

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 716—2014

---

## 水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法

Water quality — Determination of nitroaromatics

— Gas chromatography mass spectrometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2014-11-27 发布

2015-01-01 实施

---

环 境 保 护 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.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	5
10 精密度和准确度.....	7
11 质量保证和质量控制.....	7
12 废物处理.....	8
附录 A（规范性附录）方法检出限和测定下限.....	9
附录 B（资料性附录）目标物的测定参考参数.....	10
附录 C（资料性附录）方法精密度和准确度.....	11

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中硝基苯类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水中硝基苯类化合物的气相色谱-质谱法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：天津市环境监测中心。

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

本标准由环境保护部 2014 年 11 月 27 日批准。

本标准自 2015 年 1 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 水质 硝基苯类化合物的测定

## 气相色谱-质谱法

警告：本方法所使用的试剂和标准溶液均有一定的毒性，对健康具有潜在的危害，应尽量避免与这些化学品的直接接触。操作时应按规定要求佩戴防护器具，样品前处理过程应在通风橱中进行。

### 1 适用范围

本标准规定了测定水中硝基苯类化合物的液液萃取和固相萃取/气相色谱-质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水中 15 种硝基苯类化合物的测定。

当取样量为 1L 时，目标化合物的方法检出限为 0.04  $\mu\text{g/L}$ ~0.05  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.16  $\mu\text{g/L}$ ~0.20  $\mu\text{g/L}$ 。详见附录 A。

### 2 规范性引用文件

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

GB 17378	海洋监测规范 第 3 部分 样品采集、贮存与运输
HJ/T 91	地表水和污水监测技术规范
HJ/T 164	地下水环境监测技术规范

### 3 方法原理

采用液液萃取或固相萃取方法萃取样品中硝基苯类化合物，萃取液经脱水、浓缩、净化和定容后用气相色谱仪分离，质谱仪检测。根据保留时间和质谱图定性，内标法定量。

### 4 干扰和消除

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

### 5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂和蒸馏水。

- 5.1 丙酮( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ): 农残级。
- 5.2 甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 农残级。
- 5.3 甲苯( $\text{C}_7\text{H}_8$ ): 农残级。
- 5.4 二氯甲烷 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 农残级。
- 5.5 正己烷 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ): 农残级。
- 5.6 硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )。

5.7 无水硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )。

于  $400^\circ\text{C}$  下灼烧 4h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

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

5.9 氢氧化钠 (NaOH)。

5.10 硝基苯类贮备溶液:  $\rho=10\text{ mg/ml}$ ，溶剂为甲醇，市售。

5.11 内标贮备溶液:  $\rho=10\text{ mg/ml}$ ，溶剂为甲醇，市售。

5.12 替代物贮备溶液:  $\rho=10\text{ mg/ml}$ ，溶剂为甲醇，市售。

5.13 调谐标准贮备溶液:  $\rho=2.5\text{ mg/ml}$ ，溶剂为甲醇，市售。

5.14 硝基苯类标准使用溶液:  $\rho=200\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

取 0.50 ml 硝基苯类贮备溶液 (5.10)，加入到含有适量二氯甲烷 (5.4) 的 10.0 ml 棕色容量瓶中，用二氯甲烷 (5.4) 稀释至刻度，冷冻保存。

5.15 内标标准使用溶液:  $\rho=200\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

取 0.50 ml 内标贮备溶液 (5.11)，加入到含有适量二氯甲烷 (5.4) 的 10.0 ml 棕色容量瓶中，用二氯甲烷 (5.4) 稀释至刻度，冷冻保存。

5.16 替代物标准使用溶液:  $\rho=200\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

取 0.50 ml 替代物贮备溶液 (5.12)，加入到含有适量二氯甲烷 (5.4) 的 10.0 ml 棕色容量瓶中，用二氯甲烷 (5.4) 稀释至刻度，冷冻保存。

5.17 调谐标准使用溶液:  $\rho=50\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

取 0.20 ml 调谐标准贮备溶液 (5.13)，加入到含有适量二氯甲烷 (5.4) 的 10.0 ml 棕色容量瓶中，用二氯甲烷 (5.4) 稀释至刻度，冷冻保存。

5.18 盐酸溶液: 1+1。

5.19 氢氧化钠溶液:  $C(\text{NaOH})=0.1\text{ mol/L}$ 。

5.20 二氯甲烷-正己烷: 9+1。

5.21 固相萃柱: 填料为  $\text{C}_{18}$  或等效类型填料或组合型填料，1000 mg/6.0 ml，市售，或固相萃取盘等具有同等萃取性能的物品。

5.22 弗罗里硅土柱: 1000 mg/6.0 ml，粒径  $40\text{ }\mu\text{m}$ ，市售。

5.23 载气: 氦气，纯度  $\geq 99.999\%$ 。

5.24 氮气，纯度  $\geq 99.999\%$ 。用于样品的干燥浓缩。

## 6 仪器和设备

6.1 气相色谱/质谱仪: 具毛细管柱分流/不分流进样口，具有恒流或恒压功能，可程序升温，具 EI 源及化学工作站。

6.2 固相萃取装置。

6.3 浓缩装置: 氮吹仪、旋转蒸发仪或 K-D 浓缩仪等性能相当的设备。

6.4 精密天平: 感量为  $0.1\text{ mg}$ 。

6.5 毛细管色谱柱: 石英毛细管柱，长 30 m，内径  $0.25\text{ mm}$ ，膜厚  $0.25\text{ }\mu\text{m}$ ，固定相为 100% 二甲基聚硅氧烷或其他等效毛细管柱。

6.6 采样瓶：1~4 L 棕色具聚四氟乙烯衬垫的螺口玻璃瓶。

6.7 微量注射器：100  $\mu\text{l}$ 、50  $\mu\text{l}$  和 10  $\mu\text{l}$ 。

6.8 分液漏斗：0.5 L、1 L 或 2 L。

6.9 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 样品的采集和保存

按照 GB 17378、HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行水样的采集和保存。采集样品时，不要用水样预洗采样瓶。水样应充满采样瓶（6.6）并加盖密封。若水中有残余氯存在，要在每升水中加入 80 g 硫代硫酸钠（5.6）除氯。样品采集后应避光于 4  $^{\circ}\text{C}$  冷藏，在 7 d 内完成萃取，在 40 d 内完成分析。

### 7.2 试样的制备

#### 7.2.1 液液萃取

##### 7.2.1.1 萃取

准确量取 1000 ml 水样（萃取所用水样体积根据水质情况可适当增减），用盐酸溶液（5.18）或氢氧化钠溶液（5.19）调节水样 pH 值为中性，置于分液漏斗中，加入 5.0  $\mu\text{l}$  替代物标准溶液（5.16），混匀，加入 50 ml 二氯甲烷萃取 3~5 min，静置 5~10 min 分层，分离有机相，再加入 30 ml 二氯甲烷重复萃取一次，合并萃取液并经无水硫酸钠干燥，浓缩至约为 0.5 ml，加入 5 ml 正己烷，继续浓缩至约 0.5 ml。

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

注 2：萃取液浓缩过程中应注意水浴温度和浓缩速度，否则硝基苯容易产生较大的损失。

##### 7.2.1.2 净化

用 8 ml 正己烷冲洗弗罗里硅土，在液面消失前，将萃取液的浓缩液转移至净化柱中，用 4 ml 正己烷洗涤浓缩管，洗涤液一并转移至弗罗里硅土上（注意：应始终保持填料上方留有液面），弃去流出液，用 10 ml 的二氯甲烷-正己烷（5.20）洗脱样品，收集于接收管中。

##### 7.2.1.3 浓缩定容

将洗脱液浓缩至约 0.5 ml，向其中加入 10.0  $\mu\text{l}$  内标标准使用溶液（5.15），用二氯甲烷定容至 1.0 ml，混匀，待测。

#### 7.2.2 固相萃取

7.2.2.1 活化：依次用 5 ml 二氯甲烷、5 ml 甲醇和 10 ml 水，活化固相萃取柱，流速约为 5 ml/min。

注 3：活化过程中，应避免固相萃取柱填料上方的液面被抽干，否则需重新活化。

7.2.2.2 萃取：准确量取 1000 ml 水样（富集所用水样体积根据水样实际情况可适当增减），用盐酸溶液（5.18）或氢氧化钠溶液（5.19）调节水样 pH 值为中性，向每份水样中加入甲醇（5.2），使甲醇浓度约为 5%，再加入 5.0  $\mu\text{l}$  替代物标准溶液（5.16），混匀。使水样以 5~10 ml/min 的流速富集，上样完毕后，用 10 ml 水冲洗上样瓶内壁，并富集于固相萃取柱中，抽干小柱。

若使用自动固相萃取仪萃取样品，按照各自型号仪器的操作规程进行萃取。

7.2.2.3 洗脱：用 10 ml 二氯甲烷以 2 ml/min 的速度洗脱样品，洗脱液经过干燥柱，收集洗脱液至浓缩管中。

7.2.2.4 浓缩定容：将洗脱液浓缩至 0.5 ml，加入 10.0  $\mu$ l 内标标准使用溶液（5.15），用二氯甲烷定容至 1.0 ml，混匀，备分析用。

注 4：悬浮物含量较高的水样，不适用于固相萃取法。

### 7.3 空白试样的制备

在分析样品的同时，取相同体积的纯水，按照试样的制备方法（7.2）制备空白试样。

## 8 分析步骤

### 8.1 气相色谱参考条件

进样口温度：250  $^{\circ}$ C。

进样方式：分流进样，分流比 5：1。

柱箱温度：60  $^{\circ}$ C  $\rightarrow$  10  $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  200  $^{\circ}$ C  $\rightarrow$  15  $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  250  $^{\circ}$ C。

柱流量：1.0 ml/min。

进样量：1.0  $\mu$ l。

### 8.2 质谱参考条件

扫描方式：全扫描或选择离子扫描（SCAN/SIM）。

扫描范围：40~500 amu。

离子源温度：230  $^{\circ}$ C。

传输线温度：280  $^{\circ}$ C。

离子化能量：70 eV。

其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

### 8.3 仪器的性能检查

仪器使用前、样品分析前及每运行 24 h，气相色谱质谱仪系统必须进行仪器性能检查。取 1.0  $\mu$ l 调谐标准溶液（5.21）直接注入色谱仪，得到的 DFTPP 关键离子丰度应满足表 1 的规定标准。否则需对质谱仪的一些参数进行调整或清洗离子源。

表 1 十氟三苯基磷（DFTPP）关键离子及丰度标准

质荷比 (m/z)	丰度标准	质量离子 (m/z)	丰度标准
51	基峰的 30%~60%	199	基峰的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于基峰的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于基峰的 1%	442	大于基峰的 40%
198	基峰，丰度为 100%	443	442 峰的 17%~23%

### 8.4 校准

#### 8.4.1 校准系列

取一定量的硝基苯类化合物标准使用溶液（5.14）和替代物标准使用溶液（5.16）于二氯甲烷（5.4）中，制备 6 个浓度点的标准系列，硝基苯类化合物的质量浓度分别为 0.1  $\mu$ g/ml、0.5  $\mu$ g/ml、1.0  $\mu$ g/ml、2.0  $\mu$ g/ml、5.0  $\mu$ g/ml、10.0  $\mu$ g/ml，加入内标标准使用溶液（5.15），使内标浓度为 2.0  $\mu$ g/ml。



#### 8.4.2 用平均相对响应因子绘制校准曲线

标准系列第*i*点中目标物（或替代物）的相对响应因子（ $RRF_i$ ），按照（1）式进行计算：

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{IS}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中： $RRF_i$ ——标准系列中第*i*点目标物（或替代物）的相对响应因子；

$A_{ISi}$ ——标准系列中第*i*点目标物（或替代物）相对应内标定量离子的响应值；

$A_i$ ——标准系列中第*i*点目标物（或替代物）的定量离子的响应值；

$\rho_{IS}$ ——标准系列中内标的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

$\rho_i$ ——标准系列中第*i*点目标物（或替代物）的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ 。

目标物（或替代物）的平均相对响应因子  $\overline{RRF}_i$ ，按照式（2）计算：

$$\overline{RRF}_i = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中： $\overline{RRF}_i$ ——目标物（或替代物）的平均相对响应因子；

$RRF_{ii}$ ——标准系列中第*i*点目标物（或替代物）的相对响应因子；

$n$ ——标准系列点数。

RRF 的标准偏差（SD），按照式（3）进行计算：

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - \overline{RRF})^2}{n-1}} \quad (3)$$

RRF 的相对标准偏差（RSD），按照式（4）进行计算：

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RRF}} \times 100\% \quad (4)$$

#### 8.4.3 用最小二乘法绘制校准曲线

若标准系列中某个目标化合物相对响应因子的相对标准偏差大于 20%，则此目标物需用最小二乘法校准曲线进行校准。即以目标物和相对内标的响应值比为纵坐标，浓度比为横坐标，绘制校准曲线。

### 8.5 测定

取 1.0  $\mu\text{l}$  试样（7.2）注入气相色谱质谱仪中，按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

### 8.6 空白试验

取制备好的空白试样（7.3），按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

## 9 结果计算与表示

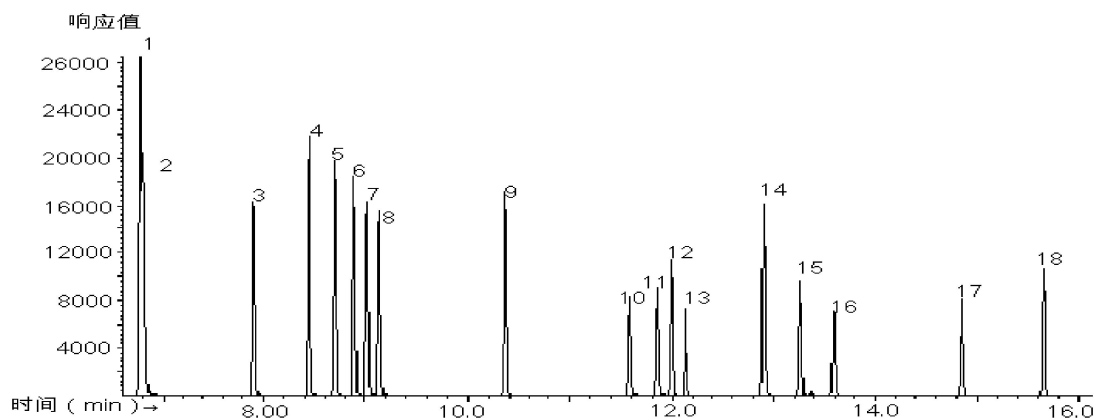
### 9.1 定性分析

根据样品中目标化合物的保留时间（ $RT$ ）、碎片离子质荷比以及不同离子丰度比定性。硝基苯类

化合物的特征离子，见附录 B。

样品中目标化合物的保留时间与期望保留时间（即标准溶液中的平均相对保留时间）的相对偏差应控制在应在±3%以内；样品中目标化合物的不同碎片离子丰度比与期望值（即标准溶液中碎片离子的平均离子丰度比）的相对偏差应控制在±30%以内。

在本标准规定的仪器条件下，目标化合物的总离子流图，见图 1。



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

图 1 硝基苯类化合物的总离子流图

## 9.2 定量分析

以全扫描方式采集数据，以选择离子、内标法定量。

### 9.2.1 用平均相对响应因子计算

当目标物（或替代物）采用平均相对响应因子进行校准时，样品中目标物（或替代物）的质量浓度  $\rho$  按照式（5）进行计算：

$$\rho = \frac{A_x \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times RRF_i} \times \frac{V_{ex}}{V_0} \times DF \quad (5)$$

式中： $\rho$  ——样品中目标化合物或替代物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$A_x$  ——目标物（或替代物）定量离子的响应值；

$A_{IS}$  ——与目标物（或替代物）相对应内标定量离子的响应值；

$\rho_{IS}$  ——内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$V_{ex}$  ——试样体积，ml；

$V_0$  ——水样体积，L；

$DF$  ——稀释因子。

### 9.2.2 用线性或非线性校准曲线计算

当目标物（或替代物）采用线性或非线性校准曲线进行校准时，样品中目标物（或替代物）的质量浓度  $\rho$  通过相应的校准曲线按照式（6）进行计算：

$$\rho = \frac{\rho_i \times V_{ex}}{V_0} \times DF \quad (6)$$

式中： $\rho_i$ ——由校准曲线得到目标化合物（或替代物）的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

$V_{ex}$ ——试样体积，ml；

$V_0$ ——水样体积，L；

$DF$ ——稀释因子。

### 9.3 结果表示

当测定结果小于  $1.00 \mu\text{g/L}$  时，数据保留到小数点后第二位；当结果大于等于  $1.00 \mu\text{g/L}$  时，数据保留三位有效数字。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

六家实验室对  $0.100 \mu\text{g/L}$ 、 $2.50 \mu\text{g/L}$ 、 $5.00 \mu\text{g/L}$  不同浓度硝基苯类化合物的标准样品进行测定。

液液萃取：实验室内相对标准偏差  $1.1\% \sim 9.2\%$ 、实验室间相对标准偏差  $1.0\% \sim 12.6\%$ 、重复性限  $0.01 \mu\text{g/L} \sim 0.46 \mu\text{g/L}$ 、再现性限  $0.03 \mu\text{g/L} \sim 0.88 \mu\text{g/L}$ 。

固相萃取：实验室内相对标准偏差  $1.3\% \sim 8.8\%$ 、实验室间相对标准偏差  $1.0\% \sim 11.9\%$ 、重复性限  $0.01 \mu\text{g/L} \sim 0.59 \mu\text{g/L}$ 、再现性限  $0.03 \mu\text{g/L} \sim 1.02 \mu\text{g/L}$ 。

### 10.2 准确度

液液萃取：

六家实验室对含硝基苯类化合物低、中、高不同浓度样品进行分析测定，加标回收率为： $71.9\% \sim 101\%$ 。六家实验室对含硝基苯类化合物浓度为  $2.50 \mu\text{g/L}$  的统一样品进行分析测定，加标回收率范围为  $78.4\% \sim 101\%$ 。

固相萃取：

六家实验室对含硝基苯类化合物低、中、高不同浓度样品进行分析测定，加标回收率为： $71.4\% \sim 100\%$ 。六家实验室对含硝基苯类化合物浓度为  $2.50 \mu\text{g/L}$  的统一样品进行分析测定，加标回收率范围为  $73.6\% \sim 101\%$ 。

精密度和准确度结果见附录 C。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 内标分析

校准曲线核查的内标与曲线中间点的内标比较，样品的内标与同批校准曲线核查的内标比较，保留时间变化不超过  $10 \text{ s}$ ，定量离子峰面积变化在  $-50\% \sim 100\%$  之间。

## 11.2 初始校准曲线的容许标准

标准系列目标物（或替代物）相对响应因子（RRF）的相对标准偏差（RSD）应小于等于 20%。若标准系列中某个目标物相对响应因子的相对标准偏差大于 20%，则此目标物需用最小二乘法校准曲线进行校准，也可采用非线性拟合曲线进行校准，其相关系数应 $\geq 0.990$ 。

## 11.3 校准曲线核查

每个工作日至少测定 1 次校准曲线中间点的标准溶液，按式(7)计算目标化合物的测定值（ $RRF_c$  或  $\rho_i$ ）与最近一次初始校准曲线（ $\overline{RRF_i}$  或  $\rho_s$ ）间的相对偏差（ $RD$ ）。公式如下：

$$RD = \frac{\rho_i - \rho_s}{\rho_s} \times 100\% \quad (7)$$

式中： $\rho_s$  ——该校准物校准曲线中间点的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

$\rho_i$  ——测定的该校准物浓度， $\mu\text{g/ml}$ 。

如果  $RD \leq \pm 20\%$ ，则初始校准曲线仍能继续使用；如果任何一个化合物的  $RD > \pm 20\%$ ，要重新配制曲线中间点浓度进行测定或进行系统维护后再测定；否则就要重新绘制校准曲线。

## 11.4 空白试验

每批样品至少作一个空白实验，即实验室空白，如果有目标化合物检出，应查明原因。

## 11.5 平行样测定

每批样品应进行不少于 10% 的平行样品测定，其相对偏差小于 20%。

## 11.6 基体加标和空白加标

每批样品（最多 20 个样品）随机进行至少一个基体加标测定，加标回收率应控制在 70%~110% 之内；如果超过控制范围则可以通过空白加标检查是否为基体效应，空白加标回收率应在 70%~110% 之内。

## 11.7 替代物加标

替代物加标回收率应控制在 70%~110% 之内，否则应重新处理样品。

## 12 废物处理

对实验过程中产生的废液及分析后的高浓度样品，应放置于适当的密闭容器中保存，并委托有资质的单位进行处理，防止对人员及环境造成危害。

## 附录 A

(规范性附录)

## 方法检出限和测定下限

表 A.1 给出了目标化合物的液液萃取和固相萃取测定方法检出限和测定下限。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	液液萃取法		固相萃取法	
			检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	硝基苯	Nitrobenzene	0.04	0.16	0.04	0.16
2	邻-硝基甲苯	2-Nitrotoluene	0.04	0.16	0.04	0.16
3	间-硝基甲苯	3-Nitrotoluene	0.04	0.16	0.04	0.16
4	对-硝基甲苯	4-Nitrotoluene	0.04	0.16	0.04	0.16
5	间-硝基氯苯	1-Chloro-3-nitrobenzene	0.05	0.20	0.04	0.16
6	对-硝基氯苯	1-Chloro-4-nitrobenzene	0.05	0.20	0.04	0.16
7	邻-硝基氯苯	1-Chloro-2-nitrobenzene	0.05	0.20	0.04	0.16
8	对-二硝基苯	1,4-Dinitrobenzene	0.05	0.20	0.05	0.20
9	间-二硝基苯	1,3-Dinitrobenzene	0.05	0.20	0.05	0.20
10	邻-二硝基苯	1,2-Dinitrobenzene	0.05	0.20	0.05	0.20
11	2,6-二硝基甲苯	2,6-Dinitrotoluene	0.05	0.20	0.05	0.20
12	2,4-二硝基甲苯	2,4-Dinitrotoluene	0.05	0.20	0.04	0.16
13	3,4-二硝基甲苯	3,4-Dinitrotoluene	0.05	0.20	0.04	0.16
14	2,4-二硝基氯苯	1-Chloro-2,4-dinitrobenzene	0.04	0.16	0.04	0.16
15	2,4,6-三硝基甲苯	2,4,6-Trinitrotoluene	0.05	0.20	0.04	0.16

## 附录 B

(资料性附录)

### 目标物的测定参考参数

表 B.1 给出了目标化合物的测定参考参数。

表 B.1 目标物测定参考参数

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	CAS No.	定量离子	辅助离子
1	硝基苯	Nitrobenzene	98-95-3	77	123、65
2	邻-硝基甲苯	2-Nitrotoluene	88-72-2	120	65、91
3	间-硝基甲苯	3-Nitrotoluene	99-08-1	91	65、137
4	对-硝基甲苯	4-Nitrotoluene	99-99-0	137	65、91
5	间-硝基氯苯	1-Chloro-3-nitrobenzene	121-73-3	111	75,157
6	对-硝基氯苯	1-Chloro-4-nitrobenzene	100-00-5	75	111、157
7	邻-硝基氯苯	1-Chloro-2-nitrobenzene	88-73-3	75	111、157
8	对-二硝基苯	1,4-Dinitrobenzene	100-25-4	168	75、50、122
9	间-二硝基苯	1,3-Dinitrobenzene	99-65-0	168	76、50、92
10	邻-二硝基苯	1,2-Dinitrobenzene	528-29-0	168	50、63、76
11	2,6-二硝基甲苯	2,6-Dinitrotoluene	606-20-2	165	63、89
12	2,4-二硝基甲苯	2,4-Dinitrotoluene	121-14-2	165	89、63
13	3,4-二硝基甲苯	3,4-Dinitrotoluene	610-39-9	182	63、89
14	2,4-二硝基氯苯	1-Chloro-2,4-dinitrobenzene	97-00-7	202	75、110
15	2,4,6-三硝基甲苯	2,4,6-Trinitrotoluene	118-96-7	210	89、63
16	1-溴-2-硝基苯(IS)	1-bromo-2-nitrobenzene (IS)	577-19-5	75	50、155
17	硝基苯-d <sub>5</sub> (SS)	Nitrobenzene-d <sub>5</sub> (SS)	4-165-60-0	82	54、128
18	五氯硝基苯(SS)	Pentachloronitrobenzene (SS)	82-68-8	237	295、249、214

## 附录 C

### (资料性附录)

#### 方法的精密度和准确度

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

表 C.1 方法的精密度汇总表（液液萃取法）

目标化合物	精密度				
	平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	实验室内相对 标准偏差 $\text{RSD}_i$ (%)	实验室间相对 标准偏差 $\text{RSD}_o$ (%)	重复性限 $r$ ( $\mu\text{g/L}$ )	再现性限 $R$ ( $\mu\text{g/L}$ )
硝基苯	0.08	7.7	10.4	0.01	0.03
	2.33	2.6	4.8	0.20	0.36
	4.62	2.1	5.4	0.35	0.77
对-硝基甲苯	0.08	6.6	9.6	0.02	0.03
	2.34	2.1	5.7	0.20	0.41
	4.7	1.3	5.7	0.31	0.80
间-硝基甲苯	0.08	5.5	11.3	0.02	0.03
	2.32	2.1	6.1	0.18	0.43
	4.61	1.4	6.2	0.27	0.84
邻-硝基甲苯	0.08	5.4	11.2	0.02	0.03
	2.33	2.6	5.5	0.21	0.40
	4.65	1.1	5.5	0.39	0.80
对-硝基氯苯	0.08	4.5	9.9	0.02	0.03
	2.34	3.3	4.6	0.18	0.34
	4.65	1.8	5.2	0.46	0.80
间-硝基氯苯	0.08	9.2	8.2	0.02	0.03
	2.37	2.0	4.1	0.23	0.35
	4.73	1.7	3.8	0.32	0.58
邻-硝基氯苯	0.08	6.0	10.6	0.02	0.03
	2.35	3.4	5.1	0.23	0.39
	4.67	1.8	5.3	0.34	0.76
1,4-二硝基苯	0.08	8.5	12.2	0.02	0.03

目标化合物	精密度				
	平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	实验室内相对 标准偏差 $\text{RSD}_i$ (%)	实验室间相对 标准偏差 $\text{RSD}_o$ (%)	重复性限 $r$ ( $\mu\text{g/L}$ )	再现性限 $R$ ( $\mu\text{g/L}$ )
1,4-二硝基苯	2.31	3.3	5.4	0.24	0.41
	4.64	1.9	5.4	0.29	0.75
1,3-二硝基苯	0.08	9.0	10.8	0.02	0.03
	2.34	2.1	6.2	0.18	0.43
	4.71	1.3	6.1	0.34	0.86
1,2-二硝基苯	0.08	8.5	13.2	0.01	0.03
	2.30	2.0	6.6	0.20	0.46
	4.59	1.4	6.6	0.29	0.88
2,6-二硝基甲苯	0.08	6.7	13.2	0.01	0.03
	2.32	3.0	5.8	0.22	0.43
	4.67	2.1	5.6	0.34	0.79
2,4-二硝基甲苯	0.08	7.5	12.8	0.01	0.03
	2.32	3.3	4.9	0.19	0.36
	4.64	1.9	5.2	0.36	0.75
3,4-二硝基甲苯	0.08	4.3	12.6	0.01	0.03
	2.34	2.1	5.7	0.22	0.42
	4.70	1.5	5.5	0.34	0.79
2,4-二硝基氯苯	0.08	7.2	13.4	0.01	0.03
	2.31	2.0	5.7	0.20	0.42
	4.58	1.4	5.8	0.34	0.81
2,4,6-三硝基甲苯	0.08	7.4	12.4	0.02	0.03
	2.32	2.2	5.4	0.25	0.42
	4.66	1.4	5.4	0.43	0.81
硝基苯- $d_5$ (SS)	0.08	5.9	11.5	0.01	0.03
	2.37	3.0	2.7	0.20	0.26
	4.76	2.1	2.7	0.31	0.45
五氯硝基苯 (SS)	0.08	5.2	11.3	0.01	0.03
	2.36	2.7	3.8	0.20	0.31
	4.69	2.4	3.7	0.38	0.60



表 C.2 分别给出了使用液液萃取法测定加标浓度为 2.50  $\mu\text{g/L}$  的工业废水、地表水和污水时，方法的平均回收率、标准偏差和加标回收率最终值等准确度指标。

表 C.2 方法的准确度汇总表（液液萃取法）

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

目标化合物	准确度数据汇总			
	样品类型	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1,2-二硝基苯	工业废水	90.2	7.0	90.2±14.0
	地表水	90.6	6.9	90.6±13.8
	生活污水	90.7	7.1	90.7±14.2
2,6-二硝基甲苯	工业废水	91.3	6.9	91.3±13.8
	地表水	91.7	6.8	91.7±13.6
	生活污水	91.9	6.6	91.9±13.2
2,4-二硝基甲苯	工业废水	91.4	6.3	91.4±12.6
	地表水	92.1	6.3	92.1±12.6
	生活污水	91.5	6.3	91.5±12.6
3,4-二硝基甲苯	工业废水	91.5	6.4	91.5±12.8
	地表水	91.1	6.7	91.1±13.4
	生活污水	92.1	6.5	92.1±13.0
2,4-二硝基氯苯	工业废水	91.5	7.0	91.5±14.0
	地表水	91.7	6.7	91.7±13.4
	污水	91.5	6.4	91.5±12.8
2,4,6-三硝基甲苯	工业废水	93.5	6.8	93.5±13.6
	地表水	93.3	6.8	93.3±13.6
	生活污水	93.3	5.8	93.3±11.6
硝基苯-d <sub>5</sub> (SS)	工业废水	91.8	6.4	91.8±12.8
	地表水	91.8	6.1	91.8±12.2
	生活污水	91.7	6.4	91.7±12.8
五氯硝基苯 (SS)	工业废水	91.5	5.9	91.5±11.8
	地表水	91.3	6.2	91.3±12.4
	生活污水	91.1	6.3	91.1±12.6

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

表 C.3 方法的精密度汇总表（固相萃取法）

目标化合物	精密度数据汇总				
	平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	实验室内相对 标准偏差 $\text{RSD}_i$ (%)	实验室间相对 标准偏差 $\text{RSD}_o$ (%)	重复性限 $r$ ( $\mu\text{g/L}$ )	再现性限 $R$ ( $\mu\text{g/L}$ )
硝基苯	0.08	6.1	8.7	0.01	0.02
	2.31	3.1	6.4	0.24	0.47
	4.63	1.6	6.1	0.38	0.86
对-硝基甲苯	0.08	8.0	10.3	0.01	0.03
	2.34	2.8	4.9	0.27	0.41
	4.64	1.3	5.5	0.33	0.78
间-硝基甲苯	0.08	7.7	8.7	0.01	0.02
	2.36	2.0	5.0	0.24	0.40
	4.67	1.3	5.3	0.45	0.81
邻-硝基甲苯	0.08	7.0	10.7	0.02	0.03
	2.38	2.1	4.7	0.29	0.41
	4.65	2.0	5.5	0.54	0.87
对-硝基氯苯	0.08	4.0	10.5	0.01	0.03
	2.37	2.6	4.0	0.25	0.35
	4.63	1.9	5.5	0.59	0.89
间-硝基氯苯	0.08	5.1	8.2	0.01	0.02
	2.37	2.6	4.1	0.27	0.37
	4.68	1.5	5.2	0.37	0.76
邻-硝基氯苯	0.08	3.9	9.5	0.02	0.03
	2.38	3.4	4.3	0.22	0.35
	4.68	1.9	5.5	0.36	0.79
1,4-二硝基苯	0.08	4.5	10.9	0.01	0.03
	2.33	2.2	5.5	0.24	0.42
	4.62	1.3	6.5	0.32	0.89
1,3-二硝基苯	0.08	3.6	10.9	0.012	0.03
	2.25	2.4	7.9	0.19	0.52

目标化合物	精密度数据汇总				
	平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	实验室内相对 标准偏差 $\text{RSD}_i$ (%)	实验室间相对 标准偏差 $\text{RSD}_o$ (%)	重复性限 $r$ ( $\mu\text{g/L}$ )	再现性限 $R$ ( $\mu\text{g/L}$ )
1,3-二硝基苯	4.46	1.5	7.4	0.34	0.97
1,2-二硝基苯	0.08	7.4	10.2	0.01	0.03
	2.29	2.3	7.5	0.23	0.52
	4.58	1.9	6.5	0.52	0.96
2,6-二硝基甲苯	0.08	5.9	11.3	0.01	0.03
	2.26	2.3	8.1	0.22	0.55
	4.56	1.5	7.6	0.33	1.02
2,4-二硝基甲苯	0.08	5.9	11.3	0.01	0.03
	2.28	2.2	7.2	0.21	0.50
	4.55	2.1	7.0	0.43	0.97
3,4-二硝基甲苯	0.08	7.9	10.4	0.02	0.03
	2.28	3.1	6.8	0.21	0.48
	4.53	2.1	6.8	0.36	0.93
2,4-二硝基氯苯	0.08	6.0	12.0	0.01	0.03
	2.29	2.5	6.6	0.24	0.47
	4.53	2.1	6.7	0.38	0.92
2,4,6-三硝基甲苯	0.08	5.2	11.5	0.02	0.03
	2.29	2.2	7.2	0.21	0.50
	4.55	1.7	7.0	0.35	0.95
硝基苯- $d_5$ (SS)	0.08	8.5	12.1	0.01	0.03
	2.29	2.8	6.6	0.23	0.47
	4.59	1.6	6.3	0.35	0.87
五氯硝基苯 (SS)	0.08	4.6	10.8	0.01	0.03
	2.29	2.7	5.9	0.25	0.44
	4.55	1.8	6.8	0.36	0.92

表 C.4 分别给出了使用固相萃取法测定加标浓度为 2.50  $\mu\text{g/L}$  的地下水、地表水和海水时，方法的平均回收率、相对标准偏差和加标回收率最终值等准确度指标。

表 C.4 方法的准确度汇总表（固相萃取法）

目标化合物	准确度数据汇总			
	样品类型	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
硝基苯	地下水	92.5	5.3	92.5 $\pm$ 10.6
	地表水	91.7	5.7	91.7 $\pm$ 11.4
	海水	91.3	6.2	91.3 $\pm$ 12.4
对-硝基甲苯	地下水	94.2	4.7	94.2 $\pm$ 9.4
	地表水	93.4	5.4	93.4 $\pm$ 10.8
	海水	93.2	5.5	93.2 $\pm$ 11.0
间-硝基甲苯	地下水	92.7	5.8	92.7 $\pm$ 11.6
	地表水	91.9	5.8	91.9 $\pm$ 11.6
	海水	92.2	6.1	92.2 $\pm$ 12.2
邻-硝基甲苯	地下水	94.3	5.0	94.3 $\pm$ 10.0
	地表水	94.3	5.4	94.3 $\pm$ 10.8
	海水	93.7	5.8	93.7 $\pm$ 11.6
对-硝基氯苯	地下水	94.0	5.4	94.0 $\pm$ 10.8
	地表水	93.1	5.9	93.1 $\pm$ 11.8
	海水	92.9	5.9	92.9 $\pm$ 11.8
间-硝基氯苯	地下水	91.2	7.1	91.2 $\pm$ 14.2
	地表水	90.8	7.9	90.8 $\pm$ 15.8
	海水	90.1	7.8	90.1 $\pm$ 15.6
邻-硝基氯苯	地下水	92.7	5.3	92.7 $\pm$ 10.6
	地表水	92.4	5.9	92.4 $\pm$ 11.8
	海水	92.3	5.6	92.3 $\pm$ 11.2
1,4-二硝基苯	地下水	91.3	7.3	91.3 $\pm$ 14.6
	地表水	90.6	8.1	90.6 $\pm$ 16.2
	海水	90.2	7.8	90.2 $\pm$ 15.6
1,3-二硝基苯	地下水	91.5	7.6	91.5 $\pm$ 15.2
	地表水	90.4	8.3	90.4 $\pm$ 16.6
	海水	89.9	8.7	89.9 $\pm$ 17.4

目标化合物	准确度数据汇总			
	样品类型	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1,2-二硝基苯	地下水	90.7	8.3	90.7±16.6
	地表水	89.7	9.1	89.7±18.2
	海水	89.3	9.3	89.3±18.6
2,6-二硝基甲苯	地下水	91.1	6.4	91.1±12.8
	地表水	90.7	7.3	90.7±14.6
	海水	90.5	6.8	90.5±13.6
2,4-二硝基甲苯	地下水	91.5	6.4	91.5±12.8
	地表水	91.0	6.8	91.0±13.6
	海水	90.3	6.8	90.3±13.6
3,4-二硝基甲苯	地下水	91.9	5.8	91.9±11.6
	地表水	91.3	6.6	91.3±13.2
	海水	90.7	6.9	90.7±13.8
2,4-二硝基氯苯	地下水	91.7	6.2	91.7±12.4
	地表水	91.7	6.6	91.7±13.2
	海水	91.4	6.6	91.4±13.2
2,4,6-三硝基甲苯	地下水	92.5	5.5	92.5±11.0
	地表水	92.0	5.9	92.0±11.8
	海水	92.3	5.9	92.3±11.8
硝基苯-d <sub>5</sub> (SS)	地下水	92.2	6.7	92.2±13.4
	地表水	91.9	6.9	91.9±13.8
	海水	91.3	6.5	91.3±13.0
五氯硝基苯 (SS)	地下水	91.3	6.4	91.3±12.8
	地表水	91.2	6.4	91.2±12.8
	海水	90.9	6.8	90.9±13.6