

四川省生态环境政策法制研究会团体标准
《实验室方法验证技术规范 水质石油类/石油类
和动植物油类自动分析仪（征求意见稿）》

编 制 说 明

《实验室方法验证技术规范 水质石油类/石油类和动植物
油类自动分析仪》编制组

2025 年 8 月

目 录

1. 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2. 标准的必要性.....	1
2.1 环境监测实验室自动化发展需求.....	1
2.2 环境监测实验室石油类/石油类动植物油类自动化仪器使用需求.....	2
2.3 环境管理工作的需求.....	2
3. 国内外相关情况.....	3
3.1 发达国家及国际组织相关规范及标准.....	3
3.2 我国相关规范及标准.....	3
4.技术规范制订的基本原则和技术路线.....	4
4.1 技术规范制订的基本原则.....	4
4.2 技术规范制订的技术路线.....	4
5 技术规范主要技术内容及说明.....	5
5.1 适用范围.....	5
5.2 规范性引用文件.....	6
5.3 术语和定义.....	6
5.4 方法验证的总体要求.....	7
5.5 机构基本条件.....	8
5.7 实际样品人机比对.....	15
5.8 方法验证报告及记录.....	17
6 方法验证.....	17
6.1 方法验证方案.....	17
6.2 验证实验室和验证人员.....	18
6.3 方法验证过程.....	20
6.4 方法验证结论.....	20
7 参考文献.....	21
附件 1 方法验证报告.....	23

《实验室方法验证技术规范 水质石油类/石油类和动植物油类自动分析仪（征求意见稿）》编制说明

1. 项目背景

1.1 任务来源

2024 年 10 月，四川省成都生态环境监测中心站和四川省生态环境监测总站向四川省生态环境政策法规研究会提交了《实验室方法验证技术规范 水质石油类/石油类和动植物油类自动分析仪》立项申请表，经专家评审、立项公示，于 2024 年 11 月正式立项。

《实验室方法验证技术规范 水质石油类/石油类和动植物油类自动分析仪》标准编制组成员单位于 2022 年向四川省生态环境厅申报并通过了四川省生态环境保护重点科技项目计划课题《实验室常规项目自动分析系统方法验证与质量控制技术规范研究》（项目计划编号：2023HB41）。该标准立项申请的基础是基于此课题的研究成果。

1.2 工作过程

2024 年 11 月-2025 年 6 月，完成 12 家实验室方法验证，编制形成技术规范征求意见稿及编制说明。

2. 标准的必要性

2.1 环境监测实验室自动化发展需求

2019 年，生态环境部发布《生态环境监测规划纲要（2020-2035 年）》提出“大力推进新技术新方法在生态环境监测领域的应用；监测手段从传统手工监测向天地一体、自动智能、科学精细、集成联动的方向发展；到 2025 年，科学、独立、权威、高效的生态环境监测体系基本建成，统一的生态环境监测网络基本建成”等生态环境监测要求。2020 年和 2022 年，生态环境部印发《关于推进生态环境监测体系与监测能力现代化的若干意见》《生态环境智慧监测创新应用试点工作方案》等文件，夯实生态环境监测基础，明确提升装备能力，实现监测感知高效化、数据集成化、分析关联化、应用智能化、测管一体化、服务社会化。相关文件都明确了，要将自动智能作为发展的目标之一。

“十四五”期间，国内相关生产厂家相继推出常规项目自动化设备，包括化学需氧量、高锰酸

盐指数、石油类、动植物油、挥发酚、阴离子表面活性剂、氨氮、总氮、总磷等，某一分析项目至少有两个以上厂家生产，其中化学需氧量和高锰酸盐指数生产厂家至少在 5 家以上。自动分析仪按照相关标准方法进行设计，从基本原理、取样量、过程等都符合现有环境监测行业标准，用仪器设备全部替代了手工操作，解放人力。这一类产品市场上属于较新兴产品，不断有厂家投身其中，产品推陈出新较快，也良莠不齐。更重要的是，国内外缺乏针对此类自动分析系统的标准技术规范（或要求），难以从法规标准的层面去规范它们。在这种情况下，此类自动分析系统数据质量难以保证，而且从资质认定的角度分析，也存在方法偏离、不准使用的风险。综上，相关的技术规范（或要求）迫在眉睫，它不单可以保证此类仪器的数据质量，而且规范的前提下打通了使用的限制，能够让其广泛使用，解放人力。

2.2 环境监测实验室石油类/石油类动植物油类自动化仪器使用需求

石油类是水污染物排放标准中常见的污染物控制项目，对水的色、味和溶解氧有较大的影响，石油类物质对土壤、地下水都具有较大损害，在生态环境保护中十分重要。近年来，地方生态环境监测任务逐年剧增，从“十三五”到“十四五”，国家地表水环境监测网断面由 2050 个调整增加至 3646 个。针对石油类/石油类动植物油类的监测任务也越来越重，而它的现行有效监测标准方法基本原理为分光光度法，全过程都由人工操作，分析过程不仅繁琐，所用化学试剂毒性较大，分析人员存在毒性暴露风险，迫切需要自动化分析仪把人力从低效且存在毒性暴露风险的工作中解放出来。

为了规范生态环境监测机构在使用油类自动分析仪，确保方法验证过程科学合理，评价尺度客观一致，制定本技术规范。

2.3 环境管理工作的需求

近年来，随着“两高”司法解释的出台，环境管理要求的逐步加严，监测分析方法标准的准确性和可靠性受到空前关注。生态环境监测数据应具有代表性、准确性、精密性、可比性和完整性，而生态环境监测分析方法的验证过程是否规范将直接影响监测工作开展的规范性与监测结果的代表性。

现有关于水质油类分析方法针对手工分析而制定，国内暂未出台关于油类自动分析仪的分析方法，在实际工作中，机构对该设备在使用前是否该进行方法验证及方法验证参数无所适从。为提高监测数据的代表性和准确性，进一步提高环境监测自动分析仪方法验证的规范性，亟须制定适用于

生态环境监测自动分析仪方法验证技术要求。

3. 国内外相关情况

3.1 发达国家及国际组织相关规范及标准

为了进一步了解国外仪器相关标准制定的现状，标准编制筹备组广泛查阅了国外关于常规项目自动分析仪的相关标准和资料，并对标准进行了仔细研究，为《实验室方法验证技术规范 水质石油类/石油类和动植物油类自动分析仪》的制订提供了可靠保障。ISO 标准和 EPA 标准都针对仪器的性能指标和技术要求作了详细的阐述。

自动仪器分析方法如 AOAC Official Method 978.01 《Phosphorus (Total) in Fertilizers Automated Method 》 First Action 1978 Final Action 1980。

美国 EPA 针对自动化仪器的应用，颁布了一系列的技术标准，如《Automated Water Monitoring Instrument for Phosphorus Content 》、《 Good Automated Laboratory Practices : Draft : EPA's Recommendations for Ensuring Data Integrity in Automated Laboratory Operations with Implementation Guidance》。在后一个标准中，对自动化实验室提出人员、仪器设备、质量保证、标准操作程序、记录和档案等多方面的要求，尤其在质量保证方面，从仪器的日常使用作业指导书、期间核查等提出了具体要求。

3.2 我国相关规范及标准

我国目前自动仪器分析方法，少部分以独立的方法形式发布，如《肥料中氮、磷、钾的自动分析仪测定法》（GB/T 22923-2008）、《橡胶 总硫、总氮含量的测定 自动分析仪法》（GB/T 40723-2021）、《水质 总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法》（HJ 671-2013）、《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 199-2005）等，但针对满足常规分析方法的自动分析仪，则缺少有力的方法来源支撑。仅个别分析方法，如《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》(HJ 637-2018)在文中提及自动萃取仪的应用，对能实现全过程自动分析的仪器则没有任何使用前后的要求。

针对自动分析仪器的生产和出厂验收，我国从 2003 年开始就陆续颁布了《总磷水质自动分析仪》（HJ/T 103）、《高锰酸盐指数水质自动分析仪》（HJ/T 100）等技术要求；地方标准中也颁布了类似的自动分析仪技术要求，如湖南省质量技术监督局《铜水质自动分析仪技术要求》（DB43/T 490-2009）、《镉水质自动分析仪技术要求》（DB43/T 491-2009）等。这些标准规定了自动仪器的

的技术性能要求和性能试验方法，适用于该类仪器的研制生产和性能检验，但在自动分析仪日常使用的方法验证未进行要求，无法为仪器使用方提供全面的仪器使用前验证指导建议。

从检测工作的方法验证要求看，有针对化学分析的《化学分析方法验证确认和内部质控要求》（GB 32465），有环境监测行业《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ 168），以及 2024 年 1 月份由中国环境监测总站发布的《生态环境监测机构资质认定方法验证通用技术指南》、《生态环境监测机构资质认定化学监测方法验证技术规定》。这些文件均未对自动化仪器的使用提出针对性的解决办法，导致日常工作中检测机构常在自动分析仪器使用过程中出现无法可依的情况，因人而异，对同类型的自动仪器使用情况两级分化。

4.技术规范制订的基本原则和技术路线

4.1 技术规范制订的基本原则

标准编制筹备组本着科学性、先进性和可操作性为原则，在符合我国有关法律和法规的基础上，参考中国、美国、欧盟的相关标准，在我国现有标准、规定的基础上，结合我国实际情况和各监测站的需求，不断深入研究和完善，制定本标准。不仅考虑标准的先进性，而且还考虑标准的可操作性及前瞻性。为满足石油类/石油类动植物油类自动分析仪监测的需求，本标准的制定原则是：

1. 先进性原则

本技术规范的编制遵循先进性原则，结合国内国际油类自动分析仪实际应用情况、技术水平和行业发展及社会需求而制定，整体水平达国内领先水平。

2. 科学性原则

本技术规范的编制遵循科学性原则，在对四川省境内油类自动分析仪做了充分的调研和分析基础上，参照了国内和国际相关最新标准，且对部分内容的验证进行分析。

3. 合理性原则

本技术规范中有关油类自动分析仪技术要求指标的要求，在分析、引用和验证其它相关标准指标的同时，还充分考虑了目前现有油类自动分析仪的实际情况和实际技术能力。

4. 适用性原则

本技术规范的编制遵循适用性原则，内容便于实施，技术规范的制定充分考虑了油类自动分析仪的实际情况，在编制工作中充分征求了四川省境内相关监测站的意见，确保技术规范要求可以有

效适用于我省行业与市场现状及发展需要。

4.2 技术规范制订的技术路线

技术路线如下图所示:

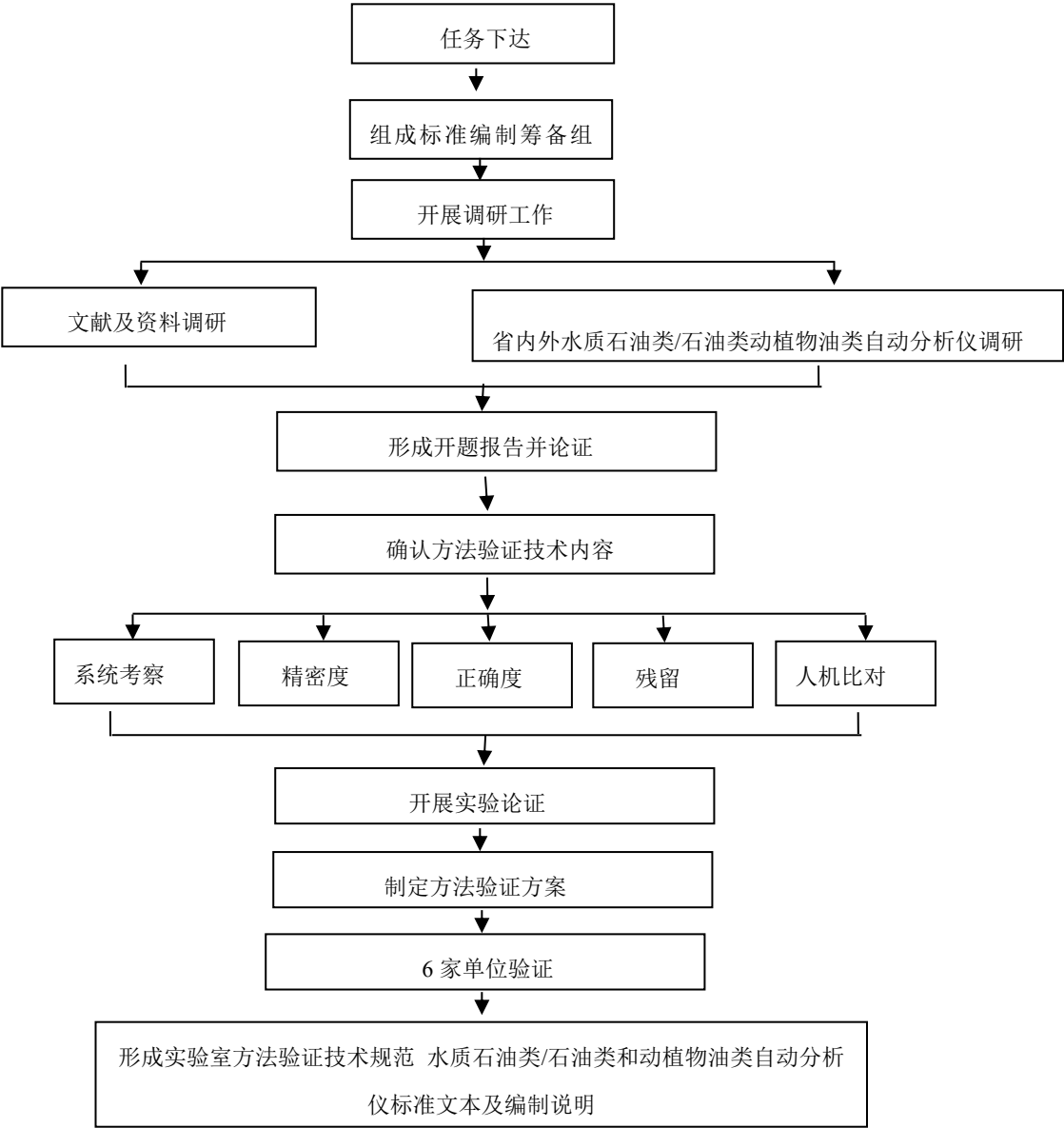


图 1 编制技术路线图

5 技术规范主要技术内容及说明

5.1 适用范围

本技术规范是为了规范生态环境监测机构在申请水质油类自动分析仪资质认定、扩项或标准方

法变更时开展方法验证活动，以确保方法验证过程科学合理。

本技术规范提出了实验室水质油类自动分析仪开展检测工作前，对自动分析仪系统适应性、自动分析仪的特性、方法特性指标、人机比对结果等进行验证的要求以及方法验证报告的编制要求。

本技术规范适用于实验室水质油类自动分析仪使用前开展方法验证。在某些生态环境监测专项工作中，为了保证监测数据的可比性和准确性，要求承担任务的机构在开展正式监测前进行方法验证，此类工作也可参考本规定。

5.2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本标准；未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 168 环境监测分析方法标准制修订技术导则

HJ 637 水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法

HJ 970 水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）

5.3 术语和定义

本技术规定共给出 10 个术语和定义，其中石油类定义来源于《水质 石油类的测定 紫外分光光度法》（HJ 970-2018）；石油类和动植物油类定义来源于《水质石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》（HJ 637-2018）。重复性、正确度以及空白试验定义来源于《环境监测分析方法标准制订技术导则》。人机比对定义参考《水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH₃-N 等）验收技术规范》。石油类/石油类动植物油类自动分析仪，自动分析仪方法验证、残留警戒值、前处理位定义来源为本标准。

5.3.1 石油类/石油类和动植物油类自动分析仪

参照 HJ637 和 HJ970，实际样品分析时，HJ970 适用于地表水、地下水和海水中的石油类分析，以下简称紫外自动测油仪；HJ637 适用于工业废水和生活污水中石油类和动植物油类分析，以下简称红外自动测油仪。因此本技术规定油类自动分析仪的构成、前处理模块、紫外分析模块和红外分

析模块，分析模块又包含试剂加注单元、分析单元、数据采集与处理单元以及其它辅助设备。

5.3.2 自动分析仪方法验证

引自《生态环境监测机构资质认定方法验证通用技术指南》中 3.2 “方法验证”定义为机构通过核查或试验活动，提供客观有效证据证明满足监测方法规定的要求。因此，本技术规定实验室在首次使用自动分析仪之前，对其出具的数据质量进行验证，一般情况下，方法验证的内容应包含（但不限于）自动分析系统的适应性、空白试验、准确度（正确度和精密度）、检出限和定量限、稳定性、检测能力、测量不确定度等。

5.3.3 残留警戒值

因此本技术规定中残留警戒值定义为指完成某浓度样品分析后，仪器中残留物质对后续测量结果产生不可忽视影响的最低浓度。

5.3.4 人机比对

在未检出实际水样中加入定量有效期内有效标样，配置确定浓度的实际水样，手工法测定和自动分析仪同步测定，计算加标回收率。本技术规定指将人工与自动分析仪测定结果进行比较，以此衡量自动分析仪测定结果的准确性。

5.3.5 前处理位

指在水质油类自动分析仪的构成中，实现样品前处理（萃取）的部件单元，包括单个或多个前处理的位置。

5.4 方法验证的总体要求

5.4.1 方法验证的时机

开展方法验证的时机包括但不限于：

实验室在首次使用水质油类自动分析仪之前；当自动分析仪进行较大维修或更换主要零部件，再次投入使用之前，均应重新进行方法验证。

5.4.2 方法验证的内容

5.4.2.1 系统适应性：确定分析方法标准要求的试剂耗材和标准物质、仪器、人员、环境和技术支撑等各方面是否满足特定检测过程的要求。包括试剂耗材和标准物质验收；自动分析仪部件校准或检定以及溯源确认；对人员开展标准方法、自动仪器操作和日常维护培训，对人员进行使用仪器进行授权和能力确认；将自动仪器设备正常工作需要的环境条件形成文件，对影响仪器正常使用和检测数据质

量的关键环境条件进行监测、控制和记录；编制自动分析仪操作技术规程，内容包含自动仪器的参数设置、开关机流程、使用及维护工作、环境条件要求等；编制自动分析仪专用分析原始记录，满足记录信息的全面性、准确性，确保检测数据的溯源性。

5.4.2.2 仪器适应性：确定仪器原理、管理要求、分析条件、自检和性能是否满足分析方法要求。

按照自动分析仪器对应方法标准的具体条款进行原理确认，影响数据结果的关键环节的原理必须严格遵照分析方法标准要求；仪器应张贴仪器管理登记牌，除应有仪器名称、型号、生产单位、出厂编号等基础信息外，还应将仪器构成简图、对应分析方法标准等信息；参考标准方法，根据仪器实际分析情况，选择最佳的实验参数条件，并进行设置，仪器条件应与原始记录中实际分析条件一致；检查仪器各部件，调整仪器至正常工作状态；检查仪器各个试剂，保证足量且质量、有效期符合要求；接通电源后，按照仪器制造商提供的操作说明书中规定的预热时间进行预热运行，以使各部分功能稳定。仪器制造商提供的操作说明中有仪器的校正要求的，按照要求进行校正；仪器的性能验证，包括对自动仪器前处理效果、干扰和残留等开展验证。

5.4.2.3 方法特性指标验证：包括空白检测、检出限、精密度、正确度等。

5.4.2.4 人机比对：依据标准方法的适用范围，实际样品应包括项目相应标准方法里面所有类型基底，如地表水、生活污水、工业废水等。

5.5 机构基本条件

5.5.1 人员

实验室应安排具有资格的人员负责方法验证计划的制定和实施。参加方法验证的人员应接受拟验证方法的相关培训，熟悉和掌握标准方法原理、仪器使用和维护、试验步骤、数据处理方法以及质量控制技术等，并对人员进行授权和能力确认。

5.5.2 仪器设备

提供材料证明水质油类自动分析仪满足下列要求。

- a) 仪器原理确认：按照 HJ 970 和 HJ 637 对水质石油类自动分析仪进行原理确认。
- b) 量值核查：开展水质石油类自动分析仪整机或计量部件校准或核查。注射进样模块的试剂加入量精度（正己烷/四氯乙烯） $\pm 0.1\text{mL}$ ，水样体积测定模块的测定精度 $\pm 5\text{mL}$ 。
- c) 仪器管理要求：按照仪器管理要求建立仪器设备档案，设备标签中包含仪器构成简图、对应分析方法标准等信息。

d) 仪器分析条件：根据仪器实际分析情况，选择最佳的实验参数条件，并进行设置，仪器关键条件（如对正己烷/四氯乙烯试剂的检验、试剂量、脱水、吸附、计算等）应与 HJ 970 和 HJ 637 一致。

e) 检测数据表征：水质油类自动分析仪应提供分析方法标准计算所需要的数据信息，包括水样测定体积、加入的试剂量、吸光度或对应波数的吸收值等，并将提供的数据带入分析方法标准公式，计算出的检测结果与仪器提供的检测结果一致。

紫外自动测油仪测定样品中石油类浓度按公式（1）计

$$\rho = \frac{(A-A_0-a) \times V_1}{b \times V} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

ρ ——水中石油类的质量浓度，mg/L；

A——试样的吸光度值；

A_0 ——空白试样的吸光度值；

a ——标准曲线的截距；

V_1 ——萃取液体积，ml；

b ——标准曲线的斜率；

V ——水样体积，ml。

红外自动测油仪测定样品中油类或石油类浓度按公式（2）计算：

$$\rho = [X \cdot A_{2930} + Y \cdot A_{2960} + Z \cdot (A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F})] \cdot \frac{D \cdot V_0}{V_w} - \rho_0 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ ——样品中油类或石油类浓度，mg/L；

ρ_0 ——空白样品中油类或石油类的浓度，mg/L；

X——与 CH_2 基团中 C-H 键吸光度相对应的系数，mg/L 吸光度；

Y——与 CH_3 基团中 C-H 键吸光度相对应的系数，mg/L 吸光度；

Z——与芳香环中 C-H 键吸光度相对应的系数，mg/L 吸光度；

F——脂肪烃对芳香烃影响的校正因子，即正十六烷在 2930cm^{-1} 与 3030cm^{-1} 处的吸光度之比。

A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} ——各对应波数下测得的吸光度；

V_0 ——萃取溶剂的体积，ml；

V_w ——样品体积，ml；

D ——萃取液稀释倍数。

红外自动测油仪测定样品中动植物油类按公式（3）计算：

$$\rho \text{（动植物油类）} = \rho \text{（油类）} - \rho \text{（石油类）} \cdots \cdots \cdots (3)$$

式中： ρ （动植物油类）——样品中动植物油类的浓度，mg/L；

ρ （油类）——样品中油类的浓度，mg/L；

ρ （石油类）——样品中石油类的浓度，mg/L。

5.5.3 标准物质及主要试剂耗材

按照分析方法标准（HJ 637 和 HJ 970）的要求准备试剂、耗材和标准物质。应考虑试剂材料与水质油类自动分析仪的分析条件的适应性，对关键试剂正己烷/四氯乙烯需要按分析分析方法标准要求验收。

5.5.4 环境条件

根据《检验检测机构资质认定通用要求》（RB/T 214-2017）4.3.1 和 4.3.4 条款，机构应按照标准方法或技术规范的要求设置开展验证方法的监测活动场所，充分识别包括采样及现场监测、样品前处理、分析测试、结果计算等监测工作各个环节的环境影响因素，采取措施防止干扰或者交叉污染。

根据《生态环境监测机构资质认定补充要求》第十一条，如果标准方法或相关技术规范中提出了环境条件的控制要求，应配置相应的设备或设施，监测、控制和记录实际环境条件，确认是否满足标准方法要求。

5.5.5 技术支撑

a) 作业指导书：应编制水质油类自动分析仪操作技术规程，内容包含自动分析仪的参数设置、开机关机流程、使用及维护工作、环境条件要求、期间核查规定等。

b) 分析原始记录：应编制水质油类自动分析仪专用分析原始记录，满足记录信息的全面性、准确性，确保检测数据的溯源性。如果自动分析仪能提供满足信息要求的原始记录表单，可纳入体系文件受控管理并使用。

5.6 自动分析仪整体性能验证

5.6.1 检出限和测定下限

按照 HJ 168 附录 A.1.1 (b)，取浓度值为估计方法检出限值 3~5 倍的样品进行方法检出限验证，测定检出限应达到分析方法标准（HJ 637 和 HJ 970）的要求。以 4 倍检出限作为测定下限。若新颁布分析方法标准另有要求，可参照开展方法检出限验证和评判。

验证实验中，按照样品分析的全部步骤，重复至少 7 次平行样品分析。原则上，平行样品需放置在不同前处理位：如前处理位数≤7，则样品平行测定次数 n=7，覆盖所有前处理位；如果前处理位数>7，所有前处理位都尽量考察，t 值经查阅得到（n 原则上不大于 21），按公式（4）计算方法检出限。

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

式中：MDL—方法检出限；

$t_{(n-1,0.99)}$ —自由度为 n-1，置信度为 99%时的 t 分布（单侧）的系数， $t_6=3.143$ ；

S—n 次重复测定的标准偏差。

以 4 倍检出限作为测定下限。

紫外自动测油仪 6 家实验室考察检出限时，重复分析平行样品数为 7 次，检出限和测定下限汇总见表 5-1，都低于 HJ 970 检出限要求。

表 5-1 紫外自动测油仪检出限和测定下限汇总表（单位：mg/L）

仪器编号	①	②	③	④	⑤	⑥
检出限	0.003	0.01	0.003	0.01	0.01	0.01
测定下限	0.01	0.04	0.01	0.04	0.04	0.04

红外自动测油仪 6 家实验室考察检出限时，重复分析平行样品数为 7 次，检出限和测定下限汇总见表 5-2，都低于 HJ 637 检出限要求。

表 5-2 红外自动测油仪检出限和测定下限汇总表（单位：mg/L）

仪器编号	①	②	③	④	⑤	⑥
检出限	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05
测定下限	0.21	0.19	0.20	0.20	0.20	0.20

5.6.2 精密度

油类自动分析仪精密度采用空白水样加标，紫外自动测油仪加标浓度为 0.20mg/L，红外自动测

油仪加标浓度为 1.00mg/L。在验证时，应涵盖时间、人员、检测中使用的试剂和消耗品、环境条件、其他不可控的微小因素的影响。

表 5-3 精密度汇总表（单位：mg/L）

仪器编号	红外自动测油仪			紫外自动测油仪		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD (%)
①	0.752	0.06	7.6	0.202	0.01	3.1
②	0.765	0.03	4.4	0.179	0.01	4.3
③	0.952	0.07	7.2	0.174	0.01	4.2
④	0.956	0.05	4.8	0.208	0.01	4.4
⑤	0.676	0.05	7.1	0.204	0.01	5.3
⑥	1.01	0.05	7.1	0.187	0.00	1.9
$\bar{x}_i$	0.852			0.192		
S	0.14			0.01		
RSD (%)	16.1			7.4		

6 家红外自动测油仪均值范围 0.676mg/L~1.01mg/L，标准偏差范围 0.03~0.07,相对标准偏差范围 4.4%~7.6%；6 家紫外自动测油仪均值范围 0.174mg/L~0.208mg/L，标准偏差范围 0.00~0.01,相对标准偏差范围 1.9%~5.3%。

5.6.3 正确度

光度计模块：采用高、低浓度有证标准物质，进行正确度考察，重复测定次数 $n \geq 3$ ，结果应在有证标准物质保证值范围内（ $K=2$ ）。

前处理萃取模块：采用空白水样加标进行正确度考察，重复测定次数 $n \geq 3$ ，结果应在回收率范围内（80%~120%）。

表 5-4 紫外自动测油仪正确度数据汇总表（单位：mg/L）

仪器 编号	337320 (3.93±0.44)		337319 (13.0±0.7)		337333 (4.88±0.35)		B24120260 (8.15±0.84)		空白水样加标 (0.200)		
	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	加标回收率 (%)
①	3.81	3.0	/	/	/	/	/	/	0.202	1.0	101

②	/	/	/	/	4.79	1.8	/	/	0.179	10	89.5
③	3.80	3.3	/	/	/	/	/	/	0.174	13	87.0
④	/	/	12.8	1.5	/	/	/	/	0.208	4.0	104
⑤	4.21	7.1	/	/	/	/	/	/	0.204	2.0	102
⑥	/	/	/	/	/	/	7.76	4.8	0.187	6.5	93.5
$\overline{RE}$	/		/		/		/		6.1		
$S_{\overline{RE}}$	/		/		/		/		77.0		

6家实验室测定 337320（参考值： $3.93 \pm 0.44 \text{mg/L}$ ）、337319（参考值： $13.0 \pm 0.7 \text{mg/L}$ ）、337333（参考值： $4.88 \pm 0.35 \text{mg/L}$ ）和 B24120260（参考值 $8.15 \pm 0.84 \text{mg/L}$ ）不同含量水平的有证标准样品，相对误差的范围为 1.5%~7.1%；测定空白水样加标相对误差范围为 1.0%~13%；加标回收率范围 87.0%~104%。

表 5-5 红外自动测油仪正确度数据汇总表（单位：mg/L）

仪器 编号	337309 (25.6±2.5)		337310 (34.7±2.5)		337307 (30.5±2.2)		空白水样加标（1.00）		
	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	加标回收率 (%)
①	24.7	3.5	/	/	/	/	0.765	24	76.5
②	/	/	/	/	29.7	2.6	0.952	4.8	95.2
③	/	/	/	/	30.2	1.0	0.956	4.4	95.6
④	/	/	/	/	30.4	0.3	0.676	32	67.6
⑤	/	/	33.5	3.4	/	/	1.01	3.5	101
⑥	/	/	34.3	1.2	/	/	0.752	24.8	75.2
$\overline{RE}$	/		/		/		15.6		
$S_{\overline{RE}}$	/		/		/		12.7		

6家实验室测定 337307（参考值 $30.5 \pm 2.2 \text{mg/L}$ ）、337309（参考值： $25.6 \pm 2.5 \text{mg/L}$ ）和 337310（参考值： $34.7 \pm 2.5 \text{mg/L}$ ）不同含量水平的有证标准样品，相对误差范围为 0.3%~3.5%；测定空白水样加标样品相对误差的范围为 3.5%~32%；加标回收率范围 68.7%~101%。

5.6.4 前处理位

只有一个前处理位的，可以直接采用检出限或精密度的数据即可；若有多个前处理位，则根据实际情况，用空白水样配置合适浓度的水样，保证每个前处理位都考察到。

在考察的所有仪器中，仅红外自动测油仪②有多个前处理位，系统工位考察数据参考表 5-2、表 5-3 中数据。

5.6.5 系统残留考察

采取浓度点/空白的方式考察，根据仪器实际情况，紫外自动测油仪配制 2.00mg/L 的水样分析完后，立即分析空白样品，其空白样品的测定结果若低于测定下限（ $\leq 0.04\text{mg/L}$ ），则以此浓度作为残留警戒值，如空白样品结果不满足要求，逐级降低测试浓度（原则上浓度不低于上次的 1/2）进行考察，直到空白样品的测定结果应低于测定下限，记录考察的样品浓度，以此浓度作为残留警戒值。红外自动测油仪配制 4.00mg/L 的水样，按照上述测定方法找到仪器的系统残留警戒值。

表 5-6 油类自动分析仪系统残留数据汇总表（单位：mg/L）

残留警戒值 仪器编号	紫外	红外（一个前处理位）	残留警戒值 前处理位	红外（多个前处理位）
①	1.00	2.00	a	0.25
②	1.00	2.00	b	2.00
③	2.00	2.00	c	1.00
④	0.25	1.00	d	4.00
⑤	2.00	1.00	e	0.50
⑥	2.00	/	f	0.25

由表 5-6 可知不同仪器的残留警戒值存在很大差异；同一仪器不同工位残留警戒值也存在较大差异，在实际工作中，为准确测定后续样品的浓度，应根据实际情况确定清洗次数。

5.6.6 硅酸镁柱吸附情况

用滴管取适量食用菜籽油用正己烷或四氯乙烯稀释至适当容量的容量瓶，用空白水样配制适当浓度（大于方法测定下限，即紫外自动测油仪 $\geq 0.04\text{mg/L}$ ，红外自动测油仪 $\geq 0.24\text{mg/L}$ ），调节 pH 后，进行样品测定，测定结果见表 5-9、表 5-10。

表 5-7 紫外自动测油仪硅酸镁柱吸附情况（单位：mg/L）

仪器编号	①	②	③	④	⑤	⑥
配制水样浓	0.061	0.067	0.053	0.058	0.059	0.055
测定石油类浓度	0.006	0.002	0.004	0.01	0.008	0.012

表 5-8 红外自动测油仪硅酸镁吸附柱情况（单位：mg/L）

仪器编号	①	②	③	④	⑤	⑥
配置水中浓度	0.344	0.496	0.341	0.524	0.438	0.274
测定石油类浓度	0.003	0.006	0.004	0.008	0.007	0.000

由表 5-7、表 5-8 可知当定量植物油加入空白水样中进行测定时，石油类测定浓度低于方法检出限，表明油类自动分析仪中硅酸镁吸附柱对动植物油油的吸收效果良好。

5.7 实际样品人机比对

自动分析与手工分析结果进行比对，采用在未检出实际样品中加入定量标准样品，以实际加入有证标样计算水样浓度结果为真值，用加标回收率评判手工、自动分析仪测定实际样品差异。

方法性能指标验证合格后，在机构内部按照自身管理体系要求开展一次完整的监测活动，包括但不限于：样品采集和保存、样品制备、分析测试、质量控制、结果计算和出具监测报告等。

紫外自动测油仪配制水样浓度 0.20mg/L，红外自动测油仪配制水样浓度 1.00mg/L，实际样品手工分析同时进行（每个样品测定 3 次）。

表 5-9 紫外自动测油仪实际样品和人机比对数据汇总表 (mg/L)

仪器编号	$C_{\bar{x}_i}$	地表水				地下水			
		$A_{\bar{x}_i}$	RR (%)	$B_{\bar{x}_i}$	RR (%)	$A_{\bar{x}_i}$	RR (%)	$B_{\bar{x}_i}$	RR (%)
①	0.20	0.185	92.5	0.183	91.5	0.187	93.5	0.191	95.5
②		0.175	87.5	0.187	93.5	0.177	88.5	0.189	94.5
③		0.154	77.0	0.182	91.0	0.156	78.0	0.184	92.0
④		0.191	95.5	0.192	96.0	0.190	95.0	0.185	92.5
⑤		0.188	94.0	0.184	92.0	0.183	91.5	0.183	91.5
⑥		0.185	92.5	0.181	90.5	0.202	101	0.184	92.0

表 5-10 红外自动测油仪实际样品和人机比对数据汇总表 (mg/L)

仪器编号	$C_{\bar{x}_i}$	生活污水				工业废水			
		$A_{\bar{x}_i}$	RR (%)	$B_{\bar{x}_i}$	RR (%)	$A_{\bar{x}_i}$	RR (%)	$B_{\bar{x}_i}$	RR (%)
①	1.00	0.757	75.7	0.914	91.4	0.754	75.4	0.911	91.1
②		0.764	76.4	0.923	92.3	0.740	74.0	0.919	91.9
③		0.931	93.1	0.925	92.5	0.931	93.1	0.926	92.6
④		0.938	93.8	0.918	91.8	0.914	91.4	0.941	94.1
⑤		0.648	64.8	0.904	90.4	0.699	66.9	0.908	90.8
⑥		1.02	102	0.918	91.8	1.04	104	0.931	93.1

注: RR 为加标回收率; $A_{\bar{x}_i}$ 为各实验室油类自动分析仪 3 次测定均值; $B_{\bar{x}_i}$ 为各实验室参与方法验证人员按照 HJ 970/HJ 637 手工测定 3 次均值; $C_{\bar{x}_i}$ 为配置水样的实际浓度。

12 家实验室分别对辖区内地表水、地下水、生活污水和工业废水进行比对分析,紫外自动测油仪回收率范围为 77.0%~95.5%,手工分析回收率范围 90.5%~96.0%;红外自动测油仪回收率范围为 64.8%~102%;手工分析回收率范围 91.0%~95.5%。

5.8 方法验证报告及记录

方法验证的过程及结果应形成报告，并经技术审核和批准。方法验证报告的内容应至少包括：方法名称、适用范围，系统适应性确认结果，自动分析仪特性验证结果，方法性能指标验证结果，人机比对结果，实际样品监测过程与结果，方法验证结论，报告编制人、审核人、批准人的识别及日期等。方法验证过程中应记录的内容至少包括：验证人员的培训和技术能力确认的相关记录；验证所用仪器设备的相关信息；标准物质及关键试剂耗材的验收记录；环境条件监控的相关记录；自动分析仪特性指标验证的相关记录；方法性能指标验证相关记录；实际样品采集、保存、流转、前处理、分析和质量控制的相关记录；监测报告等。保存方法验证报告和全过程的记录，确保方法验证过程可追溯，验证结果可复现。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

参照 HJ 168-2020 的规定，分别组织 6 家有资质的实验室开展方法验证。根据影响方法的工位、检出限、精密度和准确度、人机比对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，验证单位按照要求完成方法验证报告。

6.1.1 前处理位考察和残留限值考察

前处理位考察：油类自动分析仪具有 n 个前处理位，需在每个前处理位进行萃取。采用有效期内有效证标样，配置确定浓度的石油类水样，按照样品测定步骤，进行萃取测定，回收率应在 80%~120%，若一次考察不能全部合格，需进行第二次考察；两次考察均不能通过，则该工位需停止使用或者维修后确认合格后再使用。若只有一个前处理位，可以参考检出限或精密度数据。

残留：采取浓度点/空白的方式考察，根据仪器实际情况，用有效证标样配置确定浓度油类水样分析完后（ $n \geq 2$ ），立即分析空白样品，其空白样品的测定结果应低于检出限（红外自动测油仪 $\leq 0.06\text{mg/L}$ ；紫外自动测油仪 $\leq 0.01\text{mg/L}$ ），如空白样品结果不满足要求，逐级降低测试浓度（原则上浓度不低于上次的 1/2）进行考察。当空白样品的测定结果应低于检出限时，记录考察的样品浓度，以此浓度作为残留警戒值。

6.1.2 检出限

使用有证标样配置确定浓度石油类水样（红外 0.20mg/L；紫外 0.01mg/L）对该方法的检出限进行研究（ $n \geq 7$ ）。按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）中规定，根据 n 次测定的标准偏差 S ，计算方法的检出限，并以 4 倍的检出限作为方法的测定下限。最后汇总验证单位所得检出限的结果。

6.1.3 精密度

油类自动分析仪精密度采用空白水样加标进行精密度考察，紫外自动测油仪加标浓度为 0.20mg/L，红外自动测油仪加标浓度为 1.00mg/L。按照分析方法标准要求，采用实际样品进行测定，计算相对标准偏差。若仪器有多个前处理位，随机选取 6 个前处理位进行考察。

6.1.4 正确度

光度计模块：采用高、低浓度有证标准物质，进行正确度考察，重复测定次数 $n \geq 3$ ，结果应在有证标准物质保证值范围内（ $K=2$ ）。

前处理萃取模块：采用空白水样加标进行正确度考察，重复测定次数 $n \geq 3$ ，结果应在回收率范围内（80%~120%）。

6.1.5 硅酸镁柱吸附情况

用滴管取适量食用菜籽油用正己烷或四氯乙烯稀释至适当容量的容量瓶，用空白水样配制适当浓度（大于方法测定下限，即紫外自动测油显示硅酸镁没有完全吸附，应更换后再次进行测定）。

6.1.6 实际样品测定和人机比对

在标准方法适用范围内选取未检出实际水样，涵盖方法标准规定的水样种类，用有证标样配置确定浓度油类水样，以理论加标浓度为真值，计算自动分析与手工分析的加标回收率来判定手工监测与自动仪器监测的差距。实际样品手工分析同时进行（测定平行样 $n=3$ ），样品类别及数量与仪器分析一致。

6.2 验证实验室和验证人员

参照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函[2009]10 号）的要求，组织 12 家有资质的实验室进行验证。本方法紫外自动测油仪 6 家验证实验室依次为：1-德阳市广汉生态环境监测

站、2-成都市污染源监测中心邛崃监测站、3-四川省凉山生态环境监测中心站、4-凉山彝族自治州西昌生态环境监测站、5-四川省攀枝花市盐边生态环境监测站、6-四川省遂宁生态环境监测中心站。红外自动测油仪 6 家验证实验室依次为：1-成都市污染源监测中心邛崃监测站、2-四川省凉山生态环境监测中心站、3-成都市污染源中心成华监测站、4-四川省甘孜生态环境监测中心站、5-自贡市生态环境监测服务中心贡井站、6-广元市青川生态环境监测站。验证人员基本情况见表 6-1。

表 6-1 参与方法验证实验室、验证人员基本情况表

姓名	性别	年龄	职务/职称	所学专业	从事相关分析工作年限	验证单位
朱晋川	男	39	高级工程师	生物工程	15	四川省凉山生态环境监测中心站
卢德勇	男	38	助理工程师	工程管理	9	德阳市广汉生态环境监测站
祁婕妤	女	29	助理工程师	环境工程	8	凉山彝族自治州西昌生态环境监测站
年庚	男	29	工程师	核科学与技术	4	成都市污染源监测中心成华监测站
蒋宇超	男	31	工程师	生物科学	9	四川省甘孜生态环境监测中心站
白羽	男	42	高级工程师	环境工程	17	四川省攀枝花市盐边生态环境监测站
雍小华	女	43	工程师	生态学	15	
罗义轩	男	37	工程师	环境工程	10	广元市青川生态环境监测站
陈治蓄	男	30	工程师	环境工程	6	自贡市生态环境监测服务中心贡井站
周芳	女	38	高级工程师	化学	10	成都市污染源监测中心邛崃监测站
张雨	女	35	工程师	化学	9	
王璞	男	44	高级工程师	环境工程	22	四川省遂宁生态环境监测中心站
任亚君	女	32	助理工程师	环境工程	2	

6.3 方法验证过程

(1) 首先, 通过调查省内环境监测系统化学需氧量自动分析仪现使用情况, 根据调查表, 选择不同厂家的仪器进行方法验证原则, 确定参与方法验证单位。按照验证方案准备实验用品, 与验证单位商定验证时间。在方法验证前, 要求参加验证的人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中使用的试剂和材料、仪器和设备、分析步骤等等符合方法相关要求。待验证的自动分析仪状态良好。

(2) 汇总 6 家验证实验室的方法验证试验结果, 编制形成方法验证报告, 详见附件 1。

6.4 方法验证结论

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020) 的要求, 六家有资质的实验室测定的结果表明:

(1) 检出限

6 家紫外自动测油仪实验室对浓度为 0.04 mg/L 样品进行分析, 仪器分析方法的检出限均 ≤ 0.01 mg/L; 6 家红外自动测油仪实验室对浓度为 0.20mg/L 的样品进行分析, 仪器分析方法的检出限均 < 0.06 mg/L。

(2) 精密度

6 家紫外自动测油仪实验室均值范围 0.174mg/L $\sim$ 0.204mg/L, 标准偏差范围 0.00 $\sim$ 0.01, 相对标准偏差范围 1.9% $\sim$ 5.3%; 红外自动测油仪实验室均值范围 0.676mg/L $\sim$ 1.01mg/L, 标准偏差范围 0.03 $\sim$ 0.07, 相对标准偏差范围 4.4% $\sim$ 7.8%。

(3) 正确度

6 家紫外自动测油仪实验室测定 337320 (参考值: 3.93 ± 0.44 mg/L)、337319 (参考值: 13.0 ± 0.7 mg/L)、337333 (参考值: 4.88 ± 0.35 mg/L) 和 B24120260 (参考值 8.15 ± 0.84 mg/L) 不同含量水平的有证标准样品, 相对误差的范围为 1.5% $\sim$ 7.1%; 测定空白水样加标相对误差范围为 1.0% $\sim$ 13%; 加标回收率范围 87.0% $\sim$ 104%。

6 家红外自动测油仪实验室测定 337307 (参考值 30.5 ± 2.2 mg/L)、337309 (参考值: 25.6 ± 2.5 mg/L) 和 337310 (参考值: 34.7 ± 2.5 mg/L) 不同含量水平的有证标准样品, 相对误差范围为 0.3% $\sim$ 3.5%; 测定空白水样加标样品相对误差的范围为 3.5% $\sim$ 32%; 加标回收率范围 68.7% $\sim$ 101%。

（4）前处理位

在考察的所有仪器中，仅红外自动测油仪②有多个前处理位，由表 5-1、5-3、5-5 中数据可知，测定的检出限符合 HJ 637-2018，精密度 RSD 为 7.1%，加标回收率为 67.6%，各工位之间未显示明显差异性。

（5）系统残留

紫外自动测油仪中③、⑤、⑥残留警戒值为 2.00mg/L，仪器①、②残留警戒值为 1.00mg/L，仪器④残留警戒值为 0.25mg/L。

红外自动测油仪（仅一个前处理位）中①、③、④残留警戒值位 2.00mg/L，仪器⑤、⑥残留警戒值为 1.00mg/L；红外自动测油仪（有多个前处理位）②有 6 个前处理位，前处理位的残留警戒值存在较大差异，前处理位 a、f 为 0.25mg/L，b 为 2.00mg/L，c 为 1.00mg/L，d 为 4.00mg/L，e 为 0.50mg/L。

（6）硅酸镁柱吸附情况

12 家实验室测定结果表明，仪器的硅酸镁柱对动植物油类的吸附效果良好。

（7）人机比对结果

12 家实验室分别对辖区内地表水、地下水、生活污水和工业废水进行比对分析，紫外自动测油仪回收率范围为 77.0%~95.5%，手工分析回收率范围 90.5%~96.0%；红外自动测油仪回收率范围为 64.8%~102%，手工分析回收率范围 91.0%~95.5%。

（5）该技术规范能够较好地指导油类自动分析仪的实验室方法验证。

7 参考文献

[1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法（第四版）（增补版）》[M]. 北京：中国环境科学出版社，2002.

[2] 中华人民共和国生态环境部，地表水环境质量标准：GB 3838-2002[S]. 北京：中国环境科学出版社，2002.

[3] 中华人民共和国生态环境部，污水综合排放标准：GB 8978-1996[S]. 北京：中国环境科学出版社，1996.

[4] 中华人民共和国生态环境部，水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法：HJ 637-2018 [S]. 北京：中国环境科学出版社，2018.

[5]中华人民共和国生态环境部,水质 石油类的测定 紫外分光光度法(试行): HJ 970-2018 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.

[6]覃羽雯,吕勇,张志朋. 自动萃取红外法与手动萃取红外法测定污水中石油类浅析[J]. 广东化工, 2022. 13, 3134-136.

[7]刘沛,兰盾,肖琴,谢萌阳等. 全自动红外测油仪测定废水中石油类和动植物油类的探讨[J]. 四石油石化绿色低碳 2022. 7(5), 70-73.

[8]中华人民共和国生态环境部,环境监测分析方法标准制订技术导则 : HJ 168-2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.

附件 1

方法验证报告

方法名称：实验室方法验证技术规范 水质石油类/石油类和动植物油类自动分析仪

项目承担单位：四川省成都生态环境监测中心站、四川省生态环境监测总站

验证单位：四川省凉山生态环境监测中心站、四川省甘孜生态环境监测中心站、四川省遂宁生态环境监测中心站、成都市污染源监测中心成华监测站、成都市污染源监测中心邛崃监测站、自贡市生态环境监测服务中心贡井站、广元市青川生态环境监测站、凉山彝族自治州西昌生态环境监测站、四川省攀枝花市盐边生态环境监测站、德阳市广汉生态环境监测站

项目负责人及职称：常丽萍（工程师）

通讯地址及电话：成都市锦江区海桐街 69 号 电话：13708209159

报告编写人及职称：常丽萍（工程师）、唐微微（高级工程师）

报告日期：2025 年 6 月 18 日

1.原始测试数据

本方法紫外自动测油仪 6 家验证实验室依次为：1-德阳市广汉生态环境监测站、2-成都市污染源监测中心邛崃监测站、3-四川省凉山生态环境监测中心站、4-凉山彝族自治州西昌生态环境监测站、5-四川省攀枝花市盐边生态环境监测站、6-四川省遂宁生态环境监测中心站。

红外自动测油仪 6 家验证实验室依次为：1-成都市污染源监测中心邛崃监测站、2-四川省凉山生态环境监测中心站、3-成都市污染源中心成华监测站、4-四川省甘孜生态环境监测中心站、5-自贡市生态环境监测服务中心贡井站、6-广元市青川生态环境监测站。

对《实验室方法验证技术规范 水质石油类/石油类和动植物油类自动分析仪》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

1.1 实验室基本情况

附表 1-1 参加验证人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务/职称	所学专业	从事相关分析工作年限	验证单位
朱晋川	男	39	高级工程师	生物工程	15	四川省凉山生态环境监测中心站
卢德勇	男	38	助理工程师	工程管理	9	德阳市广汉生态环境监测站
祁婕妤	女	29	助理工程师	环境工程	8	凉山彝族自治州西昌生态环境监测站
年庚	男	29	工程师	核科学与技术	4	成都市污染源监测中心成华监测站
蒋宇超	男	31	工程师	生物科学	9	四川省甘孜生态环境监测中心站
白羽	男	42	高级工程师	环境工程	17	四川省攀枝花市盐边生态环境监测站
雍小华	女	43	工程师	生态学	15	
罗义轩	男	37	工程师	环境工程	10	广元市青川生态环境监测站
陈治蓄	男	30	工程师	环境工程	6	自贡市生态环境监测服务中心贡井站
周芳	女	38	高级工程师	化学	10	成都市污染源监测中心邛崃监测站

张雨	女	35	工程师	化学	9	四川省遂宁生态环境监测中心站
王璞	男	44	高级工程师	环境工程	22	
任亚君	女	32	助理工程师	环境工程	2	

附表 1-2 紫外自动测油仪参加验证单位仪器情况登记表

编号	验证单位	仪器厂家	型号	出厂编号	前处理位	仪器状态
①	德阳市广汉生态环境监测站	然诺科技	RN3002	005G009N02132S	16	良好
②	成都市污染源监测中心邛崃监测站	上海昂林	OL1040	10400000219080174	8	良好
③	四川省凉山生态环境监测中心站	上海昂林	OL1040	10400000522010007	6	良好
④	凉山彝族自治州西昌生态环境监测站	华夏科创	OIL520	158IC18010009	10	良好
⑤	四川省攀枝花市盐边生态环境监测站	博海星源	UV-3000B	200845	8	良好
⑥	四川省遂宁生态环境监测中心站	然诺科技	RN3002	007G001N02132S	6	良好

附表 1-3 红外自动测油仪参加验证单位仪器情况登记表

编号	验证单位	仪器厂家	型号	出厂编号	前处理位	仪器状态
①	成都市污染源监测中心邛崃监测站	吉林莱美	LM-4800	4800231201	12	良好
②	四川省凉山生态环境监测中心站	吉林北光	JLBG-180A	2551180A433	6	良好
③	成都市污染源中心成华监测站	博海星源	EP3000B	ST86690	8	良好
④	四川省甘孜生态环境监测中心站	博海星源	EP3000B	ST86696	8	良好
⑤	自贡市生态环境监测服务中心贡井站	华夏科创	OIL510C	113UC21010019	10	良好
⑥	广元市青川生态环境监测站	然诺科技	RN3001	001G006N02131S	12	良好

附表 1-4 紫外自动测油仪使用试剂（溶剂）和标准样品登记表

验证单位	试剂（溶剂）名称	生产厂家	规格	透光率（%）	批号	标准值（mg/L）	有效期
德阳市广汉生态环境监测站	正己烷	霍尼韦尔贸易（上海）有限公司	4L	91.6	/	/	/
	水质 石油类（紫外法）溶液标准样品	生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所	1.2mL	/	448711	1000	2025.02
	水质 石油类（紫外法）标准样品		1.2mL	/	337220	3.93±0.44	2025.11
成都市污染源监测	正己烷	成都市克隆化学品有限公司	4L	93.2	/	/	/

中心邛崃 监测站	水质 石油类（紫外 法）溶液标准样品	生态环境部环境发展中 心环境标准样品研究所	1.2mL	/	448719	1000	2026.03
	水质 石油类（紫外 法）标准样品		1.2mL	/	337333	4.88±0.35	2026.10
四川省凉 山生态环 境监测中 心站	正己烷	霍尼韦尔贸易（上海） 有限公司	4L	92.6	/	/	/
	水质 石油类（紫外 法）溶液标准样品	生态环境部环境发展中 心环境标准样品研究所	1.2mL	/	448711	1000	2025.02
	水质 石油类（紫外 法）标准样品		1.2mL	/	337220	3.93±0.44	2025.11
凉山彝族 自治州西 昌生态环 境监测站	正己烷	成都市科隆化学品有限 公司	4L	90.8	/	/	/
	水质 石油类（紫外 法）溶液标准样品	生态环境部环境发展中 心环境标准样品研究所	1.2mL	/	448714	1000	2025.11
	水质 石油类（紫外 法）标准样品		1.2mL	/	337219	13.0±0.7	2025.04
四川省攀 枝花市盐 边生态环 境监测站	正己烷	成都市科隆化学品有限 公司	4L	92.4	/	/	/
	水质 石油类（紫外 法）溶液标准样品	生态环境部环境发展中 心环境标准样品研究所	1.2mL	/	448719	1000	2026.03
	水质 石油类（紫外 法）标准样品		1.2mL	/	337220	3.93±0.44	2025.11
四川省遂 宁生态环 境监测中 心站	正己烷	霍尼韦尔贸易（上海） 有限公司	4L	91.7	/	/	/
	水质 石油类（紫外 法）溶液标准样品	生态环境部环境发展中 心环境标准样品研究所	1.2mL	/	448731	1000	2027.10

	正己烷中石油类	坛墨质检科技股份有限公司	12mL	/	B24120260	8.15±0.84	2028.01
--	---------	--------------	------	---	-----------	-----------	---------

附表 1-5 红外自动测油仪使用试剂（溶剂）和标准样品登记表

验证单位	试剂（溶剂）名称	生产厂家	规格	2930cm ⁻¹ 、2960cm ⁻¹ 、3030cm ⁻¹ 处吸光度	批号	标准值（mg/L）	有效期
成都市污染源监测中心邛崃监测站	四氯乙烯	成都市科隆化学制品有限公司	500mL	0.221, 0, 0	/	/	/
	四氯乙烯中石油类溶液标准样品	生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所	7mL	/	448813	1000	2026.05
	四氯乙烯中石油类标准样品	准样品研究所	7mL	/	337209	25.6±2.5	2024.11
四川省凉山生态环境监测中心站	四氯乙烯	天津市科密欧化学试剂有限公司	500mL	0.185, 0, 0	/	/	/
	四氯乙烯中石油类溶液标准样品	生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所	7mL	/	448809	1000	2024.12
	四氯乙烯中石油类标准样品	准样品研究所	7mL	/	337207	30.5±2.2	2023.10
成都市污染源中心成华监测站	四氯乙烯	天津市科密欧化学试剂有限公司	500mL	0.156, 0, 0	/	/	/
	四氯乙烯中石油类溶液标准样品	生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所	7mL	/	448809	1000	2024.12
	四氯乙烯中石油类标准样品	准样品研究所	7mL	/	337207	30.5±2.2	2023.10
四川省甘孜生态环境监测中心站	四氯乙烯	成都市科隆化学制品有限公司	500mL	91.6	/	/	/
	四氯乙烯中石油类溶液标准样品		7mL	/	448811	1000	2025.03

	四氯乙烯中石油类标准样品	生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所	7mL	/	337210	34.7±2.5	2025.05
自贡市生态环境监测服务中心贡井站	四氯乙烯	成都市科隆化学制品有限公司	500mL	0.143, 0, 0	/	/	/
	四氯乙烯中石油类溶液标准样品	生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所	7mL	/	448811	1000	2025.03
	四氯乙烯中石油类标准样品	生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所	7mL	/	337210	34.7±2.5	2025.05
广元市青川生态环境监测站	四氯乙烯	天津傲然精细化工研究所	500mL	0.045, 0, 0	/	/	/
	四氯乙烯中石油类溶液标准样品	坛墨质检科技股份有限公司	7mL	/	448811	1000	2025.03
	四氯乙烯中石油类标准样品	坛墨质检科技股份有限公司	7mL	/	337209	25.6±2.5	2024.11

1.2 方法的检出限和测定下限数据

附表 1-6、1-7 为 12 家实验室油类自动分析仪检出限的原始测试数据。

附表 1-6 紫外自动测油仪检出限原始测试数据（单位：mg/L）

仪器编号		①	②	③	④	⑤	⑥
测定结果	1#	0.038	0.029	0.029	0.041	0.044	0.021
	2#	0.033	0.031	0.033	0.043	0.042	0.021
	3#	0.034	0.038	0.031	0.048	0.042	0.021
	4#	0.031	0.034	0.032	0.051	0.044	0.019
	5#	0.029	0.032	0.037	0.052	0.044	0.019
	6#	0.036	0.036	0.030	0.05	0.039	0.02
	7#	0.032	0.036	0.031	0.052	0.042	0.017
平均值		0.033	0.034	0.032	0.048	0.042	0.020
标准偏差		0.0030	0.0032	0.0026	0.0045	0.0018	0.0015
检出限		0.010	0.010	0.008	0.014	0.006	0.005
测定下限		0.04	0.04	0.03	0.06	0.02	0.04
样品理论浓度		0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04

附表 1-7 红外自动测油仪检出限原始测试数据（单位：mg/L）

仪器编号		①	②	③	④	⑤	⑥
测定结果	1#	0.146	0.130	0.217	0.179	0.193	0.145
	2#	0.152	0.112	0.191	0.196	0.170	0.124
	3#	0.168	0.122	0.208	0.214	0.150	0.161
	4#	0.174	0.142	0.233	0.189	0.181	0.128
	5#	0.187	0.152	0.195	0.182	0.163	0.150
	6#	0.188	0.141	0.219	0.193	0.164	0.121
	7#	0.179	0.113	0.228	0.223	0.201	0.154
平均值		0.171	0.130	0.213	0.197	0.175	0.140
标准偏差		0.0164	0.0154	0.0159	0.0163	0.0180	0.0159
检出限		0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05
测定下限		0.21	0.19	0.20	0.20	0.23	0.20
样品理论浓度		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20

1.3 精密度

附表 1-8 和附 1-9 为 12 家实验室油类自动分析仪实际样品测定精密度原始数据。

附表 1-8 紫外自动测油仪精密度测试原始数据（单位：mg/L）

仪器编号		①	②	③	④	⑤	⑥
测定结果	1#	0.191	0.170	0.164	0.191	0.193	0.183
	2#	0.201	0.182	0.176	0.209	0.215	0.184
	3#	0.204	0.176	0.176	0.209	0.189	0.185
	4#	0.199	0.183	0.171	0.21	0.210	0.187
	5#	0.209	0.173	0.169	0.219	0.213	0.188
	6#	0.206	0.191	0.185	0.209	0.203	0.193
平均值		0.202	0.179	0.174	0.208	0.204	0.187
相对标准偏差 RSD (%)		3.1	4.3	4.2	4.4	5.3	1.9
样品理论浓度		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
相对误差 RE (%)		0.8	-10.4	-13.3	3.9	1.9	-6.7

附表 1-9 红外自动测油仪精密度测试原始数据（单位：mg/L）

仪器编号	①	②	③	④	⑤	⑥
------	---	---	---	---	---	---

测定结果	1#	0.779	0.756	0.988	0.967	0.632	1.020
	2#	0.691	0.759	0.994	0.989	0.610	1.071
	3#	0.668	0.760	1.042	1.000	0.681	1.048
	4#	0.800	0.830	0.900	0.972	0.710	0.955
	5#	0.789	0.755	0.934	0.936	0.740	0.984
	6#	0.785	0.730	0.854	0.869	0.681	0.965
平均值		0.752	0.765	0.952	0.956	0.676	1.007
相对标准偏差 RSD (%)		7.6	4.4	7.2	4.8	7.1	7.1
样品理论浓度		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
相对误差 RE (%)		-24.8	-23.5	4.80	-4.45	-31.9	-3.5

1.7 正确度

附表 1-10、1-11、1-12、1-13 为 12 家实验室油类自动分析仪实际样品测定正确度原始数据，。

附表 1-10 紫外自动测油仪有证标样正确度测试原始数据（单位：mg/L）

仪器编号	①	②	③	④	⑤	⑥
有证标样编号	337320	337333	337320	337319	337320	B24120260

标准值范围		3.93±0.44	4.88±0.35	3.93±0.44	13.0±0.7	3.93±0.44	8.15±0.84
测量次数	1	3.81	4.80	3.80	12.8	4.21	7.76
	2	3.81	4.77	3.80	12.8	4.21	7.76
	3	3.81	4.80	3.80	12.8	4.20	7.76
均值		3.81	4.79	3.80	12.8	4.21	7.76
相对误差 (%)		3.0	1.8	3.3	1.5	7.1	4.8

附表 1-11 紫外自动测油仪实际样品正确度测试原始数据（单位：mg/L）

仪器编号		①	②	③	④	⑤	⑥
测量次数	1	0.191	0.170	0.164	0.191	0.193	0.183
	2	0.201	0.182	0.176	0.209	0.215	0.184
	3	0.204	0.176	0.176	0.209	0.189	0.185
平均值		0.199	0.176	0.172	0.203	0.199	0.184
样品理论浓度		0.20					
回收率 (%)		99.3	88.0	86.0	102	100	92.0

附表 1-12 红外自动测油仪有证标样正确度测试原始数据（单位：mg/L）

仪器编号		①	②	③	④	⑤	⑥
有证标样编号		337209	337307			337210	
标准值范围		25.6±2.5	30.5±2.2			34.7±2.5	
测量次数	1	24.7	29.9	30.3	30.4	33.4	34.2
	2	24.8	29.6	30.0	30.2	33.2	34.0
	3	24.6	29.5	30.2	30.6	33.8	34.6
平均值		24.7	29.7	30.2	30.4	33.5	34.3
相对误差 (%)		3.5	2.6	1.0	0.3	3.4	1.2

附表 1-13 红外自动测油仪实际样品正确度测试原始数据（单位：mg/L）

仪器编号		①	②	③	④	⑤	⑥
测量次数	1	0.668	0.760	1.042	1.000	0.681	1.048
	2	0.800	0.830	0.900	0.972	0.710	0.955
	3	0.789	0.755	0.934	0.936	0.740	0.984
平均值		0.752	0.782	0.959	0.969	0.710	0.996
样品理论浓度		1.00					
回收率 (%)		75.2	78.2	95.9	97.0	71.0	99.6

1.8 系统残留

附表 1-14、1-15、1-16 为 12 家实验室油类自动分析仪系统残留原始数据。

表 1-14 紫外自动测油仪系统残留原始数据（单位：mg/L）

仪器编号	空白水样	加入浓度	空白水样	加入浓度	空白水样	加入浓度	空白水样	加入浓度	空白水样
①	0.00	2.00	0.06	1.00	0.02	/	/	/	/
②	0.00		0.23		0.01	/	/	/	/
③	0.00		0.00		/	/	/	/	/
④	0.00		0.86		0.05	0.50	0.05	0.25	0.00
⑤	0.00		0.00		/	/	/	/	/
⑥	0.00		0.00		/	/	/	/	/
测定下限	0.04								

表 1-15 红外自动测油仪系统残留原始数据（仅一个前处理位）（单位：mg/L）

仪器编号	空白水样	加入浓度	空白水样	加入浓度	空白水样	加入浓度	空白水样
①	0.004	4.00	0.145	2.00	0.068	/	/
③	0.000		0.823		0.006	/	/
④	0.000		0.789		0.009	/	/

⑤	0.000		0.521		0.070	1.000	0.040
⑥	0.000		0.245		0.078		0.000
测定下限	0.24						

表 1-16 红外自动测油仪②系统残留原始数据（有多个前处理位）（单位：mg/L）

前处理位	空白水样	加入浓度	空白水样	加入浓度	空白水样	加入浓度	空白水样	加入浓度	空白水样	加入浓度	空白水样
a	0.00	4.00	2.12	2.00	1.06	1.00	0.54	0.50	0.28	0.20	0.11
b	0.00		0.26		0.13	/	/	/	/	/	/
c	0.00		0.84		0.42	1.00	0.19	/	/	/	/
d	0.00		0.14		/	/	/	/	/	/	/
e	0.00		1.42		0.70	1.00	0.34	0.50	0.18	/	/
f	0.00		2.61		1.31	1.00	0.62	0.50	0.34	0.20	0.13
测定下限	0.24										

1.9 硅酸镁柱吸附效率

表 1-17、1-18 为 12 家油类自动分析仪硅酸镁柱吸附情况原始数据。

表 1-17 紫外自动测油仪硅酸镁柱吸附情况（单位：mg/L）

仪器编号	①	②	③	④	⑤	⑥
------	---	---	---	---	---	---

定量测	3.80	3.36	5.28	11.5	9.80	6.90
配制水样浓	0.061	0.067	0.053	0.058	0.059	0.055
水样定量结果	0.006	0.002	0.004	0.01	0.008	0.012

表 1-18 红外自动测油仪硅酸镁吸附柱情况（单位：mg/L）

仪器编号	①	②	③	④	⑤	⑥
定量测定	86.2	124	170.3	131	54.7	137
配置水中浓度	0.344	0.496	0.341	0.524	0.438	0.274
测定油类浓度	0.263	0.397	0.325	0.503	0.302	0.272
测定石油类浓度	0.003	0.006	0.004	0.008	0.007	0.000
测定动植物油浓度	0.363	0.391	0.321	0.495	0.295	0.272

1.10 实际样品人机比对测试

附表 1-19、1-20 为 12 家实验室油类自动分析仪实际样品测定和手工分析原始数据。

附表 1-19 紫外自动测油仪实际样品分析和手工分析原始数据（单位：mg/L）

仪器编号	加入浓度	地表水（仪器）		地表水（手工）		地下水（仪器）		地下水（手工）	
		实测浓度	均值	实测浓度	均值	实测浓度	均值	实测浓度	均值

①	0.200	0.189	0.185	0.184	0.183	0.191	0.187	0.192	0.191
		0.183		0.185		0.185		0.193	
		0.184		0.181		0.184		0.189	
②		0.178	0.175	0.192	0.187	0.182	0.177	0.192	0.189
		0.165		0.185		0.172		0.185	
		0.182		0.184		0.178		0.189	
③		0.147	0.154	0.182	0.182	0.152	0.156	0.187	0.184
		0.161		0.186		0.157		0.185	
		0.153		0.177		0.159		0.181	
④		0.192	0.191	0.193	0.192	0.183	0.190	0.189	0.185
		0.193		0.194		0.194		0.185	
		0.187		0.188		0.193		0.182	
⑤		0.193	0.188	0.189	0.184	0.187	0.183	0.189	0.183
		0.182		0.178		0.185		0.185	
		0.189		0.184		0.176		0.174	
⑥		0.184	0.185	0.179	0.181	0.205	0.202	0.181	0.184

		0.19		0.181		0.196		0.185	
		0.182		0.184		0.206		0.185	

附表 1-20 红外自动测油仪实际样品分析和手工分析原始数据（单位：mg/L）

仪器编号	加入浓度	生活污水（仪器）		生活污水（手工）		工业废水（仪器）		工业废水（手工）	
		实测浓度	均值	实测浓度	均值	实测浓度	均值	实测浓度	均值
①	1.00	0.764	0.757	0.905	0.914	0.768	0.754	0.897	0.911
		0.751		0.916		0.743		0.914	
		0.757		0.921		0.75		0.922	
②		0.768	0.764	0.913	0.923	0.762	0.740	0.905	0.919
		0.751		0.924		0.735		0.916	
		0.773		0.931		0.724		0.937	
③		0.936	0.931	0.915	0.925	0.938	0.931	0.913	0.926
		0.916		0.923		0.927		0.938	
		0.942		0.937		0.929		0.928	

④		0.928	0.928	0.910	0.918	0.887	0.914	0.928	0.941
		0.919		0.918		0.924		0.943	
		0.937		0.925		0.931		0.951	
⑤		0.635	0.648	0.897	0.904	0.687	0.669	0.905	0.908
		0.667		0.912		0.658		0.923	
		0.643		0.904		0.661		0.897	
⑥		1.05	1.02	0.936	0.918	1.04	1.04	0.916	0.931
		0.987		0.902		0.986		0.936	
		1.03		0.915		1.08		0.941	

2.方法验证数据汇总

2.1 方法检出限和测定下限数据汇总

表 2-1 紫外自动测油仪检出限和测定下限汇总表（单位：mg/L）

仪器编号	①	②	③	④	⑤	⑥
检出限	0.003	0.01	0.003	0.01	0.01	0.01
测定下限	0.01	0.04	0.01	0.04	0.04	0.04

表 2-2 红外自动测油仪检出限和测定下限汇总表（单位：mg/L）

仪器编号	①	②	③	④	⑤	⑥
检出限	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05
测定下限	0.21	0.19	0.20	0.20	0.20	0.20

结论：紫外自动测油仪和红外自动测油仪方法检出限和测定下限都满足 HJ 970 和 HJ

637 要求。

2.2 方法精密度数据汇总

表 2-3 精密度汇总表（单位：mg/L）

仪器编号	红外自动测油仪			紫外自动测油仪		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD (%)
①	0.752	0.06	7.6	0.202	0.01	3.1
②	0.765	0.03	4.4	0.179	0.01	4.3
③	0.952	0.07	7.2	0.174	0.01	4.2
④	0.956	0.05	4.8	0.208	0.01	4.4
⑤	0.676	0.05	7.1	0.204	0.01	5.3
⑥	1.01	0.05	7.1	0.187	0.00	1.9
$\bar{x}_i$	0.852			0.192		
S	0.14			0.01		
RSD (%)	16.1			7.4		

6 家红外自动测油仪均值范围 0.676mg/L~1.01mg/L，标准偏差范围 0.03~0.07,相对标准偏差范围 4.4%~7.6%；6 家紫外自动测油仪均值范围 0.174mg/L~0.208mg/L，标准偏差范围 0.00~0.01，相对标准偏差范围 1.9%~5.3%。

2.3 正确度数据汇总

表 2-4 紫外自动测油仪正确度数据汇总表（单位：mg/L）

仪器 编号	337320 (3.93±0.44)		337319 (13.0±0.7)		337333 (4.88±0.35)		B24120260 (8.15±0.84)		空白水样加标 (0.200)		
	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	加标回收率 (%)
①	3.81	3.0	/	/	/	/	/	/	0.202	1.0	101
②	/	/	/	/	4.79	1.8	/	/	0.179	10	89.5
③	3.80	3.3	/	/	/	/	/	/	0.174	13	87.0
④	/	/	12.8	1.5	/	/	/	/	0.208	4.0	104
⑤	4.21	7.1	/	/	/	/	/	/	0.204	2.0	102
⑥	/	/	/	/	/	/	7.76	4.8	0.187	6.5	93.5
$\overline{RE}$	/		/		/		/		6.1		
$S_{\overline{RE}}$	/		/		/		/		77.0		

6 家实验室测定 337320(参考值: 3.93±0.44mg/L)、337319(参考值: 13.0±0.7mg/L)、337333(参考值: 4.88±0.35mg/L) 和 B24120260(参考值 8.15±0.84mg/L) 不同含量水平的有证标准样品, 相对误差的范围为 1.5%~7.1%; 测定空白水样加标相对误差范围为 1.0%~13%; 加标回收率范围 87.0%~104%。

表 2-5 红外测油仪正确度数据汇总表（单位：mg/L）

仪器 编号	337309 (25.6±2.5)		337310 (34.7±2.5)		337307 (30.5±2.2)		空白水样加标 (1.00)		
	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	加标回收率 (%)
①	24.7	3.5	/	/	/	/	0.765	24	76.5
②	/	/	/	/	29.7	2.6	0.952	4.8	95.2
③	/	/	/	/	30.2	1.0	0.956	4.4	95.6
④	/	/	/	/	30.4	0.3	0.676	32	67.6
⑤	/	/	33.5	3.4	/	/	1.01	3.5	101

⑥	/	/	34.3	1.2	/	/	0.752	24.8	75.2
$\overline{RE}$	/		/		/		15.6		
$S_{\overline{RE}}$	/		/		/		12.7		

6 家实验室测定 337307（参考值 30.5 ± 2.2 mg/L）、337309（参考值： 25.6 ± 2.5 mg/L）和 337310（参考值： 34.7 ± 2.5 mg/L）不同含量水平的有证标准样品，相对误差范围为 0.3%~3.5%；测定空白水样加标样品相对误差的范围为 3.5%~32%；加标回收率范围 68.7%~101%。

2.4 系统残留数据汇总

表 2-6 油类自动分析仪系统残留数据汇总表（单位：mg/L）

残留警戒值 仪器编号	紫外	红外（一个前处理位）	残留警戒值 前处理位	红外（多个前处理位）
①	1.00	2.00	a	0.25
②	1.00	2.00	b	2.00
③	2.00	2.00	c	1.00
④	0.25	1.00	d	4.00
⑤	2.00	1.00	e	0.50
⑥	2.00	/	f	0.25

由表 2-6 可知不同仪器的残留警戒值存在很大差异；同一仪器不同工位残留警戒值也存在较大差异，在实际工作中，为准确测定后续样品的浓度，应根据实际情况确定清洗次数。

2.5 硅酸镁柱吸附情况汇总

表 2-7 紫外自动测油仪硅酸镁柱吸附情况（单位：mg/L）

仪器编号	①	②	③	④	⑤	⑥
定量测	3.80	3.36	5.28	11.5	9.80	6.90
配制水样浓	0.061	0.067	0.053	0.058	0.059	0.055
水样定量结果	0.006	0.002	0.004	0.01	0.008	0.012

表 2-8 红外自动测油仪硅酸镁吸附柱情况（单位：mg/L）

仪器编号	①	②	③	④	⑤	⑥
定量测定	86.2	124	170.3	131	54.7	137
配置水中浓度	0.344	0.496	0.341	0.524	0.438	0.274
测定油类浓度	0.263	0.397	0.325	0.503	0.302	0.272
测定石油类浓度	0.003	0.006	0.004	0.008	0.007	0.000
测定动植物油浓度	0.363	0.391	0.321	0.495	0.295	0.272

表 2-7、2-8 显示 12 家油类自动分析仪硅酸镁柱能够 100%吸附动植物油类。

2.6 实际样品人机比对情况汇总

表 2-9 紫外自动测油仪实际样品和人机比对数据汇总表 (mg/L)

仪器编号	$C_{\bar{x}_i}$	地表水				地下水			
		$A_{\bar{x}_i}$	RR (%)	$B_{\bar{x}_i}$	RR (%)	$A_{\bar{x}_i}$	RR (%)	$B_{\bar{x}_i}$	RR (%)
①	0.20	0.185	92.5	0.183	91.5	0.187	93.5	0.191	95.5
②		0.175	87.5	0.187	93.5	0.177	88.5	0.189	94.5
③		0.154	77.0	0.182	91.0	0.156	78.0	0.184	92.0
④		0.191	95.5	0.192	96.0	0.190	95.0	0.185	92.5
⑤		0.188	94.0	0.184	92.0	0.183	91.5	0.183	91.5
⑥		0.185	92.5	0.181	90.5	0.202	101	0.184	92.0

表 2-10 红外自动测油仪实际样品和人机比对数据汇总表 (mg/L)

仪器编号	$C_{\bar{x}_i}$	生活污水				工业废水			
		$A_{\bar{x}_i}$	RR (%)	$B_{\bar{x}_i}$	RR (%)	$A_{\bar{x}_i}$	RR (%)	$B_{\bar{x}_i}$	RR (%)
①	1.00	0.757	75.7	0.914	91.4	0.754	75.4	0.911	91.1
②		0.764	76.4	0.923	92.3	0.740	74.0	0.919	91.9
③		0.931	93.1	0.925	92.5	0.931	93.1	0.926	92.6
④		0.938	93.8	0.918	91.8	0.914	91.4	0.941	94.1

⑤		0.648	64.8	0.904	90.4	0.699	66.9	0.908	90.8
⑥		1.02	102	0.918	91.8	1.04	104	0.931	93.1

注：RR 为加标回收率； $A_{\bar{x}_i}$ 为各实验室油类自动分析仪 3 次测定均值； $B_{\bar{x}_i}$ 为各实验室参与方法验证人员按照 HJ 970/HJ 637 手工测定 3 次均值； $C_{\bar{x}_i}$ 为配置水样的实际浓度。

12 家实验室分别对辖区内地表水、地下水、生活污水和工业废水进行比对分析，紫外自动测油仪回收率范围为 77.0%~95.5%，手工分析回收率范围 90.5%~96.0%；红外自动测由仪回收率范围为 64.8%~102%；手工分析回收率范围 91.0%~95.5%。

3.方法验证结论

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，六家有资质的实验室测定的结果表明：

（1）检出限

6家紫外自动测油仪实验室对浓度为0.04 mg/L样品进行分析，仪器分析方法的检出限均 ≤ 0.01 mg/L；6家红外自动测油仪实验室对浓度为0.20mg/L的样品进行分析，仪器分析方法的检出限均 < 0.06 mg/L。

（2）精密度

6家紫外自动测油仪实验室均值范围0.174mg/L $\sim$ 0.204mg/L，标准偏差范围0.00 $\sim$ 0.01，相对标准偏差范围1.9% $\sim$ 5.3%；红外自动测油仪实验室均值范围0.676mg/L $\sim$ 1.01mg/L，标准偏差范围0.03 $\sim$ 0.07，相对标准偏差范围4.4% $\sim$ 7.8%。

（3）正确度

6家紫外自动测油仪实验室测定337320（参考值：3.93 $\pm$ 0.44mg/L）、337319（参考值：13.0 $\pm$ 0.7mg/L）、337333（参考值：4.88 $\pm$ 0.35mg/L）和B24120260（参考值8.15 $\pm$ 0.84mg/L）不同含量水平的有证标准样品，相对误差的范围为1.5% $\sim$ 7.1%；测定空白水样加标相对误差范围为1.0% $\sim$ 13%；加标回收率范围87.0% $\sim$ 104%。

6家红外自动测油仪实验室测定337307（参考值30.5 $\pm$ 2.2 mg/L）、337309（参考值：25.6 $\pm$ 2.5mg/L）和337310（参考值：34.7 $\pm$ 2.5mg/L）不同含量水平的有证标准样品，相对误差范围为0.3% $\sim$ 3.5%；测定空白水样加标样品相对误差的范围为3.5% $\sim$ 32%；加标回收率范围68.7% $\sim$ 101%。

（4）前处理位

在考察的所有仪器中，仅红外自动测油仪②有多个前处理位，由表5-1、5-3、5-5中数据可知，测定的检出限符合HJ 637-2018，精密度RSD为7.1%，加标回收率为67.6%，各工位之间未显示明显差异性。

（5）系统残留

紫外自动测油仪中③、⑤、⑥残留警戒值为2.00mg/L，仪器①、②残留警戒值为1.00mg/L，仪器④残留警戒值为0.25mg/L。

红外自动测油仪（仅一个前处理位）中①、③、④残留警戒值位2.00mg/L，仪器⑤、⑥

残留警戒值为 1.00mg/L；红外自动测油仪（有多个前处理位）②有 6 个前处理位，前处理位的残留警戒值存在较大差异，前处理位 a、f 为 0.25mg/L，b 为 2.00mg/L，c 为 1.00mg/L，d 为 4.00mg/L，e 为 0.50mg/L。

（6）硅酸镁柱吸附情况

12 家实验室测定结果表明，仪器的硅酸镁柱对动植物油类的吸附效果良好。

（7）人机比对结果

12 家实验室分别对辖区内地表水、地下水、生活污水和工业废水进行比对分析，紫外自动测油仪回收率范围为 77.0%~95.5%，手工分析回收率范围 90.5%~96.0%；红外自动测油仪回收率范围为 64.8%~102%，手工分析回收率范围 91.0%~95.5%。

综上，该技术规范能够较好地指导油类自动分析仪的实验室方法验证。