

附件 5

《水质 苯胺类化合物的测定 液液萃取/
液相色谱法（征求意见稿）》
编制说明

《水质 苯胺类化合物的测定 液液萃取/液相色谱法》

标准编制组

二〇一八年五月

项目名称：水质 苯胺类化合物的测定 液液萃取/液相色谱法

项目统一编号：2011-7

承担单位：国家环境分析测试中心

编制组主要成员：张秀蓝、郭婧、张利飞、黄业茹、董亮、史双昕、
周丽、杨文龙、钮珊、刘金林、朱超飞、杜兵

标准所技术管理负责人：赵国华

监测司项目负责人：曹勤、张朔

目 录

目 录.....	I
1. 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	2
2.1 水环境中苯胺类化合物的环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	3
3. 国内外相关分析方法研究.....	5
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2 国内相关分析方法研究.....	9
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	10
4.1 标准制修订的基本原则.....	10
4.2 标准制修订的技术路线.....	10
5. 方法研究报告.....	13
5.1 方法研究的目标.....	13
5.2 方法原理.....	13
5.3 目标化合物确定.....	13
5.4 试剂和材料.....	14
5.5 仪器和设备.....	19
5.6 样品.....	19
5.7 分析步骤.....	21
5.8 结果计算与表示.....	26
5.9 检出限和测定下限.....	27
5.10 精密度和准确度.....	29

5.11 质量控制和质量保证.....	46
6 方法验证.....	46
6.1 方法验证方案.....	46
6.2 方法验证过程.....	47
6.3 方法验证结论.....	48
7 与开题报告差异说明.....	48
8 标准实施建议.....	48
9 参考文献.....	49
附一 方法验证报告.....	51
1 原始测试数据.....	52
1.1 实验室基本情况.....	52
1.2 方法检出限、测定下限测试数据.....	54
1.3 方法精密度测试数据.....	60
1.4 方法准确度测试数据.....	78
2 方法验证数据汇总.....	102
2.1 方法检出限、测定下限汇总.....	102
2.2 方法精密度测试数据.....	104
2.3 方法准确度测试数据.....	109
3 方法验证结论.....	116

《水质 苯胺类化合物的测定 液液萃取/液相色谱法》编制说明

1. 项目背景

1.1 任务来源

2011年3月,环境保护部办公厅发布了《关于开展2011年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》(环办函〔2011〕312号),下达了《水质 苯胺类的测定 液相色谱法》标准制订项目,项目统一编号为2011-7。国家环境分析测试中心独立承担了该标准的编制工作。

1.2 工作过程

1.2.1 任务下达后标准编制组所展开的相关调查、研究工作

任务下达后,国家环境分析测试中心迅速成立了“水质 苯胺类的测定 液相色谱法”标准编制小组。2011年4月,本标准编制组系统学习了《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010),明确了本标准制订的研究目标、任务进行程序以及最终需要提交的研究成果。

2011年5月-11月,本标准编制组查阅和研究了国内外关于苯胺类化合物现有的标准方法、文献资料,以及国内外关于水体中苯胺类排放标准和质量标准等,明确了此项标准制定对满足当前环境管理工作具有重要的意义。2011年12月,本标准编制组提出了研究方案,并开始编写开题报告。

1.2.2 标准开题,确定标准制订技术路线

2012年5月29日,召开了“水质 苯胺类的测定 液相色谱法”国家环境保护标准开题论证会。专家委员提出了4条具体修改意见和建议:

(1)按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函〔2009〕10号)的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作;

(2)根据现有地表水环境质量和废水排放标准、苯胺类化合物的生产使用情况及液相色谱条件实验结果,确定苯胺类目标化合物的种类;

(3)将标准名称改为《水质 苯胺类化合物的测定 液相色谱法》;

(4)进一步完善质量保证和质量控制内容。

1.2.3 编写标准方法草稿和编制说明草稿

2012-2015年,编制组通过大量文献调研和基础实验,建立了液液萃取/液相色谱法测定水中苯胺类的方法。2013年11月-2014年5月开展了方法验证工作。2014年6月-2014年9月进行数据统计和验证报告编写。2015年8月,编写完成了《水质 苯胺类化合物的测定 液相色谱法》标准文本草稿和编制说明草稿,并提交给环境标准研究所和科技标准司标准处。

1.2.4 补充行业废水验证工作

根据专家的修改建议,补充印染行业废水的验证实验。编制组于2016年3月采集印染行业废水,分发至6家验证实验室进行方法验证。2016年6月,完成印染废水的统计,补充验证报告数据,并对《水质 苯胺类化合物的测定 液相色谱法》标准文本和编制说明进行完善,再次提交给环境标准研究所和科技标准司标准处。

1.2.5 标准管理部门组织技术审查

2016年9月26日,召开了“水质 苯胺类化合物的测定 液相色谱法”国家环境保护标准技术审查会。审查会专家经质询和讨论,认为标准编制组提供的材料齐全,内容详实完整,

格式规范；制定的标准具有科学性、适用性和可操作性，能满足水质中苯胺类化合物的测定需求，可公开征求意见。审查会专家组提出了 4 条具体修改意见和建议：

- (1) 标准名称修改为“水质 苯胺类化合物的测定 液液萃取/液相色谱法”；
- (2) 编制说明中补充方法分析仪器配置现状说明，补充含有苯胺类化合物的工业废水的实验室内验证数据，补充悬浮物和其他苯胺类化合物的干扰实验；
- (3) 标准文本中简化方法原理、样品采集和保存的表述，根据实验室验证结果修改干扰和消除的内容，修改结果计算公式，规范检出限、准确度和精密度的文字描述并核实计算结果，根据验证结果规定加标回收率范围要求；
- (4) 进一步按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2016 年 9 月至 2017 年 1 月，根据审查会专家意见，按照专家意见做了如下修改：首先，将标准名称修改为“水质 苯胺类化合物的测定 液液萃取/液相色谱法”；然后，采集并测定了含有苯胺类化合物的工业废水，补充了实验室内验证数据；并针对悬浮物中是否含有苯胺类及悬浮物的前处理过程进行了实验补充；同时，补充了其他苯胺类化合物的液相色谱分离实验，考察其对测定目标物的干扰性；接着，根据实验结果修改了标准文本中干扰和消除的内容，并修改了结果计算公式，核实了检出限、准确度和精密度和加标回收率的文字描述和计算结果；最后，对标准文本和编制说明进行了编辑性修改。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 水环境中苯胺类化合物的环境危害

2.1.1 苯胺类化合物的基本理化性质

苯胺类化合物为芳香胺的代表，指苯胺分子中的氢原子被其他功能团取代后形成的一类化合物，随着取代基的数目和位置的不同可形成多种异构体。苯胺类化合物属于极性分子，由于其氮原子上有一对孤对电子，易与质子反应生成盐，因此具有碱性。苯胺类化合物通常微溶于水，易溶于甲醇、乙醇、乙醚及丙酮等溶剂。表 2.1 列出了本标准研究的苯胺类污染物的理化性质。

苯胺可以通过吸入、食入或透过皮肤吸收而导致中毒，能通过形成高铁血红蛋白，造成人体血液系统损害，可直接作用于肝细胞，引起中毒性损害。苯胺进入机体后易通过血脑屏障而与大量类脂质的神经系统发生作用，引起神经系统的损害。此外，苯胺的一些衍生物的毒性也较大：硝基苯胺、4-氯苯胺等化合物通过呼吸、皮肤接触、摄入等途径进入人体后会破坏血液，形成高铁血红蛋白，造成血溶性贫血；IARC（国际癌症研究机构 International Agency for Research on Cancer）将联苯胺归类为第一类强致癌物质。

2.1.2 水环境中苯胺类化合物的环境危害

苯胺类化合物的工业用途较多，常用作偶氮染料及颜料的中间体；也用于制药、有机合成、农药化学品、防霉剂等其他行业；苯胺类还是橡胶助剂的重要原料，可用于生产防老剂。基于苯胺类的工业用途，苯胺类化合物的主要排放源包括：印染、油墨、制药、橡胶、涂料、农药和石油化工等行业。

在空气中，苯胺的半衰期较短，约为 1 天。光照是苯胺降解的主要途径。在水体中，苯胺的半衰期约为 10~30 天，光照只能使表层水中苯胺降解，生物降解是水中苯胺降解的主要途径。苯胺的水溶性较强， $\log K_{ow}=0.9$ ，生物浓缩因子（BCF）小于 100，在水生生态体系中苯胺的生物利用较低。但是，由于苯胺的毒性非常强，对不同种类鱼类，苯胺的 96 h 半致死浓度为 10~100 mg/L 不等；水蚤对苯胺较敏感，48 h 半致死效应浓度为 1 mg/L。

表 2.1 苯胺类目标化合物的理化性质

化合物	CAS	英文名称	分子式	理化性质
苯胺	62-53-3	Aniline	C ₆ H ₇ N	外观：无色油状；光照或暴露于空气中颜色变黑，微溶于水，溶于乙醇、乙醚和苯等溶剂。闪点：76℃；熔点：-6.15℃；沸点：184.4℃，水中的溶解度为 35 g/L
4-氯苯胺	106-47-8	4-Chloroaniline	C ₆ H ₆ ClN	外观：白色结晶或淡黄色固体；熔点：72.5℃；沸点：232℃；溶于热水和多数有机溶剂
3-氯苯胺	95-51-2	3-Chloroaniline	C ₆ H ₆ ClN	外观：无色液体到淡琥珀色液体；闪点：123℃；熔点：-10℃；沸点：230.5℃；水中溶解度 ≤ 100 mg/L，溶于乙醇、乙醚
联苯胺	92-87-5	Benzidine	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	外观：白色至红色固体；熔点：122~125℃；水中溶解度 9.4 g/L
4-硝基苯胺	100-01-6	4-Nitroaniline	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	外观：黄色针状结晶；熔点：148.5℃；沸点：331.7℃；水中溶解度 ≥ 100 mg/L，溶于沸水、乙醇、乙醚、苯和酸溶液
3-硝基苯胺	99-09-2	3-Nitroaniline	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	外观：黄色针状结晶；熔点：>112℃；沸点：305.7℃；水中溶解度 ≥ 100 mg/L、苯，溶于热水、热苯、乙醇、乙醚
2,6-二氯-4-硝基苯胺	827-94-1	2,6-Dichloro-4-nitroaniline	C ₆ H ₄ Cl ₂ N ₂ O ₂	外观：黄色针状晶体；闪点：130℃；水中溶解度 ≤ 100 mg/L，易溶于乙醇。在丙酮、氯仿和乙酸乙酯中的溶解度分别为 3.4%、1.2%和 1.9%
2,4-二硝基苯胺	97-02-9	2,4-Dinitroaniline	C ₆ H ₅ N ₃ O ₄	外观：黄色结晶；闪点：24℃；熔点：177℃；水中溶解度 ≤ 100 mg/L，微溶于乙醇，溶于酸溶液

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

苯胺类化合物的环境质量与排放标准见表 2.2。目前国家、地方或行业出台的水环境质量标准或水污染物排放标准中，苯胺类污染物较少明确是哪些具体的化合物，《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中规定集中式生活饮用水地表水源地特定项目苯胺标准限值为 0.1 mg/L，联苯胺标准限值为 0.0002 mg/L；分析方法参考《生活饮用水卫生规范》（2001 年版）和《水和废水标准检验法》（第 15 版），分析方法均为气相色谱法，最低检出限分

别为 0.002 mg/L 和 0.0002 mg/L。《灌溉水中甲苯、二甲苯、异丙苯和苯胺限量》（GB 22574-2008）中规定苯胺的标准限值为 0.5 mg/L。

由于苯胺类的工业用途，多个行业对苯胺类排放情况作了要求。如《纺织染整工业水污染物排放标准》（GB 4287-2012）规定新建企业自 2008 年 7 月 1 日起排放污水中苯胺类不得检出，现有企业水污染排放在 2010 年 7 月 1 日起也不得有苯胺类污染物检出。《化学合成类制药工业水污染物排放标准》（GB 21904-2008）规定现有企业的苯胺类排放标准限值为 2.0 mg/L，新建企业的排放限值为 1.0 mg/L。此外，对苯胺类排放限值有明确要求的行业还包括航天技术、化妆品、石油化工等。

一些省市也对苯胺类排放限值做了要求，如如《北京市水污染物排放标准》中将排放污水分为四类，I 级 A 至 III 级水中，苯胺类的浓度为 0.1~1.0 mg/L 不等。《江苏省纺织染整工业水污染物排放标准》（DB 32/670-2004）规定直接排入地面水体的最高准许排放浓度为 1.0 mg/L，排入城镇二级污水处理厂及集中式工业污水处理厂的最高准许排放浓度为 5.0 mg/L。

表 2.2 苯胺类化合物的环境质量与排放标准一览表

标准号	标准名称		排放限值 (mg/L)		项目
GB 3838-2002	《地表水环境质量标准》		0.1		苯胺
			0.0002		联苯胺
GB 22574-2008	《灌溉水中甲苯、二甲苯、异丙苯和苯胺限量》		≤0.5		苯胺
DB 32/670-2004	《江苏省纺织染整工业水污染物排放标准》	直接排入地面水体的最高准许排放浓度	1.0		苯胺类
		排入城镇二级污水处理厂及集中式工业污水处理厂的最高准许排放浓度	5.0		
DB 11/307-2005	《北京市水污染物排放标准》	排入地表水体及其汇水范围的水污染物排放限量	I 级 A	0.1	苯胺类
			I 级 B	0.4	
			II 级	0.4	
			III 级	1.0	
		排入城镇污水处理厂的水污染物排放限量	3.0		
GB 21904-2008	《化学合成类制药工业水污染物排放标准》	现有企业水污染排放限值	2009 年 1 月 1 日起执行	2.0	苯胺类
			2010 年 7 月 1 日起执行	2.0	
		新建企业自 2008 年 7 月 1 日起执行	1.0		

GB4287-2012	《纺织染整工业水污染物排放标准》	现有企业水污染排放限值	2013年1月1日起执行	1.0		苯胺类
			2015年1月1日起执行	不得检出		
		新建企业自2013年1月1日起执行		不得检出		
GB14374-93	《航天推进剂水污染物排放标准》	1993年12月1日以前立项建设项目及其建成后投产的企业标准		3.0		苯胺类
		1993年12月1日以后立项建设项目及其建成后投产的企业标准		2.0		苯胺类
GB4278-1992	《化妆品工业水污染物排放标准》	1989年1月1日之前立项的纺织染整工业项目及其建成后投产的企业标准	I级	2.0	苯胺类	
			II级	3.0		
			III级	5.0		
		1989年1月1日至1992年6月30日之间立项的纺织染整工业项目及其建成后投产的企业标准	I级	1.0	苯胺类	
			II级	2.0		
			III级	5.0		
		1992年7月1日起立项的纺织染整工业建设项目及其建成后投产的企业表	I级	1.0		
			II级	2.0		
			III级	5.0		
GB 31571-2015	《石油化学工业水污染物排放标准》	现有企业自2017年7月1日起执行		0.5		苯胺类
		新建企业自2015年7月1日起执行				

3. 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

3.1.1 国外和台湾地区标准方法

目前,国际上出台的关于苯胺类的测定标准主要有美国的: EPA Method 8131 Aniline and Selected Derivatives by Gas Chromatograph; 以及欧盟的 EN 14362-1-2003 Textiles – Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants。这两个标准方法测定的

样品分别为水体和纺织品，目标物定性和定量分析的依据分别为气相色谱法和液相色谱法。此外，在内容中涉及到苯胺类或联苯胺的标准方法还包括：EPA8270D: Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography-Mass Spectrometry；EPA8325：Solvent Extractable Nonvolatile Compounds by High Performance Liquid Chromatography/Particle Beam/Mass Spectrometry (HPLC/PB/MS)；EPA553：Determination of benzidines and nitrogen-containing pesticides in water by liquid-liquid extraction or liquid-solid extraction and reverse phase high performance liquid chromatography/particle beam/mass spectrometry。台湾在《水中半挥发性有机物检测方法——气相层析质谱仪法》(NIEA W801.50B)中也涉及到了5种苯胺类物质的测定。表3.1汇总了这些方法的方法原理、适用范围、样品预处理和主要性能参数和质控等内容。

由上述方法可知，液液萃取法和固相萃取法是比较常用的提取方法，固相萃取法又可以分为C18固相萃取盘萃取和HLB（亲水亲脂型填料）柱萃取。液液萃取法或连续液液萃取法是比较通用的富集手段，对于苯胺及其衍生物或联苯胺均有较好的富集效果，加标回收率均能在70%以上。C18固相萃取盘在富集联苯胺时，加标回收率仅能达到一半。HLB柱的富集效率较好，加标回收率可达到108%。净化环节，较多使用的是直接浓缩分析，或者采用弗罗里硅土净化；欧盟EN 14362-1-2003方法建议使用硅藻土去除纺织品中的着色剂。仪器分析部分，气相色谱法、气相色谱质谱法、液相色谱法和液相色谱质谱法等多种分析法都可应用于苯胺及其衍生物和联苯胺的测定。综上所述，在分析水体中苯胺类化合物时，液液萃取法是比较好的富集方法，提取液浓缩后可以直接进样，若受到干扰可采用弗洛里硅土净化，仪器分析可以采用，气相色谱法、气相色谱质谱法、液相色谱法和液相色谱质谱法等多种方法。

3.1.2 国外文献调研

Margarita等人使用液相色谱质谱法分析了水中的22种芳香胺，提取方法为阳离子交换固相萃取法，方法检出限为0.01~2.4 μg/L，其中苯胺为1.0 μg/L，联苯胺为0.06 μg/L。各目标物的加标回收率在81%~109%，相对标准偏差在4.5%~13.4%之间。Archana等人使用顶空固相微萃取-气相色谱法或顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定了水体和食品中的苯胺、甲苯胺、氯苯胺、二甲基苯胺、甲氧基苯胺、萘胺等多种苯胺类化合物，方法检出限为25~240 ng/L，各目标物的加标回收率在88.8%~112%，相对标准偏差在3.7%~8.5%之间。

表 3.1 国外和台湾地区苯胺类化合物测定的标准分析方法

检测项目	方法名称及方法号	方法原理	适用范围	样品预处理	主要性能参数和质控
苯胺及其衍生物	EPA8131: Aniline and Selected Derivatives by Gas Chromatography	在碱性条件下, 使用二氯甲烷将水中的苯胺及其衍生物提取, 经弗罗里硅土柱净化, 浓缩, 使用 GC-NPD 检测。	水质	液液萃取	19 种苯胺类化合物检出限: 0.66~11.0 µg/L; 方法加标回收率为 70%~110%; 质控环节参照 EPA 8000b 建立质控过程。
半挥发性有机物	EPA8270D: Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography-Mass Spectrometry	参考 EPA3510 (液液萃取法)、EPA3520 (连续液液萃取法) 或 EPA3550 (超声提取) 提取样品中的苯胺类化合物, 参照方法 EPA3620 对样品进行净化, 最后使用 GC-MS 检测。	固废、土壤、气样、水样	液液萃取或连续液液萃取法	方法适用于多种类型的固体废弃物、土壤、空气和水样制备的萃取物中的半挥发性有机化合物的浓度测定。其中苯胺类化合物包括: 2-硝基苯胺、3-硝基苯胺和 4-硝基苯胺等, 方法检出限分别为 50 µg/L、50 µg/L 和 20 µg/L; 标准中指出苯胺类的提取效率大于 70%, 但未给出回收率参考范围; 质控环节参照 EPA 8000 建立。
非挥发性化合物	EPA8325: Solvent Extractable Nonvolatile Compounds by High Performance Liquid Chromatography/Particle Beam/Mass Spectrometry (HPLC/PB/MS)	液体样品采用中性条件下使用液液萃取或联系液液萃取法提取水中的目标物; 固体样品可使用超声提取、索氏提取或自动索氏提取。样品提取液定容后使用 HPLC/PB/MS 进行分析。	水、废和固体样品	液液萃取连续液液萃取法	液液萃取法联苯胺的检出限为 2.5 µg/L, 方法回收率 89.6%, 相对标准偏差 3.3%; C18 固相萃取法联苯胺的方法检出限为 5.3 µg/L, 方法回收率 53.2%, 相对标准偏差 13.7%; HLB 固相萃取法联苯胺的方法检出限为 8.1 µg/L, 方法回收率 108%, 相对标准偏差 9.8%。质控环节参照 EPA 8000 建立。
联苯胺类及含氮农	EPA553: Determination of benzidines and nitrogen-containing pesticides in water by liquid-liquid extraction or liquid-solid extraction and reverse phase high performance liquid chromatography/particle	使用二氯甲烷液液萃取或 C18 盘固相萃取, 样品浓缩后使用 HPLC/PB/MS 进行定性定量分析。	水和废水	中性液液萃取 (二氯甲烷) 或液固萃取 (C18 或	液液萃取法联苯胺的检出限为 2.5 µg/L, 方法回收率 89.6%, 相对标准偏差 3.3%; C18 固相萃取法联苯胺的方法检出限为 5.3 µg/L, 方法回收率 53.2%, 相对标准偏差 13.7%; HLB 固相萃取

检测项目	方法名称及方法号	方法原理	适用范围	样品预处理	主要性能参数和质控
药	beam/mass spectrometry			HLB)	法联苯胺的方法检出限为 8.1 µg/L, 方法回收率 108%, 相对标准偏差 9.8%。
偶氮染料	EN 14362-1-2003 Textiles – Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants	使用氯苯等有机溶剂萃取纺织品样本, 萃取液浓缩, 转换溶剂为甲醇。样本中加入柠檬酸缓冲溶液, 高温密闭条件下超声。再使用硅藻土去除着色剂。仪器分析可以采用 HPLC 或者 GC-NPD。	纺织品	超声提取	\
半挥发性有机物	《水中半挥发性有机物检测方法——气相层析质谱仪法》NIEA W801.50B	在碱性条件下 (pH>11), 使用二氯甲烷提取, 浓缩后使用 GC-MS 检测, 依据保留时间和特征例子定性, 内标法定量。	地表水、地下水、饮用水等	液液萃取	方法的质控过程包括全程序空白、空白加标、基体加标、平行样等实验内容。通过这些样品的测定实现对实验全过程的质控和仪器的质控。标准中苯胺类化合物的方法检出限为 6.07~38.9 µg/L, 方法回收率应在 50%~200%之间。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内标准方法

目前，我国关于水中苯胺类的监测分析标准见表 3.2。其中，GB11889-89 用 N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法测定水中苯胺类化合物，限于总量检测；《水质 苯胺类化合物的测定 气相色谱-质谱法》（征求意见稿）使用气质联用法，该方法能够实现 19 种苯胺及其同系物的检测。此外，国内现行的分析方法还包括为《水和废水监测分析方法》第四版中 C 类方法液相色谱法；《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》（GB/T 5750.8-2006）采用气相色谱法，但仅限苯胺的测定。

表 3.2 苯胺类污染物的分析监测方法

方法类型	分光光度法	气相色谱法	气相色谱-质谱法
方法名称	水质 苯胺类化合物的测定 N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法	《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》（GB/T 5750.8-2006）	水质 苯胺类化合物的测定 气相色谱-质谱法（征求意见稿）
检出限	0.03 mg/L	绝对质量为 0.1 μg	0.045~0.083 μg/L
最低检出浓度	1.6 mg/L	取样量为 10 L 时，最低检测质量浓度为 20 μg/L	0.18~0.33 μg/L
适用范围	地面水、染料、制药等废水中芳香族伯胺类化合物的测定	生活饮用水及其水源水	地下水、地表水
方法原理	酸性条件下（pH1.5~2.0）与亚硝酸盐重氮化，再与 N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐偶合，生成紫红色染料，进行分光光度法测定，测量波长为 545 nm。	样品调节为碱性（pH>9），通过固相萃取柱，再使用二氯甲烷洗脱得到目标物，浓缩后气相色谱法分析。	苯胺类化合物在中性和碱性条件下分别被二氯甲烷萃取，经氮吹仪浓缩后，用气相色谱/质谱仪测定。依据目标化合物的保留时间和质谱图进行定性，用初始校准曲线的平均响应因子进行定量。

3.2.2 国内文献调研

苯胺类物质的测定方法主要有分光光度法、气相色谱法和液相色谱法。《水和废水监测分析方法》（第四版增补版）中涉及到两种苯胺类分析方法。一种与标准《水质 苯胺类化合物的测定 N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法》相同，采用的是分光光度法，测定苯胺类化合物总量（以苯胺计），方法检出限为 0.03 mg/L，测定上限为 50 mg/L。另一种方法是液相色谱法，水样在碱性条件下使用二氯甲烷液液萃取得到目标物，K-D 浓缩器浓缩后，HPLC 分析。方法检测的目标物包括苯胺、对硝基苯胺、间硝基苯胺、邻硝基苯胺和 2,4-二硝基苯胺，方法检出限依次为 0.3、1.3、0.4、0.9 和 0.6 μg/L。

也有学者尝试使用电泳法测定苯胺类物质，代喜斌和李海燕使用电泳法测定了人体汗液中的苯胺、4-氯苯胺、4-硝基苯胺和邻甲基苯胺等四种物质，使用电泳仪的标准曲线线性范围 10~100 μg/L。

固相萃取法也被尝试应用于苯胺类的提取环节。肖道清等人使用固相萃取法提取塑料制品中 24 种芳香族伯胺类迁移量。固相萃取柱选择为 Supelco ENV I - CHROM P 和 Waters HLB 两种，并通过实验证实这两种固相萃取小柱在富集提取低沸点的芳香族苯胺类物质的回收率相差不大，除 2,4-二氨基苯甲醚和 3,3'-二甲基联苯胺（<15%）外，回收率范围 50%~

120%。宋艳涛等人使用固相萃取-气相色谱-质谱法测定了废水中的三乙胺和苯胺，方法的相对标准偏差为 0.5 %~0.8 %，加标回收率为 96 %~107 %。

赵淑莉等人使用液液萃取液相色谱法测定了废水中的 7 种苯胺类化合物，在碱性条件下（pH11~12）使用二氯甲烷萃取，使用 K-D 浓缩管浓缩样品，并转换溶剂为甲醇，液相色谱法检测，检测波长为 254 nm。经过实验验证废水中 7 种苯胺类化合物的回收率在 87.1%~108 %之间（除苯胺 51.6%外），最小检测量为 1.20~3.00 ng。王超等人使用直接进样，超高相色谱荧光检测法快速测定了水中痕量苯胺与联苯胺，方法检出限为 0.023 μg/L 和 0.024 μg/L。

通过文献调研发现，液液萃取法是为简单和被广泛使用的富集手段，检测方法可以气相色谱法或液相色谱法为主。当采用液相色谱法时，检测器以 DAD 检测器（或多波长紫外检测器）为主，对于个别物质可以采用荧光检测器定量，如联苯胺。考虑到荧光检测器为专用型检测器，配置了荧光检测器的监测单位较少，且该检测器可检出物质较少，本研究决定采用 DAD 检测器（或多波长紫外检测器）为检测手段。

本方法设定的目标物包括苯胺、氯苯胺、硝基苯胺和联苯胺等 8 种目标物。本方法将借鉴《水质 苯胺类化合物的测定 气相色谱-质谱法（征求意见稿）》和美国 EPA 8131 中液液萃取手段，对水样中苯胺类化合物富集，使用液相色谱 DAD 检测器（或多波长紫外检测器）测定。通过实验对比的手段，选择可满足我国关于水体中苯胺类限值测定要求的监测方法。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准依据《国家环境标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1号）及《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求遵循以下基本原则：

- （1）本方法的检出限和测定范围应能满足相关环保标准和环保工作的要求；
- （2）标准要与其他环境保护标准相衔接；
- （3）方法稳定可靠，能满足各项方法特性指标的要求，具有科学性、合理性和适用性；
- （4）标准内容完整，表述准确，易于理解，便于实施。

4.2 标准制修订的技术路线

4.2.1 标准制订的工作程序

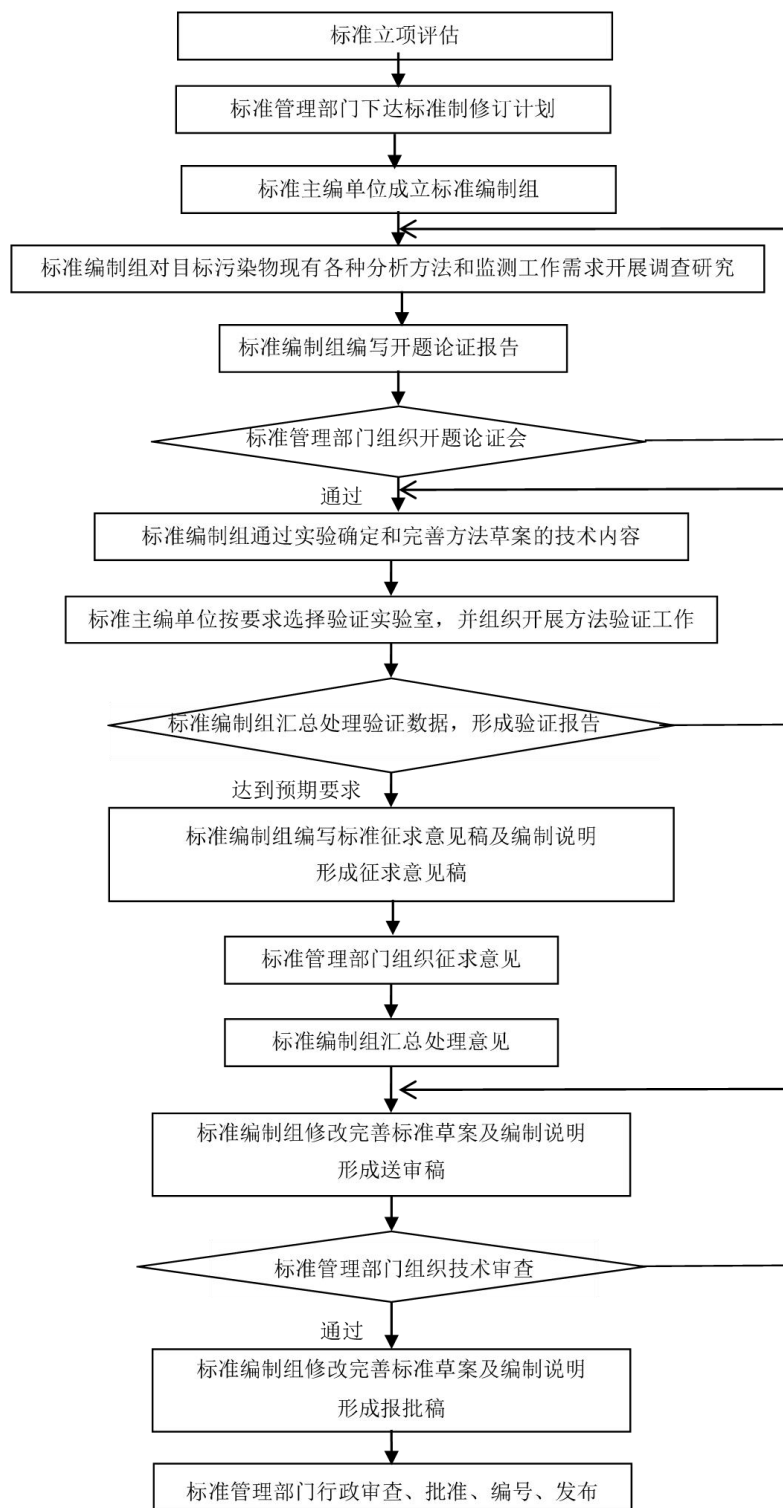


图4.1 工作程序

本标准的修订时在国内外文献调研基础上，通过实验，进一步优化样品采集、保存和分析条件，确定精密度的、准确度、检出限和测定范围等技术特性指标，完善质量保证和质量控制内容。保证方法标准的科学性、规范性和可操作性。标准制修订工作程序见图 4.1。

4.2.2 方法研究的技术路线

通过调研国内外关于苯胺类污染物的分析方法发现，目前，较成熟的苯胺类污染物监测包括分光光度法——测定苯胺类总量；气相色谱法/气相色谱质谱法——同时测定多种苯胺类单

体：此外，液相色谱法和离子色谱法也能实现多种苯胺类污染物同时测定。本研究参考借鉴 EPA 8131 和《水质 苯胺类化合物的测定 气相色谱-质谱法》（征求意见稿）的前处理方法，建立一套适用于液相色谱检测苯胺类化合物的分析方法。此外，通过实验验证，得到样品采集、保存和分析条件，确定精密度、准确度、检出限和测定范围等技术特性指标，完善质量保证和质量控制内容。保证方法标准的科学性、规范性和可操作性。技术路线见图 4.2。

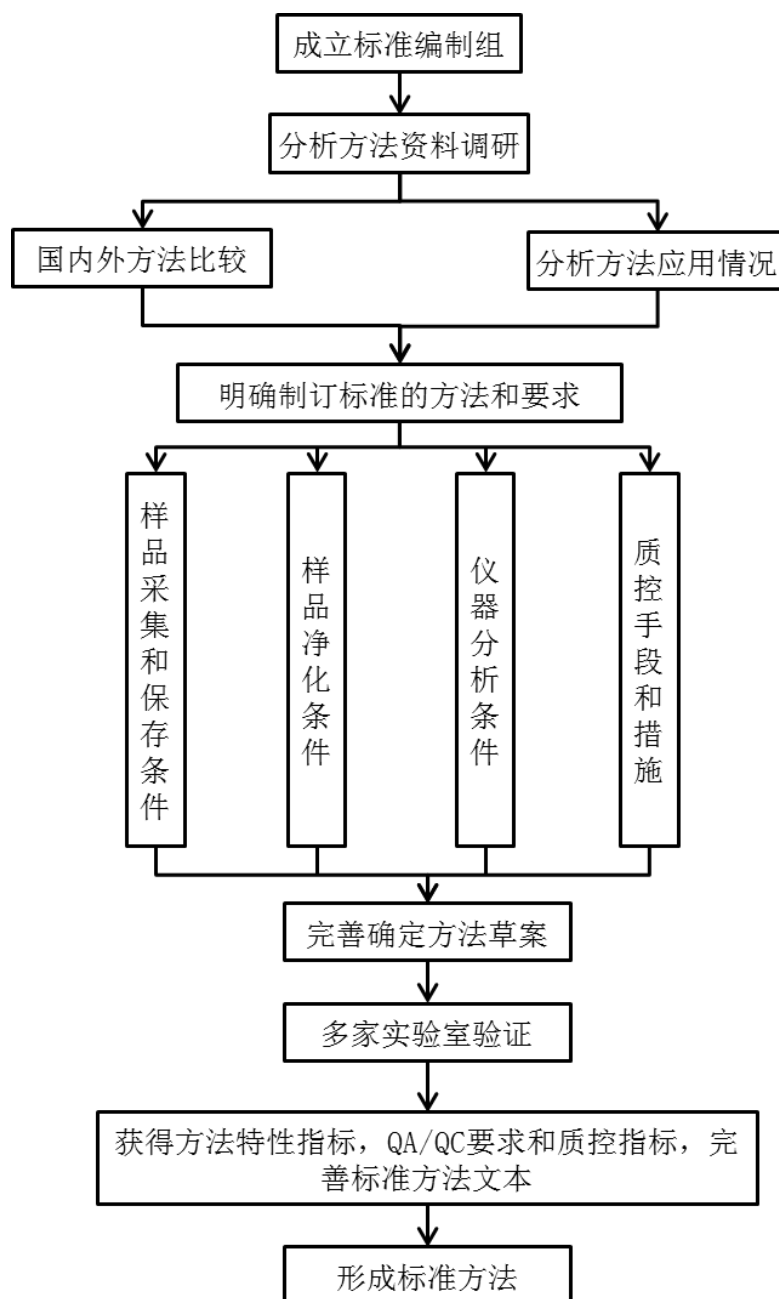


图4.2. 技术路线图

4.2.3 标准制订的技术难点及解决途径

本标准方法的难点主要在于目标物种类的选择，苯胺回收率较低和紫外检测器测定联苯胺难以达到《地表水环境质量标准》（GB 3838-2012）要求的检出限值。

4.2.4 目标物的选择依据

苯胺类化合物是重要的化工原料，广泛应用于制药和纺织行业，欧盟规定在纺织品中禁止检出的芳香胺类有 22 种。美国在出台了关于 19 种苯胺类物质的检测标准。在我国，国家、地方或行业出台的水环境质量标准或水污染物排放标准中（表 2.2）也对苯胺、联苯胺和苯胺类进行了明确的限值规定。通过对各国或地区已经出台的标准调研发现，除苯胺外，氯取代和硝基取代的伯胺类物质受到普遍的关注。同时，考虑到液相色谱法的分离技术限制，本研究将目标物的选择范围局限于苯胺、4-氯苯胺、3-氯苯胺、4-硝基苯胺、3-硝基苯胺、2,6-二氯-4-硝基苯胺和 2,4-二硝基苯胺等苯胺类物质和联苯胺。其他苯胺类物质的分析可参照本方法进行，但需要进行方法可行性论证。

5. 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准规定了对水质中苯胺类化合物的检测分析方法，包括适用范围、方法原理、干扰和消除、实验材料和试剂、仪器和设备、样品采集和保存、样品制备、定性定量方法、结果的表示、质量控制和质量保证等几方面的内容，研究的主要目的在于建立一套既适应当前环境保护工作需要，又满足当前实验室仪器设备要求的标准分析方法。

5.1.1 方法标准适用范围

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、3-氯苯胺、4-氯苯胺、2,4-二硝基苯胺、2,6-二氯-4-硝基苯胺和联苯胺等 8 种苯胺类化合物的测定。

5.1.2 本标准拟达到的特性指标

(1) 方法检出限要求：《地表水环境质量标准》（GB 3838-2012）规定苯胺浓度限值为 0.1 mg/L，方法的最低检出限为 0.002 mg/L。本方法拟达到或低于《地表水环境质量标准》（GB 3838-2012）中的相关要求。《地表水环境质量标准》（GB 3838-2012）中规定联苯胺浓度限值和最低检出限均为 0.0002 mg/L，考虑到液相色谱法的分离技术和仪器响应强度，本方法对联苯胺的检出限达到或接近 0.0002 mg/L。其他无明确限值要求的目标物的方法检出限 < 0.001 mg/L。

(2) 回收率要求：目标化合物回收率 70%~130%。

(3) 精密度和准确度的要求：实验室内的三种浓度水平的平行测试结果（大于等于 6 次）相对标准偏差小于 20%。实验室准确度实验测试结果（大于等于 6 次）相对标准偏差小于 30%。

5.2 方法原理

在碱性条件（pH 约为 11~12），用二氯甲烷萃取适量水样中苯胺类化合物，使用无水硫酸钠脱水，浓缩后转化溶剂为乙腈，然后使用 C18 液相柱分离，二极管阵列检测器（DAD）或多通道紫外检测器检测，以色谱保留时间定性，外标法定量。

5.3 目标化合物确定

苯胺的毒性较大，联苯胺具有较强的致癌性，我国对于地表水、灌溉水以及行业废水中对苯胺、联苯胺和苯胺类等做了明确的限值要求（详见表 2.2）。《中国环境优先污染物黑名单》中也列出了苯胺、二硝基苯胺、对-硝基苯胺和 2,6-二氯硝基苯胺等 4 种污染物。在文献调研过程中发现，苯胺类污染物中被分析检测污染物种类主要包括苯胺、氯苯胺和硝基苯胺。也有科研工作者研究了在塑料制品、纺织品和沉积物中 24 种苯胺类的残留和污染状况（目标物同欧盟 EN14362-1-2003），但只有苯胺和联苯胺检出。因此，本标准将目标物

确定为苯胺、联苯胺、3-氯苯胺、4-氯苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、2,6-二氯-4-硝基苯胺和 2,4-二硝基苯胺为目标物。

5.4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的色谱级试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水，并进行空白试验。

5.4.1 萃取剂的选择

EPA 8131 使用二氯甲烷萃取水中的苯胺类化合物。本实验对比了二氯甲烷、正己烷、甲基叔丁基醚和乙酸乙酯等 4 种溶剂对水体中苯胺类污染物的萃取效率。

准确量取 1.00 L 高纯水，依次加入标准储备溶液 40.0 μl ，氢氧化钠 30 g，调节 pH 值为碱性，分别使用二氯甲烷、正己烷、甲基叔丁基醚和乙酸乙酯各 60 ml \times 2 次对水样进行萃取，萃取液浓缩定容后，分析结果如表 5.1 所示。

表 5.1 不同溶剂对水中苯胺类化合物的萃取效率 (%)

目标物	提取体系			
	二氯甲烷	正己烷	甲基叔丁基醚	乙酸乙酯
苯胺	57.3	34.5	<10.0	48.1
联苯胺	78.7	23.3	<10.0	65.9
4-硝基苯胺	87.7	<10.0	42.3	76.5
3-硝基苯胺	90.1	33.7	35.7	60.3
4-氯苯胺	108	50.1	<10.0	80.1
3-氯苯胺	110	<10.0	53.6	65.5
2,4-二硝基苯胺	86.9	44.3	<10.0	75.3
2,6-二氯-4-硝基苯胺	109	47.1	57.5	63.2

如表 5.1 示，正己烷的萃取效率最差，只有 2,6-二氯-4-硝基苯胺有较好的回收，苯胺、2,4-二硝基苯胺、联苯胺等均未检出；而用甲基叔丁基醚为萃取溶剂时，苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、3-氯苯胺均未检出，且联苯胺、4-氯苯胺、2,4-二硝基苯胺等目标物的回收率较低。乙酸乙酯能够实现 8 种化合物的较好回收，对各目标物的萃取率均低于二氯甲烷，如对 3-硝基苯胺萃取的萃取率为 60%，而二氯甲烷可达到 90%，此外，乙酸乙酯的沸点高于二氯甲烷，在溶剂转换和浓缩的过程中较二氯甲烷需要更多的时间。综上所述，本实验采用二氯甲烷为萃取溶剂。结合《水质 苯胺类化合物的测定 气相色谱-质谱》（征求意见稿）编制说明的实验结果：使用二氯甲烷萃取，能够实现 8 种目标物较好的回收，因此本实验采用 60ml 二氯甲烷 3 次萃取合并的方式，对水样中的苯胺类污染物进行富集。

5.4.2 萃取条件优化

5.4.2.1 酚类干扰物去除

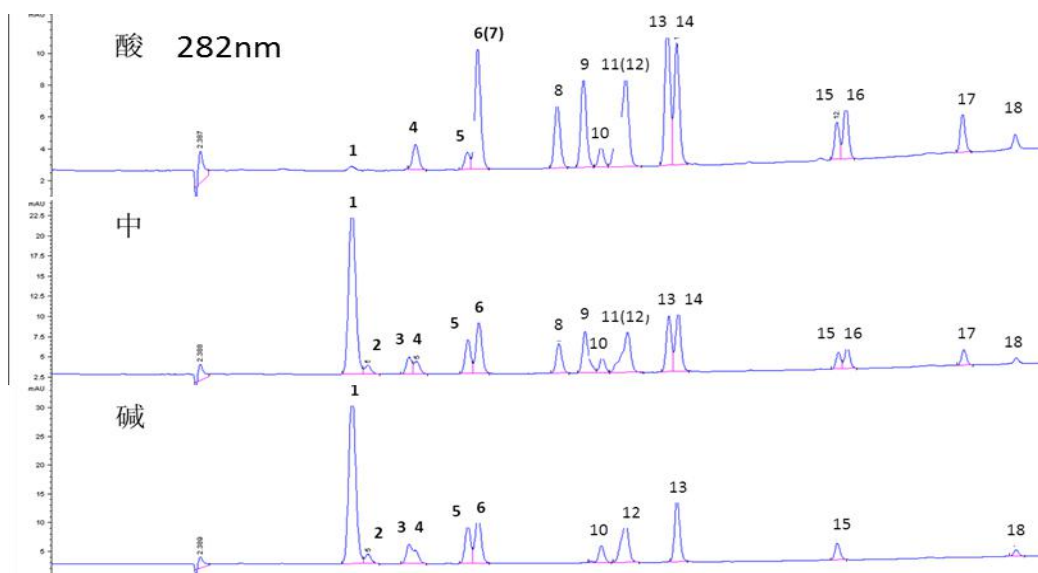
当检测器为 DAD 或紫外检测器时，酚类化合物可能是重要的干扰物，EPA 8131 在碱性条件下萃取苯胺类化合物。根据苯胺类和苯酚类化合物的理化性质差异，采取调整 pH 值萃取的方式实现两类化合物的分离。本编制组就苯胺类和苯酚类化合物是否能在碱性条件下实现分离进行了探索。

首先配置含有苯胺类和苯酚类化合物的水样，添加的标准物质包括：

苯胺类化合物：苯胺、联苯胺、4-氟苯胺，4-硝基苯胺，3-甲基苯胺，3-硝基苯胺，4-氯苯胺、3-氯苯胺、2,4-二硝基苯胺、2-萘胺、2,6-二氯-4-硝基苯胺等 11 种。

苯酚类化合物：苯酚、4-硝基苯酚、3-硝基苯酚、3-甲基苯酚、2-硝基苯酚、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚等 7 种。

取实验用水为空白样品，加入上述各目标物的加标量均为 20.0 $\mu\text{g/L}$ ，然后将加标后水溶液分成 9 份，每 3 份为一组，依次调整 pH 值为 2~3，6~7，10~11，再用二氯甲烷进行萃取。萃取结果如图 5.1 所示。



1—苯胺，2—4-氟苯胺，3—联苯胺，4—4-硝基苯胺，5—3-甲基苯胺，6—3-硝基苯胺，7—苯酚，8—4-硝基苯酚，9—3-硝基苯酚，10—4-氯苯胺，11—3-甲基苯酚，12—3-氯苯胺，13—2,4-二硝基苯胺，14—2-硝基苯酚，15—2-萘胺，16—2,4-二氯苯酚，17—2,4,6-三氯苯酚，18—2,6-二氯-4-硝基苯胺

扫描波长为 282 nm。色谱分离条件详见 5.7.1

图 5.1 酸性、中性和碱性条件下萃取苯胺类和苯酚类化合物

通过对比不同 pH 条件下的萃取结果（图 5.1），证实了在酸性或中性条件下萃取水样，均会有苯酚类被提取，可能会造成对 3-氯苯胺等的干扰。在碱性条件下萃取能够有效的去除苯酚类化合物的干扰。综上所述，样品应在碱性条件下萃取净化。

5.4.2.2 最佳 pH 值

在确定了使用二氯甲烷为萃取溶剂，碱性条件下萃取目标物之后，本编制组进一步考察了不同碱性 pH 条件下，苯胺类化合物的回收率。操作过程如下：准确量取 3 组实验用水 1.00 L（每组 3 次平行），分别加入苯胺类混合标准溶液，加标量为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 。然后，依次用稀 NaOH（浓度 1 mol/L）将其 pH 值调整到 1、pH =9~10；2、pH =11~12；3、pH =13~14 三种条件进行液液萃取。

表 5.2 列出了 pH=9~10、pH=11~12，和 pH=13~14 时苯胺类化合物的加标回收率。由表 5.2 可知当 pH 值为 11~12 时，萃取效果最佳，回收率在 56.5%~109%之间。说明样品提取的最佳 pH 值为 11~12。

表 5.2 不同碱性条件下苯胺类化合物回收率 (%)

目标物	pH =9~10	pH =11~12	pH =13~14
苯胺	39.1	56.5	42.7

4-氟苯胺	51.0	78.2	56.5
联苯胺	75.2	69.1	85.6
4-硝基苯胺	84.1	87.7	71.2
3-硝基苯胺	97.1	108	74.1
4-氯苯胺	78.3	110	81.1
3-氯苯胺	73.2	86.3	75.2
2,4-二硝基苯胺	89.1	109	72.3
2,6-二氯-4-硝基苯胺	78.3	96.0	86.5

需要指出的是，三种不同的碱性萃取条件下，苯胺和联苯胺的回收率都较低，在后续的研究中对于这两个化合物低回收率的现象和如何改善将给予重点研究（详见 5.4.6）。

5.4.2.3 过滤

在实际样品处理过程中，液液萃取经常会遇到乳化现象。当水体含有颗粒物或者表面活性剂时，如生活污水、企业排水和有生活污水排入的河流、湖泊等，乳化现象更为明显。实验过程中发现，若样品在萃取时出现乳化现象，各类目标物在萃取过程中将会有严重损失。通过加标实验验证，当出现乳化现象后，苯胺和联苯胺将无法测得，而其他化合物，如 4-硝基苯胺和 3-硝基苯胺的回收率也不足 30%。详见表 5.3。

同时，对于滤膜的选择，本编制组做了比较。结果表明：采用 0.45 μm 的滤膜和 0.8 μm 滤膜过滤后，样品均不会产生乳化现象，且两组加标样品测定的结果相近（表 5.3），说明使用 0.8 μm 滤膜即可达到良好的去除颗粒物的效果。实验过程中 0.8 μm 的过滤速度远快于 0.45 μm 的速度，因此建议使用 0.8 μm 滤膜。

表 5.3 乳化效应对苯胺类化合物回收率的影响 (%)

目标物	未过滤，乳化	0.45 μm 过滤 未乳化	0.8 μm 过滤 未乳化
苯胺	N.D.	54.2	57.8
4-氟苯胺	11.0	87.8	78.5
联苯胺	N.D.	89.3	85.5
4-硝基苯胺	14.2	85.1	80.1
3-硝基苯胺	17.7	87.5	85.5
4-氯苯胺	28.1	73.3	79.3
3-氯苯胺	37.5	81.2	83.2
2,4-二硝基苯胺	39.1	90.1	98.1
2,6-二氯-4-硝基苯胺	28.2	90.5	95.5

另外，为避免颗粒物相中含有苯胺类化合物，将过滤后的滤膜使用甲醇超声 10 min，并将滤膜提取液合并到水相的提取液中。

5.4.3 净化

二氯甲烷萃取水样后，对于色素等有机体含量较高的水样，如夏秋季的地表水，可能有干扰。借鉴 EPA 3620 方法，使用弗洛里硅土净化：弗洛里硅土柱的活化过程为，依次使用 100 ml 二氯甲烷的异丙醇溶液（体积分数 5%），100 ml 正己烷的二氯甲烷溶液（体积分数 50%）和 100 ml 正己烷溶液清洗活化好的弗洛里硅土。然后加入样品（二氯甲烷溶液为载体），待加入样品的弗洛里硅土干燥后，再依次使用 75 ml 正己烷将弗洛里硅土转移至装有筛板的小柱中，然后再用 50 ml 正己烷的二氯甲烷溶液（体积分数 50%）、50 ml 正己烷的异丙醇溶液（体积分数 5%）和 50 ml 正己烷的甲醇溶液（体积分数 5%）净化和洗脱，收集合并后三组组分。将洗脱液浓缩并定容后，8 种目标物的回收率为 37.2%~70.8%，实验室未能重现 EPA 3620 的回收效果。苯胺和联苯胺的回收率较差，均不足 50%，这可能是样品加入到弗洛里硅土中，充分干燥过程造成了损失。

为改善实验条件，本编制组采用了弗洛里硅土商品柱进行测试，柱子规格为 2 g，6 ml。将样品转换溶剂为正己烷（体积约为 0.8 ml），并转移至弗洛里硅土柱上，依次使用 6 ml 正己烷和 8 ml 二氯甲烷洗脱。实验结果表明二氯甲烷能够将目标物洗脱得到。

本编制组对弗洛里硅土柱净化过程做了加标回收验证（加标量 50.0 $\mu\text{g/L}$ ），各目标物的回收率在 71%~92%之间。因此，结合实验结果，在测定水体中的苯胺类时，酚类等主要干扰物可以通过碱性条件下萃取实现去除。而弗洛里硅土柱净化后，样品前处理流程复杂，且目标物回收率会降低。因此，本编制组建议，弗洛里硅土净化不是苯胺类化合物测定的必须环节。

表 5.4 弗洛里硅土柱净化回收率

目标物	柱 1	柱 2	柱 3	柱 4	柱 5	柱 6	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
苯胺	37.9	40.0	37.9	36.2	28.3	32.9	35.5	71.0
联苯胺	35.9	38.8	34.5	34.0	28.3	42.6	35.7	71.4
4-硝基苯胺	44.7	48.3	42.4	42.1	34.5	44.6	42.8	85.6
3-硝基苯胺	43.1	45.1	44.7	44.1	36.0	41.6	42.4	84.8
4-氯苯胺	41.6	44.9	42.5	43.0	35.2	44.8	42.0	84.0
3-氯苯胺	43.6	47.4	42.3	42.4	34.7	44.6	42.5	85.0
2,4-二硝基苯胺	47.5	50.8	47.9	49.8	37.1	42.0	45.8	91.6
2,6-二氯-4-硝基苯胺	40.8	43.7	42.7	42.6	35.3	40.8	41.0	82.0

5.4.4 转换溶剂的选择

在研究过程中发现，苯胺和联苯胺的回收率均较低，这一结论与 EPA 8131 有差异。对比实验方案，可能是由于溶剂转换过程造成了目标物的损失。因此，研究组对浓缩环节和样品定容体系进行了考察。

实验过程如下，平行取 10 ml 二氯甲烷为溶液，加入 10.0 μl 标准使用液，分别使用氮吹和平行蒸发仪进行样品浓缩。浓缩过程中进行溶剂转换，即将二氯甲烷浓缩至 <1 ml 时，加入 5 ml 甲醇或乙腈，再次浓缩至 <1 ml，再次加入甲醇或乙腈，重复加入甲醇或乙腈 3 次，

实现定容体系的完全转换。其中，氮吹采用水浴加热的方式，水温 $\leq 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；平行蒸发为加热，负压模式，同样温度先设定为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，负压为 500 par ，当溶剂转换为乙腈或甲醇后，再将温度设置修改为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，负压为 110 Par 。不论是氮吹或者平行蒸发，样品中溶剂量均不得少于 0.5 ml 。实验结果如表 5.5 所示。

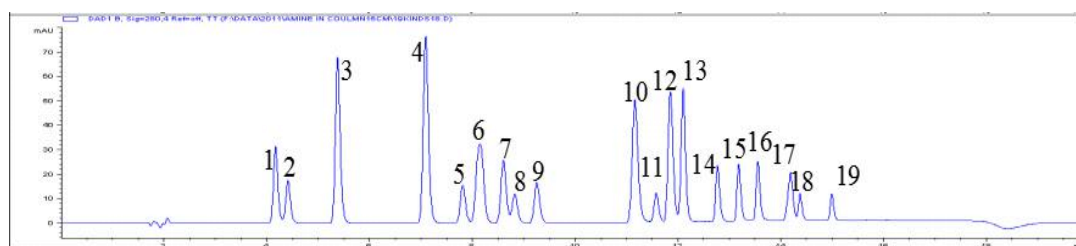
表 5.5 充分说明了在溶剂转换过程中必然会对苯胺造成损失，损失率将近一半左右。对比转换体系的数据，无论采用氮吹或平行蒸发，乙腈都有更好的回收效果。应该选择乙腈为定容体系。

表 5.5 转化溶剂为甲醇或乙腈的加标回收率 (%)

目标物	氮吹		平行蒸发	
	乙腈	甲醇	乙腈	甲醇
苯胺	48.0	37.3	51.5	40.0
4-氟苯胺	99.1	74.0	101	80.0
联苯胺	102	79.0	106	83.5
4-硝基苯胺	93.3	68.7	91.0	72.4
3-硝基苯胺	95.0	74.2	100	80.7
4-氯苯胺	99.1	76.4	103	80.7
3-氯苯胺	101	80.1	105	83.5
2,4-二硝基苯胺	101	77.5	105	81.7
2,6-二氯-4-硝基苯胺	106	85.4	114	86.7

5.4.5 其他苯胺类化合物的干扰

苯胺类根据其取代基的不同，其衍生物有多种。例如 EPA 8131 中分析的目标物就包含了 19 种。考虑到这些衍生物可能会干扰目标物的定性和定量分析，本编制组尝试了使用液相色谱法分离 19 种苯胺类化合物，分离结果如图 5.2 所示。由于可购买到的单标有限，因此只能对其中的苯胺、4-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-氯苯胺、3-氯苯胺、2,4-二硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺、2,4,6-三氯苯胺等 8 种化合物进行识别。其他 11 种苯胺类化合物分别是：2-硝基苯胺、2-氯苯胺、4-溴苯胺、3,4-二氯苯胺、2,4,5-三氯苯胺、4-氯-2-硝基苯胺、2-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-硝基苯胺和 2-溴-4,6-二硝基苯胺等。



1—苯胺，2—4-硝基苯胺，3—3-硝基苯胺，5—4-氯苯胺，6—3-氯苯胺，7—2,4-二硝基苯胺，10—2,4-二硝基苯胺，17—2,4,6-三氯苯胺

扫描波长为 282 nm ， 色谱分离条件详见 5.7.1

图 5.2 19 种苯胺类化合物液相色谱图

由图 5.2 可知，使用液相分离技术能够实现多种苯胺类化合物有效分离，实现目标物的准确定量分析。但是，紫外检测器（DAD 检测器）是光谱型检测器，使用液相色谱法测定苯胺类化合物时，可能还会受到其他化合物的干扰。可以使用液质联用技术对目标物进行最终的核实。

5.4.6 工作曲线替代标准曲线

表 5.6 标准曲线和工作曲线定量后加标回收率（%）

目标物	苯胺	4-氟苯胺	联苯胺	4-硝基苯胺	3-硝基苯胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	2,4-二硝基苯胺	2,6-二氯-4-硝基苯胺
标准曲线定量	39.4	81.3	71.0	77.3	79.0	82.2	80.0	86.5	82.1
工作曲线定量	97.3	102	106	105	100	100	105	103	102

从 5.4.2~5.4.4 的研究结果发现，苯胺的回收率只有 50% 左右，联苯胺的回收率也较低。本编制组原拟定采用 4-氟苯胺对测定结果进行归一化处理，即各目标物以 4-氟苯胺为内标。但是，研究结果（表 5.6）显示，苯胺和 4-氟苯胺的回收率范围相差较远，使用 4-氟苯胺作为内标对苯胺浓度进行校准亦不合理。且加标结果显示，8 种苯胺类化合物的回收率范围相差较大，通过优化净化过程和溶剂转换的手段都难以解决。因此，本编制组决定尝试采取工作曲线进行定量分析（见表 5.6）。经过工作曲线校正后，回收率范围由原来的 39.4%~86.5% 校正为 97.3%~106%。

5.5 仪器和设备

5.5.1 采样瓶：具塞棕色玻璃瓶， ≥ 1 L。

5.5.2 液相色谱仪：配有二极管阵列检测器（DAD）或多通道紫外检测器。

5.5.3 色谱柱：填料为 ODS（十八烷基硅烷键合硅胶），粒径 3.5 μm ，柱长 150 mm，内径 4.6 mm 的反相色谱柱或其他性能相近的色谱柱。

5.5.4 浓缩装置：氮吹仪或旋转蒸发仪等性能相当的设备。

5.5.5 分液漏斗：2 L 配聚四氟乙烯活塞。

5.5.6 一般实验室常用仪器和设备。

5.6 样品

5.6.1 采集与保存

5.6.1.1 采样瓶和保存温度

EPA 8131 建议的保存方式为冷冻或者 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏。本编制组对比了冷冻和冷藏条件下，不同采样瓶的保存效果。以实验用水为试样，每个样品取样品量 100 ml 并加入 8 种苯标准储备液 50.0 μl ，每组条件平行 3 次，实验条件如下：

分别将样品保存在聚丙烯（PP）瓶、透明玻璃瓶、棕色玻璃瓶中，将各组样品分别保存在 4 $^{\circ}\text{C}$ 和冷冻条件下，保存时间为 3 天。

表 5.7 样品瓶和保存温度对样品的影响（%）

目标物	PP 冷藏	PP 冷冻	玻璃冷藏	玻璃冷冻	棕瓶冷藏	棕瓶冷冻
苯胺	48.3	58.1	45.3	45.0	50.5	54.2

联苯胺	80.2	115	69.0	110	69.1	101
3-氯苯胺	45.0	75.7	54.5	72.1	56.2	75.1
4-硝基苯胺	83.1	112	85.1	96.2	77.2	98.2
3-硝基苯胺	86.3	146	96	109	104	104
4-氯苯胺	104	134	86.2	118	94.1	117
2,4-二硝基苯胺	101	133	85.1	115	91.2	114
2,6-二氯-4-硝基苯胺	91.0	112	82.2	106	88.2	102

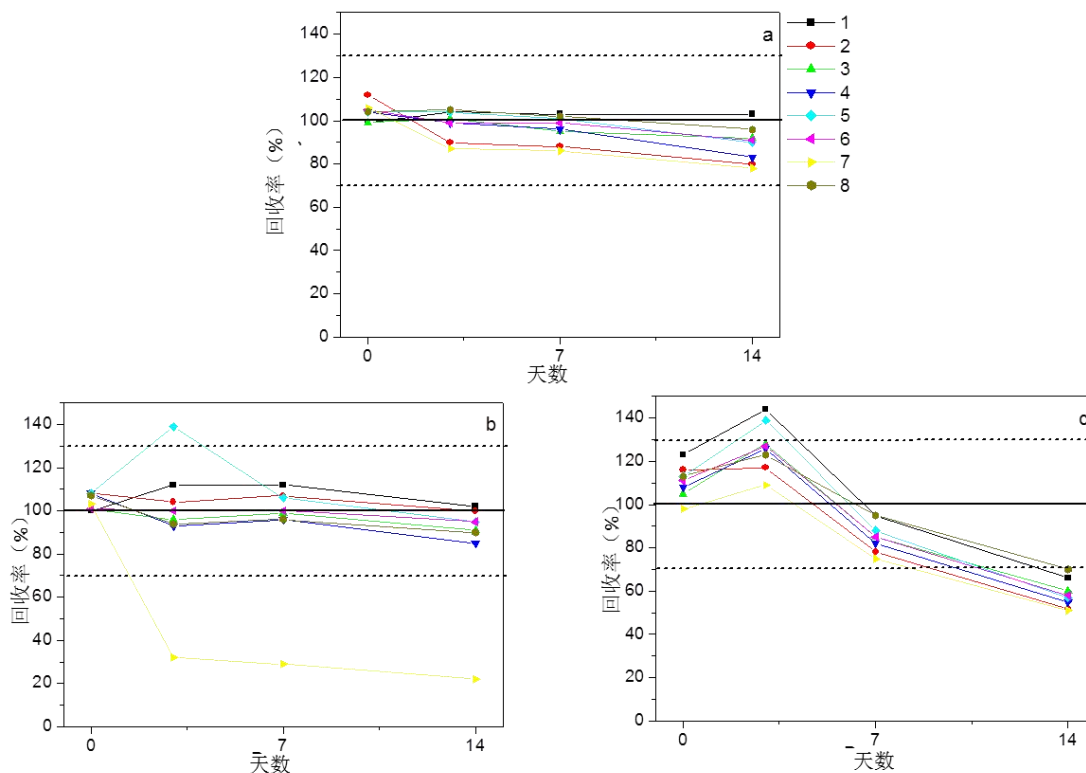
由表 5.7 可知，6 种保存条件下苯胺的回收率均在 50%左右，这主要是在溶剂转换过程中造成的（详见 5.4.4）。冷冻条件下，3 种采样瓶的加标回收率均高于冷藏条件；其中 3-氯苯胺在冷藏条件下回收率仅为一半。若采用冷冻条件保存，PP 瓶中的样品有明显的假阳性，3-硝基苯胺、4-氯苯胺和 2,4-二硝基苯胺的回收率高于 130%；若采用冷藏条件，普通玻璃瓶的保存效果略逊于棕色玻璃瓶。综上所述，在冷藏或冷冻条件下，棕色玻璃瓶有较好的保存效果。需要指出的是，硝基苯胺见光易分解，建议使用棕色玻璃瓶采集样品。

5.6.1.2 保护剂的选择

本编制组对采样过程中，是否需要添加保护剂以及保存天数也进行了考察。EPA 8131 在分析含有余氯的水样时，加入了硫代硫酸钠。本编制组采用了抗坏血酸作为替代。试验样为管道水（含余氯），样品量为 100 ml，加标准储备液 50.0 μ l，每组条件平行 3 次，试验条件如下：

- (1) 为只添加抗坏血酸，每 100 ml 加入 80 mg 抗坏血酸；
- (2) 添加抗坏血酸且调整 pH 值，每 100 ml 加入 80 mg 抗坏血酸，再用 1 mol/L NaOH 调整 pH 值为 11~12；
- (3) 为不添加保护剂，也不调节 pH 值。

加标回收率如图 5.8 所示：加入抗坏血酸能较好的实现样品的保存。3-氯苯胺在冷藏条件下，其回收率也能达到 75%以上。若不添加抗坏血酸，水体中的苯胺类化合物会出现假阳性至消除的过程，当样品保存 3 天时，8 种目标物的加标回收为 109%~144%，保存至第 7 天，加标回收发现下降为 78%~95%，至第 14 天，加标回收率迅速下降至 51%~70%。若同时添加了抗坏血酸和调整 pH 值，2,4-二硝基苯胺会被消除，至第 3 天时只有近 30%的回收。



实验条件 a、只添加抗坏血酸, b 添加抗坏血酸且调整 pH 为 11~12, c、不添加保护剂或调节 pH 值

图 5.8 保护剂和保存天数对样品的影响

综上所述, 采样时需使用棕色玻璃瓶, 4 °C 以下密封避光保存。为避免样品中溶解氧或余氯的作用, 可在样品中加入抗坏血酸, 同时样品需充满整个样品瓶。采样后需使用氢氧化钠或硫酸调整样品 pH 值为 6~8。

5.6.2 试样的制备

准确量取样品 1000 ml, 转移至 2 L 的分液漏斗中, 加入 30.0 g NaCl, 用 1mol/L 的 NaOH 调节 pH 值为 11~12, 均匀水样。然后使用 60 ml 二氯甲烷萃取目标物, 充分震荡 (摇动振荡 ≥ 5 min, 注意放气), 静置 5 min, 待液体两相分层后, 分离收集得到下层二氯甲烷萃取液, 重复萃取三次, 每次萃取溶剂均使用 60 ml 二氯甲烷, 合并三次萃取液。

注: 若萃取时出现乳化现象, 可采用盐析、搅动、离心、冷冻或用玻璃棉过滤等方法破乳; 为避免样品在液液萃取时发生乳化现象, 建议先将样品过滤 (详见 5.4.2.3) 再进行萃取。滤膜经甲醇超声萃取后, 合并甲醇到二氯甲烷提取液中。

将萃取液经无水硫酸钠去除水分, 浓缩并转换溶剂为乙腈, 即当二氯甲烷浓缩至 < 1 ml 时, 加入 10 ml 乙腈, 继续浓缩至 < 1 ml, 重复加入乙腈并浓缩 3 次, 确保二氯甲烷的充分去除, 并浓缩乙腈溶液至 < 1 ml。将乙腈溶液准确定容至 1 ml, 过 0.22 μm 滤膜后, 转移至 2.0 ml 样品瓶中, 4 °C 冰箱中保存, 待液相色谱仪分析。

5.6.3 空白试样的制备

空白样品分为现场空白和全程序空白两种。空白样品主要用于监测和控制实验室分析和采样过程中的各种干扰, 并用于对实验测定值可靠性进行评估。

现场空白试样制备: 将实验用水在采样现场和样品采集的同时, 一起装在样品瓶中, 按照与试样制备相同的萃取、净化步骤、制备空白试样。

全程序空白试样制备: 取 1.00 L 实验用水代替水样, 按照与试样制备相同的萃取、净化步骤、制备空白试样。

5.7 分析步骤

5.7.1 参考分析条件

5.7.1.1 色谱条件

柱温: 35 °C。

色谱柱: C18 150 mm×4.6 mm×3.5 μm 或具有相当分离能力的色谱柱。

流速: 0.6 ml/min。

流动相: 水相: 0.01 mol/L 醋酸-醋酸铵缓冲溶液; 有机相: 甲醇。洗脱程序为: 以 30% 有机相起始并保持 4 min, 然后在第 12 min 时升高有机相至 90%, 保持 3 min 后降低有机相, 至第 15 min 回到起始状态并稳定 3 min。

5.7.1.2 定量波长的选择

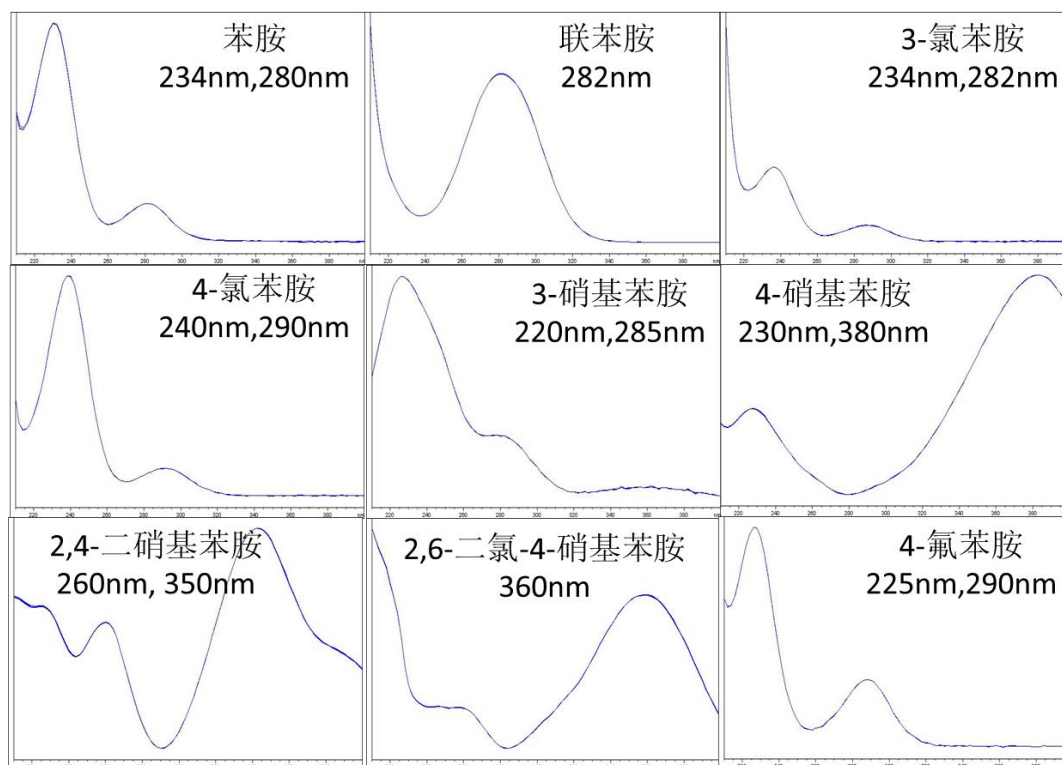
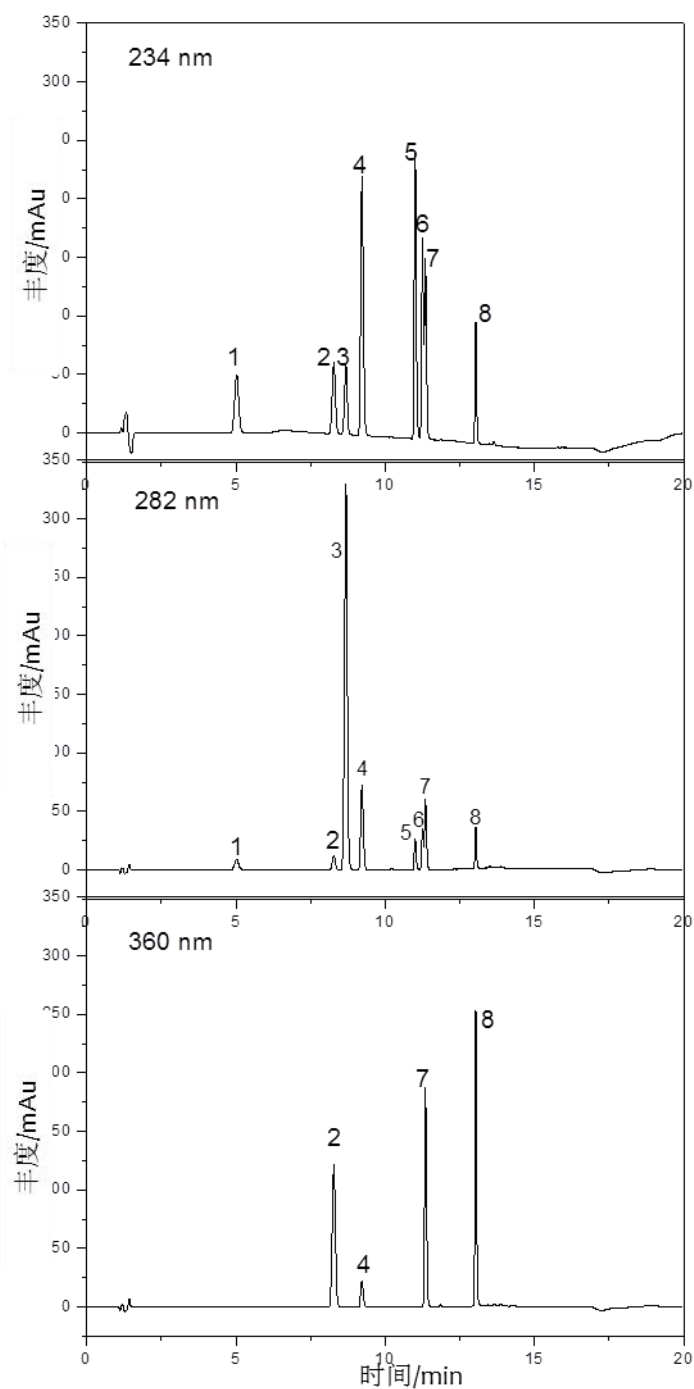


图 5.3 种苯胺类化合物的吸收波长

在设定的液相条件下, 将目标物一一分别进行分析, 对各目标物的吸收波长进行全扫 (210 nm~400 nm), 得到各目标物的参考保留时间和检测波长如下表所示:

表 5.9 联苯胺和苯胺类化合物出峰参考时间及定量波长

目标物	苯胺	4-硝基苯胺	联苯胺	3-硝基苯胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	2,4-二硝基苯胺	2,6-二氯-4-硝基苯胺
出峰时间 /min	4.70	8.31	8.76	9.22	11.02	11.25	11.40	13.04
检测波长 /nm	234	360	282	234	234	234	360	360



1—苯胺，2—4-硝基苯，3—联苯胺，4—3-硝基苯，5—4-氯苯胺，6—3-氯苯胺，7—2,4-二硝基苯胺，
8—2,6-二氯-4-硝基苯胺

图 5.4 苯胺类化合物液相色谱图

5.7.2 校准

5.7.2.1 工作曲线的配置

根据工作曲线序列要求平行准备 6 个 2.0 L 的分液漏斗中，准确量取实验用水 1.00 L，依次加入标准使用液（各标准物质浓度均为 1000 $\mu\text{g/ml}$ ）2.00、5.00、10.0、20.0、50.0 和

100 μl, 均匀水样, 得到工作曲线的浓度依次为: 2.00、5.00、10.0、20.0、50.0 和 100 μg/L, 即工作曲线样品中绝对质量依次为 2.00、5.00、10.0、20.0、50.0 和 100 μg。

按照与试样制备相同操作步骤制备工作曲线, 并依次进样, 将工作曲线各浓度样品通过高效液相色谱仪进行仪器分析, 得到各目标物在不同浓度的峰面积 A_i 。

以 A_i 为纵坐标, 不同标液中目标物的浓度 $C_{a,i}$ 为横坐标, 绘制标准曲线, 或用最小二乘法计算回归方程, 得:

$$A_i = bC_{a,i} + a \quad (1)$$

其中: A_i ——物质 i 的峰面积;

$C_{a,i}$ ——物质 i 的检出绝对质量, μg;

a ——回归方程的截距;

b ——回归方程的斜率。

表 5.11 苯胺类化合物工作曲线的线性方程、相关系数

化合物名称	线性方程	相关系数
苯胺	$Y=8.048x+0.715$	0.999
联苯胺	$Y=8.929x+1.594$	0.999
3-氯苯胺	$Y=21.364x-71.868$	1.000
4-氯苯胺	$Y=13.485x+5.215$	0.999
4-硝基苯胺	$Y=11.248x+3.327$	0.997
3-硝基苯胺	$y=7.130x+4.371$	0.996
2,4-二硝基苯胺	$Y=8.556x-3.604$	0.999
2,6-二氯-4-硝基苯胺	$Y=9.529x-50.486$	0.992

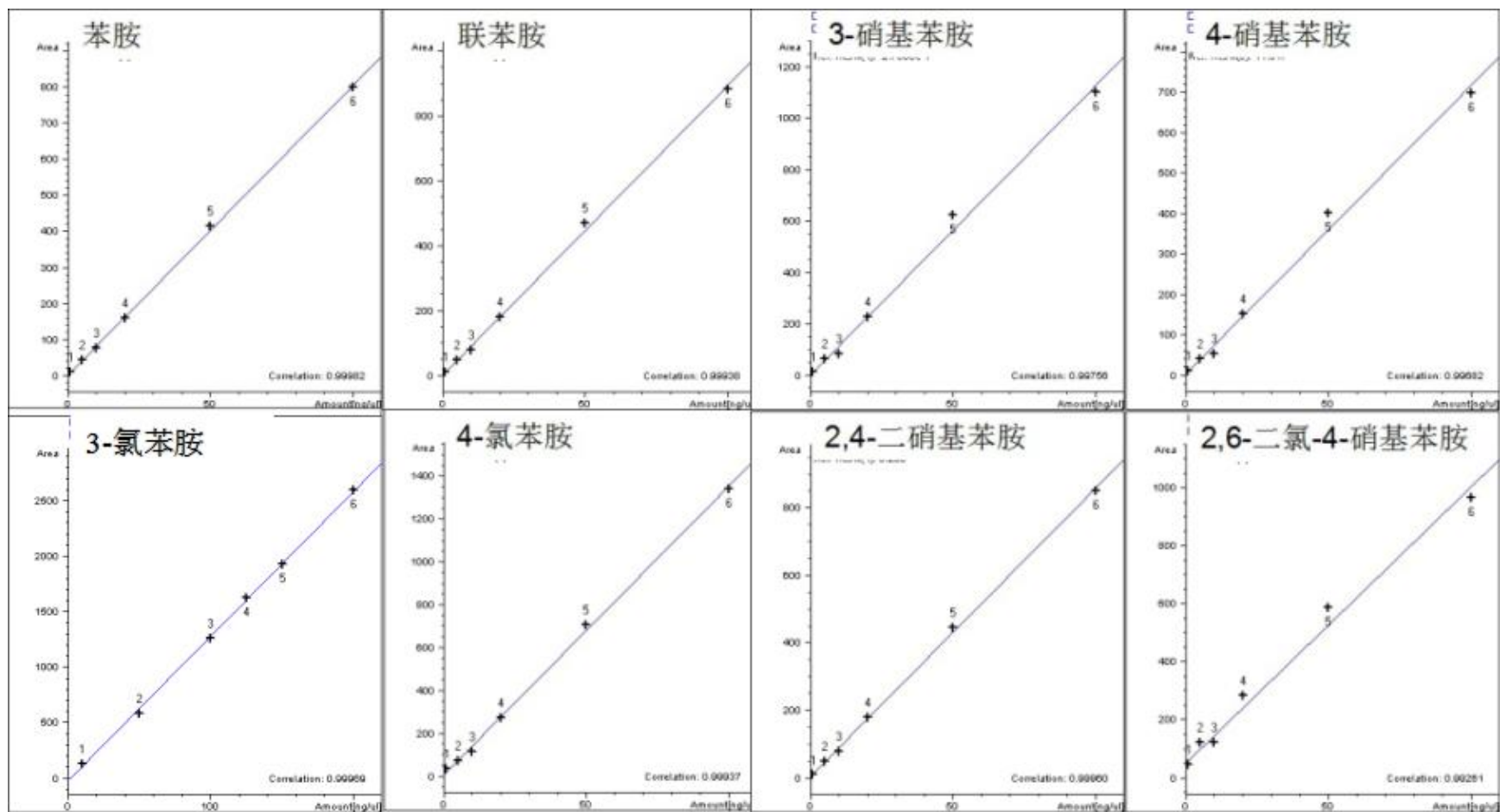


图 5.5 联苯胺和苯胺类物质工作曲线

表 5.11 列出了不同目标物的线性方程和相关系数参考值。建议在分析苯胺类化合物时，各目标物工作曲线的线性相关系数应大于 0.99。苯胺、联苯胺等 8 种目标物的工作曲线详见图 5.4。

5.7.2.2 工作曲线样品保存

项目组对工作曲线样品的保存情况作了评估，仪器分析结果显示，工作曲线各浓度样品在冷冻条件下密封保存 30 天，5 个标准溶液中各目标物均无明显损失（偏离度<3%），若保存时间为 100 天，目标物浓度将会发生偏离。因此，工作曲线保留时间不超过 30 天。

表 5.12 工作曲线样品保留 100 天后测定值及偏离情况

目标物	1 µg/ml		5 µg/ml		10 µg/ml		20 µg/ml		50 µg/ml	
	测定值 µg/ml	偏离度 %	测定值 µg/ml	偏离度 %	测定值 µg/ml	偏离度 %	测定值 µg/ml	偏离度 %	测定值 µg/ml	偏离度 %
苯胺	0.82	-18.0	4.32	-13.6	10.9	9.0	19.2	-4.0	49.6	-0.8
联苯胺	1.17	17.0	5.19	3.8	11.6	16.0	21.3	6.5	50.3	0.6
3-氯苯胺	1.03	3.0	4.92	-1.6	10.6	6.0	20.2	1.0	50.1	0.2
4-氯苯胺	0.85	-15.0	3.74	-25.2	8.45	-15.5	15.0	-25.0	39.0	-22.0
4-硝基苯胺	1.07	7.0	4.90	-2	9.94	-0.6	18.2	-9.0	48.4	-3.2
3-硝基苯胺	0.92	-8.0	5.83	16.6	11.2	12.0	20.9	4.5	53.2	6.4
2,4-二硝基苯胺	1.22	22.0	5.48	9.6	12.2	22.0	21.6	8.0	51.6	3.2
2,6-二氯-4-硝基苯胺	1.17	17.0	5.13	2.6	11.9	19.0	21.4	7.0	50.6	1.2

5.7.3 测定

自动进样器取 5 µl 试样，按照与绘制工作曲线相同的仪器参考分析条件进行测定。若样品中待测物质浓度超出校准曲线范围，需稀释后重新测定。

5.7.4 空白试验

空白样品目标物含量应该低于检出限。

5.8 结果计算与表示

5.8.1 结果计算

水体样品中某苯胺类化合物的浓度按下式计算：

$$C_x = \frac{\rho_x}{V} \times f \quad (2)$$

式中： C_x ——水样中物质 x 的浓度，µg/L；

ρ_x ——目标物定量绝对质量，µg；

V ——取样体积，L。

5.8.2 结果表示

当测定结果大于 10.0 µg/L 时，测试结果保留 3 位有效数字；当结果小于 10.0 µg/L 时，保留到小数点后一位。

5.9 检出限和测定下限

按照实验步骤 5.7，进行全程序空白分析，平行测定 7 次，各目标物均未检出，因此确定使用低浓度加标为确定方法检出限的依据。

本实验将混合标准溶液逐级向下稀释，使用高效液相色谱-DAD 检测器分析，结果发现，当样品稀释到 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时，进样量为 25 μl ，能够实现 8 种目标物完全检出，且信噪比均大于 3。但是在实际样品的处理过程中发现，若达到进样量为 25 μl ，需要定容体系为液相色谱流动性初始体系，即水相:有机相为 7:3，需要将样品浓缩至 <0.3 ml，将会造成苯胺的回收率 <50%。考虑到定容体系为乙腈，进样量为 5 μl ，以及前处理过程中小分子污染物的损失，本实验使用 2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 为低浓度加标量，用于测定方法检出限和定量下限。根据 HJ 168-2010 的规定，以 4 倍检出限作为测定下限。

$$\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times S \quad (3)$$

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为 n-1，置信度为 99% 时的 t 分布（单侧），当自由度 n-1 为 6 时，置信度为 99% 时的 t 值为 3.143；

S——7 次平行测定的标准偏差。

表 5. 13. 水体中苯胺类化合物的方法检出限和定量限

化合物	样品编号							标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法定量限 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6	7			
苯胺	1.4	1.4	1.5	1.3	1.5	1.3	1.3	0.07	0.3	1.2
3-硝基苯胺	1.7	1.9	1.7	1.7	1.8	1.7	1.8	0.07	0.3	1.2
4-氯苯胺	1.9	2.1	1.8	1.6	1.7	1.6	1.6	0.20	0.7	2.8
3-氯苯胺	1.6	1.7	1.6	1.6	1.5	1.7	1.5	0.07	0.3	1.2
联苯胺	1.8	1.7	1.7	1.7	1.7	1.8	1.8	0.04	0.2	0.8
4-硝基苯胺	2.3	2.2	2.2	2.2	2.3	2.3	2.4	0.07	0.3	1.2
2,4-二硝基苯胺	2.4	2.3	2.3	2.3	2.4	2.4	2.3	0.05	0.2	0.8
2,6-二氯-4-硝基苯胺	2.4	2.4	2.3	2.3	2.4	2.4	2.3	0.04	0.2	0.8

小结：实验室内的数据显示，方法检出限为 0.2~0.7 $\mu\text{g/L}$ ，方法测定下限为 0.8~2.8 $\mu\text{g/L}$ 。苯胺的方法检出限为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ，定量下限为 1.2 $\mu\text{g/L}$ ，低于我国《生活饮用水卫生规范》中规定的 0.002 mg/L 限值要求，地表水规定的 0.1 mg/L 的要求，以及其他地区或行业的限值要求；联苯胺的方法检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ，定量下限为 0.8 $\mu\text{g/L}$ ，等于我国《生活饮用水卫生规范》中规定的 0.0002 mg/L 的标准。根据本方法，苯胺类物质的和 (Σ)，方法检出限 $\leq 3 \mu\text{g/L}$ ，定量下限 $\leq 12 \mu\text{g/L}$ ，满足工业排水中对苯胺类的限值要求。

综上所述，液液萃取液相色谱法适用于地下水、地表水和工业排水中苯胺类化合物的测定。

5.10 精密度和准确度

5.10.1 精密度实验

首先，以实验室用水为样本，采取加标方式配制低、中、高三个浓度进行实验室内的精密度实验。配制含各目标化合物浓度（以苯胺计）分别为 2.0、40.0 和 80.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品，各平行测定 6 次，分别计算平行样品的平均值、标准偏差（SD）及相对标准偏差（RSD），结果见表 5.14 至表 5.16。

然后，再以泉水、景观水、生活污水厂出水和某纺织企业排水样品各一个，作为实际样品精密度实验代表水质。泉水为地下水代表，采样时间为 2013 年 11 月，采样地点为北京市某山间，附近居民常采集该泉水用于饮用。景观水为地表水代表，采样时间为 2013 年 11 月采集，采集点为北京某公园景观水，该公园为遗址公园，河流为原护城河遗址，水质较清澈透明，呈微弱黄绿色，有小鱼生存，河道周围有居民区、医院和高校。生活污水选取北京某再生水厂污水处理出水为生活污水代表样品，于 2013 年 11 月进行采集，该再生水厂处理的废水主要为生活污水代表，每天可生产 6 万立方米再生水。纺织企业排水采自山东省某纺织企业排水，于 2016 年 3 月进行采集。上述 4 个样品中均未测定苯胺类目标物。依据样本基体可能含干扰物程度差异进行加标，其中泉水加标量为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、景观水加标量为 40.0 $\mu\text{g/L}$ ，生活污水和纺织厂企业排水加标量为 80.0 $\mu\text{g/L}$ ，各平行测定 6 次，分别计算平行样品的平均值、标准偏差（SD）及相对标准偏差（RSD），结果见表 5.17 至表 5.20。

在纺织厂企业排水中均未测得苯胺类目标物，说明该企业排水满足《纺织染整工业水污染物排放标准》中规定排水中不得有苯胺类检出的要求。

2016 年 9 月 26 日技术审查会中，与会的专家提出需要补充含有苯胺类物质检出的工业废水的实验室内验证数据。本编制组通过努力，最终在四川省成都市工业园区采集到了某石化企业的两处工业废水，采样时间为 2016 年 10 月 18 日。在该石化企业生产工艺全流程中，其中一个水样（石化企业 1 号废水）是中间过程的水，未经过污水处理，水体浑浊，带有恶臭，检出了苯胺和 2,4-二硝基苯胺；另一个水样（石化企业 2 号废水）是该企业经过污水处理后最终排出的水体，水体澄清透明，无明显气味，水样中仅测出了少量的 2,4-二硝基苯胺。详细测定结果见表 5.21~5.22。

表 5. 14. 苯胺类低浓度加标精密度试验数据表

化合物	样品编号						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	SD (µg/L)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6				
苯胺	1.4	1.4	1.5	1.3	1.5	1.3	1.4	2.0	0.07	5.0
3-硝基苯胺	1.7	1.9	1.7	1.7	1.8	1.7	1.7	2.0	0.08	4.6
4-氯苯胺	1.9	2.1	1.8	1.6	1.7	1.6	1.8	2.0	0.21	11.8
3-氯苯胺	1.6	1.7	1.6	1.6	1.5	1.7	1.6	2.0	0.06	3.7
联苯胺	1.8	1.7	1.7	1.7	1.7	1.8	1.7	2.0	0.03	1.7
4-硝基苯胺	2.3	2.2	2.2	2.2	2.3	2.3	2.2	2.0	0.04	1.8
2,4-二硝基苯胺	2.4	2.3	2.3	2.3	2.4	2.4	2.4	2.0	0.05	2.1
2,6-二氯-4-硝基苯胺	2.4	2.4	2.3	2.3	2.4	2.4	2.4	2.0	0.03	1.3

表 5. 15. 苯胺类中浓度加标精密度试验数据表

化合物	样品编号						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	SD (µg/L)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6				
苯胺	41.2	39.5	37.6	38.3	38.0	38.3	38.8	40.0	1.33	3.4

3-硝基苯胺	39.0	39.3	39.4	39.9	36.5	39.4	38.9	40.0	1.22	3.1
4-氯苯胺	40.0	40.3	40.7	40.2	40.7	40.6	40.4	40.0	0.29	0.7
3-氯苯胺	40.3	38.2	41.6	40.5	41.5	40.2	40.4	40.0	1.23	3.0
联苯胺	32.5	31.0	32.4	31.8	33.0	32.2	32.2	40.0	0.69	2.1
4-硝基苯胺	36.9	39.0	37.4	36.9	37.0	37.4	37.4	40.0	0.80	2.1
2,4-二硝基苯胺	39.4	36.8	39.1	39.0	38.9	39.2	38.7	40.0	0.96	2.5
2,6-二氯-4-硝基苯胺	39.4	39.2	39.9	39.9	40.6	40.0	39.8	40.0	0.49	1.2

表 5.16. 苯胺类高浓度加标精密度试验数据表

化合物	样品编号						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	SD (µg/L)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6				
苯胺	79.5	80.5	83.3	86.2	79.0	81.4	81.7	80.0	2.70	3.3
3-硝基苯胺	84.3	84.3	94.1	83.7	83.9	84.7	85.8	80.0	4.06	4.7
4-氯苯胺	86.4	86.3	90.3	87.7	84.9	86.9	87.1	80.0	1.82	2.1
3-氯苯胺	86.9	86.7	90.5	83.3	87.9	87.1	87.1	80.0	2.32	2.7
联苯胺	79.4	79.4	79.2	79.5	79.6	79.9	79.5	80.0	0.24	0.3
4-硝基苯胺	80.6	80.6	80.2	80.4	80.2	81.0	80.5	80.0	0.30	0.4
2,4-二硝基苯胺	83.3	83.1	82.5	82.7	83.2	83.6	83.1	80.0	0.40	0.5
2,6-二氯-4-硝基苯胺	84.3	84.3	83.5	83.9	84.1	84.7	84.1	80.0	0.41	0.5

小结：实验室内的数据显示，低浓度空白加标方法相对标准偏差为 1.3%~11.8%，中浓度空白加标实验相对标准偏差为 0.7%~3.4%，高浓度空白加标实验相对标准偏差为 0.3%~4.7%。

表 5. 17. 泉水苯胺类低浓度加标精密度试验数据表

化合物	样品编号						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	SD (µg/L)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6				
苯胺	2.3	2.0	1.9	1.6	1.6	1.6	1.8	2.0	0.28	15.4
3-硝基苯胺	1.6	1.7	1.6	1.7	1.8	1.8	1.7	2.0	0.09	5.3
4-氯苯胺	1.9	2.2	2.1	2.2	1.6	2.4	2.1	2.0	0.28	13.5
3-氯苯胺	1.7	2.2	2.0	2.2	1.8	2.1	2.0	2.0	0.20	10.0
联苯胺	1.5	1.6	1.6	1.6	1.5	1.5	1.6	2.0	0.02	1.3
4-硝基苯胺	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.01	0.5
2,4-二硝基苯胺	2.0	2.1	2.1	2.1	2.0	2.0	2.0	2.0	0.04	2.0
2,6-二氯-4-硝基苯胺	2.3	2.0	1.9	1.6	1.6	1.6	2.1	2.0	0.28	13.5

表 5. 18. 景观水苯胺类中浓度加标精密度试验数据表

化合物	样品编号						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	SD (µg/L)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6				
苯胺	39.9	40.6	32.1	41.2	41.1	38.0	38.8	40.0	3.5	9.0
3-硝基苯胺	39.1	39.7	37.7	40.2	40.2	39.5	39.4	40.0	0.9	2.3
4-氯苯胺	40.7	41.4	35.7	42.1	41.7	40.3	40.3	40.0	2.4	6.0
3-氯苯胺	41.1	41.7	35.8	42.3	42.1	40.6	40.6	40.0	2.4	5.9
联苯胺	38.6	39.2	37.2	39.8	39.7	32.8	37.9	40.0	2.7	7.1
4-硝基苯胺	38.5	39.1	37.3	39.7	39.7	37.0	38.6	40.0	1.2	3.1
2,4-二硝基苯胺	39.2	39.8	37.9	40.3	40.4	38.8	39.4	40.0	1.0	2.5
2,6-二氯-4-硝基苯胺	38.9	39.6	37.6	40.1	40.0	39.5	39.3	40.0	0.9	2.3

表 5. 19. 生活污水苯胺类高浓度加标精密度试验数据表

化合物	样品编号						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	SD (µg/L)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6				
苯胺	74.1	71.7	74.3	73.2	74.2	74.5	73.7	80.0	1.1	1.5
3-硝基苯胺	79.4	74.8	79.9	78.3	79.8	79.9	78.7	80.0	2.0	2.5
4-氯苯胺	81.6	77.3	82.4	80.8	82.0	82.2	81.1	80.0	1.9	2.3
3-氯苯胺	82.4	78.1	83.2	81.5	82.8	83.1	81.9	80.0	1.9	2.3
联苯胺	77.5	72.9	77.8	76.4	77.7	77.8	76.7	80.0	1.9	2.5
4-硝基苯胺	77.6	73.0	77.9	76.6	78.0	78.1	76.9	80.0	2.0	2.6
2,4-二硝基苯胺	80.0	75.3	80.3	78.9	80.4	80.5	79.2	80.0	2.0	2.5
2,6-二氯-4-硝基苯胺	80.5	75.9	80.9	79.4	81.0	81.1	79.8	80.0	2.0	2.5

表 5. 20. 纺织企业排水苯胺类高浓度加标精密度试验数据表

化合物	样品编号						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	SD (µg/L)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6				
苯胺	68.3	64.5	79.1	59.7	75.1	76.9	70.6	80.0	7.67	10.9
3-硝基苯胺	78.8	78.5	80.2	76.2	76.6	77.7	78.0	80.0	1.47	1.9
4-氯苯胺	76.0	79.3	82.2	74.5	77.6	78.8	78.1	80.0	2.70	3.5
3-氯苯胺	75.8	78.1	80.9	73.6	78.5	77.7	77.4	80.0	2.47	3.2
联苯胺	78.0	76.8	84.9	78.4	83.5	78.2	80.0	80.0	3.35	4.2
4-硝基苯胺	81.1	82.6	90.1	85.2	89.2	82.3	85.1	80.0	3.79	4.5
2,4-二硝基苯胺	79.5	80.0	80.4	78.4	78.6	79.4	79.4	80.0	0.79	1.0
2,6-二氯-4-硝基苯胺	77.2	77.8	80.2	76.8	77.3	77.2	77.7	80.0	1.24	1.6

表 5. 21. 石化企业 1 号废水苯胺类高浓度加标精密度试验数据表

化合物	样品编号						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	SD (µg/L)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6				
苯胺	102	102	101	105	102	104	103	80.0	1.6	1.5
3-硝基苯胺	86.9	84.3	83.6	88.3	84.2	87.6	85.8	80.0	2.0	2.3
4-氯苯胺	80.9	77.6	77.6	81.2	77.8	80.7	79.3	80.0	1.8	2.3
3-氯苯胺	85.0	88.1	77.2	77.6	78.3	71.5	79.6	80.0	6.0	7.5
联苯胺	89.1	80.9	80.5	82.5	84.5	86.5	84.0	80.0	3.4	4.0
4-硝基苯胺	85.5	85.1	82.2	88.9	82.7	86.4	85.1	80.0	2.5	2.9
2,4-二硝基苯胺	150	141	140	144	140	145	143	80.0	7.7	2.7
2,6-二氯-4-硝基苯胺	84.1	80.7	80.7	84.4	81.3	84.5	82.6	80.0	1.9	2.3

表 5. 22. 石化企业 2 号废水苯胺类高浓度加标精密度试验数据表

化合物	样品编号						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	SD (µg/L)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6				
苯胺	42.9	42.7	42.7	41.3	42.8	41.5	42.3	40.0	0.7	1.7
3-硝基苯胺	45.3	43.7	45.3	43.9	45.5	44.0	44.6	40.0	0.8	1.8
4-氯苯胺	44.5	42.8	44.1	42.7	44.0	42.4	43.4	40.0	0.9	2.0
3-氯苯胺	47.5	42.8	44.9	44.1	47.7	43.6	45.1	40.0	2.1	4.6
联苯胺	44.0	46.7	44.0	42.7	44.1	42.7	44.0	40.0	1.4	3.3
4-硝基苯胺	44.9	43.6	44.8	43.7	45.0	43.7	44.3	40.0	0.7	1.5
2,4-二硝基苯胺	79.3	76.5	78.5	77.9	79.9	77.8	78.3	40.0	1.2	1.5
2,6-二氯-4-硝基苯胺	44.8	43.3	44.8	43.5	44.9	43.5	44.1	40.0	0.8	1.7

小结：实验室内的数据显示，泉水低浓度加标实验相对标准偏差为 0.5%~15.4%，景观水中浓度实验相对标准偏差为 2.9%~9.0%，石化企业 2 号废水中浓度加标实验相对标准偏差为 1.5%~4.6%，生活污水高浓度加标实验相对标准偏差为 1.5%~2.6%，纺织企业排水高浓度加标实验相对标准偏差 1.0%~10.9%，石化企业 1 号废水高浓度加标实验相对标准偏差为 1.5%~7.5%。相较于空白加标实验，基体加标有相似的结论，即加标量增加后，样品分析的重现性会得到提高。虽然，基体加标受到样本背景的干扰，但中、高浓度加标后相对标准偏差除仍然<15%，低浓度加标后相对标准偏差除仍然<20%。说明本方法有良好的重现性，即精密度。

5.10.2 准确度实验

与方法精密度一致，准确度实验也进行了空白加标和基体加标试验，样品选择方式和加标量，以及样品数量均参考精密度实验进行（详见表 5.23）。

由于不能购买到含苯胺类化合物的标准水样，因此，以实际样品加标的方式进行实验室内的准确度试验。其中实验室用水为空白，采取加标方式配制低、中、高三个浓度进行实验室内的准确度实验。配制含各目标化合物浓度（以苯胺计）分别为 2.0、40.0 和 80.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品，各平行测定 6 次，分别计算平行样品的平均值和回收率，结果见表 5.24~表 5.26。

然后，再以泉水、景观水、生活污水、某纺织企业排水和某石化行业废水作为实际样品进行准确度实验，测定结果见表 5.27~表 5.32，测定次数和加标量见表 5.23。

表 5.23 准确度实验内容和加标量

样本基体	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	测定次数
实验用水	2.0	6
实验用水	40.0	6
实验用水	80.0	6
泉水	2.0	6
景观水	40.0	6
生活污水	80.0	6
纺织企业排水	80.0	6
石化企业排水 1	80.0	6
石化企业排水 2	40.0	6

表 5. 24. 实验用水低浓度加标苯胺类准确度试验数据表

平行样品编号		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	1.4	N.D.	1.7	N.D.	1.9	N.D.	1.6	N.D.	1.8	N.D.	2.3	N.D.	2.4	N.D.	2.4
	2	N.D.	1.4	N.D.	1.9	N.D.	2.1	N.D.	1.7	N.D.	1.7	N.D.	2.2	N.D.	2.3	N.D.	2.4
	3	N.D.	1.5	N.D.	1.7	N.D.	1.8	N.D.	1.6	N.D.	1.7	N.D.	2.2	N.D.	2.3	N.D.	2.3
	4	N.D.	1.3	N.D.	1.7	N.D.	1.6	N.D.	1.6	N.D.	1.7	N.D.	2.2	N.D.	2.3	N.D.	2.3
	5	N.D.	1.5	N.D.	1.8	N.D.	1.7	N.D.	1.5	N.D.	1.7	N.D.	2.3	N.D.	2.4	N.D.	2.4
	6	N.D.	1.3	N.D.	1.7	N.D.	1.6	N.D.	1.7	N.D.	1.8	N.D.	2.3	N.D.	2.4	N.D.	2.4
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	1.4	N.D.	1.7	N.D.	1.8	N.D.	1.6	N.D.	1.7	N.D.	2.2	N.D.	2.4	N.D.	2.4
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0	
加标回收率 P_i (%)		70.0		87.1		88.9		81.0		87.1		112		118		118	

表 5. 25. 实验用水中浓度加标苯胺类准确度试验数据表

平行样品编号		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2, 6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	41.2	N.D.	39.0	N.D.	40.0	N.D.	40.3	N.D.	32.5	N.D.	36.9	N.D.	39.4	N.D.	39.4
	2	N.D.	39.5	N.D.	39.3	N.D.	40.3	N.D.	38.2	N.D.	31.0	N.D.	39.0	N.D.	36.8	N.D.	39.2
	3	N.D.	37.6	N.D.	39.4	N.D.	40.7	N.D.	41.6	N.D.	32.4	N.D.	37.4	N.D.	39.1	N.D.	39.9
	4	N.D.	38.3	N.D.	39.9	N.D.	40.2	N.D.	40.5	N.D.	31.8	N.D.	36.9	N.D.	39.0	N.D.	39.9
	5	N.D.	38.0	N.D.	36.5	N.D.	40.7	N.D.	41.5	N.D.	33.0	N.D.	37.0	N.D.	38.9	N.D.	40.6
	6	N.D.	38.3	N.D.	39.4	N.D.	40.6	N.D.	40.2	N.D.	32.2	N.D.	37.4	N.D.	39.2	N.D.	40.0
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	38.8	N.D.	38.9	N.D.	40.4	N.D.	40.4	N.D.	32.2	N.D.	37.4	N.D.	38.7	N.D.	39.8
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0	
加标回收率 P_i (%)		97.0		97.3		101		101		80.5		93.5		96.8		99.5	

表 5.26. 实验用水高浓度加标苯胺类准确度试验数据表

平行样品编号		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2, 6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	79.5	N.D.	84.3	N.D.	86.4	N.D.	86.9	N.D.	79.4	N.D.	80.6	N.D.	83.3	N.D.	84.3
	2	N.D.	80.5	N.D.	84.3	N.D.	86.3	N.D.	86.7	N.D.	79.4	N.D.	80.6	N.D.	83.1	N.D.	84.3
	3	N.D.	83.3	N.D.	94.1	N.D.	90.3	N.D.	90.5	N.D.	79.2	N.D.	80.2	N.D.	82.5	N.D.	83.5
	4	N.D.	86.2	N.D.	83.7	N.D.	87.7	N.D.	83.3	N.D.	79.5	N.D.	80.4	N.D.	82.7	N.D.	83.9
	5	N.D.	79.0	N.D.	83.9	N.D.	84.9	N.D.	87.9	N.D.	79.6	N.D.	80.2	N.D.	83.2	N.D.	84.1
	6	N.D.	81.4	N.D.	84.7	N.D.	86.9	N.D.	87.1	N.D.	79.9	N.D.	81	N.D.	83.6	N.D.	84.7
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	81.7	N.D.	85.8	N.D.	87.1	N.D.	87.1	N.D.	79.5	N.D.	80.5	N.D.	83.1	N.D.	84.1
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0	
加标回收率 P_i (%)		102		107		109		109		99.4		101		104		105	

小结：实验室内验证数据表明：目标化合物的准确度结果，实验室用水加标量为 $2.00\mu\text{g/L}$ 时，苯胺类化合物回收率为 $70.0\% \sim 118\%$ ；实验室用水加标量为 $40.0\mu\text{g/L}$ 时，加标回收率为 $80.5\% \sim 101\%$ ；实验室用水加标量 $80.0\mu\text{g/L}$ 时，回收率为 $99.4\% \sim 109\%$ 。

表 5.27 苯胺类准确度试验数据表（泉水）

平行样品编号		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	2.3	N.D.	1.6	N.D.	1.9	N.D.	1.7	N.D.	1.5	N.D.	2.0	N.D.	2.0	N.D.	2.3
	2	N.D.	2.0	N.D.	1.7	N.D.	2.2	N.D.	2.2	N.D.	1.6	N.D.	2.0	N.D.	2.1	N.D.	2.0
	3	N.D.	1.9	N.D.	1.6	N.D.	2.1	N.D.	2.0	N.D.	1.6	N.D.	2.0	N.D.	2.1	N.D.	1.9
	4	N.D.	1.6	N.D.	1.7	N.D.	2.2	N.D.	2.2	N.D.	1.6	N.D.	2.0	N.D.	2.1	N.D.	1.6
	5	N.D.	1.6	N.D.	1.8	N.D.	1.6	N.D.	1.8	N.D.	1.5	N.D.	2.0	N.D.	2.0	N.D.	1.6
	6	N.D.	1.6	N.D.	1.8	N.D.	2.4	N.D.	2.1	N.D.	1.5	N.D.	2.0	N.D.	2.0	N.D.	1.6
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	1.8	N.D.	1.7	N.D.	2.1	N.D.	2.0	N.D.	1.6	N.D.	2.0	N.D.	2.0	N.D.	2.1
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0	
加标回收率 P_i (%)		91.0		85.5		104		100		77.5		98.5		102		104	

表 5. 28. 苯胺类准确度试验数据表（景观水）

平行样品编号		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2, 6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	39.9	N.D.	39.1	N.D.	40.7	N.D.	41.1	N.D.	38.6	N.D.	38.5	N.D.	39.2	N.D.	38.9
	2	N.D.	40.6	N.D.	39.7	N.D.	41.4	N.D.	41.7	N.D.	39.2	N.D.	39.1	N.D.	39.8	N.D.	39.6
	3	N.D.	32.1	N.D.	37.7	N.D.	35.7	N.D.	35.8	N.D.	37.2	N.D.	37.3	N.D.	37.9	N.D.	37.6
	4	N.D.	41.2	N.D.	40.2	N.D.	42.1	N.D.	42.3	N.D.	39.8	N.D.	39.7	N.D.	40.3	N.D.	40.1
	5	N.D.	41.1	N.D.	40.2	N.D.	41.7	N.D.	42.1	N.D.	39.7	N.D.	39.7	N.D.	40.4	N.D.	40.0
	6	N.D.	38.0	N.D.	39.5	N.D.	40.3	N.D.	40.6	N.D.	32.8	N.D.	37	N.D.	38.8	N.D.	39.5
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	38.8	N.D.	39.4	N.D.	40.3	N.D.	40.6	N.D.	37.9	N.D.	38.6	N.D.	39.4	N.D.	39.3
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0	
加标回收率 P_i (%)		97.0		98.5		101		102		94.8		96.5		98.5		98.3	

表 5.29. 苯胺类准确度试验数据表（污水厂出水）

平行样品编号		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2, 6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	74.1	N.D.	79.4	N.D.	81.6	N.D.	82.4	N.D.	77.5	N.D.	77.6	N.D.	80.0	N.D.	80.5
	2	N.D.	71.7	N.D.	74.8	N.D.	77.3	N.D.	78.1	N.D.	72.9	N.D.	73.0	N.D.	75.3	N.D.	75.9
	3	N.D.	74.3	N.D.	79.9	N.D.	82.4	N.D.	83.2	N.D.	77.8	N.D.	77.9	N.D.	80.3	N.D.	80.9
	4	N.D.	73.2	N.D.	78.3	N.D.	80.8	N.D.	81.5	N.D.	76.4	N.D.	76.6	N.D.	78.9	N.D.	79.4
	5	N.D.	74.2	N.D.	79.8	N.D.	82.0	N.D.	82.8	N.D.	77.7	N.D.	78.0	N.D.	80.4	N.D.	81.0
	6	N.D.	74.5	N.D.	79.9	N.D.	82.2	N.D.	83.1	N.D.	77.8	N.D.	78.1	N.D.	80.5	N.D.	81.1
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	73.7	N.D.	78.7	N.D.	81.1	N.D.	81.9	N.D.	76.7	N.D.	76.9	N.D.	79.2	N.D.	79.8
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0	
加标回收率 P_i (%)		92.1		98.4		101		102		95.9		96.1		99.0		99.8	

表 5. 30. 苯胺类准确度试验数据表（纺织企业排水）

平行样品编号		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2, 6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	68.3	N.D.	78.8	N.D.	76.0	N.D.	75.8	N.D.	78.0	N.D.	81.1	N.D.	79.5	N.D.	77.2
	2	N.D.	64.5	N.D.	78.5	N.D.	79.3	N.D.	78.1	N.D.	76.8	N.D.	82.6	N.D.	80.0	N.D.	77.8
	3	N.D.	79.1	N.D.	80.2	N.D.	82.2	N.D.	80.9	N.D.	84.9	N.D.	90.1	N.D.	80.4	N.D.	80.2
	4	N.D.	59.7	N.D.	76.2	N.D.	74.5	N.D.	73.6	N.D.	78.4	N.D.	85.2	N.D.	78.4	N.D.	76.8
	5	N.D.	75.1	N.D.	76.6	N.D.	77.6	N.D.	78.5	N.D.	83.5	N.D.	89.2	N.D.	78.6	N.D.	77.3
	6	N.D.	76.9	N.D.	77.7	N.D.	78.8	N.D.	77.7	N.D.	78.2	N.D.	82.3	N.D.	79.4	N.D.	77.2
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	70.6	N.D.	78.0	N.D.	78.1	N.D.	77.4	N.D.	80.0	N.D.	85.1	N.D.	79.4	N.D.	77.7
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0	
加标回收率 P_i (%)		88.3		97.5		97.6		96.8		100		106		99.3		97.1	

表 5. 31. 苯胺类准确度试验数据表 (石化企业废水 1)

平行样品编号		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	26.4	102	N.D.	86.9	N.D.	80.9	N.D.	85.0	N.D.	89.1	N.D.	85.5	69.6	150	N.D.	84.1
	2	32.5	102	N.D.	84.3	N.D.	77.6	N.D.	88.1	N.D.	80.9	N.D.	85.1	59.2	141	N.D.	80.7
	3	30.9	101	N.D.	83.6	N.D.	77.6	N.D.	77.2	N.D.	80.5	N.D.	82.2	69.1	140	N.D.	80.7
	4	30.6	105	N.D.	88.3	N.D.	81.2	N.D.	77.6	N.D.	82.5	N.D.	88.9	55.1	144	N.D.	84.4
	5	29.9	102	N.D.	84.2	N.D.	77.8	N.D.	78.3	N.D.	84.5	N.D.	82.7	54.2	140	N.D.	81.3
	6	26.4	104	N.D.	87.6	N.D.	80.7	N.D.	71.5	N.D.	86.5	N.D.	86.4	63.5	145	N.D.	84.5
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		29.5	102.7	N.D.	85.8	N.D.	79.3	N.D.	79.6	N.D.	84.0	N.D.	85.1	61.8	143.1	N.D.	82.6
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0	
加标回收率 P_i (%)		91.5		107		99.1		99.5		105		106		102		103	

表 5. 32. 苯胺类准确度试验数据表（石化企业废水 2）

平行样品编号		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2, 6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	42.9	N.D.	45.3	N.D.	44.5	N.D.	47.5	N.D.	44.0	N.D.	44.9	44.0	79.3	N.D.	44.8
	2	N.D.	42.7	N.D.	43.7	N.D.	42.8	N.D.	42.8	N.D.	46.7	N.D.	43.6	45.5	76.5	N.D.	43.3
	3	N.D.	42.7	N.D.	45.3	N.D.	44.1	N.D.	44.9	N.D.	44.0	N.D.	44.8	44.4	78.5	N.D.	44.8
	4	N.D.	41.3	N.D.	43.9	N.D.	42.7	N.D.	44.1	N.D.	42.7	N.D.	43.7	42.4	77.9	N.D.	43.5
	5	N.D.	42.8	N.D.	45.5	N.D.	44.0	N.D.	47.7	N.D.	44.1	N.D.	45.0	41.2	79.9	N.D.	44.9
	6	N.D.	41.5	N.D.	44.0	N.D.	42.4	N.D.	43.6	N.D.	42.7	N.D.	43.7	42.0	77.8	N.D.	43.5
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	42.3	N.D.	44.6	N.D.	43.4	N.D.	45.1	N.D.	44.0	N.D.	44.3	43.3	78.3	N.D.	44.1
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0	
加标回收率 P_i (%)		106		112		109		113		110		111		87.7		110	

小结：实验室内验证数据表明：目标化合物的准确度结果，泉水中加标量为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 时，苯胺类化合物回收率为 77.5%~104%；景观水加标量为 40.0 $\mu\text{g/L}$ 时，加标回收率为 94.8%~102%；石化企业废水 2 加标量为 40.0 $\mu\text{g/L}$ 时，加标回收率为 87.7%~111%；污水厂出水中加标量 80.0 $\mu\text{g/L}$ 时，回收率为 92.4%~106%；纺织厂排水中加标量 80.0 $\mu\text{g/L}$ 时，回收率为 88.3%~106%；石化企业废水 1 加标量 80.0 $\mu\text{g/L}$ 时，回收率为 91.5%~107%。

5.11 质量控制和质量保证

5.11.1 空白

实验用器皿等使用前用二氯甲烷充分荡洗。在样品分析完成后各类器皿用丙酮洗涤 2 次后，再以洗涤剂、自来水和纯水洗涤后烘干。

每分析一批（或 20 个）样品至少做一个全流程空白，空白结果应小于方法检出限。

全程序空白除无实际样品外，按照与样品分析相同的操作步骤进行样品制备、前处理仪器分析和数据处理。

5.11.2 平行样

每批样品应至少测定 5% 的平行样品，样品数量少于 20 个时，应至少测定一个平行双样。当测定结果为 10 倍检出限以内（包括 10 倍检出限），根据六家实验室间的比对数据和实验室内结果来看，低加标相对偏差范围 14.3%~35.5%，确定当测定结果为 10 倍检出限以内（包括 10 倍检出限），测定结果的相对偏差应 \leq 50%；当测定结果为 10 倍检出限以上，根据中高浓度相对偏差范围 1.3%~10.4%，确定当测定结果大于 10 倍检出限，测定结果的相对偏差应 \leq 30%。

5.11.3 校准

由于本方法研究在测定化合物如苯胺、3-硝基苯胺、4-氯苯胺、3-氯苯胺、联苯胺、4-硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺、2,6-二氯-4-硝基苯胺等，采用了工作曲线的方式，方法验证过程中，当苯胺、3-硝基苯胺、4-氯苯胺、3-氯苯胺、联苯胺、4-硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺、2,6-二氯-4-硝基苯胺等物质的浓度范围为 1.0~80.0 $\mu\text{g/L}$ 时，各验证单位的相关系数见表 5.33。因此最终确定标准曲线相关系数均应大于或等于 0.990。

表 5.33. 六家实验室标准曲线相关系数

化合物	1	2	3	4	5	6
苯胺	0.985	0.998	0.998	0.999	0.999	0.998
3-硝基苯胺	0.995	0.997	0.998	0.999	0.996	0.997
4-氯苯胺	0.994	0.997	0.997	0.995	0.998	0.995
3-氯苯胺	0.987	0.996	0.997	0.999	0.998	0.992
联苯胺	0.999	0.992	0.993	0.997	0.996	0.992
4-硝基苯胺	0.999	0.992	0.998	0.998	0.997	0.994
2,4-二硝基苯胺	0.999	0.997	0.999	0.999	0.997	0.994
2,6-二氯-4-硝基苯胺	0.999	0.998	0.997	0.999	0.998	0.994

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 基本情况

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），组织六家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度、准确度及实际样品加标回收率等。

六家实验室分别为：湖南省环境监测中心站、湖北省环境监测中心站、珠江流域水环境监测中心、湘潭市环境保护监测站、工业和信息化部电子第五研究所、株洲市环境监测中心站。参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况，见附件一《方法验证报告》。

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，组织六家有资质的实验室，按照“水质 苯胺类化合物的测定 液相色谱法”（草案）中样品分析的全部步骤进行分析和方法验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按照要求完成方法验证报告。

方法检出限、测定下限、精密度、准确度等方法特性指标均按照 HJ 168-2010 附录 A 的规定进行验证，验证结果符合方法特性的要求。考虑到比对实验数据的一致性，以及邮寄成本，实验室用水、实验中所用到的溶剂和样品瓶等耗品耗材由各实验室自行准备；景观水、污水处理厂废水、企业废水等样本和标准物质由国家环境分析测试中心提供。实验用样本和标准品由联系人负责接收，测定数据报告通过联系人寄出。

表 6.1 实验比对内容和单位联系人

实验室名称	湖南省环境监测中心站	珠江流域水环境监测中心	工业和信息化部电子第五研究所	湖北省环境监测中心站	株洲市环境监测中心站	湘潭市环境保护监测站
联系人	朱颖	张荧	黄秋鑫	李爱民	李世蓉	徐晓宇

样品发放分为两次，一次为 2013 年 12 月，包含地下水、景观水和生活污水，另一次为 2016 年 4 月，样品为纺织企业排水。标准物质为包含 8 种苯胺类目标物的混合标准溶液，浓度为 10.0 mg/ml。

6.2 方法验证过程

6.2.1 方法验证前期准备

通过筛选确定有资质方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，确保参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

6.2.2 方法检出限、检出下限验证

按照“水质 苯胺类化合物的测定 液相色谱法”（草案）中样品分析的全部步骤进行分析，按 HJ 168-2010 附录 A 中检出限的计算公式得出方法检出限。最终方法的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。测定下限为检出限值的 4 倍。

6.2.3 精密度验证

以实验室用水作为代表性水样，进行水样加标回收实验，添加浓度为低、中、高三个浓度，详见《方法验证报告》，每个浓度测试 6 个平行样品，计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差等。实际样品采用准确度验证的样品进行，统计计算方法与空白水质样品加标的计算方法相同。

6.2.4 准确度验证

选择泉水、景观水、生活污水厂出水和某纺织企业排水样品各一个，作为实际样品精度和准确度实验代表水质。泉水为地下水代表，采样时间为 2013 年 11 月，采集点为北京市某山区，长期有附近居民收集泉水用于饮用。景观水为地表水代表，采样时间为 2013 年 11 月采集，采集点为北京某公园景观水，该公园为遗址公园，河流为原护城河遗址，水质较清澈透明，呈微弱黄绿色，有小鱼生存，河道周围有居民区、医院和高校。生活污水选取北京某再生水厂污水处理出水为生活污水代表样品，于 2013 年 11 月进行采集，该再生水厂处理的废水主要为生活污水代表，每天可生产 6 万立方米再生水。纺织企业排水采自山东省某纺织企业排水，于 2016 年 3 月进行采集。上述四种样品中，加标量依次为：泉水——2.0 $\mu\text{g/L}$ ，

景观水——40.0 μg/L；生活污水——80.0 μg/L，企业排水—— 80.0 μg/L。由于不能购买到含苯胺类化合物的标准水样，因此，以实际样品加标进行实验室间的准确度试验。

6.3 方法验证结论

见附件一《方法验证报告》。

7 与开题报告的差异说明

2012年5月开题论证会上，标准题目由《水质 苯胺类的测定 液相色谱法》改为《水质 苯胺类化合物的测定 液相色谱法》。2016年9月征求意见稿审查会上，标题被修改为《水质 苯胺类化合物的测定 液液萃取/液相色谱法》，其他与开题报告无差异。

8 标准实施建议

本标准配套《地表水环境质量标准》以及地方或行业污水排放标准的监测方法标准。对于工业废水和生活污水中8种苯胺类化合物的测定可满足环境质量标准要求；但是在测定地表水时，联苯胺测得数据仅提供参考价值。

9 参考文献

- [1] 《地表水环境质量标准》（GB 3838-2012）。
- [2] 《生活饮用水卫生规范》，中华人民共和国卫生部，2001年。
- [3] 《水和废水标准检验法》（第15版），中国建筑工业出版社，1985年。
- [4] 《灌溉水中甲苯、二甲苯、异丙苯和苯胺限量》（GB22574-2008）。
- [5] 《江苏省纺织染整工业水污染物排放标准》（DB32/670-2004）。
- [6] 《北京市水污染物排放标准》（DB11/307-2005）。
- [7] 《化学合成类制药工业水污染物排放标准》（GB21904-2008）。
- [8] 《纺织染整工业水污染物排放标准》（GB4287-2012）。
- [9] 《航天推进剂水污染物排放标准》（GB14374-93）。
- [10] 《化妆品工业水污染物排放标准》（GB4278-1992）。
- [11] 《石油化学工业污染物排放标准》（HJ 31571-2015）。
- [12] EPA Method 8131 Aniline and Selected Derivatives by Gas Chromatograph.
- [13] EN 14362-1-2003 Textiles – Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants.
- [14] 台湾《水中半挥发性有机化合物检测方法-气相层析质谱仪法》。
- [15] EPA Method 3510c Separatory funnel Liquid-liquid extraction.
- [16] EPA Method 3520c Continuous liquid-liquid extraction.
- [17] EPA Method 3620c Florisil cleanup.
- [18] EPA Method 3640a Gel-permeation cleanup.
- [19] EPA Method 8000b Determinative chromatographic separations.
- [20] 水质 苯胺类化合物的测定 N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法（GB 11889-89）。
- [21] 水质 苯胺类化合物的测定 气相色谱-质谱法（征求意见稿）。
- [22] 《水和废水监测分析方法》第四版中 C 类方法液相色谱法。
- [23] 代喜斌, 李海燕, 《液相微萃取-毛细管电泳联用对汗液基质中 4 种芳香胺的同时测定》, [J]分析测试学报, 29 (10):1025-1029。
- [24] 肖道清, 陈少鸿, 朱晓艳等, 《固相萃取/气相色谱-质谱法对接触食品的塑料制品中 24 种芳香族伯胺迁移量的同时测定》, [J]分析测试学报, 28 (10):1155-1159。
- [25] 宋艳涛, 王正萍, 王琳, 《固相微萃取气相色谱法测定废水中三乙胺和苯胺》, [J]环境监测管理与技术, 17 (1): 37-38。
- [26] 《国家环境保护标准制修订项目计划管理办法》（环办[2010]86号）。
- [27] 《标准化工作导则》（GB/T1.1-2000）。
- [28] 《标准编写规则第 4 部分：化学分析方法》（GB/T20001.4-2001）。
- [29] 《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）。
- [30] EPA Method 8270D. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography-Mass Spectrometry
- [31] EPA Method 8325. Solvent Extractable Nonvolatile Compounds by High Performance Liquid Chromatography/Particle Beam/Mass Spectrometry (HPLC/PB/MS)
- [32] EPA Method 553. Determination of benzidines and nitrogen-containing pesticides in water by liquid-liquid extraction or liquid-solid extraction and reverse phase high performance liquid chromatography/particle beam/mass spectrometry

- [33] Archana Jain, Kishan Reddy-Noone, Aradhana K.K.V. Pillai, et al. Conversion to isothiocyanates via dithiocarbamates for the determination of aromatic primary amines by headspace-solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 801: 48–58
- [34] Margarita Aznar, Elena Canellas, Cristina Nerín. Quantitative determination of 22 primary aromatic amines by cation-exchange solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216: 5176–5181
- [35] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法 (第四版增补版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002

附一

方法验证报告

方法名称：水质 苯胺类化合物的测定 液液萃取/液相色谱法

项目主编单位：国家环境分析测试中心

验证单位：湖南省环境监测中心站、珠江流域水环境监测中心、工业和信息化部电子第五研究所、湖北省环境监测中心站、株洲市环境监测中心站、湘潭市环境保护监测站

项目负责人及职称：张秀蓝（副研究员）

通讯地址：北京市朝阳区育慧南路1号 电话：（010）84665755

报告编写人及职称：张秀蓝（副研究员）

报告日期：2016 年 11 月 30 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，组织六家有资质的实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况，见附表 1-1-1~附表 1-1-3。

附表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析年限
1	湖南省环境监测中心站	朱颖	女	26	助理工程师	分析化学	2
2	珠江流域水环境监测中心	张荧	女	30	工程师	环境科学	6
		刘昕宇	男	46	高级工程师	分析化学	24
		刘胜玉	男	35	工程师	生物化工	10
		李逸	男	35	工程师	分析化学	12
		魏立菲	女	27	助理工程师	制药化学技术	3
3	工业和信息化部电子第五研究所	黄秋鑫	男	30	工程师	环境科学	6
		雷敏	女	29	助理工程师	分析化学	5
		刘丽	女	32	工程师	分析化学	8
		姜涛	男	29	工程师	环境科学	6
4	湖北省环境监测中心站	李爱民	男	36	工程师	分析化学	14
		贺小敏	女	32	工程师	分析化学	10
		杨金泉	女	28	助理工程师	分析化学	5
5	株洲市环境监测中心站	杨毕	女	42	实验师	环境监测分析	21
		娄涛	女	41	高级工程师	环境监测分析	20
		吕鹂	女	38	实验师	环境工程	19
		李世荣	男	28	助理实验师	环境工程	5
6	湘潭市环境保护监测站	刘可	女	32	工程师	分析化学	10
		徐晓宇	男	33	工程师	应用化学	10
		王钊	男	29	助理工程师	分析化学	3

附表 1-1-2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
液相色谱仪	Agilent1200	G2170BA	已校测量范围 190nm-800nm	湖南省环境监测中心站
液相色谱仪	Agilent1260	DEAB806712	检定合格（广州计量检测技术研究院）	珠江流域水环境监测中心
液相色谱仪	Shimadzu LC-MS 2020		检定合格（广州计量检测技术研究院）	工业和信息化部电子第五研究所
高效液相色谱仪	Agilent1200LC	DE62967893	检定合格（湖北省计量科学研究院）	湖北省环境监测中心站
液相色谱仪	Agilent1200LC		检定合格（湖南省计量科学研究院）	株洲市环境监测中心站
岛津液相色谱仪	SH150-1000	C21014317856CD	经计量检定合格测量范围 190nm-800nm	湘潭市环境保护监测站

附表 1-1-3 参加验证单位试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
甲醇	HPLC 级	无	色谱纯
乙酸	HPLC 级	无	
乙酸铵	AR	无	
二氯甲烷	HPLC 级	无	色谱纯
乙酸	Sigma-aldrich、2.5L	无	色谱纯
乙酸铵	Sigma-aldrich、500g	无	
甲醇	TEDIA、4L	无	色谱纯
乙腈	TEDIA、4L	无	色谱纯
二氯甲烷	OCEANPAK、4L	无	色谱纯
氢氧化钠	天津市大茂化学试剂厂、500g	无	优级纯
氯化钠	广州牌、500g	无	分析纯
无水硫酸钠	广州牌、500g	马弗炉中 500℃灼烧 4 小时	分析纯
抗坏血酸	天津市大茂化学试剂厂、25g	无	分析纯
乙酸	CNW、250ml	无	色谱纯
乙酸铵	CNW、100g	无	色谱纯
甲醇	CNW、4L	无	色谱纯
乙腈	CNW、4L	无	色谱纯
二氯甲烷	CNW、4L	无	色谱纯

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-2-1 湖南省环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖南省环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品 编号	苯胺	3-硝基苯 胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯 胺	2,4-二硝 基苯胺	2,6-二氯 -4-二硝基 苯胺	
测定 结果 (μg /L)	1	1.4	3.1	2.0	1.9	2.7	2.9	3.0	2.9
	2	1.5	3.1	2.1	2.0	2.7	3.0	3.0	3.3
	3	1.5	3.1	2.0	1.9	2.7	2.9	3.0	3.1
	4	1.4	3.0	2.1	2.0	2.7	3.0	3.0	3.1
	5	1.5	3.1	2.1	2.0	2.7	3.0	3.1	3.2
	6	1.4	3.1	2.1	2.0	2.7	3.0	3.0	3.2
	7	1.4	3.1	2.0	2.0	2.7	3.0	3.0	3.1
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)	1.4	3.1	2.1	2.0	2.7	3.0	3.0	3.1	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.06	0.03	0.06	0.06	0.03	0.03	0.03	0.12	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.4	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.8	0.4	0.8	0.8	0.4	0.4	0.4	1.6	
注：i 为实验室编号									

表 1-2-2 珠江流域水环境监测中心方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：珠江流域水环境监测中心

测试日期：2013-12-3

平行样品 编号	苯胺	3-硝基苯 胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯 胺	2,4-二硝 基苯胺	2,6-二氯 -4-二硝基 苯胺
测 定 结 果 (μg /L)	1	1.5	2.0	1.7	1.7	1.5	2.1	2.3
	2	1.4	2.1	1.7	1.7	1.7	2.2	2.3
	3	1.3	2.1	1.7	1.7	1.7	2.2	2.3
	4	1.3	2.1	1.9	1.8	1.7	2.2	2.3
	5	1.4	2.1	2.1	2.0	1.7	2.2	2.3
	6	1.4	2.2	2.1	1.9	1.7	2.2	2.3
	7	1.6	2.1	1.7	1.8	1.7	2.2	2.3
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)	1.4	2.1	1.8	1.8	1.7	2.2	2.3	2.3
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.10	0.06	0.18	0.10	0.09	0.04	0.03	0.04
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.4	0.2	0.6	0.4	0.3	0.2	0.1	0.2
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	1.6	0.8	2.4	1.6	1.2	0.8	0.4	0.8
注： i 为实验室编号								

表 1-2-3 工业和信息化部电子第五研究所方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：工业和信息化部电子第五研究所

测试日期： 2013-12-3

平行样品 编号	苯胺	3-硝基苯 胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯 胺	2,4-二硝 基苯胺	2,6-二氯 -4-二硝基 苯胺	
测 定 结 果 (μg /L)	1	0.4	2.2	1.4	1.4	1.2	2.1	2.2	2.4
	2	0.4	2.2	1.4	1.4	1.4	2.2	2.3	2.4
	3	0.3	2.2	1.4	1.4	1.4	2.2	2.2	2.5
	4	0.3	2.2	1.4	1.4	1.4	2.2	2.3	2.4
	5	0.4	2.2	1.5	1.4	1.4	2.2	2.3	2.4
	6	0.4	2.3	1.5	1.4	1.5	2.3	2.3	2.5
	7	0.4	2.2	1.5	1.4	1.4	2.2	2.3	2.5
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.4	2.2	1.4	1.4	1.4	2.2	2.3	2.4	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.05	0.04	0.03	0.03	0.08	0.04	0.04	0.06	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.2	0.2	0.1	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2	
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.8	0.8	0.4	0.4	1.2	0.8	0.8	0.8	
注： i 为实验室编号									

表 1-2-4 湖北省环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品 编号	苯胺	3-硝基苯 胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯 胺	2,4-二硝 基苯胺	2,6-二氯 -4-二硝基 苯胺	
测 定 结 果 (μg /L)	1	1.4	3.1	2.2	2.7	3.1	3.2	3.3	
	2	1.4	3.1	2.2	2.7	3.1	3.2	3.3	
	3	1.4	3.1	2.2	2.7	3.1	3.2	3.3	
	4	1.4	3.1	2.2	2.7	3.1	3.2	3.3	
	5	1.4	3.1	2.2	2.7	3.1	3.2	3.3	
	6	1.5	3.1	2.2	2.7	3.0	3.2	3.3	
	7	1.4	3.1	2.2	2.7	2.9	3.2	3.3	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1.4	3.1	2.2	2.7	3.1	3.2	3.3	3.3	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.02	0.01	0.02	0.03	0.06	0.01	0.01	0.01	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8	0.4	0.4	0.4	
注：i 为实验室编号									

表 1-2-5 株洲市环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：株洲市环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品 编号	苯胺	3-硝基苯 胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯 胺	2,4-二硝 基苯胺	2,6-二氯 -4-二硝基 苯胺	
测定 结果 (μg /L)	1	1.1	3.0	2.2	2.4	2.5	2.6	2.6	2.7
	2	1.2	3.2	2.0	2.3	2.6	2.9	2.9	2.9
	3	1.1	3.3	1.9	2.6	2.6	2.9	2.9	2.9
	4	1.1	3.2	1.9	2.4	2.7	2.9	2.9	2.9
	5	1.1	3.2	1.9	2.4	2.6	2.9	2.9	2.9
	6	1.0	3.2	1.9	2.4	2.6	2.9	2.9	2.9
	7	1.1	3.2	1.9	2.4	2.6	2.9	2.9	2.9
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1.1	3.2	2.0	2.4	2.6	2.8	2.9	2.9	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.04	0.07	0.10	0.10	0.06	0.09	0.10	0.10	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.2	0.3	0.4	0.4	0.2	0.3	0.4	0.4	
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.8	1.2	1.6	1.6	0.8	1.2	1.6	1.6	
注：i 为实验室编号									

表 1-2-6 湘潭市环境保护监测站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湘潭市环境保护监测站

测试日期：2013-12-3

平行样品 编号	苯胺	3-硝基苯 胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯 胺	2,4-二硝 基苯胺	2,6-二氯 -4-二硝基 苯胺	
测 定 结 果 (μg /L)	1	1.6	3.3	2.4	2.4	1.8	3.1	3.3	
	2	1.6	3.3	2.4	2.4	1.9	3.2	3.3	
	3	1.6	3.3	2.4	2.4	1.9	3.1	3.3	
	4	1.6	3.3	2.4	2.4	1.9	3.2	3.4	
	5	1.6	3.2	2.4	2.3	1.9	3.1	3.2	
	6	1.6	3.3	2.4	2.4	1.9	3.1	3.3	
	7	1.6	3.2	2.4	2.4	1.8	3.1	3.3	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1.6	3.3	2.4	2.4	1.9	3.1	3.3	3.2	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.01	0.03	0.02	0.02	0.04	0.04	0.05	0.05	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8	0.8	0.8	0.8	
注：i 为实验室编号									

小结：六家实验室的方法检出限依次为 0.1~0.4 $\mu\text{g}/\text{L}$, 0.1~0.6 $\mu\text{g}/\text{L}$, 0.1~0.3 $\mu\text{g}/\text{L}$, 0.1~0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$, 0.2~0.4 $\mu\text{g}/\text{L}$, 0.1~0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$, 定量下限依次为 0.4~1.6 $\mu\text{g}/\text{L}$, 0.4~2.4 $\mu\text{g}/\text{L}$, 0.4~1.2 $\mu\text{g}/\text{L}$, 0.4~0.8 $\mu\text{g}/\text{L}$, 1.0~1.6 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 0.4~0.16 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

1.3 方法精密度测试数据

表 1-3-1 湖南省环境监测中心站精密度测试数据 1

验证单位：湖南省环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		苯胺	3-硝基苯胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯胺	2,4-二硝基苯胺	2,6-二氯-4-二硝基苯胺
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.4	3.1	2.0	1.9	2.7	2.9	3.0	2.9
	2	1.5	3.1	2.1	2.0	2.7	3.0	3.0	3.3
	3	1.5	3.1	2.0	1.9	2.7	2.9	3.0	3.1
	4	1.4	3.0	2.1	2.0	2.7	3.0	3.0	3.1
	5	1.5	3.1	2.1	2.0	2.7	3.0	3.1	3.2
	6	1.4	3.1	2.1	2.0	2.7	3.0	3.0	3.2
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		1.4	3.1	2.1	2.0	2.7	3.0	3.0	3.1
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.05	0.03	0.07	0.06	0.03	0.03	0.03	0.13
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.8	1.3	2.5	2.6	1.0	1.7	1.4	4.4
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。									
注 2: i 为实验室编号。									

表 1-3-2 湖南省环境监测中心站精密度测试数据 2

验证单位：湖南省环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		苯胺	3-硝基苯胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯胺	2,4-二硝基苯胺	2,6-二氯-4-二硝基苯胺
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	38.5	39.7	41.1	41.1	33.1	38.3	39.6	40.4
	2	38.4	38.1	39.7	39.6	32.0	36.5	38.1	38.6
	3	38.6	39.4	40.9	40.9	32.7	37.8	39.2	40.1
	4	39.1	39.4	40.6	40.7	32.6	37.5	39.0	39.7
	5	38.0	39.3	40.5	40.5	32.7	37.6	39.0	39.8
	6	38.5	39.4	41.0	41.1	32.6	37.7	39.3	39.9
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		38.5	39.2	40.6	40.7	32.6	37.6	39.0	39.7
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.34	0.55	0.51	0.55	0.35	0.59	0.50	0.61
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.9	1.4	1.3	1.4	1.1	1.6	1.3	1.5
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。									

表 1-3-3 湖南省环境监测中心站精密度测试数据 3

验证单位：湖南省环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		苯胺	3-硝基苯胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯胺	2,4-二硝基苯胺	2,6-二氯-4-二硝基苯胺
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	81.7	84.4	85.9	85.7	79.6	81.2	83.2	84.1
	2	82.8	87.5	89.4	89.4	82.6	84.2	85.9	87.1
	3	82.8	87.7	88.9	89.1	82.9	83.8	85.7	86.5
	4	82.2	85.9	87.4	87.4	81.4	82.7	84.2	85.0
	5	83.0	86.7	88.2	88.3	82.2	83.5	85.1	86.0
	6	82.0	87.0	88.2	87.9	82.5	83.5	84.8	85.9
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		82.4	86.5	88.0	88.0	81.9	83.2	84.8	85.8
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.52	1.21	1.25	1.32	1.20	1.05	1.00	1.07
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.6	1.4	1.4	1.5	1.5	1.3	1.2	1.2
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。									

表 1-3-4 珠江流域水环境监测中心精密度测试数据 1

验证单位：珠江流域水环境监测中心

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		苯胺	3-硝基苯胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯胺	2,4-二硝基苯胺	2,6-二氯-4-二硝基苯胺
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.5	2.0	1.7	1.7	1.5	2.1	2.3	2.3
	2	1.4	2.1	1.7	1.7	1.7	2.2	2.3	2.3
	3	1.3	2.1	1.7	1.7	1.7	2.2	2.3	2.3
	4	1.3	2.1	1.9	1.8	1.7	2.2	2.3	2.3
	5	1.4	2.1	2.1	2.0	1.7	2.2	2.3	2.3
	6	1.4	2.2	2.1	1.9	1.7	2.2	2.3	2.4
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		1.4	2.1	1.9	1.8	1.7	2.2	2.3	2.3
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.08	0.06	0.19	0.11	0.10	0.05	0.04	0.04
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.7	2.9	10.0	6.1	5.9	2.3	1.7	1.7
注 1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。									
注 2：i 为实验室编号。									

表 1-3-5 珠江流域水环境监测中心精密度测试数据 2

验证单位：珠江流域水环境监测中心

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		苯胺	3-硝基苯胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯胺	2,4-二硝基苯胺	2,6-二氯-4-二硝基苯胺
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	38.3	38.5	40.0	40.1	30.9	37.2	39.2	40.1
	2	38.5	39.0	40.3	35.2	32.7	37.6	39.4	40.2
	3	39.2	38.8	40.2	35.0	32.6	37.3	39.0	39.9
	4	38.8	39.0	40.3	40.5	32.2	36.9	38.6	39.7
	5	39.4	39.0	40.5	35.1	32.5	37.2	38.9	40.0
	6	38.3	38.7	40.3	35.2	32.1	36.8	38.6	39.4
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		38.7	38.8	40.3	36.9	32.2	37.2	38.9	39.9
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.47	0.20	0.17	2.67	0.65	0.27	0.31	0.30
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.2	0.5	0.4	7.2	2.0	0.7	0.8	0.8
注 1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。									
注 2：i 为实验室编号。									

表 1-3-6 珠江流域水环境监测中心精密度测试数据 3

验证单位：珠江流域水环境监测中心

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		苯胺	3-硝基苯胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯胺	2,4-二硝基苯胺	2,6-二氯-4-二硝基苯胺
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	80.7	80.7	83.9	83.6	75.7	78.1	80.7	82.2
	2	81.9	81.0	84.5	73.9	77.3	78.3	80.9	82.6
	3	81.6	81.7	85.0	85.1	77.8	78.7	81.2	82.8
	4	82.0	82.1	85.9	75.7	80.3	81.6	84.3	86.2
	5	82.0	82.2	85.4	85.3	79.0	80.0	82.5	84.4
	6	82.0	80.4	85.1	74.8	78.5	79.6	82.1	83.9
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		81.7	81.4	85.0	79.7	78.1	79.4	81.9	83.7
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.53	0.76	0.67	5.45	1.58	1.32	1.35	1.48
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.6	0.9	0.8	6.8	2.0	1.7	1.6	1.8
注 1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。 注 2：i 为实验室编号。									

表 1-3-7 工业和信息化部电子第五研究所精密度测试数据 1

验证单位：工业和信息化部电子第五研究所

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		苯胺	3-硝基苯胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯胺	2,4-二硝基苯胺	2,6-二氯-4-二硝基苯胺
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.4	2.2	1.4	1.4	1.2	2.1	2.2	2.4
	2	0.4	2.2	1.4	1.4	1.4	2.2	2.3	2.4
	3	0.3	2.2	1.4	1.4	1.4	2.2	2.2	2.5
	4	0.3	2.2	1.4	1.4	1.4	2.2	2.3	2.4
	5	0.4	2.2	1.5	1.4	1.4	2.2	2.3	2.4
	6	0.4	2.3	1.5	1.4	1.5	2.3	2.3	2.5
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		0.4	2.2	1.4	1.4	1.4	2.2	2.3	2.4
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.05	0.04	0.03	0.03	0.09	0.04	0.04	0.06
相对标准偏差 RSD_i (%)		12.5	1.8	2.1	2.1	6.4	1.8	1.7	2.5
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3。									
注 2: i 为实验室编号。									

表 1-3-8 工业和信息化部电子第五研究所精密度测试数据 2

验证单位：工业和信息化部电子第五研究所

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		苯胺	3-硝基苯胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯胺	2,4-二硝基苯胺	2,6-二氯-4-二硝基苯胺
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	36.3	37.2	41.2	41.8	31.5	37.9	39.7	40.5
	2	36.7	37.0	41.4	41.9	32.6	37.9	39.7	40.8
	3	36.8	37.0	41.2	41.7	32.8	37.7	39.1	40.1
	4	36.4	36.3	40.9	41.4	32.6	37.3	38.7	39.7
	5	35.8	36.7	41.7	42.1	33.0	38.0	39.6	40.8
	6	35.2	36.3	41.2	41.6	32.6	37.5	38.9	40.0
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		36.2	36.8	41.2	41.8	32.5	37.7	39.3	40.3
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.60	0.35	0.26	0.24	0.53	0.26	0.43	0.45
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.7	1.0	0.6	0.6	1.6	0.7	1.1	1.1
注 1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。									
注 2：i 为实验室编号。									

表 1-3-9 工业和信息化部电子第五研究所精密度测试数据 3

验证单位：工业和信息化部电子第五研究所

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		苯胺	3-硝基苯胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯胺	2,4-二硝基苯胺	2,6-二氯-4-二硝基苯胺
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	76.1	80.7	85.1	86.1	74.5	78.6	80.8	83.4
	2	77.5	80.1	85.1	86.1	75.8	78.2	80.6	82.8
	3	75.9	82.0	86.0	86.6	75.6	78.0	80.3	82.6
	4	78.7	83.2	88.1	88.8	78.1	81.1	83.6	85.8
	5	79.7	85.2	90.3	90.5	80.6	83.0	85.7	87.9
	6	79.7	85.5	90.5	90.9	79.3	81.9	84.4	86.7
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		77.9	82.8	87.5	88.1	77.3	80.1	82.6	84.9
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		1.68	2.26	2.49	2.22	2.38	2.15	2.29	2.25
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.2	2.7	2.8	2.5	3.1	2.7	2.8	2.7
注 1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。									
注 2：i 为实验室编号。									

表 1-3-10 湖北省环境监测中心站精密度测试数据 1

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		苯胺	3-硝基苯胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯胺	2,4-二硝基苯胺	2,6-二氯-4-二硝基苯胺
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.4	3.1	2.2	2.7	3.1	3.2	3.3	3.3
	2	1.4	3.1	2.2	2.7	3.1	3.2	3.3	3.3
	3	1.4	3.1	2.2	2.7	3.1	3.2	3.3	3.3
	4	1.4	3.1	2.2	2.7	3.1	3.2	3.3	3.3
	5	1.4	3.1	2.2	2.7	3.1	3.2	3.3	3.3
	6	1.5	3.1	2.2	2.7	3.0	3.2	3.3	3.3
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		1.4	3.1	2.2	2.7	3.1	3.2	3.3	3.3
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.03	0.01	0.01	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.1	0.3	0.5	1.1	1.0	0.3	0.3	0.3
注 1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。 注 2：i 为实验室编号。									

表 1-3-11 湖北省环境监测中心站精密度测试数据 2

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		苯胺	3-硝基苯胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯胺	2,4-二硝基苯胺	2,6-二氯-4-二硝基苯胺
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	38.3	37.6	40.7	40.1	32.4	37.3	40.3	39.9
	2	39.0	38.5	41.7	41.1	33.3	38.2	41.3	40.9
	3	38.6	37.9	41.0	40.4	32.6	37.6	40.6	40.2
	4	38.8	38.0	41.1	40.5	32.8	37.7	40.7	40.3
	5	38.4	37.8	40.9	40.3	32.6	37.5	40.6	40.1
	6	38.2	37.6	40.6	40.2	31.8	37.4	40.4	40.0
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		38.6	37.9	41.0	40.4	32.6	37.6	40.6	40.2
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.31	0.33	0.38	0.35	0.48	0.32	0.33	0.33
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.8	0.9	0.9	0.9	1.5	0.9	0.8	0.8
注 1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。 注 2：i 为实验室编号。									

表 1-3-12 湖北省环境监测中心站精密度测试数据 3

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		苯胺	3-硝基苯胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯胺	2,4-二硝基苯胺	2,6-二氯-4-二硝基苯胺
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	80.5	79.1	85.3	83.8	79.5	79.3	84.4	83.1
	2	79.5	78.2	84.3	83.0	77.8	78.5	83.6	82.3
	3	82.4	81.1	87.2	86.0	80.6	81.5	86.7	85.3
	4	80.3	78.6	84.9	83.5	78.4	78.9	84.0	82.7
	5	81.0	79.5	85.9	84.5	78.9	79.9	85.1	83.8
	6	81.1	79.9	86.2	84.9	78.1	80.1	85.4	84.1
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		80.8	79.4	85.6	84.3	78.9	79.7	84.8	83.5
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.98	1.04	1.04	1.08	1.02	1.09	1.14	1.10
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.2	1.3	1.2	1.3	1.3	1.4	1.3	1.3
注 1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。									
注 2：i 为实验室编号。									

表 1-3-13 株洲市环境监测中心站精密度测试数据 1

验证单位： 株洲市环境监测中心站

测试日期： 2013-12-3

平行样品编号		苯胺	3-硝基苯胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯胺	2,4-二硝基苯胺	2,6-二氯-4-二硝基苯胺
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.1	3.0	2.2	2.4	2.5	2.6	2.6	2.7
	2	1.2	3.2	2.0	2.3	2.6	2.9	2.9	2.9
	3	1.1	3.3	1.9	2.6	2.6	2.9	2.9	2.9
	4	1.1	3.2	1.9	2.4	2.7	2.9	2.9	2.9
	5	1.1	3.2	1.9	2.4	2.6	2.9	2.9	2.9
	6	1.0	3.2	1.9	2.4	2.6	2.9	2.9	2.9
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		1.1	3.2	2.0	2.4	2.6	2.8	2.9	2.9
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.05	0.08	0.10	0.11	0.06	0.10	0.11	0.10
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.5	2.5	5.0	4.6	2.3	3.6	3.8	3.4
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。									

表 1-3-14 株洲市环境监测中心站精密度测试数据 2

验证单位： 株洲市环境监测中心站

测试日期： 2013-12-3

平行样品编号		苯胺	3-硝基苯胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯胺	2,4-二硝基苯胺	2,6-二氯-4-二硝基苯胺
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	38.9	39.2	40.6	39.9	34.0	37.3	39.0	39.7
	2	39.3	41.2	41.2	40.5	34.5	37.9	39.7	40.4
	3	39.3	40.1	41.4	40.7	34.7	38.1	39.9	40.6
	4	39.0	39.8	40.9	40.3	34.4	37.7	39.5	40.1
	5	39.0	39.5	40.8	40.2	31.5	37.6	39.4	40.0
	6	39.4	40.0	41.2	40.6	31.8	38.0	39.8	40.4
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		39.2	40.0	41.0	40.4	33.5	37.8	39.6	40.2
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.21	0.69	0.30	0.29	1.44	0.29	0.33	0.33
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.5	1.7	0.7	0.7	4.3	0.8	0.8	0.8
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。									

表 1-3-15 株洲市环境监测中心站精密度测试数据 3

验证单位： 株洲市环境监测中心站

测试日期： 2013-12-3

平行样品编号		苯胺	3-硝基苯胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯胺	2,4-二硝基苯胺	2,6-二氯-4-二硝基苯胺
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	83.6	85.1	87.8	86.3	81.0	82.1	84.7	85.8
	2	83.2	84.6	87.2	85.8	80.4	81.5	84.1	85.1
	3	82.8	83.7	86.4	84.9	79.7	80.6	83.1	84.2
	4	83.4	84.5	87.3	85.8	80.5	81.5	84.1	85.2
	5	83.1	84.4	87.1	85.6	80.3	81.3	83.9	85.0
	6	84.9	87.0	88.5	86.9	81.5	82.5	85.1	86.1
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		83.5	84.9	87.4	85.9	80.6	81.6	84.2	85.2
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.74	1.13	0.71	0.67	0.62	0.66	0.69	0.67
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.9	1.3	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。									

表 1-3-16 湘潭市环境监测站精密度测试数据 1

验证单位：湘潭市环境监测站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		苯胺	3-硝基苯胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯胺	2,4-二硝基苯胺	2,6-二氯-4-二硝基苯胺
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.6	3.3	2.4	2.4	1.8	3.1	3.3	3.3
	2	1.6	3.3	2.4	2.4	1.9	3.2	3.3	3.2
	3	1.6	3.3	2.4	2.4	1.9	3.1	3.3	3.2
	4	1.6	3.3	2.4	2.4	1.9	3.2	3.4	3.3
	5	1.6	3.2	2.4	2.3	1.9	3.1	3.2	3.1
	6	1.6	3.3	2.4	2.4	1.9	3.1	3.3	3.3
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		1.6	3.3	2.4	2.4	1.9	3.1	3.3	3.2
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.01	0.04	0.02	0.02	0.04	0.04	0.05	0.05
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.6	1.2	0.8	0.8	2.1	1.3	1.5	1.6
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。									

表 1-3-17 湘潭市环境监测站精密度测试数据 2

验证单位：湘潭市环境监测站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		苯胺	3-硝基苯胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯胺	2,4-二硝基苯胺	2,6-二氯-4-二硝基苯胺
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	37.4	36.5	39.5	39.5	30.1	37.5	37.0	37.4
	2	37.0	36.4	38.7	38.9	30.7	37.3	36.8	37.2
	3	36.2	33.9	37.7	37.0	28.9	34.8	34.4	34.5
	4	37.4	36.8	39.7	39.5	30.9	37.6	37.3	37.8
	5	36.2	35.2	37.6	37.8	30.0	36.2	35.7	35.8
	6	37.9	37.5	40.5	39.7	31.1	38.2	37.9	38.6
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		37.0	36.1	38.9	38.8	30.3	36.9	36.5	36.9
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.69	1.27	1.17	1.10	0.79	1.21	1.28	1.48
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.9	3.5	3.0	2.8	2.6	3.3	3.5	4.0
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。									

表 1-3-18 湘潭市环境监测站精密度测试数据 3

验证单位：湘潭市环境监测站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		苯胺	3-硝基苯胺	4-氯苯胺	3-氯苯胺	联苯胺	4-硝基苯胺	2,4-二硝基苯胺	2,6-二氯-4-二硝基苯胺
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	76.6	75.8	81.0	80.1	72.3	76.1	76.4	76.8
	2	80.6	79.8	84.4	83.6	76.4	79.8	80.2	80.9
	3	80.4	79.1	85.2	83.6	76.0	79.4	79.5	80.3
	4	79.7	74.3	82.3	81.8	71.5	74.3	74.6	75.3
	5	80.0	76.4	83.9	83.5	73.3	76.3	76.7	77.3
	6	81.2	80.3	85.6	85.3	76.8	80.3	80.6	81.2
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		79.8	77.6	83.7	83.0	74.4	77.7	78.0	78.7
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		1.63	2.45	1.75	1.81	2.30	2.45	2.44	2.48
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.0	3.2	2.1	2.2	3.1	3.2	3.1	3.2
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。									

小结, 从精密度数据可知, 各实验室在进行低、中、高浓度加标试验结果显示, 只有珠江流域水环境监测中心和工业和信息化部电子第五研究所测定低浓度加标时, 测定结果中有目标物的相对标准偏差 > 10%, 但相对标准偏差仍 < 15%。在测定中和高浓度加标时, 相对标准偏差均 < 10%, 说明方法有良好的精密度。

1.4 方法准确度测试数据

表 1-4-1 实际样品加标测试数据（地下水）

验证单位：湖南省环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 1 地下水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	1.4	N.D.	2.8	N.D.	2.2	N.D.	2.1	N.D.	2.5	N.D.	2.7	N.D.	2.7	N.D.	2.6
	2	N.D.	1.5	N.D.	2.7	N.D.	2.4	N.D.	2.3	N.D.	2.6	N.D.	2.7	N.D.	2.7	N.D.	2.7
	3	N.D.	1.5	N.D.	2.7	N.D.	2.2	N.D.	2.2	N.D.	2.6	N.D.	2.7	N.D.	2.7	N.D.	2.7
	4	N.D.	1.5	N.D.	2.8	N.D.	2.2	N.D.	2.2	N.D.	2.6	N.D.	2.7	N.D.	2.7	N.D.	2.7
	5	N.D.	1.4	N.D.	2.7	N.D.	2.3	N.D.	2.2	N.D.	2.6	N.D.	2.7	N.D.	2.7	N.D.	2.6
	6	N.D.	1.4	N.D.	2.8	N.D.	2.4	N.D.	2.4	N.D.	2.6	N.D.	2.8	N.D.	2.8	N.D.	2.7
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	1.5	N.D.	2.8	N.D.	2.3	N.D.	2.2	N.D.	2.6	N.D.	2.7	N.D.	2.7	N.D.	2.7
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0	
加标回收率 P_i (%)		75.0		140		114		112		128		136		136		134	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																	

表 1-4-2 实际样品加标测试数据（景观水）

验证单位：湖南省环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 2 景观水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	41.3	N.D.	43.3	N.D.	41.7	N.D.	41.7	N.D.	40.2	N.D.	39.7	N.D.	39.9	N.D.	39.5
	2	N.D.	41.8	N.D.	43.1	N.D.	41.9	N.D.	41.9	N.D.	40.1	N.D.	39.6	N.D.	39.8	N.D.	39.3
	3	N.D.	41.8	N.D.	43.7	N.D.	42.5	N.D.	42.5	N.D.	40.9	N.D.	40.3	N.D.	40.4	N.D.	40.1
	4	N.D.	40.9	N.D.	43.1	N.D.	41.9	N.D.	41.8	N.D.	40.2	N.D.	39.7	N.D.	39.8	N.D.	39.5
	5	N.D.	40.0	N.D.	42.5	N.D.	41.2	N.D.	41.2	N.D.	39.6	N.D.	39.1	N.D.	39.2	N.D.	38.8
	6	N.D.	40.2	N.D.	42.4	N.D.	41.7	N.D.	41.7	N.D.	39.8	N.D.	39.3	N.D.	39.4	N.D.	39.1
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	41.0	N.D.	43.0	N.D.	41.8	N.D.	41.8	N.D.	40.1	N.D.	39.6	N.D.	39.7	N.D.	39.4
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0	
加标回收率 P_i (%)		103		108		105		105		100		99.0		99.3		98.5	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																	

表 1-4-3 实际样品加标测试数据（生活污水）

验证单位：湖南省环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 3 生活污水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	72.8	N.D.	80.8	N.D.	78.7	N.D.	79.2	N.D.	76.1	N.D.	75.7	N.D.	76.8	N.D.	77.5
	2	N.D.	76.3	N.D.	81.5	N.D.	79.6	N.D.	79.9	N.D.	76.9	N.D.	76.4	N.D.	77.4	N.D.	78.1
	3	N.D.	74.5	N.D.	82.5	N.D.	79.5	N.D.	79.9	N.D.	77.0	N.D.	76.4	N.D.	77.3	N.D.	78.1
	4	N.D.	76.6	N.D.	83.1	N.D.	80.9	N.D.	81.3	N.D.	78.1	N.D.	77.4	N.D.	78.8	N.D.	79.7
	5	N.D.	74.4	N.D.	82.9	N.D.	80.6	N.D.	80.9	N.D.	78.0	N.D.	77.4	N.D.	78.6	N.D.	79.4
	6	N.D.	73.5	N.D.	82.8	N.D.	79.5	N.D.	79.7	N.D.	76.8	N.D.	76.5	N.D.	77.4	N.D.	78.1
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	74.7	N.D.	82.3	N.D.	79.8	N.D.	80.1	N.D.	77.2	N.D.	76.6	N.D.	77.7	N.D.	78.5
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0	
加标回收率 P_i (%)		93.4		103		99.8		100		96.5		95.8		97.1		98.1	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																	

表 1-4-4 实际样品加标测试数据（纺织企业排水）

验证单位：湖南省环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 4 纺织企业排水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	81.2	N.D.	79.4	N.D.	79.9	N.D.	79.6	N.D.	79.6	N.D.	77.4	N.D.	78.2	N.D.	77.7
	2	N.D.	81.9	N.D.	81.5	N.D.	82.2	N.D.	80.9	N.D.	81.7	N.D.	82.6	N.D.	79.1	N.D.	84.1
	3	N.D.	86.5	N.D.	87.3	N.D.	90.1	N.D.	89.2	N.D.	89.1	N.D.	90.4	N.D.	88.8	N.D.	90.1
	4	N.D.	75.0	N.D.	83.8	N.D.	86.3	N.D.	82.2	N.D.	75.6	N.D.	76.3	N.D.	86.0	N.D.	88.0
	5	N.D.	80.3	N.D.	79.3	N.D.	80.5	N.D.	79.3	N.D.	82.3	N.D.	82.7	N.D.	80.3	N.D.	80.9
	6	N.D.	77.9	N.D.	75.5	N.D.	79.7	N.D.	80.1	N.D.	82.3	N.D.	83.6	N.D.	80.2	N.D.	79.7
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	80.5	N.D.	81.1	N.D.	83.1	N.D.	81.9	N.D.	81.8	N.D.	82.2	N.D.	82.1	N.D.	83.4
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0	
加标回收率 P_i (%)		101		101		104		102		102		103		103		104	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																	

表 1-4-5 实际样品加标测试数据（地下水）

验证单位：珠江流域水环境监测中心

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 1 地下水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	1.3	N.D.	1.9	N.D.	2.0	N.D.	1.9	N.D.	1.4	N.D.	1.9	N.D.	2.0	N.D.	2.1
	2	N.D.	1.4	N.D.	1.9	N.D.	1.9	N.D.	1.9	N.D.	1.5	N.D.	1.9	N.D.	2.0	N.D.	2.0
	3	N.D.	1.4	N.D.	2.2	N.D.	2.0	N.D.	1.9	N.D.	1.6	N.D.	1.9	N.D.	2.0	N.D.	2.1
	4	N.D.	1.4	N.D.	1.9	N.D.	2.2	N.D.	2.1	N.D.	1.6	N.D.	1.9	N.D.	2.0	N.D.	2.0
	5	N.D.	1.3	N.D.	1.8	N.D.	2.1	N.D.	1.9	N.D.	1.6	N.D.	1.9	N.D.	2.0	N.D.	2.0
	6	N.D.	1.3	N.D.	2.1	N.D.	2.0	N.D.	1.9	N.D.	1.7	N.D.	2.2	N.D.	2.3	N.D.	2.4
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	1.4	N.D.	2.0	N.D.	2.0	N.D.	2.0	N.D.	1.6	N.D.	2.0	N.D.	2.1	N.D.	2.1
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0	
加标回收率 P_i (%)		67.5		98.3		102		96.7		78.3		97.5		103		106	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																	

表 1-4-6 实际样品加标测试数据（景观水）

验证单位：珠江流域水环境监测中心

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 2 景观水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	40.5	N.D.	40.3	N.D.	41.3	N.D.	36.3	N.D.	40.5	N.D.	40.2	N.D.	41.0	N.D.	41.4
	2	N.D.	42.5	N.D.	41.2	N.D.	42.1	N.D.	37.3	N.D.	40.5	N.D.	40.4	N.D.	41.1	N.D.	40.9
	3	N.D.	42.4	N.D.	41.9	N.D.	42.7	N.D.	42.4	N.D.	41.0	N.D.	40.7	N.D.	41.4	N.D.	41.3
	4	N.D.	42.6	N.D.	41.5	N.D.	42.6	N.D.	37.7	N.D.	41.0	N.D.	40.7	N.D.	41.3	N.D.	41.8
	5	N.D.	42.1	N.D.	41.5	N.D.	42.5	N.D.	37.4	N.D.	40.6	N.D.	40.4	N.D.	41.0	N.D.	41.5
	6	N.D.	41.6	N.D.	41.4	N.D.	41.8	N.D.	41.5	N.D.	40.5	N.D.	40.2	N.D.	40.9	N.D.	41.3
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	41.9	N.D.	41.3	N.D.	42.2	N.D.	38.8	N.D.	40.7	N.D.	40.4	N.D.	41.1	N.D.	41.4
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0	
加标回收率 P_i (%)		105		103		105		96.9		102		101		103		103	
<p>注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。</p> <p>注 2: i 为实验室编号。</p>																	

表 1-4-7 实际样品加标测试数据（生活污水）

验证单位：珠江流域水环境监测中心

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 3 生活污水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	80.9	N.D.	78.2	N.D.	80.2	N.D.	79.8	N.D.	76.2	N.D.	76.8	N.D.	79.0	N.D.	80.9
	2	N.D.	73.5	N.D.	78.0	N.D.	80.0	N.D.	71.8	N.D.	76.7	N.D.	76.7	N.D.	79.2	N.D.	80.6
	3	N.D.	74.0	N.D.	78.1	N.D.	80.0	N.D.	79.9	N.D.	76.2	N.D.	76.2	N.D.	78.5	N.D.	80.4
	4	N.D.	72.7	N.D.	77.8	N.D.	79.6	N.D.	71.5	N.D.	76.4	N.D.	76.2	N.D.	78.6	N.D.	80.1
	5	N.D.	75.3	N.D.	79.3	N.D.	80.9	N.D.	72.3	N.D.	76.2	N.D.	76.3	N.D.	78.5	N.D.	80.0
	6	N.D.	74.2	N.D.	78.2	N.D.	80.3	N.D.	72.1	N.D.	76.4	N.D.	76.2	N.D.	78.5	N.D.	80.3
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	75.1	N.D.	78.3	N.D.	80.2	N.D.	74.6	N.D.	76.4	N.D.	76.4	N.D.	78.7	N.D.	80.4
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0	
加标回收率 P_i (%)		93.9		97.8		100		93.2		95.4		95.5		98.4		100	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																	

表 1-4-8 实际样品加标测试数据（纺织企业排水）

验证单位：珠江流域水环境监测中心

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 4 纺织企业排水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	78.1	N.D.	79.9	N.D.	81.3	N.D.	78.3	N.D.	77.7	N.D.	77.3	N.D.	79.4	N.D.	77.7
	2	N.D.	78.1	N.D.	78.1	N.D.	84.9	N.D.	83.8	N.D.	78.0	N.D.	81.2	N.D.	82.5	N.D.	81.6
	3	N.D.	74.0	N.D.	81.9	N.D.	80.7	N.D.	80.9	N.D.	78.8	N.D.	80.0	N.D.	80.7	N.D.	80.4
	4	N.D.	78.7	N.D.	79.8	N.D.	80.2	N.D.	84.3	N.D.	66.5	N.D.	81.7	N.D.	81.5	N.D.	81.3
	5	N.D.	78.7	N.D.	82.8	N.D.	85.5	N.D.	82.6	N.D.	79.1	N.D.	81.4	N.D.	82.4	N.D.	81.5
	6	N.D.	76.5	N.D.	84.9	N.D.	85.6	N.D.	82.4	N.D.	74.9	N.D.	75.9	N.D.	77.4	N.D.	76.5
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	77.4	N.D.	81.2	N.D.	83.0	N.D.	82.0	N.D.	75.8	N.D.	79.6	N.D.	80.6	N.D.	79.8
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0	
加标回收率 P_i (%)		96.7		102		104		103		94.8		99.5		101		100	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																	

表 1-4-9 实际样品加标测试数据（地下水）

验证单位：工业和信息化部电子第五所

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 1 地下水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	0.4	N.D.	2.0	N.D.	1.7	N.D.	1.7	N.D.	1.1	N.D.	2.0	N.D.	2.0	N.D.	2.0
	2	N.D.	0.4	N.D.	1.9	N.D.	1.7	N.D.	1.7	N.D.	1.2	N.D.	1.9	N.D.	2.0	N.D.	1.9
	3	N.D.	0.4	N.D.	1.9	N.D.	1.7	N.D.	1.7	N.D.	1.3	N.D.	2.0	N.D.	2.0	N.D.	2.0
	4	N.D.	0.3	N.D.	1.9	N.D.	1.7	N.D.	1.7	N.D.	1.3	N.D.	2.0	N.D.	2.0	N.D.	1.9
	5	N.D.	0.3	N.D.	2.0	N.D.	1.7	N.D.	1.7	N.D.	1.3	N.D.	2.0	N.D.	2.0	N.D.	2.0
	6	N.D.	0.4	N.D.	2.0	N.D.	1.7	N.D.	1.7	N.D.	1.3	N.D.	2.0	N.D.	2.0	N.D.	2.0
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	0.4	N.D.	2.0	N.D.	1.7	N.D.	1.7	N.D.	1.3	N.D.	2.0	N.D.	2.0	N.D.	2.0
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0	
加标回收率 P_i (%)		18.3		97.5		85.0		85.0		62.5		99.2		100		98.3	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																	

表 1-4-10 实际样品加标测试数据（景观水）

验证单位：工业和信息化部电子第五所

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 2 景观水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	36.8	N.D.	42.1	N.D.	43.2	N.D.	43.6	N.D.	40.2	N.D.	41.1	N.D.	42.2	N.D.	42.7
	2	N.D.	41.1	N.D.	43.1	N.D.	44.8	N.D.	45.0	N.D.	42.9	N.D.	42.5	N.D.	43.2	N.D.	42.8
	3	N.D.	42.3	N.D.	42.8	N.D.	44.7	N.D.	45.0	N.D.	42.4	N.D.	42.0	N.D.	42.4	N.D.	42.5
	4	N.D.	42.1	N.D.	42.9	N.D.	44.7	N.D.	44.9	N.D.	41.9	N.D.	42.2	N.D.	42.9	N.D.	42.8
	5	N.D.	39.9	N.D.	43.6	N.D.	44.7	N.D.	44.8	N.D.	42.3	N.D.	41.7	N.D.	42.0	N.D.	42.1
	6	N.D.	40.1	N.D.	43.7	N.D.	44.7	N.D.	44.7	N.D.	42.1	N.D.	41.8	N.D.	42.5	N.D.	42.4
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	40.4	N.D.	43.0	N.D.	44.4	N.D.	44.7	N.D.	42.0	N.D.	41.9	N.D.	42.5	N.D.	42.5
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0	
加标回收率 P_i (%)		101		108		111		112		105		105		106		106	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																	

表 1-4-11 实际样品加标测试数据（生活污水）

验证单位：工业和信息化部电子第五所

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 3 生活污水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	71.2	N.D.	80.8	N.D.	84.6	N.D.	84.9	N.D.	78.4	N.D.	79.0	N.D.	81.6	N.D.	82.9
	2	N.D.	70.8	N.D.	79.2	N.D.	82.8	N.D.	83.8	N.D.	77.1	N.D.	77.5	N.D.	80.1	N.D.	81.4
	3	N.D.	70.2	N.D.	79.8	N.D.	83.2	N.D.	84.0	N.D.	77.6	N.D.	78.2	N.D.	80.5	N.D.	81.7
	4	N.D.	71.8	N.D.	80.3	N.D.	83.9	N.D.	84.3	N.D.	78.1	N.D.	78.6	N.D.	80.8	N.D.	82.0
	5	N.D.	71.2	N.D.	80.0	N.D.	83.7	N.D.	84.0	N.D.	77.9	N.D.	78.2	N.D.	80.7	N.D.	82.0
	6	N.D.	71.1	N.D.	80.1	N.D.	83.6	N.D.	84.0	N.D.	77.6	N.D.	78.3	N.D.	80.6	N.D.	81.9
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	71.1	N.D.	80.0	N.D.	83.6	N.D.	84.2	N.D.	77.8	N.D.	78.3	N.D.	80.7	N.D.	82.0
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0	
加标回收率 P_i (%)		88.8		100		105		105		97.2		97.9		101		102	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																	

表 1-4-12 实际样品加标测试数据（纺织企业排水）

验证单位：工业和信息化部电子第五所

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 4 纺织企业排水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	74.3	N.D.	80.2	N.D.	78.4	N.D.	76.9	N.D.	82.5	N.D.	82.9	N.D.	81.2	N.D.	80.0
	2	N.D.	59.7	N.D.	76.2	N.D.	74.5	N.D.	73.6	N.D.	78.4	N.D.	85.2	N.D.	78.4	N.D.	76.8
	3	N.D.	69.7	N.D.	79.7	N.D.	81.7	N.D.	77.0	N.D.	81.6	N.D.	87.7	N.D.	79.7	N.D.	79.8
	4	N.D.	77.2	N.D.	88.4	N.D.	87.0	N.D.	85.6	N.D.	87.2	N.D.	93.7	N.D.	86.7	N.D.	87.1
	5	N.D.	78.1	N.D.	82.1	N.D.	80.9	N.D.	80.3	N.D.	82.3	N.D.	88.4	N.D.	80.6	N.D.	78.8
	6	N.D.	78.5	N.D.	80.2	N.D.	78.6	N.D.	81.7	N.D.	81.6	N.D.	93.7	N.D.	82.1	N.D.	81.0
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	72.9	N.D.	81.1	N.D.	80.2	N.D.	79.2	N.D.	82.3	N.D.	88.6	N.D.	81.5	N.D.	80.6
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0	
加标回收率 P_i (%)		91.1		101		100		99.0		103		111		102		101	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																	

表 1-4-13 实际样品加标测试数据（地下水）

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 1 地下水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	1.5	N.D.	2.9	N.D.	2.5	N.D.	2.8	N.D.	3.0	N.D.	3.0	N.D.	3.1	N.D.	3.0
	2	N.D.	1.5	N.D.	2.9	N.D.	2.5	N.D.	2.7	N.D.	3.0	N.D.	3.0	N.D.	3.0	N.D.	3.0
	3	N.D.	1.5	N.D.	2.8	N.D.	2.4	N.D.	2.7	N.D.	3.0	N.D.	2.9	N.D.	3.0	N.D.	3.0
	4	N.D.	1.5	N.D.	2.9	N.D.	2.4	N.D.	2.7	N.D.	2.9	N.D.	2.9	N.D.	3.0	N.D.	3.0
	5	N.D.	1.4	N.D.	2.9	N.D.	2.5	N.D.	2.8	N.D.	3.0	N.D.	3.0	N.D.	3.0	N.D.	3.0
	6	N.D.	1.4	N.D.	2.9	N.D.	2.4	N.D.	2.7	N.D.	2.9	N.D.	3.0	N.D.	3.0	N.D.	3.0
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	1.5	N.D.	2.9	N.D.	2.4	N.D.	2.7	N.D.	2.9	N.D.	3.0	N.D.	3.0	N.D.	3.0
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0	
加标回收率 P_i (%)		73.3		143		122		137		147		148		152		151	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																	

表 1-4-14 实际样品加标测试数据（景观水）

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 2 景观水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	40.2	N.D.	40.9	N.D.	41.6	N.D.	41.4	N.D.	39.8	N.D.	39.5	N.D.	41.4	N.D.	40.0
	2	N.D.	41.5	N.D.	42.3	N.D.	42.9	N.D.	43.0	N.D.	41.4	N.D.	41.0	N.D.	43.2	N.D.	41.4
	3	N.D.	40.2	N.D.	40.7	N.D.	41.5	N.D.	41.4	N.D.	39.6	N.D.	39.3	N.D.	41.2	N.D.	39.8
	4	N.D.	41.0	N.D.	41.4	N.D.	42.2	N.D.	42.0	N.D.	40.3	N.D.	39.9	N.D.	41.9	N.D.	40.4
	5	N.D.	40.2	N.D.	40.8	N.D.	41.6	N.D.	41.5	N.D.	39.8	N.D.	39.4	N.D.	41.4	N.D.	39.9
	6	N.D.	40.4	N.D.	41.0	N.D.	41.6	N.D.	41.4	N.D.	40.0	N.D.	39.7	N.D.	41.6	N.D.	40.2
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	40.6	N.D.	41.2	N.D.	41.9	N.D.	41.8	N.D.	40.1	N.D.	39.8	N.D.	41.8	N.D.	40.3
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0	
加标回收率 P_i (%)		101		103		105		104		100		100		104		101	
<p>注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。</p> <p>注 2: i 为实验室编号。</p>																	

表 1-4-15 实际样品加标测试数据（生活污水）

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 3 生活污水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	72.3	N.D.	77.7	N.D.	79.8	N.D.	79.8	N.D.	75.7	N.D.	75.5	N.D.	80.4	N.D.	78.7
	2	N.D.	74.2	N.D.	79.7	N.D.	82.2	N.D.	82.1	N.D.	78.0	N.D.	77.8	N.D.	82.8	N.D.	81.0
	3	N.D.	72.4	N.D.	77.9	N.D.	79.8	N.D.	79.9	N.D.	76.0	N.D.	75.9	N.D.	80.7	N.D.	79.0
	4	N.D.	72.9	N.D.	78.6	N.D.	80.7	N.D.	80.7	N.D.	76.7	N.D.	76.6	N.D.	81.5	N.D.	79.8
	5	N.D.	73.6	N.D.	79.6	N.D.	81.6	N.D.	81.7	N.D.	77.6	N.D.	77.5	N.D.	82.5	N.D.	80.7
	6	N.D.	73.7	N.D.	81.1	N.D.	82.0	N.D.	82.9	N.D.	79.4	N.D.	79.4	N.D.	84.7	N.D.	82.4
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	73.2	N.D.	79.1	N.D.	81.0	N.D.	81.2	N.D.	77.2	N.D.	77.1	N.D.	82.1	N.D.	80.3
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0	
加标回收率 P_i (%)		91.5		98.9		101		101		96.5		96.4		103		100	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																	

表 1-4-16 实际样品加标测试数据（纺织企业排水）

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 4 纺织企业排水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	58.4	N.D.	76.3	N.D.	76.1	N.D.	71.4	N.D.	72.0	N.D.	71.5	N.D.	77.6	N.D.	75.4
	2	N.D.	68.3	N.D.	78.8	N.D.	76.0	N.D.	75.8	N.D.	78.0	N.D.	81.1	N.D.	79.5	N.D.	77.2
	3	N.D.	88.3	N.D.	74.8	N.D.	75.0	N.D.	78.6	N.D.	83.0	N.D.	88.9	N.D.	75.2	N.D.	74.3
	4	N.D.	79.9	N.D.	70.8	N.D.	71.5	N.D.	73.4	N.D.	76.9	N.D.	79.8	N.D.	71.1	N.D.	69.7
	5	N.D.	78.0	N.D.	73.6	N.D.	70.1	N.D.	74.8	N.D.	75.6	N.D.	79.5	N.D.	72.8	N.D.	73.2
	6	N.D.	86.5	N.D.	79.5	N.D.	78.5	N.D.	80.7	N.D.	86.1	N.D.	91.7	N.D.	79.6	N.D.	77.9
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	76.6	N.D.	75.6	N.D.	74.6	N.D.	75.8	N.D.	78.6	N.D.	82.1	N.D.	76.0	N.D.	74.6
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0	
加标回收率 P_i (%)		95.7		94.5		93.2		94.7		98.2		103		95.0		93.3	
<p>注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。</p> <p>注 2: i 为实验室编号。</p>																	

表 1-4-17 实际样品加标测试数据（地下水）

验证单位：株洲市环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 1 地下水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	1.1	N.D.	3.0	N.D.	2.2	N.D.	2.4	N.D.	2.5	N.D.	2.6	N.D.	2.6	N.D.	2.7
	2	N.D.	1.1	N.D.	3.0	N.D.	2.2	N.D.	2.4	N.D.	2.5	N.D.	2.6	N.D.	2.6	N.D.	2.7
	3	N.D.	1.1	N.D.	3.0	N.D.	2.1	N.D.	2.3	N.D.	2.5	N.D.	2.6	N.D.	2.6	N.D.	2.6
	4	N.D.	1.1	N.D.	3.0	N.D.	2.2	N.D.	2.4	N.D.	2.5	N.D.	2.6	N.D.	2.6	N.D.	2.7
	5	N.D.	1.1	N.D.	2.9	N.D.	2.1	N.D.	2.3	N.D.	2.5	N.D.	2.6	N.D.	2.6	N.D.	2.6
	6	N.D.	1.1	N.D.	2.9	N.D.	2.1	N.D.	2.3	N.D.	2.5	N.D.	2.6	N.D.	2.6	N.D.	2.6
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	1.1	N.D.	3.0	N.D.	2.2	N.D.	2.3	N.D.	2.5	N.D.	2.6	N.D.	2.6	N.D.	2.7
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0	
加标回收率 P_i (%)		55.0		148		108		117		124		130		131		133	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																	

表 1-4-18 实际样品加标测试数据（景观水）

验证单位：株洲市环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 2 景观水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	42.3	N.D.	41.9	N.D.	41.9	N.D.	41.3	N.D.	38.6	N.D.	39.8	N.D.	40.4	N.D.	40.1
	2	N.D.	42.0	N.D.	44.7	N.D.	41.5	N.D.	41.0	N.D.	38.3	N.D.	39.5	N.D.	40.2	N.D.	39.9
	3	N.D.	41.9	N.D.	41.3	N.D.	41.5	N.D.	40.9	N.D.	38.1	N.D.	39.3	N.D.	40.0	N.D.	39.6
	4	N.D.	41.9	N.D.	41.2	N.D.	41.2	N.D.	40.6	N.D.	37.9	N.D.	39.1	N.D.	39.8	N.D.	39.4
	5	N.D.	42.0	N.D.	41.5	N.D.	41.6	N.D.	41.0	N.D.	38.2	N.D.	39.4	N.D.	40.1	N.D.	39.8
	6	N.D.	41.6	N.D.	43.6	N.D.	50.6	N.D.	40.0	N.D.	37.3	N.D.	38.5	N.D.	39.1	N.D.	38.8
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	42.0	N.D.	42.4	N.D.	43.1	N.D.	40.8	N.D.	38.1	N.D.	39.3	N.D.	39.9	N.D.	39.6
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0	
加标回收率 P_i (%)		105		106		108		102		95.2		98.2		99.8		99.0	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																	

表 1-4-19 实际样品加标测试数据（生活污水）

验证单位：株洲市环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 3 生活污水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	74.7	N.D.	83.9	N.D.	80.8	N.D.	80.3	N.D.	76.5	N.D.	76.7	N.D.	79.2	N.D.	79.6
	2	N.D.	74.5	N.D.	83.8	N.D.	80.5	N.D.	80.1	N.D.	76.5	N.D.	76.7	N.D.	79.1	N.D.	79.5
	3	N.D.	74.2	N.D.	83.4	N.D.	80.2	N.D.	79.7	N.D.	75.9	N.D.	76.2	N.D.	78.6	N.D.	79.1
	4	N.D.	76.2	N.D.	85.4	N.D.	82.2	N.D.	81.7	N.D.	78.0	N.D.	78.1	N.D.	80.5	N.D.	81.0
	5	N.D.	75.3	N.D.	84.5	N.D.	81.2	N.D.	80.7	N.D.	77.1	N.D.	77.3	N.D.	79.7	N.D.	80.2
	6	N.D.	75.0	N.D.	84.3	N.D.	81.0	N.D.	80.6	N.D.	77.0	N.D.	77.2	N.D.	79.6	N.D.	80.1
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	75.0	N.D.	84.2	N.D.	81.0	N.D.	80.5	N.D.	76.8	N.D.	77.0	N.D.	79.5	N.D.	79.9
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0	
加标回收率 P_i (%)		93.7		105		101		101		96.0		96.3		99.3		99.9	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																	

表 1-4-20 实际样品加标测试数据（纺织企业排水）

验证单位：株洲市环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 4 纺织企业排水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	69.2	N.D.	78.5	N.D.	78.2	N.D.	74.7	N.D.	80.7	N.D.	81.0	N.D.	79.5	N.D.	78.6
	2	N.D.	64.5	N.D.	78.5	N.D.	79.3	N.D.	78.1	N.D.	76.8	N.D.	82.6	N.D.	80.0	N.D.	77.8
	3	N.D.	76.5	N.D.	81.5	N.D.	82.6	N.D.	83.4	N.D.	87.6	N.D.	91.0	N.D.	83.0	N.D.	82.1
	4	N.D.	77.3	N.D.	81.0	N.D.	66.9	N.D.	81.0	N.D.	86.2	N.D.	91.9	N.D.	81.2	N.D.	80.5
	5	N.D.	77.3	N.D.	80.6	N.D.	83.0	N.D.	82.9	N.D.	87.7	N.D.	92.4	N.D.	83.7	N.D.	82.2
	6	N.D.	76.3	N.D.	78.3	N.D.	79.7	N.D.	80.5	N.D.	85.7	N.D.	92.7	N.D.	80.8	N.D.	79.1
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	73.5	N.D.	79.7	N.D.	78.3	N.D.	80.1	N.D.	84.1	N.D.	88.6	N.D.	81.4	N.D.	80.0
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0	
加标回收率 P_i (%)		91.9		99.7		97.9		100		105		111		102		100	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																	

表 1-4-21 实际样品加标测试数据（地下水）

验证单位：湘潭市环境监测站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 1 地下水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	1.6	N.D.	3.2	N.D.	2.7	N.D.	2.7	N.D.	2.0	N.D.	3.0	N.D.	3.2	N.D.	3.2
	2	N.D.	1.6	N.D.	3.1	N.D.	2.7	N.D.	2.6	N.D.	1.8	N.D.	2.9	N.D.	3.1	N.D.	3.0
	3	N.D.	1.6	N.D.	3.1	N.D.	2.6	N.D.	2.6	N.D.	1.8	N.D.	2.9	N.D.	3.0	N.D.	3.0
	4	N.D.	1.6	N.D.	3.1	N.D.	2.6	N.D.	2.6	N.D.	1.8	N.D.	2.9	N.D.	3.1	N.D.	3.1
	5	N.D.	1.6	N.D.	3.1	N.D.	2.6	N.D.	2.6	N.D.	1.8	N.D.	2.9	N.D.	3.0	N.D.	3.0
	6	N.D.	1.6	N.D.	3.1	N.D.	2.6	N.D.	2.6	N.D.	1.8	N.D.	2.9	N.D.	3.0	N.D.	3.0
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	1.6	N.D.	3.1	N.D.	2.6	N.D.	2.6	N.D.	1.8	N.D.	2.9	N.D.	3.1	N.D.	3.0
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0	
加标回收率 P_i (%)		80.0		155		132		130		91.7		147		153		152	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																	

表 1-4-22 实际样品加标测试数据（景观水）

验证单位：湘潭市环境监测站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 2 景观水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	43.8	N.D.	41.4	N.D.	43.9	N.D.	42.9	N.D.	40.6	N.D.	40.3	N.D.	44.8	N.D.	44.9
	2	N.D.	43.9	N.D.	41.5	N.D.	43.7	N.D.	43.5	N.D.	40.7	N.D.	40.3	N.D.	42.9	N.D.	40.8
	3	N.D.	42.2	N.D.	40.3	N.D.	42.4	N.D.	41.9	N.D.	40.0	N.D.	39.1	N.D.	43.6	N.D.	44.1
	4	N.D.	42.2	N.D.	39.9	N.D.	42.4	N.D.	41.1	N.D.	39.9	N.D.	38.8	N.D.	41.2	N.D.	39.0
	5	N.D.	42.3	N.D.	39.8	N.D.	42.4	N.D.	41.1	N.D.	39.8	N.D.	38.8	N.D.	41.1	N.D.	39.3
	6	N.D.	40.8	N.D.	38.2	N.D.	40.6	N.D.	39.6	N.D.	38.5	N.D.	37.3	N.D.	39.5	N.D.	37.6
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	42.5	N.D.	40.2	N.D.	42.6	N.D.	41.7	N.D.	39.9	N.D.	39.1	N.D.	42.2	N.D.	41.0
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0		40.0	
加标回收率 P_i (%)		106		100		106		104		100		97.8		105		102	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																	

表 1-4-23 实际样品加标测试数据（生活污水）

验证单位：湘潭市环境监测站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 3 生活污水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	77.7	N.D.	81.7	N.D.	84.2	N.D.	84.6	N.D.	79.6	N.D.	79.7	N.D.	84.1	N.D.	82.5
	2	N.D.	77.9	N.D.	82.5	N.D.	85.2	N.D.	84.7	N.D.	80.7	N.D.	80.4	N.D.	84.1	N.D.	83.7
	3	N.D.	78.1	N.D.	81.7	N.D.	84.1	N.D.	84.6	N.D.	80.2	N.D.	79.8	N.D.	83.5	N.D.	82.6
	4	N.D.	77.7	N.D.	82.1	N.D.	85.6	N.D.	83.6	N.D.	80.4	N.D.	80.0	N.D.	84.3	N.D.	83.0
	5	N.D.	78.6	N.D.	82.1	N.D.	84.7	N.D.	84.9	N.D.	80.6	N.D.	80.2	N.D.	83.9	N.D.	83.4
	6	N.D.	76.4	N.D.	80.2	N.D.	82.9	N.D.	82.1	N.D.	78.7	N.D.	78.3	N.D.	81.9	N.D.	81.4
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	77.8	N.D.	81.7	N.D.	84.4	N.D.	84.1	N.D.	80.0	N.D.	79.7	N.D.	83.6	N.D.	82.8
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0	
加标回收率 P_i (%)		97.2		102		106		105		100		99.7		105		103	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																	

表 1-4-24 实际样品加标测试数据（纺织企业排水）

验证单位：湘潭市环境监测站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 4 纺织企业排水实际样品加标测试数据															
		苯胺		3-硝基苯胺		4-氯苯胺		3-氯苯胺		联苯胺		4-硝基苯胺		2,4-二硝基苯胺		2,6-二氯-4-二硝基苯胺	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	74.3	N.D.	78.0	N.D.	65.2	N.D.	74.5	N.D.	80.8	N.D.	81.7	N.D.	78.4	N.D.	77.9
	2	N.D.	79.1	N.D.	80.2	N.D.	82.2	N.D.	80.9	N.D.	84.9	N.D.	90.1	N.D.	80.4	N.D.	80.2
	3	N.D.	76.7	N.D.	81.5	N.D.	80.7	N.D.	80.4	N.D.	84.1	N.D.	89.7	N.D.	80.2	N.D.	80.2
	4	N.D.	82.9	N.D.	89.7	N.D.	87.8	N.D.	88.2	N.D.	89.7	N.D.	97.6	N.D.	87.9	N.D.	88.5
	5	N.D.	83.5	N.D.	82.8	N.D.	80.2	N.D.	86.6	N.D.	84.4	N.D.	91.2	N.D.	84.3	N.D.	82.7
	6	N.D.	75.2	N.D.	79.2	N.D.	78.6	N.D.	78.6	N.D.	81.6	N.D.	87.6	N.D.	78.4	N.D.	77.6
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	78.6	N.D.	81.9	N.D.	79.1	N.D.	81.5	N.D.	84.2	N.D.	89.7	N.D.	81.6	N.D.	81.2
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0		80.0	
加标回收率 P_i (%)		98.3		102		98.9		102		105		112		102		101	
注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																	

结论：六家实验室按照“水质 苯胺类化合物的测试 液液萃取/液相色谱法”（草案）中样品分析的全部步骤进行分析，计算低、中、高浓度加标下，四种水体的加标回收率。除工业五所测定的泉水中苯胺的回收率为 18.3%外，其他物质的低浓度加标回收率范围是 62.5%~100%，其他五家实验室的低浓度加标数据均在 55%~155%之间；中浓度和高浓度基体加标样品测定结果显示，其回收率均在 80%~120%之间。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

按照《水质 苯胺类化合物的测定 液相色谱法》中样品分析的全部步骤，进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差，计算方法检出限，当自由度为 6，置信度为 99%时， t 值为 3.143。实验室编号 1 为湖南省环境监测中心站，实验室编号 2 珠江流域水环境监测中心，实验室编号 3 工业和信息化部电子第五研究所，实验室编号 4 湖北省环境监测中心站，实验室编号 5 株洲市环境监测中心站，实验室编号 6 湘潭市环境保护监测站。六家实验室对方法检出限和测定下限进行了验证，方法检出限和测定下限的汇总情况，见附表 2-1-1。

附表 2-1-1 方法检出限、测定下限汇总结果

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物名称	实验室编号												MDL	RQL
	1		2		3		4		5		6			
	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL		
苯胺	0.2	0.8	0.4	1.6	0.2	0.8	0.1	0.4	0.2	0.8	0.1	0.4	0.4	1.6
3-硝基苯胺	0.1	0.4	0.2	0.8	0.2	0.8	0.1	0.4	0.3	1.2	0.1	0.4	0.3	1.2
4-氯苯胺	0.2	0.8	0.6	2.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.4	1.6	0.1	0.4	0.6	2.4
3-氯苯胺	0.2	0.8	0.4	1.6	0.1	0.4	0.1	0.4	0.4	1.6	0.1	0.4	0.4	1.6
联苯胺	0.1	0.4	0.3	1.2	0.3	1.2	0.2	0.8	0.2	0.8	0.2	0.8	0.3	1.2
4-硝基苯胺	0.1	0.4	0.2	0.8	0.2	0.8	0.1	0.4	0.3	1.2	0.2	0.8	0.3	1.2
2,4-二硝基苯胺	0.1	0.4	0.1	0.4	0.2	0.8	0.1	0.4	0.4	1.6	0.2	0.8	0.4	1.6
2, 6-二氯-4-二硝基苯胺	0.4	1.6	0.2	0.8	0.2	0.8	0.1	0.4	0.4	1.6	0.2	0.8	0.4	1.6

结论: 六家实验室按照“水质 苯胺类化合物的测试 液相色谱法”(草案)中样品分析的全部步骤进行分析,按 HJ 168-2010 中检出限的计算公式得出方法检出限(MDL)及测定下限(RQL)。该标准的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值: 取样量为 1 L 时,方法检出限为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ~0.6 $\mu\text{g/L}$,测定下限为 1.2 $\mu\text{g/L}$ ~2.4 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2 方法精密度测试数据

附表 2-2-1~附表 2-2-8 为 6 家实验室对《水质 苯胺类化合物的测定 液相色谱法》中低、中、高浓度标准溶液的目标化合物进行测定的精密度和原始测试数据。

附表 2-2-1 苯胺精密度试验数据

实验室编号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)
1	1.4	0.05	3.6	38.5	0.34	0.9	82.4	0.52	0.6
2	1.4	0.08	5.7	38.7	0.47	1.2	81.7	0.53	0.6
3	0.4	0.05	12.5	36.2	0.60	1.7	77.9	1.68	2.2
4	1.4	0.03	2.1	38.5	0.31	0.8	80.8	0.98	1.2
5	1.1	0.05	4.5	39.1	0.21	0.5	83.5	0.74	0.9
6	1.6	0.01	0.6	37	0.69	1.9	79.8	1.63	2.0
总 \bar{X}_i	1.24			38.1			81.1		
S	0.44			1.15			1.99		
RSD	35.5			3.0			2.5		
重复性限 r	0.1			1.2			2.9		
再现性限 R	1.7			3.6			5.8		

附表 2-2-2 3-硝基苯胺精密度试验数据

实验室编号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)
1	3.1	0.03	1.0	39.2	0.55	1.4	86.5	1.21	1.4
2	2.1	0.06	2.9	38.8	0.20	0.5	81.4	0.76	0.9
3	2.2	0.04	1.8	36.8	0.35	1.0	82.8	2.26	2.7
4	3.1	0.01	0.3	37.9	0.33	0.9	79.4	1.04	1.3
5	3.2	0.08	2.5	40.0	0.69	1.7	84.9	1.13	1.3
6	3.3	0.04	1.2	36.1	1.27	3.5	77.6	2.45	3.2
总 \bar{X}_i	2.8			38.1			82.1		
S	0.52			1.50			3.33		
RSD	18.6			3.9			4.1		
重复性限 r	0.1			1.9			4.5		
再现性限 R	1.5			4.5			10.2		

附表 2-2-3 4-氯苯胺精密度试验数据

实验室编号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)
1	2.1	0.07	3.3	40.6	0.51	1.3	88	1.25	1.4
2	1.9	0.19	10.0	40.3	0.17	0.4	85	0.67	0.8
3	1.4	0.03	2.1	41.2	0.26	0.6	87.5	2.49	2.8
4	2.2	0.01	0.5	41.0	0.38	0.9	85.6	1.04	1.2
5	2.0	0.10	5.0	41.0	0.30	0.7	87.4	0.71	0.8
6	2.4	0.02	0.8	38.9	1.17	3.0	83.7	1.75	2.1
总 \bar{X}_i	2.0			40.5			86.2		
S	0.3			0.8			1.7		
RSD	15.0			2.0			2.0		
重复性限 r	0.3			1.6			4.1		
再现性限 R	1.0			2.8			6.0		

附表 2-2-4 3-氯苯胺精密度试验数据

实验室编号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)
1	2.0	0.06	3.0	40.7	0.55	1.4	88.0	1.32	1.5
2	1.8	0.11	6.1	36.9	2.67	7.2	79.7	5.45	6.8
3	1.4	0.03	2.1	41.8	0.24	0.6	88.1	2.22	2.5
4	2.7	0.03	1.1	40.4	0.35	0.9	84.3	1.08	1.3
5	2.4	0.11	4.6	40.4	0.29	0.7	85.9	0.67	0.8
6	2.4	0.02	0.8	38.8	1.10	2.8	83.0	1.81	2.2
总 \bar{X}_i	2.1			39.8			84.8		
S	0.5			1.7			3.2		
RSD	23.8			4.3			3.8		
重复性限 r	0.2			3.4			7.3		
再现性限 R	1.3			5.8			11.2		

附表 2-2-5 联苯胺精密度试验数据

实验室编号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)
1	2.7	0.03	1.1	32.6	0.35	1.1	81.9	1.20	1.5
2	1.7	0.10	5.9	32.2	0.65	2.0	78.1	1.58	2.0
3	1.4	0.09	6.4	32.5	0.53	1.6	77.3	2.38	3.1
4	3.1	0.03	1.0	32.6	0.48	1.5	78.9	1.02	1.3
5	2.6	0.06	2.3	33.5	1.44	4.3	80.6	0.62	0.8
6	1.9	0.04	2.1	36.9	1.21	3.3	77.7	2.45	3.2
总 \bar{X}_i	2.2			33.4			79.1		
S	0.7			1.8			1.8		
RSD	31.8			5.4			2.3		
重复性限 r	0.2			2.5			4.7		
再现性限 R	1.9			5.5			6.6		

附表 2-2-6 4-硝基苯胺精密度试验数据

实验室编号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)
1	3.0	0.03	1.0	37.6	0.59	1.6	83.2	1.05	1.3
2	2.2	0.05	2.3	37.2	0.27	0.7	79.4	1.32	1.7
3	2.2	0.04	1.8	37.7	0.26	0.7	80.1	2.15	2.7
4	3.2	0.01	0.3	37.6	0.32	0.9	79.7	1.09	1.4
5	2.8	0.1	3.6	37.8	0.29	0.8	81.6	0.66	0.8
6	3.3	0.05	1.5	36.5	1.28	3.5	78.0	2.44	3.1
总 \bar{X}_i	2.8			37.4			80.3		
S	0.5			0.5			1.8		
RSD	17.9			1.3			2.2		
重复性限 r	0.2			1.7			4.4		
再现性限 R	1.4			2.1			6.5		

附表 2-2-7 2,4-二硝基苯胺精密度试验数据

实验室编号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)
1	3.0	0.03	1.0	39.0	0.50	1.3	84.8	1.00	1.2
2	2.3	0.04	1.7	38.9	0.31	0.8	81.9	1.35	1.6
3	2.3	0.04	1.7	39.3	0.43	1.1	82.6	2.29	2.8
4	3.3	0.01	0.3	40.6	0.33	0.8	84.8	1.14	1.3
5	2.9	0.11	3.8	39.6	0.33	0.8	84.2	0.69	0.8
6	3.2	0.05	1.6	36.9	1.48	4.0	78.7	2.48	3.2
总 \bar{X}_i	2.8			39.1			82.8		
S	0.5			1.2			2.4		
RSD	17.9			3.1			2.9		
重复性限 r	0.2			2.0			4.6		
再现性限 R	1.3			3.9			7.8		

附表 2-2-8 2,6-二氯-4-硝基苯胺精密度试验数据

实验室编号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)
1	3.1	0.13	4.2	39.7	0.61	1.5	85.8	1.07	1.2
2	2.3	0.04	1.7	39.9	0.30	0.8	83.7	1.48	1.8
3	2.4	0.06	2.5	40.3	0.45	1.1	84.9	2.25	2.7
4	3.3	0.01	0.3	40.2	0.33	0.8	83.5	1.10	1.3
5	2.9	0.10	3.4	40.2	0.33	0.8	85.2	0.67	0.8
6	3.1	0.04	1.3	30.3	0.79	2.6	74.4	2.30	3.1
总 \bar{X}_i	2.8			38.4			82.9		
S	0.4			4.0			4.3		
RSD	14.3			10.4			5.2		
重复性限 r	0.2			1.4			4.5		
再现性限 R	1.1			11.3			12.6		

附表 2-2-9 实际样品精密度试验实验室内相对标准偏差数据 (%)

水样类型	化合物名称	实验室编号					
		1	2	3	4	5	6
地下水	苯胺	4.0	4.2	9.3	1.8	0.9	0.9
	3-硝基苯胺	1.4	7.1	0.7	0.3	2.3	1.2
	4-氯苯胺	3.2	4.9	0.7	0.5	0.8	1.6
	3-氯苯胺	4.0	4.4	0.5	0.9	0.6	1.8
	联苯胺	1.5	7.2	4.8	2.1	0.9	4.1
	4-硝基苯胺	1.7	7.1	0.9	0.5	0.7	1.4
	2,4-二硝基苯胺	1.3	7.4	0.8	0.2	0.5	1.6
	2,6-二氯-4-硝基苯胺	1.8	6.6	1.2	0.4	0.5	2.6
景观水	苯胺	1.9	1.9	5.0	1.3	0.5	0.9
	3-硝基苯胺	1.1	1.3	1.4	1.4	3.4	0.8
	4-氯苯胺	1.1	1.3	1.4	1.3	8.6	0.9
	3-氯苯胺	1.0	6.5	1.2	1.5	1.1	0.8
	联苯胺	1.1	0.6	2.2	1.7	1.2	0.9
	4-硝基苯胺	1.0	0.6	1.1	1.6	1.1	0.9
	2,4-二硝基苯胺	1.0	0.5	1.1	1.8	1.1	0.8
	2,6-二氯-4-硝基苯胺	1.1	0.7	0.7	1.5	1.2	0.8
生活污水	苯胺	2.0	3.9	0.8	1.1	2.7	0.9
	3-硝基苯胺	1.1	0.7	0.7	1.6	3.0	1.0
	4-氯苯胺	1.0	0.5	0.7	1.3	2.8	1.2
	3-氯苯胺	1.0	5.5	0.5	1.5	3.3	1.3
	联苯胺	1.0	0.2	0.6	1.8	2.0	0.9
	4-硝基苯胺	0.9	0.4	0.6	1.9	2.9	1.0
	2,4-二硝基苯胺	1.0	0.4	0.6	1.9	4.6	1.1
	2,6-二氯-4-硝基苯胺	1.1	0.4	0.6	1.7	7.2	1.0
纺织企业排水	苯胺	4.8	2.4	10.0	14.9	7.3	5.0
	3-硝基苯胺	5.0	3.0	5.0	4.3	1.8	5.1
	4-氯苯胺	5.1	3.1	5.2	4.2	7.5	9.5
	3-氯苯胺	4.6	2.7	5.4	4.5	4.1	6.3
	联苯胺	5.4	6.3	3.4	6.5	5.2	3.7
	4-硝基苯胺	6.1	3.0	5.0	8.8	6.0	5.8
	2,4-二硝基苯胺	5.2	2.4	3.5	4.7	2.0	4.6
	2,6-二氯-4-硝基苯胺	5.8	2.7	4.3	4.0	2.3	5.0

精密度实验结论：六家实验室对含苯胺、3-硝基苯胺、4-氯苯胺、3-氯苯胺、联苯胺、4-硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺、2,6-二氯-4-硝基苯胺浓度为 2.0 μg/L、40.0 μg/L、80.0 μg/L 的统一样品进行了测定，精密度数据没有异常值，所有数据均进行计算。

实验室内标准样品测定相对标准偏差分别为：0.3%~12.5%、0.5%~7.2%、0.6%~6.8%。实验室间相对标准偏差为：14.3%~35.5%、1.3%~10.4%、2.0%~5.2%，中浓度和高浓度样品测定结果实验室间相对标准偏差和实验室内相对标准偏差在一个水平，低浓度样品测定结果发现实验室间相对标准偏差高于高浓度水平，这可能是低浓度样品分析时，不同实验室的系统误差造成的；重复性限(r)分别为：0.1 μg/L~0.2 μg/L、1.2 μg/L~3.4 μg/L、2.9 μg/L~7.3 μg/L；

再现性限 (R) 分别为: $1.0 \mu\text{g/L} \sim 1.9 \mu\text{g/L}$ 、 $2.1 \mu\text{g/L} \sim 11.3 \mu\text{g/L}$ 、 $5.8 \mu\text{g/L} \sim 12.6 \mu\text{g/L}$ 。实验室内实际样品测定相对标准偏差分别为: $0.2\% \sim 9.3\%$ 、 $0.8\% \sim 8.6\%$ 、 $0.9\% \sim 7.2\%$ 和 $1.8\% \sim 14.9\%$ 。

2.3 方法准确度测试数据

附表 2-3-1~2-3-8 为 6 家实验室对《水质 苯胺类化合物的测定 液相色谱法》中低浓度基体加标的目标化合物进行测定的准确度和原始测试数据。

附表 2-3-1 苯胺准确度试验数据

实验室编号	地下水			景观水			生活污水			纺织厂排水		
	水样	加标	加标回收率 P_i (%)	水样	加标	加标回收率 P_i (%)	水样	加标	加标回收率 P_i (%)	水样	加标	加标回收率 P_i (%)
	测试	测试		测试	测试		测试	测试		测试	测试	
1	N.D.	1.5	75.0	N.D.	41.0	103	N.D.	74.7	93.4	N.D.	80.5	101
2	N.D.	1.4	70.0	N.D.	41.9	105	N.D.	75.1	93.9	N.D.	77.4	96.8
3	N.D.	1.4	70.0	N.D.	40.4	101	N.D.	71.1	88.9	N.D.	72.9	91.1
4	N.D.	1.5	75.0	N.D.	40.6	101	N.D.	73.2	91.5	N.D.	76.6	95.8
5	N.D.	1.1	55.0	N.D.	42.0	105	N.D.	75.0	93.8	N.D.	73.5	91.9
6	N.D.	1.6	80.0	N.D.	42.5	106	N.D.	77.8	97.3	N.D.	78.6	98.3
平均 P_i (%)	62.5			104			93.1			95.8		
标准偏差 S_p (%)	36.0			2.1			3.0			3.9		

附表 2-3-2 3-硝基苯胺准确度试验数据

实验室编号	地下水			景观水			生活污水			纺织厂排水		
	水样	加标	加标回收率 P_i (%)	水样	加标	加标回收率 P_i (%)	水样	加标	加标回收率 P_i (%)	水样	加标	加标回收率 P_i (%)
	测试	测试		测试	测试		测试	测试		测试		
1	N.D.	2.8	139	N.D.	43.0	108	N.D.	82.3	103	N.D.	81.1	101
2	N.D.	2.0	100	N.D.	41.3	103	N.D.	78.3	97.9	N.D.	81.2	102
3	N.D.	2.0	100	N.D.	43.0	108	N.D.	80.0	100	N.D.	81.1	101
4	N.D.	2.9	143	N.D.	41.2	103	N.D.	79.1	98.9	N.D.	75.6	94.5
5	N.D.	3.0	148	N.D.	42.4	106	N.D.	84.2	105	N.D.	79.7	100
6	N.D.	3.1	155	N.D.	40.2	100	N.D.	81.7	102	N.D.	81.9	102
平均 P_i (%)	130			105			101			100		
标准偏差 S_p (%)	18.8			3.1			2.7			2.8		

附表 2-3-3 4-氯苯胺准确度试验数据

实验室编号	地下水			景观水			生活污水			纺织厂排水		
	水样	加标	加标回收	水样	加标	加标回收	水样	加标	加标回收	水样	加标	加标回收
	测试	测试	率 P_i (%)	测试	测试	率 P_i (%)	测试	测试	率 P_i (%)	测试	测试	率 P_i (%)
1	N.D.	2.3	114	N.D.	41.8	105	N.D.	79.8	100	N.D.	83.1	104
2	N.D.	2.0	102	N.D.	42.2	105	N.D.	80.2	100	N.D.	83	104
3	N.D.	1.7	85.0	N.D.	44.4	111	N.D.	83.6	105	N.D.	80.2	100
4	N.D.	2.4	122	N.D.	41.9	105	N.D.	81.0	101	N.D.	74.6	93.3
5	N.D.	2.2	108	N.D.	43.1	108	N.D.	81.0	101	N.D.	78.3	97.9
6	N.D.	2.6	132	N.D.	42.6	106	N.D.	84.4	106	N.D.	79.1	98.9
平均 P_i (%)	110			107			102			99.7		
标准偏差 S_p (%)	14.9			2.3			2.6			4.1		

附表 2-3-4 3-氯苯胺准确度试验数据

实验室编号	地下水			景观水			生活污水			纺织厂排水		
	水样	加标	加标回收率 P_i (%)	水样	加标	加标回收率 P_i (%)	水样	加标	加标回收率 P_i (%)	水样	加标	加标回收率 P_i (%)
	测试	测试		测试	测试		测试	测试		测试		
1	N.D.	2.2	112	N.D.	41.8	105	N.D.	80.1	100	N.D.	81.9	102
2	N.D.	2.0	100	N.D.	38.8	97.0	N.D.	74.6	93.3	N.D.	82	103
3	N.D.	1.7	85.0	N.D.	44.7	112	N.D.	84.2	105	N.D.	79.2	99.0
4	N.D.	2.7	137	N.D.	41.8	104	N.D.	81.2	101	N.D.	75.8	94.8
5	N.D.	2.3	117	N.D.	40.8	102	N.D.	80.5	101	N.D.	80.1	100
6	N.D.	2.6	131	N.D.	41.7	104	N.D.	84.1	105	N.D.	81.5	102
平均 P_i (%)	113			104			101			100		
标准偏差 S_p (%)	17.1			4.7			4.3			3.0		

附表 2-3-5 联苯胺准确度试验数据

实验室编号	地下水			景观水			生活污水			纺织厂排水		
	水样	加标	加标回收率 P_i (%)	水样	加标	加标回收率 P_i (%)	水样	加标	加标回收率 P_i (%)	水样	加标	加标回收率 P_i (%)
	测试	测试		测试	测试		测试	测试		测试		
1	N.D.	2.6	128	N.D.	40.1	100	N.D.	77.2	96.5	N.D.	81.8	102
2	N.D.	1.6	80.0	N.D.	40.7	102	N.D.	76.4	95.5	N.D.	75.8	94.8
3	N.D.	1.3	65.0	N.D.	42.0	105	N.D.	77.8	97.3	N.D.	82.3	103
4	N.D.	2.9	147	N.D.	40.1	100	N.D.	77.2	96.5	N.D.	78.6	98.3
5	N.D.	2.5	124	N.D.	38.1	95.3	N.D.	76.8	96.0	N.D.	84.1	105
6	N.D.	1.8	90.0	N.D.	39.9	100	N.D.	80.0	100	N.D.	84.2	105

平均 P_i (%)	105	100	97.0	101
标准偏差 S_p (%)	30.4	3.2	1.6	4.0

附表 2-3-6 4-硝基苯胺准确度试验数据

实验室编号	地下水			景观水			生活污水			纺织厂排水		
	水样	加标	加标回收率 P_i (%)	水样	加标	加标回收率 P_i (%)	水样	加标	加标回收率 P_i (%)	水样	加标	加标回收率 P_i (%)
	测试	测试		测试	测试		测试	测试		测试		
1	N.D.	2.7	136	N.D.	39.6	99.0	N.D.	76.6	95.8	N.D.	82.2	103
2	N.D.	2.0	100	N.D.	40.4	101	N.D.	76.4	95.5	N.D.	79.6	99.5
3	N.D.	2.0	100	N.D.	41.9	105	N.D.	78.3	97.9	N.D.	88.6	111
4	N.D.	3.0	148	N.D.	39.8	100	N.D.	77.1	96.4	N.D.	82.1	103
5	N.D.	2.6	130	N.D.	39.3	98.3	N.D.	77	96.3	N.D.	88.6	111
6	N.D.	2.9	146	N.D.	39.1	97.8	N.D.	79.7	100	N.D.	89.7	112
平均 P_i (%)	126			100			97.0			106		
标准偏差 S_p (%)	17.2			2.6			1.8			5.1		

附表 2-3-7 2,4-二硝基苯胺准确度试验数据

实验室编号	地下水			景观水			生活污水			纺织厂排水		
	水样	加标	加标回收率 P_i (%)	水样	加标	加标回收率 P_i (%)	水样	加标	加标回收率 P_i (%)	水样	加标	加标回收率 P_i (%)
	测试	测试		测试	测试		测试	测试		测试		
1	N.D.	2.7	137	N.D.	39.7	99.3	N.D.	77.7	97.1	N.D.	82.1	103
2	N.D.	2.1	105	N.D.	41.1	103	N.D.	78.7	98.4	N.D.	80.6	101
3	N.D.	2	100	N.D.	42.5	106	N.D.	80.7	101	N.D.	81.5	102

4	N.D.	3	152	N.D.	41.8	104	N.D.	82.1	103	N.D.	76	95.0
5	N.D.	2.6	131	N.D.	39.9	100	N.D.	79.5	99.4	N.D.	81.4	102
6	N.D.	3.1	153	N.D.	42.2	105	N.D.	83.6	105	N.D.	81.6	102
平均 P_i (%)	130			103			101			101		
标准偏差 S_p (%)	17.5			2.6			2.9			2.9		

附表 2-3-8 2, 6-二硝基-4-氯苯胺准确度试验数据

实验室编号	地下水			景观水			生活污水			纺织厂排水		
	水样	加标	加标回收率 P_i (%)	水样	加标	加标回收率 P_i (%)	水样	加标	加标回收率 P_i (%)	水样	加标	加标回收率 P_i (%)
	测试	测试		测试	测试		测试	测试		测试		
1	N.D.	2.7	134	N.D.	39.4	98.5	N.D.	78.5	98.1	N.D.	83.4	104
2	N.D.	2.1	107	N.D.	41.4	103	N.D.	80.4	100	N.D.	79.8	100
3	N.D.	2.0	100	N.D.	42.5	106	N.D.	82.0	102	N.D.	80.6	101
4	N.D.	3.0	151	N.D.	40.3	101	N.D.	80.3	100	N.D.	74.6	93.3
5	N.D.	2.7	133	N.D.	39.6	99.0	N.D.	79.9	100	N.D.	80	100
6	N.D.	3	152	N.D.	41	102	N.D.	82.8	103	N.D.	81.2	101
平均 P_i (%)	129			102			101			100		
标准偏差 S_p (%)	16.9			2.7			1.7			3.6		

实验准确度结论：六家实验室对地下水、景观水和生活污水等实际水体和基体加标进行分析测定，加标量依次为 2.0、40.0 和 80.0 $\mu\text{g/L}$ 。地下水（泉水）加标回收率范围 62.5%~130%，标准偏差范围 14.9%~36.0%；地表水（景观水）加标回收率范围 100%~107%，标准偏差范围 2.1%~4.7%；生活污水（生活污水）加标回收率范围 93.1%~102%，标准偏差范围 1.6%~4.3%；纺织厂排水加标回收率范围 95.8%~106%，标准偏差范围 2.8%~5.1%。

3 方法验证结论

经过实验室内和六家实验室间的验证得到如下结论：

(1) 方法的检出限和测定下限

实验室内验证数据表明，取样量为 1 L 时，方法检出限为方法检出限为 0.2~0.7 $\mu\text{g/L}$ ，方法测定下限为 0.8~2.8 $\mu\text{g/L}$ 之间。

六家实验室间验证数据表明，取样量为 1 L 时，方法检出限为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ~0.6 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 1.2 $\mu\text{g/L}$ ~2.4 $\mu\text{g/L}$ 。

(2) 精密度

实验室内低中高加标验证数据表明：当加标浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、40.0 $\mu\text{g/L}$ 和 80.0 $\mu\text{g/L}$ 时，其 6 次结果的相对标准偏差分别为：低浓度 0.3%~12.5%，中浓度 0.5%~7.2%，高浓度 0.6%~6.8%。

六家实验室低中高加标加标，实验室间相对标准偏差为：14.3%~35.5%、1.3%~10.4%、2.0%~5.2%，中浓度和高浓度样品测定结果实验室间相对标准偏差和实验室内相对标准偏差在一个水平，低浓度样品测定结果发现实验室间相对标准偏差高于高浓度水平，这可能是低浓度样品分析时，不同实验室的系统误差造成的；重复性限 (r) 分别为：0.1 $\mu\text{g/L}$ ~0.2 $\mu\text{g/L}$ 、1.2 $\mu\text{g/L}$ ~3.4 $\mu\text{g/L}$ 、2.9 $\mu\text{g/L}$ ~7.3 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 (R) 分别为：1.0 $\mu\text{g/L}$ ~1.9 $\mu\text{g/L}$ 、2.1 $\mu\text{g/L}$ ~11.3 $\mu\text{g/L}$ 、5.8 $\mu\text{g/L}$ ~12.6 $\mu\text{g/L}$ 。

(3) 准确度

实验室内验证数据表明，泉水中加标量为 2.00 $\mu\text{g/L}$ 时，苯胺类化合物回收率为 77%~104%；景观水加标量为 40.0 $\mu\text{g/L}$ 时，加标回收率为 95%~102%；生活生活污水中加标量 80.0 $\mu\text{g/L}$ 时，回收率为 92%~102%。

六家实验室间验证数据表明，六家实验室对地下水、景观水和生活污水等实际水体和基体加标进行分析测定，加标量依次为 2.0、40.0 和 80.0 $\mu\text{g/L}$ 。地下水（泉水）加标回收率范围 61%~130%，标准偏差范围 15%~36%；地表水（景观水）加标回收率范围 100%~107%，标准偏差范围 2%~5%；生活污水（生活污水）加标回收率范围 93%~102%，标准偏差范围 2%~4%；纺织厂排水加标回收率范围 91%~112%，标准偏差范围 3%~5%。

(4) 整体结论

在方法检出限和测定下限方面，对于 8 种苯胺类化合物的测定，其方法检出限为方法检出限为 0.1~0.6 $\mu\text{g/L}$ ，方法测定下限为 0.5~2.5 $\mu\text{g/L}$ 之间，满足《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）对苯胺的监测要求。

在方法精密度方面，经六家实验室低中高和实际样品加标验证后，低浓度加标样品，可能是因为浓度较低，实验室间相对标准偏差明显高于实验室内相对标准偏差；中浓度和高浓度样品加标结果显示，实验室内和实验室间相对标准偏差无明显差异。

在方法准确度方面，6 家实验室对地下水、地表水、生活污水和工业废水进行了加标回收实验，加标浓度分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、40.0 $\mu\text{g/L}$ 、80.0 $\mu\text{g/L}$ 和 80.0 $\mu\text{g/L}$ 。加标回收率范围分别为：62.5%~130%、100%~107%、93.1%~102%和 95.8%~106%。实验室内对石油化工废水进行了加标回收实验，加标浓度分别为 40.0 $\mu\text{g/L}$ 和 80.0 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率范围分别为：87.7%~113%和 91.5%~106%。