

《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

二〇一七年十二月

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（修订 HJ 637-2012）

项目统一编号：2013-48

承担单位：广东省环境监测中心

标准编制组主要成员：张雪容、冯良机、陈丹青、廖柳、贾静、林玉君、杜彬仰、苏冠谕、向运荣

环境标准研究所技术管理负责人：雷晶

环境监测司项目负责人：张宗祥

# 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 污染物的环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3 现行分析方法标准的实施情况和存在的问题.....	8
3 国内外相关分析方法研究.....	9
3.1 国外相关分析方法研究及其发展趋势.....	9
4 标准修订的基本原则和技术路线.....	11
3.2 国内相关分析方法研究.....	11
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.....	17
5.1 方法研究的目标.....	17
5.2 试剂与材料.....	17
5.3 仪器与设备.....	27
5.4 样品.....	28
5.5 分析步骤.....	28
5.6 方法学实验.....	31
5.7 结果计算与表示.....	42
5.8 质量保证与控制.....	42
5.9 废物处理.....	43
6 方法验证.....	43
6.1 方法验证方案.....	43
6.2 方法验证过程.....	46
6.3 方法验证结论.....	46
7 与开题报告的差异说明.....	47
8 标准实施的建议.....	47
9 参考文献.....	47
附一：方法验证报告.....	51

# 《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》

## 编制说明

### 1 项目背景

#### 1.1 任务来源

根据《关于征集 2013 年国家环保标准制修订项目承担单位的通知》（环办函〔2012〕1024 号），广东省环境监测中心向环境保护部科技司递交了承担《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法（修订 HJ 637-2012）》修订项目申请。经专家评审会推荐，2013 年 2 月，环境保护部办公厅以《关于开展 2013 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2013〕154 号）对广东省环境监测中心下达了《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法（修订 HJ 637-2012）》标准修订项目，项目统一编号：2013-48。

#### 1.2 工作过程

##### 1.2.1 成立标准编制组

广东省环境监测中心接到标准修订项目任务，立即成立了标准编制组，按照国家环保标准制修订工作管理办法的相关规定，对国内外相关法律、法规、标准、文献等进行广泛调研、分析、比对、筛选的基础上，初步确定了以环己烷为萃取剂的中红外激光光谱法测定水中石油类和动植物油类技术路线，编写工作方案，展开方法实验研究，编写标准草案和开题论证报告。

##### 1.2.2 开题论证和确定技术路线

2014 年 2 月 19 日由环境保护部科技标准司组织专家召开了开题论证会，论证委员会认为该标准的编制采用环己烷为萃取剂的中红外激光光谱法测定水中石油类和动植物油类，对履行蒙特利尔公约具有重要意义，开题报告提出的编制原则科学、合理，技术路线基本可行，建议将标准名称更改为《水质 石油类和动植物油类的测定 中红外激光光度法》。

##### 1.2.3 技术路线变更

由于经进一步的实验验证现有的中红外激光光度法仪器检出限尚不满足我国 I～III 类地表水的测试要求，仪器尚未国产化等原因，原标准修订技术路线推进不顺利，而我国迫切需要履行国际公约，因此，2015 年 12 月 17 日科技标准司和环境保护部对外合作中心在北京共同主持召开油类及石油烃类方法标准制修订工作研讨会。与会专家认为，以四氯乙烯试剂替代四氯化碳完成 HJ637-2012 的修订遇到的难题主要是四氯乙烯的纯度和稳定度，同时研发品质合格的四氯乙烯，可实现标准修订的目标。因此，会议要求更改标准修订技术路线，并提出四氯乙烯试剂纯度和稳定性研究由相应试剂厂家及研究单位负责，2016 年 3 月前提供合格的试剂供标准编制组完成方法修订。

##### 1.2.4 试剂研究进展

然而，四氯乙烯试剂的研发进展较预期严重滞后，至 2016 年 6 月底标准编制组才陆续接收到 4 家参与研究的试剂厂分别提供的 500 ml 试样，但品质均不符合；标准编制组及时将各厂家试剂的测试结果反馈给各厂家，为试剂质量的改进提供科学依据；各试剂厂家进

行改进后再次提供试剂试样，经试验证明效果仍不理想部分试剂收到时已经变质。

为证实国产试剂与国外的差异，标准编制组于 2016 年 10 月购买了一批英国 IP 426-1998 方法采用的进口四氯乙烯，经试验证明，进口试剂的品质大大优于国产试剂，并取得了一系列的品质控制数据和要求，反馈给国内的试剂厂家，为他们的研发工作提供重要的支持。

经过 15 个月的艰难历程，四氯乙烯研发取得突破性进展，2017 年 3 月，首次收到由四氯乙烯研究单位提纯的四氯乙烯质量与进口试剂相当，但其后的试剂品质时好时坏，保存期均很短，稳定性较差。2017 年 3 月~4 月，标准编制组采用四氯乙烯研究单位提纯的四氯乙烯开展了方法学实验。

### 1.2.5 方法验证工作

本方法标准编制组按照任务计划书的要求，结合《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），研究、建立本标准的实验方案，并进行验证实验。2017 年 5 月至 6 月，组织了 6 家有资质的实验室进行方法验证，统一派发了试剂和标准溶液。2017 年 6 月至 7 月，标准编制组对各验证实验室数据进行汇总和数理分析工作，完成了《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》方法验证报告。

## 2 标准修订的必要性分析

### 2.1 污染物的环境危害

#### 2.1.1 污染物的理化性质

油类物质是一种粘稠的液体，难溶于水，选择性溶解于有机溶剂，相对密度一般都小于 1，分为石油类和动植物油类<sup>[1]</sup>。

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<sup>[1]</sup>。

动植物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。

表 1 石油的化学组成<sup>[1]</sup>

石油构成			含量 (%)
烃类	烷烃	饱和烃	96~99
	环烷烃		
	芳烃	不饱和烃	
非烃类	含 N、含 S、含 O 化合物		1~4

表 2 国内外某些石油的元素组成<sup>[1]</sup>

石油产地		元素组成				
		C	H	S	N	O
中国	大庆油田（萨尔图混合油）	85.74	13.31	0.11	0.15	0.69
	胜利油田（101 混合油）	86.26	12.20	0.80	0.41	/
	胜利油田孤岛地区	84.24	11.74	2.20	0.47	/
	大港油田	85.67	13.40	0.12	0.25	/
	江汉油田（混合油）	83.00	12.81	2.09	/	1.63
	克拉玛依油田（混合油）	86.13	13.30	0.04	1.25	0.28
前苏联	雅雷克苏	80.61	10.36	1.05	/	8.97
	乌克兰	84.60	14.00	0.14	1.25	1.25
	老格罗兹内	86.42	12.62	0.32	/	0.68
	卡拉-布拉克	87.77	12.37	/	/	0.46
美国	文图拉（加利福尼亚）	84.00	12.70	0.40	1.70	1.20
	科林加（加利福尼亚）	86.40	11.70	0.60	/	/
	博芒特（德克萨斯州）	85.70	11.00	0.70	2.61	
	堪萨斯州	84.20	13.00	1.60	0.45	0.45

### 2.1.2 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<sup>[2-3]</sup>。

石油类污染物对水生动物、人体健康的危害甚大。石油粘到鱼鳃上或附在鱼卵上，会使鱼很快窒息死亡，或使孵化受到影响。石油类物质中的致癌、致畸、致突变组分经过鱼、贝类等生物富集，通过食物链传递给人体。研究表明，汽油、柴油、煤油中的有毒有害物质经过呼吸或皮肤粘膜接触等途径引入人体，对人的神经系统、泌尿系统、呼吸系统、循环系统、血液系统等均存危害，引起诸如头痛、恶心、昏迷、过敏性皮炎、支气管炎、膀胱和阴囊癌症、色素沉着等症状<sup>[2-3]</sup>。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

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、生活饮用水、渔业水质以及农田灌溉水质等 7 个标准均对石油类提出了浓度限值要求，最高限值 10 mg/L，最低限值 0.05 mg/L。相关质量标准限值见表 3。

石油类和动植物油类也是近年来重点污染源监测项目之一。在我国，有污水综合排放

标准、城镇污水处理厂污染物排放标准等 36 个排放标准规定了石油类和动植物油排放限值，最高排放限值 100 mg/L，最低 1 mg/L。相关排放标准限值见表 4。

表 3 我国水质标准中石油类的浓度限值<sup>[6-10,54-55]</sup>

标准名称	标准号	项目名称	浓度限值（单位：mg/L）				
			I类	II类	III类	IV类	V类
地表水环境质量标准	GB3838-2002	石油类	≤0.05			≤0.5	≤1.0
海水水质标准	GB3097-1997	石油类	I类	II类	III类	IV类	
			≤0.05		≤0.30	≤0.50	
生活饮用水卫生标准	GB5749-2006	石油类	0.3				
渔业水质标准	GB11607-89	石油类	≤0.05				
农田灌溉水质标准	GB5084-2005	石油类	水作	旱作	蔬菜		
			≤5	≤10	≤1		
食用农产品产地环境质量评价标准	HJ 332-2006	石油类	水作	旱作	蔬菜		
			≤5.0	≤10.0	≤1.0		
温室蔬菜产地环境质量评价标准	HJ 333-2006	石油类	蔬菜种类				
			≤1.0				

表 4 我国排放标准中石油类和动植物油类的排放限值<sup>[11-16,56-85]</sup>

序号	标准名称	标准号	项目名称	浓度限值（单位：mg/L）			
				一级标准	二级标准	三级标准	
1	污水综合排放标准	GB8978-1996	石油类	97年12月31日前建设的单位	10	10	30
				98年1月1日后建设的单位	5	10	20
			动植物油	97年12月1日前建设的单位	20	20	100
				98年1月1日后建设的单位	10	15	100
2	城镇污水处理厂污染物排放标准	GB18918-2002	石油类	1 (A)	3 (B)	5	15
			动植物油	1 (A)	3 (B)	5	20
3	医疗机构水污染物排放标准	GB18466-2005	石油类	传染病、结核病医疗机构	5		
				综合医疗机构和其他医疗机构	5 (排放标准)	20(预处理标准)	
			动植物油	传染病、结核病医疗机构	5		
				综合医疗机构和其他医疗机构	5 (排放标准)	20(预处理标准)	
4	电镀污染物排放标准	GB21900-2008	石油类	现有企业	5		
				新建企业	3		
				特别排放限值	2		
5	煤炭工业污染物排放标准	GB20426-2006	石油类	采煤废水	现有生产线	新建(扩、改)生产线	
					10	5	

序号	标准名称	标准号	项目名称	浓度限值（单位：mg/L）		
				一级标准	二级标准	三级标准
				选煤废水	现有生产 线 10	新建（扩、改）生 产线 5

续表 4 我国排放标准中石油类和动植物油类的排放限值<sup>[11-16,56-85]</sup>

序号	标准名称	标准号	项目名称	浓度限值（单位：mg/L）		
				一级标准	二级标准	三级标准
6	中药类制药工业水污染物排放标准	GB21906-2008	动植物油	现有企业	10	
				新建企业	5	
				特别排放限值	5	
7	石油炼制工业污染物排放标准	GB31570-2015	石油类	2015年7月1日起新建企业	直接排放	5
					间接排放	20
				国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱	直接排放	3
					间接排放	15
8	再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准	GB31574-2015	石油类	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	直接排放	1
					间接排放	3
9	无机化学工业污染物排放标准	GB31573-2015	石油类	2017年1月1日起现有企业	直接排放	3
					间接排放	6
				国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱	直接排放	1
					间接排放	3
10	制革及毛皮加工工业水污染物排放标准	GB30486-2013	动植物油	2016年1月1日起现有企业	直接排放	10
					间接排放	30
				国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱	直接排放	5
					间接排放	10
11	合成氨工业水污染物排放标准	GB13458-2013	石油类	3		
12	毛纺工业水污染物排放标准	GB28937-2012	动植物油	2015年1月1日起现有企业	10	
				国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱	3	



序号	标准名称	标准号	项目名称	浓度限值（单位： mg/L ）		
				一级标准	二级标准	三级标准
13	缫丝工业水污染物排放标准	GB28936-2012	动植物油	2015年1月1日起现有桑蚕缫丝企业	3	
				国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱	1	

续表 4 我国排放标准中石油类和动植物油类的排放限值<sup>[11-16,56-85]</sup>

序号	标准名称	标准号	项目名称	浓度限值（单位： mg/L ）				
				一级标准	二级标准	三级标准		
14	炼焦化学工业污染物排放标准	GB16171-2012	石油类	2015年1月1日起新建企业	2.5			
				国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱	1			
15	铁合金工业污染物排放标准	GB28666-2012	石油类	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	直接排放	3		
					间接排放	5		
16	钢铁工业水污染物排放标准	GB13456-2012	石油类	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	直接排放	1		
					间接排放	3		
17	铁矿采选工业污染物排放标准	GB28661-2012	石油类	2015年1月1日起新建企业	直接排放	采矿废水	5	
						选矿废水	浮选废水	10
							重选和磁选废水	5
				间接排放		20		
				国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱	直接排放	采矿废水	3	
						选矿废水	浮选废水	5
重选和磁选废水	3							
间接排放		10						
18	橡胶制品工业污染物排放标准	GB27632-2011	石油类	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	1			
19	汽车维修业水污染物排放标准	GB26877-2011	石油类	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	直接排放	1		
					间接排放	3		
20	弹药装药工业水污染物	GB 14470.3-2011	石油类	2013年7月1日起新建企业	直接排放	3		
					间接排放	10		

序号	标准名称	标准号	项目名称		浓度限值（单位：mg/L）		
					一级标准	二级标准	三级标准
	排放标准			国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱	直接排放	2	
					间接排放	3	
21	钒工业污染物排放标准	GB25452-2011	石油类	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		1	

续表 4 我国排放标准中石油类和动植物油类的排放限值<sup>[11-16,56-85]</sup>

序号	标准名称	标准号	项目名称		浓度限值（单位：mg/L）		
					一级标准	二级标准	三级标准
22	硫酸工业污染物排放标准	GB26132-2010	石油类	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、环境承载能力开始减弱	直接排放	3	
					间接排放	3	
23	稀土工业污染物排放标准	GB26451-2010	石油类	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	直接排放	3	
					间接排放	4	
24	硝酸工业污染物排放标准	GB26131-2010	石油类	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	直接排放	3	
					间接排放	3	
25	镁、钛工业污染物排放标准	GB25468-2010	石油类	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	直接排放	1	
					间接排放	3	
26	铜、镍、钴工业污染物排放标准	GB25467-2010	石油类	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	直接排放	1	
					间接排放	3	
27	铝工业污染物排放标准	GB25465-2010	石油类	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		1	
28	陶瓷工业污染物排放标准	GB25464-2010	石油类	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	直接排放	1	
					间接排放	3	
29	油墨工业水	GB25463-2010	石油类	2012年1月1日起新建企业		8	

序号	标准名称	标准号	项目名称	浓度限值（单位： mg/L ）		
				一级标准	二级标准	三级标准
	污染物排放标准		动植物油类	国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱	1	
				2012年1月1日起新建企业	10	
				国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱	1	
30	生物工程类制药工业水污染物排放标准	GB21907-2008	动植物油类	2010年7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	1	

续表 4 我国排放标准中石油类和动植物油类的排放限值<sup>[11-16,56-85]</sup>

序号	标准名称	标准号	项目名称	浓度限值（单位： mg/L ）			
				一级标准	二级标准	三级标准	
31	提取类制药工业水污染物排放标准	GB21905-2008	动植物油类	5			
32	羽绒工业水污染排放标准	GB21901-2008	动植物油类	2010年7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	3		
33	兵器工业水污染排放标准 弹药装药	GB 14470.3-2002	石油类	10			
34	污水海洋处置工程污染控制标准	GB18486-2001	石油类	≤12			
			动植物油类	≤70			
35	合成氨工业水污染排放标准	GB13458-2001	石油类	大型	5		
				中型	5		
36	肉类加工工业水污染物排放标准	GB 13457-92	动植物油	畜类屠宰加工	一级	二级	三级
					15	20	60
				肉制品加工	15	20	60
			禽类屠宰加工	15	20	50	

### 2.3 现行分析方法标准的实施情况和存在的问题

我国现行标准《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》于1996年颁布，2012年进行了第1次修订，该方法是目前我国环保行业测定水中油的唯一标准方法，采用四氯化碳作为萃取剂。

红外分光光度法因其能全面、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，在我国环境监测中起着重要的作用，得到全面普及使用。但由于标准中使用的溶剂四氯化碳是破坏臭氧层的物质（ODS）之一，为保护大气臭氧层，《关于消耗臭氧层的蒙特利尔议定书》要求禁止使用ODS，我国承诺在2014年12月31日前停止生产与使用四氯化碳<sup>[4-5]</sup>。因此，亟需修订我国现行标准《水质 石油类和动植物油的测定 红外分光

光度法》(HJ 637-2012)，寻找替代萃取剂或发展新技术方法已迫在眉睫。

### 3 国内外相关分析方法研究

#### 3.1 国外相关分析方法研究及其发展趋势

##### 3.1.1 国外相关环境监测方法的特点、应用情况

##### 3.1.1.1 国外相关环境监测方法的特点

目前，国外检测水中油的方法主要有重量法、气相色谱法、红外分光光度法、非分散红外光度法、中红外激光光度法和无溶剂膜萃取红外扫描法，特点见表 5。

表 5 国外主要水中油检测方法比较<sup>[17-41]</sup>

方法名称	定义	萃取剂	优点	缺点
重量法	能被溶剂从酸性样品中提取的物质，无论是是否可溶、任何极性、生物或者矿物基质等不挥发物质	正己烷或石油醚	不受油品影响	检出限高，不能准确测量低浓度的水中油，且损失了沸点低于萃取剂的石油组分
气相色谱法	被沸点介于 36℃~69℃的烃类溶剂萃取且不被硅酸镁吸附、保留时间介于正癸烷和正四十烷之间、能被 FID 检测器检测的所有物质	正戊烷或正己烷	可同时多个组分进行测定	难以定量检测石油类总量，操作繁琐、耗时费事
红外分光光度法	亚甲基、甲基、及芳香环中 C-H 键的伸缩振动分别在波数 2930cm <sup>-1</sup> 、2960cm <sup>-1</sup> 和 3030cm <sup>-1</sup> 处有特征吸收的物质	四氯乙烯	灵敏度较高，不受油品的影响，能较全面检测水中油含量	市售四氯乙烯纯度不能满足 HJ 637-2012 要求
非分散红外光度法	甲基的伸缩振动在波数 2930cm <sup>-1</sup> 处有特征吸收的物质	S-316、H-997 等	灵敏度较高，不受油品的影响	该方法测定油品不全面，S-316、H-997 属于日本堀场公司专利产品，价格昂贵，且属于 CFCs 或 HCFCs
中红外激光光度法	能够被环己烷萃取且甲基中 C-H 键弯曲振动在 1370 cm <sup>-1</sup> -1380 cm <sup>-1</sup> 谱带处有特征吸收的物质	环己烷	灵敏度较高，不受油品的影响	对光源要求高，光功率大于 20 毫瓦；QCL 可调谐范围窄。
无溶剂膜萃取红外扫描法	通过膜技术收集水中油类物质，在油类特征吸收峰处进行扫描	无	无污染	检出限高，不能准确测定低浓度样品，测定范围：5 mg / L~200 mg / L

##### 3.1.1.2 国外相关环境监测方法的应用情况

国际标准化组织早在 1998 年颁布了以沸点介于 36℃~69℃的烃类（如正己烷、正戊烷）为萃取剂的重量法（ISO 9377-1 1998），又于 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、氢火焰离子检测器的气相色谱法（ISO 9377-2 2000）。目前气相色谱法（ISO 9377-2 2000）已被欧洲标准化委员会（CEN）、英国标准学会（BS）、德国标准化学会（DIN）、法国标准化协会（AFNOR）、奥斯陆-巴黎条约组织（OSPAR）、挪威、丹麦、芬兰等多个国家和标准组织机构引用。

美国环保署（EPA）1999 年颁布了以正己烷为萃取剂的《水质 正己烷提取物与硅胶处理后的正己烷提取物质的测定 重量法》（EPA method 1664A）。

美国材料与试验学会（ASTM）2004 年颁布了以 S-316 为四氯化碳替代试剂的非分散红外光度法（ASTM D 7066-2004），2011 年颁布了以环己烷为萃取剂的中红外激光光度

法（ASTM D7678 -11）及红外测定无溶剂膜萃取动植物油（ASTM D7575-2011）。

英国能源研究所 1998 年颁布了以四氯乙烯替代四氯化碳的红外分光光度法（IP 426-1998）。

日本环境省使用现行标准方法是 1971 年颁布的以正己烷为萃取剂的重量法（JIS K0102）。

表 65 主要国家、地区及标准组织相关分析方法应用情况<sup>[17-41][53]</sup>

国家/组织	方法名称	萃取剂	检出限 (mg/L)	颁布时间
国际标准化组织 (ISO)	水质 碳氢化合物索引第二部分: 气相色谱法 (ISO 9377-2 2000)	沸点介于 36℃~ 69℃的烃类溶剂(如正戊烷、正己烷)	0.1	2000 年
欧洲标准化委员会 (CEN)	水质 碳氢化合物索引第二部分: 气相色谱法 (EN ISO 9377-2-2000)		0.1	2000 年
英国标准学会 (BS)	水质 碳氢化合物索引第二部分: 气相色谱法 (BS EN ISO 9377-2-2000)		0.1	2000 年
德国标准化学会 (DIN)	水质 碳氢化合物索引第二部分: 气相色谱法 (DIN EN ISO 9377-2-2001)		0.1	2001 年
奥斯陆-巴黎条约组织 (OSPAR)	水质 碳氢化合物索引第二部分: 气相色谱法 (EN ISO 9377-2-2000)		0.1	2000 年
挪威	水质 碳氢化合物索引第二部分: 气相色谱法 (NS EN ISO 9377-2-2000)		0.1	2001 年
丹麦	水质 碳氢化合物索引第二部分: 气相色谱法 (DS EN ISO 9377-2-2001)		0.1	2001 年
芬兰	水质 碳氢化合物索引第二部分: 气相色谱法 (SFS-EN ISO 9377-2:2001)		0.1	2001 年
法国标准化协会 (AFNOR)	水质 碳氢化合物索引第二部分: 气相色谱法 (NF T90-150-2000)		0.1	2000 年
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 年
美国材料与试验学会 (ASTM)	水质 油和油脂和非极性物质测定 非分散红外光度法 (ASTM D 7066-2004)	S-316	—	2004 年
	水质 总石油烃 (TPH) 的测定 中红外激光光度法 (ASTM D7678 -11)	环己烷	—	2011 年
	无溶剂膜萃取红外扫描法 (ASTM D7575-2011)	—	5	2011 年
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 年
日本	工业排水的试验方法—正己烷抽提物质—捕集浓缩—抽出法 (JIS K0102)	正己烷	—	1971 年

### 3.1.2 国外相关分析方法的发展趋势

从上世纪七十年代起,重量法由于不受油品限制,设备简单,在世界范围内得到广泛应用。随着检测技术的提高,气相色谱法、紫外法以及红外法开始被应用于测定水中油含量,但由于紫外法选择性差,气相色谱法操作繁琐且耗时费事,上世纪九十年代,红外法以其灵敏度高、分析物质全面的优势占据水中油检测方法的主要地位。红外法使用的萃取剂四氯化碳被列为《关于消耗臭氧层的蒙特利尔议定书》禁用的试剂,面临被淘汰的处境,从1996年开始,主要国家以及国际组织陆续颁布了气相色谱法、更换了萃取剂的红外光度法等标准方法。气相色谱法选用正戊烷、正己烷为萃取剂,所使用的溶剂不受蒙特利尔公约禁止,检出限为0.1 mg/L。更换了萃取剂的红外光度法所选用的萃取剂主要有S-316(由六氟四氯丁烷构成)、H-997(3,3-二氯-1,1,1,2,2-五氟戊烷和1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟戊烷的混合物)以及四氯乙烯。

到了2011年,美国材料与试验学会(ASTM)颁布了《水和废水 总石油烃的测定 溶剂萃取中红外激光光度法》(ASTM D7678 -11)。该方法采用环己烷作为萃取剂,环己烷不受蒙特利尔公约的限制,测定范围为0.5 mg/L~1000 mg/L。而《红外测定无溶剂膜萃取动植物油》(ASTM D7575-2011)由于其无ODS排放的优势将是监测领域新趋势,但其检出限比较高,监测范围为5 mg/L~200 mg/L,无法满足要求。

## 4 标准修订的基本原则和技术路线

### 3.2 国内相关分析方法研究

目前,我国测定石油类的方法有红外分光光度法、非分散红外分光光度法、重量法、紫外分光光度法、荧光分光光度法、分子荧光光度法以及荧光光度法,但环保行业的检测方法仅有红外分光光度法以及重量法。

环境保护部2012年颁布了以四氯化碳为萃取剂的《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》(HJ 637-2012),该方法为环保行业现行标准方法。

国家环境保护总局出版的《水和废水监测分析方法》(第四版)中,以石油醚为萃取剂的重量法被列为B类方法,适用于检测大于10 mg/L的样品。

国家质量监督检验检疫总局2007年颁布的《国家海洋监测规范》(GB 17378.4-2007)中,收录了以正己烷为萃取剂的紫外分光光度法、以石油醚为萃取剂的荧光分光光度法和以正己烷为萃取剂的重量法,上述三种方法的检出限分别为0.0035 mg/L、0.001 mg/L、0.2 mg/L。

水利部在2006年颁布了以正己烷为萃取剂的《水质 石油类的测定 分子荧光光度法》(SL366-2006)。

卫生部在2006年颁布的《生活饮用水标准检验方法》(GB5750.7-2006)中收录了以石油醚为萃取剂的称量法、紫外分光光度法和荧光分光光度法,以二氯甲烷为萃取剂的荧光光度法,以四氯化碳为萃取剂的非分散红外光度法。

表 7 我国相关分析方法应用情况<sup>[44-46, 86-87]</sup>

监测方法	方法名称与标准号	萃取剂	检出限或适用范围 (mg/L)	颁布部门
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 637-2012)	四氯化碳	废水 0.04 地表水 0.01	环境保护部
重量法	《水和废水监测分析方法》(第四版)	石油醚	≥10	国家环境保护总局
紫外分光光度法	国家海洋监测规范 (GB 17378.4 2007)	正己烷	0.0035	国家质量监督检验检疫总局
荧光分光光度法		石油醚	0.001	
重量法		正己烷	0.2	
分子荧光光度法	《水质 石油类的测定 分子荧光光度法》(SL366-2006)	正己烷	0.015~50	水利部
称量法	《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.7-2006)	石油醚	/	卫生部
紫外分光光度法		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	

#### 4.1 标准修订的基本原则

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)规定,结合《关于消耗臭氧层的蒙特利尔议定书》的要求,遵循以下四点原则制定本标准:

- (1) 本方法的检出限和测定范围需满足相关环保标准和环保工作的要求;
- (2) 本方法应准确可靠,满足各项方法特性指标的要求;
- (3) 本方法应具有普遍适用性,易于推广使用;
- (4) 本方法应满足国际公约的要求。

#### 4.2 标准修订的技术路线

##### 4.2.1 采用的分析测试技术方案的理由

###### 4.2.1.1 替代方法的选择

目前国内外检测水中油的方法除了红外光度法外,主要有重量法、紫外分光光度法、分子荧光光度法、气相色谱法、中红外激光光度法、红外膜萃取法。相关比较见表 8。

**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挥发性物质在蒸发中易损失,且检出限较其他方法高,不能准确测量低浓度的水中油样品。

**紫外分光光度法:** 利用石油及其产品中的芳香族化合物和含共轭双键化合物在 215 nm~260 nm 紫外区的特征吸收测定石油类含量。以正己烷为萃取剂,灵敏度虽高,检出限为 0.0035 mg/L,但对于组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<sup>[42-43]</sup>。

**分子荧光光度法：**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时振动能级时，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。方法所使用的萃取剂是正己烷。灵敏度高，但仅对芳烃和含有共轭双键的化合物有响应，结果容易受水中油品组成干扰<sup>[52]</sup>。

**气相色谱法：**被测样品经色谱柱分离后，使其不同组分依次进入检测器测量的方法，测定的是在色谱上保留时间介于正癸烷和正四十烷之间的所有能被 FID 检测器检测出峰的物质。气相色谱法要求萃取剂为沸点在 36℃~69℃的烃类物质，纯度要求高，一般选用正戊烷或正己烷，两者均不属于 ODS。该方法检出限是 0.1 mg/L，其优势是检出限低，可同时多个组分进行测定，但难以检测石油类总量。目前气相色谱法测定水中石油烃已被列为我国 2014 年国家环境保护标准制定计划，标准名称为：《水质 挥发性石油烃的测定 吹扫捕集/气相色谱法（C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>）》和《水质 萃取性石油烃的测定 液液萃取/气相色谱法（C<sub>11</sub>-C<sub>40</sub>）》。

**中红外激光光度法：**在酸化的水样中，加入环己烷萃取，将萃取液用无水硫酸钠干燥，硅酸镁处理，除去痕量的水和极性物质后，用中红外激光测油仪测定甲基中 C-H 键弯曲振动在 1370 cm<sup>-1</sup>~1380 cm<sup>-1</sup>波段的特征吸收，根据输出信号强度与入射激光光强成正比的关系，计算水中总石油烃的含量。测定范围为 0.5 mg/L~1000 mg/L<sup>[41]</sup>。该方法采用高输出功率的光源，灵敏度高，不受油品的影响，仪器简单，但光源波长可调范围较短，仅能测定甲基中 C-H 键弯曲振动在 1370 mg/L~1380 cm<sup>-1</sup>波数的特征吸收，且国内尚未有相关仪器，目前只有培安公司代理的一款测油仪使用该方法。

**红外膜萃取法：**将一定体积的水样通过萃取膜，萃取膜吸附油和脂，萃取膜烘干后，在 2920 cm<sup>-1</sup>波数下建立校准曲线，用傅立叶红外（FTIR）或其它红外光谱仪测定，监测范围为 5 mg/L~200 mg/L。该方法优点是无需使用试剂萃取，安全无污染，但检出限太高，无法满足相关排放标准限值要求。

表 8 方法对比

方法性能	红外分光光度法	重量法	紫外分光光度法	分子荧光光度法	气相色谱法	中红外激光光度法	红外膜萃取法
适用性	不受油品限制	不受油品限制	选择性差	易受干扰	不适用于挥发性矿物油的测定	不受油品的限制	不受油品的限制
检出限	0.01mg/L	≥1.4mg/L	0.05mg/L	/	0.1mg/L	/	5mg/L
方法操作性	简单	繁琐	简单	简单	繁琐	简单	简单
萃取剂	萃取剂不含 C-H 键	石油醚或正己烷	正己烷	正己烷	萃取剂沸点在 36℃~69℃的烃类物质（如正戊烷或正己烷）	萃取剂不含甲基	/
试剂毒性	大	小	小	小	小	小	小
是否受限	是	否	否	否	否	否	否



试剂获取	较困难	容易	容易	容易	容易	容易	容易
仪器价格	低	低	低	低	高	高	高
应用成本	低	低	低	低	高	低	低
人员要求	低	低	低	低	高	低	低

气相色谱法另有立项，重量法与红外膜萃取法检出限大于 1 mg/L，无法满足方法修订的要求，不作考虑。

#### 4.2.1.2 替代试剂的选择

红外分光光度法是我国环保行业测定水中油的现行唯一标准方法，其灵敏度高，检出限低，测定不受油品的影响，能较全面检测水中油含量，但所使用的萃取剂四氯化碳被蒙特利尔公约列为禁用试剂，我国承诺于 2014 年 12 月 31 日前停止使用。因此修订本标准的核心在于寻找四氯化碳的替代品。

目前，公认的四氯化碳替代品主要有 S-316、H-997 以及四氯乙烯<sup>[47]</sup>，替代品的价格与特点比较见表 9。

表 9 四氯化碳替代品比较

萃取剂	价格	缺点
S316	4533 (元/公斤)	由六氟四氯丁烷构成，属于 CFCs，且价格昂贵。
H997	2980 (元/公斤)	沸点低，易挥发损失，由二氯五氟戊烷的两种同分异构体构成的混合物，属于 HCFCs。
四氯乙烯	80 (元/升)	提纯困难，目前市面上仍没有达到满足要求的产品。

(1) S-316 是日本堀场 (Horiba) 公司研制替代四氯化碳的萃取剂，该试剂的生产工艺复杂，价格昂贵，每公斤需 4533 元，难以大规模推广应用<sup>[48]</sup>，同时该试剂属于 CFCs (氟氯烃类物质)，对环境会造成危害，日本签署了环保协议，已于 2007 年停止生产，目前市场的 S-316 全部为美国生产，美国材料与试验学会 (ASTM) 在 2004 年颁布了以 S-316 为四氯化碳替代试剂的非分散红外光度法，其测量范围为 5 mg/L~100 mg/L；

(2) H-997 是日本堀场公司开发取代 S-316 的新一代萃取剂，沸点低 (51℃~56℃)，易挥发，水溶性高 (330 mg/L)，价格昂贵，每公斤需 2980 元，该试剂也属于 HCFCs (含氢氟氯烃类物质)<sup>[49]</sup>，蒙特利尔公约要求于 2030 年实现除维修和特殊用途以外的完全淘汰<sup>[50]</sup>；

(3) 四氯乙烯，又称全氯乙烯，是乙烯中全部氢原子被氯取代而生成的化合物，具有不易燃易爆，毒性较低，沸点高 (121.1℃) 而挥发性较低等优点，也不受蒙特利尔公约限制，但作为溶剂化学性质不稳定，在日光、空气、水或热作用下会分解产生游离酸。目前，仅有英国能源研究所颁布的《水质 废水中油的测定 红外分光光度法》(IP 426-1998) 标准方法使用四氯乙烯作为萃取剂，该方法主要用于分析浓度大于 1 mg/L 的废水。缺点主要有如下两点：

一是四氯乙烯稳定性差，易光解，与臭氧反应生成光气和三氯乙酰氯<sup>[5]</sup>。

二是四氯乙烯提纯困难。根据 HJ 637-2012 中要求，萃取剂在 2800 cm<sup>-1</sup>~3100 cm<sup>-1</sup> 之间扫描，不应有尖锐峰，其吸光度值应不超过 0.12。

标准编制组测定了不同厂家不同纯度的四氯乙烯，其空白浓度在 36.1 mg/L~76.5 mg/L 之间。四氯乙烯不稳定，生产中会加入醇类、酚类等物质作为稳定剂，这些物质会对测定产生干扰。为得到满足要求的四氯乙烯，标准编制组采用了不同方法对四氯乙烯进行提纯，同时也委托相关试剂厂提纯，其空白浓度在 5.32 mg/L~69.9 mg/L，但提纯步骤困难，不利于实验室操作，同时成品也不稳定，自行提纯四氯乙烯的方案受阻，分析结果见表 10 与图 1~图 5。

表 10 四氯乙烯测定结果

试剂级别	空白浓度 (mg/L)	提纯方式	空白浓度 (mg/L)
国产试剂，分析纯	36.1	试剂厂（市售）	20.3
进口试剂，光谱纯，≥99%	73.0	经试剂厂蒸馏提纯	69.9
进口试剂，色谱纯，≥99.9%	76.5	经试剂厂精馏提纯	38.8
		经标准编制组提纯 <sup>1</sup>	5.32

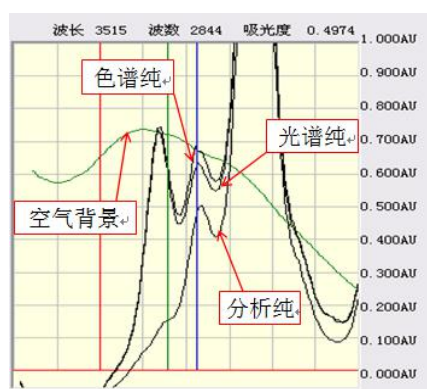


图 1 不同纯度的四氯乙烯在红外测油仪上的测定结果

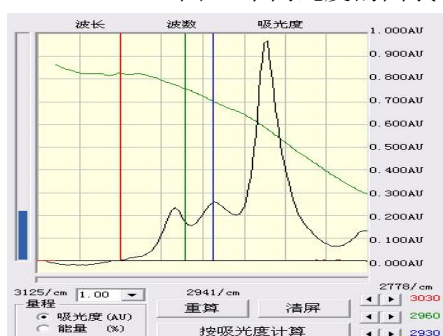


图 2 市售四氯乙烯

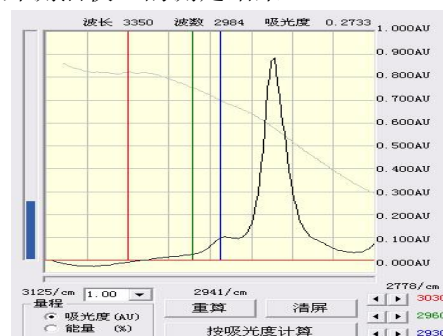


图 3 标准编制组提纯的四氯乙烯

<sup>1</sup>编制组提纯方式为将市售四氯乙烯依次经过活性炭柱、硅酸镁柱净化，回流装置纯化处理。四氯化碳的空白吸光度为 0.03。

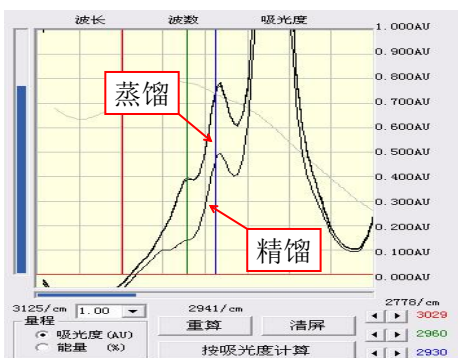


图 4 试剂厂提纯的四氯乙烯

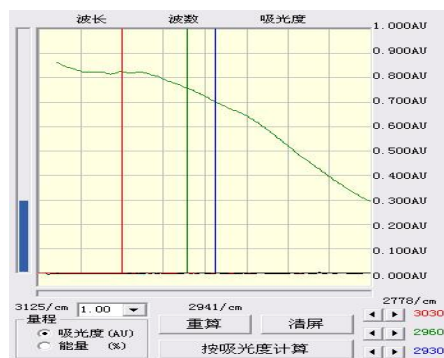


图 5 四氯化碳

S316、H997 价格昂贵，难于推广，不适合作为四氯化碳的替代品修订方法，四氯乙烯是四氯化碳理想替代试剂，但四氯乙烯稳定性差，提纯困难，无法满足 HJ 637-2012 对萃取剂在  $2800\text{cm}^{-1}\sim 3100\text{cm}^{-1}$  之间扫描，不应有锐峰，其吸光度值应不超过 0.12 的要求。

经过研究比较，标准编制组选用环己烷为萃取剂的中红外激光光度法为技术路线并通过开题论证，至 2015 年 12 月，中红外激光光度法尚未取得突破，同时我国迫切需要履行国际公约。17 日，环境保护部科技标准司和环境保护部对外合作中心在北京共同主持召开油类及石油烃类方法标准制修订工作研讨会，与会专家认为四氯乙烯提纯和稳定问题解决难度较小，按四氯乙烯替代四氯化碳的技术路线完成标准修订，全国化学试剂站组织、协调试剂厂家和有关单位于 2016 年 3 月前研究解决四氯乙烯纯度问题。

#### 4.2.2 标准修订技术路线

本标准修订的技术路线图，见图 6。

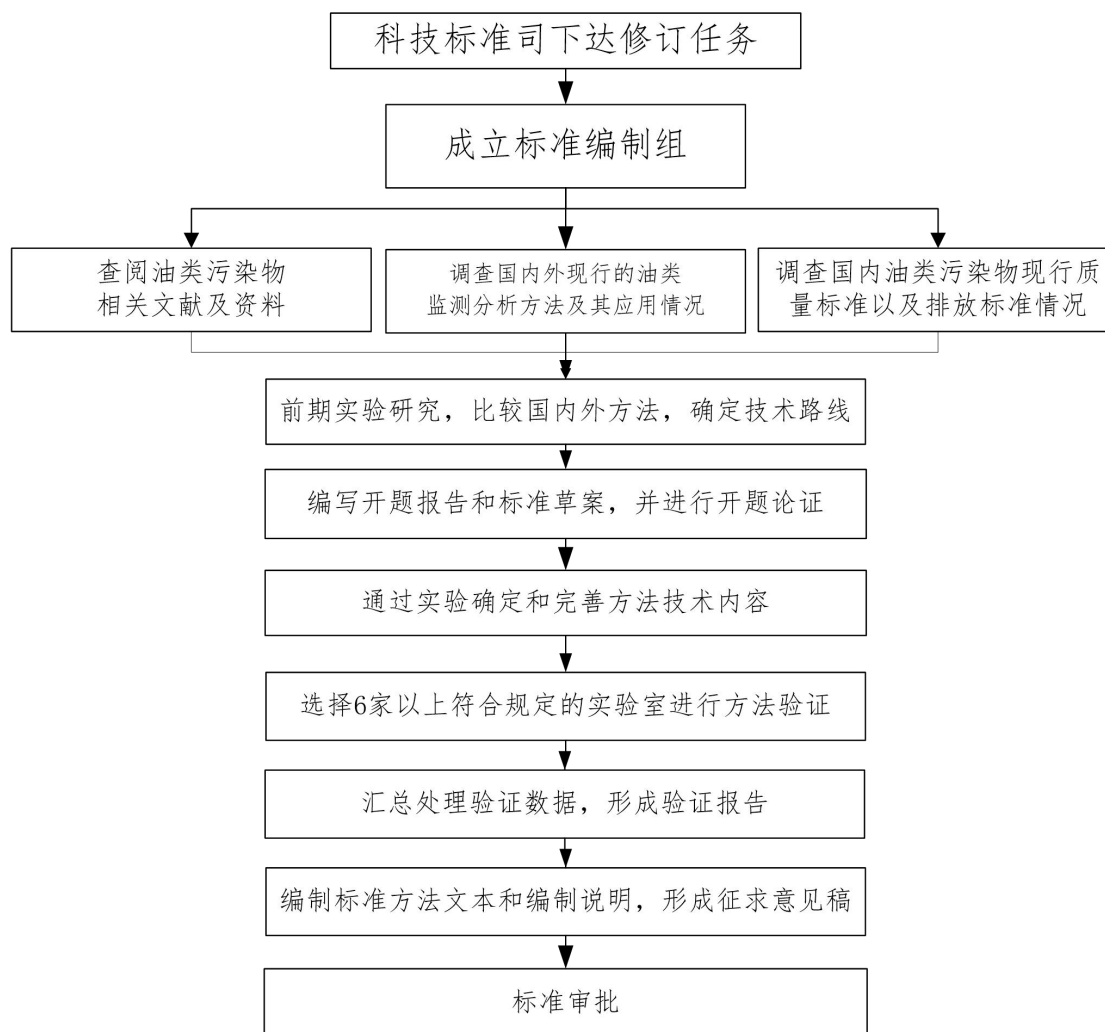


图 6 技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

(1) 建立以四氯乙烯为萃取剂的红外分光光度法，修订以四氯化碳为萃取剂的《水质石油类和动植物的测定 红外分光光度法》(HJ 637-2012)，以满足蒙特利尔公约要求。

(2) 验证方法的可行性和适用性以及方法性能。

(3) 依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 要求编写标准文本以及编制说明。

### 5.2 试剂与材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为蒸馏水或同等纯度的水。

5.2.1 盐酸 (HCl)： $\rho=1.19$  g/ml，优级纯。

5.2.2 盐酸溶液：1+1，用盐酸 (5.2.1) 配制。

5.2.3 四氯乙烯 (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): 以空气为背景, 使用 4 cm 比色皿测定, 在 2800 cm<sup>-1</sup>~3100 cm<sup>-1</sup> 之间扫描, 2930 cm<sup>-1</sup>、2960 cm<sup>-1</sup>、3030 cm<sup>-1</sup> 处吸光度应分别不超过 0.40、0.13、0.07。

(1) 四氯乙烯质量研究情况

市售四氯乙烯无法替代四氯化碳, 且四氯乙烯不稳定, 生产中加入了醇类、酚类等稳定剂对测定产生干扰, 因此需对四氯乙烯提纯特制。2016 年 6 月后, 标准编制组相继收到参与研究的 4 家试剂厂提纯的四氯乙烯试剂样品, 同时也订购了英国 IP 426-1998 方法采用的进口四氯乙烯, 2017 年 3 月收到了四氯乙烯研究单位研制的四氯乙烯, 其质量汇总如下:

表 11 各单位提纯的四氯乙烯质量情况汇总

批次	来源	吸收值 (mg/L)	A <sub>3030 cm<sup>-1</sup></sub>	A <sub>2960 cm<sup>-1</sup></sub>	A <sub>2930 cm<sup>-1</sup></sub>	稳定性
1	试剂厂 1	13.5975	0	0.0209	0.2476	1 周变质
	试剂厂 2	11.7442	0	0	0.2402	
	试剂厂 3	10.8411	0	0	0.2217	3 天变质
	试剂厂 4	11.7327	0	0	0.2399	1 月变质
2	试剂厂 1	13.8217	0	0.0232	0.2489	
	试剂厂 2	11.6773	0	0	0.2388	
	试剂厂 3	11.323	0	0	0.2315	
	试剂厂 4	11.5779	0	0	0.2368	
3	试剂厂 1	17.049	0	0.0538	0.2701	
	试剂厂 2	12.413	0	0	0.2539	3 月变质
	试剂厂 4	12.465	0	0	0.2549	
4	试剂厂 4 1#	12.719	0	0	0.2601	
	试剂厂 4 2#	13.942	0	0.0065	0.2757	
	试剂厂 4 3#	13.944	0	0.0056	0.2771	
	试剂厂 4 4#	15.793	0	0.0173	0.2977	4 月变质
5	进口	12.636	0	0	0.2584	
6	四氯乙烯研究单位 1	12.103	0	0	0.2475	
	四氯乙烯研究单位 2	12.127	0	0	0.2480	
	四氯乙烯研究单位 3	12.073	0	0	0.2469	
	四氯乙烯研究单位 4	12.157	0	0	0.2486	
	四氯乙烯研究单位 5	12.225	0	0	0.2500	
	四氯乙烯研究单位 6	12.249	0	0	0.2505	
	四氯乙烯研究单位 7	12.269	0	0	0.2509	
	四氯乙烯研究单位 8	12.303	0	0	0.2516	

从整体试剂质量来看, 多家试剂厂商以及科研单位研制的四氯乙烯在波数 3030 cm<sup>-1</sup>、2960 cm<sup>-1</sup> 处的吸光度 A<sub>3030</sub> 和 A<sub>2960</sub> 达到无吸收, 波数 2930 cm<sup>-1</sup> 处吸光度 A<sub>2930</sub> 在 0.25 左右。但试剂易变质, 稳定周期短, 1 周至 6 个月普遍变质。四氯乙烯变质其吸收值会增大, 透过率降低, 甚至冒烟、带有强烈的刺激性气味, 试剂变质前后对比见表 12, 进口四氯乙烯比较稳定, 到货至目前为止仍无明显变化。通过观察谱图也可以发现, 四氯乙烯纯度的变化使 3030 cm<sup>-1</sup>、2960 cm<sup>-1</sup>、2930 cm<sup>-1</sup> 处的透过率也发生变化, 其中 3030 cm<sup>-1</sup> 处的透过率

变化最为明显，见图 7~9。用 GC-MS 分析，变质后的四氯乙烯杂质显著增多，见图 10。

表 12 变质前后吸收值对比

来源	吸收值(mg/L)	A <sub>3030cm<sup>-1</sup></sub>	A <sub>2960cm<sup>-1</sup></sub>	A <sub>2930cm<sup>-1</sup></sub>	测定时间
试剂厂提供	15.793	0	0.0173	0.2977	4 个月前
	19.462	0	0.0278	0.3574	4 个月后
进口试剂	12.636	0	0	0.2584	4 个月前
	12.650	0	0	0.2587	8 个月后

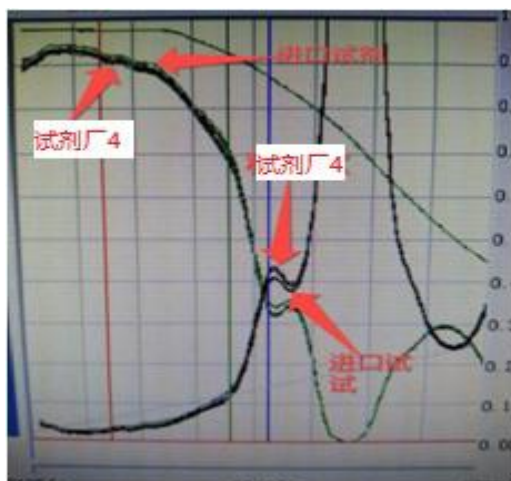


图 7 试剂厂 4 与进口试剂 4 个月前

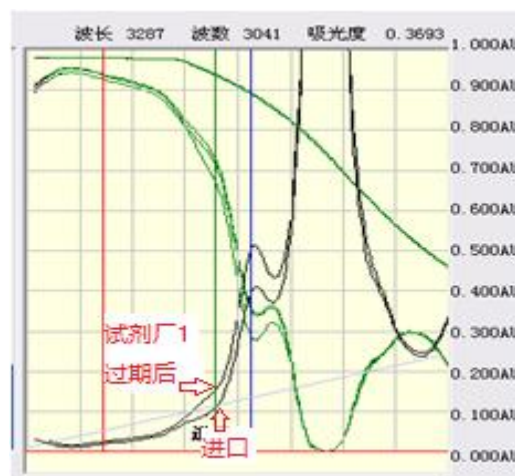


图 8 试剂厂 4 与进口试剂 4 个月后

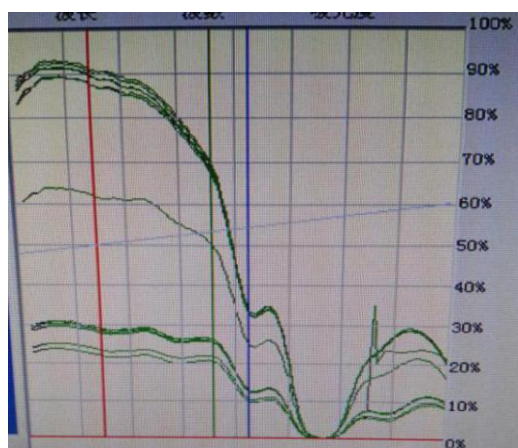


图 9 试剂变质后的谱图

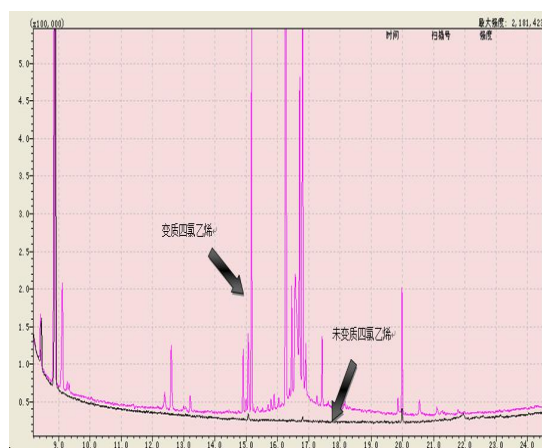


图 10 变质与未变质试剂质谱分析图

## (2) 四氯乙烯质量对分析结果的影响

### A. 标准曲线的影响

用 3030 cm<sup>-1</sup> 处透过率 T>90%和 T<40%四氯乙烯试剂分别配制标准曲线，测定结果见表 13。结果显示：T<40%的四氯乙烯配制的标准曲线其线性 R<0.999，无法满足线性要求。

表 13 不同质量试剂配制的标准曲线线性情况

曲线点浓度 (mg/L)	T>90%		T<40%
	国产试剂	进口试剂	国产试剂
	测定响应值(mg/L)	测定响应值(mg/L)	测定响应值(mg/L)
1.0	1.086	1.477	0.078
2.0	1.988	2.412	1.253
5.0	5.234	5.776	3.904
8.0	8.410	8.667	8.383
10.0	10.566	11.166	9.088
截距 A	-0.0523	0.3470	-0.9397
斜率 B	1.0594	1.0678	1.054
相关系数 R	0.9998	0.9993	0.9906

## B.准确度的影响

用不同质量的四氯乙烯配制混合烃标准物质，混合烃标准物质的浓度为 0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L，测定结果见表 14。结果显示：相对误差绝对值范围为 1%~210%，四氯乙烯质量越差，准确度越差。

表 14 不同透过率试剂配制的样品测定结果

试剂	3030 cm <sup>-1</sup> 处透过率%	配制浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)	相对误差%
合格试剂 1	91	0.50	0.696	39
		1.00	1.156	16
		2.00	2.306	15
合格试剂 2	86	0.50	0.578	16
		1.00	1.116	12
		2.00	2.181	9
变质试剂 1	86	0.50	1.550	210
		1.00	2.580	158
		2.00	3.109	55
变质试剂 2	79	0.50	0.874	75
		1.00	1.347	35
		2.00	2.402	20
变质试剂 3	70	0.50	0.101	-80
		1.00	1.109	11
		2.00	2.026	1
变质试剂 4	56	0.50	0.108	-78
		1.00	0.652	-35
		2.00	1.713	-14

通过实验分析比较，变质后的四氯乙烯会影响分析的准确度和标准曲线的线性。

## (3) 四氯乙烯参数要求

针对收集到的各种不同质量的四氯乙烯，标准编制组通过试剂颜色、气味、透过率、吸收值、3030 cm<sup>-1</sup>、2960 cm<sup>-1</sup>和 2930 cm<sup>-1</sup>处吸光度以及谱图的比较，综合不同质量四氯乙烯对标准曲线和准确度的影响，标准编制组初步提出合格四氯乙烯试剂的要求：无色澄

清，无刺激性气味， $3030\text{ cm}^{-1}$  处的透过率  $T \geq 90\%$ ， $A_{3030}$  和  $A_{2960}$  吸光度为 0， $A_{2930}$  吸光度小于 0.25，谱线光滑。

以空气为背景，使用 4 cm 比色皿，不同仪器测定合格四氯乙烯，结果见表 15。结果显示，合格四氯乙烯在不同仪器上扫描，透过率不同，吸光度在一定范围内波动变化，绝对吸光度  $A_{3030}$ 、 $A_{2960}$  和  $A_{2930}$  分别未超过 0.07、0.13、0.40，见图 11~图 12，相对吸光度  $A_{3030}$  和  $A_{2960}$  为 0， $A_{2930}$  小于 0.25。

表 15 不同仪器测定合格四氯乙烯透过率与吸光度结果

仪器	试剂	透过率%			相对吸光度			绝对吸光度		
		$3030\text{cm}^{-1}$	$2960\text{ cm}^{-1}$	$2930\text{ cm}^{-1}$	$3030\text{ cm}^{-1}$	$2960\text{ cm}^{-1}$	$2930\text{ cm}^{-1}$	$3030\text{ cm}^{-1}$	$2960\text{ cm}^{-1}$	$2930\text{ cm}^{-1}$
仪器 1	试剂 1	85	69	34	0	0	0.2301	0.0524	0.1068	0.3790
仪器 2	试剂 1	81	61	32	0	0	0.2331	0.0460	0.1228	0.3758
仪器 3	试剂 1	68	58	29	0	0	0.2389	0.0652	0.1132	0.3982
仪器 4	试剂 1	59	49	24	0	0	0.1665	0.0090	0	0.2240
仪器 5	试剂 2	86	67	32	0	0	0.2321	0.0524	0.110	0.3950
仪器 6	试剂 3	72	58	28	0	0	0.2254	0.0309	0.0767	0.3424
仪器 7	试剂 3	81	62	30	0	0	0.2262	0.0513	0.0976	0.3860
仪器 8	试剂 3	87	67	33	0	0	0.2391	0.0428	0.1196	0.3886
最大值	/	/	/	/	0	0	0.2391	0.0652	0.1228	0.3982

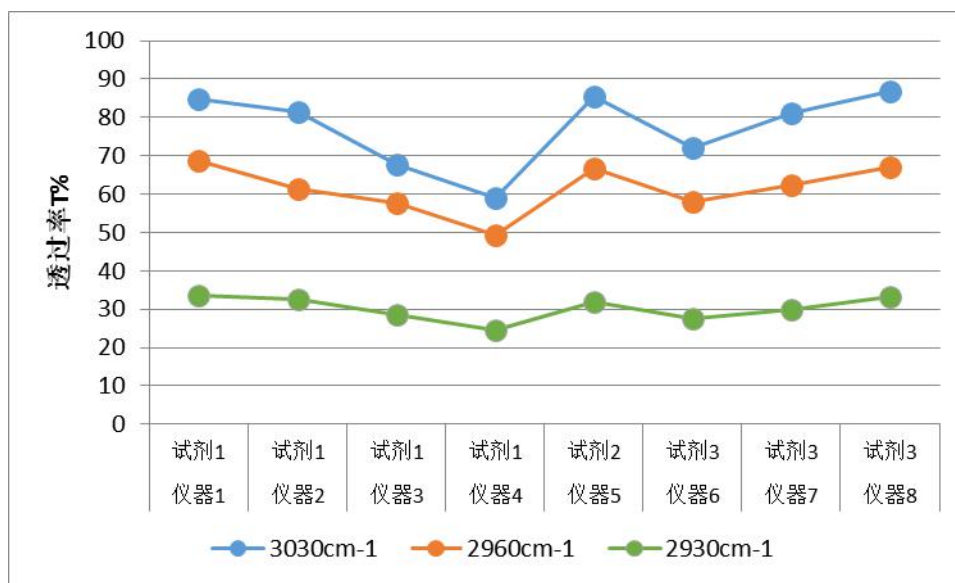


图 11 不同仪器测定合格四氯乙烯透过率结果



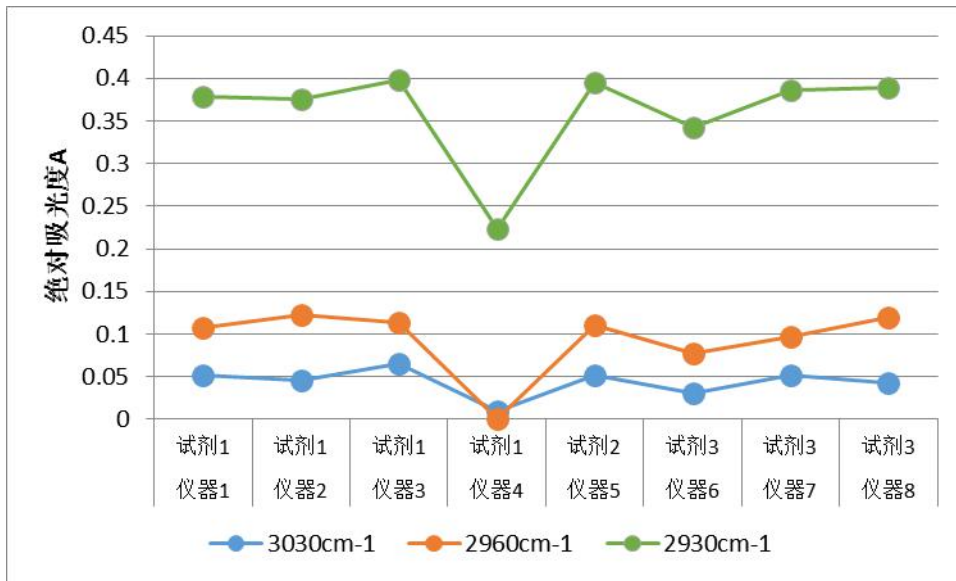


图 12 不同仪器测定合格四氯乙烯吸光度结果

同一仪器测定不同质量四氯乙烯，结果见表 16。结果显示，同一台仪器上测定四氯乙烯，合格四氯乙烯的绝对吸光度  $A_{3030}$ 、 $A_{2960}$  和  $A_{2930}$  分别未超过 0.07、0.13、0.40，相对吸光度  $A_{3030}$  和  $A_{2960}$  为 0， $A_{2930}$  小于 0.25；变质四氯乙烯的绝对吸光度  $A_{3030}$ 、 $A_{2960}$  和  $A_{2930}$  分别超过 0.07、0.13、0.40，相对吸光度  $A_{3030}$  和  $A_{2960}$  有增值，而  $A_{2930}$  大于 0.25。

表 16 同一仪器测定不同质量四氯乙烯

仪器	试剂	透过率%			相对吸光度			绝对吸光度		
		3030cm <sup>-1</sup>	2960cm <sup>-1</sup>	2930cm <sup>-1</sup>	3030cm <sup>-1</sup>	2960cm <sup>-1</sup>	2930cm <sup>-1</sup>	3030cm <sup>-1</sup>	2960cm <sup>-1</sup>	2930cm <sup>-1</sup>
仪器 1	进口	90	69	33	0	0	0.2422	0.0396	0.1132	0.3918
	国产	91	69	33	0	0	0.2460	0.0396	0.1100	0.3950
	变质 1	86	57	31	0	0.0509	0.2640	0.0652	0.1997	0.4270
	变质 2	79	59	27	0	0	0.2934	0.0844	0.1677	0.4846
	变质 3	70	54	25	0	0	0.2869	0.1325	0.2029	0.5102
	变质 4	56	44	22	0	0.0158	0.2709	0.2125	0.2797	0.5454
	变质 5	87	66	30	0	0.0018	0.2953	0.0588	0.1485	0.4654
	变质 6	84	64	29	0	0.0055	0.2980	0.0684	0.1549	0.4750
仪器 2	变质 7	80	61	27	0	0.0094	0.2980	0.0844	0.1773	0.4814
	国产	46	38	20	0	0	0.2261	0.0269	0.0780	0.3437
	变质 8	11	11	5	0	0	0.3044	0.6511	0.6190	0.9296
	变质 9	7	7	1	0	0.2401	1.0800	0.5838	0.8110	>1
	变质 10	26	23	11	0	0	0.3065	0.2733	0.3149	0.6190
	变质 11	22	20	9	0	0	0.2937	0.3629	0.3725	0.6639
	变质 12	6	7	4	0.0219	0	0.2586	0.9200	0.8111	>1

上述实验结果表明:合格四氯乙烯在 2800 cm<sup>-1</sup>~3100 cm<sup>-1</sup> 之间扫描，3030 cm<sup>-1</sup>、2960

cm<sup>-1</sup>、2930 cm<sup>-1</sup> 处绝对吸光度分别不超过 0.07、0.13、0.40，相对吸光度 A<sub>3030</sub> 和 A<sub>2960</sub> 为 0，A<sub>2930</sub> 小于 0.25。由于不同品牌仪器数据处理方式不同，有些品牌仪器仅有绝对吸光度的记录，因此，标准编制组提出合格四氯乙烯的参数要求为：以空气为背景，四氯乙烯在 2800 cm<sup>-1</sup>~3100 cm<sup>-1</sup> 之间扫描，3030 cm<sup>-1</sup>、2960 cm<sup>-1</sup>、2930 cm<sup>-1</sup> 处绝对吸光度分别不超过 0.07、0.13、0.40。

#### (4) 四氯乙烯与四氯化碳比较

##### A. 线性比较

以四氯乙烯和四氯化碳为试剂，分别配制标准曲线，曲线浓度分别是 1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L，两条曲线无差异，线性良好，见图 13~图 14。

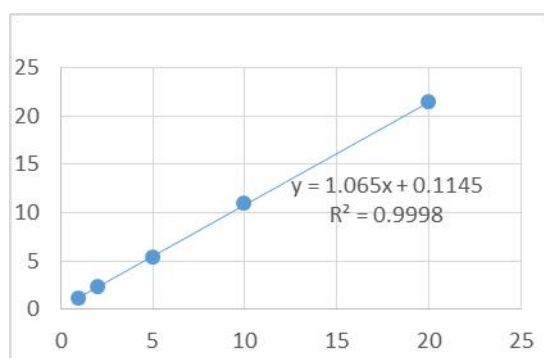


图 13 四氯乙烯试剂绘制曲线

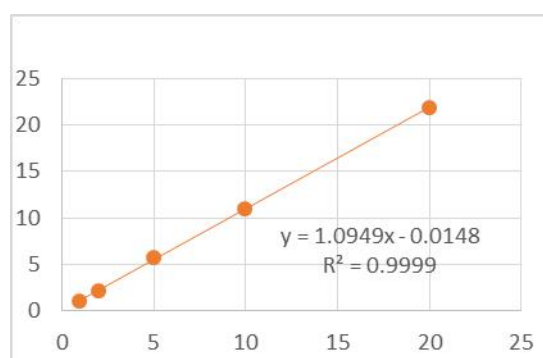


图 14 四氯化碳试剂绘制曲线

##### B. 标准品精密度与准确度比较

以四氯乙烯和四氯化碳为试剂，分别配制浓度为 0.50 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L 混合烃标准物质，按萃取比 10 计算，相当于水中油浓度为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.50 mg/L，重复测定 3 次，结果见表 17。

结果显示：浓度在 1.00 mg/L 以下时，以四氯乙烯为试剂配制的样品，其测定值的精密度和准确度均劣于四氯化碳。

表 17 标准物质准确度与精密度比较

单位：mg/L

序号	四氯乙烯试剂			四氯化碳试剂		
	0.50	1.00	5.00	0.50	1.00	5.00
测定值 1	0.695	1.462	4.926	0.482	1.028	5.016
测定值 2	0.888	1.596	4.980	0.464	0.963	5.062
测定值 3	1.128	1.903	5.353	0.482	1.021	5.150
平均值	0.904	1.654	5.086	0.476	1.004	5.076
相对误差 (%)	80.7	65.4	1.7	-4.8	0.4	1.5
RSD (%)	24.0	13.7	4.6	2.2	3.6	1.3

##### C. 不同油品精密度与准确度比较

以四氯化碳和四氯乙烯为试剂，分别配制混合烃标准物质、原油标准物质和花生油标准物质。取 6 组空白平行样，每组 3 个。3 组分别加入 10.0 mg 由四氯化碳配制的混合烃

标准物质、原油标准物质和花生油标准物质，加标后样品浓度为 20.0 mg/L，用四氯化碳萃取；3 组分别加入 10.0 mg 由四氯乙烯配制的混合烃标准物质、原油标准物质和花生油标准物质，加标后样品浓度为 20.0 mg/L，用四氯乙烯萃取。测定结果见表 18。

结果表明：以四氯化碳和四氯乙烯为萃取剂，萃取水中混合烃标准物质、原油标准物质和花生油标准物质，精密度与准确度无明显差异。

表 18 使用四氯乙烯与四氯化碳萃取不同油品结果对比 单位：mg/L

油品	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> 萃取测定值	CCl <sub>4</sub> 萃取测定值
混合烃标准物质 1	18.0	17.9
混合烃标准物质 2	18.3	19.0
混合烃标准物质 3	18.3	18.4
平均值	18.2	18.4
加标浓度	20.0	20.0
RSD (%)	0.9	3.2
回收率 (%)	91.0	92.1
原油标准物质 1	16.8	17.6
原油标准物质 2	16.9	17.3
原油标准物质 3	16.7	17.5
平均值	16.8	17.5
加标量	20.0	20.0
RSD (%)	0.7	0.9
回收率%	84	87
花生油标准物质 1	12.2	12.0
花生油标准物质 2	12.4	12.2
花生油标准物质 3	12.5	12.4
平均值	12.4	12.2
加标量	20.0	20.0
RSD (%)	1.2	1.6
回收率%	62	61

#### D. 实际样品比较

以四氯乙烯和四氯化碳为试剂，分别萃取污水样品，测定油类、石油类和动植物油类，见表 19，结果无显著差异。

表 19 实际样品测试结果

样品种类	油类 (mg/L)			石油类 (mg/L)			动植物油类 (mg/L)		
	四氯乙烯	四氯化碳	相对偏差 (%)	四氯乙烯	四氯化碳	相对偏差 (%)	四氯乙烯	四氯化碳	相对偏差 (%)
石化厂出口水	0.55	0.56	0.9	0.09	0.12	14.3	0.46	0.43	3.4
饮食业出口水	138	115	9.1	3.42	4.82	17.0	134	110	9.8

通过比较四氯乙烯与四氯化碳配制标准品和不同油品的精密度、准确度以及实际样品测定结果得知，四氯乙烯在低浓度水平上精密度与准确度不如四氯化碳，其他方面则和四氯化碳无明显差异。

5.2.4 正十六烷 (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>)：色谱纯。

5.2.5 异辛烷 (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>)：色谱纯。

5.2.6 苯 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)：色谱纯。

5.2.7 无水硫酸钠 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。

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。

5.2.8 硅酸镁 (MgSiO<sub>3</sub>)：150 μm~250 μm (100 目~60 目)。

取硅酸镁于瓷蒸发皿中，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) 比例加入适量的蒸馏水，密塞并充分振荡数分钟，放置约 12h 后使用。

5.2.9 正十六烷标准贮备液： $\rho \approx 10000$  mg/L。

称取 1.0 g (准确至 0.1 mg) 正十六烷 (5.2.4) 于 100 ml 容量瓶中，用四氯乙烯 (5.2.3) 定容，摇匀。4℃ 冷藏、避光可保存一年。

5.2.10 正十六烷标准使用液： $\rho = 1000$  mg/L。

将正十六烷标准贮备液 (5.2.9) 用四氯乙烯 (5.2.3) 稀释定容于 100 ml 容量瓶中。临用现配。

5.2.11 异辛烷标准贮备液： $\rho \approx 10000$  mg/L。

称取 1.0 g (准确至 0.1 mg) 异辛烷 (5.2.5) 于 100 ml 容量瓶中，用四氯乙烯 (5.2.3) 定容，摇匀。4℃ 冷藏、避光可保存一年。

5.2.12 异辛烷标准使用液： $\rho = 1000$  mg/L。

将异辛烷标准贮备液 (5.2.11) 用四氯乙烯 (5.2.3) 稀释定容于 100 ml 容量瓶中。临用现配。

5.2.13 苯标准贮备液： $\rho \approx 10000$  mg/L。

称取 1.0 g (准确至 0.1 mg) 苯 (5.2.6) 于 100 ml 容量瓶中，用四氯乙烯 (5.2.3) 定容，摇匀。4℃ 冷藏、避光可保存一年。

5.2.14 苯标准使用液： $\rho = 1000$  mg/L。

将苯标准贮备液 (5.2.13) 用四氯乙烯 (5.2.3) 稀释定容于 100 ml 容量瓶中。临用现配。

5.2.15 石油类标准贮备液： $\rho \approx 10000$  mg/L。

使用正十六烷 (5.2.4)、异辛烷 (5.2.5) 和苯 (5.2.6)，按 65: 25: 10 (V/V) 的比例配制混合烃标准物质，称取 1.0 g (准确至 0.1 mg) 混合烃标准物质于 100 ml 容量瓶中，用四氯乙烯 (5.2.3) 定容，摇匀。4℃ 冷藏、避光可保存一年。

目前，由于国产四氯乙烯稳定性差，通过对标准贮备液的稀释测定检验标准贮备液的稳定性。实验结果显示，见表 20，10000 mg/L 标准贮备液在近一年内其标准值相对误差在 7% 内，比较稳定，因此暂时推荐标准贮备液的保存期为半年。

表 20 石油类标准贮备液测定值

序号	日期	石油类标准贮备液测得值 (mg/L)	稀释倍数	石油类标准贮备液测定值 (mg/L)	相对误差 (%)
1	2016-9-20	21.370	500	10685	6.9
2	2017-3-28	52.015	200	10403	4.0
3	2017-8-25	80.713	125	10089	0.9

5.2.16 石油类标准使用液： $\rho=1000$  mg/L。

将石油类标准贮备液（5.2.15）用四氯乙烯（5.2.3）稀释定容于 100 ml 容量瓶中。临用现配。

5.2.17 吸附柱：内径 10 mm，长约 200 mm 的玻璃柱。

出口处填塞少量用四氯乙烯（5.2.3）浸泡并晾干后的玻璃棉，将硅酸镁（5.2.8）缓缓倒入玻璃柱中，边倒边轻轻敲打，填充高度约为 80 mm。

5.2.18 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，放入马弗炉于约 550℃ 煅烧 4 小时，稍冷后取出，用铝箔纸密封后放干燥器中保存，待用。

原标准方法中，要求将萃取液经已放置无水硫酸钠的玻璃砂芯漏斗流入比色管内，但小粒无水硫酸钠及待测物容易残留在玻璃砂芯漏斗的砂芯中，清洗非常困难，造成交叉污染。彻底清洗干净玻璃砂芯漏斗需用 10% 盐酸浸泡 24 小时，用水冲洗，晾干，再于马弗炉 450℃ 烧 4 小时，此法太过复杂，耗时耗力。因此，有用滤纸或脱脂棉放在普通漏斗中代替砂芯漏斗的方法。分别将四氯化碳流经滤纸漏斗、常规清洗方法清洗的砂芯漏斗、脱脂棉漏斗、酸泡 450℃ 烧 4 小时的砂芯漏斗、硅酸铝过滤棉漏斗，测定四氯化碳过滤液，结果见表 21。

实验表明：滤纸和脱脂棉均含有很高的待测物，常规清洗也无法有效去除待测物，酸泡 450℃ 烧 4 小时的砂芯漏斗和硅酸铝过滤棉漏斗待测物含量均较低，能满足方法的要求，但酸泡 450℃ 烧砂芯漏斗步骤繁琐、耗时，硅酸铝过滤棉漏斗即可达到砂芯漏斗的作用，又能解决清洗困难的问题，同时亦可避免样品间的交叉污染。

表 21 经砂芯漏斗、滤纸、脱脂棉及硅酸铝过滤棉的滤液测定结果 单位：mg/L

样品	滤纸	砂芯漏斗 (常规清洗)	脱脂棉	砂芯漏斗 (酸泡、450℃ 烧)	硅酸铝过滤棉
1	7.3	1.5	1.2	0.02	0.20
2	6.8	1.6	1.9	0.20	0.20
3	5.9	1.8	1.3	0.05	0.10
4	12.6	2.0	1.5	0.02	0.20
5	7.1	2.3	1.7	0.05	0.14
6	3.4	1.7	1.7	0.06	0.14
7	8.7	0.8	1.6	0.20	0.10

8	7.8	1.4	1.0	0.10	0.11
9	4.6	1.1	2.4	0.02	0.03
10	6.6	1.7	1.5	0.20	0.11

### 5.3 仪器与设备

5.3.1 红外分光光度计：能在  $3400\text{ cm}^{-1}$  至  $2400\text{ cm}^{-1}$  之间进行扫描，并配有 1 cm 和 4 cm 带盖石英比色皿。

5.3.2 振荡器：振荡频率可在 150 次/min~250 次/min 范围内可调。

5.3.3 空气泵：气流 $\geq 10\text{L/min}$ ，流速可调，带定时功能。

5.3.4 采样瓶：500 ml、1000 ml 广口玻璃瓶；或 500 ml、1000 ml 带刻度磨口玻璃瓶，如图 15。

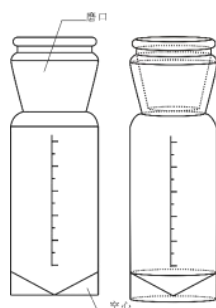


图 15 采样瓶正视图（左）、采样瓶透视图（右）

5.3.5 萃取器：玻璃，500 型（配 500 ml 采样瓶），1000 型（配 1000 ml 采样瓶），如图 16。能与采样瓶（图 15）匹配，用于萃取样品。

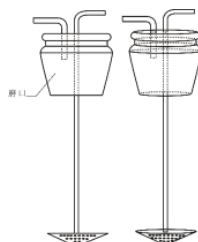


图 16 萃取器正视图（左） 萃取器透视图（右）

5.3.6 分液器：玻璃，500 型（配 500 ml 采样瓶）、1000 型（配 1000 ml 采样瓶），如图 17。能与采样瓶匹配（图 15），用于分离萃取液。

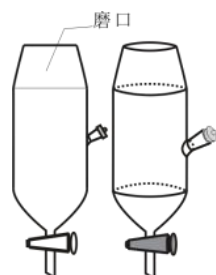


图 17 分液器正视图（左），分液器透视图（右）

5.3.7 六孔漏斗：玻璃材质，40 ml，如图 18。

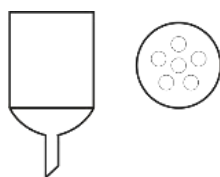


图 18 六孔漏斗正视图（左），六孔漏斗俯视图（右）

5.3.8 三角瓶：50 ml，具塞磨口。

5.3.9 比色管：25 ml、50 ml，具塞磨口。

5.3.10 分液漏斗：1000 ml、2000 ml，具聚四氟乙烯旋塞。

5.3.11 量筒：1000 ml、2000 ml。

5.3.12 玻璃砂芯漏斗：40 ml，G-1 型。

5.3.13 一般实验室常用器皿和设备。

## 5.4 样品

在本标准中样品的采集与保存引用《水质 石油类和动植物的测定 红外分光光度法》（HJ 637-2012）中相关内容。

### 5.4.1 样品的采集

参照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行样品的采集。采集好样品后，加入盐酸溶液（1+1）（5.2.2）酸化至  $\text{pH} \leq 2$ 。每批样品采集一个全程序空白。

### 5.4.2 样品的保存

如样品不能在 24 小时内测定，应在  $2^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$  冷藏保存，3 天内测定。

## 5.5 分析步骤

### 5.5.1 样品前处理

#### 5.5.1.1 萃取

##### （1）手动萃取

根据样品量，将样品转移至 1000 ml 或 2000 ml 分液漏斗中，量取 50 ml 的四氯乙烯（5.2.3）洗涤样品瓶后，全部转移至分液漏斗中。充分振荡 2 分钟，并经常开启旋塞排气，静置分层。将 1 mm 硅酸铝过滤棉（5.2.18）置于六孔漏斗（5.3.7）中，并用镊子轻压使过滤棉与六孔小漏斗玻璃壁之间不留缝隙，取适量无水硫酸钠（5.2.7）平铺于上面，如图 19。打开分液漏斗旋塞，将下层有机相萃取液经装有无水硫酸钠的六孔漏斗至 50 ml 比色管中，用适量四氯乙烯（5.2.3）润洗六孔漏斗，润洗液合并至萃取液中，用四氯乙烯（5.2.3）定容。将上层水相全部转移至量筒中，测量样品体积并记录。

##### （2）自动萃取

根据样品瓶中的刻度读取和记录样品体积，量取 50 ml 四氯乙烯（5.3.3）加入带刻度采样瓶中。插入萃取器（5.3.5），连接空气泵（5.3.3），调节气阀使四氯乙烯与样品充分混合萃取 2 分钟。取出萃取器（5.3.5），将分液器（5.3.6）倒扣于样品瓶，置分液架上，静置分层，如图 20。将 1 mm 硅酸铝过滤棉（5.2.18）置于六孔漏斗（5.3.7）中，并用镊子轻压使过滤棉与六孔小漏斗玻璃壁之间不留缝隙，取适量无水硫酸钠（5.2.7）平铺于上面，如图 19。打开分液器旋塞，将下层有机相萃取液经装有无水硫酸钠的六孔漏斗至 50 ml 比色管中，用

适量四氯乙烯（5.2.3）润洗六孔漏斗，润洗液合并至萃取液中，用四氯乙烯（5.2.3）定容。

当加入无水硫酸钠（5.2.7）未能完全去除有机相中的水分时，可继续向六孔漏斗中加无水硫酸钠以彻底去除水分。

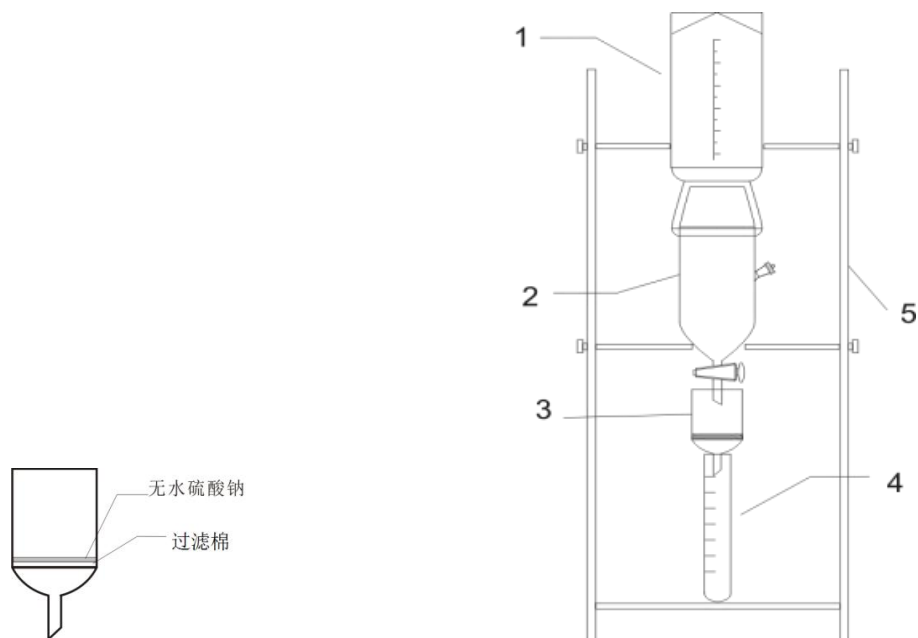


图 19 六孔漏斗组装示意图

- 1 —— 样品瓶；2 —— 分液器；  
 3 —— 六孔漏斗（内含无水硫酸钠与硅酸铝过滤棉）；  
 4 —— 比色管；5 —— 分液架

图 20 分液装置示意图

从体力劳动中解脱，避免受试剂的毒害，提高工作效率，一直是分析人员的追求目标。手动萃取方式需将样品转移至分液漏斗，转移样品过程容易洒漏样品，导致样品量和样品浓度的损失；四氯乙烯洗涤采样瓶后倒入分液漏斗，萃取后量取水样体积，过程中挥发的四氯乙烯直接进入分析人员呼吸系统。自动萃取省去了水样的转移和量取样品体积，同时省去了体力劳力，有利于提高工作效率和避免试剂对人体伤害。取 500 ml 与 1000 ml 空白样品各 2 组，每组 6 个样，分别加入标准物质 500 μg，加四氯乙烯 50 ml，分别采用手动萃取与自动萃取方式进行萃取，实验结果见表 22。结果显示：手动萃取与自动萃取无显著差异。

表 22 手动萃取与自动萃取结果比较 单位：mg/L

序号	手动萃取		自动萃取	
	500ml	1000ml	500ml	1000ml
1	9.11	9.06	8.96	9.65
2	9.06	9.01	9.23	9.03
3	9.02	8.96	9.00	9.38
4	9.04	9.02	8.95	9.25
5	9.04	9.03	9.07	9.33



6	9.22	8.92	9.06	9.32
平均值	9.08	9.00	9.05	9.32
标准偏差	0.07	0.05	0.10	0.20
回收率 (%)	91	90	91	93
RSD (%)	0.8	0.6	1.1	2.2

### 5.5.1.2 吸附

将萃取液平均分为两份，一份直接用于测定油类；另一份倒入三角瓶（5.3.8）中，加入3 g硅酸镁（5.2.8），置于振荡器上，以150 次/min~220 次/min的频率，连续振荡20 min，静置。将2 mm硅酸铝过滤棉（5.2.18）置于六孔漏斗（5.3.7）中，萃取液倒入六孔漏斗中过滤至25 ml比色管，用于测定石油类。

也可采用吸附柱法，即取适量的萃取液过硅酸镁吸附柱（5.2.17），弃去前5 ml滤出液，余下部分接入25 ml比色管中，用于测定石油类。

注：所有使用完的器皿置于通风橱内挥发完后清洗，过滤棉挥发干净后可作一般垃圾处理。

### 5.5.2 校准选择

校准有两种方法，根据仪器而定。一是校正系数法，一是标准曲线校正法。

#### 5.5.2.1 校正系数法

分别量取 2.00 ml 正十六烷标准使用液（5.2.10）、2.00 ml异辛烷标准使用液（5.2.12）和10.00 ml苯标准使用液（5.2.14）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 mg/L、20 mg/L和100 mg/L。

用四氯乙烯做参比溶液，使用4 cm比色皿，分别测量正十六烷、异辛烷和苯标准溶液在2930 cm<sup>-1</sup>、2960 cm<sup>-1</sup>、3030 cm<sup>-1</sup> 处的吸光度A<sub>2930</sub>、A<sub>2960</sub>、A<sub>3030</sub>。正十六烷、异辛烷和苯标准溶液在上述波数处的吸光度均符合公式（1），由此得出的联立方程式经求解后，可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：

$\rho$ ——四氯乙烯中油类的含量，mg/L；

A<sub>2930</sub>、A<sub>2960</sub>、A<sub>3030</sub>——各对应波数下测得的吸光度；

X、Y、Z——与各种 C-H 键吸光度相对应的系数；

F——脂肪烃对芳香烃影响的校正因子，即正十六烷在 2930 cm<sup>-1</sup>与3030 cm<sup>-1</sup>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：

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

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

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

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：

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

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。

### 5.5.2.2 标准曲线校正法

#### (1) 标准曲线的配制

低浓度曲线配制:取6个100 ml容量瓶,以四氯乙烯为溶剂,配制0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、8.00 mg/L、10.0 mg/L石油类标准溶液。

高浓度曲线配制:取6个100 ml容量瓶,以四氯乙烯为溶剂,配制2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、40.0 mg/L、80.0 mg/L石油类标准溶液。

#### (2) 标准曲线的绘制

参考英国能源研究所颁布的IP426中使用的标准曲线校正法,使用4mm石英比色池,四氯乙烯作参比,分别测定各浓度在2930 cm<sup>-1</sup>、2960 cm<sup>-1</sup>、3030 cm<sup>-1</sup>处的吸光度A<sub>2930</sub>、A<sub>2960</sub>、A<sub>3030</sub>。根据校正系数计算的结果为纵坐标,标准系列浓度为横坐标,绘制标准曲线。

### 5.5.3 分析测定

#### 5.5.3.1 油类浓度的测定

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<sup>-1</sup>、2960 cm<sup>-1</sup>、3030 cm<sup>-1</sup>处测量其吸光度A<sub>2930</sub>、A<sub>2960</sub>、A<sub>3030</sub>,计算油类的浓度。

#### 5.5.3.2 石油类浓度的测定

将经硅酸镁吸附后的萃取液转移至4 cm石英比色皿中,以四氯乙烯作参比溶液,于2930 cm<sup>-1</sup>、2960 cm<sup>-1</sup>、3030 cm<sup>-1</sup>处测量其吸光度A<sub>2930</sub>、A<sub>2960</sub>、A<sub>3030</sub>,计算石油类的浓度。

#### 5.5.3.3 动植物油浓度的测定

油类浓度与石油类浓度之差即为动植物油类浓度。

### 5.5.4 空白试验的测定

以实验室纯水作为空白,按5.5相同步骤测定空白试样。

## 5.6 方法学实验

### 5.6.1 线性实验

取6个100 ml容量瓶,以四氯乙烯为溶剂,配制0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、8.00 mg/L、10.0 mg/L石油类标准溶液,见表23。

取6个100 ml容量瓶,以四氯乙烯为溶剂,配制2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、40.0 mg/L、80.0 mg/L石油类标准溶液,见表24。

用4 cm比色皿,四氯乙烯做参比,分别测定各系列浓度在2930 cm<sup>-1</sup>、2960 cm<sup>-1</sup>、3030 cm<sup>-1</sup>处的吸光度A<sub>2930</sub>、A<sub>2960</sub>、A<sub>3030</sub>,以校正系数计算的结果响应值为纵坐标,标准

系列浓度为横坐标，绘制标准曲线。

表 23 低浓度标准曲线

浓度 (mg/L)	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.0
响应值 (mg/L)	0.714	1.195	2.426	5.593	8.613	10.834
y=a+bx	a=0.2123 b=1.0604 r=0.9999					

表 24 高浓度标准曲线

浓度 (mg/L)	2.00	5.00	10.0	20.0	40.0	80.0
响应值 (mg/L)	2.426	5.593	10.834	21.843	43.583	84.583
y=a+bx	a=0.5056 b=1.056 r=0.9999					

对低浓度标准曲线重复测定四次，结果见表 25。

表 25 低浓度曲线重复测定情况

曲线点浓度 (mg/L)	第 1 天测定响应值(mg/L)	第 2 天测定响应值(mg/L)	第 3 天测定响应值(mg/L)	第 4 天测定响应值(mg/L)	RSD (%)
0.50	0.186	0.723	0.664	0.520	46.0
1.00	0.661	1.232	1.206	1.086	25.3
2.00	1.803	2.464	2.289	1.988	13.9
5.00	4.964	5.509	5.494	5.234	4.9
8.00	8.077	8.668	8.663	8.410	3.3
10.0	10.348	10.815	10.630	10.566	1.8
截距 A	-0.3664	0.2304	0.2304	-0.0357	/
斜率 B	1.0656	1.0577	1.0577	1.0573	/
相关系数 R	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	/

从表 25 可见，使用四氯乙烯作为溶剂所配制的标准曲线相关系数大于 0.999，满足要求，对于小于 2 mg/L 的浓度点，RSD 大于 10%，不稳定。

## 5.6.2 方法检出限和测定下限实验

### 5.6.2.1 实验内容

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)要求，用超纯水作为空白样品，按照测定步骤全过程平行重复 7 次测定，计算测定结果的标准偏差，按照公式 (1) 计算方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (6)$$

式中：

*MDL*：方法检出限；

*n*：样品平行测定的次数；

*t*：自由度为 *n*-1，置信度为 99% 时的 *t* 分布（单侧）；

*S*：*n* 次平行测定的标准偏差。

本实验室按照方法中规定的分析步骤，分别比较不同试剂来源、不同萃取比、不同仪

器以及不同萃取方式的检出限，以 4 倍检出限表示测定下限。

$t$  取值 3.143，按照上述方法统计，所得结果见表 26~表 27。

表 26 500 ml 样品检出限实验

试剂来源	试剂厂 (A2930cm <sup>-1</sup> <0.26, A2960cm <sup>-1</sup> 和 A3030cm <sup>-1</sup> 为 0, T>90%)					四氯乙烯研制单位 (A2930cm <sup>-1</sup> <0.25, A2960cm <sup>-1</sup> 和 A3030cm <sup>-1</sup> 为 0, T>90%)		
仪器型号	仪器 1		仪器 2		仪器 3	仪器 1		仪器 4
萃取方式	手动	自动	手动	自动	自动	手动	自动	手动
测定次数	测定值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	测定值 (mg/L)
1	0.0640	0.1276	0.0446	0.0098	0.0315	0.0094	0.0263	0.0055
2	0.0567	0.1334	0.0500	0.0448	0.0382	0.0203	0.0292	0.0046
3	0.0628	0.1159	0.0163	0.0109	0.0182	0.0227	0.0267	0.0060
4	0.0690	0.1018	0.0075	0.0173	0.0298	0.0182	0.0220	0.0111
5	0.1010	0.1179	0.0475	0.0413	0.0458	0.0120	0.0280	0.0094
6	0.0788	0.1078	0.0351	0.0057	0.0474	0.0133	0.0267	0.0037
7	0.0874	0.1333	0.0132	0.0541	0.0514	0.0220	0.0261	0.0068
平均值 (mg/L)	0.0742	0.1197	0.0306	0.0263	0.0375	0.0168	0.0264	0.0067
标准偏差 (SD, mg/L)	0.0157	0.0123	0.0179	0.0198	0.0117	0.005	0.002	0.003
方法检出限 (MDL, mg/L)	0.05	0.04	0.06	0.06	0.04	0.02	0.01	0.01
测定下限 (mg/L)	0.20	0.16	0.22	0.25	0.15	0.08	0.04	0.04

注：方法检出限 MDL=SD×t<sub>(n-1,99%)</sub>,其中查表知 t<sub>(20,99%)</sub>=3.143, 所有测定结果均以水中油浓度表示。

表 27 1000 ml 检出限实验

试剂来源	试剂厂 (A2930cm <sup>-1</sup> <0.26, A2960cm <sup>-1</sup> 和 A3030cm <sup>-1</sup> 为 0, T>90%)			四氯乙烯研制单位 (A2930cm <sup>-1</sup> <0.25, A2960cm <sup>-1</sup> 和 A3030cm <sup>-1</sup> 为 0, T>90%)		
	仪器 1	仪器 2	仪器 3	仪器 1		仪器 4
萃取方式	自动	自动	自动	手动	自动	手动
测定次数	测定值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	测定值 (mg/L)
1	0.0625	0.0155	0.0315	0.0191	0.0188	0.0091
2	0.0558	0.0080	0.0382	0.0259	0.0162	0.0083
3	0.0992	0.0170	0.0182	0.0251	0.0282	0.0043
4	0.0665	0.0319	0.0298	0.0164	0.0211	0.0034
5	0.0613	0.0354	0.0458	0.0137	0.0260	0.0043
6	0.0713	0.0138	0.0474	0.0153	0.0220	0.0032
7	0.0663	0.0243	0.0514	0.0270	0.0316	0.0235
平均值 (mg/L)	0.0690	0.0208	0.0375	0.0204	0.0234	0.0080
标准偏差 (SD, mg/L)	0.0142	0.0100	0.0117	0.006	0.005	0.007
方法检出限 (MDL, mg/L)	0.05	0.03	0.04	0.02	0.02	0.03
测定下限 (mg/L)	0.18	0.13	0.15	0.08	0.08	0.12

注：方法检出限 MDL=SD×t<sub>(n-1,99%)</sub>,其中查表知 t<sub>(20,99%)</sub>=3.143, 所有测定结果均以水中油浓度表示。

### 5.6.2.2 实验结论

通过进行 500 ml 和 1000 ml 检出限实验, 结果显示: 样品量 500 ml, 检出限为 0.01 mg/L~0.06 mg/L, 预估检出限为 0.06 mg/L, 测定下限为 0.04 mg/L~0.24 mg/L; 样品量 1000 ml, 检出限为 0.01 mg/L~0.05 mg/L, 预估检出限为 0.05 mg/L, 测定下限为 0.04 mg/L~0.20 mg/L。

四氯乙烯研制单位提供的四氯乙烯参数优于试剂厂的四氯乙烯, 方法检出限也比试剂厂的低。因此, 为了得到更优的检出限, 需要严格控制四氯乙烯的质量。

### 5.6.3 精密度与准确度实验

#### 5.6.3.1 实验内容

分为两个组别, 一组样品量为 500 ml, 加标浓度水平为 0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、4.00 mg/L; 另一组样品量为 1000 ml, 加标浓度水平为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.25 mg/L、0.50 mg/L、2.00 mg/L。加标物质为混合烃标准物质、原油、花生油, 按方法进行分析, 每个浓度平行分析 6 个样品, 定容至 50 ml, 测定。

结果见表 28。

#### 5.6.3.2 实验结论

样品量为 500 ml, 浓度为 0.20 mg/L~4.00 mg/L 时, 混合烃标准物质相对标准偏差为 0.4%~6.3%; 原油相对标准偏差为 1.2%~5.7%; 花生油相对标准偏差为 0.7%~9.7%。

样品量为 1000 ml, 浓度为 0.05 mg/L~2.00 mg/L 时, 混合烃标准物质相对标准偏差为 2.2%~12.3%; 原油相对标准偏差为 1.1%~9.5%; 花生油相对标准偏差为 1.0%~22.2%。

样品量为 500 ml, 浓度为 0.20 mg/L~4.00 mg/L 时, 混合烃标准物质回收率为 86%~92%; 原油回收率为 75%~87%; 花生油回收率为 58%~62%。

样品量为 1000 ml, 浓度为 0.05 mg/L~2.00 mg/L 时, 混合烃标准物质回收率为 89%~110%; 原油回收率为 82%~97%; 花生油回收率为 63%~103%。

表 28 精密度与准确度实验结果

样品量(ml)		500				1000					
加标浓度(mg/L)		0.20	0.50	1.00	4.00	0.05	0.10	0.25	0.50	2.00	
混合烃 标准物 质	测定值 (mg/L)	1	0.20	0.44	0.90	3.67	0.07	0.09	0.22	0.48	1.83
		2	0.18	0.43	0.92	3.67	0.06	0.09	0.23	0.45	1.90
		3	0.19	0.44	0.90	3.69	0.06	0.10	0.23	0.47	1.92
		4	0.18	0.43	0.89	3.65	0.05	0.10	0.21	0.46	1.90
		5	0.16	0.42	0.91	3.68	0.05	0.10	0.22	0.47	1.72
		6	0.18	0.42	0.91	3.69	0.05	0.09	0.23	0.47	1.83
	平均(mg/L)	0.18	0.43	0.90	3.68	0.05	0.10	0.22	0.47	1.85	
	标准偏差(mg/L)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.003	0.01	0.01	0.01	0.07
	回收率(%)	90	86	91	92	110	96	89	93	92	
	RSD(%)	6.3	1.9	1.1	0.4	12.3	3.5	4.3	2.2	4.0	
原油	测定值 (mg/L)	1	0.15	0.43	0.85	3.44	0.05	0.10	0.22	0.41	1.62
		2	0.14	0.40	0.88	3.36	0.04	0.09	0.22	0.41	1.68
		3	0.15	0.39	0.87	3.50	0.04	0.10	0.22	0.40	1.60
		4	0.17	0.43	0.87	3.63	0.04	0.10	0.22	0.41	1.67
		5	0.14	0.39	0.87	3.44	0.04	0.10	0.21	0.41	1.62
		6	0.15	0.40	0.87	3.40	0.04	0.09	0.22	0.41	1.59
	平均(mg/L)	0.15	0.41	0.87	3.46	0.04	0.10	0.22	0.41	1.63	
	标准偏差(mg/L)	0.01	0.02	0.01	0.10	0.004	0.004	0.01	0.005	0.04	
	回收率(%)	75	82	87	87	84	97	88	82	82	
	RSD(%)	5.7	4.8	1.2	2.7	9.5	4.0	2.5	1.1	2.2	
花生油	测定值 (mg/L)	1	0.11	0.30	0.58	2.47	0.07	0.07	0.18	0.30	1.24
		2	0.11	0.30	0.59	2.50	0.04	0.07	0.17	0.32	1.24
		3	0.11	0.30	0.59	2.50	0.06	0.07	0.17	0.31	1.27
		4	0.14	0.30	0.58	2.34	0.06	0.07	0.16	0.32	1.26
		5	0.12	0.29	0.58	2.49	0.04	0.07	0.17	0.32	1.26
		6	0.13	0.30	0.58	2.48	0.04	0.08	0.17	0.32	1.26
	平均(mg/L)	0.12	0.30	0.58	2.46	0.05	0.07	0.17	0.32	1.25	
	标准偏差(mg/L)	0.01	0.00	0.00	0.06	0.01	0.004	0.01	0.01	0.01	
	回收率(%)	59	60	58	62	103	72	68	63	63	
	RSD(%)	9.7	1.3	0.7	2.4	22.2	5.6	3.2	2.4	1.0	



## 5.6.4 不同溶剂间的差异分析

### 5.6.4.1 实验内容

分为两个组别，一组样品量为 500 ml，加标浓度水平为 0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、4.00 mg/L；另一组样品量为 1000 ml，加标浓度水平为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.25 mg/L、0.50 mg/L、2.00 mg/L。加标物质为混合烃标准物质、原油、花生油，分别用四氯乙烯和四氯化碳萃取，按方法进行分析，每个浓度平行分析 3 个样品，定容至 50 ml，测定。结果见表 29。

### 5.6.4.2 实验结论

样品量为 500 ml，浓度为 0.20 mg/L~4.00 mg/L，以四氯乙烯为溶剂时，混合烃标准物质回收率为 87%~94%；原油回收率为 74%~86%；花生油回收率为 55%~62%。

样品量为 500 ml，浓度为 0.20 mg/L~4.00 mg/L，以四氯化碳为溶剂时，混合烃标准物质回收率为 87%~102%；原油回收率为 75%~85%；花生油回收率为 57%~63%。

样品量为 1000 ml，浓度为 0.05 mg/L~2.00 mg/L，以四氯乙烯为溶剂时，混合烃标准物质回收率为 89%~118%；原油回收率为 82%~97%；花生油回收率为 62%~112%。

样品量为 1000 ml，浓度为 0.05 mg/L~2.00 mg/L，以四氯化碳为溶剂时，混合烃标准物质回收率为 85%~113%；原油回收率为 74%~117%；花生油回收率为 58%~89%。

实验结果显示，四氯乙烯替代四氯化碳回收率无显著差异。

表 29 不同溶剂间的差异比较结果

样品量(ml)		500								1000										
萃取剂		四氯乙烯				四氯化碳				四氯乙烯				四氯化碳						
加标浓度(mg/L)		0.20	0.50	1.00	4.00	0.20	0.50	1.00	4.00	0.05	0.10	0.25	0.50	2.00	0.05	0.10	0.25	0.50	2.00	
混合 烃 标 准 物 质	测定值 (mg/L)	1	0.20	0.44	0.90	3.67	0.20	0.44	0.91	3.52	0.07	0.09	0.22	0.48	1.83	0.05	0.11	0.24	0.47	1.75
		2	0.18	0.43	0.92	3.67	0.21	0.45	0.91	3.43	0.06	0.09	0.23	0.45	1.90	0.06	0.11	0.24	0.47	1.70
		3	0.19	0.44	0.90	3.69	0.20	0.47	0.92	3.49	0.06	0.10	0.23	0.47	1.92	0.06	0.12	0.24	0.47	1.68
	平均值(mg/L)		0.19	0.44	0.91	3.68	0.20	0.45	0.91	3.48	0.06	0.09	0.22	0.47	1.88	0.05	0.11	0.24	0.47	1.71
	标准偏差(mg/L)		0.007	0.006	0.014	0.009	0.005	0.015	0.006	0.045	0.007	0.001	0.004	0.016	0.048	0.004	0.004	0.002	0.005	0.041
	回收率(%)		94	87	91	92	102	91	92	87	118	94	89	94	94	107	113	96	94	85
原 油	测定值 (mg/L)	1	0.15	0.43	0.85	3.44	0.17	0.44	0.77	2.93	0.05	0.10	0.22	0.41	1.62	0.06	0.09	0.20	0.39	1.49
		2	0.14	0.40	0.88	3.36	0.17	0.42	0.77	3.04	0.04	0.09	0.22	0.41	1.68	0.07	0.09	0.21	0.38	1.46
		3	0.15	0.39	0.87	3.50	0.17	0.41	0.76	3.04	0.04	0.10	0.22	0.40	1.60	0.05	0.08	0.20	0.41	1.47
	平均值(mg/L)		0.15	0.41	0.86	3.43	0.17	0.42	0.77	3.00	0.04	0.10	0.22	0.41	1.64	0.06	0.09	0.20	0.39	1.47
	标准偏差(mg/L)		0.006	0.023	0.015	0.068	0.002	0.015	0.004	0.059	0.004	0.005	0.002	0.007	0.044	0.009	0.007	0.006	0.015	0.016
	回收率(%)		74	82	86	86	85	85	77	75	88	97	89	82	82	117	87	81	79	74
花 生 油	测定值 (mg/L)	1	0.11	0.30	0.58	2.47	0.14	0.30	0.58	2.29	0.07	0.07	0.18	0.30	1.24	0.06	0.08	0.16	0.29	1.19
		2	0.11	0.30	0.59	2.50	0.12	0.29	0.60	2.30	0.04	0.07	0.17	0.32	1.24	0.04	0.07	0.16	0.30	1.15
		3	0.11	0.30	0.59	2.50	0.13	0.29	0.59	2.30	0.06	0.07	0.17	0.31	1.27	0.04	0.06	0.16	0.30	1.14
	平均值(mg/L)		0.11	0.30	0.58	2.49	0.13	0.29	0.59	2.30	0.06	0.07	0.17	0.31	1.25	0.04	0.07	0.16	0.29	1.16
	标准偏差(mg/L)		0.002	0.004	0.005	0.020	0.012	0.005	0.007	0.003	0.015	0.004	0.007	0.007	0.017	0.009	0.009	0.002	0.004	0.025
	回收率(%)		55	60	58	62	63	58	59	57	112	69	69	62	62	89	66	63	59	58

## 5.6.5 不同仪器间的差异分析

### 5.6.5.1 实验内容

分为两个组别，一组样品量为 500 ml，加标浓度水平为 0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、4.00 mg/L；另一组样品量为 1000 ml，加标浓度水平为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.25 mg/L、0.50 mg/L、2.00 mg/L。加标物质为混合烃标准物质，按方法进行分析，每个浓度平行分析 3 个样品，定容至 50 ml，分别使用三种品牌仪器测定。

结果见表 30。

### 5.6.5.2 实验结论

样品量为 500 ml，浓度为 0.20 mg/L~4.00 mg/L，使用仪器 1 测定时，混合烃标准物质回收率为 87%~94%，相对标准偏差为 0.3%~3.7%；使用仪器 3 测定时，混合烃标准物质回收率为 90%~137%，相对标准偏差为 1.2%~17.7%。

样品量为 1000 ml，浓度为 0.05 mg/L~2.00 mg/L，使用仪器 1 测定时，混合烃标准物质回收率为 89%~118%，相对标准偏差为 1.6%~11.3%；使用仪器 4 测定时，混合烃标准物质回收率为 87%~116%，相对标准偏差为 1.0%~24.5%。

实验结果显示，不同仪器回收率无明显差异，在测定低浓度样品时，不同品牌仪器相对标准偏差差异较大。

表 30 不同仪器间的差异比较结果

样品量(ml)		500								1000										
仪器型号		仪器 1				仪器 3				仪器 1				仪器 4						
加标浓度(mg/L)		0.20	0.50	1.00	4.00	0.20	0.50	1.00	4.00	0.05	0.10	0.25	0.50	2.00	0.05	0.10	0.25	0.50	2.00	
混合 烃标 准物 质	测定值 (mg/L)	1	0.20	0.44	0.90	3.67	0.22	0.51	0.91	3.61	0.07	0.09	0.22	0.48	1.83	0.06	0.10	0.22	0.47	1.88
		2	0.18	0.43	0.92	3.67	0.30	0.59	0.92	3.53	0.06	0.09	0.23	0.45	1.90	0.07	0.10	0.22	0.46	1.94
		3	0.19	0.44	0.90	3.69	0.31	0.49	0.93	3.64	0.06	0.10	0.23	0.47	1.92	0.04	0.10	0.21	0.46	1.84
		平均值 (mg/L)	0.19	0.44	0.91	3.68	0.27	0.53	0.92	3.59	0.06	0.09	0.22	0.47	1.88	0.06	0.10	0.22	0.46	1.89
		标准偏差 (mg/L)	0.007	0.006	0.014	0.009	0.049	0.057	0.011	0.061	0.007	0.001	0.004	0.016	0.048	0.014	0.001	0.003	0.006	0.048
		回收率(%)	94	87	91	92	137	106	92	90	118	94	89	94	94	116	96	87	93	94
		RSD(%)	3.7	1.3	1.6	0.3	17.7	10.8	1.2	1.7	11.3	1.6	1.8	3.4	2.5	24.5	1.0	1.4	1.3	2.5

## 5.7 结果计算与表示

### 5.7.1 结果计算

使用校正系数法校准，样品中油类或石油类浓度的计算公式如下：

$$\rho = [X \cdot A_{2930} + Y \cdot A_{2960} + Z \cdot (A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F})] \cdot \frac{V_0 \cdot D}{V_w} \quad (7)$$

式中：

$\rho$ ——样品中油类或石油类的浓度，mg/L；

$X$ 、 $Y$ 、 $Z$ 、 $F$ ——校正系数；

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

$V_0$ ——萃取溶剂的体积，ml；

$V_w$ ——样品体积，ml；

$D$ ——萃取液稀释倍数。

使用标准曲线法校准，样品中油类或石油类浓度的计算公式如下：

$$\rho = \frac{(X \cdot A_{2930} + Y \cdot A_{2960} + Z \cdot (A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F}) - a)}{b} \cdot \frac{V_0 \cdot D}{V_w} \quad (8)$$

$a$ ——标准曲线的截距；

$b$ ——标准曲线的斜率。

样品中动植物油类的计算公式如下：

$$\rho(\text{动植物油类}) = \rho(\text{油类}) - \rho(\text{石油类}) \quad (9)$$

### 5.7.2 结果表示

当测定结果小于 10 mg/L 时，保留小数点后两位；当测定结果大于或等于 10 mg/L 时，保留三位有效数字。

## 5.8 质量保证与控制

### 5.8.1 四氯乙烯品质检验

四氯乙烯须避光保存。使用前须按照 5.2.3 条款进行四氯乙烯品质检验和判定，确认符合要求后方可使用。

### 5.8.2 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检出限。否则应查明原因，重新进行空白试验分析合格后才能测定样品。

### 5.8.3 校准

#### 5.8.3.1 校正系数的检验

使用校正系数法校准，每批样品均应进行校正系数的检验，使用时根据所需浓度，取适量石油类标准使用液（5.2.16），以四氯乙烯为溶剂配制成适当浓度范围（如 2.00 mg/L、5.00 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L）的石油类标准溶液。用 4 cm 比色皿，四氯乙烯（5.2.3）做参比溶液，于 2930 cm<sup>-1</sup>、2960 cm<sup>-1</sup>、3030 cm<sup>-1</sup>处分别测量 2.00 mg/L、5.00 mg/L、20.0 mg/L、

50.0 mg/L、100 mg/L石油类标准溶液的吸光度  $A_{2930}$ 、 $A_{2960}$ 、 $A_{3030}$ ，按照公式（1）计算混合烃系列溶液的浓度。如果测定值与配制值的相对误差在 $\pm 10\%$ 以内，则校正系数可采用，否则重新测定校正系数并检验，直至符合条件为止。

### 5.8.3.2 标准曲线的检验

使用标准曲线校正法校准，每批样品均应绘制校准曲线，校准曲线的相关系数应大于0.999，否则应查找原因重新绘制校准曲线。每20个样品应测定一个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应 $\leq 5\%$ ，否则应重新绘制标准曲线。

## 5.9 废物处理

样品分析过程中产生的废液应存放于密闭容器中集中保管，送具有资质的单位集中处理。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 验证单位及验证人员情况

选择6家单位参加方法验证工作，分别是广州市环境监测中心站、清远市环境监测站、肇庆市环境监测站、湖南省环境监测中心站、广东省水文水资源监测中心以及济南市环境监测中心站。参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况，见表31。

表31 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

实验室编号	单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	广州市环境监测中心站	区晖	男	44	高级工程师	高分子	16
		李莹	女	39	高级工程师	环境科学	19
		朱贞樾	女	26	助理工程师	环境工程	2
2	清远市环境监测站	阮仲斌	男	31	副主任	制药工程	7
		陈淑清	女	23	科员	遥感科学与技术	1
3	肇庆市环境监测站	王永强	男	34	主任/高级工程师	作物栽培与耕作学	7
		黎斯巍	男	28	工程师	环境工程	6
		钟德建	男	24	助理工程师	环境工程	1
4	湖南省环境监测中心站	朱日龙	男	38	高级工程师	环境监测	16
		李憬然	女	24	助理工程师	环境工程	2
		龙雯琪	女	26	助理工程师	环境工程	2
		魏凤	女	28	助理工程师	环境工程	4
5	广东省水文水资源监测中心	陈昊	男	29	工程师	生物	4
6	济南市环境监测中心站	张厚勇	男	35	工程师	环境科学	9
		杜明月	女	30	助理工程师	无机化学	3
		孟鑫	女	28	助理工程师	化学工程	3

### 6.1.2 所用仪器、试剂、溶剂情况

见表 32、表 33。

表 32 所用仪器情况

实验室编号	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
1	傅立叶红外光谱仪	TENSOR 27	2009115	良好
2	红外分光测油仪	OIL460	QHJ/SN-015	良好
3	红外分光测油仪	OIL460	111 II C15090259	良好
4	红外测油仪	JLBG-126U	/	良好
5	红外分光测油仪	OIL460	1110912011	良好
6	红外分光测油仪	Oil480	1122011030284	良好

表 33 所用试剂、溶剂情况

实验室编号	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
1	硅酸镁	天津市科密欧化学试剂有限公司 (AR)	550℃, 加热 4h, 冷却至室温后按 6%比例加蒸馏水, 充分振荡摇匀, 密封放置 12 h 后使用。
	无水硫酸钠	广州化学试剂厂 (AR)	550℃, 加热 4h
	苯	天津市光复精细化工研究所(光谱纯)	/
	异辛烷	国药集团化学试剂有限公司(光谱纯)	/
	正十六烷	东京化成工业株式会社(光谱纯)	/
2	硅酸镁	天津傲然精细化工研究所、250 g	550℃, 加热 4h, 冷却至室温后按 6%比例加蒸馏水, 充分振荡摇匀, 密封放置 12 h 后使用。
	无水硫酸钠	天津傲然精细化工研究所、500 g	550℃, 加热 4h
3	硅酸镁	国药集团化学试剂有限公司	550℃, 加热 4h, 冷却至室温后按 6%比例加蒸馏水, 充分振荡摇匀, 密封放置 12 h 后使用。
	无水硫酸钠	广州化学试剂厂	550℃, 加热 4h
4	硅酸镁	天津市北辰区昌茂化学试剂厂 红外分光测油仪专用	550℃, 加热 4h, 冷却至室温后按 6%比例加蒸馏水, 充分振荡摇匀, 密封放置 12 h 后使用。。
	无水硫酸钠	天津市北辰区昌茂化学试剂厂 红外分光测油仪专用	550℃, 加热 4 h
5	硅酸镁	国药集团化学试剂有限公司	550℃, 加热 4h, 冷却至室温后按 6%比例加蒸馏水, 充分振荡摇匀, 密封放置 12 h 后使用。
	无水硫酸钠	广州化学试剂厂	550℃, 加热 4 h
6	硅酸镁	天津市光复精细化工研究所	550℃, 加热 4h, 冷却至室温后按 6%比例加蒸馏水, 充分振荡摇匀, 密封放置 12 h 后使用。
	无水硫酸钠	上海安谱实验科技股份有限公司	550℃, 加热 4 h

注：方法编制单位统一提供四氯乙烯试剂和 10000 mg/L 石油类标准溶液

## 6.1.2 方法验证方案

### (1) 检出限及测定下线的确定

按照《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》中样品分析的全部步骤，样品量取 500 ml 和 1000 ml，采用自动萃取，分别重复 7 次空白试验。计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式 (10) 计算方法检出限，当自由度为 6，置信度为 99% 时， $t$  值为 3.143，4 倍方法检出限为测定下线。

$$MDL=t_{(n-1,0.99)} \times SD \quad (10)$$

式中： $MDL$ ——方法检出限；

$n$ ——样品的平行测定次数；

$t$ ——自由度为  $n-1$ ，置信度为 99% 时  $t$  分布；

$SD$ —— $n$  次平行测定的标准偏差。

### (2) 精密度的测定

向样品量 500 ml 的实验室空白中加入石油类标准溶液，使水样中目标浓度为 0.20 mg/L、1.00 mg/L、4.00 mg/L 三个浓度级别，按样品分析步骤全程序，每个目标浓度平行测定 6 个样品。计算每个浓度级别 6 次的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

向样品量 1000 ml 的实验室空白中加入石油类标准溶液，使水样中目标浓度为 0.10 mg/L、0.50 mg/L、2.00 mg/L 三个浓度级别，按样品分析步骤全程序，每个目标浓度平行测定 6 个样品。计算每个浓度级别 6 次的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

按照方法采集三种实际水样，分别为地表水、化工废水以及生活污水，地表水样品量为 1000 ml，化工废水和生活污水样品量为 500 ml，每种水样采集 6 个样品，每种水样加入石油类标准物质，其中地表水加标量为 0.25 mg，化工废水加标量为 0.50 mg，生活污水加标量为 1.00 mg，按样品全程序步骤分析。计算每种加标水样的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

### (3) 准确度验证方案

向样品量 500 ml 的实验室空白中加入石油类标准溶液，使水样中目标浓度为 0.20 mg/L、1.00 mg/L、4.00 mg/L 三个浓度级别，按样品分析步骤全程序，每个目标浓度平行测定 6 个样品。计算每个浓度级别 6 次的平均值、回收率。

向样品量 1000 ml 的实验室空白中加入石油类标准溶液，使水样中目标浓度为 0.10 mg/L、0.50 mg/L、2.00 mg/L 三个浓度级别，按样品分析步骤全程序，每个目标浓度平行测定 6 个样品。计算每个浓度级别 6 次的平均值、回收率。

按照方法采集三种实际水样，分别为地表水、化工废水以及生活污水，地表水样品量为 1000 ml，化工废水和生活污水样品量为 500 ml，每种水样采集 12 个样品，往 6 个样品加入石油类标准物质，其中地表水加标量为 0.25 mg，化工废水加标量为 0.50 mg，生活污水加标量为 1.00 mg，按样品全程序步骤分析。计算每种水样的平均值、回收率。



## 6.2 方法验证过程

(1) 筛选有资质的验证单位，向验证单位提供方法草案、验证方案、标准溶液、检测仪器和验证格式报告表。与验证单位商定验证时间，验证单位按照方法草案准备实验用品，在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。在方法验证前，参加验证的操作人员应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应符合方法相关要求。

(2) 验证数据收集、确认、汇总和统计。

## 6.3 方法验证结论

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2010）的要求，6家实验室验证结果表明：

(1) 验证过程中6家验证实验室未报告异常值的情况。

(2) 检出限：对于500 ml水样，检出限为0.06 mg/L；对于1000 ml水样，检出限为0.03 mg/L。

(3) 精密度：六家实验室分别对样品量为500 ml，石油类加标浓度为0.20 mg/L、1.00 mg/L、4.00 mg/L的空白加标样品进行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%，0.8%~4.7%和0.8%~3.6%；实验室间相对标准偏差分别为：20.0%、9.7%和5.9%；重复性限 $r$ 分别为：0.05 mg/L、0.08 mg/L和0.26 mg/L；再现性限 $R$ 分别为：0.13 mg/L、0.26 mg/L和0.65 mg/L。

六家实验室分别对样品量为1000 ml，石油类加标浓度为0.10 mg/L、0.50 mg/L、2.00 mg/L的空白加标样品进行6次重复测定。实验室内相对标准偏差范围分别为：4.5%~9.3%，2.1%~10.2%和0.4%~4.6%；实验室间相对标准偏差分别为：20.4%、7.6%和6.2%；重复性限 $r$ 分别为：0.02 mg/L、0.08 mg/L和0.13 mg/L；再现性限 $R$ 分别为：0.07 mg/L、0.12 mg/L和0.34 mg/L。

六家实验室分别对石油类浓度为0.23 mg/L、0.94 mg/L、1.84 mg/L的地表水、化工废水以及生活废水三种不同类型的样品进行6次重复测定。实验室内相对标准偏差范围分别为：4.2%~13.3%，1.1%~4.7%和1.0%~5.2%；实验室间相对标准偏差分别为：19.2%、6.2%和9.1%，重复性限 $r$ 分别为：0.04 mg/L、0.09 mg/L和0.17 mg/L；再现性限 $R$ 分别为：0.13 mg/L、0.18 mg/L和0.50 mg/L。

(4) 准确度：六家实验室分别对样品量为500 ml，石油类加标浓度为0.20 mg/L、1.00 mg/L、4.00 mg/L的空白加标样品进行了6次重复测定。加标回收率范围分别为：75%~138%，78%~104%，81%~95%；加标回收率最终值分别为：（111%±43.6%），（94%±18.4%），（91%±10.8%）。

六家实验室分别对样品量为1000 ml，石油类加标浓度为0.10 mg/L、0.50 mg/L、2.00 mg/L的空白加标样品进行了6次重复测定。加标回收率范围分别为：80%~140%，82%~102%，83%~99%；加标回收率最终值分别为：（112%±45.8%），（94%±14.2%），（92%±11.6%）。

六家实验室分别对地表水、化工废水以及生活废水三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 0.25 mg、0.50 mg、1.00 mg，重复测定 6 次。加标回收率范围分别为：56%~100%，84%~98%，81%~100%；加标回收率最终值分别是：（85%±30.6%）、（92%±10.6%）和（91%±14.6%）。

## 7 与开题报告的差异说明

2014 年 2 月 19 日由环境保护部环境标准研究所组织专家召开了开题论证会，论证委员会认为该标准的编制采用环己烷为萃取剂的中红外激光光谱法测定水中石油类和动植物油类，对履行蒙特利尔公约具有重要意义，标准开题报告提出的编制原则科学、合理，技术路线基本可行，建议将标准名称更改为《水质 石油类和动植物油类的测定 中红外激光光度法》。

中红外激光光度法测定石油类和动植物油类，因其检出限没有突破我国地表水质量标准限值≤0.05 mg/L，以及仪器尚未国产化，原技术路线受阻。

由于我国履行国际公约的紧迫性，2015 年 12 月 17 日由环境保护部科技标准司和环境保护部对外合作中心在北京共同主持召开的油类及石油烃类方法标准制修订工作研讨会上，与会专家认为四氯乙烯提纯和稳定性问题解决难度较小，要求标准编制组将中红外激光光度法的技术路线更改为用四氯乙烯试剂替代四氯化碳的技术路线，并继续完成 HJ 637-2012 的修订。

## 8 标准实施的建议

(1) 按照蒙特利尔议定书规定，四氯化碳是《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》附件 B 第二类受控物质，2010 年已经完成其受控用途的淘汰，我国是目前申请四氯化碳实验室和分析必要用途豁免的唯一国家，建议本标准尽快实施。此外，对四氯乙烯的稳定性仍需加深研究。

(2) 本方法对于 1000 ml 的地表水样品，检出限为 0.03 mg/L，测定下限为 0.12 mg/L，无法满足《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）I、II、III 类水标准限值要求，建议评价地表水时采用其他方法进行分析。

## 9 参考文献

- [1] 张厚福. 石油地质学[M]. 石油工业出版社. 1999.
- [2] 吕江涛. 基于荧光机理的水中油类污染物检测识别技术研究[D]. 燕山大学, 2010.
- [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):181-185.
- [4] 余远斌, 赵文伯, 李云鹏等. 四氯化碳实验室和分析用途相关国际政策和出版物的研究报告[J]. 化学试剂. 2010, 32(4): 375-379.
- [5] 徐子优. 为履行“国际公约”改进红外法测定水中油萃取技术探讨. 化学试剂. 2012, 34(6):481-484.
- [6] GB 3838-2002. 地表水环境质量标准[S]. 2002.
- [7] GB 3097-1997. 海水水质标准[S]. 1997.
- [8] GB 5749-2006. 生活饮用水卫生标准[S]. 2006.

- [9] GB 11607-89. 渔业水质标准[S]. 1989.
- [10] GB 5084-2005. 农田灌溉水质标准[S]. 2005.
- [11] GB 8978-1996. 污水综合排放标准[S]. 1996.
- [12] GB 18918-2002. 城镇污水处理厂污染物排放标准[S]. 2002.
- [13] GB 18466-2005. 医疗机构水污染物排放标准[S]. 2005.
- [14] GB 21900-2008. 电镀污染物排放标准[S]. 2008.
- [15] GB 20426-2006. 煤炭工业污染物排放标准[S]. 2006.
- [16] GB 21906-2008. 中药类制药工业水污染物排放标准[S]. 2008.
- [17] EPA Method 418.1. Determination of Petroleum Hydrocarbons by Spectrophotometric Infrared[S]. 1978.
- [18] EPA Method 413.1. Oil And Grease (Gravimetric, Separatory Funnel Extraction) [S]. 1978.
- [19] EPA Method 413.2. Standard test method for Oil and grease analysis using Freon extraction and IR absorbance without the Freon extract being treated by silica gel [S]. 1978.
- [20] EPA Method 1664. Revision A: N-Hexane Extractable Material (HEM; Oil and Grease) and Silica Gel Treated N-Hexane Extractable Material (SGTHEM; Non-polar Material) by Extraction and Gravimetry [S]. 1999.
- [21] EPA 8015B. Nonhalogenated Organics Using GC/FID[S]. 1996.
- [22] Method 5520 B. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [S]. Washington DC: American Health Public Association. 2001.
- [23] Method 5520C. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20th Edition) [S]. Washington DC: American Health Public Association. 2001.
- [24] ASTM D 3921 – 85. Standard test method for oil and grease and petroleum hydrocarbons in water [S]. 1985.
- [25] ASTM D 7066-04-2004. Standard test method for dimer/ trimer of chlorotrifluoroethylene (S-316) recoverable oil and grease and nonpolar material by infrared determination[S]. 2004.
- [26] ASTM PS 48-1995. Provisional Standard Test Methods for Oil and Grease (Solvent Extractable Substances) by Gravimetric Determination[S]. 1995.
- [27] ASTM (2003) Method D 3921-96. Standard Test Method for Oil and Grease and Petroleum Hydrocarbons in Water[S]. 2003.
- [28] ISO/TR 11046-1994. Soil quality - Determination of mineral oil content - Method by infrared spectrometry and gas chromatographic method[S]. 1994.
- [29] ISO 9377-2:2000. Water quality-determination of hydrocarbon oil index-part 2:method using solvent extraction and gas chromatogramphy [S]. 2000.
- [30] EN ISO 9377-2-2000. Water quality-determination of hydrocarbon oil index-part 2:method using solvent extraction and gas chromatogramphy [S]. 2000.
- [31] BS EN ISO 9377-2-2000. Water quality-determination of hydrocarbon oil index-part 2:method using solvent extraction and gas chromatogramphy [S]. 2000.
- [32] DIN EN ISO 9377-2-2001. Water quality - Determination of hydrocarbon oil index - Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography (ISO 9377-2:2000); German version EN ISO 9377-2:2000) [S]. 2001.
- [33] DIN 38409 H 18-1981. German Standard Methods for the Analysis of Water, Waste Water and Sludge; Summary Action and Material Characteristic Parameters (Group H); Determination of Hydrocarbons (H 18) [S]. 1981.
- [34] NS EN ISO 9377-2-2000. Water quality-determination of hydrocarbon oil index-part 2:method using solvent extraction and gas chromatogramphy [S]. 2000.
- [35] DS EN ISO 9377-2-2001. Water quality-determination of hydrocarbon oil index-part 2:method using solvent extraction and gas chromatogramphy [S]. 2001.
- [36] SFS-EN ISO 9377-2:2001. Water quality-determination of hydrocarbon oil index-part 2:method using solvent extraction and gas chromatogramphy [S]. 2001.
- [37] NF T90-150-2000. Water quality - Determination of hydrocarbon oil index - Part 2 : method using solvent extraction and gas chromatography [S]. 2000.
- [38] IP 426-1998. Determination of the oil content of effluent water - Extraction and infra-red spectrometric method [S]. 1998.
- [39] JIS K0102. 工場排水試験方法—ヘキサン抽出物質—捕集濃縮・抽出法[S]. 2010.
- [40] NF M07-203-2008. 石油产品分析—使用 IR 法测定总烃[S]. 2008.

- [41] ASTM D7678-11. Standard Test Method for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) in Water and Wastewater with Solvent Extraction using Mid-IR Laser Spectroscopy[S]. 2011.
- [42]吴文军. 紫外分光光度法测定矿物油的改进[J]. 中国环境监测, 1994, 10(5): 51
- [43]贾三春. 紫外分光光度法测定土壤中矿物油[J]. 甘肃环境监测与研究, 1995, 8(2): 28-29
- [44]国家环境保护总局《水和废水监测方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 中国环境科学出版社, 2002, 490-4495.
- [45]SL 366-2006. 水质 石油类的测定 分子荧光光度法[S]. 2006
- [46]GB 17378.4 2007. 海洋监测规范 第4部分: 海水分析
- [47]徐子优. 为履行“国际公约”改进红外法测定水中油萃取技术探讨[J]. 化学试剂, 2012, 34(6):481~484.
- [48]S-316 Solvent, Material safety data sheet effective date[S]. 2004.
- [49]Sandy rintoul, south Norwalk, new infrared methods for analyzing produced water[R]. World Oil Produced Water, Report. by Produced Water Society 227(12).
- [50]环境保护部. 关于发布《中国受控消耗臭氧层物质清单》的公告[J/OL]. [http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201010/t20101013\\_195491.htm](http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201010/t20101013_195491.htm).
- [51]四氯乙烯. 物竞化学品数据库[DB/OL]. <http://www.basechem.org/chemical/2331>.
- [52]刘廷良, 刘京, 齐文启, 魏复盛. 水中石油类分析方法现状与存在问题[J]. 光谱仪器与分析, 2000, 2: 27-30.
- [53] ASTM D7575-2011. 红外测定无溶剂膜萃取动植物油[S]. 2011.
- [54] HJ 332-2006. 食用农产品产地环境质量评价标准[S]. 2006.
- [55] HJ 333-2006. 温室蔬菜产地环境质量评价标准[S]. 2006.
- [56] GB 31570-2015. 石油炼制工业污染物排放标准[S]. 2015.
- [57] GB 31574—2015. 再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准[S]. 2015.
- [58] GB 31573-2015. 无机化学工业污染物排放标准[S]. 2015.
- [59] GB 30486—2013. 制革及毛皮加工工业水污染物排放标准[S]. 2013.
- [60] GB 13458—2013. 合成氨工业水污染物排放标准[S]. 2013.
- [61] GB 28937—2012. 毛纺工业水污染物排放标准[S]. 2012.
- [62] GB 28936—2012. 缫丝工业水污染物排放标准[S]. 2012.
- [63] GB 16171-2012. 炼焦化学工业污染物排放标准[S]. 2012.
- [64] GB 28666-2012. 铁合金工业污染物排放标准[S]. 2012.
- [65] GB 13456-2012. 钢铁工业水污染物排放标准[S]. 2012.
- [66] GB 28661-2012. 铁矿采选工业污染物排放标准[S]. 2012.
- [67] GB 27632-2011. 橡胶制品工业污染物排放标准[S]. 2011.
- [68] GB 26877-2011. 汽车维修业水污染物排放标准[S]. 2011.
- [69] GB 14470.3-2011. 弹药装药工业水污染物排放标准[S]. 2011.
- [70] GB 25452-2011. 钒工业污染物排放标准[S]. 2011.
- [71] GB 26132-2010. 硫酸工业污染物排放标准[S]. 2010.
- [72] GB 26451-2010. 稀土工业污染物排放标准[S]. 2010.
- [73] GB 26131-2010. 硝酸工业污染物排放标准[S]. 2010.
- [74] GB 25468-2010. 镁、钛工业污染物排放标准[S]. 2010.
- [75] GB 25467-2010. 铜、镍、钴工业污染物排放标准[S]. 2010.
- [76] GB 25465-2010. 铝工业污染物排放标准[S]. 2010.
- [77] GB 25464-2010. 陶瓷工业污染物排放标准[S]. 2010.
- [78] GB 18918-2002. 油墨工业水污染物排放标准[S]. 2002.
- [79] GB 21907-2008. 生物工程类制药工业水污染物排放标准[S]. 2008.
- [80] GB 21905-2008. 提取类制药工业水污染物排放标准[S]. 2008.
- [81] GB 21901-2008. 羽绒工业水污染排放标准[S]. 2008.
- [82] GB 14470.3-2002. 兵器工业水污染排放标准 弹药装药[S]. 2002.
- [83] GB 18486-2001. 污水海洋处置工程污染控制标准[S]. 2001.
- [84] GB 13458-2001. 合成氨工业水污染排放标准[S]. 2001.
- [85] GB 13457-92. 肉类加工工业水污染物排放标准[S]. 1992.
- [86] HJ 637-2012. 水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法[S]. 2012.

[87] GB/T 5750.7-2006. 生活饮用水标准检验方法[S]. 2006.

附一：方法验证报告

## 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

项目主编单位：广东省环境监测中心

验证单位：广州市环境监测中心站、清远市环境监测站、  
肇庆市环境监测站、湖南省环境监测中心、  
广东省水文水资源监测中心、济南市环境监测中心站

项目负责人及职称：陈丹青 教授级高级工程师

通讯地址：广东省广州市海珠区新港东路磨碟沙大街 28 号

电话：020-28368558

报告编写人及职称：张雪容 高级工程师

冯良机 工程师

报告日期：2017 年 8 月 19 日

## 方法验证报告

六家单位参加了方法验证：广州市环境监测中心站、清远市环境监测站、肇庆市环境监测站、湖南省环境监测中心站、广东省水文水资源监测中心以及济南市环境监测中心站。

实验室编号：1——广州市环境监测中心站、2——清远市环境监测站、3——肇庆市环境监测站、4——湖南省环境监测中心站、5——广东省水文水资源监测中心、6——济南市环境监测中心站。

### 1 验证实验室和人员基本情况

**表 1-1 参加验证的人员情况登记表**

单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析 工作年限
广州市环境监测 中心站	区晖	男	44	高级工程师	高分子	16
	李莹	女	39	高级工程师	环境科学	19
	朱贞樾	女	26	助理工程师	环境工程	2
清远市环境监测 站	阮仲斌	男	31	副主任	制药工程	7
	陈淑清	女	23	科员	遥感科学与技术	1
肇庆市环境监测 站	王永强	男	34	高级工程师	作物栽培与耕作学	7
	黎斯巍	男	28	工程师	环境工程	6
	钟德建	男	24	助理工程师	环境工程	1
湖南省环境监测 中心站	朱日龙	男	38	高级工程师	环境监测	16
	李憬然	女	24	助理工程师	环境工程	2
	龙雯琪	女	26	助理工程师	环境工程	2
	魏凤	女	28	助理工程师	环境工程	4
广东省水文水资 源监测中心	陈昊	男	29	工程师	生物	4
济南市环境监测 中心站	张厚勇	男	35	工程师	环境科学	9
	杜明月	女	30	助理工程师	无机化学	3
	孟鑫	女	28	助理工程师	化学工程	3

表 1-2 使用仪器情况登记表

实验室编号	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）
1	傅立叶红外光谱仪	TENSOR 27	2009115	已检定
	回旋振荡器	HY-5	2000057	振荡频速 180 rpm~ 200rpm
	空气泵	/	/	气流≥10L/min
2	红外分光测油仪	OIL460	QHJ/SN-015	检定合格
3	红外分光测油仪	OIL460	111 II C15090259	检定合格
4	红外测油仪	JLBG-126U	/	/
5	红外分光测油仪	OIL460	1110912011	合格
6	水平型数显摇床	SK-L180-Pro	SB168AA0000004	良好
	红外分光测油仪	OIL480	1122011030284	良好

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

实验室编号	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
1	四氯乙烯	/	/	标准编制组提供
	硅酸镁	天津市科密欧化学试剂有限公司（AR）	550℃，加热 4h，冷却至室温后按 6%比例加蒸馏水，充分振荡摇匀，密封放置 12 h 后使用。	
	无水硫酸钠	广州化学试剂厂（AR）	550℃，加热 4 h	
	盐酸	广州化学试剂厂（GR）	/	
	苯	天津市光复精细化工研究所（光谱纯）	/	
	异辛烷	国药集团化学试剂有限公司（光谱纯）	/	
	正十六烷	东京化成工业株式会社（光谱纯）	/	
2	四氯乙烯	/	/	标准编制组提供
	硅酸镁	天津傲然精细化工研究所、250 g	550℃，加热 4h，冷却至室温后按 6%比例加蒸馏水，充分振荡摇匀，密封放置 12 h 后使用。	
	无水硫酸钠	天津傲然精细化工研究所、500 g	550℃，加热 4 h	
3	四氯乙烯	/	/	标准编制组提供
	硅酸镁	国药集团化学试剂有限公司	550℃，加热 4h，冷却至室温后按 6%比例加蒸馏水，充分振荡摇匀，密封放置 12 h 后使用。	
	无水硫酸钠	广州化学试剂厂	550℃，加热 4 h	



4	四氯乙烯	/	/	标准编制组提供
	硅酸镁	天津市北辰区昌茂化学试剂厂 红外分光测油仪专用	550℃, 加热 4h, 冷却至室温后按 6%比例加蒸馏水, 充分振荡摇匀, 密封放置 12 h 后使用。	
	无水硫酸钠	天津市北辰区昌茂化学试剂厂 红外分光测油仪专用	550℃, 加热 4 h	
5	四氯乙烯	/	/	标准编制组提供
	硅酸镁	国药集团化学试剂有限公司	/	
	无水硫酸钠	广州化学试剂厂	/	
6	四氯乙烯	/	/	标准编制组提供
	硅酸镁	天津市光复精细化工研究所	550℃, 加热 4h, 冷却至室温后按 6%比例加蒸馏水, 充分振荡摇匀, 密封放置 12 h 后使用。	
	无水硫酸钠	上海安谱实验科技股份有限公司	550℃, 加热 4 h	

2 方法检出限、测定下限测试数据

表 2-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广州市环境监测中心站

测试日期：2017 年 5 月

单位：mg/L

平行样品编号	样品量 500ml	样品量 1000ml	备注
测定值 1	0.026	0.030	
测定值 2	0.048	0.025	
测定值 3	0.026	0.021	
测定值 4	0.054	0.023	
测定值 5	0.038	0.028	
测定值 6	0.070	0.024	
测定值 7	0.057	0.031	
平均值 $\bar{x}_i$	0.046	0.026	
标准偏差 $S_i$	0.016	0.004	
检出限	0.05	0.02	
测定下限	0.20	0.08	

注：计算公式：检出限= $t \times SD$ ，t 取值 3.143；测定下限= $4 \times$  检出限

表 2-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：清远市环境监测站

测试日期：2017 年 5 月

单位：mg/L

平行样品编号	样品量 500ml	样品量 1000ml	备注
测定值 1	0.034	0.003	
测定值 2	0.018	0.002	
测定值 3	0.008	0.010	
测定值 4	0.060	0.013	
测定值 5	0.013	0.007	
测定值 6	0.015	0.011	
测定值 7	0.014	0.007	
平均值 $\bar{x}_i$	0.023	0.008	
标准偏差 $S_i$	0.018	0.004	
检出限	0.06	0.02	
测定下限	0.24	0.08	

注：计算公式：检出限= $t \times SD$ ，t 取值 3.143；测定下限= $4 \times$  检出限

表 2-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：肇庆市环境监测站

测试日期：2017年6月

单位：mg/L

平行样品编号	样品量 500ml	样品量 1000ml	备注
测定值 1	0.051	0.019	
测定值 2	0.067	0.021	
测定值 3	0.055	0.018	
测定值 4	0.049	0.016	
测定值 5	0.089	0.018	
测定值 6	0.071	0.014	
测定值 7	0.072	0.018	
平均值 $\bar{x}_i$	0.065	0.018	
标准偏差 $S_i$	0.014	0.002	
检出限	0.05	0.01	
测定下限	0.20	0.04	

注：计算公式：检出限= $t \times SD$ ，t取值 3.143；测定下限= $4 \times$ 检出限

表 2-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖南省环境监测中心站

测试日期：2017年6月

单位：mg/L

平行样品编号	样品量 500ml	样品量 1000ml	备注
测定值 1	0.066	0.026	
测定值 2	0.083	0.007	
测定值 3	0.067	0.011	
测定值 4	0.079	0.014	
测定值 5	0.090	0.027	
测定值 6	0.042	0.025	
测定值 7	0.056	0.028	
平均值 $\bar{x}_i$	0.069	0.020	
标准偏差 $S_i$	0.017	0.009	
检出限	0.06	0.03	
测定下限	0.24	0.12	

注：计算公式：检出限= $t \times SD$ ，t取值 3.143；测定下限= $4 \times$ 检出限

表 2-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广东省水文水资源监测中心

测试日期：2017 年 6 月

单位：mg/L

平行样品编号	样品量 500ml	样品量 1000ml	备注
测定值 1	0.024	0.011	
测定值 2	0.027	0.010	
测定值 3	0.004	0.016	
测定值 4	0.010	0.010	
测定值 5	0.034	0.032	
测定值 6	0.009	0.015	
测定值 7	0.029	0.010	
平均值 $\bar{x}_i$	0.020	0.015	
标准偏差 $S_i$	0.012	0.008	
检出限	0.04	0.03	
测定下限	0.16	0.12	

注：计算公式：检出限= $t \times SD$ ，t 取值 3.143；测定下限= $4 \times$ 检出限

表 2-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：济南市环境监测中心站

测试日期：2017 年 6 月

单位：mg/L

平行样品编号	样品量 500ml	样品量 1000ml	备注
测定值 1	0.086	0.085	
测定值 2	0.080	0.091	
测定值 3	0.061	0.075	
测定值 4	0.063	0.075	
测定值 5	0.075	0.070	
测定值 6	0.069	0.077	
测定值 7	0.079	0.073	
平均值 $\bar{x}_i$	0.073	0.078	
标准偏差 $S_i$	0.009	0.007	
检出限	0.03	0.03	
测定下限	0.12	0.12	

注：计算公式：检出限= $t \times SD$ ，t 取值 3.143；测定下限= $4 \times$ 检出限

3 方法精密度测试数据表

表 3-1 精密度测试数据

验证单位：广州市环境监测中心站

测试日期：2017 年 5 月

单位：mg/L

平行号	样品量 500ml			样品量 1000ml		
	低	中	高	低	中	高
测定值 1	0.15	0.77	3.22	0.08	0.38	1.63
测定值 2	0.13	0.76	3.26	0.09	0.38	1.68
测定值 3	0.16	0.81	3.23	0.08	0.42	1.70
测定值 4	0.15	0.80	3.25	0.08	0.41	1.66
测定值 5	0.16	0.75	3.36	0.08	0.43	1.61
测定值 6	0.16	0.79	3.17	0.08	0.42	1.69
平均值 $\bar{x}_i$	0.15	0.78	3.25	0.08	0.41	1.66
标准偏差 $S_i$	0.012	0.024	0.063	0.004	0.022	0.035
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	8.0	3.1	1.9	5.0	5.4	2.1

表 3-2 精密度测试数据

验证单位：清远市环境监测站

测试日期：2017 年 5 月

单位：mg/L

平行号	样品量 500ml			样品量 1000ml		
	低	中	高	低	中	高
测定值 1	0.23	0.96	3.78	0.10	0.45	1.87
测定值 2	0.23	0.96	3.79	0.09	0.44	1.87
测定值 3	0.22	1.04	3.76	0.09	0.47	1.88
测定值 4	0.24	0.90	3.78	0.09	0.45	1.88
测定值 5	0.22	0.97	3.76	0.10	0.49	1.87
测定值 6	0.24	0.95	3.71	0.11	0.44	1.89
平均值 $\bar{x}_i$	0.23	0.96	3.76	0.10	0.46	1.88
标准偏差 $S_i$	0.009	0.045	0.029	0.008	0.020	0.008
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	3.9	4.7	0.8	8.0	4.3	0.4

表 3-3 精密度测试数据

验证单位：肇庆市环境监测站

测试日期：2017年6月

单位：mg/L

平行号	样品量 500ml			样品量 1000ml		
	低	中	高	低	中	高
测定值 1	0.21	0.90	3.59	0.11	0.43	1.77
测定值 2	0.24	0.91	3.62	0.10	0.40	1.74
测定值 3	0.23	0.92	3.62	0.10	0.54	1.76
测定值 4	0.23	0.93	3.60	0.11	0.47	1.82
测定值 5	0.23	0.93	3.66	0.10	0.47	1.75
测定值 6	0.23	0.92	3.43	0.11	0.46	1.77
平均值 $\bar{x}_i$	0.23	0.92	3.59	0.11	0.46	1.77
标准偏差 $S_i$	0.010	0.012	0.080	0.005	0.047	0.028
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)	4.3	1.3	2.2	4.5	10.2	1.6

表 3-4 精密度测试数据

验证单位：湖南省环境监测中心站

测试日期：2017年6月

单位：mg/L

平行号	样品量 500ml			样品量 1000ml		
	低	中	高	低	中	高
测定值 1	0.28	1.00	3.69	0.14	0.48	1.88
测定值 2	0.28	1.01	3.44	0.13	0.46	1.89
测定值 3	0.30	1.01	3.49	0.14	0.47	1.84
测定值 4	0.24	0.99	3.54	0.15	0.47	1.83
测定值 5	0.26	1.01	3.74	0.13	0.48	1.84
测定值 6	0.30	0.98	3.45	0.12	0.49	1.80
平均值 $\bar{x}_i$	0.28	1.00	3.56	0.14	0.48	1.85
标准偏差 $S_i$	0.023	0.013	0.127	0.010	0.010	0.033
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)	8.2	1.3	3.6	7.1	2.1	1.8

表 3-5 精密度测试数据

验证单位：广东省水文水资源监测中心

测试日期：2017年6月

单位：mg/L

平行号	样品量 500ml			样品量 1000ml		
	低	中	高	低	中	高
测定值 1	0.21	0.96	3.63	0.12	0.50	2.09
测定值 2	0.25	0.90	3.73	0.11	0.51	1.86
测定值 3	0.19	0.87	3.84	0.13	0.45	2.08
测定值 4	0.19	0.90	3.91	0.10	0.54	1.98
测定值 5	0.19	0.94	3.98	0.12	0.51	1.91
测定值 6	0.18	0.86	3.71	0.11	0.54	1.98
平均值 $\bar{x}_i$	0.20	0.91	3.80	0.12	0.51	1.98
标准偏差 $S_i$	0.026	0.039	0.133	0.010	0.033	0.091
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	13.0	4.3	3.5	8.3	6.5	4.6

表 3-6 精密度测试数据

验证单位：济南市环境监测中心站

测试日期：2017年6月

单位：mg/L

平行号	样品量 500ml			样品量 1000ml		
	低	中	高	低	中	高
测定值 1	0.25	1.04	3.76	0.12	0.52	1.96
测定值 2	0.25	1.04	3.66	0.15	0.50	1.92
测定值 3	0.25	1.05	3.85	0.13	0.47	1.93
测定值 4	0.25	1.03	3.90	0.15	0.49	1.96
测定值 5	0.24	1.05	3.86	0.15	0.51	1.85
测定值 6	0.26	1.05	3.85	0.14	0.52	1.93
平均值 $\bar{x}_i$	0.25	1.04	3.81	0.14	0.50	1.93
标准偏差 $S_i$	0.006	0.008	0.088	0.013	0.019	0.040
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	2.4	0.8	2.3	9.3	3.8	2.1

## 4 方法准确度测试数据

表 4-1 准确度测试数据

验证单位：广州市环境监测中心站

测试日期：2017 年 5 月

单位：mg/L

平行号	样品量 500ml			样品量 1000ml		
	低	中	高	低	中	高
测定值 1	0.15	0.77	3.22	0.08	0.38	1.63
测定值 2	0.13	0.76	3.26	0.09	0.38	1.68
测定值 3	0.16	0.81	3.23	0.08	0.42	1.70
测定值 4	0.15	0.80	3.25	0.08	0.41	1.66
测定值 5	0.16	0.75	3.36	0.08	0.43	1.61
测定值 6	0.16	0.79	3.17	0.08	0.42	1.69
平均值 $\bar{x}_i$	0.15	0.78	3.25	0.08	0.41	1.66
加标浓度	0.20	1.00	4.00	0.10	0.50	2.00
加标回收率 $P_i$ (%)	75	78	81	80	82	83

表 4-2 准确度测试数据

验证单位：清远市环境监测站

测试日期：2017 年 5 月

单位：mg/L

平行号	样品量 500ml			样品量 1000ml		
	低	中	高	低	中	高
测定值 1	0.23	0.96	3.78	0.10	0.45	1.87
测定值 2	0.23	0.96	3.79	0.09	0.44	1.87
测定值 3	0.22	1.04	3.76	0.09	0.47	1.88
测定值 4	0.24	0.90	3.78	0.09	0.45	1.88
测定值 5	0.22	0.97	3.76	0.10	0.49	1.87
测定值 6	0.24	0.95	3.71	0.11	0.44	1.89
平均值 $\bar{x}_i$	0.23	0.96	3.76	0.10	0.46	1.88
加标浓度	0.20	1.00	4.00	0.10	0.50	2.00
加标回收率 $P_i$ (%)	115	96	94	97	91	94



表 4-3 准确度测试数据

验证单位：肇庆市环境监测站

测试日期：2017年6月

单位：mg/L

平行号	样品量 500ml			样品量 1000ml		
	低	中	高	低	中	高
测定值 1	0.21	0.90	3.59	0.11	0.43	1.77
测定值 2	0.24	0.91	3.62	0.10	0.40	1.74
测定值 3	0.23	0.92	3.62	0.10	0.54	1.76
测定值 4	0.23	0.93	3.60	0.11	0.47	1.82
测定值 5	0.23	0.93	3.66	0.10	0.47	1.75
测定值 6	0.23	0.92	3.43	0.11	0.46	1.77
平均值 $\bar{x}_i$	0.23	0.92	3.59	0.11	0.46	1.77
加标浓度	0.20	1.00	4.00	0.10	0.50	2.00
加标回收率 $P_i$ (%)	114	92	90	105	92	88

表 4-4 准确度测试数据

验证单位：湖南省环境监测中心站

测试日期：2017年6月

单位：mg/L

平行号	样品量 500ml			样品量 1000ml		
	低	中	高	低	中	高
测定值 1	0.28	1.00	3.69	0.14	0.48	1.88
测定值 2	0.28	1.01	3.44	0.13	0.46	1.89
测定值 3	0.30	1.01	3.49	0.14	0.47	1.84
测定值 4	0.24	0.99	3.54	0.15	0.47	1.83
测定值 5	0.26	1.01	3.74	0.13	0.48	1.84
测定值 6	0.30	0.98	3.45	0.12	0.49	1.80
平均值 $\bar{x}_i$	0.28	1.00	3.56	0.14	0.48	1.85
加标浓度	0.20	1.00	4.00	0.10	0.50	2.00
加标回收率 $P_i$ (%)	138	100	89	135	95	92

表 4-5 准确度测试数据

验证单位：广东省水文水资源监测中心

测试日期：2017 年 6 月

单位：mg/L

平行号	样品量 500ml			样品量 1000ml		
	低	中	高	低	中	高
测定值 1	0.21	0.96	3.63	0.12	0.50	2.09
测定值 2	0.25	0.90	3.73	0.11	0.51	1.86
测定值 3	0.19	0.87	3.84	0.13	0.45	2.08
测定值 4	0.19	0.90	3.91	0.10	0.54	1.98
测定值 5	0.19	0.94	3.98	0.12	0.51	1.91
测定值 6	0.18	0.86	3.71	0.11	0.54	1.98
平均值 $\bar{x}_i$	0.20	0.91	3.80	0.12	0.51	1.98
加标浓度	0.20	1.00	4.00	0.10	0.50	2.00
加标回收率 $P_i(\%)$	101	91	95	115	102	99

表 4-6 准确度测试数据

验证单位：济南市环境监测中心站

测试日期：2017 年 6 月

单位：mg/L

平行号	样品量 500ml			样品量 1000ml		
	低	中	高	低	中	高
测定值 1	0.25	1.04	3.76	0.12	0.52	1.96
测定值 2	0.25	1.04	3.66	0.15	0.50	1.92
测定值 3	0.25	1.05	3.85	0.13	0.47	1.93
测定值 4	0.25	1.03	3.90	0.15	0.49	1.96
测定值 5	0.24	1.05	3.86	0.15	0.51	1.85
测定值 6	0.26	1.05	3.85	0.14	0.52	1.93
平均值 $\bar{x}_i$	0.25	1.04	3.81	0.14	0.50	1.93
加标浓度	0.20	1.00	4.00	0.10	0.50	2.00
加标回收率 $P_i(\%)$	125	104	95	140	100	96

5 实际样品精密度测试数据

表 5-1 实际样品精密度测试数据

验证单位：广州市环境监测中心站

测试日期：2017 年 9 月

单位：mg/L

平行号	样品量 1000ml	样品量 500ml	
	地表水	化工废水	生活废水
测定值 1	0.26	0.96	1.84
测定值 2	0.25	0.94	1.78
测定值 3	0.25	0.96	1.76
测定值 4	0.24	0.94	1.76
测定值 5	0.26	0.94	1.62
测定值 6	0.23	0.94	1.62
平均值 $\bar{x}_i$	0.25	0.95	1.73
标准偏差 $S_i$	0.01	0.01	0.09
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	4.7	1.1	5.2

表 5-2 实际样品精密度测试数据

验证单位：清远市环境监测站

测试日期：2017 年 9 月

单位：mg/L

平行号	样品量 1000ml	样品量 500ml	
	地表水	化工废水	生活废水
测定值 1	0.22	1.06	2.02
测定值 2	0.26	0.96	2.00
测定值 3	0.23	0.92	2.02
测定值 4	0.20	0.98	2.00
测定值 5	0.22	0.96	2.02
测定值 6	0.23	0.98	1.92
平均值 $\bar{x}_i$	0.23	0.98	2.00
标准偏差 $S_i$	0.02	0.05	0.04
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	8.5	4.7	1.9

表 5-3 实际样品精密度测试数据

验证单位：肇庆市环境监测站

测试日期：2017 年 9 月

单位：mg/L

平行号	样品量 1000ml	样品量 500ml	
	地表水	化工废水	生活废水
测定值 1	/	1.80	0.86
测定值 2	0.22	1.76	0.88
测定值 3	0.25	1.76	0.88
测定值 4	0.23	1.76	0.92
测定值 5	0.23	1.76	0.92
测定值 6	0.21	1.78	0.94
平均值 $\bar{x}_i$	0.23	1.77	0.90
标准偏差 $S_i$	0.01	0.02	0.03
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	6.4	0.9	3.4

说明：1 号样品受污染，数据剔除。

表 5-4 实际样品精密度测试数据

验证单位：湖南省环境监测中心站

测试日期：2017 年 9 月

单位：mg/L

平行号	样品量 1000ml	样品量 500ml	
	地表水	化工废水	生活废水
测定值 1	0.25	/	1.84
测定值 2	0.26	/	1.88
测定值 3	0.28	/	1.90
测定值 4	0.25	/	1.92
测定值 5	0.26	/	2.04
测定值 6	0.26	/	1.86
平均值 $\bar{x}_i$	0.26	/	1.91
标准偏差 $S_i$	0.01	/	0.07
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	4.2	/	3.7

说明：化工废水样品在运送过程损坏，数据剔除。

表 5-5 实际样品精密度测试数据

验证单位：广东省水文水资源监测中心

测试日期：2017年9月

单位：mg/L

平行号	样品量 1000ml	样品量 500ml	
	地表水	化工废水	生活废水
测定值 1	0.26	0.92	1.96
测定值 2	0.24	0.92	1.88
测定值 3	0.23	0.96	2.02
测定值 4	0.23	0.98	1.94
测定值 5	0.23	1.00	2.06
测定值 6	0.23	1.00	1.94
平均值 $\bar{x}_i$	0.24	0.96	1.97
标准偏差 $S_i$	0.01	0.04	0.06
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	5.0	3.8	3.3

表 5-6 实际样品精密度测试数据

验证单位：济南市环境监测中心站

测试日期：2017年9月

单位：mg/L

平行号	样品量 1000ml	样品量 500ml	
	地表水	化工废水	生活废水
测定值 1	0.17	0.88	1.62
测定值 2	0.14	0.84	1.60
测定值 3	0.12	0.88	1.64
测定值 4	0.13	0.80	1.62
测定值 5	0.14	0.84	1.60
测定值 6	0.16	0.84	1.60
平均值 $\bar{x}_i$	0.14	0.85	1.61
标准偏差 $S_i$	0.02	0.03	0.02
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	13.3	3.5	1.0

## 6 实际样品准确度测试数据

表 6-1 实际样品准确度测试数据

验证单位：广州市环境监测中心站

测试日期：2017 年 9 月

单位：mg

平行号	样品量 1000ml		样品量 500ml			
	地表水 (加标前)	地表水 (加标后)	化工废水 (加标前)	化工废水 (加标后)	生活废水 (加标前)	生活废水 (加标后)
测定值 1	0	0.26	0	0.48	0	0.92
测定值 2	0	0.25	0	0.47	0	0.89
测定值 3	0	0.25	0	0.48	0	0.88
测定值 4	0	0.24	0	0.47	0	0.88
测定值 5	0	0.26	0	0.47	0	0.81
测定值 6	0	0.23	0	0.47	0.06	0.81
平均值 $\bar{x}_i$	0	0.25	0	0.47	0.01	0.86
加标量	0.25		0.50		1.00	
加标回收率 $P_i$ (%)	100		94		85	

表 6-2 实际样品准确度测试数据

验证单位：清远市环境监测站

测试日期：2017 年 9 月

单位：mg

平行号	样品量 1000ml		样品量 500ml			
	地表水 (加标前)	地表水 (加标后)	化工废水 (加标前)	化工废水 (加标后)	生活废水 (加标前)	生活废水 (加标后)
测定值 1	0	0.22	0	0.53	0	1.01
测定值 2	0	0.26	0	0.48	0	1.00
测定值 3	0	0.23	0	0.46	0	1.01
测定值 4	0	0.20	0	0.49	0	1.00
测定值 5	0	0.22	0	0.48	0	1.01
测定值 6	0	0.23	0	0.49	0	0.96
平均值 $\bar{x}_i$	0	0.22	0	0.49	0	1.00
加标量	0.25		0.50		1.00	
加标回收率 $P_i$ (%)	88		98		100	

表 6-3 实际样品准确度测试数据

验证单位：肇庆市环境监测站

测试日期：2017 年 9 月

单位：mg

平行号	样品量 1000ml		样品量 500ml			
	地表水 (加标前)	地表水 (加标后)	化工废水 (加标前)	化工废水 (加标后)	生活废水 (加标前)	生活废水 (加标后)
测定值 1	/	/	0	0.90	0	0.43
测定值 2	0	0.22	0	0.88	0	0.44
测定值 3	0.04	0.25	0	0.88	0	0.44
测定值 4	0.03	0.23	0	0.88	0	0.46
测定值 5	0.03	0.23	0	0.88	0	0.46
测定值 6	0.03	0.21	0	0.89	0	0.47
平均值 $\bar{x}_i$	0.03	0.23	0	0.88	0	0.45
加标量	0.25		0.50		1.00	
加标回收率 $P_i$ (%)	80		88		90	

说明：1 号样品受污染，数据剔除。

表 6-4 实际样品准确度测试数据

验证单位：湖南省环境监测中心站

测试日期：2017 年 9 月

单位：mg

平行号	样品量 1000ml		样品量 500ml			
	地表水 (加标前)	地表水 (加标后)	化工废水 (加标前)	化工废水 (加标后)	生活废水 (加标前)	生活废水 (加标后)
测定值 1	0.04	0.25	/	/	0	0.92
测定值 2	0.03	0.26	/	/	0	0.94
测定值 3	0.05	0.28	/	/	0	0.95
测定值 4	0.03	0.25	/	/	0	0.96
测定值 5	0.03	0.26	/	/	0	1.02
测定值 6	0.03	0.26	/	/	0	0.93
平均值 $\bar{x}_i$	0.04	0.26	/	/	0	0.95
加标量	0.25		0.50		1.00	
加标回收率 $P_i$ (%)	88		/		95	

表 6-5 实际样品准确度测试数据

验证单位：广东省水文水资源监测中心

测试日期：2017 年 9 月

单位：mg

平行号	样品量 1000ml		样品量 500ml			
	地表水 (加标前)	地表水 (加标后)	化工废水 (加标前)	化工废水 (加标后)	生活废水 (加标前)	生活废水 (加标后)
测定值 1	0	0.26	0	0.46	0.07	0.98
测定值 2	0	0.24	0.06	0.46	0	0.94
测定值 3	0	0.23	0	0.48	0	1.01
测定值 4	0	0.23	0	0.49	0.09	0.97
测定值 5	0	0.23	0	0.50	0	1.03
测定值 6	0	0.23	0	0.50	0	0.97
平均值 $\bar{x}_i$	0	0.24	0.01	0.48	0.03	0.98
加标量	0.25		0.50		1.00	
加标回收率 $P_i$ (%)	96		94		95	

表 6-6 实际样品准确度测试数据

验证单位：济南市环境监测中心站

测试日期：2017 年 9 月

单位：mg

平行号	样品量 1000ml		样品量 500ml			
	地表水 (加标前)	地表水 (加标后)	化工废水 (加标前)	化工废水 (加标后)	生活废水 (加标前)	生活废水 (加标后)
测定值 1	0	0.17	0	0.44	0	0.81
测定值 2	0	0.14	0	0.42	0	0.80
测定值 3	0	0.12	0	0.44	0	0.82
测定值 4	0	0.13	0	0.40	0	0.81
测定值 5	0	0.14	0	0.42	0	0.80
测定值 6	0	0.16	0	0.42	0	0.80
平均值 $\bar{x}_i$	0	0.14	0	0.42	0	0.81
加标量	0.25		0.50		1.00	
加标回收率 $P_i$ (%)	56		84		81	



## 7 其他需说明的问题

对于实际加标样品测试精密度数据，3号实验室化工废水样品与生活废水样品加标量有误，不纳入统计；3号实验室地表水1#样品受污染，无数据；4号实验室化工废水样品在运送途中损坏，因此无数据。

## 8 数据分析

### 8.1 方法检出限和测定下限数据汇总

按照《水质石油类和动植物油类的测定红外光度法》中样品分析的全部步骤，地表水检出限试验取实验室纯水1000ml做试料，废水检出限试验取实验室纯水500ml做试料，实验过程所用器皿都经过严格清洗，进行7次平行测定。计算7次平行测定的标准偏差，按公式(1)计算方法检出限，六家实验室对方法检出限和测定下限进行了验证，方法检出限和测定下限的汇总情况。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (1)$$

式中： $MDL$ ——方法检出限；

$n$ ——样品的平行测定次数；

$t$ ——自由度为 $n-1$ ，置信度为99%时 $t$ 分布；

$S$ —— $n$ 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为6，置信度为99%， $t$ 值为3.143。

表 8-1 检出限测试数据汇总

单位：mg/L

实验室号	500ml试样		1000ml试样	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	0.05	0.20	0.02	0.08
2	0.06	0.24	0.02	0.08
3	0.05	0.20	0.01	0.04
4	0.06	0.24	0.03	0.12
5	0.04	0.16	0.03	0.12
6	0.03	0.12	0.03	0.12
MDL	0.06	0.24	0.03	0.12

### 8.2 空白加标样品方法精密度数据汇总

六家实验室进行了空白加标样品方法精密度的验证工作，数据汇总见下表。

表 8-2 500 ml 试样精密度测试数据汇总

实验室号	低			中			高		
	平均值 (mg/L)	标准偏 差 $S_i$ (mg/L)	$RSD_i$ (%)	平均值 (mg/L)	标准偏 差 $S_i$ (mg/L)	$RSD_i$ (%)	平均值 (mg/L)	标准偏 差 $S_i$ (mg/L)	$RSD_i$ (%)
1	0.15	0.01	8.0	0.78	0.02	3.1	3.25	0.06	1.9
2	0.23	0.01	3.9	0.96	0.05	4.7	3.76	0.03	0.8
3	0.23	0.01	4.3	0.92	0.01	1.3	3.59	0.08	2.2

4	0.28	0.02	8.2	1.00	0.01	1.3	3.56	0.13	3.6
5	0.20	0.03	13.0	0.91	0.04	4.3	3.80	0.13	3.5
6	0.25	0.01	2.4	1.04	0.01	0.8	3.81	0.09	2.3
平均值	0.22	0.01	6.6	0.94	0.02	2.6	3.63	0.09	2.4
加标浓度 (mg/L)	0.20			1.00			4.00		
实验室间标 准偏差 (mg/L)	0.04			0.09			0.21		
实验室间相 对标准偏差 (%)	20.0			9.7			5.9		
重复性限 (mg/L)	0.05			0.08			0.26		
再现性限 (mg/L)	0.13			0.26			0.65		

表 8-3 1000 ml 试样精密度测试数据汇总

实验室号	低			中			高		
	平均值 (mg/L)	标准偏 差 $S_i$ (mg/L)	RSD <sub>i</sub> (%)	平均值 (mg/L)	标准偏 差 $S_i$ (mg/L)	RSD <sub>i</sub> (%)	平均值 (mg/L)	标准偏 差 $S_i$ (mg/L)	RSD <sub>i</sub> (%)
1	0.08	0.004	5.0	0.41	0.02	5.4	1.66	0.04	2.1
2	0.10	0.01	8.0	0.46	0.02	4.3	1.88	0.01	0.4
3	0.11	0.01	4.5	0.46	0.05	10.2	1.77	0.03	1.6
4	0.14	0.01	7.1	0.48	0.01	2.1	1.85	0.03	1.8
5	0.12	0.01	8.3	0.51	0.03	6.5	1.98	0.09	4.6
6	0.14	0.01	9.3	0.50	0.02	3.8	1.93	0.04	2.1
平均值	0.12	0.01	7.1	0.47	0.03	5.4	1.85	0.04	2.1
加标浓度 (mg/L)	0.10			0.50			2.00		
实验室间标 准偏差 (mg/L)	0.02			0.04			0.12		
实验室间相 对标准偏差 (%)	20.4			7.6			6.2		
重复性限 (mg/L)	0.02			0.08			0.13		
再现性限 (mg/L)	0.07			0.12			0.34		

结论：6家实验室测定石油类物质浓度为0.20 mg/L、1.00 mg/L和4.00 mg/L的500 ml水样，实验室间相对标准偏差分别是：20.0%、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0.13 mg/L、0.26 mg/L和0.65 mg/L。6家实验室测定石油类物质浓度为0.10 mg/L、0.50 mg/L和2.00 mg/L的1000 ml水样，实验室间相对标准偏差分别是：20.4%、7.6%和6.2%，重复性限分别为0.02 mg/L、0.08 mg/L和0.13 mg/L，再现性限0.07 mg/L、0.12 mg/L和0.34 mg/L。

### 8.3 空白加标样品方法准确度数据汇总

6家实验室分别对500 ml以及1000 ml样品进行加标回收试验，样品加标回收率数据汇总如下。

表 8-4 准确度测试数据汇总

实验室号	500 ml 样品加标回收率(%)			1000 ml 样品加标回收率(%)		
	低	中	高	低	中	高
1	75	78	81	80	82	83
2	115	96	94	97	91	94
3	114	92	90	105	92	88
4	138	100	89	135	95	92
5	101	91	95	115	102	99
6	125	104	95	140	100	96
平均值	111	94	91	112	94	92
加标浓度 (mg/L)	0.20	1.00	4.00	0.10	0.50	2.00
回收率标准偏差 (%)	21.8	9.2	5.4	22.9	7.1	5.8
2 倍标准偏差 (%)	43.6	18.4	10.8	45.8	14.2	11.6
加标回收率最终值 (%)	111±43.6	94±18.4	91±10.8	112±45.8	94±14.2	92±11.6

结论：6家实验室测定石油类物质浓度为0.20 mg/L、1.00 mg/L和4.00 mg/L的500 ml水样，加标回收率最终值分别是：(111%±43.6%)、(94%±18.4%)和(91%±10.8%)。6家实验室测定石油类物质浓度为0.10 mg/L、0.50 mg/L和2.00 mg/L的1000 ml水样，加标回收率最终值分别是：(112%±45.8%)、(94%±14.2%)和(92%±11.6%)。

### 8.4 实际样品精密度数据汇总

六家实验室对三种不同种类实际样品进行实际加标样品方法精密度的验证工作，数据汇总见下表。

表 8-5 实际样品精密度测试数据汇总

实验室号	地表水			化工废水			生活废水		
	平均值 (mg/L)	标准偏差 $S_i$ (mg/L)	RSD <sub>i</sub> (%)	平均值 (mg/L)	标准偏差 $S_i$ (mg/L)	RSD <sub>i</sub> (%)	平均值 (mg/L)	标准偏差 $S_i$ (mg/L)	RSD <sub>i</sub> (%)
1	0.25	0.01	4.7	0.95	0.01	1.1	1.73	0.09	5.2
2	0.23	0.02	8.5	0.98	0.05	4.7	2.00	0.04	1.9
3	0.23	0.01	6.4	/	/	/	/	/	/

4	0.26	0.01	4.2	/	/	/	1.91	0.07	3.7
5	0.24	0.01	5.0	0.96	0.04	3.8	1.97	0.06	3.3
6	0.14	0.02	13.3	0.85	0.03	3.5	1.61	0.02	1.0
平均值	0.23	0.01	7.0	0.94	0.03	3.3	1.84	0.06	3.0
实验室间标准偏差 (mg/L)	0.04			0.06			0.17		
实验室间相对标准偏差 (%)	19.2			6.2			9.1		
重复性限 (mg/L)	0.04			0.09			0.17		
再现性限 (mg/L)	0.13			0.18			0.50		

说明：3号实验室化工废水样品与生活废水样品加标量有误，不纳入统计；4号实验室化工废水样品运送途中损坏，无数据。

结论：6家实验室测定三种不同种类的实际样品，包括地表水、化工废水以及生活废水，实验室间相对标准偏差分别是：19.2%、6.2%和9.1%，重复性限分别为0.04 mg/L、0.09 mg/L和0.17 mg/L，再现性限0.13 mg/L、0.18 mg/L和0.50 mg/L。

#### 8.5 实际样品准确度数据汇总

6家实验室分别对三种不同种类实际样品进行加标回收试验，样品加标回收率数据汇总如下。

表 8-6 实际样品准确度测试数据汇总

实验室号	地表水			化工废水			生活废水		
	加标前 (mg)	加标后 (mg)	回收率 (%)	加标前 (mg)	加标后 (mg)	回收率 (%)	加标前 (mg)	加标后 (mg)	回收率 (%)
1	0	0.25	100	0	0.47	94	0.01	0.86	85
2	0	0.22	88	0	0.49	98	0	1.00	100
3	0.03	0.23	80	/	/	/	/	/	/
4	0.04	0.26	88	/	/	/	0	0.95	95
5	0	0.24	96	0.01	0.48	94	0.03	0.98	95
6	0	0.14	56	0	0.42	84	0	0.81	81
平均值	0.01	0.22	85	0	0.47	92	0.01	0.92	91
加标量 (mg)	0.25			0.50			1.00		
回收率标准偏差 (%)	15.3			5.3			7.3		
2倍标准偏差 (%)	30.6			10.6			14.6		
加标回收率最终值 (%)	85±30.6			92±10.6			91±14.6		

说明：3号实验室化工废水样品与生活废水样品加标量有误，不纳入统计；4号实验室化工废水样品运送途中损坏，无数据。

结论：6家实验室测定三种不同种类的实际样品，包括地表水、化工废水以及生活废水，加标回收率最终值分别是： $(85\% \pm 30.6\%)$ 、 $(92\% \pm 10.6\%)$ 和 $(91\% \pm 14.6\%)$ 。

#### 9 方法验证结论

6家实验室验证结果表明，方法的检出限、测定下限和方法回收率具有较好的重复性和再现性，空白样品加标回收率为75.0%~140%，实际样品的加标回收率为56.0%~100%，能够满足方法特性指标要求。