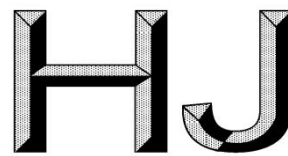


附件 12



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

土壤和沉积物 苯胺类和联苯胺类 的测定 液相色谱-三重四极杆 质谱法

Soil and sediment — Determination of aniline derivatives and
benzidine derivatives — Liquid chromatography-triple
quadrupole mass spectrometry

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	5
9 结果计算与表示.....	8
10 精密度和准确度.....	10
11 质量保证和质量控制.....	11
12 废物处理.....	11
附录 A（规范性附录）方法的检出限和测定下限.....	12
附录 B（资料性附录）定量模式.....	13
附录 C（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	14

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国土壤污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中苯胺类和联苯胺类的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中苯胺类和联苯胺类的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B~附录C为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：深圳市环境监测中心站。

本标准验证单位：南京市环境监测中心站、福建省环境监测中心站、广州市环境监测中心站、韶关市环境监测中心站、华测检测认证集团股份有限公司和岛津企业管理（中国）有限公司上海分析中心。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

土壤和沉积物 苯胺类和联苯胺类的测定

液相色谱-三重四极杆质谱法

警告：实验中使用的标准物质具有较高的毒性或致癌性，溶液配制及样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中苯胺类和联苯胺类的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中联苯胺、苯胺、4-甲基苯胺、2-甲氧基苯胺、3-甲基苯胺、2-甲基苯胺、2,4-二甲基苯胺、4-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-氯苯胺、2-萘胺、2,6-二甲基苯胺、3-氯苯胺、3,3'-二氯联苯胺和 N-亚硝基二苯胺共 15 种苯胺类和联苯胺类化合物的测定。其他苯胺类和联苯胺类化合物，如果通过验证也可用本方法测定。

当取样量为 5 g，定容体积为 1 ml 时，15 种苯胺类和联苯胺类化合物的方法检出限为 2~3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 8~12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。详见附录 A。

2 规范性引用文件

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

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 方法原理

土壤或沉积物中的苯胺类和联苯胺类化合物，经提取、净化、浓缩、定容后，用液相色谱-三重四极杆质谱仪分离检测。根据保留时间和特征离子定性，内标法定量。

4 干扰和消除

液相色谱-三重四极杆质谱法存在基质效应干扰测定，可通过对样品进行净化、优化色谱条件、减少取样量或进样体积等方法降低或消除干扰。

5 试剂和材料

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

标物的纯水。

- 5.1 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：色谱纯。
- 5.2 正己烷 (C_6H_{14})：色谱纯。
- 5.3 丙酮 (CH_3COCH_3)：色谱纯。
- 5.4 甲醇 (CH_3OH)：色谱纯。
- 5.5 甲酸 (HCOOH)：色谱纯。
- 5.6 五水合硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)：分析纯。
- 5.7 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)： $w(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=25\% \sim 28\%$ ，色谱纯。
- 5.8 正己烷-丙酮混合溶剂：1+1。

用正己烷 (5.2) 和丙酮 (5.3) 按 1:1 的体积比混合。

- 5.9 甲酸-甲醇溶液：1+10000。

移取 100 μl 甲酸 (5.5) 于 1000 ml 甲醇 (5.4) 中。

- 5.10 甲酸水溶液：1+10000。

移取 100 μl 甲酸 (5.5) 于 1000 ml 水中。

- 5.11 苯胺类和联苯胺类标准贮备液： $\rho=100 \text{ mg/L} \sim 1000 \text{ mg/L}$ 。

可购买市售有证标准溶液 (溶剂为甲醇)，组分为联苯胺、苯胺、4-甲基苯胺、2-甲氧基苯胺、3-甲基苯胺、2-甲基苯胺、2,4-二甲基苯胺、4-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-氯苯胺、2-萘胺、2,6-二甲基苯胺、3-氯苯胺、3,3'-二氯联苯胺和 N-亚硝基二苯胺。也可用标准物质配制，标准物质的纯度大于 99%。贮备液于 -18°C 冷冻、密封、避光保存或参照制造商的产品说明。

- 5.12 苯胺类和联苯胺类标准中间液： $\rho=5.0 \text{ mg/L} \sim 10.0 \text{ mg/L}$ 。

用甲醇 (5.4) 稀释苯胺类和联苯胺类标准贮备液 (5.11)，配制 3-硝基苯胺浓度为 10.0 mg/L ，其余组分浓度为 5.0 mg/L 。中间液于 -18°C 冷冻、密封、避光保存，N-亚硝基二苯胺保质期为 1 个月，其余化合物保质期为 3 个月。

- 5.13 内标贮备液： $\rho=1000 \text{ mg/L}$ 。

内标物为联苯胺- D_8 、苯胺- D_5 、3,3'-二氯联苯胺- D_6 和 N-亚硝基二苯胺- D_6 。可购买市售有证标准溶液 (溶剂为甲醇) 或用甲醇 (5.4) 稀释固体标准物质制备。贮备液于 -18°C 冷冻、密封、避光保存或参照制造商的产品说明。

注：根据待测组分的不同，选择合适的内标物，参见附录 B。

- 5.14 内标中间液： $\rho=20.0 \text{ mg/L}$ 。

用甲醇 (5.4) 稀释内标贮备液 (5.13)，配制各内标物的浓度均为 20.0 mg/L 。中间液于 -18°C 冷冻、密封、避光保存，N-亚硝基二苯胺- D_6 保质期为 1 个月，其余内标物保质期为 3 个月。

- 5.15 内标使用液 I： $\rho=2.0 \text{ mg/L}$ 。

用甲醇 (5.4) 稀释内标中间液 (5.14)，配制各内标物的浓度均为 2.0 mg/L 。

- 5.16 内标使用液 II： $\rho=50.0 \mu\text{g/L}$ 。

用水稀释内标中间液 (5.14)，并添加适量甲醇 (5.4)，配制各内标物的浓度均为 50.0 $\mu\text{g/L}$ ，甲醇的体积比为 25%。

5.17 苯胺类和联苯胺类标准使用液： $\rho=1.0\text{ mg/L}\sim 2.0\text{ mg/L}$ 。

用水稀释苯胺类和联苯胺类标准中间液（5.12），并添加适量的内标使用液 I（5.15）及甲醇（5.4），配制 3-硝基苯胺浓度为 2.0 mg/L ，其余组分浓度为 1.0 mg/L ，内标物的浓度均为 $50.0\text{ }\mu\text{g/L}$ ，甲醇的体积比为 25%。

5.18 石英砂： $0.150\text{ mm}\sim 0.450\text{ mm}$ （100 目 \sim 40 目）。

在马弗炉中 400°C 烘烤 4 h，冷却后置于磨口玻璃瓶中密封保存。

5.19 C_{18} 固相萃取小柱： $1\text{ g}/6\text{ ml}$ ，封端，适用于非极性至中等极性化合物。

5.20 亲水聚四氟乙烯针式滤器： $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 。

5.21 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 高效液相色谱-三重四极杆质谱仪：液相色谱具备梯度洗脱功能，质谱为带 ESI 源的三重四极杆质谱仪。

6.2 色谱柱：填料为 ODS（十八烷基硅烷键合硅胶），粒径 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ ，柱长 50 mm ，内径 4.6 mm 的反相色谱柱或其他性能相近的色谱柱。

6.3 超声波清洗器，功率 $\geq 100\text{ W}$ 。

6.4 离心机：转数 $\geq 6000\text{ r/min}$ 。

6.5 浓缩装置：氮吹浓缩仪、旋转蒸发仪或其他性能相当的设备。

6.6 固相萃取装置：自动或手动，流速可调节。

6.7 旋涡混匀器。

6.8 冷冻干燥机。

6.9 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存，水体沉积物样品按照 HJ 494 的相关要求采集和保存，海洋沉积物样品按照 GB 17378.3 的相关要求采集和保存。样品采集后保存在事先清洗洁净的聚四氟乙烯衬垫棕色螺口玻璃瓶中，运输过程中应避光、密封、冷藏，尽快运回实验室分析。如暂不能分析，应在 -18°C 以下冷冻保存（为了避免玻璃瓶破裂，可将样品转移至铝箔中密封保存），保存时间见表 1。

表 1 样品保存时间

化合物名称	保存时间
2-萘胺	4 d
联苯胺	7 d
2-甲氧基苯胺	14 d
2,6-二甲基苯胺	21 d
苯胺、4-甲基苯胺、3-甲基苯胺、2-甲基苯胺、2,4-二甲基苯胺、4-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-氯苯胺、3-氯苯胺、3,3'-二氯联苯胺、N-亚硝基二苯胺	28 d

7.2 样品的制备

采用冷冻干燥机（6.8）对样品进行脱水，将冻干后的样品进行研磨、过筛，均化处理成约 1 mm 的颗粒。制备好的样品保存在事先清洗洁净的聚四氟乙烯衬垫棕色螺口玻璃瓶中，应马上分析。

7.3 水分的测定

土壤样品干物质含量的测定按照 HJ 613 执行，沉积物样品含水率的测定按照 GB 17378.5 执行。

7.4 试样的制备

7.4.1 提取

称取 5 g（精确至 0.01 g）样品（7.2）至离心管中，加入 1 g 五水合硫代硫酸钠（5.6），依次加入 50.0 μ l 内标中间液（5.14）、10.00 ml 正己烷-丙酮混合溶剂（5.8）和 100 μ l 氨水（5.7），密封后用旋涡混匀器（6.7）混匀。超声提取 30 min（水槽中放置冰盒，确保水浴温度始终低于 25 $^{\circ}$ C），6000 r/min 离心 10 min，取上清液经亲水聚四氟乙烯针式滤器（5.20）过滤，滤液待净化。

7.4.2 净化

将 C₁₈ 固相萃取小柱（5.19）固定在固相萃取装置（6.6）上。用 5 ml 二氯甲烷（5.1）冲洗固相萃取小柱，再用 5 ml 甲醇（5.4）平衡固相萃取小柱，待柱充满后关闭流速控制阀浸润 5 min，缓慢打开控制阀，弃去流出液。在溶剂流干之前，准确移取 2.00 ml 过滤后的样品提取液（7.4.1）转入柱内，弃去流出液。在溶剂流干之前，关闭控制阀，加入 5 ml 甲醇（5.4），5 min 后缓慢打开控制阀，接收洗脱液至完全流出。

注：每批次新购买的固相萃取小柱，均需做空白检验，确定其不含影响测定的杂质干扰时方可使用。

7.4.3 浓缩

室温下，开启氮气至溶剂表面有细微涟漪（避免形成气涡）。将净化后的洗脱液（7.4.2）浓缩至不少于 0.8 ml，用甲醇（5.4）定容至 1 ml，转入 2 ml 棕色样品瓶。冷藏保存 7 d 内

完成分析，冷冻保存 28 d 内完成分析。

7.4.4 测试溶液的制备

准确移取 250 μl 浓缩后的净化洗脱液 (7.4.3)，加入 750 μl 水，混匀，用亲水聚四氟乙烯针式滤器 (5.20) 过滤后转入棕色小瓶，上机分析。

7.5 空白试样的制备

用石英砂 (5.18) 代替实际样品，按与试样的制备 (7.4) 相同的步骤制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 液相色谱参考条件

流动相 A：甲酸-甲醇溶液 (5.9)，流动相 B：甲酸水溶液 (5.10)，梯度洗脱程序见表 2；流速：0.3 ml/min；柱温：35 $^{\circ}\text{C}$ ；进样量：10 μl 。

表 2 梯度洗脱程序

时间 (min)	A (%)	B (%)
0	35	65
5	95	5
7	95	5
7.1	35	65
14	35	65

注：如果自动进样器具有控温功能，温度可设为 4 $^{\circ}\text{C}$ 。

8.1.2 质谱参考条件

不同型号仪器的最佳测定条件不同，可根据仪器使用说明书自行优化。

离子源：电喷雾离子源 (ESI)，正离子模式。

喷雾电压：5500 V。

离子源温度：600 $^{\circ}\text{C}$ 。

雾化气压力：4.14 $\times 10^5$ Pa (60 psi)。

辅助气压力：4.14 $\times 10^5$ Pa (60 psi)。

气帘气压力：2.41 $\times 10^5$ Pa (35 psi)。

多反应监测 (MRM) 模式，具体条件参见表 3。

表 3 苯胺类和联苯胺类化合物的多反应监测参数

序号	化合物名称	母离子 Q1 (m/z)	子离子 Q3 (m/z)	去簇电压 DP (V)	碰撞电压 CE (V)	碰撞室出口电压 CXP (V)
1	联苯胺	185.0	167.9*	80	26	10
			141.0		35	10
2	苯胺	93.9	77.1*	60	26	14
			51.1		42	10
3	4-甲基苯胺	108.0	91.0*	60	26	8
			65.1		36	12
4	2-甲氧基苯胺	124.2	109.0*	50	23	6
			80.0		41	16
5	3-甲基苯胺	108.1	91.1*	60	25	10
			65.1		35	12
6	2-甲基苯胺	108.0	91.0*	57	24	16
			65.1		35	12
7	2,4-二甲基苯胺	122.1	107.0*	52	22	10
			79.1		31	15
8	4-硝基苯胺	139.0	122.1*	56	16	8
			92.0		29	6
9	3-硝基苯胺	139.0	76.2*	60	40	7
			93.1		24	10
10	4-氯苯胺	128.0	93.1*	50	25	6
			111.0		31	7
11	2-萘胺	144.0	127.0*	57	30	13
			77.1		48	15
12	2,6-二甲基苯胺	122.1	105.0*	46	24	17
			79.0		28	15
13	3-氯苯胺	128.0	93.1*	50	25	6
			111.0		31	7
14	3,3'-二氯联苯胺	253.0	217.0*	80	28	14
			182.1		40	12
15	N-亚硝基二苯胺	199.1	169.0*	63	16	11
			66.1		36	13
16	联苯胺-D ₈	193.0	174.2*	80	31	12
17	苯胺-D ₅	99.0	82.1*	50	29	6
18	3,3'-二氯联苯胺-D ₆	259.2	160.1*	120	52	14
19	N-亚硝基二苯胺-D ₆	205.3	175.1*	61	18	13

注：*为定量离子

8.2 校准

8.2.1 标准曲线的建立

用内标使用液 II (5.16) 稀释苯胺类和联苯胺类标准使用液 (5.17) 配制至少 6 个浓度的标准系列 (参考质量浓度参见表 4), 贮存在棕色样品瓶中, 待测。

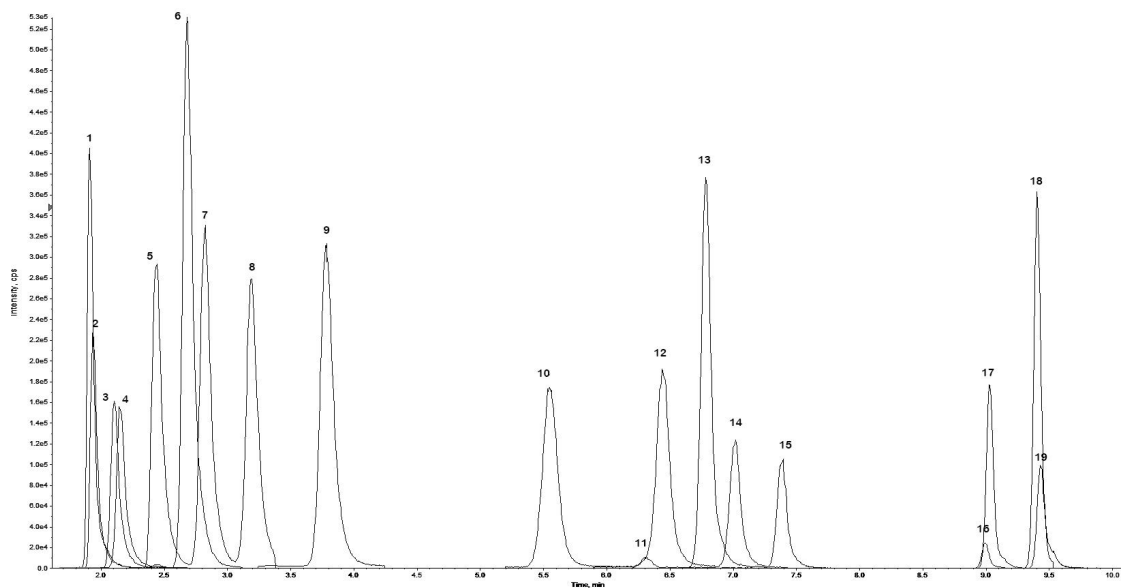
按照仪器参考条件 (8.1) 由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进行分析, 以标准系列溶液中目标化合物的质量浓度为横坐标, 以目标化合物的峰面积 (或峰高) 与对应内标物峰面积 (或峰高) 的比值为纵坐标, 建立标准曲线。

表 4 苯胺类和联苯胺类标准曲线参考质量浓度

序号	目标化合物	校准曲线浓度 (单位: $\mu\text{g/L}$)						
		浓度点 1	浓度点 2	浓度点 3	浓度点 4	浓度点 5	浓度点 6	浓度点 7
1	联苯胺	0.50	1.0	2.0	5.0	10.0	50.0	100
2	苯胺	0.50	1.0	2.0	5.0	10.0	50.0	100
3	4-甲基苯胺	0.50	1.0	2.0	5.0	10.0	50.0	100
4	2-甲氧基苯胺	0.50	1.0	2.0	5.0	10.0	50.0	100
5	3-甲基苯胺	0.50	1.0	2.0	5.0	10.0	50.0	100
6	2-甲基苯胺	0.50	1.0	2.0	5.0	10.0	50.0	100
7	2,4-二甲基苯胺	0.50	1.0	2.0	5.0	10.0	50.0	100
8	4-硝基苯胺	0.50	1.0	2.0	5.0	10.0	50.0	100
9	3-硝基苯胺	1.0	2.0	4.0	10.0	20.0	100	200
10	4-氯苯胺	0.50	1.0	2.0	5.0	10.0	50.0	100
11	2-萘胺	0.50	1.0	2.0	5.0	10.0	50.0	100
12	2,6-二甲基苯胺	0.50	1.0	2.0	5.0	10.0	50.0	100
13	3-氯苯胺	0.50	1.0	2.0	5.0	10.0	50.0	100
14	3,3'-二氯联苯胺	0.50	1.0	2.0	5.0	10.0	50.0	100
15	N-亚硝基二苯胺	0.50	1.0	2.0	5.0	10.0	50.0	100

8.2.2 标准样品的总离子流色谱图

在本标准推荐的仪器参考条件下, 目标物的总离子流色谱图见图 1 (3-硝基苯胺的质量浓度为 $40.0 \mu\text{g/L}$, 其余目标物的质量浓度为 $20.0 \mu\text{g/L}$, 内标物的质量浓度为 $50.0 \mu\text{g/L}$)。



出峰顺序：1：联苯胺-D₈；2：联苯胺；3：苯胺-D₅；4：苯胺；5：4-甲基苯胺；6：2-甲氧基苯胺；7：3-甲基苯胺；8：2-甲基苯胺；9：2,4-二甲基苯胺；10：4-硝基苯胺；11：3-硝基苯胺；12：4-氯苯胺；13：2-萘胺；14：2,6-二甲基苯胺；15：3-氯苯胺；16：3,3'-二氯联苯胺-D₆；17：3,3'-二氯联苯胺；18：N-亚硝基二苯胺-D₆；19：N-亚硝基二苯胺。

图 1 15 种苯胺类和联苯胺类化合物及 4 种内标物的总离子流图

8.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（8.2.1）相同的仪器条件进行试样（7.4）的测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的仪器条件进行空白试样（7.5）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

在相同的实验条件下，试样中目标组分的保留时间和内标物的保留时间的比值，与标准样品中该组分的保留时间和内标物的保留时间的比值比较，相对偏差应在±2.5%的范围；且对待测样品中各组分定性离子的相对丰度（ K_{sam} ，见公式 1）与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子相对丰度（ K_{std} ，见公式 2）进行比较，偏差不得超过表 5 规定的范围，则可判定为样品中存在对应的待测物。15 种苯胺类和联苯胺类化合物及 4 种内标物总离子流图见图 1。

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

式中： K_{sam} ——样品中某组分定性离子的相对丰度，%；

A_2 ——样品中某组分二级质谱定性离子的峰面积（或峰高）；

A_I ——样品中某组分二级质谱定量离子的峰面积（或峰高）。

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

式中： K_{std} ——标准溶液中某组分定性离子的相对丰度，%；

A_{std2} ——标准溶液中某组分二级质谱定性离子的峰面积（或峰高）；

A_{std1} ——标准溶液中某组分二级质谱定量离子的峰面积（或峰高）。

表 5 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

$K_{std}(\%)$	K_{sam} 最大允许偏差 (%)
$K_{std} > 50$	20
$20 < K_{std} \leq 50$	25
$10 < K_{std} \leq 20$	30
$K_{std} \leq 10$	50

9.2 定量分析

目标化合物经定性鉴别后，根据定量离子的峰面积（或峰高），用内标法定量。

9.3 结果计算

9.3.1 土壤样品的结果计算

土壤样品中的目标化合物含量 w_1 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)，按照公式 (3) 进行计算。

$$w_1 = \frac{\rho_1 \times V_1 \times F_1}{m_1 \times w_{dm}} \quad (3)$$

式中： w_1 ——土壤样品中的目标化合物含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

ρ_1 ——由标准曲线计算所得试样中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

V_1 ——试样的定容体积，ml；

F_1 ——试样的稀释倍数；

m_1 ——称取样品的质量，g；

w_{dm} ——样品的干物质含量，%。

9.3.2 沉积物样品的结果计算

沉积物样品中的目标化合物含量 w_2 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)，按照公式 (4) 进行计算。

$$w_2 = \frac{\rho_2 \times V_2 \times F_2}{m_2 \times (1-w)} \quad (4)$$

式中： w_2 ——沉积物样品中的目标化合物含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

ρ_2 ——由标准曲线计算所得试样中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_2 ——试样的定容体积，ml；

F_2 ——试样的稀释倍数；

m_2 ——称取样品的质量，g；

w ——沉积物样品的含水率，%。

9.4 结果表示

测定结果保留整数，最多保留 3 位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对加标浓度为 20 $\mu\text{g/kg}$ 、200 $\mu\text{g/kg}$ 、360 $\mu\text{g/kg}$ （以苯胺计）的石英砂样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 1.3%~15%、0.50%~15%和 1.2%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 7.1%~19%、7.9%~24%和 6.1%~17%；重复性限分别为 3 $\mu\text{g/kg}$ ~8 $\mu\text{g/kg}$ 、31 $\mu\text{g/kg}$ ~65 $\mu\text{g/kg}$ 和 38 $\mu\text{g/kg}$ ~109 $\mu\text{g/kg}$ ；再现性限分别为 10 $\mu\text{g/kg}$ ~28 $\mu\text{g/kg}$ 、104 $\mu\text{g/kg}$ ~314 $\mu\text{g/kg}$ 和 153 $\mu\text{g/kg}$ ~446 $\mu\text{g/kg}$ 。

六家实验室分别对加标浓度为 20 $\mu\text{g/kg}$ （以苯胺计）的壤土和海洋沉积物统一样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 1.0%~15%和 0.80%~14%；实验室间相对标准偏差分别为 5.8%~19%和 6.1%~19%；重复性限分别为 2 $\mu\text{g/kg}$ ~10 $\mu\text{g/kg}$ 和 3 $\mu\text{g/kg}$ ~9 $\mu\text{g/kg}$ ；再现性限分别为 8 $\mu\text{g/kg}$ ~31 $\mu\text{g/kg}$ 和 9 $\mu\text{g/kg}$ ~28 $\mu\text{g/kg}$ 。

六家实验室分别对加标浓度为 200 $\mu\text{g/kg}$ （以苯胺计）的河流沉积物样品、加标浓度为 360 $\mu\text{g/kg}$ （以苯胺计）的砂土样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 0.80%~15%和 1.2%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 6.7%~20%和 7.6%~18%；重复性限分别为 26 $\mu\text{g/kg}$ ~74 $\mu\text{g/kg}$ 和 46 $\mu\text{g/kg}$ ~128 $\mu\text{g/kg}$ ；再现性限分别为 93 $\mu\text{g/kg}$ ~269 $\mu\text{g/kg}$ 和 170 $\mu\text{g/kg}$ ~500 $\mu\text{g/kg}$ 。

精密度数据参见附录 C。

10.2 准确度

六家实验室分别对加标浓度为 20 $\mu\text{g/kg}$ 、200 $\mu\text{g/kg}$ 、360 $\mu\text{g/kg}$ （以苯胺计）的石英砂样品进行测定：加标回收率范围分别为 72.0%~127%、73.0%~128%和 71.4%~123%；加标回收率最终值分别为 86.7% \pm 15.5%~109% \pm 24.6%、89.6% \pm 23.0%~109% \pm 15.2%和 87.2% \pm 20.6%~110% \pm 13.7%。

六家实验室分别对加标浓度为 20 $\mu\text{g/kg}$ （以苯胺计）的壤土和海洋沉积物统一样品进行测定：加标回收率范围分别为 72.5%~124%和 69.2%~119%；加标回收率最终值分别为 85.1% \pm 18.3%~106% \pm 23.8%和 83.8% \pm 14.5%~104% \pm 18.5%。

六家实验室分别对加标浓度为 200 $\mu\text{g/kg}$ （以苯胺计）的河流沉积物样品、加标浓度为 360 $\mu\text{g/kg}$ （以苯胺计）的砂土样品进行测定：加标回收率范围分别为 70.2%~122%和 72.4%~

124%；加标回收率最终值分别为 $88.6\% \pm 25.5\% \sim 104\% \pm 31.7\%$ 和 $87.2\% \pm 22.5\% \sim 108\% \pm 19.4\%$ 。

准确度数据参见附录 C。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每批次样品（不超过 20 个）至少测定一个实验室空白，其目标化合物的测定值应低于方法的检出限。

11.2 校准

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

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应测定一个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与初始曲线在该点浓度的相对偏差应 $\leq 20\%$ ，否则须重新建立标准曲线。

11.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少测定一个平行样，平行样的相对偏差应 $\leq 35\%$ 。

11.4 空白加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少测定一个空白加标样品，加标回收率应在 $65\% \sim 130\%$ 之间。

11.5 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析一个基体加标样品，土壤样品的加标回收率应在 $65\% \sim 130\%$ 之间，沉积物样品的加标回收率应在 $60\% \sim 140\%$ 之间。

12 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

采用超声波提取和 C₁₈ 柱净化的方法，当取样量为 5 g（精确至 0.01 g），浓缩定容体积为 1 ml 时，15 种目标化合物的方法检出限、测定下限见表 A.1。

表 A.1 方法的检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文名称	CAS 号	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	联苯胺	Benzidine	92-87-5	2	8
2	苯胺	Aniline	62-53-3	2	8
3	4-甲基苯胺	p-Toluidine	106-49-0	2	8
4	2-甲氧基苯胺	o-Anisidine	90-04-0	2	8
5	3-甲基苯胺	m-Toluidine	108-44-1	2	8
6	2-甲基苯胺	o-Toluidine	95-53-4	2	8
7	2,4-二甲基苯胺	2,4-Dimethylaniline	95-68-1	2	8
8	4-硝基苯胺	p-Nitroaniline	100-01-6	2	8
9	3-硝基苯胺	m-Nitroaniline	99-09-2	3	12
10	4-氯苯胺	4-Chloroaniline	106-47-8	2	8
11	2-萘胺	2-Aminonaphthalene	91-59-8	2	8
12	2,6-二甲基苯胺	2,6-Dimethylaniline	87-62-7	2	8
13	3-氯苯胺	3-Chloroaniline	108-42-9	2	8
14	3,3'-二氯联苯胺	3,3'-Dichlorobenzidine	91-94-1	2	8
15	N-亚硝基二苯胺	N-Nitrosodiphenylamine	86-30-6	2	8

附录 B
(资料性附录)
定量模式

表 B.1 给出了苯胺类和联苯胺类化合物及其匹配的定量内标。

表 B.1 苯胺类和联苯胺类化合物及其匹配的定量内标

化合物名称	定量内标
联苯胺	联苯胺-D ₈
苯胺、4-甲基苯胺、2-甲氧基苯胺、3-甲基苯胺、2-甲基苯胺、2,4-二甲基苯胺、4-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-氯苯胺、2-萘胺、2,6-二甲基苯胺、3-氯苯胺	苯胺-D ₅
3,3'-二氯联苯胺	3,3'-二氯联苯胺-D ₆
N-亚硝基二苯胺	N-亚硝基二苯胺-D ₆

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

采用超声波提取和 C₁₈ 柱净化的方法，测定 3 种不同浓度样品的精密度，以基体加标回收率表示准确度。表 C.1~C.2 中列出了方法的精密度和准确度。

表 C.1 方法的精密度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (μg/kg)	总均值 (μg/kg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (μg/kg)	再现性限 R (μg/kg)		
1	联苯胺	石英砂	20	19.4	1.3~11	7.1	4	11		
			200	180	2.3~9.2	7.9	35	104		
			360	332	2.1~7.2	9.4	47	156		
				壤土	20	19.0	3.2~11	5.8	4	12
				砂土	360	331	1.8~11	8.7	58	179
				海洋沉积物	20	18.4	5.8~12	6.9	5	13
				河流沉积物	200	177	1.7~13	15	31	111
2	苯胺	石英砂	20	19.0	1.3~7.2	17	3	12		
			200	191	2.9~8.8	16	34	125		
			360	337	2.6~6.1	12	38	153		
				壤土	20	18.2	1.8~3.8	13	2	8
				砂土	360	328	1.2~11	14	55	197
				海洋沉积物	20	17.9	2.8~9.9	12	3	10
				河流沉积物	200	181	1.4~7.5	12	26	93
3	4-甲基苯胺	石英砂	20	19.3	1.3~12	19	4	14		
			200	192	2.5~9.6	20	37	146		
			360	353	1.8~6.8	17	46	209		
				壤土	20	19.2	2.0~7.3	18	4	12
				砂土	360	357	2.0~9.4	16	63	231
				海洋沉积物	20	19.1	0.80~13	13	4	13
				河流沉积物	200	189	1.7~9.1	14	33	115

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	总均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室 间相对 标准偏 差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限 R ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
4	2-甲氧基苯胺	石英砂	20	19.6	1.8~8.8	19	4	14		
			200	191	1.4~8.8	19	38	145		
			360	350	1.7~6.9	16	41	191		
				壤土	20	20.0	2.6~9.4	16	4	13
				砂土	360	353	3.0~9.3	13	61	206
				海洋沉积物	20	19.2	1.1~9.3	17	3	13
				河流沉积物	200	186	3.3~13	13	41	130
5	3-甲基苯胺	石英砂	20	18.9	1.5~14	18	5	15		
			200	200	2.6~11	17	45	152		
			360	351	2.8~9.4	14	60	212		
				壤土	20	18.7	2.2~7.6	16	3	11
				砂土	360	346	1.7~9.0	16	60	220
				海洋沉积物	20	18.1	2.0~13	17	4	14
				河流沉积物	200	183	4.3~6.5	13	29	102
6	2-甲基苯胺	石英砂	20	18.8	1.9~9.5	17	4	13		
			200	190	2.3~14	14	43	137		
			360	344	2.3~9.6	15	67	230		
				壤土	20	18.7	1.9~5.8	19	2	11
				砂土	360	354	3.8~7.2	15	59	217
				海洋沉积物	20	18.4	3.3~8.3	19	4	13
				河流沉积物	200	192	2.8~6.8	14	32	113
7	2,4-二甲基苯胺	石英砂	20	20.1	2.2~11	15	4	14		
			200	198	5.9~11	21	46	170		
			360	355	4.0~9.4	13	65	219		
				壤土	20	20.0	1.6~12	14	4	12
				砂土	360	372	3.2~9.3	11	65	211
				海洋沉积物	20	20.0	2.4~12	15	4	14
				河流沉积物	200	199	5.0~7.4	20	33	140

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	总均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室 间相对 标准偏 差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限 R ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
8	4-硝基苯胺	石英砂	20	20.3	2.3~14	14	5	14		
			200	209	0.50~15	9.2	51	150		
			360	395	4.1~7.3	6.1	63	187		
				壤土	20	20.8	2.4~12	12	5	15
				砂土	360	362	2.9~9.9	11	64	207
				海洋沉积物	20	20.7	4.8~8.8	8.7	5	13
				河流沉积物	200	187	2.2~15	14	46	143
9	3-硝基苯胺	石英砂	40	39.8	3.8~9.2	16	8	28		
			400	398	2.2~9.6	24	65	314		
			720	740	2.4~8.4	16	109	446		
				壤土	40	39.0	4.6~14	15	10	31
				砂土	720	702	2.5~9.1	18	128	500
				海洋沉积物	40	38.1	2.3~14	13	9	28
				河流沉积物	400	381	1.2~9.6	17	74	269
10	4-氯苯胺	石英砂	20	21.8	2.4~8.2	12	4	13		
			200	211	2.7~11	8.7	44	132		
			360	389	1.8~8.4	11	59	199		
				壤土	20	21.2	1.0~11	12	3	11
				砂土	360	376	2.8~9.5	8.4	65	200
				海洋沉积物	20	20.0	2.3~7.4	11	4	11
				河流沉积物	200	202	1.6~9.0	6.7	41	119
11	2-萘胺	石英砂	20	20.5	1.8~9.6	15	4	13		
			200	209	2.8~13	9.6	42	128		
			360	372	3.0~8.1	7.7	57	175		
				壤土	20	19.7	3.5~9.2	14	4	12
				砂土	360	363	2.4~9.0	7.9	63	191
				海洋沉积物	20	19.7	3.5~9.9	6.1	4	11
				河流沉积物	200	179	0.80~8.7	9.3	34	103

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	总均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室 间相对 标准偏 差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限 R ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
12	2,6-二甲基苯胺	石英砂	20	21.5	1.4~7.0	13	3	11		
			200	224	3.4~8.1	22	36	167		
			360	387	2.1~7.9	6.1	58	171		
				壤土	20	20.7	2.8~15	11	4	13
				砂土	360	388	1.5~8.6	7.6	58	179
				海洋沉积物	20	20.3	3.0~9.0	14	5	14
				河流沉积物	200	209	2.2~9.4	16	38	137
13	3-氯苯胺	石英砂	20	21.0	2.9~15	12	5	15		
			200	215	3.2~14	10	50	149		
			360	389	1.8~7.7	6.1	54	162		
				壤土	20	20.3	2.9~15	10	4	12
				砂土	360	388	1.5~9.3	9.1	64	202
				海洋沉积物	20	20.0	1.4~8.9	14	4	13
				河流沉积物	200	202	2.3~11	13	38	127
14	3,3'-二氯联苯胺	石英砂	20	17.6	2.6~8.2	19	3	12		
			200	191	2.3~13	11	38	117		
			360	344	1.2~8.0	14	55	200		
				壤土	20	17.7	1.9~14	14	5	14
				砂土	360	322	1.2~7.4	16	53	200
				海洋沉积物	20	17.5	2.2~14	13	4	13
				河流沉积物	200	189	2.0~9.7	12	34	112
15	N-亚硝基二苯胺	石英砂	20	17.4	3.0~11	9.1	3	10		
			200	179	1.4~11	13	31	105		
			360	314	1.9~11	12	50	172		
				壤土	20	17.0	2.2~7.1	11	3	9
				砂土	360	314	1.7~9.5	13	46	170
				海洋沉积物	20	16.7	1.1~9.4	8.7	3	9
				河流沉积物	200	178	1.3~9.4	13	28	98

表 C.2 方法的准确度汇总

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	联苯胺	石英砂	20	88.1~108	96.9 \pm 13.4
			200	80.0~99.8	89.8 \pm 14.0
			360	75.5~99.8	92.1 \pm 17.4
		壤土	20	86.1~101	94.8 \pm 10.8
		砂土	360	77.9~101	92.1 \pm 16.0
		海洋沉积物	20	85.8~103	92.1 \pm 12.7
		河流沉积物	200	70.2~106	88.6 \pm 25.5
2	苯胺	石英砂	20	76.0~117	95.4 \pm 31.6
			200	73.0~114	95.6 \pm 29.8
			360	72.2~103	93.5 \pm 22.3
		壤土	20	72.5~101	91.1 \pm 23.5
		砂土	360	73.9~101	91.0 \pm 24.7
		海洋沉积物	20	73.5~100	89.5 \pm 20.4
		河流沉积物	200	73.5~105	90.6 \pm 20.9
3	4-甲基苯胺	石英砂	20	73.0~127	96.1 \pm 36.3
			200	77.0~122	96.1 \pm 38.0
			360	71.7~113	97.8 \pm 33.1
		壤土	20	75.5~124	95.9 \pm 34.0
		砂土	360	73.9~115	98.9 \pm 30.0
		海洋沉积物	20	74.0~106	95.6 \pm 24.3
		河流沉积物	200	73.5~111	94.5 \pm 25.1
4	2-甲氧基苯胺	石英砂	20	73.5~126	97.9 \pm 35.9
			200	77.0~120	95.2 \pm 36.0
			360	73.6~114	97.2 \pm 30.3
		壤土	20	73.0~122	100 \pm 32.2
		砂土	360	76.7~109	97.9 \pm 23.7
		海洋沉积物	20	75.0~111	96.1 \pm 32.3
		河流沉积物	200	80.5~108	93.2 \pm 23.6

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	
5	3-甲基苯胺	石英砂	20	76.0~123	94.6 \pm 32.8	
			200	75.0~121	100 \pm 32.8	
			360	75.3~114	97.6 \pm 26.4	
		壤土	20	77.5~121	93.5 \pm 30.3	
			砂土	360	75.6~117	96.2 \pm 29.3
			海洋沉积物	20	69.2~105	90.5 \pm 30.8
			河流沉积物	200	74.5~103	91.7 \pm 22.6
6	2-甲基苯胺	石英砂	20	76.0~119	93.9 \pm 31.4	
			200	79.5~118	94.8 \pm 25.2	
			360	72.8~112	95.4 \pm 26.8	
		壤土	20	74.0~122	93.3 \pm 34.8	
			砂土	360	75.3~120	98.4 \pm 28.7
			海洋沉积物	20	73.0~116	92.1 \pm 33.4
			河流沉积物	200	75.0~111	95.8 \pm 25.8
7	2,4-二甲基苯胺	石英砂	20	81.5~126	100 \pm 30.6	
			200	77.1~128	98.9 \pm 40.8	
			360	83.7~116	98.7 \pm 25.1	
		壤土	20	85.3~124	100 \pm 27.4	
			砂土	360	89.4~121	103 \pm 22.0
			海洋沉积物	20	77.5~119	100 \pm 29.3
			河流沉积物	200	76.3~121	99.4 \pm 38.6
8	4-硝基苯胺	石英砂	20	81.5~119	101 \pm 27.4	
			200	90.4~117	105 \pm 19.6	
			360	98.2~117	110 \pm 13.7	
		壤土	20	88.3~124	104 \pm 24.7	
			砂土	360	79.0~108	101 \pm 21.7
			海洋沉积物	20	91.4~114	104 \pm 18.5
			河流沉积物	200	79.1~113	93.2 \pm 24.3

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)		
9	3-硝基苯胺	石英砂	40	72.0~117	99.6 \pm 31.1		
			400	97.4~121	109 \pm 15.2		
			720	71.4~119	103 \pm 32.8		
				壤土	40	76.0~111	97.6 \pm 27.9
				砂土	720	72.4~117	97.6 \pm 35.0
				海洋沉积物	40	76.5~113	95.3 \pm 24.3
				河流沉积物	400	74.8~116	95.5 \pm 31.9
10	4-氯苯胺	石英砂	20	93.2~123	109 \pm 24.6		
			200	92.1~116	105 \pm 18.3		
			360	93.6~123	108 \pm 22.7		
				壤土	20	89.7~123	106 \pm 23.8
				砂土	360	91.7~112	105 \pm 18.0
				海洋沉积物	20	85.9~109	100 \pm 20.6
				河流沉积物	200	91.3~107	101 \pm 13.5
11	2-萘胺	石英砂	20	79.7~122	103 \pm 30.1		
			200	93.2~117	104 \pm 20.0		
			360	92.9~113	104 \pm 15.8		
				壤土	20	73.1~113	98.7 \pm 27.9
				砂土	360	87.2~111	101 \pm 15.8
				海洋沉积物	20	90.8~109	98.6 \pm 12.2
				河流沉积物	200	75.0~96.5	89.3 \pm 16.6
12	2,6-二甲基苯胺	石英砂	20	96.7~125	108 \pm 26.7		
			200	75.0~125	99.8 \pm 39.3		
			360	99.0~116	108 \pm 13.4		
				壤土	20	90.2~118	104 \pm 22.7
				砂土	360	97.0~122	108 \pm 16.5
				海洋沉积物	20	85.9~119	102 \pm 28.1
				河流沉积物	200	77.4~120	104 \pm 31.7

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	
13	3-氯苯胺	石英砂	20	88.7~118	105 \pm 23.4	
			200	89.7~119	108 \pm 21.4	
			360	99.2~118	108 \pm 13.2	
		壤土	20	91.2~119	101 \pm 20.2	
			砂土	360	97.8~124	108 \pm 19.4
			海洋沉积物	20	77.2~114	99.9 \pm 27.5
			河流沉积物	200	87.6~122	101 \pm 25.4
14	3,3'-二氯联苯胺	石英砂	20	72.0~114	87.8 \pm 31.9	
			200	85.3~111	95.5 \pm 19.7	
			360	80.9~117	95.7 \pm 25.8	
		壤土	20	75.0~103	88.7 \pm 23.9	
			砂土	360	76.3~111	89.5 \pm 27.5
			海洋沉积物	20	76.0~105	87.4 \pm 20.9
			河流沉积物	200	82.1~110	94.7 \pm 22.3
15	N-亚硝基二苯胺	石英砂	20	75.2~95.8	86.7 \pm 15.5	
			200	75.7~108	89.6 \pm 23.0	
			360	73.9~101	87.2 \pm 20.6	
		壤土	20	75.1~96.9	85.1 \pm 18.3	
			砂土	360	75.0~104	87.2 \pm 22.5
			海洋沉积物	20	75.5~96.4	83.8 \pm 14.5
			河流沉积物	200	77.3~106	89.3 \pm 22.4