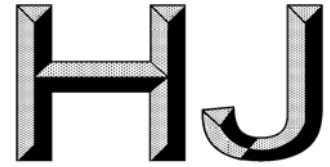


附件 14



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□□—20□□

水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法

**Water quality Determination of nitrobenzene compounds
by gas chromatography/mass spectrometry**

(征求意见稿)

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	i
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰及消除.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	4
8 分析步骤.....	5
9 结果计算与表示.....	7
10 精密度和准确度.....	8
11 质量保证和质量控制.....	8
12 废弃物的处理.....	9
13 注意事项.....	9
附录 A（规范性附录）目标化合物的测定参考参数.....	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，规范水中硝基苯类化合物的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水中硝基苯类化合物的液液萃取和固相萃取/气相色谱/质谱测定方法。

本标准首次发布。

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科技标准司组织制定。

本标准主要起草单位：天津市环境监测中心。

本标准验证单位：国家环境保护恶臭污染控制重点实验室、农业部环境保护科研检测所、天津市河西区环境保护监测站、天津市塘沽区环境保护监测站、天津市东丽区环境保护监测站和天津市大港区环境保护监测站。

本标准由国家环境保护部 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法

1 适用范围

本标准规定了测定水中硝基苯类化合物的液液萃取和固相萃取/气相色谱-质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水中 15 种硝基苯类化合物的测定。硝基苯类化合物包括硝基苯、对-硝基甲苯、间-硝基甲苯、邻-硝基甲苯、对-硝基氯苯、间-硝基氯苯、邻-硝基氯苯、对-二硝基苯、间-二硝基苯、邻-二硝基苯、2,4-二硝基甲苯 (2,4-DNT)、2,6-二硝基甲苯 (2,6-DNT)、3,4-二硝基甲苯 (3,4-DNT)、2,4-二硝基氯苯、2,4,6-三硝基甲苯 (2,4,6-TNT)。(若通过验证, 本标准也适用于其他硝基苯类化合物的测定。)

当样品量为 1.0L 时, 目标化合物的方法检出限为: 0.035 $\mu\text{g/L}$ ~0.047 $\mu\text{g/L}$ 。测定下限为 0.14 $\mu\text{g/L}$ ~0.19 $\mu\text{g/L}$ 。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的条款。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 第 3 部分 样品采集、贮存与运输

HJ/T 64 地下水环境监测技术规范

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

3 方法原理

液液萃取: 用二氯甲烷萃取水样中硝基苯类化合物, 萃取液经脱水、浓缩、净化、定容后进行气相色谱/质谱分析。

固相萃取: 用 C₁₈ 固相萃取吸附剂吸附富集水样中的硝基苯类化合物, 然后用二氯甲烷溶剂洗脱, 经脱水、浓缩、定容后进行气相色谱-质谱分析。

定容后的萃取液注入气相色谱仪中用石英毛细管柱将目标化合物分离, 用质谱检测器测定。以选择离子方式采集数据, 以保留时间和目标化和物的主要离子的荷质比以及其 2-3 个主要碎片离子峰的绝对丰度与分子离子峰的 (或定量目标离子峰) 绝对丰度的百分比与标准品吻合度来定性, 用内标曲线法定量计算样品中待测化合物的浓度。

4 干扰及消除

4.1 水样中可能共存的有机氯农药 (六六六、DDT)、氯苯、有机磷农药和酞酸酯类等有机化合物, 在该方法中因保留时间和选择离子的不同, 对方法无明显干扰。部分干扰物可经净化步骤去除。

4.2 高浓度样品与低浓度样品交替分析会造成干扰, 当分析一个高浓度样品后应分析一个空白水以阻止交叉污染。如果前一个样品中含有的目标化合物在下一个样品中也出现, 分析人员必须加以证明不是由于残留造成的。

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化学试剂，试验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.1 丙酮(C_3H_6O): 色谱纯。

5.2 甲醇(CH_4O): 色谱纯。

5.3 甲苯(C_7H_8): 色谱纯。

5.4 二氯甲烷(CH_2Cl_2): 色谱纯。

5.5 正己烷(C_6H_{14}): 色谱纯。

5.6 无水硫酸钠(Na_2SO_4): 在 450℃ 的烘箱中烘烤 4h，置于干燥器中冷却至室温，装入瓶中，于干燥器中保存。

5.7 盐酸(HCl): $\rho(HCl)=1.19g/ml$ 。

5.8 氢氧化钠(NaOH)。

5.9 硝基苯类化合物标准物质: 纯度不小于 98%。

包括硝基苯、硝基甲苯(对-硝基甲苯、间-硝基甲苯、邻-硝基甲苯)、硝基氯苯(对-硝基氯苯、间-硝基氯苯、邻-硝基氯苯)、二硝基苯(对-二硝基苯、间-二硝基苯、邻-二硝基苯)、二硝基甲苯(2, 4-二硝基甲苯(2, 4-DNT)、2, 6-二硝基甲苯(2, 6-DNT)、3, 4-二硝基甲苯(3, 4-DNT))、2, 4-二硝基氯苯和 2, 4, 6-三硝基甲苯，内标物质(IS)为硝基苯- D_5 ，替代物(SS)为 1-溴-2-硝基苯和五氯硝基苯。

5.10 调谐标准物质(Tune Standard): 十氟三苯基膦(DFTPP)，纯度不小于 98%。

5.11 硝基苯类贮备溶液: $\rho=10.0mg/ml$ 。

准确称取每种硝基苯类标准物(5.9)各 250mg，精确到 0.1mg，分别放入 25.0ml 棕色容量瓶中，用少量甲苯(5.3)助溶，加二氯甲烷稀释至刻度，作为硝基苯类贮备液，内标溶液和替代物溶液单独配置。也可使用市售有证标准溶液。

5.12 调谐标准贮备溶液: $\rho=2.5mg/ml$ 。

取调谐标准物质(5.10)于 25ml 棕色容量瓶中，以二氯甲烷为溶剂配制成浓度为 2.5mg/ml 的调谐标准贮备溶液。在冰箱 4℃ 条件下可保存一年。也可使用市售有证标准溶液。

5.13 硝基苯类标准使用溶液: $\rho=200\mu g/ml$ 。

分别取硝基苯类贮备溶液(5.11)于 25ml 棕色容量瓶中，配制成以二氯甲烷为溶剂的混合标准使用溶液，各硝基苯类化合物的浓度为 200 $\mu g/ml$ ，内标溶液和替代物溶液单独配置。该溶液在冰箱 4℃ 条件下可保存半年。

5.14 调谐标准使用溶液: $\rho=50\mu g/ml$ 。

将调谐标准贮备溶液(5.12)，用二氯甲烷稀释成 50 $\mu g/ml$ 调谐标准使用溶液，低于 -10℃ 保存。

5.15 盐酸溶液: 1+1 (V/V)。

5.16 氢氧化钠溶液: $C(NaOH)=0.1mol/L$ 。

取 4g 氢氧化钠溶于少量水中，用水稀释至 1000ml。

5.17 二氯甲烷-正己烷: 1+9 (V/V)。

5.18 固相萃取吸附剂： C_{18} ，60~80目，在索氏提取器中依次经丙酮、二氯甲烷、甲醇各抽提6h，然后在100℃的烘箱中烘干，转移至干燥器中冷却至室温，贮存于带有磨口玻璃塞或带内衬聚四氟乙烯垫的螺旋盖玻璃瓶容器中。

5.19 硅镁型吸附剂：层析用，农药残留级（PR）级，60~80目，购买677℃活化的产品，贮存于带有磨口玻璃塞或带内衬聚四氟乙烯垫的螺旋盖玻璃瓶容器中。

硅镁型吸附剂的活化：将硅镁型吸附剂放入大的瓷坩埚中并摊开，瓷坩埚上部覆盖铝箔，将坩埚放入烘箱中，130℃恒温干燥16h，然后将硅镁型吸附剂放置在干燥器中冷却至室温后，装入密封的玻璃瓶中待用。

5.20 载气：氦气，纯度不小于99.999%。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱/质谱仪，色谱部分具有分流/不分流进样口，可程序升温。质谱部分具70eV的电子轰击（EI）源，每个色谱峰至少有6次扫描，推荐为7-10次扫描；产生的十氟三苯基磷的质谱图必须满足表1的要求。具NIST质谱图库、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

6.2 固相萃取装置。

6.3 浓缩装置，旋转蒸发装置、氮吹仪或K-D浓缩仪等性能相当的设备。

6.4 索氏提取器。

6.5 马弗炉。

6.6 烘箱。

6.7 干燥器。

6.8 精密天平：感量为0.1mg。

6.9 毛细管色谱柱，柱长为30~60m、内径为0.25~0.53mm的熔融石英毛细管交联键合100%或95%二甲基聚硅氧烷柱以及性能相似的色谱柱或交联键合14%氰丙基苯和86%二甲基聚硅氧烷柱（如DB-35ms）以及性能相似的色谱柱。

6.10 固相萃取柱：装填有固相萃取吸附剂（5.18）（500mg~1000mg）的固相萃取柱。（也可选用相同填料的商用固相萃取柱）。

6.11 固相萃取柱的预处理：将固相萃取柱置于固相萃取装置的针座圈上，用5mL二氯甲烷预洗萃取柱，加入5mL甲醇，在甲醇完全流过萃取柱后，加入5mL水，使柱床处于湿润和活化状态备用。

6.12 干燥柱：向带筛板或玻璃棉的干燥柱（柱长约200mm，内径6~10mm），内部装填10g无水硫酸钠（5.6），使用前分别用5ml丙酮和二氯甲烷淋洗以净化干燥柱。

6.13 硅镁型净化柱：60mm（柱长）×15mm（内径）的玻璃或聚乙烯柱，底部带粗孔玻璃砂芯。

净化柱的装填：将1000mg活化后的硅镁型吸附剂（5.19）放入50ml烧杯中，加入适量的二氯甲烷-正己烷（5.17），将硅镁型吸附剂制备成悬浮液。然后将悬浮液倒入净化柱中，轻敲净化柱以填充吸附剂。（也可选用相同填料的商用净化柱）。

6.14 样品瓶：1~5L棕色具磨口塞玻璃瓶。

6.15 微量注射器：100μl、50μl和10μl。

6.16 容量瓶：10ml和25ml，棕色。

6.17 分液漏斗：0.1L、0.5L、1L 或 2L。

6.18 接收管：10ml 具塞刻度管。

6.19 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集与保存

按照 GB 17378、HJ/T 164 和 HJ/T 91 的相关规定进行水样的采集和保存。

7.2 试样的制备

7.2.1 液液萃取法

7.2.1.1 萃取

摇匀水样，准确量取一定量水样（10.0~1000ml，根据水质情况可适当增减水样体积），置于分液漏斗，加入 5.0~50.0ml 二氯甲烷，摇动，放出气体，再振摇萃取 3~5min，静置 5~10min，两相分层，将浓缩液通过无水硫酸钠干燥柱（6.12）并收集萃取液。向水相中再加入同等量的萃取溶剂，重新萃取一次，合并萃取液。用浓缩装置（6.3）浓缩至 1ml，待净化。

注 1：萃取过程中出现乳化现象时，可采用搅动、离心、冷冻和用玻璃棉过滤等方法破乳。

7.2.1.2 净化

地下水、海水以及背景干扰低的地表水、工业废水和生活污水的萃取液可不经净化，直接将萃取液浓缩至约 0.5ml，向其中加入 5.0 μ l 内标标准使用溶液（5.13），用二氯甲烷定容至 1.0ml，备色谱分析用。

用 10ml 二氯甲烷活化净化柱（6.13），弃去流出液，待柱上留有 1ml 二氯甲烷时，将浓缩至 1ml 的萃取液转移至已活化的净化柱中，再用少量二氯甲烷分 3 次洗涤装萃取液的容器，将洗涤液一并加到柱上，并用 10ml 的二氯甲烷以 2ml/min 的速度洗脱样品，收集于接收管中。将洗脱液浓缩至约 0.5ml，加入 5.0 μ l 内标标准使用溶液（5.13），用二氯甲烷定容至 1.0ml，备色谱分析用。

7.2.2 固相萃取法

7.2.2.1 水样的调整

水样在进行分析前应先使用盐酸溶液（5.15）或氢氧化钠溶液（5.16）调节水样 pH 值为中性，向每份水样中加入甲醇（5.2），使甲醇浓度为 5%，混匀。

7.2.2.2 水样的富集

根据水样浓度以及干扰程度准确量取适量水样（10ml~2000ml）于上样瓶中，开启固相萃取装置真空系统，使水样连续通过活化过的萃取柱（6.11），保持流速 5~10mL/min 进行富集水样，在富集过程中要始终保持柱床上至少有 1cm 高水样，上样速度应保持稳定，不能过快或过慢，并且尽量避免让空气通过柱床。当所有样品都通过萃取柱后，用 10ml 水冲洗上样瓶内壁，继续真空抽吸 10min 或用高纯氮气吹，使萃取柱干燥。若使用自动固相萃取仪萃取样品，按照各自仪器型号的操作规程进行萃取。

7.2.2.3 样品的洗脱

在固相萃取针座圈和萃取柱之间连接无水硫酸钠干燥柱（6.12）用于脱水（也可使用其它方法去除淋洗液中可能残留的水分），用 10ml 二氯甲烷冲洗上样瓶后，以 2mL/min 的速度洗脱样品，洗脱液经过干燥柱，收集流出液至接收管中，待浓缩。

7.2.2.3 样品的浓缩：用浓缩装置在 40℃下浓缩至约 0.5ml，向其中加入 5.0μl 内标标准使用溶液（5.13），用二氯甲烷定容至 1.0ml，混匀，取 1.0μl 注入气相色谱中，用石英毛细柱分离，用四极杆质谱检测器分析。

注 2：对于背景干扰高的地表水、废水或污水样品，不适用于固相萃取法。

7.3 空白试样的制备

取 10~1500ml 实验用水代替水样，按照与试样制备（7.2）相同的萃取、浓缩和定容步骤，制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 色谱分析参考条件

进样口温度：250℃；进样方式：分流进样，分流比 5：1；色谱柱温度：60℃（1min）→10℃/min→200℃（1min）→15℃/min→250℃（5）；载气流速：1.0ml/min；进样量：1.0μl。

8.2 质谱分析条件

接口温度 280℃；离子源温度：230℃；电离能量：70eV；扫描方式：全扫描或选择离子扫描（SIM）；扫描范围：40~500amu，电子倍增器电压：与调谐电压一致。其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

8.2.5 质谱调谐参考条件

取调谐标准溶液（50ng DFTPP）直接进入色谱，得到的质谱图必须全部符合表 1 中的标准。分析条件为：

- 质量范围：45-450amu；
- 扫描时间：<1 秒；
- 柱温条件：40℃（4min）→8℃/min→320℃（5min）；
- 进样口温度：270℃；
- 传输线温度：250℃；
- 离子源温度：根据仪器使用说明设定；
- 进样方式：不分流（若灵敏度足够，也可采用分流方式）；
- 进样体积：1-2μl；
- 载气：He，30cm/s。

表 1 十氟三苯基磷（DFTPP）离子丰度规范要求

质荷比 (m/z)	相对丰度规范
51	198 峰（基峰）的 30-60%
68	小于 69 峰的 2%
70	小于 69 峰的 2%
127	基峰的 40-60%
197	小于 198 峰的 1%
198	基峰，丰度 100%
199	198 峰的 5-9%
275	基峰的 10-30%

365	大于基峰的 1%
441	存在且小于 443 峰
442	基峰或大于 198 峰的 40%
443	442 峰的 17-23%

8.3 校准

8.3.1 初始校准

在方法开始使用、仪器维修、换柱或连续校准不合格时需要进行初始校准。

标准曲线的建立：分别用二氯甲烷（5.4）将硝基苯类标准使用溶液（5.13）稀释 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 $\mu\text{g/ml}$ 的标准系列，内标浓度为 1.0 $\mu\text{g/ml}$ ，分别取标准系列溶液 1.0 μl 注射到气相色谱质谱仪进样口，SIM 检测方式下，以标准溶液中目标化合物的特征离子的峰面积与内标特征离子的峰面积比对目标化合物的浓度作图，得到该目标化合物的内标标准曲线。也可按以下方法计算初始校准曲线：即校准曲线每个点的每个化合物要计算响应因子（RF）值，然后计算平均响应因子和相对标准偏差。RF 计算公式如下：

$$RF = \frac{A_x \cdot C_{is}}{A_{is} \cdot C_x} \quad (1)$$

式中： A_x ——目标化合物特征离子峰面积；

A_{is} ——内标化合物特征离子峰面积；

C_{is} ——内标化合物浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

C_x ——目标化合物的浓度， $\mu\text{g/ml}$ 。

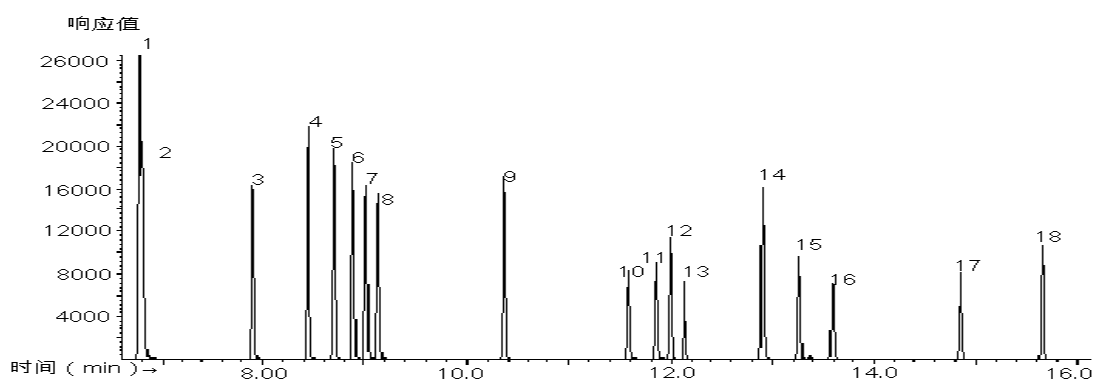
8.3.2 连续校准

连续校准用校准曲线的一个浓度点（一般为校准曲线的中间点），其目的是评价仪器的灵敏度和线性。连续校准依据色谱仪的稳定性能状况，决定连续校准周期的长短，一般重新开机测试样品前和不同批次样品测定前均应作连续校准。如果连续校准符合初始校准曲线的允许标准，就可以分析样品。

8.4 测定

用微量注射器或自动进样器取 1.0 μl 待测样品注入气相色谱质谱仪中，在标准曲线相同的气相色谱质谱条件下进行测定。记录色谱峰的保留时间和选择离子丰度。

8.5 参考色谱图：硝基苯类化合物的标准色谱图，见图 1。



1—硝基苯-D5； 2—硝基苯； 3—邻-硝基甲苯； 4—间-硝基甲苯； 5—对-硝基甲苯； 6—间-硝基氯苯； 7—对-硝基氯苯； 8—邻-硝基氯苯； 9—1-溴-2-硝基苯（SS）； 10—对-二硝基苯； 11—间-二硝基苯； 12—2, 6-二硝基甲苯； 13—邻-二硝基苯； 14—2, 4-二硝基甲苯； 15—2, 4-二硝基氯苯； 16—3, 4-二硝基甲苯； 17—2, 4, 6-三硝基甲苯； 18—五氯硝苯（SS）

图 1 硝基苯类化合物的典型总离子流图

9 结果计算与表示

9.1 定性结果

9.1.1 相对保留时间（RRT）

目标化合物的 RRT 一定要在校准标准中目标化合物 RRT 的 ± 0.06 （RRT 单位）内。

9.1.2 质谱图比较

标准质谱图的相对离子丰度高于 10%以上所有离子在样品质谱图要存在；

标准和样品谱图之间上述特定离子的相对强度偏差要在 20%之内；

标准质谱图中的分子离子峰必须在样品质谱图中存在；

在样品谱图中存在相对离子丰度高于 10%的离子，但标准谱图中不存在，可能由于干扰的原因。

硝基苯类化合物的定量离子和辅助离子详见附录表 A.1。

9.2 定量结果

水样中目标化合物浓度计算公式如下：

$$\rho = \frac{(A_x)(C_{is})}{(A_{is})(RF)} \times V_{ex} \times DF / V_0 \quad (2)$$

式中： ρ ——水样中目标化合物浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_x ——目标化合物特征离子峰面积；

C_{is} ——内标化合物浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

V_{ex} ——样品提取液浓缩后的体积，ml；

DF ——稀释倍数；

A_{is} ——相对应的内标化合物特征离子峰面积；

RF ——由初始校准测定取得的被测物平均响应因子；

V_0 ——水样取样体积，L。

或根据色谱峰的峰高或峰面积在内标标准曲线上查出各组分的含量按式(3)计算：

$$\rho_i = \frac{\rho_{\text{标}} \times V_i}{V} \quad (3)$$

式中： ρ_i ——样品中某硝基苯类化合物的含量， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_{\text{标}}$ ——由标准曲线计算所得的浓度值， $\mu\text{g/L}$ ；

V_i ——样品提取液浓缩后的体积，ml；

V ——水样体积，ml。

9.3 结果表示

当样品含量小于 1mg/L 时，结果保留到小数点后第三位；当样品含量大于等于 1mg/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 家实验室对含有不同硝基苯类化合物浓度的标准样品进行了测定。其中低加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ ，中等加标浓度为 2.50 $\mu\text{g/L}$ ，高加标浓度为 5.00 $\mu\text{g/L}$ 。

10.1.1 液液萃取法

实验室内相对标准偏差分别为： $S_{0.100}$:4.5%~9.2%， $S_{2.50}$:2.0%~3.4%， $S_{5.00}$:1.1%~2.4%。

实验室间相对标准偏差分别为： $S_{0.100}$:8.2%~13.2%， $S_{2.50}$:2.7%~6.6%， $S_{5.00}$:2.7%~6.6%。

重复性限为： $r_{0.100}$:0.011 $\mu\text{g/L}$ ~0.018 $\mu\text{g/L}$ ， $r_{2.50}$:0.18 $\mu\text{g/L}$ ~0.25 $\mu\text{g/L}$ ， $r_{5.00}$:0.27 $\mu\text{g/L}$ ~0.46 $\mu\text{g/L}$ 。

再现性限为： $R_{0.100}$:0.025 $\mu\text{g/L}$ ~0.032 $\mu\text{g/L}$ ， $R_{2.50}$:0.26 $\mu\text{g/L}$ ~0.46 $\mu\text{g/L}$ ， $R_{5.00}$:0.45 $\mu\text{g/L}$ ~0.88 $\mu\text{g/L}$ 。

10.1.2 固相萃取法

实验室内相对标准偏差分别为： $S_{0.100}$:3.6%~8.8%， $S_{2.50}$:2.0%~3.4%， $S_{5.00}$:1.3%~2.1%；

实验室间相对标准偏差分别为： $S_{0.100}$:8.2%~12.1%， $S_{2.50}$:4.0%~8.1%， $S_{5.00}$:5.3%~7.6%。

重复性限为： $r_{0.100}$:0.010 $\mu\text{g/L}$ ~0.016 $\mu\text{g/L}$ ， $r_{2.50}$:0.19 $\mu\text{g/L}$ ~0.29 $\mu\text{g/L}$ ， $r_{5.00}$:0.32 $\mu\text{g/L}$ ~0.59 $\mu\text{g/L}$ 。

再现性限为： $R_{0.100}$:0.023 $\mu\text{g/L}$ ~0.030 $\mu\text{g/L}$ ， $R_{2.50}$:0.35 $\mu\text{g/L}$ ~0.55 $\mu\text{g/L}$ ， $R_{5.00}$:0.76 $\mu\text{g/L}$ ~1.02 $\mu\text{g/L}$ 。

10.2 准确度

10.2.1 液液萃取法

6 家实验室对实际样品（包括工业废水、地表水和污水）和实际样品加标（包括替代物）进行分析测试，加标水样浓度为 2.5 $\mu\text{g/L}$ 。

加标回收率分别为：工业废水 78.4%~101%、地表水 78.8%~101%、污水 78.8%~101%。

加标回收率最终值分别为：工业废水(90.2 \pm 14.0)%~(93.5 \pm 13.6)%、地表水(90.6 \pm 13.8)%~(93.3 \pm 13.6)%、污水(90.7 \pm 14.2)%~(93.9 \pm 10.8)%。

10.2.2 固相萃取法

6 家实验室对实际样品（包括地下水、地表水和海水）和实际样品加标（包括替代物）进行分析测试，加标水样浓度为 2.5 $\mu\text{g/L}$ 。

加标回收率分别为：地下水 75.6%~101%、地表水 73.6%~101%、海水 73.2%~101%。

加标回收率最终值分别为：地下水(90.7 \pm 16.6)%~(94.3 \pm 10.0)%、地表水(89.7 \pm 18.2)%~(94.3 \pm 10.8)%、海水(89.3 \pm 18.6)%~(93.7 \pm 11.6)%。

具体结果见附录 B。

11 质量保证和质量控制

11.1 内标响应和保留时间

11.1.1 样品中每个内标特征离子的峰面积要在同批 CC 中内标特征离子的峰面积的-50%~100%。

11.1.2 样品中每个内标的保留时间与在 CC 中相应内标保留时间偏差在 $\pm 0.50\text{min}$ 以内。

11.2 初始校准曲线的容许标准

每个化合物初始校准曲线的相关系数要大于 0.995 或各化合物的 RF 值均大于 0.05, 且相对标准偏差 $\leq 20\%$ 。

11.3 连续校准

每天分析样品时, 均需作连续校准, 以评价色谱系统是否正常。

计算连续校准测定值与最近一次初始校准曲线的百分漂移 ($\%D$)。公式如下:

$$\%D = \frac{C_r - C_c}{C_r} \times 100 \quad (2)$$

式中: C_r ——校准物的标准浓度, $\mu\text{g/ml}$;

C_c ——用所选择的定量方法测定的该校准物浓度, $\mu\text{g/ml}$ 。

如果百分漂移值 $\leq 20\%$, 则初始校准曲线仍能继续使用, 如果任何一个化合物的百分漂移值 $> 20\%$, 要查找原因, 采取措施, 如果采取措施后不能找到问题根源, 就要重新制作校准曲线。

11.4 空白试验

每批样品 (以 10~20 个样品为一批次) 应至少作一个全程序空白和实验室空白, 目标化合物的浓度应低于检出限。

11.5 平行样测定

每批样品应进行不少于 5% 的平行样品测定, 水样平行双样测量结果相对偏差应在 $100 \pm 20\%$ 以内。

11.6 空白加标

每批样品应进行不少于 5% 的空白加标回收率测定, 加标回收率应在 70%~130% 以内。

11.7 替代物加标回收率测定

每批样品应进行不少于 5% 的替代物加标回收率测定, 加标回收率应在 70%~130% 以内。

12 废弃物的处理

对实验过程中产生的废液应收集并集中处理, 防止对人员及环境造成危害。

13 注意事项

硝基苯类化合物具有一定的毒性, 应尽量减少与这些化学品的直接接触, 操作时应按规定要求佩戴防护器具, 并在通风橱中进行标准溶液的配制。

附录 A

(规范性附录)

目标化合物的测定参考参数

附录表 A 给出了目标化合物的名称、定量离子、辅辅助定量离子、检出限及测定下线等测定参考参数。

表 A 目标化合物测定参数

名称	定量离子	辅助离子	液液萃取法		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 ($\mu\text{g/L}$)
硝基苯	77	65、123	0.035	0.14	0.041	0.16
邻-硝基甲苯	120	65、91	0.035	0.14	0.035	0.14
间-硝基甲苯	91	65、137	0.035	0.14	0.035	0.14
对-硝基甲苯	137	65、91	0.041	0.16	0.035	0.14
间-硝基氯苯	111	75,157	0.044	0.18	0.038	0.15
对-硝基氯苯	75	111、157	0.044	0.18	0.038	0.15
邻-硝基氯苯	75	111、157	0.044	0.18	0.038	0.15
对-二硝基苯	168	75、122	0.047	0.19	0.044	0.18
间-二硝基苯	76	168、122	0.044	0.18	0.047	0.19
邻-二硝基苯	168	63、50	0.047	0.19	0.044	0.18
2,6-二硝基甲苯	165	89、121	0.047	0.19	0.044	0.18
2,4-二硝基甲苯	165	119、63	0.047	0.19	0.041	0.16
3,4-二硝基甲苯	182	89、63	0.047	0.19	0.038	0.15
2,4-二硝基氯苯	202	75、110	0.041	0.16	0.035	0.14
2,4,6-三硝基甲苯	210	89、193	0.044	0.18	0.041	0.16
硝基苯-D5 (IS)	82	54、128	-	-	-	-
1-溴-2-硝基苯(SS)	75	50、155	-	-	-	-
五氯硝基苯(SS)	237	295、214	-	-	-	-

附录 B

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

附表 B.1 给出了液液萃取法的实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差以及重复性限和再现性限等精密度指标。

附表 B.1 方法的精密度汇总表（液液萃取法）

目标化合物	精密度				
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 RSDi(%)	实验室间相对 标准偏差 RSDo(%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
硝基苯	0.0824	7.7	10.4	0.013	0.027
	2.33	2.6	4.8	0.20	0.36
	4.62	2.1	5.4	0.35	0.77
对-硝基甲苯	0.0848	6.6	9.6	0.016	0.027
	2.34	2.1	5.7	0.20	0.41
	4.7	1.3	5.7	0.31	0.80
间-硝基甲苯	0.0822	5.5	11.3	0.017	0.03
	2.32	2.1	6.1	0.18	0.43
	4.61	1.4	6.2	0.27	0.84
邻-硝基甲苯	0.0831	5.4	11.2	0.018	0.031
	2.33	2.6	5.5	0.21	0.40
	4.65	1.1	5.5	0.39	0.80
对-硝基氯苯	0.0829	4.5	9.9	0.018	0.028
	2.34	3.3	4.6	0.18	0.34
	4.65	1.8	5.2	0.46	0.80
间-硝基氯苯	0.0844	9.2	8.2	0.017	0.025
	2.37	2.0	4.1	0.23	0.35
	4.73	1.7	3.8	0.32	0.58
邻-硝基氯苯	0.0823	6.0	10.6	0.017	0.029
	2.35	3.4	5.1	0.23	0.39
	4.67	1.8	5.3	0.34	0.76
1,4-二硝基苯	0.0818	8.5	12.2	0.016	0.031
	2.31	3.3	5.4	0.24	0.41

	4.64	1.9	5.4	0.29	0.75
1,3-二硝基苯	0.0831	9.0	10.8	0.015	0.029
	2.34	2.1	6.2	0.18	0.43
	4.71	1.3	6.1	0.34	0.86
1,2-二硝基苯	0.0804	8.5	13.2	0.012	0.032
	2.3	2.0	6.6	0.20	0.46
	4.59	1.4	6.6	0.29	0.88
2,6-二硝基甲苯	0.0799	6.7	13.2	0.013	0.032
	2.32	3.0	5.8	0.22	0.43
	4.67	2.1	5.6	0.34	0.79
2,4-二硝基甲苯	0.0814	7.5	12.8	0.013	0.032
	2.32	3.3	4.9	0.19	0.36
	4.64	1.9	5.2	0.36	0.75
3,4-二硝基甲苯	0.0809	4.3	12.6	0.012	0.031
	2.34	2.1	5.7	0.22	0.42
	4.7	1.5	5.5	0.34	0.79
2,4-二硝基氯苯	0.0792	7.2	13.4	0.012	0.032
	2.31	2.0	5.7	0.20	0.42
	4.58	1.4	5.8	0.34	0.81
2,4,6-三硝基甲苯	0.0802	7.4	12.4	0.015	0.031
	2.32	2.2	5.4	0.25	0.42
	4.66	1.4	5.4	0.43	0.81
1-溴-2-硝基苯 (SS)	0.0808	5.9	11.5	0.012	0.028
	2.37	3.0	2.7	0.20	0.26
	4.76	2.1	2.7	0.31	0.45
五氯硝苯 (SS)	0.0824	5.2	11.3	0.011	0.028
	2.36	2.7	3.8	0.20	0.31
	4.69	2.4	3.7	0.38	0.60

附表 B.2 分别给出了使用液液萃取法测定工业废水、地表水和污水时，方法的平均回收率、标准偏差和加标回收率最终值等准确度指标。

附表 B.2 方法的准确度汇总表（液液萃取法）

目标化合物	准确度数据汇总			
	样品类型	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
硝基苯	工业废水	91.6	6.1	91.6±12.2
	地表水	91.7	5.9	91.7±11.8
	污水	91.4	6.2	91.4±12.4
对-硝基甲苯	工业废水	91.8	5.5	91.8±11.0
	地表水	92.4	5.6	92.4±11.2
	污水	92.2	5.7	92.2±11.4
间-硝基甲苯	工业废水	92.1	5.5	92.1±11.0
	地表水	92.7	5.4	92.7±10.8
	污水	92.9	5.4	92.9±10.8
邻-硝基甲苯	工业废水	92.4	5.3	92.4±10.6
	地表水	92.9	5.0	92.9±10.0
	污水	93.1	5.6	93.1±11.2
对-硝基氯苯	工业废水	93.2	5.0	93.2±10.0
	地表水	92.6	5.1	92.6±10.2
	污水	93.9	5.4	93.9±10.8
间-硝基氯苯	工业废水	91.7	5.8	91.7±11.6
	地表水	92.4	5.8	92.4±11.6
	污水	91.8	5.6	91.8±11.2
邻-硝基氯苯	工业废水	92.3	5.3	92.3±10.6
	地表水	92.1	5.6	92.1±11.2
	污水	91.9	5.6	91.9±11.2
1,4-二硝基苯	工业废水	91.7	7.8	91.7±15.6
	地表水	91.9	7.3	91.9±14.6
	污水	91.5	7.1	91.5±14.2
1,3-二硝基苯	工业废水	91.7	8.1	91.7±16.2
	地表水	91.3	8.0	91.3±16.0
	污水	91.3	8.2	91.3±16.4

1,2-二硝基苯	工业废水	90.2	7.0	90.2±14.0
	地表水	90.6	6.9	90.6±13.8
	污水	90.7	7.1	90.7±14.2
2,6-二硝基甲苯	工业废水	91.3	6.9	91.3±13.8
	地表水	91.7	6.8	91.7±13.6
	污水	91.9	6.6	91.9±13.2
2,4-二硝基甲苯	工业废水	91.4	6.3	91.4±12.6
	地表水	92.1	6.3	92.1±12.6
	污水	91.5	6.3	91.5±12.6
3,4-二硝基甲苯	工业废水	91.5	6.4	91.5±12.8
	地表水	91.1	6.7	91.1±13.4
	污水	92.1	6.5	92.1±13.0
2,4-二硝基氯苯	工业废水	91.5	7.0	91.5±14.0
	地表水	91.7	6.7	91.7±13.4
	污水	91.5	6.4	91.5±12.8
2,4,6-三硝基甲苯	工业废水	93.5	6.8	93.5±13.6
	地表水	93.3	6.8	93.3±13.6
	污水	93.3	5.8	93.3±11.6
1-溴-2-硝基苯 (SS)	工业废水	91.8	6.4	91.8±12.8
	地表水	91.8	6.1	91.8±12.2
	污水	91.7	6.4	91.7±12.8
五氯硝苯 (SS)	工业废水	91.5	5.9	91.5±11.8
	地表水	91.3	6.2	91.3±12.4
	污水	91.1	6.3	91.1±12.6

附表 B.3 给出了固相萃取法的实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差以及重复性限和再现性限等精密度指标。

附表 B.3 方法的精密度汇总表（固相萃取法）

目标化合物	精密度数据汇总				
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 RSDi(%)	实验室间相对 标准偏差 RSDo(%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
硝基苯	0.0833	6.1	8.7	0.012	0.023

	2.31	3.1	6.4	0.24	0.47
	4.63	1.6	6.1	0.38	0.86
对-硝基甲苯	0.0844	8.0	10.3	0.012	0.027
	2.34	2.8	4.9	0.27	0.41
	4.64	1.3	5.5	0.33	0.78
间-硝基甲苯	0.0834	7.7	8.7	0.013	0.023
	2.36	2.0	5.0	0.24	0.40
	4.67	1.3	5.3	0.45	0.81
邻-硝基甲苯	0.0837	7.0	10.7	0.016	0.029
	2.38	2.1	4.7	0.29	0.41
	4.65	2.0	5.5	0.54	0.87
对-硝基氯苯	0.0844	4.0	10.5	0.014	0.028
	2.37	2.6	4.0	0.25	0.35
	4.63	1.9	5.5	0.59	0.89
间-硝基氯苯	0.0844	5.1	8.2	0.014	0.023
	2.37	2.6	4.1	0.27	0.37
	4.68	1.5	5.2	0.37	0.76
邻-硝基氯苯	0.0836	3.9	9.5	0.015	0.026
	2.38	3.4	4.3	0.22	0.35
	4.68	1.9	5.5	0.36	0.79
1,4-二硝基苯	0.0821	4.5	10.9	0.013	0.028
	2.33	2.2	5.5	0.24	0.42
	4.62	1.3	6.5	0.32	0.89
1,3-二硝基苯	0.0819	3.6	10.9	0.012	0.027
	2.25	2.4	7.9	0.19	0.52
	4.46	1.5	7.4	0.34	0.97
1,2-二硝基苯	0.0841	7.4	10.2	0.010	0.026
	2.29	2.3	7.5	0.23	0.52
	4.58	1.9	6.5	0.52	0.96
2,6-二硝基甲苯	0.0826	5.9	11.3	0.013	0.029
	2.26	2.3	8.1	0.22	0.55
	4.56	1.5	7.6	0.33	1.02
2,4-二硝基甲苯	0.0829	5.9	11.3	0.011	0.028

	2.28	2.2	7.2	0.21	0.5
	4.55	2.1	7.0	0.43	0.97
3,4-二硝基甲苯	0.083	7.9	10.4	0.016	0.028
	2.28	3.1	6.8	0.21	0.48
	4.53	2.1	6.8	0.36	0.93
2,4-二硝基氯苯	0.0818	6.0	12.0	0.014	0.03
	2.29	2.5	6.6	0.24	0.47
	4.53	2.1	6.7	0.38	0.92
2,4,6-三硝基甲苯	0.0817	5.2	11.5	0.016	0.030
	2.29	2.2	7.2	0.21	0.50
	4.55	1.7	7.0	0.35	0.95
1-溴-2-硝基苯 (SS)	0.0795	8.5	12.1	0.012	0.029
	2.29	2.8	6.6	0.23	0.47
	4.59	1.6	6.3	0.35	0.87
五氯硝苯 (SS)	0.0801	4.6	10.8	0.014	0.027
	2.29	2.7	5.9	0.25	0.44
	4.55	1.8	6.8	0.36	0.92

附表 B.4 分别给出了使用固相萃取法测定地下水、地表水和海水时，方法的平均回收率、相对标准偏差和加标回收率最终值等准确度指标。

附表 B.4 方法的准确度汇总表（固相萃取法）

目标化合物	准确度数据汇总			
	样品类型	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
硝基苯	地下水	92.5	5.3	92.5±10.6
	地表水	91.7	5.7	91.7±11.4
	海水	91.3	6.2	91.3±12.4
对-硝基甲苯	地下水	94.2	4.7	94.2±9.4
	地表水	93.4	5.4	93.4±10.8
	海水	93.2	5.5	93.2±11.0
间-硝基甲苯	地下水	92.7	5.8	92.7±11.6
	地表水	91.9	5.8	91.9±11.6
	海水	92.2	6.1	92.2±12.2

邻-硝基甲苯	地下水	94.3	5.0	94.3±10.0
	地表水	94.3	5.4	94.3±10.8
	海水	93.7	5.8	93.7±11.6
对-硝基氯苯	地下水	94.0	5.4	94.0±10.8
	地表水	93.1	5.9	93.1±11.8
	海水	92.9	5.9	92.9±11.8
间-硝基氯苯	地下水	91.2	7.1	91.2±14.2
	地表水	90.8	7.9	90.8±15.8
	海水	90.1	7.8	90.1±15.6
邻-硝基氯苯	地下水	92.7	5.3	92.7±10.6
	地表水	92.4	5.9	92.4±11.8
	海水	92.3	5.6	92.3±11.2
1,4-二硝基苯	地下水	91.3	7.3	91.3±14.6
	地表水	90.6	8.1	90.6±16.2
	海水	90.2	7.8	90.2±15.6
1,3-二硝基苯	地下水	91.5	7.6	91.5±15.2
	地表水	90.4	8.3	90.4±16.6
	海水	89.9	8.7	89.9±17.4
1,2-二硝基苯	地下水	90.7	8.3	90.7±16.6
	地表水	89.7	9.1	89.7±18.2
	海水	89.3	9.3	89.3±18.6
2,6-二硝基甲苯	地下水	91.1	6.4	91.1±12.8
	地表水	90.7	7.3	90.7±14.6
	海水	90.5	6.8	90.5±13.6
2,4-二硝基甲苯	地下水	91.5	6.4	91.5±12.8
	地表水	91.0	6.8	91.0±13.6
	海水	90.3	6.8	90.3±13.6
3,4-二硝基甲苯	地下水	91.9	5.8	91.9±11.6
	地表水	91.3	6.6	91.3±13.2
	海水	90.7	6.9	90.7±13.8
2,4-二硝基氯苯	地下水	91.7	6.2	91.7±12.4
	地表水	91.7	6.6	91.7±13.2
	海水	91.4	6.6	91.4±13.2

2,4,6-三硝基甲苯	地下水	92.5	5.5	92.5±11.0
	地表水	92.0	5.9	92.0±11.8
	海水	92.3	5.9	92.3±11.8
1-溴-2-硝基苯 (SS)	地下水	92.2	6.7	92.2±13.4
	地表水	91.9	6.9	91.9±13.8
	海水	91.3	6.5	91.3±13.0
五氯硝苯 (SS)	地下水	91.3	6.4	91.3±12.8
	地表水	91.2	6.4	91.2±12.8
	海水	90.9	6.8	90.9±13.6