

《水质 石油类的测定 荧光分光光度法
（征求意见稿）》
编制说明

《水质 石油类的测定 荧光分光光度法》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	2
2.1 石油类的环境危害.....	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	8
3.1 测定石油类的方法.....	8
3.2 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.....	10
3.3 文献方法研究.....	12
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	13
4.1 标准制修订的基本原则.....	13
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.....	19
5.4 仪器和设备.....	20
5.5 样品.....	20
5.6 分析步骤.....	21
5.7 结果计算.....	34
5.8 实验室内方法特性指标.....	34
5.9 质量保证与质量控制.....	37
5.10 荧光法和红外法的比较.....	37
6 方法验证	39
6.1 方法验证方案.....	39
6.2 方法验证过程.....	39
6.3 方法验证数据统计.....	39
6.4 方法验证结论.....	39
7 与开题报告的差异说明	40
8 标准实施建议	40
9 参考文献	40
附 1	42

《水质 石油类的测定 荧光分光光度法》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，生态环境部环境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 荧光分光光度法”的验证转化工作任务。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2017年11月任务下达后，天津市生态环境监测中心立即成立标准编制组，专门承担此项标准的研究制订工作，并完成了任务书和合同书的填报。编制组成员中包括有多年水质石油类分析工作经验的同志和目前从事该项目分析工作的同志。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2017年11~12月，根据《国家环保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，并根据国内相关质量标准，对目前水质石油类测定的分析方法、研究进展以及存在问题进行归纳和总结。在整理借鉴的基础上，对方法中涉及的样品前处理方法、分析方法和干扰消除等主要内容进行了初步的研究和探讨，在整理借鉴的基础上确定了方法的技术路线和主要研究内容。

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，进行了标准物质种类调查、萃取剂筛选、取样体积的确定、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）进行了实际样品的比对实验，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，生态环境部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）本方法的适用范围修改为适用于地表水和地下水在pH小于2的条件下，被正己烷萃取的物质的测定；

（2）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；

- (3) 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；
- (4) 进一步优化实验过程，尽快完成征求意见稿；
- (5) 通过实验室间验证实验结果确定质量控制指标；
- (7) 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。

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它要求，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、荧光法和现行行标红外法）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~2018年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标准征求意见稿技术审查会，审查委员会通过了对本标准的征求意见稿技术审查。

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 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^[2]。

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^[3-5]。

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，阻碍根系的呼吸与吸收功能，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^[6-7]。

2.1.2.2 主要来源

水体的石油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。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^[8-10]。据统计，我国每年排入海洋的石油达 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标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，其污染物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	0.3				
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 前建设单位		10	10	30
		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	GB20426-2006	采煤	现有生产线	新建（扩、改）生产线		

标准名称	标准号	浓度限值 (单位: mg/L)			
		废水	10	5	
排放标准		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	GB 31570-2015	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、环境承载能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、环境承载能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	
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	GB13458-2013	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、环境承载能力开始减弱等地区的企业		直接排放	1
				间接排放	3
铁合金工业污染物 排放标准	GB28666-201	2015年1月1日起新建企业		直接排放	5
				间接排放	10
		国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业		直接排放	3
				间接排放	5
再生铜、铝、铅、锌 工业污染物 排放标准	GB 31574-2015	2017年1月1日起现有企业		直接排放	3
				间接排放	10
		国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业		直接排放	1

标准名称	标准号	浓度限值 (单位: mg/L)		
		排放类型	限值	备注
		能力开始减弱等地区的企业	间接排放	3
橡胶制品工业污染物 排放标准	GB 27632-2011	2014年1月1日起新建企业	直接排放	1
			间接排放	10
		国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱	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
		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

标准名称	标准号	浓度限值（单位：mg/L）		
			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 排放标准	GB13458-2001	大型	5	
		中型	5	
兵器工业水污染排放标 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

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，现行的行业标准《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》（HJ 637-2012）中的萃取剂——四氯化碳被确定为全球禁止使用的试剂，即将全面停用，寻找到合适的萃取剂和切实可行的分析方法刻不容缓。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 测定石油类的方法

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

方法名称	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 1370~1380 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，较重的石油成分不能被萃取。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，不利于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，带有共扼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油类物质发出荧光，测定 360 nm 发射波长的荧光强度，其相对荧光强度与正己烷中芳烃的浓度成正比。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，通过标准曲线法计算油类的含量。

3.2 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（ISO9377-1 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（ISO9377-22000）。

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 1~25 mg/L 的标准系列，以 2930 cm⁻¹、2960 cm⁻¹、3030 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 1L 样品，用 100ml 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。

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

2011 年美国材料与试验协会（ASTM）颁布了以环己烷为萃取剂的中红外激光光谱法（ASTM D7678-11）。该方法是用环烷烃（如环己烷）萃取酸化样品中的油和脂，测定 1370-1380cm⁻¹ 波长区间的红外吸收。该方法的测定范围为 0.5~1000 mg/L。

国外相关标准分析方法^[11-13]见表 3。

表 3 国外水中石油类测定相关标准分析方法

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	2930cm ⁻¹ , 2960cm ⁻¹ , 3030cm ⁻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 36~69℃ 的烃类 (如正己 烷、正戊 烷)	/	0.1	2000
欧洲标准化委 员会 (CEN)	水质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
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	/	/	2004
	中红外激光光谱法 (ASTM D7678-11)	环己烷	/	/	2011

3.2 国内相关分析方法研究

我国测定石油类物质的标准方法有重量法、红外法、紫外法、荧光法、气相色谱法等。
相关标准分析方法^[14-17]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	2930cm ⁻¹ , 2960cm ⁻¹ , 3030cm ⁻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(C10-C40)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(C6-C9)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	
紫外分光光度法	《水和废水监测分析方法》(第三版)	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	国家环境保护总局
荧光光度法			二氯甲烷	365 nm	0.002~20	
重量法		/	石油醚	/	≥10	
红外分光光度法	《水和废水监测分析方法》(第四版)	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	2930cm ⁻¹ , 2960cm ⁻¹ , 3030cm ⁻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	2930cm ⁻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: 310nm, 发射波长: 360nm,	0.001	
重量法			/	正己烷	/	
称量法		/	石油醚	/	/	卫生部 国家标准化管理委员会
紫外分光光度法	《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	
荧光光度法			二氯甲烷	365 nm	0.025	
荧光分光光度法			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	

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	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: 310nm, 发射波长: 360nm,	0.015~50 mg/L	

3.3 文献方法研究

文献资料大部分围绕荧光分光光度法测定水中石油类的操作步骤、特性指标、干扰消除等方面展开。

蒋宏图^[18]等使用分子荧光光度法测定水中石油类物质,认为该法不仅具有较高的选择性、检出限较低,而且所用的溶剂正己烷属于环保型有机试剂,是测定石油类物质的一种优质检测方法。方法的标准样品加标回收率在 93.0%~106%之间,相对误差在-2.2%~3.3%之间,相对标准偏差在 1.0%~4.9%之间;方法的实际样品加标回收率在 63.2%~139%之间,相对标准偏差在 20.6%~29.8%之间。方法的检测范围宽,在 0.015~50 mg/L 范围内线性良好,测定结果令人满意。

李丹^[19]研究了荧光分析法的原理、水中油类物质的荧光特性以及检测方法和装置。提出了荧光分光光度法测定水中石油类的可行性。

易黎丽^[20]等研究了中石化炼油厂出口处含油污水在 5~55℃, pH 3~12 范围内的荧光光谱特性。结果表明,温度只对含油污水的荧光强度有影响,而不改变荧光峰位置;在酸性条件下荧光峰右移,从 413 nm 移到 426.5 nm;且荧光强度随酸性增强而递增。碱性条件下随着碱性增强荧光强度降低,但荧光峰的位置没有移动,始终保持在 398 nm。温度和 pH 值是含油污水荧光特性的两个重要影响因素,必要时需进行温度和 pH 值的校正补偿,可提高污水中油种类及含量检测的准确度。

王冬梅^[21]对荧光法测定水质石油类的干扰物质及消除方法做了研究,提出正干扰较少,而产生负干扰作用的物质较多,如元素态硫、邻硝基酚、间硝基酚和丙酮,建议采用标准加入法予以消除干扰。

程毅^[22]等在测定重污染、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。

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）、《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》（GB 17378.3-2007）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《水质 石油类的测定 分子荧光光度法》（SL 366-2006）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中石油类测定的荧光分光光度法。具体异同见表5。

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》（HJ/T 168-2010）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》（HJ/T 168-2010）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体的分析要求。

（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。

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 366-2006	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	地表水、地下水及饮用 水	地表水、地下水、海水
标准物质		20 号重柴油和润滑油	——	正十六烷、异辛烷和苯按 65:25:10 的体积比配制	20 号重柴油和润滑油	20 号重柴油和润滑油
样品测 定过程 条件优 化	破乳	硫酸	硫酸、氯化钠	/	静置或搅拌等物理方法	滴加无水乙醇或离心
	萃取剂	石油醚	石油醚或环己烷	四氯化碳	正己烷	正己烷
	萃取剂 用量	20 ml	15 ml	地表水和地下水： 25 ml 工业废水和生活污水： 50 ml	30 ml	25 ml
	取样体积	500 ml	500 ml~1000 ml	地表水和地下水： 1000 ml 工业废水和生活污水： 500 ml	——	500 ml
	萃取时间	2 min /次	2 min /次	3 min	2 ~3min /次	2 min
	萃取次数	2 次	3 次	1 次	3 次	1 次
	萃取液 脱水方式	——	——	在萃取液中加入 无水硫酸钠	加入无水硫酸钠	在萃取液中加入无水硫 酸钠

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》（HJ/T 168-2010）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。

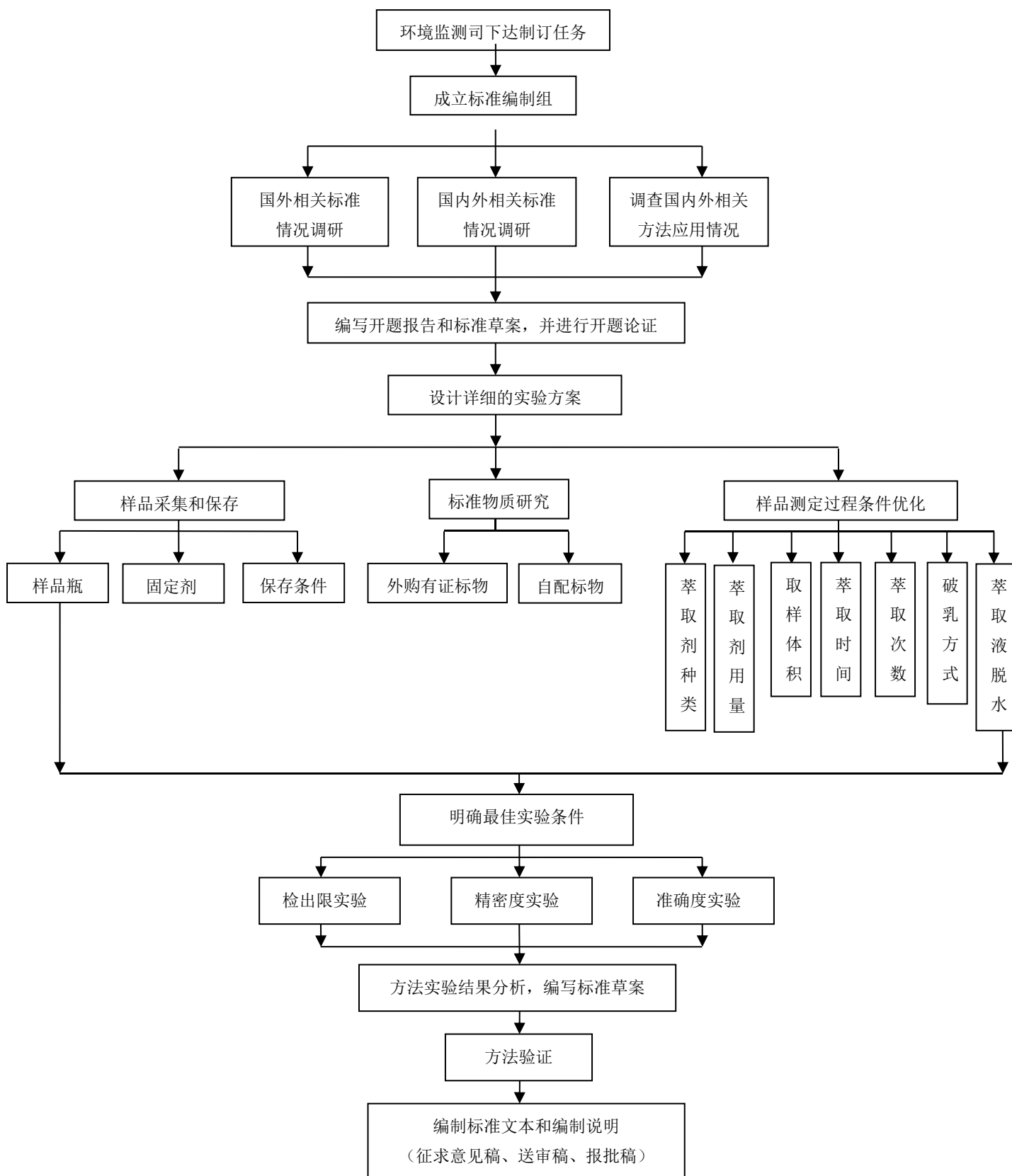


图 1 标准制修订的技术路线图

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荧光分光光度法。

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

5.2.1 荧光的产生过程

荧光的产生过程包括吸收光能、激发及去活化三个阶段^[23-24]。

物质收到光照射时部分或全部吸收入射光能量，在此过程中物质分子接收到光子能量，使得电子从较低能级跃迁至较高能级。在光的吸收过程中发生能量的转移。

当物质吸收了一定频率的辐射能之后，分子中的电子由原来的基态跃迁至激发态的不同振动能级，这一过程称为激发。

处于激发态的分子不稳定，在较短的时间可通过不同途径释放多余的能量（辐射或非辐射跃迁）回到基态，这个过程称为“去活化过程”。激发态分子以无辐射形式跃迁至第一电子激发态的最低能级，再以辐射跃迁的方式回到基态，在这个过程中伴随发出比激发波长长的光，称之为荧光。荧光能持续到终止激发光照后 $10^{-9}\text{s}\sim 10^{-6}\text{s}$ 。

5.2.2 荧光强度与溶液浓度的关系

荧光是荧光物质在吸收之后发射出的波长较长的辐射，溶液的荧光强度与该溶液的吸光程度及溶液总荧光物质的量子产率有关。根据朗博-比尔定律（Lambert-Beer），对于某种荧光物质的稀溶液，在一定频率和一定强度的激发光照射下，荧光强度和溶液的浓度成正比。荧光强度与溶液浓度呈线性关系只限于浓度较小的溶液，当其他条件恒定时，溶液浓度增大到一定程度，荧光强度不再增加，而且常随着溶液浓度的继续增加而下降。

5.2.3 环境因素对荧光的影响

荧光物质所处的环境对荧光物质的荧光光谱和荧光强度的影响不容忽略，在荧光分析中应注意考虑这些因素的影响，了解和应用这些重要因素，可以提高荧光分析的灵敏度和选择性，比较重要的环境影响因素主要有一下几种：

（1）溶剂的影响，分为一般的溶剂效应和特殊的溶剂效应，溶剂对荧光强度、光谱最大波长位置、荧光光谱谱带形状都有影响，荧光强度一般随着溶剂极性的增大而增强；

（2）温度的影响，随着温度的降低，荧光物质的荧光量子产率和荧光强度都增大。随着温度的升高，荧光量子产率通常会呈下降的趋势，但也有些例外，溶液中如有猝灭剂存在时，温度对于分子的扩散、活化分子内部能量转化以及对于溶液中各种平衡均有一定影响；

(3) pH 的影响, 大多数含有酸性或碱性基团的芳香族化合物对溶剂的 pH 和氢键能力变化非常敏感。溶液的 pH 值对荧光光谱和荧光强度的影响, 可以用来提高荧光分析的选择性;

(4) 氢键的影响, 将影响物质的实际光谱移动, 通常只有大量测量在改变氢键能力和介电常数的不同溶剂的荧光光谱之后, 才能区分氢键效应和溶剂极性对光谱的影响;

(5) 重原子效应, 通常使分子的荧光量子产率下降, 磷光的量子产率升高;

(6) 表面活性剂的影响, 由于表面活性剂对荧光测定具有增容、增敏和增稳等独特的性质, 被认为是提高荧光测量灵敏度的有效途径;

(7) 光解作用和光互变异构现象;

(8) 散射光和拉曼光的影响, 在荧光分析中常常遇到溶剂的瑞利散射光、容器表面的散射光、丁泽尔效应以及拉曼光的干扰。前三种散射光的波长与激发波长一样, 拉曼光的更长但强度很弱, 仅及荧光强度的千分之一;

(9) 其他溶质的影响, 荧光体可能与其他溶质发生化学反应、能量转移、电荷转移或碰撞作用等过程而导致荧光体的荧光猝灭现象。

5.2.4 荧光峰位及谱带宽度

发射光谱和激发光谱的峰值波长的对应波段所在的波长位置称为荧光峰位。峰位是荧光分析法定性鉴别的重要依据。谱带宽度通常用荧光峰强度值的一半位置处所对应的波长范围来表示, 即通常所说的半波宽表示法。

5.2.5 荧光物质的荧光特性

物质的荧光强度随激发光波长和发射光波长而变化的函数关系, 可通过荧光物质的激发光谱和发射光谱从两个不同的侧面反映出来。激发光谱、发射光谱的测定是荧光物质定性鉴别和定量分析的重要方法, 但也存在一定的局限性。

(1) 激发光谱

不同波长的激发光所引起的荧光的相对效率可通过测量荧光物质的发光通量随波长变化的谱图而获得, 即激发光谱。在不同的荧光测量仪器上测量同一荧光物质所得到的激发光谱并不尽相同。由于荧光物质的激发过程与物质吸收能量的过程同步, 导致激发光谱和吸收光谱的形状区别不明显, 但荧光物质的激发光谱特性并不完全等同于物质的吸收特性。

(2) 发射光谱

荧光发射光谱, 又称荧光光谱。发射光谱表征的是荧光强度与对应的发射波长的关系。不同激发波长下对应的荧光度可通过扫描发射单色器而得到, 因为在保持激发光的波长和强度不变的前提下, 荧光会通过发射单色器照射到检测器上。荧光物质所发射的荧光在各种波长组分的相对强度可借助于发射光谱来表示, 并可作为荧光测定时激发波长的选择依据, 可供定性鉴别荧光物质。荧光光谱对于荧光分析具有特定的意义。由于 Stokes 位移, 荧光物质的发射波长总是大于相应的激发波长。

综上，荧光法测定水中石油类的原理可概括为：水中的石油类物质用正己烷萃取后，经激发光谱照射，分子产生跃迁，当分子从激发态返回基态的振动能级时，以荧光形式释放吸收的能量发出荧光，荧光强度在一定浓度范围内与水中石油类的含量成正比。

5.2.6 荧光与分子结构的关系

当分子因吸光而被激发到电子激发态后，它可能以发射荧光、内转化及光化学反应等途径失去自身过剩的能量而返回基态。强荧光物质必须具有以下特性：

- (1) 具有大的共轭 π 键体系结构；
- (2) 具有刚性的平面结构；
- (3) 具有供电子取代基；
- (4) 具有最低的单线电子激发态。

大部分荧光物质都具有芳香环或杂环，荧光强度随芳香环的增大而增强，荧光峰也随之向长波方向移动。通常，由于邻位、对位取代基和 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 等供电子基团的存在而使得荧光物质的荧光增强；由于间位取代基、羰基、硝基等吸电子基团和 $-\text{NHCOCH}_3$ 等重原子基团（一般指卤族元素 Cl, Br, I）的存在而使得荧光减弱、磷光增强。

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，实验用水为蒸馏水或去离子水。

- (1) 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/ml}$ 。
- (2) 正己烷(C_6H_{14})，色谱纯。

说明：萃取剂的选择理由见 5.6.2.1。

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

说明：无水乙醇用于破乳。

- (4) 无水硫酸钠(Na_2SO_4)。

于 550°C 下灼烧 4 h，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) 硅酸镁(MgSiO_3)：60目~100目。

于 550°C 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) 石油类标准贮备液： $\rho=1000 \text{ mg/L}$ 。

直接购买市售正己烷体系适用于荧光分光光度法测定的有证标准物质。

- (7) 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（6）于 100 ml 容量瓶中，用正己烷（2）定容，摇匀，临用现配。

（8）玻璃棉。

用正己烷（2）浸洗并晾干，置于干燥玻璃瓶中，备用。

（9）硅酸镁吸附柱。

将内径10mm、长约200mm的玻璃层析柱出口处填塞少量玻璃棉（8），再将硅酸镁（5）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）荧光分光光度计：激发波长 250 nm~700 nm；发射波长 250 nm~700nm。

（3）比色皿：1 cm 石英荧光比色皿。

（4）分液漏斗：1 000ml，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》（GB 17378.3-2007）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 $\text{pH} \leq 2$ 后 7d 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 $\text{pH} \leq 2$ ，如样品不能在 24h 内测定，应在 2~5℃ 下冷藏保存，3d 内测定。

《水质 石油类的测定—分子荧光光度法》（SL 366-2006）中规定水样采集后应立即加入（1+1）硫酸溶液进行酸化，使水样的 pH≤2，并于约 4℃ 下保存，24h 内进行测定，也可进行萃取后，4℃ 下保存，1 周内进行测定。

《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。正是由于这些物质的复杂性和不确定性，在分析测试过程中采用何种石油类标准物质将直接影响石油类监测结果的准确性和可比性。

目前，市面上可见的石油类有证标准物质主要有两种，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。文献中有自制油类标准物质的建议，通过不断萃取浓缩受污染的水质样品后，重量法制得，此法对分析某一特定区域的石油类污染更具针对性，但过程繁琐，可操作性差，遇到其他污染区域或不同污染类型的情况时，又需重新制备标准油，给分析工作带来了诸多不便。

编制组采用 3 种标准物质分别绘制标准曲线，仪器响应值及线性结果见表 6。

表 6 不同标准物质标准曲线绘制情况

标准物质成分	标准曲线						
	标准曲线浓度点 (mg/L)	0	0.2	1.0	2.0	10.0	20.0
标准物质采用 HJ 油标准（编号 GBW(E)080913，成分是 20 号重柴油和润滑油）正己烷稀释。	仪器响应值	0.811	5.840	29.202	58.413	292.331	598.033
	截距 a=-1.76 斜率 b=29.8 相关系数 r=0.9999						
	标准样品（BW012）保证值及不确定度：5.00±7% mg/L 测定结果为 4.95 mg/L						

标准物质采用正十六烷、异辛烷、苯纯品按照 65: 25: 10 (体积分数) 配制而成, 正己烷稀释。	标准曲线浓度点 (mg/L)	0	0.2	1.0	2.0	10.0	20.0
	仪器响应值	-0.012	0.350	0.369	3.043	3.204	3.605
	不存在线性关系, 响应值很低						
标准物质采用大港石油原油, 重量法配制, 正己烷稀释。	标准曲线浓度点 (mg/L)	0	0.2	1.0	2.0	10.0	20.0
	仪器响应值	0.015	5.811	31.088	65.871	308.500	605.372
	截距 a=1.877 斜率 b=30.3 相关系数 r=0.9999						

由上表可知, 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、异辛烷和苯纯品不适宜作为荧光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”作为荧光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 样品测定过程条件优化

5.6.2.1 萃取剂的筛选

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;
- (5) 操作安全, 不易燃, 低毒环保;
- (6) 价格低廉, 容易购买。

根据国内外标准方法和文献查询情况可知, 荧光分光光度法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, 普遍杂质较多, 其中含有的杂质多为带苯环的芳香族化合物, 使用前进行重蒸馏处理又比较繁琐, 因此实用性差。

正己烷有微弱的特殊气味，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。开题论证会的专家意见中指出：本方法的适用范围修改为适用于地表水和地下水在pH<2的条件下，被正己烷萃取的物质的测定。因此，本标准萃取剂确定为正己烷。

标准编制组采用两种型号的荧光分光光度计考察了不同生产厂家和不同纯度的正己烷荧光响应值（以空气做参比），结果见表7。

表 7 不同厂家或纯度正己烷的实验数据

生产厂家	级别	荧光响应值	
		RF5301 型荧光分光光度计	F-7000 型荧光分光光度计
国药	分析纯	285.701	81.23
		270.366	78.65
		293.112	85.39
麦克林	分析纯	81.233	24.07
		79.243	26.11
		60.115	22.68
科密欧	分析纯	16.298	3.01
		10.722	3.56
		14.369	2.68
阿拉丁	分析纯	20.045	2.33
		15.496	2.10
		17.696	2.85
国药	优级纯	8.102	1.95
		6.589	1.88
		7.220	1.90
阿拉丁	色谱纯	0.736	0.301
		0.788	0.297
		0.792	0.355
Merck	色谱纯	0.608	0.255
		0.555	0.269
		0.639	0.247
DIKMA	色谱纯	0.721	0.222
		0.806	0.231
		0.849	0.257
康科德	色谱纯	0.896	0.406
		0.854	0.429
		0.869	0.417
Fisher	色谱纯	0.511	0.536
		0.754	0.508
		0.629	0.511

从表7结果可以看出：分析纯和优级纯的正己烷荧光响应值高，色谱纯正己烷的荧光响应值低；不同厂家、不同型号的仪器对同一样品的荧光响应值存在差异，无法规定合格正己烷的具体背景值数据。此外，分析纯和优级纯的正己烷荧光响应值偏高且不稳定，会对检出限的实验数据产生较大影响。分析纯和优级纯的正己烷价格与色谱纯相当，因此，可直接购买色谱纯的正己烷，以简化操作步骤。

5.6.2.2 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。《水质 石油类的测定 分子荧光光度法》（SL 366 -2006）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》（GB 17378.4-2007）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1:10，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8和表9。

表 8 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 (mg/L)	相对误差 (%)
25	500	1:20	0.488	0.500	-2.4
			0.981	1.00	-1.9
	1000	1:40	0.477	0.500	-4.6
			0.962	1.00	-3.8
50	500	1:10	0.471	0.500	-5.8
			0.955	1.00	-4.5
	1000	1:20	0.486	0.500	-2.8
			0.968	1.00	-3.2

表 9 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	实际样品测定值 (mg/L)	加标样测定值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	回收率 (%)
25	500	1:20	0.048	0.135	0.100	87.0
			0.047	0.139		92.0
	1000	1:40	0.040	0.128		88.0
			0.043	0.129		86.0
50	500	1:10	0.052	0.141		89.0
			0.045	0.130		85.0
	1000	1:20	0.046	0.135		89.0
			0.049	0.139		90.0

由表 8 和表 9 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-4.6%~-3.8%，实际样品的加标回收率为 86.0%~88.0%；比例为 1:20 时，配制样品测

定的相对误差为-3.2%~1.9%，实际样品的回收率为 87.0%~92.0%；比例为 1:10 时，配制样品测定的相对误差为-5.8%~-4.5%，实际样品的回收率为 85.0%~89.0%。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。

5.6.2.3 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，结果见表 10 和图 2。

表 10 不同萃取时间对实际样品加标回收率的影响

萃取时间 (min)	实际样品 1 (石油类 0.008 mg/L)			实际样品 2 (石油类 0.022 mg/L)			实际样品 3 (石油类 0.048 mg/L)		
	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	0.023	0.020	75.0	0.061	0.050	78.0	0.126	0.100	78.0
1	0.024	0.020	80.0	0.063	0.050	82.0	0.130	0.100	82.0
2	0.025	0.020	85.0	0.065	0.050	86.0	0.135	0.100	87.0
3	0.025	0.020	85.0	0.065	0.050	86.0	0.135	0.100	87.0
5	0.024	0.020	80.0	0.063	0.050	82.0	0.132	0.100	84.0

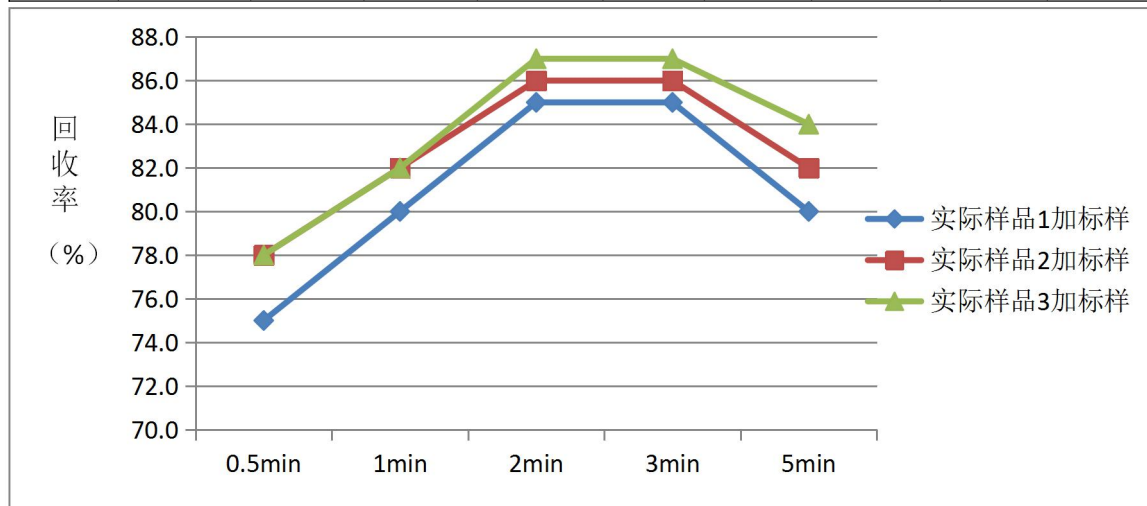


图 2 不同萃取时间的实际样品加标回收率结果

由表 10 和图 2 可见，萃取时间小于 2 min 时，实际样品的加标回收率较低，2 min 时达到最高，3 min 时变化不大，基本与 2 min 时的结果相同，5 min 时明显下降，这是由于随着萃取振摇时间的延长，样品乳化程度增加，易造成回收率降低。因此将萃取时间确定为 2 min。

5.6.2.4 萃取次数

为了确定萃取次数与回收率之间的关系，开展以下萃取试验：

(1) 一次萃取：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，需适当补加无水硫酸钠直至不再结块。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，10 mm 石英荧光比色皿、在激发波长 310nm、发射波长 360nm 处，测量荧光强度。重复测定 6 次。

(2) 两次萃取：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）。先加入 15.0 ml 正己烷，再加入 10.0ml 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11。

表 11 一次萃取回收率测定结果

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	0.005	0.013	0.022	0.039	0.048	0.142
	2	0.007	0.012	0.025	0.043	0.051	0.147
	3	0.006	0.015	0.023	0.040	0.047	0.140
	4	0.006	0.014	0.024	0.041	0.049	0.143
	5	0.008	0.017	0.024	0.042	0.049	0.142
	6	0.006	0.014	0.026	0.045	0.051	0.148
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (mg/L)		0.006	0.014	0.024	0.042	0.049	0.144
相对标准偏差 RSD (%)		16.3	12.2	5.9	5.2	3.3	2.2
加标量 (mg/L)		0.010		0.020		0.100	
加标回收率 P (%)		80.0		90.0		95.0	

表 12 两次萃取回收率测定结果

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	0.005	0.014	0.022	0.040	0.048	0.143
	2	0.007	0.015	0.025	0.041	0.051	0.145
	3	0.006	0.012	0.023	0.040	0.047	0.136

	4	0.006	0.013	0.024	0.043	0.049	0.147
	5	0.008	0.016	0.024	0.042	0.049	0.144
	6	0.006	0.013	0.026	.045	0.051	0.145
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (mg/L)		0.006	0.014	0.024	0.042	0.049	0.143
相对标准偏差 RSD (%)		16.3	10.6	5.9	4.7	3.3	2.7
加标量 (mg/L)		0.010		0.020		0.100	
加标回收率 P (%)		80.0		90.0		94.0	

由表 11、表 12 可见，一次萃取的回收率为 80.0%~95.0%，两次萃取的回收率为 80.0%~94.0%，二者没有明显差异，均能满足需要。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，萃取效率已基本达到最大值。因此，为简化步骤，提高效率，采取一次萃取方式。

5.6.2.5 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 13。

表 13 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	0.186	0.482	0.983
	2	0.194	0.490	0.992
	3	0.193	0.492	0.979
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.191	0.488	0.985
相对标准偏差 RSD (%)		2.3	1.1	0.7
样品理论浓度 μ (mg/L)		0.200	0.500	1.00
相对误差 RE (%)		-4.5	-2.4	-1.5

由表 13 可见，自取萃取样品测定结果的相对标准偏差为 0.7%~2.3%，相对误差为 -4.5%~-1.5%，能满足实验要求。

5.6.2.6 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，乳化现象对无水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，会干扰测定结果。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）、废止的《水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法》（GB/T 16488-1996）中，通过加入氯化钠做破乳剂，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：

（1）静置分层。乳化液是热力学不稳定体系，如果将其静置过夜，可自然分层。但此方法过于费时，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清洁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，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，破乳的效果较好。

（6）离心。将乳化液移入离心管中，进行高速离心分离。破乳率随离心转数的增加而增大，也随作用时间的延长而增大。

（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,且乙醇在荧光光度计的激发波长 310nm、发射波长 360nm 处无响应,因此不会干扰测定结果。

考察离心的破乳效果时,将三个水样(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 3min,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,在样品乳化程度较重时可选择滴加乙醇的方式破乳;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。

5.6.2.6 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,尽管正己烷属于低毒性物质,但长时间的过滤,对分析人员的身心健康会产生一定的危害。

方式(2)对于发生轻度乳化的样品,破乳化和干燥可以同时完成,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,操作性更强。

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14。

表 14 两种脱水方式对样品加标回收率的影响

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	0.005	0.013	0.048	0.136	0.005	0.013	0.048	0.142
	2	0.007	0.012	0.051	0.133	0.007	0.012	0.051	0.147
	3	0.006	0.015	0.047	0.131	0.006	0.015	0.047	0.140
	4	0.006	0.014	0.049	0.130	0.006	0.014	0.049	0.143
	5	0.008	0.017	0.049	0.137	0.008	0.017	0.049	0.142
	6	0.006	0.016	0.051	0.132	0.006	0.014	0.051	0.148

平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (mg/L)	0.006	0.014	0.049	0.133	0.006	0.014	0.049	0.144
相对标准偏差 RSD (%)	16.3	12.9	3.3	2.1	16.3	12.2	3.3	2.2
加标量 (mg/L)	0.010		0.100		0.010		0.100	
加标回收率 P (%)	80.0		84.0		80.0		94.0	

由表14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）的加标回收率都是80.0%，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84.0%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。

5.6.2.7 动植物油类等极性物质的吸附分离方法

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：

（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来吸附。

（2）振荡吸附分离法：向萃取液中直接加硅酸镁，然后通过摇床振荡吸附，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，耗时较长。

方法（2）中的摇床振荡容易实现批量分离，操作简单，《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》（HJ 637-2012）也采用方法（2）实现动植物油类等极性物质的分离。

因此，编制组拟规定上述两种吸附分离方法均可采用，为解决砂芯漏斗清洗不便的问题，对方法（2）进行了改进：向萃取液中加入 3 g 硅酸镁，置于振荡器上，以 180r/min~220 r/min 的速度振荡 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。

5.6.2.7 测定波长的确定

石油的主要组成部分中约有 95%~99%的成分是由碳氢元素组成的烃类，分为环烷烃、烷烃、芳香烃三类物质，分别属于脂环族、脂肪族和芳香族，其结构复杂稳定，此外石油中还含有非烃化合物，例如含硫化合物；以环烷酸形式存在的含氧化合物；以及存在于高沸点馏分和渣油中的胶状、沥青状物质。

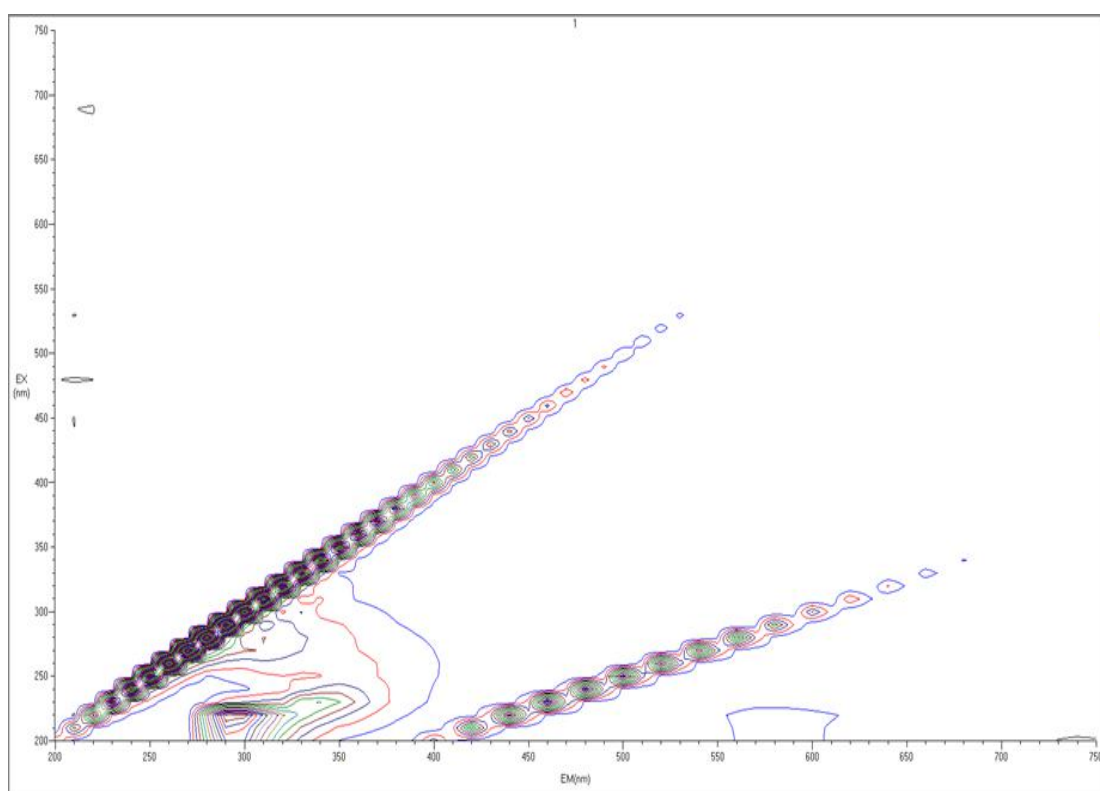


图3 湖库水扫描图

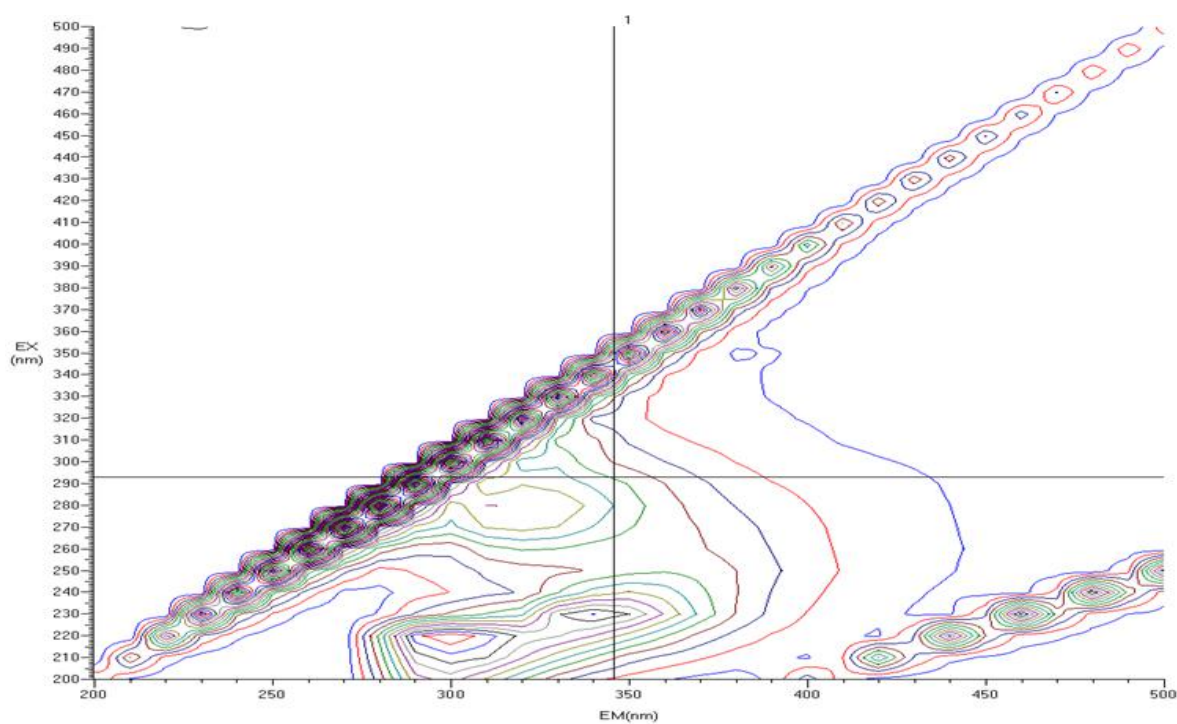


图4 排污河扫描图

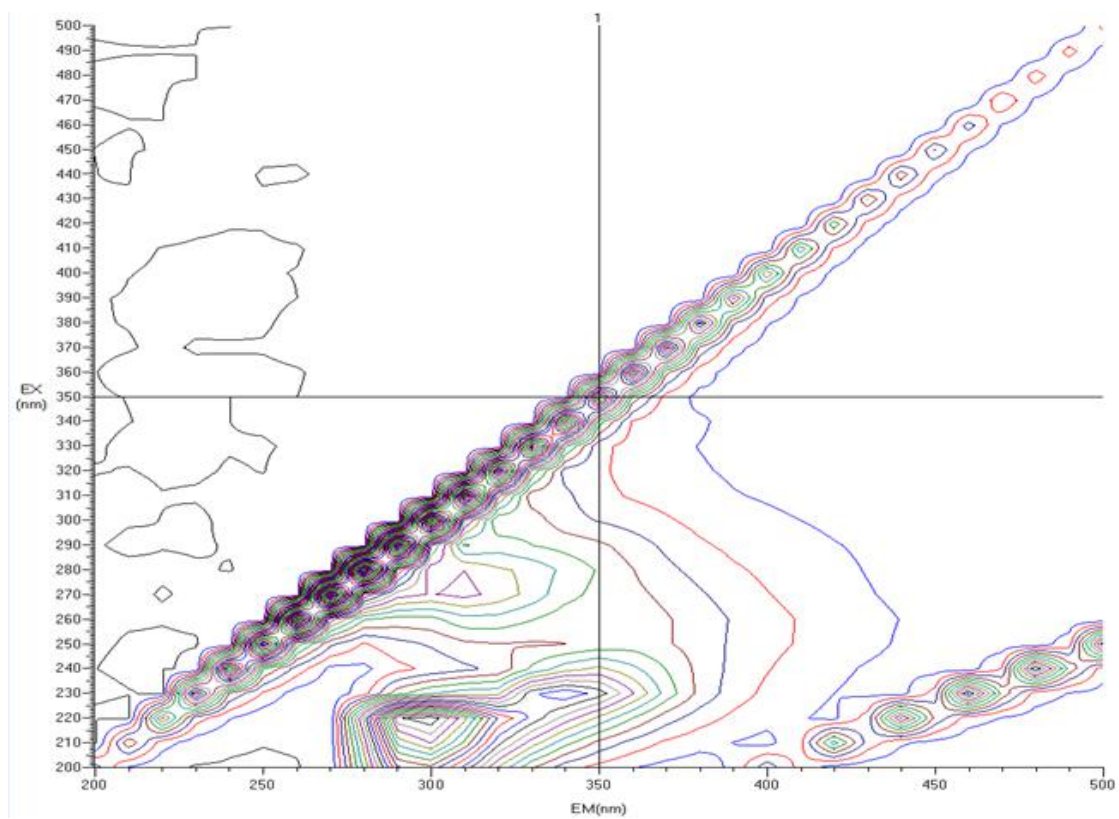


图 5 景观水扫描图

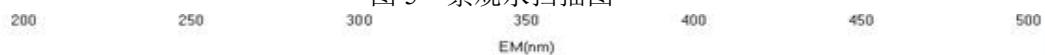


图 6 钢铁行业废水扫描图

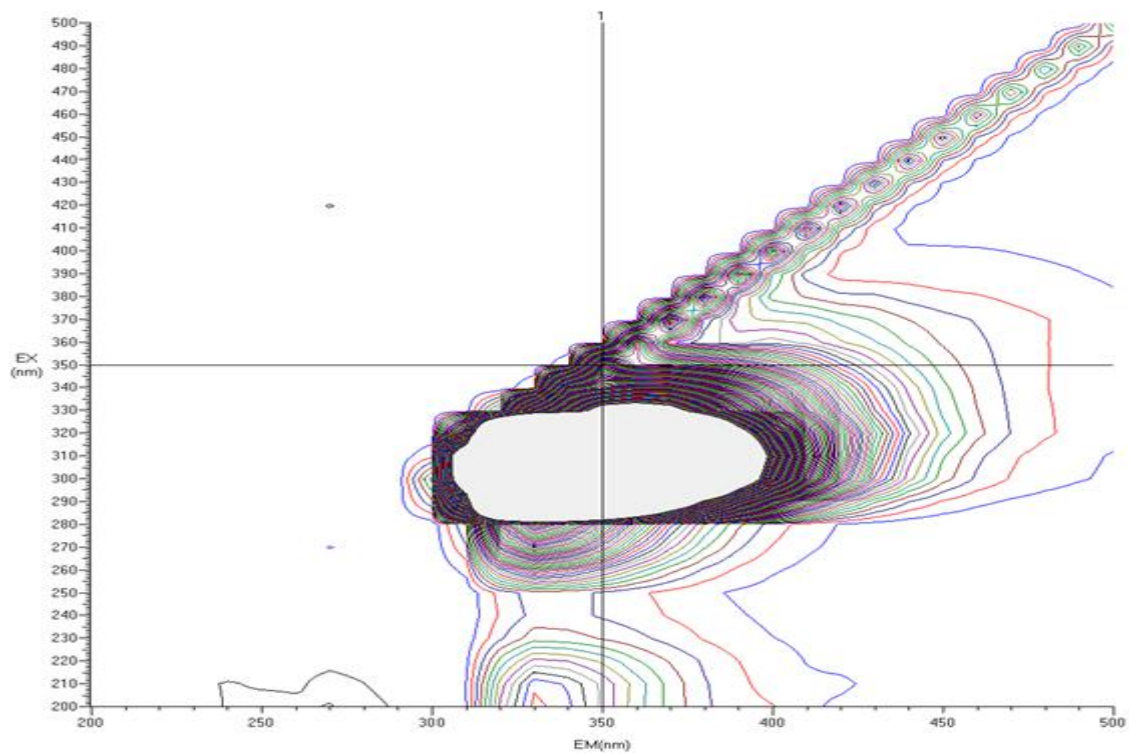


图 7 化工行业废水扫描图

通过扫描地表水（湖库水、景观水、排污河）钢铁行业废水、化工行业废水样品的荧光光谱图可发现，由于水质样品种类繁多，基体差异很大，最大吸收峰位置也各不相同，但都集中在300 nm~400 nm之间。

测量水质石油类物质浓度主要测定的是石油中的共轭成分，国内采用荧光光度法测定水中石油类的标准分析方法，如 GB 5750-2006 中规定在 300 nm~400 nm 之间扫描，以确定最大吸收峰位置。SL 366-2006、GB 17378.4-2007 均采用 310 nm、360 nm 作为激发和发射波长。同时，在开题论证会形成的专家意见中已经确定标准油以正己烷为溶剂、20 号柴油为主要成分的市售标准物质或标准样品，标准样品的作业指导书明确要求测定波长为：激发波长 310 nm、发射波长 360 nm，为了保持方法的统一性和延续性，本标准拟选择测定波长为：激发波长 310nm、发射波长 360 nm。

5.6.2.8 比色皿量程选择

市面上常见的石英荧光比色皿主要有10 mm光程和20 mm光程两种，另外，在食品和药品检验行业，通常采用的是微量石英荧光比色皿，即根据狭缝宽度的不同，所需待测液的体积不同，基本在0.35 ml~1.7 ml之间。国内采用荧光光度法测定水中石油类的标准分析方法中，均采用10 mm光程的石英荧光比色皿，且由于荧光法具有选择性强和灵敏度高的优点，10 mm光程完全能够满足低检出限（0.005 mg/L）的要求，因此本标准选择10 mm光程的石英荧光比色皿进行分析测试。

5.6.2.9 仪器参数设置

（1）光栅型荧光光度计

狭缝宽度是光栅型荧光光度计的一个重要参数，直接影响荧光响应值的大小。不同品牌和型号的仪器，内置的狭缝宽度参数也存在差异。通过设置不同狭缝宽度来测定标准样品（编号为BW011，保证值 $3\pm 7\%$ mg/L）的荧光响应值，并选择相同的参数设置（狭缝宽度5 nm）和同批号的正己烷来建立标准曲线，实验结果如下：

表15 不同狭缝宽度对荧光响应值的影响

岛津 RF-5301					
狭缝宽度 (nm)	1.5	3.0	5.0	10.0	15.0
荧光响应值	0.681	7.647	88.338	840.239	>1000(超出量程)
当狭缝宽度5 nm时，标准曲线斜率为29.8，标准样品（编号为BW011）测定结果2.96mg/L。					
日立 F-7000					
狭缝宽度 (nm)	1.0	2.5	5.0	10.0	20.0
荧光响应值	0.057	1.482	28.82	328.9	>1000(超出量程)
当狭缝宽度5 nm时，标准曲线斜率为9.87，标准样品（编号为BW011）测定结果2.91mg/L。					

由上表可以看出，当仪器厂家和规格型号不同时，尽管参数设置和样品相同，但响应值存在较大差异，标准曲线的斜率差异也很大；标准样品的测定结果均在给定的保证值范围内，

因此不会影响测定结果的准确度。目前市面上各厂家生产的荧光光度计在安装调试时，都会根据仪器自身的性能特点进行最优参数设置，能够满足检出限、精密度和准确度等特性指标的要求，因此标准编制组拟规定参考仪器说明书的推荐值进行仪器参数的设置。

(2) 滤光片型荧光光度计

此种规格的荧光光度计无狭缝宽度这一参数设置，通过内置滤光片进行激发和发射波长的选择。当仪器检出限、精密度和准确度等特性指标满足试验要求时，也可采用此类仪器。

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；

V_1 ——萃取液体积，ml；

b ——标准曲线的斜率；

V ——水样体积，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 16。

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

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 16 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	0.006
	3	0.004

	4	0.008
	5	0.005
	6	0.004
	7	0.005
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.005
标准偏差 S (mg/kg)		1.57×10^{-3}
t 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.005
测定下限 (mg/L)		0.020

由表 16 可见，当取样体积为 500 ml，萃取剂体积为 25 ml，使用 1 cm 比色皿时，方法检出限为 0.005 mg/L，测定下限为 0.020 mg/L。该检出限能满足地表水 I、II、III 类的水质监测要求（地表水 I、II、III 类石油类限值为 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

5.8.2.1 配制样品精密度

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 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.400 mg/L、1.00 mg/L 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、加标回收率，结果见表 17。

表 17 配制样品精密度测定结果

平行号		1	2	3	4
测定 结果 (mg/L)	1	0.047	0.092	0.344	0.956
	2	0.039	0.096	0.363	0.890
	3	0.040	0.088	0.392	0.930
	4	0.047	0.076	0.343	0.892
	5	0.045	0.093	0.379	0.929
	6	0.048	0.085	0.383	0.937
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.043	0.088	0.367	0.922
标准偏差 S (mg/L)		4.13×10^{-3}	7.17×10^{-3}	2.07×10^{-2}	2.61×10^{-2}
相对标准偏差 RSD (%)		9.7	8.2	5.7	2.9
样品理论浓度 μ (mg/L)		0.050	0.100	0.400	1.00
相对误差 RE (%)		-14.0	-12.0	-8.3	-7.8

由表 17 可见，四个配制样品测定的相对标准偏差为 2.9%~9.7%，相对误差为 -14.0%~-7.8%。

5.8.2.2 标准样品的精密度

通过重复测定有证标准样品，计算相对标准偏差的方式考察方法的精密度，测定结果见表18。

表18 有证标准样品测定结果

平行号		标准样品 1 (BW010)	标准样品 2 (BW011)	标准样品 3 (BW012)	标准样品 4 (BW013)	标准样品 5 (BW014)
测定 结果 (mg/L)	1	1.03	3.14	4.89	7.11	9.26
	2	1.06	3.12	4.96	6.95	9.33
	3	1.02	3.09	5.12	6.96	8.90
	4	0.98	2.93	5.09	6.92	8.96
	5	1.01	3.10	5.10	7.08	8.94
	6	1.01	2.98	5.11	7.16	8.93
平均值 \bar{x} (mg/L)		1.02	3.06	5.04	7.03	9.05
标准偏差 S (mg/L)		0.03	0.08	0.10	0.10	0.19
相对标准偏差 RSD (%)		2.6	2.8	2.0	1.5	2.1
保证值及不确定度范围		1.00 mg/L \pm 7%	3.00 mg/L \pm 7%	5.00 mg/L \pm 7%	7.00 mg/L \pm 7%	9.00 mg/L \pm 6%

由表 18 可以看出，有证标准样品 6 次重复测定的相对标准偏差为 1.5%~2.8%之间，精密度良好。

5.8.3 准确度

5.8.3.1 实际样品加标

向实际水样（地表水和地下水）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）进行加标回收率实验，按样品分析步骤全程序，每个样品平行测定 6 次。计算平均值、相对标准偏差、加标回收率，结果见表 19。

表 19 实际样品加标测定结果

平行号	海水		地下水		地表水										
					景观水 月牙河		湖库水 于桥		排污河 北塘		近岸海域直排水 青静黄防潮闸		清洁地表水 西屯桥		
	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	
测定结果 (mg/L)	1	0.007	0.014	0.005	0.013	0.034	0.079	0.048	0.142	0.132	0.226	0.093	0.187	0.065	0.110
	2	0.006	0.014	0.007	0.012	0.037	0.082	0.051	0.147	0.135	0.228	0.090	0.179	0.070	0.116
	3	0.005	0.016	0.006	0.015	0.033	0.085	0.047	0.140	0.130	0.227	0.098	0.185	0.063	0.106
	4	0.005	0.018	0.006	0.014	0.039	0.087	0.049	0.143	0.129	0.218	0.095	0.182	0.072	0.114
	5	0.006	0.017	0.008	0.017	0.036	0.080	0.049	0.142	0.133	0.224	0.096	0.187	0.064	0.112
	6	0.006	0.018	0.006	0.014	0.035	0.081	0.051	0.148	0.132	0.226	0.096	0.183	0.066	0.113

平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (mg/L)	0.006	0.017	0.006	0.014	0.036	0.082	0.049	0.144	0.132	0.225	0.095	0.184	0.067	0.112
相对标准偏差 RSD (%)	12.9	11.4	16.3	12.2	6.1	3.8	3.3	2.2	1.7	1.7	3.0	1.7	5.4	3.2
加标量 μ (mg/L)	0.010		0.010		0.050		0.100		0.100		0.100		0.050	
加标回收率 P (%)	110		80.0		92.0		95.0		93.0		89.0		90.0	

由上表可知，实际样品的加标回收率在 80.0%~110%之间。

5.8.3.2 标准样品测定

由表 18 可见，有证标准样品的 6 次重复测定结果均在给定的保证值范围内，方法准确度良好。

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 荧光法和红外法的比较

为考察标准的延续性，分别采用荧光法和红外法对地表水和地下水实际样品进行 3 次重复测定，测定结果的平均值见表 20（其中包括验证实验室的数据）。

表 20 方法比对结果

实际样品		红外法	荧光法	荧光法与红外法相对误差 (%)	
测定结果 (mg/L)	地表水	景观水（月牙河）	0.04	0.034	-15.0
		景观水（卫津河）	0.06	0.046	-23.4
		景观水（津河）	0.04	0.035	-12.5
		湖库水（于桥）	0.01L	0.008	/
		湖库水（尔王庄）	0.01L	0.006	/
		湖库水（团泊水库）	0.01	0.008	-20.0

实际样品		红外法	荧光法	荧光法与红外法相对误差 (%)	
	地表水	清洁地表水 (北洋桥)	0.05	0.046	-8.0
		清洁地表水 (黄白桥)	0.06	0.058	-3.4
		清洁地表水 (西屯桥)	0.07	0.070	0
		地表排污河 (大沽河)	0.57	0.052	-90.9
		地表排污河 (北塘河)	0.96	0.135	-86.0
		地表排污河 (陈台子)	0.50	0.234	-53.2
		排海河流 (蓟运河防潮闸)	0.17	0.113	-33.6
		排海河流 (青静黄防潮闸)	0.12	0.096	-20.0
		排海河流 (马棚口防潮闸)	0.22	0.165	-25.0
		东沙河 (北京)	0.01	0.005L	/
		清河 (北京)	0.04	0.021	-47.5
		大龙河 (北京)	0.03	0.017	-43.4
		广善桥 (天津)	0.01	0.014	40.0
		大侯庄 (天津)	0.02	0.020	0
		二道闸 (天津)	0.07	0.041	-41.3
		狼牙桥 (秦皇岛)	0.01	0.007	-30.0
		海洋桥 (秦皇岛)	0.01	0.008	-20.0
		汤河桥 (秦皇岛)	0.01L	0.014	/
		屯昌良坡水库 (海南)	0.01L	0.005	/
		美舍河凤翔公园 (海南)	0.04	0.025	-37.5
	美舍河 (海南)	0.02	0.014	-30.0	
	清水江水库 (广西)	0.01L	0.005	/	
	南流江 (广西)	0.02	0.018	-10.0	
	西门江 (广西)	0.06	0.042	-30.0	
	地下水	龙泉供水站	0.01L	0.005	/
		宁河北水源地	0.01L	0.007	/
		芦台镇水源地	0.01L	0.004	/
		地下水 (北京)	0.01L	0.005L	/
地下水 (天津)		0.01L	0.007	/	
地下水 (秦皇岛)		0.01L	0.011	/	
北海市饮用水源地 (广西)		0.01L	0.006	/	
地下水 (海南)		0.01L	0.006	/	

由表 20 可知, 地下水和清洁地表水石油类的荧光法测定结果与红外法可比性较高, 而排污河可比性较差, 原因可能是排污河水质差, 混有大量生活污水和工业废水, 成分复杂, 荧光法仅针对具有荧光特性的物质, 因此测定结果较红外法偏低, 此外被测水样中石油类的

成分与标准油成分不一致也会导致数据的可比性不高,建议相关单位尽快研制出能够满足当前工作需要的标准物质。

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 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、1.00 mg/L 的样品,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、加标回收率。

(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、荧光法进行测定,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了方法原理、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均符合方法相关要求。

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 1 cm 比色皿时，方法检出限为 0.004 mg/L，测定下限 0.016 mg/L。

(2) 精密度

六家实验室分别对配制浓度为 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 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：2.7%~7.7%、1.3%~8.9%、1.3%~5.3%、0.3%~3.9%；实验室间相对标准偏差分别为：7.9%、3.7%、2.4%和 8.0%；重复性限分别为：0.007 mg/L、0.013 mg/L、0.014 mg/L 和 0.061 mg/L；再现性限分别为：0.013mg/L、0.015 mg/L、0.018 mg/L 和 0.223 mg/L。

(3) 准确度

六家实验室分别对配制浓度为 0.050 mg/L、0.100mg/L、0.200 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：-10.0%~14.0%、-6.0%~3.0%、-5.0%~0.5%和-13.8%~9.0%；相对误差最终值分别为：(1.7±16.0)%、(-1.4±7.2)%、(-3.0±4.6)%和(-3.2±15.4)%。

7 与开题报告的差异说明

2018年1月，由生态环境部环境监测司组织专家召开了开题论证会，论证委员会建议将适用范围修改为“适用于地表水和地下水在pH<2的条件下，被正己烷萃取的物质的测定”，为了方法的统一性和普遍适用性，标准编制组开展了地表水、地下水及海水的适用性研究，经过标准讨论会上专家意见，最终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，建议本标准尽快发布。另外，由于荧光分光光度法在环境监测领域应用相对较少，根据调研情况发现环境监测系统内具备荧光分光光度计的实验室较少，建议本标准应在发布至少3个月后正式开始实施，便于检测机构做好充分的准备。

9 参考文献

- [1] 展惠英.多环芳烃类污染物在土壤中的研究进展[J].甘肃科技,2007,23(1):113-115
- [2] 岳占林.石油类污染物的特性及环境行为[J].石化技术与应用,2006,24(2):307-312
- [3] 陈浩.仪器分析[M].北京:科学出版社,2017:76—79
- [4] 赵友全、路雪峰、梁瑛等.石油馏分荧光光谱等高线特征谱分析研究[J].仪器仪表学报, 2012,33(6):1275-1280

- [5] 李习武.石油烃类的微生物降解[J].微生物学报,2002,42(6):764-767
- [6] 刘廷良、刘京、齐文启等.水中石油类分析方法的现状[J].环境科学研究,2000,5:13 (5)
- [7] 王瑾, 农永光, 郭炜等. 水中油检测技术的现状及发展趋势[J]. 资源节约与环保,2013 (1) :58-60
- [8] 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
- [9] GB31571-2015.石油化学工业污染物排放标准[S].北京,中国环境科学出版社,2015
- [10] 刘晓艳、毛国成、戴春雷等.土壤中石油类有机污染物检测方法研究进展[J].中国环境监测,2006,22(2):75-80
- [11] EPA, Method 418.1: Petroleum Hydrocarbons, Total Recoverable, Storet No. 45501, 1978
- [12] ASTM, Method D 3921-96: Standard Test Method FOR Oil and Grease and Petroleum Hydrocarbons in Water, ASTM International, 2003
- [13] EPA, Method 1664:N-Hexane Extractable Material (HEM) and Silica Gel Treated Extractable Material (SGT-HEM) by Extraction and Gravimetry, Office of Water Engineering and Analysis Division, Washington DC, 1995
- [14] GB/T 17378.4-2007.海洋监测规范 第4部分:海水分析[S]
- [15] SL 366-2006.水质石油类的测定—分子荧光光度法[S]
- [16] GB/T 5750.7-2006 (3.3) .生活饮用水标准检验方法有机物综合指标[S]
- [17] 国家环保局.水和废水监测分析方法 (第三版) [M].北京:中国环境科学出版社,1989
- [18] 蒋宏图、刘适搏、孙媛媛.分子荧光光度法测定水中石油类物质[J]. 长春理工大学学报 (自然科学版) ,2010,33 (4) :168-173
- [19] 李丹.紫外荧光法水中油检测技术和实验的研究[D].天津:天津大学,2009
- [20] 易黎丽、尚丽平、李占锋等.温度、pH对含油污水荧光特性的影响[J]. 光谱学与光谱分析,2011,31 (6) :1571-1573
- [21] 王冬梅.荧光法测定水质中石油类干扰物质及消除方法的研究[J]. 民营科技,2010,12:51-52
- [22] 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.
- [23] 周冰冰.荧光光谱法水中矿物油的检测及研究[D].河北:燕山大学,2015
- [24] 张文博.荧光法检测分析法的国内外发展现况和意义[J].科研,2015,2 (2)

附 1

方法验证报告

方法名称：水质 石油类的测定 荧光分光光度法

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：郭晶晶 工程师

报告日期：2018 年 5 月 11 日

依照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）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	冯建社	男	45	副高级工程师	环境生物	20 年
	郭俊卿	男	30	助理工程师	计算机科学与技术	5 年
	费煜	女	45	/	法律	12 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	杨爽	女	31	助理工程师	环境工程	7
	周敬峰	男	28	助理工程师	环境工程	5
浙江省舟山海洋生态环境监测站	任世军	男	52	工程师	环境监测	32
	邹伟明	男	47	高级工程师	工业分析	27

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
-------	------	------	------------	-------------------------------	----

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	荧光分光光度计	RF-5301PC	A4019500342 5SA	检定(北京市计量检测科学研究院, 有效期: 2017.05.10-2018.05.09)	
	振荡器	/	/	/	吸附 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	荧光分光光度计	F-7000	2925-007	灵敏度: S/N>800(RMS) S/N>250(P-P)	
	振荡器	KS	0003587	/	/
	马弗炉	FP510C	J1501167	/	
河北省秦皇岛环境监测中心	荧光分光光度计	Cary Eclipse	G9800A	计量检定	
	振荡器	HY-2	51436	/	/
	马弗炉	SDTGA 200	0901150360	/	
海南省环境监测中心站	荧光分光光度计	F-7000	2249-003	计量检定	
	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	荧光分光光度计	RF-5301PC	A4019420157 8	计量检定	
	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	荧光分光光度计	F-380	MFHL1101	计量检定	
	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 实验室	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注

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)	/	/
	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)	/	/
	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)	/	/
	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	/	/
	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	/	/
	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）	/	/
	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	0.002	
	2	0.004	
	3	0.003	
	4	0.003	
	5	0.002	
	6	0.003	
	7	0.001	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.003	
标准偏差 S (mg/L)		1.01×10^{-3}	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.003	
测定下限 (mg/L)		0.012	

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	0.002	
	2	0.003	
	3	0.002	
	4	0.002	
	5	0.001	
	6	0.001	
	7	0.003	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.002	
标准偏差 S (mg/L)		6.49×10^{-4}	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.002	
测定下限 (mg/L)		0.008	

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	0.003	

(mg/L)	2	0.004	
	3	0.002	
	4	0.004	
	5	0.001	
	6	0.003	
	7	0.001	
	平均值 \bar{x} (mg/L)		0.003
标准偏差 S (mg/L)		1.32×10^{-3}	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.004	
测定下限 (mg/L)		0.016	

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	0.004	
	2	0.004	
	3	0.004	
	4	0.005	
	5	0.006	
	6	0.005	
	7	0.004	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.005	
标准偏差 S (mg/L)		6.58×10^{-4}	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.002	
测定下限 (mg/L)		0.008	

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	0.003	
	2	0.004	
	3	0.002	
	4	0.004	
	5	0.005	
	6	0.003	
	7	0.002	

平均值 \bar{x} (mg/L)	0.003	
标准偏差 S (mg/L)	1.11×10^{-3}	
t 值	3.143	
检出限 (mg/L)	0.003	
测定下限 (mg/L)	0.012	

验证单位: _____ 6 _____

测试日期: _____ 2018.05.08 _____

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.003	
	2	0.003	
	3	0.004	
	4	0.003	
	5	0.005	
	6	0.002	
	7	0.002	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.003	
标准偏差 S (mg/L)		1.26×10^{-3}	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.004	
测定下限 (mg/L)		0.016	

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 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、1.00 mg/L 的样品，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	0.044	0.096	0.197	1.02	
	2	0.045	0.097	0.192	0.989	
	3	0.047	0.099	0.190	0.991	

	4	0.047	0.099	0.190	0.970	
	5	0.044	0.097	0.192	0.950	
	6	0.046	0.095	0.187	0.952	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.045	0.097	0.191	0.978	
标准偏差 S (mg/L)		1.50×10^{-3}	1.65×10^{-3}	3.45×10^{-3}	2.57×10^{-2}	
相对标准偏差 RSD (%)		3.4	1.8	1.9	2.7	

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	0.051	0.088	0.186	0.911	
	2	0.051	0.095	0.193	0.900	
	3	0.050	0.091	0.186	0.933	
	4	0.049	0.102	0.191	0.977	
	5	0.048	0.098	0.197	0.890	
	6	0.048	0.089	0.188	0.881	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.050	0.094	0.190	0.915	
标准偏差 S (mg/L)		1.21×10^{-3}	5.26×10^{-3}	4.58×10^{-3}	3.50×10^{-2}	
相对标准偏差 RSD (%)		2.5	5.6	2.5	3.9	

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	0.049	0.096	0.197	1.01	
	2	0.052	0.094	0.194	0.974	
	3	0.049	0.098	0.194	0.960	
	4	0.050	0.094	0.189	0.995	
	5	0.049	0.095	0.188	0.951	
	6	0.046	0.099	0.197	0.944	

平均值 \bar{x} (mg/L)	0.049	0.096	0.193	0.972	
标准偏差 S (mg/L)	1.72×10^{-3}	2.12×10^{-3}	3.76×10^{-3}	2.57×10^{-2}	
相对标准偏差 RSD (%)	3.6	2.3	2.0	2.7	

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	0.058	0.104	0.190	1.09	
	2	0.061	0.087	0.195	1.07	
	3	0.049	0.107	0.199	1.07	
	4	0.057	0.114	0.172	1.09	
	5	0.060	0.104	0.190	1.11	
	6	0.058	0.097	0.198	1.09	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.057	0.102	0.191	1.09	
标准偏差 S (mg/L)		4.37×10^{-3}	9.03×10^{-3}	1.00×10^{-2}	1.67×10^{-2}	
相对标准偏差 RSD (%)		7.7	8.9	5.3	1.6	

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	0.052	0.102	0.201	0.992	
	2	0.051	0.100	0.199	0.990	
	3	0.052	0.101	0.201	0.995	
	4	0.050	0.099	0.195	0.993	
	5	0.054	0.099	0.196	0.990	
	6	0.051	0.101	0.197	0.988	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.052	0.100	0.198	0.991	
标准偏差 S (mg/L)		1.37×10^{-3}	1.21×10^{-3}	2.56×10^{-3}	2.50×10^{-3}	
相对标准偏差 RSD (%)		2.7	1.3	1.3	0.3	

验证单位: _____ 6 _____

测试日期： 2018. 05. 08

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	0.055	0.101	0.205	0.853	
	2	0.054	0.107	0.202	0.851	
	3	0.050	0.107	0.204	0.863	
	4	0.052	0.102	0.198	0.867	
	5	0.053	0.099	0.199	0.866	
	6	0.049	0.104	0.201	0.871	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.052	0.103	0.201	0.862	
标准偏差 S (mg/L)		2.51×10^{-3}	3.25×10^{-3}	2.63×10^{-3}	8.22×10^{-3}	
相对标准偏差 RSD (%)		4.9	3.2	1.4	1.0	

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 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、1.00 mg/L 的样品，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和相对误差。

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	0.044	0.096	0.197	1.02	
	2	0.045	0.097	0.192	0.989	
	3	0.047	0.099	0.190	0.991	
	4	0.047	0.099	0.190	0.970	
	5	0.044	0.097	0.192	0.950	
	6	0.046	0.095	0.187	0.952	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.045	0.097	0.191	0.978	
样品浓度 μ (mg/L)		0.050	0.100	0.200	1.00	
相对误差 RE (%)		-10.0	-3.0	-4.5	-2.2	

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	0.051	0.088	0.186	0.911	
	2	0.051	0.095	0.193	0.900	
	3	0.050	0.091	0.186	0.933	
	4	0.049	0.102	0.191	0.977	
	5	0.048	0.098	0.197	0.890	
	6	0.048	0.089	0.188	0.881	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.050	0.094	0.190	0.915	
样品浓度 μ (mg/L)		0.050	0.100	0.200	1.00	
相对误差 RE (%)		0	-6.0	-5.0	-8.5	

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	0.049	0.096	0.197	1.01	
	2	0.052	0.094	0.194	0.974	
	3	0.049	0.098	0.194	0.960	
	4	0.050	0.094	0.189	0.995	
	5	0.049	0.095	0.188	0.951	
	6	0.046	0.099	0.197	0.944	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.049	0.096	0.193	0.972	
样品浓度 μ (mg/L)		0.050	0.100	0.200	1.00	
相对误差 RE (%)		-2.0	-4.0	-3.5	-2.8	

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	0.058	0.104	0.190	1.09	
	2	0.061	0.087	0.195	1.07	
	3	0.049	0.107	0.199	1.07	
	4	0.057	0.114	0.172	1.09	

	5	0.060	0.104	0.190	1.11	
	6	0.058	0.097	0.198	1.09	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.057	0.102	0.191	1.09	
样品浓度 μ (mg/L)		0.050	0.100	0.200	1.00	
相对误差 RE (%)		14.0	2.0	-4.5	9.0	

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	0.052	0.102	0.201	0.992	
	2	0.051	0.100	0.199	0.990	
	3	0.052	0.101	0.201	0.995	
	4	0.050	0.099	0.195	0.993	
	5	0.054	0.099	0.196	0.990	
	6	0.051	0.101	0.197	0.988	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.052	0.100	0.198	0.991	
样品浓度 μ (mg/L)		0.050	0.100	0.200	1.00	
相对误差 RE (%)		4.0	0	-1.0	-0.9	

验证单位： 6

测试日期： 2018.05.08

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	0.055	0.101	0.205	0.853	
	2	0.054	0.107	0.202	0.851	
	3	0.050	0.107	0.204	0.863	
	4	0.052	0.102	0.198	0.867	
	5	0.053	0.099	0.199	0.866	
	6	0.049	0.104	0.201	0.871	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.052	0.103	0.201	0.862	
样品浓度 μ (mg/L)		0.050	0.100	0.200	1.00	
相对误差 RE (%)		4.0	3.0	0.5	-13.8	

A.1.5 方法比对测试数据

表 A1-7 方法比对测试数据

验证单位：_____ 1 _____

测试日期：_____ 2018. 04. 13 _____

		地表水						地下水		海水	
		样品 1		样品 2		样品 3					
		荧光法	红外法	荧光法	红外法	荧光法	红外法	荧光法	红外法	荧光法	红外法
测定结果 (mg/L)	1	0.005L	0.01	0.022	0.04	0.017	0.03	0.005L	0.01 L	0.005L	0.01 L
	2	0.005L	0.01	0.022	0.04	0.017	0.04	0.005L	0.01 L	0.005L	0.01 L
	3	0.005L	0.01	0.020	0.04	0.018	0.03	0.005L	0.01 L	0.005L	0.01 L
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.005L	0.01	0.021	0.04	0.017	0.03	0.005L	0.01 L	0.005L	0.01 L
相对误差 (%)		/		-47.5		-43.4		/		/	

验证单位：_____ 2 _____

测试日期：_____ 2018. 04. 17 _____

		地表水						地下水		海水	
		样品 1		样品 2		样品 3					
		荧光法	红外法	荧光法	红外法	荧光法	红外法	荧光法	红外法	荧光法	红外法
测定结果 (mg/L)	1	0.011	0.01	0.021	0.02	0.040	0.06	0.006	0.01L	0.003	0.01L
	2	0.017	0.01	0.022	0.02	0.046	0.07	0.007	0.01 L	0.003	0.01 L
	3	0.013	0.01	0.018	0.02	0.037	0.07	0.008	0.01 L	0.003	0.01 L
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.014	0.01	0.020	0.02	0.041	0.07	0.007	0.01 L	0.003	0.01 L
相对误差 (%)		40.0		0		-41.5		/		/	

验证单位：_____ 3 _____

测试日期：_____ 2018. 04. 19 _____

		地表水						地下水		海水	
		样品 1		样品 2		样品 3					
		荧光法	红外法	荧光法	红外法	荧光法	红外法	荧光法	红外法	荧光法	红外法
测定结果 (mg/L)	1	0.007	0.01	0.009	0.01	0.015	0.01L	0.010	0.01L	0.005L	0.01L
	2	0.007	0.01	0.007	0.01	0.013	0.01 L	0.010	0.01 L	0.005L	0.01 L
	3	0.006	0.01	0.008	0.01	0.013	0.01 L	0.013	0.01 L	0.005L	0.01 L

平均值 \bar{x} (mg/L)	0.007	0.01	0.008	0.01	0.014	0.01 L	0.011	0.01 L	0.005L	0.01 L
相对误差 (%)	-30.0		-20.0		/		/		/	

验证单位：_____ 4 _____

测试日期：_____ 2018.04.20 _____

		地表水						地下水		海水	
		样品 1		样品 2		样品 3					
		荧光法	红外法	荧光法	红外法	荧光法	红外法	荧光法	红外法	荧光法	红外法
测定 结果 (mg/L)	1	0.005	0.01 L	0.024	0.04	0.013	0.02	0.006	0.01 L	0.005 L	0.01 L
	2	0.005	0.01 L	0.025	0.04	0.014	0.02	0.006	0.01 L	0.005L	0.01 L
	3	0.005	0.01 L	0.025	0.04	0.014	0.02	0.006	0.01 L	0.005 L	0.01 L
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.005	0.01 L	0.025	0.04	0.014	0.02	0.006	0.01 L	0.005L	0.01 L
相对误差 (%)		/		-37.5		-30.0		/		/	

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					
		荧光法	红外法	荧光法	红外法	荧光法	红外法	荧光法	红外法	荧光法	红外法
测定 结果 (mg/L)	1	0.005	0.01L	0.018	0.02	0.040	0.05	0.006	0.01L	0.005	0.01L
	2	0.005	0.01L	0.018	0.02	0.043	0.07	0.006	0.01L	0.005	0.01L
	3	0.005	0.01L	0.017	0.02	0.043	0.06	0.006	0.01L	0.005	0.01L
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.005	0.01 L	0.018	0.02	0.042	0.06	0.006	0.01 L	0.005	0.01 L
相对误差 (%)		/		-10.0		-30.0		/		/	

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					
		荧光法	红外法	荧光法	红外法	荧光法	红外法	荧光法	红外法	荧光法	红外法
测定 结果 (mg/L)	1	0.070	0.05	/	/	/	/	0.008	0.01L	0.005L	0.01L
	2	0.072	0.07	/	/	/	/	0.008	0.01L	0.005L	0.01L
	3	0.064	0.07	/	/	/	/	0.008	0.01L	0.005L	0.01L

平均值 \bar{x} (mg/L)	0.069	0.06	/	/	/	/	0.008	0.01L	0.005L	0.01 L
相对误差 (%)	15.0		/		/		/		/	

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	0.003	0.012
2	0.002	0.008
3	0.004	0.016
4	0.002	0.008
5	0.003	0.012
6	0.004	0.016

结论：六家实验室测定方法检出限的最大值为 0.004 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	0.045	1.50×10 ⁻³	3.4	0.097	1.65×10 ⁻³	1.8	0.191	3.45×10 ⁻³	1.9	0.978	2.57×10 ⁻²	2.7
2	0.050	1.21×10 ⁻³	2.5	0.094	5.26×10 ⁻³	5.6	0.190	4.58×10 ⁻³	2.5	0.915	3.50×10 ⁻²	3.9
3	0.049	1.72×10 ⁻³	3.6	0.096	2.12×10 ⁻³	2.3	0.193	3.76×10 ⁻³	2.0	0.972	2.57×10 ⁻²	2.7
4	0.057	4.37×10 ⁻³	7.7	0.102	9.03×10 ⁻³	8.9	0.191	1.00×10 ⁻²	5.3	1.09	1.67×10 ⁻²	1.6
5	0.052	1.37×10 ⁻³	2.7	0.100	1.21×10 ⁻³	1.3	0.198	2.56×10 ⁻³	1.3	0.991	2.50×10 ⁻³	0.3
6	0.052	2.51×10 ⁻³	4.9	0.103	3.25×10 ⁻³	3.2	0.201	2.63×10 ⁻³	1.4	0.862	8.22×10 ⁻³	1.0
\bar{x}	0.051			0.099			0.194			0.968		
S'	3.97×10 ⁻³			3.56×10 ⁻³			4.47×10 ⁻³			7.69×10 ⁻²		
RSD' (%)	7.9			3.7			2.4			8.0		
重复性 限 r	0.007			0.013			0.014			0.061		
再现性 限 R	0.013			0.015			0.018			0.223		

结论：六家实验室分别对配制浓度为 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 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：2.7%~7.7%、1.3%~8.9%、1.3%~5.3%、0.3%~3.9%；实验室间相对标准偏差分别为：7.9%、3.7%、2.4%和 8.0%；重复性限分别为：0.007 mg/L、0.013 mg/L、0.014 mg/L 和 0.061 mg/L；再现性限分别为：0.013mg/L、0.015 mg/L、0.018 mg/L 和 0.223 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

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	0.045	-10.0	0.097	-3.0	0.191	-4.5	0.978	-2.2
2	0.050	0	0.094	-6.0	0.190	-5.0	0.915	-8.5
3	0.049	-2.0	0.096	-4.0	0.193	-3.5	0.972	-2.8
4	0.057	14.0	0.102	2.0	0.191	-4.5	1.09	9.0
5	0.052	4.0	0.100	0	0.198	-1.0	0.991	-0.9
6	0.052	4.0	0.103	3.0	0.201	0.5	0.862	-13.8
$\overline{RE}(\%)$	1.7		-1.4		-3.0		-3.2	
$S_{RE}(\%)$	8.0		3.6		2.3		7.7	

结论：六家实验室分别对配制浓度为0.050 mg/L、0.100mg/L、0.200 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：-10.0%~14.0%、-6.0%~3.0%、-5.0%~0.5% 和-13.8%~9.0%；相对误差最终值分别为：(1.7±16.0)%、(-1.4±7.2)%、(-3.0±4.6)% 和 (-3.2±15.4)%。

A.2.4 方法比对测试数据汇总

实验 室号	地表水 1		地表水 2		地表水 3		地下水		海水	
	荧光法	红外法	荧光法	红外法	荧光法	红外法	荧光法	红外法	荧光法	红外法
1	0.003L	0.01	0.021	0.04	0.017	0.03	0.003L	0.01L	0.003L	0.01L
2	0.014	0.01	0.020	0.02	0.041	0.07	0.007	0.01L	0.003	0.01L
3	0.007	0.01	0.008	0.01	0.014	0.01L	0.011	0.01L	0.004L	0.01L
4	0.005	0.01L	0.025	0.04	0.014	0.02	0.006	0.01L	0.002L	0.01L
5	0.005	0.01L	0.018	0.02	0.042	0.06	0.006	0.01L	0.005	0.01L

6	0.069	0.06	/	/	/	/	0.008	0.01L	0.005L	0.01 L
---	-------	------	---	---	---	---	-------	-------	--------	--------

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 1 cm 比色皿时，方法检出限为 0.004mg/L，测定下限 0.016 mg/L。

(2) 精密度

六家实验室分别对配制浓度为 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L 和 1.00 mg/L 的同一样品进行测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：2.7%~7.7%、1.3%~8.9%、1.3%~5.3%、0.3%~3.9%；实验室间相对标准偏差分别为：7.9%、3.7%、2.4%和 8.0%；重复性限分别为：0.007 mg/L、0.013 mg/L、0.014 mg/L 和 0.061 mg/L；再现性限分别为：0.013mg/L、0.015 mg/L、0.018 mg/L 和 0.223 mg/L。

(3) 准确度

六家实验室分别对配制浓度为 0.050 mg/L、0.100mg/L、0.200 mg/L 和 1.00 mg/L 的同一样品进行测定，相对误差范围分别为：-10.0%~14.0%、-6.0%~3.0%、-5.0%~0.5%和-13.8%~9.0%；相对误差最终值分别为：(1.7±16.0)%、(-1.4±7.2)%、(-3.0±4.6)%和(-3.2±15.4)%。