

附件5

《水质 可萃取性石油烃的测定 液液萃取/
气相色谱法（C₁₁-C₄₀）》
（征求意见稿）
编制说明

《水质 可萃取性石油烃的测定 液液萃取/气相色谱法（C₁₁-C₄₀）》

标准编制组

二〇一七年三月

项目名称：水质 可萃取性石油烃的测定 液液萃取/气相色谱法
(C₁₁-C₄₀)

项目统一编号：2014-37

承担单位：国家环境分析测试中心

编制组主要成员：钮珊、董亮、李玲玲、史殿龙、殷惠民、黄业茹、
吴忠祥

环境标准所技术管理负责人：戴天有、雷晶

环境监测司项目负责人：张朔、张宗祥

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	2
2.1 石油类物质的危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	4
2.3 现行分析方法标准的实施情况和存在的问题.....	5
3 国内外相关分析方法研究.....	6
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	6
3.2 国内相关分析方法研究.....	8
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	9
4.1 标准制修订的基本原则.....	9
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	9
4.3 标准制修订的技术路线.....	9
5 方法研究报告.....	10
5.1 方法研究的目标.....	10
5.2 方法原理.....	11
5.3 试剂和材料.....	11
5.4 仪器和设备.....	15
5.5 样品.....	15
5.6 分析步骤.....	16
5.7 结果计算与表示.....	18
5.9 精密度和准确度.....	21
5.10 质量控制和质量保证.....	22
6 方法验证.....	23
6.1 方法验证方案.....	23
6.2 方法验证过程.....	24
6.3 方法验证结论.....	25
7 与开题报告的差异说明.....	25
8 标准实施建议.....	25
8.1 与 HJ637-2012 方法对比分析.....	25
8.2 实施建议.....	27
9 参考文献.....	27
附一.....	29
1 原始测试数据.....	30
2 方法验证数据汇总.....	42
3 方法验证结论.....	44

《水质 可萃取性石油烃的测定 液液萃取/气相色谱法 (C₁₁-C₄₀)》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据《关于征集 2014 年度国家环境保护标准计划项目承担单位的通知》(环办函〔2013〕637 号),中日友好环境保护中心国家环境分析测试中心递交了《水质 萃取性石油烃的测定 液液萃取/气相色谱法 (C₁₁-C₄₀)》项目申请表。2013 年 8 月,中日友好环境保护中心国家环境分析测试中心参加了由环境保护部科技标准司组织的标准制修订项目承担单位答辩评审会。2014 年 1 月,环保部办公厅下发《关于开展 2014 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》(环办函〔2014〕411 号),该通知下达了《水质 萃取性石油烃的测定 液液萃取/气相色谱法 (C₁₁-C₄₀)》项目任务书,项目统一编号为 2014-37。中日友好环境保护中心国家环境分析测试中心承担了该标准的制定任务。

1.2 工作过程

1.2.1 任务下达后标准编制组开展的相关调查、研究工作

中日友好环境保护中心国家环境分析测试中心接到此任务后,于 2014 年 1 月成立了标准编制组,召开了标准制修订工作启动会。标准编制组开始查阅国内外相关文献资料,主要查阅了石油烃国内外的分析方法和限制标准,重点查阅了气相色谱法测定石油烃的情况,深入学习了现行国标《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》(HJ 637-2012)和国内外其它相关标准。对水质可萃取性石油烃样品采集、气相色谱法测定的适用范围、检出限、前处理方案、定量方案等进行研究、分析、对比,初步确定技术路线,并编写工作方案,开展方法实验研究工作,编写标准草案和开题论证报告。

1.2.2 标准开题论证会情况

2015 年 1 月 7 日,组织专家进行标准开题论证,专家组听取了标准主编单位关于标准开题论证报告和标准初稿内容的汇报,经质询、讨论,形成以下论证意见:1.标准主编单位提供的材料齐全,内容较为详实完整,格式较规范;2.标准主编单位对国内外相关分析方法标准及文献进行了调研;3.本标准适用范围、主要内容及编制标准的技术路线较为合理可行;论证委员会通过该标准的开题论证。提出如下修改意见和建议:1.在进一步研究不同油品组分及含量分布基础上,确定本方法碳数范围及名称的合理性,以及定量使用的标准物质,在适用范围中增加海水;2.提供本方法与 HJ637-2012 的对比实验数据;3.萃取剂选用二氯甲烷;4.定量结果以总量计;5.根据实验室内及实验室间的研究结果确定质量控制和质量保证指标要求。

1.2.3 项目研究和方法验证工作

开题论证后，根据专家的建议和既定的技术路线，编制组进一步开展优化前处理条件、参数和样品分析仪器条件等工作，于 2015 年 10 月完善编制说明和标准草案后，组织 6 家实验室进行方法验证，于 2015 年 12 月开始统计数据，开展数据汇总和整理工作，编写方法验证报告。

1.2.4 标准征求意见审查会情况

2016 年 9 月 26 日，组织专家进行标准征求意见审查会，专家组听取了标准主编单位关于征求意见稿初稿的主要技术内容、编制工作过程的汇报，经质询、讨论，形成以下审查意见：标准主编单位提供的材料齐全，内容详实完整，格式规范；制定的标准具有科学性、适用性和可操作性，能满足水中可萃取性石油烃的测定需求，可公开征求意见。提出修改意见和建议如下：1.标准名称修改为“水质 可萃取性石油烃的测定 液液萃取/气相色谱法（C₁₁-C₄₀）”；2.标准文本中增加可萃取性石油烃的定义，增加注意事项，修改干扰和消除的内容，补充避免净化柱穿透的描述，完善定性分析的有关内容，根据方法验证结果，修改质量保证和质量控制的量化指标；3.在编制说明中补充代表性实际样品的色谱图；4.进一步按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《环境标准出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 石油类物质的危害

2.1.1 石油类物质的理化性质

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^[1]。石油类主要是由烃类化合物组成的一种复杂的混合物，除烃类之外还有含有少量的氧、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。其化学组成见表 1。石油中的非烃类物质种类繁多，石油类物质组分的复杂性，决定了石油类物质的物理、化学性质的复杂性和多变性。但石油中碳、氢含量占绝对优势，总量达到 95-99%。动植物油是动物油和植物油的总称，主要成分是饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的甘油酯。通常情况下不挥发，一般植物油为液体，动物油为固体，主要来自动物、植物和海洋生物。

表 1 石油的化学组成^[1]

石油构成			含量（%）
烃类	烷烃	饱和烃	96-99
	环烷烃		
	芳香烃	不饱和烃	
	烯烃		
非烃类	含氮、硫、氧化合物		1-4

石油是一种不同沸点馏分的复杂混合物，根据石油的各种化合物具有不同沸点这一特征，可将原油分成不同沸程的若干个馏分，一般石油可分为五个主要的馏分，即汽油馏分(<170℃)，煤油馏分(170-230℃)，轻柴油馏分(230-270℃)，重柴油馏分(270-350℃)和润滑油馏分(350~500℃)，残渣(渣油)>500℃^[2]。各国石油馏分的沸点范围大体上如表 2 所列。

表 2 石油馏分组成分类^[2]

馏分名称		沸点范围	主要成分
轻馏分	石油气 汽油	<35℃ 50℃-200℃	--- C ₄ -C ₁₂
中间馏分	煤油 柴油	130℃-250℃ 180℃-350℃	C ₁₀ -C ₁₆ C ₈ -C ₂₅
重馏分	润滑油 渣油	350℃-500℃ >500℃	C ₁₃ -C ₅₁ ---

2.1.2 石油类物质的环境危害

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，石油类排第八位。石油类污染物的危害主要表现在对人体、水体及水生生物和土壤的危害和影响。

(1) 石油类废水来源

油类污染主要包括动植物油类和石油类污染两大类。动植物油类的主要污染源为生活污水、皮革制造、油脂生产与加工等。相比之下，石油类污染源更为普遍，很多行业都涉及石油类的使用，表 3 列出了石油类污染物排放重点工业行业情况^[3]。

表 3 石油类污染物排放重点工业行业列表

行业代码	行业名称
06	煤炭开采和洗选业
07	石油和天然气开采业
08	黑色金属矿采选业
25	石油加工炼焦及核燃料加工业
26	化学原料及化学制品制造业
27	医药制造业
31	非金属矿物制品业
32	黑色金属冶炼及压延加工业
33	有色金属冶炼及压延加工业
34	金属制品业
35	通用设备制造业
36	专用设备制造业
37	交通运输设备制造业
39	电气机械及器材制造业
44	电力、热力的生产和供应业

(2) 石油类对人体的危害

石油中的芳香烃类物质对人体的毒性较大，尤其是以双环和三环为代表的多环芳烃毒性更大。通过呼吸，与皮肤黏膜接触，食用含污染物的食物等途径均有将石油类污染物引入人

体的可能。石油类污染物可影响人体多种器官的正常功能，引起皮肤、肺、膀胱及阴囊癌症以及接触性皮炎、皮肤过敏、色素沉着、痤疮等症状^[4]。

（3）石油类对水体及水生生物的危害

石油在水体环境中的大量存在会对水体生态系统造成严重的危害。在每年生产的 32 亿吨石油当中，进入水环境中的量约占 1/1000 即 320 万吨^[5]。石油对水的色、味和溶解氧均有较大影响，因此石油对水生生物的危害很大。在海水中，当石油的质量浓度为 0.01mg/L 时，24 小时就能使鱼体产生油臭味。石油黏着到鱼鳃上或黏附在鱼卵上，很快会使鱼窒息死亡，或使孵化过程受到影响。水体中含有一定量石油类物质，会在水面形成厚度不一的油膜，对水体的复氧过程有破坏作用，因而会对水质及水中动、植物的生存有影响。另外，水中的鱼、贝等类生物会将石油类物质中的“三致”（致癌、致畸、致突变）物质富集，通过食物链传递给人体^[6]。

（4）石油类对土壤的危害

油类物质排入土壤后，会影响土壤的通透性。因为石油类物质的水溶性一般很小，土壤颗粒受石油类物质污染后不易被水浸润，因此不能形成有效的土壤内导水通路，导致渗水量下降，透水性降低。积聚在土壤中的石油类物质绝大部分是高分子有机物，它们粘着在植物根系上形成一层粘膜，阻碍根系的呼吸与水分的吸收，甚至引起根系的腐烂^[7]。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

石油类是我国环境质量标准基本项目之一^[8]，其中《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）、《海水水质标准》（GB3097-1997）、《生活饮用水卫生标准》（GB5749-2006）、《渔业水质标准》（GB11607-89）、《农田灌溉水质标准》（GB5084-92）中根据不同水质均对石油类规定了明确的浓度限值，具体限值标准见表 4。

表 4 我国水质标准中石油类的浓度限值^[9-13]

标准名称	标准号	项目名称	浓度限值（单位：mg/L）				
地表水环境质量标准	GB3838-2002	石油类	I 类	II 类	III类	IV类	V 类
			0.05			0.5	1.0
海水水质标准	GB3097-1997	石油类	I 类	II 类	III类	IV类	
			0.05		0.30	0.50	
生活饮用水卫生标准	GB5749-2006	石油类	0.3				
渔业水质标准	GB11607-89	石油类	0.05				
农田灌溉水质标准	GB5084-92	石油类	水作		旱作		蔬菜
			5.0		10		10

近几年来，石油类和动植物油类也是重点污染源监测项目之一。我国《污水综合排放标准》《城镇污水处理厂污染物排放标准》《医疗机构水污染物排放标准》《电镀污染物排放标准》《煤炭工业污染物排放标准》《中药类制药工业水污染物排放标准》中针对不同水质规定了石油类污染物的排放限值，具体排放限值见表 5。

表 5 我国排放标准中石油类和动植物油类的排放限值^[14-19]

标准名称	标准号	项目名称		浓度限值（单位：mg/L）			
				一级标准	二级标准	三级标准	
污水综合排放标准	GB8978-1996	石油类	97年12月31日前建设的单位	10	10	30	
			98年1月1日后建设的单位	5	10	20	
		动植物油	97年12月31日前建设的单位	20	20	100	
			98年1月1日后建设的单位	10	15	100	
城镇污水处理厂污染物排放标准	GB18918-2002	石油类		1（A）	3（B）	5	15
		动植物油		1（A）	3（B）	5	20
医疗机构水污染物排放标准	GB18466-2005	石油类		传染病、结核病医疗机构	5		
				综合医疗机构和其他医疗机构	5（排放标准）	20（预处理标准）	
		动植物油		传染病、结核病医疗机构	5		
				综合医疗机构和其他医疗机构	5（排放标准）	20（预处理标准）	
电镀污染物排放标准	GB21900-2008	石油类		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	石油类		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	
中药类制药工业水污染物排放标准	GB21906-2008	动植物油		现有企业	10		
				新建企业	5		
				特别排放限值	5		

2.3 现行分析方法标准的实施情况和存在的问题

目前环保行业中石油类的检测方法为《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》（HJ 637-2012）。该方法具有灵敏度较高、适用范围广、不受油品影响等优点，得到全面普及和应用。

该标准使用的萃取剂为四氯化碳，四氯化碳属于消耗臭氧层物质（ODS），被蒙特利尔公约列为禁用物质，即将被淘汰。同时由于红外分光光度法的方法原理（利用石油烃中甲基、

亚甲基及芳香烃分别在波长为 2960cm⁻¹、2930cm⁻¹、3030cm⁻¹ 处存在的伸缩振动，产生吸收）萃取剂不能选择带甲基、亚甲基的物质，只能选择四氯化碳、四氯乙烯等 ODS 或类 ODS 物质，因此基于萃取剂和分析方法两个方面考虑，该分析方法标准亟待更新。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

关于水质石油烃的测定，最早规定分析方法的是日本环境省：1971 年颁布的以正己烷为萃取剂的重量法（JISK0102）^[20]，1998 年国际标准化组织颁布了以沸点介于 36-69℃（如正己烷、正戊烷）为萃取剂的重量法（ISO9377-1 1998），继而美国环保署（EPA）1999 年颁布了以正己烷为萃取剂的《水质 正己烷提取物与硅胶处理后的正己烷提取物的测定 重量法》（EPA method 1664A）^[21]。但由于重量法检出限高，且萃取不完全等缺点，逐步被红外分光光度法和氢火焰离子检测器的气相色谱法所替代。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（IP426-1998）^[22]，2000 年国际标准化组织颁布了以沸点介于 36-69℃的烃类（如正己烷、正戊烷）为萃取剂的气相色谱法（ISO 9377-2 2000）^[23]，ISO 9377-2 2000 被欧洲标准化委员会（CEN）、英国标准学会（BS）、德国标准化学会（DIN）、法国标准化协会（AFNOR）、奥斯陆-巴黎条约组织（OSPAR）、挪威、丹麦、芬兰等多个国家和标准组织机构引用。2004 年美国材料与试验学会（ASTM）颁布了以 S-316 为四氯化碳替代物的非分散红外光度法（ASTMD 7066-2004）^[24]，同年美国马萨诸塞州颁布了可萃取性石油烃的液液萃取气相色谱的检测方法（MADEP-EPH-04）^[25]，2007 年美国环保署颁布了气相色谱法测定非卤代烃的有机物方法 method 8015C，其中包含部分石油烃的测定。2011 年美国材料与试验学会颁布中红外激光光度法测定石油烃的标准。表 6 具体介绍了国外石油烃分析方法及应用情况。

表 6 国外石油烃相关分析方法及应用情况

国家/组织	方法名称	方法概述	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—抽出法（JIS K0102）	-	—	1971 年
国际标准化组织 (ISO)	水质 废水中油的测定 重量法（ISO 9377-1）	沸点介于 36-69℃ （如正己烷、正戊烷）为萃取剂 的重量法	—	1998 年
美国环保署（EPA）	水质 油和油脂的测定 重量法（EPA method 1664A）	正己烷提取，重量法定量	1.4	1999 年
英国能源研究所	水质 废水中油的测定 红外分光光度法（IP 426-1998）	四氯乙烯	—	1998 年
国际标准化组织 (ISO)	水质 碳氢化合物索引第二部分：气相色谱法（ISO 9377-2 2000）	沸点介于 36~69℃的烃类 溶剂为萃取剂， 硅酸镁柱净化， 气相色谱法测定；	0.1	2000 年
英国标准学会 (BS)	水质 碳氢化合物索引第二部分：气相色谱法（BS EN ISO 9377-2-2000）		0.1	2000 年

国家/组织	方法名称	方法概述	检出限 (mg/L)	颁布时间
		标准物质为柴油/ 润滑剂质量比 1:1, 计算 C ₁₀ -C ₄₀ 总浓度		
美国材料与试验 学会 (ASTM)	水质 油和油脂和非极性物质测定 红 外分光光度法 (ASTM D 7066-2004)	红外分光光度法 测定	—	2004 年
美国马萨诸塞州 (MADEP)	可萃取性石油烃的分析方法 (气相色 谱法) (MADEPMADEP-EPH-04)	二氯甲烷为萃取 剂, 硅胶柱净化, 气相色谱法测 定; 标准物质为正构 烷烃, 区分轻油、 重油定量	0.1	2004
美国环保署 (EPA)	非氯代烃的测定 气相色谱法 (EPA method 8015C)	EPA 3545 液液萃取-气相 色谱法	—	2007 年
美国材料与试验 学会 (ASTM)	水质 总石油烃 (TPH) 的测定 中红 外激光光谱法 (ASTM D7678 -11)	环己烷萃取, 激 光法测定	—	2011 年

综上所述, 国外使用气相色谱法测定石油烃的标准主要有 3 个, 下面对这 3 种方法进行详细介绍。

(1) ISO 9377-2:2000 (E)

ISO 9377-2:2000 (E) 是国际化标准组织提出的, 被欧盟国家广泛应用的有关气相色谱法测定石油烃的标准。该方法简要过程如下: 样品保存要低于 10℃ (以防目标物挥发), 50ml 萃取剂 (正戊烷、正己烷等), 液液萃取 2 次, 合并萃取液, 过无水硫酸钠除水, 浓缩待净化; 净化采用 2g 弗罗里硅土和 2g 无水硫酸钠分离柱, 先用 10ml 萃取剂预淋洗小柱, 然后将提取液转移至小柱, 10ml 萃取剂淋洗; 氮吹定容至 1.0ml 待气相色谱分析。定量用标准物质为商品化的标准物质 (质量比为 1:1 的柴油和润滑油), 计算 C₁₀-C₄₀ 的化合物总浓度。

(2) MADEP-EPH-04

MADEP-EPH-04 是美国马萨诸塞州的标准, 该标准对可萃取性石油烃分析方法的规定最为详细, 应用于水质、土壤、沉积物等环境介质。该方法简要过程如下: 棕色玻璃瓶采样, 内衬聚四氟乙烯的盖子, 采集水样量大约 1L, 加酸 (5ml 1:1 HCl 或其他) 至 pH<2.0, 4±2℃ 条件下保存; 在采样瓶的凹液面上做标记, 用于实验室分析时确定水样体积, 水样转移到分液漏斗中, 用 60ml 二氯甲烷荡洗采样瓶, 并将 60ml 二氯甲烷转移至分液漏斗中, 液液萃取, 加入乳化剂使得萃取分层明显 (或其他破乳方法), 重复萃取 2 次; K-D 浓缩, 并转化溶剂为正己烷; 使用 5g/20ml 的硅胶柱进行净化, 30ml 正己烷预淋洗净化柱, 上样 1.0ml, 20ml 正己烷淋洗得链烷烃组分, 20ml 二氯甲烷淋洗得芳香烃组分; 浓缩至 1.0ml 分别测定 (勿少于 1ml, C₉-C₁₂ 易挥发)。定量用标准物质为 C₉-C₁₈、C₁₉-C₃₆ 正构烷烃及 16 种 PAHs, 利用峰面积与浓度的线性关系, 分别分段定量。

(3) EPA 8015C

该标准是分析方法的提纲性标准，配合 EPA 3545 的前处理标准，提出了气相色谱法分析石油烃的思路：使用体积比 1:1 的丙酮/二氯甲烷（正己烷或庚烷）溶液，提取土壤中柴油范围内有机物（Diesel ranged organic, DRO），使用 2g 活化硅胶加 4-5g 无水硫酸钠净化提取液，气相色谱法分析。定量用标准物质为商品化标准物质，总量定量方式。

3.2 国内相关分析方法研究

目前我国测定石油类的方法有重量法、紫外分光光度法、分子荧光光度法、红外分光光度法及气相色谱法。国家海洋局颁布的分析方法是国内现行标准中唯一一个采用气相色谱/气相色谱质谱法的标准，名称为《海洋溢油鉴别系统规范》（GB/T 21247-2007）^[28]，环保行业现行分析方法标准为《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》（HJ 637-2012）^[29]。此外，国内也有气相色谱法测定水质石油烃的报道。

《海洋溢油鉴别系统规范》（GB/T 21247-2007）中对水质石油类的测定方法为：二氯甲烷萃取，用无水硫酸钠干燥，柱层析分离，氮吹浓缩，气相色谱法测定正构烷烃、姥鲛烷（ $C_{19}H_{40}$ ）和植烷（ $C_{20}H_{42}$ ），气相色谱质谱法测定芳香烃。柱层析分离方法：在带有聚四氟乙烯活塞层析柱底部加硼硅玻璃棉，并用丙酮、正己烷、二氯甲烷依次冲洗，然后晾干，用干法通过拍打方式加入 3g 活化硅胶，顶部放入高 0.5cm 的无水硫酸钠，层析柱用 20ml 正己烷调节，弃掉流出液，带无水硫酸钠表面刚刚暴露空气之前，加入 200 μ L 提取液，加入 100 μ L 标准替代物，加入 3ml 正己烷冲洗，弃掉流出液，再用 12ml 正己烷冲洗，洗出液为饱和烃，用 15ml 二氯甲烷（苯）和正己烷的混合液（体积比 1:1）洗出芳香烃。正构烷烃的检出限为 7.01 μ g/g，多环芳烃检出限为 2.05 μ g/g，样品回收率在 75%-120%。

刘雯^[30]建立了液液萃取/气相色谱法测定水中总石油烃。将水样（500ml）全部转移至分液漏斗中，用二氯甲烷荡洗样品瓶，并将荡洗液也加入分液漏斗中，使用 20ml 二氯甲烷，液液萃取 10min，分别萃取 3 次，合并萃取液，氮吹浓缩至 1.0ml，使用气相色谱法测定 C_{10} - C_{35} 之间的总石油烃，正构烷烃单独定量。检出限为 0.007-0.012mg/L，加标回收率在 81%-118%。

黄宁选^[31]等研究土壤中石油烃组分气相色谱法，对于水体中可溶性石油烃的分析为：使用正己烷萃取 3 次，使用硅胶/氧化铝层析柱（质量比为 1:1）净化，正己烷洗脱得饱和烃，体积比 1:1 的二氯甲烷/正己烷淋洗液洗脱得芳香烃组分，甲醇洗脱得极性物质，氮吹定容，气相色谱-FID 检测器进行分析，测定总石油烃。其定量用标准品为 20#重柴油，利用浓度与峰面积的现行关系，测定总石油烃，回收率为 90.0%-99.8%。

李懿^[32]建立了气相色谱法测定土壤中石油烃类化合物的方法。二氯甲烷/丙酮（V:V=1:1）为提取液进行振荡提取，K-D 浓缩至 1ml，气相色谱法测定。定量用标准品选用正构烷烃，定量结果按 C_{10} - C_{14} 、 C_{15} - C_{18} 、 C_{19} - C_{36} 三个数据来表示。回收率为 97.3%-102.3%。

综上所述，气相色谱法分析水质可萃取性石油烃已有研究，但是萃取剂各不相同，定量用标准品及定量方法没有统一，结果碳数表示亦不具统一性。本标准主要参照 ISO 9377-2:

2000（E）和美国马萨诸塞州 MADEP-EPH-04 标准，液液萃取溶剂选择烷烃类（参照 ISO 9377-2: 2000（E）用萃取溶剂）或二氯甲烷（参照 MADEP-EPH-04 用萃取溶剂）进行比较，结果显示该两类萃取溶剂萃取效率相当，均为合理的萃取剂，考虑到实验操作的便捷性，开题论证会专家意见确定萃取剂为二氯甲烷，使用硅胶（参照 MADEP-EPH-04 用净化材料）或硅酸镁（参照 ISO 9377-2: 2000（E）用净化材料）作为吸附剂进行净化，GC/FID 分析，定量方式开题论证会专家意见确定为 C₁₁-C₄₀ 总量定量（参照 ISO 9377-2: 2000（E）定量表达方式）。

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

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ/T 168-2010）^[3]的要求遵循以下基本原则：

- (1)本方法的检出限和测定范围应能满足相关环保标准和环保工作的要求；
- (2)标准要与其它环境保护标准相衔接；
- (3)方法稳定可靠，能满足各项方法特性指标的要求，具有科学性、合理性和适用性；
- (4)标准内容完整，表述准确，易于理解，便于实施。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准规定了水质 可萃取性石油烃的测定 液液萃取气相色谱法（C₁₁-C₄₀）。本方法适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中可萃取性石油烃的测定。

本方法原理为：采用液液萃取的方法，富集样品中可萃取性石油烃，萃取液经脱水、浓缩、净化、定容，采用氢火焰离子检测器（FID）的气相色谱仪进行分析，根据保留时间定性，峰面积（或峰高）定量。

本标准描述了该方法的适用范围，基本原理及规范性引用文件。同时规定了测定水质中可萃取性石油烃的主要技术内容：（1）样品的采集、保存与运输；（2）仪器分析方法的建立；（3）前处理试剂的选择、材料的优化、操作注意事项等；（4）方法操作过程的质量控制和质量保证措施；（5）其他注意事项。

4.3 标准制修订的技术路线

4.3.1 标准制订的工作程序

本标准的修订是在国内外文献调研基础上，通过实验，进一步优化样品采集、保存和分析条件，确定方法检出限、检出下限、测定范围、方法精密度、准确度等技术特性指标，完善质量保证质量控制内容。保证方法标准的科学性、规范性和可操作性。

4.3.2 方法研究的技术路线

针对水质中可萃取性石油烃在实际检测过程中可能遇到的问题，根据标准适用性的基本

原则，制定技术路线见图1。

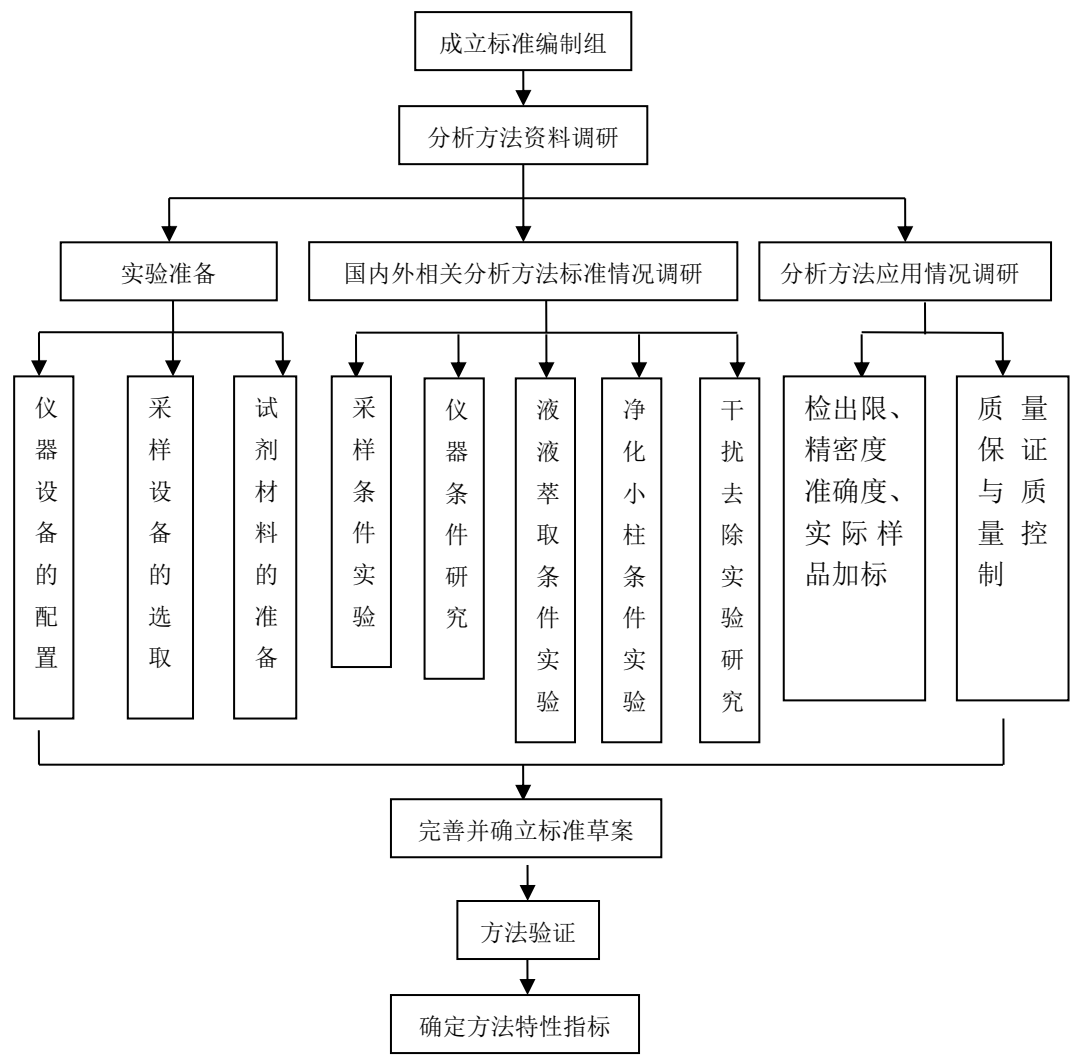


图1 技术路线

4.3.3 标准制订的技术难点及解决途径

本分析方法标准的要点主要在于标准品的确定、定性定量方法的确定和样品的提取、净化方法的确定。标准制定过程中，编制组将参考欧盟 ISO 9377-2:2000（E）、美国马萨诸塞州 MADEP-EPH-04 等标准开展实验。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准规定了对水质中可萃取性石油烃（C₁₁-C₄₀）的监测分析方法，包括适用范围、方法原理、干扰和消除、实验材料和试剂、仪器和设备、样品采集和保存、样品制备、定性定量方法、结果表示、质量控制和质量保证等几方面的内容，研究的主要目的在于建立既适应当前环境保护工作的需要，又满足当前实验室仪器设备要求的标准分析方法。

5.1.1 方法标准适用范围

本方法适用于地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水中可萃取性石油烃（C₁₁-C₄₀）的测定。

5.1.2 本标准拟达到的特性指标

（1）《地表水环境质量标准》中规定 I、II、III 类水、《海水水质标准》中规定 I、II 类水中石油烃的浓度限值为 0.05mg/L，是目前限值标准中浓度最低的。因此本方法定量下限要低于该限值。

（2）回收率要求：目标化合物回收率 70%-130%。

（3）精密度和准确度的要求：实验室内的三种浓度水平的平行测试结果（大于等于 6 次）相对标准偏差小于 30%。实验室准确度实验测试结果（大于等于 6 次）相对标准偏差小于 20%。

5.2 方法原理

采用液液萃取的方法，富集样品中可萃取性石油烃，萃取液经脱水、浓缩、净化、定容后，用氢火焰离子检测器（FID）的气相色谱仪进行分析，根据保留时间定性，峰面积（或峰高）外标法定量。

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的分析纯试剂，实验用水为蒸馏水，并进行空白试验。

5.3.1 标准物质选择

5.3.1.1 标准物质种类

石油类气相色谱法定量标准溶液目前有两种类型：实际油品配制的标准溶液和正构烷烃混合标准溶液。实验分析了正构烷烃混合标准溶液、市售两款商品化矿物油标准溶液（A、柴油/矿物油（m:m=1:1） sigma 批号：BCBM1936V；B、液柴油/矿物油（m:m=1:1）挪威 chiron），气相色谱图见图 2-4。

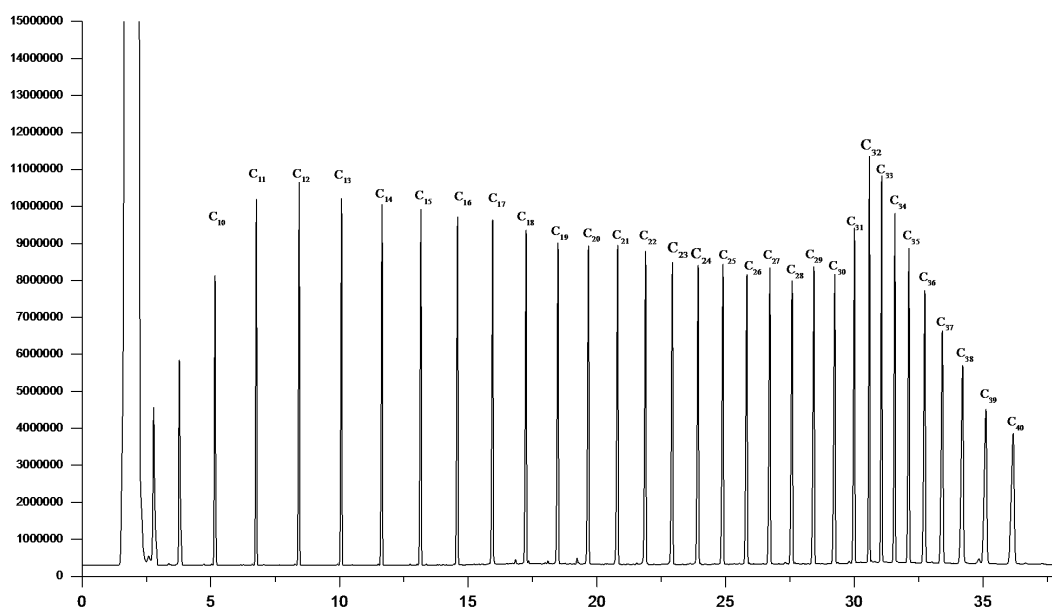


图2 正构烷烃混合标准溶液色谱图(单物质浓度分别为 100 μ g/ml)

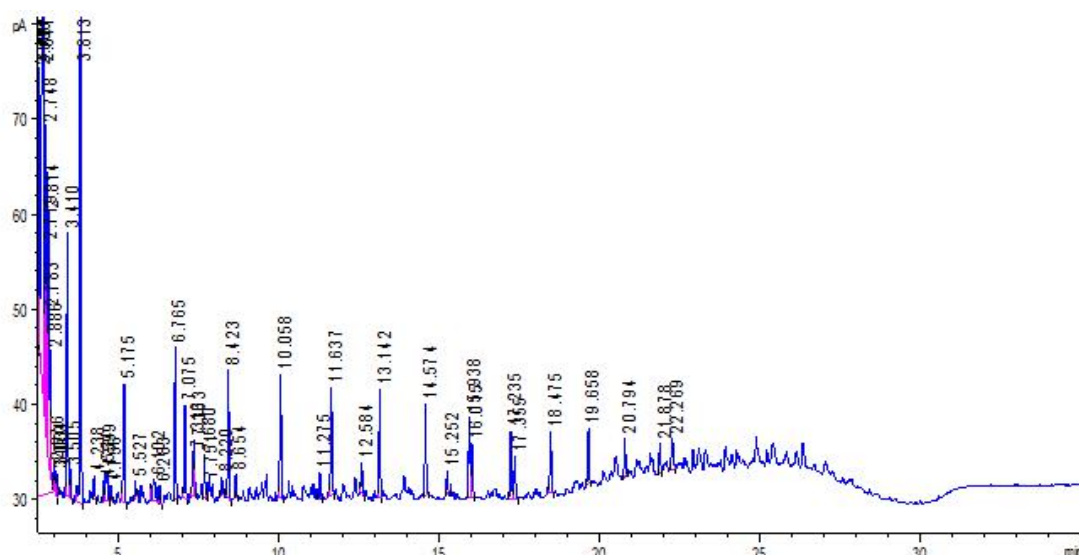


图3 市售商品化矿物油标准溶液 A 气相色谱图(标准物质总浓度为 100 μ g/ml)

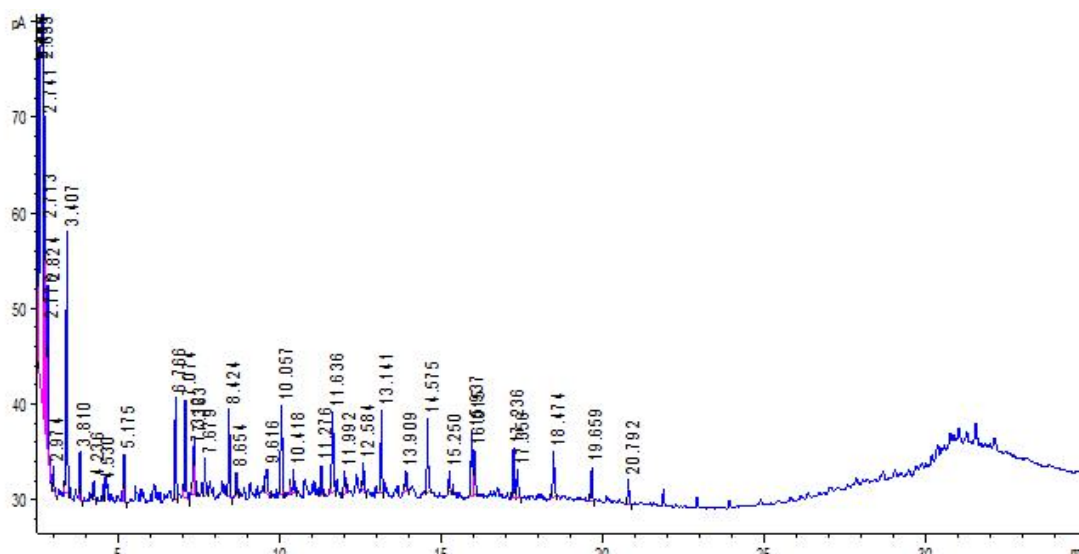


图4 市售商品化矿物油标准溶液 B 气相色谱图(标准物质总浓度为 100 μ g/ml)

5.3.1.2 标准物质比较

将市面上采集到的煤油（航空煤油 3#）、柴油（0#）和润滑油（中等粘度），使用正己烷用容量法分别配制成 50 $\mu\text{g/ml}$ 、100 $\mu\text{g/ml}$ 、100 $\mu\text{g/ml}$ 浓度的样品，使用正构烷烃标准物质和商品矿物油标准物质分别进行定量，对定量结果与配制值进行比较，确定适合的标准物质，结果见表 7。

表 7 各类标准物质定量结果

实际样品 ($\mu\text{g/ml}$)	正构烷烃定量结果 ($\mu\text{g/ml}$)			矿物油 A 定量结果 ($\mu\text{g/ml}$)			矿物油 B 定量结果 ($\mu\text{g/ml}$)		
	测定 结果	绝对 偏差	相对 偏差 (%)	测定 结果	绝对 偏差	相对偏 差 (%)	测 定 结 果	绝对偏 差	相对偏 差 (%)
煤油-50.0	56.9	+6.9	14	56.8	+6.80	14	74.0	+24.0	48
煤油-100	101	+1.00	1.0	94.6	-5.40	5.4	123	+23.0	23
煤油-1000	1002	+2.00	0.2	942	-58.0	5.8	1226	+226	23
柴油-50.0	45.9	-4.10	8.2	43.1	-6.9	14	56.1	+6.1	12
柴油-100	91.5	-8.50	8.5	86.0	-14.0	14	112	+12.0	12
柴油-1000	945	-55.0	5.5	888	-112	11	1156	+156	16
润滑油-50.0	56.8	+6.80	14	56.2	+6.20	12	73.1	+23.1	46
润滑油-100	106	+6.00	6.0	99.5	-0.50	0.5	130	+30.0	30
润滑油-1000	996	-4.00	0.4	936	-64.0	6.4	1218	+218	22
相 对 偏 差 的 平均值	---	---	6.4	---	---	9.2	---	---	25.8

从表 7 可以看出，正构烷烃作为标准物质定量已知实际样品测定结果相对偏差为 0.2%-14%，平均相对偏差为 6.4%；矿物油 A 作为标准物质定量已知实际样品测定结果相对偏差为 0.5%-14%；平均相对偏差为 9.2%；矿物油 B 作为标准物质定量已知实际样品测定结果绝对偏差相对偏差为 12%-48%，平均相对偏差为 25.8%；因此，以正构烷烃为标准物质的定量方法准确性更高。

此外，正构烷烃标准样品形式简单，化合物明确，不同批次或生产厂家差异性小，购买周期短、价格低廉。综上所述，选择正构烷烃为水质可萃取性石油烃定量标准物质最为合理。

5.3.2 萃取剂的选择

将 1000ml 去离子水转移至 2L 分液漏斗中，平行制备 3 个，分液漏斗中分别加入 50 μg 石油烃混合标准溶液，分别使用 60ml 二氯甲烷、正己烷、环己烷振荡萃取 5min，静置 3min，转移出有机相，再分别加入 60ml 二氯甲烷、正己烷、环己烷，重复上述操作；合并有机相，经无水硫酸钠除水后转移至茄形瓶。旋转蒸发浓缩至约 1ml，转移至进样瓶，分别用二氯甲烷、正己烷、环己烷定容至 1.0ml，气相色谱法测定。实验结果表明 60ml 萃取剂，重复萃取两次回收率（除去易挥发的 C_{11} - C_{13} 外）均达到 85%以上，二氯甲烷、正己烷、环己烷的平均萃取回收率分别为 97.2%、103%、102%，具体结果见表 8。

表 8 不同萃取剂目标化合物回收率

化合物	回收率 (%)		
	二氯甲烷	正己烷	环己烷
$\text{nC}_{10}\text{H}_{22}$	71.2	77.8	79.3

nC ₁₁ H ₂₄	76.0	82.3	88.0
nC ₁₂ H ₂₆	74.3	86.5	102
nC ₁₃ H ₂₈	78.0	92.7	93.3
nC ₁₄ H ₃₀	85.4	98.0	96.8
nC ₁₅ H ₃₂	94.3	102	100
nC ₁₆ H ₃₄	98.2	104	102
nC ₁₇ H ₃₆	99.5	104	102
nC ₁₈ H ₃₈	100	105	103
nC ₁₉ H ₄₀	101	105	103
nC ₂₀ H ₄₂	101	105	103
nC ₂₁ H ₄₄	101	105	100
nC ₂₂ H ₄₆	101	105	103
nC ₂₃ H ₄₈	102	105	103
nC ₂₄ H ₅₀	103	106	104
nC ₂₅ H ₅₂	104	107	107
nC ₂₆ H ₅₄	106	108	109
nC ₂₇ H ₅₆	106	109	109
nC ₂₈ H ₅₈	106	109	109
nC ₂₉ H ₆₀	102	109	109
nC ₃₀ H ₆₂	102	109	109
nC ₃₁ H ₆₄	106	109	109
nC ₃₂ H ₆₆	106	109	111
nC ₃₃ H ₆₈	105	108	106
nC ₃₄ H ₇₀	105	107	105
nC ₃₅ H ₇₂	98.5	106	104
nC ₃₆ H ₇₄	97.8	105	102
nC ₃₇ H ₇₆	96.5	104	101
nC ₃₈ H ₇₈	96.0	103	100
nC ₃₉ H ₈₀	95.0	102	99.3
nC ₄₀ H ₈₂	94.5	102	98.8
平均回收率	94.3	103	102

二氯甲烷做萃取剂，萃取时位于水相下层，便于萃取操作，且二氯甲烷不可燃，存放安全性高，因此萃取剂选择二氯甲烷最佳。由表 8 还可以得出，60ml 二氯甲烷萃取水中可萃取性石油烃，重复萃取两次，回收率达到 97.2%，满足要求。

5.3.3 净化柱选择

选择硅酸镁柱和硅胶柱做回收率实验。依次使用 12ml 二氯甲烷、12ml 正己烷对硅酸镁柱和硅胶柱进行活化，活化过程中柱床要留有约 1cm 液面，在活化好的净化柱上添加 100μg 石油烃混合标准溶液，使用 12ml 淋洗溶液（二氯甲烷/环己烷体积比 1：4）进行淋洗，每 1ml 收集于进样瓶，气相色谱法测定。淋出曲线见图 5。

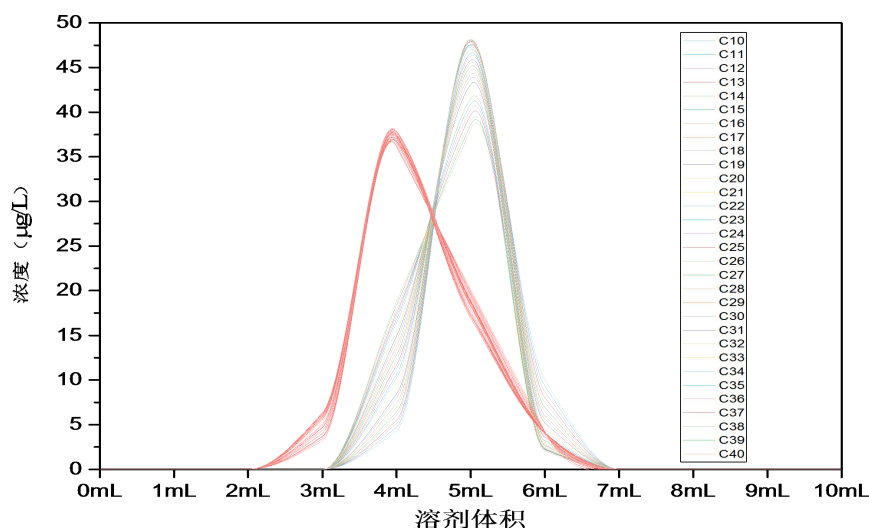


图 5 硅胶柱和硅酸镁柱淋出曲线图

由图 5 可以看出，硅胶柱和硅酸镁柱作为净化柱，7 ml 二氯甲烷/正己烷（V:V=1:4）淋洗，可以将石油烃完全淋出，由于实际操作时固相萃取填料处于干燥状态，淋洗液流经填料时会在填料内残留约 2 ml，因此二氯甲烷洗脱液体积最终确定为 10 ml。

5.4 仪器和设备

5.4.1 采样瓶：1 L 或 2 L 具磨口塞的棕色玻璃细口瓶。

5.4.2 液液萃取净化装置：2 L 分液漏斗，具聚四氟乙烯旋塞或玻璃活塞。

5.4.3 净化柱：填料为硅酸镁或硅胶的硅镁型净化柱，规格为 1000 mg，或选用相同类型的商用固相萃取柱。

5.4.4 浓缩装置：旋转蒸发装置或 K-D 浓缩器、浓缩仪等性能相当的设备。

5.4.5 色谱柱：石英毛细管柱，30 m×0.32mm，膜厚 0.25 μm，固定相为 5 %苯基-95 %甲基聚硅氧烷，或选用其他等效的色谱柱。

5.4.6 气相色谱仪：具有程序升温功能，连接带 FID 检测器的气相色谱仪。

5.4.7 一般实验室常用仪器。

5.5 样品

5.5.1 样品采集的保存

参照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行水样的采集，样品保存条件参照美国 MADEP-EPH-04 标准。用采样瓶采集样品，加入盐酸酸化至 pH ≤ 2，所采样品于 4 °C 保存，14 天内完成萃取，40 天内分析完毕。

5.5.2 试样的制备

5.5.2.1 萃取

根据 5.3.2 的研究结果，选择二氯甲烷为萃取剂，萃取体积为 60ml 的萃取剂萃取两次。

将样品全部转移至 2 L 分液漏斗，量取 60 ml 二氯甲烷洗涤样品瓶后，全部转移至分液漏斗，振荡萃取 5 min（注意放气），静置 10 min，待两相分层，收集下层有机相。再加入 60 ml 二氯甲烷，重复上述操作；合并萃取液，将萃取液通过无水硫酸钠脱水。将水相全部转移至 1000 ml 量筒中，测量样品体积并记录。

注1：萃取过程中出现乳化现象时，可采用盐析、搅动、离心、冷冻或用玻璃棉过滤等方法破乳。

5.5.2.2 净化

根据 5.3.3 结果显示使用硅胶柱和硅酸镁柱净化均可。10 ml 淋洗液（ $V_{DCM}/V_{HEX}=1:4$ ）可将 C_{10} - C_{40} 石油烃完全淋洗。

使用硅酸镁柱或硅胶柱进行净化：依次用 12 ml 正己烷-二氯甲烷（ $V:V=4:1$ ）溶液、12 ml 正己烷）预淋洗，柱床留有液面；将浓缩液全部转移至净化柱，用约 2 ml 正己烷洗涤收集瓶，洗涤液一并上柱；用 10 ml 正己烷-二氯甲烷溶液进行洗脱，收集洗脱液于浓缩瓶中。

注2：样品中石油烃总量超过 5 mg，需重新净化（参照 MADEP-EPH-04 为保证净化效果，硅胶柱不能过载，1g 硅胶柱净化量不得超过 5 mg 石油烃，否则需重新净化）。

5.5.2.3 浓缩

将浓缩液浓缩至约 1 ml，转移于进样瓶，用正己烷定容至 1.0 ml，供 GC-FID 分析。

考察氮吹过程对石油烃回收率的影响。在 3 个 10 ml 试管中分别加入 10 ml 二氯甲烷、正己烷、环己烷，分别加入绝对量为 100 μ g 的正构烷烃，在氮吹仪下分别氮吹到 5 ml、1 ml、接近吹干，分别测定该过程石油烃的回收率，结果如下表 9。

表9 氮吹过程对石油烃回收率的影响

萃取剂	10 ml定容至5 ml C_{11} - C_{40} 回收率（%）	10 ml定容至1 ml C_{11} - C_{40} 回收率（%）	10 ml至近干 C_{11} - C_{40} 回收率（%）
二氯甲烷	99.4-120	74.5-97.3	55.7-84.1
正己烷	103-118	70.6-98.2	50.4-80.2
环己烷	95.7-108	74.5-97.3	50.2-83.3

C_{10} - C_{15} 饱和蒸汽压高，沸点较低易挥发， C_{16} - C_{40} 不易挥发回收率较高。当氮吹到 1 ml 时 C_{10} 回收率在 70 % 以上， C_{15} - C_{40} 回收率在 95% 以上，当氮吹到近干时 C_{10} 回收率降到 50%， C_{15} - C_{40} 回收率在 80 % 左右，因此浓缩过程试样体积不得少于 1 ml，否则回收率偏低。

5.5.3 空白试样的制备

在分析样品的同时，以蒸馏水代替样品，按照与试样制备相同操作步骤，制备空白试样。

5.6 分析步骤

5.6.1 参考分析条件

5.6.1.1 色谱条件

气相色谱条件：进样口温度：320 $^{\circ}$ C，不分流进样，进样 0.75 min 后分流，分流比 60:1；载气流速：2.0 ml/min；进样体积：1.0 μ l。柱箱温度：60 $^{\circ}$ C（1 min） $\xrightarrow{8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 290 $^{\circ}$ C

30 °C/min→320 °C (7 min)。

由于石油烃化合物为C₁₀到C₄₀混合物，C₁₀的沸点较低，色谱柱初温不宜过高，经过实验，色谱柱初温为60 °C，C₁₀峰形较好，目标化合物从C₁₀递增到C₄₀，程序升温不宜过快，8 °C/min的速率升温到290 °C，此时C₃₅以前的化合物峰形良好，C₃₅以后化合物峰形差，响应低，因此快速升温至320 °C并保持7分钟，使得C₃₅以后的化合物得到良好分离和响应。

采集柱流失图谱，用以消除由于色谱柱升温产生的峰面积误差。

5.6.1.2 检测器条件

FID 检测器温度：330 °C；氢气流速：40.0 ml/min；空气流速为 350.0 ml/min，尾吹气流量：30.0 ml/min。目标化合物参考保留时间见表 10。

表 10 化合物的出峰顺序及保留时间

序号	化合物	保留时间 (min)
1	nC ₁₀ H ₂₄	3.053
2	nC ₁₁ H ₂₄	3.365
3	nC ₁₂ H ₂₆	4.903
4	nC ₁₃ H ₂₈	6.608
5	nC ₁₄ H ₃₀	8.338
6	nC ₁₅ H ₃₂	10.023
7	nC ₁₆ H ₃₄	11.640
8	nC ₁₇ H ₃₆	13.178
9	nC ₁₈ H ₃₈	14.645
10	nC ₁₉ H ₄₀	16.040
11	nC ₂₀ H ₄₂	17.373
12	nC ₂₁ H ₄₄	18.645
13	nC ₂₂ H ₄₆	19.861
14	nC ₂₃ H ₄₈	21.028
15	nC ₂₄ H ₅₀	22.147
16	nC ₂₅ H ₅₂	23.222
17	nC ₂₆ H ₅₄	24.257
18	nC ₂₇ H ₅₆	25.253
19	nC ₂₈ H ₅₈	26.215
20	nC ₂₉ H ₆₀	27.141
21	nC ₃₀ H ₆₂	28.039
22	nC ₃₁ H ₆₄	29.746
23	nC ₃₂ H ₆₆	30.433
24	nC ₃₃ H ₆₈	30.970
25	nC ₃₄ H ₇₀	31.520
26	nC ₃₅ H ₇₂	32.113
27	nC ₃₆ H ₇₄	32.763
28	nC ₃₇ H ₇₆	33.493
29	nC ₃₈ H ₇₈	34.320
30	nC ₃₉ H ₈₀	35.280

31	$\text{nC}_{40}\text{H}_{82}$	36.398
----	-------------------------------	--------

5.6.2 校准

5.6.2.1 校准溶液

取5个10 ml棕色容量瓶,用正己烷配制成五个浓度分别为10.0、50.0、100、200、1000 $\mu\text{g/ml}$ 的标准溶液。按照仪器参考分析条件,由低浓度到高浓度依次进行GC-FID测定。

5.6.2.2 校准曲线的建立

按照参考分析条件,由低浓度到高浓度依次进行GC-FID测定。以标准系列质量总浓度为横坐标,对应的色谱峰总峰面积(此处峰面积为柱流失校正后的峰面积)为纵坐标,建立校准曲线。

5.6.3 测定

用微量注射器或自动进样器取1.0 μl 试样,按照与绘制标准曲线相同的仪器参考分析条件进行测定。若样品中待测物质浓度超出校准曲线范围,需稀释后重新测定,稀释倍数为f。

5.6.4 空白试验

空白样品目标物含量应该低于检出限。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 定性分析

根据色谱图组分保留时间对目标化合物进行定性,色谱图见图6。

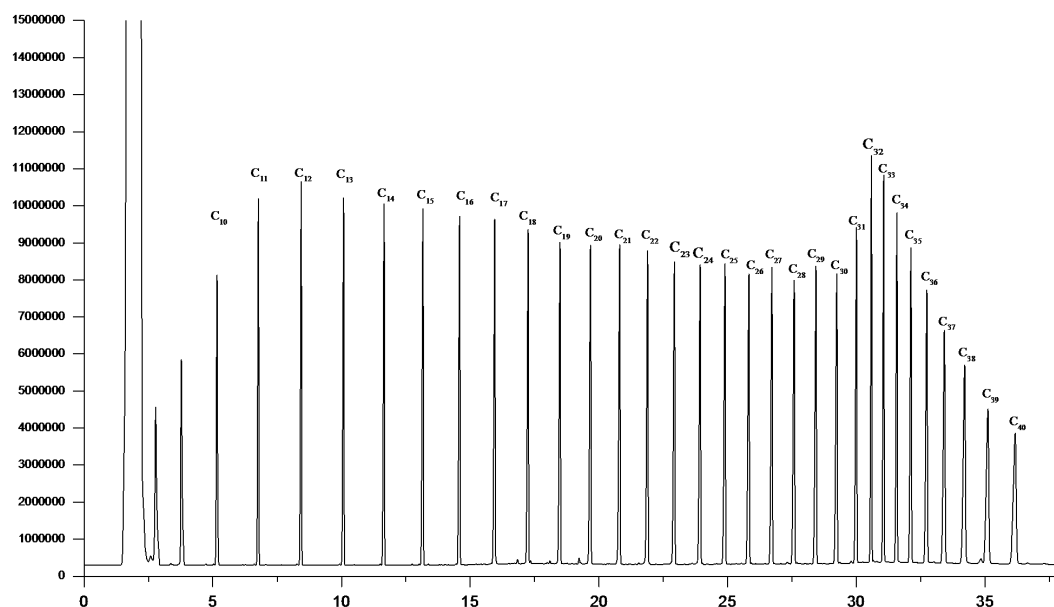
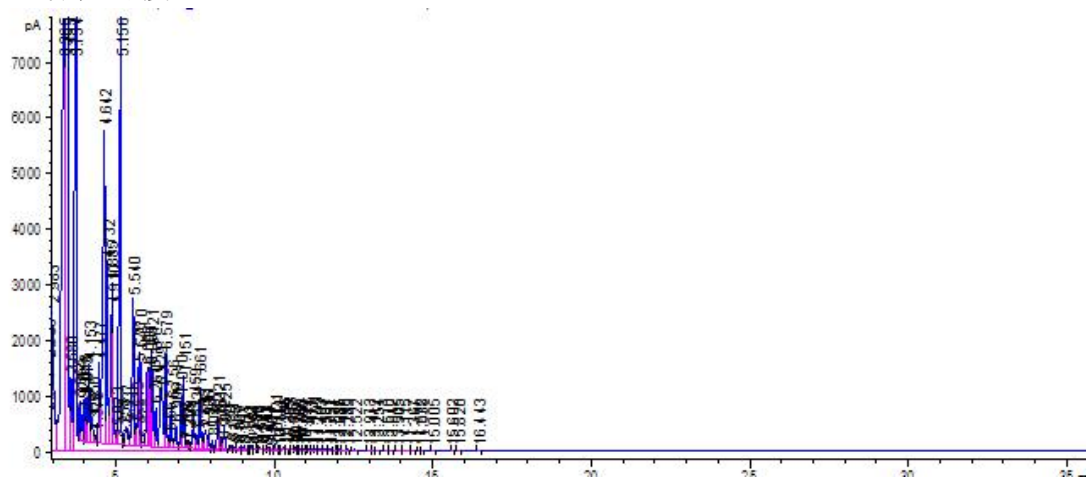


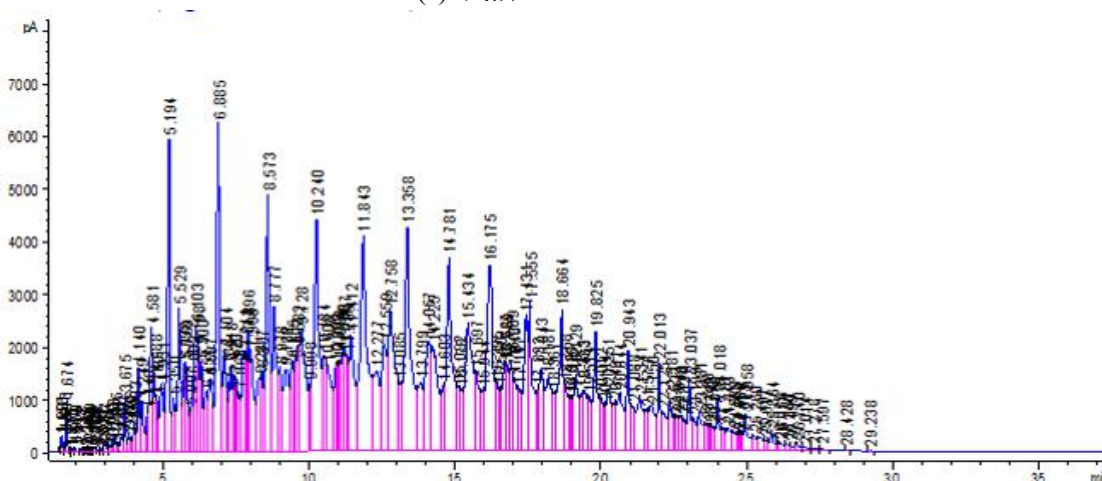
图6 $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ 正构烷烃气相色谱图

5.7.2 定量方式确认

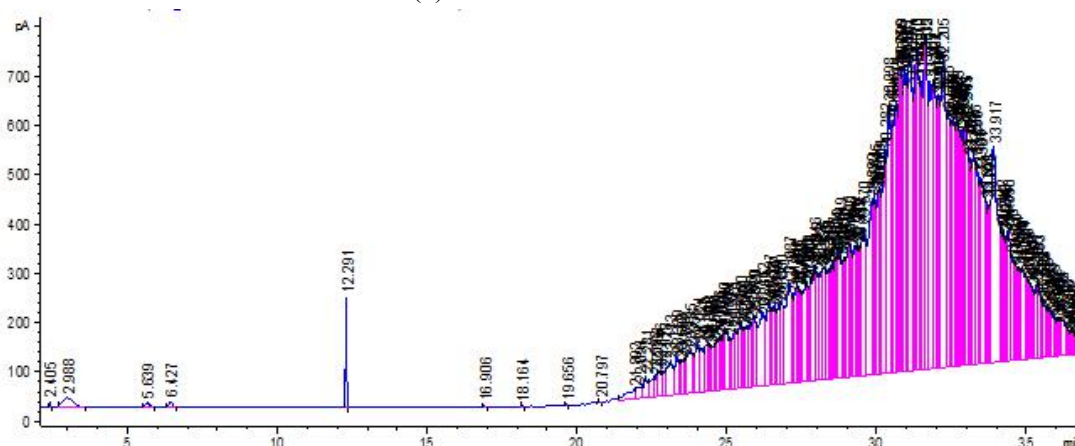
根据国内典型市售油品类型，分析了汽油（92#）、柴油（10#）、润滑油三种成品油，色谱图见图 7。由图可以看出，随着碳数增加，色谱图呈现明显区域划分，汽油成分出现在 10 min 内，柴油成分出现在 28 min 内，润滑油成分则出现在 21-35 min 内，通过时间可在一定程度上划分油品类型。按照开题会议专家意见要求，本方法不区分碳数多少，计算 C₁₁-C₄₀ 的总浓度。



(a) 汽油 (92#)



(b)柴油 (10[#])



(c) 润滑油

图 7 成品油色谱图

5.7.3 结果计算

样品中目标化合物的保留时间以C₁₀（不含）为起点C₄₀（含）为终点，进行总峰面积（此处峰面积为柱流失校正后的峰面积）积分。样品浓度按公式（1）计算：

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \times \frac{1}{1000} \times f \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中C₁₁-C₄₀的浓度，mg/L；

ρ_1 ——根据校准曲线计算得到的试样中C₁₁-C₄₀的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

V_1 ——试样的体积，ml；

V ——水样体积，L；

f ——稀释倍数。

5.7.4 结果表示

当测定结果大于等于1.00 mg/L时，数据保留三位有效数字，当结果小于1.00 mg/L时，保留小数点后两位。

5.8 检出限和测定下限

按照《水质 可萃取性石油烃的测定 液液萃取气相色谱法（C₁₁-C₄₀）》样品分析的全步骤，以产生仪器信噪比 2-5 倍响应值所对应浓度（含量）的样品进行重复 7 次平行测定，计算测定结果的标准偏差，按照公式（2）计算方法检出限。根据 HJ 168-2010 附录 A 的规定，以 4 倍检出限作为测定下限。

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

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），当自由度 $n-1$ 为 6 时，置信度为 99%时的 t 值为 3.143；

S ——7 次平行测定的标准偏差。

如果样品的浓度（含量）超过计算出的方法检出限 10 倍，或者样品浓度（含量）低于计算出的方法检出限，则都需要调整样品浓度重新进行测定。

配制含目标化合物浓度为 0.05 mg/L 的实验室用水加标样品，完全按照方法中规定的分析步骤，平行测定 7 次，结果见表 11。

表 11 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.0393	
	2	0.0434	
	3	0.0460	
	4	0.0405	

	5	0.0424	
	6	0.0399	
	7	0.0386	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.0414	
标准偏差 S_i (mg/L)		2.61×10^{-3}	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		8.2×10^{-3}	
测定下限 (mg/L)		0.033	
注: i 为实验室编号。			

5.9 精密度和准确度

5.9.1 精密度实验

选择自来水、生活污水厂出水、海水、化工厂废水样品,作为实际样品精密度和准确度实验代表水质。选取北京某再生水厂污水处理出水为生活污水代表样品,于2015年9月进行采集,该再生水厂处理的废水主要为生活污水代表,每天可生产6万立方米再生水。选取秦皇岛某浴场海水为海水代表样品,于2015年9月进行采集。选取北京某石油化工厂生产废水为工业废水代表样品,于2015年9月进行采集,该厂生产化工产品十多种,年生产能力达到两千吨以上。经测定,生活污水厂出水、海水、化工厂废水均有检出,检出结果见表12。以实际样品加标的方式进行实验室内的精密度试验。

表 12 精密度试验数据表

平行号		试 样			
		自来水	生活污水厂出水	海水	化工废水
		低浓度加标 0.050 mg/L	中浓度加标 0.100 mg/L	中浓度加标 0.100 mg/L	高浓度加标 1.00 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	0.039	0.078	0.099	0.886
	2	0.043	0.085	0.094	0.918
	3	0.046	0.095	0.103	0.819
	4	0.041	0.089	0.093	0.754
	5	0.042	0.076	0.088	0.750
	6	0.039	0.087	0.089	0.689
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.042	0.085	0.094	0.803
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0025	0.0071	0.0058	0.088
相对标准偏差 RSD_i		6.0	8.4	6.1	10

注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。
注 2: i 为实验室编号。

结论: 实验室内验证数据表明, 目标化合物的精密度结果, 低、中、高浓度加标测定结果相对标准偏差分别为 6.0%、6.1-8.4%和 10%。

5.9.2 准确度实验

选择自来水、生活污水厂出水、海水、化工厂废水样品, 作为实际样品精密度和准确度实验代表水质。选取北京某再生水厂污水处理出水为生活污水代表样品, 于 2015 年 9 月进行采集, 该再生水厂处理的废水主要为生活污水代表, 每天可生产 6 万立方米再生水。选取秦皇岛某浴场海水为海水代表样品, 于 2015 年 9 月进行采集。选取北京某石油化工厂生产废水为工业废水代表样品, 于 2015 年 9 月进行采集, 该厂生产化工产品十多种, 有含油污水产生。经测定, 生活污水厂出水、海水、化工厂废水均有检出, 检出结果见表 13。以实际样品加标的方式进行实验室内的准确度试验。

表 13 准确度试验数据表

平行号		实际样品						备注
		样品 1 (生活污水厂出水)		样品 2 (海水)		样品 3 (石化工业废水)		
		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	0.070	0.148	0.025	0.125	0.334	1.22	
	2	0.040	0.125	0.037	0.131	0.332	1.25	
	3	0.041	0.148	0.023	0.118	0.391	1.21	
	4	0.054	0.143	0.029	0.122	0.376	1.13	
	5	0.061	0.137	0.032	0.120	0.390	1.14	
	6	0.068	0.155	0.027	0.116	0.367	1.08	
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		0.056	0.143	0.029	0.122	0.365	1.17	
加标量 μ (mg/L)		0.100		0.100		1.00		
加标回收率 P_i (%)		87.0		93.0		80.5		
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

结论: 实验室内验证数据表明, 目标化合物的准确度结果, 回收率范围分别为 80.5%-93%。

5.10 质量控制和质量保证

5.10.1 空白

每分析一批（或 20 个）样品至少做一个实验室空白和全程序空白，空白结果应小于方法检出限。

5.10.2 平行样

每批样品应至少测定 10 % 的平行样品，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样。根据低、中、高浓度加标相对偏差范围 6.7 % -10.7 %，确定最终平行样品测定结果当测定结果为 10 倍检出限以内（包括 10 倍检出限），平行双样测定结果的相对偏差应为 $\leq 50\%$ ；当测定结果大于 10 倍检出限，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

5.10.3 加标回收率

每批样品（20 个样品）至少做一次加标回收率测定，根据实际样品加标准确度范围 74.0 % -108 %，确定最终实际样品的加标回收率范围为 70 % -130 %。

5.10.4 校准和连续校准

本方法研究 C₁₁-C₄₀ 石油烃浓度范围为 10-1000 $\mu\text{g/ml}$ 时，各验证单位的相关系数见表 14。由表 14 得出标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。

表 14 六家实验室标准曲线相关系数

化合物	1	2	3	4	5	6
C ₁₀ -C ₄₀	0.999	0.998	0.998	0.999	0.999	0.999

利用标准曲线中间浓度点进行标准曲线核查，每测定 20 个样品测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液，测定值与校准曲线该点浓度的相对误差应 $\leq 30\%$ ，否则，应建立新的标准曲线。 ρ_c 与初始校准曲线 ρ_i 的偏差（D%），按照公式（3）进行计算。

$$D\% = \frac{\rho_c - \rho_i}{\rho_i} \times 100\% \quad (3)$$

式中：D%——校准物的计算浓度与标准浓度的相对偏差；

ρ_i ——校准物的标准浓度；

ρ_c ——用所选择的定量方法测定的该校准物浓度。

每测定 20 个样品应进行连续校准，测定一个校准曲线中间浓度标准溶液，测定结果与初始校准的相对误差应在 $\pm 30\%$ 范围内。否则需重新绘制校准曲线。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），组织六家有资质的实

实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度、准确度及实际样品加标回收率等。

以自来水作为地下水的代表性水样，以污水处理厂出水、景观水、海水和石化厂污水代表不同类型的实际水样，进行方法检出限、精密度、准确度及实验室样品加标等指标的验证。选取北京某公园景观水为地表水代表样品，于 2015 年 9 月进行采集，该公园为遗址公园，景观水水质较干净，周围有居民区。选取北京某再生水厂污水处理出水为生活污水代表样品，于 2015 年 9 月进行采集，该再生水厂处理的废水主要为生活污水代表，每天可生产 6 万立方米再生水。选取秦皇岛某浴场海水为海水代表样品，于 2015 年 9 月进行采集。选取北京某石油化工厂生产废水为工业废水代表样品，于 2015 年 9 月进行采集，该厂生产化工产品十多种，有含油废水产生。

六家实验室分别为：常德市环境监测站、北京中科英曼环境检测研究中心、珠江流域水环境监测中心、上海市环境监测中心、湘潭市环境保护监测站、浙江省环境监测中心。参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况，见附一《方法验证报告》。

6.2 方法验证过程

通过筛选确定有资质方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，确保参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

6.2.1 方法检出限、检出下限验证

采用实验室用水添加目标化合物进行方法检出限的测定。按照“水质 萃取性石油烃的测定 液液萃取气相色谱法(C₁₁-C₄₀)”(草案)中样品分析的全部步骤进行分析，按 HJ 168-2010 附录 A 中检出限的计算公式得出方法检出限。最终方法的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。测定下限为检出限值的 4 倍。

6.2.2 精密度验证

以自来水作为地下水的代表性水样，以污水处理厂出水、景观水、海水和石化厂污水代表不同类型的实际水样，进行加标回收实验，添加浓度为低、中、高三个浓度，详见《方法验证报告》，每个浓度测试 6 个平行样品，计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差等。

6.2.3 准确度验证

选择景观水、生活污水厂出水、海水、化工厂废水样品，作为实际样品精密度和准确度实验代表水质。选取北京某公园景观水为地表水代表样品，于 2015 年 9 月进行采集，该公园为遗址公园，景观水水质较干净，周围有居民区。选取北京某再生水厂污水处理出水为生活污水代表样品，于 2015 年 9 月进行采集，该再生水厂处理的废水主要为生活污水代表，每天可生产 6 万立方米再生水。选取秦皇岛某浴场海水为海水代表样品，于 2015 年 9 月进行采集。选取北京某石油化工厂生产废水为工业废水代表样品，于 2015 年 9 月进行采集，该厂生产化工产品十多种，有含油废水产生。经测定，景观水、生活污水厂出水、海水、化

工厂废水中石油类均有检出。

选取的每一种代表样品均平行测定 6 次，取其平均值，再将实际样品加入标准溶液平行测定 6 次，对 6 次测定结果计算平均值、加标回收率等。

6.3 方法验证结论

在方法检出限和测定下限方面，可萃取性石油烃的最终方法检出限结果（取验证结果最大值）为 0.01 mg/L，低于《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）中对 I、II、III 类水的限值（ ≤ 0.05 mg/L）要求及《海水水质标准》（GB3097-1997）对 I、II 类水的限值（ ≤ 0.05 mg/L）要求。

在方法精密度方面，经六家实验室低中高和实际样品加标验证后，相对标准偏差范围较实验室内验证结果增大，但属于同一水平，最终实验室内和实验室间结果范围分别为 5.9%-11.9%、6.7%-10.7%。

在方法准确度方面，经六家实验室实际样品在低中高浓度加标验证后，回收率范围与实验室内验证结果一致，最终回收率范围分别为 74.0%-108%。

详见附一《方法验证报告》。

7 与开题报告的差异说明

与开题报告无差异。

8 标准实施建议

8.1 与 HJ637-2012 方法对比分析

该标准针对地表水、海水、生活污水、工业废水四类水体，分别对“液液萃取/气相色谱法测定水质萃取性石油烃”与“红外分光光度法测定水质石油类”进行数据比较，具体数据见表 15，气相色谱图见图 8-10。

表 15 气相色谱法与红外光度法测定水质石油烃的数据对比

	气相色谱法 测定结果 (C ₁₀ -C ₄₀) (mg/L)	红外光度法 测定结果 (TPH) (mg/L)	t 值检验		
			t 计算值	t 检验临界值（以 0.05 为限制性水平，自由度为 3-1=2）	差异性
地表水	0.957±0.010	0.930±0.012	2.44	4.303 (判别：>4.303 显著； <4.303 不显著)	不显著
海水	N.D.	N.D.	/		/
污水厂出水	0.139±0.011	0.107±0.010	3.04		不显著
工业废水	1.02±0.021	1.98±0.10	13.3		显著

由表 15 可以看出，地表水、海水、污水厂出水中气相色谱法与红外光度法测定结果无明显差异，从气相色谱谱图上可以看地表水、污水厂出水水样中石油烃的碳数集中在 C₁₁-C₃₀，这个区间段两种方法一致性较好；而工业废水样品中气相色谱图显示石油烃的碳数分布在

C₆-C₃₀ 之间，而且 C₇-C₁₀ 之间峰面积较大，由于气相色谱法计算结果为 C₁₀-C₄₀，而红外光度法测定结果为所有碳链长度，因此测定结果差异性显著。

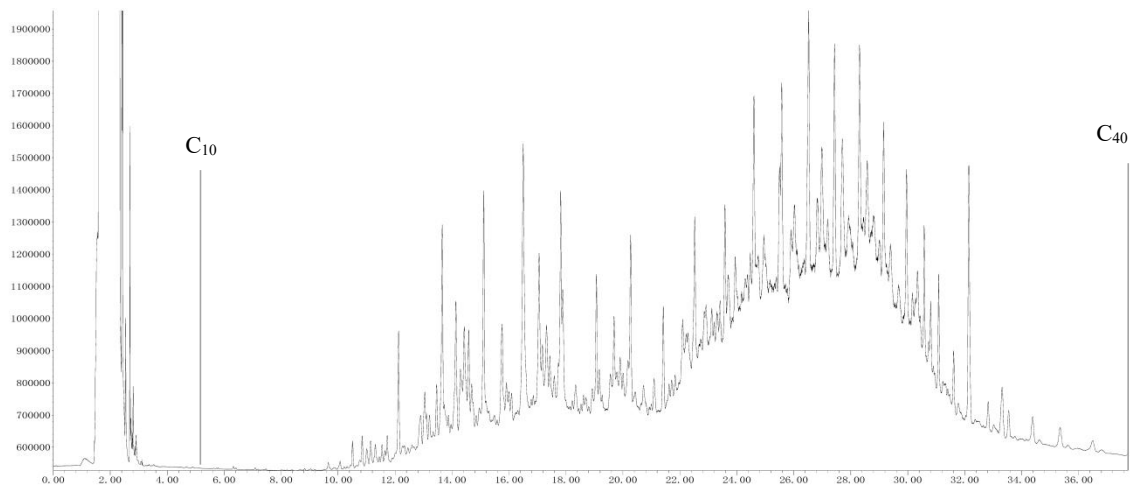


图 8 地表水气相色谱图

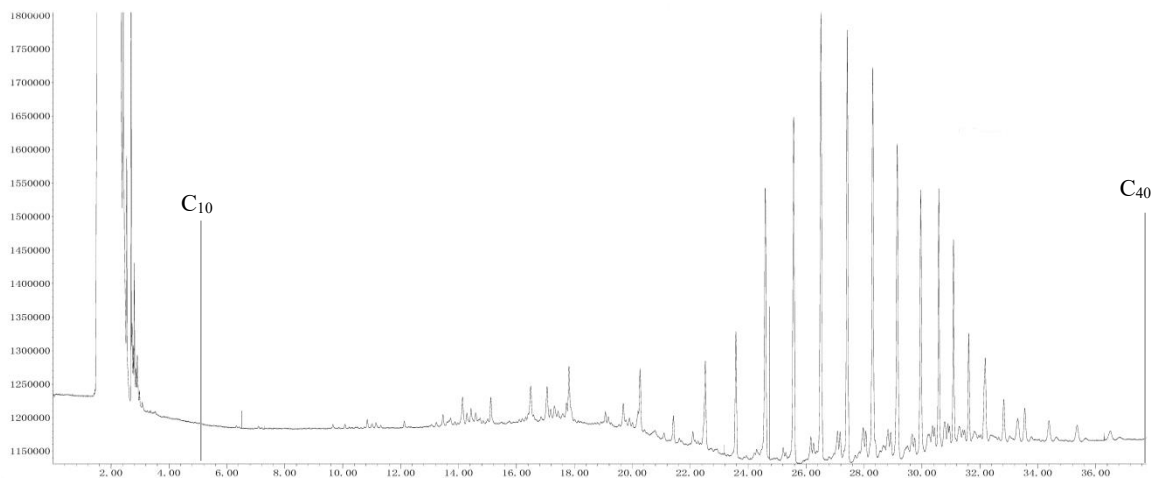


图 9 生活污水厂出水气相色谱图

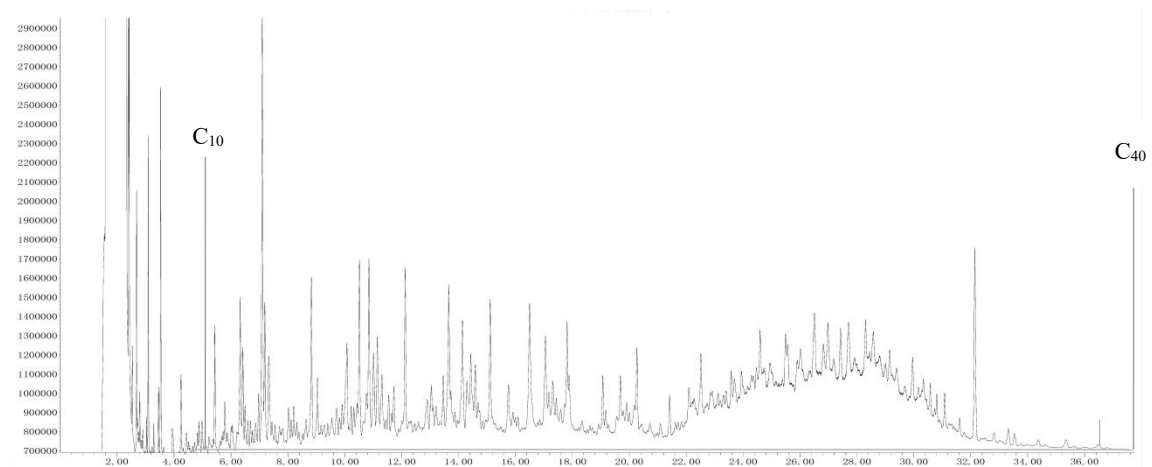


图 10 工业废水气相色谱图

t 检验基于正态分布比较两个平均数的差异是否显著。气相色谱法和红外分光光度法仪器测试原理不同,测定结果不一定呈正态分布,因此该 t 值检验结果仅供参考。

8.2 实施建议

本标准配套《地表水环境质量标准》等标准的监测方法标准,在实施过程中建议根据实际水样,选择适宜的净化方法。

9 参考文献

- [1] 张厚福.石油地质学[M].石油工业出版社,1999.
- [2] 吴平,于桂红,于松峰,等.石油馏分组成[J].科技信息, 2011,25:35-36.
- [3] 于璐,吴晓青,周保华,等.环渤海地区工业废水石油类排放特征分析[J].环境科学与技术, 2014,37(4): 198 ~204.
- [4] 史红星,黄廷林.黄土地区土壤对石油类污染物吸附特性的实验研究[J].环境科学与技术, 2002,25(3):10-12.
- [5] 朱艳吉,王宝辉,盖翠萍.石油类污染物的环境行为及其对环境的影响[J].化工时刊,2006, 20(9):66-69.
- [6] 岳战林,蒋平安.石油类污染物的特性及环境行为[J].石化技术与应用,2006,24(4):307-309.
- [7] 《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》(征求意见稿)编制说明.
- [8] 孙远军.环境中石油污染物的检测与分析方法研究[J].工业用水与废水,201,4(2):86-89.
- [9] GB3838-2002.表水环境质量标准[S].2002.
- [10] GB3097-1997.海水水质标准[S].1997.
- [11] GB5749-2006.生活饮用水卫生标准[S].2006.
- [12] GB11607-89.渔业水质标准[S].1989.
- [13] GB5084-92.农田灌溉水质标准[S].1992.
- [14] GB8978-1996.污水综合排放标准[S].1996.
- [15] GB18918-2002.城镇污水处理厂污染物排放标准[S].2002.
- [16] GB18466-2005.医疗机构水污染物排放标准[S].2005.
- [17] GB21900-2008.电镀污染物排放标准[S].2008.
- [18] GB20426-2006.煤炭工业污染物排放标准[S].2006.
- [19] GB21906-2008.中药类制药工业水污染物排放标准[S].2008.
- [20] JIS K0102.工場排水試験方法—ヘキサン抽出物質—捕集濃縮抽出法[S].2010.
- [21] EPA Method 1664. Revision A: N-Hexane Extractable Material (HEM; Oil and Grease) and Silica Gel Treated N-Hexane Extractable Material (SGTHEM; Non-polar Material) by Extraction and Gravimetry [S]. 1999.
- [22] IP 426-1998. Determination of the oil content of effluent water - Extraction and infra-red spectrometric method [S]. 1998.
- [23] ISO 9377-2:2000. Water quality-determination of hydrocarbon oil index-part 2:method using solvent extraction and gas chromatography [S]. 2000.
- [24] ASTM D 7066-04-2004. Standard test method for dimer/ trimer of chlorotrifluoroethylene (S-316) recoverable oil and grease and nonpolar material by infrared determination[S]. 2004.
- [25] MADEP-EPH-04. Method for the determination of extractable petroleum hydrocarbons (EPH) [S]. 2004.
- [26] EPA method 8015C.
- [27] EPA method 3545.

- [28] GB/T 21247-2007 海面溢油鉴别系统规范[S].2007.
- [29] HJ 637-2012 水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法[S].2012.
- [30] 刘雯.液液萃取/气相色谱测定水中的总石油烃[J].工程技术,2008,408:67-70.
- [31] 黄宁选,马宏瑞,王晓蓉,等.环境中石油烃污染物组分的气相色谱分析[J].陕西科技大学学报,2003,21(6):25-29.
- [32] 李懿.浅谈气相色谱法测定土壤中石油烃类化合物[J].广东化工,2010,37(204):188-189.
- [33] HJ 168-2010 环境分析方法标准制订技术导则[S].2010.

附一

方法验证报告

方法名称： 水质 可萃取性石油烃的测定

液液萃取/气相色谱法（C₁₁-C₄₀）

项目主编单位： 国家环境分析测试中心

项目负责人及职称： 钮珊（助理研究员）

通讯地址： 北京市朝阳区育慧南路 1 号

电话： （010）84665748

报告编写人及职称： 钮珊（助理研究员）

报告日期： 2015 年 11 月 10 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，组织六家有资质的实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况，见附表 1~3。

附表 1. 参加验证的人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析年限
1	常德市环境监测站	张政	男	29	工程师	环境工程	7 年
		刘芳	女	34	工程师	环境监测	14年
		刘世敏	女	38	工程师	环境监测	19年
2	北京中科英曼环境检测研究中心	王利俊	女	35	工程师	环境科学	12年
		刘欣垚	男	31	工程师	环境工程	8年
		刘迎霞	女	31	工程师	环境保护与监测	8年
3	珠江流域水环境监测中心	张荧	女	30	工程师	环境科学	6
		刘昕宇	男	46	高级工程师	分析化学	24
		魏立菲	女	27	助理工程师	制药化学技术	3
4	上海市环境监测中心	张建萍	女	50	高级工程师	分析化学	27年
		李艺馨	女	25	助理工程师	环境工程与化学	2 年
5	湘潭市环境保护监测站	徐晓宇	男	35	工程师	分析化学	11
		刘可	女	34	工程师	分析化学	11
		王钊	男	30	工程师	分析化学	5
6	浙江省环境监测中心	钟光剑	男	35	工程师	环境工程	12年
		许行义	男	53	教高	化学	33年
		周菁清	女	26	助理工程师	环境科学	1年

附表 2. 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
气相色谱仪	Agilent 7890A	US10945039	检定合格（湖南省计量检测技术研究院）	常德市环境监测站
气相色谱仪	GC-2010Plus	C11805109740SA	检定合格（北京市计量科学研究院）	北京中科英曼环境检测研究中心
气相色谱仪	岛津 GC-2010	C11324507921	检定合格（广州市计量检测技术研究院）	珠江流域水环境监测中心
气相色谱	Agilent 7890A	us10923040	检定合格(上海)	上海市环境监

			市计量测试技术研究院)	测中心
气相色谱	安捷伦 7890B	CN 14053013	检定合格(湖南省计量检测技术研究院)	湘潭市环境保护监测站
气相色谱质谱联用仪	Thermo, TSQ QUANTUM XLS	TQU03940	检定合格(广州计量检测技术研究院)	珠江流域水环境监测中心
气相色谱仪	Agilent 6890N	US10611054	检定合格(浙江省计量科学研究院/浙江省方正校准有限公司)	浙江省环境监测中心

附表 3. 参加验证单位试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
正己烷	CNW 4L	无	常德市环境监测站
二氯甲烷	CNW 4L	无	
无水硫酸钠	湖南汇虹试剂公司 500g	马弗炉中 500℃灼烧 4 小时	
正己烷	ANPEL, 色谱纯	无	北京中科英曼环境检测研究中心
二氯甲烷	国药, 分析纯	无	
无水硫酸钠	国药, 分析纯	马弗炉中 500℃灼烧 4 小时	
正己烷	CNW, 4L	无	珠江流域水环境监测中心
二氯甲烷	OCEANPAK, 4L	无	
无水硫酸钠	维科特(天津), 500g	马弗炉中 500℃灼烧 4 小时	
正己烷	默克	无	上海市环境监测中心
二氯甲烷	默克	无	
无水硫酸钠	国药	马弗炉中 500℃灼烧 4 小时	
正己烷	J.T. Baker 4L	无	湘潭市环境保护监测站
二氯甲烷	J.T. Baker 4L	无	
无水硫酸钠	维科特(天津), 500g	马弗炉中 500℃灼烧 4 小时	
正己烷	TEDIA 4L	无	浙江省环境监测中心
二氯甲烷	TEDIA 4L	无	
无水硫酸钠	Merck 1kg	马弗炉中 500℃灼烧 4 小时	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

1-2-1 常德市环境监测站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 常德市环境监测站

测试日期: 2015.12.08

平行样品编号	试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.0499
	2	0.0539
	3	0.0507

	4	0.0536	
	5	0.0473	
	6	0.0480	
	7	0.0483	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.0502	
标准偏差 S_i (mg/L)		2.7×10^{-3}	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		8.5×10^{-3}	
测定下限 (mg/L)		0.032	
注: i 为实验室编号。			

表 1-2-2 北京中科英曼环境检测研究中心方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 北京中科英曼环境检测研究中心

测试日期: 2015 年 11 月 10 日

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.0437	
	2	0.0419	
	3	0.0470	
	4	0.0464	
	5	0.0408	
	6	0.0490	
	7	0.0417	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.0444	
标准偏差 S_i (mg/L)		3.13×10^{-3}	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		9.8×10^{-3}	
测定下限 (mg/L)		0.039	
注: i 为实验室编号。			

表 1-2-3 珠江流域水环境监测中心方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：珠江流域水环境监测中心

测试日期：2015.10.23

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.0414	
	2	0.0446	
	3	0.0426	
	4	0.0451	
	5	0.0399	
	6	0.0387	
	7	0.0467	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.0427	
标准偏差 S_i (mg/L)		2.91×10^{-3}	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		9.2×10^{-3}	
测定下限 (mg/L)		0.037	
注： i 为实验室编号。			

表 1-2-4 上海市环境监测中心方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市环境监测中心

测试日期：2015 年 10 月 29 日

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.0452	
	2	0.0441	
	3	0.0493	
	4	0.0504	
	5	0.0451	
	6	0.0512	
	7	0.0461	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.0473	
标准偏差 S_i (mg/L)		2.9×10^{-3}	
t 值		3.143	

检出限 (mg/L)	9.1×10^{-3}	
测定下限 (mg/L)	0.036	
注: i 为实验室编号。		

表 1-2-5 湘潭市环境保护监测站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 湘潭市环境保护监测站

测试日期: 2015 年 12 月 24 日

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.0475	
	2	0.0434	
	3	0.0428	
	4	0.0396	
	5	0.0434	
	6	0.0425	
	7	0.0380	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.0425	
标准偏差 S_i (mg/L)		3.04×10^{-3}	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		9.6×10^{-3}	
测定下限 (mg/L)		0.038	
注: i 为实验室编号。			

表 1-2-6 浙江省环境监测中心方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 浙江省环境监测中心

测试日期: 2015.11.08

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.0491	
	2	0.0537	
	3	0.0533	
	4	0.0500	
	5	0.0545	
	6	0.0560	
	7	0.0551	

平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)	0.0531	
标准偏差 S_i (mg/L)	2.6×10^{-3}	
t 值	3.143	
检出限 (mg/L)	8.2×10^{-3}	
测定下限 (mg/L)	0.033	
注: i 为实验室编号。		

1.3 方法精密度测试数据

表 1-3-1 常德市环境监测站精密度测试数据

验证单位: 常德市环境监测站

测试日期: 2015.12.08

平行号		试 样			
		浓度 (含量) 1 0.050 mg/L	浓度 (含量) 2 0.100 mg/L	浓度 (含量) 2 0.100 mg/L	浓度 (含量) 3 1.00 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	0.054	0.089	0.102	0.803
	2	0.051	0.105	0.090	0.755
	3	0.054	0.092	0.085	0.819
	4	0.047	0.111	0.082	0.788
	5	0.048	0.107	0.097	1.03
	6	0.048	0.104	0.099	0.802
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.050	0.101	0.093	0.833
标准偏差 S_i (mg/L)		3.1×10^{-3}	8.8×10^{-3}	8.1×10^{-3}	0.099
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.2	8.7	8.7	11.9
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3。					
注 2: i 为实验室编号。					

表 1-3-2 北京中科英曼环境检测研究中心精密度测试数据

验证单位: 北京中科英曼环境检测研究中心

测试日期: 2015 年 11 月 10 日

平行号		试 样			
		浓度 (含量) 1 0.050 mg/L	浓度 (含量) 2 0.100 mg/L	浓度 (含量) 2 0.100 mg/L	浓度 (含量) 3 1.00 mg/L
	1	0.044	0.081	0.090	0.741

测定结果 (mg/L)	2	0.042	0.075	0.097	0.928
	3	0.047	0.085	0.105	0.859
	4	0.046	0.073	0.092	0.768
	5	0.041	0.078	0.084	0.802
	6	0.049	0.075	0.085	0.893
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.045	0.075	0.092	0.832
/标准偏差 S_i (mg/L)		3.06×10^{-3}	3.56×10^{-3}	7.89×10^{-3}	0.073
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.8	5.9	8.6	8.8
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。					

表 1-3-3 珠江流域水环境监测中心精密度测试数据

验证单位: 珠江流域水环境监测中心

测试日期: 2015.10.23

平行号		试 样			
		浓度 (含量) 1 0.050 mg/L	浓度 (含量) 2 0.100 mg/L	浓度 (含量) 2 0.100 mg/L	浓度 (含量) 3 1.00 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	0.041	0.077	0.096	0.910
	2	0.045	0.080	0.081	0.931
	3	0.043	0.084	0.080	0.813
	4	0.045	0.070	0.089	0.969
	5	0.040	0.079	0.095	0.823
	6	0.039	0.091	0.087	0.768
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.042	0.080	0.088	0.869
标准偏差 S_i (mg/L)		2.6×10^{-3}	7.0×10^{-3}	6.8×10^{-3}	0.078
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.1	8.8	7.7	9.0
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。					

表 1-3-4 上海市环境监测中心精密度测试数据

验证单位：上海市环境监测中心

测试日期：2015 年 10 月 29 日

平行号		试 样			
		浓度（含量）1 0.050 mg/L	浓度（含量）2 0.100 mg/L	浓度（含量）2 0.100 mg/L	浓度（含量）3 1.00mg/L
测定结果 (mg/L)	1	0.045	0.088	0.083	1.13
	2	0.044	0.094	0.073	0.98
	3	0.049	0.091	0.074	1.19
	4	0.050	0.078	0.070	1.04
	5	0.045	0.091	0.069	0.97
	6	0.051	0.083	0.071	1.18
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.047	0.088	0.073	1.08
/标准偏差 S_i (mg/L)		3.0×10^{-3}	5.9×10^{-3}	5.1×10^{-3}	0.098
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.4	6.8	7.0	9.1
注 1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。 注 2： i 为实验室编号。					

表 1-3-5 湘潭市环境保护监测站精密度测试数据

验证单位：湘潭市环境保护监测站

测试日期：2015 年 12 月 24 日

平行号		试 样			
		浓度（含量）1 0.050 mg/L	浓度（含量）2 0.100 mg/L	浓度（含量）2 0.100 mg/L	浓度（含量）3 1.00 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	0.048	0.087	0.079	0.871
	2	0.043	0.083	0.081	1.07
	3	0.043	0.094	0.086	0.844
	4	0.040	0.087	0.096	1.01
	5	0.043	0.074	0.099	0.855
	6	0.042	0.075	0.096	0.877
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.043	0.083	0.090	0.921
/标准偏差 S_i (mg/L)		2.7×10^{-3}	7.7×10^{-3}	8.6×10^{-3}	0.095
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.3	9.3	9.6	10.3

注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。
注 2: i 为实验室编号。

表 1-3-6 浙江省环境监测中心精密度测试数据

验证单位: 浙江省环境监测中心

测试日期: 2015.11.08

平行号		试 样			
		浓度 (含量) 1 0.050 mg/L	浓度 (含量) 2 0.100 mg/L	浓度 (含量) 2 0.100 mg/L	浓度 (含量) 3 1.00 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	0.045	0.084	0.074	0.729
	2	0.044	0.082	0.079	0.800
	3	0.050	0.072	0.085	0.913
	4	0.050	0.087	0.088	0.947
	5	0.049	0.075	0.071	0.874
	6	0.052	0.086	0.083	0.940
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.048	0.081	0.080	0.867
标准偏差 S_i (mg/L)		3.1×10^{-3}	6.1×10^{-3}	6.6×10^{-3}	0.086
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.5	7.5	8.2	9.9
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。					

1.4 方法准确度测试数据

表 1-4-1 常德市环境监测站实际样品加标测试数据

验证单位: 常德市环境监测站

测试日期: 2015.12.08

平行号		实际样品							
		样品 1 (地表水)		样品 2 (污水厂出水)		样品 3 (海水)		样品 4 (石化工业废水)	
		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	N.D.	0.054	0.055	0.144	0.039	0.141	0.487	1.29
	2	N.D.	0.051	0.066	0.171	0.041	0.131	0.535	1.29
	3	N.D.	0.054	0.045	0.137	0.026	0.111	0.551	1.37
	4	N.D.	0.048	0.055	0.166	0.024	0.106	0.262	1.05
	5	N.D.	0.042	0.039	0.146	0.043	0.140	0.321	1.35
	6	N.D.	0.041	0.034	0.138	0.036	0.135	0.368	1.17

平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)	N.D.	0.048	0.049	0.150	0.035	0.128	0.421	1.25
加标量 μ (mg/L)	0.050		0.100		0.100		1.00	
加标回收率 P_i (%)	96.0		101		92.6		83.2	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。								

表 1-4-2 北京中科英曼环境检测研究中心实际样品加标测试数据

验证单位: 北京中科英曼环境检测研究中心
 测试日期: 2015 年 11 月 10 日

平行号		实际样品							
		样品 1 (地表水)		样品 2 (污水厂出水)		样品 3 (海水)		样品 4 (石化工业废水)	
		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	N.D.	0.042	0.072	0.153	0.032	0.122	0.309	1.05
	2	N.D.	0.047	0.044	0.119	0.034	0.131	0.312	1.24
	3	N.D.	0.046	0.053	0.138	0.041	0.146	0.401	1.26
	4	N.D.	0.041	0.044	0.117	0.036	0.128	0.352	1.12
	5	N.D.	0.049	0.059	0.137	0.032	0.116	0.398	1.20
	6	N.D.	0.042	0.063	0.138	0.021	0.106	0.337	1.23
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		N.D.	0.045	0.056	0.134	0.034	0.125	0.351	1.18
加标量 μ (mg/L)		0.050		0.100		0.100		1.00	
加标回收率 P_i (%)		90.0		78.0		91.0		82.9	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。									

表 1-4-3 珠江流域水环境监测中心实际样品加标测试数据

验证单位: 珠江流域水环境监测中心
 测试日期: 2015.10.23

平行号		实际样品							
		样品 1 (地表水)		样品 2 (污水厂出水)		样品 3 (海水)		样品 4 (石化工业废水)	
		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	1	N.D.	0.045	0.052	0.129	0.031	0.127	0.320	1.23
	2	N.D.	0.043	0.047	0.127	0.029	0.110	0.299	1.23

(mg/L)	3	N.D.	0.045	0.041	0.125	0.028	0.108	0.347	1.16
	4	N.D.	0.040	0.049	0.119	0.032	0.121	0.311	1.28
	5	N.D.	0.039	0.032	0.111	0.028	0.123	0.287	1.11
	6	N.D.	0.047	0.035	0.126	0.027	0.114	0.342	1.11
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		N.D.	0.043	0.043	0.123	0.029	0.117	0.318	1.19
加标量 μ (mg/L)		0.050		0.100		0.100		1.00	
加标回收率 P_i (%)		86.0		80.2		88.0		86.9	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。									

表 1-4-4 上海市环境监测中心实际样品加标测试数据

验证单位: 上海市环境监测中心

测试日期: 2015 年 10 月 29 日

平行号		实际样品							
		样品 1 (地表水)		样品 2 (污水厂出水)		样品 3 (海水)		样品 4 (石化工业废水)	
		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	N.D.	0.043	0.053	0.141	0.015	0.098	0.330	1.13
	2	N.D.	0.049	0.046	0.140	0.017	0.090	0.392	0.978
	3	N.D.	0.050	0.039	0.130	0.029	0.103	0.391	1.19
	4	N.D.	0.045	0.051	0.129	0.019	0.089	0.376	1.04
	5	N.D.	0.051	0.038	0.129	0.032	0.101	0.365	0.975
	6	N.D.	0.046	0.057	0.140	0.027	0.098	0.367	1.18
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		N.D.	0.047	0.047	0.135	0.023	0.097	0.370	1.45
加标量 μ (mg/L)		0.050		0.100		0.100		1.00	
加标回收率 P_i (%)		94.0		88.0		74.0		108	

表 1-4-5 湘潭市环境保护监测站实际样品加标测试数据

验证单位：湘潭市环境保护监测站

测试日期：2015 年 12 月 24 日

平行号		实际样品							
		样品 1 (地表水)		样品 2 (污水厂出水)		样品 3 (海水)		样品 4 (石化工业废水)	
		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	N.D.	0.043	0.051	0.138	0.031	0.110	0.409	1.28
	2	N.D.	0.043	0.050	0.133	0.027	0.108	0.398	1.47
	3	N.D.	0.040	0.048	0.142	0.025	0.111	0.396	1.24
	4	N.D.	0.043	0.045	0.132	0.031	0.127	0.404	1.41
	5	N.D.	0.042	0.044	0.118	0.029	0.128	0.425	1.28
	6	N.D.	0.038	0.044	0.119	0.030	0.126	0.423	1.30
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		N.D.	0.042	0.047	0.130	0.029	0.118	0.409	1.33
加标量 μ (mg/L)		0.050		0.100		0.100		1.00	
加标回收率 P_i (%)		84.0		83.0		89.0		92.1	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。									

表 1-4-6 浙江省环境监测中心实际样品加标测试数据

验证单位：浙江省环境监测中心

测试日期：2015.11.08

平行号		实际样品							
		样品 1 (地表水)		样品 2 (污水厂出水)		样品 3 (海水)		样品 4 (石化工业废水)	
		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	N.D.	0.045	0.022	0.106	0.038	0.112	0.370	1.10
	2	N.D.	0.044	0.016	0.098	0.037	0.116	0.420	1.22
	3	N.D.	0.054	0.018	0.090	0.044	0.129	0.427	1.34
	4	N.D.	0.050	0.019	0.106	0.034	0.122	0.406	1.35
	5	N.D.	0.049	0.017	0.092	0.042	0.113	0.316	1.19
	6	N.D.	0.052	0.020	0.106	0.036	0.119	0.440	1.38
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		N.D.	0.049	0.019	0.100	0.039	0.119	0.264	1.13

加标量 μ (mg/L)	0.050	0.100	0.100	1.00
加标回收率 P_i (%)	98.0	81.0	80.0	86.6
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。				

1.5 其他需要说明的问题

(1) 测试中的异常或意外情况: 除上海市环境监测中心海水样品由于放样时间有过久, 导致样品的回收率偏低 (74%) 外, 其他五家实验室测试中无异常或意外情况。

(2) 对方法适用性、分析步骤、干扰消除等方面的意见和建议: 六家实验室对方法适用性、分析步骤、干扰消除等方面无意见和建议。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

按照《水质 可萃取性石油烃的测定 液液萃取/气相色谱法 (C₁₁-C₄₀)》中样品分析的全部步骤, 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, 当自由度为 6, 置信度为 99% 时, t 值为 3.143。实验室编号 1 为常德市环境监测站, 实验室编号 2 北京中科英曼环境检测研究中心, 实验室编号 3 珠江流域水环境监测中心, 实验室编号 4 上海市环境监测中心, 实验室编号 5 湘潭市环境保护监测站, 实验室编号 6 浙江省环境监测中心。六家实验室对方法检出限和测定下限进行了验证, 方法检出限和测定下限的汇总情况, 见附表 4。

附表 4 方法检出限、测定下限汇总结果 单位: mg/L

实验室编号	方法指标	
	方法检出限 (MDL)	测定下限 (RQL)
1	8.5×10^{-3}	0.032
2	9.8×10^{-3}	0.039
3	9.2×10^{-3}	0.037
4	9.1×10^{-3}	0.036
5	9.6×10^{-3}	0.038
6	8.2×10^{-3}	0.033
综合	9.8×10^{-3}	0.039

结论: 六家实验室按照“水质 可萃取性石油烃的测定 液液萃取/气相色谱法 (C₁₁-C₄₀) (草案) 中样品分析的全部步骤进行分析, 按 HJ 168-2010 中检出限的计算公式得出方法检出限 (MDL) 及测定下限 (RQL)。该标准的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值:

取样量为 1 L 时，方法检出限为 0.0082 mg/L~0.0098 mg/L，测定下限为 0.032 mg/L~0.039 mg/L。综合六家实验室检出限及测定下限结果，无离群值，取最高的数值为本标准的方法检出限：0.0098 mg/L 和测定下限：0.0039 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

六家实验室进行了方法精密度的验证工作，数据汇总见附表 6 至附表 14。实验室编号 1 为常德市环境监测站，实验室编号 2 北京中科英曼环境检测研究中心，实验室编号 3 珠江流域水环境监测中心，实验室编号 4 上海市环境监测中心，实验室编号 5 湘潭市环境保护监测站，实验室编号 6 浙江省环境监测中心。

附表 5 精密度试验数据

实验室编号	浓度 (0.050 mg/L) 1			浓度 (0.100 mg/L) 2			浓度 (0.100 mg/L) 2			浓度 (1.00 mg/L) 3		
	$\bar{x}_i$	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	0.050	3.1×10^{-3}	6.2	0.101	8.8×10^{-3}	8.7	0.093	8.1×10^{-3}	8.7	0.833	0.099	11.9
2	0.045	3.1×10^{-3}	6.8	0.075	3.6×10^{-3}	5.9	0.092	7.9×10^{-3}	8.6	0.832	0.073	8.8
3	0.042	2.6×10^{-3}	6.1	0.080	7.0×10^{-3}	8.8	0.088	6.8×10^{-3}	7.7	0.869	0.078	9.0
4	0.047	3.0×10^{-3}	6.4	0.088	5.9×10^{-3}	6.8	0.073	5.1×10^{-3}	7.0	1.08	0.098	9.1
5	0.043	2.7×10^{-3}	6.3	0.083	7.7×10^{-3}	9.3	0.090	8.6×10^{-3}	9.6	0.921	0.095	10.3
6	0.048	3.1×10^{-3}	6.5	0.081	6.1×10^{-3}	7.5	0.080	6.6×10^{-3}	8.2	0.867	0.086	9.9
总 $\bar{x}_i$	0.046			0.085			0.086			0.900		
S	3.1×10^{-3}			9.0×10^{-3}			7.9×10^{-3}			0.094		
RSD	6.7			10.7			9.2			10.4		
重复性限 r	0.0082			0.019			0.020			0.25		
再现性限 R	0.011			0.031			0.029			0.35		

结论：六家实验室分别对石油烃浓度为 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.100 mg/L、1.00 mg/L 的统一样品进行了测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为：6.1%~6.8%、5.9%~9.3%、7.0%~9.6%、9.0%~11.9%；实验室间相对标准偏差为：6.7%、10.7%、9.2%、10.4%，实验室间相对标准偏差和实验室内相对标准偏差在一个水平，实验室间相对标准偏差略高；重复性限（r）分别为：0.0082 mg/L、0.019 mg/L、0.020 mg/L、0.25 mg/L；再现性限（R）分别为：0.011 mg/L、0.031 mg/L、0.029 mg/L、0.35 mg/L。

2.3 方法准确度数据汇总

六家实验室对生活污水、海水、工业废水等实际样品进行了加标回收试验，数据汇总见附表 6。实验室编号 1 为常德市环境监测站，实验室编号 2 北京中科英曼环境检测研究中心，实验室编号 3 珠江流域水环境监测中心，实验室编号 4 上海市环境监测中心，实验室编号 5 湘潭市环境保护监测站，实验室编号 6 浙江省环境监测中心。

附表 6 准确度试验数据

实验室编号	地表水（加标 0.050 mg/L）			生活污水（加标 0.100 mg/L）			海水（加标 0.100 mg/L）			石化工业废水（加标 1.00 mg/L）		
	水样测试	加标测试	加标回收率 P_i (%)	水样测试	加标测试	加标回收率 P_i (%)	水样测试	加标测试	加标回收率 P_i (%)	水样测试	加标测试	加标回收率

												Pi(%)
1	N.D.	0.048	96.0	0.049	0.150	101	0.035	0.128	92.6	0.421	1.25	83.2
2	N.D.	0.045	90.0	0.056	0.134	78.0	0.034	0.125	91.0	0.351	1.18	82.9
3	N.D.	0.043	86.0	0.043	0.123	80.2	0.029	0.117	88.0	0.318	1.19	86.9
4	N.D.	0.047	94.0	0.047	0.135	88.0	0.023	0.097	74.0	0.370	1.45	108
5	N.D.	0.042	84.0	0.047	0.130	83.0	0.029	0.118	89.0	0.409	1.33	92.1
6	N.D.	0.049	98.0	0.019	0.100	81.0	0.039	0.119	80.0	0.264	1.13	86.6
平均 Pi(%)	91.3			85.2			85.8			90.0		
标准偏 差 Sp(%)	5.61			8.45			7.23			9.45		

六家实验室对地表水、生活污水、海水、石化工业废水进行样品和加标分析测定，加标量分别为为 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.100 mg/L、1.00 mg/L，准确度数据没有异常值，所有数据均进行计算。地表水、生活污水、海水、石化工业废水加标回收率范围 84.0%-96.0%、78.0%-101%、74.0%-92.6%、82.9%-108%，标准偏差范围 5.61%-9.45%，加标回收率最终值分别为：91.3%±11%、85.2%±17%、85.8%±15%、90.0%±19%。

3 方法验证结论

经过实验室内和六家实验室间的验证得到如下结论：

3.1 方法的检出限和测定下限

实验室内验证数据表明，液液萃取法：取样量为 1L 时，方法检出限为 0.0082 mg/L，测定下限为 0.033 mg/L。

六家实验室间验证数据表明，取样量为 1 L 时，方法检出限为 0.0082 mg/L~0.0098 mg/L，测定下限为 0.033 mg/L~0.039 mg/L。

3.2 精密度

实验室内低中高加标验证数据表明，当加标浓度为 0.050 mg/L、0.100 mg/L 和 1.00 mg/L 时，其 6 次结果的相对标准偏差分别为：6.0%、6.1-8.4%和 10%。

六家实验室分别对低、中、高加标实际样品验证数据表面：当加标浓度为 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.100 mg/L、1.00 mg/L 时，实验室内相对标准偏差分别为：6.1%~6.8%、5.9%~9.3%、7.0%~9.6%、9.0%~11.9%；实验室间相对标准偏差为：6.7%、10.7%、9.2%、10.4%，实验室间相对标准偏差和实验室内相对标准偏差在一个水平，实验室间相对标准偏差略高；重复性限（r）分别为：0.0082 mg/L、0.019 mg/L、0.020 mg/L、0.25 mg/L；再现性限（R）分别为：0.011 mg/L、0.031 mg/L、0.029 mg/L、0.35 mg/L。

3.3 准确度

实验室内验证数据表明，当地表水、生活污水、海水、工业废水加标浓度分别为 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.100 mg/L、1.00 mg/L 时，加标回收率范围分别为 80.5%-93%。

六家实验室间验证数据表面，当地表水、生活污水、海水、石化工业废水加标浓度分别为 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.100 mg/L、1.00 mg/L 时，加标回收率范围 84.0%-96.0%、

78.0%-101%、74.0%-92.6%、82.9%-108%，标准偏差范围 5.61%-9.45%，加标回收率最终值分别为：91.3%±11%、85.2%±17%、85.8%±15%、90.0%±19%。

3.4 整体结论

在方法检出限和测定下限方面，可萃取性石油烃的最终方法检出限结果（取验证结果最大值）0.0098mg/L，低于《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）中对 I、II、III 类水的限值（≤0.05 mg/L）要求及《海水水质标准》（GB3097-1997）对 I、II 类水的限值（≤0.05 mg/L）要求。

在方法精密度方面，经六家实验室低中高和实际样品加标验证后，相对标准偏差范围均较实验室内验证结果增大，最终实验室内和实验室间结果范围分别为 5.9%-11.9%、6.7%-10.7%。

在方法准确度方面，经六家实验室实际样品在低中高浓度加标验证后，回收率范围与实验室内验证结果一致，最终回收率范围分别为 74.0%~108%，加标回收率最终值分别为：85.2% ~91.3%±11%~19%。