

附件11

《水质 环烷酸的测定 分光光度法(征求意见稿)》  
编制说明

《水质 环烷酸的测定 分光光度法》

标准编制组

二〇二五年九月

项目名称：水质 环烷酸的测定 分光光度法

项目统一编号：2020-19

承担单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

编制组主要成员：王雅辉、颜焱、吕立鑫、吴云莹、赵硕、郝桂媛、

陈姝蓉、漆胜群

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

# 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	环烷酸对环境的影响 .....	3
2.2	相关生态环境标准和环境管理工作的需要 .....	4
2.3	相关法律法规的需要 .....	4
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
3.3	文献资料研究 .....	10
4	标准制订的基本原则和技术路线 .....	13
4.1	标准制订的基本原则 .....	13
4.2	标准制订的技术路线 .....	14
5	方法研究报告 .....	16
5.1	方法研究目标 .....	16
5.2	方法原理 .....	17
5.3	试剂和材料 .....	20
5.4	仪器和设备 .....	21
5.5	样品 .....	21
5.6	分析步骤 .....	23
5.7	结果计算与表示 .....	32
5.8	方法性能指标试验 .....	38
5.9	质量保证和质量控制 .....	43
6	方法比对 .....	44
7	方法验证 .....	44
7.1	方法验证方案 .....	44
7.2	方法验证过程 .....	45
7.3	方法验证结论 .....	45
8	与开题报告的差异说明 .....	47
9	标准征求意见稿技术审查情况 .....	47
10	标准实施建议 .....	49
11	参考文献 .....	49
	附表一：方法验证报告 .....	51

# 《水质 环烷酸的测定 分光光度法（征求意见稿）》

## 编制说明

### 1 项目背景

#### 1.1 任务来源

2019年生态环境部办公厅发布《关于征集2020年度国家生态环境标准计划项目承担单位的通知》（环办法规函〔2019〕589号），下达了制订《水质 环烷酸的测定 分光光度法》的项目计划，由黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心承担《水质 环烷酸的测定 分光光度法》的制订工作，项目统一编号为2020-19。

#### 1.2 工作过程

##### 1.2.1 成立标准编制组

黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心接到标准《水质 环烷酸的测定 分光光度法》的制订任务后，马上成立了标准编制组，召开了标准制订工作启动会。

##### 1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

标准编制组按照《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4号）、《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）及《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）的相关规定，根据标准制修订项目计划的要求，收集国内、外关于水质中环烷酸测定的相关标准和文献资料，调查污染情况、研究现状、相关分析方法及其存在的问题，对现有各种方法和监测工作需求开展广泛而深入的研究，对比筛选后初步提出工作方案和标准研究技术路线，于2020年7月起采购相关实验试剂、标准样品和实验材料。

##### 1.2.3 开展现场及实验室条件试验，编制标准文本草案和开题报告

2020年9月至2020年12月，标准编制组结合工作方案和技术路线，赴中国蓝星哈尔滨石化有限公司和中国石油天然气股份有限公司哈尔滨石化分公司，进行现场调研，并采集实际样品；同期实验室开展实验室条件试验，找出重大疑难问题，编制完成《水质 环烷酸的测定 分光光度法》标准文本草案和开题报告。

##### 1.2.4 召开开题论证专家研讨会

2021年5月12日通过腾讯视频方式，召开《水质 环烷酸的测定 分光光度法》开题论证专家研讨会。专家给出的意见如下：1、建议进一步明确环烷酸定义，确定方法适用范围，必要时应与标准管理部门确认；2、对使用的标准物质、曲线、空白及干扰进行补充研究。

### **1.2.5 进一步完善标准文本草案及开题论证报告**

2021年5月至2025年1月，根据专家给出的意见，进一步明确了环烷酸定义，确定了方法的适用范围；对标准物质、工作曲线、干扰进行了补充研究。对液相色谱-质谱法测定水中环烷酸进行试验，结果发现，液相色谱-质谱法不适用于水和废水中环烷酸的测定。

### **1.2.6 召开开题论证会**

2025年1月7日通过腾讯视频方式，由生态环境部生态环境监测司组织召开《水质 环烷酸的测定 分光光度法》开题论证会。专家组通过本标准的开题论证，提出的意见建议如下：1、在方法研究中进一步补充环烷酸定义、方法原理、标准物质、干扰的说明；优化样品保存条件、波长的选择条件、工作曲线范围；增加实际样品条件试验；2、方法验证选择有代表性的实际样品；3、按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《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。

### **1.2.7 编制完成标准征求意见稿文本及编制说明**

2025年1月至今，标准编制组根据开题论证会专家意见，进一步完善环烷酸定义和方法原理，对标准物质进行了选择性分析，进行了干扰试验，对样品的保存条件、波长选择、工作曲线范围进行了重新验证；开展了6家实验室方法验证工作；并按《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准出版技术指南》（HJ 565-2010）的相关要求编写完成标准文本和编制说明。

### **1.2.8 召开征求意见稿技术审查会**

2025年7月31日通过腾讯视频方式，由生态环境部生态环境监测司组织召开《水质 环烷酸的测定 分光光度法》征求意见稿技术审查会。专家组通过本标准的技术审查会，提出的意见建议如下：1、编制说明中进一步补充环烷酸定义及标准物质选择依据，完善萃取次数、高盐水等干扰消除、低浓度样品定量方法的研究；2、标准文本进一步完善适用范围、干扰与消除、样品的采集和保存、低浓度样品结果计算等内容；3、按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）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。

### **1.2.9 进一步完善标准征求意见稿文本及编制说明**

2025年8月至今，标准编制组根据征求意见稿技术审查会专家意见，进一步完善环烷酸定义、标准物质选择的依据、方法原理、干扰与消除、工作曲线计算方式；并按《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准出版技术指南》（HJ 565-2010）的相关要求修改完成标准文本和编制说明。

## **2 标准制修订的必要性分析**

## 2.1 环烷酸对环境的影响

### 2.1.1 环烷酸的基本理化性质

环烷酸在定义上有广义和狭义之分。广义的环烷酸是石油酸的别称。石油酸是从石油馏分中提取的酸性化合物的混合物，是重要的精细化工原料。石油酸主要由环烷酸和脂肪酸组成，其中环烷酸的含量在 90%以上，因此常把石油酸称为“环烷酸”。

狭义的环烷酸就是指环烷基直链羧酸。深棕色油状液体，精制后为透明的棕色液体，有特殊气味。几乎不溶于水，而溶于石油醚、乙醇、苯和烃类等。对铅和锌等金属有腐蚀作用。环烷酸属于有机酸的一种，具有一元羧酸的化学性质，可以与金属反应生成盐，称为“环烷酸皂”。

环烷酸的结构通式为  $C_nH_{2n+Z}O_2$ ，其中， $n$  代表碳原子数目， $Z$  代表 H 原子的缺失数目。 $Z$  的绝对值除以 2 之后的值代表环烷酸分子中碳环的数目。环烷酸的结构式见图 1，其中： $R$  代表烷基， $m$  代表  $CH_2$  基团的数目。

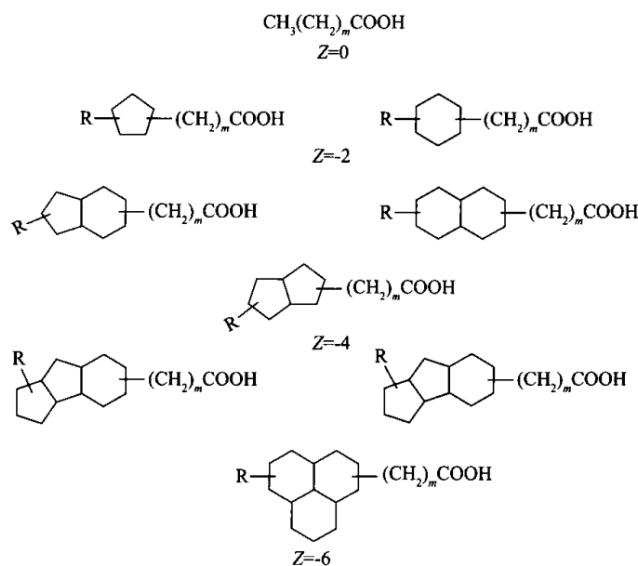


图 1 环烷酸的分子结构图

环烷酸的分子结构中一般含有一个或多个饱和环。式中  $Z=-2, -4, \dots, -12$  分别代表含有 1 个、2 个……6 个饱和环的环烷酸。当  $Z=0$  时，环烷酸中不存在环状结构，即脂肪羧酸。由于  $R$ 、 $m$  不同，油田采出水中环烷酸的结构变化有 150 多种。

环烷酸主要是由石油产品精制而分离出的酸，可用于金属环烷酸盐制备，作为油漆催干剂和木材防腐剂等，也用于合成洗涤剂、杀虫剂、特种润滑油和干洗皂等，并可用作溶剂。由于环烷酸是含有五元环或六元环的有机酸，与醇反应可生成酯。利用这一特性，以环烷酸及正丁醇为原料，经酯化反应制得环烷酸丁酯增塑剂。这样制得的环烷酸丁酯的环与邻苯二甲酸酯的苯环一样，可以插入到聚氯乙烯分子之间，其较长的烷基侧链可缠绕聚氯乙烯分子而形成精密的结构，从而有较好的增塑效果，可用作聚氯乙烯的辅助增塑剂。此外，环烷酸还可作为氧化剂，因而具有很强的腐蚀性；在石油提炼作业过程中，化学腐

蚀是石油加工过程中设备腐蚀的主要原因之一，特别是具有多个不同杂原子的环烷酸。

### 2.1.2 环烷酸的环境危害

环境中环烷酸主要来源于人类的生产活动。一般而言，环烷酸是石油化工的一种产物，其在环境中的蓄积主要是来源于油田采出水以及工业废水的排放、油砂尾矿废水、高酸原油的冶炼、商业环烷酸的挥发泄露。这些环烷酸会通过废水的排放进入各类环境中，进而破坏湿地植被、污染土地以及水源。因此，油砂矿储量较高的地区环烷酸的分布相对会比较密集。此外，由于环烷酸也大量存在于石油酸中，其比例占据了石油酸组成成分的90%以上，而高酸原油中由于含有大量的石油酸，在对其开采、加工及运输的过程当中都会带来较为严重的环烷酸污染。除了陆地环境，含有环烷酸的石油污染物也可以通过多种途径直接或间接进入海洋环境，包括地表径流、油砂尾矿库的自然泄漏以及意外泄漏事故等。有研究显示，与传统的工业废水相比较而言，新型石油化工生产过程中产生的含油废水、含盐废水、酸性废水、反渗透污水、循环水厂污水中所包含的化学成分更为复杂，这些废水中可能会含有环烷酸，而这些废水在排放后将会进入到河流湖泊等淡水环境中，导致水体出现环烷酸污染，进而影响和威胁水体生态系统的安全。此外，由于在商业上通常将环烷酸及其金属盐类作为油漆干燥剂、缓蚀剂、乳化剂、表面活性剂、润滑剂、液压油、纺织和木材防腐剂来使用，再加之环烷酸及其金属盐类有着改善轮胎和油漆的附着力、防止喷气燃料中发泡，以及催化烷基和聚酯树脂的生产等作用。所以，随着这些产品的广泛使用也会极大地增加环烷酸在水体环境中的进一步传播。然而，除了工业上的危害，环烷酸及其盐类近年来被认为是环境中的有毒物质，其在环境中的分布和潜在危害受到越来越多学者的关注。

据相关研究报告，环烷酸具有很强的生态毒性，特别是对水生生物的生态毒性很大。研究表明：当水体中环烷酸的浓度达到5 mg/L时，就会影响鱼类正常的生存，半致死效应浓度为45 mg/L左右。环烷酸对水环境中的呆鱼、大型蚤、梨状虫的半数致死剂量(LC50) >100 μmol/L，含有一个环芳环类环烷酸毒性最高，具有很强的致癌致畸和扰乱人体雌雄激素的作用。对人体肝脏的影响实验结果表明：所有环烷酸至少能对1种肝酶产生影响；除了烷基酚，所有的环烷酸对谷草转氨酶、乳酸脱氢酶、碱性磷酸酶都会产生干扰，烷基酚对谷酰转肽酶和细胞色素的抑制作用十分明显。环烷酸能够减少浮游藻类的叶绿体，对其进行漂白作用，在高浓度的环烷酸体系中，藻类的生物量有很大程度上降低。随着基因检测技术的成熟，环烷酸在分子水平的毒性作用越来越引起人们的重视。运用大肠杆菌活体细胞的染色体基因实时遗传识别技术对暴露在线性质量浓度范围为10 mg/L~1000 mg/L的环烷酸中菌株进行了转录情况的荧光检测，实验显示环烷酸的暴露对细胞的转录过程起到很大的影响，反应蛋白基因的表达受到环烷酸的干扰，导致细胞的环磷酸腺苷水平发生急性改变。

### 2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

《中华人民共和国环境保护法》第十七条规定“国家建立、健全环境监测制度。国务院环境保护主管部门制定监测规范，会同有关部门组织监测网络，统一规划国家环境质量

监测站（点）的设置，建立监测数据共享机制，加强对环境监测的管理”；第二十条规定“国家建立跨行政区域的重点区域、流域环境污染和生态破坏联合防治协调机制，实行统一规划、统一标准、统一监测、统一的防治措施”；第三十二条规定“国家加强对大气、水、土壤等的保护，建立和完善相应的调查、监测、评估和修复制度”。《中华人民共和国水污染防治法》第二十五条规定“国家建立水环境质量监测和水污染物排放监测制度。国务院环境保护主管部门负责制定水环境监测规范，统一发布国家水环境状况信息，会同国务院水行政等部门组织监测网络，统一规划国家水环境质量监测站（点）的设置，建立监测数据共享机制，加强对水环境监测的管理”；第二十八条规定“国务院环境保护主管部门应当会同国务院水行政等部门和有关省、自治区、直辖市人民政府，建立重要江河、湖泊的流域水环境保护联合协调机制，实行统一规划、统一标准、统一监测、统一的防治措施”。为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中环烷酸的测定方法，有必要开展《水质 环烷酸的测定 分光光度法》的标准制订工作。

我国于 2015 年 7 月 1 日起实施《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）<sup>[1]</sup>，该标准中规定了石油化学工业企业及其生产设施的水污染物和大气污染物排放限值、监测和监督管理要求。该标准表 3 中规定了废水中有机特征污染物及排放限值，其中环烷酸的排放限值为 10 mg/L，待国家污染物监测方法标准发布后实施，因此，相关企业并未对环烷酸进行监测。

除石化行业外，我国《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）<sup>[2]</sup>附录 A.1 生活饮用水水质参考指标及限值中给出了环烷酸的限值为 1.0 mg/L。

为进一步确定环烷酸在国际上的关注度，标准编制组同时查阅了大量国际质量标准，加拿大已经将环烷酸列入了污染物排放清单。EPA、欧盟、世界卫生组织和日本的生活饮用水相关规定，均未有环烷酸的限值。

环烷酸是石油化工的一种产物，其在环境中的蓄积主要是伴随着油田采出水以及工业废水的排放。现阶段我国油田采出水的含量正在逐年增加，特别是国内许多油田的开采已进入到开采的中后期，例如胜利油田、中原油田基本需要注水开采，采出水占采出液的 60%~70%，有的甚至高达 90% 以上，并且我国每一年处理回注水就达  $1\times10^9$  m<sup>3</sup>。从全球范围看，每  $8.0\times10^8$  桶原油中大约出  $2.5\times10^9$  桶的油田采出水，油水比约为 1:3，含水率大约为 70%<sup>[3]</sup>。在巨大采出水的产量下，其中环烷酸的含量就不言而喻了。如果采出水处理不完全或者不达标，环烷酸就会随着采出水和工业废水的排放蓄积到环境中去，造成严重污染。因此，研究油田采出水和工业废水中环烷酸的检测方法具有重要的意义。

当前石油依然是主要能源物质，环境中石油污染物不断累积，目前我国对于环烷酸污染的研究虽然不少，但对于这种来自石油污染的新型污染物的关注并不多，且环烷酸具有很强生态毒性，需要加强环烷酸类物质的研究，为国家水污染控制的管理决策提供科学依据。目前，我国尚未制订关于生态环境监测环烷酸的方法标准，为配合《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）的实施，制订环烷酸的监测分析方法标准势在必行。

## 2.3 相关法律法规的需要

《中华人民共和国环境保护法》第十七条规定“国家建立、健全环境监测制度。国务院环境保护主管部门制定监测规范，会同有关部门组织监测网络，统一规划国家环境质量监测站（点）的设置，建立监测数据共享机制，加强对环境监测的管理”；第三十二条规定“国家加强对大气、水、土壤等的保护，建立和完善相应的调查、监测、评估和修复制度”。《中华人民共和国水污染防治法》第二十五条规定“国家建立水环境质量监测和水污染物排放监测制度。国务院环境保护主管部门负责制定水环境监测规范，统一发布国家水环境状况信息，会同国务院水行政等部门组织监测网络，统一规划国家水环境质量监测站（点）的设置”。《中华人民共和国海洋环境保护法》第二十三条规定“国务院生态环境主管部门负责海洋生态环境监测工作，制定海洋生态环境监测规范和标准并监督实施，组织实施海洋生态环境质量监测，统一发布国家海洋生态环境状况公报，定期组织对海洋生态环境质量状况进行调查评价”。

因此，为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中环烷酸的测定方法，有必要开展水中环烷酸的分光光度法标准制订。

### 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

美国材料实验协会（American Society of Testing Materials, ASTM）中，涉及酸值测定的标准有《电位滴定法测定石油产品酸值的标准试验方法》（ASTM D664-2011a）<sup>[4]</sup>、《显色指示剂滴定法测定酸碱值的标准试验方法》（ASTM D974-2022）<sup>[5]</sup>、《催化热滴定法测定原油和石油产品酸值的标准试验方法》（ASTM D8045-2023）<sup>[6]</sup>、《半微量颜色指示剂滴定法测定石油产品酸值的标准试验方法》（ASTM D3339-2021）<sup>[7]</sup>，均采用滴定法测定原油、石油产品、石油馏分及类似物质的酸值，用酸值表征原油及石油产品中有机酸的浓度。电位滴定法是在滴定过程中通过测量电位变化以确定滴定终点的方法，进行电位滴定时，被测溶液中插入一个参比电极，一个指示电极组成工作电池。随着滴定剂的加入，由于发生化学反应，被测离子浓度不断变化，指示电极的电位也相应地变化，在等当点附近发生电位突跃，因此测量工作电池电动势的变化，确定滴定终点。

美国环球石油产品公司 US-UOP，采用《滴定法测定酸值和环烷酸》（UOP 565-2005）<sup>[8]</sup>方法测定石油产品、石油馏分和类似材料的酸值及环烷酸，酸值的测定范围为 0.002 mg KOH/g~5 mg KOH/g，该标准中假定所有的有机酸都是环烷酸并包括脂肪酸和环烷酸盐，环烷酸相对分子质量为 130，根据酸值计算出，环烷酸定量范围为 5 mg/L~500 mg/L。《比色滴定法测定酸值和环烷酸》（UOP 587-1992）<sup>[9]</sup>方法是采用比色滴定法测定石油产品、石油馏分和其他碳氢化合物的酸值及环烷酸，此方法仅限于浅色样品，对于深色样品，使用 UOP 565-2005 中的电位滴定法测定。原油及石油产品的测定方法见表 1。

ASTM D644 是采用电位滴定法测定石油产品酸值的标准方法，包括测定石油产品和润滑油中可溶或几乎可溶于甲苯和丙烷-2-醇混合物中的酸性成分。它适用于水中解离常数大于  $10^{-9}$  的酸的测定。将样品溶解在含有少量水的甲苯和丙烷-2-醇的混合物中，使用玻璃指

示电极和参比电极或组合电极，采用乙醇-氢氧化钾溶液作为滴定剂进行电位滴定。酸值的测定范围为  $0.1 \text{ mg KOH/g} \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ 。

ASTM D974 是采用指示剂滴定法测定酸和碱值的标准方法，包括测定石油产品中的酸性或碱性成分。它适用于水中解离常数大于  $10^{-9}$  的酸、碱的测定；解离常数小于  $10^{-9}$  的极弱酸或碱不会产生干扰。该方法是在平衡条件下进行的，但并不能测量绝对的酸值或碱值。许多切削油、防锈油和类似的复合油，或颜色过深的油，由于显色指示剂终点模糊，不能通过该方法分析酸值，可通过 ASTM D664 进行分析。为了确定酸碱值，将样品溶解在含有少量水的甲苯和异丙醇的混合物中，在室温下分别用碱或酸溶液滴定，以加入对萘酚苯甲醛溶液的颜色变化（酸性为橙色，碱性为绿棕色）来表示终点。为了测定强酸值，用热水萃取样品，以甲基橙作为指示剂，以氢氧化钾溶液作为滴定剂进行滴定。

ASTM D8045 使用催化测温滴定法测定原油和石油产品中的酸值。包括蜡、沥青、基础油和可溶于二甲苯和丙醇混合物的沥青酸值测定。酸值的测定范围为  $0.1 \text{ mg KOH/g} \sim 16 \text{ mg KOH/g}$ 。该方法是采用氢氧化钾恒速滴定溶解在二甲苯和丙醇中的样品和固定质量的多聚甲醛的混合物，监测混合物反应的温度变化与滴定液体积的关系。

ASTM D3339 方法是用半微量显色指示剂滴定法测定石油产品的酸值。该方法测定新的或用过的石油产品和润滑剂中的酸性成分，这些产品和润滑剂可溶或几乎可溶于甲苯和异丙醇的混合物。该方法适用于样品量小，且无法通过方法 D974 或 D664 进行准确分析的情况。适用于水中解离常数大于  $10^{-9}$  的酸的测定。该方法是将油样品溶解在由甲苯、异丙醇和少量水组成的溶剂中，在氮气环境下，萘酚苯甲醛作为指示剂，氢氧化钾-异丙醇溶液作为滴定剂进行滴定。该方法可用于监测氧化条件下，油使用过程中酸值的相对变化情况。由于此方法所需样品量比方法 D974 或 D664 少得多，是一种通过酸值变化监测氧化反应的有效方法。

UOP 565 采用电位滴定法测定石油产品、石油馏分和类似材料的酸值。样品中加入硫酸铜-氯化钠溶液混匀、过滤，然后用稀硫酸洗涤样品，将环烷酸钠转化为环烷酸，然后水洗样品并过滤，使用具有  $\text{CO}_2$  保护管的电位滴定仪，采用乙醇-KOH 溶液作为滴定剂滴定到终点，计算酸值。样品酸值测定的范围为  $0.002 \text{ mg KOH/g} \sim 5 \text{ mg KOH/g}$ 。环烷酸的测定包括环烷酸及其盐的测定。该方法假定环烷酸相对分子质量为 130，根据上述测得酸值计算得出环烷酸浓度值，环烷酸的定量范围为  $5 \text{ mg/kg} \sim 500 \text{ mg/kg}$ 。该方法适用于轻质煤油和柴油的酸值及环烷酸测定。

UOP 587 采用比色滴定法测定石油产品、石油馏分和其他碳氢化合物的酸值及环烷酸。该方法仅限于浅色样品，对于深色样品，使用 UOP 565 电位滴定法。样品酸值测定的范围为  $0.004 \text{ mg KOH/g} \sim 0.5 \text{ mg KOH/g}$ 。该方法用于测定碱洗碳氢化合物中的环烷酸，包括环烷酸钠。样品与硫酸铜-氯化钠溶液混匀、过滤，然后用稀硫酸洗涤，使环烷酸钠转化为环烷酸，再用水洗涤并过滤，采用乙醇-KOH 溶液滴定至比色终点，环烷酸相对分子质量以 130 计，环烷酸的定量范围为  $5 \text{ mg/kg} \sim 250 \text{ mg/kg}$ 。

以上方法是对原油、石油产品、石油馏分等酸值和环烷酸的测定。在生产中，根据测定的酸值，计算出投入碱或其他催化剂的量，并未规定适用于环境水质中环烷酸的测定。ISO 国际标准化组织、美国国家职业安全与卫生研究所、EPA 均无水质中环烷酸测定相关

标准方法。

表 1 国外原油及石油产品检测方法汇总表

检测对象	检测项目	标准方法	采用的方法
新的和用过的石油产品、生物柴油和生物柴油混合物含有的酸性成分。	酸值	《电位滴定法测定石油产品酸值的标准试验方法》(ASTM D664-2011a) <sup>[4]</sup>	电位滴定法
石油产品中的酸性或碱性成分以及可溶或几乎可溶于甲苯和异丙醇混合物的润滑剂。	酸值	《显色指示剂滴定法测定酸碱值的标准试验方法》(ASTM D974-2022) <sup>[5]</sup>	指示剂滴定法
原油和石油产品，包括蜡、沥青、基础油和可溶于二甲苯和丙醇混合物的沥青。	酸值	《催化热滴定法测定原油和石油产品酸值的标准试验方法》(ASTM D8045-2023) <sup>[6]</sup>	催化热滴定法
新的或用过的石油产品和润滑剂中可溶或几乎可溶于甲苯和异丙醇混合物的酸性成分。	酸值	《半微量颜色指示剂滴定法测定石油产品酸值的标准试验方法》(ASTM D3339-2021) <sup>[7]</sup>	指示剂滴定法
石油产品、石油馏分和类似材料。	酸值和环烷酸	《滴定法测定酸值和环烷酸》(UOP 565-2005) <sup>[8]</sup>	电位滴定法
石油产品、石油馏分和其他碳氢化合物，限于浅色样品。	酸值和环烷酸	《比色滴定法测定酸值和环烷酸》(UOP 587-1992) <sup>[9]</sup>	比色滴定法

### 3.2 国内相关分析方法研究

我国文献中环烷酸在定义上有广义和狭义之说。狭义的环烷酸就是指环烷基直链羧酸。环烷酸的分子结构中一般含有一个或多个饱和环。《生活饮用水标准检验方法 第8部分：有机物指标》(GB/T 5750.8-2023)标准中采用超高效液相色谱质谱法对环烷酸中环戊基甲酸、环戊基丙酸、环己基乙酸、环己基丙酸、环己基丁酸、环己基戊酸、环己基甲酸和环戊基乙酸进行分析，环烷酸总质量浓度以8种一元环烷酸的总质量浓度计。

广义的环烷酸是石油酸的别称。石油酸是从石油馏分中提取的酸性化合物的混合物，主要由环烷酸组成，还含有少量的矿物油、脂肪酸等，其中环烷酸的含量在90%以上。因此，常把石油酸称为“环烷酸”。国内关于环烷酸的研究大多是在原油的基础上对环烷酸腐蚀性的研究，以及对原油中环烷酸的提纯再加工的研究。对于环烷酸的检测方法也是在原油及石油产品的基础上利用滴定法检测环烷酸。包括《轻质石油产品酸度测定法》(GB/T 258-2016)<sup>[10]</sup>，《石油产品酸值的测定 电位滴定法》(GB/T 7304-2014)<sup>[11]</sup>、《原油酸值的测定 电位滴定法》(GB/T 18609-2011)<sup>[12]</sup>、《多元醇酯和双酯燃气涡轮发动机润滑油总酸值测定 自动电位滴定法》(SH/T 0946-2017)<sup>[13]</sup>，具体内容见表2。针对环境水体中环烷酸的检测，国内尚无检测方法标准。

中华人民共和国石油化工行业标准《石油酸检验法》(SH/T 0092-1991)<sup>[14]</sup>中规定了石油酸粗酸值、纯酸值的测定及石油酸含量、矿物油含量的计算方法。标准适用于测定由石油馏分中提纯的石油酸。方法采用酚酞作为指示剂，用氢氧化钾-乙醇标准溶液滴定方法测定纯酸值和粗酸值，最后计算出石油酸和矿物油含量。样品的粗酸值指未脱矿物油的石油酸的酸值。纯酸值指经石油醚振荡脱去矿物油后的脱油石油酸的酸值。标准中提到的石油酸的含量为脱油石油酸占未处理石油酸的比例，脱油石油酸应包含大量环烷酸和少量脂肪酸，因此广义的环烷酸（石油酸）应指的是脱油石油酸。

《石油酸》(SH/T 0530-1992) 规定了石油馏分提取石油酸的技术条件，所属产品主要适用于生产各种环烷酸或某些环烷酸盐。在此标准中脂肪酸作为石油酸（环烷酸）的杂质成分，给出了具体的测定方法。附录 A 脂肪酸含量测定法，以石油醚为溶剂，乙醇为活化剂，在室温下使尿酸与脂肪酸络合，经沉淀、过滤、热水分解络合物，再经石油醚萃取脂肪酸，蒸去溶剂，至恒重后测定脂肪酸的含量。此标准测定的脂肪酸为脱油石油酸试样中的脂肪酸。

《石油产品总酸值测定法》(SH/T 0163-92)<sup>[15]</sup>是采用半微量颜色指示剂法测定石油产品中总酸值的方法，主要用于测定新的和使用过的石油产品和润滑剂中溶解或近于溶解在甲苯和异丙醇混合液中的酸性成分，特别适用于试样量少的情况。离解常数小于  $10^{-9}$  的极弱酸不会发生干扰，水解常数大于  $10^{-9}$  的盐会起反应。

《固体环烷酸钴》(HG/T 4115-2009)<sup>[16]</sup> 中提到环烷酸的测定，将已知质量的试样在酸介质中溶解，用三氯甲烷萃取有机酸成分，将溶剂蒸干称量，从而确定试料中环烷酸的含量。

表 2 国内原油及石油产品检测方法汇总表

检测对象	检测项目	标准方法	采用的方法
生活饮用水和水源水中环戊基甲酸、环戊基丙酸、环己基乙酸、环己基丙酸、环己基丁酸、环己基戊酸、环己基甲酸和环戊基乙酸的测定。	环烷酸	《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分：有机物指标》(GB/T 5750.8-2023)	超高效液相色谱质谱法
轻质石油产品如：汽油、石脑油、煤油、柴油及喷气燃料酸度的测定。	酸度	《轻质石油产品酸度测定法》(GB/T 258-2016) <sup>[10]</sup>	滴定法
测定石油产品、润滑剂、生物柴油以及生物柴油调合燃料酸值，包括两种测定方法。 方法 A 适用于能够溶解和基本溶解于甲苯和无水异丙醇混合溶剂中的石油产品和润滑剂的酸值的测定。 方法 B 适用于具有较低酸性和溶解性差异较大的生物柴油和	酸值	《石油产品酸值的测定 电位滴定法》(GB/T 7304-2014) <sup>[11]</sup>	电位滴定法

检测对象	检测项目	标准方法	采用的方法
生物柴油调合燃料的酸值测定。			
测定水的质量分数小于 1% 的原油中离解常数大于 $10^{-9}$ 的酸性组分。	酸值	《原油酸值的测定 电位滴定法》(GB/T 18609-2011) [12]	电位滴定法
测定新油或用过的多元醇酯和双酯类燃气涡轮发动机润滑油的总酸值。	总酸值	《多元醇酯和双酯燃气涡轮发动机润滑油总酸值测定 自动电位滴定法》(SH/T 0946-2017) [13]	自动电位滴定法
将已知质量的试样在酸介质中溶解, 用溶剂萃取释放出的有机酸成分, 将溶剂蒸干称量, 从而确定试样中环烷酸的含量。	酸值和环烷酸含量	《固体环烷酸钴的测定》(HG/T 4115-2009) [16]	重量法和滴定法
用于测定新的和使用过的石油产品和润滑剂中溶解或近于溶解在甲苯和异丙醇混合液中的酸性成分。	酸值	《石油产品总酸值测定法》(SH/T 0163-92) [15]	半微量颜色指示剂法
测定由石油馏分中提纯的石油酸。	石油酸粗酸值和纯酸值	《石油酸检验法》(SH/T 0092-1991) [14]	滴定法

### 3.3 文献资料研究

#### 3.3.1 国外文献资料研究

油砂物质和尾矿库水对水生系统动物的环境影响是近年来的研究热点。由于油砂材料中的环烷酸在环境中持续存在, 且具有与沥青提取设施尾矿库水中所发现的水平相当的水生毒性, 因此, 环境和监管部门一直高度关注油砂材料中的环烷酸组分。这些化合物可能通过地下水混合和产油区河岸油层的侵蚀等途径进入地表水系统。随着石油生产行业大规模的增长, 环烷酸污染水生资源的问题被重视。环烷酸在水环境中浓度较低, 其复杂的结构来源于油源和地质因素的复杂性, 由于缺乏对环烷酸混合物分离和鉴定能力, 阻碍了对其结构关系、环境反应性和环境降解途径等内容的研究。

在过去的几十年里, 各种分析技术被应用于水中环烷酸的定量和定性。常用的定量方法有傅里叶红外光谱法(FT-IR)、气相色谱-质谱法(GC-MS)和高效液相色谱-质谱法(HPLC-MS)。环烷酸的定性研究采用了高分辨质谱技术, 其中包括高效液相色谱联用飞行时间质谱(HPLC-TOF)、液相色谱-串联质谱(LC/MS/MS)、轨道阱质谱(Orbitrap MS)、电喷雾电离质谱(ESI-MS)、超高分辨率电喷雾电离傅里叶变换离子回旋共振质谱(ESI-FT-ICR MS)和基质辅助激光解析/电离飞行时间质谱(MALDI-TOF)等。

Jivraj 等人(1995)研究的傅里叶红外光谱法(FT-IR)被广泛应用于油砂行业, 用于测定水质样品中的总环烷酸浓度。

Matthew J.等人用二氯甲烷液-液萃取和傅里叶变换红外光谱法测定油砂工艺中的环烷酸。将称重、过滤和酸化后的水样经二氯甲烷萃取, 萃取液经浓缩后, 直接利用羧酸官能

团在  $1740\text{ cm}^{-1}$  和  $1703\text{ cm}^{-1}$  处的 C=O 伸缩振动，将组合峰高与工作曲线进行比较得到样品浓度。该方法中环烷酸的检测限为  $2\text{ mg/kg}$ ，定量限为  $5\text{ mg/kg}$ 。但该方法中存在低分子量环烷酸在蒸发浓缩过程中损失的风险，如果低分子量环烷酸存在于被分析的样品中，则样品的回收率受到影响。同时，研究发现红外光谱分析中不同的校准物质对结果有显著影响。环烷酸标准品的组成与待测样品中环烷酸的组成存在显著差异时，随着环烷酸浓度的增加，FT-IR 测量结果的误差也随之增大。

Tin-Wing Yen 等人采用改进的高效液相色谱法对环烷酸的衍生物含量进行测定，该方法比 FT-IR 方法简单、快速，且具有样品体积小、制备快的特点，有助于环烷酸降解和衰减研究。

Dayue Shang 等人建立了一种快速测定地表水中环烷酸的 LC/MS 方法，该方法采用大体积进样、ESI 模式和 Poroshell LC 色谱柱，提高了检测限和定量限。该方法稳定性好，样品制备步骤简单。方法检测限为  $0.01\text{ mg/L}$ ，定量下限为  $0.1\text{ mg/L}$ 。该方法在高分辨率质谱测定下，可用于地表水样品的快速筛选。

Wayne P. 等人利用气相色谱-电子冲击质谱 (EI-MS) 技术对环烷酸进行分析与表征。该方法通过衍生环烷酸得到叔-丁基二甲基硅烷类化合物，分子破碎程度大大降低，EI 光谱中获得了代表未破碎环烷酸组分的强碱峰。分子质量和初步的结构可以根据不饱和位点推断出来。

Mireya Merlin 等人使用气相色谱质谱法检测水中的环烷酸。该方法包括液-液萃取、净化和衍生化形成叔-丁基二甲基硅基酯的过程，可以检测到约  $10\text{ }\mu\text{g/L}$  的环烷酸。

Chun Chi Lo 等人利用电喷雾质谱技术 (ESI-MS) 分析油砂中的环烷酸，得出不同的环烷酸同系物在 ESI-MS 中的相对响应相互不干扰，但由于混合的信号增益效应，很难获得特定同质粒子的绝对浓度，因此需要环烷酸参考标准物质来校准仪器，以获得统一的结果。

标准编制组查阅的国外关于环烷酸的检测方法的文献列于表 3 中。

表 3 国外相关文献汇总

介质	文献名称	方法	检出限或 检测范围
废水	Naphthenic acids extraction and quantitative analyses with FT-IR spectroscopy. <sup>[17]</sup>	傅里叶变换红外光谱法	$2\text{ mg/kg}$
废水	Electrospray-Mass Spectrometric Analysis of Reference Carboxylic Acids and Athabasca Oil Sands Naphthenic Acids. <sup>[18]</sup>	电喷雾质谱法	—
废水	Measuring naphthenic acids concentrations in aqueous environmental samples by liquid chromatography. <sup>[19]</sup>	高效液相色谱法	$5\text{ mg/L}\sim 10\text{ mg/L}$
废水	Toxicity assessment of collected fractions from an extracted naphthenic acid mixture. <sup>[20]</sup>	微生物降解法	—
废水	Detecting naphthenic acids in waters by gas chromatography-mass spectrometry. <sup>[21]</sup>	气相色谱-质谱法	—
废水	Analysis and characterization of naphthenic acids by gas chromatography-electron impact mass	气相色谱-电子冲击质谱法	—

介质	文献名称	方法	检出限或检测范围
	spectrometry of tert.-butyldimethylsilyl derivatives. <sup>[22]</sup>		
地表水	Development of a rapid liquid chromatography tandem mass spectrometry method for screening of trace naphthenic acids in aqueous environments. <sup>[23]</sup>	高效液相色谱/质谱法	0.01 mg/L

### 3.3.2 国内文献资料研究

水质中环烷酸的测定能够查到的分析方法主要来自文献。从环烷酸的结构分析来看，质谱法、红外光谱法、质谱光谱联用法、核磁共振法、分光光度法等方法是目前国内较常用的几种方法。对于环烷酸的含量分析，主要采用酸值来表征环烷酸的浓度，测试方法一般有酸碱滴定法和电位滴定法等。每一种方法都有其优缺点。总酸值法误差较大且不稳定。红外光谱法专一性不强，检出限较高。质谱法需要对样品进行预处理，操作繁杂，所需时间长，仪器昂贵分析成本高，对技术人员要求较高，且环烷酸中每种物质定量困难，不适用日常监测工作。而分光光度法稳定、成本低、操作简便、灵活度高、所需时间短，对技术人员要求不高，适用于日常监测分析。

陈英等人在《Cu<sup>2+</sup>、吡啶和环烷酸萃取分光光度法测定 炼油污水中的环烷酸》<sup>[25]</sup>和《Cu<sup>2+</sup>、吡啶、环烷酸三元配合物的组成研究》<sup>[26]</sup>等文献中，提出采用 Cu<sup>2+</sup>、环烷酸和吡啶三元体系显色反应，通过萃取-分光光度法测定炼油工业污水中环烷酸的含量，并对显色的三元配合物组成进行探究。

陈英等人通过实验对比二元显色体系 (Cu<sup>2+</sup>和环烷酸) 和三元显色体系 (Cu<sup>2+</sup>、吡啶和环烷酸)。二元显色体系最大吸收峰在 675 nm，在 pH 为 10 左右时，其表观摩尔吸收系数仅为 64.32 L/(mol·cm)，显色灵敏度较低，吸光度受 pH 影响较大。加入配位剂吡啶溶液后，三元显色体系最大吸收峰在 705 nm，表观摩尔吸收系数为 155.6 L/(mol·cm)，最大吸收峰红移 30 nm。酸度在 pH 为 8~11 时吸光度基本不变，当 pH 大于 11 时，出现沉淀层 (Cu(OH)<sub>2</sub> 沉淀)，三元体系有效降低了酸度对显色体系的影响。

文献还探索了三元显色体系的吡啶溶液和 CuSO<sub>4</sub> 溶液的用量，最终确定环烷酸工作溶液的 pH 在 8~11 之间，加入 0.8 mL CuSO<sub>4</sub> 溶液(质量分数为 5%)，5 mL 吡啶溶液(1 mol/L)，于分液漏斗中，用石油醚(每次 5 mL) 萃取，直至石油醚无色为止(一般 3 次~4 次)。将石油醚相通过盛有无水硫酸钠的漏斗过滤脱水后定溶于 25 mL 比色管中，以石油醚为参比，用 5 cm 比色皿测定石油醚的吸光度。环烷酸浓度在 0.8 mg/mL 内呈线性关系；环烷酸含量为 1 mg~4 mg 时的相对误差不大于 5%；在环烷酸含量为 2 mg 的废水中加入 2 mg~4 mg 环烷酸标准物质，其回收率为 82%左右。

陈英等人在确定三元显色体系实验条件后，通过摩尔比法(饱和法)同时对环烷酸铜二元物和 Cu<sup>2+</sup>、吡啶、环烷酸三元配合物的组成进行了研究，结合电子配对理论以及物质的红外光谱图，得出了三元配合物组成为 Cu<sup>2+</sup>:吡啶:环烷酸 = 1:4:2，且为缔合型三元配合物。国内相关文献分析方法见表 4。

表4 国内相关文献汇总

环境介质	文献名称	分析方法简介
水质	《环烷酸水溶性的分光光度法测定》 <sup>[24]</sup>	环烷酸和乙酸铜-吡啶反应生成蓝色多元络合物，其色度与环烷酸含量成正比。
废水	《Cu <sup>2+</sup> 、吡啶和环烷酸萃取分光光度法测定 炼油污水中的环烷酸》 <sup>[25]</sup>	Cu <sup>2+</sup> 、环烷酸和吡啶三元体系发生显色反应，其最大吸收峰705 nm，采用5 cm比色皿比色时，环烷酸浓度在0.8 mg/mL内呈线性关系。
废水	《油田采出水中环烷酸检测方法的研究》 <sup>[3]</sup>	Cu <sup>2+</sup> 、环烷酸和吡啶三元体系混合后，采用分光光度法，在705 nm处有最大吸收峰，测定环烷酸的吸光度，从而计算出环烷酸的检测范围及检测限。
废水	《炼厂废水中环烷酸的EIMS检测分析》 <sup>[27]</sup>	采用溶剂萃取和碱-醇溶液抽提法分离出炼油废水中的环烷酸。通过红外光谱检验分离效果及环烷酸类型，将分离出的环烷酸与甲醇在一定的条件下反应生成相应的酯类，然后用EIMS（电子轰击质谱）分析得到环烷酸酯。在对环烷酸酯结构进行推断和归类中，以m/z(M+14) <sup>+</sup> 为环烷酸的特征离子峰，结合环烷酸z系列通式C <sub>n</sub> H <sub>2n+z</sub> O <sub>2</sub> ，分别得到了不同碳数的脂肪酸、一至六环环烷酸的分析结果。
废水	《利用固相萃取和气相色谱-质谱联用法测定水中的环烷酸》 <sup>[28]</sup>	利用固相萃取(SPE)法从水中萃取环烷酸，并利用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)对石油开采及冶炼废水样品中的环烷酸进行定量性检测。结果表明本检测方法对浓度在10~30 mg/L范围内的环己基甲酸、环己基乙酸、环己基丙酸、环己基丁酸的回收率在80%~120%之间。环烷酸水溶液的pH值对其回收率影响较小，酸性条件下的环烷酸回收率几乎不变，碱性条件下的环烷酸回收率略有降低。
废水	《废水中典型环烷酸检测技术及催化臭氧降解特性》 <sup>[29]</sup>	建立了一种采用离子色谱法同时测定水中环戊甲酸、环己甲酸、环己乙酸、环己丙酸和环己丁酸等5种典型环烷酸的方法。

### 3.3.3 本方法标准建立参考内容

标准编制组参照国内外方法标准及陈英等人建立的三元显色体系测定环烷酸的分光光度法，立足国内现有仪器设备，确立目标物及实验条件，建立《水质 环烷酸的测定 分光光度法》的方法标准。

## 4 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

#### 4.1.1 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求

根据《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)表3废水中有机特征污染物及排放限值中的规定，废水中环烷酸的排放限值为10 mg/L。本标准方法的检出限和测定范围应满足此排放标准的要求。

#### 4.1.2 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求

首先采用本标准方法，对标准样品和实际水质样品进行分析测定，来验证方法对实际样品的适用性；再组织6家有资质的检验检测机构开展方法验证，对本标准方法进行可行性验证，以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标准确可靠。

#### 4.1.3 方法具有普遍适用性，易于推广使用

本方法标准从采样到检测分析所采用的设备均简单易操作。检出限、精密度、正确度均能达到排放标准以及相关方法标准要求。从而制订出适应我国大部分环境监测中心及相关检验检测机构仪器设备和技术能力的分析方法标准。

#### 4.2 标准制订的技术路线

标准编制组根据国内外质量标准、排放标准、方法标准和相关文献，结合目标物的特点以及分光光度法的测定范围，优选出最适合我国现有监测能力的监测方案。同时完成本标准样品采集、运输保存、样品分析、干扰消除、结果计算等方法验证工作，给出该方法的精密度、正确度、检出限和测定范围等技术特性指标及质量控制内容，方法试验内容见表5。标准的制定是为了满足《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）要求，具体制订技术路线图，见图2。

表5 方法条件试验内容

项目	条件试验内容
1、采样方法	根据水质的采样标准确定采样方法
2、样品保存时间	确定试样的保存时间和条件
3、样品分析条件	1、工作曲线最低和最高浓度的确定 2、分光光度法分析条件的确定 3、主要考察废水样品中干扰物质的存在，是否干扰目标物的测定
4、检出限及测定范围实验	1、选择合适浓度范围，考察曲线相关系数 2、检出限及测定范围的确定
5、精密度和正确度试验实验	1、选择空白样品和实际样品进行高中低3种不同浓度的加标，确定精密度 2、选择实际样品进行高中低3种不同浓度的基体加标，确定正确度
6、6家实验室验证试验实验	1、各验证实验室对统一标准样品进行检出限试验 2、各验证实验室对空白样品和实际样品进行高中低3种不同浓度的加标样品进行精密度试验 3、各验证实验室对实际样品进行高中低3种不同浓度的基体加标进行正确度试验

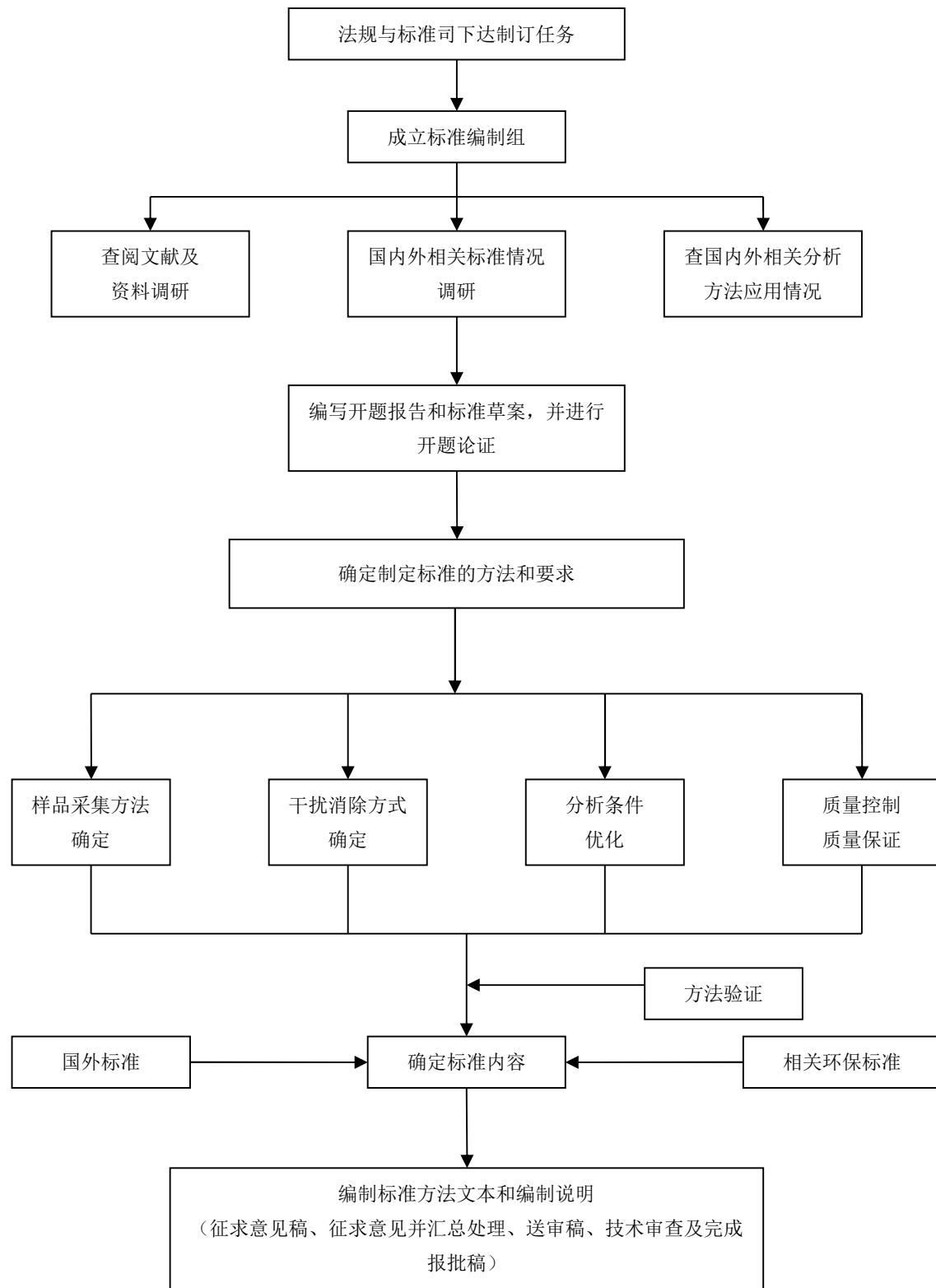


图 2 标准制订的技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究目标

环烷酸是一类从石油产品精制分离出来的饱和脂肪酸。分为单环和多环，为深棕色油状液体，有特殊气味。由于原油性质及馏分的不同，所得环烷酸的分子量、相对密度、粘度、凝固点和折射率也有差异。环烷酸是由含环烷基原油中的煤油或柴油馏分，经碱洗得到“碱渣”，其中含环烷酸钠，经硫酸酸化、水洗，得粗环烷酸，再经二次蒸馏，得精制成品环烷酸。

石油的主要成分是石油类以烃类化合物（石油烃）为主，环烷酸是石油中一种含量很少的杂质物质，因为环烷酸对设备及管道的腐蚀性很强，所以在石油产品加工过程中要除去环烷酸。石油类主要成分是脂肪烃，动植物油类主要成分是脂肪油属于酯类化合物。石油烃包括脂肪烃、脂环烃、芳香烃或烷基化的芳香烃等，亦属于烃类化合物，可以通过调节 pH 值来区分以上物质。碱性时，只有环烷酸会发生皂化反应生成盐类物质，可溶于水，使用石油醚或正己烷作为萃取剂可除去烃类、酯类等物质。

文献中环烷酸在定义上有广义和狭义之说。广义的环烷酸是石油酸的别称。石油酸是从石油馏分中提取的酸性化合物的混合物，是重要的精细化工原料。石油酸主要由环烷酸组成，还含有少量的矿物油、脂肪酸和微量的酚类，其中环烷酸的含量在 90% 以上，微量酚类只占千分之几，因此，常把石油酸称为“环烷酸”。

狭义的环烷酸就是指环烷基直链羧酸。环烷酸的分子结构中一般含有一个或多个饱和环，环烷酸的结构通式为  $C_nH_{2n+2}O_2$ 。

无论从广义的角度还是狭义的角度，环烷酸都是复杂的混合物。《中华人民共和国石油化工行业标准》(SH/T 0092-1991) 中测定的石油酸含量是脱去矿物油后的石油酸的含量，因此这里的环烷酸指脱油石油酸。

ISO 标准中环烷酸的定义是天然存在于某些原油中，以含有环烷基和一个或多个羧酸基团为特征的有机酸。

加拿大使用的环烷酸定义是包括链的单羧酸化合物和具有一个或多个环烷基的单羧酸化合物。在加拿大“国家标准的拟议修改污染物排放清单报告 2020-2021”中提出了修改环烷酸的定义，其中包括现有定义中的环烷酸，还包括环烷酸盐（环烷酸的钠盐可溶于水是石油的天然成分）。

《石油产品名词术语》(GB/T 4016-1983) 中规定，石油环烷酸是指从炼制石油的过程中得到的，其主要成分为单环烷衍生的有机酸。石油环烷酸盐是指石油环烷酸的碱金属以及其他金属的盐类。

《化工名词》中石油环烷酸的定义是石油炼制过程中得到的有机酸。主要成分为带有环烷环和羧基的酸性含氧化合物。

本标准的制订是为配套《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)，为进一步确定石油化学工业废水中环烷酸的组成，标准编制组调研了某石化公司的废水处理工艺，具体见下图 3。由图 3 可以看出，石油化学工业的废水排放工艺中有除油措施，但未见单独脱脂措施，因此废水中环烷酸应为脱油石油酸。

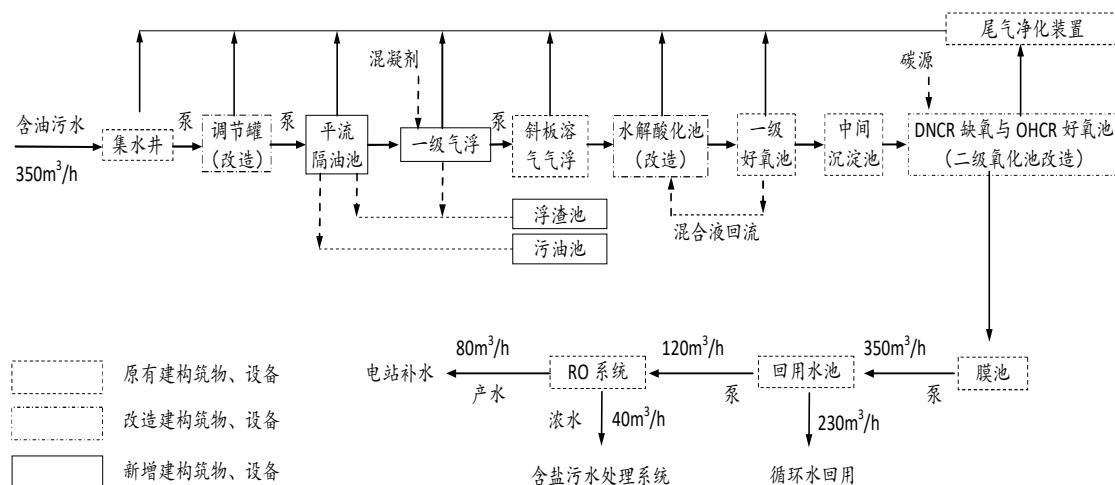


图3 含油污水处理工艺流程图

同时，标准编制组咨询了 GB 31571-2015 标准编制单位中国石油化工集团及中石化抚顺石油化工研究院环保所的相关编制人员。GB 31571-2015 相关编制人员解读环烷酸定义是指 SH/T 0092-1991 中所提到的石油酸在废水中的含量。因此 GB 31571-2015 中所指的环烷酸为广义定义的环烷酸，为脱油石油酸。

目前，我国粗环烷酸主要靠进口，编制组采购来自阿塞拜疆和委内瑞拉的粗环烷酸进行了分析，两种粗环烷酸均为深棕色油状液体，但粘稠度不同，密度也有很大差别。经咨询供应商，环烷酸的性状不同，与生产环烷酸的原料成分有关。通过控制温度梯度，将原油分解成不同的馏分，环烷酸主要存在于柴油和煤油馏分中，一般馏出温度为 150 °C ~ 350 °C。

综上所述，标准编制组结合目前国内外定义、方法原理及环烷酸的生产情况确定环烷酸定义，环烷酸是天然存在于原油中，经石油炼制过程，主要集中在 150 °C ~ 350 °C 的馏分中的有机酸，主要结构为带有环烷基和羧基的酸性含氧化合物；在石油开采、石油炼制，以及石油化工生产过程中，存在碱洗和酸洗等工艺，将环烷酸和环烷酸盐进行转换，环烷酸为深棕色油状物质，难溶于水，废水中多以环烷酸盐的形式存在。GB 31571-2015 标准中“石油化学工业”定义：以石油馏分、天然气等为原料，生产有机化学品（参见附录 A）、合成树脂、合成纤维、合成橡胶等的工业。环烷酸是从石油馏分中提取的酸性化合物的混合物，符合 GB 31571-2015 标准中“石油化学工业”定义要求。因此本标准环烷酸的定义为存在于原油、石油炼制和石油化学工业生产过程中的有机酸及有机酸盐，能够与吡啶和硫酸铜反应生成三元配合物，其主要结构为带有环烷基和羧基的酸性含氧化合物。

## 5.2 方法原理

综合国内外标准及文献，环烷酸是石油的天然成分，是一大类有机酸及其盐的混合物，是弱有机酸，并且以环烷酸钠的形式存在于油砂废水溶液中。目前，环烷酸的测定方法主要有滴定法（电位滴定法和指示剂法）、红外光谱法、色谱-质谱法、电化学法以及分光光

度法。

### (1) 滴定法

滴定法是现今国内外测定原油、石油产品、润滑剂等样品中环烷酸的主要测定方法，根据滴定终点的指示类型分为电位滴定法和颜色指示剂滴定法。电位滴定法主要有 ASTM D644、ASTM D8045、UOP 565、GB/T 7304、GB/T 18609 等标准方法。电位滴定法主要原理是将试样溶解在滴定溶剂中，以氢氧化钾标准溶液为滴定剂进行电位滴定，所用的电极为玻璃指示电极与参比电极或者复合电极。手动绘制或者自动绘制电位值对应滴定体积的电位滴定曲线，并将明显的突跃点作为终点。其中 UOP 565 采用样品除硫后，经稀酸洗涤，将样品中的环烷酸盐转化为环烷酸后进行测定。颜色指示剂法主要有 ASTM D974、ASTM D3339、ASTM D587、GB 4945、SH/T 0163 等标准方法。颜色指示剂法主要原理是将试样溶解在滴定溶剂中，加入不同的酸碱颜色指示剂后，在室温下分别用标准的氢氧化钾溶液进行滴定，以指示剂变色为滴定终点。

滴定法是一种测定原油、成品油或润滑剂的总酸值的方法。方法简单快捷、应用广泛，但由于其原理为酸碱中和反应，反应过程中除测定环烷酸外，不排除无机酸、酯、酚类化合物、硫化物、内酯、树脂、盐以及添加的缓蚀剂和清洁剂的干扰。该方法主要是测定原油及石油产品中环烷酸的方法，原油中是不含有无机酸的，但水中是含有无机酸的，此方法无法消除该干扰。上述方法测定水中环烷酸未见报道。因此，本标准不选用滴定法。

### (2) 傅里叶红外光谱法

2020 年加拿大环境与气候变化委员会（ECCC）将环烷酸正式加入国家污染物排放清单（NPRI）中，并建议以工业界认可的傅里叶红外光谱法或者推荐的质谱法作为测定环烷酸的方法，但并未出台标准方法。

傅里叶红外光谱法最早由 Jivraj 等人在 1995 年建立，现已在加拿大广泛应用于油砂行业，它具有快速、廉价、普遍等特性，适用于各种水样的常规测定。傅里叶红外光谱法是测定环烷酸的一种定量方法，不根据其类型或者来源进行表征或者区分。主要原理是通过酸化水样中的环烷酸盐，使环烷酸盐全部转化为环烷酸后，以二氯甲烷为萃取剂，反复液-液萃取水样中的环烷酸，每次提取在 1 小时以上。合并所有提取剂后，浓缩蒸干，用二氯甲烷定容，测定 FT-IR 光谱， $1740\text{ cm}^{-1}$  测定环烷酸单体， $1703\text{ cm}^{-1}$  测定环烷酸二聚体的最大吸收峰，以  $1650\text{ cm}^{-1}$  到  $1850\text{ cm}^{-1}$  为基线进行求和。样品以组合峰高计，通过工作曲线计算得出环烷酸总量。Matthew J 等人在 2019 年发表的文章中，是通过测定  $1740\text{ cm}^{-1}$  和  $1703\text{ cm}^{-1}$  处羧酸官能团中的羰基伸缩振动来测定环烷酸的量。此方法的缺陷在于二氯甲烷可以萃取出水样中所有类型的有机物，存在羰基伸缩振动的物质有酮、醛、羧酸，傅里叶红外光谱法无法区分出羧酸，非环烷酸类化合物中的羰基伸缩振动会对实验结果造成影响；低分子量环烷酸在蒸发浓缩过程中会损失，如果低分子量环烷酸存在于被分析的样品中，则样品的回收率受到影响；同时，研究发现红外光谱分析中不同的标准物质对结果有显著影响；环烷酸标准品的组成与待测样品中环烷酸的组成存在显著差异时，随着环烷酸浓度的增加，FT-IR 测量结果的误差也随之增大。因此，本标准不选用傅里叶红外光谱法。

### (3) 色谱-质谱法

《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分：有机物指标》（GB/T 5750.8-2023）标准中采

用液相色谱质谱法测定环戊基甲酸、环戊基丙酸、环己基乙酸、环己基丙酸、环己基丁酸、环己基戊酸、环己基甲酸和环戊基乙酸等 8 种一元环烷酸的总质量浓度和计为环烷酸的质量浓度，其中环戊基乙酸和环己基甲酸的总质量浓度以环戊基乙酸计。

标准编制组对上述方法进行了详细研究，由于废水样品 pH 值不同，在进行液相色谱质谱法分析时需要调节样品 pH 值，pH 值对样品中的环烷酸及环烷酸盐之间量的平衡影响较大，因此改变 pH 值就改变了环烷酸各个物质的含量，在不同 pH 值下是环烷酸和环烷酸盐相互转化的过程。液相色谱质谱法适用于生活饮用水，是因为生活饮用水的 pH 值很稳定，样品可以直接上机分析，不用进行 pH 值的调节。

现今国内外无论是通过液相色谱还是气相色谱进行环烷酸的测定，通过各种类型质谱（例如：普通四极杆、高分辨质谱、飞行时间质谱、电喷雾电离质谱等）进行定量分析，多用于表征不同地域环烷酸的特性，进行源解析，对某一种环烷酸进行毒性探查。此类方法要在有确定标准物质情况下，定量单个或多个环烷酸化合物，具有高灵敏度、低检出限、高分辨等优势，但由于环烷酸在自然界中以复杂的混合物形式存在，此方法不适用于废水环烷酸总量测定，且由于仪器成本高等特点，普及性较差。因此，本标准不采用色谱或色谱-质谱方法。

#### （4）电化学法

李琪等人在 2018 年报道了一种用电化学分析法测定油田采出水中环烷酸的方法。电化学方法实验原理是氧化还原反应。电化学工作站是一个三电极系统，包括电极、参比电极和工作电极。实验通过差分伏安法，在中性条件下，采用纳米材料镧掺杂钼酸锌作为工作电极，氧化还原电极表面的环烷酸，通过电子的转移，产生电信号，测定环烷酸的物质的量的浓度。方法的检出限可以达到  $2.4 \times 10^{-6}$  mol/L，且实验证明苯酚、蒽甲酸及金属离子对反应无明显影响。

电化学法的优势在于仪器便于携带、灵敏度较高、反应条件温和、反应过程简单，且不需要在反应过程中添加氧化剂或还原剂，绿色环保。劣势在于反应需要样品均一化程度高，过小的反应界面会导致结果的不准确，适用于半定量。且该方法不能测定环烷酸盐。因此，本标准不采用电化学法。

#### （5）分光光度法

陈英等人提出用分光光度法测定水中的环烷酸，通过碱化，将环烷酸转化成环烷酸盐。碱性条件下的样品，在吡啶的存在下，与硫酸铜反应生成三元配合物，经石油醚萃取，无水硫酸钠脱水后，于 705 nm 波长处测定吸光度。配合物是指在组成上包括内界和外界两大部分。书写时内界用方括号括起来，外界在方括号之外。内界与外界以离子键结合。配合物的主要特征部分是内界，它由中心离子和配位体结合而成。其中内界包括铜离子为中心离子，氮为配位原子，吡啶为配位体，4 为配位数，外界则是环烷酸。羧基提供羧基负离子，和铜生成盐，加入吡啶是为了让其生成配合物。吡啶的分子中有一个氮，氮原子上边有孤对电子；铜外层有 4S 和 4P 四个空轨道，所以 4 个氮原子可以和有 4 个空轨道的铜离子形成配位键，呈现的是平面四边形。图 4 为配合物的内界结构图。

本标准参照上述分光光度法原理，碱性条件下样品中的环烷酸，在吡啶存在下，与硫酸铜反应生成三元配合物，经有机溶剂萃取，无水硫酸钠脱水后，于 705 nm 波长处测定吸

光度，环烷酸含量（以环己基戊酸计）根据吸光度值定量。

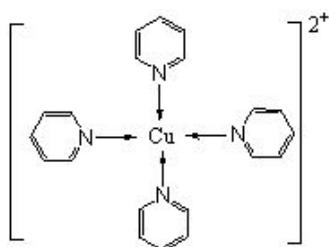


图 4 配合物的内界结构图

### 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，实验用水为不含目标化合物的纯水。

5.3.1 正己烷 ( $C_6H_{14}$ )：色谱纯。

5.3.2 无水硫酸钠 ( $Na_2SO_4$ )。

在马弗炉中  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  下烘烤 4 h，置于干燥器中冷却至室温后，转移至试剂瓶密封保存。

5.3.3 硫酸 ( $H_2SO_4$ )： $w \in [95\%, 98\%]$ 。

5.3.4 吡啶溶液：4 mol/L。

准确称取 79.18 g 吡啶，溶于水，稀释至 250 mL，混匀后转移至玻璃试剂瓶中密封保存。

5.3.5 硫酸溶液。

硫酸和实验用水按 1:9 的体积比进行混合。

5.3.6 氢氧化钾溶液：1 mol/L。

称取 28 g 氢氧化钾，溶于水，稀释至 500 mL，冷却后转移至塑料试剂瓶中密封保存。

5.3.7 硫酸铜溶液：0.3 mol/L。

称取 12 g 硫酸铜，溶于水，稀释至 250 mL，混匀后转移至玻璃试剂瓶中密封保存。

5.3.8 人工海水：含盐量 28% 或 35%。

含盐量 28%：称取 25 g 氯化钠和 8 g 硫酸镁，溶于水，稀释至 1 L；含盐量 35%：称取 31 g 氯化钠和 10 g 硫酸镁，溶于水，稀释至 1 L；其他含盐量的人工海水可按上述比例配制；贮于聚乙烯桶中。也可直接购买市售无目标化合物海水。

5.3.9 环烷酸（环己基戊酸）：分子式  $C_{11}H_{20}O_2$ ，CAS 号 5962-88-9，纯度  $\geq 98\%$ 。

目前，我国粗环烷酸主要靠进口，编制组采购来自阿塞拜疆和委内瑞拉的粗环烷酸进行分析，两种粗环烷酸均为深棕色油状液体，但粘稠度不同，密度也有很大差别，这与生产环烷酸的煤油和柴油原料成分有关。通过控制温度梯度，将原油分解成不同的馏分，柴油是在  $200\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  范围内的馏分；煤油是在  $150\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  范围内的馏分。煤油中主要是  $C_{11} \sim C_{20}$  的烷烃和环烷烃，柴油中主要是  $C_{10} \sim C_{24}$  的烷烃和环烷烃。因此可以推断环烷酸的碳数应该在  $C_{10} \sim C_{24}$ 。通过采用液相色谱质谱法对两种粗环烷酸进行定性分析，未检出环戊基甲酸、环戊基丙酸、环己基乙酸、环己基丙酸、环己基甲酸和环戊基乙酸等化合物。经解析质谱图，粗环烷酸中主要含有 10 个碳以上的环烷酸，此结论与生产环烷酸的

原料成分分析结论一致。《生活饮用水标准检验方法 第8部分：有机物指标》（GB/T 5750.8-2023）标准中是对环烷酸中环戊基甲酸、环戊基丙酸、环己基乙酸、环己基丙酸、环己基丁酸、环己基戊酸、环己基甲酸和环戊基乙酸单物质进行分析测定，而本标准是对环烷酸及环烷酸盐混合物进行测定，需要选择一种具有代表性的环烷酸单物质来表征环烷酸总量，结合对实际环烷酸含碳数的研究，本标准选用环烷酸中碳数为11的一元酸化合物来表征环烷酸的量。环己基戊酸碳数为11，该环烷酸结构为简单一元酸，分子量为184.28。环己基戊酸也是《生活饮用水标准检验方法 第8部分：有机物指标》（GB/T 5750.8-2023）标准中的目标化合物。

### 5.3.10 环烷酸标准使用液： $\rho=1\text{ g/L}$ 。

准确称取环烷酸标准物质0.5g（精确至0.1mg），用7mL氢氧化钾溶液溶解，转移至500mL棕色容量瓶中，用实验用水稀释定容至标线，混匀，0℃~4℃避光密闭冷藏。编制组分别对保存1d、7d、14d、1个月、2个月、3个月、4个月使用液进行测定，实验用水加标30mg/L的样品按照样品分析的步骤测定，加标回收率试验结果见表6。通过试验结果可以看出，0℃~4℃避光密闭冷藏保存1d~3个月，目标物测定加标回收率为86%~114%没有明显差异，3个月后目标物浓度值开始变大，因此配置的环烷酸标准使用液0℃~4℃避光密闭可保存3个月。

表6 使用液不同的保存时间对加标回收率的影响

保存时间	1 d	7 d	14 d	1 个月	2 个月	3 个月	4 个月
回收率 1	105%	106%	94%	92%	98%	114%	113%
回收率 2	98%	107%	99%	86%	101%	108%	122%
回收率 3	111%	90%	103%	95%	105%	107%	124%

## 5.4 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的A级玻璃仪器。

5.4.1 分光光度计：波长705nm，并配备40mm比色皿。

5.4.2 pH计：精度为0.1个pH单位。

5.4.3 采样瓶：500mL棕色硬质玻璃瓶。

5.4.4 分液漏斗：1000mL，具聚四氟乙烯旋塞。

5.4.5 比色管：25mL。

5.4.6 一般实验室常用仪器和设备。

## 5.5 样品

### 5.5.1 样品采集

参照GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164和HJ 442.3等有关规定进行样品的采集。环烷酸属于有机物，常温下环烷酸是一种粘稠性液体，有特殊气味，几乎不溶于水，化学性质稳定，具有低挥发性，分子结构中同时存在烷基疏水基团和羧基亲水基团，具有表面

活性剂的特性<sup>[30,31]</sup>。采用 1000 mL 棕色硬质玻璃瓶采集样品，同生活饮用水标准中水样的采集使用的棕色玻璃瓶采集水样一致。编制组选取地表水、地下水、生活污水、工业废水及海水加标浓度为 10 mg/L 的样品，分别调节样品采集时样品 pH 值为 8、9、10、11、12，按照样品分析过程进行测定，pH 值为 8 时，加标回收率为 57%~65%；pH 值为 9、10、11、12 时，加标回收率在 83%~114%，样品采集调节 pH 值对样品加标回收率影响具体见图 5。因此样品采集后，需加入 1 mol/L 氢氧化钾溶液调节样品 pH 值大于 9。在碱性条件下（氢氧根过量），pH 值大于 9 时，可以使得环烷酸完全形成稳定的有机盐类物质。

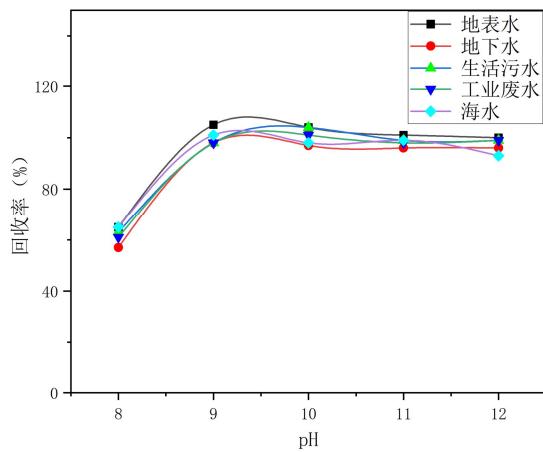


图 5 样品采集调节 pH 值对样品加标回收率影响

### 5.5.2 样品保存

参照《生活饮用水标准验证方法 第 8 部分：有机物指标》（GB/T 5750.8-2023）中环烷酸项目样品不加固定剂，保存条件为常温下可保存 3 d，0 ℃~4 ℃冷藏条件保存 7 d。本标准参考 GB/T 5750.8-2023 方法中样品保存条件进行实验用水和实际样品试验验证。分别选取实验用水、地下水、地表水、生活污水、工业废水和海水样品进行样品保存时间试验，向上述类别样品中加入一定量的粗环烷酸，配置浓度约为 10 mg/L。每个类别样品在常温（20 ℃~25 ℃）和 0 ℃~4 ℃条件下，进行 1 d、2 d、3 d、5 d、7 d、9 d、11 d、14 d、16 d、20 d 样品测定，结果见表 7。根据实验数据，常温下，实验用水 7 d 内浓度大于 85%，地下水 5 d 内浓度大于 85%，地表水 5 d 内浓度大于 85%，生活污水 3 d 内浓度大于 85%，工业废水 5 d 内浓度大于 85%，海水 5 d 内浓度大于 85%；0 ℃~4 ℃条件下，实验用水 16 d 内浓度大于 85%，地下水 14 d 内浓度大于 85%，地表水 14 d 内浓度大于 85%，生活污水 14 d 内浓度大于 85%，工业废水 16 d 内浓度大于 85%，海水 14 d 内浓度大于 85%。综上所述，样品采集常温可保存 3 d，0 ℃~4 ℃冷藏可保存 14 d。但由于常温条件，各地情况不一样，所以文本中仅规定了 4 ℃以下冷藏、密封、避光保存，14 d 内完成测定。

表 7 样品保存实验数据

样品 保存 时间	实验用水试验结果 (mg/L)		地下水试验结果 (mg/L)		地表水试验结果 (mg/L)		生活污水试验结果 (mg/L)	
	常温下	0 °C~4 °C 冷藏	常温下	0 °C~4 °C 冷藏	常温下	0 °C~4 °C 冷藏	常温下	0 °C~4 °C 冷藏
1 d	9.5	9.7	10.1	9.6	9.6	9.3	9.4	9.3
2 d	9.3	9.2	9.5	9.6	8.7	9.1	9.1	8.8
3 d	9.6	9.5	9.2	9.3	9.2	9.3	9.5	9.4
5 d	8.9	9.2	9.2	9.5	8.5	9.4	8.4	9.3
7 d	9.1	8.9	8.4	9.4	8.1	9.5	8.0	9.3
9 d	8.4	9.6	8.7	9.5	7.7	9.1	7.6	8.7
11 d	7.7	9.3	8.6	9.3	6.8	8.7	6.9	9.0
14 d	6.9	9.3	7.3	9.2	7.2	9.3	7.8	8.6
16 d	5.7	8.7	6.6	8.5	6.3	8.2	5.3	8.5
20 d	6.4	8.4	6.8	8.1	6.1	7.5	6.4	8.1

表 7 样品保存实验数据 (续)

样品保存 时间	工业废水 1 试验结果 (mg/L)		工业废水 2 试验结果 (mg/L)		海水试验结果 (mg/L)	
	常温下	0 °C~4 °C 冷藏	常温下	0 °C~4 °C 冷藏	常温下	0 °C~4 °C 冷藏
1 d	9.5	9.5	9.6	9.4	9.8	9.5
2 d	9.6	9.4	9.5	9.6	9.3	9.6
3 d	9.3	9.1	9.3	9.5	9.3	9.5
5 d	8.7	9.5	8.5	9.7	9.1	9.7
7 d	8.9	9.6	8.4	9.1	8.5	9.2
9 d	8.2	9.3	8.7	9.7	8.6	8.5
11 d	8.6	9.4	7.3	9.4	7.1	8.9
14 d	8.2	9.4	6.8	9.4	6.9	9.1
16 d	8.4	8.7	7.1	8.9	6.6	8.3
20 d	7.9	9.0	6.3	8.2	5.8	7.6

## 5.6 分析步骤

### 5.6.1 样品的前处理及分析

#### 5.6.1.1 pH 值对反应的影响

选取环烷酸浓度为 10 mg/L 的样品，用氢氧化钾或硫酸溶液调节 pH 值，分别调至 8、9、10、11 和 12，再加入 5 mL 吡啶溶液 (4 mol/L) 和 4 mL 硫酸铜溶液 (0.3 mol/L) 进行络合反应，20 °C~30 °C 环境条件下，静置 15 分钟后，观察反应现象。用 25 mL 正己烷萃取 1 次，经无水硫酸钠过滤脱水，最后定容至 25 mL。通过试验数据可以看出，样品的 pH 值对显色反应有较大的影响。样品吸光度随 pH 值变化见图 6。当样品的 pH 值为 8~9 时，随着 pH 值的增大，吸光度有明显增大；当 pH 值为 9~10 时，吸光度基本保持不变；但当

样品 pH 值大于 10 时，三元显色体系出现沉淀层（ $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀），在分层时附于有机相，使界面不清晰且静置分层时间长，增加了分层操作难度。对海水样品进行同样试验，发现海水样品 pH 值大于 9.5 时，萃取时会出现乳化现象，回收率明显降低，因此本方法选用 pH 值为 9.0~9.5 的条件下进行样品络合。

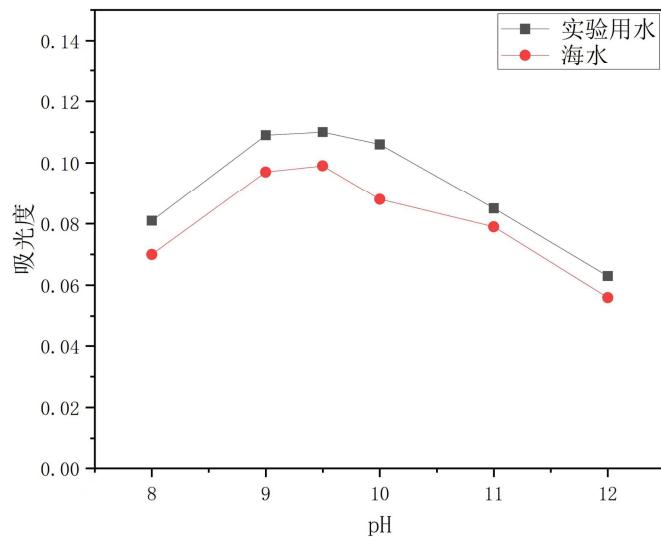


图 6 吸光度随 pH 值变化的曲线

#### 5.6.1.2 样品中氯化钠含量对反应的影响

选取环烷酸浓度为 10 mg/L 的样品，其中氯化钠含量分别为 0、3‰、4‰、7‰、12‰、20‰、30‰、36‰，用氢氧化钾或硫酸溶液调节 pH 值至 9.0~9.5，再加入 5 mL 吡啶溶液（4 mol/L）和 4 mL 硫酸铜溶液（0.3 mol/L）进行络合反应，观察反应现象。用 25 mL 正己烷萃取 1 次，经无水硫酸钠过滤脱水，最后定容至 25 mL。吸光度测试结果见表 8。结果表明，当氯化钠含量低于 12‰时，样品加标回收率没有显著变化，说明当样品中含盐量低于 12‰时无明显干扰，加标回收率大于 85%；当氯化钠含量大于 12‰时，随氯化钠含量增加，样品加标回收率逐渐降低；当含盐量达到 20‰~30‰时，样品加标回收率降低到 80% 左右。这个结果表明当样品中氯化钠含量大于 12‰时，会干扰测定结果，使测定结果偏低，含盐量越大，干扰越大。据研究，海水中的含盐量约在 20‰~30‰之间，其含盐量必会对环烷酸的测定产生干扰，可采用人工海水代替实验用水，建立工作曲线，这样可有效避免因海水中高浓度氯化钠而带来的干扰误差。样品含盐量  $\geq 12\text{\%}$  时干扰测定，可配制相同含盐量氯化钠的水溶液代替实验空白建立工作曲线，计算样品中环烷酸浓度，以消除氯化钠带来的干扰误差。

表 8 样品中不同氯化钠含量对样品测定的影响

氯化钠 含量	0	3‰	4‰	5‰	6‰	7‰	12‰	20‰	30‰	36‰
回收率 1	90%	95%	93%	91%	89%	87%	85%	80%	79%	71%
回收率 2	92%	96%	93%	92%	90%	87%	85%	79%	80%	73%
回收率 3	92%	94%	89%	92%	89%	88%	87%	79%	80%	72%

#### 5.6.1.3 吡啶溶液和硫酸铜溶液的用量对反应的影响

选取环烷酸浓度为 10 mg/L 的样品，用氢氧化钾或硫酸溶液调节 pH 值至 9.0~9.5，4 mol/L 吡啶溶液的加入量分别为 0.5 mL~5 mL，0.3 mol/L 硫酸铜溶液的加入量为 5 mL 进行络合反应，观察反应现象，用 25 mL 正己烷萃取 1 次，经无水硫酸钠过滤脱水，最后定容至 25 mL。实验结果见图 7。从图 7 中得出，当吡啶溶液用量大于 3 mL 时，三元显色体系的吸光度随吡啶溶液用量的增加基本保持不变，由于实际样品中多含有氧化性物质消耗吡啶溶液，所以本方法选用 4 mol/L 吡啶溶液加入量为 5 mL。

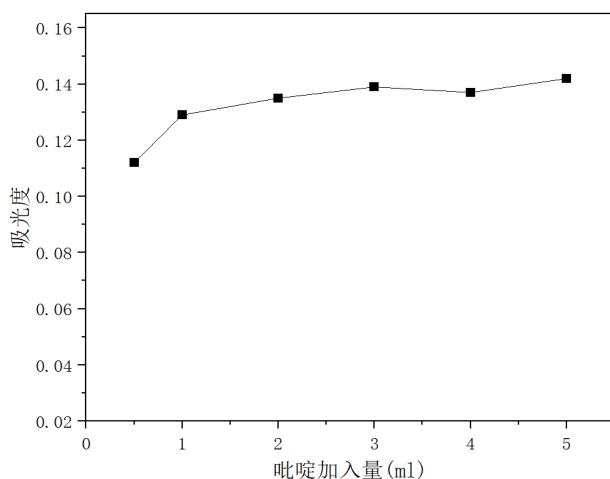


图 7 吸光度随吡啶溶液加入量变化的曲线

选取环烷酸浓度为 10 mg/L 的样品，用氢氧化钾或硫酸溶液调节 pH 值至 9.0~9.5，4 mol/L 吡啶溶液的加入量为 5 mL，0.3 mol/L 硫酸铜溶液的加入量为 0.5 mL~5 mL 进行络合反应。观察反应现象，用 25 mL 正己烷萃取 1 次，经无水硫酸钠过滤脱水，最后定容至 25 mL。实验结果见图 8。从图 8 中得出，当硫酸铜用量大于 3 mL 时，三元显色体系的吸光度随硫酸铜用量的增加基本保持不变。本方法选用 0.3 mol/L 硫酸铜溶液的用量为 4 mL。

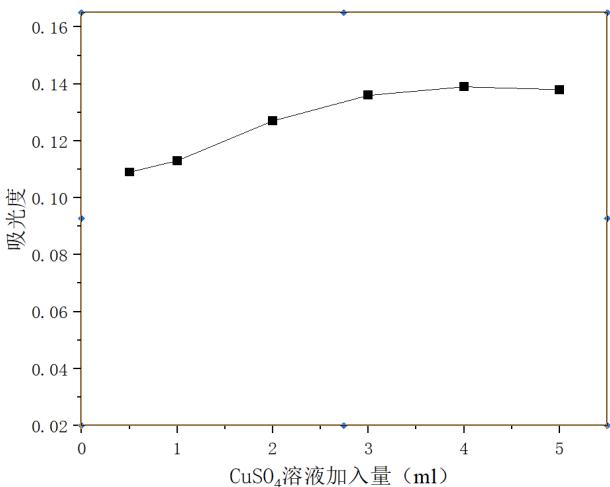


图 8 吸光度随硫酸铜溶液加入量变化的曲线

#### 5.6.1.4 测定波长的选择

选取浓度为 20 mg/L 的环己基戊酸和 2 种粗环烷酸样品与吡啶和硫酸铜进行络合反应，经正己烷萃取，采用分光光度计在可见光区间内（300 nm~900 nm）测定正己烷相的吸光度，发现在 704 nm~705 nm 处均有最大吸收峰出现，实验结果见图 9，其中 1-2 表示环烷酸标准溶液样品吸光度，2-3 和 3-3 分别表示 2 种粗环烷酸样品吸光度。故选定 705 nm 为本方法的测定波长。

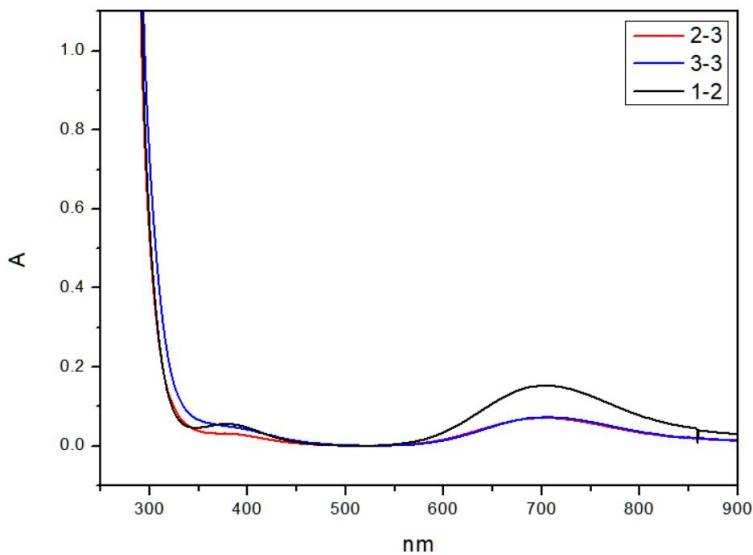


图 9 环烷酸配合物在不同波长下的吸光度

#### 5.6.1.5 反应时间

选取环烷酸浓度为 10 mg/L 的 5 组样品，用氢氧化钾或硫酸溶液调节 pH 值至 9.0~9.5，分别加入 4 mol/L 吡啶溶液 5 mL 和 0.3 mol/L 硫酸铜溶液 4 mL 进行络合反应，络合时间分别为 1 min、5 min、10 min、15 min、20 min，再用 25 mL 正己烷萃取 1 次，经无水硫酸钠

过滤脱水，最后定容至 25 mL，得到数据见表 9，可以看出显色时间在 10 min 前，随着时间增加吸光度值变大，显色时间在 10 min 到 20 min 吸光度值达到最大，趋于稳定没有较大波动，因此，本方法显色时间选择为 15 min。

表 9 不同的显色时间对吸光度的影响

显色时间	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
吸光度 1	0.066	0.083	0.101	0.105	0.106
吸光度 2	0.067	0.076	0.105	0.107	0.104
吸光度 3	0.062	0.089	0.106	0.104	0.105

#### 5.6.1.6 反应温度

选取环烷酸浓度为 10 mg/L 的 6 组样品，用氢氧化钾或硫酸溶液调节 pH 值至 9.0~9.5，分别加入 4 mol/L 吡啶溶液 5 mL 和 0.3 mol/L 硫酸铜溶液 4 mL 进行络合反应，反应时间为 15 min，反应温度分别为 10 °C、15 °C、20 °C、25 °C、30 °C、40 °C，再用 25 mL 正己烷萃取 1 次，经无水硫酸钠过滤脱水，最后定容至 25 mL，得到数据见表 10，可以看出，反应温度在 10 °C~20 °C 之间时，随反应温度的升高，吸光度增大；反应温度在 20 °C~30 °C 之间时，吸光度稳定达到最大；温度达到 40 °C 时，络合反应出现沉淀，吸光度明显下降。因此，本方法反应温度为 20 °C~30 °C。

表 10 不同的反应温度对吸光度的影响

反应温度	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	40 °C
吸光度 1	0.094	0.097	0.103	0.107	0.106	0.081
吸光度 2	0.092	0.096	0.106	0.104	0.106	0.076
吸光度 3	0.089	0.098	0.104	0.105	0.105	0.079

#### 5.6.1.7 萃取剂的选择

环烷酸、吡啶与硫酸铜络合物属于非极性物质，因此，需选用非极性溶剂进行萃取。文献中采用石油醚作为萃取剂，国产一般有 30 °C~60 °C、60 °C~90 °C、90 °C~120 °C 等沸程规格，进口还有 40 °C~80 °C、80 °C~120 °C 沸程规格。实验室对目前市售的不同沸程的石油醚均进行了该试验，空白试验的吸光度均为 0，采用不同沸程的石油醚进行试验，对工作曲线的斜率和截距没有影响。但由于石油醚被纳入危险化学品目录，属于公安管控范围，其生产、储存、运输和使用将受到严格的安全管理，经销商需要获得相应的许可证。经过市场调研，目前有石油醚销售许可证的公司很少，因此，编制组又对正己烷进行验证，空白试验的吸光度为 0，与石油醚做萃取剂，测定的相同浓度目标化合物的吸光度值一致。不同萃取剂对不同加标浓度样品测定，加标回收率在 96%~103%，未产生明显差别，具体数据见表 11。因此，最终选用正己烷作为萃取剂。

表 11 不同萃取剂对测定值的影响

平行号		空白加标样品					
		石油醚 (90 °C~120 °C)			正己烷		
		加标 5 mg/L	加标 10 mg/L	加标 30 mg/L	加标 5 mg/L	加标 10 mg/L	加标 30 mg/L
测定 结果 (mg/L)	1	4.5	9.8	30.8	4.7	9.8	30.2
	2	4.4	9.9	31.0	4.8	9.9	31.4
	3	4.7	11.1	29.9	4.6	11.1	31.7
	4	5.2	9.9	29.5	4.4	9.9	31.6
	5	4.8	9.7	31.1	5.2	9.7	31.3
	6	4.9	9.4	31.5	5.1	9.4	29.9
平均值 (mg/L)		4.8	10.0	30.6	4.8	10.0	31.0
加标量 $\mu$ (mg/L)		5	10	30	5	10	30
加标回收率 $P_i$ (%)		96	100	102	96	100	103

## 5.6.1.8 萃取次数的选择

选取环烷酸浓度为 10 mg/L 的样品，取样量为 300 mL，用氢氧化钾或硫酸溶液调节 pH 值至 9.0~9.5，分别加入 4 mol/L 吡啶溶液 5 mL 和 0.3 mol/L 硫酸铜溶液 4 mL 进行络合反应。同一样品用 25 mL 正己烷萃取第 1 次，经无水硫酸钠过滤脱水，最后定容至 25 mL，得到 A 组数据；用 25 mL 正己烷萃取，继续萃取该样品第 2 次，经无水硫酸钠过滤脱水，最后定容至 25 mL，得到 B 组数据；用 25 mL 正己烷萃取，继续萃取该样品第 3 次，经无水硫酸钠过滤脱水，最后定容至 25 mL，得到 C 组数据。另外一组样品用 25 mL 正己烷反复萃取 3 次，合并正己烷，经无水硫酸钠过滤脱水，氮吹，最后定容至 25 mL，得到 D 组数据。实验结果见表 12。从表 12 中得出，经正己烷萃取第 1 次样品回收率在 95%~106%；萃取第 2 次回收率 13%~17%；萃取第 3 次时，均未检出；样品反复萃取 3 次并合并 3 次的正己烷，经无水硫酸钠过滤脱水，氮吹，最后定容至 25 mL 的样品回收率为 100%~104%，与第一次萃取样品回收率基本持平。因此，本方法选择一次萃取的方式。

表 12 不同萃取次数对吸光度的影响

萃取次数 回收率 (%)	A (第 1 次)	B (第 2 次)	C (第 3 次)	D (3 次)
1	105	14	0	104
2	106	14	0	103
3	95	13	0	100
4	101	16	0	102
5	98	14	0	101
6	102	17	0	102

### 5.6.1.9 取样量的确定

10 mg/L 环烷酸样品，取样量分别为 500 mL、300 mL 和 250 mL，用氢氧化钾或硫酸溶液调节样品 pH 值至 9.0~9.5，加入 4 mol/L 氯化钾溶液 5 mL，混匀，再加入 0.3 mol/L 硫酸铜溶液 4 mL 充分混合，使反应完全，移入分液漏斗中，20 ℃~30 ℃环境条件下，静置 15 分钟后，用 25 mL 正己烷进行萃取，充分振摇 5 min，静置分层。结果显示，取样量为 300 mL 和 250 mL 时，正己烷相和水相分层效果良好，无明显乳化现象。而取样量为 500 mL 时，正己烷相和水相分层界面不清晰，正己烷相乳化现象严重，这直接导致了正己烷萃取效率的降低。取样量为 500 mL 时，同时采用增加正己烷量到 50 mL 进行萃取，再用氮吹仪浓缩、定容到 25 mL 进行比色分析，发现较取样量为 250 mL 样品吸光度并没有增加一倍。具体结果见表 13。因为通过增加取样量，加大萃取剂用量后，浓缩进行测定，未能有效改善该方法灵敏度，而且加大了实验操作难度，因此，本方法未选用此种方式进行试验。从而，选择取样量为 250 mL 或 300 mL，用 25 mL 正己烷进行萃取，直接进行定容比色；但为了进一步降低方法检出限，最终选择取样量为 300 mL。

表 13 不同的取样量对测定结果的影响

取样体积 测定浓度	500 mL (增加萃取 剂体积, 浓缩测定)	500 mL	300 mL	250 mL
1	8.4 mg/L	7.1 mg/L	9.8 mg/L	9.6 mg/L
2	8.9 mg/L	6.7 mg/L	9.8 mg/L	9.8 mg/L
3	8.2 mg/L	7.3 mg/L	9.5 mg/L	9.9 mg/L

### 5.6.2 干扰及消除

#### 5.6.2.1 矿物油对样品干扰的预处理及消除

采用实际样品加标，配制含 10 mg/L 浓度的样品。若废水中含有大量的矿物油（肉眼可见油膜），参照 SH/T 0092-1991 中的方法对样品进行脱油处理。首先，样品用氢氧化钾溶液调 pH 值至 9~10 之间，然后用 25 mL 正己烷萃取，静置分层后，收集下层水相。用同体积正己烷反复进行萃取，直至正己烷相滴在滤纸上对光观察不再留有油迹为止。图 10 中比较了不同正己烷萃取次数对实际样品加标回收率的影响。实验结果显示，未经前处理的含油膜样品加标回收率只有 52%，经正己烷萃取脱油后样品的加标回收率明显提高。正己烷萃取 4 次后样品加标回收率可达 83%。对少矿物油污染的水质样品的测定无需前处理过程，加标回收率可达 80% 以上。

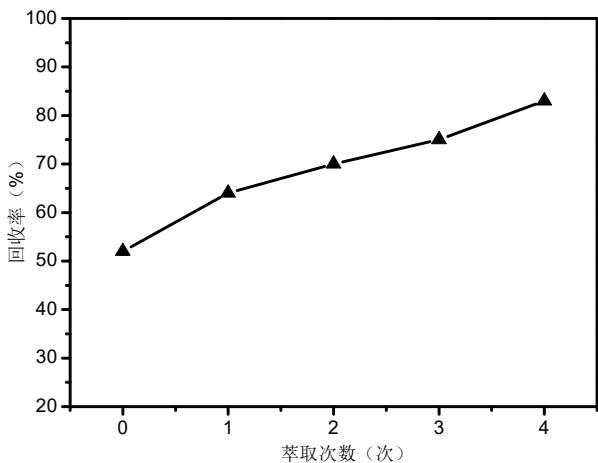


图 10 消除矿物油干扰中正己烷萃取次数对回收率的影响

#### 5.6.2.2 多种金属离子对样品干扰的预处理及消除

配制三份含 10 mg/L 浓度环烷酸的样品，分别加入一定浓度的金属混标（包括 Al、As、B、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Ge、Hg、K、Li、Mg、Mn、Mo、Ni、P、Pb、Pt、Rb、Sb、Se、Sn、Sr、Ti、Tl、V、Zn 等 33 种），按样品分析步骤进行测定，比较金属离子对环烷酸测定的影响。由表 14 可见，当金属混标加入量高达 1 mg/L 时，加标回收率仍能达到 90% 左右。锌、铁、锰等金属离子与吡啶发生的配位反应有酸度等条件要求，生成的配合物的吸收波长也都不同，本标准在最大吸收波长 705 nm 下测定 Cu<sup>2+</sup>-吡啶-环烷酸生成的三元配合物，样品中多种金属离子的存在，未对本标准中三元配合物的吸光度产生明显干扰。

表 14 其他金属离子对环烷酸测定的影响

样品中多种金属浓度 回收率 (%)	0.1 mg/L	0.5 mg/L	1 mg/L
1	98	94	90
2	99	95	89
3	98	94	91

#### 5.6.2.3 腐殖酸和直链脂肪酸对样品干扰的预处理及消除

配制三份含 10 mg/L 浓度环烷酸的样品，分别加入一定量的自制腐殖酸溶液（烂果皮，烂树叶等发酵），按样品分析步骤进行测定，比较腐殖酸对环烷酸测定的影响。由表 15 可见，随着样品中腐殖酸含量的增加，环烷酸样品的回收率逐渐降低，当加入 10 mL 腐殖酸溶液时，环烷酸样品的回收率仍能达到 87% 左右。结果表明，少量腐殖酸的存在并不影响环烷酸的测定，大量的腐殖酸含量会对环烷酸的测定产生负干扰，水中的腐殖酸含量较小，干扰可忽略不计。

表 15 腐殖酸对环烷酸测定的影响

样品中腐殖酸加入量 回收率 (%)	1 mL	5 mL	10 mL
1	98	93	88
2	98	93	89
3	97	92	87

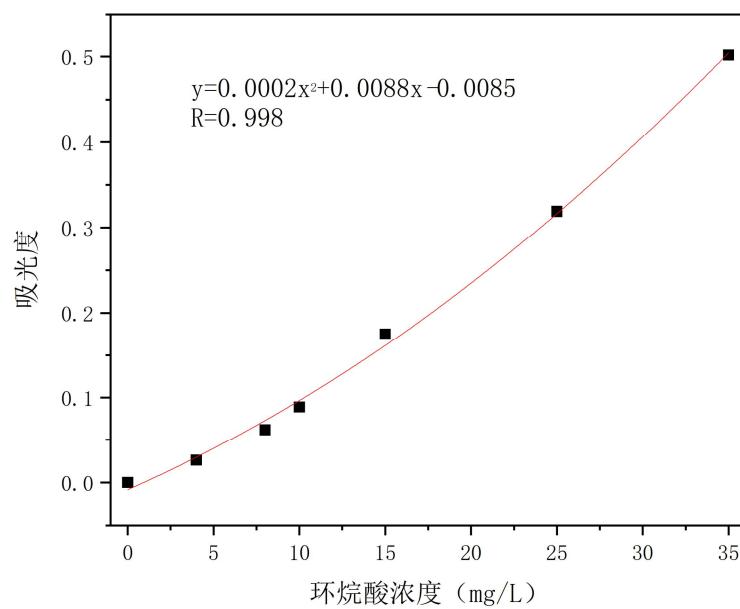
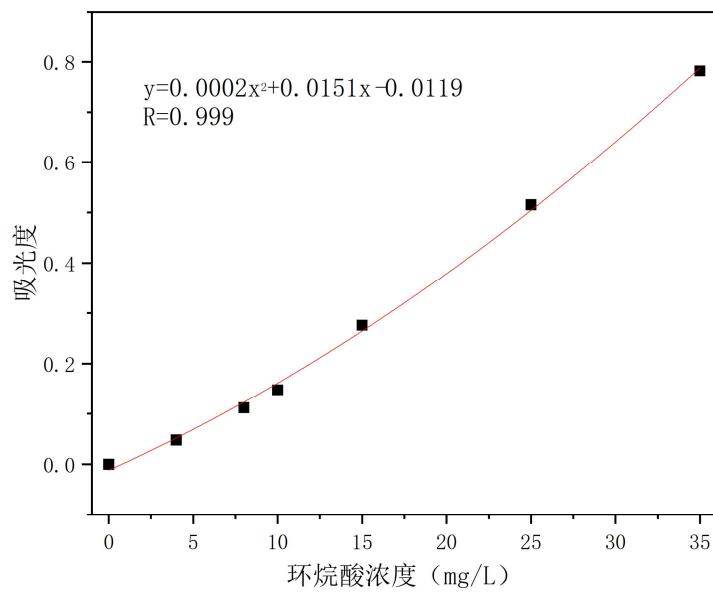
配制三份含 10 mg/L 浓度环烷酸的样品，分别加入一定量的脂肪酸（大豆油中的脂肪酸标准物质），按样品分析步骤进行测定，比较脂肪酸对环烷酸测定的影响。由表 16 可见，随着样品中脂肪酸含量的增加，环烷酸样品的回收率并没有显著的降低，当加入 3 mL 脂肪酸时，环烷酸样品的回收率略有下降，主要是样品中油类含量增大造成的干扰。结果表明，脂肪酸的存在对环烷酸的测定并没有显著影响，水中的脂肪酸含量较小，干扰可忽略不计。

表 16 脂肪酸对环烷酸测定的影响

样品中脂肪酸加入量 回收率 (%)	1 mL	2 mL	3 mL
1	95	95	93
2	96	94	93
3	97	94	92

### 5.6.3 工作曲线的建立

向加入 300 mL 实验用水和人工海水的 500 mL 烧杯中分别准确移取 1.20 mL、2.40 mL、3.00 mL、4.50 mL、7.50 mL、10.50 mL 环烷酸标准使用液，配制成浓度为 4 mg/L、8 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、25 mg/L、35 mg/L 的 2 条标准工作溶液系列。用氢氧化钾或硫酸溶液调节 pH 值至 9.0~9.5，加入 4 mol/L 吡啶溶液 5 mL，混匀，再加入 0.3 mol/L 硫酸铜溶液 4 mL 充分混合，20 ℃~30 ℃ 环境条件下，静置 15 min 后，倒入 1000 mL 分液漏斗中，用 25 mL 正己烷进行萃取，充分振摇 5 min，静置分层。将上层萃取液用无水硫酸钠脱水，收集到 25 mL 比色管中，定容，用 40 mm 比色皿，705 nm 波长处，以正己烷为参比，由低浓度至高浓度测量各标准系列溶液的吸光度。以环烷酸浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，建立实验用水和人工海水的工作曲线，环烷酸浓度在 4 mg/L~35 mg/L 范围内，环烷酸浓度与吸光度呈线性关系，但 4 mg/L 以下浓度与吸光度不呈线性，因此，工作曲线的绘制采用二次拟合，见图 11 和图 12。若样品浓度超出工作曲线范围，则试样应稀释后测定。



## 5.7 结果计算与表示

### 5.7.1 结果计算

取 0 mg/L、1 mg/L、2 mg/L、3 mg/L、4 mg/L、5 mg/L、8 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、

20 mg/L、25 mg/L、30 mg/L、35 mg/L 浓度点，分别采用正己烷、水、空气进行参比，测定吸光度值，绘制工作曲线采用一次拟合见表 17。通过以上数据可以看出，该方法工作曲线线性范围为 4 mg/L 到 35 mg/L，小于 4 mg/L 浓度点吸光度值与该曲线不呈线性，该工作曲线不能通过 0 点，当吸光度值为 0 时，代入工作曲线，为大于检出限数值。采用正己烷、水和空气做参比都无法改变上述问题，只是整体吸光度增加或减少，鉴于萃取剂为正己烷，编制组采用正己烷做参比，尝试工作曲线采用二次拟合方式进行计算，绘制工作曲线采用二次拟合见表 18。

编制组参照《环境空气 降水中阳离子 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ ) 的测定 离子色谱法》(HJ 1005-2018) 中  $\text{NH}_4^+$  的校准曲线采用二次拟合。分光光度法校准曲线采用二次拟合的目的是为了更准确地描述被测物质的浓度（或含量）与分析仪器响应信号值之间的定量关系。当物质浓度与吸光度的关系偏离线性（即不符合比尔定律的线性范围）时，需要考虑二次拟合。对于浓度低的点二次拟合可提升低浓度点的预测精度。校准曲线二次拟合效果可以通过曲线相关系数与 1 的接近程度来判断。实验室对 6 条 0 mg/L、1 mg/L、2 mg/L、3 mg/L、4 mg/L、5 mg/L、8 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、25 mg/L、30 mg/L、35 mg/L 浓度点的校准曲线进行二次拟合，得到相关系数  $r$  值为 0.998~0.999；去掉 1 mg/L、2 mg/L、3 mg/L、5 mg/L、20 mg/L、30 mg/L 六个点，进行拟合得到相关系数  $r$  值为 0.998~0.999。校准曲线经线性拟合后对加标浓度为 1 mg/L、2 mg/L、3 mg/L 的浓度点计算，加标回收率在 75%~126% 之间。

综上所述，校准曲线采用二次拟合计算方式，能有效的解决浓度低的点不呈线性的问题。因此工作曲线的绘制采用二次拟合方式。

样品中环烷酸（以环己基戊酸计）的质量浓度，按照公式（1）计算：

$$\rho = \rho_s \times D \quad (1)$$

式中：  $\rho$  —— 样品中环烷酸的质量浓度，mg/L；

$\rho_s$  —— 由工作曲线得到环烷酸的质量浓度，mg/L；

$D$  —— 稀释倍数。

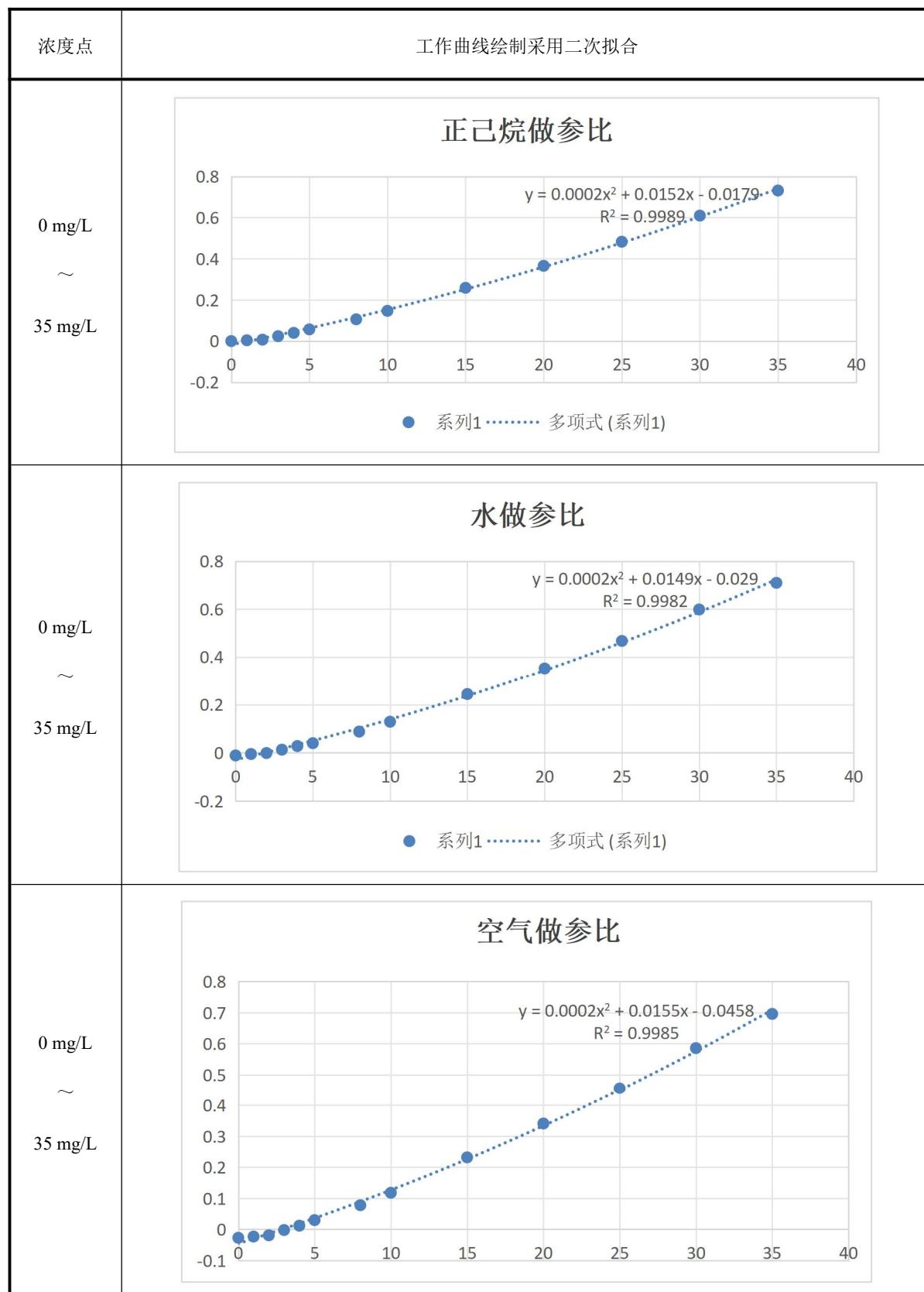
表 17 不同参比物质及浓度区间采用一次拟合绘制的工作曲线

浓度点	工作曲线绘制采用一次拟合
0 mg/L ~ 35 mg/L	<p style="text-align: center;"><b>正己烷做参比</b></p> <p style="text-align: center;"><math>y = 0.0211x - 0.0396</math> <math>R^2 = 0.9936</math></p>
0 mg/L ~ 4 mg/L	<p style="text-align: center;"><b>正己烷做参比</b></p>
4 mg/L ~ 35 mg/L	<p style="text-align: center;"><b>正己烷做参比</b></p> <p style="text-align: center;"><math>y = 0.0222x - 0.0652</math> <math>R^2 = 0.998</math></p>

浓度点	工作曲线绘制采用一次拟合
0 mg/L ~ 35 mg/L	<p style="text-align: center;"><b>水做参比</b></p>
0 mg/L ~ 4 mg/L	<p style="text-align: center;"><b>水做参比</b></p>
4 mg/L ~ 35 mg/L	<p style="text-align: center;"><b>水做参比</b></p>

浓度点	工作曲线绘制采用一次拟合																								
0 mg/L ~ 35 mg/L	<p style="text-align: center;"><b>空气做参比</b></p> <p style="text-align: right;"><math>y = 0.0212x - 0.0669</math> <math>R^2 = 0.9934</math></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>浓度 (mg/L)</th> <th>信号 (y)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>2</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>4</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>6</td><td>0.03</td></tr> <tr><td>8</td><td>0.05</td></tr> <tr><td>10</td><td>0.08</td></tr> <tr><td>15</td><td>0.22</td></tr> <tr><td>20</td><td>0.35</td></tr> <tr><td>25</td><td>0.48</td></tr> <tr><td>30</td><td>0.62</td></tr> <tr><td>35</td><td>0.75</td></tr> </tbody> </table>	浓度 (mg/L)	信号 (y)	0	0.00	2	0.01	4	0.02	6	0.03	8	0.05	10	0.08	15	0.22	20	0.35	25	0.48	30	0.62	35	0.75
浓度 (mg/L)	信号 (y)																								
0	0.00																								
2	0.01																								
4	0.02																								
6	0.03																								
8	0.05																								
10	0.08																								
15	0.22																								
20	0.35																								
25	0.48																								
30	0.62																								
35	0.75																								
0 mg/L ~ 4 mg/L	<p style="text-align: center;"><b>空气做参比</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>浓度 (mg/L)</th> <th>信号 (y)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>-0.030</td></tr> <tr><td>0.5</td><td>-0.028</td></tr> <tr><td>1.0</td><td>-0.025</td></tr> <tr><td>2.0</td><td>-0.020</td></tr> <tr><td>3.0</td><td>-0.015</td></tr> <tr><td>4.0</td><td>-0.010</td></tr> </tbody> </table>	浓度 (mg/L)	信号 (y)	0	-0.030	0.5	-0.028	1.0	-0.025	2.0	-0.020	3.0	-0.015	4.0	-0.010										
浓度 (mg/L)	信号 (y)																								
0	-0.030																								
0.5	-0.028																								
1.0	-0.025																								
2.0	-0.020																								
3.0	-0.015																								
4.0	-0.010																								
4 mg/L ~ 35 mg/L	<p style="text-align: center;"><b>水做参比</b></p> <p style="text-align: right;"><math>y = 0.0223x - 0.0935</math> <math>R^2 = 0.9979</math></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>浓度 (mg/L)</th> <th>信号 (y)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>5</td><td>0.05</td></tr> <tr><td>7</td><td>0.06</td></tr> <tr><td>8</td><td>0.08</td></tr> <tr><td>10</td><td>0.12</td></tr> <tr><td>15</td><td>0.22</td></tr> <tr><td>20</td><td>0.35</td></tr> <tr><td>25</td><td>0.48</td></tr> <tr><td>30</td><td>0.60</td></tr> <tr><td>35</td><td>0.72</td></tr> </tbody> </table>	浓度 (mg/L)	信号 (y)	0	0.00	5	0.05	7	0.06	8	0.08	10	0.12	15	0.22	20	0.35	25	0.48	30	0.60	35	0.72		
浓度 (mg/L)	信号 (y)																								
0	0.00																								
5	0.05																								
7	0.06																								
8	0.08																								
10	0.12																								
15	0.22																								
20	0.35																								
25	0.48																								
30	0.60																								
35	0.72																								

表 18 不同参比物质及浓度区间采用二次拟合绘制的工作曲线



### 5.7.2 结果表示

当环烷酸测定结果小于 100 mg/L 时保留至整数位；当环烷酸测定结果大于或等于 100 mg/L 时保留 3 位有效数字。

## 5.8 方法性能指标试验

### 5.8.1 方法检出限及测定下限的测定

根据 HJ 168 的规定，空白试验中未检测出目标物，按照样品分析的全部步骤，对浓度值或含量为估计方法检出限值 3~5 倍的样品进行  $n$  ( $n \geq 7$ ) 次平行测定。连续分析 7 个空白加标试样，加标浓度为 4 mg/L（其中包括实验用水试样和人工海水试样），计算其标准偏差  $S_i$ ,  $t(6,0.99) = 3.143$ ，方法检出限  $MDL = 3.143 \times S_i$ ，测定下限为检出限的 4 倍。实验室内方法检出限的测定结果，具体见表 19。结果表明：实验室内水中环烷酸方法检出限为 1 mg/L，测定下限为 4 mg/L；海水中环烷酸检出限为 0.8 mg/L，测定下限为 3.2 mg/L。

表 19 环烷酸的检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		实验用水加标试样	人工海水加标试样
测定结果 (mg/L)	1	3.13	4.00
	2	3.37	3.51
	3	3.43	4.00
	4	4.04	4.08
	5	3.55	3.67
	6	3.74	3.92
	7	3.31	3.51
平均值 (mg/L)		3.51	3.81
加标量 (mg/L)		4.0	4.0
标准偏差 $S_i$ (mg/L)		0.30	0.24
t 值		3.143	3.143
检出限 (mg/L)		1.0	0.8
测定下限 (mg/L)		4.0	3.2

### 5.8.2 精密度测定

分别对实验用水及海水空白加标量为 5 mg/L、10 mg/L、30 mg/L 的空白加标样品，重复测定 6 次，相对标准偏差为 5.1%~11.2%，具体见表 20。

选用实际样品地下水、地表水、污水处理厂出水、海水、石油工业废水进行精密度分析，重复测定 6 次，其中只有石油工业废水 2 中检出环烷酸，计算其相对标准偏差为 8.1%，具体见表 21。

分别对地下水、地表水、污水处理厂出水、石油工业废水 1 及海水加标量为 5 mg/L、

10 mg/L、30 mg/L 的基体加标样品，重复测定 6 次，相对标准偏差为 4.3%~11.8%，数据结果见表 22。根据以上数据可以看出，该方法对测定地下水、地表水、生活污水、工业废水及海水中环烷酸有良好的适用性。

表20 空白加标样品精密度测试数据

平行样品编号		实验用水加标试样			人工海水加标试样		
		5 mg/L	10 mg/L	30 mg/L	5 mg/L	10 mg/L	30 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	5.2	10.7	32.3	4.7	10.3	30.7
	2	4.1	9.5	32.1	5.6	9.1	32.9
	3	4.4	9.6	32.9	4.1	9.7	29.7
	4	4.3	10.6	30.3	5.4	11.2	27.8
	5	4.9	9.6	31.3	4.6	9.3	31.3
	6	4.2	9.1	28.6	4.9	8.9	33.8
平均值 (mg/L)		4.5	9.9	31.3	4.9	9.8	31.0
标准偏差 $S_i$ (mg/L)		0.44	0.65	1.58	0.55	0.87	2.17
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		9.6	6.6	5.1	11.2	8.9	7.0

表 21 实际样品精密度测试数据

平行样品编号		地下水	地表水	污水处理厂出水	海水	石油工业废水 1	石油工业废水 2
测定结果 (mg/L)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	8.1
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	8.0
	3	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	7.3
	4	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	7.4
	5	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	8.6
	6	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	6.9
平均值 (mg/L)		—	—	—	—	—	7.7
标准偏差 $S_i$ (mg/L)		—	—	—	—	—	0.62
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		—	—	—	—	—	8.1

表 22 地下水、地表水、生活污水、工业废水及海水加标精密度实验数据

平行号		实际样品加标							
		地下水				地表水			
		样品	加标 5 mg/L	加标 10 mg/L	加标 30 mg/L	样品	加标 5 mg/L	加标 10 mg/L	加标 30 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	未检出	4.3	9.1	31.6	未检出	5.4	10.5	31.6
	2	未检出	4.7	8.6	30.8	未检出	4.4	9.5	30.9
	3	未检出	4.3	9.6	28.9	未检出	4.6	10.2	25.5
	4	未检出	3.8	9.5	29.7	未检出	4.3	9.4	30.4
	5	未检出	4.3	9.6	31.4	未检出	4.9	9.1	27.4
	6	未检出	4.2	9.1	33.7	未检出	4.2	9.2	26.8
	平均值 (mg/L)	未检出	4.3	9.3	31.0	未检出	4.6	9.7	28.8
标准偏差 $S_i$ (mg/L)		—	0.29	0.39	1.67	—	0.45	0.57	2.52
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		—	6.7	4.3	5.4	—	9.7	5.9	8.7

表 22 地下水、地表水、生活污水、工业废水及海水加标精密度实验数据 (续 1)

平行号		实际样品			
		污水处理厂出水			
		样品	加标 5 mg/L	加标 10 mg/L	加标 30 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	未检出	4.6	8.7	30.9
	2	未检出	4.7	9.4	32.1
	3	未检出	4.3	10.2	31.2
	4	未检出	4.2	9.4	29.4
	5	未检出	5.5	11.1	28.5
	6	未检出	5.2	9.2	31.1
	平均值 (mg/L)	未检出	4.8	9.7	30.5
标准偏差 $S_i$ (mg/L)		—	0.51	0.85	1.32
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		—	10.7	8.8	4.3

表 22 地下水、地表水、生活污水、工业废水及海水加标精密度实验数据 (续 2)

平行号		实际样品				
		石油工业废水 1			石油工业废水 2	
		样品	加标 5 mg/L	加标 10 mg/L	加标 30 mg/L	样品 mg/L
测定	1	未检出	4.8	10.5	31.7	8.1

平行号		实际样品			
		石油工业废水 1			石油工业废水 2
		样品	加标 5 mg/L	加标 10 mg/L	加标 30 mg/L
结果 (mg/L)	2	未检出	4.2	10.1	30.5
	3	未检出	5.6	9.5	29.9
	4	未检出	4.9	9.6	28.9
	5	未检出	4.2	8.7	32.6
	6	未检出	4.3	10.3	29.4
	平均值 (mg/L)	——	4.7	9.8	30.5
标准偏差 $S_i$ (mg/L)		——	0.55	0.66	1.41
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		——	11.8	6.7	4.6
					8.1

表 22 地下水、地表水、生活污水、工业废水及海水加标精密度实验数据（续 3）

平行号		实际样品加标		
		海水		
		样品	加标 5 mg/L	加标 10 mg/L
测定 结果 (mg/L)	1	未检出	4.7	10.3
	2	未检出	3.9	9.1
	3	未检出	4.1	8.7
	4	未检出	3.6	8.2
	5	未检出	4.4	9.3
	6	未检出	4.9	9.9
平均值 (mg/L)		未检出	4.3	9.3
标准偏差 $S_i$ (mg/L)		——	0.49	0.77
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		——	11.5	8.3
				5.5

### 5.8.3 正确度测定

分别对地表水、地下水、生活污水、工业废水及海水进行基体加标测定。重复测定 6 次，地下水、地表水、污水处理厂出水、石油工业废水 1 及海水加标量分别为 5 mg/L、10 mg/L、30 mg/L，石油工业废水 2 加标量分别为 5 mg/L、10 mg/L，计算加标回收率为 86%~118%，见表 23。根据以上数据可以看出，该方法对测定地表水、地下水、生活污水、工业废水及海水中环烷酸具有良好的适用性。

表 23 地下水、地表水、生活污水、工业废水及海水加标回收率实验数据

平行号		实际样品						
		地下水			地表水			
		样品	加标 5 mg/L	加标 10 mg/L	加标 30 mg/L	样品	加标 5 mg/L	加标 10 mg/L
测定 结果 (mg/L)	1	未检出	4.3	9.1	31.6	未检出	5.4	10.5
	2	未检出	4.7	8.6	30.8	未检出	4.4	9.5
	3	未检出	4.3	9.6	28.9	未检出	4.6	10.2
	4	未检出	3.8	9.5	29.7	未检出	4.3	9.4
	5	未检出	4.3	9.6	31.4	未检出	4.9	9.1
	6	未检出	4.2	9.1	33.7	未检出	4.2	9.2
平均值 (mg/L)		未检出	4.3	9.3	31.0	未检出	4.6	9.7
加标量 $\mu$ (mg/L)		—	5	10	30	—	5	10
加标回收率 $P_i$ (%)		—	86	93	103	—	92	97
								96

表 23 地下水、地表水、生活污水、工业废水及海水加标回收率实验数据 (续 1)

平行号		实际样品			
		污水处理厂出水			
		样品	加标 5 mg/L	加标 10 mg/L	加标 30 mg/L
测定 结果 (mg/L)	1	未检出	4.6	8.7	30.9
	2	未检出	4.7	9.4	32.1
	3	未检出	4.3	10.2	31.2
	4	未检出	4.2	9.4	29.4
	5	未检出	5.5	11.1	28.5
	6	未检出	5.2	9.2	31.1
平均值 (mg/L)		未检出	4.8	9.7	30.5
加标量 $\mu$ (mg/L)		—	5	10	30
加标回收率 $P_i$ (%)		—	96	97	102

表 23 地下水、地表水、生活污水、工业废水及海水加标回收率实验数据（续 2）

平行号		实际样品						
		石油工业废水 1			石油工业废水 2			
		样品	加标 5 mg/L	加标 10 mg/L	加标 30 mg/L	样品	加标 5 mg/L	加标 10 mg/L
测定 结果 (mg/L)	1	未检出	4.8	10.5	31.7	8.1	13.8	20.4
	2	未检出	4.2	10.1	30.5	8.0	13.1	17.4
	3	未检出	5.6	9.5	29.9	7.3	13.9	19.6
	4	未检出	4.9	9.6	28.9	7.4	13.9	18.2
	5	未检出	4.2	8.7	32.6	8.6	12.8	19.4
	6	未检出	4.3	10.3	29.4	6.9	13.8	19.1
平均值 (mg/L)		未检出	4.7	9.8	30.5	7.7	13.6	19.0
加标量 $\mu$ (mg/L)		—	5	10	30	—	5.0	10.0
加标回收率 $P_i$ (%)		—	94	98	102	—	118	113

表 23 地下水、地表水、生活污水、工业废水及海水加标回收率实验数据（续 3）

平行号		实际样品			
		海水			
		样品	加标 5 mg/L	加标 10 mg/L	加标 30 mg/L
测定 结果 (mg/L)	1	未检出	4.7	10.3	33.4
	2	未检出	3.9	9.1	30.9
	3	未检出	4.1	8.7	29.7
	4	未检出	3.6	8.2	30.8
	5	未检出	4.4	9.3	28.3
	6	未检出	4.9	9.9	30.8
平均值 (mg/L)		未检出	4.3	9.3	30.7
加标量 $\mu$ (mg/L)		—	5	10	30
加标回收率 $P_i$ (%)		—	86	93	102

## 5.9 质量保证和质量控制

### 5.9.1 校准

结合 6 家实验室工作曲线回归方程的相关系数均大于 0.995, 确定本标准工作曲线回归

方程的相关系数应 $\geq 0.995$ 。6家实验室每批次样品分析测定1个曲线中间浓度点标准溶液，中间点浓度测定偏差范围在-11.4%~+13.6%，确定本方法测定结果与曲线该点浓度的相对误差应在±15%以内。否则，应建立新的工作曲线。

#### 5.9.2 空白试验

样品空白控制指标参照EPA8000C。每20个样品或每批次样品（少于20个）至少分析1个实验室空白，空白中目标化合物的浓度应低于方法检出限。

#### 5.9.3 平行样

对6家实验室精密度数据进行统计，不同水体各实验室内相对标准偏差为1.5%~14.8%，实验室间相对标准偏差为1.6%~12.9%，因此本标准规定，每20个样品或每批次样品（少于20个）应分析测定1个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在±15%以内。

#### 5.9.4 基体加标

对6家实验室正确度数据进行统计，不同水体各实验室加标回收率范围在78%~121%，因此本标准规定，每20个样品或每批次样品（少于20个）应分析测定1个基体加标样品，基体加标回收率应在70%~130%之间。

### 6 方法比对

目前，水质中环烷酸监测尚无现行环境监测分析方法标准，因此方法研究过程中未开展方法比对。

### 7 方法验证

#### 7.1 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织6家有资质的实验室进行方法验证，6家验证单位分别是黑龙江省生态环境监测中心、西藏自治区生态环境监测中心、山西省太原生态环境监测中心、辽宁省大连生态环境监测中心、黑龙江省大庆生态环境监测中心、三亚市环境监测站。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求编制方法验证方案，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按HJ 168-2020要求完成方法验证报告。方法验证报告主要包括检出限、精密度、正确度等验证数据。

##### 7.1.1 方法检出限和测定下限确定

每个实验室按照标准方法的分析步骤测定4 mg/L实验用水和海水加标试样，重复测定7次，将各测定结果换算为样品中的浓度，计算7次测定结果的标准偏差S。按公式 $MDL=t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算检出限。以4倍方法检出限为方法的测定下限。

### 7.1.2 方法准确度

#### (1) 方法精密度

每个实验室配制环烷酸浓度分别为 5 mg/L、10 mg/L 和 30 mg/L 的空白加标样品以及地表水、地下水、生活污水、海水基体加标样品，上述实际样品编制组不进行统一提供，按照标准方法的分析步骤，每个浓度重复测定 6 次，分别计算不同浓度加标样品加标浓度的平均值、标准偏差、相对标准偏差。编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限  $r$  和再现性限  $R$ 。

编制组统一向各实验室提供两种工业废水，工业废水 1 为某石化企业总排口废水，工业废水 2 为某炼化企业未经处理废水，每个实验室需进行实际样品测定及对未检出目标化合物的样品进行基体加标样品测定，按照标准方法的分析步骤，每个浓度重复测定 6 次，分别计算不同浓度加标样品加标浓度的平均值、标准偏差、相对标准偏差。编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限  $r$  和再现性限  $R$ 。

#### (2) 方法正确度

利用精密度实际样品及基体加标样品验证结果，分别计算加标样品的平均值和加标回收率。对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算加标回收率及加标回收率最终值。

## 7.2 方法验证过程

### 7.2.1 方法验证的主要工作过程

(1) 拟定黑龙江省生态环境监测中心、西藏自治区生态环境监测中心、山西省太原生态环境监测中心、辽宁省大连生态环境监测中心、黑龙江省大庆生态环境监测中心、三亚市环境监测站六家验证单位。向验证单位提供标准文本、验证方案、标准溶液和验证报告格式。验证单位按照标准文本准备实验用品，在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

(2) 验证数据收集、确认、汇总和统计。

### 7.2.2 方法验证数据的取舍

- (1) 检出限：考虑到实验室间差异，检出限选取 6 家实验室测定结果中的最大值。
- (2) 以本方法确定的 4 倍检出限为目标物的测定下限。
- (3) 标准编制组在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。
- (4) 方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。

## 7.3 方法验证结论

### 7.3.1 方法检出限及测定下限验证结论

根据 6 家实验室测定的环烷酸检出限数据与加标量相比，均符合 HJ 168-2020 的要求。在没有离群值的情况下，方法检出限选用 6 家实验室中测定的最大值，保留至整数位，即环烷酸的方法检出限为 1 mg/L，测定下限为 4 mg/L。

### 7.3.2 方法准确度验证结论

#### (1) 精密度验证结论

6家实验室对环烷酸加标浓度为5 mg/L、10 mg/L和30 mg/L的空白样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差范围分别为6.1%~14.1%、3.7%~7.5%、1.2%~6.2%；实验室间相对标准偏差分别为4.3%、2.4%、5.9%；重复性限分别为1.2 mg/L、1.4 mg/L、3.4 mg/L；再现性限分别为1.3 mg/L、1.5 mg/L、6.1 mg/L。对环烷酸加标浓度为5 mg/L、10 mg/L和30 mg/L的地表水样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差范围分别为4.0%~10.7%、3.4%~8.0%、1.5%~6.0%；实验室间相对标准偏差分别为5.7%、3.5%、1.6%；重复性限分别为0.9 mg/L、1.5 mg/L、2.9 mg/L；再现性限分别为1.1 mg/L、1.7 mg/L、3.0 mg/L。对环烷酸加标浓度为5 mg/L、10 mg/L和30 mg/L的地下水样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差范围分别为3.2%~11.0%、4.8%~7.5%、2.3%~7.3%；实验室间相对标准偏差分别为3.9%、5.0%、2.0%；重复性限分别为1.0 mg/L、1.8 mg/L、3.9 mg/L；再现性限分别为1.1 mg/L、2.1 mg/L、3.9 mg/L。对环烷酸加标浓度为5 mg/L、10 mg/L和30 mg/L的生活污水样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差范围分别为6.4%~14.8%、3.0%~9.8%、1.5%~5.7%；实验室间相对标准偏差分别为4.4%、7.4%、1.9%；重复性限分别为1.2 mg/L、1.8 mg/L、3.3 mg/L；再现性限分别为1.2 mg/L、2.6 mg/L、3.5 mg/L。对环烷酸加标浓度为5 mg/L、10 mg/L和30 mg/L的海水样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差范围分别为6.0%~14.2%、3.9%~9.9%、1.7%~5.6%；实验室间相对标准偏差分别为9.1%、7.0%、7.2%；重复性限分别为1.3 mg/L、1.6 mg/L、3.2 mg/L；再现性限分别为1.6 mg/L、2.3 mg/L、6.5 mg/L。对环烷酸加标浓度为5 mg/L、10 mg/L和30 mg/L的工业废水1样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差范围分别为6.4%~12.8%、2.0%~7.8%、2.4%~4.4%；实验室间相对标准偏差分别为4.0%、6.3%、5.1%；重复性限分别为1.2 mg/L、1.5 mg/L、2.9 mg/L；再现性限分别为1.2 mg/L、2.2 mg/L、5.1 mg/L。对环烷酸平均浓度为8.4 mg/L的工业废水2样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差范围为2.6%~10.0%；实验室间相对标准偏差为12.9%；重复性限为1.7 mg/L；再现性限为3.4 mg/L。

#### (2) 正确度验证结论

6家实验室对环烷酸加标浓度为5.0 mg/L、10.0 mg/L、30.0 mg/L的地表水样品重复测定6次，加标回收率范围分别为78%~92%、95%~104%、100%~105%；加标回收率最终值分别为87%±10.0%、99%±7.0%、103%±3.4%。对环烷酸加标浓度为5.0 mg/L、10.0 mg/L、30.0 mg/L的地下水样品重复测定6次，加标回收率范围分别为88%~96%、94%~106%、98%~103%；加标回收率最终值分别为92%±7.4%、100%±11.0%、101%±3.8%。对环烷酸加标浓度为5.0 mg/L、10.0 mg/L、30.0 mg/L的生活污水样品重复测定6次，加标回收率范围分别为84%~96%、82%~101%、100%~105%；加标回收率最终值分别为90%±8.0%、96%±14.2%、103%±4.2%。对环烷酸加标浓度为5.0 mg/L、10.0 mg/L、30.0 mg/L的海水样品重复测定6次，加标回收率范围分别为82%~104%、82%~101%、85%~105%；加标回收率最终值分别为90%±16.2%、92%±13.4%、96%±13.8%。对环烷酸加标浓度为5.0 mg/L、10.0 mg/L、30.0 mg/L的工业废水1样品重复测定6次，加标回收率范围分别为84%~94%、86%~103%、92%~106%；加标回收率最终值分别为90%±7.8%、96%±12.4%、

$102\% \pm 10.2\%$ 。对环烷酸加标浓度为 5.0 mg/L 和 10.0 mg/L 的工业废水 2 样品重复测定 6 次，加标回收率范围分别为 98%~120%、80%~121%；加标回收率最终值分别为  $111\% \pm 17.2\%$ 、 $101\% \pm 27.2\%$ 。

## 8 与开题报告的差异说明

- (1) 对环烷酸进行了重新定义描述。
- (2) 环烷酸的标准物质由环戊基乙酸改为环己基戊酸；萃取剂由石油醚改为正己烷。
- (3) 工作曲线计算由一次拟合改为二次拟合。
- (4) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020)，《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。

## 9 标准征求意见稿技术审查情况

- (1) 本标准征求意见稿技术审查工作的情况，审查会纪要。

标准征求意见稿技术审查会专家意见是：1、编制说明中进一步补充环烷酸定义及标准物质选择依据，完善萃取次数、高盐水等干扰消除、低浓度样品定量方法的研究；2、标准文本进一步完善适用范围、干扰与消除、样品的采集和保存、低浓度样品结果计算等内容；3、按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 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。

(2) 标准征求意见稿技术审查时提出的修改意见和建议的协调处理情况。具体内容见表 24。

表 24 标准征求意见稿技术审查时提出的修改意见和建议的协调处理情况

序号	修改意见和建议	意见处理回复
1	结果计算：不建议低浓度点采用单点校准和分段计算，建议工作曲线采用二次拟合进行计算。	<p>参照《环境空气 降水中阳离子 (<math>\text{Na}^+</math>、<math>\text{NH}_4^+</math>、<math>\text{K}^+</math>、<math>\text{Mg}^{2+}</math>、<math>\text{Ca}^{2+}</math>) 的测定 离子色谱法》(HJ 1005-2018) 中 <math>\text{NH}_4^+</math> 的校准曲线采用二次拟合。</p> <p>分光光度法校准曲线采用二次拟合的目的是为了更准确地描述被测物质的浓度（或含量）与分析仪器响应信号值之间的定量关系。当物质浓度与吸光度的关系偏离线性（即不符合比尔定律的线性范围）时，需要考虑二次拟合。对于浓度低的点二次拟合可提升低浓度点的预测精度。校准曲线二次拟合效果可以通过曲线相关系数与 1 的接近程度来判断。</p> <p>实验室对 6 条 0 mg/L、1 mg/L、2 mg/L、3 mg/L、4 mg/L、5 mg/L、8 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、25 mg/L、30 mg/L、35 mg/L 浓度点的校准曲线进行二次拟合，得到相关系数 r 值为 0.998~0.999；去掉 1 mg/L、2 mg/L、3 mg/L、5 mg/L、20 mg/L、30 mg/L 六个点，进行拟合得到相关系数 r 值为 0.998~0.999。校准曲线经线性拟合后对加标浓度为 1 mg/L、2 mg/L、3 mg/L 的浓度点计算，加标回收率在 75%~126% 之间。</p> <p>综上所述，校准曲线采用二次拟合计算方式，能有效的解决浓度低的点不呈线性的问题。因此工作曲线的</p>

序号	修改意见和建议	意见处理回复
		绘制采用二次拟合方式。
2	两个工业来源的工业废水在编制说明内说明具体是什么类型的企业及哪个工段排放的。	已加上两个工业废水来源，一个是石油化学企业总排口废水，一个是炼化处理前废水。
3	文本：术语定义问题，建议将“主要成分为带有环烷环和羧基的酸性含氧化合物”改为“主要成分为带有环烷基和羧基的酸性含氧化合物”。	原定义为： 石油炼制过程 150 °C~350 °C馏分中含有的有机酸及其中和后的有机酸盐，能够与吡啶和硫酸铜反应生成三元配合物，其主要成分为带有环烷环和羧基的酸性含氧化合物。 修改为： 存在于原油、石油炼制和石油化学工业生产过程中的有机酸及有机酸盐，能够与吡啶和硫酸铜反应生成三元配合物，其主要结构为带有环烷基和羧基的酸性含氧化合物。
4	环烷酸的定义，方法对沸程没有选择性，沸程没有必要明确在定义中。	
5	废水、地表水也会有含盐量比较高的情况，建议把氯化钠放到干扰和消除。	文本“5 干扰和消除”中增加“非海水样品含盐量 ≥12‰时会干扰测定，可配制相同含盐量的氯化钠水溶液代替实验用水建立工作曲线，计算样品中环烷酸浓度，消除干扰。”的内容。
6	干扰：因为是络合反应所以其他重金属离子是否存在干扰（锌、铁、锰等会形成配位的重金属离子）。	编制说明中增加“5.6.2.2 多种金属离子对样品干扰的预处理及消除”内容。 配制三份含 10 mg/L 浓度环烷酸的样品，分别加入一定浓度的金属混标（包括 Al、As、B、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Ge、Hg、K、Li、Mg、Mn、Mo、Ni、P、Pb、Pt、Rb、Sb、Se、Sn、Sr、Ti、Tl、V、Zn 等 33 种），按样品分析步骤进行测定，比较金属离子对环烷酸测定的影响。试验结果表明，当金属混标加入量高达 1 mg/L 时，加标回收率仍能达到 90% 左右。锌、铁、锰等金属离子与吡啶发生的配位反应有酸度等条件要求，生成的配合物的吸收波长也都不同，本标准在最大吸收波长 705 nm 处测定 Cu <sup>2+</sup> -吡啶-环烷酸生成的三元配合物，样品中多种金属离子的存在，未对本标准中三元配合物的吸光度产生明显干扰。
7	干扰：应增加干扰试验数据，说明腐殖酸和直链脂肪酸是否有干扰，环烷烃和多环芳烃是否有干扰。应同步测石油类，说明干扰情况。	编制说明中增加“5.6.2.3 腐殖酸和直链脂肪酸对样品干扰的预处理及消除”内容。实验结果表明腐殖酸和直链脂肪酸未对试验产生明显干扰。 环烷烃和多环芳烃不发生络合反应，不存在干扰。石油类的吸收波长在紫外区，不干扰测定。
8	采样时，加入固定剂调节 pH 值 9~10 有点窄，现场采样难控制。	已修改为“样品采集后，加入氢氧化钾溶液，调节 pH 值大于 9”。
9	保存剂中硫酸有没有必要加。	已将保存剂修改为氢氧化钾溶液，去掉了硫酸溶液。
10	建议增加不加固定剂是否满足分析要求。	大量的环烷酸会漂浮在液面上，只有形成盐才能固定在水中，因此，需要加固定剂。
11	建议在样品保存补充不同 pH 值样品保存变化的情况。	已补充，具体见编制说明 5.5.2。
12	重新补充萃取次数和用量的选择条件试验。萃取一次、两次、三次回收率是多少。	已补充，具体见 5.6.1.8。
13	工作曲线最高点浓度为 35 mg/L，精密度和正确度选取的加标高浓度点也为 35 mg/L，但计算数值大于 35 mg/L，已	已进行补充试验，精密度和正确度高浓度点加标浓度采用 30 mg/L 数据，删除 35 mg/L 数据。

序号	修改意见和建议	意见处理回复
	经是标曲的外延，准确度不可靠，按照HJ 168 的要求，最高点大概取到标曲最高点 90%左右，建议补充 30 mg/L 浓度点，进行准确度和精密度测试。	

## 10 标准实施建议

标准为配套《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）中环烷酸监测的分析方法，建议发布后 6 个月开始实施。

## 11 参考文献

- [1]环境保护部.石油化学工业污染物排放标准： GB 31571-2015[S].
- [2]中华人民共和国卫生部. 生活饮用水卫生标准： GB 5749-2022[S].
- [3]李祺等.油田采出水中环烷酸检测方法的研究[D].西安： 西安石油大学， 2018.
- [4]Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration：  
ASTM D664-2011a[S].
- [5]Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration : ASTM  
D974-2022[S].
- [6]Standard Test Method for Acid Number of Crude Oils and Petroleum Products by Catalytic  
Thermometric Titration: ASTM D8045-2023[S].
- [7]Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Semi-Micro Color Indicator  
Titration: ASTM D3339-2021[S].
- [8]ACID NUMBER AND ANPHTHENIC ACIDS BY TITRATION: UOP 565-2005[S].
- [9]ACID NUMBER AND ANPHTHENIC ACIDS BY COLORIMERIC TITRATION: UOP  
565-1992[S].
- [10]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.中国国家标准化管理委员会.轻质石油产品  
酸度测定法： GB/T 258-2016[S].
- [11]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.中国国家标准化管理委员会.石油产品酸值  
的测定 电位滴定法： GB/T 7304-2014[S].
- [12]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.中国国家标准化管理委员会.原油酸值的测  
定 电位滴定法： GB/T 18609-2011[S].
- [13]国家能源局.多元醇酯和双酯燃气涡轮发动机润滑油总酸值测定 自动电位滴定法： SH/T  
0946-2017[S].
- [14]中国石油化工总公司.石油酸检验法： SH/T 0092-1991[S].
- [15]中国石油化工总公司.石油产品总酸值测定法： SH/T 0163-92[S].

- [16]中华人民共和国工业和信息化部.固体环烷酸钴的测定: HG/T 4115-2009[S].
- [17]M.N. Jivraj et al.Naphthenic acids extraction and quantitative analyses with FT-IR spectroscopy[M]. Syncrude Analytical Methods Manual, fourth ed.1997,12 pp.
- [18]Lo Chun Chi et al.Electrospray-Mass Spectrometric Analysis of Reference Carboxylic Acids and Athabasca Oil Sands Naphthenic Acids[J]. Analytical Chemistry.2003.75(23):6394-400.
- [19]Tin-Wing Yen et al.Measuring naphthenic acids concentrations in aqueous environmental samples by liquid chromatography[J]. Journal of Chromatography A. 2004.1033(1):83-90.
- [20]Richard A. Frank et al.Toxicity assessment of collected fractions from an extracted naphthenic acid mixture[J]. Chemosphere.2008.72(9):1309-1314.
- [21]Merlin Mireya et al.Detecting naphthenic acids in waters by gas chromatography-mass spectrometr[J]. Journal of Chromatography A.2007.1140(1-2):225-9.
- [22]Wayne P St. John et al.Analysis and characterization of naphthenic acids by gas chromatography-electron impact mass spectrometry of tert. -butyldimethylsilyl derivatives[J]. Journal of Chromatography A.1998.807(2):241-251.
- [23]Dayue Shang et al. Development of a rapid liquid chromatography tandem mass spectrometry method for screening of trace naphthenic acids in aqueous environments[J]. Journal of Chromatography A.2013.1278:98-107.
- [24]田军等.环烷酸水溶性的分光光度法测定[J].湿法冶金.1997.64(4):63-65.
- [25]陈英等.Cu<sup>2+</sup>、吡啶和环烷酸萃取分光光度法测定 炼油污水中的环烷酸[J].石油化工. 1999.28(2):112-115.
- [26]陈英等.Cu<sup>2+</sup>、吡啶、环烷酸三元配合物的组成研究[J].广东化工.1999.4:24-26.
- [27]吕振波等.炼厂废水中环烷酸的 EIMS 检测分析[J].四川化工.2004.1:40-42.
- [28]蒋梦琪等 . 利用固相萃取和气相色谱—质谱联用法测定水中的环烷酸 [J].2014.42(12):124-125.
- [29]李亚可.废水中典型环烷酸检测技术及催化臭氧降解特性[D].甘肃: 兰州交通大学, 2018.
- [30]张若瑶.CO<sub>2</sub>响应相转移材料的制备及其催化降解环烷酸研究[D].河北: 河北科技大学, 2024.
- [31]林治豪.环烷酸对淡水微藻生理生化特征的影响[J].海洋与湖沼.2023.54:88-97.

附表一

# 方法验证报告

方法名称: 水质 环烷酸的测定 分光光度法

项目承担单位: 黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

验证单位: 黑龙江省生态环境监测中心、西藏自治区生态环境监测中心、

山西省太原生态环境监测中心、辽宁省大连生态环境监测中心、

黑龙江省大庆生态环境监测中心、三亚市环境监测站

项目负责人及职称: 王雅辉 (高级工程师)

通讯地址及电话: 哈尔滨市道里区建国街 68 号 电话: 0451-58756038

报告编写人及职称: 吕立鑫 (工程师)

报告日期: 2025 年 5 月 12 日

## 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 1-1 至附表 1-3。其中实验室编号 1 为黑龙江省生态环境监测中心，编号 2 为西藏自治区生态环境监测中心，编号 3 为山西省太原生态环境监测中心，编号 4 为辽宁省大连生态环境监测中心，编号 5 为黑龙江省大庆生态环境监测中心，编号 6 为三亚市环境监测站。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证实验室	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关工作年限
1	黑龙江省生态环境监测中心	吕冬颖	女	43	高级工程师	有机化学	16
		徐昨非	男	33	助理工程师	应用化学	8
2	西藏自治区生态环境监测中心	王彩红	女	38	工程师	环境科学	10
		李影	女	32	工程师	环境科学	5
		央金拉姆	女	32	工程师	地球科学	4
		陈旭	男	42	助理工程师	环境监测	21
		符晓鹏	男	37	助理工程师	环境监测	15
3	山西省太原生态环境监测中心	刘静文	女	37	高级工程师	化学	7
		任艳芳	女	40	工程师	分析化学	13
		王晓春	女	47	高级工程师	化学	22
4	辽宁省大连生态环境监测中心	杨书东	女	36	工程师	环境工程	12
		陈建宇	男	37	中心分析室负责人	应用化学	14
		刘进阳	男	36	工程师	环境工程	14
		谭少卿	男	39	工程师	环境工程	12
5	黑龙江省大庆生态环境监测中心	连东	男	41	高级工程师	环境科学与工程	15
		张莹	女	38	工程师	环境工程	15
		尹丽珣	女	35	助理工程师	应用化学	11
		张艺文	女	31	助理工程师	生物技术	8
6	三亚市环境监测站	蔡春茂	男	43	水室主任工程师	农药学	16
		陈菲	女	37	水室副主任工程师	应用化学	15
		周士达	男	30	工程师	环境科学	5
		刘志华	女	42	技管室主任工程师	环境工程	17

表 1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
黑龙江省生态环境监测中心	紫外可见分光光度计	UV2700	A11675430482CS	正常
	紫外可见分光光度计	T6	28-1650-01-0488	正常
西藏自治区生态环境监测中心	分光光度计	TU-1901	171901010721	正常
山西省太原生态环境监测中心	分光光度计	V-5800PC	PL1504001	正常
辽宁省大连生态环境监测中心	分光光度计	T6	20-1610-01-0246	正常
黑龙江省大庆生态环境监测中心	可见分光光度计	上海佑科 L5	YJ21202111002	正常
三亚市环境监测站	可见分光光度计	T6	301610010166	正常

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化 处理方法	备注
正己烷	Fisher、色谱纯	无	黑龙江省生态环境监测中心
吡啶	上海阿拉丁生化科技股份有限公司、分析纯	无	
硫酸铜	天津科密欧化学试剂有限公司、分析纯	无	
环己基戊酸	上海阿拉丁生化科技股份有限公司、纯度 98%	无	
正己烷	阿法埃莎（中国）化学有限公司、色谱纯	无	西藏自治区生态环境监测中心
吡啶	上海阿拉丁生化科技股份有限公司、分析纯	无	
硫酸铜	上海阿拉丁生化科技股份有限公司、分析纯	无	
环己基戊酸	上海阿拉丁生化科技股份有限公司、纯度 98%	无	
正己烷	Fisher、色谱纯	无	山西省太原生态环境监测中心
吡啶	国药集团化学试剂有限公司、分析纯	无	
硫酸铜	北京市百灵威科技有限公司、分析纯	无	
环己基戊酸	上海阿拉丁生化科技股份有限公司、纯度 98%	无	
正己烷	默克、色谱纯	无	辽宁省大连生态环境监测中心
吡啶	上海阿拉丁生化科技股份有限公司、分析纯	无	
硫酸铜	天津市化学试剂供销公司、分析纯	无	
环己基戊酸	上海阿拉丁生化科技股份有限公司、纯度 98%	无	
正己烷	西格玛、色谱纯	无	黑龙江省大庆生态环境监测中心
吡啶	上海阿拉丁生化科技股份有限公司、分析纯	无	
硫酸铜	天津科密欧化学试剂有限公司、分析纯	无	
环己基戊酸	上海阿拉丁生化科技股份有限公司、纯度 98%	无	

名称	厂家、规格	纯化 处理方法	备注
正己烷	MACKLIN、色谱纯	无	三亚市环境监测站
吡啶	南京化学试剂股份有限公司、分析纯	无	
硫酸铜	国药集团化学试剂有限公司, 500 g	无	
环己基戊酸	上海阿拉丁生化科技股份有限公司、纯度 98%	无	

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

各验证实验室按照本标准中样品分析的全部步骤, 对 7 个空白环烷酸加标 4 mg/L 样品进行测定, 计算环烷酸的方法检出限和测定下限。实验结果见表 1-4~1-9。实验用水加标测定检出限为 0.8~1.0 mg/L, 人工海水加标测定检出限为 0.8~1mg/L。

表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 黑龙江省生态环境监测中心

测试日期: 2025 年 4 月 27 日

平行样品编号	空白加标试样 4 mg/L	海水加标试样 4 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	3.87
	2	3.61
	3	3.67
	4	4.06
	5	3.42
	6	3.55
	7	3.22
平均值 $x_i$ (mg/L)	3.63	3.49
标准偏差 $S_i$ (mg/L)	0.28	0.30
$t$ 值	3.143	3.143
计算的方法检出限 (mg/L)	0.9	1.0
测定下限 (mg/L)	3.6	4.0

表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：西藏自治区生态环境监测中心

测试日期：2025 年 5 月 6 日

平行样品编号		空白加标试样 4 mg/L	海水加标试样 4 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	3.69	3.29
	2	3.62	4.06
	3	3.90	3.77
	4	3.97	3.58
	5	3.27	3.48
	6	3.48	3.77
	7	3.20	3.29
平均值 $\bar{x}_t$ (mg/L)		3.59	3.61
标准偏差 $S_t$ (mg/L)		0.29	0.28
$t$ 值		3.143	3.143
计算的方法检出限 (mg/L)		1.0	0.9
测定下限 (mg/L)		4.0	3.6

表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：山西省太原生态环境监测中心

测试日期：2025 年 5 月 9 日

平行样品编号		空白加标试样 4 mg/L	海水加标试样 4 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	3.13	3.75
	2	3.21	3.88
	3	3.72	3.24
	4	3.58	3.50
	5	3.43	4.12
	6	4.01	3.50
	7	3.65	3.37
平均值 $\bar{x}_t$ (mg/L)		3.53	3.62
标准偏差 $S_t$ (mg/L)		0.30	0.31
$t$ 值		3.143	3.143
计算的方法检出限 (mg/L)		1.0	1.0
测定下限 (mg/L)		4.0	4.0

表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2025 年 5 月 12 日

平行样品编号	空白加标试样 4 mg/L	海水加标试样 4 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	3.66
	2	4.04
	3	4.23
	4	3.47
	5	3.56
	6	3.85
	7	3.37
平均值 $x_i$ (mg/L)	3.74	3.50
标准偏差 $S_i$ (mg/L)	0.31	0.25
$t$ 值	3.143	3.143
计算的方法检出限 (mg/L)	1.0	0.8
测定下限 (mg/L)	4.0	3.2

表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：黑龙江省大庆生态环境监测中心

测试日期：2025 年 4 月 16 日

平行样品编号	空白加标试样 4 mg/L	海水加标试样 4 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	4.32
	2	4.25
	3	4.31
	4	4.18
	5	3.76
	6	3.95
	7	3.63
平均值 $x_i$ (mg/L)	4.06	4.17
标准偏差 $S_i$ (mg/L)	0.28	0.30
$t$ 值	3.143	3.143
计算的方法检出限 (mg/L)	0.9	1.0
测定下限 (mg/L)	3.6	4.0

表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：三亚市环境监测站

测试日期：2025 年 4 月 24 日

平行样品编号	空白加标试样 4 mg/L		海水加标试样 4 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	3.27	3.29
	2	3.54	3.29
	3	3.80	3.62
	4	3.67	3.87
	5	3.47	3.04
	6	3.67	3.46
	7	3.14	3.62
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		3.51	3.46
标准偏差 $S_i$ (mg/L)		0.24	0.27
$t$ 值		3.143	3.143
计算的方法检出限 (mg/L)		0.8	0.9
测定下限 (mg/L)		3.2	3.6

### 1.3 方法精密度测试原始数据

6 家实验室对实际水样加标样品进行精密度测试。加标浓度分为低、中、高 3 个浓度水平 6 次重复测定的平均值、相对标准偏差等结果见表 1-10~1-15。

表 1-10 精密度测试数据表

验证单位: 黑龙江省生态环境监测中心

测试日期: 2025 年 4 月 27 日

水样分类	加标浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/kg)						平均值 (mg/L)	标准偏差 $S_i$ (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
空白加标 试样	5.0	4.8	4.6	4.8	4.5	4.1	4.8	4.6	0.28	6.1
	10.0	10.0	10.5	9.4	9.7	9.9	10.5	10.0	0.44	4.4
	30.0	30.6	32.1	29.6	30.7	31.9	29.7	30.8	1.06	3.4
地表水加 标试样	5.0	4.8	4.2	5.0	4.1	4.6	4.1	4.5	0.39	8.7
	10.0	10.7	10.5	9.9	10.0	10.6	10.9	10.4	0.40	3.8
	30.0	30.4	30.1	31.3	30.8	31.2	30.7	30.8	0.46	1.5
地下水加 标试样	5.0	4.8	4.1	4.3	4.4	4.1	4.8	4.4	0.32	7.3

水样分类	加标浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/kg)						平均值 (mg/L)	标准偏差 $S_i$ (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
	10.0	10.1	10.4	9.6	9.0	10.6	10.4	10.0	0.61	6.1
	30.0	29.9	29.5	30.5	30.9	30.4	29.0	30.0	0.70	2.3
生活污水 加标试样	5.0	4.5	4.2	4.1	5.1	4.2	4.8	4.5	0.40	8.9
	10.0	9.8	10.5	10.4	10.0	9.7	10.0	10.1	0.32	3.2
	30.0	30.8	29.5	30.6	30.4	31.5	29.6	30.4	0.76	2.5
海水加标 试样	5.0	4.0	4.1	4.5	4.3	3.8	4.0	4.1	0.25	6.0
	10.0	9.8	10.0	10.2	9.1	9.8	8.6	9.6	0.60	6.4
	30.0	25.4	25.7	26.9	25.4	24.9	24.5	25.5	0.84	3.3
工业废水 1 加标试样	5.0	4.3	4.1	4.6	4.5	4.8	4.1	4.4	0.28	6.4
	10.0	10.0	10.9	10.0	10.2	10.0	10.7	10.3	0.40	3.9
	30	30.5	29.6	30.9	30.4	31.3	29.2	30.3	0.79	2.6
工业废水 2 试样	/	9.0	8.9	8.5	7.8	7.5	8.6	8.4	0.60	7.1

表 1-11 精密度测试数据表

验证单位: 西藏自治区生态环境监测中心

测试日期: 2025 年 5 月 6 日

水样分类	加标浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/kg)						平均值 (mg/L)	标准偏差 $S_i$ (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
空白加标 试样	5.0	4.8	4.6	5.0	4.9	4.2	4.6	4.7	0.29	6.1
	10.0	10.0	9.6	9.8	10.2	10.4	10.6	10.1	0.37	3.7
	30.0	29.5	31.8	30.7	31.1	32.5	30.9	31.1	1.02	3.3
地表水加 标试样	5.0	4.6	4.4	5.0	4.8	4.4	4.2	4.6	0.29	6.3
	10.0	10.6	10.3	9.7	9.9	10.5	10.3	10.2	0.35	3.4
	30.0	29.9	31.3	32.0	31.9	31.4	30.7	31.2	0.79	2.5
地下水加 标试样	5.0	4.2	4.4	4.4	4.5	4.2	4.5	4.4	0.14	3.2
	10.0	10.6	10.9	10.0	9.4	11.1	10.9	10.5	0.66	6.3
	30.0	31.1	30.7	31.7	29.3	31.6	30.2	30.8	0.91	3.0
生活污水 加标试样	5.0	4.8	4.3	4.2	5.0	4.3	4.9	4.6	0.35	7.7

水样分类	加标浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/kg)						平均值 (mg/L)	标准偏差 $S_i$ (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
	10.0	10.3	9.9	9.7	9.9	10.2	10.5	10.1	0.30	3.0
	30.0	31.7	30.7	31.5	31.6	30.9	30.7	31.2	0.47	1.5
海水加标 试样	5.0	4.0	3.6	4.7	4.3	3.8	4.2	4.1	0.39	9.5
	10.0	10.0	10.6	10.3	9.6	10.7	9.1	10.0	0.62	6.1
	30.0	30.6	27.4	28.0	29.1	25.9	28.3	28.2	1.58	5.6
工业废水 1 加标试 样	5.0	4.6	4.2	4.2	5.0	4.3	4.9	4.5	0.36	8.0
	10.0	10.0	9.9	10.9	9.9	10.2	10.4	10.1	0.39	3.8
	30.0	30.1	30.7	33.6	32.7	31.3	30.7	31.5	1.35	4.3
工业废水 2 试样	/	8.8	9.3	8.6	8.1	7.8	8.5	8.5	0.53	6.2

表 1-12 精密度测试数据表

验证单位: 山西省太原生态环境监测中心

测试日期: 2025 年 5 月 9 日

水样分类	加标浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/kg)						平均值 (mg/L)	标准偏差 $S_i$ (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
空白加标 试样	5.0	4.5	5.1	5.5	4.2	5.4	4.7	4.9	0.52	10.6
	10.0	9.8	9.8	9.1	8.8	9.4	9.7	9.4	0.41	4.4
	30.0	34.9	35.8	34.8	35.1	35.5	35.7	35.3	0.42	1.2
地表水加 标试样	5.0	4.4	4.8	4.2	4.2	5.3	4.0	4.5	0.48	10.7
	10.0	10.0	9.7	9.1	9.0	9.8	9.5	9.5	0.40	4.2
	30.0	31.2	30.1	30.2	31.3	31.8	30.0	30.8	0.76	2.5
地下水加 标试样	5.0	4.9	5.2	4.3	5.6	4.7	4.2	4.8	0.53	11.0
	10.0	9.6	8.8	10.0	9.0	9.6	9.2	9.4	0.45	4.8
	30.0	29.3	31.5	30.5	29.2	31.4	29.7	30.3	1.03	3.4
生活污水 加标试样	5.0	4.5	4.4	4.1	4.9	4.6	4.2	4.5	0.29	6.4

水样分类	加标浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/kg)						平均值 (mg/L)	标准偏差 $S_i$ (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
	10.0	9.7	9.0	9.2	9.2	9.4	10.3	9.5	0.47	4.9
	30.0	31.1	30.4	32.6	32.0	30.9	32.6	31.6	0.93	2.9
海水加标 试样	5.0	5.1	4.4	4.8	3.8	4.7	4.6	4.6	0.44	9.6
	10.0	9.7	9.1	9.3	8.9	9.1	9.8	9.3	0.36	3.9
	30.0	31.9	31.1	32.2	31.3	31.5	30.8	31.5	0.52	1.7
工业废水 1 加标试 样	5.0	4.3	4.1	5.1	5.5	5.2	4.2	4.7	0.60	12.8
	10.0	9.4	9.2	10.2	10.0	8.7	9.3	9.5	0.55	5.8
	30.0	30.9	30.4	31.3	32.0	30.8	32.4	31.3	0.76	2.4
工业废水 2 试样	/	10.2	9.3	8.0	8.2	9.2	10.1	9.2	0.92	10.0

表 1-13 精密度测试数据表

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心测试日期: 2025 年 5 月 12 日

水样分类	加标浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/kg)						平均值 (mg/L)	标准偏差 $S_i$ (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
空白加标 试样	5.0	4.0	4.4	4.2	5.6	5.3	4.3	4.6	0.65	14.1
	10.0	10.1	9.3	9.4	10.8	10.2	9.7	9.9	0.56	5.7
	30.0	31.9	29.8	30.4	31.3	31.4	30.9	31.0	0.76	2.5
地表水加 标试样	5.0	4.3	3.8	4.0	3.5	3.8	4.2	3.9	0.29	7.4
	10.0	9.3	10.1	8.9	9.5	10.5	9.7	9.7	0.57	5.9
	30.0	31.1	32.5	29.8	32.4	30.6	30.8	31.2	1.06	3.4
地下水加 标试样	5.0	4.4	4.2	4.6	4.8	5.2	4.5	4.6	0.35	7.6
	10.0	9.3	9.8	9.3	10.4	9.0	9.0	9.5	0.54	5.7
	30.0	28.6	29.5	28.2	29.4	29.9	30.0	29.3	0.72	2.5
生活污水 加标试样	5.0	4.6	4.4	4.1	4.2	5.6	5.7	4.8	0.71	14.8

水样分类	加标浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/kg)						平均值 (mg/L)	标准偏差 $S_i$ (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
	10.0	7.3	9.3	7.6	7.9	9.0	8.2	8.2	0.79	9.6
	30.0	30.5	29.2	31.4	31.0	30.8	29.4	30.4	0.89	2.9
海水加标 试样	5.0	4.1	4.2	4.5	4.3	4.2	5.8	4.5	0.64	14.2
	10.0	7.9	8.1	7.7	8.4	8.8	8.5	8.2	0.41	5.0
	30.0	29.7	30.3	30.1	31.1	30.5	29.3	30.2	0.63	2.1
工业废水 1 加标试 样	5.0	4.0	4.7	4.4	4.8	5.3	4.1	4.6	0.49	10.4
	10.0	8.6	8.5	8.7	8.9	8.4	8.6	8.6	0.17	2.0
	30.0	30.9	32.2	32.2	32.9	31.1	31.2	31.8	0.80	2.5
工业废水 2 试样	/	9.7	10.0	10.2	9.5	10.0	10.1	9.9	0.26	2.6

表 1-14 精密度测试数据表

验证单位：黑龙江省大庆生态环境监测中心

测试日期：2025 年 4 月 16 日

水样分类	加标浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 $S_i$ (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
空白加标 试样	5.0	4.3	4.2	4.0	4.0	4.6	4.8	4.3	0.33	7.7
	10.0	9.5	9.9	10.0	11.2	9.7	9.0	9.9	0.74	7.5
	30.0	31.9	30.3	31.1	29.9	27.3	32.7	30.5	1.89	6.2
地表水加 标试样	5.0	4.1	4.1	4.3	4.4	4.5	4.4	4.3	0.17	4.0
	10.0	9.5	9.7	10.9	9.4	8.5	9.7	9.6	0.77	8.0
	30.0	32.3	31.1	30.7	31.6	32.3	30.8	31.5	0.72	2.3
地下水加 标试样	5.0	5.2	4.7	4.2	4.5	5.0	5.3	4.8	0.43	9.0
	10.0	11.1	9.7	10.1	8.9	9.9	9.4	9.9	0.74	7.5
	30.0	33.0	29.3	33.4	28.9	32.7	28.6	31.0	2.27	7.3
生活污水 加标试样	5.0	4.5	4.0	4.1	4.1	4.7	5.0	4.4	0.40	9.1

水样分类	加标浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 $S_i$ (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
	10.0	8.8	10.3	10.2	10.6	8.8	8.5	9.5	0.93	9.8
	30.0	33.0	33.0	30.4	28.9	29.7	32.4	31.2	1.79	5.7
海水加标 试样	5.0	5.2	4.7	5.7	5.9	4.9	5.0	5.2	0.47	9.0
	10.0	10.8	9.8	9.2	9.0	8.3	8.5	9.3	0.92	9.9
	30.0	29.6	28.1	30.8	31.1	27.5	27.9	29.2	1.56	5.3
工业废水 1 加标试 样	5.0	3.9	4.8	4.1	3.9	3.8	4.6	4.2	0.42	10.0
	10.0	8.6	10.2	10.0	9.9	9.0	10.6	9.7	0.76	7.8
	30.0	28.9	26.8	27.0	28.5	27.0	26.6	27.5	0.98	3.6
工业废水 2 试样	/	6.9	6.7	7.7	7.5	6.5	6.8	7.0	0.48	6.9

表 1-15 精密度测试数据表

验证单位: 三亚市环境监测站

测试日期: 2025 年 4 月 24 日

水样分类	加标浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/kg)						平均值 (mg/L)	标准偏差 $S_i$ (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
空白加标 试样	5.0	4.6	5.1	4.2	5.3	4.3	4.8	4.7	0.44	9.4
	10.0	9.9	10.1	9.2	10.7	9.8	9.9	9.9	0.48	4.8
	30.0	31.5	28.5	32.0	31.0	31.3	28.4	30.5	1.58	5.2
地表水加 标试样	5.0	4.7	4.1	4.1	4.3	4.4	4.9	4.4	0.33	7.5
	10.0	9.5	10.4	10.5	9.7	9.9	9.1	9.9	0.54	5.5
	30.0	27.7	28.3	30.9	32.1	30.0	31.7	30.1	1.80	6.0
地下水加 标试样	5.0	4.5	5.1	4.4	4.5	4.3	4.0	4.5	0.36	8.1
	10.0	10.6	10.4	10.7	9.3	11.5	11.0	10.6	0.74	7.0
	30.0	32.2	27.4	31.6	29.7	30.5	32.0	30.6	1.82	5.9
生活污水 加标试样	5.0	4.2	4.4	4.0	3.9	4.7	4.1	4.2	0.29	6.9

水样分类	加标浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/kg)						平均值 (mg/L)	标准偏差 $S_i$ (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
	10.0	10.1	9.9	10.4	10.2	8.5	10.0	9.9	0.68	6.9
	30.0	27.7	28.6	32.1	31.4	30.1	30.6	30.1	1.67	5.5
海水加标 试样	5.0	4.4	4.7	5.5	4.6	4.0	4.6	4.6	0.49	10.7
	10.0	8.5	8.8	9.4	8.4	8.6	8.2	8.7	0.42	4.8
	30.0	25.9	27.2	27.9	28.8	29.3	28.1	27.9	1.21	4.3
工业废水 1 加标试 样	5.0	4.1	4.9	4.4	4.8	5.0	4.5	4.6	0.34	7.4
	10.0	10.2	10.2	9.6	8.7	8.6	8.9	9.4	0.73	7.8
	30.0	32.9	30.7	30.4	30.6	29.5	29.0	30.5	1.35	4.4
工业废水 2 试样	/	7.5	7.1	8.1	6.4	7.3	7.9	7.4	0.61	8.2

#### 1.4 方法正确度及实际样品测试原始数据

将 6 家实验室环烷酸实际水样加标回收率数据进行汇总，其结果见表 1-16~1-21。

表 1-16 实际样品加标测试数据表

验证单位：黑龙江省生态环境监测中心

测试日期：2025 年 4 月 27 日

平行号		地表水						地下水					
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品										
测定结果 (mg/L)	1	未检出	4.8	未检出	10.7	未检出	30.4	未检出	4.8	未检出	10.1	未检出	29.9
	2	未检出	4.2	未检出	10.5	未检出	30.1	未检出	4.1	未检出	10.4	未检出	29.5
	3	未检出	5.0	未检出	9.9	未检出	31.3	未检出	4.3	未检出	9.6	未检出	30.5
	4	未检出	4.1	未检出	10.0	未检出	30.8	未检出	4.4	未检出	9.0	未检出	30.9
	5	未检出	4.6	未检出	10.6	未检出	31.2	未检出	4.1	未检出	10.6	未检出	30.4
	6	未检出	4.1	未检出	10.9	未检出	30.7	未检出	4.8	未检出	10.4	未检出	29.0
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $y_i$ (mg/L)		——	4.5	——	10.4	——	30.8	——	4.4	——	10.0	——	30.0
加标量 $\mu$ (mg/L)		5.0		10.0		30.0		5.0		10.0		30.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		90		104		103		88		100		100	

表 1-16 实际样品加标测试数据表（续 1）

验证单位：黑龙江省生态环境监测中心

测试日期：2025 年 4 月 27 日

平行号		生活污水						海水					
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品										
测定结果 (mg/L)	1	未检出	4.5	未检出	9.8	未检出	30.8	未检出	4.0	未检出	9.8	未检出	25.4
	2	未检出	4.2	未检出	10.5	未检出	29.5	未检出	4.1	未检出	10.0	未检出	25.7
	3	未检出	4.1	未检出	10.4	未检出	30.6	未检出	4.5	未检出	10.2	未检出	26.9
	4	未检出	5.1	未检出	10.0	未检出	30.4	未检出	4.3	未检出	9.1	未检出	25.4
	5	未检出	4.2	未检出	9.7	未检出	31.5	未检出	3.8	未检出	9.8	未检出	24.9
	6	未检出	4.8	未检出	10.0	未检出	29.6	未检出	4.0	未检出	8.6	未检出	24.5
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		——	4.5	——	10.1	——	30.4	——	4.1	——	9.6	——	25.5
加标量 $\mu$ (mg/L)		5.0		10.0		30.0		5.0		10.0		30.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		90		101		101		82		96		85	

表 1-16 实际样品加标测试数据表（续 2）

验证单位：黑龙江省生态环境监测中心

测试日期：2025 年 4 月 27 日

平行号		工业废水 1						工业废水 2					
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	未检出	4.3	未检出	10.0	未检出	30.5	9.0	13.2	9.0	19.8	9.0	36.4
	2	未检出	4.1	未检出	10.9	未检出	29.6	8.9	14.3	8.9	17.6	8.9	36.3
	3	未检出	4.6	未检出	10.0	未检出	30.9	8.5	13.0	8.5	20.2	8.5	37.0
	4	未检出	4.5	未检出	10.2	未检出	30.4	7.8	13.6	7.8	20.6	7.8	36.8
	5	未检出	4.8	未检出	10.0	未检出	31.3	7.5	13.2	7.5	18.0	7.5	35.8
	6	未检出	4.1	未检出	10.7	未检出	29.2	8.6	12.7	8.6	17.8	8.6	34.7
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		——	4.4	——	10.3	——	30.3	8.4	13.3	8.4	19.0	8.4	36.2
加标量 $\mu$ (mg/L)		5.0		10.0		30		5.0		10.0		25.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		88		103		101		98		106		111	

表 1-17 实际样品加标测试数据表

验证单位: 西藏自治区生态环境监测中心

测试日期: 2025 年 5 月 6 日

平行号		地表水						地下水					
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品										
测定结果 (mg/L)	1	未检出	4.6	未检出	10.6	未检出	29.9	未检出	4.2	未检出	10.6	未检出	31.1
	2	未检出	4.4	未检出	10.3	未检出	31.3	未检出	4.4	未检出	10.9	未检出	30.7
	3	未检出	5.0	未检出	9.7	未检出	32.0	未检出	4.4	未检出	10.0	未检出	31.7
	4	未检出	4.8	未检出	9.9	未检出	31.9	未检出	4.5	未检出	9.4	未检出	29.3
	5	未检出	4.4	未检出	10.5	未检出	31.4	未检出	4.2	未检出	11.1	未检出	31.6
	6	未检出	4.2	未检出	10.3	未检出	30.7	未检出	4.5	未检出	10.9	未检出	30.2
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		—	4.6	—	10.2	—	31.2	—	4.4	—	10.5	—	30.8
加标量 $\mu$ (mg/L)		5.0		10.0		30.0		5.0		10.0		30.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		92		102		104		88		105		103	

表 1-17 实际样品加标测试数据表（续 1）

验证单位：西藏自治区生态环境监测中心

测试日期：2025 年 5 月 6 日

平行号		生活污水						海水					
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品										
测定结果 (mg/L)	1	未检出	4.8	未检出	10.3	未检出	31.7	未检出	4.0	未检出	10.0	未检出	30.6
	2	未检出	4.3	未检出	9.9	未检出	30.7	未检出	3.6	未检出	10.6	未检出	27.4
	3	未检出	4.2	未检出	9.7	未检出	31.5	未检出	4.7	未检出	10.3	未检出	28.0
	4	未检出	5.0	未检出	9.9	未检出	31.6	未检出	4.3	未检出	9.6	未检出	29.1
	5	未检出	4.3	未检出	10.2	未检出	30.9	未检出	3.8	未检出	10.7	未检出	25.9
	6	未检出	4.9	未检出	10.5	未检出	30.7	未检出	4.2	未检出	9.1	未检出	28.3
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		—	4.6	—	10.1	—	31.2	—	4.1	—	10.1	—	28.2
加标量 $\mu$ (mg/L)		5.0		10.0		30.0		5.0		10.0		30.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		92		101		104		82		101		94	

表 1-17 实际样品加标测试数据表（续 2）

验证单位：西藏自治区生态环境监测中心

测试日期：2025 年 5 月 6 日

平行号		工业废水 1						工业废水 2			
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	未检出	4.6	未检出	10.0	未检出	30.1	8.8	13.8	8.8	19.0
	2	未检出	4.2	未检出	9.9	未检出	30.7	9.3	14.5	9.3	18.6
	3	未检出	4.2	未检出	10.9	未检出	33.6	8.6	13.6	8.6	20.2
	4	未检出	5.0	未检出	9.9	未检出	32.7	8.1	14.0	8.1	20.1
	5	未检出	4.3	未检出	10.2	未检出	31.3	7.8	13.6	7.8	18.9
	6	未检出	4.9	未检出	10.4	未检出	30.7	8.5	12.6	8.5	18.0
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		—	4.5	—	10.2	—	31.5	8.5	13.7	8.5	19.1
加标量 $\mu$ (mg/L)		5.0		10.0		30.0		5.0		10.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		90		102		105		104		106	

表 1-18 实际样品加标测试数据表

验证单位: 山西省太原生态环境监测中心

测试日期: 2025 年 5 月 9 日

平行号		地表水						地下水					
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品										
测定结果 (mg/L)	1	未检出	4.4	未检出	10.0	未检出	31.2	未检出	4.9	未检出	9.6	未检出	29.3
	2	未检出	4.8	未检出	9.7	未检出	30.1	未检出	5.2	未检出	8.8	未检出	31.5
	3	未检出	4.2	未检出	9.1	未检出	30.2	未检出	4.3	未检出	10.0	未检出	30.5
	4	未检出	4.2	未检出	9.0	未检出	31.3	未检出	5.6	未检出	9.0	未检出	29.2
	5	未检出	5.3	未检出	9.8	未检出	31.8	未检出	4.7	未检出	9.6	未检出	31.4
	6	未检出	4.0	未检出	9.5	未检出	30.0	未检出	4.2	未检出	9.2	未检出	29.7
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		——	4.5	——	9.5	——	30.8	——	4.8	——	9.4	——	30.3
加标量 $\mu$ (mg/L)		5.0		10.0		30.0		5.0		10.0		30.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		90		95		103		96		94		101	

表 1-18 实际样品加标测试数据表（续 1）

验证单位：山西省太原生态环境监测中心

测试日期：2025 年 5 月 9 日

平行号		生活污水						海水					
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品										
测定结果 (mg/L)	1	未检出	4.5	未检出	9.7	未检出	31.1	未检出	5.1	未检出	9.7	未检出	31.9
	2	未检出	4.4	未检出	9.0	未检出	30.4	未检出	4.4	未检出	9.1	未检出	31.1
	3	未检出	4.1	未检出	9.2	未检出	32.6	未检出	4.8	未检出	9.3	未检出	32.2
	4	未检出	4.9	未检出	9.2	未检出	32.0	未检出	3.8	未检出	8.9	未检出	31.3
	5	未检出	4.6	未检出	9.4	未检出	30.9	未检出	4.7	未检出	9.1	未检出	31.5
	6	未检出	4.2	未检出	10.3	未检出	32.6	未检出	4.6	未检出	9.8	未检出	30.8
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		——	4.5	——	9.5	——	31.6	——	4.6	——	9.3	——	31.5
加标量 $\mu$ (mg/L)		5.0		10.0		30.0		5.0		10.0		30.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		90		95		105		92		93		105	

表 1-18 实际样品加标测试数据表（续 2）

验证单位：山西省太原生态环境监测中心

测试日期：2025 年 5 月 9 日

平行号		工业废水 1						工业废水 2			
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	未检出	4.3	未检出	9.4	未检出	30.9	10.2	15.8	10.2	16.2
	2	未检出	4.1	未检出	9.2	未检出	30.4	9.3	15.3	9.3	18.1
	3	未检出	5.1	未检出	10.2	未检出	31.3	8.0	13.5	8.0	16.7
	4	未检出	5.5	未检出	10.0	未检出	32.0	8.2	14.0	8.2	17.2
	5	未检出	5.2	未检出	8.7	未检出	30.8	9.2	15.7	9.2	17.4
	6	未检出	4.2	未检出	9.3	未检出	32.4	10.1	15.9	10.1	17.8
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		——	4.7	——	9.5	——	31.3	9.2	15.0	9.2	17.2
加标量 $\mu$ (mg/L)		5.0		10.0		30.0		5.0		10.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		94		95		104		116		80	

表 1-19 实际样品加标测试数据表

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期: 2025 年 5 月 12 日

平行号		地表水						地下水					
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品										
测定结果 (mg/L)	1	未检出	4.3	未检出	9.3	未检出	31.1	未检出	4.4	未检出	9.3	未检出	28.6
	2	未检出	3.8	未检出	10.1	未检出	32.5	未检出	4.2	未检出	9.8	未检出	29.5
	3	未检出	4.0	未检出	8.9	未检出	29.8	未检出	4.6	未检出	9.3	未检出	28.2
	4	未检出	3.5	未检出	9.5	未检出	32.4	未检出	4.8	未检出	10.4	未检出	29.4
	5	未检出	3.8	未检出	10.5	未检出	30.6	未检出	5.2	未检出	9.0	未检出	29.9
	6	未检出	4.2	未检出	9.7	未检出	30.8	未检出	4.5	未检出	9.0	未检出	30.0
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		——	3.9	——	9.7	——	31.2	——	4.6	——	9.5	——	29.3
加标量 $\mu$ (mg/L)		5.0		10.0		30.0		5.0		10.0		30.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		78		97		104		92		95		98	

表 1-19 实际样品加标测试数据表（续 1）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2025 年 5 月 12 日

平行号		生活污水						海水					
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品										
测定结果 (mg/L)	1	未检出	4.6	未检出	7.3	未检出	30.5	未检出	4.1	未检出	7.9	未检出	29.7
	2	未检出	4.4	未检出	9.3	未检出	29.2	未检出	4.2	未检出	8.1	未检出	30.3
	3	未检出	4.1	未检出	7.6	未检出	31.4	未检出	4.5	未检出	7.7	未检出	30.1
	4	未检出	4.2	未检出	7.9	未检出	31.0	未检出	4.3	未检出	8.4	未检出	31.1
	5	未检出	5.6	未检出	9.0	未检出	30.8	未检出	4.2	未检出	8.8	未检出	30.5
	6	未检出	5.7	未检出	8.2	未检出	29.4	未检出	5.8	未检出	8.5	未检出	29.3
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		—	4.8	—	8.2	—	30.4	—	4.5	—	8.2	—	30.2
加标量 $\mu$ (mg/L)		5.0		10.0		30.0		5.0		10.0		30.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		96		82		101		90		82		101	

表 1-19 实际样品加标测试数据表（续 2）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2025 年 5 月 12 日

平行号		工业废水 1						工业废水 2			
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	未检出	4.0	未检出	8.6	未检出	30.9	9.7	15.2	9.7	20.9
	2	未检出	4.7	未检出	8.5	未检出	32.2	10.0	14.7	10.0	22.8
	3	未检出	4.4	未检出	8.7	未检出	32.2	10.2	16.8	10.2	22.1
	4	未检出	4.8	未检出	8.9	未检出	32.9	9.5	15.7	9.5	23.0
	5	未检出	5.3	未检出	8.4	未检出	31.1	10.0	15.4	10.0	21.0
	6	未检出	4.1	未检出	8.6	未检出	31.2	10.1	16.7	10.1	22.3
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		——	4.6	——	8.6	——	31.8	9.9	15.8	9.9	22.0
加标量 $\mu$ (mg/L)		5.0		10.0		30.0		5.0		10.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		92		86		106		118		121	

表 1-20 实际样品加标测试数据表

验证单位: 黑龙江省大庆生态环境监测中心

测试日期: 2025 年 4 月 16 日

平行号		地表水						地下水					
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品										
测定结果 (mg/L)	1	未检出	4.1	未检出	9.5	未检出	32.3	未检出	5.2	未检出	11.1	未检出	33.0
	2	未检出	4.1	未检出	9.7	未检出	31.1	未检出	4.7	未检出	9.7	未检出	29.3
	3	未检出	4.3	未检出	10.9	未检出	30.7	未检出	4.2	未检出	10.1	未检出	33.4
	4	未检出	4.4	未检出	9.4	未检出	31.6	未检出	4.5	未检出	8.9	未检出	28.9
	5	未检出	4.5	未检出	8.5	未检出	32.3	未检出	5.0	未检出	9.9	未检出	32.7
	6	未检出	4.4	未检出	9.7	未检出	30.8	未检出	5.3	未检出	9.4	未检出	28.6
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		——	4.3	——	9.6	——	31.5	——	4.8	——	9.9	——	31.0
加标量 $\mu$ (mg/L)		5.0		10.0		30.0		5.0		10.0		30.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		86		96		105		96		99		103	

表 1-20 实际样品加标测试数据表（续 1）

验证单位：黑龙江省大庆生态环境监测中心

测试日期：2025 年 4 月 16 日

平行号		生活污水						海水					
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品										
测定结果 (mg/L)	1	未检出	4.5	未检出	8.8	未检出	33.0	未检出	5.2	未检出	10.8	未检出	29.6
	2	未检出	4.0	未检出	10.3	未检出	33.0	未检出	4.7	未检出	9.8	未检出	28.1
	3	未检出	4.1	未检出	10.2	未检出	30.4	未检出	5.7	未检出	9.2	未检出	30.8
	4	未检出	4.1	未检出	10.6	未检出	28.9	未检出	5.9	未检出	9.0	未检出	31.1
	5	未检出	4.7	未检出	8.8	未检出	29.7	未检出	4.9	未检出	8.3	未检出	27.5
	6	未检出	5.0	未检出	8.5	未检出	32.4	未检出	5.0	未检出	8.5	未检出	27.9
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		——	4.4	——	9.5	——	31.2	——	5.2	——	9.3	——	29.2
加标量 $\mu$ (mg/L)		5.0		10.0		30.0		5.0		10.0		30.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		88		95		104		104		93		97	

表 1-20 实际样品加标测试数据表（续 2）

验证单位：黑龙江省大庆生态环境监测中心

测试日期：2025 年 4 月 16 日

平行号		工业废水 1						工业废水 2			
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	未检出	3.9	未检出	8.6	未检出	28.9	6.9	13.9	6.9	17.1
	2	未检出	4.8	未检出	10.2	未检出	26.8	6.7	12.4	6.7	17.1
	3	未检出	4.1	未检出	10.0	未检出	27.0	7.7	12.5	7.7	16.2
	4	未检出	3.9	未检出	9.9	未检出	28.5	7.5	13.0	7.5	16.1
	5	未检出	3.8	未检出	9.0	未检出	27.0	6.5	12.8	6.5	16.2
	6	未检出	4.6	未检出	10.6	未检出	26.6	6.8	13.5	6.8	16.0
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		——	4.2	——	9.7	——	27.5	7.0	13.0	7.0	16.5
加标量 $\mu$ (mg/L)		5.0		10.0		30.0		5.0		10.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		84		97		92		120		95	

表 1-21 实际样品加标测试数据表

验证单位: 三亚市环境监测站

测试日期: 2025 年 4 月 24 日

平行号		地表水						地下水					
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品										
测定结果 (mg/L)	1	未检出	4.7	未检出	9.5	未检出	27.7	未检出	4.5	未检出	10.6	未检出	32.2
	2	未检出	4.1	未检出	10.4	未检出	28.3	未检出	5.1	未检出	10.4	未检出	27.4
	3	未检出	4.1	未检出	10.5	未检出	30.9	未检出	4.4	未检出	10.7	未检出	31.6
	4	未检出	4.3	未检出	9.7	未检出	32.1	未检出	4.5	未检出	9.3	未检出	29.7
	5	未检出	4.4	未检出	9.9	未检出	30.0	未检出	4.3	未检出	11.5	未检出	30.5
	6	未检出	4.9	未检出	9.1	未检出	31.7	未检出	4.0	未检出	11.0	未检出	32.0
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		——	4.4	——	9.9	——	30.1	——	4.5	——	10.6	——	30.6
加标量 $\mu$ (mg/L)		5.0		10.0		30.0		5.0		10.0		30.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		88		99		100		90		106		102	

表 1-21 实际样品加标测试数据表（续 1）

验证单位：三亚市环境监测站

测试日期：2025 年 4 月 24 日

平行号		生活污水						海水					
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品										
测定结果 (mg/L)	1	未检出	4.2	未检出	10.1	未检出	27.7	未检出	4.4	未检出	8.5	未检出	25.9
	2	未检出	4.4	未检出	9.9	未检出	28.6	未检出	4.7	未检出	8.8	未检出	27.2
	3	未检出	4.0	未检出	10.4	未检出	32.1	未检出	5.5	未检出	9.4	未检出	27.9
	4	未检出	3.9	未检出	10.2	未检出	31.4	未检出	4.6	未检出	8.4	未检出	28.8
	5	未检出	4.7	未检出	8.5	未检出	30.1	未检出	4.0	未检出	8.6	未检出	29.3
	6	未检出	4.1	未检出	10.0	未检出	30.6	未检出	4.6	未检出	8.2	未检出	28.1
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $y_i$ (mg/L)		——	4.2	——	9.9	——	30.1	——	4.6	——	8.7	——	27.9
加标量 $\mu$ (mg/L)		5.0		10.0		30.0		5.0		10.0		30.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		84		99		100		92		87		93	

表 1-21 实际样品加标测试数据表（续 2）

验证单位：三亚市环境监测站

测试日期：2025 年 4 月 24 日

平行号		工业废水 1						工业废水 2			
		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	未检出	4.1	未检出	10.2	未检出	32.9	7.5	12.8	7.5	18.1
	2	未检出	4.9	未检出	10.2	未检出	30.7	7.1	13.0	7.1	17.9
	3	未检出	4.4	未检出	9.6	未检出	30.4	8.1	14.2	8.1	16.3
	4	未检出	4.8	未检出	8.7	未检出	30.6	6.4	12.4	6.4	17.9
	5	未检出	5.0	未检出	8.6	未检出	29.5	7.3	12.5	7.3	16.5
	6	未检出	4.5	未检出	8.9	未检出	29.0	7.9	12.4	7.9	16.8
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		——	4.6	——	9.4	——	30.5	7.4	12.9	7.4	17.3
加标量 $\mu$ (mg/L)		5.0		10.0		30.0		5.0		10.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		92		94		102		110		99	

## 2 数据汇总

### 2.1 环烷酸检出限数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中检出限的统计，其结果如下表 2-1

表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

6 家实验室检出限		空白检出限 mg/L	海水检出限 mg/L
实验室序号	1	0.9	1.0
	2	1.0	0.9
	3	1.0	1.0
	4	1.0	0.8
	5	0.9	1.0
	6	0.8	0.9
检出限 (mg/L)		1	1
测定下限 (mg/L)		4	4

结论：6 家实验室测定的环烷酸检出限数据与加标量相比，均符合 HJ 168-2020 的要求（加标量在计算检出限的 3~5 倍之间）。在没有离群值的情况下，方法检出限选用 6 家实验室中测定的最大值，保留至整数位。测定下限为 4 倍方法检出限，即环烷酸的方法检出限为 1 mg/L，测定下限为 4 mg/L。

## 2.2 方法精密度数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中精密度的统计，汇总数据见表 2-2。

表 2-2 实验室内、间精密度验证数据汇总表

样品及加标浓度	实验室内	实验室序号						总平均值 (mg/L)	S' (mg/L)	实验室间相对标准偏差 RSD' (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
		1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号					
空白加标样品 5 mg/L	$\bar{x}$ (mg/L)	4.6	4.7	4.9	4.6	4.3	4.7	4.6	0.20	4.3	1.2	1.3
	$S_i$ (mg/L)	0.28	0.29	0.52	0.65	0.33	0.44					
	$RSD_i$ (%)	6.1	6.1	10.6	14.1	7.7	9.4					
地表水加标样品 5 mg/L	$\bar{x}$ (mg/L)	4.5	4.6	4.5	3.9	4.3	4.4	4.4	0.25	5.7	0.9	1.1
	$S_i$ (mg/L)	0.39	0.29	0.48	0.29	0.17	0.33					
	$RSD_i$ (%)	8.7	6.3	10.7	7.4	4.0	7.5					
地下水加标样品 5 mg/L	$\bar{x}$ (mg/L)	4.4	4.4	4.8	4.6	4.8	4.5	4.6	0.18	3.9	1.0	1.1
	$S_i$ (mg/L)	0.32	0.14	0.53	0.35	0.43	0.36					
	$RSD_i$ (%)	7.3	3.2	11.0	7.6	9.0	8.1					
生活污水加标样品	$\bar{x}$ (mg/L)	4.5	4.6	4.5	4.8	4.4	4.2	4.5	0.20	4.4	1.2	1.2

样品及加标浓度	实验室内	实验室序号						总平均值 (mg/L)	S' (mg/L)	实验室间相对标准偏差 RSD' (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
		1号	2号	3号	4号	5号	6号					
5 mg/L	$S_i$ (mg/L)	0.40	0.35	0.29	0.71	0.40	0.29					
	$RSD_i$ (%)	8.9	7.7	6.4	14.8	9.1	6.9					
海水加标样品 5 mg/L	$\bar{x}$ (mg/L)	4.1	4.1	4.6	4.5	5.2	4.6	4.5	0.41	9.1	1.3	1.6
	$S_i$ (mg/L)	0.25	0.39	0.44	0.64	0.47	0.49					
	$RSD_i$ (%)	6.0	9.5	9.6	14.2	9.0	10.7					
工业废水 1 加标样品 5 mg/L	$\bar{x}$ (mg/L)	4.4	4.5	4.7	4.6	4.2	4.6	4.5	0.18	4.0	1.2	1.2
	$S_i$ (mg/L)	0.28	0.36	0.60	0.49	0.42	0.34					
	$RSD_i$ (%)	6.4	8.0	12.8	10.7	10.0	7.4					
工业废水 2 样品	$\bar{x}$ (mg/L)	8.4	8.5	9.2	9.9	7.0	7.4	8.4	1.08	12.9	1.7	3.4
	$S_i$ (mg/L)	0.60	0.53	0.92	0.26	0.48	0.61					
	$RSD_i$ (%)	7.1	6.2	10.0	2.6	6.9	8.2					

表 2-2 实验室内、间精密度验证数据汇总表（续 1）

样品及加标浓度	实验室内	实验室序号						总平均值 (mg/L)	S' (mg/L)	实验室间相对标准偏差 RSD' (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
		1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号					
空白加标样品 10 mg/L	$\bar{x}$ (mg/L)	10.0	10.1	9.4	9.9	9.9	9.9	9.9	0.24	2.4	1.4	1.5
	$S_i$ (mg/L)	0.44	0.37	0.41	0.56	0.74	0.48					
	$RSD_i$ (%)	4.4	3.7	4.4	5.7	7.5	4.8					
地表水加标样品 10 mg/L	$\bar{x}$ (mg/L)	10.4	10.2	9.5	9.7	9.6	9.9	9.9	0.35	3.5	1.5	1.7
	$S_i$ (mg/L)	0.40	0.35	0.40	0.57	0.77	0.54					
	$RSD_i$ (%)	3.8	3.4	4.2	5.9	8.0	5.5					
地下水加标样品 10 mg/L	$\bar{x}$ (mg/L)	10.0	10.5	9.4	9.5	9.9	10.6	10.0	0.50	5.0	1.8	2.1
	$S_i$ (mg/L)	0.61	0.66	0.45	0.54	0.74	0.74					
	$RSD_i$ (%)	6.1	6.3	4.8	5.7	7.5	7.0					
生活污水加标样品 10 mg/L	$\bar{x}$ (mg/L)	10.1	10.1	9.5	8.2	9.5	9.9	9.6	0.71	7.4	1.8	2.6
	$S_i$ (mg/L)	0.32	0.30	0.47	0.79	0.93	0.68					
	$RSD_i$ (%)	3.2	3.0	4.9	9.6	9.8	6.9					

样品及加标浓度	实验室内	实验室序号						总平均值 (mg/L)	S' (mg/L)	实验室间相对标准偏差 RSD' (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
		1号	2号	3号	4号	5号	6号					
海水加标样品 10 mg/L	$\bar{x}$ (mg/L)	9.6	10.0	9.3	8.2	9.3	8.7	9.2	0.64	7.0	1.6	2.3
	$S_i$ (mg/L)	0.60	0.62	0.36	0.41	0.92	0.42					
	$RSD_i$ (%)	6.4	6.1	3.9	5.0	9.9	4.8					
工业废水 1 加标样品 10 mg/L	$\bar{x}$ (mg/L)	10.3	10.1	9.5	8.6	9.7	9.4	9.6	0.60	6.3	1.5	2.2
	$S_i$ (mg/L)	0.40	0.39	0.55	0.17	0.76	0.73					
	$RSD_i$ (%)	3.9	3.8	5.8	2.0	7.8	7.8					

表 2-2 实验室内、间精密度验证数据汇总表 (续 2)

样品及加标浓度	实验室内	实验室序号						总平均值 (mg/L)	S' (mg/L)	实验室间相对标准偏差 RSD' (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
		1号	2号	3号	4号	5号	6号					
空白加标样品 30 mg/L	$\bar{x}$ (mg/L)	30.8	31.1	35.3	31.0	30.5	30.5	31.5	1.86	5.9	3.4	6.1
	$S_i$ (mg/L)	1.06	1.02	0.42	0.76	1.89	1.58					
	$RSD_i$ (%)	3.4	3.3	1.2	2.5	6.2	5.2					
地表水加标样品	$\bar{x}$ (mg/L)	30.8	31.2	30.8	31.2	31.5	30.1	30.9	0.49	1.6	2.9	3.0

样品及加标浓度	实验室内	实验室序号						总平均值 (mg/L)	S' (mg/L)	实验室间相对标准偏差 RSD' (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
		1号	2号	3号	4号	5号	6号					
30 mg/L	$S_i$ (mg/L)	0.46	0.79	0.76	1.06	0.72	1.80					
	$RSD_i$ (%)	1.5	2.5	2.5	3.4	2.3	6.0					
地下水加标样品 30 mg/L	$\bar{x}$ (mg/L)	30.0	30.8	30.3	29.3	31.0	30.6	30.3	0.62	2.0	3.9	3.9
	$S_i$ (mg/L)	0.70	0.91	1.03	0.72	2.27	1.82					
	$RSD_i$ (%)	2.3	3.0	3.4	2.5	7.3	5.9					
生活污水加标样品 30 mg/L	$\bar{x}$ (mg/L)	30.4	31.2	31.6	30.4	31.2	30.1	30.8	0.59	1.9	3.3	3.5
	$S_i$ (mg/L)	0.76	0.47	0.93	0.89	1.79	1.67					
	$RSD_i$ (%)	2.5	1.5	2.9	2.9	5.7	5.5					
海水加标样品 30 mg/L	$\bar{x}$ (mg/L)	25.5	28.2	31.5	30.2	29.2	27.9	28.8	2.07	7.2	3.2	6.5
	$S_i$ (mg/L)	0.84	1.58	0.52	0.63	1.56	1.21					
	$RSD_i$ (%)	3.3	5.6	1.7	2.1	5.3	4.3					
工业废水 1 加标样品 30 mg/L	$\bar{x}$ (mg/L)	30.3	31.5	31.3	31.8	27.5	30.5	30.5	1.57	5.1	2.9	5.1
	$S_i$ (mg/L)	0.79	1.35	0.76	0.80	0.98	1.35					

样品及加标浓度	实验室内	实验室序号						总平均值 (mg/L)	S' (mg/L)	实验室间相对标准偏差 RSD' (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
		1号	2号	3号	4号	5号	6号					
	RSD <sub>i</sub> (%)	2.6	4.3	2.4	2.5	3.6	4.4					

结论：6家实验室对环烷酸平均浓度约为8.4 mg/L的工业废水2样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差范围为2.6%~10.0%；实验室间相对标准偏差分别为12.9%；重复性限分别为1.7 mg/L；再现性限分别为3.4 mg/L。6家实验室对环烷酸加标浓度5.0 mg/L的实验空白样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差为6.1%~14.1%；实验室间相对标准偏差为4.3%；重复性限为1.2 mg/L；再现性限为1.3 mg/L。6家实验室对环烷酸加标浓度5.0 mg/L的地表水样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差为4.0%~10.7%；实验室间相对标准偏差为5.7%；重复性限为0.9 mg/L；再现性限为1.1 mg/L。6家实验室对环烷酸加标浓度5.0 mg/L的地下水样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差为3.2%~11.0%；实验室间相对标准偏差为3.9%；重复性限为1.0 mg/L；再现性限为1.1 mg/L。6家实验室对环烷酸加标浓度5.0 mg/L的生活污水样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差为6.4%~14.8%；实验室间相对标准偏差为4.4%；重复性限为1.2 mg/L；再现性限为1.2 mg/L。6家实验室对环烷酸加标浓度5.0 mg/L的海水样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差为6.0%~14.2%；实验室间相对标准偏差为9.1%；重复性限为1.3 mg/L；再现性限为1.6 mg/L。6家实验室对环烷酸加标浓度5.0 mg/L的工业废水1样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差为6.4%~12.8%；实验室间相对标准偏差为4.0%；重复性限为1.2 mg/L；再现性限为1.2 mg/L。

6家实验室对环烷酸加标浓度10.0 mg/L的实验空白样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差为3.7%~7.5%；实验室间相对标准偏差为2.4%；重复性限为1.4 mg/L；再现性限为1.5 mg/L。6家实验室对环烷酸加标浓度10.0 mg/L的地表水样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差为3.4%~8.0%；实验室间相对标准偏差为3.5%；重复性限为1.5 mg/L；再现性限为1.7 mg/L。6家实验室对环烷酸加标浓度10.0 mg/L的地下水样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差为4.8%~7.5%；实验室间相对标准偏差为5.0%；重复性限为1.8 mg/L；再现性限为2.1 mg/L。6家实验室对环烷酸加标浓度10.0 mg/L的生活污水样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差为3.0%~9.8%；实验室间相对标准偏差为7.4%；重复性限为1.8 mg/L；再现性限为2.6 mg/L。6家实验室对环烷酸加标浓度10.0 mg/L的海水样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差为3.9%~9.9%；实验室间相对标准偏差为7.0%；重复性限为1.6 mg/L；再现性限为2.3 mg/L。6家实验室对环烷酸加标浓度10.0 mg/L的工业废水1样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差为2.0%~7.8%；实验室间相对标准偏差为6.3%；重复性限为1.5 mg/L；再现性限为2.2 mg/L。

6家实验室对环烷酸加标浓度30.0 mg/L的实验空白样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差为1.2%~6.2%；实验室间相对标准偏差为5.9%；

重复性限为 3.4 mg/L；再现性限为 6.1 mg/L。6 家实验室对环烷酸加标浓度 30.0 mg/L 的地表水样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差为 1.5%~6.0%；实验室间相对标准偏差为 1.6%；重复性限为 2.9 mg/L；再现性限为 3.0 mg/L。6 家实验室对环烷酸加标浓度 30.0 mg/L 的地下水样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差为 2.3%~7.3%；实验室间相对标准偏差为 2.0%；重复性限为 3.9 mg/L；再现性限为 3.9 mg/L。6 家实验室对环烷酸加标浓度 30.0 mg/L 的生活污水样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差为 1.5%~5.7%；实验室间相对标准偏差为 1.9%；重复性限为 3.3 mg/L；再现性限为 3.5 mg/L。6 家实验室对环烷酸加标浓度 30.0 mg/L 的海水样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差为 1.7%~5.6%；实验室间相对标准偏差为 7.2%；重复性限为 3.2 mg/L；再现性限为 6.5 mg/L。6 家实验室对环烷酸加标浓度 30.0 mg/L 的工业废水 1 样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差为 2.4%~4.4%；实验室间相对标准偏差为 5.1%；重复性限为 2.9 mg/L；再现性限为 5.1 mg/L。

### 2.3 方法正确度数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中加标回收率的统计，汇总数据见表 2-3。

表 2-3 实际样品方法正确度汇总表

实验室序号	地表水	地下水	生活污水	海水	工业废水 1	工业废水 2
	$P_i$ (%)					
1 号	90	88	90	82	88	98
2 号	92	88	92	82	90	104
3 号	90	96	90	92	94	116
4 号	78	92	96	90	92	118
5 号	86	96	88	104	84	120
6 号	88	90	84	92	92	110
回收率的均值 (%)	87	92	90	90	90	111
回收率的标准偏差 (%)	5.0	3.7	4.0	8.1	3.6	8.6
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	87±10.0	92±7.4	90±8.0	90±16.2	90±7.8	111±17.2
注：实际样品环烷酸加标量为 5 mg/L。						

表 2-3 实际样品方法正确度汇总表（续 1）

实验室序号	地表水	地下水	生活污水	海水	工业废水 1	工业废水 2
	$P_i$ (%)					
1 号	104	100	101	96	103	106
2 号	102	105	101	101	102	106
3 号	95	94	95	93	95	80
4 号	97	95	82	82	86	121
5 号	96	99	95	93	97	95
6 号	99	106	99	87	94	99
回收率的均值 (%)	99	100	96	92	96	101
回收率的标准偏差 (%)	3.5	5.5	7.1	6.7	6.2	13.6
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	99±7.0	100±11.0	96±14.2	92±13.4	96±12.4	101±27.2

实验室序号	地表水	地下水	生活污水	海水	工业废水 1	工业废水 2
	$P_i$ (%)					
注：实际样品环烷酸加标量为 10 mg/L。						

表 2-3 实际样品方法正确度汇总表（续 2）

实验室序号	地表水	地下水	生活污水	海水	工业废水 1
	$P_i$ (%)				
1 号	103	100	101	85	101
2 号	104	103	104	94	105
3 号	103	101	105	105	104
4 号	104	98	101	101	106
5 号	105	103	104	97	92
6 号	100	102	100	93	102
回收率的均值 (%)	103	101	103	96	102
回收率的标准偏差 (%)	1.7	1.9	2.1	6.9	5.1
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	103±3.4	101±3.8	103±4.2	96±13.8	102±10.2
注：地表水、地下水、生活污水、海水、工业废水 1 环烷酸加标量为 30mg/L。					

结论：6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 5.0 mg/L 的地表水、地下水、生活污水、海水、工业废水 1 和工业废水 2 的样品重复测定 6 次，加标回收率均值范围为 87%~112%；实验室间加标回收率标准偏差范围为 3.7%~8.6%，加标回收率最终值为 87%±10.0%、92%±7.4%、90%±8.0%、90%±16.2%、90%±7.8%、111%±17.2%。

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 10.0 mg/L 的地表水、地下水、生活污水、海水、工业废水 1 和工业废水 2 的样品重复测定 6 次，加标回收率均值范围为 92%~101%；实验室间加标回收率标准偏差范围为 3.5%~13.6%，加标回收率最终值为 99%±7.0%、100%±11.0%、96%±14.2%、92%±13.4%、96%±12.4%、101%±27.2。

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 30.0 mg/L 的地表水、地下水、生活污水、海水、工业废水 1 的样品重复测定 6 次，加标回收率均值范围为 96%~103%；实验室间加标回收率标准偏差范围为 1.7%~6.9%，加标回收率最终值为 103%±3.4%、101%±3.8%、103%±4.2%、96%±13.8%、102%±10.2%。

## 2.4 校准曲线数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中校准曲线的统计，汇总数据见表 2-4。

表 2-4 校准控制指标数据汇总表

实验室号	工作曲线相关系数 (实验用水曲线)	中间点浓度测定偏差 (实验用水曲线)	工作曲线相关系数 (海水曲线)	中间点浓度测定偏差 (海水曲线)
1	R=0.9989	+6.5%	R=0.9986	-11.4%
2	R=0.9981	-5.9%	R=0.9986	+4.5%
3	R=0.9992	-12.7%	R=0.9983	+10.9%
4	R=0.9983	+11.1%	R=0.9988	-8.2%
5	R=0.9972	-3.1%	R=0.9993	+13.6%
6	R=0.9994	-7.5%	R=0.9994	+5.4%

结论：6家实验室实验用水和海水工作曲线回归方程的相关系数均大于0.995。每批次样品分析测定1个曲线中间浓度点标准溶液，中间点浓度测定偏差范围在-11.4%~+13.6%。

### 3 方法验证结论

标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。6家实验室验证结果表明：

#### (1) 检出限及测定下限

6家实验室测定的环烷酸检出限数据，均符合HJ 168-2020附录A的要求，测定加标浓度为4 mg/L空白加标样品。方法检出限选用6家实验室中测定的最大值，测定下限为4倍方法检出限，即环烷酸的方法检出限为1 mg/L，测定下限为4 mg/L。

#### (2) 精密度

6家实验室分别对环烷酸加标浓度为5 mg/L、10 mg/L和30 mg/L的空白样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差范围分别为6.1%~14.1%、3.7%~7.5%、1.2%~6.2%；实验室间相对标准偏差分别为4.3%、2.4%、5.9%；重复性限分别为1.2 mg/L、1.4 mg/L、3.4 mg/L；再现性限分别为1.3 mg/L、1.5 mg/L、6.1 mg/L。

6家实验室分别对环烷酸加标浓度为5 mg/L、10 mg/L和30 mg/L的地表水样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差范围分别为4.0%~10.7%、3.4%~8.0%、1.5%~6.0%；实验室间相对标准偏差分别为5.7%、3.5%、1.6%；重复性限分别为0.9 mg/L、1.5 mg/L、2.9 mg/L；再现性限分别为1.1 mg/L、1.7 mg/L、3.0 mg/L。

6家实验室分别对环烷酸加标浓度为5 mg/L、10 mg/L和30 mg/L的地下水样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差范围分别为3.2%~11.0%、4.8%~7.5%、2.3%~7.3%；实验室间相对标准偏差分别为3.9%、5.0%、2.0%；重复性限分别为1.0 mg/L、1.8 mg/L、3.9 mg/L；再现性限分别为1.1 mg/L、2.1 mg/L、3.9 mg/L。

6家实验室分别对环烷酸加标浓度为5 mg/L、10 mg/L和30 mg/L的生活污水样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差范围分别为6.4%~14.8%、3.0%~9.8%、1.5%~5.7%；实验室间相对标准偏差分别为4.4%、7.4%、1.9%；重复性限分别为1.2 mg/L、1.8 mg/L、3.3 mg/L；再现性限分别为1.2 mg/L、2.6 mg/L、3.5 mg/L。

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 5 mg/L、10 mg/L 和 30 mg/L 的海水样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差范围分别为 6.0%~14.2%、3.9%~9.9%、1.7%~5.6%；实验室间相对标准偏差分别为 9.1%、7.0%、7.2%；重复性限分别为 1.3 mg/L、1.6 mg/L、3.2 mg/L；再现性限分别为 1.6 mg/L、2.3 mg/L、6.5 mg/L。

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 5 mg/L、10 mg/L 和 30 mg/L 的工业废水 1 加品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差范围分别为 6.4%~12.8%、2.0%~7.8%、2.4%~4.4%；实验室间相对标准偏差分别为 4.0%、6.3%、5.1%；重复性限分别为 1.2 mg/L、1.5 mg/L、2.9 mg/L；再现性限分别为 1.2 mg/L、2.2 mg/L、5.1 mg/L。

6 家实验室对环烷酸平均浓度约为 8.4 mg/L 的工业废水 2 样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差范围为 2.6%~10.0%；实验室间相对标准偏差为 12.9%；重复性限为 1.7 mg/L；再现性限为 3.4 mg/L。

### (3) 正确度

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 5.0 mg/L、10.0 mg/L、30.0 mg/L 的地表水样品重复测定 6 次，加标回收率范围分别为 78%~92%、95%~104%、100%~105%；加标回收率最终值分别为  $87\% \pm 10.0\%$ 、 $99\% \pm 7.0\%$ 、 $103\% \pm 3.4\%$ 。

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 5.0 mg/L、10.0 mg/L、30.0 mg/L 的地下水样品重复测定 6 次，加标回收率范围分别为 88%~96%、94%~106%、98%~103%；加标回收率最终值分别为  $92\% \pm 7.4\%$ 、 $100\% \pm 11.0\%$ 、 $101\% \pm 3.8\%$ 。

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 5.0 mg/L、10.0 mg/L、30.0 mg/L 的生活污水样品重复测定 6 次，加标回收率范围分别为 84%~96%、82%~101%、100%~105%；加标回收率最终值分别为  $90\% \pm 8.0\%$ 、 $96\% \pm 14.2\%$ 、 $103\% \pm 4.2\%$ 。

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 5.0 mg/L、10.0 mg/L、30.0 mg/L 的海水样品重复测定 6 次，加标回收率范围分别为 82%~104%、82%~101%、85%~105%；加标回收率最终值分别为  $90\% \pm 16.2\%$ 、 $92\% \pm 13.4\%$ 、 $96\% \pm 13.8\%$ 。

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 5.0 mg/L、10.0 mg/L、30.0 mg/L 的工业废水 1 样品重复测定 6 次，加标回收率范围分别为 84%~94%、86%~103%、92%~106%；加标回收率最终值分别为  $90\% \pm 7.8\%$ 、 $96\% \pm 12.4\%$ 、 $102\% \pm 10.2\%$ 。

6 家实验室分别对环烷酸加标浓度为 5.0 mg/L 和 10.0 mg/L 的工业废水 2 样品重复测定 6 次，加标回收率范围分别为 98%~120%、80%~121%；加标回收率最终值分别为  $111\% \pm 17.2\%$ 、 $101\% \pm 27.2\%$ 。

### (4) 校准曲线

6 家实验室实验用水和海水工作曲线回归方程的相关系数均大于 0.995，中间点浓度测定偏差范围在 -11.4%~+13.6%。