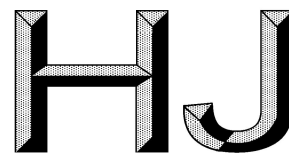


附件 2



# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

## 水质 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 aniline compounds  
—Liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometry

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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.....	1
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.....	7
11 质量保证和质量控制.....	9
12 废物处理.....	9
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限.....	10
附录 B（资料性附录） 硅胶基质阳离子交换固相萃取柱.....	11
附录 C（资料性附录） 质谱参考条件.....	12
附录 D（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D为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准起草单位：四川省环境监测总站。

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20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 水质 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，标准溶液配制及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的苯胺、联苯胺、邻苯二胺、对甲苯胺、邻甲苯胺、邻甲氧基苯胺、4-硝基苯胺、2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-氯苯胺、3-氯苯胺、2,4-二甲基苯胺、2,6-二甲基苯胺、2-萘胺、3,3'-二氯联苯胺、2,6-二乙基苯胺和2-甲基-6-乙基苯胺等17种苯胺类化合物的测定。

当进样体积为10 μl时，直接进样法的检出限为0.1 μg/L~3 μg/L，测定下限为0.4 μg/L~12 μg/L；当取样体积为100 ml，富集50倍，进样体积为10 μl时，固相萃取法的检出限为0.007 μg/L~0.1 μg/L，测定下限为0.028 μg/L~0.4 μg/L。具体见附录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

样品中的苯胺类化合物经直接进样或固相萃取柱富集后进样，用液相色谱-三重四极杆质谱法分离检测。根据目标化合物的保留时间和特征离子定性，内标法定量。

## 4 干扰和消除

液相色谱-三重四极杆质谱法存在基质效应干扰测定，可通过优化色谱条件、稀释样品、减少取样体积或进样体积以及对样品进行净化等方法降低或消除。采用固相萃取法时，还可以通过增加浓缩液的稀释倍数降低基质效应。

## 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物的纯水。

5.1 甲醇（CH<sub>3</sub>OH）：色谱纯。

- 5.2 甲酸 (HCOOH)：色谱纯。
- 5.3 乙酸 (CH<sub>3</sub>COOH)：色谱纯。
- 5.4 氨水 (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)： $\omega$  (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) =25%~28%，优级纯。
- 5.5 硫代硫酸钠 (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O)。
- 5.6 氨化甲醇溶液 I：5+95。  
用氨水 (5.4) 和甲醇 (5.1) 按5：95体积混合。
- 5.7 氨化甲醇溶液 II：1+9。  
用氨水 (5.4) 和甲醇 (5.1) 按1：9体积混合。
- 5.8 乙酸水溶液：3+97。  
用乙酸 (5.3) 和实验用水按3：97体积混合。
- 5.9 甲酸水溶液： $\rho$  (HCOOH) =0.005%。  
取适量实验用水于1 L容量瓶中，移取50.0  $\mu$ l甲酸 (5.2)，用实验用水定容至标线，混匀。
- 5.10 甲醇水溶液：1+9。  
用甲醇 (5.1) 和实验用水按1：9体积混合。
- 5.11 标准溶液
- 5.11.1 苯胺类化合物标准贮备液： $\rho$ =100 mg/L~1000 mg/L。  
用标准物质配制，标准物质纯度大于99.0%。也可直接购买有证标准溶液。
- 5.11.2 苯胺类化合物标准使用液： $\rho$ =1.0 mg/L~10.0 mg/L。  
吸取适量苯胺类化合物标准贮备液 (5.11.1)，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，其余化合物浓度为1.0 mg/L的标准使用液，可保存1个月。
- 5.11.3 内标贮备液： $\rho$ =100 mg/L。  
内标物为苯胺-d<sub>5</sub>，用标准物质配制，标准物质纯度大于99.0%。也可直接购买有证标准溶液。
- 5.11.4 内标使用液： $\rho$ =1.0 mg/L (参考浓度)。  
将内标贮备液 (5.11.3) 按需要用甲醇 (5.1) 稀释，可保存1个月。
- 5.11.5 替代物贮备液： $\rho$ =100 mg/L。  
替代物为联苯胺-d<sub>8</sub>，用标准物质配制，标准物质纯度大于99.0%。也可直接购买有证标准溶液。
- 5.11.6 替代物使用液： $\rho$ =1.0 mg/L (参考浓度)。  
将替代物贮备液 (5.11.5) 按需要用甲醇 (5.1) 稀释，可保存1个月。  
注：标准溶液 (5.11) 均以甲醇 (5.1) 为溶剂，置于棕色密实瓶中冷冻避光保存，也可参照制造商的产品说明书保存，使用前应恢复至室温，混匀。
- 5.12 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 mg/6 ml，或其他等效萃取柱。
- 5.13 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 mg/6 ml，或其他等效萃取柱。
- 5.14 微孔滤膜：0.22  $\mu$ m 聚四氟乙烯滤膜。

5.15 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

## 6 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃量器。

- 6.1 液相色谱-三重四极杆质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI）。
- 6.2 色谱柱：填料为 3  $\mu\text{m}$  ODS，柱长 150 mm，内径 2.0 mm 的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 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  $\mu\text{l}$ 、50  $\mu\text{l}$ 、100  $\mu\text{l}$ 、500  $\mu\text{l}$ 、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。

样品采集后立即用氨水（5.4）或甲酸（5.2）调节 pH 值至 7~8，每 500 ml 样品中加入 40 mg 硫代硫酸钠（5.5），在 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$  冷藏避光保存。除邻苯二胺须在 3 d 内分析外，其余化合物可保存 5 d，萃取液可冷冻保存 7 d。

### 7.2 试样的制备

#### 7.2.1 直接进样法

取经微孔滤膜（5.14）过滤后的样品 1.0 ml 于棕色进样瓶中，加入 10.0  $\mu\text{l}$  内标使用液（5.11.4），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（5.12）固定在固相萃取装置（6.4）上，依次用 10 ml 甲醇（5.1）和 10 ml 实验用水活化，保证小柱柱头浸润。量取 100 ml 样品，加入 20.0  $\mu\text{l}$  替代物使用液（5.11.6），以不大于 3 ml/min 的流速通过小柱。可根据实际情况适当减少样品体积以降低基质效应。依次用 5 ml 乙酸水溶液（5.8）和 4 ml 甲醇水溶液（5.10）清洗小柱。然后用氮气（5.15）吹扫或用固相萃取装置（6.4）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 氨化甲醇溶液 I（5.6）以小于 1 ml/min 的流速洗脱小柱，洗脱液接收于收集管。洗脱液经浓缩装置（6.3）在 50 $^{\circ}\text{C}$  温度下浓缩至约 1 ml，用实验用水定容至 1.0 ml ( $V_1$ )。准确移取 500  $\mu\text{l}$  浓缩液，用实验用水定容至 1.0 ml（此处浓缩液稀释 2 倍），加入 10.0  $\mu\text{l}$  内标使用液（5.11.4），混匀后置于棕色进样瓶中，待测。可根据实际情况增加浓缩液的稀释倍

数以降低基质效应。

注1：混合型阳离子交换固相萃取柱适合除邻苯二胺外的其余苯胺类化合物的富集和净化。

注2：若需净化复杂废水中的邻苯二胺等苯胺类化合物（2-硝基苯胺除外），可采用硅胶基质阳离子交换固相萃取柱（5.13）进行试样的制备，具体操作参见附录B。

### 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）相同的步骤制备实验室空白试样。

## 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：甲酸水溶液（5.9），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℃；进样体积：10 μl。

表1 液相色谱流动相梯度洗脱程序

时间 (min)	A%	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C。

#### 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灵敏度校正，以确保仪器处于最佳测试状态。

在仪器使用过程中，如发现仪器质量数出现明显偏差或灵敏度大幅度下降时，应立即对仪器重新进行质量数和灵敏度校正。

## 8.2 校准

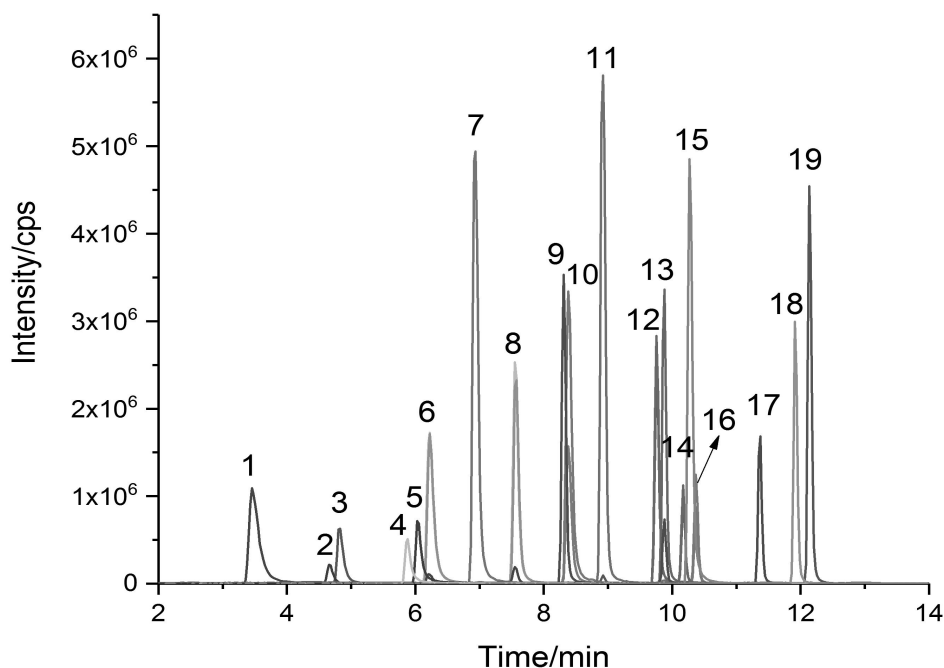
### 8.2.1 标准曲线的建立

取一定量的苯胺类化合物标准使用液(5.11.2)和替代物使用液(5.11.6)于实验用水中,配制至少5个浓度点的标准系列溶液,其中2-硝基苯胺和3-硝基苯胺的质量浓度均分别为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均分别为1.0  $\mu\text{g/L}$ 、5.0  $\mu\text{g/L}$ 、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),取1.0 ml标准系列溶液于棕色进样瓶中,加入10.0  $\mu\text{l}$ 内标使用液(5.11.4),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 液相色谱-三重四极杆质谱标准谱图

在本标准推荐的仪器参考条件下,目标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500  $\mu\text{g/L}$ ,其余苯胺类化合物的质量浓度为50.0  $\mu\text{g/L}$ )。



1—邻苯二胺; 2—苯胺- $\text{d}_5$ (内标物); 3—苯胺; 4—联苯胺- $\text{d}_8$ (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实验室空白试样（7.3）的测定。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 定性分析

每种被测组分选择1个母离子和2个子离子进行监测。在相同的实验条件下，试样中待测组分的保留时间与标准样品中目标组分的保留时间的相对偏差的绝对值应小于2.5%；且待测样品谱图中，各组分定性离子的相对丰度（ $K_{sam}$ ）与浓度接近的标准溶液谱图中对应的定性离子的相对丰度（ $K_{std}$ ）进行比较，偏差不超过表2规定的范围，则可判定样品中存在对应的待测物。

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

式中： $K_{sam}$ ——样品中某组分定性离子的相对丰度，%；

$A_2$ ——样品中某组分定性离子的响应值；

$A_1$ ——样品中某组分定量离子的响应值。

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

式中： $K_{std}$ ——标准样品中某组分定性离子的相对丰度，%；

$A_{std2}$ ——标准样品中某组分定性离子的响应值；

$A_{std1}$ ——标准样品中某组分定量离子的响应值。

表 2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

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

### 9.2 结果计算

目标化合物经定性鉴别后，根据其定量离子的响应值，用内标法定量。

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：

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \times f \quad (3)$$

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

$\rho_1$ ——由标准曲线计算得到的试样中苯胺类化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$V_1$ ——浓缩液定容体积，ml；

$V$ ——取样体积，ml；

$f$ ——稀释倍数。

### 9.3 结果表示

测定结果的小数位数与方法检出限保持一致，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家实验室对含2-硝基苯胺和3-硝基苯胺浓度为10.0  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ 和500  $\mu\text{g/L}$ ，其余苯胺类化合物浓度为1.0  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$ 和50.0  $\mu\text{g/L}$ 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  $\mu\text{g/L}$ ~2  $\mu\text{g/L}$ 、1.3  $\mu\text{g/L}$ ~17  $\mu\text{g/L}$ 和4.9  $\mu\text{g/L}$ ~66  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为0.1  $\mu\text{g/L}$ ~3  $\mu\text{g/L}$ 、1.7  $\mu\text{g/L}$ ~21  $\mu\text{g/L}$ 和6.7  $\mu\text{g/L}$ ~73  $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室对2-硝基苯胺和3-硝基苯胺的加标浓度均分别为100  $\mu\text{g/L}$ 和500  $\mu\text{g/L}$ ，其余苯胺类化合物的加标浓度分别为10.0  $\mu\text{g/L}$ 和50.0  $\mu\text{g/L}$ 的地表水进行了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  $\mu\text{g/L}$ ~21  $\mu\text{g/L}$ 和6.1  $\mu\text{g/L}$ ~99  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为2.1  $\mu\text{g/L}$ ~28  $\mu\text{g/L}$ 和8.2  $\mu\text{g/L}$ ~126  $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室对2-硝基苯胺和3-硝基苯胺的加标浓度均分别为100  $\mu\text{g/L}$ 和500  $\mu\text{g/L}$ ，其余苯胺类化合物的加标浓度分别为10.0  $\mu\text{g/L}$ 和50.0  $\mu\text{g/L}$ 的废水进行了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  $\mu\text{g/L}$ ~28  $\mu\text{g/L}$ 和5.5  $\mu\text{g/L}$ ~76  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为2.4  $\mu\text{g/L}$ ~32  $\mu\text{g/L}$ 和10.0  $\mu\text{g/L}$ ~117  $\mu\text{g/L}$ 。

#### 10.1.2 固相萃取法

6家实验室对含2-硝基苯胺和3-硝基苯胺浓度为0.40  $\mu\text{g/L}$ 、2.00  $\mu\text{g/L}$ 和10.0  $\mu\text{g/L}$ ，其余苯胺类化合物浓度为0.040  $\mu\text{g/L}$ 、0.200  $\mu\text{g/L}$ 和1.00  $\mu\text{g/L}$ 的统一空白加标样品分别进行了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0.128 μg/L~2.00 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0.200 μg/L~3.03 μg/L。

6家实验室对2-硝基苯胺和3-硝基苯胺的加标浓度均分别为2.00 μg/L和10.0 μg/L，其余苯胺类化合物的加标浓度分别为0.200 μg/L和1.00 μg/L的地表水进行了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0.138 μg/L~2.09 μg/L；再现性限分别为0.046 μg/L~0.77 μg/L和0.212 μg/L~3.38 μg/L。

6家实验室对2-硝基苯胺和3-硝基苯胺的加标浓度均分别为4.00 μg/L和20.0 μg/L，其余苯胺类化合物的加标浓度分别为0.400 μg/L和2.00 μg/L的废水进行了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 μg/L~0.82 μg/L和0.267 μg/L~5.06 μg/L；再现性限分别为0.062 μg/L~1.63 μg/L和0.416 μg/L~8.40 μg/L。

精密度结果统计具体参见附录D。

## 10.2 准确度

### 10.2.1 直接进样法

6家实验室对地表水和废水进行了加标分析测定，2-硝基苯胺和3-硝基苯胺的加标浓度均分别为100 μg/L和500 μg/L，其余苯胺类化合物的加标浓度分别为10.0 μg/L和50.0 μg/L：地表水中苯胺类化合物的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%±18.4%~98.4%±12.6%和91.5%±15.2%~96.0%±9.4%；废水中苯胺类化合物的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%±13.2%~96.8%±15.2%和89.3%±15.8%~96.1%±11.2%。

### 10.2.2 固相萃取法

6家实验室对地表水进行了加标分析测定，2-硝基苯胺和3-硝基苯胺的加标浓度均分别为2.00 μg/L和10.0 μg/L，其余苯胺类化合物的加标浓度分别为0.200 μg/L和1.00 μg/L：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%±17.6%~90.9%±23.2%和83.7%±17.0%~90.5%±17.0%。

6家实验室对废水进行了加标分析测定，2-硝基苯胺和3-硝基苯胺的加标浓度均分别为4.00 μg/L和20.0 μg/L，其余苯胺类化合物的加标浓度分别为0.400 μg/L和2.00 μg/L：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%±11.0%~94.6%±22.6%和83.2%±23.0%~91.8%±21.0%。

准确度结果统计具体参见附录D。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 空白试验

每批样品至少测定一个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限，否则应重新采样或分析。

### 11.2 校准

每批样品应建立标准曲线，相关系数应 $\geq 0.995$ ，否则须重新建立标准曲线。

每20个样品或每批次（少于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 $\pm 20\%$ 以内，否则须重新建立标准曲线。

### 11.3 平行样

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）应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（少于20个样品/批）应至少测定一个基体加标样，加标样与原样品在完全相同的测试条件下进行分析。直接进样法基体加标回收率范围应在 $70\% \sim 120\%$ 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，替代物回收率应在 $70\% \sim 120\%$ 之间。

## 12 废物处理

实验中产生的所有废液和废物（包括检测后的残液）应分类收集和保管，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给出的本方法目标化合物的检出限和测定下限，固相萃取法以取样体积为100 ml，富集50倍时计。

表 A. 1 苯胺类化合物的方法检出限和测定下限

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	联苯胺	Benzidine	92-87-5	0.2	0.8	0.007	0.028
2	邻苯二胺	o-Phenylenediamine	95-54-5	0.2	0.8	—	—
3	苯胺	Aniline	62-53-3	0.2	0.8	0.02	0.08
4	邻甲氧基苯胺	o-Anisidine	90-04-0	0.2	0.8	0.007	0.028
5	对甲苯胺	p-Toluidine	106-49-0	0.2	0.8	0.01	0.04
6	邻甲苯胺	o-Toluidine	95-53-4	0.1	0.4	0.007	0.028
7	2,4-二甲基苯胺	2,4-Dimethylaniline	95-68-1	0.2	0.8	0.007	0.028
8	4-硝基苯胺	4-Nitroaniline	100-01-6	0.2	0.8	0.007	0.028
9	2-萘胺	2-Aminonaphthalene	91-59-8	0.1	0.4	0.007	0.028
10	4-氯苯胺	4-Chloroaniline	106-47-8	0.2	0.8	0.01	0.04
11	3-硝基苯胺	3-Nitroaniline	99-09-2	2	8	0.1	0.4
12	2,6-二甲基苯胺	2,6-Dimethylaniline	87-62-7	0.2	0.8	0.01	0.04
13	3-氯苯胺	3-Chloroaniline	108-42-9	0.2	0.8	0.01	0.04
14	2-硝基苯胺	2-Nitroaniline	88-74-4	3	12	0.1	0.4
15	3,3-二氯联苯胺	3,3'-Dichlorobenzidine	91-94-1	0.3	1.2	0.007	0.028
16	2,6-二乙基苯胺	2,6-Diethylaniline	579-66-8	0.1	0.4	0.01	0.04
17	2-甲基-6-乙基 苯胺	2-Methyl-6-ethylaniline	24549-06-2	0.2	0.8	0.008	0.032

## 附录 B

### (资料性附录)

#### 硅胶基质阳离子交换固相萃取柱

将硅胶基质阳离子交换固相萃取柱(5.13)固定在固相萃取装置(6.4)上,依次用10 ml 甲醇(5.1)和10 ml实验用水活化,保证小柱柱头浸润。量取20.0 ml样品,加入20.0  $\mu$ l 替代物使用液(5.11.6),以小于1 ml/min的流速通过小柱。可根据实际情况适当减少样品体积以降低基质效应。依次用5 ml乙酸水溶液(5.8)和4 ml甲醇水溶液(5.10)清洗小柱。然后用氮气(5.15)吹扫或用真空泵干燥小柱10 min,去除小柱中的残留水分。再用5.0 ml 氨化甲醇溶液 II(5.7)以小于1 ml/min的流速洗脱小柱,洗脱液接收于收集管。洗脱液经浓缩装置(6.3)在50 $^{\circ}$ C温度下浓缩至约1 ml,用实验用水定容至1.0 ml( $V_1$ )。准确量取500  $\mu$ l 浓缩液,用实验用水定容至1.0 ml(此处浓缩液稀释2倍),加入10.0  $\mu$ l 内标使用液(5.11.4),混匀后置于进样瓶中,待测。可根据实际情况增加浓缩液的稀释倍数以降低基质效应。

**注 1:** 硅胶基质阳离子交换固相萃取柱适合除 2-硝基苯胺外的其余苯胺类化合物的富集和净化。

**注 2:** 分析较复杂的废水样品时,硅胶基质阳离子交换固相萃取柱(5.13)较混合型阳离子交换固相萃取柱(5.12)易受基质效应的影响,取样体积应减少,以 1.0 ml~5.0 ml 为宜。

附录 C  
(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:  $4.14 \times 10^5$  Pa (60 psi)。  
 d) 辅助气压力:  $4.14 \times 10^5$  Pa (60 psi)。  
 e) 气帘气压力:  $2.41 \times 10^5$  Pa (35 psi)。  
 f) 苯胺类化合物的多反应监测条件见表C.1。

表 C.1 苯胺类化合物的多反应监测条件

序号	化合物	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	92*	0.03	56	10	7	22
			65				3	35
2	苯胺	94	77*	0.03	78	11	-1	28
			51				-1	46
3	联苯胺	185	167*	0.03	79	7	12	37
			141				6	35
4	邻甲氧基苯 胺	124	109*	0.03	56	10	4	24
			92				3	25
5	对甲苯胺	108	91*	0.03	61	10	6	28
			65				11	37
6	邻甲苯胺	108	91*	0.03	61	10	6	28
			65				11	37
7	2,4-二甲基苯 胺	122	107*	0.03	73	10	8	23
			79				5	33
8	4-硝基苯胺	139	122*	0.03	60	10	5	19
			92				6	30

续表

序号	化合物	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	2-萘胺	144	127*	0.03	67	10	2	31
			77				5	50
10	4-氯苯胺	128	93*	0.03	57	7	8	23
			111				9	33
11	3-硝基苯胺	139	93*	0.03	56	10	2	24
			76				2	41
12	2,6-二甲基苯 胺	122	105*	0.03	53	10	1	25
			79				3	29
13	3-氯苯胺	128	93*	0.03	57	7	8	23
			111				9	33
14	2-硝基苯胺	139	121*	0.03	55	10	21	15
			91				17	21
15	3,3-二氯联苯 胺	253	217*	0.03	75	10	11	30
			182				14	41
16	2,6-二乙基苯 胺	150	105*	0.03	48	11	4	28
			91				7	32
17	2-甲基-6-乙 基苯胺	136	91*	0.03	43	10	14	30
			117				13	26
18	苯胺-d <sub>5</sub>	99	82*	0.03	43	12	5	31
			54				7	41
19	联苯胺-d <sub>8</sub>	193	174*	0.03	70	11	13	29
			148				11	34

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 D  
(资料性附录)  
方法的精密度和准确度

表D.1~表D.4和表D.5~表D.6分别给出了方法的精密度和准确度。

表 D. 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 ( $\mu\text{g/L}$ )	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	联苯胺	1.0	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
2	邻苯二胺	1.0	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
3	苯胺	1.0	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
4	邻甲氧基苯胺	1.0	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
5	对甲苯胺	1.0	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
6	邻甲苯胺	1.0	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	2,4-二甲基苯胺	1.0	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
8	4-硝基苯胺	1.0	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	10.5

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	2-萘胺	1.0	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
10	4-氯苯胺	1.0	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	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
12	2,6-二甲基苯胺	1.0	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
13	3-氯苯胺	1.0	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
14	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
15	3,3-二氯联苯胺	1.0	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	11.2
16	2,6-二乙基苯胺	1.0	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	10.7
17	2-甲基-6-乙基 苯胺	1.0	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	10.6

表 D.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	基体类型	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 <sub>r</sub> (µg/L)	再现性限 <sub>R</sub> (µg/L)
1	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	12.8	14.2
		废水	10.0	9.4	2.2~14	6.8	2.2	2.7
			50.0	47.8	1.9~14	7.8	10.7	14.3
2	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
		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	10.0	14.5
3	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	12.1	13.4
		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	14.2
4	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	10.9
		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	13.1
5	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	10.6	12.3
		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	11.9
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	11.2	12.8
		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	12.7
7	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	10.3
		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	12.3
8	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
		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	13.7

续表

序号	化合物名称	基体类型	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)
9	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
		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	10.0
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	10.7
		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	13.8
11	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
		废水	100	97	2.0~17	7.1	28	32
			500	468	1.1~7.8	7.2	76	117
12	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	12.3
		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	15.4
13	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	11.6
		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	11.4
14	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
		废水	100	91	2.1~12	9.1	19	29
			500	463	3.7~7.8	7.0	67	109
15	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	12.8
		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	15.5
16	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	11.2
		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	12.6
17	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	11.7
		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	14.3

表 D. 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 ( $\mu\text{g/L}$ )	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	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	0.182	0.230
2	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	0.135	0.200
3	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	0.136	0.255
4	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	0.152	0.207
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	0.183	0.208
6	2,4-二甲基苯胺	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	0.128	0.226
7	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	0.148	0.218
8	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	0.154	0.296

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	0.159	0.263
10	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	2.00	3.03
11	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	0.146	0.236
12	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	0.158	0.253
13	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	1.78	2.58
14	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	0.168	0.256
15	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	0.143	0.211
16	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	0.134	0.218

表 D. 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	基体类型	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 <sub>r</sub> (µg/L)	再现性限 <sub>R</sub> (µg/L)
1	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	0.189	0.322
		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	0.267	0.416
2	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	0.140	0.275
		废水	0.400	1.27	1.7~13	11	0.301	0.481
			2.00	2.74	1.7~8.6	11	0.426	0.936
3	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	0.138	0.270
		废水	0.400	0.328	3.0~13	10	0.074	0.118
			2.00	1.81	1.4~13	10	0.355	0.602
4	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	0.151	0.225
		废水	0.400	0.331	3.4~12	8.8	0.073	0.105
			2.00	1.82	1.7~8.3	9.3	0.293	0.546
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	0.159	0.222
		废水	0.400	0.333	4.2~11	5.7	0.069	0.083
			2.00	1.81	1.1~13	7.3	0.332	0.479
6	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	0.159	0.212
		废水	0.400	0.464	3.5~11	12	0.088	0.170
			2.00	1.89	1.6~17	8.2	0.483	0.619
7	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	0.167	0.287
		废水	0.400	0.543	3.0~8.8	11	0.095	0.185
			2.00	2.00	3.3~15	9.7	0.502	0.709
8	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	0.169	0.308
		废水	0.400	0.692	2.0~10	16	0.114	0.332
			2.00	2.06	4.1~11	14	0.399	0.881

续表

序号	化合物名称	基体类型	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)
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	0.163	0.307
		废水	0.400	0.638	3.5~14	11	0.129	0.235
			2.00	2.00	5.2~8.9	13	0.355	0.783
10	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	2.09	3.38
		废水	4.00	3.45	3.3~13	15	0.82	1.63
			20.0	18.0	2.5~15	14	5.06	8.40
11	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	0.207	0.325
		废水	0.400	0.319	1.4~13	6.8	0.072	0.090
			2.00	1.72	3.2~12	8.0	0.396	0.528
12	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	0.188	0.298
		废水	0.400	0.484	3.0~12	11	0.093	0.171
			2.00	1.82	4.2~13	13	0.339	0.750
13	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	1.62	2.44
		废水	4.00	3.38	2.0~15	13	0.73	1.43
			20.0	16.9	2.8~13	7.0	3.95	4.89
14	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	0.215	0.229
		废水	0.400	0.319	3.3~10	3.8	0.057	0.062
			2.00	1.67	4.9~10	9.5	0.342	0.544
15	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	0.171	0.263
		废水	0.400	0.336	4.9~15	5.9	0.084	0.095
			2.00	1.71	3.4~11	10	0.312	0.575
16	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	0.209	0.305
		废水	0.400	0.321	4.3~12	5.2	0.072	0.080
			2.00	1.69	3.8~12	7.7	0.348	0.481



表 D.5 方法准确度汇总表（直接进样法）

序号	化合物名称	基体类型	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $= \bar{p} \pm 2S_p$ (%)
1	联苯胺	地表水	10.0	86.3~102	94.4 $\pm$ 11.2
			50.0	85.8~100	94.3 $\pm$ 11.4
		废水	10.0	85.2~101	94.2 $\pm$ 12.8
			50.0	84.6~103	95.4 $\pm$ 14.8
2	邻苯二胺	地表水	10.0	90.5~102	94.4 $\pm$ 9.0
			50.0	87.6~97.9	92.5 $\pm$ 7.6
		废水	10.0	80.6~97.5	87.8 $\pm$ 13.2
			50.0	83.2~104	89.3 $\pm$ 15.8
3	苯胺	地表水	10.0	90.5~109	98.4 $\pm$ 12.6
			50.0	86.8~103	93.7 $\pm$ 11.0
		废水	10.0	82.8~114	94.1 $\pm$ 23.2
			50.0	84.1~103	94.4 $\pm$ 16.6
4	邻甲氧基苯胺	地表水	10.0	91.2~110	97.1 $\pm$ 13.2
			50.0	83.3~100	94.4 $\pm$ 12.0
		废水	10.0	77.7~111	93.2 $\pm$ 21.8
			50.0	81.2~102	92.5 $\pm$ 15.4
5	对甲苯胺	地表水	10.0	86.4~108	95.6 $\pm$ 14.4
			50.0	90.1~104	94.1 $\pm$ 10.8
		废水	10.0	84.1~108	92.8 $\pm$ 18.8
			50.0	90.0~103	96.1 $\pm$ 11.2
6	邻甲苯胺	地表水	10.0	90.1~102	95.1 $\pm$ 9.4
			50.0	83.0~97.8	93.9 $\pm$ 11.0
		废水	10.0	84.8~108	93.4 $\pm$ 15.8
			50.0	84.4~102	92.7 $\pm$ 14.4
7	2,4-二甲基苯胺	地表水	10.0	95.0~110	98.2 $\pm$ 11.6
			50.0	84.3~99.6	92.7 $\pm$ 10.4
		废水	10.0	91.7~112	96.8 $\pm$ 15.2
			50.0	85.3~102	95.2 $\pm$ 15.8
8	4-硝基苯胺	地表水	10.0	83.0~110	93.4 $\pm$ 18.0
			50.0	91.0~101	96.0 $\pm$ 9.4
		废水	10.0	84.2~116	95.4 $\pm$ 23.0
			50.0	83.6~103	93.5 $\pm$ 17.4

续表

序号	化合物名称	基体类型	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $= p \pm 2S_p$ (%)
9	2-萘胺	地表水	10.0	86.7~112	95.9 $\pm$ 17.0
			50.0	89.7~102	94.1 $\pm$ 8.6
		废水	10.0	84.7~112	95.0 $\pm$ 19.0
			50.0	87.4~102	95.0 $\pm$ 11.6
10	4-氯苯胺	地表水	10.0	88.9~108	94.3 $\pm$ 14.0
			50.0	90.2~102	94.7 $\pm$ 10.2
		废水	10.0	81.1~105	95.0 $\pm$ 17.4
			50.0	82.7~103	93.4 $\pm$ 17.4
11	3-硝基苯胺	地表水	100	89.9~105	95.8 $\pm$ 10.2
			500	83.7~101	94.2 $\pm$ 12.6
		废水	100	91.9~106	96.6 $\pm$ 13.8
			500	83.4~99.6	93.8 $\pm$ 13.6
12	2,6-二甲基苯胺	地表水	10.0	85.7~108	92.7 $\pm$ 17.0
			50.0	84.2~105	91.6 $\pm$ 14.8
		废水	10.0	84.7~113	92.6 $\pm$ 21.2
			50.0	80.0~107	92.6 $\pm$ 20.0
13	3-氯苯胺	地表水	10.0	88.3~108	96.1 $\pm$ 13.8
			50.0	87.7~103	94.7 $\pm$ 13.0
		废水	10.0	88.1~108	94.7 $\pm$ 14.6
			50.0	85.5~102	95.2 $\pm$ 14.2
14	2-硝基苯胺	地表水	100	83.2~105	95.3 $\pm$ 14.4
			500	83.8~100	94.0 $\pm$ 14.0
		废水	100	81.5~102	91.2 $\pm$ 16.6
			500	82.7~99.7	92.6 $\pm$ 12.8
15	3,3-二氯联苯胺	地表水	10.0	80.1~106	90.6 $\pm$ 18.4
			50.0	81.5~99.4	91.5 $\pm$ 15.2
		废水	10.0	81.1~104	91.3 $\pm$ 17.6
			50.0	81.4~104	92.1 $\pm$ 18.2
16	2,6-二乙基苯胺	地表水	10.0	83.7~110	92.8 $\pm$ 19.0
			50.0	82.7~101	92.5 $\pm$ 13.4
		废水	10.0	79.1~110	91.6 $\pm$ 21.6
			50.0	83.2~102	92.1 $\pm$ 16.4
17	2-甲基-6-乙基 苯胺	地表水	10.0	82.9~105	92.1 $\pm$ 15.6
			50.0	83.6~100	92.7 $\pm$ 13.6
		废水	10.0	82.0~104	91.4 $\pm$ 16.0
			50.0	80.2~101	91.3 $\pm$ 17.8

表 D.6 方法准确度汇总表（固相萃取法）

序号	化合物名称	基体类型	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $= \bar{p} \pm 2S_p$ (%)
1	联苯胺	地表水	0.200	77.0~101	87.7 $\pm$ 16.8
			1.00	79.5~102	88.8 $\pm$ 19.4
		废水	0.400	74.2~88.1	82.7 $\pm$ 9.8
			2.00	82.3~96.4	89.0 $\pm$ 12.0
2	苯胺	地表水	0.200	81.1~113	90.9 $\pm$ 23.2
			1.00	77.2~99.7	90.2 $\pm$ 17.4
		废水	0.400	82.4~112	90.4 $\pm$ 22.2
			2.00	81.2~107	91.8 $\pm$ 21.0
3	邻甲氧基苯胺	地表水	0.200	76.0~99.9	85.1 $\pm$ 19.0
			1.00	83.5~107	90.5 $\pm$ 17.0
		废水	0.400	73.0~98.3	82.2 $\pm$ 17.4
			2.00	83.0~106	90.5 $\pm$ 18.2
4	对甲苯胺	地表水	0.200	75.0~100	85.0 $\pm$ 21.6
			1.00	81.6~99.0	88.0 $\pm$ 12.6
		废水	0.400	74.8~95.9	82.2 $\pm$ 14.4
			2.00	84.5~105	91.1 $\pm$ 16.6
5	邻甲苯胺	地表水	0.200	79.5~98.6	86.5 $\pm$ 16.8
			1.00	83.3~98.5	88.7 $\pm$ 12.0
		废水	0.400	79.0~91.2	83.3 $\pm$ 9.6
			2.00	83.0~100	90.3 $\pm$ 13.2
6	2,4-二甲基苯胺	地表水	0.200	80.5~100	86.9 $\pm$ 16.2
			1.00	83.7~98.8	87.9 $\pm$ 11.0
		废水	0.400	76.5~97.9	82.6 $\pm$ 16.2
			2.00	80.8~103	87.9 $\pm$ 16.4
7	4-硝基苯胺	地表水	0.200	83.0~106	88.9 $\pm$ 17.0
			1.00	76.4~102	88.7 $\pm$ 17.4
		废水	0.400	70.8~95.4	83.2 $\pm$ 16.0
			2.00	78.4~103	89.2 $\pm$ 17.0
8	2-萘胺	地表水	0.200	76.4~102	84.5 $\pm$ 18.4
			1.00	71.5~101	84.6 $\pm$ 19.0
		废水	0.400	72.5~95.6	81.3 $\pm$ 16.4
			2.00	73.0~108	84.6 $\pm$ 24.2

续表

序号	化合物名称	基体类型	加标浓度 (µg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 = $p \pm 2S_p$ (%)
9	4-氯苯胺	地表水	0.200	80.0~102	86.0±16.0
			1.00	72.2~100	88.1±19.2
		废水	0.400	77.5~95.3	83.6±13.6
			2.00	69.2~105	84.6±23.2
10	3-硝基苯胺	地表水	2.00	78.5~102	87.9±17.2
			10.0	82.2~107	89.9±20.0
		废水	4.00	79.0~112	86.3±25.4
			20.0	82.8~115	90.1±25.2
11	2,6-二甲基苯胺	地表水	0.200	78.0~99.8	83.9±16.0
			1.00	70.4~99.3	85.5±18.8
		废水	0.400	71.7~88.5	79.7±11.0
			2.00	79.5~97.5	85.7±13.6
12	3-氯苯胺	地表水	0.200	75.5~103	84.4±19.6
			1.00	71.9~98.6	84.2±17.4
		废水	0.400	71.6~91.9	81.2±17.2
			2.00	69.2~104	83.2±23.0
13	2-硝基苯胺	地表水	2.00	77.0~102	86.8±18.4
			10.0	76.0~97.0	84.4±13.8
		废水	4.00	76.8~107	84.6±22.6
			20.0	79.8~95.9	84.6±11.8
14	3,3-二氯联苯胺	地表水	0.200	77.9~92.8	83.3±10.8
			1.00	80.1~89.9	85.4±8.4
		废水	0.400	75.5~84.3	79.8±6.0
			2.00	76.4~97.8	83.6±15.8
15	2,6-二乙基苯胺	地表水	0.200	76.4~98.9	83.8±15.6
			1.00	81.1~102	86.8±15.2
		废水	0.400	77.0~91.4	84.0±9.8
			2.00	77.0~102	85.6±17.4
16	2-甲基-6-乙基苯胺	地表水	0.200	77.5~99.8	82.8±17.6
			1.00	72.7~97.2	83.7±17.0
		废水	0.400	74.8~86.8	80.3±8.2
			2.00	76.6~94.6	84.3±13.0
17	替代物 (联苯胺-d <sub>8</sub> )	地表水	0.200	81.0~106	94.8±21.2
		废水	0.200	70.5~91.5	81.2±15.8