

附件五：

《水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法》（征求意见稿）编制说明

《水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法》标准编制组

二〇一〇年八月

项目名称：水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法

项目统一编号：977

承担单位：长春市环境监测中心站

编制组主要成员：王永芝 赵静 于连贵 王璐 刘春阳 李雪花 朱永娟

王琦 李仁声

标准所技术管理承办人：黄翠芳

标准所技术管理负责人：周羽化

标准处项目负责人：谷雪景

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析.....	2
2.1	石油类物质的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3	现行污染物分析方法标准的实施情况和存在问题.....	4
3	国内外相关分析方法研究.....	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2	国内相关分析方法研究.....	6
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	7
4.1	标准制修订的基本原则.....	7
4.2	标准制修订的技术路线.....	7
5	方法研究报告.....	8
5.1	方法研究的目标.....	8
5.2	方法原理.....	9
5.3	试剂和材料.....	9
5.4	仪器和设备.....	10
5.5	样品.....	10
5.6	分析步骤.....	10
6	方法验证.....	18
6.1	方法验证方案.....	18
6.2	方法验证过程.....	19
7	标准实施的建议.....	20
8	参考文献.....	21
附:	方法验证报告.....	23

《水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为了进一步完善国家环境保护标准体系，给环境保护执法和监督管理提供依据，原国家环保总局发布了《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2008]44 号），下达了《水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法》标准修订项目计划，该标准由长春市环境监测中心站独立承担修订工作，项目统一编号为：977。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制小组

2008 年 2 月，长春市环境监测中心接到原国家环保总局下达的环办函[2008]44 号《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》的任务以后，成立了标准编制小组。

（2）查询国内外相关标准和文献资料

在 2008 年 3 月至 6 月期间，根据国家环保标准制修订工作管理办法的相关规定，了解国内目前的相应监测方法，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，认真研究国外相关的标准方法，深入学习现行国标《水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法》（GB/T 16488-1996），与使用现行国标 GB16488-1996 的监测人员进行讨论，了解现行国标在使用过程中存在的问题。

（3）组织专家论证，确定标准制定的技术路线和制定原则

2009 年 6 月组织专家论证，明确了标准修定的技术路线。

（4）研究建立标准方法，进行标准方法论证试验

标准编制组按照计划任务书的要求，结合开题论证意见以及其它制定标准的要求，研究建立标准方法的实验方案，并进行验证试验。

（5）编写标准征求意见稿和编制说明

2009 年 10 月至 2010 年 3 月，编写《水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法》的标准征求意见稿和编制说明。

（6）方法验证工作

2010年1月至3月，组织了6家有资质的实验室进行方法验证，六家实验室都具备了分析石油类化合物的仪器设备和相应的前处理设备，于2010年3月收回了全部验证报告，2010年4月，进行了数据的汇总和数据的数理的分析工作，并编写完成了《水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法》方法验证报告。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 石油类物质的环境危害

石油类物质主要是由烃类化合物组成的一种复杂的混合物，除烃类之外还有含有少量的氧、氮、硫等元素的烃类衍生物。烃类物质一般按结构可分为4类：烷烃、环烷烃、芳香烃、烯烃。石油中的非烃类物质种类繁多，石油类物质组分的复杂性，决定了石油类物质的物理、化学性质的复杂性和多变性。我们通常所接触的石油类物质主要是由碳氢化合物组成；动植物油类主要是饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的甘油三酯，主要来自动物、植物和海洋生物。

石油类物质已被列入我国危险废弃物名录，在危险废弃物名录列入的48种危险物质中，石油类排第八位。石油类污染物的危害主要表现在对人和动物、土壤、和天然水体的危害和影响，石油类物质中的芳香烃类物质对人体的毒性较大，尤其是双环和三环为代表的多环芳烃毒性更大，可以通过呼吸、皮肤粘膜接触、食用含污染物的食物等途径都可能把这些物质引入人体，影响人体多种器官的正常功能，引起的症状包括：皮肤、肺、膀胱和阴囊癌症、接触性皮炎、皮肤过敏、色素沉着和痤疮。

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

油类物质对水的色、味和溶解氧有较大的影响。石油类物质对水生生物的危害甚大，在海水中含油量为0.1mg/L时，24小时能使鱼体产生油臭味。石油粘到鱼鳃上或附在鱼卵上，很快会使鱼窒息死亡，或使孵化受到影响。水体中含有一定量的石油类物质后，会在表面形成厚度不一的油膜，破坏了水体的复氧过程，从而影响水质和水中动、植物的生存。另外石油类物质中的致癌、致畸、致突变物质也会由水中鱼、贝类等生物富集，并通过食物链传递给人体。因此，随着石油类物质的大量开采和广泛使用，随着餐饮业的日益规模化经营，大

量含石油类动植物的污水被排放到环境中去，他们对水体和土壤的污染已成为一个全球关注的、越来越严重的问题。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

石油类和动植物油类是我国环境保护部门评价水质状况、控制水体污染以及控制企业污水排放的重要指标。《地表水环境质量标准》和许多行业污水排放标准都规定了石油类和动植物油类的浓度限值，石油类和动植物油类是环境质量标准和污染物排放标准所要求的监测项目，同时也是环境重点工作涉及的污染物监测项目，因此对石油类和动植物油类的测定方法进行修订，准确测定其含量，有效地为环境管理部门提供技术依据，对环境保护工作具有重要意义。相关环保标准中石油类和动植物油类的浓度限值规定，见表1。

表 1 相关环保标准中石油类和动植物油类的浓度限值

标准名称	标准号	项目名称	浓度限值（单位：mg/L）				
			I类	II类	III类	IV类	V类
地表水环境质量标准	GB3838-2002	石油类	I类	II类	III类	IV类	V类
			≤0.05			≤0.5	≤1.0
海水水质标准	GB3097-1997	石油类	I类	II类	III类	IV类	
			≤0.05		≤0.30	≤0.50	
生活饮用水卫生标准	GB5749-2006	石油类	0.3				
渔业水质标准	GB11607-89	石油类	≤0.05				
农田灌溉水质标准	GB5084-92	石油类	水作		旱作	蔬菜	
			≤5.0		≤10	≤1.0	
污水综合排放标准	GB8978-1996	石油类	一级标准		二级标准	三级标准	
			97.12.31 前建设单位	10	10	30	
		98.1.1 后建设单位	5	10	20		
		动植物油	97.12.31 前建设单位	20	20	100	
98.1.1 后建设单位	10		15	100			
城镇污水处理厂污染物	GB18918-2002	石油类	一级标准		二级标准	三级标准	
			A标准	B标准			
		动植物油	1	3	5	20	

标准名称	标准号	项目名称	浓度限值（单位： mg/L）		
排放标准		石油类(污泥农 用时) (mg/kg 干污泥)	在酸性土壤上 (pH<6.5)	在中性和碱性土壤上 (pH>=6.5)	
			3000	3000	
医疗机构水 污染物排放 标准	GB18466-2005	石油类	传染病、结 核病医疗 机构	5	
			综合医疗 机构和其 他医疗机 构	5（排放标准）	20（预处理标准）
医疗机构水 污染物排放 标准	GB18466-2005	动植 物油	传染病、结 核病医疗 机构	5	
			综合医疗 机构和其 他医疗机 构	5（排放标准）	20（预处理标准）
电镀污染物 排放标准	GB21900-2008	石油类	现有企业	5.0	
			新建企业	3.0	
			特别排放 限值	2.0	
煤炭工业污 染物排放标 准	GB20426-2006	石油类	采煤废水	现有生产线	新建（扩、改）生产线
			选煤废水	10	5
				现有生产线	新（扩、改）建生产线
			10	5	
中药类制药 工业水污染 物排放标准	GB21906-2008	动植 物油	现有企业	10	
			新建企业	5	
			特别排放 限值	5	

2.3 现行污染物分析方法标准的实施情况和存在问题

我国于 1997 年根据国际标准化组织的推荐，颁布了以红外吸收为基础的《水质、石油类和动植物油类的测定 红外光度法》（GB/16488-1996）国家标准，与之前常用的紫外分光光度法相比，红外分光光度法是测定石油类和动植物油类较好的方法，具有灵敏度较高、适

用范围广等优点，现行国标经过十多年的使用，存在很多弊端，问题主要集中在样品的前处理阶段，在萃取剂用量、萃取次数、萃取后定容、层析柱吸附分离效果、方法检出限、非分散红外光度法的适用性等方面都需要进一步完善，这些问题影响了测定结果的准确性，已经不能满足当前环境监测和管理的需要，有必要对其进行修订。

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

红外光度法分为非分散红外光度法和红外分光光度法两种方法，非分散红外光度法利用石油中烷烃的甲基、亚甲基在近红外区 2930 cm^{-1} 附近的特征吸收，红外分光光度法利用烷烃中甲基、亚甲基及芳烃分别在 2960 cm^{-1} 、 2930 cm^{-1} 、 3030 cm^{-1} 处存在的伸缩振动，产生吸收。

国外被广泛使用的以红外吸收为基础的测油方法主要有三个，分别是：

EPA (1978) Method 418.1: Determination of Petroleum Hydrocarbons by Spectrophotometric Infrared (石油类物质的测定 红外分光光度法)。

ASTM (2003) Method D 3921-96: Standard Test Method for Oil and Grease and Petroleum Hydrocarbons in Water, ASTM International (水质 石油类和动植物油类的测定)。

APHA (2000) Method 5520C: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Health Public Association, 20th Edition, Washington DC (水和废水的测定标准方法)。

(1) 方法 EPA (1978) 418.1 简介

EPA 418.1 曾经是美国环境保护署规定的测定水中矿物油的标准方法，广口玻璃瓶采样，采集水样量大约1000ml，在采样瓶的凹液面上做标记，用于实验室分析时确定水样体积，加盐酸至PH小于2，水样转移到分液漏斗中，用30ml三氟三氯乙烷萃取，分离萃取液，再用30ml三氟三氯乙烷萃取一次，萃取液最后定容100ml。在萃取过程中如果发生乳化现象，采用分离萃取液时加入无水硫酸钠破乳化。石油类和动植物油类的分离采用向萃取液中加入硅酸镁，然后磁力搅拌。(硅酸镁加热处理后，用其重量1~2%的水进行活化。方法使用标准物质是：氯代苯、异辛烷和正十六烷(体积比2:3:3)的混合物作为标准物质。方法的测定下限是0.2mg/L，当萃取液的吸光度大于0.8时，要进行稀释处理。

由于石油类物质是烃类物质的混合物，组成成分非常复杂，不同的烃类化合物吸收峰位置和吸收强度存在差异，对于组成变化较大的工业废水和成分复杂的环境水体，采用红外分光光度法，实验室间测量结果的可比性和准确性都不理想，而且方法中所使用的萃取剂三氟三氯乙烷是蒙特利尔协议中要求逐渐淘汰的化学物质，2005年12月31日，美国环境保护署宣布停止使用以三氟三氯乙烷为萃取剂的红外光度法(METHOD 413.2和METHOD 418.1)，取而代之的测定油类的方法是重量法(METHOD 1664A)和气相色谱法(METHOD 8015B)，国际标准化组织目前使用的测油方法也是气相色谱法，方法号是ISO9377-2。

(2) 方法 ASTM D 3921-96简介

ASTM D3921-96是国际试验与材料学会于2003年重新修订推出的以红外吸收为基础测定水和废水中油类物质的方法，该方法简要过程如下：

玻璃瓶采样，采样瓶盖要求带有螺纹、内衬聚四氟乙烯，采集水样量大约750ml，加硫酸至PH小于2，直接向采样瓶中加入萃取剂三氟三氯乙烷30ml，然后将萃取液转移到分液漏斗中，分离萃取液，在分液漏斗中再用30ml三氟三氯乙烷萃取一次，萃取液最后定容100ml，水相转移到量筒中，确定水样的体积（对于测定油类的水样在实验室中不能再分样）。在萃取过程中如果发生乳化现象，采用离心法破乳化。石油类和动植物油的分离采用向萃取液中加入硅酸镁，然后磁力搅拌。（硅酸镁加热处理后，用其重量2%的水进行活化。方法使用标准物质的原则：如果水样中待测定的油类成分已知，使用与待测成分相同的标准物质，水样中待测定的油类成分未知，使用异辛烷和正十六烷（体积比1:1）的混合物作为标准物质。方法的测定范围是0.5~100mg/L。

(3) 方法APHA 5520C简介

APHA 5520C是美国公共卫生协会在1999年推出的测定水和废水中油类物质的标准方法，该方法在很多国家和地区被广泛使用，我国香港地区在从1986年到2005年之间进行的《河溪水质20年监测》项目中关于油类物质的测定所使用的就是该方法，该方法简要步骤如下：广口玻璃瓶采样，采集水样量大约1000ml，在样品瓶的凹液面上做标记或者称量样品瓶的重量，用于分析时确定水样体积，加盐酸或硫酸至PH小于2，水样转移到分液漏斗中，用30ml三氟三氯乙烷萃取，分离萃取液，再用30ml三氟三氯乙烷萃取一次，萃取液最后定容100ml。在萃取过程中如果发生乳化现象，使用离心机离心萃取液破除乳化现象。石油类和动植物油的分离采用向萃取液中加入硅酸镁，然后磁力搅拌。（硅酸镁加热处理后，不加水进行活化）。方法使用标准物质的原则：如果水样中待测定的油类成分已知，使用与待测成分相同的标准物质，水样中待测定的油类成分未知，使用标准物质是：苯、异辛烷和正十六烷（体积比25:37.5:37.5）的混合物作为标准物质。方法的测定下限是0.2mg/L，当萃取液的吸光度大于0.8时，要进行稀释处理。

3.2 国内相关分析方法研究

目前我国使用的石油类分析方法主要有重量法和红外分光光度法，重量法是常用的分析方法，不受油品的限制，但灵敏度低，不能测定沸点低于萃取剂沸点组分，只适用于测定5 mg/L以上的含油水样。我国自从1997年颁布了以红外光度法为基础的《水质、石油类和动植物油类的测定 红外光度法》（GB/16488-1996）国家标准，目前广泛使用的测油方法就是现行国标，现行国标主要分析步骤是：样品采集、水样萃取、吸附分离、红外测定。

目前石油类和动植物油类的分析仪器主要是国产的红外分光测油仪，萃取剂是四氯化碳，现行国标经过十多年的使用，存在很多问题，各使用单位都没有严格按照标准方法进行分析样品，问题主要集中在样品的前处理阶段，在萃取剂用量、萃取次数、萃取剂定容、动

植物油的分离方法、方法检出限等方面都需要进一步完善。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

- (1) 引用国外相关标准分析方法中的先进内容，结合国情，确保标准的适用性；
- (2) 满足相关环保标准和环保工作的要求；
- (3) 确保标准的科学性：方法的准确度、精密度和灵敏度达到国外同类方法的同等水平；
- (4) 确保标准的可操作性：建立的标准分析方法符合我国目前检测设备仪器和试剂、材料的供应条件；
- (5) 确保标准的普遍实用性：建立的标准分析方法符合监测行业人员的技术水平，能被国内主要的环境分析实验室所使用并达到所规定的要求。

4.2 标准制修订的技术路线

本标准的修订是在国内外相关文献的基础上，编制标准草案，进行试验的准备、开展实验及对实验结果进行分析，通过标准验证试验，完成标准征求意见稿的意见征求、汇总、修订，完成标准送审稿的编制，通过在标准送审稿的会议评审，完成标准报批稿的编制。具体技术路线图见图 4.1。

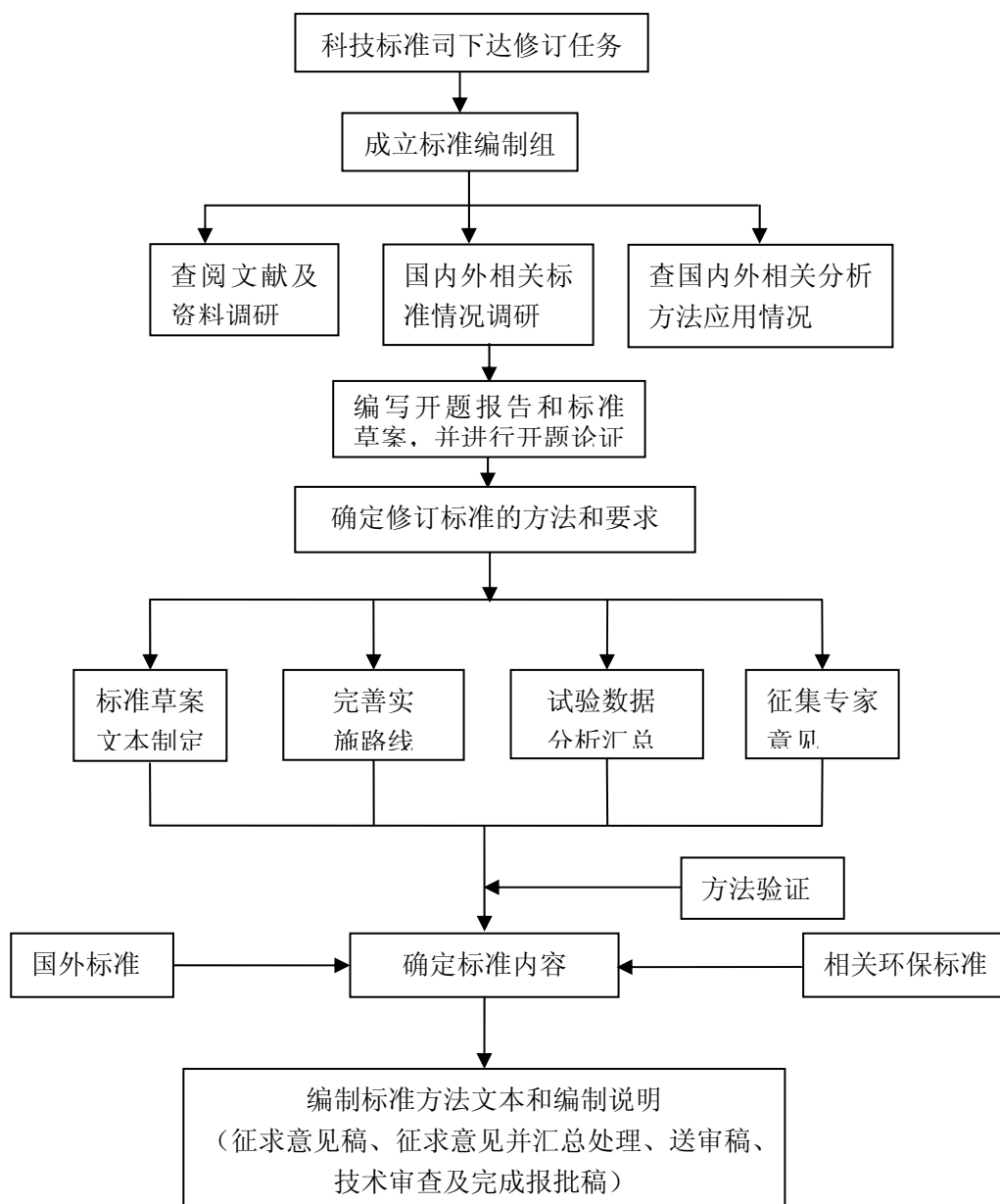


图 4.1 标准修订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中石油类和动植物油类的测定，通过本标准的修订，进一步提高了方法的可操作性，使方法的检出限和测定下限能够满足地表水等环境质量控制标准中对石油类的测定要求。

现行国标中石油类的检出限（水样体积 500 毫升）是 0.1 mg/L，不能满足《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）规定的石油类标准限值 0.05 mg/L 的测定要求。现行国标中石

油类的检出限（水样体积 5000 毫升）是 0.01 mg/L，虽然能满足《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）规定的石油类标准限值 0.05 mg/L 的测定要求。但应该说这只是一个理论值，在实践中的可操作性很低。修订后的标准中，适量增加了水样体积，减小了萃取剂的用量，测定下限为 0.04 mg/L，测定下限可以满足《地表水环境质量标准》对石油类的测定要求。由于红外分光光度法对油类检测的线性范围较宽，实际测定时可以适当调整采集水样体积和对萃取液进行稀释，在标准中建议不写方法的测定上限。

5.2 方法原理

用四氯化碳萃取水中的油类物质，测定总萃取物，然后将萃取液用硅酸镁吸附，经脱除动植物油类等极性物质后，测定石油类。总萃取物和石油类的含量均由波数分别为 2930 cm^{-1} （ CH_2 基团中 C—H 键的伸缩振动）、 2960 cm^{-1} （ CH_3 基团中的 C—H 键的伸缩振动）和 3030 cm^{-1} （芳香环中 C—H 键的伸缩振动）谱带处的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} 进行计算，动植物油类的含量按总萃取物与石油类含量之差计算。

5.3 试剂和材料

除另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

5.3.1 盐酸，1+1。

5.3.2 硫酸，1+1。

5.3.3 正十六烷，光谱纯。

5.3.4 异辛烷，光谱纯。

5.3.5 甲苯，光谱纯。

5.3.6 苯，光谱纯。

5.3.7 四氯化碳：在 2800 cm^{-1} - 3100 cm^{-1} 之间扫描，其吸光度应不超过 0.03。

5.3.8 无水硫酸钠：在高温炉内 300°C 加热 2h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，干燥器内保存。

5.3.9 硅酸镁，60-100 目，取硅酸镁于瓷蒸发皿中，置高温炉内 500°C 加热 2 小时，在炉内冷却至约 200°C 后，移入干燥器中冷至室温，于磨口玻璃瓶内保存。使用时，称取干燥的硅酸镁于磨口玻璃瓶中，根据硅酸镁的重量，加 6% 的蒸馏水，密塞并充分震荡数分钟，放置约 12 小时后使用。

5.3.10 石油类标准物质，可直接购买市售国家认证的标准物质。

5.3.11 动植物油类标准油

标准油的制备参见（饮食业油烟排放标准）（GB18483-2001）中的附录 A。

5.3.12 吸附柱：内径 10mm、长约 200mm 的玻璃层析柱

出口处填塞少量用萃取溶剂浸洗并晾干后的玻璃棉，将已处理好的硅酸镁缓缓倒入玻璃层析柱中，边倒边轻轻敲打，填充高度为约 80mm。

5.4 仪器和设备

5.4.1 红外分光光度计，能在 3100 cm^{-1} 至 2800 cm^{-1} 之间进行扫描操作，并配 1cm 和 4cm 带盖石英比色皿。

5.4.2 分液漏斗，1000ml、2000 ml，活塞部位内衬聚四氟乙烯，不得使用油性润滑剂。

5.4.3 容量瓶，25ml。

5.4.4 玻璃砂芯漏斗，G-1 型 40ml。

5.4.5 采样瓶，玻璃瓶，体积为 500ml 或 1000 ml。

5.4.6 磁力搅拌器或摇床，转速可达 300rpm。

5.4.7 离心机，带 50 ml 玻璃离心管，转速可达 3000rpm。

5.5 样品

原国标样品采集后，使用盐酸进行酸化，盐酸挥发性高，修订为使用硫酸，美国 ASTM 的方法 D3921-96 也使用硫酸酸化样品。

5.6 分析步骤

5.6.1 水样体积的确定

现行国标确定水样体积的方法是：在样品瓶上作一标记，用以确定样品体积。但具体怎样确定水样体积陈述不够明确，如果在采样瓶上作标记应该是在凹液面处作标记，另外采样瓶大多为棕色瓶，瓶内径较大，这种确定采样体积的方法不够科学，容量误差较大。我们参照 ASTM D 3921-96 确定水样体积的方法，将水样体积的确定修订为：萃取结束后，将上层水相转移到量筒中测出水样体积。

5.6.2 萃取次数

四氯化碳是石油类和动植物的优良溶剂，当被萃取物质在水和萃取剂两相中的分配系数小于 0.01 或大于 100 时，理论上萃取 1.005 次，萃取效率就已达到最大值。为了确定萃取次数与回收率之间的关系，我们开展了以下实验。

(1) 两次萃取——萃取剂用量为 50ml

分别取实验室纯水、新立城水源水 1000ml 于 2000ml 分液漏斗中，加入 0.200 mL 矿

物油标准溶液（1000mg/L），加标浓度 0.20 mg/L，加标量 0.20 mg，量取 20ml 四氯化碳于分液漏斗中，萃取 2 分钟，过装有无水硫酸钠的砂芯漏斗后接于 50ml 容量瓶中，再量取 20ml 四氯化碳，方法同上，用约 3ml 四氯化碳冲洗砂芯漏斗，重复冲洗砂芯漏斗 3 次后定容至刻度线。重复做七次。测定结果见表 5.1。

表 5.1 两次萃取测定结果

平行号	实验室纯水 mg/L	实验室纯水加标 测定结果 mg/L	回收率 %	水源地水 mg/L	水源地水加标 测定结果 mg/L	回收率 %
1	0.08L	0.162	81	0.08L	0.166	83
2	0.08L	0.152	76	0.08L	0.168	84
3	0.08L	0.142	71	0.08L	0.154	77
4	0.08L	0.176	88	0.08L	0.152	76
5	0.08L	0.174	87	0.08L	0.176	88
6	0.08L	0.158	79	0.08L	0.172	86
7	0.08L	0.182	91	0.08L	0.142	71

(2) 一次萃取——萃取剂用量为 50ml

分别取实验室纯水、新立城水源地水 1000ml 于 2000ml 分液漏斗中，加入 0.200ml 油标（1000mg/L），加标浓度 0.20 mg/L，加标量 0.20 mg，准确量取 50ml 四氯化碳于分液漏斗中，按征求意见稿方法进行测定，重复做七次。测定结果见表 5.2。

表 5.2 萃取剂用量 50 ml、一次萃取加标回收实验结果

平行号	实验室纯水 mg/L	实验室纯水加标 测定结果 mg/L	回收率%	水源地水 mg/L	水源地水加标 测定结果 mg/L	回收率 %
1	0.08L	0.166	83	0.08L	0.170	85
2	0.08L	0.174	87	0.08L	0.178	89
3	0.08L	0.184	92	0.08L	0.180	90
4	0.08L	0.158	79	0.08L	0.186	93
5	0.08L	0.168	84	0.08L	0.174	87
6	0.08L	0.156	78	0.08L	0.160	80
7	0.08L	0.178	89	0.08L	0.188	94

实验结果表明：两次萃取和一次萃取的回收率没有明显差别，而且一次萃取回收率略高于两次萃取的回收率。这是因为当被萃取物质在水和萃取剂两相中的分配系数小于 0.01 或大于 100 时，萃取一次，萃取效率就基本达到最大值，一次萃取可以先准确量取萃取剂，萃取后，萃取液可以不再定容，避免了由于四氯化碳在水中的溶解性（1.5克/升）和被水中污染物的吸附而产生的误差，因此回收率略有提高。

为了进一步说明在萃取过程中溶剂的损失情况，我们进行了以下实验：准确量取 25ml 四氯化碳于 1000ml 纯水中，在分液漏斗中充分振荡 3min，并经常开启活塞排气，静置分层 5 min，将下层四氯化碳收集到 25ml 量筒中，测出四氯化碳的体积，重复 7 次，实验结果见表 5.3.

表 5.3 萃取前后四氯化碳体积回收率实验结果

平行号	萃取前 CCl ₄ 体积	萃取后 CCl ₄ 体积	CCl ₄ 回收率
1	25ml	20.0ml	80%
2	25ml	21.5ml	86%
3	25ml	22.0ml	88%
4	25ml	20.5ml	82%
5	25ml	20.5ml	82%
6	25ml	20.0ml	80%
7	25ml	21.5ml	86%
平均值	25ml	20.8 ml	83.5%

四氯化碳的体积平均回收率为 83.5%，也就是说在萃取过程中四氯化碳的体积损失率是 16.5%，四氯化碳的体积损失有两个方面的原因，一方面是因为四氯化碳在水中有一定的溶解度或被水中悬浮物吸附而分散在水中，另一方面四氯化碳易挥发，在振荡萃取过程中以气体的形式挥发了，为了说明在萃取过程中因挥发而损失的四氯化碳的情况，我们进行了以下实验：取水样 100ml 于在 200ml 容量瓶中，加入 2.5ml 四氯化碳，称重，在容量瓶中充分振荡 3min，并经常开启活塞排气，称重，计算四氯化碳因挥发的损失量，重复 7 次，实验结果见表 5.4，实验结果表明，在萃取过程中四氯化碳因挥发而损失的重量仅占 0.33%，换算成体积百分含量是 0.32%，从这两组实验数据可以看出：在萃取过程中四氯化碳的体积损失主要是因为四氯化碳在水中的溶解性以及被水中悬浮物的吸附，相比而言因挥发损失可以忽略不计，所以在保证萃取效率的前提下先准确量取四氯化碳，一次萃取，萃取后对四氯化碳不再定容，避免了 16.5%的四氯化碳因分散在水中而带来的误差，所以回收率有所提高，结果更加科学准确。

表 5.4 萃取前后四氯化碳挥发损失率实验结果

平行号	萃取前萃取液重量 g	萃取后萃取液重量 g	CCl ₄ 挥发量 g	CCl ₄ 加入量 g	CCl ₄ 损失率
1	105.2846	105.2682	0.0164	4.3228	0.38%

2	105.8679	105.8534	0.0145	4.2556	0.34%
3	104.9896	104.9753	0.0143	3.8767	0.37%
4	105.7963	105.7870	0.0093	3.8719	0.24%
5	104.3564	104.3387	0.0177	3.8535	0.46%
6	105.3452	105.3359	0.0093	3.8895	0.24%
7	105.4681	105.4582	0.0099	3.9752	0.25%
平均值	105.3012	105.2881	0.0131	4.0065	0.33%

5.6.3 萃取剂用量

使用 50ml 四氯化碳萃取 1000ml 水样，方法的测定下限是 0.08 mg/L，不能满足地表水、地下水 I、II、III 类的水质监测要求，为了进一步降低方法的测定下限，我们提高了水样与萃取剂的体积比，对于地表水、地下水的监测采集水样体积约 1000 ml，进一步减少萃取剂用量到 25 ml，进行了以下实验，

分别取实验室纯水、新立城水源地水 1000ml 于 2000ml 分液漏斗中，加入 0.100ml 油标（1000mg/L），加标浓度 0.10 mg/L，加标量 0.10 mg，准确量取 25ml 四氯化碳于分液漏斗中，按征求意见稿方法进行测定，重复做七次。测定结果见表 5.5。

表 5.5 萃取剂用量 25 ml、一次萃取加标回收实验结果

平行号	实验室纯水 mg/L	实验室纯水加 标后测定浓度 mg/L	回收率 %	水源地水 mg/L	水源地水加 标后测定浓度 mg/L	回收率 %
1	0.04L	0.083	83	0.04L	0.085	85
2	0.04L	0.087	87	0.04L	0.089	89
3	0.04L	0.092	92	0.04L	0.097	97
4	0.04L	0.079	79	0.04L	0.103	103
5	0.04L	0.084	84	0.04L	0.087	87
6	0.04L	0.078	78	0.04L	0.080	80
7	0.04L	0.089	89	0.04L	0.094	94

使用 25ml 萃取剂进行加标回收实验，结果表明回收率并没有降低，是可行的，如果进一步增加水样体积，可操作性会降低，进一步减少萃取剂体积，不能满足红外测定的需要。

另外，为了进一步验证 25ml 萃取剂的萃取效果，我们还通过使用纯物质加标方法，开展了以下实验。

分别将 1 μ l 纯混合油类标准物质（正十六烷、异辛烷和苯的混合物，体积比 6.5:2.5:1）

直接加入到 25ml 四氯化碳中，混均后测定，重复 7 次，测定结果见表 5.6，实验结果表明理论计算值与测定值相符。

表 5.6 0.001ml 混合油类标准物质加入到 25ml 四氯化碳中的测定结果

平行测定次数	1	2	3	4	5	6	7
测量值 mg/L	32.56	32.15	32.64	31.89	31.71	32.05	31.67
平均值 mg/L	32.09						
理论计算值 mg/L	33.48						

取实验室纯水 1000ml 于 2000ml 分液漏斗中，分别加入 1 μ l 纯混合油类标准物质，加标量 0.837mg，加标浓度 0.837 mg/L，准确量取 25ml 四氯化碳于分液漏斗中，按征求意见稿方法进行测定，重复做七次，测定结果见表 5.7。实验结果表明用 25ml 四氯化碳萃取，萃取效果是有保证的。

表 5.7 25ml 四氯化碳一次萃取纯标准物质加标实验结果

平行号	实验室纯水 mg/L	实验室纯水加标后测定结 果 mg/L	回收率%
1	0.04L	0.755	90.2
2	0.04L	0.792	94.6
3	0.04L	0.747	89.2
4	0.04L	0.701	83.7
5	0.04L	0.698	83.3
6	0.04L	0.676	80.7
7	0.04L	0.729	87.1

5.6.3 萃取液脱水

现行国标“将萃取液经已放置约 10mm 厚度无水硫酸钠的玻璃砂芯漏斗流入容量瓶内”进行脱水,在实际监测分析中,用 10mm 厚度无水硫酸钠的玻璃砂芯漏斗过滤,速度较慢,特别是表面无水硫酸钠吸水结晶后,发生堵塞,过滤不能正常进行,长时间的过滤造成萃取液中低沸点组分挥发损失,四氯化碳毒性大,本身也属于易挥发的物质,长时间的过滤,对分析人员的身心健康危害也很大。

根据多年工作经验,我们对脱水方法进行了修订:萃取液与水相分离后,直接向萃取液中加入无水硫酸钠进行干燥,对于发生轻度乳化的样品,破乳化和干燥可以同时完成,对于发生严重乳化的样品,需要采用离心分离后,向萃取液中加入无水硫酸钠进行脱水干燥。修

订后的脱水过程是在封闭的体系中完成的，减少了溶剂的挥发，减轻了对分析人员的健康危害，具有更高的可操作性。

分别取实际水样 1000ml 于 2000ml 分液漏斗中，按征求意见稿用修订后的脱水方法对石油类进行测定，平行做两次，计算石油类平均值，根据样品的测定浓度进行石油类加标实验，平行两份，计算平均值。用平均值计算石油类回收率，样品加标回收实验结果见表 5.8。

表 5.8 采用修订后的脱水方法对实际样品的加标回收实验结果

样品标识	石油类测定值 mg/L	石油类加标浓度 mg/L	加标后石油类测定值 mg/L	石油类回收率%
污水处理厂水	0.08	0.10	0.219	119
加油站水	0.24	0.40	0.674	108
大学水	0.12	0.20	0.273	76.5
宾馆水	0.04L	0.10	0.091	91
可乐水	0.04L	0.10	0.083	83
啤酒水	0.04L	0.10	0.076	76
肉联水	0.04L	0.10	0.078	78
玉米水	0.04L	0.10	0.084	84
水库水	0.04L	0.05	0.044	88
松花江水站水	0.04L	0.05	0.0455	91

5.6.4 石油类和动植物油类的吸附分离方法

原国标对石油类和动植物油类的分离方法采用玻璃层析柱分离法，层析柱内径 10mm、长 200mm、硅酸镁填充高度为 80mm、硅酸镁重量约为：15.6 克。这样的层析柱分离速度：0.5~1ml/min，通常分离 20ml 萃取液需要 30 分钟左右，分离过程是在一个开放的体系中进行的，四氯化碳是易挥发溶剂，对操作者的健康危害很大，而且对于动植物油类含量低的样品，分离后常常出现石油类测定结果反而增加的现象，目前国外使用较广泛的三个油类测定方法，都是向萃取液中加硅酸镁，然后通过磁力搅拌分离石油类和动植物油类，因此我们增加了振荡吸附分离法，直接向脱水后的萃取液中加硅酸镁摇床振荡，摇床振荡容易实现批量分离，操作简单，分离过程在封闭的体系中进行，避免溶剂挥发，可操作性更高。

分别取实际水样 1000ml 于 2000ml 分液漏斗中，采用摇床振荡吸附法对实际样品进行动植物油类测定，平行两次，计算平均值，根据样品的测定浓度对动植物油类进行加标，平行两份，计算平均值。用平均值计算回收率，样品动植物油类加标回收实验结果见表 5.9。动植物油类的标准油制备参见《饮食业油烟排放标准》，国家环境保护标准 GB18483-2001 附录 A。

表 5.9 采用摇床振荡吸附法对实际样品进行动植物油类加标回收实验结果

样品标识	动植物油类测定值 mg/L	动植物油类加标浓度 mg/L	加标后动植物油类测定值 mg/L	动植物油类回收率%
肉联水	4.37	4.00	9.06	115
工厂水	0.24	0.30	0.561	108
河水	0.18	0.20	0.392	77
肉联水	1.16	1.00	2.23	78
玉米水	2.89	3.00	5.64	84
水源地水	0.04L	0.05	0.046	92
松花江水站水	0.04L	0.05	0.043	86

5.6.5 方法检出限和测定下限

由于原国标用 50 毫升四氯化碳萃取 1000 毫升的水样，方法的检出限是 0.05 mg/L，方法的测定下限 0.2 mg/L，不能满足地表水、地下水 I、II、III类的水质监测要求，为了进一步降低方法的测定下限，我们提高了水样与萃取剂的体积比，对于地表水、地下水的监测采集水样体积约 1000 毫升，减少萃取剂用量为 25 毫升，用实际水样进行了加标回收实验，结果表明加标回收率并没有降低，是可行的，如果进一步增加水样体积，可操作性会降低，进一步减少萃取剂体积，不能满足测定的需要。取纯水体积 1000ml，四氯化碳体积 25ml，实验过程所用器皿都经过严格清洗，进行方法 21 次空白值的测定，计算方法检出限和测定下限，结果见表 5.10。

表 5.10 纯水体积为 1000ml 时的方法检出限、测定下限测试数据

平行号	试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.0119
	2	0.0085
	3	0.0101
	4	0.0095
	5	0.0091
	6	0.0102
	7	0.0182
	8	0.0074
	9	0.0041
	10	0.0122
	11	0.0037
	12	0.0108
	13	0.0034
	14	0.0153
	15	0.0052

平行号	试 样	备注
	16	0.0083
	17	0.0062
	18	0.0032
	19	0.0052
	20	0.0110
	21	0.0095
平均值 \bar{x}_i (单位)	0.0087	
标准偏差 S_i (单位)	0.0039	
t 值	2.528	
检出限 (mg/L)	0.01	
测定下限 (mg/L)	0.04	

取实验室纯水 500ml 做试料，实验过程所用器皿经过自来水冲洗，进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差，计算方法检出限和测定下限，结果见表 5.11。

表 5.11 纯水体积为 500ml 时的方法检出限、测定下限测试数据

平行号	试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.0356
	2	0.0387
	3	0.0466
	4	0.0352
	5	0.0653
	6	0.0406
	7	0.0621
平均值 \bar{x}_i (单位)	0.0463	
标准偏差 S_i (单位)	0.0125	
t 值	3.143	
检出限 (mg/L)	0.04	
测定下限 (mg/L)	0.16	

5.6.6 删除了非分散红外光度法

非分散红外光度法以石油类物质的 CH_3 、 CH_2 在 $3.4 \mu\text{m}$ 的特征吸收作为测定油类物质含量的基础，该法只利用了矿物油中 CH_3 、 CH_2 两个特性基团的红外吸收进行测定，没有考

虑芳环的响应，由于芳烃化合物毒性较大，水溶性较高，非分散红外法对芳环的测定有很大的局限性，我们进行了以下实验可以说明这种局限性。

配制不同比例正十六烷、异辛烷和苯标准溶液，比例是体积比。取 5 μ l 混合烃于 100ml 容量瓶中，四氯化碳定容，然后进行测定。结果见表 5.11。

表 5.12 非分散红外光度法对芳环测定的局限性实验结果

三种烃比例	芳烃含量 (%)	测定值 (mg/L)	标准 (mg/L)	回收率 (%)
0: 0: 10	100	4.43	43.950	10.1
1: 0: 9	90	8.86	43.990	20.1
1: 1: 8	80	12.32	43.055	28.6
2: 1: 7	70	16.33	43.095	37.8
3: 1: 6	60	20.76	43.135	48.1
3: 2: 5	50	24.22	42.200	57.4
5: 1: 4	40	29.63	43.215	68.5
5: 2: 3	30	31.09	42.280	73.5
6: 2: 2	20	33.53	42.320	79.2
6: 3.: 1	10	36.47	41.870	87.1
7: 3: 0	0	43.42	41.425	105

由表 5.11 可见，非分散红外法的测定结果随着样品中芳烃含量的增加，回收率大大降低，而石油类物质中的芳烃毒性较大，水溶性较高，非分散红外分光光度法，对芳烃含量较高的水样误差过大，因此修订后的国标删除了这部分内容。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

(1) 验证单位及验证人员情况

有六家单位参加了方法验证：吉林环境监测中心、沈阳市环境监测中心、哈尔滨市环境监测中心、大连市环境监测中心、吉林省产品质量监督检验院和吉林省出入境检验检疫局技术中心。具体参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况，见表 6.1。

表 6.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
----	----	----	----	-------	------	----------

吉林出入境检验检疫局技术中心	荣会	男	45	研究员	分析化学	1988
吉林省产品质量监督检验院	王莹 周兰影	女 女	29 36	工程师 工程师	分析化学 分析化学	2006 2002
哈尔滨市环境监测中心站	王晓燕 王伟华 颜淼	女 男 女	34 33 27	高工 助工 工程师	环境保护 应用化学 环境工程	1999 2008 2008
沈阳市环境监测中心站	郑兴宝	男	29	工程师	分析化学	2004
大连市环境监测中心站	滕兆林	男	44	工程师	分析化学	1988
吉林省环境监测中心站	李琳	女	47	副高	分析化学	1981

(2) 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168)的规定,组织6家以上有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证报告,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,验证单位按表B-5、B-7、B-8和B-9的要求完成方法验证报告。

6.2 方法验证过程

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

(1) 方法检出限、测定下限验证方案

按照《水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法》中样品分析的全部步骤,取实验室纯水1000ml做试料,实验过程所用器皿都经过严格清洗,进行21次平行测定。计算21次平行测定的标准偏差,按公式(1)计算清洁水体方法检出限,当自由度为20,置信度为99%时, t 值为2.528;取实验室纯水500ml做试料,实验过程所用器皿经过自来水冲洗,进行7次平行测定。计算7次平行测定的标准偏差,按公式(1)计算受污染水体方法检出限,当自由度为6,置信度为99%时, t 值为3.143。六家实验室对方法检出限和测定下限进行了验证,方法检出限和测定下限的汇总情况,见附表2。

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

式中: MDL ——方法检出限;

n ——样品的平行测定次数;

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时 t 分布；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

(2) 精密度验证方案

配制三种不同浓度水平的石油类水样，在每家验证实验室进行测定，根据测量结果对分析方法精密度进行统计。

(3) 准确度验证方案

每家验证实验室取三种不同浓度水平的石油类实际水样和实际加标水样按步骤进行分析测定，计算回收率。

6 家实验室验证结果表明，方法的检出限、测定下限、方法精密度和方法回收率能够满足方法特性指标要求。

《方法验证报告》附后。

7 标准实施的建议

由于石油类物质是烃类物质的混合物，组成成分非常复杂，不同的烃类化合物吸收峰位置和吸收强度存在差异，而红外光度法只选择了三种烃类物质做标准对所有石油类物质进行定量，方法本身具有一定的局限性，对于组成复杂的环境水体，采用红外光度法进行测定，实验室间测量结果的可比性不够理想。与重量法相比，红外光度法的灵敏度提高很多，对工业废水和生活污水中石油类和动植物油类的测定简便、快速，能比较准确地反映工业废水和生活污水中油类物质的污染程度。但由于红外光度法的灵敏度和选择性较低，对地表水和地下水的测定，要求试剂的纯度较高，所使用器皿的洁净度要求也较高，每批样品必须做试剂空白和方法空白实验，方法空白实验值应小于测定下限。目前，在国外红外光度法主要用于被污染水体和工业废水的测定，地表水和地下水中属于石油类的有机物质主要采用气相色谱法进行测定。

石油类是我国现行的地表水环境质量标准中第 21 项基本监测项目，质量标准规定 I、II、III 类水质石油类限值是 0.05mg/L ，由于红外光度法的灵敏度和选择性都较低，许多物质在红外光区都产生吸收，对结果产生正误差，修订后的方法测定下限是 0.04mg/L ，对于 I、II、III 类的水质监测要求来说，红外光度法的灵敏度仍然不够高，因而国外地表水和饮用水等相应的水质标准中并没有把石油类规定为测定项目。

不同的水体所含石油烃类物质千差万别，具体的每种石油烃类成份的毒性差异巨大，因此，制定统一的石油类环境质量标准是不科学的，水体中石油类就如同环境空气中的非甲烷

总烃，美国、日本等国在七十年代制定的环境空气中的非甲烷总烃标准，经过实际运行后，在 80 年代都废除了，国家将来修订饮用水和地表水等有些环境质量标准时，建议石油类不要做为地表水环境质量标准的基本测定项目。

8 参考文献

- 1 水质石油类和动植物油测定红外光度法 GB/T16488-1996[S].
- 2 EPA, Method 418.1: Petroleum Hydrocarbons, Total Recoverable, Storet No. 45501, 1978.
- 3 EPA, Method 1664:N-Hexane Extractable Material (HEM) and Silica Gel Treated Extractable Material (SGT-HEM) by Extraction and Gravimetry, Office of Water Engineering and Analysis Division, Washington DC, 1995.
- 4 APHA,AWWA and WEF, Stand Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Health Public Association, 20th ed., Washington DC,2000.
- 5 ASTM, Method D 3921-96: Standard Test Method FOR Oil and Grease and Petroleum Hydrocarbons in Water, ASTM International, 2003.
- 6 付志军等 智能红外测油仪应用于水质矿物油的测定，理化检验-化学分册，2008；44（1）.
- 7 ISO Water quality-Determination of hydrocarbon oil,2000-10-15.
- 8 EPA 28212R2982002, Analytical method Guidance for EPA Method 1664 Implementation and Use , United State Environment Protection Agency, 2000: 10—162.
- 9 曹威 魏卓立 康莹 水中矿物油和动植物油测定方法探讨，环境保护科学，2003.8；29（118）.
- 10 李林等 红外光度法测定石油类和动植物油常见问题探讨，中国环境管理干部学院学报，2004.6；14（2）.
- 11 唐松林 刘建琳 高蓓蕾 红外法测定不同行业废水中石油类和动植物油，中国环境监测，2003.6；19（3）.
- 12 张向阳 矿物油测定中的若干问题，福建环境，1998.4；15（2）.
- 13 白添 田霆 莫庆眉红外分光光度法测定动植物油方法的改进，化工技术与

- 开发, 2007.8; 36(8) .
- 14 程丹 红外分光光度法测定水中油类物质吸附方法的比较, 环境监测管理
与技术, 2007.6; 19(3) .
- 15 卜伟 李江 红外光度法测定低浓度水样中的石油类和动植物油研究, 环境
科学与管理, 2007.6; 32(6) .
- 16 韩素清 任玉娇 对国标中石油类和动植物油红外光度法测定的几点探讨,
环境研究与监测, 2007.3; 20(1) .
- 17 刘真 高建程 于金莲 红外与紫外测试矿物油的方法比较, 上海师范大学
学报, 2007.2; 36(1) .
- 18 马进 邱会东 污水中石油类污染物光度法测定问题探讨, 科技情报开发与
经济, 2007; 17(25) .
- 19 潘蓉 红外分光光度法测定水质中石油类和动植物油, 泸天化科技, 2006;
3.29(1) .
- 20 吕纾 红外分光光度法测定石油类、动植物油前处理的改进, 环境监测管
理与技术, 2004.10; 16(5) .
- 21 杨春燕 田小萌 红外分光光度法测定石油类和动植物油, 云南环境科学,
2003.6; 22(2) .
- 22 周勤 谢争 红外法测定废水中石油类和动植物油的质量控制手段, 上海环
境科学.增刊, 2003.
- 23 吕维影 杜光宇 张丽娟 矿物油检验技术与结果判定标准的探讨, 中国卫
生检验杂志, 2002.12; 12(6) .
- 24 黄爱荣 矿物油重量测定方法的改进, 中国环境监测, 2002.8; 18(4) .
- 25 刘廷良等 水中石油类分析方法的现状, 环境科学研究, 2000.5; 13(5) .
- 26 吴斑 矿物油常用监测方法与改进, 锦州医学院学报, 1999; 20(3) .
- 27 魏复盛等 水和废水监测分析方法指南.
- 28 EPA-413.2, United State Environment Protection Agency.
- 29 《饮食业油烟排放标准》, 国家环境保护标准GB18483-2001 附录A.

附

方法验证报告

方法名称：水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法

项目主编单位：长春市环境监测中心站

负责人及职称：于连贵 研究员

通讯地址：长春市卫星路 7930 号 电话：13019217893

报告编写人及职称：王永芝 研究员

报告日期：2010年 5月 9日

六家单位参加了方法验证：吉林环境监测中心、沈阳市环境监测中心、哈尔滨市环境监测中心、大连市环境监测中心、吉林省产品质量监督检验院和吉林省出入境检验检疫局技术中心。

实验室编号：1——大连市环境监测中心、2——哈尔滨市环境监测中心、3——吉林省出入境检验检疫局技术中心、4——吉林省产品质量监督检验院、5——吉林省环境监测中心、6——沈阳市环境监测中心。

1. 验证实验室和人员基本情况

具体参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况，见附表 1。

附表 1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
吉林出入境检验检疫局技术中心	荣会	男	45	研究员	分析化学	1988
吉林省产品质量监督检验院	王莹 周兰影	女	29	工程师	分析化学	2006
		女	36	工程师	分析化学	2002
哈尔滨市环境监测中心站	王晓燕 王伟华 颜淼	女	34	高工	环境保护	1999
		男	33	助工	应用化学	2008
		女	27	工程师	环境工程	2008
沈阳市环境监测中心站	郑兴宝	男	29	工程师	分析化学	2004
大连市环境监测中心站	滕兆林	男	44	工程师	分析化学	1988
吉林省环境监测中心站	李琳	女	47	副高	分析化学	1981

2. 方法检出限和测定下限汇总

2.1 测定较清洁水体的方法检出限和测定下限

按照《水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法》中样品分析的全部步骤，取实验室纯水 1000ml 做试料，实验过程所用器皿都经过严格清洗，进行 21 次平行测定。计算 21 次平行测定的标准偏差，按公式（1）计算方法检出限，六家实验室对方法检出限和测定下限进行了验证，方法检出限和测定下限的汇总情况，见附表 2。

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

式中：MDL——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时 t 分布；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 值可参考下表取值。

表 A1 t 值表

平行测定次数 (n)	自由度 ($n-1$)	$t_{(n-1,0.99)}$
21	20	2.528

附表 2 清洁水体方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限	测定下限
1	0.01	0.04
2	0.01	0.04
3	0.009	0.03
4	0.01	0.04
5	0.01	0.04
6	0.01	0.03
MDL	0.01	0.04

2.2 测定受污染水体的方法检出限和测定下限

按照《水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法》中样品分析的全部步骤，取实验室纯水 500ml 做试料，实验过程所用器皿经过自来水冲洗，进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式 (1) 计算方法检出限，当自由度为 6，置信度为 99% 时， t 值为 3.143。六家实验室对方法检出限和测定下限进行了验证，方法检出限和测定下限的汇总情况，见附表 3。

附表 3 受污染水体方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限	测定下限
1	0.03	0.13
2	0.03	0.12
3	0.04	0.15
4	0.04	0.16
5	0.04	0.16
6	0.05	0.20
MDL	0.05	0.20

3. 方法精密度数据汇总

六家实验室进行了方法精密度的验证工作，数据汇总见附表 4。

附表 4 精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (0.05) 1			浓度 (0.5) 2			浓度 (2.0) 3		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.054	0.006	13.6	0.51	0.021	4.2	2.05	0.003	1.5
2	0.043	0.001	4.1	0.53	0.021	4.3	2.06	0.020	1.0
3	0.047	0.002	5.5	0.48	0.015	3.1	1.96	0.017	0.8
4	0.047	0.002	5.6	0.49	0.005	1.0	1.95	0.005	0.2
5	0.048	0.001	2.4	0.48	0.033	4.2	1.96	0.015	0.8
6	0.042	0.005	11.0	0.49	0.020	4.9	1.91	0.006	3.1
\bar{x}	0.047			0.50			1.98		
S'	0.0021			0.0091			0.0072		
RSD'	4.47			1.94			0.36		
重复性 限 r	0.0096			0.059			0.035		
再现性 现 R	0.014			0.077			0.17		

结论：6 家实验室测定石油类物质浓度为 0.05 mg/L、0.5 mg/L 和 2.0 mg/L 的水样，相对标准偏差分别是：4.47%、1.94% 和 0.36%。实验室验证结果表明，本标准精密度能够满足相关要求。

4. 方法准确度汇总

5 家实验室对地表水、工业废水和生活污水等实际样品进行了加标回收率实验，数据汇总见附表 5。

附表 5 实际样品加标回收率测定

单位：mg/L

实验室号*	实际样品测定值和加标回收率					
	$\underline{X1}$	加标回收率 (%)	$\underline{X2}$	x_4 加标回收率 (%)	$\underline{X3}$	加标回收率 (%)
1	0.04L	88.6	0.23	74.5	0.43	82.8
2	0.03L	90.9	4.66	119	0.73	79.4
3	0.04L	95.5	5.29	110	0.19	86.4
4	0.04L	98.3	3.55	111	0.15	95.9
5	0.04L	83.4	0.78	106	---	---
6	---	---	---	---	---	---

5 家实验室测定石油类浓度范围在 0.04mg/L~10 mg/L 的地表水、工业废水和生活污水样品，加标回收率范围在 74.5%~119% 之间。

5. 方法验证结论

6 家实验室验证结果表明，方法的检出限、测定下限和方法回收率具有较好的重复性和再现性，加标回收率为 74.5 % ~ 119 %，能够满足方法特性指标要求。