

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 648-2013

代替 GB13194-91

水质 硝基苯类化合物的测定 液液萃取/固相萃取-气相色谱法

Water quality--Determination of nitroaromatics by gas chromatography

(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。

2013-06-03 发布

2013-09-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	I
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰及消除.....	1
5 试剂和材料.....	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.....	6
11 质量保证和质量控制.....	7
12 废弃物的处理.....	7
13 注意事项.....	7
附录 A (规范性附录) 方法检出限和测定下限.....	8
附录 B (资料性附录) 方法精密度和准确度.....	9

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液液萃取和固相萃取气相色谱法。

本标准是对《水质 硝基苯、硝基甲苯、硝基氯苯、二硝基甲苯的测定 气相色谱法》(GB13194-91)的修订。

本标准首次发布于 1991 年，原起草单位为武汉市环境监测中心站。本次为第一次修订。本次修订的主要内容为：

- 将标准名称修改为《水质 硝基苯类化合物的测定 液液萃取/固相萃取-气相色谱法》。
- 增加了硝基苯类化合物的测定种类。
- 扩大了方法适用范围，增加了对生活污水和海水的测定。
- 增加了固相萃取的样品制备方法。
- 将分析用色谱柱由填充柱改为毛细柱，并对色谱分析条件进行了相应的改变。
- 液液萃取溶剂由苯改为甲苯。
- 修改了硝基苯类化合物的定量方法。
- 修改了方法检出限。
- 补充了质量保证和质量控制条款。

自本标准实施之日起，《水质 硝基苯、硝基甲苯、硝基氯苯、二硝基甲苯的测定 气相色谱法》(GB13194-91) 废止。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：天津市环境监测中心，环境保护部环境标准研究所。

本标准验证单位：国家环境保护恶臭污染控制重点实验室、沈阳市环境监测中心站、农业部环境保护科研监测所、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于 2013 年 6 月 3 日批准。

本标准自 2013 年 9 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 液液萃取/固相萃取-气相色谱法

1 适用范围

本标准规定了水中 15 种硝基苯类化合物的液液萃取和固相萃取气相色谱测定方法。15 种硝基苯类化合物包括硝基苯、对-硝基甲苯、间-硝基甲苯、邻-硝基甲苯、对-硝基氯苯、间-硝基氯苯、邻-硝基氯苯、对-二硝基苯、间-二硝基苯、邻-二硝基苯、2,4-二硝基甲苯、2,6-二硝基甲苯、3,4-二硝基甲苯、2,4-二硝基氯苯、2,4,6-三硝基甲苯。

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

液液萃取法取样量为 200ml，方法检出限为 0.017 $\mu\text{g/L}$ ~ 0.22 $\mu\text{g/L}$ ；固相萃取法取样量为 1.0L 时，方法检出限为 0.0032 $\mu\text{g/L}$ ~0.048 $\mu\text{g/L}$ 。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	海洋监测规范
HJ/T 164	地下水环境监测技术规范
HJ/T 91	地表水和污水监测技术规范

3 方法原理

液液萃取：用一定量的甲苯萃取水中硝基苯类化合物，萃取液经脱水、净化后进行色谱分析。

固相萃取：使用固相萃取柱或萃取盘吸附富集水中硝基苯类化合物，用正己烷/丙酮洗脱，洗脱液经脱水、定容后进行色谱分析。

萃取液注入气相色谱仪中，用石英毛细管柱将目标化合物分离，用电子捕获检测器测定，保留时间定性，外标法定量。

4 干扰及消除

- 4.1 水样中可能共存的有机氯农药（六六六、DDT）、卤代烃、氯苯等有机化合物在电子捕获检测器上虽有响应，在该方法中因保留时间的不同，对方法无明显干扰。
- 4.2 水中可能共存其他含卤素或氮等在电子捕获检测器上有响应的有机物可能干扰测定，选择极性差别较大的两种毛细柱分别分离测定，则可在很大程度上减小定性误差。
- 4.3 对于背景干扰复杂的样品也可使用气相色谱质谱法进行定性测定。

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，试验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

- 5.1 正己烷(C_6H_{14})：色谱纯。

- 5.2 丙酮(C₃H₆O): 色谱纯。
- 5.3 甲醇(CH₄O): 色谱纯。
- 5.4 甲苯(C₇H₈): 色谱纯。
- 5.5 无水硫酸钠 (Na₂SO₄): 在 450℃的烘箱中烘烤 4h, 置于干燥器中冷却至室温, 装入瓶中, 于干燥器中保存。
- 5.6 盐酸 (HCl): $\rho(\text{HCl})=1.19\text{g/ml}$ 。
- 5.7 氢氧化钠(NaOH)。
- 5.8 硝基苯类化合物标准物质: 纯度均不小于 98%。
包括硝基苯、对-硝基甲苯、间-硝基甲苯、邻-硝基甲苯、对-硝基氯苯、间-硝基氯苯、邻-硝基氯苯、对-二硝基苯、间-二硝基苯、邻-二硝基苯、2,4-二硝基甲苯、2,6-二硝基甲苯、3,4-二硝基甲苯、2,4-二硝基氯苯、2,4,6-三硝基甲苯标准物质。
- 5.9 硝基苯类标准贮备液: $\rho = 10.0\text{mg/ml}$ 。
准确称取每种硝基苯类化合物标准物 (5.8) 各 250mg, 精确到 0.1 mg, 分别放入 25.0ml 棕色容量瓶中, 用少量甲苯 (5.4) 助溶, 加正己烷 (5.1) 至刻度, 作为硝基苯类标准贮备液, 在 4℃条件下可保存一年。也可购买市售有证标准溶液。
- 5.10 硝基苯类标准使用液: 硝基苯和硝基甲苯 $\rho = 200\text{mg/L}$; 硝基氯苯、二硝基甲苯、二硝基氯苯和三硝基甲苯 $\rho = 20.0\text{mg/L}$ 。
分别准确移取硝基苯和硝基甲苯标准储备液 (5.9) 各 200 μl , 硝基氯苯、二硝基甲苯、二硝基氯苯和三硝基甲苯标准储备液 (5.9) 各 20.0 μl , 于 10.0ml 棕色容量瓶中, 用正己烷定容, 混匀, 配制混合标准使用液, 该溶液在 4℃条件下可保存半年。
- 5.11 固相萃取柱洗脱溶液: 3+1 (V/V) 正己烷/丙酮混合溶液。
- 5.12 盐酸溶液: 1+1 (V/V)。
- 5.13 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=0.1\text{mol/L}$ 。
取 4g 氢氧化钠 (5.7) 溶于少量水中, 稀释至 1000ml。
- 5.14 固相萃取吸附剂: 60~80 目, 基体材料为聚苯乙烯-二乙烯基苯球形高分子共聚物。例如: HLB 或 GDX502。在索氏提取器中依次经丙酮、正己烷、甲醇各抽提 6h, 然后在 100℃的烘箱中烘干, 转移至干燥器中冷却至室温, 贮存于带有磨口玻璃塞或带内衬聚四氟乙烯垫的螺旋盖玻璃瓶容器中。
- 5.15 硅镁型吸附剂: 层析用, 60~80 目, 购买 677℃活化的产品, 贮存于带有磨口玻璃塞或带内衬聚四氟乙烯垫的螺旋盖玻璃瓶容器中。
硅镁型吸附剂的活化: 将硅镁型吸附剂放入大的瓷坩埚中并摊开, 瓷坩埚上部覆盖铝箔, 将坩埚放入烘箱中, 130℃恒温干燥 16h, 然后将硅镁型吸附剂放置在干燥器中冷却至室温后, 装入密封的玻璃瓶中待用。
- 5.16 载气: 氮气, 纯度不小于 99.999%。

6 仪器和设备

- 6.1 气相色谱仪, 具有程序升温功能和电子捕获检测器 (ECD)。
- 6.2 固相萃取装置。

- 6.3 索氏提取器。
- 6.4 马弗炉。
- 6.5 烘箱。
- 6.6 干燥器。
- 6.7 精密天平：感量为 0.1mg。
- 6.8 色谱柱 1：柱长为 60m、内径为 0.32mm、膜厚为 1.0 μ m 的熔融石英毛细管交联键合 100%二甲基聚硅氧烷柱（如 HP-1）以及性能相似的色谱柱。
- 色谱柱 2：柱长为 30m、内径为 0.25mm、膜厚为 0.25 μ m 的熔融石英毛细管交联键合 14%氰丙基苯和 86%二甲基聚硅氧烷柱（如 DB-1701）以及性能相似的色谱柱。
- 6.9 固相萃取柱：装填有固相萃取吸附剂（5.14）（500mg~1000 mg）的固相萃取柱。或选用相同类型填料的商用固相萃取柱。
- 固相萃取柱的预处理：将固相萃取柱置于固相萃取装置的针座圈上，用 5ml 正己烷预洗萃取柱，加入 5ml 甲醇，在甲醇完全流过萃取柱后，加入 5ml 水，使柱床处于湿润和活化状态备用。
- 6.10 干燥柱：向底部带筛板或玻璃棉的干燥柱（柱长约 200mm，内径 6~10mm）内部装填 2g 无水硫酸钠（5.5）。使用前应先用 10ml 甲苯或正己烷淋洗以净化干燥柱。
- 6.11 硅镁型净化柱：60mm(柱长) \times 15mm(内经)的玻璃或聚乙烯柱，底部带粗孔玻璃砂芯。
- 净化柱的装填：将 1000mg 活化后的硅镁型吸附剂（5.15）放入 50ml 烧杯中，加入适量的正己烷/丙酮（5.11），将硅镁型吸附剂制备成悬浮液。然后将悬浮液倒入净化柱中，轻敲净化柱以填实吸附剂。（也可选用相同类型填料的商用净化柱）。
- 6.12 样品瓶：1L 棕色具磨口塞玻璃瓶。
- 6.13 微量注射器：100 μ l、50 μ l 和 10 μ l。
- 6.14 分液漏斗：0.1L、0.5L、1L 或 2L。
- 6.15 接收管：10ml 或 20ml 具塞刻度管。
- 6.16 一般实验室常用仪器。

7 样品

7.1 样品的采集与保存

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

7.2 试样的制备

7.2.1 液液萃取法

7.2.1.1 萃取

摇匀水样，准确量取 200ml 水样，置于分液漏斗中，加入 10.0ml 甲苯（5.4），摇动萃取 3~5min，静置 5~10min，两相分层，弃去水相，将萃取液通过无水硫酸钠干燥柱（6.10），收集萃取液，待净化。

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

7.2.1.2 净化

地下水、海水以及背景干扰低的地表水、工业废水和生活污水的萃取液可不经净化，直接注入气相色谱仪进行分析。

用 10ml 甲苯活化净化柱 (6.11), 弃去, 待柱上留有约 1ml 甲苯时, 将萃取液转移至净化柱中, 再用少量甲苯洗涤装萃取液的容器, 一并加到柱上, 并用 5ml 的甲苯以 2ml/min 的速度淋洗净化柱, 收集流出液于接收管中。用甲苯定容至 20ml, 备色谱分析用。

7.2.2 固相萃取法

7.2.2.1 水样的调整

水样在进行分析前应先用盐酸溶液 (5.12) 或氢氧化钠溶液 (5.13) 调整水样 pH 值为 7 左右, 每份水样中加入甲醇 (5.3), 使甲醇浓度为 5%, 混匀。

7.2.2.2 水样的富集

根据水样浓度以及干扰程度准确量取适量水样(10ml~1000ml)于上样瓶中, 开启固相萃取装置真空系统, 使水样连续通过活化过的萃取柱 (6.9), 保持流速 5~10ml/min 进行水样富集, 在富集过程中要始终保持柱床上至少有 1cm 高水样, 上样速度应保持稳定, 不能过快或过慢, 并且尽量避免让空气通过柱床。当所有样品都通过萃取柱后, 用 10ml 水冲洗上样瓶内壁, 继续真空抽吸 10min 或用高纯氮气吹, 使萃取柱干燥。若使用自动固相萃取仪萃取样品, 按照各自仪器的操作规程进行萃取。

7.2.2.3 样品的洗脱和浓缩

用 10ml 正己烷/丙酮(5.11)冲洗上样瓶后以 2ml/min 的速度洗脱样品, 洗脱液经过干燥柱(6.10)后收集于接收管中, 定容至 10.0ml, 备色谱分析用。

注 2: 若水样含较高浓度的悬浮物, 应先将水样过滤, 滤膜用 5ml 正己烷/丙酮萃取, 萃取液经无水硫酸钠柱 (6.10) 脱水后与固相萃取洗脱液合并分析。

注 3: 萃取液如果不能及时进行色谱分析, 应在 4℃ 下避光保存, 40d 内分析完成。

7.3 空白试样的制备

取 10~1000ml 实验用水代替水样, 按照与试样制备 (7.2) 相同的萃取、净化步骤, 制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 色谱分析参考条件

8.1.1 色谱柱 1 色谱参考条件

色谱柱温度: 60℃ 保持 1min, 以 10℃/min 升温到 200℃, 保持 1min, 以 15℃/min 升温到 250℃, 保持 5 min; 气化室温度: 250℃; 检测器温度: 300℃; 载气流速: 1.0ml/min; 尾吹气流量: 60ml/min; 进样方式: 分流/不分流进样; 进样量: 1.0μL。

8.1.2 色谱柱 2 色谱参考条件

色谱柱温度: 50℃ 保持 2min, 以 12℃/min 升温到 200℃, 保持 1min, 以 15℃/min 升温到 270℃, 保持 5 min; 气化室温度: 250℃; 检测器温度: 300℃; 载气流速: 1.0ml/min; 尾吹气流量: 60ml/min; 进样方式: 分流/不分流进样; 进样量: 1.0μL。

8.2 校准

初始校准: 分别用甲苯 (5.4) 或固相萃取柱洗脱溶液 (5.11) 将硝基苯类标准使用溶液 (5.10) 稀释成硝基苯和硝基甲苯分别为 50、100、200、500、1000μg/L; 其它硝基苯类分别为 5、10、20、50、100μg/L 的标准系列, 分别取标准系列溶液 1.0μl 注射到气相色谱仪进样口, 根据各组分的浓度和色谱峰面积 (或峰高) 绘制标准曲线。

8.3 测定

用微量注射器或自动进样器取 1.0 μ l 试样 (7.2) 注入气相色谱仪中, 在与标准曲线相同的色谱条件下进行测定。记录色谱峰的保留时间和峰面积 (或峰高)。

8.4 标准色谱图

硝基苯类化合物在色谱柱 12 上的标准色谱图, 见图 1。

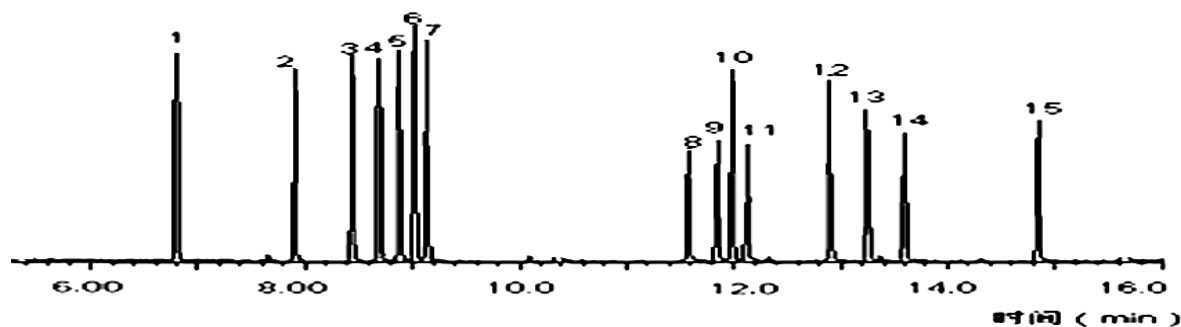


图 1 硝基苯类化合物在色谱柱 1 上的谱图

1—硝基苯; 2—邻-硝基甲苯; 3—间-硝基甲苯; 4—对-硝基甲苯; 5—间-硝基氯苯; 6—对-硝基氯苯; 7—邻-硝基氯苯; 8—对-二硝基苯; 9—间-二硝基苯; 10—2, 6-二硝基甲苯; 11—邻-二硝基苯; 12—2, 4-二硝基甲苯; 13—2, 4-二硝基氯苯; 14—3, 4-二硝基甲苯; 15—2, 4, 6-三硝基甲苯。

硝基苯类化合物在色谱柱 2 上的标准色谱图, 见图 2。

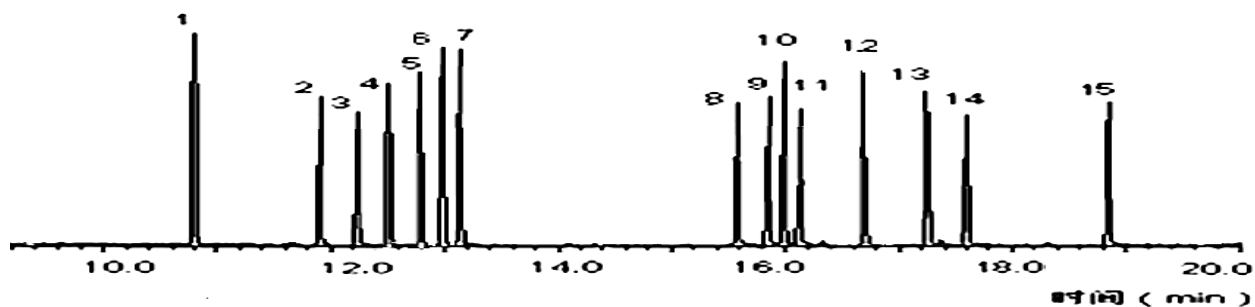


图 2 硝基苯类化合物在色谱柱 2 上的谱图

1—硝基苯; 2—邻-硝基甲苯; 3—间-硝基甲苯; 4—对-硝基甲苯; 5—间-硝基氯苯; 6—对-硝基氯苯; 7—邻-硝基氯苯; 8—对-二硝基苯; 9—间-二硝基苯; 10—2, 6-二硝基甲苯; 11—邻-二硝基苯; 12—2, 4-二硝基甲苯; 13—2, 4-二硝基氯苯; 14—3, 4-二硝基甲苯; 15—2, 4, 6-三硝基甲苯

9 结果计算与表示

9.1 定量结果

样品中目标化合物的含量 ρ_i (μ g/L), 按公式 (1) 进行计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{\text{标}} \times V_i}{V} \quad (1)$$

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

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

V_i ——萃取液的定容体积，ml；

V ——水样体积，ml。

9.2 结果表示

当样品含量小于 $1\mu\text{g/L}$ 时，硝基苯和硝基甲苯结果保留到小数点后第二位，硝基氯苯、二硝基苯类和三硝基甲苯结果保留到小数点后第二位；当样品含量大于等于 $1\mu\text{g/L}$ 时，结果保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

10.1.1 液液萃取法

6家实验室对三种浓度的硝基苯类化合物标准样品进行了测定。其中硝基苯和硝基甲苯类的低、中、高加标浓度分别为 $2.50\mu\text{g/L}$ 、 $10.0\mu\text{g/L}$ 和 $50.0\mu\text{g/L}$ ；硝基氯苯、二硝基苯类和三硝基甲苯的低、中、高加标浓度分别为 $0.250\mu\text{g/L}$ 、 $1.00\mu\text{g/L}$ 和 $5.00\mu\text{g/L}$ 。

三种加标浓度对应的实验室内相对标准偏差分别为：2.9%~4.2%，1.7%~2.5%，1.9%~3.8%；实验室间相对标准偏差分别为：1.9%~7.1%，1.4%~4.9%，1.2%~4.6%。

三种加标浓度对应的重复性限 r 分别为：硝基苯和硝基甲苯类 $0.31\mu\text{g/L}$ ~ $0.35\mu\text{g/L}$ ， $0.82\mu\text{g/L}$ ~ $0.99\mu\text{g/L}$ ， $3.4\mu\text{g/L}$ ~ $4.6\mu\text{g/L}$ ；硝基氯苯、二硝基苯类和三硝基甲苯 $0.027\mu\text{g/L}$ ~ $0.14\mu\text{g/L}$ ， $0.075\mu\text{g/L}$ ~ $0.11\mu\text{g/L}$ ， $0.31\mu\text{g/L}$ ~ $0.45\mu\text{g/L}$ 。再现性限 R 分别为：硝基苯和硝基甲苯类 $0.34\mu\text{g/L}$ ~ $0.42\mu\text{g/L}$ ， $0.87\mu\text{g/L}$ ~ $1.16\mu\text{g/L}$ ， $3.5\mu\text{g/L}$ ~ $4.7\mu\text{g/L}$ ；硝基氯苯、二硝基苯类和三硝基甲苯 $0.031\mu\text{g/L}$ ~ $0.14\mu\text{g/L}$ ， $0.079\mu\text{g/L}$ ~ $0.16\mu\text{g/L}$ ， $0.043\mu\text{g/L}$ ~ $0.70\mu\text{g/L}$ 。

10.1.2 固相萃取法

6家实验室对三种浓度的硝基苯类化合物标准样品进行了测定。其中硝基苯和硝基甲苯类的低、中、高加标浓度分别为 $0.500\mu\text{g/L}$ 、 $2.00\mu\text{g/L}$ 和 $10.0\mu\text{g/L}$ ；硝基氯苯、二硝基苯类和三硝基甲苯的低、中、高加标浓度分别为 $0.050\mu\text{g/L}$ 、 $0.200\mu\text{g/L}$ 和 $1.00\mu\text{g/L}$ 。

三种加标浓度对应的实验室内相对标准偏差分别为：1.7%~4.0%，1.4%~2.6%，1.8%~3.3%；实验室间相对标准偏差分别为：1.8%~5.3%，1.8%~6.6%，1.3%~3.5%。

三种加标浓度对应的重复性限 r 分别为：硝基苯和硝基甲苯类 $0.056\mu\text{g/L}$ ~ $0.066\mu\text{g/L}$ ， $0.18\mu\text{g/L}$ ~ $0.21\mu\text{g/L}$ ， $0.66\mu\text{g/L}$ ~ $0.72\mu\text{g/L}$ ；硝基氯苯、二硝基苯类和三硝基甲苯类 $0.0056\mu\text{g/L}$ ~ $0.0066\mu\text{g/L}$ ， $0.017\mu\text{g/L}$ ~ $0.021\mu\text{g/L}$ ， $0.061\mu\text{g/L}$ ~ $0.084\mu\text{g/L}$ 。再现性限 R 分别为：硝基苯和硝基甲苯类 $0.063\mu\text{g/L}$ ~ $0.074\mu\text{g/L}$ ， $0.21\mu\text{g/L}$ ~ $0.26\mu\text{g/L}$ ， $1.0\mu\text{g/L}$ ~ $1.3\mu\text{g/L}$ ；硝基氯苯、二硝基苯类和三硝基甲苯类 $0.0060\mu\text{g/L}$ ~ $0.0085\mu\text{g/L}$ ， $0.022\mu\text{g/L}$ ~ $0.038\mu\text{g/L}$ ， $0.080\mu\text{g/L}$ ~ $0.11\mu\text{g/L}$ 。

10.2 准确度

10.2.1 液液萃取法

6个实验室对实际样品（包括工业废水、地表水和生活污水）和实际样品加标进行分析。

加标水样浓度为：硝基苯和硝基甲苯类 10.0 $\mu\text{g/L}$ ，硝基氯苯、二硝基苯类和三硝基甲苯 1.00 $\mu\text{g/L}$ 。

加标回收率分别为：废水 83.9%~102%；地表水 83.2%~103%；污水 82.9%~102%。

加标回收率最终值分别为：工业废水 (91.5 \pm 11.8)%~(94.7 \pm 10.5)%、地表水 (91.9 \pm 13.6)%~(95.4 \pm 11.5)%、生活污水(92.2 \pm 12.4)%~(92.2 \pm 12.4)%。

10.2.2 固相萃取法

6 个实验室对实际样品（包括地下水、地表水和海水）和实际样品加标进行分析测试。

加标水样浓度为：硝基苯和硝基甲苯类 2.00 $\mu\text{g/L}$ ，硝基氯苯、二硝基苯类和三硝基甲苯 0.200 $\mu\text{g/L}$ 。

加标回收率分别为：地下水 84.0%~103%；地表水 83.5%~104%；海水 83.5%~101%。

加标回收率最终值分别为：地下水(92.3 \pm 13.8)%~(95.0 \pm 13.8)%、地表水(92.4 \pm 13.9)%~(95.8 \pm 15.9)%、海水(92.3 \pm 14.0)%~(95.1 \pm 11.8)%。

具体结果见附录 B。

11 质量保证和质量控制

11.1 保留时间

样品分析前，应建立保留时间窗口 $t\pm 3s$ 。t 为初次校准时各浓度标准物质保留时间的平均值，s 为初次校准时各标准物质保留时间的标准偏差。当样品分析时，目标化合物保留时间应在保留时间窗口内。

11.2 标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 ，否则应重新绘制标准曲线。

11.3 中间浓度检验

样品分析时应进行中间浓度检验，中间浓度的测定值与曲线的相对偏差应小于 20%，否则应建立新的标准曲线。

11.4 空白试验

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

11.5 平行样测定

每批样品应进行至少 10%的平行样品测定，水样平行双样测量结果相对偏差应在 20%以内。

11.6 空白加标

每批样品应进行不少于 10%的空白加标回收率测定，加标回收率应在 70%~130%以内。

11.7 基体加标

每批样品应进行至少 10%的基体回收率测定，加标量为样品含量的 0.5~2 倍，实际样品加标回收率应在 70%~130%以内。

12 废弃物的处理

对实验过程中产生的废液应收集并送交有相关资质的部门处理，防止对人员及环境造成危害。

13 注意事项

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

附录 A

(规范性附录)

表 1 15 种硝基苯类化合物的检出限和测定下限 ($\mu\text{g/L}$)

化合物名称	液液萃取法		固相萃取法	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限
硝基苯	0.17	0.68	0.032	0.13
对-硝基甲苯	0.22	0.88	0.048	0.19
间-硝基甲苯	0.22	0.88	0.045	0.18
邻-硝基甲苯	0.20	0.80	0.045	0.18
对-硝基氯苯	0.019	0.076	0.0032	0.013
间-硝基氯苯	0.017	0.068	0.0036	0.014
邻-硝基氯苯	0.017	0.068	0.0040	0.016
对-二硝基苯	0.024	0.096	0.0053	0.021
间-二硝基苯	0.020	0.080	0.0046	0.018
邻-二硝基苯	0.019	0.076	0.0039	0.016
2, 6-二硝基甲苯	0.017	0.068	0.0037	0.015
2, 4-二硝基甲苯	0.018	0.072	0.0038	0.015
3, 4-二硝基甲苯	0.018	0.072	0.0034	0.014
2, 4-二硝基氯苯	0.022	0.088	0.0042	0.017
2, 4, 6-三硝基甲苯	0.021	0.078	0.0041	0.016

附录 B

(资料性附录)

表 B.1 方法的精密度汇总表 (液液萃取法)

目标化合物	精密度数据汇总				
	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	2.29	3.6	4.5	0.33	0.42
	9.34	2.1	2.8	0.99	1.16
	47.4	3.3	1.4	4.00	4.12
对-硝基甲苯	2.31	3.3	1.9	0.35	0.34
	9.32	1.9	2.7	0.96	1.1
	47.3	3.1	1.4	4.55	4.57
间-硝基甲苯	2.29	3.5	4.6	0.31	0.41
	9.33	1.8	2.2	0.87	0.98
	47.2	2.6	1.2	3.42	3.48
邻-硝基甲苯	2.31	3.9	2.4	0.35	0.35
	9.34	2.2	1.7	0.82	0.87
	47.0	2.9	2.4	3.74	4.67
对-硝基氯苯	0.230	3.8	2.6	0.028	0.031
	0.931	2.3	3.0	0.080	0.108
	4.63	2.7	3.3	0.31	0.51
间-硝基氯苯	0.230	3.5	3.8	0.027	0.035
	0.929	2.0	2.9	0.097	0.115
	4.69	3.8	1.9	0.43	0.46
邻-硝基氯苯	0.229	3.8	3.4	0.031	0.035
	0.939	2.0	1.5	0.075	0.079
	4.74	2.9	1.4	0.39	0.40
1,4-二硝基苯	0.226	3.4	6.1	0.031	0.048
	0.916	2.1	4.9	0.099	0.155
	4.60	2.8	4.6	0.41	0.70

续表

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	0.224	3.0	7.1	0.14	0.14
	0.930	2.1	3.6	0.10	0.13
	4.60	2.4	3.7	0.38	0.59
1,2-二硝基苯	0.231	3.8	4.5	0.028	0.039
	0.927	1.7	4.1	0.11	0.15
	4.62	2.2	2.8	0.37	0.50
2,6-二硝基甲苯	0.228	3.6	5.0	0.031	0.043
	0.924	2.4	3.6	0.083	0.12
	4.69	1.9	1.4	0.47	0.46
2,4-二硝基甲苯	0.231	2.9	3.3	0.033	0.037
	0.933	2.0	3.0	0.079	0.11
	4.71	2.1	1.2	0.45	0.43
3,4-二硝基甲苯	0.227	4.2	5.3	0.034	0.046
	0.933	2.3	2.7	0.090	0.11
	4.72	2.8	1.8	0.40	0.43
2,4-二硝基氯苯	0.231	3.8	2.6	0.028	0.031
	0.920	2.2	4.8	0.11	0.16
	4.71	3.1	2.2	0.33	0.41
2,4,6-三硝基甲苯	0.229	3.8	3.8	0.031	0.037
	0.935	2.5	1.4	0.077	0.079
	4.70	2.4	1.1	0.44	0.43

表 B.2 方法的准确度汇总表（液液萃取法）

目标化合物	准确度数据汇总				
	样品类型	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 RE(%)	相对误差 终值 $\text{RE} \pm 2\text{S}_{\text{RE}}$ (%)	加标回收 最终值 $\text{P} \pm 3\text{S}_{\text{P}}$ (%)
硝基苯	废水	9.24	7.6	7.6 \pm 8.4	92.4 \pm 12.6
	地表水	9.20	8.0	8.0 \pm 9.6	92.0 \pm 14.4
	海水	9.26	7.4	7.4 \pm 8.6	92.6 \pm 12.8
对-硝基甲苯	废水	9.41	5.9	5.9 \pm 7.0	94.1 \pm 10.5
	地表水	9.39	6.1	6.1 \pm 6.3	93.9 \pm 9.5
	海水	9.35	6.5	6.5 \pm 6.3	93.5 \pm 9.4
间-硝基甲苯	废水	9.44	5.6	5.6 \pm 6.3	94.4 \pm 9.5
	地表水	9.48	5.2	5.2 \pm 7.4	94.8 \pm 11.0
	海水	9.53	4.7	4.7 \pm 6.6	95.3 \pm 9.8
邻-硝基甲苯	废水	9.39	6.1	6.1 \pm 7.1	93.9 \pm 10.6
	地表水	9.42	5.8	5.8 \pm 6.6	94.2 \pm 9.8
	海水	9.33	6.7	6.7 \pm 6.3	93.3 \pm 9.5
对-硝基氯苯	废水	0.936	6.4	6.4 \pm 6.2	93.6 \pm 9.4
	地表水	0.945	5.5	5.5 \pm 7.4	94.5 \pm 11.1
	海水	0.932	6.8	6.8 \pm 6.0	93.2 \pm 8.9
间-硝基氯苯	废水	0.946	5.4	5.4 \pm 9.2	94.6 \pm 13.8
	地表水	0.954	4.6	4.6 \pm 7.6	95.4 \pm 11.5
	海水	0.949	5.1	5.1 \pm 9.0	94.9 \pm 13.5
邻-硝基氯苯	废水	0.947	5.4	5.4 \pm 7.0	94.7 \pm 10.5
	地表水	0.940	6.0	6.0 \pm 7.1	94.0 \pm 10.7
	海水	0.945	5.5	5.5 \pm 6.8	94.5 \pm 10.1
1,4-二硝基苯	废水	0.929	7.1	7.1 \pm 9.2	92.9 \pm 13.8
	地表水	0.928	7.2	7.2 \pm 8.7	92.8 \pm 13.0
	海水	0.928	7.2	7.2 \pm 7.5	92.8 \pm 11.2
1,3-二硝基苯	废水	0.930	7.0	7.0 \pm 10.2	93.0 \pm 15.3
	地表水	0.931	7.0	7.0 \pm 12.2	93.1 \pm 18.4
	海水	0.923	7.7	7.7 \pm 10.6	92.3 \pm 15.9

续表

目标化合物	准确度数据汇总				
	样品类型	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 RE(%)	相对误差 终值 $\text{RE}\pm 2\text{S}_{\text{RE}}(\%)$	加标回收 最终值 $\text{P}\pm 3\text{S}_{\text{P}}(\%)$
1,2-二硝基苯	废水	0.915	8.5	8.5 ± 7.9	91.5 ± 11.8
	地表水	0.923	7.7	7.7 ± 8.3	92.3 ± 12.5
	海水	0.923	7.7	7.7 ± 8.8	92.3 ± 13.2
2,6-二硝基甲苯	废水	0.933	6.7	6.7 ± 9.3	93.3 ± 13.9
	地表水	0.919	8.1	8.1 ± 9.1	91.9 ± 13.6
	海水	0.930	7.1	7.1 ± 8.3	93.0 ± 12.5
2,4-二硝基甲苯	废水	0.928	7.2	7.2 ± 9.6	92.8 ± 14.3
	地表水	0.921	7.9	7.9 ± 9.4	92.1 ± 14.1
	海水	0.929	7.2	7.2 ± 9.0	92.9 ± 13.5
3,4-二硝基甲苯	废水	0.922	7.8	7.8 ± 9.5	92.2 ± 14.2
	地表水	0.926	7.4	7.4 ± 8.5	92.6 ± 12.7
	海水	0.929	7.1	7.1 ± 8.2	92.9 ± 12.2
2,4-二硝基氯苯	废水	0.920	8.0	8.0 ± 8.7	92.0 ± 13.1
	地表水	0.921	7.9	7.9 ± 8.7	92.1 ± 13.0
	海水	0.922	7.8	7.8 ± 8.3	92.2 ± 12.4
2,4,6-三硝基甲苯	废水	0.928	7.2	7.2 ± 6.7	92.8 ± 10.0
	地表水	0.927	7.3	7.3 ± 9.1	92.7 ± 13.7
	海水	0.925	7.5	7.5 ± 8.6	92.5 ± 12.8

表 B.3 方法的精密度汇总表（固相萃取法）

目标化合物	精密度数据汇总				
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 $\text{RSD}_i(\%)$	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	0.461	3.5	3.6	0.056	0.069
	1.88	2.3	2.6	0.20	0.23
	9.43	2.4	4.2	0.72	1.3

续表

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 ($\mu\text{g/L}$)
对-硝基甲苯	0.459	3.0	3.4	0.066	0.074
	1.88	1.6	3.4	0.19	0.25
	9.42	2.2	4.3	0.66	1.3
间-硝基甲苯	0.469	3.6	2.3	0.060	0.063
	1.86	1.8	3.2	0.21	0.26
	9.54	2.2	3.6	0.69	1.2
邻-硝基甲苯	0.463	2.2	2.6	0.058	0.063
	1.89	1.5	2.4	0.18	0.21
	9.52	2.3	3.2	0.69	1.0
对-硝基氯苯	0.0465	3.2	2.3	0.0066	0.0067
	0.187	1.8	3.0	0.018	0.023
	0.952	1.9	2.8	0.076	0.10
间-硝基氯苯	0.0462	2.6	3.0	0.0058	0.0065
	0.187	1.9	3.1	0.019	0.024
	0.949	1.8	3.5	0.069	0.11
邻-硝基氯苯	0.0471	2.9	2.3	0.0059	0.0062
	0.190	2.0	1.8	0.021	0.022
	0.957	1.9	2.8	0.061	0.090
1,4-二硝基苯	0.0459	2.4	3.8	0.0062	0.0075
	0.186	2.1	4.3	0.021	0.029
	0.944	3.3	3.2	0.084	0.11
1,3-二硝基苯	0.0465	1.7	4.0	0.0058	0.0074
	0.186	1.9	3.9	0.021	0.028
	0.943	2.2	1.3	0.079	0.080
1,2-二硝基苯	0.0455	3.2	5.3	0.0057	0.0085
	0.186	2.2	4.3	0.018	0.027
	0.945	2.4	3.0	0.064	0.10

续表

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 ($\mu\text{g/L}$)
2,6-二硝基甲苯	0.0460	3.4	3.4	0.0057	0.0068
	0.188	1.9	4.0	0.017	0.026
	0.937	2.4	2.4	0.081	0.10
2,4-二硝基甲苯	0.0464	4.0	4.3	0.0056	0.076
	0.185	1.9	6.6	0.017	0.038
	0.949	2.5	2.2	0.078	0.093
3,4-二硝基甲苯	0.0458	2.6	3.7	0.0063	0.0074
	0.186	1.4	3.8	0.019	0.026
	0.944	2.1	2.0	0.070	0.083
2,4-二硝基氯苯	0.0460	3.4	4.3	0.0062	0.0079
	0.185	2.6	4.4	0.020	0.029
	0.947	2.5	2.0	0.069	0.083
2,4,6-三硝基甲苯	0.0468	3.8	1.8	0.0060	0.0060
	0.188	2.3	3.7	0.018	0.025
	0.951	3.5	3.1	0.068	0.103

表 B.4 方法的准确度汇总表（固相萃取法）

目标化合物	准确度数据汇总				
	样品类型	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 $\text{RE}(\%)$	相对误差终值 $\text{RE}\pm 2\text{S}_{\text{RE}}(\%)$	加标回收最终值 $\text{P}\pm 3\text{S}_{\text{P}}(\%)$
硝基苯	地下水	1.88	6.1	6.1 ± 5.7	93.9 ± 8.6
	地表水	1.87	6.7	6.7 ± 3.7	93.3 ± 5.5
	海水	1.88	6.1	6.1 ± 5.9	93.9 ± 8.8
对-硝基甲苯	地下水	1.88	6.2	6.2 ± 7.4	93.8 ± 11.2
	地表水	1.88	5.9	5.9 ± 7.3	94.1 ± 10.9
	海水	1.90	5.0	5.0 ± 7.1	95.0 ± 10.6

续表

目标化合物	准确度数据汇总				
	样品类型	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 RE(%)	相对误差终值 $\text{RE}\pm 2\text{S}_{\text{RE}}(\%)$	加标回收最终值 $\text{P}\pm 3\text{S}_{\text{P}}(\%)$
间-硝基甲苯	地下水	1.90	5.2	5.2 ± 8.6	94.8 ± 13.0
	地表水	1.89	5.7	5.7 ± 7.6	94.3 ± 11.4
	海水	1.90	4.9	4.9 ± 7.9	95.1 ± 11.8
邻-硝基甲苯	地下水	1.89	5.6	5.6 ± 7.6	94.4 ± 11.4
	地表水	1.91	4.7	4.7 ± 8.3	95.3 ± 12.4
	海水	1.89	5.5	5.5 ± 7.6	94.5 ± 11.4
对-硝基氯苯	地下水	0.189	5.3	5.3 ± 8.7	94.7 ± 13.0
	地表水	0.190	5.3	5.3 ± 7.5	94.8 ± 11.2
	海水	0.190	5.1	5.1 ± 7.6	94.9 ± 11.4
间-硝基氯苯	地下水	0.189	5.4	5.4 ± 9.3	94.6 ± 13.9
	地表水	0.192	4.2	4.2 ± 10.6	95.8 ± 15.9
	海水	0.189	5.3	5.3 ± 7.8	94.7 ± 11.7
邻-硝基氯苯	地下水	0.190	5.0	5.0 ± 9.2	95.0 ± 13.8
	地表水	0.190	5.2	5.2 ± 8.7	94.8 ± 13.0
	海水	0.189	5.5	5.5 ± 8.6	94.5 ± 12.9
1,4-二硝基苯	地下水	0.185	7.3	7.3 ± 9.0	92.7 ± 13.4
	地表水	0.186	6.8	6.8 ± 8.9	93.2 ± 13.4
	海水	0.186	6.8	6.8 ± 8.5	93.2 ± 12.8
1,3-二硝基苯	地下水	0.188	5.8	5.8 ± 8.5	94.2 ± 12.7
	地表水	0.188	6.2	6.2 ± 8.7	93.8 ± 13.1
	海水	0.187	6.7	6.7 ± 8.6	93.3 ± 12.9
1,2-二硝基苯	地下水	0.185	7.7	7.7 ± 9.2	92.3 ± 13.8
	地表水	0.187	6.8	6.8 ± 7.2	93.3 ± 10.8
	海水	0.186	7.1	7.1 ± 9.4	92.9 ± 14.1
2,6-二硝基甲苯	地下水	0.185	7.7	7.7 ± 7.4	92.3 ± 11.1
	地表水	0.186	7.2	7.2 ± 10.5	92.8 ± 15.7
	海水	0.187	6.3	6.3 ± 8.5	93.7 ± 12.7

续表

目标化合物	准确度数据汇总				
	样品类型	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 RE(%)	相对误差终值 $\text{RE}\pm 2\text{S}_{\text{RE}}(\%)$	加标回收最终值 $\text{P}\pm 3\text{S}_{\text{P}}(\%)$
2,4-二硝基甲苯	地下水	0.186	6.9	6.9 ± 9.6	93.1 ± 14.4
	地表水	0.186	6.8	6.8 ± 8.6	93.2 ± 12.9
	海水	0.186	7.2	7.2 ± 9.3	92.8 ± 13.9
3,4-二硝基甲苯	地下水	0.185	7.5	7.5 ± 9.3	92.5 ± 13.9
	地表水	0.185	7.6	7.6 ± 9.2	92.4 ± 13.9
	海水	0.186	6.9	6.9 ± 8.5	93.1 ± 12.7
2,4-二硝基氯苯	地下水	0.186	7.2	7.2 ± 8.2	92.8 ± 12.4
	地表水	0.185	7.5	7.5 ± 8.8	92.5 ± 13.2
	海水	0.185	7.3	7.3 ± 9.5	92.7 ± 14.2
2,4,6-三硝基甲苯	地下水	0.186	6.9	6.9 ± 8.8	93.1 ± 13.1
	地表水	0.186	7.3	7.3 ± 9.0	92.8 ± 13.4
	海水	0.185	7.7	7.7 ± 9.3	92.3 ± 14.0