

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1048-2019

水质 17种苯胺类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法

Water quality—Determination of 17 aniline compounds
—Liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-10-24 发布

2020-04-24 实施

生态环境部 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 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	6
10 精密度和准确度.....	8
11 质量保证和质量控制.....	9
12 废物处理.....	10
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限.....	11
附录 B（资料性附录） 质谱参考条件.....	12
附录 C（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	14

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》，保护生态环境，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。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中 17 种苯胺类化合物的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B~附录 C 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：四川省生态环境监测总站。

本标准验证单位：重庆市生态环境监测中心、广元市环境监测中心站、攀枝花市环境监测中心站、泸州市环境监测中心站、宜宾市环境监测中心站和南充市环境监测中心站。

本标准生态环境部 2019 年 10 月 24 日批准。

本标准自 2020 年 4 月 24 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 17 种苯胺类化合物的测定

液相色谱-三重四极杆质谱法

警告：实验中使用的标准物质具有较高的毒性或致癌性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中 17 种苯胺类化合物的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中邻苯二胺、苯胺、联苯胺、对甲苯胺、邻甲氧基苯胺、邻甲苯胺、4-硝基苯胺、2,4-二甲基苯胺、3-硝基苯胺、4-氯苯胺、2-硝基苯胺、3-氯苯胺、2-萘胺、2,6-二甲基苯胺、2-甲基-6-乙基苯胺、3,3'-二氯联苯胺和 2,6-二乙基苯胺等 17 种苯胺类化合物的测定。

当采用直接进样法，进样体积为 10 μl 时，17 种苯胺类化合物的方法检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$ ~3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.4 $\mu\text{g/L}$ ~12 $\mu\text{g/L}$ ；当采用固相萃取法，取样体积为 100 ml（富集 50 倍），进样体积为 10 μl 时，16 种苯胺类化合物的方法检出限为 0.007 $\mu\text{g/L}$ ~0.1 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.028 $\mu\text{g/L}$ ~0.4 $\mu\text{g/L}$ 。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

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

样品经过滤后直接进样或经阳离子交换固相萃取柱富集和净化后进样，用液相色谱-三重四极杆质谱分离检测苯胺类化合物。根据保留时间和特征离子定性，内标法定量。

4 干扰和消除

4.1 当样品中存在基质干扰时，可通过优化色谱条件、稀释样品、减少进样体积以及对样品进行预处理等方式降低或消除。采用固相萃取法时，还可以通过减少取样体积或增加试样的稀释倍数降低基质干扰。

4.2 当样品中存在同分异构体干扰测定时，可通过改变色谱条件提高分离度或选择不同的二级质谱子离子消除干扰。

4.3 当样品中存在余氯等氧化性物质时,可在样品采集和保存(7.1)时加入硫代硫酸钠(5.8)消除干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂,实验用水为新制备的不含目标化合物的纯水。

5.1 甲醇(CH₃OH):液相色谱纯。

5.2 乙醇(C₂H₅OH):优级纯。

5.3 甲酸(HCOOH):液相色谱纯。

5.4 乙酸(CH₃COOH):液相色谱纯。

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

5.6 氨水: $\rho(\text{NH}_3\text{ H}_2\text{O})=0.91\text{ g/ml}$,优级纯。

5.7 氢氧化钠(NaOH)。

5.8 硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)。

5.9 盐酸溶液:1+1。

5.10 甲酸溶液: $\rho(\text{HCOOH})=0.005\%$ 。

准确移取50.0 μl 甲酸(5.3)于预先加入适量水的1 L容量瓶中,用水稀释定容至标线,混匀。

5.11 乙酸溶液:3+97。

用乙酸(5.4)和水按3:97体积比混合。

5.12 甲醇溶液:1+9。

用甲醇(5.1)和水按1:9体积比混合。

5.13 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=1\text{ mol/L}$ 。

称取4 g 氢氧化钠(5.7)溶于水中,用水稀释至100 ml。

5.14 氨水甲醇溶液I:5+95。

用氨水(5.6)和甲醇(5.1)按5:95体积比混合。

5.15 氨水甲醇溶液II:1+9。

用氨水(5.6)和甲醇(5.1)按1:9体积比混合。

5.16 苯胺类化合物标准贮备液: $\rho=100\text{ mg/L}\sim 1000\text{ mg/L}$ 。

可用标准物质配制,标准物质纯度大于99.0%,用甲醇(5.1)溶解,在-10℃以下冷冻、避光保存。也可直接购买有证标准溶液,参照制造商的产品说明书保存。

5.17 苯胺类化合物混合标准使用液: $\rho=1.00\text{ mg/L}\sim 10.0\text{ mg/L}$ 。

吸取适量苯胺类化合物标准贮备液(5.16),用甲醇(5.1)稀释,配制2-硝基苯胺和3-硝基苯胺的浓度为10.0 mg/L,其余苯胺类化合物的浓度为1.00 mg/L的混合标准使用液,在-10℃以下冷冻、避光保存,可保存1个月。

5.18 内标贮备液: $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

推荐内标物为苯胺-d₅,也可使用其他同位素物质。用标准物质配制,标准物质纯度大于99.0%,用甲醇(5.1)溶解,在-10℃以下冷冻、避光保存。也可直接购买有证标准溶液,

参照制造商的产品说明书保存。

5.19 内标使用液： $\rho=1.00\text{ mg/L}$ （参考浓度）。

将内标贮备液（5.18）按需要用甲醇（5.1）稀释，在 -10°C 以下冷冻、避光保存，可保存1个月。

5.20 替代物贮备液： $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

替代物为联苯胺- d_8 ，用标准物质配制，标准物质纯度大于99.0%，用甲醇（5.1）溶解，在 -10°C 以下冷冻、避光保存。也可直接购买有证标准溶液，参照制造商的产品说明书保存。

5.21 替代物使用液： $\rho=1.00\text{ mg/L}$ （参考浓度）。

将替代物贮备液（5.20）按需要用甲醇（5.1）稀释，在 -10°C 以下冷冻、避光保存，可保存1个月。

5.22 混合型阳离子交换固相萃取柱：填料为苯磺酸化的聚苯乙烯-二乙烯基苯高聚物， $150\text{ mg}/6\text{ ml}$ ，或其他等效萃取柱。

5.23 硅胶基质阳离子交换固相萃取柱：填料为苯磺酸化的硅胶， $500\text{ mg}/6\text{ ml}$ ，或其他等效萃取柱。

5.24 滤膜： $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 或 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 聚四氟乙烯滤膜。

5.25 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 液相色谱-三重四极杆质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI），具备梯度洗脱和多反应监测功能。

6.2 色谱柱：填料粒径为 $3\text{ }\mu\text{m}$ ，柱长 150 mm ，内径 2.0 mm 的 C_{18} 反相液相色谱柱或其他性能相近的色谱柱。

6.3 浓缩装置：氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。

6.4 固相萃取装置：自动或手动（带真空泵），流速可调节。

6.5 样品瓶： 500 ml 磨口或带聚四氟乙烯内衬垫瓶盖的棕色玻璃瓶。

6.6 微量注射器或移液器： $10\text{ }\mu\text{l}$ 、 $50\text{ }\mu\text{l}$ 、 $100\text{ }\mu\text{l}$ 、 $500\text{ }\mu\text{l}$ 、 1.0 ml 。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照HJ/T 91和HJ/T 164的相关规定进行样品的采集。样品采集时应充满样品瓶（6.5），不留空隙。若采集后样品pH不在7~8之间，用甲酸（5.3）或氨水（5.6）调节其pH至7~8，每 500 ml 样品中加入 40 mg 硫代硫酸钠（5.8），在 4°C 以下冷藏、避光保存。邻苯二胺须在3 d内完成分析，联苯胺和3,3'-二氯联苯胺在5 d内完成分析或萃取，其余化合物在7 d内完成分析或萃取。

7.2 试样的制备

7.2.1 直接进样法

样品 (7.1) 经 0.22 μm 滤膜 (5.24) 过滤, 弃去至少 1 ml 初滤液后, 移取 1.0 ml 过滤后的样品于棕色进样瓶中, 加入 10.0 μl 内标使用液 (5.19), 混匀待测。

7.2.2 固相萃取法

将混合型阳离子交换固相萃取柱 (5.22) 固定在固相萃取装置 (6.4) 上, 依次用 10 ml 甲醇 (5.1) 和 10 ml 水活化, 保证小柱柱头浸润。量取 100 ml 样品 (7.1), 加入 20.0 μl 替代物使用液 (5.21), 以不大于 3 ml/min 的流速通过小柱。样品体积可根据实际情况适当减少。依次用 5 ml 乙酸溶液 (5.11) 和 4 ml 甲醇溶液 (5.12) 淋洗小柱。然后用氮气 (5.25) 吹扫或用固相萃取装置的真空泵干燥小柱 10 min, 去除小柱中的残留水分。再用 7.0 ml 氨水甲醇溶液 I (5.14) 洗脱小柱, 洗脱液接收于收集管中。洗脱液经浓缩装置 (6.3) 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 浓缩至略低于 1 ml, 用水定容至 1.0 ml。准确移取 500 μl 浓缩液, 用水定容至 1.0 ml (试样体积 V_1 应记为 2.0 ml), 加入 10.0 μl 内标使用液 (5.19), 混匀后置于棕色进样瓶中, 待测。

注 1: 不同的混合型阳离子交换固相萃取柱 (5.22) 对邻苯二胺的回收率差异很大, 若需净化样品中的邻苯二胺等苯胺类化合物 (2-硝基苯胺除外), 可以选择硅胶基质阳离子交换固相萃取柱 (5.23), 取样体积以 1.0 ml~5.0 ml 为宜, 样品流速小于 1 ml/min, 洗脱液为 5.0 ml 氨水甲醇溶液 II (5.15), 其余操作条件与混合型阳离子交换固相萃取柱 (5.22) 相同。

注 2: 萃取浓缩后的试样如不能及时分析, 应冷冻、避光、密封保存, 联苯胺在 4 d 内分析完毕, 其余苯胺类化合物在 14 d 内分析完毕。

注 3: 悬浮物对联苯胺的富集影响较大。当悬浮物浓度过高时, 可以减少取样体积, 避免堵塞固相萃取柱。也可以先用盐酸溶液 (5.9) 调节样品 pH 至 3 左右, 摇匀样品后, 用经过乙醇 (5.2) 浸润的 0.45 μm 的滤膜 (5.24) 过滤, 过滤液用氢氧化钠溶液 (5.13) 调节 pH 至 7~8, 再进行固相萃取。

7.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品, 按照与试样的制备 (7.2) 相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 液相色谱参考条件

流动相 A: 甲酸溶液 (5.10), 流动相 B: 甲醇 (5.1), 梯度洗脱程序见表 1; 流速: 0.2 ml/min; 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; 进样体积: 10 μl 。

表 1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0.0	95	5
0.5	95	5
10.0	10	90
10.1	95	5
15.0	95	5

8.1.2 质谱参考条件

离子源：电喷雾离子源 (ESI)，正离子模式。

监测方式：多反应监测 (MRM)。

其余条件参见附录 B。

8.1.3 仪器调谐

不同厂家的仪器调谐参数存在一定差异，应按照仪器使用说明书在规定时间和频次内对质谱仪进行仪器质量数和分辨率的校正，以确保仪器处于最佳测试状态。

8.2 校准

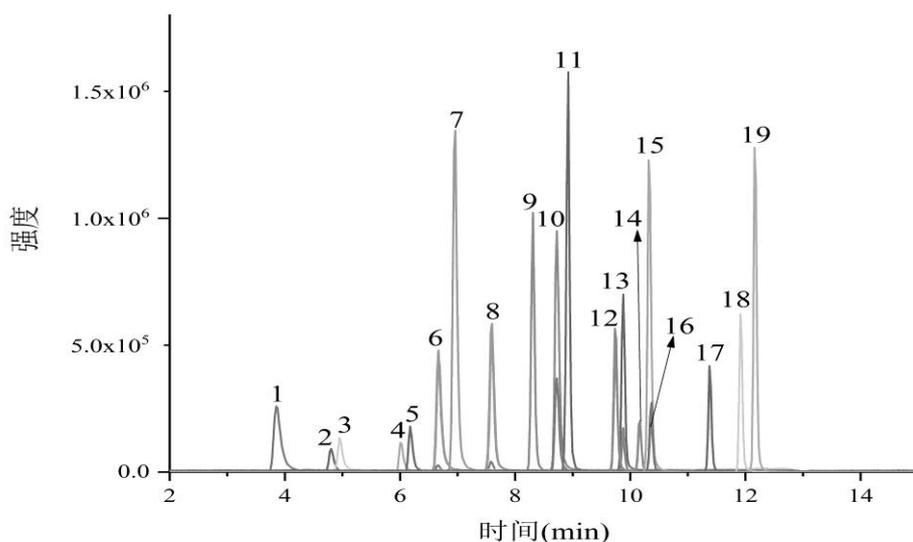
8.2.1 标准曲线的建立

移取适量的苯胺类化合物混合标准使用液 (5.17) 和替代物使用液 (5.21)，用水稀释，配制至少 5 个浓度点的标准系列溶液，标准溶液中 2-硝基苯胺和 3-硝基苯胺的质量浓度分别为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$ 和 1000 $\mu\text{g/L}$ ，其余苯胺类化合物和替代物的质量浓度分别为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ (此为参考浓度)，移取 1.0 ml 标准系列溶液于棕色进样瓶中，加入 10.0 μl 内标使用液 (5.19)，混匀待测。

按照仪器参考条件 (8.1)，由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进行测定。以目标化合物的质量浓度 ($\mu\text{g/L}$) 为横坐标，以其对应的响应值与内标物的响应值的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。

8.2.2 标准参考谱图

在本标准推荐的仪器参考条件下，目标化合物的总离子流色谱图见图 1 (2-硝基苯胺和 3-硝基苯胺的质量浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ ，其余苯胺类化合物的质量浓度为 20.0 $\mu\text{g/L}$)。



1—邻苯二胺；2—苯胺-d₅（内标物）；3—苯胺；4—联苯胺-d₈（替代物）；5—联苯胺；6—对甲苯胺；7—邻甲氧基苯胺；8—邻甲苯胺；9—4-硝基苯胺；10—2,4-二甲基苯胺；11—3-硝基苯胺；12—4-氯苯胺；13—2-硝基苯胺；14—3-氯苯胺；15—2-萘胺；16—2,6-二甲基苯胺；17—2-甲基-6-乙基苯胺；18—3,3'-二氯联苯胺；19—2,6-二乙基苯胺。

图1 17种苯胺类化合物和内标物、替代物的总离子流色谱图

8.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（8.2.1）相同的仪器条件进行试样（7.2）的测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的仪器条件进行空白试样（7.3）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

选择1个母离子和2个子离子对目标化合物进行监测。在相同的实验条件下，试样中目标化合物的保留时间与标准样品中该目标化合物的保留时间的相对偏差的绝对值应小于2.5%；且对试样中目标化合物定性离子的相对丰度（ K_{sam} ）与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子的相对丰度（ K_{std} ）进行比较，偏差超过表2规定的范围，则可判定样品中存在对应的目标化合物。

$$K_{sam} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中： K_{sam} ——样品中目标化合物定性离子的相对丰度，%；

A_2 ——样品中目标化合物二级质谱定性离子的响应值；

A_1 ——样品中目标化合物二级质谱定量离子的响应值。

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： K_{std} ——标准样品中目标化合物定性离子的相对丰度，%；

A_{std2} ——标准样品中目标化合物二级质谱定性离子的响应值；

A_{std1} ——标准样品中目标化合物二级质谱定量离子的响应值。

表 2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

$K_{std}/\%$	K_{sam} 允许的偏差/%
$K_{std} > 50$	± 20
$20 < K_{std} \leq 50$	± 25
$10 < K_{std} \leq 20$	± 30
$K_{std} \leq 10$	± 50

9.2 结果计算

9.2.1 直接进样法

样品中苯胺类化合物的质量浓度 ($\mu\text{g/L}$)，按照公式 (3) 进行计算：

$$\rho_i = \rho_{li} \times D \quad (3)$$

式中： ρ_i ——样品中第 i 种苯胺类化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_{li} ——由标准曲线得到的试样中第 i 种苯胺类化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

D ——稀释倍数。

9.2.2 固相萃取法

样品中苯胺类化合物的质量浓度 ($\mu\text{g/L}$)，按照公式 (4) 进行计算：

$$\rho_i = \frac{\rho_{li} \times V_1}{V} \times D \quad (4)$$

式中： ρ_i ——样品中第 i 种苯胺类化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_{li} ——由标准曲线得到的试样中第 i 种苯胺类化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_1 ——试样体积，ml；

V ——取样体积，ml；

D ——稀释倍数。

9.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

10.1.1 直接进样法

6家实验室对2-硝基苯胺和3-硝基苯胺的加标浓度为10.0 μg/L、100 μg/L和500 μg/L，其余苯胺类化合物的加标浓度为1.00 μg/L、10.0 μg/L和50.0 μg/L的统一空白加标样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.5%~15%、0.79%~11%和0.55%~10%；实验室间相对标准偏差分别为2.2%~9.8%、3.2%~8.6%和3.1%~6.9%；重复性限分别为0.1 μg/L~2 μg/L、1.3 μg/L~17 μg/L和4.9 μg/L~66 μg/L；再现性限分别为0.1 μg/L~3 μg/L、1.7 μg/L~21 μg/L和6.7 μg/L~73 μg/L。

6家实验室对2-硝基苯胺和3-硝基苯胺的加标浓度为100 μg/L和500 μg/L，其余苯胺类化合物的加标浓度为10.0 μg/L和50.0 μg/L的地表水加标样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.1%~17%和0.59%~19%；实验室间相对标准偏差分别为4.8%~10%和4.1%~8.3%；重复性限分别为1.5 μg/L~21 μg/L和6.1 μg/L~99 μg/L；再现性限分别为2.1 μg/L~28 μg/L和8.2 μg/L~126 μg/L。

6家实验室对2-硝基苯胺和3-硝基苯胺的加标浓度为100 μg/L和500 μg/L，其余苯胺类化合物的加标浓度为10.0 μg/L和50.0 μg/L的工业废水加标样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.0%~18%和0.68%~15%；实验室间相对标准偏差分别为6.8%~12%和5.9%~11%；重复性限分别为1.3 μg/L~28 μg/L和5.5 μg/L~76 μg/L；再现性限分别为2.4 μg/L~32 μg/L和10 μg/L~117 μg/L。

10.1.2 固相萃取法

6家实验室对2-硝基苯胺和3-硝基苯胺的加标浓度为0.400 μg/L、2.00 μg/L和10.0 μg/L，其余苯胺类化合物的加标浓度为0.040 μg/L、0.200 μg/L和1.00 μg/L的统一空白加标样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为2.5%~16%、3.6%~14%和1.1%~14%；实验室间相对标准偏差分别为4.6%~13%、3.4%~13%和5.0%~10%；重复性限分别为0.007 μg/L~0.10 μg/L、0.032 μg/L~0.46 μg/L和0.13 μg/L~2.0 μg/L；再现性限分别为0.008 μg/L~0.11 μg/L、0.039 μg/L~0.89 μg/L和0.20 μg/L~3.0 μg/L。

6家实验室对2-硝基苯胺和3-硝基苯胺的加标浓度为2.00 μg/L和10.0 μg/L，其余苯胺类化合物的加标浓度为0.200 μg/L和1.00 μg/L的地表水加标样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.7%~18%和2.1%~16%；实验室间相对标准偏差分别为6.6%~13%和4.9%~11%；重复性限分别为0.034 μg/L~0.66 μg/L和0.14 μg/L~2.1 μg/L；再现性限分别为0.046 μg/L~0.77 μg/L和0.21 μg/L~3.4 μg/L。

6家实验室对2-硝基苯胺和3-硝基苯胺的加标浓度为4.00 μg/L和20.0 μg/L，其余苯胺

类化合物的加标浓度为 0.400 $\mu\text{g/L}$ 和 2.00 $\mu\text{g/L}$ 的工业废水加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~15% 和 1.1%~17%；实验室间相对标准偏差分别为 3.8%~16% 和 6.8%~14%；重复性限分别为 0.057 $\mu\text{g/L}$ ~0.82 $\mu\text{g/L}$ 和 0.27 $\mu\text{g/L}$ ~5.1 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.062 $\mu\text{g/L}$ ~1.6 $\mu\text{g/L}$ 和 0.42 $\mu\text{g/L}$ ~8.4 $\mu\text{g/L}$ 。

方法精密度汇总数据参见附录 C。

10.2 准确度

10.2.1 直接进样法

6 家实验室对 2-硝基苯胺和 3-硝基苯胺的加标浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 和 500 $\mu\text{g/L}$ ，其余苯胺类化合物的加标浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 和 50.0 $\mu\text{g/L}$ 的地表水样品进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率范围分别为 80.1%~112% 和 81.5%~105%，加标回收率最终值分别为 90.6% \pm 18.4%~98.4% \pm 12.6% 和 91.5% \pm 15.2%~96.0% \pm 9.4%。

6 家实验室对 2-硝基苯胺和 3-硝基苯胺的加标浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 和 500 $\mu\text{g/L}$ ，其余苯胺类化合物的加标浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 和 50.0 $\mu\text{g/L}$ 的工业废水样品进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率范围分别为 77.7%~116% 和 80.0%~107%，加标回收率最终值分别为 87.8% \pm 13.2%~96.8% \pm 15.2% 和 89.3% \pm 15.8%~96.1% \pm 11.2%。

10.2.2 固相萃取法

6 家实验室对 2-硝基苯胺和 3-硝基苯胺的加标浓度为 2.00 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ ，其余苯胺类化合物的加标浓度为 0.200 $\mu\text{g/L}$ 和 1.00 $\mu\text{g/L}$ 的地表水样品进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率范围分别为 75.0%~113% 和 70.4%~107%，加标回收率最终值分别为 82.8% \pm 17.6%~90.9% \pm 23.2% 和 83.7% \pm 17.0%~90.5% \pm 17.0%。

6 家实验室对 2-硝基苯胺和 3-硝基苯胺的加标浓度为 4.00 $\mu\text{g/L}$ 和 20.0 $\mu\text{g/L}$ ，其余苯胺类化合物的加标浓度为 0.400 $\mu\text{g/L}$ 和 2.00 $\mu\text{g/L}$ 的工业废水样品进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率范围分别为 70.8%~112% 和 69.2%~115%，加标回收率最终值分别为 79.7% \pm 11.0%~94.6% \pm 22.6% 和 83.2% \pm 23.0%~91.8% \pm 21.0%。

方法准确度汇总数据参见附录 C。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（ \leq 20 个样品/批）至少测定一个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

11.2 校准

每批样品应建立标准曲线，相关系数应 \geq 0.995。

每 20 个样品或每批次（ \leq 20 个样品/批）应测定一个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在 \pm 20%之内。

11.3 平行样

每 20 个样品或每批次（ ≤ 20 个样品/批）至少测定一个平行样，平行样的相对偏差应 $\leq 25\%$ 。

11.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（ ≤ 20 个样品/批）至少测定一个基体加标样，直接进样法基体加标回收率应在 $70\% \sim 120\%$ 之间，固相萃取法基体加标回收率应在 $60\% \sim 120\%$ 之间。

11.5 替代物

采用固相萃取法时，每个样品都需要加入替代物，替代物的加标回收率应在 $70\% \sim 120\%$ 之间。

12 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，分类保管，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出了本方法中目标化合物的方法检出限和测定下限，固相萃取法以取样体积为 100 ml（富集 50 倍）时计。

表 A.1 方法的检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文名称	CAS 编号	直接进样法		固相萃取法	
				检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下 限($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下 限($\mu\text{g/L}$)
1	邻苯二胺	o-Phenylenediamine	95-54-5	0.2	0.8	—	—
2	苯胺	Aniline	62-53-3	0.2	0.8	0.02	0.08
3	联苯胺	Benzidine	92-87-5	0.2	0.8	0.007	0.028
4	对甲苯胺	p-Toluidine	106-49-0	0.2	0.8	0.01	0.04
5	邻甲氧基苯胺	o-Anisidine	90-04-0	0.2	0.8	0.007	0.028
6	邻甲苯胺	o-Toluidine	95-53-4	0.1	0.4	0.007	0.028
7	4-硝基苯胺	4-Nitroaniline	100-01-6	0.2	0.8	0.007	0.028
8	2,4-二甲基苯胺	2,4-Dimethylaniline	95-68-1	0.2	0.8	0.007	0.028
9	3-硝基苯胺	3-Nitroaniline	99-09-2	2	8	0.1	0.4
10	4-氯苯胺	4-Chloroaniline	106-47-8	0.2	0.8	0.01	0.04
11	2-硝基苯胺	2-Nitroaniline	88-74-4	3	12	0.1	0.4
12	3-氯苯胺	3-Chloroaniline	108-42-9	0.2	0.8	0.01	0.04
13	2-萘胺	2-Aminonaphthalene	91-59-8	0.1	0.4	0.007	0.028
14	2,6-二甲基苯胺	2,6-Dimethylaniline	87-62-7	0.2	0.8	0.01	0.04
15	2-甲基-6-乙基 苯胺	2-Methyl-6-ethylaniline	24549-06-2	0.2	0.8	0.008	0.032
16	3,3'-二氯联苯 胺	3,3'-Dichlorobenzidine	91-94-1	0.3	1.2	0.007	0.028
17	2,6-二乙基苯胺	2,6-Diethylaniline	579-66-8	0.1	0.4	0.01	0.04

附录 B
(资料性附录)
质谱参考条件

- a) 喷雾电压: 5500 V。
 b) 离子源温度: 600℃。
 c) 雾化气压力: 4.14×10^5 Pa (60 psi)。
 d) 辅助气压力: 4.14×10^5 Pa (60 psi)。
 e) 气帘气压力: 2.41×10^5 Pa (35 psi)。
 f) 目标化合物的多反应监测条件见表 B.1。

表 B.1 目标化合物的多反应监测条件

序号	化合物名称	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间 (s)	去簇电 压 (V)	碰撞室入 口电压 (V)	碰撞室出 口电压 (V)	碰撞电 压 (V)
1	邻苯二胺	109.1	92.1*	0.03	56	10	7	22
			65.1				3	35
2	苯胺-d ₅ (内标)	99.0	82.1*	0.03	43	12	5	31
			54.1				7	41
3	苯胺	93.9	77.0*	0.03	78	11	-1	28
			51.1				-1	46
4	联苯胺-d ₈ (替代物)	193.2	174.1*	0.03	70	11	13	29
			148.1				11	34
5	联苯胺	185.0	167.1*	0.03	79	7	12	37
			141.2				6	35
6	对甲苯胺	108.1	91.1*	0.03	61	10	6	28
			65.1				11	37
7	邻甲氧基苯胺	124.1	109.1*	0.03	56	10	4	24
			92.1				3	25
8	邻甲苯胺	108.2	91.1*	0.03	61	10	6	28
			65.1				11	37

续表

序号	化合物名称	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间 (s)	去簇电 压 (V)	碰撞室入口 电压 (V)	碰撞室出 口电压 (V)	碰撞电 压 (V)
9	4-硝基苯胺	139.1	122.1*	0.03	60	10	5	19
			92.1				6	30
10	2,4-二甲基苯 胺	122.1	107.2*	0.03	73	10	8	23
			79.1				5	33
11	3-硝基苯胺	139.2	93.1*	0.03	56	10	2	24
			76.1				2	41
12	4-氯苯胺	127.9	93.2*	0.03	57	7	8	23
			111.1				9	33
13	2-硝基苯胺	139.0	121.0*	0.03	55	10	21	15
			90.9				17	21
14	3-氯苯胺	128.0	93.1*	0.03	57	7	8	23
			111.0				9	33
15	2-萘胺	144.1	127.1*	0.03	67	10	2	31
			77.0				5	50
16	2,6-二甲基苯 胺	122.0	105.3*	0.03	53	10	1	25
			79.0				3	29
17	2-甲基-6-乙基 苯胺	136.1	91.1*	0.03	43	10	14	30
			117.1				13	26
18	3,3'-二氯联苯 胺	253.1	217.2*	0.03	75	10	11	30
			182.0				14	41
19	2,6-二乙基苯 胺	150.2	105.1*	0.03	48	11	4	28
			91.3				7	32

注 1: 带*的为二级质谱的定量离子, 另一个为定性离子。

注 2: 对于不同质谱仪器, 参数可能存在差异, 测定前应将质谱参数优化到最佳。

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 C.1~表 C.4 和表 C.5~表 C.6 分别给出了方法的精密度和准确度。

表 C.1 空白样品加标测定的精密度汇总表 (直接进样法)

序号	化合物名称	加标浓度 (µg/L)	总均值 (µg/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 (µg/L)	再现性限 R (µg/L)
1	邻苯二胺	1.00	1.0	1.7~8.2	5.9	0.1	0.2
		10.0	10.1	1.8~9.9	4.5	1.7	2.0
		50.0	49.3	1.4~9.3	3.4	7.7	8.5
2	苯胺	1.00	1.0	3.7~9.3	9.8	0.2	0.3
		10.0	10.1	1.4~7.5	6.8	1.6	2.4
		50.0	49.4	2.1~7.0	5.4	6.3	9.4
3	联苯胺	1.00	1.0	3.1~9.0	8.0	0.2	0.3
		10.0	10.1	2.2~8.2	4.7	1.7	2.0
		50.0	48.8	1.4~6.1	5.7	6.2	9.6
4	对甲苯胺	1.00	1.0	2.9~9.9	6.0	0.2	0.2
		10.0	10.2	1.1~9.3	5.7	1.7	2.2
		50.0	48.5	1.5~8.8	5.3	7.0	9.6
5	邻甲氧基苯胺	1.00	1.0	2.0~9.5	4.1	0.2	0.2
		10.0	10.0	0.93~8.1	5.0	1.6	2.0
		50.0	48.8	0.57~5.9	3.1	6.0	6.9
6	邻甲苯胺	1.00	1.0	1.8~6.3	2.2	0.1	0.1
		10.0	10.3	1.6~8.9	3.2	1.7	1.8
		50.0	49.2	1.4~7.8	3.7	6.6	7.8
7	4-硝基苯胺	1.00	1.0	1.6~13	4.9	0.2	0.2
		10.0	10.0	1.3~8.5	6.7	1.6	2.4
		50.0	49.1	0.60~7.1	6.3	6.4	10
8	2,4-二甲基苯胺	1.00	1.0	1.8~11	3.6	0.2	0.2
		10.0	10.1	2.8~9.2	3.9	1.4	1.7
		50.0	48.2	0.55~5.7	3.6	4.9	6.7

续表

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)
9	3-硝基苯胺	10.0	10	2.9~9.3	5.6	2	2
		100	101	2.4~9.7	4.6	17	20
		500	486	2.3~8.3	3.1	66	73
10	4-氯苯胺	1.00	1.0	2.0~10	3.5	0.2	0.2
		10.0	9.9	0.79~10	3.9	1.7	1.9
		50.0	48.8	0.84~8.1	4.4	6.4	8.4
11	2-硝基苯胺	10.0	10	5.2~10	7.0	2	3
		100	100	3.1~6.8	6.0	14	21
		500	503	1.6~6.3	3.5	57	71
12	3-氯苯胺	1.00	1.0	3.3~13	7.9	0.2	0.3
		10.0	9.8	1.4~7.4	4.3	1.3	1.7
		50.0	48.9	2.0~7.5	4.2	6.9	8.5
13	2-萘胺	1.00	1.0	1.5~12	6.5	0.2	0.3
		10.0	10.0	2.2~7.7	4.3	1.6	1.9
		50.0	48.9	1.6~6.7	4.9	6.2	8.8
14	2,6-二甲基 苯胺	1.00	1.0	1.6~14	5.0	0.2	0.2
		10.0	9.9	1.4~9.3	5.0	1.7	2.1
		50.0	49.1	2.3~7.4	5.3	6.5	9.3
15	2-甲基-6- 乙基苯胺	1.00	1.0	2.8~12	8.6	0.2	0.3
		10.0	9.7	1.5~6.4	8.6	1.4	2.6
		50.0	47.6	1.4~7.9	6.9	5.8	11
16	3,3'-二氯联 苯胺	1.00	0.9	2.4~9.2	8.5	0.2	0.3
		10.0	9.7	1.8~11	7.1	1.7	2.5
		50.0	49.0	2.1~10	5.8	8.6	11
17	2,6-二乙基 苯胺	1.00	1.0	1.5~15	8.2	0.3	0.3
		10.0	9.9	1.2~11	7.3	1.8	2.6
		50.0	49.0	1.1~10	4.7	9.4	11

表 C.2 实际样品加标测定的精密度汇总表（直接进样法）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (µg/L)	总均值 (µg/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 (µg/L)	再现性限 R (µg/L)
1	邻苯二胺	地表水	10.0	9.4	2.7~17	4.8	2.2	2.4
			50.0	46.3	3.1~6.8	4.1	6.7	8.2
		工业废水	10.0	8.8	1.0~9.9	7.5	1.7	2.4
			50.0	44.7	2.4~15	9.0	10	14
2	苯胺	地表水	10.0	9.8	2.1~10	6.4	1.8	2.4
			50.0	46.9	1.7~17	5.8	12	13
		工业废水	10.0	10.2	1.4~6.3	8.7	1.3	2.7
			50.0	47.8	2.6~12	8.5	9.4	14
3	联苯胺	地表水	10.0	9.4	4.0~7.5	5.9	1.5	2.1
			50.0	47.2	1.7~19	6.1	13	14
		工业废水	10.0	9.4	2.2~14	6.8	2.2	2.7
			50.0	47.8	1.9~14	7.8	11	14
4	对甲苯胺	地表水	10.0	9.6	1.3~9.7	7.6	1.7	2.6
			50.0	47.0	1.1~17	5.8	11	12
		工业废水	10.0	9.3	1.4~11	10	1.7	3.1
			50.0	48.1	1.7~15	5.9	9.8	12
5	邻甲氧基苯胺	地表水	10.0	9.7	2.5~15	6.8	2.1	2.7
			50.0	47.2	1.1~9.6	6.3	7.7	11
		工业废水	10.0	9.3	2.1~12	12	1.7	3.4
			50.0	46.3	1.3~11	8.5	7.6	13
6	邻甲苯胺	地表水	10.0	9.5	2.6~11	5.0	2.0	2.3
			50.0	46.9	0.59~15	5.9	11	13
		工业废水	10.0	9.3	2.0~16	8.4	2.4	3.1
			50.0	46.4	1.8~14	7.9	8.1	13
7	4-硝基苯胺	地表水	10.0	9.3	2.2~13	9.6	2.1	3.2
			50.0	48.0	0.65~6.1	4.8	6.1	8.5
		工业废水	10.0	9.8	1.0~12	12	1.7	3.7
			50.0	47.1	1.8~7.1	9.5	5.9	14
8	2,4-二甲基苯胺	地表水	10.0	9.8	1.5~14	5.9	2.1	2.5
			50.0	46.4	2.2~10	5.7	7.9	10
		工业废水	10.0	9.8	1.1~18	7.0	2.4	2.9
			50.0	47.7	1.4~10	7.7	7.4	12

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)
9	3-硝基 苯胺	地表水	100	96	4.2~7.6	5.3	16	20
			500	471	1.0~13	6.7	99	126
		工业废水	100	97	2.0~17	7.1	28	32
			500	468	1.1~7.8	7.2	76	117
10	4-氯苯 胺	地表水	10.0	9.4	2.1~16	7.4	2.2	2.8
			50.0	47.4	1.2~13	5.4	8.7	11
		工业废水	10.0	9.9	3.1~13	9.0	2.3	3.3
			50.0	47	2.0~8.7	9.1	7.3	14
11	2-硝基 苯胺	地表水	100	95	4.0~11	7.6	21	28
			500	471	2.0~11	7.6	85	126
		工业废水	100	91	2.1~12	9.1	19	29
			500	463	3.7~7.8	7.0	67	109
12	3-氯苯 胺	地表水	10.0	9.6	1.4~12	7.2	1.8	2.6
			50.0	47.4	1.7~9.8	6.9	7.8	12
		工业废水	10.0	9.6	2.3~12	7.8	1.9	2.7
			50.0	47.8	2.2~6.2	7.6	5.5	11
13	2-萘胺	地表水	10.0	9.6	1.3~16	8.9	2.4	3.2
			50.0	47.0	1.6~9.1	4.4	8.4	9.6
		工业废水	10.0	9.9	1.4~11	9.6	1.8	3.1
			50.0	48.0	0.94~9.5	6.1	6.3	10
14	2,6-二 甲基苯 胺	地表水	10.0	9.3	1.4~9.2	9.2	1.5	2.8
			50.0	45.8	0.81~10	8.1	7.4	12
		工业废水	10.0	9.3	1.3~13	11	1.7	3.4
			50.0	46.4	1.1~8.2	11	6.3	15
15	2-甲基 -6-乙 基苯胺	地表水	10.0	9.2	2.1~11	8.5	1.6	2.6
			50.0	46.4	1.3~8.1	7.4	7.2	12
		工业废水	10.0	9.1	1.2~8.4	8.8	1.3	2.5
			50.0	45.6	1.7~8.6	10	6.0	14
16	3,3'-二 氯联苯 胺	地表水	10.0	9.1	1.7~13	10	1.5	2.9
			50.0	45.8	1.8~8.8	8.3	7.9	13
		工业废水	10.0	9.1	2.9~12	9.7	1.8	3.0
			50.0	46.0	1.1~15	9.9	9.5	16
17	2,6-二 乙基苯 胺	地表水	10.0	9.3	1.1~13	10	2.0	3.2
			50.0	46.3	1.0~8.5	7.2	6.9	11
		工业废水	10.0	9.2	1.5~11	12	1.4	3.3
			50.0	46.0	0.68~7.7	8.8	6.1	13

表 C.3 空白样品加标测定的精密度汇总表（固相萃取法）

序号	化合物名称	加标浓度 (µg/L)	总均值 (µg/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 (µg/L)	再现性限 R (µg/L)
1	苯胺	0.040	0.037	7.7~13	8.6	0.010	0.013
		0.200	0.176	6.9~9.0	6.0	0.040	0.047
		1.00	0.918	1.4~8.8	6.1	0.14	0.20
2	联苯胺	0.040	0.038	6.9~10	6.7	0.009	0.011
		0.200	0.174	4.0~11	5.2	0.042	0.046
		1.00	0.910	1.4~10	6.2	0.18	0.23
3	对甲苯胺	0.040	0.034	3.4~12	12	0.007	0.013
		0.200	0.169	4.2~8.8	8.0	0.033	0.048
		1.00	0.898	2.6~9.6	6.1	0.15	0.21
4	邻甲氧基苯胺	0.040	0.035	2.6~13	13	0.009	0.016
		0.200	0.170	5.0~9.8	8.3	0.034	0.050
		1.00	0.896	1.4~7.8	8.9	0.14	0.26
5	邻甲苯胺	0.040	0.036	2.7~12	8.8	0.007	0.011
		0.200	0.170	3.6~9.0	7.2	0.032	0.045
		1.00	0.881	1.8~14	5.0	0.18	0.21
6	4-硝基苯胺	0.040	0.034	2.7~9.9	8.8	0.007	0.010
		0.200	0.179	3.6~12	9.1	0.044	0.061
		1.00	0.880	1.9~8.3	6.9	0.15	0.22
7	2,4-二甲苯胺	0.040	0.036	2.9~11	11	0.007	0.013
		0.200	0.173	3.8~11	6.5	0.037	0.046
		1.00	0.890	1.6~6.9	7.8	0.13	0.23
8	3-硝基苯胺	0.400	0.36	3.6~16	5.0	0.10	0.10
		2.00	1.74	4.0~12	13	0.46	0.89
		10.0	9.13	3.0~10	9.5	2.0	3.0

续表

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)
9	4-氯苯胺	0.040	0.034	2.5~9.0	7.0	0.007	0.009
		0.200	0.171	5.6~11	7.2	0.040	0.050
		1.00	0.863	2.7~8.1	9.1	0.16	0.26
10	2-硝基苯胺	0.400	0.34	5.4~12	8.2	0.09	0.11
		2.00	1.80	4.2~11	3.4	0.38	0.39
		10.0	9.48	3.9~9.2	7.6	1.8	2.6
11	3-氯苯胺	0.040	0.034	3.8~9.7	9.0	0.007	0.011
		0.200	0.165	5.3~11	7.8	0.035	0.048
		1.00	0.848	2.7~9.8	8.7	0.16	0.25
12	2-萘胺	0.040	0.036	3.3~12	6.8	0.009	0.011
		0.200	0.168	5.7~14	10	0.043	0.062
		1.00	0.889	3.3~11	10	0.15	0.30
13	2,6-二甲基苯胺	0.040	0.035	5.1~9.6	7.5	0.008	0.010
		0.200	0.167	4.8~11	7.9	0.036	0.049
		1.00	0.854	2.1~10	8.1	0.15	0.24
14	2-甲基-6-乙基苯胺	0.040	0.035	3.4~9.0	6.0	0.007	0.008
		0.200	0.168	4.6~10	5.0	0.035	0.039
		1.00	0.838	1.3~9.5	7.7	0.13	0.22
15	3,3'-二氯联苯胺	0.040	0.034	2.9~10	4.6	0.008	0.008
		0.200	0.168	3.8~13	6.2	0.035	0.043
		1.00	0.899	1.1~9.8	8.1	0.17	0.26
16	2,6-二乙基苯胺	0.040	0.035	3.8~9.2	11	0.007	0.012
		0.200	0.168	5.2~13	5.7	0.037	0.043
		1.00	0.895	2.1~7.9	6.6	0.14	0.21

表 C.4 实际样品加标测定的精密度汇总表（固相萃取法）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	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	地表水	0.200	0.182	1.7~17	13	0.055	0.083
			1.00	0.902	2.5~8.0	9.7	0.14	0.28
		工业废水	0.400	1.27	1.7~13	11	0.30	0.48
			2.00	2.74	1.7~8.6	11	0.43	0.94
2	联苯胺	地表水	0.200	0.175	3.8~14	9.4	0.049	0.065
			1.00	0.888	2.6~12	11	0.19	0.32
		工业废水	0.400	0.331	4.0~10	5.8	0.072	0.085
			2.00	1.78	2.9~7.6	6.8	0.27	0.42
3	对甲苯胺	地表水	0.200	0.170	5.6~13	13	0.048	0.075
			1.00	0.88	2.2~11	7.2	0.15	0.22
		工业废水	0.400	0.331	3.4~12	8.8	0.073	0.10
			2.00	1.82	1.7~8.3	9.3	0.29	0.55
4	邻甲氧基苯胺	地表水	0.200	0.170	4.6~14	11	0.044	0.067
			1.00	0.905	2.7~8.5	9.4	0.14	0.27
		工业废水	0.400	0.328	3.0~13	10	0.074	0.12
			2.00	1.81	1.4~13	10	0.36	0.60
5	邻甲苯胺	地表水	0.200	0.173	4.8~13	9.6	0.046	0.063
			1.00	0.887	2.3~8.3	6.8	0.16	0.22
		工业废水	0.400	0.333	4.2~11	5.7	0.069	0.083
			2.00	1.81	1.1~13	7.3	0.33	0.48
6	4-硝基苯胺	地表水	0.200	0.178	4.0~14	9.6	0.043	0.062
			1.00	0.887	3.8~11	9.8	0.17	0.29
		工业废水	0.400	0.543	3.0~8.8	11	0.095	0.18
			2.00	2.00	3.3~15	9.7	0.50	0.71
7	2,4-二甲基苯胺	地表水	0.200	0.174	4.2~12	9.3	0.041	0.059
			1.00	0.879	2.1~10	6.3	0.16	0.21
		工业废水	0.400	0.464	3.5~11	12	0.088	0.17
			2.00	1.89	1.6~17	8.2	0.48	0.62
8	3-硝基苯胺	地表水	2.00	1.76	5.3~18	9.8	0.66	0.77
			10.0	8.99	3.0~13	11	2.1	3.4
		工业废水	4.00	3.45	3.3~13	15	0.82	1.6
			20.0	18.0	2.5~15	14	5.1	8.4

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)
9	4-氯苯胺	地表水	0.200	0.172	4.6~12	9.3	0.044	0.060
			1.00	0.881	2.8~9.4	11	0.16	0.31
		工业废水	0.400	0.638	3.5~14	11	0.13	0.24
			2.00	2.00	5.2~8.9	13	0.36	0.78
10	2-硝基苯胺	地表水	2.00	1.74	3.4~15	11	0.42	0.64
			10.0	8.44	2.3~12	8.2	1.6	2.4
		工业废水	4.00	3.38	2.0~15	13	0.73	1.4
			20.0	16.9	2.8~13	7.0	4.0	4.9
11	3-氯苯胺	地表水	0.200	0.169	4.3~12	12	0.042	0.067
			1.00	0.842	2.7~12	10	0.19	0.30
		工业废水	0.400	0.484	3.0~12	11	0.093	0.17
			2.00	1.82	4.2~13	13	0.34	0.75
12	2-萘胺	地表水	0.200	0.169	4.8~14	11	0.040	0.063
			1.00	0.846	4.3~9.2	11	0.17	0.31
		工业废水	0.400	0.692	2.0~10	16	0.11	0.33
			2.00	2.06	4.1~11	14	0.40	0.88
13	2,6-二甲基苯胺	地表水	0.200	0.168	3.1~13	9.6	0.036	0.056
			1.00	0.855	3.6~13	11	0.21	0.32
		工业废水	0.400	0.319	1.4~13	6.8	0.072	0.090
			2.00	1.72	3.2~12	8.0	0.40	0.53
14	2-甲基-6-乙基苯胺	地表水	0.200	0.166	3.5~14	11	0.038	0.060
			1.00	0.837	2.5~14	10	0.21	0.30
		工业废水	0.400	0.321	4.3~12	5.2	0.072	0.080
			2.00	1.69	3.8~12	7.7	0.35	0.48
15	3,3'-二氯联苯胺	地表水	0.200	0.167	3.0~16	6.6	0.038	0.046
			1.00	0.854	4.4~16	4.9	0.22	0.23
		工业废水	0.400	0.319	3.3~10	3.8	0.057	0.062
			2.00	1.67	4.9~10	9.5	0.34	0.54
16	2,6-二乙基苯胺	地表水	0.200	0.168	4.7~11	9.3	0.034	0.054
			1.00	0.868	3.8~9.9	8.7	0.17	0.26
		工业废水	0.400	0.336	4.9~15	5.9	0.084	0.095
			2.00	1.71	3.4~11	10	0.31	0.58

表 C.5 方法的准确度汇总表（直接进样法）

序号	化合物名称	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	邻苯二胺	地表水	ND	10.0	90.5~102	94.4	94.4 \pm 9.0
				50.0	87.6~97.9	92.5	92.5 \pm 7.6
		工业废水	ND	10.0	80.6~97.5	87.8	87.8 \pm 13.2
				50.0	83.2~104	89.3	89.3 \pm 15.8
2	苯胺	地表水	ND	10.0	90.5~109	98.4	98.4 \pm 12.6
				50.0	86.8~103	93.7	93.7 \pm 11.0
		工业废水	0.7~1.0	10.0	82.8~114	94.1	94.1 \pm 23.2
				50.0	84.1~103	94.4	94.4 \pm 16.6
3	联苯胺	地表水	ND	10.0	86.3~102	94.4	94.4 \pm 11.2
				50.0	85.8~100	94.3	94.3 \pm 11.4
		工业废水	ND	10.0	85.2~101	94.2	94.2 \pm 12.8
				50.0	84.6~103	95.4	95.4 \pm 14.8
4	对甲苯胺	地表水	ND	10.0	86.4~108	95.6	95.6 \pm 14.4
				50.0	90.1~104	94.1	94.1 \pm 10.8
		工业废水	ND	10.0	84.1~108	92.8	92.8 \pm 18.8
				50.0	90.0~103	96.1	96.1 \pm 11.2
5	邻甲氧基苯胺	地表水	ND	10.0	91.2~110	97.1	97.1 \pm 13.2
				50.0	83.3~100	94.4	94.4 \pm 12.0
		工业废水	ND	10.0	77.7~111	93.2	93.2 \pm 21.8
				50.0	81.2~102	92.5	92.5 \pm 15.4
6	邻甲苯胺	地表水	ND	10.0	90.1~102	95.1	95.1 \pm 9.4
				50.0	83.0~97.8	93.9	93.9 \pm 11.0
		工业废水	ND	10.0	84.8~108	93.4	93.4 \pm 15.8
				50.0	84.4~102	92.7	92.7 \pm 14.4
7	4-硝基苯胺	地表水	ND	10.0	83.0~110	93.4	93.4 \pm 18.0
				50.0	91.0~101	96.0	96.0 \pm 9.4
		工业废水	0.2~0.3	10.0	84.2~116	95.4	95.4 \pm 23.0
				50.0	83.6~103	93.5	93.5 \pm 17.4
8	2,4-二甲苯胺	地表水	ND	10.0	95.0~110	98.2	98.2 \pm 11.6
				50.0	84.3~99.6	92.7	92.7 \pm 10.4
		工业废水	0.1~0.3	10.0	91.7~112	96.8	96.8 \pm 15.2
				50.0	85.3~102	95.2	95.2 \pm 15.8
9	3-硝基苯胺	地表水	ND	100	89.9~105	95.8	95.8 \pm 10.2
				500	83.7~101	94.2	94.2 \pm 12.6
		工业废水	ND	100	91.9~106	96.6	96.6 \pm 13.8
				500	83.4~99.6	93.8	93.8 \pm 13.6

续表

序号	化合物名称	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 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
10	4-氯苯胺	地表水	ND	10.0	88.9~108	94.3	94.3 \pm 14.0
				50.0	90.2~102	94.7	94.7 \pm 10.2
		工业废水	0.3~0.5	10.0	81.1~105	95.0	95.0 \pm 17.4
				50.0	82.7~103	93.4	93.4 \pm 17.4
11	2-硝基苯胺	地表水	ND	100	83.2~105	95.3	95.3 \pm 14.4
				500	83.8~100	94.0	94.0 \pm 14.0
		工业废水	ND	100	81.5~102	91.2	91.2 \pm 16.6
				500	82.7~99.7	92.6	92.6 \pm 12.8
12	3-氯苯胺	地表水	ND	10.0	88.3~108	96.1	96.1 \pm 13.8
				50.0	87.7~103	94.7	94.7 \pm 13.0
		工业废水	0.2	10.0	88.1~108	94.7	94.7 \pm 14.6
				50.0	85.5~102	95.2	95.2 \pm 14.2
13	2-萘胺	地表水	ND	10.0	86.7~112	95.9	95.9 \pm 17.0
				50.0	89.7~102	94.1	94.1 \pm 8.6
		工业废水	0.3~0.5	10.0	84.7~112	95.0	95.0 \pm 19.0
				50.0	87.4~102	95.0	95.0 \pm 11.6
14	2,6-二甲基苯胺	地表水	ND	10.0	85.7~108	92.7	92.7 \pm 17.0
				50.0	84.2~105	91.6	91.6 \pm 14.8
		工业废水	ND	10.0	84.7~113	92.6	92.6 \pm 21.2
				50.0	80.0~107	92.6	92.6 \pm 20.0
15	2-甲基-6-乙基苯胺	地表水	ND	10.0	82.9~105	92.1	92.1 \pm 15.6
				50.0	83.6~100	92.7	92.7 \pm 13.6
		工业废水	ND	10.0	82.0~104	91.4	91.4 \pm 16.0
				50.0	80.2~101	91.3	91.3 \pm 17.8
16	3,3'-二氯联苯胺	地表水	ND	10.0	80.1~106	90.6	90.6 \pm 18.4
				50.0	81.5~99.4	91.5	91.5 \pm 15.2
		工业废水	ND	10.0	81.1~104	91.3	91.3 \pm 17.6
				50.0	81.4~104	92.1	92.1 \pm 18.2
17	2,6-二乙基苯胺	地表水	ND	10.0	83.7~110	92.8	92.8 \pm 19.0
				50.0	82.7~101	92.5	92.5 \pm 13.4
		工业废水	ND	10.0	79.1~110	91.6	91.6 \pm 21.6
				50.0	83.2~102	92.1	92.1 \pm 16.4

注：ND 表示未检出。

表 C.6 方法的准确度汇总表（固相萃取法）

序号	化合物名称	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	0.200	81.1~113	90.9	90.9 \pm 23.2
				1.00	77.2~99.7	90.2	90.2 \pm 17.4
		工业废水	0.78~1.05	0.400	82.4~112	90.4	90.4 \pm 22.2
				2.00	81.2~107	91.8	91.8 \pm 21.0
2	联苯胺-d ₈ (替代物)	地表水	ND	0.200	81.0~106	94.8	94.8 \pm 21.2
		工业废水	ND	0.200	70.5~91.5	81.2	81.2 \pm 15.8
3	联苯胺	地表水	ND	0.200	77.0~101	87.7	87.7 \pm 16.8
				1.00	79.5~102	88.8	88.8 \pm 19.4
		工业废水	ND	0.400	74.2~88.1	82.7	82.7 \pm 9.8
				2.00	82.3~96.4	89.0	89.0 \pm 12.0
4	对甲苯胺	地表水	ND	0.200	75.0~100	85.0	85.0 \pm 21.6
				1.00	81.6~99.0	88.0	88.0 \pm 12.6
		工业废水	ND	0.400	74.8~95.9	82.2	82.2 \pm 14.4
				2.00	84.5~105	91.1	91.1 \pm 16.6
5	邻甲氧基苯胺	地表水	ND	0.200	76.0~99.9	85.1	85.1 \pm 19.0
				1.00	83.5~107	90.5	90.5 \pm 17.0
		工业废水	ND	0.400	73.0~98.3	82.2	82.2 \pm 17.4
				2.00	83.0~106	90.5	90.5 \pm 18.2
6	邻甲苯胺	地表水	ND	0.200	79.5~98.6	86.5	86.5 \pm 16.8
				1.00	83.3~98.5	88.7	88.7 \pm 12.0
		工业废水	ND	0.400	79.0~91.2	83.3	83.3 \pm 9.6
				2.00	83.0~100	90.3	90.3 \pm 13.2
7	4-硝基苯胺	地表水	ND	0.200	83.0~106	88.9	88.9 \pm 17.0
				1.00	76.4~102	88.7	88.7 \pm 17.4
		工业废水	0.166~0.265	0.400	70.8~95.4	83.2	83.2 \pm 16.0
				2.00	78.4~103	89.2	89.2 \pm 17.0
8	2,4-二甲基苯胺	地表水	ND	0.200	80.5~100	86.9	86.9 \pm 16.2
				1.00	83.7~98.8	87.9	87.9 \pm 11.0
		工业废水	0.101~0.241	0.400	76.5~97.9	82.6	82.6 \pm 16.2
				2.00	80.8~103	87.9	87.9 \pm 16.4
9	3-硝基苯胺	地表水	ND	2.00	78.5~102	87.9	87.9 \pm 17.2
				10.0	82.2~107	89.9	89.9 \pm 20.0
		工业废水	ND	4.00	79.0~112	86.3	86.3 \pm 25.4
				20.0	82.8~115	90.1	90.1 \pm 25.2

续表

序号	化合物名称	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 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
10	4-氯苯胺	地表水	ND	0.200	80.0~102	86.0	86.0 \pm 16.0
				1.00	72.2~100	88.1	88.1 \pm 19.2
		工业废水	0.26~0.46	0.400	77.5~95.3	83.6	83.6 \pm 13.6
				2.00	69.2~105	84.6	84.6 \pm 23.2
11	2-硝基苯胺	地表水	ND	2.00	77.0~102	86.8	86.8 \pm 18.4
				10.0	76.0~97.0	84.4	84.4 \pm 13.8
		工业废水	ND	4.00	76.8~107	84.6	84.6 \pm 22.6
				20.0	79.8~95.9	84.6	84.6 \pm 11.8
12	3-氯苯胺	地表水	ND	0.200	75.5~103	84.4	84.4 \pm 19.6
				1.00	71.9~98.6	84.2	84.2 \pm 17.4
		工业废水	0.13~0.20	0.400	71.6~91.9	81.2	81.2 \pm 17.2
				2.00	69.2~104	83.2	83.2 \pm 23.0
13	2-萘胺	地表水	ND	0.200	76.4~102	84.5	84.5 \pm 18.4
				1.00	71.5~101	84.6	84.6 \pm 19.0
		工业废水	0.265~0.505	0.400	72.5~95.6	81.3	81.3 \pm 16.4
				2.00	73.0~108	84.6	84.6 \pm 24.2
14	2,6-二甲苯胺	地表水	ND	0.200	78.0~99.8	83.9	83.9 \pm 16.0
				1.00	70.4~99.3	85.5	85.5 \pm 18.8
		工业废水	ND	0.400	71.7~88.5	79.7	79.7 \pm 11.0
				2.00	79.5~97.5	85.7	85.7 \pm 13.6
15	2-甲基-6-乙基苯胺	地表水	ND	0.200	77.5~99.8	82.8	82.8 \pm 17.6
				1.00	72.7~97.2	83.7	83.7 \pm 17.0
		工业废水	ND	0.400	74.8~86.8	80.3	80.3 \pm 8.2
				2.00	76.6~94.6	84.3	84.3 \pm 13.0
16	3,3'-二氯联苯胺	地表水	ND	0.200	77.9~92.8	83.3	83.3 \pm 10.8
				1.00	80.1~89.9	85.4	85.4 \pm 8.4
		工业废水	ND	0.400	75.5~84.3	79.8	79.8 \pm 6.0
				2.00	76.4~97.8	83.6	83.6 \pm 15.8
17	2,6-二乙基苯胺	地表水	ND	0.200	76.4~98.9	83.8	83.8 \pm 15.6
				1.00	81.1~102	86.8	86.8 \pm 15.2
		工业废水	ND	0.400	77.0~91.4	84.0	84.0 \pm 9.8
				2.00	77.0~102	85.6	85.6 \pm 17.4

注：ND 表示未检出。