

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 822-2017

水质 苯胺类化合物的测定 气相色谱-质谱法

Water quality—Determination of aniline compounds - Gas
chromatography mass spectrometry

（发布稿）

2017-03-30 发布

2017-05-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	3
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	4
8 结果计算.....	6
9 结果表示.....	8
10 精密度和准确度.....	8
11 质量保证和质量控制.....	8
12 废物处理.....	9
附录 A（规范性附录）目标化合物的定量离子、辅助离子、方法的检出限和测定下限.....	10
附录 B（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	11

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中苯胺类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水中 19 种苯胺类化合物的气相色谱-质谱测定方法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：上海市浦东新区环境监测站。

本标准验证单位：上海市环境监测中心、苏州市环境监测中心站、上海出入境检验检疫局、上海市化工环境保护监测站、上海市嘉定区疾病预防控制中心。

本标准环境保护部 2017 年 3 月 30 日批准。

本标准自 2017 年 5 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 苯胺类化合物的测定 气相色谱-质谱法

警告：二氯甲烷、苯胺类化合物混合液等试剂和溶液均为挥发或半挥发有毒物，其溶液配制应在通风柜中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免吸入或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了水中 19 种苯胺类化合物的气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水中苯胺类化合物的测定。

19 种苯胺类化合物包括苯胺、2-氯苯胺、3-氯苯胺、4-氯苯胺、4-溴苯胺、2-硝基苯胺、2, 4, 6-三氯苯胺、3, 4-二氯苯胺、3-硝基苯胺、2, 4, 5-三氯苯胺、4-氯-2-硝基苯胺、4-硝基苯胺、2-氯-4-硝基苯胺、2, 6-二氯-4-硝基苯胺、2-溴-6-氯-4-硝基苯胺、2-氯-4, 6-二硝基苯胺、2, 6-二溴-4-硝基苯胺、2, 4-二硝基苯胺、2-溴-4, 6-二硝基苯胺。经验证后，其它苯胺类化合物也可用本方法。

当取样量为 1000ml，浓缩体积为 1.0ml 时，方法检出限为 0.05 μ g/L~0.09 μ g/L，测定下限为 0.20 μ g/L~0.36 μ g/L，详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 17378 海洋监测规范

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

水样中苯胺类化合物在 pH \geq 11 条件下以二氯甲烷萃取，萃取液经脱水、浓缩、净化后，用气相色谱/质谱仪测定。依据目标化合物的保留时间和标准质谱图或特征离子定性，用内标法定量。

4 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和蒸馏水。

4.1 二氯甲烷（CH₂Cl₂）：农残级。

4.2 异丙醇（C₃H₈O）：农残级。

4.3 正己烷（C₆H₁₄）：农残级。

4.4 甲醇（CH₃OH）：农残级。

4.5 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)。

4.6 氯化钠(NaCl): 在 400°C 烘烤 4h, 稍冷后置于密封玻璃瓶中, 冷至室温待用。

4.7 无水硫酸钠 (Na_2SO_4): 在 400°C 烘烤 4h, 稍冷后置于密封玻璃瓶中, 冷至室温待用。

4.8 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=10\text{mol/L}$ 。

取 40g 氢氧化钠溶于少量水中, 稀释至 100ml。

4.9 硫酸溶液: 1+1。

4.10 苯胺类化合物标准贮备液: $\rho=1000\mu\text{g/ml}$, 含 19 种目标化合物。

4.11 替代物 (苯胺- d_5) 标准贮备溶液: $\rho=2000\mu\text{g/ml}$ 。

4.12 内标 (1, 2-二氯苯- d_4 、菲- d_{10}) 贮备液: $\rho=2000\mu\text{g/ml}$ 。

4.13 苯胺类化合物标准中间液: $\rho=100\mu\text{g/ml}$ 。

吸取 1.00 ml 苯胺类化合物标准贮备液 (4.10) 至 10 ml 容量瓶中, 用二氯甲烷 (4.1) 定容, 转移至附聚四氟乙烯旋转盖的试剂瓶 (5.9) 中保存。

4.14 替代物 (苯胺- d_5) 中间液: $\rho=100\mu\text{g/ml}$ 。

吸取 0.50ml 替代物标准贮备液 (4.11) 至 10 ml 容量瓶中, 用二氯甲烷 (4.1) 定容, 转移至附聚四氟乙烯旋转盖的试剂瓶 (5.9) 中保存。

4.15 内标 1 (1, 2-二氯苯- d_4) 中间液: $\rho=400\mu\text{g/ml}$ 。

吸取 2.0ml 1, 2-二氯苯- d_4 贮备液 (4.12) 至 10ml 容量瓶中, 用二氯甲烷 (4.1) 定容, 转移至附聚四氟乙烯旋转盖的试剂瓶 (5.9) 中保存。

4.16 内标 2 (菲- d_{10}) 中间液: $\rho=40\mu\text{g/ml}$ 。

吸取 200 μl 菲- d_{10} 贮备液 (4.12) 至 10ml 容量瓶中, 用二氯甲烷 (4.1) 定容, 转移至附聚四氟乙烯旋转盖的试剂瓶 (5.9) 中保存。

4.17 苯胺类化合物标准使用液 (含替代物): $\rho=10.0\mu\text{g/ml}$ 。

分别吸取 1.00 ml 苯胺类化合物标准中间液 (4.13) 和 1.00 ml 替代物中间液 (4.14), 至 10ml 容量瓶中, 用二氯甲烷 (4.1) 定容, 转移至附聚四氟乙烯旋转盖的试剂瓶 (5.9) 中保存。

4.18 内标使用液: 内标 1: $\rho=80.0\mu\text{g/ml}$, 内标 2: $\rho=4.0\mu\text{g/ml}$ 。

分别吸取 2.0ml 内标 1 中间液 (4.15) 和 1.0ml 内标 2 中间液 (4.16) 至 10ml 容量瓶中, 用二氯甲烷 (4.1) 定容, 混匀。

4.19 替代物使用液: $\rho=10.0\mu\text{g/ml}$ 。

吸取 1.00ml 替代物标准中间液 (4.14) 至 10ml 容量瓶中, 用二氯甲烷 (4.1) 定容, 转移至附聚四氟乙烯旋转盖的试剂瓶 (5.9) 中保存。

4.20 十氟三苯基膦 (DFTPP) 溶液: $\rho=1000\mu\text{g/ml}$ 。

4.21 十氟三苯基膦 (DFTPP) 使用液: $\rho=5.0\mu\text{g/ml}$ 。

吸取 50 μl 十氟三苯基膦 (DFTPP) 溶液 (4.20) 至 10ml 容量瓶中, 用二氯甲烷 (4.1)

定容，转移至附聚四氟乙烯旋转盖的试剂瓶（5.9）中保存。

4.22 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱/质谱仪：EI 源，带分流/不分流进样口，扫描范围至少为 35~500amu。

5.2 色谱柱：柱长 30m，内径 0.32mm 或 0.25mm、液膜厚度 0.25 μ m 的 5%二苯基-95%二甲基聚硅氧烷石英毛细管色谱柱或性能相似的色谱柱。

5.3 浓缩仪及配套浓缩管。

5.4 固相萃取装置：可通过真空泵调节流速，流速范围 1~20ml/min。

5.5 弗罗里硅土（Florisil）柱：1000mg/6ml，市售。也可购买硅藻土自制硅土柱，但须通过实验验证，满足方法特性指标要求。

5.6 微量注射器：10 μ l、50 μ l、100 μ l、1000 μ l。

5.7 分液漏斗：1L 或 2L，配聚四氟乙烯塞。

5.8 容量瓶：A 级，10ml、25ml。

5.9 试剂瓶：50ml，附聚四氟乙烯旋转盖。

5.10 样品瓶：1000ml 带聚四氟乙烯内衬垫瓶盖的棕色玻璃瓶。

5.11 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集

按照 GB 17378、HJ/T 91、HJ/T 164 的相关规定进行水样的采集。样品采集在样品瓶（5.10）内，水样充满样品瓶，不留空隙。

6.2 样品的保存

样品采集后立即加入氢氧化钠（4.8）或硫酸溶液（4.9），调节 pH 值在 6~8，4℃冷藏保存。如水样中有余氯，每 1000ml 样品中加入 80mg 硫代硫酸钠（4.5）。样品必须在采集后 7 天内萃取，萃取液在 40 天内完成分析。

6.3 样品的制备

6.3.1 萃取

准确量取 1000ml 水样于分液漏斗中（5.7），加入 30g 氯化钠（4.6），轻轻振摇至氯化钠溶解，加氢氧化钠溶液（4.8）调节 pH 值大于 11，加入 100.0 μ l 替代物使用液（4.19），混合均匀，加入 60ml 二氯甲烷（4.1），摇动萃取 10min，静置 5min，两相分层，收集有机相至三角烧瓶。水相继续加入 60ml 二氯甲烷（4.1），重复萃取 2 次，有机相合并至三角烧瓶中。

注 1：萃取过程出现乳化现象时，可采用搅动、超声等方法破乳。超声条件：功率 250W，水温 25℃，超声萃取时间 10min（乳化严重，可继续超声萃取 10min）。

6.3.2 脱水

三角漏斗中加入适量（大于 3g）的无水硫酸钠（4.7），将全部有机相过无水硫酸钠干燥，静置直至有机萃取液全部过滤入浓缩管中。在 35℃左右水浴加热样品，高纯氮吹样品浓缩至 1ml。

6.3.3 净化

将弗罗里（Florisil）硅土柱（5.5）固定在固相萃取装置上（5.4），用 10ml 正己烷（4.3）平衡净化柱，在溶剂流干之前，将浓缩后的样品提取液转移至小柱上，用 3~4ml 正己烷洗涤浓缩管，洗涤液一并上柱，先用 50 ml 二氯甲烷/正己烷（50 / 50，v / v）洗脱该柱，收集洗脱液 1；再用 50ml 的异丙醇/正己烷（5 / 95，v / v）洗脱柱，收集洗脱液 2；最后用 50ml 甲醇/正己烷（5 / 95，v / v）第三次洗脱柱，收集洗脱液 3。

注 2：净化时洗脱流速应控制在约 5ml/min；对于较为清洁的地表水、地下水、海水、生活污水以及背景干扰低的工业废水可省略净化步骤。

6.3.4 定容

将洗脱液浓缩至 0.5~1.0ml，加入 20.0μl 的内标使用液（4.18），用二氯甲烷（4.1）定容至 1.0ml，混匀，移入自动进样小瓶，待测。

6.4 空白样品制备

取 1L 试剂水代替水样，按 6.3 步骤制备成空白样品。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

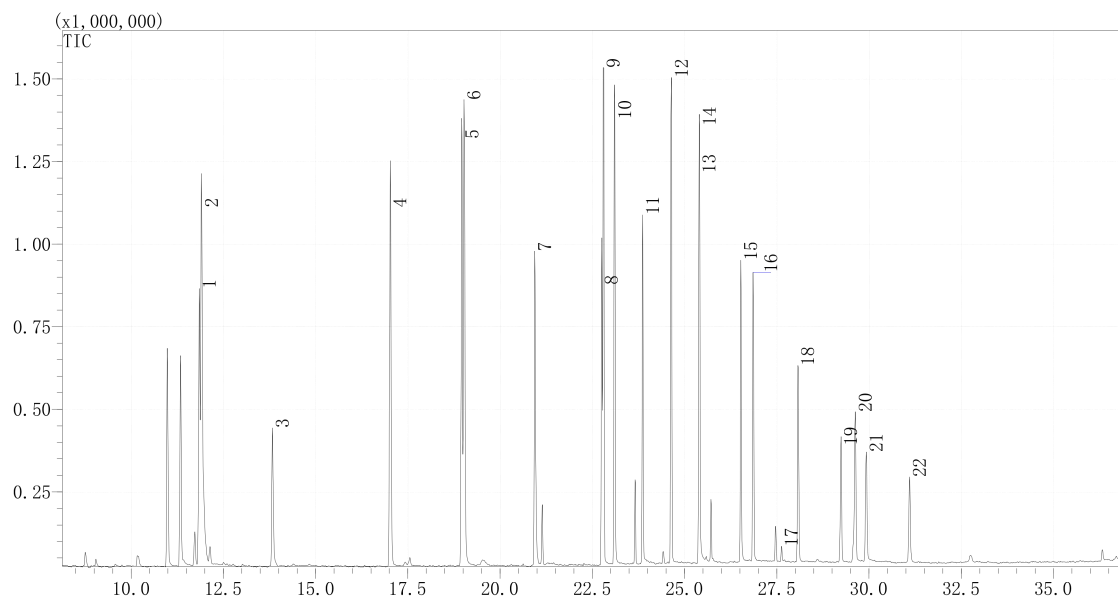
7.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：260℃；进样方式：无分流进样；进样量 1.0μl。

程序升温：40℃(5 min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 100℃ $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 200℃ (8min) $\xrightarrow{30^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280℃；

载气：氦气（4.22），流量：1.00ml/min。

目标化合物的总离子流色谱图见图 1。



1、苯胺-d₅ 2、苯胺 3、1, 2-二氯苯-d₄ 4、2-氯苯胺 5、3-氯苯胺 6、4-氯苯胺 7、4-溴苯胺
8、2-硝基苯胺 9、2, 4, 6-三氯苯胺 10、3, 4-二氯苯胺 11、3-硝基苯胺 12、2, 4, 5-三氯苯胺
13、4-氯-2-硝基苯胺 14、4-硝基苯胺 15、2-氯-4-硝基苯胺 16、2, 6-二氯-4-硝基苯胺 17、菲-d₁₀
18、2-溴-6-氯-4-硝基苯胺 19、2-氯-4, 6-二硝基苯胺 20、2, 6-二溴-4-硝基苯胺 21、2, 4-二硝基
苯胺 22、2-溴-4, 6-二硝基苯胺

图1 目标化合物的总离子流色谱图

7.1.2 质谱参考条件

离子源：EI 源；离子源温度：230℃；离子化能量：70eV。扫描方式：全扫描；扫描范围： m/z 35~500amu；扫描时间：1s/scan。接口温度：260℃。其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

7.2 校准

7.2.1 仪器性能检查

每天分析前，GC/MS 系统必须进行仪器性能检查。用 DFTPP 使用液(4.21)进样，GC/MS 分析。GC/MS 系统得到的 DFTPP 关键离子丰度应满足表 1 中规定的标准，否则，需对质谱仪的一些参数进行调整或清洗离子源。

表 1 DFTPP 关键离子丰度标准

质量数	离子丰度标准	质量数	离子丰度标准
51	198 质量数的 30%~60%	199	198 质量数的 5%~9%
68	小于 69 质量数的 2%	275	198 质量数的 10%~30%

70	小于 69 质量数的 2%	365	大于 198 质量数的 1%
127	198 质量数的 40%~60%	441	出现, 但小于 443 质量数的丰度
197	小于 198 质量数的 1%	442	大于 198 质量数的 40%
198	基峰, 相对丰度为 100%	443	442 质量数的 17%~23%

7.2.2 校准曲线的绘制

分别取苯胺类化合物标准使用液 (4.17) 50.0 μ l、100 μ l、200 μ l、300 μ l、500 μ l 于 5 个自动进样瓶中, 加入 20.0 μ l 内标使用液(4.18), 用二氯甲烷定容至 1.0ml。配制成苯胺类化合物和替代物浓度分别为 0.50 μ g/ml、1.00 μ g/ml、2.00 μ g/ml、3.00 μ g/ml、5.00 μ g/ml, 内标 1 浓度为 1.60 μ g/ml, 内标 2 浓度为 0.08 μ g/ml 的校准曲线。

按照仪器参考条件 (7.1), 从低浓度到高浓度依次测定, 根据各目标化合物的浓度和色谱峰面积或峰高绘制校准曲线。本方法线性范围为 0~5.00 μ g/ml, 在样品前处理过程中可以适当减少或增加取样量, 使浓缩后样品浓度在线性范围的中间值附近, 以便于定量。

7.3 样品测定

取待测试样 (6.3), 按照仪器参考条件 (7.1) 进行测定。

7.4 空白样品的测定

在分析样品的同时, 应做空白试验。取 1.0 μ l 空白试样 (6.4) 注入气相色谱仪中, 按与 7.3 测定相同步骤进行分析。

8 结果计算

8.1 定性分析

根据目标化合物的保留时间和扣除背景后的样品质谱图与标准质谱图中的定量离子比较确定。

8.2 定量分析

根据定量离子的峰面积或峰高, 用内标法计算。当样品中目标化合物定量离子有干扰时, 允许使用辅助离子定量。定量离子、辅助离子见附录 A。

8.2.1 用平均响应因子定量

8.2.1.1 目标化合物用平均响应因子定量时, 样品中目标化合物的质量浓度 ρ_x 按公式 (1) 进行计算。

$$\rho_x = \frac{(A_x)(\rho_{is})}{(A_{is})(RF_i)} \times V_{ex} \times DF / V_0 \quad (1)$$

式中： ρ_x ——样品中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_x ——目标化合物定量离子响应值；

A_{is} ——与目标化合物相对应的内标物定量离子的响应值；

ρ_{is} ——内标物的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

$\overline{RF_i}$ ——目标化合物的平均响应因子；

V_{ex} ——样品提取液的体积， ml ；

V_0 ——水样取样体积， L ；

DF ——稀释倍数。

8.2.1.2 平均响应因子的计算方法

标准系列第 i 点中目标化合物的响应因子 (RF_i)，按公式 (2) 计算。

$$RF_i = \frac{A_i}{A_{Isi}} \times \frac{\rho_{Isi}}{\rho_i} \quad (2)$$

式中： RF_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的响应因子；

A_i ——标准系列中第 i 点目标化合物定量离子响应值；

A_{Isi} ——标准系列中第 i 点与目标化合物相对应的内标定量离子响应值；

ρ_{Isi} ——标准系列中内标物的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

ρ_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ 。

目标化合物的平均响应因子 $\overline{RF_i}$ ，按公式 (3) 进行计算。

$$\overline{RF_i} = \frac{\sum_{i=1}^n RF_i}{n} \quad (3)$$

式中： $\overline{RF_i}$ ——目标化合物的平均响应因子；

RF_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的响应因子；

n ——标准系列点数。

8.2.2 用校准曲线定量

目标化合物采用线性校准曲线定量时，目标化合物质量浓度 ρ_x 通过相应的校准曲线方程进行计算。

9 结果表示

当样品含量小于 1.00 $\mu\text{g/L}$ 时，结果保留小数点后第二位；当样品含量大于或等于 1.00 $\mu\text{g/L}$ 时，结果保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对浓度为 0.30 $\mu\text{g/L}$ 、2.50 $\mu\text{g/L}$ 、4.50 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品分别进行了 6 次平行测定，实验室内相对标准偏差分别为：0.70%~24%，0.29%-16%，0.30%~14%；实验室间相对标准偏差分别为：3.0%~23%，2.7%~18%，2.0%~28%；重复性限分别为：0.01 $\mu\text{g/L}$ ~0.11 $\mu\text{g/L}$ ，0.04 $\mu\text{g/L}$ ~0.61 $\mu\text{g/L}$ ，0.05 $\mu\text{g/L}$ ~0.64 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 0.03 $\mu\text{g/L}$ ~0.23 $\mu\text{g/L}$ ，0.18 $\mu\text{g/L}$ ~1.02 $\mu\text{g/L}$ ，0.29 $\mu\text{g/L}$ ~3.29 $\mu\text{g/L}$ 。

10.2 准确度

6 家实验室对实际样品（包括地表水、生活污水和两种工业废水）和实际样品加标进行分析。加标浓度为：地表水 1.0 $\mu\text{g/L}$ ，生活污水 0.5 $\mu\text{g/L}$ ，工业废水 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。加标回收率分别为地表水 64%~79%；生活污水 45%~105%；工业废水 1: 47%~94%；工业废水 2: 52%~97%；加标回收率最终值分别为：(64 \pm 16)%~(79 \pm 26)%；(45 \pm 18)%~(105 \pm 36)%；(47 \pm 12)%~(94 \pm 46)%；(52 \pm 28)%~(97 \pm 22)%。

精密度和准确度结果详见附录 B。

11 质量保证和质量控制

11.1 仪器性能检查

每批样品分析之前或每 24h 内，需进行仪器性能检查，得到 DFTPP 质谱图离子丰度必须全部符合表 1 的标准。

11.2 初始校准

校准曲线至少需 5 个浓度系列，多数目标化合物响应因子的 RSD 应小于等于 20%，表 A.1 中最后 4 种目标化合物（2-氯-4, 6-二硝基苯胺、2, 6-二溴-4-硝基苯胺、2, 4-二硝基苯胺、2-溴-4, 6-二硝基苯胺）的 RSD 应小于等于 30%；相关系数大于等于 0.990，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

注：一般在仪器维修、换柱或连续校准不合格时需要进行初始校准，日常测定时，可采用连续校准的方法。

11.3 连续校准

每 12 小时分析 1 次校准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对偏差应小于等于 20%，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

11.4 内标

连续校准时，内标与校准曲线中间点的保留时间变化不超过 10s，定量离子峰面积变化在-50%~100%之间。

11.5 替代物回收率

所有样品和空白中都需要加入替代物，按与样品相同的步骤分析，替代物回收率 50%~150%。

11.6 标准样品

采用有证标准样品对分析结果准确性进行质量控制。

11.7 样品

11.7.1 每分析一批样品至少有一个试剂空白和空白加标。空白加标中各目标化合物回收率在 50%~150%。

11.7.2 每分析一批样品必须有 10%平行样，样品量少于 5 个时，需做 100%平行样，平行样品相对偏差在 20%以内。

11.7.3 每分析一批样品必须有样品加标，加标频次应不少于样品量的 5%，各目标化合物回收率地表水在 50%~150%；污水和废水在 40%~150%。

12 废物处理

实验过程中产生的所有废液和废物（包括检测后的残液）应置于密闭容器中集中收集和保管，做好标记，贴上标签，委托有资质的单位处理。

附录 A
(规范性附录)

目标化合物的定量离子、辅助离子、方法的检出限和测定下限

表 A.1 按出峰顺序给出了目标化合物、内标和替代物的定量离子、辅助离子、方法检出限和测定下限。

表 A.1 苯胺类化合物的保留时间、定量离子、辅助离子、方法检出限和测定下限

序号	化合物	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	辅助离子 (m/z)	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
1	苯胺-d ₅	11.850	98	71/70	替代物	替代物
2	苯胺	11.917	93	66/65	0.057	0.23
3	1, 2-二氯苯-d ₄	13.833	150	152/115	内标 1	内标 1
4	2-氯苯胺	17.017	127	129/65	0.065	0.26
5	3-氯苯胺	18.967	127	129/65	0.057	0.23
6	4-氯苯胺	19.025	127	129/65	0.057	0.23
7	4-溴苯胺	20.942	173	171/65	0.056	0.22
8	2-硝基苯胺	22.75	138	65/92	0.056	0.22
9	2, 4, 6-三氯苯胺	22.800	195	197/199	0.066	0.26
10	3, 4-二氯苯胺	23.108	161	163/90	0.062	0.25
11	3-硝基苯胺	23.867	65	92/138	0.046	0.18
12	2, 4, 5-三氯苯胺	24.642	195	197/199	0.063	0.25
13	4-氯-2-硝基苯胺	25.392	172	126/138	0.067	0.27
14	4-硝基苯胺	25.408	65	138/108	0.075	0.30
15	2-氯-4-硝基苯胺	26.525	90	172/142	0.052	0.21
16	2, 6-二氯-4-硝基苯胺	26.858	124	206/176	0.054	0.22
17	菲-d ₁₀	27.625	188	189/80	内标 2	内标 2
18	2-溴-6-氯-4-硝基苯胺	28.075	252	222/250	0.047	0.19
19	2-氯-4, 6-二硝基苯胺	29.233	217	125/90	0.083	0.33
20	2, 6-二溴-4-硝基苯胺	29.625	266	296/90	0.061	0.24
21	2, 4-二硝基苯胺	29.925	183	91/153	0.045	0.18
22	2-溴-4, 6-二硝基苯胺	31.100	90	261/263	0.054	0.22

附录 B
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 B.1 和表 B.2 分别给出了方法的精密度和准确度

表 B.1 方法精密度汇总表

序号	目标化合物	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 $r(\mu\text{g/L})$	再现性限 $R(\mu\text{g/L})$
1	苯胺	0.238	2.0-3.8	12	0.021	0.086
		1.624	0.33-3.6	9.0	0.050	0.420
		4.512	0.7-3.5	2	0.164	0.286
2	2-氯苯胺	0.248	1.3-4.7	7	0.020	0.058
		1.941	0.35-3.3	7.1	0.044	0.392
		4.578	0.3-0.8	3	0.047	0.386
3	3-氯苯胺	0.228	2.2-6.3	9	0.029	0.059
		1.944	1.2-5.0	4.8	0.106	0.284
		4.691	0.3-3.9	8	0.269	1.14
4	4-氯苯胺	0.224	1.8-10	11	0.041	0.074
		1.929	0.80-6.0	2.7	0.116	0.182
		4.63	0.4-2.7	8	0.234	1.10
5	4-溴苯胺	0.214	1.3-7.4	5	0.026	0.032
		1.907	0.79-8.2	6.9	0.087	0.384
		5.015	0.7-2.0	6	0.171	0.909
6	2-硝基苯胺	0.185	2.6-7.2	14	0.025	0.079
		2.316	0.58-11	7.5	0.170	0.517
		4.555	0.7-3.8	9	0.316	1.20
7	2, 4, 6-三氯苯胺	0.251	1.5-3.8	3	0.018	0.032
		1.934	0.64-6.6	5.9	0.046	0.329
		4.589	0.6-1.9	4	0.171	0.424
8	3, 4-二氯苯胺	0.234	1.8-4.5	10	0.021	0.070
		2.048	0.90-9.5	6.9	0.151	0.423

		4.724	0.5-2.0	7	0.189	0.997
9	3-硝基苯胺	0.179	1.7-7.8	19	0.021	0.223
		1.990	0.74-6.5	18	0.210	1.016
		4.506	0.4-9.8	20	0.512	2.60
10	2, 4, 5-三氯苯胺	0.245	1.0-2.3	13	0.012	0.10
		1.853	1.0-3.5	6.2	0.121	0.341
		4.462	0.7-2.3	8	0.210	1.01
11	4-氯-2-硝基苯胺	0.192	2.3-5.5	16	0.019	0.092
		2.192	0.69-5.6	9.0	0.244	0.596
		4.812	0.3-3.5	13	0.377	1.84
12	4-硝基苯胺	0.191	2.4-13	17	0.049	0.095
		1.983	1.5-6.5	14	0.259	0.811
		4.169	0.7-14	28	0.644	3.29
13	2-氯-4-硝基苯胺	0.208	2.1-11	11	0.043	0.067
		2.193	0.29-7.6	8.1	0.109	0.498
		4.697	0.5-5.1	15	0.421	2.04
14	2, 6-二氯-4-硝基苯胺	0.216	1.6-8.8	11	0.032	0.073
		2.093	0.35-5.5	9.5	0.205	0.588
		4.377	0.6-7.8	17	0.476	2.15
15	2-溴-6-氯-4-硝基苯胺	0.208	2.4-19	20	0.062	0.116
		2.167	0.62-7.4	7.0	0.284	0.496
		4.367	0.9-6.6	19	0.453	2.43
16	2-氯-4, 6-二硝基苯胺	0.202	2.0-6.5	12	0.026	0.072
		2.416	1.7-12	8.4	0.560	0.763
		4.821	1.4-4.8	13	0.482	1.83
17	2, 6-二溴-4-硝基苯胺	0.235	1.8-24	23	0.108	0.157
		2.089	0.9-8.8	7.9	0.210	0.494
		4.467	0.8-5.5	20	0.324	2.50

18	2, 4-二硝基苯胺	0.198	0.7-8.7	16	0.038	0.096
		2.399	0.89-16	7.4	0.606	0.743
		4.749	2.2-5.6	6	0.471	0.895
19	2-溴-4, 6-二硝基苯胺	0.197	1.9-6.8	9	0.023	0.056
		2.367	1.6-14	7.5	0.581	0.727
		4.848	1.3-4.5	8	0.463	1.10

表 B.2 方法准确度汇总表

序号	目标化合物	样品类型	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围 (%)	加标回收率 \bar{P} (%)	加标回收率最终值 (%) $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
1	苯胺	地表水	ND	1.0	51-83	70	70 \pm 26
		污水	ND	0.50	46-103	70	70 \pm 44
		废水 1	0.24	0.50	38-80	62	62 \pm 34
		废水 2	1.35	1.0	49-76	60	60 \pm 20
2	2-氯苯胺	地表水	ND	1.0	63-88	78	78 \pm 26
		污水	ND	0.50	41-96	57	57 \pm 40
		废水 1	0.14	0.50	46-62	55	55 \pm 12
		废水 2	0.12	1.0	43-65	58	58 \pm 16
3	3-氯苯胺	地表水	ND	1.0	66-87	78	78 \pm 24
		污水	ND	0.50	37-56	45	45 \pm 18
		废水 1	L	0.50	43-75	59	59 \pm 22
		废水 2	0.22	1.0	49-72	62	62 \pm 18
4	4-氯苯胺	地表水	ND	1.0	60-86	73	73 \pm 24
		污水	ND	0.50	38-72	52	52 \pm 26
		废水 1	L	0.50	46-57	50	50 \pm 8
		废水 2	0.22	1.0	34-72	52	52 \pm 28
5	4-溴苯胺	地表水	ND	1.0	60-82	73	73 \pm 22
		污水	ND	0.50	38-59	46	46 \pm 16
		废水 1	ND	0.50	37-54	47	47 \pm 12
		废水 2	ND	1.0	43-74	59	59 \pm 30
6	2-硝基苯胺	地表水	ND	1.0	59-93	79	79 \pm 26
		污水	ND	0.50	51-83	65	65 \pm 28
		废水 1	ND	0.50	45-81	63	63 \pm 28
		废水 2	ND	1.0	64-103	82	82 \pm 30
7	2, 4, 6-三 氯苯胺	地表水	ND	1.0	60-89	78	78 \pm 26
		污水	ND	0.50	43-71	52	52 \pm 20

		废水 1	0.42	0.50	40-66	54	54±22
		废水 2	ND	1.0	56-67	61	61±8
8	3, 4-二氯苯胺	地表水	ND	1.0	67-91	78	78±20
		污水	ND	0.50	57-91	78	78±28
		废水 1	ND	0.50	45-58	52	52±12
		废水 2	ND	1.0	55-80	67	67±22
9	3-硝基苯胺	地表水	ND	1.0	59-77	64	64±16
		污水	ND	0.50	52-93	68	68±30
		废水 1	ND	0.50	47-93	66	66±36
		废水 2	ND	1.0	41-76	58	58±26
10	2, 4, 5-三氯苯胺	地表水	ND	1.0	63-87	73	73±22
		污水	ND	0.50	57-68	63	63±8
		废水 1	ND	0.50	64-99	79	79±30
		废水 2	ND	1.0	51-75	64	64±18
11	4-氯-2-硝基苯胺	地表水	ND	1.0	65-76	70	70±8
		污水	ND	0.50	68-91	79	79±20
		废水 1	ND	0.50	46-91	71	71±36
		废水 2	ND	1.0	56-100	77	77±28
12	4-硝基苯胺	地表水	ND	1.0	58-89	74	74±24
		污水	ND	0.50	59-107	79	79±36
		废水 1	ND	0.50	65-117	94	94±46
		废水 2	0.17	1.0	62-130	87	87±48
13	2-氯-4-硝基苯胺	地表水	ND	1.0	72-85	78	78±10
		污水	ND	0.50	69-108	93	93±34
		废水 1	ND	0.50	61-134	92	92±46
		废水 2	ND	1.0	79-110	97	97±22
14	2, 6-二氯-4-硝基苯胺	地表水	ND	1.0	67-86	78	78±14
		污水	ND	0.50	70-96	81	81±20
		废水 1	ND	0.50	58-87	72	72±24

		废水 2	ND	1.0	51-81	71	71±24
15	2-溴-6-氯-4-硝基苯胺	地表水	ND	1.0	66-81	74	74±14
		污水	ND	0.50	68-117	84	84±34
		废水 1	ND	0.50	49-108	77	77±46
		废水 2	ND	1.0	55-104	78	78±36
16	2-氯-4, 6-二硝基苯胺	地表水	ND	1.0	66-79	71	71±10
		污水	ND	0.50	89-136	105	105±36
		废水 1	ND	0.50	55-90	77	77±26
		废水 2	ND	1.0	50-105	77	77±38
17	2, 6-二溴-4-硝基苯胺	地表水	ND	1.0	72-84	77	77±8
		污水	ND	0.50	75-107	88	88±22
		废水 1	ND	0.50	55-95	76	76±32
		废水 2	ND	1.0	53-103	78	78±42
18	2, 4-二硝基苯胺	地表水	ND	1.0	67-75	73	73±6
		污水	ND	0.50	67-131	91	91±44
		废水 1	ND	0.50	52-99	79	79±34
		废水 2	ND	1.0	51-107	75	75±46
19	2-溴-4, 6-二硝基苯胺	地表水	ND	1.0	56-83	72	72±18
		污水	ND	0.50	66-105	86	86±32
		废水 1	ND	0.50	51-88	68	68±30
		废水 2	ND	1.0	65-83	74	74±14
20	替代物 (苯胺 d ₅)	地表水	-	1.0	53-84	67	67±28
		污水	-	1.0	41-74	48	48±26
		废水 1	-	1.0	41-82	54	54±32
		废水 2	-	1.0	44-79	58	58±26