080		0.049
方法检出限（mg/L）	0.008		0.05
测定下限（mg/L）	0.032		0.20

附表 1-4-4　方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2021 年 4 月 8 日～9 日、2025 年 5 月 27 日

平行样品编号		试样（1000:25）	试样（500:50）
测定结果（mg/L）	1	0.029	0.164
	2	0.029	0.171
	3	0.034	0.191
	4	0.034	0.193
	5	0.029	0.192
	6	0.032	0.160
	7	0.030	0.190
平均值 $\bar{x}_4$（mg/L）		0.031	0.180
标准偏差 S_4（mg/L）		0.0023	0.015
t 值		3.143	3.143
计算的方法检出限（mg/L）		0.0072	0.046
方法检出限（mg/L）		0.008	0.05
测定下限（mg/L）		0.032	0.20

附表 1-4-5　方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 4 月 12 日～14 日、2025 年 5 月 28 日

平行样品编号		试样（1000:25）	试样（500:50）
测定结果（mg/L）	1	0.032	0.137
	2	0.037	0.159
	3	0.033	0.143
	4	0.034	0.150
	5	0.034	0.137
	6	0.027	0.129
	7	0.034	0.142
	8	/	0.170

平均值 $\bar{x}_5$（mg/L）	0.033	0.146
标准偏差 S_5（mg/L）	0.0030	0.013
t 值	3.143	2.998
计算的方法检出限（mg/L）	0.0096	0.040
方法检出限（mg/L）	0.01	0.04
测定下限（mg/L）	0.04	0.16

附表 1-4-6　方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 4 月 18 日～19 日、2025 年 5 月 28 日

平行样品编号		试样（1000:25）	试样（500:50）
测定结果（mg/L）	1	0.035	0.150
	2	0.037	0.150
	3	0.041	0.158
	4	0.034	0.159
	5	0.034	0.167
	6	0.033	0.168
	7	0.032	0.180
平均值 $\bar{x}_6$（mg/L）		0.035	0.162
标准偏差 S_6（mg/L）		0.0030	0.011
t 值		3.143	3.143
计算的方法检出限（mg/L）		0.0095	0.034
方法检出限（mg/L）		0.01	0.04
测定下限（mg/L）		0.04	0.16

附表 1-4-7 方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：江西省九江生态环境监测中心

测试日期：2024 年 10 月 9 日、2025 年 5 月 28 日

平行样品编号		试样（1000:25）	试样（500:50）
测定结果（mg/L）	1	0.027	0.153
	2	0.032	0.159
	3	0.030	0.141
	4	0.031	0.169
	5	0.033	0.144
	6	0.030	0.142
	7	0.029	0.173
平均值 $\bar{x}_7$（mg/L）		0.030	0.154
标准偏差 S_7（mg/L）		0.0020	0.013
t 值		3.143	3.143

计算的方法检出限（mg/L）	0.0062	0.041
方法检出限（mg/L）	0.007	0.05
测定下限（mg/L）	0.028	0.20

附表 1-4-8　方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：敦化市生态环境监测站

测试日期：2024 年 9 月 20 日、2025 年 5 月 28 日

平行样品编号		试样（1000:25）	试样（500:50）
测定结果（mg/L）	1	0.032	0.141
	2	0.032	0.147
	3	0.034	0.164
	4	0.032	0.162
	5	0.029	0.171
	6	0.028	0.162
	7	0.036	0.174
平均值 $\bar{x}_8$（mg/L）		0.032	0.160
标准偏差 S_8（mg/L）		0.0027	0.012
t 值		3.143	3.143
计算的方法检出限（mg/L）		0.0086	0.038
方法检出限（mg/L）		0.009	0.04
测定下限（mg/L）		0.036	0.16

1.3　方法精密度测试数据

将 8 家实验室精密度数据进行汇总，标准溶液精密度测定数据见附表 1-5-1～附表 1-5-8，空白加标精密度数据见附表 1-6-1～附表 1-6-8，实际样品精密度数据见附表 1-7-1～附表 1-7-8。

附表 1-5-1　标准溶液精密度测试数据

验证单位：黑龙江省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 3 月 17 日～19 日

平行样品编号		试样		
		5.00 mg/L（自行配制）	50.0 mg/L（自行配制）	100 mg/L（自行配制）
测定结果（mg/L）	1	5.01	50.7	100
	2	5.05	49.8	101
	3	4.95	50.6	100
	4	5.09	50.5	100
	5	4.98	50.8	99.7

	6	5.07	50.8	99.5
平均值 $\bar{x}_1$（mg/L）		5.02	50.5	100
标准偏差 S_1（mg/L）		0.054	0.38	0.52
相对标准偏差 RSD_1（%）		1.1	0.75	0.52

附表 1-5-2　标准溶液精密度测试数据

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 3 月 4 日～5 日

平行样品编号		试样		
		5.00 mg/L（自行配制）	50.0 mg/L（自行配制）	100 mg/L（自行配制）
测定结果（mg/L）	1	4.95	49.3	99.4
	2	5.00	50.0	99.2
	3	4.97	49.9	99.2
	4	5.00	50.0	99.1
	5	5.00	49.6	99.4
	6	4.90	49.6	99.4
平均值 $\bar{x}_2$（mg/L）		4.97	49.7	99.2
标准偏差 S_2（mg/L）		0.040	0.28	0.13
相对标准偏差 RSD_2（%）		0.80	0.56	0.13

附表 1-5-3　标准溶液精密度测试数据

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 3 月 23 日～26 日

平行样品编号		试样		
		5.00 mg/L（自行配制）	50.0 mg/L（自行配制）	100 mg/L（自行配制）
测定结果（mg/L）	1	5.00	49.3	100
	2	4.98	49.5	100
	3	5.19	50.0	99.8
	4	4.80	49.4	99.1
	5	4.95	49.2	99.5
	6	5.02	49.1	99.4
平均值 $\bar{x}_3$（mg/L）		4.99	49.4	99.6
标准偏差 S_3（mg/L）		0.13	0.32	0.36
相对标准偏差 RSD_3（%）		2.5	0.65	0.36

附表 1-5-4　标准溶液精密度测试数据

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2021 年 4 月 8 日～9 日

平行样品编号		试样		
		5.00 mg/L（自行配制）	50.0 mg/L（自行配制）	100 mg/L（自行配制）
测定结果（mg/L）	1	5.14	50.8	99.5
	2	5.14	50.9	99.1
	3	5.02	50.9	98.9
	4	5.04	51	99.9
	5	4.94	50.5	98.8
	6	4.94	51.1	99.1
平均值 $\bar{x}_4$（mg/L）		5.04	50.9	99.2
标准偏差 S_4（mg/L）		0.090	0.21	0.41
相对标准偏差 RSD_4（%）		1.8	0.41	0.42

附表 1-5-5　标准溶液精密度测试数据

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 4 月 12 日～14 日

平行样品编号		试样		
		5.00 mg/L（自行配制）	50.0 mg/L（自行配制）	100 mg/L（自行配制）
测定结果（mg/L）	1	4.82	50.1	100
	2	4.91	50.3	101
	3	4.88	50.4	100
	4	4.92	50.1	101
	5	4.94	50.1	100
	6	4.95	50.6	100
平均值 $\bar{x}_5$（mg/L）		4.90	50.3	100
标准偏差 S_5（mg/L）		0.048	0.21	0.52
相对标准偏差 RSD_5（%）		1.0	0.41	0.51

附表 1-5-6　标准溶液精密度测试数据

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 4 月 18 日～19 日

平行样品编号		试样		
		5.00 mg/L（自行配制）	50.0 mg/L（自行配制）	100 mg/L（自行配制）
测定结果（mg/L）	1	5.00	49.3	100
	2	4.98	49.5	100
	3	5.19	50.0	99.8

	4	4.80	49.4	99.1
	5	4.95	51.2	99.5
	6	5.02	49.1	99.4
平均值 $\bar{x}_6$（mg/L）		4.99	49.8	99.6
标准偏差 S_6（mg/L）		0.13	0.77	0.36
相对标准偏差 RSD_6（%）		2.5	1.6	0.36

附表 1-5-7　标准溶液精密度测试数据

验证单位：江西省九江生态环境监测中心

测试日期：2020 年 8 月 18 日～20 日

平行样品编号		试样		
		5.00 mg/L（自行配制）	50.0 mg/L（自行配制）	100 mg/L（自行配制）
测定结果（mg/L）	1	5.03	50.2	101
	2	5.05	50.1	99.9
	3	5.05	50.5	99.3
	4	5.01	50.1	99.7
	5	5.00	50.1	99.9
	6	5.10	50.3	99.9
平均值 $\bar{x}_7$（mg/L）		5.04	50.2	100
标准偏差 S_7（mg/L）		0.036	0.16	0.56
相对标准偏差 RSD_7（%）		0.70	0.32	0.57

附表 1-5-8　标准溶液精密度测试数据

验证单位：敦化市生态环境监测站

测试日期：2020 年 7 月 29 日～31 日

平行样品编号		试样		
		5.00 mg/L（自行配制）	50.0 mg/L（自行配制）	100 mg/L（自行配制）
测定结果（mg/L）	1	4.93	51	101
	2	4.97	50.6	101
	3	5.21	51	101
	4	5.22	51	100
	5	5.26	50.6	101
	6	5.32	50.7	100
平均值 $\bar{x}_8$（mg/L）		5.15	50.8	101
标准偏差 S_8（mg/L）		0.16	0.20	0.52
相对标准偏差 RSD_8（%）		3.1	0.40	0.51

附表 1-6-1　空白加标精密度测试数据

验证单位：黑龙江省生态环境监测中心

测试日期：2024 年 9 月 24 日

平行样品编号		纯 水		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果（mg/L）	1	0.055	0.486	1.04
	2	0.052	0.487	1.01
	3	0.052	0.497	1.05
	4	0.052	0.508	1.04
	5	0.046	0.463	1.00
	6	0.050	0.502	0.917
平均值 $\bar{x}_1$（mg/L）		0.051	0.491	1.01
标准偏差 S_1（mg/L）		0.0030	0.016	0.049
相对标准偏差 RSD_1（%）		5.8	3.2	4.9

附表 1-6-2　空白加标精密度测试数据

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2024 年 9 月 23 日

平行样品编号		纯 水		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果（mg/L）	1	0.048	0.472	0.941
	2	0.053	0.471	0.935
	3	0.050	0.469	0.935
	4	0.052	0.467	0.934
	5	0.049	0.430	0.932
	6	0.055	0.432	0.929
平均值 $\bar{x}_2$（mg/L）		0.051	0.457	0.934
标准偏差 S_2（mg/L）		0.0026	0.020	0.0040
相对标准偏差 RSD_2（%）		5.2	4.4	0.43

附表 1-6-3　空白加标精密度测试数据

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2024 年 10 月 15 日～16 日

平行样品编号		纯 水		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果（mg/L）	1	0.050	0.440	0.984
	2	0.046	0.466	0.952

	3	0.041	0.448	0.898
	4	0.046	0.492	0.987
	5	0.052	0.447	0.952
	6	0.059	0.445	0.922
平均值 $\bar{x}_3$（mg/L）		0.049	0.456	0.949
标准偏差 S_3（mg/L）		0.0062	0.020	0.035
相对标准偏差 RSD_3（%）		13	4.3	3.7

附表 1-6-4　空白加标精密度测试数据

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2024 年 9 月 19 日～20 日

平行样品编号		纯 水		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果（mg/L）	1	0.046	0.488	1.02
	2	0.049	0.504	1.04
	3	0.051	0.478	1.02
	4	0.048	0.473	0.998
	5	0.050	0.476	0.978
	6	0.047	0.471	0.971
平均值 $\bar{x}_4$（mg/L）		0.048	0.482	1.00
标准偏差 S_4（mg/L）		0.0019	0.012	0.027
相对标准偏差 RSD_4（%）		4.0	2.6	2.7

附表 1-6-5　空白加标精密度测试数据

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2024 年 9 月 11 日

平行样品编号		纯 水		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果（mg/L）	1	0.054	0.446	0.950
	2	0.052	0.478	0.988
	3	0.052	0.469	0.966
	4	0.053	0.451	0.951
	5	0.050	0.471	0.930
	6	0.050	0.473	0.946
平均值 $\bar{x}_5$（mg/L）		0.052	0.465	0.955
标准偏差 S_5（mg/L）		0.0016	0.013	0.020
相对标准偏差 RSD_5（%）		3.1	2.8	2.1

附表 1-6-6　空白加标精密度测试数据

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2024 年 9 月 25 日

平行样品编号		纯 水		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果（mg/L）	1	0.053	0.508	1.08
	2	0.052	0.529	1.08
	3	0.049	0.516	1.04
	4	0.049	0.508	1.03
	5	0.051	0.512	1.06
	6	0.052	0.509	1.05
平均值 $\bar{x}_6$（mg/L）		0.051	0.51	1.06
标准偏差 S_6（mg/L）		0.0017	0.0081	0.021
相对标准偏差 RSD_6（%）		3.3	1.6	2.0

附表 1-6-7 空白加标精密度测试数据

验证单位：江西省九江生态环境监测中心

测试日期：2024 年 9 月 23 日

平行样品编号		纯 水					
		OIL- 480			JLBG-125		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果（mg/L）	1	0.052	0.495	1.01	0.049	0.476	1.04
	2	0.058	0.497	1.04	0.047	0.476	1.04
	3	0.052	0.503	0.98	0.047	0.477	1.03
	4	0.049	0.504	1.00	0.049	0.478	1.03
	5	0.053	0.504	0.98	0.049	0.480	1.03
	6	0.054	0.505	1.00	0.049	0.480	1.03
平均值 $\bar{x}_7$（mg/L）		0.053	0.501	1.00	0.048	0.478	1.03
标准偏差 S_7（mg/L）		0.0030	0.0042	0.022	0.0010	0.0018	0.0052
相对标准偏差 RSD_7（%）		5.6	0.84	2.2	2.1	0.38	0.50

附表 1-6-8　空白加标精密度测试数据

验证单位：敦化市生态环境监测站

测试日期：2024 年 9 月 20 日

平行样品编号		纯 水		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果（mg/L）	1	0.051	0.441	0.906

	2	0.052	0.473	0.939
	3	0.048	0.470	0.986
	4	0.052	0.480	0.978
	5	0.050	0.488	0.938
	6	0.048	0.490	0.980
平均值 $\bar{x}_8$（mg/L）		0.050	0.474	0.955
标准偏差 S_8（mg/L）		0.0018	0.018	0.032
相对标准偏差 RSD_8（%）		3.7	3.8	3.3

附表 1-7-1　实际样品加标精密度测试数据

验证单位：黑龙江省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 3 月 17 日～19 日

平行样品编号		实际样品								
		样品 1（地表水 ）			样品 2（地下水）			样品 3（海水）		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果（mg/L）	1	0.046	0.549	0.934	0.050	0.522	0.987	0.054	0.521	0.873
	2	0.050	0.549	0.937	0.051	0.519	0.980	0.052	0.523	0.968
	3	0.047	0.520	0.933	0.047	0.548	1.07	0.049	0.521	0.971
	4	0.048	0.514	0.957	0.050	0.521	1.08	0.048	0.518	0.948
	5	0.045	0.508	0.961	0.048	0.521	1.03	0.049	0.515	0.965
	6	0.052	0.512	0.900	0.047	0.522	1.07	0.047	0.528	0.921
平均值 $\bar{x}_1$（mg/L）		0.048	0.525	0.937	0.049	0.526	1.04	0.050	0.521	0.941
标准偏差 S_1（mg/L）		0.0026	0.019	0.022	0.0017	0.011	0.044	0.0026	0.0044	0.038
相对标准偏差 RSD_1（%）		5.4	3.6	2.3	3.5	2.1	4.3	5.3	0.85	4.1

附表 1-7-2　实际样品加标精密度测试数据

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 3 月 4 日～5 日

平行样品编号		实际样品								
		样品 1（地表水 ）			样品 2（地下水）			样品 3（海水）		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果（mg/L）	1	0.051	0.483	0.988	0.049	0.472	0.973	0.048	0.522	1.03
	2	0.050	0.472	1.04	0.047	0.474	1.06	0.051	0.520	1.04
	3	0.048	0.484	1.04	0.048	0.481	0.999	0.049	0.510	1.02
	4	0.050	0.472	0.984	0.050	0.477	0.996	0.050	0.494	1.02
	5	0.050	0.483	1.03	0.048	0.483	1.06	0.051	0.518	1.01

	6	0.050	0.525	1.03	0.051	0.475	1.05	0.050	0.515	0.977
平均值 $\bar{x}_2$（mg/L）		0.050	0.486	1.02	0.049	0.477	1.02	0.050	0.513	1.02
标准偏差 S_2（mg/L）		0.0010	0.020	0.026	0.0015	0.0042	0.038	0.0012	0.010	0.022
相对标准偏差 RSD_2（%）		2.0	4.0	2.5	3.0	0.89	3.7	2.4	2.0	2.1

附表 1-7-3　实际样品加标精密度测试数据

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 3 月 23 日～26 日

平行样品编号										
		样品 1（地表水 ）			样品 2（地下水）			样品 3（海水）		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果（mg/L）	1	0.052	0.539	0.978	0.052	0.452	0.984	0.051	0.508	0.977
	2	0.048	0.526	0.976	0.056	0.455	0.997	0.050	0.508	0.966
	3	0.046	0.484	0.966	0.052	0.462	0.971	0.048	0.486	0.990
	4	0.052	0.478	0.992	0.048	0.468	0.985	0.047	0.468	0.969
	5	0.050	0.488	0.961	0.056	0.457	0.978	0.050	0.461	0.984
	6	0.047	0.485	0.964	0.051	0.450	0.968	0.047	0.461	0.966
平均值 $\bar{x}_3$（mg/L）		0.049	0.500	0.973	0.052	0.457	0.981	0.049	0.482	0.975
标准偏差 S_3（mg/L）		0.0026	0.026	0.011	0.0031	0.0067	0.011	0.0017	0.022	0.010
相对标准偏差 RSD_3（%）		5.2	5.1	1.2	5.9	1.5	1.1	3.5	4.6	1.0

附表 1-7-4　实际样品加标精密度测试数据

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2021 年 4 月 8 日～9 日

平行样品编号		地表水			地下水			海水		
		样品 1（地表水 ）			样品 2（地下水）			样品 3（海水）		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果（mg/L）	1	0.053	0.517	0.992	0.046	0.510	1.088	0.051	0.507	0.937
	2	0.051	0.519	0.969	0.047	0.512	0.949	0.048	0.507	0.936
	3	0.052	0.476	0.960	0.052	0.502	0.997	0.047	0.505	0.917
	4	0.053	0.505	0.952	0.053	0.481	0.924	0.050	0.522	0.954
	5	0.054	0.496	0.930	0.052	0.477	1.030	0.051	0.500	0.952
	6	0.053	0.505	0.943	0.051	0.507	0.899	0.051	0.503	0.938
平均值 $\bar{x}_4$（mg/L）		0.053	0.503	0.958	0.050	0.498	0.981	0.050	0.507	0.939

标准偏差 S_4（mg/L）	0.0010	0.016	0.022	0.0029	0.015	0.071	0.0018	0.0077	0.013
相对标准偏差 RSD_4（%）	2.0	3.1	2.3	5.8	3.1	7.2	3.5	1.5	1.4

附表 1-7-5　实际样品加标精密度测试数据

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 4 月 12 日～14 日

平行样品编号		实际样品								
		样品 1（地表水 ）			样品 2（地下水）			样品 3（海水）		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果（mg/L）	1	0.049	0.478	0.885	0.047	0.432	0.951	0.049	0.486	0.799
	2	0.048	0.485	0.818	0.051	0.507	0.976	0.053	0.501	0.943
	3	0.050	0.438	0.933	0.049	0.510	0.880	0.054	0.5	0.921
	4	0.051	0.359	0.802	0.050	0.464	0.941	0.050	0.487	0.834
	5	0.050	0.470	0.968	0.051	0.404	0.919	0.052	0.447	0.981
	6	0.048	0.513	0.969	0.050	0.482	0.942	0.051	0.431	1.01
平均值 $\bar{x}_5$（mg/L）		0.049	0.457	0.896	0.050	0.466	0.935	0.052	0.475	0.915
标准偏差 S_5（mg/L）		0.0012	0.054	0.073	0.0015	0.042	0.033	0.0019	0.029	0.083
相对标准偏差 RSD_5（%）		2.5	12	8.2	3.0	9.0	3.5	3.6	6.2	9.0

附表 1-7-6　实际样品加标精密度测试数据

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 4 月 18 日～19 日

平行样品编号		实际样品								
		样品 1（地表水 ）			样品 2（地下水）			样品 3（海水）		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果（mg/L）	1	0.053	0.510	1.04	0.054	0.419	0.958	0.050	0.531	1.01
	2	0.054	0.510	1.00	0.048	0.509	1.03	0.048	0.511	1.02
	3	0.057	0.515	0.966	0.049	0.512	0.938	0.042	0.509	0.995
	4	0.049	0.506	0.955	0.046	0.518	0.988	0.047	0.535	1.01
	5	0.057	0.513	0.982	0.053	0.508	1.00	0.049	0.523	1.02
	6	0.049	0.520	0.995	0.048	0.503	1.03	0.044	0.512	0.921
平均值 $\bar{x}_6$（mg/L）		0.053	0.512	0.990	0.050	0.495	0.991	0.047	0.520	0.996
标准偏差 S_6（mg/L）		0.0036	0.0048	0.030	0.0031	0.038	0.038	0.0031	0.011	0.038
相对标准偏差 RSD_6（%）		6.8	0.95	3.0	6.3	7.6	3.8	6.6	2.1	3.8

附表 1-7-7　实际样品加标精密度测试数据

验证单位：江西省九江生态环境监测中心

测试日期：2020 年 8 月 18 日～20 日

平行样品编号		实际样品								
		样品 1（地表水 ）			样品 2（地下水）			样品 3（海水）		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果（mg/L）	1	0.053	0.504	0.962	0.048	0.459	0.994	0.048	0.466	0.970
	2	0.052	0.457	0.960	0.050	0.485	1.02	0.052	0.488	0.994
	3	0.051	0.500	0.961	0.051	0.503	0.971	0.050	0.485	1.02
	4	0.052	0.477	0.966	0.050	0.504	0.985	0.055	0.495	0.970
	5	0.047	0.483	0.961	0.051	0.484	1.02	0.052	0.469	0.932
	6	0.051	0.504	0.974	0.053	0.490	0.985	0.050	0.483	0.951
平均值 $\bar{x}_7$（mg/L）		0.051	0.488	0.964	0.050	0.488	0.996	0.051	0.481	0.973
标准偏差 S_7（mg/L）		0.0021	0.019	0.0053	0.0016	0.016	0.020	0.0024	0.011	0.031
相对标准偏差 RSD_7（%）		4.1	3.8	0.55	3.2	3.4	2.0	4.7	2.3	3.2

附表 1-7-8　实际样品加标精密度测试数据

验证单位：敦化市生态环境监测站

测试日期：2020 年 7 月 29 日～31 日

平行样品编号		实际样品								
		样品 1（地表水 ）			样品 2（地下水）			样品 3（海水）		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果（mg/L）	1	0.052	0.486	1.004	0.048	0.485	0.986	0.050	0.500	0.939
	2	0.051	0.478	0.984	0.050	0.491	0.979	0.050	0.480	1.01
	3	0.048	0.500	0.987	0.051	0.482	0.981	0.052	0.506	0.989
	4	0.051	0.496	0.885	0.052	0.518	1.02	0.051	0.509	0.986
	5	0.050	0.490	1.019	0.046	0.498	0.988	0.052	0.489	1.01
	6	0.050	0.481	0.873	0.047	0.491	1.01	0.049	0.474	0.937
平均值 $\bar{x}_8$（mg/L）		0.050	0.489	0.959	0.049	0.494	0.994	0.051	0.493	0.978
标准偏差 S_8（mg/L）		0.0014	0.0085	0.063	0.0024	0.013	0.017	0.0012	0.014	0.033
相对标准偏差 RSD_8（%）		2.7	1.8	6.6	4.8	2.6	1.7	2.4	2.9	3.4

1.4　方法正确度测试数据

将 8 家实验室正确度数据进行汇总，标准溶液正确度测定数据见附表 1-8-1～附表 1-8-8，空白加标正确度数据见附表 1-9-1～附表 1-9-8，实际样品正确度数据见附表 1-10-1～附表

1-10-8。

附表 1-8-1　标准溶液正确度测试数据

验证单位：黑龙江省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 3 月 17 日~19 日

平行样品编号		试样		
		5.00 mg/L（自行配制）	50.0 mg/L（自行配制）	100 mg/L（自行配制）
测定结果（mg/L）	1	5.01	50.7	100
	2	5.05	49.8	101
	3	4.95	50.6	100
	4	5.09	50.5	100
	5	4.98	50.8	99.7
	6	5.07	50.8	99.5
平均值 $\bar{x}_1$（mg/L）		5.02	50.5	100
相对误差（%）		0.40	1.6	0

附表 1-8-2　标准溶液正确度测试数据

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 3 月 4 日～5 日

平行样品编号		试样		
		5.00 mg/L（自行配制）	50.0 mg/L（自行配制）	100 mg/L（自行配制）
测定结果（mg/L）	1	4.95	49.3	99.4
	2	5.00	50.0	99.2
	3	4.97	49.9	99.2
	4	5.00	50.0	99.1
	5	5.00	49.6	99.4
	6	4.90	49.6	99.4
平均值 $\bar{x}_2$（mg/L）		4.97	49.7	99.2
相对误差（%）		-0.60	-0.60	-0.80

附表 1-8-3　标准溶液正确度测试数据

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 3 月 23 日～26 日

平行样品编号		试样		
		5.00 mg/L（自行配制）	50.0 mg/L（自行配制）	100 mg/L（自行配制）
测定结果（mg/L）	1	5.00	49.3	100
	2	4.98	49.5	100

	3	5.19	50.0	99.8
	4	4.80	49.4	99.1
	5	4.95	49.2	99.5
	6	5.02	49.1	99.4
平均值 $\bar{x}_3$（mg/L）		4.99	49.4	99.6
相对误差（%）		-0.20	-1.2	-0.40

附表 1-8-4　标准溶液正确度测试数据

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2021 年 4 月 8 日～9 日

平行样品编号		试样		
		5.00 mg/L（自行配制）	50.0 mg/L（自行配制）	100 mg/L（自行配制）
测定结果（mg/L）	1	5.14	50.8	99.5
	2	5.14	50.9	99.1
	3	5.02	50.9	98.9
	4	5.04	51	99.9
	5	4.94	50.5	98.8
	6	4.94	51.1	99.1
平均值 $\bar{x}_4$（mg/L）		5.04	50.9	99.2
相对误差（%）		0.80	1.8	-0.80

附表 1-8-5　标准溶液正确度测试数据

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 4 月 12 日～14 日

平行样品编号		试样		
		5.00 mg/L（自行配制）	50.0 mg/L（自行配制）	100 mg/L（自行配制）
测定结果（mg/L）	1	4.82	50.1	100
	2	4.91	50.3	101
	3	4.88	50.4	100
	4	4.92	50.1	101
	5	4.94	50.1	100
	6	4.95	50.6	100
平均值 $\bar{x}_5$（mg/L）		4.90	50.3	100
相对误差（%）		-2.0	0.60	0

附表 1-8-6　标准溶液正确度测试数据

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 4 月 18 日～19 日

平行样品编号		试样		
		5.00 mg/L（自行配制）	50.0 mg/L（自行配制）	100 mg/L（自行配制）
测定结果（mg/L）	1	5.00	49.3	100
	2	4.98	49.5	100
	3	5.19	50.0	99.8
	4	4.80	49.4	99.1
	5	4.95	51.2	99.5
	6	5.02	49.1	99.4
平均值 $\bar{x}_6$（mg/L）		4.99	49.8	99.6
相对误差（%）		-0.20	-0.40	-0.40

附表 1-8-7　标准溶液正确度测试数据

验证单位：江西省九江生态环境监测中心

测试日期：2020 年 8 月 18 日～20 日

平行样品编号		试样		
		5.00 mg/L（自行配制）	50.0 mg/L（自行配制）	100 mg/L（自行配制）
测定结果（mg/L）	1	5.03	50.2	101
	2	5.05	50.1	99.9
	3	5.05	50.5	99.3
	4	5.01	50.1	99.7
	5	5.00	50.1	99.9
	6	5.10	50.3	99.9
平均值 $\bar{x}_7$（mg/L）		5.04	50.2	100
相对误差（%）		0.80	0.40	0

附表 1-8-8　标准溶液正确度测试数据

验证单位：敦化市生态环境监测站

测试日期：2020 年 7 月 29 日～31 日

平行样品编号		试样		
		5.00 mg/L（自行配制）	50.0 mg/L（自行配制）	100 mg/L（自行配制）
测定结果（mg/L）	1	4.93	51	101
	2	4.97	50.6	101
	3	5.21	51	101
	4	5.22	51	100

	5	5.26	50.6	101
	6	5.32	50.7	100
平均值 $\bar{x}_8$（mg/L）		5.15	50.8	101
相对误差（%）		3.0	1.6	1.0

附表 1-9-1　空白加标正确度测试数据

验证单位：黑龙江省生态环境监测中心

测试日期：2024 年 9 月 24 日

平行样品编号		纯 水		
		加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3
测定结果（mg）	1	0.055	0.486	1.04
	2	0.052	0.487	1.01
	3	0.052	0.497	1.05
	4	0.052	0.508	1.04
	5	0.046	0.463	1.00
	6	0.050	0.502	0.917
平均值 $\bar{x}_1$（mg）		0.051	0.491	1.01
加标量μ（mg）		0.05	0.50	1.00
加标回收率平均值 P_1（%）		102	98.2	101
加标回收率范围（%）		92.0～110	92.6～102	91.7～105
扣除实验室空白均值后加标回收率范围（%）		86.0～104	92.0～101	91.4～105

附表 1-9-2　空白加标正确度测试数据

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2024 年 9 月 23 日

平行样品编号		纯 水		
		加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3
测定结果（mg）	1	0.048	0.472	0.941
	2	0.053	0.471	0.935
	3	0.050	0.469	0.935
	4	0.052	0.467	0.934
	5	0.049	0.430	0.932
	6	0.055	0.432	0.929
平均值 $\bar{x}_2$（mg）		0.051	0.457	0.934
加标量μ（mg）		0.05	0.50	1.00
加标回收率平均值 P_2（%）		102	91.4	93.4
加标回收率范围（%）		96.0～110	86.0～94.4	92.9～94.1

扣除实验室空白均值后 加标回收率范围（%）	96.0～110	86.0～94.4	92.9～94.1

附表 1-9-3　空白加标精密度测试数据

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2024 年 10 月 15 日～16 日

平行样品编号		纯 水		
		加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3
测定结果（mg）	1	0.050	0.440	0.984
	2	0.046	0.466	0.952
	3	0.041	0.448	0.898
	4	0.046	0.492	0.987
	5	0.052	0.447	0.952
	6	0.059	0.445	0.922
平均值 $\bar{x}_3$（mg）		0.049	0.456	0.949
加标量μ（mg）		0.05	0.50	1.00
加标回收率平均值 P_3（%）		98.0	91.2	94.9
加标回收率范围（%）		82.0～118	88.0～98.4	92.2～98.7
扣除实验室空白均值后 加标回收率范围（%）		78.0～114	87.6～98.0	92.0～98.5

附表 1-9-4　空白加标正确度测试数据

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2024 年 9 月 19 日～9 月 20 日

平行样品编号		纯 水		
		加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3
测定结果（mg）	1	0.046	0.488	1.02
	2	0.049	0.504	1.04
	3	0.051	0.478	1.02
	4	0.048	0.473	0.998
	5	0.050	0.476	0.978
	6	0.047	0.471	0.971
平均值 $\bar{x}_4$（mg）		0.048	0.482	1.00
加标量μ（mg）		0.05	0.50	1.00
加标回收率 P_4（%）		96.0	96.4	100
加标回收率范围（%）		92.0～102	94.2～101	97.1～104
扣除实验室空白均值后 加标回收率范围（%）		88.0～98.0	93.8～100	96.9～104

附表 1-9-5　空白加标正确度测试数据

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2024 年 9 月 11 日

平行样品编号		纯 水		
		加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3
测定结果（mg）	1	0.054	0.446	0.950
	2	0.052	0.478	0.988
	3	0.052	0.469	0.966
	4	0.053	0.451	0.951
	5	0.050	0.471	0.930
	6	0.050	0.473	0.946
平均值 $\bar{x}_5$（mg）		0.052	0.465	0.955
加标量μ（mg）		0.05	0.50	1.00
加标回收率 P_5（%）		104	93.0	95.5
加标回收率范围（%）		100～108	89.2～95.6	93.0～98.8
扣除实验室空白均值后 加标回收率范围（%）		92.0～100	88.4～94.8	92.6～98.0

附表 1-9-6　空白加标正确度测试数据

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2024 年 9 月 25 日

平行样品编号		纯 水		
		加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3
测定结果（mg）	1	0.053	0.508	1.08
	2	0.052	0.529	1.08
	3	0.049	0.516	1.04
	4	0.049	0.508	1.03
	5	0.051	0.512	1.06
	6	0.052	0.509	1.05
平均值 $\bar{x}_6$（mg）		0.051	0.51	1.06
加标量μ（mg）		0.05	0.50	1.00
加标回收率 P_6（%）		102	102	106
加标回收率范围（%）		98.0～106	102～106	103～108
扣除实验室空白均值后 加标回收率范围（%）		92.0～100	101～105	103～108

附表 1-9-7　空白加标正确度测试数据

验证单位：江西省九江生态环境监测中心

测试日期：2024 年 9 月 23 日

平行样品编号		纯 水					
		OIL- 480			JLBG-125		
		加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3
测定结果（mg）	1	0.052	0.495	1.01	0.049	0.476	1.04
	2	0.058	0.497	1.04	0.047	0.476	1.04
	3	0.052	0.503	0.98	0.047	0.477	1.03
	4	0.049	0.504	1.00	0.049	0.478	1.03
	5	0.053	0.504	0.98	0.049	0.480	1.03
	6	0.054	0.505	1.00	0.049	0.480	1.03
平均值 $\bar{x}_7$（mg）		0.053	0.501	1.00	0.048	0.478	1.03
加标量μ（mg）		0.05	0.50	1.00	0.05	0.50	1.00
加标回收率 P_7（%）		106	100	100	96.0	95.6	103
加标回收率范围（%）		98.0～116	99.0～101	98.0～104	94.0～98.0	95.2～96.0	103～104
扣除实验室空白后加标回收率范围（%）		94.0～112	98.6～100	98.0～104	90.0～94.0	94.8～95.6	103～104

附表 1-9-8　空白加标正确度测试数据

验证单位：敦化市生态环境监测站

测试日期：2024 年 9 月 20 日

平行样品编号		纯 水		
		加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3
测定结果（mg）	1	0.051	0.441	0.906
	2	0.052	0.473	0.939
	3	0.048	0.470	0.986
	4	0.052	0.480	0.978
	5	0.050	0.488	0.938
	6	0.048	0.490	0.980
平均值 $\bar{x}_8$（mg）		0.050	0.474	0.955
加标量μ（mg）		0.05	0.50	1.00
加标回收率 P_8（%）		100	94.8	95.5
加标回收率范围（%）		96.0～104	88.2～98.0	90.6～98.6
扣除实验室空白均值后加标回收率范围（%）		94.0～100	88.0～97.8	90.5～98.5

附表 1-10-1　实际样品正确度测试数据

验证单位：黑龙江省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 3 月 17 日～19 日

平行样品编号		实际样品											
		样品 1（地表水 ）				样品 2（地下水）				样品 3（海水）			
		实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3	实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3	实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3
测定结果（mg）	1	0.003	0.046	0.549	0.934	0.006	0.050	0.522	0.987	0.005	0.054	0.521	0.873
	2	0.003	0.050	0.549	0.937	0.000	0.051	0.519	0.980	0	0.052	0.523	0.968
	3	0.003	0.047	0.520	0.933	0.003	0.047	0.548	1.07	0	0.049	0.521	0.971
	4	0.002	0.048	0.514	0.957	0.005	0.050	0.521	1.08	0	0.048	0.518	0.948
	5	0.008	0.045	0.508	0.961	0.000	0.048	0.521	1.03	0.006	0.049	0.515	0.965
	6	0	0.052	0.512	0.900	0.003	0.047	0.522	1.07	0.005	0.047	0.528	0.921
平均值 $\bar{x}_1$（mg）		0.003	0.048	0.525	0.937	0.003	0.049	0.526	1.04	0.003	0.050	0.521	0.941
加标量μ（mg）		/	0.05	0.50	1.00	/	0.05	0.50	1.00	/	0.05	0.50	1.00
加标回收率平均值 P_1（%）		/	96.0	105	93.7	/	98.0	105	104	/	100	104	94.1
加标回收率范围（%）		/	90.0～104	102～110	90.0～96.1	/	94.0～102	104～110	98.0～108	/	94.0～108	103～106	87.3～97.1
扣除实际样品含量均值后加标回收率范围（%）		/	84.0～98.0	101～110	89.7～95.8	/	88.0～96.0	103～109	97.7～108	/	88.0～102	102～105	87.0～96.8

附表 1-10-2　实际样品正确度测试数据

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 3 月 4 日～5 日

平行样品编号		实际样品											
		样品 1（地表水 ）				样品 2（地下水）				样品 3（海水）			
		实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3	实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3	实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3
测定结果（mg）	1	0	0.051	0.483	0.988	0	0.049	0.472	0.973	0	0.048	0.522	1.03
	2	0.009	0.050	0.472	1.04	0	0.047	0.474	1.06	0	0.051	0.520	1.04
	3	0.002	0.048	0.484	1.04	0	0.048	0.481	0.999	0.006	0.049	0.510	1.02
	4	0	0.050	0.472	0.984	0	0.050	0.477	0.996	0.003	0.050	0.494	1.02
	5	0	0.050	0.483	1.03	0.001	0.048	0.483	1.06	0	0.051	0.518	1.01
	6	0	0.050	0.525	1.03	0	0.051	0.475	1.05	0	0.050	0.515	0.977
平均值 $\bar{x}_2$（mg）		0.002	0.050	0.486	1.02	0	0.049	0.477	1.02	0.002	0.050	0.513	1.02
加标量μ（mg）		/	0.05	0.50	1.00	/	0.05	0.50	1.02	/	0.05	0.50	1.00
加标回收率平均值 P_2（%）		/	100	97.3	102	/	98.0	95.4	102	/	100	103	102
加标回收率范围（%）		/	96.0～102	94.4～105	98.4～104	/	94.0～102	94.4～96.6	97.3～106	/	96.0～102	98.8～104	97.7～104
扣除实际样品含量均值后加标回收率范围（%）		/	92.0～98.0	94.0～105	98.2～104	/	94.0～102	94.4～96.6	97.3～106	/	92.0～98.0	98.4～104	97.5～104

附表 1-10-3 实际样品正确度测试数据

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 3 月 23 日～26 日

平行样品编号		实际样品											
		样品 1（地表水 ）				样品 2（地下水）				样品 3（海水）			
		实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3	实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3	实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3
测定结果（mg）	1	0.006	0.052	0.539	0.978	0.001	0.052	0.452	0.984	0.009	0.051	0.508	0.977
	2	0.005	0.048	0.526	0.976	0.002	0.056	0.455	0.997	0	0.050	0.508	0.966
	3	0.003	0.046	0.484	0.966	0.004	0.052	0.462	0.971	0	0.048	0.486	0.990
	4	0.001	0.052	0.478	0.992	0.002	0.048	0.468	0.985	0.003	0.047	0.468	0.969
	5	0.003	0.050	0.488	0.961	0.001	0.056	0.457	0.978	0.001	0.050	0.461	0.984
	6	0.003	0.047	0.485	0.964	0.006	0.051	0.450	0.968	0.003	0.047	0.461	0.966
平均值 $\bar{x}_3$（mg）		0.004	0.049	0.500	0.973	0.003	0.052	0.457	0.981	0.003	0.049	0.482	0.975
加标量μ（mg）		/	0.05	0.50	1.00	/	0.05	0.50	1.00	/	0.05	0.50	1.00
加标回收率平均值 P_3（%）		/	98.0	100	97.3	/	104	91.5	98.1	/	98.0	96.4	97.5
加标回收率范围（%）		/	92.0～104	95.6～108	96.1～99.2	/	96.0～112	90.0～93.6	97.1～99.7	/	94.0～102	92.2～102	96.6～99.0
扣除实际样品含量均值后加标回收率范围（%）		/	84.0～96.0	94.8～107	95.7～98.8	/	90.0～106	89.4～93.0	96.8～99.4	/	88.0～96.0	91.6～101	96.3～98.7

附表 1-10-4　实际样品正确度测试数据

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2021 年 4 月 8 日～9 日

平行样品编号		实际样品											
		样品 1（地表水 ）				样品 2（地下水）				样品 3（海水）			
		实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3	实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3	实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3
测定结果（mg）	1	0.001	0.053	0.517	0.992	0.001	0.046	0.510	1.09	0.003	0.051	0.507	0.937
	2	0	0.051	0.519	0.969	0	0.047	0.512	0.949	0.001	0.048	0.507	0.936
	3	0.001	0.052	0.476	0.960	0.008	0.052	0.502	0.997	0.001	0.047	0.505	0.917
	4	0.003	0.053	0.505	0.952	0.004	0.053	0.481	0.924	0.007	0.050	0.522	0.954
	5	0	0.054	0.496	0.930	0.003	0.052	0.477	1.03	0.006	0.051	0.500	0.952
	6	0.004	0.053	0.505	0.943	0.004	0.051	0.507	0.899	0.007	0.051	0.503	0.938
平均值 $\bar{x}_4$（mg）		0.002	0.053	0.503	0.958	0.003	0.050	0.498	0.982	0.004	0.050	0.507	0.939
加标量μ（mg）		/	0.05	0.50	1.00	/	0.05	0.50	1.00	/	0.05	0.50	1.00
加标回收率平均值 P_4（%）		/	106	101	95.8	/	100	99.6	98.2	/	100	101	93.9
加标回收率范围（%）		/	102～108	95.2～104	93.0～99.2	/	92.0～106	95.4～102	89.9～109	/	94.0～102	100～104	91.7～95.4
扣除实际样品含量均值后加标回收率范围（%）		/	98.0～104	94.8～103	92.8～99.0	/	86.0～100	94.8～102	89.6～109	/	86.0～94.0	99.2～104	91.3～95.1

附表 1-10-5　实际样品正确度测试数据

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 4 月 12 日～14 日

平行样品编号		实际样品											
		样品 1（地表水 ）				样品 2（地下水）				样品 3（海水）			
		实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3	实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3	实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3
测定结果（mg）	1	0.006	0.049	0.478	0.885	0.003	0.047	0.432	0.951	0.004	0.049	0.486	0.799
	2	0.005	0.048	0.485	0.818	0.004	0.051	0.507	0.976	0.005	0.053	0.501	0.943
	3	0.006	0.050	0.438	0.933	0	0.049	0.510	0.880	0.004	0.054	0.500	0.921
	4	0.005	0.051	0.359	0.802	0.002	0.050	0.464	0.941	0	0.050	0.487	0.834
	5	0.004	0.050	0.470	0.968	0	0.051	0.404	0.919	0.002	0.052	0.447	0.981
	6	0.006	0.048	0.513	0.969	0.001	0.050	0.482	0.942	0	0.051	0.431	1.01
平均值 $\bar{x}_5$（mg）		0.005	0.049	0.457	0.896	0.002	0.050	0.466	0.935	0.003	0.052	0.475	0.915
加标量μ（mg）		/	0.05	0.50	1.00	/	0.05	0.50	1.00	/	0.05	0.50	1.00
加标回收率平均值 P_5（%）		/	98.7	91.4	89.6	/	100	93.2	93.5	/	104	95.1	91.5
加标回收率范围（%）		/	96.0～102	71.8～103	80.2～96.9	/	94.0～102	80.8～102	88.0～97.6	/	98.0～104	86.2～100	79.9～101
扣除实际样品含量均值后加标回收率范围（%）		/	86.0～92.0	70.8～102	79.7～96.4	/	90.0～98.0	80.4～102	87.8～97.4	/	92.0～98.0	85.6～99.4	79.6～101

附表 1-10-6　实际样品正确度测试数据

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 4 月 18 日～19 日

平行样品编号		实际样品											
		样品 1（地表水 ）				样品 2（地下水）				样品 3（海水）			
		实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3	实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3	实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3
测定结果（mg）	1	0.001	0.053	0.510	1.04	0.002	0.054	0.419	0.958	0.001	0.050	0.531	1.01
	2	0.001	0.054	0.510	1.00	0.001	0.048	0.509	1.03	0	0.048	0.511	1.02
	3	0.002	0.057	0.515	0.966	0	0.049	0.512	0.938	0.005	0.042	0.509	0.995
	4	0.001	0.049	0.506	0.955	0.001	0.046	0.518	0.988	0.003	0.047	0.535	1.01
	5	0.001	0.057	0.513	0.982	0	0.053	0.508	1.00	0.006	0.049	0.523	1.02
	6	0.008	0.049	0.520	0.995	0	0.048	0.503	1.03	0.002	0.044	0.512	0.921
平均值 $\bar{x}_6$（mg）		0.002	0.053	0.512	0.990	0.001	0.050	0.495	0.991	0.003	0.047	0.520	0.996
加标量μ（mg）		/	0.05	0.50	1.00	/	0.05	0.50	1.00	/	0.05	0.50	1.00
加标回收率平均值 P_6（%）		/	106	102	99.0	/	100	99.0	99.1	/	93.3	104	99.6
加标回收率范围（%）		/	98.0～114	101～104	95.5～104	/	92.0～108	83.8～104	93.8～103	/	84.0～100	102～107	92.1～102
扣除实际样品含量均值后加标回收率范围（%）		/	94.0～110	101～104	95.3～104	/	90.0～106	83.6～104	93.7～103	/	78.0～94.0	101～106	91.8～102

附表 1-10-7　实际样品正确度测试数据

验证单位：江西省九江生态环境监测中心

测试日期：2020 年 8 月 18 日～20 日

平行样品编号		实际样品											
		样品 1（地表水 ）				样品 2（地下水）				样品 3（海水）			
		实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3	实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3	实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3
测定结果（mg）	1	0.003	0.053	0.504	0.962	0.002	0.048	0.459	0.994	0.004	0.048	0.466	0.970
	2	0.003	0.052	0.457	0.960	0	0.050	0.485	1.02	0.003	0.052	0.488	0.994
	3	0	0.051	0.500	0.961	0.003	0.051	0.503	0.971	0.003	0.050	0.485	1.02
	4	0.002	0.052	0.477	0.966	0	0.050	0.504	0.985	0	0.055	0.495	0.970
	5	0	0.047	0.483	0.961	0.004	0.051	0.484	1.02	0.003	0.052	0.469	0.932
	6	0	0.051	0.504	0.974	0.004	0.053	0.490	0.985	0	0.050	0.483	0.951
平均值 $\bar{x}_7$（mg）		0.001	0.051	0.488	0.964	0.002	0.051	0.488	0.996	0.002	0.051	0.481	0.973
加标量μ（mg）		/	0.05	0.50	1.00	/	0.05	0.50	1.00	/	0.05	0.50	1.00
加标回收率平均值 P_7(%)		/	102	97.6	96.4	/	102	97.5	99.6	/	102	96.2	97.3
加标回收率范围（%）		/	94.0～106	91.4～101	96.0～97.4	/	96.0～106	91.8～101	97.1～102	/	96.0～110	93.2～99.0	93.2～102
扣除实际样品含量均值后加标回收率范围（%）		/	92.0～104	91.2～101	95.9～97.3	/	92.0～104	91.4～101	96.9～102	/	92.0～106	92.8～98.4	93.0～102

附表 1-10-8　实际样品正确度测试数据

验证单位：敦化市生态环境监测站

测试日期：2020 年 7 月 29 日～31 日

平行样品编号		实际样品											
		样品 1（地表水 ）				样品 2（地下水）				样品 3（海水）			
		实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3	实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3	实际含量	加标量 1	加标量 2	加标量 3
测定结果（mg）	1	0.000	0.052	0.486	1.00	0.003	0.048	0.485	0.986	0.002	0.050	0.500	0.939
	2	0.002	0.051	0.478	0.984	0.000	0.050	0.491	0.979	0	0.050	0.480	1.01
	3	0	0.048	0.500	0.987	0.003	0.051	0.482	0.981	0.002	0.052	0.506	0.989
	4	0	0.051	0.496	0.885	0	0.052	0.518	1.02	0	0.051	0.509	0.986
	5	0.002	0.050	0.490	1.02	0.002	0.046	0.498	0.988	0	0.052	0.489	1.01
	6	0	0.050	0.481	0.873	0	0.047	0.491	1.01	0	0.049	0.474	0.937
平均值 $\bar{x}_8$（mg）		0.001	0.050	0.488	0.958	0.001	0.049	0.494	0.994	0.001	0.051	0.493	0.978
加标量μ（mg）		/	0.05	0.50	1.00	/	0.05	0.50	1.00	/	0.05	0.50	1.00
加标回收率平均值 P_8（%）		/	100	97.6	95.8	/	98.0	98.8	99.4	/	102	98.6	97.8
加标回收率范围（%）		/	96.0～104	95.6～100	87.3～102	/	92.0～104	96.4～104	97.9～102	/	98.0～104	94.8～102	93.7～101
扣除实际样品含量均值后加标回收率范围（%）		/	94.0～102	95.4～99.8	87.2～102	/	90.0～102	96.2～104	97.8～102	/	96.0～102	94.6～102	93.6～101

1.4 实验室空白数据

将 8 家实验室的实验室空白数据进行汇总，见附表 1-11-1～附表 1-11-8。

附表 1-11-1　实验室空白测试数据

验证单位：黑龙江省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 3 月 19 日

平行样品编号		试 样
测定结果（mg/L）	1	0.008
	2	0.004
	3	0.006
	4	0
	5	0.003
	6	0.003
	7	0

附表 1-11-2　实验室空白测试数据

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 3 月 4 日

平行样品编号		试 样
测定结果（mg/L）	1	0.003
	2	0
	3	0
	4	0
	5	0
	6	0.002
	7	0

附表 1-11-3　实验室空白测试数据

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 3 月 23 日～26 日

平行样品编号		试 样
测定结果（mg/L）	1	0.002
	2	0.001
	3	0.003
	4	0.004
	5	0.001
	6	0

	7	0.004

附表 1-11-4　实验室空白测试数据

验证单位：四川省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 4 月 8 日

平行样品编号		试 样
测定结果（mg/L）	1	0.008
	2	0.002
	3	0.002
	4	0.005
	5	0.002
	6	0.001
	7	0

附表 1-11-5　实验室空白测试数据

验证单位：江西省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 4 月 13 日

平行样品编号		试 样
测定结果（mg/L）	1	0.003
	2	0.003
	3	0.005
	4	0.003
	5	0.005
	6	0.002
	7	0.006

附表 1-11-6　实验室空白测试数据

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 4 月 19 日

平行样品编号		试 样
测定结果（mg/L）	1	0.004
	2	0.002
	3	0.005
	4	0.007
	5	0.001
	6	0.004
	7	0.001

附表 1-11-7　实验室空白测试数据

验证单位：江西省九江生态环境监测中心

测试日期：2021 年 1 月 27 日

平行样品编号		试 样
测定结果（mg/L）	1	0
	2	0
	3	0.0025
	4	0.0028
	5	0
	6	0.0034
	7	0.0029

附表 1-11-8　实验室空白测试数据

验证单位：敦化市生态环境监测站

测试日期：2020 年 7 月 29 日～31 日

平行样品编号		试 样
测定结果（mg/L）	1	0.0044
	2	0
	3	0
	4	0.0027
	5	0
	6	0.0017
	7	0

2　数据汇总

2.1　方法检出限和测定下限数据汇总

对 8 家实验室方法验证结果中方法检出限和测定下限的统计，结果见附表 2-1。

附表 2-1　方法检出限和测定下限汇总表

实验室号	萃取比（1000:25）		萃取比（500:50）	
	检出限 mg/L	测定下限 mg/L	检出限 mg/L	测定下限 mg/L
1	0.004	0.016	0.06	0.024
2	0.007	0.028	0.04	0.016
3	0.008	0.032	0.05	0.020
4	0.008	0.032	0.05	0.020
5	0.01	0.04	0.04	0.016
6	0.01	0.04	0.04	0.016

7	0.007	0.028	0.05	0.020
8	0.007	0.028	0.04	0.016

结论：根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）未检出目标物方法，按附录 A.1.1 方法计算得到的检出限数值，取 8 家实验室方法检出限最大值为本方法的检出限，本方法使用 4 cm 石英比色皿时，当取样体积为 1000 ml，萃取剂体积为 25 ml，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，萃取剂体积为 50 ml，方法检出限为 0.06 mg/L，测定下限为 0.24 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

对 8 家实验室方法验证结果中精密度的统计，其结果如下附表 2-2。

附表 2-2　方法精密度数据汇总表

样品类型 \ 实验室号		1	2	3	4	5	6	7	8	平均值（mg/L）	标准偏差（mg/L）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限（mg/L）	再现性限（mg/L）
标准溶液5.00mg/L(自行配制)	$\bar{x}_i$（mg/L）	5.02	4.97	4.99	5.04	4.90	4.99	5.04	5.15	5.01	0.048	0.70~3.1	1.0	0.27	0.32
	S_i（mg/L）	0.054	0.040	0.13	0.09	0.048	0.13	0.036	0.16						
	RSD_i（%）	1.1	0.80	2.5	1.8	1.0	2.5	0.70	3.1						
标准溶液50.0mg/L(自行配制)	$\bar{x}_i$（mg/L）	50.5	49.7	49.4	50.9	50.3	49.8	50.2	50.8	50.2	0.19	0.32~1.6	0.39	1.0	1.8
	S_i（mg/L）	0.38	0.28	0.32	0.21	0.21	0.77	0.16	0.20						
	RSD_i（%）	0.75	0.56	0.65	0.41	0.41	1.6	0.32	0.40						
标准溶液100mg/L(自行配制)	$\bar{x}_i$（mg/L）	100	99.2	99.6	99.2	100	99.6	100	101	99.8	0.14	0.13~0.57	0.14	1.2	2.0
	S_i（mg/L）	0.52	0.13	0.36	0.41	0.52	0.36	0.56	0.52						
	RSD_i（%）	0.52	0.13	0.36	0.42	0.51	0.36	0.57	0.51						
空白加标浓度 1	$\bar{x}_i$（mg/L）	0.051	0.051	0.049	0.048	0.052	0.051	0.053	0.050	0.051	0.0015	3.1~13	3.0	0.01	0.01
	S_i（mg/L）	0.0030	0.0026	0.0062	0.0019	0.0016	0.0017	0.0030	0.0018						
	RSD_i（%）	5.8	5.2	13	4.0	3.1	3.3	5.6	3.7						
空白加标浓度 2	$\bar{x}_i$（mg/L）	0.491	0.457	0.456	0.482	0.465	0.51	0.501	0.474	0.480	0.0057	0.84~4.4	1.2	0.04	0.07
	S_i（mg/L）	0.016	0.020	0.020	0.012	0.013	0.0081	0.0042	0.018						
	RSD_i（%）	3.2	4.4	4.3	2.6	2.8	1.6	0.84	3.8						
空白加标浓度 3	$\bar{x}_i$（mg/L）	1.01	0.934	0.949	1.00	0.955	1.06	1.00	0.955	0.983	0.013	0.43~4.9	1.3	0.08	0.14
	S_i（mg/L）	0.049	0.0040	0.035	0.027	0.020	0.021	0.022	0.032						
	RSD_i（%）	4.9	0.43	3.7	2.7	2.1	2.0	2.2	3.3						

样品类型 \ 实验室号		1	2	3	4	5	6	7	8	平均值（mg/L）	标准偏差（mg/L）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限（mg/L）	再现性限（mg/L）
地表水浓度 1	$\bar{x}_i$（mg/L）	0.048	0.050	0.049	0.053	0.049	0.053	0.051	0.050	0.050	0.00095	2.0~6.8	1.9	0.01	0.01
	S_i（mg/L）	0.0026	0.0010	0.0026	0.0010	0.0012	0.0036	0.0021	0.0014						
	RSD_i（%）	5.4	2.0	5.2	2.0	2.5	6.8	4.1	2.7						
地表水浓度 2	$\bar{x}_i$（mg/L）	0.525	0.486	0.500	0.503	0.457	0.512	0.488	0.489	0.495	0.015	0.95~12	3.0	0.07	0.09
	S_i（mg/L）	0.019	0.020	0.026	0.016	0.054	0.0048	0.019	0.0085						
	RSD_i（%）	3.6	4.0	5.1	3.1	12	0.95	3.8	1.8						
地表水浓度 3	$\bar{x}_i$（mg/L）	0.937	1.02	0.973	0.958	0.896	0.990	0.964	0.959	0.962	0.024	0.55~8.2	2.5	0.11	0.14
	S_i（mg/L）	0.022	0.026	0.011	0.022	0.073	0.030	0.0053	0.063						
	RSD_i（%）	2.3	2.5	1.2	2.3	8.2	3.0	0.55	6.6						
地下水浓度 1	$\bar{x}_i$（mg/L）	0.049	0.049	0.052	0.050	0.050	0.050	0.050	0.049	0.050	0.00073	3.0~6.3	1.5	0.01	0.01
	S_i（mg/L）	0.0017	0.0015	0.0031	0.0029	0.0015	0.0031	0.0016	0.0024						
	RSD_i（%）	3.5	3.0	5.9	5.8	3.0	6.3	3.2	4.8						
地下水浓度 2	$\bar{x}_i$（mg/L）	0.526	0.477	0.457	0.498	0.466	0.495	0.488	0.494	0.488	0.014	0.89~9.0	2.9	0.06	0.08
	S_i（mg/L）	0.011	0.0042	0.0067	0.015	0.042	0.038	0.016	0.013						
	RSD_i（%）	2.1	0.89	1.5	3.1	9.0	7.6	3.4	2.6						
地下水浓度 3	$\bar{x}_i$（mg/L）	1.04	1.02	0.981	0.981	0.935	0.991	0.996	0.994	0.992	0.019	1.1~7.2	1.9	0.11	0.13
	S_i（mg/L）	0.044	0.038	0.011	0.071	0.033	0.038	0.020	0.017						
	RSD_i（%）	4.3	3.7	1.1	7.2	3.5	3.8	2.0	1.7						
海水浓度 1	$\bar{x}_i$（mg/L）	0.050	0.050	0.049	0.050	0.052	0.047	0.051	0.051	0.050	0.00067	2.4~6.6	1.3	0.01	0.01
	S_i（mg/L）	0.0026	0.0012	0.0017	0.0018	0.0019	0.0031	0.0024	0.0012						

样品类型 \ 实验室号		1	2	3	4	5	6	7	8	平均值（mg/L）	标准偏差（mg/L）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限（mg/L）	再现性限（mg/L）
	RSD_i（%）	5.3	2.4	3.5	3.5	3.6	6.6	4.7	2.4						
海水浓度 2	$\bar{x}_i$（mg/L）	0.521	0.513	0.482	0.507	0.475	0.520	0.481	0.493	0.499	0.0081	0.85~6.2	1.6	0.04	0.06
	S_i（mg/L）	0.0044	0.010	0.022	0.0077	0.029	0.011	0.011	0.014						
	RSD_i（%）	0.85	2.0	4.6	1.5	6.2	2.1	2.3	2.9						
海水浓度 3	$\bar{x}_i$（mg/L）	0.941	1.02	0.975	0.939	0.915	0.996	0.973	0.978	0.967	0.023	1.0~9.0	2.3	0.11	0.14
	S_i（mg/L）	0.038	0.022	0.010	0.013	0.083	0.038	0.031	0.033						
	RSD_i（%）	4.1	2.1	1.0	1.4	9.0	3.8	3.2	3.4						

结论：

（1）标准溶液的精密度

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范围为 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。

（2）实际样品的精密度

地表水实际样品：

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。

地下水实际样品：

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 的地表水样品进行了 6 次重复测定：

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。

海水实际样品：

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 的地表水样品进行了 6 次重复测定：

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。

2.3 方法正确度数据汇总

对 8 家实验室方法验证结果中正确度的统计，其结果见附表 2-3。

附表 2-3　标准溶液测试数据汇总表

实验室号	5.00 mg/L(自行配制)		50.0 mg/L(自行配制)		100 mg/L(自行配制)	
	$\bar{x}_i$（mg/L）	RE_i（%）	$\bar{x}_i$（mg/L）	RE_i（%）	$\bar{x}_i$（mg/L）	RE_i（%）
1	5.02	0.40	50.5	1.6	100	0
2	4.97	-0.60	49.7	-0.60	99.2	-0.80
3	4.99	-0.20	49.4	-1.2	99.6	-0.40
4	5.04	0.80	50.9	1.8	99.2	-0.80
5	4.90	-2.0	50.3	0.60	100	0
6	4.99	-0.20	49.8	-0.40	99.6	-0.40
7	5.04	0.80	50.2	0.40	100	0
8	5.15	3.0	50.8	1.6	101	1.0
$\overline{RE}$ (%)	0.25		0.48		−0.18	
$S_{\overline{RE}}$（%）	1.4		1.1		0.58	

附表 2-4　实际样品正确度测试数据汇总表

实验室号 / 实际样品	加标量（mg）	P_i（%）								$\overline{P}$（%）	$S_{\overline{P}}$（%）
		1	2	3	4	5	6	7	8		
纯 水	0.05	102	102	98.0	96.0	104	102	106	100	101	3.2
	0.50	98.2	91.4	91.2	96.4	93.0	102	100	94.8	95.9	4.1
	1.00	101	93.4	94.9	100	95.5	106	100	95.5	98.3	4.2
地表水	0.05	96.0	100	98.0	106	98.7	106	102	100	101	3.6
	0.50	105	97.3	100	101	91.4	102	97.6	97.6	99.0	4.0
	1.00	93.7	102	97.3	95.8	89.6	99.0	96.4	95.8	96.2	3.6
地下水	0.05	98.0	98.0	104	100	100	100	102	98.0	100	2.1
	0.50	105	95.4	91.5	99.6	93.2	99.0	97.5	98.8	97.5	4.2
	1.00	104	102	98.1	98.2	93.5	99.1	99.6	99.4	99.2	3.1
海水	0.05	100	100	98.0	100	104	93.3	102	102	99.9	3.2
	0.50	104	103	96.4	101	95.1	104	96.2	98.6	99.8	3.7
	1.00	94.1	102	97.5	93.9	91.5	99.6	97.3	97.8	96.7	3.4

结论：

（1）标准溶液的正确度

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：

实验室内相对误差分别为：-0.60%～3.0%、-1.2%～1.6%和-0.8%～1.0%；

实验室间相对误差均值分别为：0.25%、0.48%和-0.18%；

实验室间相对误差标准偏差分别为：1.4%、1.1%和 0.58%。

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%±6.4%、95.9%±8.2%和 98.3%±8.4%。

（2）实际样品的正确度

地表水：

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%±7.2%、99.0%±8.0%和 96.2%±7.2%；

地下水：

8 家实验室分别对石油类加标量为 0.05 mg、0.50 mg、1.00 mg 的样品进行了 6 次重复测定：

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%±4.2%、97.5%±8.2%和 99.2%±6.2%；

海水：

8 家实验室分别对石油类加标量为 0.05 mg、0.50 mg、1.00 mg 的样品进行了 6 次重复测定：

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%±6.4%、99.8%±7.4%和 96.7%±6.8%。

方法验证报告中对于低于方法检出限的实验室空白均值和实际样品均值扣除后，相对应的回收率也进行了统计。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：扣除低于方法检出限的实验室空白均值后加标回收率分别为 78.0%～114%、86.0%～105%、90.5%～108%；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：扣除低于检出限的实际样品含量后地表水加标样品的回收率分别为 84.0%～110%、70.8%～110%、79.7%～104%；地下水加标样品的回收率分别为 86.0%～106%、80.4%～109%、87.8%～109%；海水加标样品的回收率分别为 78.0%～106%、85.6%～106%、79.6%～104%。经过专家研讨会讨论，小于方法检出限的测定值为不准确的数值，因此，最终验证结论按照未扣除小于方法检出限测定值的结果进行统计。

2.4 方法空白加标数据汇总

8 家实验室空白数据汇总情况详见附表 2-5。

附表 2-5 实验室空白数据汇总表

实验室号	实验室空白测试结果（mg/L）
1	ND
2	ND
3	ND
4	ND
5	ND
6	ND
7	ND
8	ND
备注：ND 为未检出	

结论：8 家实验室空白测试结果均为未检出。

3 方法验证结论

3.1 检出限和测定下限

当取样体积为 1000 ml，萃取剂体积为 25 ml 时，8 家实验室方法检出限最大值为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L。

3.2 精密度

（1）标准溶液的精密度

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范围为 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。

（2）实际样品的精密度

地表水实际样品：

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。

地下水实际样品：

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 的地表水样品进行了 6 次重复测定：

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。

海水实际样品：

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 的地表水样品进行了 6 次重复测定：

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。

方法具有良好的精密度。

3.3 正确度

（1）标准溶液的正确度

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：

实验室内相对误差分别为：−0.60%～3.0%、−1.2%～1.6%和−0.8%～1.0%；

实验室间相对误差均值分别为：0.25%、0.48%和−0.18%；

实验室间相对误差标准偏差分别为：1.4%、1.1%和 0.58%。

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%±6.4%、95.9%±8.2%和 98.3%±8.4%。

（2）实际样品的正确度

地表水：

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%±7.2%、99.0%±8.0%和 96.2%±7.2%；

地下水：

8 家实验室分别对石油类加标量为 0.05 mg、0.50 mg、1.00 mg 的样品进行了 6 次重复测定：

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%±4.2%、97.5%±8.2%和 99.2%±6.2%；

海水：

8 家实验室分别对石油类加标量为 0.05 mg、0.50 mg、1.00 mg 的样品进行了 6 次重复测定：

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%±6.4%、99.8%±7.4%和 96.7%±6.8%。

方法具有良好的正确度。

本方法各项特性指标均达到预期要求。