

附件 3

《水质 石油类的测定 紫外分光光度法 (征求意见稿)》 编制说明

《水质 石油类的测定 紫外分光光度法》标准编制组

二〇一八年五月

目 录

1 项目背景	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析	3
2.1 石油类的环境危害.....	3
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	4
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、地区和国际组织相关分析方法研究.....	9
3.2 国内相关分析方法研究.....	11
3.3 文献方法研究.....	13
3.4 与本标准的关系.....	13
4 标准制修订的基本原则和技术路线	15
4.1 标准制修订的基本原则.....	15
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	15
4.3 标准制修订的技术路线.....	15
5 方法研究报告	17
5.1 方法研究的目标.....	17
5.2 方法原理.....	17
5.3 试剂和材料.....	17
5.4 仪器和设备.....	18
5.5 样品.....	18
5.6 分析步骤.....	19
5.7 结果计算.....	37
5.8 实验室内方法特性指标.....	37
5.9 质量保证与质量控制.....	39
5.10 紫外法和红外法的比较.....	40
6 方法验证	42
6.1 方法验证方案.....	42
6.2 方法验证过程.....	43
6.3 方法验证数据统计.....	43
6.4 方法验证结论.....	43
7 与开题报告的差异说明	43
8 标准实施建议	44
9 参考文献	44
附 1	46

《水质 石油类的测定 紫外分光光度法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据生态环境部（原环境保护部）《关于下达水中石油类监测分析方法标准验证转化工作任务的函》（环测便函〔2017〕427号），为推进《关于消耗臭氧物质的蒙特利尔议定书》国际履约进程，实现我国关于2019年停止实验室用途使用四氯化碳（CTC）的承诺，满足现行环境质量和污染物排放标准中石油类的监测要求，原环境保护部监测司向天津市生态环境监测中心（原天津市环境监测中心）下达了“水质石油类的测定紫外分光光度法、荧光分光光度法等”方法的验证转化工作，及“水质石油类和动植物油类的测定重量法”的制定计划。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2017年11月，天津市生态环境监测中心立即组织经验丰富的同志成立标准编制组，专门承担此项标准的研究工作，小组成员均有多年从事石油类分析和研究的经验。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2017年11~12月，根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1号）的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，分析目前水质油类测定的研究现状、相关分析及存在的问题，并与相关分析人员进行座谈讨论解决方案，在整理借鉴的基础上拟定了方法的技术路线和研究内容。

1.2.3 编写开题论证报告

2017年12月~2018年1月，标准编制组根据拟定的技术路线，进行了油类标准物质种类调查、萃取剂筛选等实验，并与《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》（HJ 637-2012）进行了实际样品的结果比对，在此基础上编写了开题论证报告及标准文本草案。

1.2.4 召开开题论证会

2018年1月，环境监测司在北京组织召开了本项目开题论证会。专家委员会听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，专家委员会通过了本项目的开题论证，并提出以下修改意见：

- （1）本标准名称修改为《水质 油类的测定 紫外分光光度法》；
- （2）本方法的适用范围修改为适用于地表水、地下水和污水在pH小于2的条件下，被正己烷萃取的物质的测定；
- （3）重点研究方法的检出限等特性指标，进一步采用实际水样开展不同方法之间监测结果的比较；

(4) 确定标准油为以正己烷为溶剂、20号柴油为主要成分的市售标准物质/标准样品（或相应的食用油溶于正己烷）；

(5) 进一步以实际水样检验 225 nm 和 254 nm 两个波长下监测结果的合理性；

(6) 优化实验过程，降低方法检出限，尽快完成征求意见稿；

(7) 通过实验室间验证实验结果确定质量控制指标；

(8) 按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），《环境保护标准出版技术指南》（HJ 565-2010）的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

会后，标准编制组根据意见进一步完善了工作方案和技术路线。根据后期实验结果，紫外法测定水中油类物质时，对污水的适用性较差，不适合污水中油类的测定，且由于动植物油在紫外区响应极低，无法准确测定动植物油类，本方法的适用范围只针对地表水、地下水和海水。

1.2.5 研究建立标准方法，进行标准方法验证试验

2018年1月~2018年3月，标准编制组按照计划任务书的要求，结合开题论证意见以及标准制修订的其他要求，确定了实验方法，并进行方法前处理条件的选择、方法检出限、精密度、准确度的测定等大量实验研究，确定最佳实验条件并编写方法验证方案。

1.2.6 召开标准研讨会

2018年3月30日，环境监测司在北京组织召开了本项目的标准讨论会。专家委员会听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，提出以下意见：

(1) 紫外法和荧光法适用范围限定为地表水、地下水和海水中石油类的测定。

(2) 在新的油标准物质研制成功之前，采用课题组目前使用的标准物质进行方法验证。

(3) 在验证方案中，补充同一实际水样采用不同方法（紫外法、荧光法和现国标红外法）测定的比对实验。

会后，标准编制组根据意见进一步完善了方法验证方案并开展方法验证工作。

1.2.7 方法验证工作

2018年4月~5月，根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，选择6家实验室进行方法验证，并将数据汇总、分析，形成了《方法验证报告》。

1.2.8 召开标准征求意见稿技术审查会

2018年5月2日，环境监测司在北京组织召开了本项目的标准征求意见稿技术审查会。审议委员会通过了本标准征求意见稿技术审查，并提出以下意见：

1、标准文本中注明更换正己烷需重新建立标准曲线。

2、编制说明中重新整理比对数据。

3、编制说明中将国内外相关分析方法中标油和检测波长等内容用列表表示。

4、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）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。

标准编制组根据意见对标准文本和编制说明进行了认真修改，形成了《水质 石油类的测定 紫外分光光度法》的标准文本及编制说明征求意见稿。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 石油类的环境危害

2.1.1 石油类的基本理化性质

油类物质是一种具有黏性，可燃，密度比水小，难溶于水，可溶于乙醇、正己烷、氯仿等有机溶剂的液态或半固态的物质，分为石油类和动植物油类。石油类主要是由烃类化合物组成的一种复杂的混合物，除烃类之外，还有含少量的氧、氮、硫等元素的烃类衍生物。烃类物质一般按结构可分为4类：烷烃、环烷烃、芳香烃、烯烃。我们通常所接触的石油类物质主要是由碳氢化合物组成；动植物油类主要是饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的甘油三酯，主要来自动物、植物和海洋生物^[1]。

2.1.2 石油类的环境危害

2.1.2.1 石油类的主要危害

石油类污染是指石油类物质漂浮在水面上，迅速扩散形成油膜，进而通过扩散、蒸发、溶解、乳化、光降解以及生物降解和吸收等作用进行迁移转化。石油类物质已被列入我国危险废弃物名录，在危险废弃物名录列入的48种危险物质中，石油类排第8位。

石油类物质对水的色、味和溶解氧有较大的影响。石油类中的芳烃物质具有明显的生物毒性。进入水体的石油类，其含量超过 0.1 mg/L，即可在水面形成油膜，浮于水体表面，影响空气与水体界面氧的交换，造成水体缺氧，危害水生生物的生活和有机污染物的好氧降解；分散于水中以及吸附于悬浮微粒上或以乳化状态存在于水中的油，它们被微生物氧化分解，将消耗水中的溶解氧，最终使水质恶化。当水中含油量超过 3 mg/L 时，会严重抑制水体自净过程。而且水体石油污染还会造成相当大的社会和经济损失，如旅游和娱乐。石油类物质中的致癌、致畸、致突变物质也会在水中鱼、贝类等生物富集，并通过食物链传递给人体。石油类物质中的芳香烃类物质对人体的毒性较大，尤其是双环和三环为代表的多环芳烃毒性更大，此类物质与人体接触后都会危害人的神经系统、呼吸系统、造血系统、皮肤和粘膜等，从而导致人体中毒^[2]。

含油废水流经土壤时，水中的油类物质易被土壤吸附，破坏土壤结构，影响土壤的通透性，改变土壤有机质的组成和结构，降低土壤质量。积聚在土壤中的石油类，大部分是高分子组分，在植物根系上形成一层粘膜，阻碍根系的呼吸，甚至引起根系的腐烂。一般石油在土壤中的迁移能力很弱，常常聚集在土壤表层，而土壤表层常常是农作物根系最发达的区域，所以石油对土壤的污染程度直接影响到农作物的生长。由于石油对土壤的污染，还会导致石油的某些污染物进入粮食中，导致污染物的生物累积、放大，不仅影响粮食的质量，更重要的是使石油污染物进入食物链，危害人类健康，造成恶性循环。土壤颗粒的吸附量有限，大量未被吸附的石油类污染物会存在于土壤空隙中，一旦发生降水，部分石油类物质会在入渗

水流的作用下加速向土壤深层渗透，进而污染地下水^[3]。

2.1.2.2 石油类的主要来源

水体的石油类污染源主要来自两个方面，一是来自石油开采、运输、装卸加工和使用过程中的泄漏和排放，二是来自工业废水和生活污水的排放。石油类污染物进入水体后，在风、阳光、微生物等因素作用下，经历扩散、蒸发、溶解、乳化、氧化、吸附、沉淀等风化过程后，其组成、性质和存在形式均会发生变化。进入水体的油类，很快在水体表面形成油膜，一方面向大气挥发（或蒸发），另一方面沿水体扩散，主要以漂浮油、分散油、乳化油、溶解油、油—固体物五种状态存在于水中^[2]。水体中的石油类在一定条件下还可能下渗，进而污染地下水。据统计，我国每年排入海洋的石油类达 11.5×10^4 t，且排入量在日趋增多。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

石油类是水污染物排放标准中常见的污染物控制项目。美国现行地表水环境质量基准中未规定油类污染控制项目限值，其清洁水法案（CWA）和 40 CFR 401.16 将油类作为水污染排放源的常规污染物。欧盟现行地表水环境指令（2006/118/EC）中未规定油类污染物控制项目，其污染防治可行技术指南中将石油烃（hydrocarbon oil index）列为污染物控制项目。日本水质标准生态环境保护中规定了渔业 1 类和 2 类水中正己烷提取物不得检出。我国地表水环境质量标准规定了石油类污染物控制项目限值，城镇污水处理厂等 27 项水污染物排放标准中规定了石油类限值，污水综合排放标准等 13 项水污染物排放标准中也规定了石油类的限值。我国相关环境质量和排放标准中石油类的浓度限值规定见表 1。

表 1 我国各类环境质量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）				
		I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类
地表水环境质量标准	GB3838-2002	≤0.05			≤0.5	≤1.0
		I 类	II 类	III 类	IV 类	
海水水质标准	GB3097-1997	≤0.05		≤0.30	≤0.50	
		0.3				
生活饮用水卫生标准	GB5749-2006	≤0.05				
渔业水质标准	GB11607-89	≤0.05				
农田灌溉水质标准	GB5084-92	水作		旱作	蔬菜	
		≤5.0		≤10	≤1.0	
食用农产品产地环境质量评价标准	HJ 332-2006	水作		旱作	蔬菜	
		≤5.0		≤10	≤1.0	
温室蔬菜产地环境质量评价标准	HJ 333-2006	≤1.0				
污水综合排放标准	GB 8978-1996			一级标准	二级标准	三级标准
		97.12.31 前建设单		10	10	30

标准名称	标准号	浓度限值（单位：mg/L）			
		位			
		97.12.31 后建设单位	5	10	20
城镇污水处理厂污染物排放标准	GB18918-2002	一级标准		二级标准	三级标准
		A 标准	B 标准		
		1	3	5	15
医疗机构水污染物排放标准	GB18466-2005	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）	
电镀污染物排放标准	GB21900-2008	现有企业	5.0		
		新建企业	3.0		
		特别排放限值	2.0		
煤炭工业污染物排放标准	GB20426-2006	采煤废水	现有生产线	新建（扩、改）生产线	
			10	5	
		选煤废水	现有生产线	新建（扩、改）生产线	
			10	5	
石油炼制工业污染物排放标准	GB31570-2015	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、环境承载力开始减弱等地区的企业		直接排放	3
				间接排放	15
无机化学工业污染物排放标准	GB31573-2015	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、环境承载力开始减弱等地区的企业		直接排放	1
				间接排放	3
				间接排放	10
炼焦化学工业污染物排放标准	GB16171-2012	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	GB13458-2013	3			
钢铁工业水污染物排放标准	GB13456-2012	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	GB28666-201	2015 年 1 月 1 日起新建企业		直接排放	5
				间接排放	10

标准名称	标准号	浓度限值（单位：mg/L）		
		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	GB31574-2015	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	GB27632-2011	2014年1月1日起新建企业	直接排放	1
		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	间接排放	10
			1	
汽车维修业水污染物排放标准	GB26877-2011	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
弹药装药工业水污染物排放标准	GB14470.3-2011	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	GB25452-2011	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	GB26132-2010	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、环境承载能力开始减弱等地区的企业	直接排放	3
			间接排放	3
稀土工业污染物排放标准	GB26451-2010	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	GB26131-2010	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	GB25468-2010	2012年1月1日起新建企业	直接排放	3
			间接排放	15

标准名称	标准号	浓度限值（单位：mg/L）		
		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	GB25467-2010	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	GB25465-2010	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	GB25464-2010	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	GB25463-2010	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	
合成氨工业水污染物排放标准	GB13458-2001	大型	5	
		中型	5	
兵器工业水污染排放标准 准弹药装药	GB14470.3-2002	10		
污水海洋处置工程污染控制标准	GB18486-2001	≤12		

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

现行环境保护标准《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》（HJ 637-2012），使用四氯化碳为萃取剂。根据1987年签订的《关于消耗臭氧物质的蒙特利尔议定书》要求，四氯化碳被确定为全球禁止使用的试剂，我国政府也承诺从2019年1月1日起，全面禁用，因此研究制定水质石油类测定替代方法刻不容缓。目前，正在修订的《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》，使用四氯乙烯替代四氯化碳作为萃取剂，由于四氯乙烯稳定性差且方法检出限高，不能满足I-III类地表水和第一、二类海水石油类测定的需要，因此急需开展其他切实可行的分析方法的研究。

3 国内外相关分析方法研究

目前油类物质测定的方法主要有以下几种：重量法、气相色谱法、红外分光光度法、非分散红外光度法、中红外激光光谱法、紫外法和荧光法，各方法特点见表2。

表 2 油类测定方法比较

方法类别	定义	萃取剂	优点	缺点
重量法	能被萃取剂从酸性样品中提取的物质	正己烷或石油醚	简便易行	检出限高，不能准确测定低浓度样品及沸点低于萃取剂的成分。
气相色谱法	被沸点介于 36℃~69℃ 的烃类物质萃取且不被硅镁吸附、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	可以同时多个组份进行定量以及定性分析	仪器设备造价高，投入高，难以控制酯化效率，操作繁琐，技术要求高，且通常为某个组份的定性分析
红外分光光度法	在 2930cm ⁻¹ 、2960cm ⁻¹ 、3030cm ⁻¹ 处有特征吸收峰的物质	四氯化碳或四氯乙烯	灵敏度较高，不受油品影响，能够全面的检测样品中油类含量	提纯四氯乙烯是技术难点；四氯化碳被确定为全球禁止使用的试剂，即将全面停用
非分散红外光度法	在 2930cm ⁻¹ 处有特征吸收峰的物质	S-316、H-997 等	灵敏度较高	萃取剂价格昂贵，且属于氟氯烃类物质，将于 2030 年淘汰，无法分离油类物质与其他物质。
中红外激光光谱法	能被环己烷萃取且甲基中 C-H 键弯曲振动在 1370 cm ⁻¹ ~1380 cm ⁻¹ 谱带处有特征吸收的物质	环己烷	灵敏度较高	单波长吸收，无法分离油类物质与其他物质。
紫外法	利用石油类物质在紫外区有特征吸收的特性进行检测	石油醚或正己烷	灵敏度较高	抗干扰能力稍差
荧光法	在一定激发波长和发射波长条件下，萃取液中的目标物质有特征吸收	石油醚或正己烷	灵敏度高、选择性好	测定油品种类有限

重量法是常用的测定方法，以硫酸酸化水样，用石油醚萃取矿物油，然后蒸发除去石油醚，称量残渣量，计算矿物油含量。此方法不受油品种类的限制，仪器设备要求低，但测定的是水中可被石油醚萃取的物质总量。蒸发除去溶剂时，也会造成轻质油的损失，且操作繁琐，灵敏度低，检出限为 5 mg/L，小于 5 mg/L 的样品误差大，不适合石油轻度污染水体的监测。

气相色谱法是指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（消耗臭氧层物质）。该方法检出限是 0.01 mg/L，其优势是检出限低，可同时对多个组分进行测定，但难以检测石油类总量。

红外法是采用四氯化碳萃取水中石油类物质，然后将萃取剂通过硅酸镁吸附柱除去动植物油类，根据石油烃中碳氢伸缩振动在红外光谱区产生的特征吸收测定石油类的方法，但四氯化碳毒性较强，长期使用会影响操作者的身体健康，吸入过量会引起中毒。

紫外法是利用石油及其产物在紫外区有特征吸收来测定石油类的含量。带有苯环的芳香族化合物的主要吸收波长为 250 nm~260 nm，带有共轭双键的化合物主要吸收波长为 215 nm~230 nm。一般原油的 2 个吸收峰波长为 225 nm 和 254 nm，轻质油（一般泛指沸点范围约 50℃~350℃的烃类混合物）及炼油厂的油品可选 225 nm。不同油品特性吸收峰不同，如难以确定测定波长，可用标准油样在波长 215 nm~300 nm 进行吸收光谱扫描，确定最大吸收峰的位置，一般在 220 nm~225 nm。

荧光法是利用油类的芳烃组分经正己烷萃取后，以 310 nm 为激发波长激发萃取剂中的石油类发出荧光，测定 360 nm 发射波长的荧光强度，其相对荧光强度与正己烷萃取物的浓度成正比。荧光法测定时，先酸化水样，再用正己烷萃取，萃取液用荧光分光光度计测定，通过与油标准使用液的荧光强度计算油类的含量。

由以上分析可见，各种测定方法均有利弊和最佳适用范围。重量法不受油类别的限制，设备要求低，但操作繁琐、灵敏度低，不能测定沸点低于萃取剂沸点的组分，只适合测定浓度为 5 mg/L 以上的含油水样，精密度随操作条件和熟练程度的不同差异很大，无法满足当前环保工作的需要；红外法灵敏度高、定性定量准确、但萃取剂四氯化碳被确定为全球禁止使用的试剂，毒性强，危害人体健康，极易对环境造成二次污染，在我国即将全面停用；荧光法操作简单，灵敏度高，但测定油种类受限、且设备的普及性不高。紫外法，由于不同油品吸收峰位置的差异，用于定量分析的标准油的取得较难，测定结果数据可比性差等，但其精密度好、灵敏度高，设备普及率高，在水质石油类的测定中有一定的推广和应用价值。

3.1 主要国家、地区和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（JIS K0102）。

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 检测器的气相色谱法（ISO 9377-22000）。

1998 年英国能源研究所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）。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 2 930 cm⁻¹、2 960 cm⁻¹、3 030 cm⁻¹ 三个波长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)，目前主要应用于高浓度油类物质的测试中。

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 1 370 cm^{-1} -1 380 cm^{-1} 波长区间的红外吸收。该方法的测定范围为 0.5 mg/L~1000 mg/L。

国外相关标准分析方法见表 3。

表 3 国外相关环境监测方法中石油类的相关标准

国家/组织	方法名称	萃取剂	测定波长	检出限 (mg/L)	颁布时间
日本	工业排水的试验方法正己烷抽提物质捕集浓缩抽取法 (JIS K0102)	正己烷	/	/	1971
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	2 930 cm^{-1} , 2 960 cm^{-1} , 3 030 cm^{-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°C~69°C 的烃类 (如正己烷、正戊烷)	/	0.1	2000
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
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
奥斯陆-巴黎条约组织 (ORPAR)	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
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
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 2001)		/	0.1	2001
丹麦	水质碳氢化合物索引第二部分：气相色谱法 (DS EN ISO9377-2 2001)		/	0.1	2001
芬兰	水质碳氢化合物索引第二部分：气相色谱法 (SFS EN ISO9377-2 2001)		/	0.1	2001

国家/组织	方法名称	萃取剂	测定波长	检出限 (mg/L)	颁布 时间
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 ISO9377-2 2001)		/	0.1	2001
美国材料与试 验协会 (ASTM)	非分散红外光度法 (ASTM D7066-2004)	S-316	2930 cm ⁻¹ 或 3.4 μm	/	2004
	中红外激光光谱法 (ASTM D7678-11)	环己烷	1370 cm ⁻¹ ~1380 cm ⁻¹ 或 7.25 μm -7.30 μm	/	2011

3.2 国内相关分析方法研究

我国测定石油类物质的主要方法有重量法、红外法、紫外法、荧光法、气相色谱法等。相关标准分析方法见表 4。

表 4 国内水中石油类测定相关标准分析方法

分析方法	方法名称 和标准号	标准物质	萃取剂	测定波长	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)	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	2 930 cm ⁻¹ , 2 960 cm ⁻¹ , 3 030 cm ⁻¹	废水0.04 地表水 0.01	环境保 护部
气相色谱 法	水质 可萃取性 石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀) 的测定 气相色 谱法 (HJ 894-2017)	C ₁₀ -C ₄₀ 正构烷烃标 准溶液	二氯甲烷	/	0.01	
		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)	挥发性石油烃标准 溶液	/	/	0.01
重量法	《水和废水监测 分析方法》 (第三版)	/	石油醚	/	/	国家环 境保护 总局
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	三氯三氟 乙烷或四 氯化碳	3.4 μm	0.1~200	
紫外分光 光度法		受污染水样 的萃取物	石油醚	原油、重质 油: 256 nm, 轻质油、炼 油厂油品: 225 nm	0.05~50	
荧光光度 法			二氯甲烷	365 nm	0.002~20	

分析方法	方法名称和标准号	标准物质	萃取剂	测定波长	检出限或适用范围 (mg/L)	颁布部门
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
红外分光光度法		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	2 930 cm ⁻¹ , 2 960 cm ⁻¹ , 3 030 cm ⁻¹	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	2 930 cm ⁻¹ 或 3.4 μm	0.02~1000	
紫外分光光度法	国家海洋监测规范 (GB17378.4-2007)	20号重柴油和润滑油	正己烷	225 nm	0.0035	国家质量监督检验检疫总局 国家标准化管理委员会
荧光分光光度法			石油醚	激发波长: 310 nm, 发射波长: 360 nm	0.001	
重量法			/	正己烷	/	
称量法	《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.7-2006)	受污染水样的萃取物	石油醚	原油、重质油: 256 nm, 轻质油: 225 nm	0.005	卫生部 国家标准化管理委员会
紫外分光光度法			二氯甲烷	365 nm	0.025	
荧光光度法			石油醚	300 nm~400 nm 之间扫描确定	0.01	
非分散红外光度法			四氯化碳	3 500 nm	0.05	
重量法	油的测定—紫外分光光度法 (SL 93.1-1994)	/	石油醚	/	≥10	水利部
紫外分光光度法	油的测定—紫外分光光度法 (SL 93.2-1994)	受污染水样的萃取物	石油醚	原油、重质油: 256 nm, 轻质油、炼油厂油品: 225 nm	0.05~50	
荧光分光光度法	水质石油类的测定—分子荧光光度法 (SL 366-2006)	20号重柴油和润滑油	正己烷	激发波长: 310 nm, 发射波长: 360 nm	0.015~50 mg/L	

3.3 文献方法研究

国内外学者就紫外分光光度法测定水中石油类，在标准油的制备、选择、不同油品在紫外区域的吸收情况、干扰测定及提取效率等方面都做了大量的研究。

缪旭光等^[4]在测定矿井水中油类时，以正己烷作为萃取剂，采用矿用液压支架所用的乳化液经酸化、萃取、干燥，脱溶等步骤制得标准油，并以工作曲线代替标准曲线，测得方法检出限为 0.025 mg/L，平均回收率达到 96%以上。方法验证了不同油品（柴油、重柴油、轻柴油、10#机油、15#机油、20#机油、试验用油等）225 nm 和 256 nm 附近均有特征紫外吸收，且浊度对分析结果影响不大。

徐曼英^[5]也研究了不同油品紫外特征吸收情况，10#机油、20#机油以及原油在 225 nm 附近和 254 nm 附近均有特征吸收，而煤油在 224 nm 有特征吸收，在 254 nm 附近无特征吸收，动植物油（猪油和菜籽油）在 254 nm 附近都没有特征吸收峰，其第一特征吸收峰的位置均在 205 nm。文献通过试验表明不同的油品即使在同一浓度下，在 225 nm 和 254 nm 的吸光度差别很大；因此作者提出解决标准油选定的最佳方案是通过萃取、精炼待测水样制得，选用 15#机油或大庆原油作为标准油仅限于被测水样中污染油的峰值与其相同或接近。

温晓丹^[6]采用大港原油为标准油，分别用紫外法和红外法测定地表水中石油类，对比得出紫外测定结果一般比红外高 1 倍~2 倍。她认为紫外分光光度法所测得的结果应是水中能被石油醚萃取，并在 225 nm 处有吸收峰的有机物总量（如动植物油、胺类、有机酸类、醚类、酮类、酯类等），而并非是水中石油类的真实含量，致使石油类的测定结果偏高。

朱雷贞等^[7]研究了不同物质对紫外法测定石油类的干扰情况，结果表明，水体中醋酸、磷酸、氨、氰化物、硫化物、硫酸盐等物质通过石油醚萃取被分离，对测定结果影响不大，另外苯酚对测定结果影响不大。他提出，对于地表水，由于受大气、光等自然条件的影响，大部分油类被挥发氧化，所能采集到的油绝大部分是残余油，最大吸收峰在 225 nm 处较合理。

高国良等^[8]在测定重污染、高浊度废水样品时，样品乳化现象严重，采用离心沉淀的方式分离乳化严重的样品，并萃取两次，使回收率达到 97%以上。

金芳^[9]对油标的选择进行了试验，实验结果表明大庆原油作为油标和标准油测定水样的结果非常接近，因此选定大庆原油作为该地区的油标。

3.4 与本标准的关系

样品的采集和保存主要参照《水质样品的保存和管理技术规定》（HJ 493-2009）、《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91-2002）和《地下水环境监测技术规范》（HJ/T 164-2004）的相关规定。

依据《海洋监测规范第 4 部分：海水分析》（GB17378.4-2007）、《生活饮用水标准检验方法》（GB/T5750.7-2006）和《油的测定 紫外分光光度法》（SL 93.2-1994）等标准

分析方法以及文献中关于测定过程的优化改进方法，并结合实验结果，验证转化成环保行业的水质石油类测定的紫外分光光度法。具体异同见表 5。

表 5 本方法与其它标准的异同

方法		GB 17378.4-2007	GB/T 5750.7-2006	HJ 637-2012	SL 93.2-1994	本标准
适用范围		大洋、近海、 河口	生活饮用水及 其水源水	地表水、地下水、 工业废水、生活污 水	水质	地表水、地下 水、海水
检出限或适用范 围 (mg/L)		0.0035	0.005	地表水和地下水： 0.01 工业废水和生活 污水：0.04	0.05~50	0.01
标准物质		20 号重柴油 和润滑油	受污染水样的 萃取物	正十六烷、异辛烷 和苯按 65:25:10 的体积比配制	受污染水样的 萃取物	20 号重柴油和 润滑油
萃取剂		正己烷	石油醚	四氯化碳	石油醚	正己烷
比色波长		225 nm	原油、重质油： 256 nm，轻质 油：225 nm	2 930 cm ⁻¹ ，2 960 cm ⁻¹ ，3 030 cm ⁻¹	原油、重质油： 256 nm，轻质 油、炼油厂油 品：225 nm	225 nm
样品 测定 过程 条件 优化	萃取剂 用量	20 ml	25 ml	地表水和地下水： 25 ml 工业废水和生活 污水：50 ml	50 ml	25 ml
	取样 体积	500 ml	500 ml~1000 ml	地表水和地下水： 1 000 ml 工业废水和生活 污水：500 ml	/	500 ml
	萃取 时间	2 min /次	3 min /次	3 min	3 min /次	2 min
	萃取 次数	2 次	2 次	1 次	2 次	1 次
	破乳	硫酸	硫酸、氯化钠	/	硫酸 氯化钠	氯化钠、无水 乙醇或离心
	萃取剂 脱水方 式	/	无水硫酸钠	在萃取液中加入 无水硫酸钠	无水硫酸钠填 充柱	在萃取液中加入 无水硫酸钠
	动植物 油类吸 附分离 方法	/	/	过硅酸镁吸附柱 或振荡吸附分离 后经砂芯漏斗过 滤	/	过硅酸镁吸附 柱或振荡吸附 分离后经玻璃 棉过滤

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ168-2010）要求制定本标准，本着重点突出，内容准确，数据真实，言简意赅，方法可操作性强的原则制定本标准。

（1）本方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ168-2010）要求进行方法检出限和测定范围的测定。

水质种类繁多，因此本标准的覆盖范围应该在技术允许的情况下，尽可能广泛，所建立的方法基本能够满足不同水质的分析要求。

（2）本方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

通过不同实验室间以及实验室内对多种代表性水质实际样品及加标回收测定的分析比对，确保本方法准确可靠，精密度和准确度能够满足各项方法特性指标的要求。

（3）本方法具有普遍适用性，易于推广使用。

本标准结合了石油类分析技术发展趋势和国内监测机构能力现状，所制订的水质石油类的测定方法，能适应我国绝大部分环境监测及相关实验室的仪器设备、技术能力。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

4.2.1 标准的适用范围

本标准拟适用于地表水、地下水和海水中石油类的测定。

4.2.2 标准的主要技术内容

（1）样品采集和保存

包括样品瓶材质、固定剂种类及保存条件等内容。

（2）标准物质研究

分别采用外购有证标准物质和自配标准物质绘制标准曲线，通过实际样品的测定结果，比较差异性。

（3）样品测定过程条件优化

包括萃取剂种类、萃取剂用量、萃取次数、萃取时间、取样体积、破乳方法、萃取液脱水方式、动植物油类的吸附分离方法等内容，结合国内外相关标准分析方法及文献资料的研究结论，开展实验研究，确定最佳实验条件。

（4）方法特性指标的研究

依据《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ168-2010）的相关规定，开展方法的检出限、准确度和精密度实验。

4.3 标准制修订的技术路线

标准制修订技术路线见图 1。

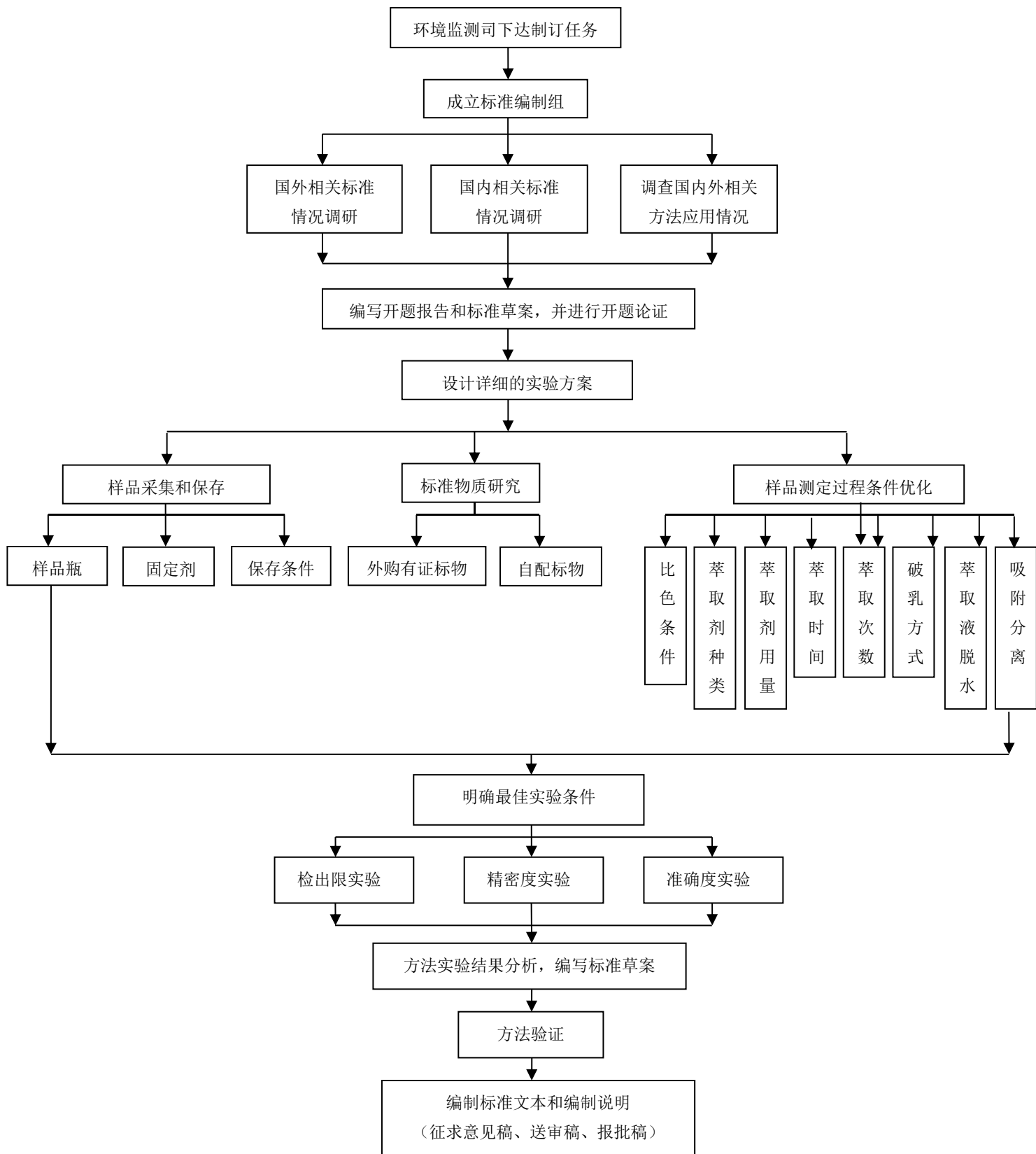


图 1 标准制修订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准规定了测定水中石油类的紫外分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水和海水中石油类的测定。

通过实验优化测定条件，明确方法检出限、精密度、准确度等特性指标，规范操作步骤；通过统计检验技术确认外部实验室试验结果的准确性；通过外部实验室验证方法的再现性。

5.2 方法原理

在 $\text{pH} \leq 2$ 的条件下，用正己烷萃取样品中的油类物质，经无水硫酸钠脱水后，再用硅酸镁吸附除去动植物油类等极性物质，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。

5.3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的蒸馏水或去离子水。

(1) 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/ml}$ 。

说明：盐酸用于样品保存。

(2) 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/ml}$ 。

说明：硫酸用于正己烷脱芳。

(3) 正己烷 (C_6H_{14})。

使用前于波长 225nm 处，以水做参比测定透光率，透光率大于 90% 方可使用，否则需脱芳处理。脱芳处理方法：将 500 ml 正己烷加入 1 000 ml 分液漏斗中，加入 25 ml 浓硫酸

(2) 萃洗 10 min，弃去硫酸相，重复上述操作，直至硫酸相近无色，再用蒸馏水萃洗 3 次，至透光率大于 90% 即可。

说明：正己烷作为萃取剂，选择理由见 5.6.3.1。

(4) 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)。

说明：无水乙醇用于破乳。

(5) 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

于 550℃ 下灼烧 4h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器内贮存。

说明：无水硫酸钠用于萃取液脱水。处理方法和用量参考《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》(HJ 637-2012)。

(6) 硅酸镁 (MgSiO_3)：60目~100目。

于 550℃ 下灼烧 4 h，冷却后称取适量硅酸镁于磨口玻璃瓶中，根据硅酸镁的重量，按 6% (m/m) 的比例加入适量蒸馏水，密塞并充分振荡数分钟，放置 12 h，备用。

说明：硅酸镁用于吸附动植物油类等极性物质。处理方法和用量参考《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》（HJ 637-2012）。

（7）石油类标准贮备液： $\rho=1\ 000\ \text{mg/L}$ 。

直接购买市售正己烷体系适用于紫外分光光度法的有证标准物质。

（8）石油类标准使用液： $\rho=100\ \text{mg/L}$ 。

吸取10.00 ml石油类标准贮备液（7）于100 ml容量瓶中，用正己烷（3）定容，摇匀，临用现配。

（9）玻璃棉。

用正己烷（3）浸洗并晾干，置于干燥玻璃瓶中备用。

（10）硅酸镁吸附柱。

将内径10 mm、长约200 mm的玻璃层析柱出口处填塞少量玻璃棉（9），再将已处理好的硅酸镁（6）缓缓倒入玻璃层析柱中，边倒边轻轻敲打，填充高度约为80 mm。

说明：硅酸镁吸附柱用于吸附动植物油类等极性物质。填充方法参考《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》（HJ 637-2012）。

5.4 仪器和设备

（1）采样瓶：500 ml 棕色硬质玻璃瓶。

（2）紫外分光光度计。

（3）比色皿：2 cm 石英比色皿。

（4）分液漏斗：1 000 ml，聚四氟乙烯旋塞。

（5）锥形瓶：50 ml，具塞磨口。

（6）水平振荡器。

（7）离心机：配备玻璃离心管。

（8）一般实验室常用器皿和设备。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集

根据《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91-2002）、《地下水环境监测技术规范》（HJ/T 164-2004）和《海洋监测规范第3部分：样品采集、贮存与运输》（GB17378.3-2007）的相关规定进行样品的采集。

以上各标准均未对采样瓶的避光性进行规定，鉴于有机物易见光分解的特性，本标准规定使用棕色硬质玻璃瓶进行样品的采集。

5.5.2 样品保存条件

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。

《水质样品的保存和管理技术规定》(HJ 493-2009)、《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91-2002)和《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164-2004)中规定盐酸酸化至 pH ≤2 后 7 d 内测定,无避光要求。

《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》(HJ 637-2012)中规定,样品采集后加入盐酸酸化至 pH ≤2,如样品不能在 24 h 内测定,应在 2~5℃ 下冷藏保存,3 d 内测定。

《水和废水监测分析方法(第三版)》中规定水样采集后应立即加入(1+1)硫酸溶液(每升水样加 5 ml)进行酸化,使水样的 pH ≤2,并于约 4℃ 下保存。

《海洋监测规范 第 3 部分:样品采集、贮存与运输》(GB17378.3-2007)规定使用硫酸酸化样品,使 pH ≤2,然后低温冷藏。

《海洋监测规范 第 4 部分:海水分析》(GB 17378.4-2007)中规定采样后 4 h 内萃取,有效期 20 d。

本标准的适用范围是地表水、地下水和海水,均为较清洁水体,综合以上标准规范中样品保存方法,将本标准样品保存方法确定为使用盐酸酸化样品,使水样的 pH ≤2,如样品不能在 24 h 内测定,应在 5℃ 下冷藏保存,7 d 内测定。

5.6 分析步骤

5.6.1 标准物质研究

石油类是一种混合物,是一类化合物的统称,它的来源广泛且进入水体后在物理、化学和生物等作用下会进行各种形式的转化,此外受地表蒸发过程的影响,进入大气的低分子量烃类(C₁₅以下)以及表层水中的油类组分都能进行光氧化和降解,所以以最初的形式存在于水中的油类是极少的,我们所测定的油类物质也并不是原始状态的。

采用紫外分光光度法测定石油类,由于不同种类油品在紫外光谱中的吸收峰所处位置不同,所以能较好的定性区分各种油品,因此对于同一种油品而言,具有精密度好、灵敏度高的特点。但由于不同油品吸收峰位置的差异,用于定量分析,标准油的取得非常困难,测定结果数据可比性差。此外,由于石油类污染物的成分复杂,不同地域内的石油类污染源也不完全相同,因此选择任何单一油品或几种油品的混合物作为统一的标准油都是不合适的。理论上讲用从待测水样中提取油品作标准比较科学,但在实际工作中可操作性差,特别是当水污染较轻时,要通过提取样品中的石油类物质而得到足够的标准油工作量太大。在这种情况下选择具有一定代表性的标准油具有重要的实际意义^[12-14]。

目前,市面上可见的石油类有证标准物质主要有三种,分别是四氯化碳中的石油类(用于红外法),由正十六烷、异辛烷、苯按 65:25:10(体积分数)配制而成;海洋环境监测石油成分分析标准物质(简称:HJ 油标准,用于海洋环境和水环境石油污染监测和调查工作),以 20 号重柴油和润滑油为原料制成;石油烃类混标(34 种化合物)。编制组选择

上述 3 种类型标准物质和大港油田原油，分别绘制标准曲线。4 种标准物质及成分分析如下：

(1) HJ 油标准（编号：国制标物 10000759，浓度：1 000±22 mg/L，成分：20 号重柴油和润滑油，购自国家海洋环境监测中心）；

(2) 正十六烷、异辛烷和苯，按 65:25:10 的体积比例配制标准物质（浓度 1 000 mg/L），采用正己烷稀释；

(3) 石油烃类混标（迪马，34 种化合物，批号：9840977，浓度：1 000 mg/L）。

(4) 大港原油，重量法配制，浓度 1 000 mg/L，采用正己烷稀释。

将 4 种标准物质分别进行波长扫描，以确定最大吸收峰，其中石油烃类混标在紫外光区无响应，其余结果见图 2。

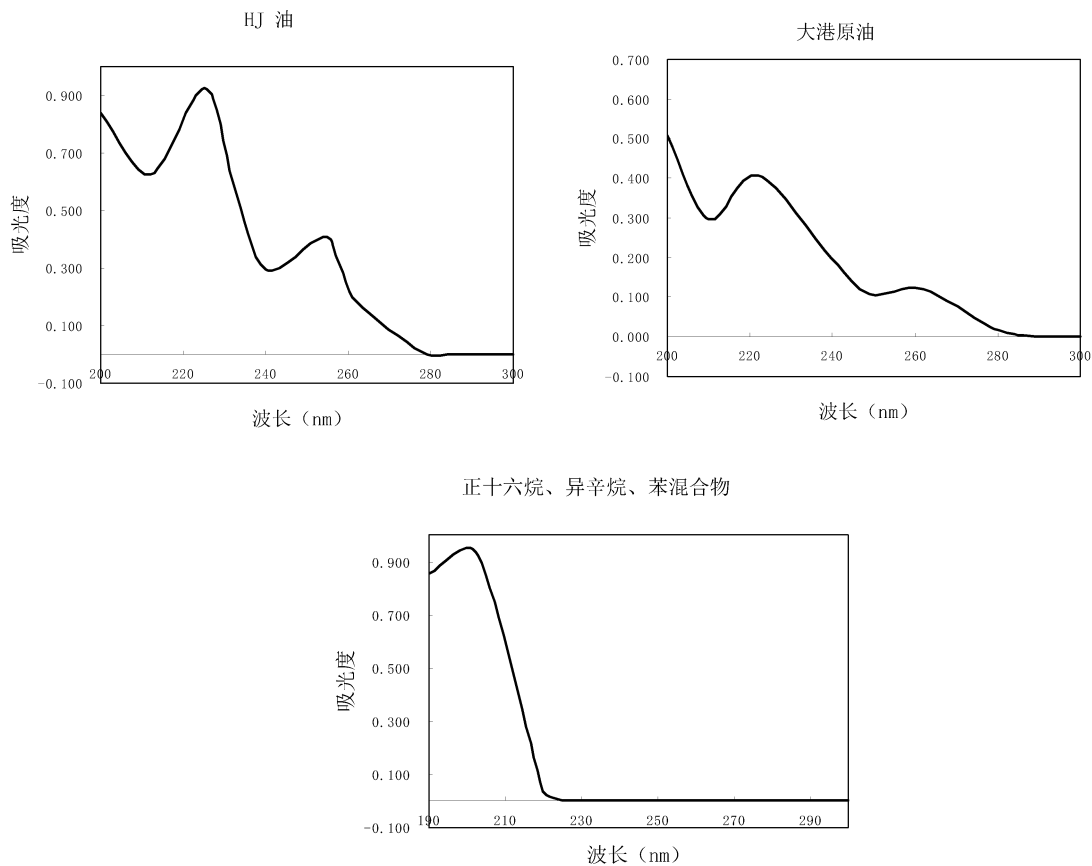


图 2 3 种标准物质全波长扫描图

由图 2 可见，海洋环境监测石油成分分析标准物质的最大吸收峰位于 225 nm，但在 254 nm 附近也有特征吸收，说明标准物质内含有芳烃化合物。原油的吸收峰位置与海洋环境监测石油成分分析标准物质类似，只是其最大吸收峰位于 222 nm。正十六烷、异辛烷和苯混合物的最大吸收峰位于 203 nm。

将上述 3 种标准物质分别采用正己烷稀释成浓度为 100 mg/L 的石油类标准使用液。再配制成一系标准溶液，使用 2 cm 比色皿，以正己烷作参比，在相应的波长处测定吸光度，结果见表 6。

表 6 3 种标准物质配制的标准曲线

标准物质成分	标准曲线							
HJ 油标准 ($\lambda=225\text{ nm}$)	标准点浓度 (mg/L)	0.00	1.00	2.00	4.00	8.00	10.00	16.00
	吸光度	0.000	0.049	0.096	0.192	0.377	0.478	0.758
	回归方程	$a=1.21\times 10^{-3}$, $b=4.74\times 10^{-2}$, $r=0.9999$						
正十六烷、异辛烷和苯混合物 ($\lambda=203\text{ nm}$)	标准点浓度 (mg/L)	0.00	1.00	2.00	5.00	10.00	20.00	30.00
	吸光度	0.000	0.016	0.034	0.143	0.500	0.512	0.518
	回归方程	无线性关系						
原油 ($\lambda=222\text{ nm}$)	标准点浓度 (mg/L)	0.00	1.00	2.00	5.00	10.00	15.00	20.00
	吸光度	0.000	0.028	0.076	0.194	0.390	0.596	0.784
	回归方程	$a=-4.51\times 10^{-3}$, $b=3.96\times 10^{-2}$, $r=0.9998$						

由表 6 可见，采用不同标准物质配制标准曲线，结果存在一定差异性。正十六烷、异辛烷、苯不适宜作为紫外分光光度法的标准物质；石油原油成分复杂，尽管曲线线性良好，但无法进行量值溯源；HJ 油标准曲线线性良好，且已经在海洋环境和水环境石油污染监测和调查工作中广泛应用，增强了结果的统一性和可比性。因此，编制组建议，在其他标准物质研制出之前，采用国家海洋环境监测中心研制的“海洋环境监测石油成分分析标准物质”作为紫外分光光度法测定水质石油类的标准物质。也建议相关单位尽快研制出能使测定结果与现行方法更有可比性的标准物质。

5.6.2 比色条件的选择

5.6.2.1 不同石油类和石油类萃取物最大吸收峰位置

将几种常见石油类（大港原油、柴油、煤油、46#润滑油、68#润滑油、888-46#液压油）取适量溶于正己烷，在 200 nm~300 nm 范围内测得吸收光谱图，结果见表 7，不同波长下的吸光度见图 3。

表 7 不同石油类在紫外光区的吸收峰位置

名称	最大吸收峰位置	第二吸收峰位置
大港原油	222	254
柴油	221	253
煤油	220	254
46#润滑油	228	253
68#润滑油	218	270
888-46#液压油	225	254
机油	224	257
92#汽油	221	265
95#汽油	222	264

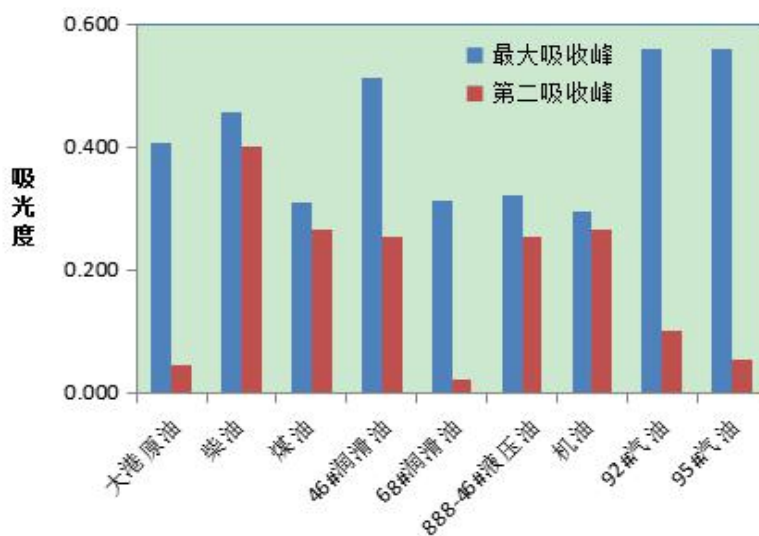


图 3 几种代表性石油类在不同波长下的吸光度

由表 7 可见，大港原油的两个吸收峰位于 222 nm 和 254 nm；其他石油类吸收峰与原油接近，最大吸收峰位于 218 nm~228 nm 范围内，在 254 nm 附近有第二吸收峰。由图 3 可见，92#汽油、大港原油、95#汽油和 68#润滑油最大吸收峰位置的吸光度明显高于第二吸收峰，两个峰的吸光度比值为 5.9、9.0、10.5 和 13.7，其他几种石油类最大吸收峰位置的吸光度也高于第二吸收峰，但差距没有上述四种油类明显，两个峰的吸光度比值为 1.1~2.0。

选择各类代表性水样，将其萃取液旋蒸浓缩，在 200 nm~300 nm 范围内测得吸收光谱图，结果见表 8。

表 8 不同水样石油类萃取物最大吸收峰位置

	名称	最大吸收峰位置	第二吸收峰位置
地表水	景观水（月牙河）	221	/
	景观水（卫津河）	225	/
	湖库水（于桥水库）	225	/
	湖库水（尔王庄水库）	225	/
	地表排污河（北塘排污河）	229	/
	地表排污河（大沽排污河）	226	/
	地表排污河（陈台子排污河）	225	/
	东沙河（北京）	226	/
	清河（北京）	227	/
	大龙河（北京）	225	/
	广善桥（天津）	224	/
	大侯庄（天津）	225	/
	二道闸（天津）	227	/
	狼牙桥（秦皇岛）	229	/
	海洋桥（秦皇岛）	225	/
	汤河桥（秦皇岛）	227	/
	屯昌良坡水库（海南）	225	/
	美舍河凤翔公园（海南）	227	/
	美舍河（海南）	226	/
	清水江水库（广西）	225	/
南流江（广西）	225	/	
西门江（广西）	227	/	
地表水（舟山）	225	/	
地下水	龙泉供水站	225	/
	宁河北水源地	226	/
	芦台镇水源地	225	/
海水	天津海域	225	/
	秦皇岛海域	225	/
污水	医疗（泰达医院）	228	264
	油墨油脂废水（东洋油墨）	220	254
	油墨颜料废水（东洋油墨）	230	/
	污水处理厂进口（港东）	225	261
	污水处理厂出口（港东）	225	/
	钢铁 1（天钢）	225	254
钢铁 2（天钢）	225	252	

名称	最大吸收峰位置	第二吸收峰位置
电镀（天津三国）	225	270
石油炼制 1 （中石化天津炼油部）	226	/
石油炼制 2 （中石化天津炼油部）	226	254
化工 1（中石化天津化工部）	237	/
化工 2（中石化天津化工部）	240	/
橡胶（万达轮胎）	225	/

石油组成中所含的具有共轭体系的物质在紫外有特征吸收。具有苯环的芳烃化合物主要吸收波长位于250 nm~260 nm；具共轭双键的化合物主要吸收波长位于215 nm~230 nm。由表8可见，地表水、地下水、海水石油类的来源主要为轻质油，最大吸收峰位置均在225 nm左右。各类污水的最大吸收峰位置位于220 nm~240 nm之间，而70%的水样最大吸收峰位置均位于225 nm，有些水样虽然有第二吸收峰，但其吸光度均比最大吸收峰位置的吸光度小很多。

若采用225 nm和254 nm两处测定结果的加和作为石油类的最终浓度，则会因为某些物质在两个波长下都有吸收而导致重复计算，测定结果偏高。此外，对于地表水、地下水和海水，由于受大气、光等自然条件的影响，大部分油类被挥发氧化，所能采集到的油已大部分是轻质油，其最大吸收峰位于225 nm，通过表8也可以看出被测物最大吸收峰均位于225 nm左右，与以上分析一致。因此，为保证结果的可比性和一致性，紫外分光光度法测定石油类时的波长选择为225 nm，以225 nm处的吸光度值对应的浓度为样品的最终浓度。

5.6.2.2 比色皿厚度的选择

比色皿的厚度关系到检出限的大小，由朗伯-比尔定律可知，吸光度与比色皿厚度成正比，所以比色皿越厚，灵敏度越高，检出限越低。分别采用1 cm、2 cm、4 cm测定方法检出限，结果见表9。

表9 不同比色皿厚度对方法检出限的影响

平行号	试样			
	1 cm比色	2 cm比色	4 cm比色	
测定结果 (mg/L)	1	0.024	0.005	0.004
	2	0.020	0.008	0.005
	3	0.022	0.010	0.007
	4	0.026	0.005	0.004
	5	0.022	0.006	0.004
	6	0.013	0.011	0.008
	7	0.013	0.008	0.003

平均值 \bar{x} (mg/L)	0.020	0.008	0.005
标准偏差 S (mg/kg)	5.13×10^{-3}	2.37×10^{-3}	1.83×10^{-3}
t 值	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/L)	0.017	0.008	0.006
测定下限 (mg/L)	0.068	0.032	0.024

I、II、III类地表水和第一、二类海水石油类的标准限值均为 0.05 mg/L，配套的方法检出限一般需小于标准限值的 1/5，即小于 0.01 mg/L。由表 9 可见，当使用 1 cm 比色皿时，方法检出限为 0.017 mg/L，不能满足标准限制的要求。当使用 2 cm 和 4 cm 比色皿时，方法检出限分别为 0.008 mg/L 和 0.006 mg/L，均能满足标准限制的要求。但将比色皿厚度由 2 cm 增加至 4 cm，检出限没有明显的降低，因此本标准选择 2 cm 比色皿进行比色。

5.6.3 样品测定过程条件优化

5.6.3.1 萃取剂的选择

萃取剂的筛选一般需遵循以下原则：

- (1) 萃取能力强，即单位浓度的萃取剂对被萃取物质有较大的萃取能力；
- (2) 选择性好，即对分离的目标物有较大的分离系数；
- (3) 化学稳定性好，即萃取剂不易水解，抗干扰能力强；
- (4) 在水相中的溶解度小，易与水相分层，不发生第三相，不发生乳化现象。

根据国内外标准方法和文献查询情况可知，测定石油类的萃取剂主要包括4种，分别是二氯甲烷、环己烷、石油醚和正己烷。

二氯甲烷被世界卫生组织列入了致癌物清单，同时它微溶于水的特性会对实验过程中的脱水环节造成影响。

环己烷属于极易燃物质，具有强烈刺激性气味，危险性高，不宜采用。

石油醚是低级烷烃的混合物，也属易燃易爆物质，沸点范围在30-60℃的是戊烷和己烷的混合物；沸点范围在90-120℃的是庚烷和辛烷的混合物。一般文献中采用石油醚，其优点是价格适中，但不足之处是纯度低，不同厂家石油醚透光率结果见表10。可见市售的大部分石油醚透光率均小于90%，普遍杂质较多，透光率偏低，其中含有的杂质多为带苯环的芳香族化合物，因此需要对石油醚进行脱芳烃处理，而脱芳烃和重蒸馏处理又比较繁琐，因此实用性差。

表 10 不同厂家石油醚透光率测试实验结果

生产厂家	级别	生产批号/日期	透光率 (%)
康科德	分析纯	171103	67.6
国药	分析纯	20171102	68.6
科密欧	分析纯	20171115	92.7

大茂	色谱纯	20171201	85.8
阿拉丁	光谱纯	K1715069	80.2
阿拉丁	色谱纯	L1726109	84.6
J.T.Baker	农残级	0000021287	82.8

正己烷是一种良好的低毒有机溶剂，价格低廉，购买方便，大部分标准方法和文献资料中均采用正己烷作为石油类测定的萃取剂。正己烷使用前应于波长225 nm处，以水做参比，透光率大于90%方可使用，否则需脱芳处理。不同品牌正己烷透光率见表11，可见大部分正己烷透光率要优于石油醚。此外，大部分的分析纯或优级纯的正己烷透光率小于90%，需脱芳处理后方可使用。

表 11 不同厂家正己烷透光率测试实验结果

生产厂家	级别	生产批号/日期	透光率 (%)	结果判定
国药	分析纯	20180206	78.0	需脱芳处理
国药	优级纯	20171031	87.2	需脱芳处理
科密欧	分析纯	20180130	77.2	需脱芳处理
麦克林	分析纯	M47718012	84.7	需脱芳处理
阿拉丁	分析纯	K1728091	86.6	需脱芳处理
阿拉丁	色谱纯	K1707033	88.3	需脱芳处理
Merck	色谱纯	K49455367737	95.0	符合要求
Merck	色谱纯	K49025691718	90.2	符合要求
DIKMA	色谱纯	8629817	92.3	符合要求
TGI	农残级	LPZUE PA	96.5	符合要求
CNW	色谱纯	62900720	93.1	符合要求
CNW	农残级	H4860288	93.8	符合要求
康科德	色谱纯	130321	92.3	符合要求
Fisher	色谱纯	167891	93.2	符合要求

对于透光率未达到90%的正己烷，可加浓硫酸脱芳处理^[14]，其原理是：通过加入一定量的浓硫酸引入磺基（-SO₃H），使试剂中的芳烃类与硫酸发生磺化反应后进入硫酸相与萃取剂分层，用分液漏斗加以分离。具体步骤：将500 ml 正己烷加入1 000 ml分液漏斗中，加入25 ml浓硫酸萃洗10 min，弃去硫酸相，重复上述操作，直至硫酸相近无色，再用蒸馏水萃洗3次，至透光率大于90%即可。对两个批次的正己烷进行酸洗，不同酸洗次数后的透光率

结果见表12，可见试剂批号不同，萃洗效果不同，萃洗效果不理想时，可增加酸洗次数。

表 12 不同酸洗次数对正己烷透光率的影响

生产厂家	级别	生产批号/日期	不同酸洗次数后的透光率 (%)			
			0	1	2	3
阿拉丁	分析纯	K1728091	86.6	89.0	90.1	/
科密欧	分析纯	20180130	77.2	85.2	88.4	90.0

综上所述，本标准确定正己烷为萃取剂。鉴于分析纯或优级纯的正己烷价格与色谱纯相当，可直接购买色谱纯的正己烷，以简化操作步骤。

5.6.3.2 萃取剂用量与水样体积的比例

用多少萃取剂即能将水中的石油类物质定量提取出来，涉及到分配系数问题。《油的测定紫外分光光度法》（SL 93.2-1994）中给出的萃取剂与水的比例为1:10，《水和废水监测分析方法（第三版）》中给出的比例为1:10，《海洋监测规范第4部分：海水分析》（GB17378.4-2007）中给出的比例为1:25，《生活饮用水标准检验方法》（GB/T 5750.7-2006）中给出的比例为1:20，文献中给出的比例也多为1:10、1:20、1:40。

为了使萃取剂用量既能达到定量萃取的要求，又能节省试剂的目的，编制组进行了配制样品实验以及实际样品回收率实验，结果见表13。

表 13 萃取剂与水样体积的比例对石油类测定的影响（配制样品）

萃取剂用量 (ml)	水样体积 (ml)	萃取剂与水样体积的比例	加标样测定值 (mg/L)	样品理论浓度 μ (mg/L)	相对误差 (%)
25	500	1:20	0.45	0.50	-10.0
			0.92	1.00	-8.0
	1000	1:40	0.45	0.50	-10.0
			0.90	1.00	-10.0
50	500	1:10	0.44	0.50	-12.0
			0.90	1.00	-10.0
	1000	1:20	0.43	0.50	-14.0
			0.94	1.00	-6.0

表 14 萃取剂与水样体积的比例对石油类测定的影响（实际样品）

萃取剂用量 (ml)	水样体积 (ml)	萃取剂与水样体积的比例	样品测定值 (mg/L)	加标样测定值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	回收率 (%)
25	500	1:20	0.55	1.47	1.00	92.0
			0.62	1.49		87.0
	1000	1:40	0.55	1.40		85.0
			0.57	1.45		88.0
50	500	1:10	0.46	1.34		88.0
			0.55	1.41		86.0
	1000	1:20	0.54	1.39		85.0
			0.57	1.44		87.0

由表 13 和表 14 可以看出，萃取剂与水样体积的比例为 1:40 时，配制样品测定的相对误差为-10.0%，实际样品的加标回收率为 85.0%~88.0%；比例为 1:20 时，配制样品测定的相对误差为-6.0%~14.0%，实际样品的回收率为 85.0%~92.0%；比例为 1:10 时，配制样品测定的相对误差为-10.0%~12.0%，实际样品的回收率为 86.0%~88.0%。提高萃取剂与水样体积的比例，加标回收率没有明显提高。因此，从降低检出限、节约试剂和可操作性的角度考虑，选择水样体积为 500 ml，萃取剂的体积为 25 ml。

5.6.3.3 萃取时间

石油类测定的关键环节是萃取过程，萃取振摇时间直接关系着萃取效果，选择振摇时间为 0.5、1、2、3、5 min 进行实验，通过实际样品加标实验检验最佳萃取时间，结果见图 4 和表 15。

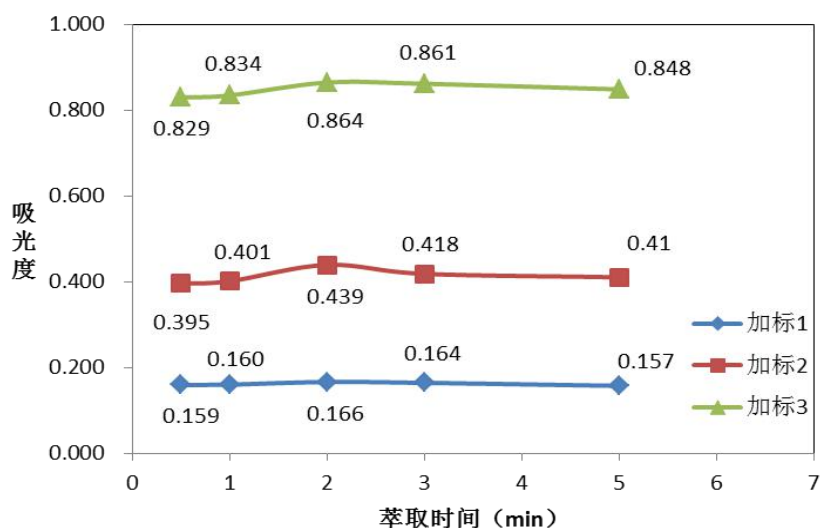


图4 不同萃取时间对样品吸光度的影响

表 15 不同萃取时间对实际样品回收率的影响

萃取时间 (min)	样品 1			样品 2			样品 3		
	测定结果 (mg/L)	加标量 (mg/L)	回收率 (%)	测定结果 (mg/L)	加标量 (mg/L)	回收率 (%)	测定结果 (mg/L)	加标量 (mg/L)	回收率 (%)
0.5	0.17	0.20	85.0	0.42	0.50	84.0	0.87	1.00	87.0
1	0.17	0.20	85.0	0.42	0.50	84.0	0.88	1.00	88.0
2	0.18	0.20	90.0	0.46	0.50	92.0	0.91	1.00	91.0
3	0.17	0.20	85.0	0.44	0.50	88.0	0.91	1.00	91.0
5	0.17	0.20	85.0	0.43	0.50	86.0	0.90	1.00	90.0

由图 4 和表 15 可见, 萃取时间小于 2 min 时, 实际样品的加标回收率较低, 萃取时间为 2 min 时, 各样品的吸光度和加标回收率已达到最高, 随着萃取时间的延长, 回收率无明显提升, 因此将萃取时间确定为 2 min。

5.6.3.4 萃取次数

为了确定萃取次数与回收率之间的关系, 拟开展以下萃取试验:

(1) 一次萃取 (萃取剂用量为 25.0 ml): 分别取三个实际水样 500 ml 于三个 1 000 ml 分液漏斗中, 分别加入不同浓度的石油类标准溶液 (加标量为样品本底值的 0.5~3 倍), 再加入 25.0 ml 正己烷, 充分振摇 2 min, 期间注意经常开启旋塞排气, 静置分层后, 将下层水相转移至 1 000 ml 量筒内, 测量样品体积并记录。将萃取液转移至已加入 3 g 无水硫酸钠的锥形瓶中, 振摇数次。若无水硫酸钠全部结晶成块, 需补加无水硫酸钠直至不再结晶。盖紧瓶塞, 摇匀, 静置。继续向上述萃取液中加入 3 g 硅酸镁, 置于振荡器上, 振荡 20 min, 静置沉淀。在玻璃漏斗底部垫上少量玻璃棉, 将上清液过滤, 2 cm 比色皿, 225 nm 测定。重复测定 6 次。

(2) 两次萃取 (萃取剂用量分别为 15.0 ml 和 10.0 ml): 分别取三个实际水样 500 ml 于三个 1 000 ml 分液漏斗中, 分别加入不同浓度的石油类标准溶液 (加标量为样品本底值的 0.5 倍~3 倍)。先加入 15.0 ml 正己烷, 再加入 10.0 ml 正己烷, 按上述步骤萃取。重复测定 6 次。

比较一次萃取和两次萃取的回收率差异, 结果见表 16。

表 16 一次萃取对样品测定回收率的影响

样品萃取次数		1 次					
		样品 1	加标样品 1	样品 2	加标样品 2	样品 3	加标样品 3
测定结果 (mg/L)	1	0.01L	0.04	0.08	0.28	0.26	0.71
	2	0.01L	0.05	0.09	0.27	0.28	0.72
	3	0.01L	0.04	0.09	0.26	0.27	0.79

样品萃取次数		1次					
		样品 1	加标样品 1	样品 2	加标样品 2	样品 3	加标样品 3
	4	0.01L	0.04	0.09	0.24	0.27	0.70
	5	0.01L	0.05	0.10	0.27	0.25	0.71
	6	0.01L	0.06	0.09	0.28	0.27	0.75
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (mg/L)		0.01L	0.05	0.09	0.27	0.27	0.73
相对标准偏差 RSD (%)		/	17.5	7.1	5.7	3.9	4.7
加标量 (mg/L)		0.05		0.20		0.50	
加标回收率 P (%)		100		90.0		92.0	

表 17 两次萃取对样品测定回收率的影响

样品萃取次数		2次					
		样品 1	加标样品 1	样品 2	加标样品 2	样品 3	加标样品 3
测定结果 (mg/L)	1	0.01L	0.05	0.08	0.27	0.25	0.70
	2	0.01L	0.05	0.09	0.24	0.27	0.75
	3	0.01L	0.04	0.10	0.23	0.27	0.69
	4	0.01L	0.05	0.09	0.26	0.25	0.71
	5	0.01L	0.05	0.09	0.30	0.26	0.72
	6	0.01L	0.04	0.08	0.23	0.26	0.70
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (mg/L)		0.01L	0.05	0.09	0.26	0.26	0.71
相对标准偏差 RSD (%)		/	11.1	8.6	10.7	3.5	3.1
加标量 (mg/L)		0.05		0.20		0.50	
加标回收率 P (%)		100		85.0		90.0	

由表 16 和表 17 可见，一次萃取的回收率为 90.0%~100%，两次萃取的回收率为 85.0%~100%，回收率没有明显差别，均能满足要求。这是因为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，萃取一次，萃取效率就基本达到最大值。因此，本标准确定萃取次数为 1 次，既能保证回收率，又能简化操作步骤，节约时间和人力。

5.6.3.5 自动萃取实验

现在大部分实验室均配备了自动萃取装置，既能节省人力，又能提高工作效率。编制组采用垂直振荡器，通过配制样品检验自动萃取的效果，萃取速度为 180 r/min ~220 r/min，其他条件同手动萃取，结果见表 18。

表 18 自动萃取对空白加标样品回收率的影响

自动萃取次数		样品 1	样品 2	样品 3
测定结果 (mg/L)	1	0.18	0.47	0.92
	2	0.17	0.47	0.89
	3	0.19	0.49	0.90
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.18	0.48	0.90
相对标准偏差 RSD (%)		5.7	2.5	1.7
样品理论浓度 μ (mg/L)		0.20	0.50	1.00
相对误差 RE (%)		-10.0	-4.0	-10.0

由表 18 可见，自取萃取样品测定结果的相对标准偏差为 1.7%~5.7%，相对误差为 -10.0%~-4.0%，能满足实验要求。

5.6.3.6 破乳方式实验

两种互不混溶的液体，一种以微粒（液滴或液晶）分散于另一种中的现象称为乳化。乳化现象产生的原因一般有两点：（1）由于振荡过于激烈，使一相在另一相中高度分散，形成乳浊液；（2）萃取过程中生成某种微溶化合物，既不溶于水相，也不溶于有机相，以至在界面上出现沉淀，形成乳浊液。油类乳化液的形成显然为第一个原因。

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，对于地下水或者清洁的地表水，萃取过程乳化现象较轻，但是对于浑浊的地表水或者污水，乳化现象较为严重，影响分层。

《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》（HJ 637-2012）中直接将萃取液与无水硫酸钠在锥形瓶中混合，乳化现象对硫酸钠脱水过程也带来一定的干扰，乳化层中的水分难以脱去，会导致比色时结果偏大。如果将乳化的萃取液放入铺有无水硫酸钠的漏斗中过滤，由于油沫夹带的水分使无水硫酸钠结块以及乳浊液的阻隔，过滤非常缓慢甚至无法进行。

《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》（HJ 637-2012）、《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；《水和废水监测分析方法（第三版）》、《生活饮用水标准检验方法》（GB/T 5750.7-2006）、废弃的《水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法》（GB/T 16488-1996）中，通过加入氯化钠做破乳剂，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）。

纵观文献，对于破乳的方法主要有以下几类^[10, 11]：

（1）静置分层。乳化层是热力学不稳定体系，如果将其静置过夜，可自然分层。但此方法比较费时间，一般不采用。

(2) 机械破乳。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。但此方法仅限于清洁水样的破乳。

(3) 加入电解质。一般采用的破乳方法是加入少量电解质（如氯化钠），提高水相的比重和利用盐析作用促进分层。这种方法对乳化现象不太严重的地表水有较好的效果，但对浑浊的水样破乳效果也不理想。

(4) 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。

(5) 加乙醇。如果属于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，破乳的效果也较好。

(6) 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。破乳率随离心转速的增加而增大，也随作用时间的延长而增大。

(7) 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。

针对某乳化现象较轻和较重的两个水样，分别采用方法（1）、（2）进行破乳，效果不明显。采用方法（3）、（4）、（5），分别向 500 ml 水样中加入 10 g 氯化钠、5 ml 浓硫酸、5 ml 浓盐酸、5 ml 无水乙醇，再加入 25 ml 正己烷萃取，发现氯化钠对乳化较轻的水样效果明显，其余处理乳化层仍大量存在。直接向萃取液中加入上述四种物质，发现前三个处理仍无效果，但乙醇破乳效果显著。对乙醇/正己烷溶液（V/V=1:5）进行波长扫描，结果见图 5。

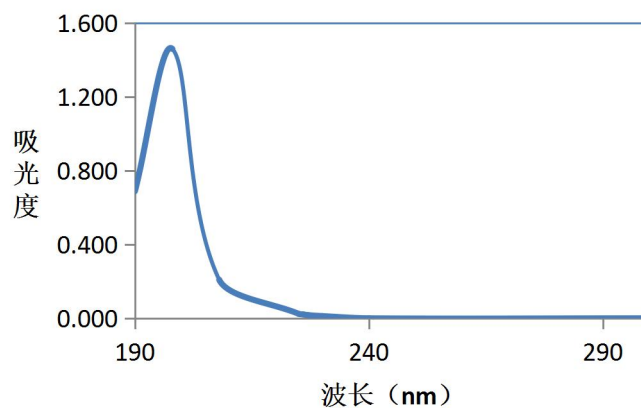


图 5 乙醇/正己烷溶液（V/V=1:5）波长扫描图

由图 5 可见，高浓度的乙醇可能会在 225 nm 有微量吸收，并对油类的测定产生影响。为验证乙醇的破乳效果和其对测定结果的干扰程度，设计以下实验：向一个较清洁水样和两个污染较重的水样萃取液中分别加入 0、2、4、6、8、10 滴乙醇，发现清洁水样加入 1~2 滴乙醇后破乳效果很理想，污水加入 2~4 滴也能达到理想的破乳效果。再考察不同用量的乙醇对样品吸光度的影响，结果见图 6。

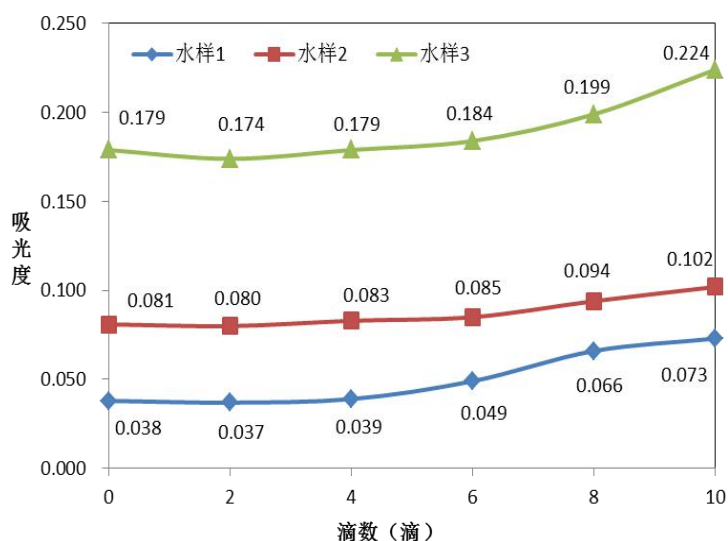


图 6 不同用量的乙醇对样品吸光度的影响

由图6可见，4滴以内的乙醇对样品测定的吸光度无影响，随着乙醇用量的增加，样品吸光度逐渐增大，因此，采用乙醇进行破乳时，应严格控制乙醇的用量在4滴以内。

考察离心的破乳效果，将上述三个水样（一个较清洁水样和两个污染较重的水样）的萃取液转入玻璃离心管中，2000 r/min离心3 min，乳化层即明显分离，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。

再考察超声的破乳效果。实验发现，超声处理后，从液滴的凝聚、沉降到分层必须经过较长的时间，且必须严格控制温度，操作较为繁琐，超声的破乳效果也不如离心明显，因此不建议采用。

综上所述，样品乳化程度较重时可向萃取液中加入4滴以内无水乙醇破乳，若效果仍不理想，可将萃取液转移至玻璃离心管中，转速2000 r/min离心3 min。

5.6.3.7 萃取液脱水方式试验

纵观各标准和文献里关于萃取液脱水方式主要有两种：

- (1) 将萃取液经过“放置约10 mm厚度无水硫酸钠的玻璃砂芯漏斗”进行脱水；
- (2) 直接向萃取液中加入无水硫酸钠进行脱水。

方式(1)用10 mm厚度无水硫酸钠的玻璃砂芯漏斗过滤，速度较慢，特别是表面无水硫酸钠吸水结晶后，发生堵塞，过滤不能正常进行，长时间的过滤造成萃取液中低沸点组分挥发损失，正己烷有一定的毒性，本身也属于易挥发的物质，长时间的过滤对分析人员的健康危害很大，而且无水硫酸钠颗粒较小，容易渗入砂芯漏斗的砂芯中，不便清洗。。

方式(2)对于发生轻度乳化的样品，破乳和脱水可同时完成，此脱水过程是在封闭的体系中完成的，减少了溶剂的挥发，减轻了对分析人员的健康危害，具有更高的可操作性。

分别取2种不同水样500 ml于1 000 ml分液漏斗中，分别加入不同浓度的石油类标准溶液（加标量为样品本底值的0.5倍~3倍），按照两种脱水方法对石油类进行测定，重复测定6次。

计算加标回收率，结果见表19。

表 19 两种脱水方式对实际样品回收率的影响

萃取液 脱水方式		方式（1）				方式（2）			
		样品 1	加标样品 1	样品 2	加标样品 2	样品 1	加标样品 1	样品 2	加标样品 2
测定 结果 (mg /L)	1	0.01L	0.05	0.21	0.59	0.01L	0.04	0.26	0.71
	2	0.01L	0.04	0.25	0.70	0.01L	0.05	0.28	0.72
	3	0.01L	0.03	0.25	0.60	0.01L	0.04	0.27	0.79
	4	0.01L	0.04	0.20	0.59	0.01L	0.04	0.27	0.70
	5	0.01L	0.05	0.21	0.62	0.01L	0.05	0.25	0.71
	6	0.01L	0.04	0.20	0.56	0.01L	0.04	0.27	0.75
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (mg/L)		0.01L	0.04	0.22	0.61	0.01L	0.04	0.26	0.73
相对标准偏差 RSD (%)		/	18.1	10.8	7.9	/	12.3	4.0	4.7
加标量 (mg/L)		0.05		0.50		0.05		0.50	
加标回收率 P (%)		80.0		78.0		80.0		94.0	

由表19可见，对于清洁水样，萃取时样品乳化程度较轻，脱水方式（1）、方式（2）的加标回收率均为80.0%，无明显差别。但是对于污染较重的水样，乳化程度较高，脱水方式（1）、方式（2）的加标回收率分别为78.0%和94.0%，可见，方式（2）明显优于方式（1）。因此，建议采用方式（2）对萃取液进行脱水，减少溶剂挥发，减轻对分析人员的健康危害，可操作性也更强。

5.6.3.8 动植物油类等极性物质的吸附分离方法

将几种常见动植物油类（猪油、调和油、花生油、硬脂酸）取适量溶于正己烷，在 200 nm~300 nm 范围内测得吸收光谱图，结果见表 20。

表 20 不同动植物油类在紫外光区的吸收峰位置

名称		最大吸收峰位置	第二吸收峰位置
动植物油类	猪油	227	/
	调和油	227	/
	花生油	225	/
	硬脂酸	211	/

由表 20 可见, 各动植物油类均只有一个最大吸收峰位, 在第二吸收峰位没有吸收, 猪油和调和油的最大吸收峰是 227 nm, 花生油的最大吸收峰是 225 nm, 硬脂酸的最大吸收峰是 211 nm。

将上述四种油类用重量法配制成浓度分别为 0.00 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L 的溶液, 使用 2 cm 比色皿, 以正己烷作参比, 于 225 nm 分别测定吸光度, 绘制标准曲线, 结果见表 21; 4 种动植物油类的紫外法测定结果见表 22。

表 21 不同动植物油类配制的标准曲线

标准物质成分	标准曲线				
猪油	标准点浓度 (mg/L)	0.00	20.0	50.0	100
	吸光度	0.000	0.016	0.036	0.069
	回归方程	$a=1.21 \times 10^{-3}$, $b=6.83 \times 10^{-4}$, $r=0.9993$			
调和油	标准点浓度 (mg/L)	0.00	20.0	50.0	100
	吸光度	0.000	0.023	0.064	0.129
	回归方程	$a=-1.27 \times 10^{-3}$, $b=1.30 \times 10^{-3}$, $r=0.9997$			
花生油	标准点浓度 (mg/L)	0.00	20.0	50.0	100
	吸光度	0.000	0.175	0.438	0.873
	回归方程	$a=4.58 \times 10^{-4}$, $b=8.73 \times 10^{-3}$, $r=0.9999$			
硬脂酸	标准点浓度 (mg/L)	0.00	20.0	50.0	100
	吸光度	0.000	0.007	0.019	0.040
	回归方程	$a=-6.12 \times 10^{-4}$, $b=4.03 \times 10^{-4}$, $r=0.9994$			

由表 21 可见, 动植物油类在紫外光区的吸收系数 (响应值, 即曲线斜率) 为 $4.03 \times 10^{-4} \sim 8.73 \times 10^{-3} \text{ L/g}\cdot\text{cm}^{-1}$, 均较石油类 ($4.74 \times 10^{-2} \text{ L/g}\cdot\text{cm}^{-1}$) 低很多。其中花生油的响应值最高为 $8.73 \times 10^{-3} \text{ L/g}\cdot\text{cm}^{-1}$, 其次为调和油 $1.30 \times 10^{-3} \text{ L/g}\cdot\text{cm}^{-1}$, 猪油的响应值为 $6.83 \times 10^{-4} \text{ L/g}\cdot\text{cm}^{-1}$, 硬脂酸的响应值最低为 $4.03 \times 10^{-4} \text{ L/g}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

表 22 4 种动植物油类的紫外法测定结果

名称	理论浓度 (mg/L)	红外法		紫外法	
		测定浓度 (mg/L)	相对误差 (%)	测定浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
猪油	20.0	13.7	-31.5	0.34	-98.3
	50.0	34.3	-31.4	0.76	-98.5
	100	67.9	-32.1	1.46	-98.5

调和油	20.0	12.7	-36.5	0.49	-97.6
	50.0	32.0	-36.0	1.35	-97.3
	100	65.5	-34.5	2.72	-97.3
花生油	20.0	18.9	-5.5	3.69	-81.6
	50.0	46.8	-6.4	9.24	-81.5
	100	91.9	-8.1	18.4	-81.6
硬脂酸	20.0	14.6	-27.0	0.15	-99.3
	50.0	36.4	-27.2	0.40	-99.2
	100	72.3	-27.7	0.84	-99.2

由表 22 可见，红外法测定结果的相对误差均在 40%以下，较紫外法与样品理论浓度更接近。紫外法的测定结果与其理论浓度相差较大，相对误差均在 80%以上，尤其是硬脂酸。

由以上分析可见，紫外法不适于动植物类的测定。但是，动植物油类在 225 nm 附近的吸收会对石油类的测定产生影响，可导致测定结果偏高。此外某些非动植物油的极性物质（如含-C=O、-OH 基团的极性化学物质）在紫外光区也会有吸收，也会导致测定结果偏高。

纵观各标准和文献里，均以硅酸镁为吸附剂，吸附去除萃取液中动植物油类等极性物质。吸附分离方式主要有两种^[15]：

（1）吸附柱分离法：层析柱内径 10 mm、长 200 mm、硅酸镁填充高度为 80 mm、硅酸镁重量约为 15.6 g，将脱水后的萃取液经过此柱以吸附动植物油类。

（2）振荡吸附分离法：向萃取液中直接加硅酸镁，然后通过摇床振荡分离石油类和动植物油类，振荡后的溶液静置沉淀，上清液经玻璃砂芯过滤后比色。

方法（1）中的吸附柱分离速度为 0.5 ml/min ~1 ml/min，通常分离 20 ml 萃取液需要 30 min 左右，分离过程是在一个开放的体系中进行的，正己烷是易挥发溶剂，对操作者的健康危害较大。

方法（2）中的摇床振荡容易实现批量分离，操作简单，分离过程在封闭的体系中进行，避免溶剂挥发，可操作性更高，此外连续振荡使动植物油类与硅酸镁充分接触，且振荡的力度和幅度较大，因此吸附效果更好。《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》

（HJ 637-2012）采用方法（2）实现动植物油类等极性物质的分离后，将振荡后的溶液静置沉淀，上清液经玻璃砂芯漏斗过滤后比色，但硅酸镁颗粒较小，容易渗入砂芯漏斗的砂芯中，不便清洗，易造成交叉污染。

为解决砂芯漏斗清洗不便的问题，编制组将方法（2）进行了改进：向萃取液中加入 3 g 硅酸镁，置于振荡器上，振荡 20 min，静置。上清液经垫有玻璃棉（预先用正己烷浸洗并晾干）的玻璃漏斗过滤至具塞比色管中，待测。

用 HJ 油标准物质、调和油配制成不同浓度的 25 ml 正己烷溶液，不经萃取、脱水等过程直接用两种方法吸附分离方法分离动植物油类后进行测定。测定结果见表 23。

表 23 两种吸附分离方式对样品测定结果的影响

吸附分离方法		自配混合油1		自配混合油 2		自配混合油 3	
		石油类浓度(mg/L)	调和油浓度 (mg/L)	石油类浓度 (mg/L)	调和油浓度 (mg/L)	石油类浓度 (mg/L)	调和油浓度 (mg/L)
		0.050	0.050	0.200	0.200	0.500	0.500
方法 (1)	吸附分离后浓度 (mg/L)	0.046		0.181		0.478	
	相对误差 (%)	-8.0		-9.5		-4.4	
改进后的方法 (2)	吸附分离后浓度 (mg/L)	0.045		0.184		0.48	
	相对误差 (%)	-10		-8.0		-4.0	

由表23可见，方法（1）的相对误差为-9.5%~-4.4%，改进后的方法（2）的相对误差为-10%~-4.0%，没有显著差别。操作者可以根据实验室的实际情况选择方法（1）或改进后的方法（2）来进行动植物油类等极性物质的吸附分离。

5.7 结果计算

水中石油类的浓度 ρ (mg/L) 按照公式（1）计算：

$$\rho = \frac{(A - A_0 - a) \times V_1}{b \times V} \quad (1)$$

式中： ρ ——水中石油类的浓度，mg/L；

A ——试样的吸光度；

A_0 ——空白试样的吸光度；

a ——标准曲线的截距；

b ——标准曲线的斜率；

V ——水样体积，ml；

V_1 ——萃取液体积，ml。

结果保留小数位数与检出限一致，最多保留三位有效数字。

5.8 实验室内方法特性指标

5.8.1 方法检出限

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）中附录 A.1.1 所示方法确定石油类测定的检出限。即，重复测定空白样品 7 次，并计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式（2）计算方法检出限，以 4 倍检出限作为方法测定下限，结果见表 24。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (2)$$

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%时的 t 分布（单侧）； s —— n 次平行测定的标准偏差。

表 24 方法检出限、测定下限测试数据表

平行号		试样
测定结果 (mg/L)	1	0.005
	2	0.008
	3	0.010
	4	0.005
	5	0.006
	6	0.011
	7	0.008
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.008
标准偏差 S (mg/kg)		2.37×10^{-3}
t 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.008
测定下限 (mg/L)		0.032

由表 24 可见，当取样体积为 500 ml，萃取剂体积为 25 ml，使用 2 cm 比色皿时，方法检出限为 0.008 mg/L，测定下限为 0.032 mg/L。该检出限即能满足地表水 I、II、III 类的水质监测要求（限值为 0.05 mg/L），也能满足海水第一、二类的水质监测要求（限值为 0.05 mg/L）。

5.8.2 精密度和准确度

向 500 ml 空白水样中分别加入 0.25 ml、0.50 ml、2.00 ml、5.00 ml 石油类标准使用液（100 mg/L），配制成浓度为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.40 mg/L、1.00 mg/L 的四个样品，按样品分析步骤全程序进行测定，每个浓度样品平行测定 6 次。计算每个浓度的平均值、相对标准偏差、相对误差，结果见表 25。

表 25 配制样品精密度和准确度测定结果

平行号		1	2	3	4
测定结果 (mg/L)	1	0.05	0.10	0.35	0.86
	2	0.04	0.08	0.34	0.98
	3	0.05	0.09	0.39	0.88
	4	0.05	0.07	0.34	0.99
	5	0.05	0.09	0.32	0.90

	6	0.04	0.09	0.38	0.89
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.05	0.09	0.35	0.92
相对标准偏差 RSD (%)		11	12	7.6	6.0
样品理论浓度 μ (mg/L)		0.05	0.10	0.40	1.00
相对误差 RE (%)		0	-10.0	-13.0	-8.0

由表 25 可见,四个配制样品测定的相对标准偏差为 6.0%~12%,相对误差为-13.0%~0。

5.8.3 实际样品精密度和准确度

向 3 个实际水样 (1 个地下水、1 个地表水、1 个海水) 分别加入不同体积的石油类标准使用液 (100 mg/L) (实际样品加标量为其测定值的 0.5 倍~3 倍) 进行回收率实验,按样品分析步骤全程序,每个样品平行测定 6 次。计算每个水样浓度的平均值、相对标准偏差、加标回收率,结果见表 26。

表 26 实际样品加标测定结果

平行号		地下水		地表水		海水	
		样品 1	加标样品 1	样品 2	加标样品 2	样品 3	加标样品 3
测定结果 (mg/L)	1	0.01L	0.04	0.08	0.28	0.01L	0.02
	2	0.01L	0.05	0.09	0.27	0.01L	0.02
	3	0.01L	0.04	0.09	0.26	0.01L	0.02
	4	0.01L	0.04	0.09	0.24	0.01L	0.03
	5	0.01L	0.05	0.10	0.27	0.01L	0.02
	6	0.01L	0.04	0.09	0.28	0.01L	0.02
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (mg/L)		0.01L	0.04	0.09	0.27	0.01L	0.02
相对标准偏差 RSD (%)		/	12	7.1	5.7	/	19
加标量 μ (mg/L)		0.05		0.200		0.02	
加标回收率 P (%)		80.0		90.0		100	

由表 26 可见,实验室内实际样品测定的相对标准偏差为 5.7%~19%,加标回收率为 80.0%~100%。

5.9 质量保证与质量控制

5.9.1 空白试验

每批样品应至少做一个空白,测试结果应低于方法检出限。

5.9.2 标准曲线

标准曲线回归方程的相关系数应 ≥ 0.999 。

5.9.3 精密度和准确度

5.9.3.1 精密度控制

由于石油类测定无法采集平行样品，不要求进行精密度控制。

5.9.3.2 准确度控制

每批样品至少分析一个质控样，测定结果应在给定的保证值范围内。

5.10 紫外法和红外法的比较

为考察标准的延续性，分别用紫外法、红外法对地表水、地下水和污水实际样品进行3次重复测定，测定结果的平均值与红外法测定结果进行比较，见表27和图7。

表 27 地表水、地下水实际样品紫外法和红外法测定结果的比较

实际样品		红外法	紫外法	相对误差 (%)	
测定 结果 (mg/L)	地表水	景观水 (月牙河)	0.04	0.08	100
		景观水 (卫津河)	0.06	0.09	50.0
		景观水 (津河)	0.04	0.09	125
		湖库水 (于桥)	0.01L	0.01	/
		湖库水 (尔王庄)	0.01L	0.02	/
		湖库水 (团泊水库)	0.01	0.03	200
		清洁地表水 (北洋桥)	0.05	0.07	40.0
		清洁地表水 (黄白桥)	0.06	0.04	-33.3
		清洁地表水 (西屯桥)	0.07	0.06	-14.3
		地表排污河 (大沽河)	0.57	0.70	22.8
		地表排污河 (北塘河)	0.96	0.56	-41.7
		地表排污河 (陈台子)	0.50	0.23	-54.0
		排海河流 (蓟运河防潮闸)	0.17	0.12	-29.4
		排海河流 (青静黄防潮闸)	0.12	0.24	100
		排海河流 (马棚口防潮闸)	0.22	0.20	-9.1
		东沙河 (北京)	0.01	0.02	100
		清河 (北京)	0.04	0.05	25.0
		大龙河 (北京)	0.03	0.08	167
		广善桥 (天津)	0.01	0.03	200

实际样品		红外法	紫外法	相对误差 (%)	
	地表水	大侯庄 (天津)	0.02	0.06	200
		二道闸 (天津)	0.07	0.08	14.3
		狼牙桥 (秦皇岛)	0.01	0.01	0
		海洋桥 (秦皇岛)	0.01	0.09	800
		汤河桥 (秦皇岛)	0.01L	0.07	/
		屯昌良坡水库 (海南)	0.01L	0.01L	/
		美舍河凤翔公园 (海南)	0.04	0.08	100
		美舍河 (海南)	0.02	0.03	50
		清水江水库 (广西)	0.01L	0.01	/
		南流江 (广西)	0.02	0.03	50.0
		西门江 (广西)	0.06	0.07	16.7
		地表水 (舟山)	0.06	0.10	66.7
	地下水	龙泉供水站	0.01L	0.04	/
		宁河北水源地	0.01L	0.02	/
		芦台镇水源地	0.01L	0.02	/
		地下水 (北京)	0.01L	0.01	/
		地下水 (天津)	0.01L	0.02	/
		地下水 (秦皇岛)	0.01L	0.01	/
		北海市饮用水源地 (广西)	0.01L	0.01L	/
		地下水 (海南)	0.01L	0.02	/
地下水 (舟山)	0.01L	0.01L	/		

表 28 污水实际样品紫外法和红外法测定结果的比较

实际样品		石油类			
		红外	紫外	相对误差 (%)	
测定 结果 (mg/L)	污水	油墨油脂 (东洋油墨)	14.1	17.5	19.4
		油墨颜料 (东洋油墨)	4.22	2.01	-52.4
		电镀 (天津三国)	7.9	0.50	-93.7
		石油炼制 1 (中石化天津炼油部)	49.0	34.2	-30.2

	石油炼制 2 (中石化天津炼油部)	30.2	18.2	-39.7
	化工 1 (中石化天津化工部)	8.01	1.44	-82.0
	化工 2 (中石化天津化工部)	10.5	5.68	-45.9
	污水处理厂进口(港东)	4.82	2.71	-43.8
	污水处理厂出口(港东)	1.98	1.21	-38.9
	钢铁 1(天钢)	665	233	-65.0
	钢铁 2(天钢)	104	222	53.2
	橡胶(万达轮胎)	951	151	-84.1
	医疗(泰达医院)	9.24	4.55	-50.8

由表 27 和表 28 可见，对于地表水、地下水和污水，两种方法测定结果差异较大。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。因此为保证监测数据的延续性，建议相关单位尽快研制出满足当前监测工作需要、与现行方法可比性强的标准物质。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

本编制组拟组织 6 家有资质的实验室进行方法验证，6 家实验室均需具备石油类测定的仪器设备。本标准的验证工作主要涉及方法检出限、测定下限、方法精密度及准确度等实验。

(1) 检出限和测定下限的验证

各验证实验室按照样品分析的全部步骤，对空白样品进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差，计算方法检出限和测定下限。

(2) 精密度和准确度的验证

向 500 ml 空白水样中分别加入 0.25 ml、0.50 ml、1.00 ml、5.00 ml 石油类标准使用液(100 mg/L)，配制成浓度为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、1.00 mg/L 的四个样品，按样品分析步骤全程序，每个浓度样品平行测定 6 次。计算每个浓度的平均值、相对标准偏差、相对误差。

(3) 方法比对

分别采集 3 个地表水、1 个地下水、1 个海水，采样体积各 10 L，分别采用红外法、紫外法进行测定，每个样品平行测定 3 次，计算每个浓度的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

6.2 方法验证过程

2018年4~5月邀请了6家具有相关分析仪器的实验室，分析人员利用本单位现有的仪器设备，按照统一的方法验证指导书进行方法的验证。在方法验证前，参与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。

由于石油类测定无法采集平行样品，因此采用统一配制样品验证方法的精密度和准确度。

6.3 方法验证数据统计

(1) 本课题组在进行方法验证报告数据统计时，异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行，在统计分析时未发现异常值。

(2) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。详细结果见附1《方法验证报告》。

6.4 方法验证结论

(1) 检出限

当样品体积为 500 ml，萃取液体积为 25 ml，使用 2 cm 比色皿时，方法检出限为 0.01 mg/L，测定下限 0.04 mg/L。

(2) 精密度

六家实验室分别对配制浓度为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L 和 1.00 mg/L 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：8.2%~16%、5.2%~7.1%、2.2%~6.8%、0.8%~2.7%；实验室间相对标准偏差分别为：14%、5.8%、2.8%和 5.1%；重复性限分别为：0.02 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L 和 0.05 mg/L；再现性限分别为：0.02 mg/L、0.02 mg/L、0.02 mg/L 和 0.14 mg/L。

(3) 准确度

六家实验室分别对配制浓度为0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L和1.00 mg/L的统一样品进行测定，相对误差范围分别为：-20.0%~0、-10.0%~0、-10.0%~-5.0%和-11.0%~2.0%；相对误差最终值分别为：(-10.0±22.0)%、(-6.7±10.0)%、(-6.7±5.2)%和(-4.7±9.6)%。

7 与开题报告的差异说明

2018年1月，由环境监测司组织专家召开了开题论证会，论证委员会建议本标准名称修改为《水质油类的测定紫外分光光度法》，将动植物油类的测定纳入标准内，在随后的实验过程中，编制组发现动植物油类在紫外光区的响应值特别低（见5.6.3.6），不适于在石油类测定的同时进行动植物油类的测定。因此标准名称仍为《水质 石油类的测定 紫外分光光度法》。

开题论证委员会还建议进一步以实际水样检验225 nm和254 nm两个波长下监测结果的

合理性。通过5.7.2部分的实验，地表水、地下水、海水等自然水体和各类油品中最大吸收峰均位于225 nm左右。因此，紫外分光光度法测定石油类时的波长选择为225 nm，以225 nm处的吸光度值对应的浓度为样品的最终浓度。

开题论证委员会还建议将污水纳入测定范围内，但通过5.10部分紫外法和红外法的比较数据发现，两种方法测定结果的可比性较差。而已发布征求意见稿的《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》（四氯乙烯代替四氯化碳）已将工业废水和生活污水纳入测定范围，因此，本标准适用范围限定为地表水、地下水和海水。

8 标准实施建议

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中第二类受控物质，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。为推进《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》国际履约进程，实现我国关于2019年停止实验室用途使用四氯化碳的承诺，满足现行环境质量和污染物排放标准中石油类的监测要求，建议本标准尽快实施。

9 参考文献

- [1] 《水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法》编制说明.
- [2] 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.
- [3] 张学佳等.石油类污染物在土壤中的吸附与迁移特性[J].中国石油大学胜利学院学报, 2008, 22(3): 20-26.
- [4] 缪旭光,倪小红等. 正己烷萃取-紫外分光光度法测定矿井水中微量油.煤矿环境保[J].2001,15(1):21-23.
- [5] 徐曼英. 紫外分光光度法测定水中油的准确性问题[J]. 环境污染与防治, 1992, 14(3):30-32.
- [6] 温晓丹. 地表水中石油类红外法与紫外法测定结果的比对[J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13(5):31-33.
- [7] 朱雷贞, 杨惠贤. 废水中石油类物质的紫外光度测定[J]. 黎明化工, 1989, 4:25-29.
- [8] 高国良. 紫外分光光度法测定水中石油类物质的有关问题探讨[J]. 新疆环境保护, 1996, 18(3): 37-39.
- [9] 金芳. 紫外光度法测定地表水中石油类的油标选择[J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(1):31-32.
- [10] 程毅,李庆云,叶挺进. 离心法破乳在石油类测定中的应用[J]. 城镇供水, 2008(5): 57-58.
- [11] 刘维平,杨仁斌,姚运先.红外光度法测定石油类样品采集及萃取过程的探讨[J]. 湖南有色金属, 2009,25(4):63-65
- [12] 周林红,吴燕. 紫外分光光度法测定炼油废水中的石油类含量[J]. 石化技术与应用,

2004, 22 (6) : 456-458

- [13] 于文柱, 张园.标准油制取及石油醚的回收[J].中国环境监测, 1995, 11(5):59 .
- [14] 万楚筠, 黄凤洪, 祝俊等. 紫外法快速测定废水中微量油的研究[J].环境工程, 2007, 12(25):6.
- [15] 程丹. 红外分光光度法测定水中石油类物质吸附方法的比较[J].环境监测管理与技术, 2007, 19(3): 54-55.

附 1

方法验证报告

方法名称： 水质 石油类的测定 紫外分光光度法

项目主编单位： 天津市生态环境监测中心

验证单位： 北京华测北方检测技术有限公司、国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所、河北省秦皇岛环境监测中心、海南省环境监测中心站、广西壮族自治区海洋环境监测中心站、浙江省舟山海洋生态环境监测站

项目负责人及职称： 关玉春 正高级工程师

通讯地址： 天津市南开区复康路 19 号 电话： 022-87671670

报告编写人及职称： 赵莉 工程师

报告日期： 2018 年 5 月 14 日

依照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的要求，组织 6 家有资质的实验室进行验证。其中实验室 1 为北京华测北方检测技术有限公司、实验室 2 为国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所、实验室 3 为河北省秦皇岛环境监测中心、实验室 4 为海南省环境监测中心站、实验室 5 为广西壮族自治区海洋环境监测中心站、实验室 6 为浙江省舟山海洋生态环境监测站。

A.1 原始测试数据

A.1.1 实验室基本情况

表 A1-1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	验证人员	性别	年龄	验证人员职称	所学专业	参加分析 工作年限
北京华测北方检测技术有限公司	郝志荣	女	34	工程师	环境科学	10
	王晓伟	女	36	工程师	应用化学	12
国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所	刘昱	男	55	工程师	工业分析	31 年
	王晓楠	女	34	工程师	化学	12 年
	赵剑超	女	31	工程师	分析化学	6 年
河北省秦皇岛环境监测中心	于永斌	女	45	副高级工程师	环境科学	20 年
	刘明华	男	53	高级工程师	环境监测	21 年
	李男	女	32	工程师	环境科学	5 年
海南省环境监测中心站	陈表娟	女	52	高级工程师	应用化学	30
	王海妹	女	33	工程师	制药工程	8
	何书海	男	36	高级工程师	农药学	11
	符金州	男	29	助理工程师	环境监测	7
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	陈燕	女	28	助理工程师	环境工程	5
	任朝兴	男	44	高级工程师	环境科学	20
浙江省舟山海洋生态环境监测站	柴小平	女	36	高级工程师	海洋科学	14
	庄彤晖	女	28	助理工程师	海洋技术	5

表 A1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器 出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量程、 灵敏度等)	备注
北京华测北方 检测技术有限 公司	紫外分光光度计	TU-1901	24-1901-01-0 403	检定(北京市计量检测科 学研究院, 有效期: 2017.07.14-2018.07.13)	/
	振荡器	/	/	/	吸附柱 法分离
	马弗炉	SX-G07123	TTE20141701	校准(深圳市华测计量技 术有限公司, 有效期: 2018.02.10-2019.02.09)	/
国家海洋局天 津海水淡化与 综合利用研究 所	紫外分光光度计	T6 新世纪	26-1605-01-0 847	/	/
	振荡器	KS	0003587	/	/
	马弗炉	FP510C	J1501167	/	/
河北省秦皇岛 环境监测中心	紫外分光光度计	DR6000	1524245	检定(河北省计量院, 有 效期: 2017.6.15-2018.6.14)	/
	振荡器	HY-2	51436	/	/
	马弗炉	SDTGA 200	0901150360	/	/
海南省环境监 测中心站	紫外分光光度计	TU-1901	24-1901-01-0 485	检定(海南省计量测试所, 有效期: 2017.7.3-2018.7.2)	/
	振荡器	SA300	LT00026600	/	/
	马弗炉	8-10	080818	/	/
广西壮族自治区 海洋环境监 测中心站	紫外分光光度计	UV-4802	DBT1709028	测量范围: -0.301~3.000A	/
	振荡器	HY-2	708042204	/	/
	马弗炉	SX2-12-10	C0025	/	/
浙江省舟山海 洋生态环境监 测站	紫外分光光度计	TU-1801PC	25-1801-01-0 075	检定(舟山市质量技术监 督检测研究院, 有效期: 2017.05.23-2018.05.22)	/
	振荡器	HY-8A	HY039	/	/
	马弗炉	SX2-5-12	258 (320)	/	/

表 A1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证 试验室	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
北京华测 北方检测 技术有限 公司	盐酸	国药, 优级纯, 500 ml (批号: 20171207)	/	/
	正己烷	CNW, 色谱纯, 4L (批号: A6290720)	/	T=93.2%
	无水乙醇	北京化工厂, 分析纯, 500 ml (批号: 20180113)	/	/
	无水硫酸钠	国药, 分析纯, 500 g (批号: 20180113)	/	/
	硅酸镁	科密欧, 分析纯, 500 g (批号: 20170912)	550℃下灼烧 4 h	/
	石油类标准 贮备液	国家海洋环境监测中心, 1 000mg/L	550℃下灼烧 4 h	/
国家海洋 局天津海 水淡化与 综合利用 研究所	盐酸	天津风船, MOS 级, 500ml (批号: 20161212)	/	/
	正己烷	康科德, 色谱纯, 4L (批号: 130321)	/	T=92.3%
	无水乙醇	天津风船, 分析纯, 500ml (批号: 20171026)	/	/
	无水硫酸钠	天津风船, 分析纯, 500g (批号: 20171026)	550℃下灼烧 4 h	/
	硅酸镁	国药, 分析纯, 250g (批号: 20018360)	550℃下灼烧 4 h	/
	石油类标准 贮备液	国家海洋环境监测中心, 1 000mg/L	/	编制组 提供
河北省秦 皇岛环境 监测中心	盐酸	北京化工厂, 优级纯, 500mL (批号 20180102)	/	/
	正己烷	Fisher, 色谱纯, 4L (批号: 167891)	/	T=93.2%
	无水乙醇	天津风船, 分析纯, 500 ml (批号: 20131108)	/	/
	无水硫酸钠	天津风船, 分析纯, 500 g (批号: 20120808)	550℃下灼烧 4 h	/
	硅酸镁	天津傲然, 分析纯, 500 g (批号: 20130122)	550℃下灼烧 4 h	/
	石油类标准 贮备液	国家海洋环境监测中心, 1 000mg/L	/	编制组 提供
海南省环 境监测中 心站	盐酸	广州化学试剂厂, 优级纯, 500 ml	/	/
	正己烷	美国天地, 色谱级, 4L	/	T=95.0%
	无水乙醇	广州化学试剂厂, 分析纯, 500ml	/	/
	无水硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司, 优级纯, 500g	550℃下灼烧 4 h	/

验证 试验室	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
	硅酸镁	国药集团化学试剂有限公司，分析纯，250g	550℃下灼烧 4 h	/
	石油类标准 贮备液	国家海洋环境监测中心，1 000mg/L	/	编制组 提供
广西壮族 自治区海 洋环境监 测中心站	盐酸	廉江市爱廉化试剂有限公司，分析纯，500 ml	/	/
	正己烷	默克，色谱级，4L	/	T=94.2%
	无水乙醇	天津光复科技发展有限公司，色谱纯，500ml	/	/
	无水硫酸钠	天津光复精细化工研究所，优级纯，500g	550℃下灼烧 4 h	/
	硅酸镁	天津光复精细化工研究所，分析纯，500g	550℃下灼烧 4 h	/
	石油类标准 贮备液	国家海洋环境监测中心，1 000mg/L	/	编制组 提供
浙江省舟 山海洋生 态环境监 测站	盐酸	国药，优级纯，500 ml（批号：20150902）	/	/
	正己烷	CNW，农残级，4L（批号：H4860288）	/	T=93.8%
	无水乙醇	TEDIA，色谱纯，4L（批号：13040334）	/	/
	无水硫酸钠	国药，分析纯，500 g（批号：20170109）	550℃下灼烧 4 h	/
	硅酸镁	科密欧，分析纯，500 g（批号：20170912）	550℃下灼烧 4 h	/
	石油类标准 贮备液	国家海洋环境监测中心，1 000mg/L	/	编制组 提供

A.1.2 方法检出限、测定下限测试数据

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）中附录 A 1.1 所示方法确定石油类测定的检出限。即，重复测定空白样品 7 次，计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式（2）计算方法检出限，以 4 倍检出限作为方法测定下限，取 6 家实验室的最大值作为方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times s \quad (2)$$

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%时的 t 分布（单侧）； s —— n 次平行测定的标准偏差。

A1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 1

测试日期： 2018.04.12

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.017	
	2	0.011	
	3	0.014	
	4	0.010	
	5	0.011	
	6	0.012	
	7	0.008	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.012	
标准偏差 S (mg/L)		2.91×10^{-3}	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.010	
测定下限 (mg/L)		0.040	

验证单位： 2

测试日期： 2018.04.16

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.013	
	2	0.014	
	3	0.013	
	4	0.011	
	5	0.010	
	6	0.011	
	7	0.011	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.012	
标准偏差 S (mg/L)		1.46×10^{-3}	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.005	
测定下限 (mg/L)		0.020	

验证单位： 3

测试日期： 2018.04.18

平行样品编号		试样	备注
测定结果	1	0.010	

(mg/L)	2	0.007	
	3	0.010	
	4	0.005	
	5	0.010	
	6	0.007	
	7	0.012	
	平均值 \bar{x} (mg/L)		0.009
标准偏差 S (mg/L)		2.43×10^{-3}	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.008	
测定下限 (mg/L)		0.032	

验证单位: 4

测试日期: 2018.04.19

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.012	
	2	0.015	
	3	0.012	
	4	0.015	
	5	0.016	
	6	0.016	
	7	0.013	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.014	
标准偏差 S (mg/L)		1.77×10^{-3}	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.006	
测定下限 (mg/L)		0.024	

验证单位: 5

测试日期: 2018.04.23

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.012	
	2	0.011	
	3	0.009	
	4	0.013	
	5	0.013	
	6	0.009	
	7	0.011	

平均值 \bar{x} (mg/L)	0.011	
标准偏差 S (mg/L)	1.68×10^{-3}	
t 值	3.143	
检出限 (mg/L)	0.006	
测定下限 (mg/L)	0.024	

验证单位： 6

测试日期： 2018.05.07

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.014	
	2	0.013	
	3	0.015	
	4	0.014	
	5	0.009	
	6	0.011	
	7	0.014	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.013	
标准偏差 S (mg/L)		2.12×10^{-3}	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.007	
测定下限 (mg/L)		0.028	

A.1.3 方法精密度测试数据

向 500 ml 空白水样中分别加入 0.25 ml、0.50 ml、1.00 ml、5.00 ml 石油类标准使用液 (100 mg/L)，配制成浓度为 0.05 ml、0.10 ml、0.20 ml、1.00 mg/L 的四个样品，按样品分析步骤全程序，每个浓度样品平行测定 6 次。计算每个浓度的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

表 A1-5 精密度测试数据

验证单位： 1

测试日期： 2018.04.12

平行号		试样				备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定 结果 (mg/L)	1	0.05	0.10	0.19	0.97	
	2	0.04	0.09	0.19	0.96	
	3	0.04	0.10	0.19	0.97	

	4	0.05	0.10	0.19	0.98	
	5	0.05	0.09	0.18	0.97	
	6	0.05	0.10	0.19	0.98	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.05	0.10	0.19	0.97	
标准偏差 S (mg/L)		5.16×10^{-3}	5.16×10^{-3}	4.08×10^{-3}	7.53×10^{-3}	
相对标准偏差 RSD (%)		11	5.2	2.2	0.8	

验证单位：_____ 2 _____

测试日期：_____ 2018.04.16 _____

平行号		试样				备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定 结果 (mg/L)	1	0.04	0.09	0.19	0.93	
	2	0.05	0.10	0.19	0.89	
	3	0.05	0.09	0.18	0.90	
	4	0.06	0.08	0.19	0.90	
	5	0.05	0.09	0.19	0.86	
	6	0.06	0.09	0.20	0.88	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.05	0.09	0.19	0.89	
标准偏差 S (mg/L)		7.53×10^{-3}	6.32×10^{-3}	6.32×10^{-3}	2.34×10^{-2}	
相对标准偏差 RSD (%)		16	7.1	3.4	2.7	

验证单位：_____ 3 _____

测试日期：_____ 2018.04.18 _____

平行号		试样				备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定 结果 (mg/L)	1	0.05	0.09	0.19	0.97	
	2	0.05	0.09	0.19	0.96	
	3	0.04	0.09	0.19	0.99	
	4	0.05	0.10	0.18	0.96	
	5	0.05	0.10	0.18	0.99	
	6	0.05	0.09	0.19	0.99	

平均值 \bar{x} (mg/L)	0.05	0.09	0.19	0.98	
标准偏差 S (mg/L)	4.08×10^{-3}	5.16×10^{-3}	5.16×10^{-3}	1.51×10^{-2}	
相对标准偏差 RSD (%)	8.2	5.8	2.8	1.6	

验证单位： 4

测试日期： 2018.04.19

平行号		试样				备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定 结果 (mg/L)	1	0.04	0.09	0.19	0.93	
	2	0.04	0.09	0.21	0.99	
	3	0.05	0.09	0.19	0.96	
	4	0.04	0.09	0.19	0.94	
	5	0.04	0.10	0.19	0.95	
	6	0.05	0.09	0.19	0.93	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.04	0.09	0.19	0.95	
标准偏差 S (mg/L)		5.16×10^{-3}	4.08×10^{-3}	8.16×10^{-3}	2.28×10^{-2}	
相对标准偏差 RSD (%)		11	4.6	4.3	2.4	

验证单位： 5

测试日期： 2018.04.23

平行号		试样				备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定 结果 (mg/L)	1	0.04	0.11	0.17	1.04	
	2	0.04	0.10	0.19	1.04	
	3	0.05	0.11	0.19	1.02	
	4	0.05	0.11	0.19	1.02	
	5	0.04	0.10	0.20	1.00	
	6	0.05	0.10	0.17	1.03	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.04	0.10	0.18	1.02	
标准偏差 S (mg/L)		5.48×10^{-3}	5.48×10^{-3}	1.22×10^{-2}	1.52×10^{-2}	
相对标准偏差 RSD (%)		14	5.5	6.8	1.5	

验证单位：_____ 6 _____

测试日期：_____ 2018.05.07 _____

平行号		试样				备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定 结果 (mg/L)	1	0.04	0.09	0.18	0.90	
	2	0.04	0.09	0.19	0.90	
	3	0.05	0.09	0.19	0.91	
	4	0.05	0.10	0.18	0.93	
	5	0.04	0.10	0.17	0.93	
	6	0.05	0.09	0.17	0.91	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.04	0.09	0.18	0.91	
标准偏差 S (mg/L)		5.48×10^{-3}	5.16×10^{-3}	8.94×10^{-3}	1.37×10^{-2}	
相对标准偏差 RSD (%)		13	5.6	5.0	1.5	

A.1.4 方法准确度测试数据

向 500 ml 空白水样中分别加入 0.25 ml、0.50 ml、1.00 ml、5.00 ml 石油类标准使用液 (100 mg/L)，配制成浓度为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、1.00 mg/L 的四个样品，按样品分析步骤全程序，每个浓度样品平行测定 6 次。计算每个浓度的平均值、相对误差。

表 A1-6 准确度测试数据

验证单位：_____ 1 _____

测试日期：_____ 2018.04.12 _____

平行号		试样				备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定 结果 (mg/L)	1	0.05	0.10	0.19	0.97	
	2	0.04	0.09	0.19	0.96	
	3	0.04	0.10	0.19	0.97	
	4	0.05	0.10	0.19	0.98	
	5	0.05	0.09	0.18	0.97	
	6	0.05	0.10	0.19	0.98	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.05	0.10	0.19	0.97	
样品理论浓度 μ (mg/L)		0.05	0.10	0.20	1.00	

相对误差 RE (%)	0	0	-5.0	-3.0	
-------------	---	---	------	------	--

验证单位：_____ 2 _____

测试日期：_____ 2018.04.16 _____

平行号		试样				备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定 结果 (mg/L)	1	0.04	0.09	0.19	0.93	
	2	0.05	0.10	0.19	0.89	
	3	0.05	0.09	0.18	0.90	
	4	0.06	0.08	0.19	0.90	
	5	0.05	0.09	0.19	0.86	
	6	0.06	0.09	0.20	0.88	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.05	0.09	0.19	0.89	
样品理论浓度 μ (mg/L)		0.05	0.10	0.20	1.00	
相对误差 RE (%)		0	-10.0	-5.0	-11.0	

验证单位：_____ 3 _____

测试日期：_____ 2018.04.18 _____

平行号		试样				备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定 结果 (mg/L)	1	0.05	0.09	0.19	0.97	
	2	0.05	0.09	0.19	0.96	
	3	0.04	0.09	0.19	0.99	
	4	0.05	0.10	0.18	0.96	
	5	0.05	0.10	0.18	0.99	
	6	0.05	0.09	0.19	0.99	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.05	0.09	0.19	0.98	
样品理论浓度 μ (mg/L)		0.05	0.10	0.20	1.00	
相对误差 RE (%)		0	-10.0	-5.0	-2.0	

验证单位：_____ 4 _____

测试日期：_____ 2018.04.19 _____

平行号		试样				备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定 结果 (mg/L)	1	0.04	0.09	0.19	0.93	
	2	0.04	0.09	0.21	0.99	
	3	0.05	0.09	0.19	0.96	
	4	0.04	0.09	0.19	0.94	
	5	0.04	0.10	0.19	0.95	
	6	0.05	0.09	0.19	0.93	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.04	0.09	0.19	0.95	
样品理论浓度 μ (mg/L)		0.05	0.10	0.20	1.00	
相对误差 RE (%)		-20.0	-10.0	-5.0	-5.0	

验证单位：_____ 5 _____

测试日期：_____ 2018.04.23 _____

平行号		试样				备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	
测定 结果 (mg/L)	1	0.04	0.11	0.17	1.04	
	2	0.04	0.10	0.19	1.04	
	3	0.05	0.11	0.19	1.02	
	4	0.05	0.11	0.19	1.02	
	5	0.04	0.10	0.20	1.00	
	6	0.05	0.10	0.17	1.03	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.04	0.10	0.18	1.02	
样品理论浓度 μ (mg/L)		0.05	0.10	0.20	1.00	
相对误差 RE (%)		-20.0	0.0	-10.0	2.0	

验证单位：_____ 6 _____

测试日期：_____ 2018.05.07 _____

平行号	试样	备注
-----	----	----

测定结果 (mg/L)	1	0.03	0.01	0.06	0.02	0.07	0.06	0.02	0.01L	0.01L	0.01L
	2	0.03	0.01	0.06	0.02	0.09	0.07	0.02	0.01L	0.01L	0.01L
	3	0.04	0.01	0.05	0.02	0.08	0.07	0.02	0.01L	0.01L	0.01L
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.03	0.01	0.06	0.02	0.08	0.07	0.02	0.01 L	0.01L	0.01L
相对误差 (%)		200		200		14.3		/		/	

验证单位： 3

测试日期： 2018.04.19

平行号		地表水						地下水		海水	
		样品 1		样品 2		样品 3					
		紫外法	红外法	紫外法	红外法	紫外法	红外法	紫外法	红外法	紫外法	红外法
测定结果 (mg/L)	1	0.01	0.01	0.09	0.01	0.06	0.01L	0.01	0.01L	0.01L	0.01L
	2	0.01	0.01	0.09	0.01	0.07	0.01 L	0.01	0.01 L	0.01 L	0.01 L
	3	0.01	0.01	0.08	0.01	0.07	0.01 L	0.01	0.01 L	0.01 L	0.01 L
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.01	0.01	0.09	0.01	0.07	0.01 L	0.01	0.01 L	0.01 L	0.01 L
相对误差 (%)		0		800		/		/		/	

验证单位： 4

测试日期： 2018.04.20

平行号		地表水						地下水		海水	
		样品 1		样品 2		样品 3					
		紫外法	红外法	紫外法	红外法	紫外法	红外法	紫外法	红外法	紫外法	红外法
测定结果 (mg/L)	1	0.01 L	0.01 L	0.07	0.04	0.03	0.02	0.01 L	0.01 L	0.01 L	0.01 L
	2	0.01 L	0.01 L	0.08	0.04	0.04	0.02	0.01 L	0.01 L	0.01 L	0.01 L
	3	0.01 L	0.01 L	0.08	0.04	0.03	0.02	0.01 L	0.01 L	0.01 L	0.01 L
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.01 L	0.01 L	0.08	0.04	0.03	0.02	0.01 L	0.01 L	0.01 L	0.01 L
相对误差 (%)		/		100		50.0		//		//	

验证单位： 5

测试日期： 2018.04.23

平行号		地表水						地下水		海水	
		样品 1		样品 2		样品 3					
		紫外法	红外法	紫外法	红外法	紫外法	红外法	紫外法	红外法	紫外法	红外法
测定结果 (mg/L)	1	0.01	0.01L	0.03	0.02	0.07	0.05	0.02	0.01L	0.02	0.01L
	2	0.02	0.01L	0.03	0.02	0.06	0.07	0.02	0.01L	0.01	0.01L
	3	0.01	0.01L	0.03	0.02	0.07	0.06	0.01	0.01L	0.01	0.01L
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.01	0.01 L	0.03	0.02	0.07	0.06	0.02	0.01 L	0.01	0.01 L
相对误差 (%)		/		50.0		16.7		/		/	

验证单位： 6

测试日期： 2018.05.08

平行号		地表水						地下水		海水	
		样品 1		样品 2		样品 3					
		紫外法	红外法	紫外法	红外法	紫外法	红外法	紫外法	红外法	紫外法	红外法
测定结果 (mg/L)	1	0.10	0.05	/	/	/	/	0.01L	0.01L	0.01L	0.01L
	2	0.10	0.07	/	/	/	/	0.01L	0.01L	0.01L	0.01L
	3	0.09	0.07	/	/	/	/	0.01L	0.01L	0.01L	0.01L
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.10	0.06	/	/	/	/	0.01 L	0.01 L	0.01 L	0.01 L
相对误差 (%)		66.7		/		/		/		/	

A.2 方法验证数据汇总（以下结果均按照 GB/T6379.6-2009 进行了异常数据的剔除）

A.2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

表 A2-1 方法检出限、测定下限数据汇总表

实验室编号	试样	
	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1	0.010	0.040
2	0.005	0.020
3	0.008	0.032
4	0.006	0.024

5	0.006	0.024
6	0.007	0.028

结论：六家实验室测定方法检出限的最大值为 0.01 mg/L。

A.2.2 方法精密度测试数据汇总

表 A2-2 精密度测试数据汇总表

单位：

mg/L

实验 室号	浓度 1			浓度 2			浓度 3			浓度 4		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	0.05	5.16×10^{-3}	11	0.10	5.16×10^{-3}	5.2	0.19	4.08×10^{-3}	2.2	0.97	7.53×10^{-3}	0.8
2	0.05	7.53×10^{-3}	16	0.09	6.32×10^{-3}	7.1	0.19	6.32×10^{-3}	3.4	0.89	2.34×10^{-2}	2.7
3	0.05	4.08×10^{-3}	8.2	0.09	5.16×10^{-3}	5.8	0.19	5.16×10^{-3}	2.8	0.98	1.51×10^{-2}	1.6
4	0.04	5.16×10^{-3}	11	0.09	4.08×10^{-3}	4.6	0.19	8.16×10^{-3}	4.3	0.95	2.28×10^{-2}	2.4
5	0.04	5.48×10^{-3}	14	0.10	5.48×10^{-3}	5.5	0.18	1.22×10^{-2}	6.8	1.02	1.52×10^{-2}	1.5
6	0.04	5.48×10^{-3}	13	0.09	5.16×10^{-3}	5.6	0.18	8.94×10^{-3}	5.0	0.91	1.37×10^{-2}	1.5
\bar{x}	0.04			0.09			0.19			0.95		
S'	5.48×10^{-3}			5.16×10^{-3}			5.16×10^{-3}			4.76×10^{-2}		
RSD' (%)	14			5.8			2.8			5.1		
重复性限 r	0.02			0.01			0.02			0.05		
再现性限 R	0.02			0.02			0.02			0.14		

结论：六家实验室分别对配制浓度为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L 和 1.00 mg/L 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：8.2%~16%、5.2%~7.1%、2.2%~6.8%、0.8%~2.7%；实验室间相对标准偏差分别为：14%、5.8%、2.8%和 5.1%；重复性限分别为：0.02 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L 和 0.05 mg/L；再现性限分别为：0.02 mg/L、0.02 mg/L、0.02 mg/L 和 0.14 mg/L。

A.2.3 方法准确度测试数据汇总

表 A2-3 准确度测试数据汇总表

单位：mg/L

实验室号	样品1		样品2		样品3		样品4	
	\bar{x}_i	RE _i (%)	\bar{x}_i	RE _i (%)	\bar{x}_i	RE _i (%)	\bar{x}_i	RE _i (%)
1	0.05	0	0.10	0	0.19	-5.0	0.97	-3.0
2	0.05	0	0.09	-10.0	0.19	-5.0	0.89	-11.0

3	0.05	0	0.09	-10.0	0.19	-5.0	0.98	-2.0	
4	0.04	-20.0	0.09	-10.0	0.19	-5.0	0.95	-5.0	
5	0.04	-20.0	0.10	0	0.18	-10.0	1.02	2.0	
6	0.04	-20.0	0.09	-10.0	0.18	-10.0	0.91	-9.0	
$\overline{RE}(\%)$	-10		-6.7		-6.7		-4.7		
$S_{RE}(\%)$	11.0		5.2		2.6		4.8		

结论：六家实验室分别对配制浓度为0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L和1.00 mg/L的统一样品进行测定，相对误差范围分别为：-20.0%~0、-10.0%~0、-10.0%~-5.0%和-11.0%~2.0%；相对误差最终值分别为：(-10.0±22.0)%、(-6.7±10.0)%、(-6.7±5.2)%和(-4.7±9.6)%。

A.2.4方法比对测试数据汇总

表 A2-4 方法比对测试数据汇总表

实验 室号	地表水 1		地表水 2		地表水 3		地下水		海水	
	紫外法	红外法	紫外法	红外法	紫外法	红外法	紫外法	红外法	紫外法	红外法
1	0.02	0.01	0.05	0.04	0.08	0.03	0.01	0.01L	0.01L	0.01L
2	0.03	0.01	0.06	0.02	0.08	0.07	0.02	0.01L	0.01L	0.01L
3	0.01	0.01	0.09	0.01	0.07	0.01L	0.01	0.01L	0.01L	0.01L
4	0.01L	0.01L	0.08	0.04	0.03	0.02	0.01L	0.01L	0.01L	0.01L
5	0.01	0.01L	0.03	0.02	0.07	0.06	0.02	0.01L	0.01	0.01L
6	0.10	0.06	/	/	/	/	0.01L	0.01L	0.01L	0.01L

A.3 方法验证结论

A.3.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由。

异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行。在统计分析时未发现异常值。

A.3.2 方法特性指标的描述

(1) 检出限

当样品体积为 500 ml，萃取液体积为 25 ml，使用 2 cm 比色皿时，方法检出限为 0.01 mg/L，测定下限 0.04 mg/L。

(2) 精密度

六家实验室分别对配制浓度为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L 和 1.00 mg/L 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：8.2%~16%、5.2%~7.1%、2.2%~6.8%、0.8%~2.7%；实验室间相对标准偏差分别为：14%、5.8%、2.8%和 5.1%；重复性限分别为：

0.02 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L 和 0.05 mg/L；再现性限分别为：0.02 mg/L、0.02 mg/L、0.02 mg/L 和 0.14 mg/L。

(3) 准确度

六家实验室分别对配制浓度为0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L和1.00 mg/L的统一样品进行测定，相对误差范围分别为：-20.0%~0、-10.0%~0、-10.0%~-5.0%和-11.0%~2.0%；相对误差最终值分别为：(-10.0±22.0)%、(-6.7±10.0)%、(-6.7±5.2)%和(-4.7±9.6)%。