

ICS 13.060.01

CCS Z16

团 标 准

T/GAIA XXX—XXXX

水质 7 种对苯二胺类化合物醌类次生产物 和 4-硝基二苯胺的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法

Water quality—Determination of 7 p-phenylenediamine quinone-type secondary
products and 4-nitro-N-phenylaniline—
Liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

广东省分析测试协会 发 布

目 次

1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 试剂与材料	1
5 仪器和设备	3
6 样品	3
7 仪器参考条件	4
8 校准	5
9 结果计算与表述	5
10 准确度	6
11 质量保证和质量控制	7
12 废物处理	7
附录 A (规范性) 8种目标物及其内标相关信息	8
附录 B (资料性) 质谱多反应监测参考条件	9
附录 C (规范性) 方法的检出限和测定下限	10
附录 D (资料性) 方法的精密度和正确度	11

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由广东省分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

本文件为首次发布。

水质 7种对苯二胺类化合物醌类次生产物和4-硝基二苯胺的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法

1 适用范围

本文件规定了测定水中7种对苯二胺类化合物醌类次生产物和4-硝基二苯胺的高效液相色谱-三重四极杆质谱法。

本文件适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺-醌(6PPD-Q)、N,N'-双(1,4-二甲基基)对苯二胺-醌(77PD-Q)、N-(1,4-二甲基戊基)-N'-苯基对苯二胺-醌(7PPD-Q)、N,N'-二苯基对苯二胺-醌(DPPD-Q)、N-异丙基-N'苯基对苯二胺-醌(IPPD-Q)、N-环己基-N'苯基对苯二胺-醌(CPPD-Q)、N,N'-二甲苯基对苯二胺-醌(DTPD-Q)、4-硝基二苯胺(4-NDPA)等7种对苯二胺类化合物醌类次生产物和4-硝基二苯胺的测定。

当地表水、地下水、生活污水和工业废水取样量为1 L, 定容体积为1 mL, 进样量为2 μ L时, 7种对苯二胺类化合物醌类次生产物和4-硝基二苯胺的方法检出限为0.6 ng/L~1.3 ng/L, 测定下限范围为2.58 ng/L~5.3 ng/L。详见附录A。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中, 注日期的引用文件, 仅该日期对应的版本适用于本文件; 不注日期的引用文件, 其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

水样过滤后经固相萃取柱富集和净化, 用高效液相色谱-串联质谱法分离检测。根据目标化合物的保留时间和特征离子定性, 内标法和外标法定量。

4 试剂与材料

4. 1 甲酸

色谱级。

4. 2 乙酸铵

色谱级。

4. 3 甲醇

色谱级。

4. 4 丙酮

色谱级。

4. 5 二氯甲烷

色谱级。

4. 6 实验用水

应符合GB/T 6682 中二级水要求。

4. 7 浓盐酸

优级纯，质量浓度36%~38%。

4. 8 20%盐酸溶液

量取80 mL实验用水稀释16.8 mL浓盐酸，混匀。

4. 9 氨水

色谱级，质量浓度>25%。

4. 10 5%氨水

量取80 mL实验用水稀释20 mL氨水，混匀。

4. 11 谷胱甘肽

市售，纯度98%。

4. 12 谷胱甘肽溶液： $\rho = 0.5 \text{ mol/L}$

使用实验用水溶解谷胱甘肽标准品，超声溶解后保存于4°C保存，临用时配置。

4. 13 甲醇-水溶液

用甲醇（4.3）和实验用水（4.6）按1:9的体积比混合，临用现配。

4. 14 甲酸/乙酸铵缓冲液： $\phi(\text{HCOOH}) = 0.5\%$, $c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 5 \text{ mmol/L}$

称取0.385 g乙酸铵，用水溶解，加入5 mL甲酸（4.1），定容至1000 mL，混匀，临用现配。

4. 15 标准品

7种对苯二胺类化合物醌类次生产物和4-硝基二苯胺与1种内标标准品的中英文名称、CAS登录号、分子式、相对分子质量见附件A，纯度均 $\geq 95\%$ 。

4. 16 目标物与内标的标准储备溶液配制

可购买市售各化合物标准品，用甲醇（4.3）溶解并定容，得到100 mg/L~1000 mg/L标准贮备溶液。 -20°C 避光密封保存。

4. 17 目标物与内标的标准使用液配制

分别移取对苯二胺及其转化产物与内标储备液用甲醇稀释至10 mg/L，使用液在 -20°C 避光保存。

4.18 氮气

纯度大于99.999%（体积分数）。

5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱仪-三重四极杆质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI），具备流动相梯度洗脱和质谱多反应监测（MRM）功能。

5.2 色谱柱：柱长为100 mm，内径为2.1 mm，填料粒径为2.5 μm 的反相C18相色谱柱，或其他性能相近的色谱柱。

5.3 固相萃取柱：建议填料为聚苯乙烯二乙烯基苯吡咯烷酮的固相萃取柱柱，规格为200 mg/6 mL，或其他等效固相萃取柱。

5.4 固相萃取装置：包括萃取缸、聚四氟乙烯管线、真空泵，配有真空系统、缓冲瓶，流速可调节。

5.5 浓缩装置：氮气浓缩仪或其他性能相当的设备。

5.6 混合装置：涡旋混匀器（转动频次0~2800 r/min）或其他可混合样品仪器。

5.7 超声波清洗器。

5.8 校准pH计。

5.9 样品瓶：磨口棕色玻璃具玻璃塞瓶1000 mL。

5.10 进样瓶：棕色玻璃瓶2.0 mL，具有预开口聚四氟乙烯/橡胶隔垫螺旋盖。

5.11 微量移液器：10 μL 、100 μL 、200 μL 、1000 μL 。

5.12 滤膜：0.45 μm 玻璃纤维滤膜或其它材质等效滤膜，且证明无背景污染。

5.13 滤膜：0.22 μm 聚四氟乙烯（PTFE）滤膜或其它材质等效滤膜，且证明无背景污染。

6 样品

6.1 样品采集和保存

按照HJ/T 91和HJ/T 164的相关规定进行水样的采集与保存。

用预清洗并干燥的棕色玻璃瓶采集水样，密封并标明标记，避光保存于-20°C。

6.2 试样制备

6.2.1 样品预处理

将1 L水样经滤膜（5.12）过滤于1 L棕色玻璃瓶（5.9）中，加入1 mL 0.5 mol/L谷胱甘肽溶液（4.12），适当搅拌均匀。加入适量盐酸（4.8）或氨水溶液（4.10）将样品调节至pH=7.0±0.3。

6.2.2 内标添加

用移液器移取5 μL 浓度为10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 内标使用液（4.17）至水样中，混匀。

6.2.3 调节固相萃取柱

将固相萃取柱（5.3）固定在固相萃取装置（5.4）上，依次用6 mL甲醇（4.3）、6 mL实验用水（4.6）活化，活化过程中应确保固相萃取柱中的填料不露出液面，流速控制在每秒1滴。在润洗的最后一步保持少量纯水在固相萃取柱内。

6.2.4 负载样品

将已添加内标的水样以5~10 mL/min的流速通过固相萃取柱，上样完毕后，用实验用水（4.6）冲洗样品瓶3次，洗涤液一并转移至柱上。用5 mL实验用水（4.6）淋洗固相萃取柱，然后抽真空干燥固相萃取柱或用冷冻干燥机冷干。

6.2.5 洗脱样品

用2 mL甲醇（4.3）、2 mL丙酮（4.4）和3 mL二氯甲烷（4.5）以约0.5 mL/min（1~2滴/秒）的流速依次洗脱固相萃取柱，洗脱液收集于玻璃管中。

6.2.6 浓缩样品

用浓缩装置（5.5）浓缩洗脱液至近干，加入1 mL甲醇-水溶液（4.13）复溶，经0.22 μm聚四氟乙烯（PTFE）滤膜（5.13）过滤后待测。制备好的待测试样应于-18°C以下避光保存，3 d内完成分析。

6.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（6.2）相同的步骤制备实验室空白试样。

7 仪器参考条件

7.1 液相色谱参考条件

流动相A：甲酸/乙酸铵缓冲液（4.14）；流动相B：甲醇（4.3）；梯度洗脱程序见表1。柱温：40 °C；进样体积：2 μL。

表1 液相色谱流动相梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)	流速 (mL/min)
0	70	30	0.35
1	40	60	0.35
10	10	90	0.35
10.5	0	100	0.35
12	0	100	0.35
13	70	30	0.35
后运行时间：5min			

7.2 质谱参考条件

离子源：电喷雾离子源（ESI），正离子模式。监测方式：多反应监测（MRM）模式，质谱多反应监测参考条件见附表B。毛细管电压：3000 V。干燥气流量：7 L/min。干燥气温度：200 °C。鞘气流量：10 L/min。鞘气温度：350 °C。雾化器压力：20 psi。

8 校准

8.1 校准曲线绘制

移取适量目标物和内标标准使用液（4.17），用甲醇-水溶液（4.13）配置成浓度范围在0.1 ng/L~300 ng/L，至少5个浓度点的标准系列工作溶液，临用时配置。标准溶液中，7种对苯二胺类化合物醌类次生产物的质量浓度为1 μg/L、2 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、50 μg/L、100 μg/L、200 μg/L和300 μg/L，4-NDPA的质量浓度为1 μg/L、2 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、50 μg/L、100 μg/L和200 μg/L，内标物质量浓度均为20 μg/L。定量时DPPD-Q采用外标法定量，其余物质采用内标法定量。

按照仪器参考分析条件（7），从低浓度到高浓度依次测定，得到不同浓度目标化合物色谱图。以目标化合物定量离子峰面积与内标化合物定量离子峰面积的比值为纵坐标，目标化合物标准溶液浓度为横坐标，绘制校准曲线。校准曲线相关系数 ≥ 0.995 ，否则重新绘制校准曲线。

8.2 标准样品的液相色谱质谱图

在本文件推荐的仪器参考条件下，8种目标化合物及其内标物的总离子流色谱图见图1。

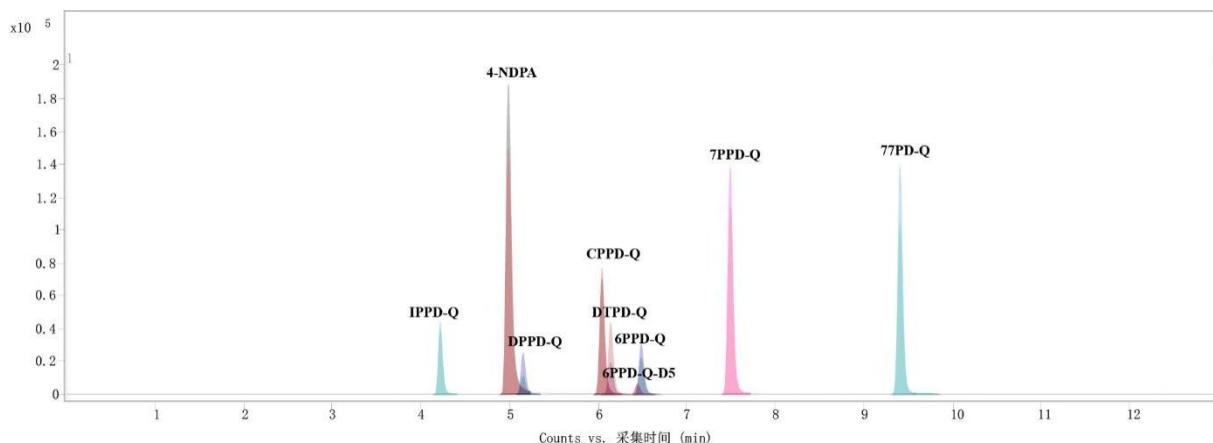


图1 目标化合物及其内标物的总离子流色谱图（目标化合物： $\rho=200 \mu\text{g/L}$ ，内标： $\rho=20 \mu\text{g/L}$ ）

8.3 试样测定

按照与标准曲线测定相同的仪器参考条件（7）进行试样（6.2）的测定。浓度超过标准曲线线性范围时，应适当减少水样取样量，按照试样的制备（7.2）重新制备样品进行测定，或将水样适当稀释后测定。

8.4 空白试验测定

按与试样测定相同的仪器参考条件（7）进行空白试样（6.3）测定。

9 结果计算与表述

9.1 定性分析

在相同试验条件下，试样中待测物质的保留时间与标准溶液中对应的保留时间偏差的绝对值应小于2.5%，且试样中定性、定量离子的相对丰度比与浓度接近的标准溶液中对应的定性、定量离子的相对丰度比进行比较，若偏差不超过表2规定的范围，可判定为试样中含有对应的待测物质。

表2 液相色谱-质谱定性确证相对离子丰度最大容许误差

相对丰度 (%)	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许偏差 (%)	±20	±25	±30	±50

9.2 定量分析

由校准曲线计算直接得到目标化合物的质量浓度，样品中的目标化合物的浓度 ρ_x 按公式（2）进行计算。

$$\rho_x = \frac{\rho \times V}{V_x} \quad (2)$$

式中：

ρ_x —水样中目标化合物的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

ρ —由校准曲线得到的目标化合物浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

V_x —样品固相萃取前的体积，毫升（mL）；

V —样品固相萃取后的体积，毫升（mL）。

9.3 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

5个实验室分别对7种对苯二胺类化合物醌类次生产物和4-硝基二苯胺平均测定浓度为2.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L的空白加标样品进行了7次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为2.9%~37.5%、1.5%~21.6%、1.1%~20.5%；实验室间相对标准偏差分别为1.9%~33.2%、3.9%~17.7%、2.4%~18.2%；重复性限范围分别为0.4 ng/L~0.8 ng/L、2.3 ng/L~6.3 ng/L、11.1 ng/L~37.0 ng/L；再现性限范围分别为0.5 ng/L~1.7 ng/L、3.3 ng/L~11.4 ng/L、11.3 ng/L~51.6 ng/L。

5个实验室分别对7种对苯二胺类化合物醌类次生产物和4-硝基二苯胺加标浓度分别为5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L的地下水、地表水、生活污水处理厂出水的统一实际样品进行了7次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为0.9%~15.7%、2.1%~18.4%、1.1%~16.8%；实验室间相对标准偏差分别为1.7%~10.5%、1.5%~11.9%、2.9%~6.5%；重复性限范围分别为0.3 ng/L~1.5 ng/L、1.6 ng/L~4.7 ng/L、7.7 ng/L~31.2 ng/L；再现性限范围分别为0.5 ng/L~2.2 ng/L、1.8 ng/L~7.5 ng/L、11.2 ng/L~33.9 ng/L。

精密度结果统计参见附录 D 中 D.1。

10.2 正确度

5个实验室分别对7种对苯二胺类化合物醌类次生产物和4-硝基二苯胺平均测定浓度为2.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L的空白加标样品进行了7次重复测定：加标回收率范围分别为45.6%~148.1%、

50.2%~136.0%、49.4%~119.9%；加标回收率最终值分别为 $70.3\%\pm9.8\%$ ~ $113.0\%\pm2.2\%$ 、 $62.8\%\pm5.7\%$ ~ $107.7\%\pm6.8\%$ 、 $67.2\%\pm1.6\%$ ~ $106.6\%\pm2.6\%$ 。

5个实验室分别对7种对苯二胺类化合物醌类次生产物和4-硝基二苯胺加标浓度分别为5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L的地下水、地表水、生活污水处理厂出水的统一实际样品进行了7次重复测定：加标回收率范围分别为58.5%~134.3%、50.6%~115.2%、70.9%~139.6%；加标回收率最终值分别为 $72.7\%\pm3.9\%$ ~ $114.6\%\pm12.1\%$ 、 $59.4\%\pm1.9\%$ ~ $103.5\%\pm1.5\%$ 、 $83.4\%\pm5.2\%$ ~ $101.1\%\pm3.3\%$ 。

正确度结果统计参见附录D中表D.2

11 质量保证和质量控制

11.1 仪器与耗材污染控制

为避免橡胶类材料中抗氧化剂及其醌类产物析出造成实验室空白污染，样品前处理与分析过程中应避免使用橡胶材质的塞子、手套、导管等耗材。

11.2 空白试验

每20个样品或每批次（少于20个）至少测定1个实验室空白，测定结果应低于方法检出限。

11.3 校准

每20个样品或每批次（少于20个）测定1个标准系列中间浓度点，测定结果的相对误差 $\leq20\%$ 。

11.4 平行样

每20个样品或每批次（少于20个）至少测定1个平行样，平行样相对标准偏差应 $\leq30\%$ 。

11.5 基体加标

每20个样品或每批次（少于20个）至少测定1个基体加标样，基体加标回收率应在50%~140%之间。

12 废物处理

实验中产生的所有废液和废物应分类收集和保管，并做好相应的标识，委托有资质的单位进行处理。

附录 A

(规范性)

8 种目标物及其内标相关信息

8 种目标物及其内标相关信息见表 A.1。

表A.1 8种目标物及其内标相关信息

序号	中文名称	英文名称	英文缩写	CAS号
1	<i>N</i> -(1,3-二甲基丁基)- <i>N'</i> -苯基对苯二胺-醌	2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione,2-[(1,3-dimethylbutyl)amino]-5-(phenylamino)	6PPD-Q	2754428-18-5
2	<i>N,N'</i> -双(1,4-二甲基基)对苯二胺-醌	2,5-bis((5-methylhexan-2-yl)amino)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione	77PD-Q	/
3	<i>N</i> -(1,4-二甲基戊基)- <i>N'</i> -苯基对苯二胺-醌	2-((5-methylhexan-2-yl)amino)-5-(phenylamino)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione	7PPD-Q	/
4	<i>N,N'</i> -二苯基对苯二胺-醌	2,5-bis(phenylamino)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione	DPPD-Q	3421-08-7
5	<i>N</i> -异丙基- <i>N'</i> 苯基对苯二胺-醌	2-(isopropylamino)-5-(phenylamino)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione	IPPD-Q	68054-73-9
6	<i>N</i> -环己基- <i>N'</i> 苯基对苯二胺-醌	2-(cyclohexylamino)-5-(phenylamino)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione	CPPD-Q	68054-78-4
7	<i>N,N'</i> -二甲苯基对苯二胺-醌	2,5-bis(o-tolylamino)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione	DTPD-Q	252950-46-5
8	4-硝基二苯胺	4-Nitrodiphenylamine	4-NDPA	836-30-6
9	<i>N</i> -(1,3-二甲基丁基)- <i>N'</i> -苯基对苯二胺-醌-D ₅	<i>N</i> -(1,3-Dimethylbutyl)- <i>N'</i> -phenyl-1,4-phenylenediamine-quinone-D ₅	6PPD-Q-D ₅	/

附录 B
(资料性)
质谱多反应监测参考条件

质谱多反应监测参考条件见表 B.2。

表B. 2 质谱参考条件

序号	目标物	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	锥孔电压 (V)	子离子 (m/z)	碰撞能 (V)
1	IPPD-Q	4.220	257.3	135	215.0*	16
					187.1	28
2	4-NDPA	4.987	215.2	103	167.4*	42
					168.4	26
3	DPPD-Q	5.153	291.3	135	263.1*	24
					77.0	65
4	CPPD-Q	6.044	297.4	125	215.0*	16
					187.0	32
5	DTPD-Q	6.144	319.4	140	212.0*	20
					184.1	28
6	6PPD-Q	6.487	299.4	105	215.0*	16
					187.1	32
7	6PPD-Q-D ₅	6.446	304.3	150	220.1*	16
					192.1	32
8	7PPD-Q	7.493	313.4	140	215.0*	16
					187.1	32
9	77PD-Q	9.408	335.5	145	237.1*	20
					111.0	48

注：*为定量离子对。

附录 C
(规范性)
方法的检出限和测定下限

8种目标物的方法检出限和测定下限见表B.1。

表B.1 8种目标物的方法检出限和测定下限

编号	目标物	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
1	IPPD-Q	1.1	4.5
2	4-NDPA	1.3	5.3
3	DPPD-Q	0.8	3.0
4	CPPD-Q	0.5	2.0
5	DTPD-Q	0.5	2.0
6	6PPD-Q	0.4	1.7
7	7PPD-Q	0.7	2.8
8	77PD-Q	0.4	1.7

附录 D
(资料性)
方法的精密度和正确度

5家实验室测定的方法精密度和正确度见表D.1和表D.2。

表D.1 方法精密度汇总表

目标物	样品	加标浓度(ng/L)	浓度均值(ng/L)	实验室内相对标准偏差(%)	实验室间相对标准偏差(%)	重复性限(ng/L)	再限性限(ng/L)
IPPD-Q	空白加标	2.0	2.3	3.1~13.0	1.9	0.7	0.7
		20.0	21.5	1.8~9.6	6.3	3.8	5.2
		100.0	106.6	3.0~7.8	2.4	15.5	16.1
	地下水加标	5.0	5.2	3.5~5.3	3.7	0.7	0.8
	地表水加标	20.0	15.5	2.6~5.6	1.8	1.8	1.8
	污水加标 ^a	100.0	95.9	3.2~5.4	4.9	12.3	17.4
4-NDPA	空白加标	2.0	1.8	2.9~17.5	8.7	0.8	0.9
		20.0	15.3	5.7~21.6	16.0	6.3	9.0
		100.0	75.8	6.4~30.5	18.2	37.0	51.6
	地下水加标	5.0	4.1	8.3~13.5	7.6	1.1	1.3
	地表水加标	20.0	11.9	2.9~6.3	3.2	1.6	1.8
	污水加标	100.0	98.6	7.5~16.8	6.5	31.2	33.9
DPPD-Q	空白加标	2.0	1.8	5.5~37.5	33.2	0.6	1.7
		20.0	20.4	3.4~16.6	17.7	5.8	11.4
		100.0	84.7	6.6~21.3	13.4	33.6	44.5
	地下水加标	5.0	5.7	1.7~15.7	10.5	1.5	2.2
	地表水加标	20.0	18.3	2.4~18.1	11.9	4.7	7.5
	污水加标	100.0	83.4	3.0~9.5	6.2	12.3	18.5
CPPD-Q	空白加标	2.0	1.7	3.0~17.4	11.1	0.4	0.7
		20.0	19.6	1.8~18.8	15.4	5.8	10.0
		100.0	91.7	1.1~9.4	4.4	12.9	16.4
	地下水加标	5.0	4.3	2.0~7.0	4.1	0.6	0.7
	地表水加标	20.0	18.7	2.3~5.5	2.6	2.0	2.3
	污水加标	100.0	93.5	1.9~6.8	4.8	10.0	15.6
DTPD-Q	空白加标	2.0	2.0	6.6~22.4	11.7	0.6	0.9
		20.0	18.7	2.2~13.9	8.5	4.1	5.9
		100.0	97.2	1.6~8.2	4.1	13.0	16.4
	地下水加标	5.0	4.7	2.4~12.6	1.7	0.9	0.9
	地表水加标	20.0	20.7	2.9~5.8	1.5	2.5	2.5
	污水加标	100.0	100.9	3.6~7.8	3.2	15.2	16.7
6PPD-Q	空白加标	2.0	1.9	4.8~14.2	6.7	0.4	0.5
		20.0	17.6	1.5~9.8	3.9	3.0	3.3
		100.0	88.6	2.3~7.7	6.3	12.3	19.4
	地下水加标	5.0	4.3	0.9~5.5	3.8	0.6	0.7
	地表水加标	20.0	18.6	2.7~6.0	2.6	2.6	2.8
	污水加标	100.0	101.1	1.4~3.4	3.3	7.7	11.7
7PPD-Q	空白加标	2.0	1.7	4.7~18.1	10.1	0.5	0.7

表D.1 方法精密度汇总表（续表）

目标物	样品	加标浓度 (ng/L)	浓度均值 (ng/L)	实验室内相对标准 偏差(%)	实验室间相对标准 偏差(%)	重复性限 (ng/L)	再限性限 (ng/L)
7PPD-Q	空白加标	20.0	15.9	2.6~7.4	6.6	2.3	3.7
		100.0	82.8	2.7~7.6	3.3	11.1	12.8
	地下水加标	5.0	3.9	1.5~3.7	3.1	0.3	0.5
	地表水加标	20.0	15.5	2.1~8.5	3.8	2.4	2.7
	污水加标	100.0	98.9	1.3~4.7	2.9	8.6	11.2
77PD-Q	空白加标	2.0	1.4	4.5~20.0	13.9	0.4	0.7
		20.0	12.6	4.5~11.8	9.1	2.8	4.1
		100.0	67.2	3.6~7.7	2.4	11.2	11.3
	地下水加标	5.0	3.6	3.2~12.3	5.4	0.7	0.9
	地表水加标	20.0	12.2	6.6~18.4	5.7	4.1	4.3
	污水加标	100.0	95.4	1.1~6.4	2.9	12.5	13.9

表D.2 方法正确度汇总表

化合物	样品类型	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	P (%) ^a	S _P (%) ^b	P±2S _P (%) ^c
IPPD-Q	空白加标	2	91.1~148.1	113.0	2.2	113.0±2.2
		20	97.6~136.0	107.7	6.8	107.7±6.8
		100	95.0~119.9	106.6	2.6	106.6±2.6
	地下水	5	93.2~120.3	103.7	3.8	103.7±3.8
	地表水	20	72.4~84.9	77.6	1.4	77.6±1.4
	污水加标	100	83.7~105.1	95.9	4.7	95.9±4.7
4-NDPA	空白加标	2	63.2~133.0	90.0	7.8	90.0±7.8
		20	52.3~112.8	76.4	12.2	76.4±12.2
		100	49.4~103.9	75.8	13.8	75.8±13.8
	地下水	5	63.7~98.2	81.5	6.2	81.5±6.2
	地表水	20	53.5~66.8	59.4	1.9	59.4±1.9
	污水加标	100	78.8~139.6	98.6	6.4	98.6±6.4
DPPD-Q	空白加标	2	48.5~141.2	88.6	29.4	88.6±29.4
		20	58.8~123.9	101.9	18.0	101.9±18.0
		100	64.1~118.1	84.7	11.4	84.7±11.4
	地下水	5	75.9~134.3	114.6	12.1	114.6±12.1
	地表水	20	54.4~105.8	91.6	10.9	91.6±10.9
	污水加标	100	70.9~93.1	83.4	5.2	83.4±5.2
CPPD-Q	空白加标	2	62.6~104.5	83.4	9.3	83.4±9.3
		20	75.4~130.1	98.1	15.2	98.1±15.2
		100	76.2~99.7	91.7	4.0	91.7±4.0
	地下水	5	76.3~97.2	86.0	3.6	86.0±3.6
	地表水	20	85.8~103.3	93.3	2.4	93.3±2.4
	污水加标	100	85.6~104.6	93.5	4.5	93.5±4.5
DTPD-Q	空白加标	2	61.7~133.1	99.9	11.7	99.9±11.7
		20	70.0~117.5	93.4	7.9	93.4±7.9
		100	82.5~106.1	97.2	4.0	97.2±4.0
	地下水	5	68.7~102.3	93.8	1.6	93.8±1.6
	地表水	20	98.2~115.2	103.5	1.5	103.5±1.5
	污水加标	100	90.1~113.9	100.9	3.2	100.9±3.2
6PPD-Q	空白加标	2	70.7~113.3	96.6	6.5	96.6±6.5
		20	76.7~106.9	88.1	3.4	88.1±3.4
		100	76.8~99.2	88.6	5.6	88.6±5.6
	地下水	5	75.0~98.2	86.5	3.2	86.5±3.2
	地表水	20	85.1~103.7	93.0	2.4	93.0±2.4
	污水加标	100	95.1~111.7	101.1	3.3	101.1±3.3
7PPD-Q	空白加标	2	58.7~101.8	85.5	8.6	85.5±8.6
		20	69.2~101.5	79.5	5.3	79.5±5.3
		100	70.5~88.6	82.8	2.7	82.8±2.7
	地下水	5	71.4~84.0	77.6	2.4	77.6±2.4
	地表水	20	69.8~86.4	77.6	2.9	77.6±2.9

表D. 2 方法正确度汇总表（续表）

化合物	样品类型	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	P (%) ^a	S _P (%) ^b	P±2S _P (%) ^c
7PPD-Q	污水加标	100	87.9~106.4	98.9	2.8	98.9±2.8
77PD-Q	空白加标	2	45.6~90.2	70.3	9.8	70.3±9.8
		20	50.2~84.4	62.8	5.7	62.8±5.7
		100	58.3~75.2	67.2	1.6	67.2±1.6
	地下水	5	58.5~81.7	72.7	3.9	72.7±3.9
	地表水	20	50.6~77.0	61.2	3.5	61.2±3.5
	污水加标	100	82.6~102.9	95.4	2.7	95.4±2.7

^a: P 表示 5 家验证实验室加标回收率的均值; ^b: S_P 表示 5 家验证实验室加标回收率的标准偏差; ^c: P±2S_P 表示 5 家验证实验室加标回收率最终值。
