

《水质 油类的测定 重量法
(征求意见稿)》
编制说明

《水质 油类的测定 重量法》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 标准制定的必要性分析.....	2
2.1 油类的环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	4
3 国内外相关分析方法研究.....	8
3.1 主要国家、地区和国际组织相关分析方法研究.....	8
3.2 国内相关分析方法研究.....	10
3.3 文献相关分析方法研究.....	11
3.4 与本标准的关系.....	11
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	12
4.1 标准制订的基本原则.....	12
4.2 标准的主要技术内容.....	13
5 方法研究报告.....	13
5.1 方法研究的目标.....	13
5.2 方法原理.....	14
5.3 试剂和材料.....	14
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.....	23
5.8 质量保证和质量控制.....	24
5.9 实验室内方法特性指标.....	24
5.10 实际水样的测定.....	28
6 方法验证.....	29
6.1 方法验证方案.....	29
6.2 方法验证过程.....	29
6.3 方法验证数据统计.....	29
6.4 方法验证结论.....	29
7 与开题报告的差异说明.....	30
8 标准实施建议.....	30
9 参考文献.....	30
附 1	33

《水质 油类的测定 重量法》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，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 紫外分光光度法、荧光分光光度法等”方法的验证转化工作，及“水质 石油类和动植物油类的测定 重量法”的制定计划。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2017年11月任务下达后，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，小组成员由从事石油类分析和研究经验的人员组成。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2017年11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，分析目前水质石油类和动植物油类重量法测定的研究现状、相关分析方法及其存在的问题，并与相关分析人员进行座谈讨论解决方案，在整理借鉴的基础上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，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、萃取剂残渣确定、取样体积的确定，在此基础上编写了开题论证报告及标准文本草案。

1.2.4 召开标准开题论证会

2018年1月9日，监测司组织专家进行标准开题论证，论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准草案内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：

- （1）标准名称修改为：《水质 油类的测定 重量法》；
- （2）本方法的适用范围修改为适用于污水在 pH 小于 2 的条件下，被正己烷萃取且重量法测定的物质；
- （3）重点研究方法的检出限等特性指标；
- （4）优化实验过程，尽快完成征求意见稿；
- （5）通过实验室间验证结果确定质量控制指标；

(6) 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其他标准制修订的要求,确定了实验方法,并进行方法条件的选择、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,组织专家进行编制说明和方法验证方案研讨会,专家委员会听取了标准主编单位所作的编制说明和方法验证方案内容介绍,经质询、讨论,形成以下论证意见:重量法适用范围限定为污水中油类的测定。

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 召开征求意见稿技术审查会

2018年5月2日,监测司组织专家召开了标准征求意见稿技术审查会,专家委员会通过了本标准技术审查,并提出以下意见:

(1) 本方法只需给出检出限,数据结果保留整数位。

(2) 精密度和准确度明确测定对象和实验方式。

(3) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后,标准编制组根据意见对标准进行了完善。

2 标准制定的必要性分析

2.1 油类的环境危害

2.1.1 油类的基本理化性质

油类是多种物质的混合物,按照其组成部分的极性可以分为石油类和动植物油类两大部分,极性的动植物油类可以被硅酸镁或硅胶等物质吸附。

石油类物质主要是由烷烃、环烷烃、芳香烃、烯烃等烃类化合物组成,烃类含量占总体的96%~99%,除烃类之外石油类物质还含有少量的氧、氮、硫等元素的烃类衍生物^[1],其具体化学组成见表1。石油类物质中各种化合物具有不同沸点,因此可按照不同沸程将原油分成五个主要馏分及残渣,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℃),润滑油馏分(350℃~500℃)和残渣(>500℃)^[2]。复杂的物质组分决定了石油类物质复杂多变的物理化学性质。石油

类物质具有黏性，可燃，其密度小于水，难溶于水，可溶于乙醇、石油醚、正己烷及四氯化碳等有机溶剂^[1]。

表 1 石油的化学组成

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

动植物油类包括动物油脂和植物油脂。动物油脂是从动物体内提取的油脂，一般可分为陆生动物油脂和海生动物油脂。牛油、羊油及猪油等陆生动物油脂，常温下一般为固体，其主要成分是棕榈酸、硬脂酸的甘油三酯；海生哺乳动物和鱼类的油脂，如鲸油、鱼油等，常温下为液态，主要成分除肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸外，还包括含 22~24 个碳和 4~6 个双键的不饱和酸以及含 10~14 个碳的不饱和酸。植物油脂是从植物的果实、种子、胚芽中得到的油脂，广泛分布于自然界中，如花生油、豆油、亚麻油、蓖麻油、菜子油等。植物油脂的主要成分是直链高级脂肪酸以及甘油三酯，其中脂肪酸除软脂酸、硬脂酸和油酸外，还含有多种不饱和酸，如芥酸、桐油酸、蓖麻油酸等。

2.1.2 油的污染来源

环境中的油类污染物主要来自工业废水和生活污水。石油类污染物排放重点工业行业主要是原油开采、加工、运输以及各种炼制油的使用等行业^[3]。全球每年生产的石油中，约有 320 万吨最终进入水体环境^[4]。动植物油类主要来源于生活污水和餐饮业污水^[5]。另外肥皂、油漆、油墨、橡胶、制革、纺织、蜡烛、润滑油、合成树脂、化妆品及医药等工业行业也有部分动植物油类排放。

2.1.3 油的环境危害

油类污染物中又以石油类的危险性较高。大量存在的石油类物质会对水体生态系统造成严重危害。由于其对生物体、水体及土壤都会造成严重危害，因此石油类物质已被列入我国危险废弃物名录。油类物质中低沸点的烃通常会进入动植物体内，干扰动植物正常的生理机能；而高沸点的油类则易于在植物表面形成一层薄膜，影响植物的蒸腾、呼吸和光合作用^[4]。而在自然界中油类物质中石油类占据绝大部分，石油类中与含量较多的烷烃类相比，石油类中的芳香烃含量很少，但对人体的毒性更大，特别是双环及三环等多环芳烃，可通过呼吸、食用以及与皮肤黏膜接触等途径引入人体，造成皮肤癌、肺癌及膀胱癌等多种癌症^[4]。

油类污染物对水体的危害主要漂浮于水体表面，将影响空气与水体界面氧的交换，破坏水体的复氧过程。在水中分散、吸附于悬浮颗粒上或以乳化状态存在的油类物质，将被微生物氧化分解，消耗水中的溶解氧，使水质恶化并对水中动、植物的生存造成威胁^[3]。另外，

水中的鱼类、贝类等生物会富集石油类物质中的致癌、致畸、致突变物质，最终通过食物链传递给人体^[6]。

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^[7]。积聚在土壤中的油类物质，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。一般油类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，所以油类物质对土壤的污染程度直接影响到农作物的生长。而石油类对土壤的污染，还会导致石油类中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，更重要的是使石油某些毒性污染物进入食物链，危害人类健康，造成恶性循环^[8]。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 环境质量标准需要

石油类是我国环境质量标准中常规监测的基本项目，常规监测项目中并没有对动植物油类进行规定，而美国等国家是对油和油脂进行监测，并未对石油类和动植物油类进行区分。如表 2 所示，《地表水环境质量标准》、《海水水质标准》、《生活饮用水卫生标准》、《渔业水质标准》、《农田灌溉水质标准》。一般环境质量标准中石油类限制的很低，重量法基于本身特点，检出限较高很难满足常规的监测要求。但是，全球每年有大量原油泄漏以及水体污染事故发生，重量法作为绝对量法，不受油类种类的限制，其应用性范围更广。

表 2 我国水环境质量标准

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	≤1.0	
食用农产品产地环境 质量评价标准	HJ 332-2006	石油类	水作		旱作	蔬菜	
			≤5.0		≤10	≤1.0	
温室蔬菜产地环境质 量评价标准	HJ 333-2006	石油类	≤1.0				

2.2.1 污染源排放标准需要

石油类和动植物油类作为污染监控指标，不同行业的排放标准都对其有着明确的排放限值要求。重量法可以满足绝大部分要求，而且不同行业废水中的油类品种也不同。重量法作

为绝对量法，不受油类种类的限制，其有着更强的适用性。因此，进一步完善石油类和动植物油类的测定方法，能够为水体油类污染防治工作提供必要的技术支持。

表 3 我国排放标准中油类的浓度限值

标准名称	标准号	项目名称	浓度限值（单位：mg/L）			
污水综合排放标准	GB8978-1996	石油类	97 年 12 月 31 日前建设单位	一级标准	二级标准	三级标准
				10	10	30
			98 年 1 月 1 日后建设单位	5	10	20
		动植物油类	97 年 12 月 31 日前建设单位	一级标准	二级标准	三级标准
				20	20	100
		98 年 1 月 1 日后建设单位	10	15	100	
城镇污水处理厂污染物排放标准	GB18918-2002	石油类	一级标准		二级标准	三级标准
			1（A）	3（B）	5	15
		动植物油类	1（A）	3（B）	5	20
医疗机构水污染物排放标准	GB18466-2005	石油类/ 动植物油类	传染病、结核病医疗机构		5	
			综合医院机构及其他医疗机构		排放标准	预处理标准
					5	20
电镀污染物排放标准	GB21900-2008	石油类	排放限值		特别排放限值	
			3.0		2.0	
煤炭工业污染物排放标准	GB20426-2006	石油类	采煤废水及选煤废水		5	
石油炼制工业污染物排放标准	GB31570-2015	石油类	直接排放	排放限值	特别排放限值	
				5	3	
			间接排放	20	15	
石油化学工业污染物排放标准	GB31571-2015	石油类	直接排放	排放限值	特别排放限值	
				5	3	
			间接排放	20	15	
中药类制药工业水污染物排放标准	GB21906-2008	动植物油类	现有企业	10		
			新建企业	5		
			特别排放限值	5		
无机化学工业污染物排放标准	GB31573-2015	石油类	一般地区企业	直接排放	间接排放	
				3	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	间接排放	
				1	3	
钢铁工业水污染物排放标准	GB13456-2012	石油类	一般地区企业	直接排放	间接排放	
				3	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	间接排放	
				1	3	

标准名称	标准号	项目名称	浓度限值（单位：mg/L）		
铁合金工业 污染物 排放标准	GB28666-201	石油类	一般地区企业	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	GB31574-2015	石油类	一般地区企业	直接排放	3
				间接排放	10
			国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业	直接排放	1
				间接排放	3
橡胶制品工 业污染物 排放标准	GB27632-2011	石油类	一般地区企业	直接排放	1
				间接排放	10
			国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业	直接排放	1
				间接排放	1
汽车维修业 水污染物 排放标准	GB26877-2011	石油类	一般地区企业	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	石油类	一般地区企业	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
硫酸工业污 染物 排放标准	GB26132-2010	石油类	一般地区企业	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	石油类	一般地区企业	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

标准名称	标准号	项目名称	浓度限值（单位：mg/L）		
硝酸工业污染物排放标准	GB26131-2010	石油类	一般地区企业	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	石油类	一般地区企业	直接排放	3
				间接排放	15
			国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱等地区的企业	直接排放	1
				间接排放	3
铜、镍、钴工业污染物排放标准	GB25467-2010	石油类	一般地区企业	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	石油类	一般地区企业	直接排放	3
				间接排放	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	直接排放	1
				间接排放	1
陶瓷工业污染物排放标准	GB25464-2010	石油类	一般地区企业	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	石油类	一般地区企业	直接排放	8
				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	1
				间接排放	1
合成氨工业水污染排放标准	GB13458-2001	石油类	2000 年 12 月 31 日前建设	10	
			2000 年 12 月 31 日后建设	5	
污水海洋处置工程污染控制标准	GB18486-2001	石油类	12		
		动植物油类	70		
兵器工业水污染排放标准 弹药装药	GB14470.3-2002	石油类	10		

3 国内外相关分析方法研究

目前油类物质测定的标准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、荧光法，各方法特点见表 4。

表 4 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成分。
气相色谱法	被沸点介于 36 °C~69°C 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 2930 cm ⁻¹ 、2960 cm ⁻¹ 、3030 cm ⁻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 2930 cm ⁻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。
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，受油品种类限制
紫外分光光度法	化合物中的共轭双键在 225 nm 和 254 nm 波长处有特定吸收	正己烷	灵敏度较高	不同物质的最大吸收峰可能不同。
荧光分光光度法	以 310 nm 为激发波长激发萃取剂中的油发出荧光，测定 360 nm 发射波长的荧光强度	正己烷	灵敏度较高	受油品限制较大，对芳香烃以外的油类响应较低。

3.1 主要国家、地区和国际组织相关分析方法研究

1971 年日本环境省颁布以正己烷为萃取剂的重量法（JIS K0102）^[21]。

1998 年国际标准化组织（ISO）颁布了以沸点介于 36 °C~69 °C 的烃类（如正己烷、正戊烷）为萃取剂的重量法（ISO9377-1 1998）^[22]，在 2000 年颁布了以沸点介于 36 °C~69 °C 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 mg/L~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 1 L 样品，用 100 ml 四氯乙烯萃取，用标准曲线定量。也可用校正系数的方法测定水中油的浓度，该方法没有对四氯乙烯的质量作出要求。

1999 年美国环保署（EPA）颁布了以正己烷为萃取剂的《水质 油和油脂的测定 重量法》（EPA method 1664A），并于 2010 年又重新进行了修订（EPA Method 1664B）^[23]，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 cm⁻¹~1380 cm⁻¹ 波长区间的红外吸收。该方法的测定范围为 0.5 mg/L~1000 mg/L。

表 5 国外相关环境监测方法中油类的相关标准

国家/组织	方法名称	萃取剂	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	/	1998
美国环保署（EPA）	水质油和油脂的测定重量法（EPA method 1664B）	正己烷	1.4	2010
国际标准化组织（ISO）	水质碳氢化合物油索引第二部分：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）	水质碳氢化合物油索引第二部分：气相色谱法（EN ISO 9377-2 2000）		0.1	2000
英国标准学会（BS）	水质碳氢化合物油索引第二部分：气相色谱法（BS EN ISO 9377-2 2000）		0.1	2000
奥斯陆-巴黎条约组织（ORPAR）	水质碳氢化合物油索引第二部分：气相色谱法（EN ISO 9377-2 2000）		0.1	2000
法国标准化协会（AFNOR）	水质碳氢化合物油索引第二部分：气相色谱法（NF T90-150-2000）		0.1	2000
挪威	水质碳氢化合物油索引第二部分：气相色谱法（NS EN ISO 9377-2 2001）		0.1	2001
丹麦	水质碳氢化合物油索引第二部分：气相色谱法（DS EN ISO9377-2 2001）		0.1	2001
芬兰	水质碳氢化合物油索引第二部分：气相色谱法（SFS EN ISO9377-2 2001）		0.1	2001
德国标准化学会（DIN）	水质碳氢化合物油索引第二部分：气相色谱法（DIN EN ISO9377-2 2001）		0.1	2001
美国材料与试验协会	非分散红外光度法（ASTM D7066-2004）	S-316	/	2004

国家/组织	方法名称	萃取剂	检出限 (mg/L)	颁布 时间
(ASTM)	中红外激光光谱法 (ASTM D7678-11)	环己烷	/	2011

水中油类的重量法测定主要有日本的 JISK0102、国际标准化组织 (ISO) 以及美国EPA, 而目前仍在应用和年代最近的是美国EPA的《水质油和油脂的测定重量法》(EPA method 1664B)。该方法以正己烷作为萃取剂, 通过三次萃取, 将萃取液转入恒重的蒸馏瓶中蒸发除去萃取剂, 干燥蒸馏瓶至恒重, 称量得出石油类的含量, 萃取液是否经过硅胶吸附可分为总油和石油类。该方法测定的可萃取物质为相对非挥发性碳氢化合物, 植物油, 动物脂肪, 蜡, 肥皂, 动物油脂和相关物质。方法不适用于测定沸点85°C 以下的物质以及不溶于正己烷的某些原油和重质燃油物质。该方法检出限为1.4 mg/L, 测定范围为5 mg/L~1000 mg/L。

3.2 国内相关分析方法研究

目前, 我国测定油类物质的主要方法有重量法、红外法、紫外法、荧光法、气相色谱法等。国内相关环境监测方法中油类的相关标准见表 6。

表 6 国内油类相关环境监测方法

分析方法	方法名称和标准号	萃取剂	检出限或适用范围 (mg/L)	颁布部门
红外分光光度法	《水质石油类和动植物油类的测定红外分光光度法》 (HJ 637-2012)	四氯化碳	废水0.04 地表水0.01	环境保护部
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)	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)	/	0.01	
重量法	《水和废水监测分析方法》 (第四版)	石油醚	≥10	
红外分光光度法		四氯化碳	0.1	
非分散红外光度法		四氯化碳	0.02~1000	
紫外分光光度法	国家海洋监测规范 (GB17378.4 2007)	正己烷	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	0.001	
重量法		正己烷	0.2	
称量法	《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.7-2006)	石油醚	/	卫生部 国家标准化管理委员会
紫外分光光度法		石油醚	0.005	
荧光光度法		二氯甲烷	0.025	
荧光分光光度法		石油醚	0.01	
非分散红外光度法		四氯化碳	0.05	

分析方法	方法名称和标准号	萃取剂	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)	石油醚	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)	正己烷	0.015~50 mg/L	

从表6可以看出,重量法测定油类分析方法主要有《水中石油类的测定》(水和废水监测分析方法(第四版))^[3]《油的测定(重量法)》(SL 93.1-1994)^[24]、《石油的测定 称量法》(GB/T 5750.7-2006)^[25]、《油类的测定 重量法》(GB17378.4-2007)^[26]。不同方法之间的操作也各有差异。《水中石油类的测定》(水和废水监测分析方法(第四版))《油的测定(重量法)》(SL 93.1-1994)、《石油的测定 称量法》(GB/T 5750.7-2006)方法是用石油醚萃取样品中的油类,蒸发去除石油醚,称重测定水样中油类的含量,三者测定的油类都是指能被石油醚萃取,且去除溶剂过程不随溶剂挥发的油类,前两者提到当动植物性油脂过大时用层析氧化铝吸附柱去除动植物性油脂。《油类的测定 重量法》(GB17378.4-2007)主要用正己烷作为萃取剂,采用KD浓缩方式去除萃取剂,浓缩液转移至铝箔槽内,水浴加热铝箔槽,干燥器内冷却,称重测定油类含量。

3.3 文献相关分析方法研究

国外文献关于石油类和动植物油类的研究较少。国内文献对重量法测定油类物质的相关研究,主要集中在不同萃取剂的适用范围以及影响重量法测定油类含量的因素。王新^[27](重量法和红外法测定外排水石油类物质的比较)通过重量法测定企业外排废水,以正十六烷、异辛烷和苯按65:25:10的体积比配制的混合烃作为标准物质,取500-1000 ml水样,酸化水样,用石油醚(蒸馏提纯)作为萃取剂萃取,在65±5 °C水浴中,蒸去石油醚,放在70±1 °C烘箱中干燥、冷却、恒重、称重,实验加标回收率为82.0%~92.1%。侯向阳^[28]等人通过重量法测定土壤中石油类含量,它以三氯甲烷和石油醚混合剂(体积比:2:1)做萃取剂。姜勇^[29]等人通过测定含油污泥中的油类发现,当重质原油含量较多时,选用庚烷作萃取剂会有更高的回收效率。白玉辉^[30]通过理论分析影响重量法测定废水中石油类含量的因素主要有石油醚的纯度、空白滤纸的洗涤、石油醚萃取次数、萃取振荡是否均匀。孙建萍^[31]等人通过重量法测定废水中石油类含量,当废水中含油量为4.3 mg/L时,相对标准偏差高达51.7%,说明在石油类含量较低时,测定误差较大。

3.4 与本标准的关系

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

国内外分析方法对油类重量法测定已有较多研究，但是在萃取剂选择、萃取条件、萃取液脱水方式、破乳方式、萃取剂蒸除方式、烘干时间、动植物油类的去除方面有所不同。依据 EPA method 1664B、《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》(HJ 637-2012)、水和废水监测分析方法（第四版）、SL 93.1-1994 和 GB/T 5750.7-2006 等标准分析方法，并结合实验结果，制定环保行业的水质油类测定的重量法。具体异同见表 7。

表 7 本方法与其它标准的异同

方法	水样体积	萃取剂	萃取条件	脱水方式	萃取剂蒸除方式
《水和废水监测分析方法》 (第四版)	1000 ml	石油醚	萃取液体积: 25 ml 萃取次数: 3次 振荡时间: 3 min	萃取液中投放无水硫酸钠脱水	水浴蒸发
GB/T 5750.7-2006	1000 ml	石油醚	萃取液体积: 20 ml 萃取次数: 2-3次 振荡时间: 5 min	萃取液中投放无水硫酸钠脱水	水浴蒸发
SL 93.1-1994	1000 ml	石油醚	萃取液体积: 25 ml 萃取次数: 3次 振荡时间: 3 min	萃取液中投放无水硫酸钠脱水	水浴蒸发
EPA method 1664B	1000 ml	正己烷	萃取液体积: 30 ml 萃取次数: 3次 振荡时间: 2 min	装有无水硫酸钠的漏斗过滤脱水	加热蒸馏
GB17378.4 2007	500 ml	正己烷	萃取液体积: 15 ml 萃取次数: 2次 振荡时间: 2 min	萃取液中投放无水硫酸钠脱水	加热蒸馏
本标准	1000 ml	正己烷	萃取液体积: 50 ml 萃取次数: 1次 振荡时间: 2 min	萃取液中投放无水硫酸钠脱水	旋转蒸发

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准并按照《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》(HJ168-2007)的要求，同时考虑国内现有的监测机构的能力和实际情况，确保方法标准的先进性、适用性、可操作性和实用性。

(1) 先进性：建立的标准分析方法其准确度、精密度和灵敏度达到国外同类方法的同等水平。

(2) 适用性：建立的标准分析方法特性指标满足我国污染排放控制标准要求。

(3) 可操作性：建立的标准分析方法符合我国目前检测设备仪器和试剂、材料的供应条件。

(4) 实用性：建立的标准分析方法符合检测从业人员的技术水平，能被国内主要的环境分析实验室所使用并达到所规定的要求。

4.2 标准的主要技术内容

本标准的主要技术内容为萃取剂的选择，萃取条件的优化：萃取次数、萃取时间、萃取剂用量，萃取剂蒸除方式，脱水方式，烘干时间，硅酸镁吸附能力等。依据《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）的相关规定，开展方法的检出限、准确度和精密度实验。标准制订技术路线见图 1。

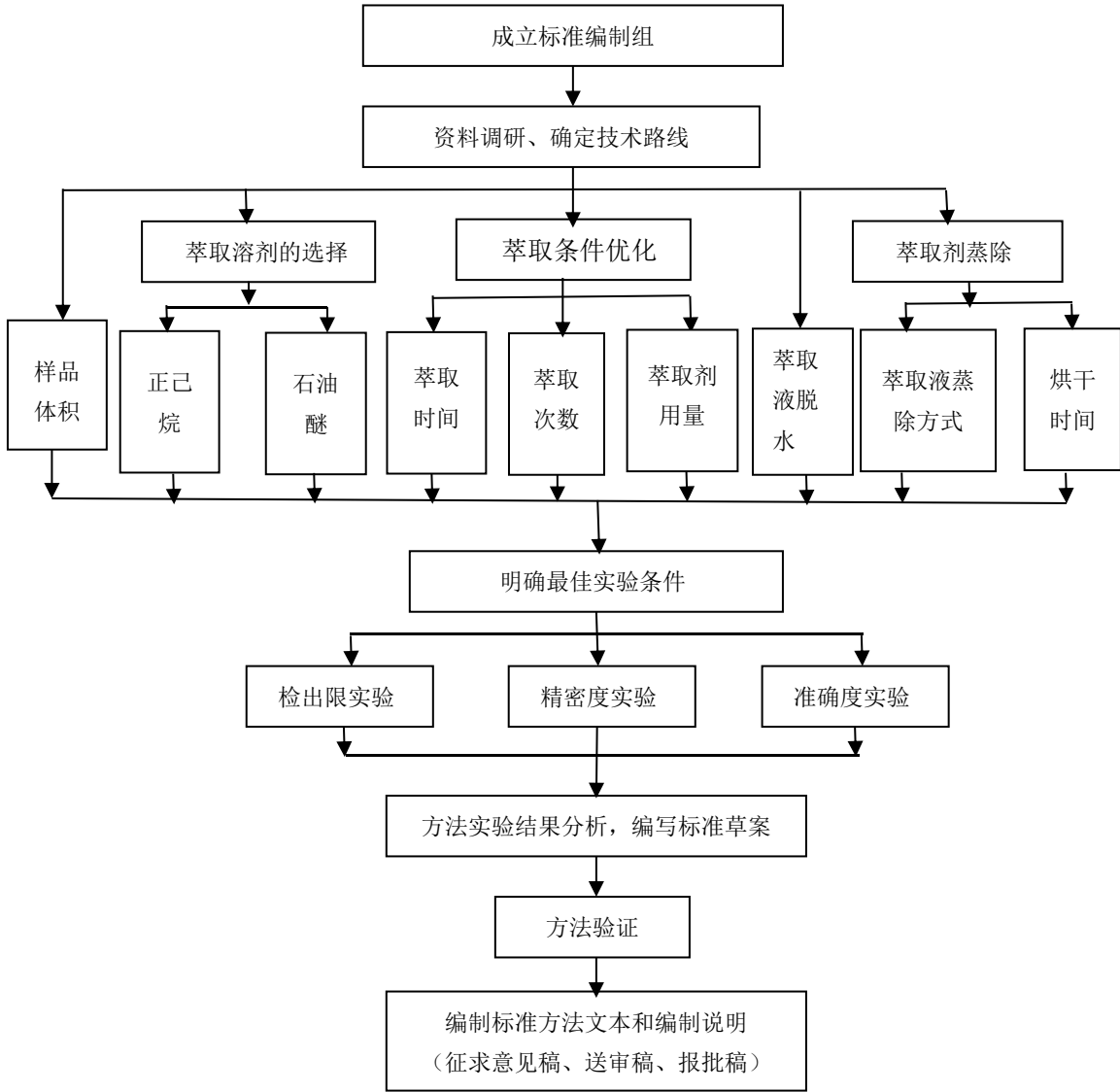


图 1 标准制修订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 方法标准适用范围

本方法的适用于污水中油类（石油类、动植物油类）的测定。

5.1.2 本标准拟达到的特性指标

当取样体积为 1000 ml 时，方法检出限为 5 mg/L；方法准确度测定结果的相对误差应在 $\pm 30\%$ 之内。

5.2 方法原理

在 $\text{pH} \leq 2$ 的条件下，用正己烷萃取样品中的油类物质，蒸除正己烷后，称重测定油类含量。萃取液经硅酸镁吸附，除去动植物油类等极性物质后，蒸除正己烷，称重测定石油类。两者之差为动植物油类含量。

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，实验用水为蒸馏水或去离子水。

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

说明：调节水样 pH。

5.3.2 正己烷 (C_6H_{14})。

说明：作萃取剂。

5.3.3 十六烷 ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$)：纯度 $\geq 98\%$ 。

说明：模拟石油类进行方法精密度、准确度等的试验。

5.3.4 硬脂酸 ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$)：纯度 $\geq 98\%$ 。

说明：模拟动植物油类进行精密度、准确度等的试验。

5.3.5 丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)。

说明：十六烷溶液和硬脂酸溶液配制的溶剂。

5.3.6 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

说明：萃取液脱水剂。

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

5.3.7 硅酸镁：60~100 目。

说明：用于吸附动植物油类等极性物质。

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。

5.3.8 十六烷溶液： $\rho = 10 \text{ g/L}$ 。

称取 1 g（精确到 0.1 mg）十六烷（5.3.3），用丙酮（5.3.5）溶解，转移至 100 ml 容量瓶中，定容。临用现配。

5.3.9 硬脂酸溶液： $\rho = 10 \text{ g/L}$ 。

称取 1 g（精确到 0.1 mg）硬脂酸（5.3.4），用丙酮（5.3.5）溶解，转移至 100 ml 容量瓶中，定容。临用现配。

注：硬脂酸不易溶解，可于 50℃ 水浴加热溶解。

5.3.10 玻璃棉。

用正己烷（5.3.3）浸洗并晾干，置于干燥玻璃瓶中，备用。

5.3.11 硅酸镁吸附柱。

将内径10 mm、长约200 mm的玻璃层析柱出口处填塞少量玻璃棉（5.3.9），再将硅酸镁（5.3.7）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。

5.4 仪器和设备

5.4.1 采样瓶：1 000 ml 棕色硬质玻璃瓶。

5.4.2 旋转蒸发仪：配备 150 ml 平底浓缩瓶。

5.4.3 分析天平：精度为 0.1 mg。

5.4.4 鼓风干燥箱。

5.4.5 分液漏斗：2 000 ml，聚四氟乙烯旋塞。

5.4.6 锥形瓶：150 ml，具塞磨口。

5.4.7 离心机：配备玻璃离心管。

5.4.8 马弗炉。

5.4.9 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集

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

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

5.5.2 样品的保存条件

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 7 d 内测定，无避光要求。

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

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

《海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输》（GB17378.3-2007）规定使用硫酸酸化样品，使 $\text{pH} \leq 2$ ，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污水，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 $\text{pH} \leq 2$ ，如样品不能在 24 h 内测定，应在 5°C 以下冷藏保存，7 d 内测定。

5.6 分析步骤

实验过程主要需要确定水样体积、萃取条件、萃取剂蒸除、烧瓶烘干条件等，具体实验流程图见图 2。

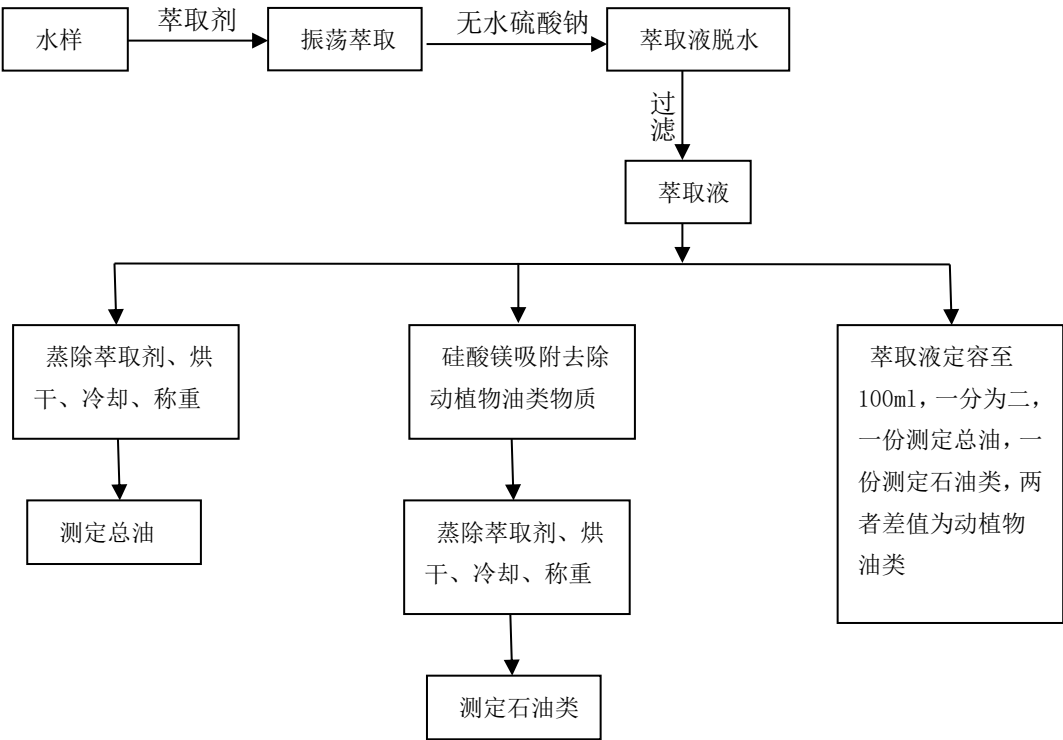


图 2 实验过程流程图

5.6.1 水样体积的确定

《油的测定（重量法）》（SL 93.1-1994）、《水和废水监测分析方法（第四版）》以及 EPA Method 1664 B 中水样分析体积均是 1 000 ml。《地表水和污水监测技术规范（HJ/T91-2002）》中规定石油类必须单独采样，最少采样量为 250 ml，并全部用于测定。

重量法用于受污染较重水体中油类的测定，油类在水中分布不均性，为增强样品的代表性和与其他标准的可比性，将水样体积确定为 1 000 ml。

5.6.2 萃取剂的选择

萃取剂的筛选一般需遵循以下原则：（1）萃取能力强，即单位浓度的萃取剂对被萃取物质有较大的萃取能力；（2）选择性好，即对分离的目标物有较大的分离系数；（3）化学稳定性好，即萃取剂不易水解，抗干扰能力强；（4）在水相中的溶解度小，易与水相分层，不发生第三相，不发生乳化现象。根据国内外标准方法和文献查询情况可知，测定油类的萃取剂主要包括5种，分别是四氯化碳、二氯甲烷、环己烷、石油醚和正己烷。

目前国内外重量法测定油类标准中选择的萃取剂一般为正己烷或石油醚。《油的测定（重量法）》（SL 93.1-1994）、《石油的测定 称量法》（GB/T 5750.7-2006）以及《水和废水监测分析方法（第四版）》中以石油醚作为萃取剂。《水质油和油脂的测定重量法》（EPA Method 1664 B）、《油类的测定 重量法》（GB17378.4-2007）中均选择正己烷为萃取剂。

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，杂质含量高，正己烷为单一物质，在纯度上容易满足要求，且国际上一般油类定义多为正己烷提取物，为与国际上和正在制定的紫外和荧光法测定石油类标准保持一致，本方法选择正己烷作为萃取剂。

5.6.3 萃取次数

目前国内外标准中的重量法萃取次数均在 2～3 次，而国标红外法则是萃取一次，当被萃取物质在水和萃取剂两相中的分配系数小于 0.01 或大于 100 时，萃取一次，萃取效率就基本达到最大值。随着萃取次数的增加，工作强度也成倍数增加，在保证准确度的前提下，应尽量减少萃取次数。本实验通过配制一定浓度的模拟油类样品的方式，通过对比不同萃取方式所得结果与已知浓度的相对误差比较确定萃取次数。方式一，一次萃取，萃取剂体积为 75 ml；方式二，两次萃取，第一次萃取剂用量为 50 ml，第二次萃取剂用量为 25 ml；方式三，三次萃取，三次萃取剂用量均为 25 ml。不同萃取次数平行测定 6 次，测定结果见表 8。

表 8 不同萃取次数油类测定结果

平行编号	油类测定值（mg）		
	方式1	方式2	方式3
1	97.2	97.6	106
2	104	100	99.1
3	98.2	97.4	97.8
4	103	103	99.6
5	100	98.8	98.4
6	99.7	101	105
平均值	100	99.6	101
样品含量（mg）	100		
相对误差（%）	0	-0.4	1.0

实验结果表明：一次萃取、两次萃取和三次萃取所得测定结果无显著性差异，均能满足实验要求。为了实验操作的便捷性以及降低实验室人员的工作强度，实验过程萃取一次即可。

5.6.4 萃取剂用量

萃取剂用量决定着萃取液和水样的比例关系，两者比例关系在一定程度上影响萃取效率，目前国内外重量法标准中，萃取剂用量均在 50~100 ml 之间，而国标红外法萃取剂体积是 25 ml。在保证准确度的前提下，应尽量减少萃取剂用量。本实验通过配制一定浓度的模拟油类样品的方式，分别选取萃取剂体积为 30 ml、50 ml、75 ml，通过对比不同萃取剂体积所得结果与已知浓度的相对误差确定萃取剂体积。不同萃取剂体积平行测定 6 次，测定结果见表 9。

表 9 不同萃取剂体积油类测定结果

平行编号	油类测定值 (mg)		
	30 ml	50 ml	75 ml
1	88.8	99.4	100
2	92.9	96.2	97.1
3	92.0	95.7	101
4	85.7	97.2	98.9
5	91.9	98.7	102
6	89.1	101	98.7
平均值	90.1	98.0	99.6
样品含量 (mg)	100		
相对误差 (%)	-9.9	-2.0	-0.4

实验结果表明：当萃取剂体积为 30 ml 时，相对误差略高，当萃取剂体积大于 50 ml 时可以满足实验要求，实验最终确定萃取剂体积为 50 ml。

5.6.5 萃取时间

液液萃取是水中的有机物分子从水相转移至有机相的过程。振荡萃取时间长短决定着转移是否充分，萃取时间是影响萃取效率的一个重要因素。国内外标准分析方法中的萃取振荡时间均在 2~5 min 之间。本实验通过配制一定浓度的模拟油类样品的方式，手动萃取振荡时间分别选择为 1 min、2 min、3 min、5 min。通过对比不同振荡萃取时间所得结果与已知浓度的相对误差确定萃取剂体积。不同振荡萃取时间平行测定 6 次，测定结果见表 10 和图 3。

表 10 不同萃取时间油类测定结果

平行编号	油类测定值 (mg)			
	1 min	2 min	3 min	5 min
1	84.2	92.9	90.1	96.0
2	84.3	90.7	90.4	95.4
3	88.3	95.6	93.6	96.4
4	85.5	96.1	101	93.8
5	87.3	89.8	94.2	98.1
6	82.9	95.7	92.6	92.7
平均值	85.4	93.5	93.6	95.4
样品含量 (mg)	100			
相对误差 (%)	-14.6	-6.5	-6.4	-4.6

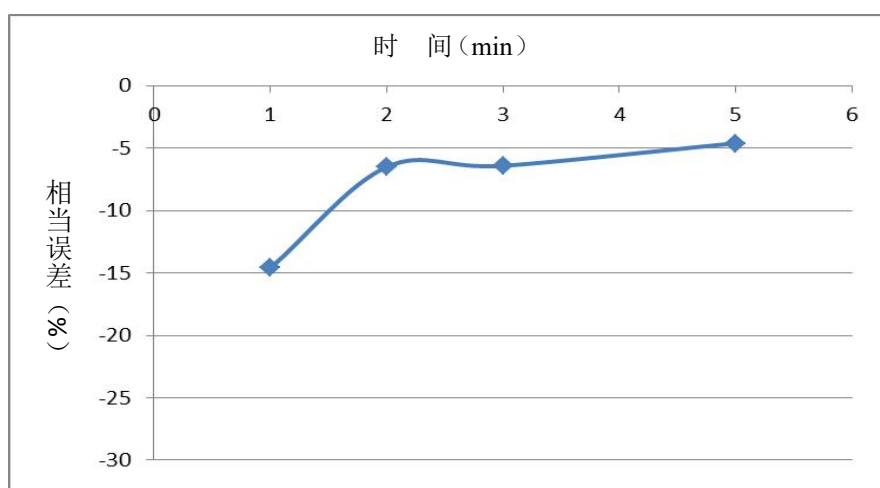


图 3 不同萃取时间油类测定结果

实验结果表明：当萃取时间为 1 min 时，加标回收率偏低，当振荡萃取时间大于 2 min 时，加相对误差结果趋于一致。因为振荡萃取时间太短，有机物分子不能完全从水相中转移至有机相，水相中的有机物分子被萃取不够充分。当萃取时间为 2 min 时可以满足实验要求。

5.6.6 萃取液脱水

国内外标准中萃取液脱水方式主要有三种：（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）向玻璃漏斗中加入一定量无水硫酸钠进行过滤脱水（3）直接向萃取液中加入无水硫酸钠进行脱水。方式（1）和方式（2）漏斗中的表层硫酸钠容易结块，导致过滤不能正常进行，长时间的过滤造成萃取液中低沸点组分挥发损失，正己烷有一定的毒性，本身也属于易挥发的物质，长时间的过滤对分析人员的健康危害很大。

方式（3）对于发生轻度乳化的样品，破乳和脱水可同时完成，此脱水过程是在封闭的体系中完成的，减少了溶剂的挥发，减轻了对分析人员的健康危害，具有更高的可操作性。因此，本实验选择第三种方式脱水，将萃取液放入到150 ml磨口锥形瓶中，向锥形瓶中投放无水硫酸钠，盖塞，摇晃锥形瓶，若硫酸钠全部结块，需补加无水硫酸钠直至不再结块，静置10 min。对于乳化严重的样品可进行离心操作。

5.6.7 萃取剂蒸除

萃取剂的蒸除对最终结果的测定有着较大影响,既要保证萃取剂的蒸除又要减少油类的损失。目前，国内外标准中主要有水浴蒸发和水浴蒸馏两种方式。而这两种方法都存在着蒸除时间过长的问题。本实验通过配制一定浓度的模拟油类样品，对比水浴蒸发（水浴温度 71 ℃）和旋转蒸发（旋转蒸发水浴温度 25 ℃、真空度 85 kPa）两种方式，对比测定值与样品浓度的相对误差。不同萃取剂蒸除方式平行测定 6 次，测定结果见表 11 和图 4。

表 11 萃取剂不同蒸除方式油类测定结果

平行编号	油类测定值（mg）	
	水浴蒸发	旋转蒸发
1	80.9	99.4
2	58.8	115
3	70.1	102
4	69.5	99.7
5	74.6	99.0
6	63.1	104
平均值	69.5	103
样品含量（mg）	100	
相对误差（%）	-30.5	3.0
萃取剂蒸除时间	2.5h	7min

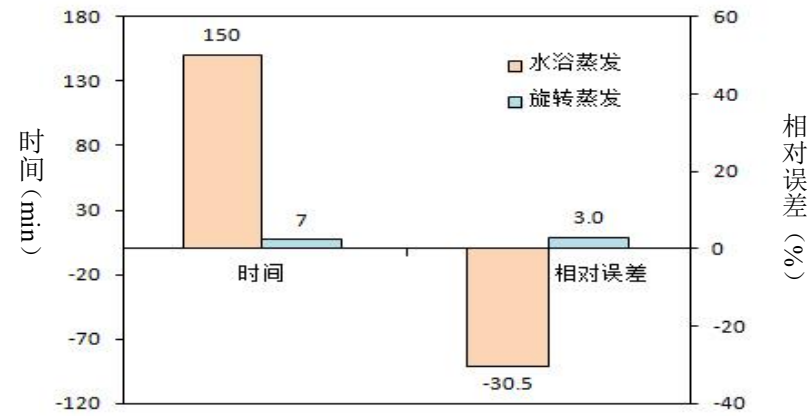


图 4 不同萃取剂蒸除方式油类测定结果

实验结果表明：旋转蒸发具有蒸除时间短，相对误差低的优点。水浴蒸发平均需要 2.5 h，过长时间的水浴蒸发易使得部分油类物质随同正己烷挥发，而旋转蒸发蒸除 50 ml 萃取剂只需约 7 min，并且旋转蒸发可以回收溶剂，减少向环境中排放有机污染物。因此，选用旋转蒸发既可以提高测量准确度，又可以大大缩短蒸除时间。

5.6.7 烘干时间和烘干温度

在实际水样分析过程中，为尽可能多保留低沸程油类，在旋转蒸发蒸除萃取剂最后阶段应保留 1~2 ml 正己烷于平底浓缩瓶中。旋转蒸发结束后，将平底浓缩瓶放入鼓风干燥箱中烘干，蒸发剩余在烧瓶中的少量正己烷。正己烷的沸点是 68.9℃，烘干温度设定为 71℃ ± 2℃，在烘干过程为防止有机蒸汽在烘箱内聚集，应选用鼓风干燥箱，放置鼓风干燥箱的房间内应装有排风装置。本实验通过配制一定浓度的模拟油类样品，计算测定值和样品值的相对误差。观察不同烘干时间，烧瓶内油类重量的变化。不同烘干时间平行测定 2 次，测定结果见表 12 和图 5。

表 12 不同烘干时间油类测定结果

烘干时间（min）	油类测定值（mg）			
	30 min	1 h	1.5 h	2.0 h
1	121	103	101	98.5
2	122	101	99.3	97.2
平均值	122	102	100	97.8
加标量（mg）	100			
相对误差（%）	22	2.0	0	-2.2

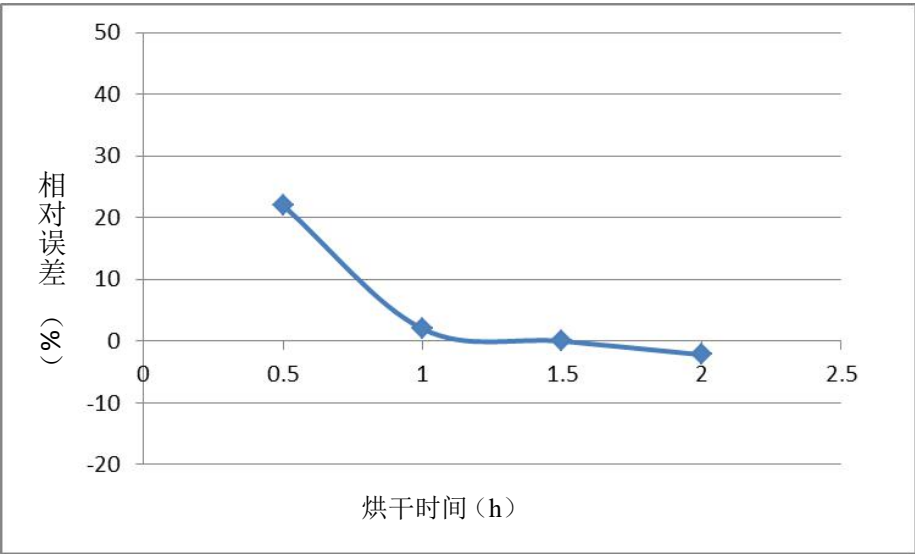


图 5 不同烘干时间油类测定结果

实验结果表明：当烘干时间大于 1 h，烧瓶中油类的质量趋于稳定，剩余萃取剂已基本全部蒸除。为减少挥发性油类物质的损耗，应尽量减少烘干时间。因此，烘干时间选择确定为 1 h。

5.6.8 硅酸镁吸附柱吸附动植物油类

国内外标准与文献中常用硅酸镁吸附动植物油类极性类物质。在吸附方式上，一般有两种：（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，将脱水后的萃取液经过此柱以吸附动植物油类。（2）振荡吸附分离法：将萃取液转移至具塞锥形瓶中，向萃取液中直接加硅酸镁，然后通过摇床振荡分离石油类和动植物油类，振荡后的溶液静置沉淀，上清液经玻璃砂芯过滤。重量法测定的是绝对量，为避免损失，应尽量减少转移过程，因此本方法选用过硅酸镁吸附柱来去除动植物油类。

国内外标准中均提到用硅酸镁吸附柱吸附动植物油类，但是，并未对硅酸镁吸附柱的吸附能力做具体研究说明。本实验通过配制绝对量为 300 mg 的硬脂酸（模拟动植物油类），称量不同质量的硅酸镁于吸附柱内对其进行吸附，测定硅酸镁的定量吸附能力。测定结果见表 13。

表 13 硅酸镁吸附柱吸附动植物油的量

硅酸镁质量（g）	2	3	4	5	6	7
动植物油测定结果（mg）	217	166	105	63.5	15	1.2
加入量（mg）	300					
吸附总量（mg）	83	134	195	236	285	299
单位硅酸镁吸附量（mg/g）	41.5	44.7	48.8	47.2	47.5	——

实验结果表明：单位质量的硅酸镁可以吸附动植物油类的含量在 41.5~47.5 mg 之间。在测定实际水样过程中，填装 10 g 左右硅酸镁可以满足绝大部分实验要求，10 g 左右硅酸镁在内径 10 mm 玻璃柱中的填装高度约 80 mm，为实验操作的便捷性，将硅酸镁用量确定为填装高度约 80 mm。对于动植物油类含量较高的废水，可根据需要增加吸附柱中硅酸镁填充量。

5.6.9 萃取剂残渣检验

重量法是绝对量法，较大的萃取剂残渣会影响实验结果的准确性。国内外标准均对萃取剂蒸干残渣有明确要求。本实验对比了不同生产厂家、不同纯度正己烷的蒸干残渣量，测定结果见表 14。

表 14 不同厂家和纯度萃取剂蒸干残渣对比

厂家	纯度	残渣含量 (mg/100 ml)
康科德	分析纯	0.5
阿拉丁	分析纯	0.5
国药	分析纯	0.4
阿拉丁	色谱纯	0.2
OMNI CHEM	色谱纯	0.3
DIKMA	色谱纯	0.2

实验结果表明：不同厂家、不同纯度的 100 ml 萃取剂的蒸干残渣量都在 0.5 mg 以内，远小于方法检出限，而实际分析过程萃取剂用量体积仅为 50 ml，萃取剂残渣不会对实验结果造成影响。因此，在实际实验操作过程中可不进行萃取剂残渣检验，只要空白实验测定结果低于方法检出限就可满足要求。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 结果计算

5.7.1.1 油类的质量浓度

样品中油类的质量浓度 ρ_1 (mg/L) 按照公式 (1) 计算：

$$\rho_1 = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^6}{V} \quad (1)$$

式中： ρ_1 ——样品中油类的质量浓度，mg/L；

m_1 ——平底浓缩瓶和油类的质量，g；

m_0 ——平底浓缩瓶的质量，g；

V ——样品体积，ml。

5.7.1.2 石油类的质量浓度

样品中石油类的质量浓度 ρ_2 (mg/L) 按照公式 (2) 计算：

$$\rho_2 = \frac{(m_2 - m_0) \times 10^6}{V} \quad (2)$$

式中： ρ_2 ——样品中石油类的质量浓度，mg/L；

m_2 ——平底浓缩瓶和石油类的质量，g；

m_0 ——平底浓缩瓶的质量，g；

V ——样品体积，ml。

注：同时测定石油类和动植物油类时，样品中石油类的质量浓度应按照公式（2）计算后乘以 2。

5.7.1.3 动植物油类的质量浓度

样品中动植物油类的质量浓度 ρ_3 (mg/L) 按照公式（3）计算：

$$\rho_3 = (\rho_1 - \rho_2) \times 2 \quad (3)$$

式中： ρ_3 ——样品中动植物油类的质量浓度，mg/L；

ρ_1 ——样品中油类的质量浓度，mg/L；

ρ_2 ——样品中石油类的质量浓度，mg/L。

5.7.2 结果表示

结果保留整数位，最多保留 3 位有效数字。

5.8 质量保证和质量控制

5.8.1 空白试验

每批样品应至少做一个空白，其测定结果应低于方法检出限。

5.8.2 精密度控制

由于油类样品无法采集平行样品，因此本方法不对精密度提出要求。

5.8.3 准确度控制

将适量的十六烷溶液和硬脂酸溶液加入到 1 000 ml 实验用水中，配制成与样品含量相近的油类（石油类、动植物油）样品。每批样品至少测定一个，测定结果的相对误差应在±30%之内。

5.9 实验室内方法特性指标

5.9.1 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 所示方法确定方法的检出限。向 1 000 ml 空白水样中加入 10ml 十六烷溶液（1mg/ml）和 10ml 硬脂酸溶液（1mg/ml），重复测定样品 7 次，并计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式（4）计算方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times s \quad (4)$$

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。

5.9.1.1 当测定油类时方法检出限

当测定油类时，方法检出限计算结果见表 15。

表 15 油类方法检出限

平行编号	样品测定值 (mg/L)
1	20
2	21
3	19
4	19
5	20
6	19
7	20
平均值 (mg/L)	20
标准偏差 (mg/L)	0.76
检出限 (mg/L)	3

计算出的检出限结果为 3 mg/L。依据《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 规定，选取的样品浓度为 20mg/L，满足检出限浓度 1~10 倍之间的浓度范围要求，样品浓度选取合理。因此，当取样体积为 1 000 ml，测定油类时，方法检出限为 3 mg/L。

5.9.1.2 当只测定石油类时方法检出限

当只测定石油类时，方法检出限计算结果见表 16。

表 16 石油类方法检出限

平行编号	样品测定值 (mg/L)
1	10
2	10
3	11
4	12
5	12
6	12
7	11
平均值 (mg/L)	11
标准偏差 (mg/L)	0.90
检出限 (mg/L)	3

计算出的检出限结果为 3 mg/L。依据《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 规定，选取的样品浓度为 10mg/L，满足检出限浓度 1~10 倍之间的浓度范围要求，样品浓度选取合理。因此，当取样体积为 1 000 ml，只测定石油类时，方法检出限为 3 mg/L。

5.9.1.3 当同时测定石油类和动植物油类时方法检出限

当同时测定石油类和动植物油类时，方法检出限计算结果见表 17。

表 17 石油类和动植物油类方法检出限

平行编号	石油类测定值（mg/L）	动植物油类测定值（mg/L）
1	11	11
2	11	9
3	11	8
4	11	8
5	8	12
6	9	9
7	12	9
平均值（mg/L）	10	9
标准偏差（mg/L）	1.4	1.5
检出限（mg/L）	5	5

计算出的检出限结果为 5 mg/L。依据《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 规定，选取的样品浓度为 10mg/L，满足检出限浓度 1~10 倍之间的浓度范围要求，样品浓度选取合理。因此，当取样体积为 1 000 ml，同时测定石油类和动植物油类时，方法检出限为 5 mg/L。

5.9.2 方法精密度和准确度

5.9.2.1 石油类精密度和准确度

向 1000 ml 空白水样中分别加入 1.00ml、3.00ml、10.00 ml 十六烷溶液（10 mg/ml）和硬脂酸溶液（10 mg/ml），使水样中模拟石油类浓度为 10.0 mg/L、30.0 mg/L 和 100 mg/L 三个浓度梯度，按样品分析步骤测定，每个目标浓度平行测定 6 次。计算每个浓度的平均值、相对标准偏差、相对误差，结果见表 18 和表 19。

表 18 石油类精密度测定结果

平行号		1	2	3
测定 结果	1	10	25	104
	2	10	31	94

平行号		1	2	3
(mg/L)	3	12	27	97
	4	12	30	99
	5	12	29	102
	6	13	27	94
平均值 (mg/L)		11	28	98
标准偏差 (mg/L)		1.2	2.3	4.1
相对标准偏差 (%)		11	7.8	4.2

表 19 石油类准确度测定结果

平行号		1	2	3
测定 结果 (mg/L)	1	10	25	104
	2	10	31	94
	3	12	27	97
	4	12	30	99
	5	12	29	102
	6	13	27	94
平均值 (mg/L)		11	28	98
模拟石油类浓度 (mg/L)		10	30	100
相对误差 (%)		10	6.7	2.0

由表 18 和表 19 可见，实验室内石油类模拟样品测定的相对标准偏差为 4.2%~11%，相对误差范围为 2.0%~10%。

5.9.2.2 动植物油类精密度和准确度

向 1000 ml 空白水样中分别加入 1.00ml、3.00ml、10.00 ml 十六烷溶液（10 mg/ml）和硬脂酸溶液（10 mg/ml），使水样中模拟动植物油类浓度为 10.0 mg/L、30.0 mg/L 和 100 mg/L 三个浓度梯度，按样品分析步骤测定，每个目标浓度平行测定 6 次。计算每个浓度的平均值、相对标准偏差、相对误差，结果见表 20 和表 21。

表 20 动植物油类精密度测定结果

平行号		1	2	3
测定 结果 (mg/L)	1	9	24	101
	2	8	32	96
	3	8	25	93
	4	12	28	98

平行号		1	2	3
	5	9	29	99
	6	8	26	94
平均值 (mg/L)		9	27	97
标准偏差 (mg/L)		1.5	2.9	3.0
相对标准偏差 (%)		17	11	3.2

表 21 动植物油类准确度测定结果

平行号		1	2	3
测定 结果 (mg/L)	1	9	24	101
	2	8	32	96
	3	8	25	93
	4	12	28	98
	5	9	29	99
	6	8	26	94
平均值 (mg/L)		9	27	97
模拟动植物油类浓度 (mg/L)		10	30	100
相对误差 (%)		-10	-10	-3.0

由表 20 和表 21 可见,实验室内动模拟植物油类样品测定的相对标准偏差为 3.2%~17%,相对误差范围为-10%~-3.0%。

5.10 实际水样的测定

对不同行业废水进行了测定,测定结果见表 22。

表 22 不同行业废水油类测定结果

行业	石油类浓度 (mg/L)	动植物油类浓度 (mg/L)
油墨行业-1	24	12
油墨行业-2	20	22
钢铁行业-1	4	8
钢铁行业-2	6	9
化工行业-1	55	9
化工行业-2	59	11
橡胶行业	3.17×10^3	59

电镀行业	8	——
------	---	----

6 方法验证

6.1 方法验证方案

(1) 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和动植物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、方法精密度及准确度等实验。

(2) 检出限的验证:

各验证实验室按照样品分析的全部步骤, 向 1 000 ml 实验用水中加入适量十六烷溶液和硬脂酸溶液, 使水样中模拟油类浓度、模拟石油类浓度、模拟动植物油类浓度为均 10.0 mg/L, 进行 7 次平行测定, 并通过检验。计算 7 次平行测定的标准偏差, 计算方法检出限。

(3) 精密度和准确度的验证:

向 1000 ml 试验用水中分别加入适量十六烷溶液和硬脂酸溶液, 使水样中模拟油类浓度分别为 20.0 mg/L、60.0 mg/L 和 200 mg/L, 模拟石油类/动植物油类浓度分别为 10.0 mg/L、30.0 mg/L 和 100 mg/L, 按样品分析步骤全程序, 每个浓度平行测定 6 次。计算每个浓度测定值的平均值、相对标准偏差、相对误差。

6.2 方法验证过程

通过筛选确定方法验证单位, 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, 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、材料、仪器、设备和分析步骤应符合方法相关要求。

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) 方法检出限和方法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

当取样体积为 1 000 ml 时, 油类和石油类检出限为 3 mg/L; 同时测定石油类和动植物油类时, 石油类和动植物油类检出限为 5 mg/L。

六家实验室分别对 3 个油类浓度为 20 mg/L、60 mg/L 和 200 mg/L 的配制样品进行测定, 实验室内相对标准偏差范围分别为: 5.6%~10%、2.9%~6.7 %和 2.1%~3.1%; 实验室间相

对标准偏差分别为：7.0%、3.3%和 1.7%；重复性限分别为：4 mg/L、8 mg/L 和 14 mg/L；再现性限分别为：6 mg/L、9 mg/L 和 16 mg/L。

六家实验室分别对 3 个石油类浓度为 10 mg/L、30 mg/L 和 100 mg/L 的配制样品进行测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：6.9%~11%、6.1%~11 %和 3.8%~7.4%；实验室间相对标准偏差分别为：5.8%、6.8%和 4.0%；重复性限分别为：2 mg/L、6 mg/L 和 14 mg/L；再现性限分别为：2 mg/L、8 mg/L 和 17 mg/L。

六家实验室分别对 3 个动植物油类浓度为 10 mg/L、30 mg/L 和 100 mg/L 的配制样品进行测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：10%~14%、8.0 %~14%和 5.4%~10%；实验室间相对标准偏差分别为：8.9%、6.9%和 4.0%；重复性限分别为：3mg/L、9 mg/L 和 20 mg/L；再现性限分别为：4 mg/L、10mg/L 和 21 mg/L。

六家实验室分别对配制浓度为 20 mg/L、60 mg/L 和 200 mg/L 的油类样品进行测定，相对误差范围分别为：-10%~10%、-5.0%~3.3%和-4.0%~1.0%；相对误差最终值分别为：(2.5±13.8) %、(-3.0±6.4) %和 (-1.8±3.4) %。

六家实验室分别对配制浓度为 10 mg/L、30 mg/L 和 100 mg/L 的石油类样品进行测定，相对误差范围分别为：-10%~0、-10%~6.7%和-8.0%~3.0%；相对误差最终值分别为：(-6.7±10.4) %、(-5.6±12.4) %和 (-3.5±7.6) %。

六家实验室分别对配制浓度为 10 mg/L、30 mg/L 和 100 mg/L 的动植物油类样品进行测定，相对误差范围分别为：-10%~10%、-13%~6.7%和-9.0%~2.0%；相对误差最终值分别为：(0±18) %、(-4.4±13.0) %和 (-4.2±7.6) %。

7 与开题报告的差异说明

2018年1月9日，由环境监测司组织专家召开了开题论证会，论证委员会建议本标准名称修改为《水质 油类的测定 重量法》；将适用范围修改为“适用于污水在pH小于2的条件下，被正己烷萃取的物质的测定”；增加了动植物油类的测定内容；萃取剂的改为正己烷；萃取剂的蒸除方式由水浴改为旋转蒸发。

8 标准实施建议

重量法适用于污水中油类的测定，不受油品种类限制，适应性强，尤其是污染较重水体，建议标准制修订完成后尽快实施。

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] 国家环保总局《水和废水监测分析法方法》编委会.水和废水监测分析法方法（第四版）[M].中国环境科学出版社,2002.

- [4] 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.
- [5] 宋祖华, 杨丽莉, 徐荣等.植物油测定方法研究[J].中国环境监测,2008 (5) :25-27
- [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] 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.
- [8] 《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
- [9] GB3838-2002.地表水环境质量标准[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] GB31570-2015.石油炼制工业污染物排放标准[S].2015.
- [20] GB31571-2015.石油化学工业污染物排放标准[S].2015.
- [21] 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
- [22] ISO9377-1 Qualite De L'eau - Determination De L'indice Hydrocarbure - Partie 1: Methode Par Extraction Au Solvant Et Gravimetrie [S]. 1998.
- [23] EPA Method 1664B. Revision B: N-Hexane Extractable Material (HEM; Oil and Grease) andSilica Gel Treated N-Hexane Extractable Material (SGTHEM; Non-polar Material) by Extraction and Gravimetry [S]. 2010.
- [24] SL 93.1-1994.油的测定 (重量法) [S].1994
- [25] GB/T 5750.7-2006.石油的测定 (称量法) [S].1994
- [26] GB17378.4. -2007.石油的测定 (重量法) [S].2007
- [27] 王新.重量法和红外法测定外排水石油类物质的比较[J].河北化工, 2006,29(11): 51-52
- [28] 侯向阳等.延安地区土壤中石油类污染物测定方法的研究[J].冶金分析, 2011,31(11): 63-65
- [29] 姜勇等.含油污泥油含量测定方法[J].环境科学与管理, 2008,33(2): 115-117
- [30] 白玉辉等.影响重量法测定工业废水石油类准确性的几个因素[J].环境保护科学, 2001,27(4): 23-24

- [31] 孙建萍等.焦化废水中石油类物质测定方法讨论[A]; 中国钢铁年会论文集[C]; 2005 年
- [32] 麦伟清等.重量法测定污水中矿物油含量的改进[J].石油化工, 1999,28(6): 1-4

附 1

方法验证报告

方法名称：水质 油类的测定 重量法

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：韩少强 工程师

报告日期：2018 年 5 月 14 日

依照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的要求，组织六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 A 1-1 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 年
	王晓伟	女	36	工程师	应用化学	12 年
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	姜成	男	33	工程师	环境科学	10 年
	刘志远	男	29	助理工程师	高分子材料与工程	5 年
	张蕾	女	31	工程师	环境工程	6 年
海南省环境监测中心站	何书海	男	36	高级工程师	农药学	11 年
	王海妹	女	33	工程师	制药工程	8 年
	陈表娟	女	52	高级工程师	应用化学	30 年
	符金州	男	29	助理工程师	环境监测	7 年
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	吴磊石	男	36	工程师	环境科学	11 年
	彭小燕	女	35	高级工程师	环境工程	13 年
浙江省舟山海洋生态环境监测站	胡序朋	男	36	高级工程师	海洋化学	10 年
	徐成达	男	28	助理工程师	海洋技术	1 年

表 A 1-2 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	备注
北京华测北方检测技术有限公司	旋转蒸发仪	S-EVAP-RB	24131	/	
	分析天平	MS204TS	B531253282	检定（北京市通州区计量检测所，有效期: 2018.03.23 -2019.03.22 ）	
	鼓风干燥箱	DHG-9070A	170307858	校准（深圳市华测计量技术有限公司，有效期 2017.05.05-2018.05.04）	
	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	旋转蒸发仪	RE-2000A	B7080085	/	
	分析天平	CP124S	B2080076	1 级	
	鼓风干燥箱	FD115	B7130148	在检	
	马弗炉	FP510C	J1501167	/	
河北省秦皇岛环境监测中心	旋转蒸发仪	R-215	0800014154	/	
	分析天平	AL204	1230390616	检定（河北省计量院，有效期: 2017.06.14-2018.06.13），范围: 0.0000~210g	
	鼓风干燥箱	ZXFD-A5140	48E958A5	校准（河北省计量院，有效期: 2017.06.15-2018.06.14），温控范围: +5℃~200℃	
	马弗炉	SDTGA 200	0901150360	/	
海南省环境监测中心站	旋转蒸发仪	Hei-VAP precision	81416981	良好	
	分析天平	MS204S	1123291139	检定（海南省计量测试所，有效期: 2017.07.03-2018.07.02） 范围: 0.0000~210g	
	鼓风干燥箱	DHG-9140A	L-606513	校准（广东省计量科学研究院，校准日期: 2017.07.04）	
	马弗炉	8-10	080818	校准（广东省计量科学研究院，校准日期: 2017.07.04）	
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	旋转蒸发仪	RE52-99	SB-210-02	/	
	分析天平	XS205DU	YQ-004-05	检定	
	鼓风干燥箱	101A-3E	SB-913-05	检定	
	马弗炉	SX2-12-10	C0025	/	
浙江省舟山	旋转蒸发仪	AP-01P	SW011	/	

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	备注
海洋生态环境监测站	分析天平	CPA124S	27991946	检定	
	鼓风干燥箱	WGLL-125BE	233（230）	检定	
	箱式电阻炉	SX212-5-	258（320）	校准	

表 A1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证单位	试剂及溶剂名称	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	十六烷	上海麦克林生化科技有限公司，纯度≥98%	/	
	硬脂酸	上海麦克林生化科技有限公司，纯度≥98%	/	
	正己烷	CNW，4L（批号：110-54-3）	/	
	盐酸	国药，优级纯，500 ml（批号：20171207）	/	
	丙酮	国药，分析纯，500 ml（批号：20150507）		
	无水硫酸钠	国药，分析纯，500 g（批号：20180113）	马弗炉 550℃下 灼烧 4 h	
	硅酸镁	科密欧，分析纯，500 g（批号：20170912）	马弗炉 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	十六烷	上海麦克林生化科技有限公司，纯度≥98%	/	
	硬脂酸	上海麦克林生化科技有限公司，纯度≥98%	/	
	正己烷	康科德，色谱纯，4L（批号：130321）	/	
	盐酸	天津风船，MOS 级，500ml（批号：20161212）	/	
	丙酮	康科德，mos 级，500ml	/	
	无水硫酸钠	天津风船，分析纯，500g（批号：20171026）	马弗炉 550℃下 灼烧 4 h	
	硅酸镁	国药，分析纯，250g（批号：20018360）	马弗炉 550℃下 灼烧 4 h	
河北省秦皇岛环境监测中心	十六烷	上海麦克林生化科技有限公司，纯度≥98%	/	
	硬脂酸	上海麦克林生化科技有限公司，纯度≥98%	/	
	正己烷	Fisher，色谱纯，4L（批号：167891）	/	
	盐酸	北京化工厂，优级纯，500mL（批号 20180102）	/	
	丙酮	Fisher，色谱纯，4L（批号：172011）	/	
	无水硫酸钠	天津风船，分析纯，500 g（批号：20120808）	马弗炉 550℃下 灼烧 4 h	

	硅酸镁	天津傲然精细化工，分析纯，500 g（批号：20130122）	马弗炉 550℃下 灼烧 4 h	
海南省环境监测中心站	十六烷	上海麦克林生化科技有限公司，纯度≥98%	/	
	硬脂酸	上海麦克林生化科技有限公司，纯度≥98%	/	
	正己烷	美国天地，色谱级，4L	/	
	盐酸	广州化学试剂厂，优级纯，4L	/	
	丙酮	美国天地，色谱级，4L	/	
	无水硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司，优级纯，500g	马弗炉 550℃下 灼烧 4 h	
	硅酸镁	国药集团化学试剂有限公司，分析纯，250g	马弗炉 550℃下 灼烧 4 h	
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	十六烷	上海麦克林生化科技有限公司，纯度≥98%	/	
	硬脂酸	上海麦克林生化科技有限公司，纯度≥98%	/	
	正己烷	德国默克，色谱级，4L	/	
	盐酸	廉江市爱廉化试剂有限公司，分析纯，500mL	/	
	丙酮	南京化学试剂股份有限公司，分析纯，500mL	/	
	无水硫酸钠	天津科密欧化学试剂有限公司，优级纯，500g	马弗炉 550℃下 灼烧 4 h	
	硅酸镁	天津精细化工研究所，分析纯，500g	马弗炉 550℃下 灼烧 4 h	
浙江省舟山海洋生态环境监测站	十六烷	上海麦克林生化科技有限公司，纯度≥98%	/	
	硬脂酸	上海麦克林生化科技有限公司，纯度≥98%	/	
	正己烷	CNW，农残级，4L	/	
	盐酸	国药集团化学试剂有限公司，优级纯，500mL	/	
	丙酮	国药集团化学试剂有限公司，分析纯，500mL	/	
	无水硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司，分析纯，500g	马弗炉 550℃下 灼烧 4 h	
	硅酸镁	国药集团化学试剂有限公司，分析纯，250g	马弗炉 550℃下 灼烧 4 h	

A.1.2 方法检出限测试数据

表 A1-4-1 测定油类时方法检出限测试数据表

验证单位：北京华测北方检测技术有限公司

测试日期： 2018 年 4 月 12-13 日

平行样品编号		测定结果	备注
测定结果 (mg/L)	1	9	
	2	11	
	3	11	
	4	10	
	5	10	
	6	11	
	7	9	
标准偏差 S (mg/L)		0.90	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		3	

表 A1-4-2 测定石油类时方法检出限测试数据表

验证单位： 北京华测北方检测技术有限公司

测试日期： 2018 年 4 月 12-13 日

平行样品编号		测定结果	备注
测定结果 (mg/L)	1	11	
	2	11	
	3	10	
	4	10	
	5	10	
	6	9	
	7	11	
标准偏差 S (mg/L)		0.76	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		3	

表 A1-4-3 同时测定石油类和动植物油类的方法检出限测试数据表

验证单位：北京华测北方检测技术有限公司

测试日期：2018 年 4 月 12-13 日

平行样品编号		测定结果		备注
		石油类	动植物油类	
测定结果 (mg/L)	1	11	10	
	2	11	12	
	3	9	11	
	4	10	11	
	5	11	12	
	6	8	12	
	7	12	8	
标准偏差 S (mg/L)		1.4	1.5	
t 值		3.143		
检出限 (mg/L)		5	5	

表 A1-4-4 测定油类时方法检出限测试数据表

验证单位：国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所

测试日期：2018 年 4 月 16-17 日

平行样品编号		测定结果	备注
测定结果 (mg/L)	1	10	
	2	12	
	3	10	
	4	10	
	5	10	
	6	11	
	7	10	
标准偏差 S (mg/L)		0.79	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		3	

表 A1-4-5 测定石油类时方法检出限测试数据表

验证单位：国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所

测试日期：2018 年 4 月 16-17 日

平行样品编号		测定结果	备注
测定结果 (mg/L)	1	10	
	2	9	
	3	8	
	4	9	
	5	10	
	6	9	
	7	10	
标准偏差 S (mg/L)		0.76	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		3	

表 A1-4-6 同时测定石油类和动植物油类时的方法检出限测试数据表

验证单位：国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所

测试日期：2018 年 4 月 16-17 日

平行样品编号		测定结果		备注
		石油类	动植物油类	
测定结果 (mg/L)	1	11	9	
	2	11	11	
	3	8	12	
	4	9	11	
	5	11	12	
	6	9	12	
	7	12	9	
标准偏差 S (mg/L)		1.5	1.3	
t 值		3.143		
检出限 (mg/L)		5	5	

表 A1-4-7 测定油类时方法检出限测试数据表

验证单位：河北省秦皇岛环境监测中心

测试日期：2018 年 4 月 18-19 日

平行样品编号		测定结果	备注
测定结果 (mg/L)	1	10	
	2	12	
	3	11	
	4	12	
	5	10	
	6	11	
	7	10	
标准偏差 S (mg/L)		0.90	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		3	

表 A1-4-8 测定石油类时方法检出限测试数据表

验证单位：河北省秦皇岛环境监测中心

测试日期：2018 年 4 月 18-19 日

平行样品编号		测定结果	备注
测定结果 (mg/L)	1	11	
	2	9	
	3	10	
	4	9	
	5	9	
	6	10	
	7	10	
标准偏差 S (mg/L)		0.76	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		3	

表 A1-4-9 同时测定石油类和动植物油类时的方法检出限测试数据表

验证单位：河北省秦皇岛环境监测中心

测试日期：2018 年 4 月 18-19 日

平行样品编号		测定结果		备注
		石油类	动植物油类	
测定结果 (mg/L)	1	12	10	
	2	10	9	
	3	11	9	
	4	9	12	
	5	8	11	
	6	9	9	
	7	9	10	
标准偏差 S (mg/L)		1.4	1.2	
t 值		3.143		
检出限 (mg/L)		5	4	

表 A1-4-10 测定油类时方法检出限测试数据表

验证单位：海南省环境监测中心站

测试日期：2018 年 4 月 19-20 日

平行样品编号		测定结果	备注
测定结果 (mg/L)	1	9	
	2	10	
	3	9	
	4	10	
	5	10	
	6	11	
	7	11	
标准偏差 S (mg/L)		0.82	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		3	

表 A1-4-11 测定石油类时方法检出限测试数据表

验证单位：海南省环境监测中心站

测试日期：2018 年 4 月 19-20 日

平行样品编号		测定结果	备注
测定结果 (mg/L)	1	8	
	2	9	
	3	9	
	4	9	
	5	10	
	6	9	
	7	10	
标准偏差 S (mg/L)		0.69	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		3	

表 A1-4-12 同时测定石油类和动植物油类时的方法检出限测试数据表

验证单位：海南省环境监测中心站

测试日期：2018 年 4 月 19-20 日

平行样品编号		测定结果		备注
		石油类	动植物油类	
测定结果 (mg/L)	1	11	9	
	2	10	8	
	3	9	12	
	4	8	11	
	5	9	9	
	6	8	11	
	7	7	11	
标准偏差 S (mg/L)		1.3	1.5	
t 值		3.143		
检出限 (mg/L)		5	5	

表 A1-4-13 测定油类时方法检出限测试数据表

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期：2018 年 4 月 23-24 日

平行样品编号		测定结果	备注
测定结果 (mg/L)	1	10	
	2	10	
	3	11	
	4	10	
	5	12	
	6	10	
	7	11	
标准偏差 S (mg/L)		0.79	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		3	

表 A1-4-14 测定石油类时方法检出限测试数据表

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期：2018 年 4 月 23-24 日

平行样品编号		测定结果	备注
测定结果 (mg/L)	1	10	
	2	9	
	3	9	
	4	10	
	5	11	
	6	10	
	7	10	
标准偏差 S (mg/L)		0.69	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		3	

表 A1-4-15 同时测定石油类和动植物油类时的方法检出限测试数据表

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期：2018 年 4 月 23-24 日

平行样品编号		测定结果		备注
		石油类	动植物油类	
测定结果 (mg/L)	1	12	11	
	2	10	12	
	3	10	10	
	4	9	9	
	5	8	9	
	6	8	11	
	7	9	12	
标准偏差 S (mg/L)		1.4	1.3	
t 值		3.143		
检出限 (mg/L)		5	4	

表 A1-4-16 测定油类时方法检出限测试数据表

验证单位：浙江省舟山海洋生态环境监测站

测试日期：2018 年 5 月 7-8 日

平行样品编号		测定结果	备注
测定结果 (mg/L)	1	9	
	2	10	
	3	10	
	4	9	
	5	10	
	6	9	
	7	11	
标准偏差 S (mg/L)		0.76	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		3	

表 A1-4-17 测定石油类时方法检出限测试数据表

验证单位：浙江省舟山海洋生态环境监测站

测试日期：2018 年 5 月 7-8 日

平行样品编号		测定结果	备注
测定结果 (mg/L)	1	9	
	2	11	
	3	9	
	4	10	
	5	8	
	6	9	
	7	9	
标准偏差 S (mg/L)		0.95	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		3	

表 A1-4-18 同时测定石油类和动植物油类时的方法检出限测试数据表

验证单位：浙江省舟山海洋生态环境监测站

测试日期：2018 年 5 月 7-8 日

平行样品编号		测定结果		备注
		石油类	动植物油类	
测定结果 (mg/L)	1	12	9	
	2	10	11	
	3	8	9	
	4	9	7	
	5	11	8	
	6	11	9	
	7	9	9	
标准偏差 S (mg/L)		1.4	1.4	
t 值		3.143		
检出限 (mg/L)		5	5	

A.1.3 方法精密度测试数据

六家实验室分别对 3 个油类浓度为 20 mg/L、60 mg/L 和 200 mg/L，石油类和动植物油类浓度为 10 mg/L、30 mg/L 和 100 mg/L 的配制样品进行测定，每种样品平行测定 6 次，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。

表 A1-5-1 油类精密度测试数据

验证单位：北京华测北方检测技术有限公司

测试日期：2018 年 4 月 12-13 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	17	55	204	
	2	22	62	197	
	3	22	53	199	
	4	20	58	195	
	5	20	57	190	
	6	22	59	193	
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		20	57	196	
标准偏差 S (mg/L)		2.0	3.1	4.9	
相对标准偏差 RSD (%)		10	5.4	2.5	

表 A1-5-2 石油类精密度测试数据

验证单位：北京华测北方检测技术有限公司

测试日期：2018 年 4 月 12-13 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	12	24	86	
	2	11	25	89	
	3	10	29	86	
	4	10	25	104	
	5	10	30	91	
	6	10	29	94	
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		10	27	92	
标准偏差 S (mg/L)		0.84	2.6	6.8	
相对标准偏差 RSD (%)		8.4	9.6	7.4	

表 A1-5-3 动植物油类精密度测试数据

验证单位：北京华测北方检测技术有限公司

测试日期：2018 年 4 月 12-13 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	9	28	107	
	2	11	28	98	
	3	11	26	104	
	4	11	24	89	
	5	12	21	85	
	6	12	32	96	
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		11	26	96	
标准偏差 S (mg/L)		1.1	3.8	8.5	
相对标准偏差 RSD (%)		10	15	8.9	

表 A1-5-4 油类精密度测试数据

验证单位：国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所

测试日期：2018 年 4 月 16-17 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	19	59	200	
	2	23	60	208	
	3	21	54	204	
	4	19	59	206	
	5	20	57	196	
	6	22	59	198	
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		21	58	202	
标准偏差 S (mg/L)		1.6	2.2	4.7	
相对标准偏差 RSD (%)		7.6	3.8	2.3	

表 A1-5-5 石油类精密度测试数据

验证单位：国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所

测试日期：2018 年 4 月 16-17 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	10	31	95	
	2	9	26	92	
	3	8	29	90	
	4	9	27	96	
	5	10	25	89	
	6	9	28	99	
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		9	28	94	
标准偏差 S (mg/L)		0.75	2.2	3.8	
相对标准偏差 RSD (%)		8.3	7.9	4.0	

表 A1-5-6 动植物油类精密度测试数据

验证单位：国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所

测试日期：2018 年 4 月 16-17 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	9	31	102	
	2	11	29	105	
	3	12	25	108	
	4	11	25	100	
	5	12	27	93	
	6	12	32	106	
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		11	28	102	
标准偏差 S (mg/L)		1.2	3.0	5.4	
相对标准偏差 RSD (%)		11	11	5.3	

表 A1-5-7 油类精密度测试数据

验证单位：河北省秦皇岛环境监测中心

测试日期：2018 年 4 月 18-19 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	19	60	195	
	2	23	66	202	
	3	22	62	193	
	4	23	63	191	
	5	20	58	196	
	6	22	65	190	
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		22	62	194	
标准偏差 S (mg/L)		1.6	3.0	4.3	
相对标准偏差 RSD (%)		7.3	4.8	2.2	

表 A1-5-8 石油类精密度测试数据

验证单位：河北省秦皇岛环境监测中心

测试日期：2018 年 4 月 18-19 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	9	28	95	
	2	10	27	97	
	3	9	32	102	
	4	9	29	90	
	5	8	28	92	
	6	10	27	92	
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		9	28	95	
标准偏差 S (mg/L)		0.75	1.9	4.4	
相对标准偏差 RSD (%)		8.3	6.8	4.6	

表 A1-5-9 动植物油类精密度测试数据

验证单位：河北省秦皇岛环境监测中心

测试日期：2018 年 4 月 18-19 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	9	31	91	
	2	8	26	105	
	3	8	33	90	
	4	11	27	96	
	5	9	29	87	
	6	10	26	92	
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		9	29	94	
标准偏差 S (mg/L)		1.2	2.9	6.3	
相对标准偏差 RSD (%)		13	10	6.7	

表 A1-5-10 油类精密度测试数据

验证单位：海南省环境监测中心站

测试日期：2018 年 4 月 19-20 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	19	61	194	
	2	21	58	202	
	3	23	56	199	
	4	20	57	196	
	5	20	59	204	
	6	22	58	194	
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		21	58	198	
标准偏差 S (mg/L)		1.5	1.7	4.2	
相对标准偏差 RSD (%)		7.1	2.9	2.1	

表 A1-5-11 石油类精密度测试数据

验证单位：海南省环境监测中心站

测试日期：2018 年 4 月 19-20 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	9	33	101	
	2	9	29	95	
	3	9	30	99	
	4	10	32	90	
	5	9	35	95	
	6	10	31	103	
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		9	32	97	
标准偏差 S (mg/L)		0.52	2.2	4.8	
相对标准偏差 RSD (%)		5.8	6.9	4.9	

表 A1-5-12 动植物油类精密度测试数据

验证单位：海南省环境监测中心站

测试日期：2018 年 4 月 19-20 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	9	27	88	
	2	12	31	95	
	3	11	27	102	
	4	9	26	98	
	5	11	28	99	
	6	11	31	104	
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		10	28	98	
标准偏差 S (mg/L)		1.2	2.2	5.7	
相对标准偏差 RSD (%)		12	7.9	5.8	

表 A1-5-13 油类精密度测试数据

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期：2018 年 4 月 23-24 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	19	55	190	
	2	21	57	202	
	3	22	56	194	
	4	20	61	192	
	5	23	55	195	
	6	19	59	202	
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		21	57	196	
标准偏差 S (mg/L)		1.6	2.4	5.1	
相对标准偏差 RSD (%)		7.6	4.2	2.6	

表 A1-5-14 石油类精密度测试数据

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期：2018 年 4 月 23-24 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	10	28	99	
	2	9	26	100	
	3	9	27	104	
	4	10	28	97	
	5	11	32	93	
	6	10	29	95	
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		10	28	98	
标准偏差 S (mg/L)		0.80	2.1	3.9	
相对标准偏差 RSD (%)		8.0	7.5	4.0	

表 A1-5-15 动植物油类精密度测试数据

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期：2018 年 4 月 23-24 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	11	33	93	
	2	9	28	98	
	3	10	32	89	
	4	8	33	96	
	5	12	29	87	
	6	11	34	101	
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		10	32	94	
标准偏差 S (mg/L)		1.5	2.4	5.2	
相对标准偏差 RSD (%)		15	7.5	5.5	

表 A1-5-16 油类精密度测试数据

验证单位：浙江省舟山海洋生态环境监测站

测试日期：2018 年 5 月 7-8 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	18	55	190	
	2	19	58	194	
	3	19	56	184	
	4	18	64	202	
	5	20	53	189	
	6	17	57	191	
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		18	57	192	
标准偏差 S (mg/L)		1.0	3.8	6.0	
相对标准偏差 RSD (%)		5.6	6.7	3.1	

表 A1-5-17 石油类精密度测试数据

验证单位：浙江省舟山海洋生态环境监测站

测试日期：2018 年 5 月 7-8 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	11	31	100	
	2	9	29	92	
	3	10	28	105	
	4	8	26	110	
	5	9	25	107	
	6	9	23	104	
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		9	27	103	
标准偏差 S (mg/L)		1.0	2.9	6.3	
相对标准偏差 RSD (%)		11	11	6.1	

表 A1-5-18 动植物油类精密度测试数据

验证单位：浙江省舟山海洋生态环境监测站

测试日期：2018 年 5 月 7-8 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/L)	1	9	24	89	
	2	11	29	102	
	3	8	36	97	
	4	9	30	74	
	5	9	27	92	
	6	9	28	90	
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		9	29	91	
标准偏差 S (mg/L)		0.98	4	9.5	
相对标准偏差 RSD (%)		11	14	10	

A.1.4 方法准确度测试数据

六家实验室分别对 3 个油类浓度为 20 mg/L、60 mg/L 和 200 mg/L，石油类和动植物油类浓度为 10 mg/L、30 mg/L 和 100 mg/L 的统一配制样品进行测定，每种样品平行测定 6 次，计算平均值、相对误差。

表 A 1-6-1 油类准确度测试数据

验证单位：北京华测北方检测技术有限公司

测试日期：2018 年 4 月 12-13 日

平行号		试样						备注
		浓度 1		浓度 2		浓度 3		
		样品	模拟样品	样品	模拟样品	样品	模拟样品	
测定结果 (mg/L)	1	5L	17	5L	55	5L	204	
	2	5L	22	5L	62	5L	197	
	3	5L	22	5L	53	5L	199	
	4	5L	20	5L	58	5L	195	
	5	5L	20	5L	57	5L	190	
	6	5L	22	5L	59	5L	193	
平均值 $\bar{x}, \bar{y}$ (mg/L)		5L	20	5L	57	5L	196	
样品浓度 (mg/L)		20		60		200		
相对误差 RE (%)		0		-5.0		-2.0		

表 A 1-6-2 石油类准确度测试数据

验证单位：北京华测北方检测技术有限公司

测试日期：2018 年 4 月 12-13 日

平行号		试样						备注
		浓度 1		浓度 2		浓度 3		
		样品	模拟样品	样品	模拟样品	样品	模拟样品	
测定结果 (mg/L)	1	5L	12	5L	24	5L	86	
	2	5L	11	5L	25	5L	89	
	3	5L	10	5L	29	5L	86	
	4	5L	10	5L	25	5L	104	
	5	5L	10	5L	30	5L	91	
	6	5L	10	5L	29	5L	94	
平均值 $\bar{x}, \bar{y}$ (mg/L)		5L	10	5L	27	5L	92	
样品浓度 (mg/L)		10		30		100		
相对误差 RE (%)		0		-10		-8.0		

表 A 1-6-3 动植物油类准确度测试数据

验证单位：北京华测北方检测技术有限公司

测试日期：2018 年 4 月 12-13 日

平行号		试样						备注
		浓度 1		浓度 2		浓度 3		
		样品	模拟样品	样品	模拟样品	样品	模拟样品	
测定结果 (mg/L)	1	5L	9	5L	28	5L	107	
	2	5L	11	5L	28	5L	98	
	3	5L	11	5L	26	5L	104	
	4	5L	11	5L	24	5L	89	
	5	5L	12	5L	21	5L	85	
	6	5L	12	5L	32	5L	96	
平均值 $\bar{x}, \bar{y}$ (mg/L)		5L	11	5L	26	5L	96	
样品浓度 (mg/L)		10		30		100		
相对误差 RE (%)		10		-13		-4.0		

表 A 1-6-4 油类准确度测试数据

验证单位：国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所

测试日期：2018 年 4 月 16-17 日

平行号		试样						备注
		浓度 1		浓度 2		浓度 3		
		样品	模拟样品	样品	模拟样品	样品	模拟样品	
测定结果 (mg/L)	1	5L	19	5L	59	5L	200	
	2	5L	23	5L	60	5L	208	
	3	5L	21	5L	54	5L	204	
	4	5L	19	5L	59	5L	206	
	5	5L	20	5L	57	5L	196	
	6	5L	22	5L	59	5L	198	
平均值 $\bar{x}, \bar{y}$ (mg/L)		5L	21	5L	58	5L	202	
样品浓度 (mg/L)		20		60		200		
相对误差 RE (%)		5.0		-3.3		1.0		

表 A 1-6-5 石油类准确度测试数据

验证单位：国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所

测试日期：2018 年 4 月 16-17 日

平行号		试样						备注
		浓度 1		浓度 2		浓度 3		
		样品	模拟样品	样品	模拟样品	样品	模拟样品	
测定结果 (mg/L)	1	5L	10	5L	31	5L	95	
	2	5L	9	5L	26	5L	92	
	3	5L	8	5L	29	5L	90	
	4	5L	9	5L	27	5L	96	
	5	5L	10	5L	25	5L	89	
	6	5L	9	5L	28	5L	99	
平均值 $\bar{x}, \bar{y}$ (mg/L)		5L	9	5L	28	5L	94	
样品浓度 (mg/L)		10		30		100		
相对误差 RE (%)		-10		-6.7		-6.0		

表 A 1-6-6 动植物油类准确度测试数据

验证单位：国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所

测试日期：2018 年 4 月 16-17 日

平行号		试样						备注
		浓度 1		浓度 2		浓度 3		
		样品	模拟样品	样品	模拟样品	样品	模拟样品	
测定结果 (mg/L)	1	5L	9	5L	31	5L	102	
	2	5L	11	5L	29	5L	105	
	3	5L	12	5L	25	5L	108	
	4	5L	11	5L	25	5L	100	
	5	5L	12	5L	27	5L	93	
	6	5L	12	5L	32	5L	106	
平均值 $\bar{x}, \bar{y}$ (mg/L)		5L	11	5L	28	5L	102	
模拟样品浓度 (mg/L)		10		30		100		
相对误差 RE (%)		10		-6.7		2.0		

表 A 1-6-7 油类准确度测试数据

验证单位：河北省秦皇岛环境监测中心

测试日期：2018 年 4 月 18-19 日

平行号		试样						备注
		浓度 1		浓度 2		浓度 3		
		样品	模拟样品	样品	模拟样品	样品	模拟样品	
测定结果 (mg/L)	1	5L	19	5L	60	5L	195	
	2	5L	23	5L	66	5L	202	
	3	5L	22	5L	62	5L	193	
	4	5L	23	5L	63	5L	191	
	5	5L	20	5L	58	5L	196	
	6	5L	22	5L	65	5L	190	
平均值 $\bar{x}, \bar{y}$ (mg/L)		5L	22	5L	62	5L	194	
样品浓度 (mg/L)		20		60		200		
相对误差 RE (%)		10		3.3		-3.0		

表 A 1-6-8 石油类准确度测试数据

验证单位：河北省秦皇岛环境监测中心

测试日期：2018 年 4 月 18-19 日

平行号		试样						备注
		浓度 1		浓度 2		浓度 3		
		样品	模拟样品	样品	模拟样品	样品	模拟样品	
测定结果 (mg/L)	1	5L	9	5L	28	5L	95	
	2	5L	10	5L	27	5L	97	
	3	5L	9	5L	32	5L	102	
	4	5L	9	5L	29	5L	90	
	5	5L	8	5L	28	5L	92	
	6	5L	10	5L	27	5L	92	
平均值 $\bar{x}, \bar{y}$ (mg/L)		5L	9	5L	28	5L	95	
模拟样品浓度 (mg/L)		10		30		100		
相对误差 RE (%)		-10		-6.7		-5.0		

表 A 1-6-9 动植物油类准确度测试数据

验证单位：河北省秦皇岛环境监测中心

测试日期：2018 年 4 月 18-19 日

平行号		试样						备注
		浓度 1		浓度 2		浓度 3		
		样品	模拟样品	样品	模拟样品	样品	模拟样品	
测定结果 (mg/L)	1	5L	9	5L	31	5L	91	
	2	5L	8	5L	26	5L	105	
	3	5L	8	5L	33	5L	90	
	4	5L	11	5L	27	5L	96	
	5	5L	9	5L	29	5L	87	
	6	5L	10	5L	26	5L	92	
平均值 $\bar{x}, \bar{y}$ (mg/L)		5L	10	5L	29	5L	94	
样品浓度 (mg/L)		10		30		100		
相对误差 RE (%)		-10		-3.3		-6.0		

表 A 1-6-10 油类准确度测试数据

验证单位：海南省环境监测中心站

测试日期：2018 年 4 月 19-20 日

平行号		试样						备注
		浓度 1		浓度 2		浓度 3		
		样品	模拟样品	样品	模拟样品	样品	模拟样品	
测定结果 (mg/L)	1	5L	19	5L	61	5L	194	
	2	5L	21	5L	58	5L	202	
	3	5L	23	5L	56	5L	199	
	4	5L	20	5L	57	5L	196	
	5	5L	20	5L	59	5L	204	
	6	5L	22	5L	58	5L	194	
平均值 $\bar{x}, \bar{y}$ (mg/L)		5L	21	5L	58	5L	198	
样品浓度 (mg/L)		20		60		200		
相对误差 RE (%)		5.0		-3.3		-1.0		

表 A 1-6-11 石油类准确度测试数据

验证单位： 海南省环境监测中心站

测试日期： 2018 年 4 月 19-20 日

平行号		试样						备注
		浓度 1		浓度 2		浓度 3		
		样品	模拟样品	样品	模拟样品	样品	模拟样品	
测定结果 (mg/L)	1	5L	9	5L	33	5L	101	
	2	5L	9	5L	29	5L	95	
	3	5L	9	5L	30	5L	99	
	4	5L	10	5L	32	5L	90	
	5	5L	9	5L	35	5L	95	
	6	5L	10	5L	31	5L	103	
平均值 $\bar{x}, \bar{y}$ (mg/L)		5L	9	5L	32	5L	97	
样品浓度 (mg/L)		10		30		100		
相对误差 RE (%)		-10		6.7		-3.0		

表 A 1-6-12 动植物油类准确度测试数据

验证单位： 海南省环境监测中心站

测试日期： 2018 年 4 月 19-20 日

平行号		试样						备注
		浓度 1		浓度 2		浓度 3		
		样品	模拟样品	样品	模拟样品	样品	模拟样品	
测定结果 (mg/L)	1	5L	9	5L	27	5L	88	
	2	5L	12	5L	31	5L	95	
	3	5L	11	5L	27	5L	102	
	4	5L	9	5L	26	5L	98	
	5	5L	11	5L	28	5L	99	
	6	5L	11	5L	31	5L	104	
平均值 $\bar{x}, \bar{y}$ (mg/L)		5L	10	5L	28	5L	98	
模拟样品浓度 (mg/L)		10		30		100		
相对误差 RE (%)		0		-6.7		-2.0		

表 A 1-6-13 油类准确度测试数据

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期：2018 年 4 月 23-24 日

平行号		试样						备注
		浓度 1		浓度 2		浓度 3		
		样品	模拟样品	样品	模拟样品	样品	模拟样品	
测定结果 (mg/L)	1	5L	19	5L	55	5L	190	
	2	5L	21	5L	57	5L	202	
	3	5L	22	5L	56	5L	194	
	4	5L	20	5L	61	5L	192	
	5	5L	23	5L	55	5L	195	
	6	5L	19	5L	59	5L	202	
平均值 $\bar{x}, \bar{y}$ (mg/L)		5L	21	5L	57	5L	196	
样品浓度 (mg/L)		20		60		200		
相对误差 RE (%)		5.0		-5.0		-2.0		

表 A 1-6-14 石油类准确度测试数据

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期：2018 年 4 月 23-24 日

平行号		试样						备注
		浓度 1		浓度 2		浓度 3		
		样品	模拟样品	样品	模拟样品	样品	模拟样品	
测定结果 (mg/L)	1	5L	10	5L	28	5L	99	
	2	5L	9	5L	26	5L	100	
	3	5L	9	5L	27	5L	104	
	4	5L	10	5L	28	5L	97	
	5	5L	11	5L	32	5L	93	
	6	5L	10	5L	29	5L	95	
平均值 $\bar{x}, \bar{y}$ (mg/L)		5L	10	5L	28	5L	98	
模拟样品浓度 (mg/L)		10		30		100		
相对误差 RE (%)		0		-6.7		-2.0		

表 A 1-6-15 动植物油类准确度测试数据

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期：2018 年 4 月 23-24 日

平行号		试样						备注
		浓度 1		浓度 2		浓度 3		
		样品	模拟样品	样品	模拟样品	样品	模拟样品	
测定结果 (mg/L)	1	5L	11	5L	33	5L	93	
	2	5L	9	5L	28	5L	98	
	3	5L	10	5L	32	5L	89	
	4	5L	8	5L	33	5L	96	
	5	5L	12	5L	29	5L	87	
	6	5L	11	5L	34	5L	101	
平均值 $\bar{x}, \bar{y}$ (mg/L)		5L	10	5L	32	5L	94	
样品浓度 (mg/L)		10		30		100		
相对误差 RE (%)		0		6.7		-6.0		

表 A 1-6-16 油类准确度测试数据

验证单位：浙江省舟山海洋生态环境监测站

测试日期：2018 年 5 月 7-8 日

平行号		试样						备注
		浓度 1		浓度 2		浓度 3		
		样品	模拟样品	样品	模拟样品	样品	模拟样品	
测定结果 (mg/L)	1	5L	18	5L	55	5L	190	
	2	5L	19	5L	58	5L	194	
	3	5L	19	5L	56	5L	184	
	4	5L	18	5L	64	5L	202	
	5	5L	20	5L	53	5L	189	
	6	5L	17	5L	57	5L	191	
平均值 $\bar{x}, \bar{y}$ (mg/L)		5L	18	5L	57	5L	192	
样品浓度 (mg/L)		20		60		200		
相对误差 RE (%)		-10		-5.0		-4.0		

表 A 1-6-17 石油类准确度测试数据

验证单位：浙江省舟山海洋生态环境监测站

测试日期：2018 年 5 月 7-8 日

平行号		试样						备注
		浓度 1		浓度 2		浓度 3		
		样品	模拟样品	样品	模拟样品	样品	模拟样品	
测定结果 (mg/L)	1	5L	11	5L	31	5L	100	
	2	5L	9	5L	29	5L	92	
	3	5L	10	5L	28	5L	105	
	4	5L	8	5L	26	5L	110	
	5	5L	9	5L	25	5L	107	
	6	5L	9	5L	23	5L	104	
平均值 $\bar{x}, \bar{y}$ (mg/L)		5L	9	5L	27	5L	103	
样品浓度 (mg/L)		10		30		100		
相对误差 RE (%)		-10		-10		3.0		

表 A 1-6-18 动植物油类准确度测试数据

验证单位：浙江省舟山海洋生态环境监测站

测试日期：2018 年 5 月 7-8 日

平行号		试样						备注
		浓度 1		浓度 2		浓度 3		
		样品	模拟样品	样品	模拟样品	样品	模拟样品	
测定结果 (mg/L)	1	5L	9	5L	24	5L	89	
	2	5L	11	5L	29	5L	102	
	3	5L	8	5L	36	5L	97	
	4	5L	9	5L	30	5L	74	
	5	5L	9	5L	27	5L	92	
	6	5L	9	5L	28	5L	90	
平均值 $\bar{x}, \bar{y}$ (mg/L)		5L	9	5L	29	5L	91	
样品浓度 (mg/L)		10		30		100		
相对误差 RE (%)		-10		-3.3		-9.0		

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 方法检出限数据汇总

表 A2-1 测定油类时方法检出限数据汇总表

实验室编号	油类
	检出限（mg/L）
1	3
2	3
3	3
4	3
5	3
6	3

表 A2-1 单独测定石油类时方法检出限数据汇总表

实验室编号	石油类
	检出限（mg/L）
1	3
2	3
3	3
4	3
5	3
6	3

表 A2-2 同时测定石油类和动植物油类时方法检出限数据汇总表

实验室编号	检出限（mg/L）	
	石油类	动植物油类
1	5	5
2	5	5
3	5	4
4	5	5
5	5	5
6	5	5

结论：当取样体积为 1 000 ml 时，油类和石油类检出限最大值为 3 mg/L；同时测定石油类和动植物油类时，石油类和动植物油类检出限最大值为 5 mg/L。

A.2.2 方法精密度测试数据汇总

表 A2-3 油类精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度 1			浓度 2			浓度 3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	20	2	10	57	3.1	5.4	196	4.9	2.5
2	21	1.6	7.6	58	2.2	3.8	202	4.7	2.3
3	22	1.6	7.3	62	3.0	4.8	194	4.3	2.2
4	21	1.5	7.1	58	1.7	2.9	198	4.2	2.1
5	21	1.6	7.6	57	2.4	4.2	196	5.1	2.6
6	18	1.0	5.6	57	3.8	6.7	192	6.0	3.1
$\bar{x}$ (mg/L)	20			58			196		
S' (mg/L)	1.4			1.9			3.4		
RSD' (%)	7.0			3.3			1.7		
重复性限 r (mg/L)	4			8			14		
再现性限 R (mg/L)	6			9			16		

表 A2-4 石油类精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度 1			浓度 2			浓度 3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	10	0.84	8.3	27	2.6	11	92	6.8	7.4
2	9	0.75	9.7	28	2.2	7.9	94	3.8	5.2
3	9	0.75	7.0	28	1.9	6.1	95	4.4	4.6
4	9	0.52	6.9	32	2.2	8.7	97	4.8	4.9
5	10	0.8	8.0	28	2.1	6.8	98	3.9	3.8
6	9	1.0	11	27	3.8	11	103	6.0	6.1
$\bar{x}$ (mg/L)	9			28			96		
S' (mg/L)	0.52			1.9			3.8		
RSD' (%)	5.8			6.8			4.0		
重复性限 r (mg/L)	2			6			14		
再现性限 R (mg/L)	2			8			17		

表 A2-5 动植物油类精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度 1			浓度 2			浓度 3		
	$\bar{x}_i$	s_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD _i (%)
1	11	1.1	14	26	3.8	14	96	8.5	9.5
2	11	1.2	11	28	3.0	11	102	5.4	5.4
3	9	1.2	14	29	2.9	9.3	94	6.3	6.7
4	10	1.2	11	28	2.2	8.6	98	5.7	5.6
5	10	1.5	10	32	2.4	8.0	94	5.2	5.5
6	9	0.98	11	29	4.0	14	91	9.5	10
$\bar{x}$ (mg/L)	10			29			96		
S' (mg/L)	0.89			2.0			3.8		
RSD' (%)	8.9			6.9			4.0		
重复性限 r (mg/L)	3			9			20		
再现性限 R (mg/L)	4			10			21		

结论：六家实验室分别对 3 个油类浓度为 20 mg/L、60 mg/L 和 200 mg/L 的配制样品进行测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：5.6%~10%、2.9%~6.7 %和 2.1%~3.1%；实验室间相对标准偏差分别为：7.0%、3.3%和 1.7%；重复性限分别为：4 mg/L、8 mg/L 和 14 mg/L；再现性限分别为：6 mg/L、9 mg/L 和 16 mg/L。

六家实验室分别对 3 个石油类浓度为 10 mg/L、30 mg/L 和 100 mg/L 的配制样品进行测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：6.9%~11%、6.1%~11 %和 3.8%~7.4%；实验室间相对标准偏差分别为：5.8%、6.8%和 4.0%；重复性限分别为：2 mg/L、6 mg/L 和 14 mg/L；再现性限分别为：2 mg/L、8 mg/L 和 17 mg/L。

六家实验室分别对 3 个动植物油类浓度为 10 mg/L、30 mg/L 和 100 mg/L 的配制样品进行测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：10%~14%、8.0 %~14%和 5.4%~10%；实验室间相对标准偏差分别为：8.9%、6.9%和 4.0%；重复性限分别为：3mg/L、9 mg/L 和 20 mg/L；再现性限分别为：4 mg/L、10mg/L 和 21 mg/L。

A.2.3 方法准确度测试数据汇总

表 A 2-6 油类模拟样品相对误差测试数据汇总表

样品编号	样品1	样品2	样品3
	RE_i (%)	RE_i (%)	RE_i (%)
1	0	-5.0	-2.0
2	5.0	-3.3	1.0
3	10	3.3	-3.0
4	5.0	-3.3	-1.0
5	5.0	-5.0	-2.0
6	-10	-5.0	-4.0
$\overline{RE}$ (%)	2.5	-3.0	-1.8
$S_{\overline{RE}}$ (%)	6.9	3.2	1.7

表 A 2-7 石油类模拟样品相对误差测试数据汇总表

样品编号	样品1	样品2	样品3
	RE_i (%)	RE_i (%)	RE_i (%)
1	0	-10	-8.0
2	-10	-6.7	-6.0
3	-10	-6.7	-5.0
4	-10	6.7	-3.0
5	0	-6.7	-2.0
6	-10	-10	3.0
$\overline{RE}$ (%)	-6.7	-5.6	-3.5
$S_{\overline{RE}}$ (%)	5.2	6.2	3.8

表 A 2-8 动植物油类模拟样品相对误差测试数据汇总表

样品编号	样品1	样品2	样品3
	RE_i (%)	RE_i (%)	RE_i (%)
1	10	-13	-4.0
2	10	-6.7	2.0
3	-10	-3.3	-6.0
4	0	-6.7	-2.0
5	0	6.7	-6.0
6	-10	-3.3	-9.0
$\overline{RE}$ (%)	0	-4.4	-4.2
$S_{\overline{RE}}$ (%)	8.9	6.5	3.8

结论：六家实验室分别对配制浓度为 20 mg/L、60 mg/L 和 200 mg/L 的油类样品进行测定，相对误差范围分别为：-10%~10%、-5.0%~3.3%和-4.0%~1.0%；相对误差最终值分别为：（2.5±13.8）%、（-3.0±6.4）%和（-1.8±3.4）%。

六家实验室分别对配制浓度为 10 mg/L、30 mg/L 和 100 mg/L 的石油类样品进行测定，相对误差范围分别为：-10%~0、-10%~6.7%和-8.0%~3.0%；相对误差最终值分别为：（-6.7±10.4）%、（-5.6±12.4）%和（-3.5±7.6）%。

六家实验室分别对配制浓度为 10 mg/L、30 mg/L 和 100 mg/L 的动植物油类样品进行测定，相对误差范围分别为：-10%~10%、-13%~6.7%和-9.0%~2.0%；相对误差最终值分别为：（0±18）%、（-4.4±13.0）%和（-4.2±7.6）%。

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。

数据的检验和处理按照 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

当取样体积为 1 000 ml 时，油类和石油类检出限为 3 mg/L；同时测定石油类和动植物油类时，石油类和动植物油类检出限为 5 mg/L。

（2）精密度

六家实验室分别对 3 个油类浓度为 20 mg/L、60 mg/L 和 200 mg/L 的配制样品进行测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：5.6%~10%、2.9%~6.7 %和 2.1%~3.1%；实验室间相

对标准偏差分别为：7.0%、3.3%和 1.7%；重复性限分别为：4 mg/L、8 mg/L 和 14 mg/L；再现性限分别为：6 mg/L、9 mg/L 和 16 mg/L。

六家实验室分别对 3 个石油类浓度为 10 mg/L、30 mg/L 和 100 mg/L 的配制样品进行测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：6.9%~11%、6.1%~11 %和 3.8%~7.4%；实验室间相对标准偏差分别为：5.8%、6.8%和 4.0%；重复性限分别为：2 mg/L、6 mg/L 和 14 mg/L；再现性限分别为：2 mg/L、8 mg/L 和 17 mg/L。

六家实验室分别对 3 个动植物油类浓度为 10 mg/L、30 mg/L 和 100 mg/L 的配制样品进行测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：10%~14%、8.0 %~14%和 5.4%~10%；实验室间相对标准偏差分别为：8.9%、6.9%和 4.0%；重复性限分别为：3mg/L、9 mg/L 和 20 mg/L；再现性限分别为：4 mg/L、10mg/L 和 21 mg/L。

(3) 准确度

六家实验室分别对配制浓度为 20 mg/L、60 mg/L 和 200 mg/L 的油类样品进行测定，相对误差范围分别为：-10%~10%、-5.0%~3.3%和-4.0%~1.0%；相对误差最终值分别为： $(2.5 \pm 13.8) \%$ 、 $(-3.0 \pm 6.4) \%$ 和 $(-1.8 \pm 3.4) \%$ 。

六家实验室分别对配制浓度为 10 mg/L、30 mg/L 和 100 mg/L 的石油类样品进行测定，相对误差范围分别为：-10%~0、-10%~6.7%和-8.0%~3.0%；相对误差最终值分别为： $(-6.7 \pm 10.4) \%$ 、 $(-5.6 \pm 12.4) \%$ 和 $(-3.5 \pm 7.6) \%$ 。

六家实验室分别对配制浓度为 10 mg/L、30 mg/L 和 100 mg/L 的动植物油类样品进行测定，相对误差范围分别为：-10%~10%、-13%~6.7%和-9.0%~2.0%；相对误差最终值分别为： $(0 \pm 18) \%$ 、 $(-4.4 \pm 13.0) \%$ 和 $(-4.2 \pm 7.6) \%$ 。