

水质 挥发酚的测定 比色法和容量法

编制说明

（征求意见稿）

大连市环境监测中心

2008年4月

目 次

1 前言.....	1
1.1 意义.....	1
1.2 任务来源.....	1
1.3 标准起草单位和主要起草人.....	1
1.4 标准起草单位所做的工作.....	1
2 国内外标准概况.....	1
3 编制原则.....	2
4 编制依据.....	2
5 主要改进.....	3
6 标准的主要内容说明.....	3
6.1 标准名称.....	3
6.2 适用范围.....	3
6.3 测定范围.....	3
6.4 试剂和材料.....	4
6.5 干扰及消除.....	5
6.6 样品采集.....	5
6.7 样品保存.....	5
6.8 样品预蒸馏.....	6
6.9 样品测定.....	6
6.10 准确度和精密度.....	7
6.11 曲线校核.....	7
7 方法的验证结果.....	7
7.1 检出限和测定下限.....	7
7.2 测定上限.....	8
7.3 校准曲线.....	8
7.4 4-氨基安替比林提纯效果的验证结果.....	8
7.5 预蒸馏效果的验证结果.....	9

7.6	准确度和精密度.....	9
7.7	加标回收率.....	9
7.8	曲线校核验证.....	10
7.9	实际样品分析结果.....	10
8	结论.....	10
9	参考文献.....	10

1 前言

1.1 意义

针对水质中挥发酚的测定，GB 7490-87《水质 挥发酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法》和 GB 7491-87《水质 挥发酚的测定 蒸馏后溴化容量法》两个方法都存在测定范围不明确、操作繁琐、使用有毒苯作为 4-氨基安替比林的提纯试剂、无质量保证措施等问题，因此有必要对两个方法进行整合修订，使其更具有操作性。

1.2 任务来源

2006年国家质检总局（国质检财函[2006]909号）和2007年国家质检总局（国质检财函[2007]971号）下达了国家环保标准制修订计划，整合修订GB 7490-87《水质 挥发酚的测定 蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法》和GB 7491-87《水质 挥发酚的测定 蒸馏后溴化容量法》，项目统一编号分别为1181和1182，任务承担单位为大连市环境监测中心。

1.3 标准起草单位

本标准由大连市环境监测中心独立起草。

1.4 标准起草单位所做的工作

1.4.1 进行标准分析方法的调研、查阅文献、收集资料、确定建立标准分析方法的技术路线。

1.4.2 将GB 7490-87和GB 7491-87同国内外相关标准方法进行分析比较，补充了有关内容并对某些章节进行细化。

1.4.3 进行分析方法验证实验。

1.4.4 起草标准分析方法征求意见稿及编制说明。

2 国内外标准概况

国际标准化组织于 1984 年发布了 ISO 6439—1984《水质 酚指数的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林光度测定法》；于 1990 年发布了 ISO 6439-1990《水质 酚指数的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林光度测定法》，替代了 ISO 6439-1984。

我国现行的水质中挥发酚的标准分析方法有 GB 7490-87《水质 挥发酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法》(1987 年 8 月 1 日起执行)、GB 7491-87《水质 挥发酚的测定 蒸馏后溴化容量法》(1987 年 8 月 1 日起执行)和 GB/T 5750.4-2006《生活饮用水标准检验方法 挥发酚类》(2007 年 7 月 1 日执行)。

ISO 6439-1990同国内现行标准GB 7490-87《水质 挥发酚的测定 蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法》的原理、分析方法、数据报出等基本一致,只是ISO 6439-1990在取样量上与国内现行相关标准不同。GB/T 5750.4-2006《生活饮用水标准检验方法 挥发酚类》是卫生部发布的标准,主要用于生活饮用水中挥发酚类的测定,其萃取比色法的最低检出浓度为0.002 mg/L;直接比色法的最低检出浓度为0.1 mg/L。上述标准对于分析地下水中挥发酚满足不了一类标准的要求。因此,本标准将GB 7490-87和GB 7491-87予以整合和修订,补充和细化了相关内容,可用于地表水、地下水和污水中挥发酚的测定。

3 编制原则

保持原标准基本原理和操作步骤不变,在借鉴国内外标准的基础上,细化补充和修订相关内容,使其更具操作性。

4 编制依据

GB/T 20001.4-2001《标准编写规则 第4部分:化学分析方法》

GB/T 1379-1986《方法的精密度 通过实验室间确定标准测试方法的重复性和再现性》

HJ/T 168-2004《环境监测分析方法标准制定导则》

GB 7490-87《水质 挥发酚的测定 蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法》

GB 7491-87《水质 挥发酚的测定 蒸馏后溴化容量法》

GB/T 5750.4-2006《生活饮用水标准检验方法 挥发酚类》

GB/T 5750.2-2006《生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存》

GB 7486-87《水质 氰化物的测定》

GB 7489-87《溶解氧的测定 碘量法》

5 主要改进

5.1 将萃取比色法的比色皿由20 mm改为30 mm，检出限可达到0.0003 mg/L，满足地下水测定要求。

5.2 原标准中4-氨基安替比林的提纯试剂为苯，毒性较大，本标准改为用无毒的硅镁吸附剂提纯。

5.3 原标准中溴化容量法每一个样品都带一个试验空白，操作较为繁琐，本标准改为一批样品只需一个试验空白。

5.4 本标准试剂和材料中增加了pH试纸和乙酸铅试纸，便于采样人员和分析人员明确判断样品的酸度和硫化物的含量。

6 标准的主要内容说明

6.1 标准名称

本标准将原来两个标准方法整合为一个，里面涉及三种不同的分析方法，如同时表述显得标准名称过长。因此，在这里将标准名称简化为《水质 挥发酚的测定》。

6.2 适用范围

与原标准不同的是，本标准明确规定了萃取比色法适用于地表水、地下水和饮用水中挥发酚的测定，主要原因在于地表水和地下水中挥发酚含量较低，地表水的挥发酚1~5类标准限值从0.002 mg/L~0.1 mg/L，地下水的挥发酚1~5类标准限值从0.001 mg/L~0.01 mg/L，饮用水挥发酚的标准限值为0.002 mg/L。本标准的检出限为0.0003 mg/L，测定下限为0.001 mg/L，测定上限为0.04 mg/L，检测范围适宜于地表水、地下水和饮用水中挥发酚的分析，方法有较高的准确度和精密度。

本标准规定直接比色法适用于污水中挥发酚的测定，不推荐用其测定地表水和地下水，主要原因在于直接比色法的测定范围从0.04 mg/L ~ 2.5 mg/L，已经超出地下水5类标准和地表水4类标准的限值。

6.3 测定范围

原标准未给出检出限、测定下限和测定上限，只给出了分光光度法的测定范

围为 0.002 mg/L~6 mg/L。

6.3.1 检出限

本标准根据试验以及计算，得出萃取比色法的检出限为 0.0003 mg/L；直接比色法的检出限为 0.01 mg/L；溴化容量法的检出限为 0.1 mg/L。

6.3.2 测定下限

本标准按照 4 倍检出限计算测定下限，萃取比色法的测定下限为 0.001 mg/L，低于原标准中规定，同时满足了地下水 1 类标准限值要求；按同样方法计算，直接比色法测定下限为 0.04 mg/L。

6.3.3 测定上限

根据实际样品测定，按照分光光度计最佳吸光度范围在 0.2~0.8 之间这一原则，确定萃取比色法的测定上限为 0.04 mg/L；直接比色法的测定上限为 2.50 mg/L；以 25 mL 滴定管满量程计算溴化容量法的测定上限为 50 mg/L。

6.4 试剂和材料

本标准增加了 pH 试纸和乙酸铅试纸，修改了 4-氨基安替比林溶液的提纯方法以及苯酚的精制过程。

6.4.1 pH 试纸和乙酸铅试纸

pH 试纸主要用于样品采集时测定水样的酸化程度，乙酸铅试纸用来检测水样中是否有大量硫化物的存在。原标准中未列出这两种材料，其中乙酸铅试纸的制备引用了 GB 7486-87《水质 氰化物的测定》中的内容。

6.4.2 4-氨基安替比林的提纯

原标准中用大量有毒性的苯提纯 4-氨基安替比林，经苯提纯的 4-氨基安替比林贮存困难，提纯过程中损失量较大。而本标准中用硅镁吸附剂提纯的 4-氨基安替比林贮存方便，样品损失量较小，同时使用没有危害的硅镁吸附剂，避免了使用有毒苯对试验人员的危害。

原标准中给出了 4-氨基安替比林的浓度为 2%，本标准中取消了该溶液的浓度值，原因在于经硅镁吸附剂提纯后，4-氨基安替比林会有部分损失。

通过实验证明，经苯提纯和经硅镁吸附剂提纯后的 4-氨基安替比林在萃取比色法和直接比色法中的空白吸光度值大致相同，不影响测定结果，可以用硅镁吸附剂提纯方法代替苯提纯方法。

6.4.3 苯酚的精制

由于市售的苯酚大多带有颜色，贮存过程中也容易变色，故在本标准中加入苯酚的精制的步骤。精制方法引用了 GB/T 5750.4-2006《生活饮用水标准检验方法 挥发酚类》中的内容。

6.4.4 硫代硫酸钠溶液的滴定

原标准中硫代硫酸钠溶液只写出用碘酸钾溶液滴定，未给出具体的滴定方法。本标准中引用 GB 7489-87《溶解氧的测定 碘量法》中硫代硫酸钠溶液的滴定方法。

6.5 干扰及消除

6.5.1 硫化物

原标准样品中是否含有硫化物或者硫化物含量多少无法判断，因此引用了 GB 7486-87《水质 氰化物的测定》中硫化物的检验方法，即用乙酸铅试纸判断。

6.5.2 油类

原标准中对于油类的消除分为含有铜离子和不含铜离子两种，因为在采样过程中必须加入硫酸铜，不存在不含铜离子的情况，所以把不含铜离子的消除方法去掉。

6.5.3 苯胺类

经查阅相关资料，发现在大部分资料中均用苯胺类表述，很少使用芳香胺类这一说法，因此将原标准中的芳香胺类改为苯胺类。

6.6 样品采集

原标准中没有规定样品的采集量，由于挥发酚的测定过程中至少需要 250 mL 的样品，且为了保证在试验失败后还可以继续分析，所以至少应采集 500 mL 的样品。

6.7 样品保存

原标准中规定样品采集后在 5 °C ~ 10 °C 下保存，由于在一般实验室冰箱冷藏温度在 4 °C 左右，且《水和废水标准检验法》^[1]和 GB/T 5750.2-2006《生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存》中均要求保存温度为 4 °C，因此在这里将原标准中的样品保存温度改为 4 °C。

6.8 样品预蒸馏

原标准取250 mL试样蒸馏出225 mL时，停止加热，放冷，再向蒸馏瓶中加入25 mL水，继续蒸馏直至250mL，该过程比较繁琐。本标准改为取250 mL试样和25 mL水同时移入蒸馏瓶中，直至蒸馏结束。节省了蒸馏时间，提高了工作效率。

实验证明，新的蒸馏方法与原方法相比，样品的回收率没有差别。

6.9 样品测定

6.9.1 萃取比色法比色皿光程的修订

在原标准中，萃取比色法使用的是光程为 20 mm 的比色皿。在本标准中，改为使用光程为 30 mm 的比色皿。

主要原因在于《地下水质量标准》挥发酚的 1 类标准限值为 0.001 mg/L，而原标准的最低测定浓度为 0.002 mg/L，高于标准限值，因此需要增加光程的长度以降低检出限，经实验验证，使用光程为 30 mm 的比色皿之后，检出限可以达到 0.0003 mg/L，满足了地下水挥发酚的测定要求。

6.9.2 萃取比色法曲线范围的修订

由于分光光度计的最佳使用范围是在吸光度值在 0.2 ~ 0.8 之间，改为 30 mm 比色皿之后，原标准中加入 15.0 mL 酚标准使用液的曲线最高浓度点吸光度值超过 0.8，本标准曲线最高点（10.0 mL）的吸光度值在 0.6 附近，所以将原标准曲线最高点（15.0 mL）舍弃。

6.9.3 溴化容量法空白试验的修订

按照原标准规定，每做一个样品需要带一个空白样品，工作量较大且操作繁琐。在本标准中，采用与 COD 滴定类似的方法，加固定量的溴酸钾-溴化钾溶液，每批样品只做一个空白。

根据溴化容量法的原理可知，溴酸钾-溴化钾溶液只是作为氧化剂溴的来源，在原标准中规定当溶液滴至淡黄色以后，再加入过量 50%的溴酸钾-溴化钾溶液，其目的就是保证溶液中所有的酚类全部与溴反应生成溴代三溴酚。由此可知，无论酚含量高低，只要溶液中的溴是过量的，就可以保证实验结果的准确性。因此，本标准中规定一批样品带一个空白，在空白和样品中加入统一量的过量溴酸钾-溴化钾溶液，与溶液中的酚反应，用硫代硫酸钠溶液滴定，根据空白和样品滴定消耗硫代硫酸钠的量的差值，可以计算出同一批样品中每个样品挥发酚的含量。

溴酸钾-溴化钾溶液的加入量是根据空白试验消耗硫代硫酸钠溶液的量来计算确定的。空白试验相比于样品测定，硫代硫酸钠溶液的消耗量最大，以 25 mL 滴定管的最大滴定量计算，溴酸钾-溴化钾溶液的加入量约为 3.2 mL，在实际工作中，为了方便试剂的量取，可以将溴酸钾-溴化钾溶液的量定为 3.0 mL，此时硫代硫酸钠的消耗量在 23 mL 左右，与化学需氧量测定的空白值消耗的滴定液量基本一致，可以满足实际样品测定的需要。

6.10 准确度和精密度

由于本标准分光光度法修订时对于原标准在原理和分析步骤上没有原则性改变，所以本标准引用原标准的准确度和精密度。经验证，整合后的方法的准确度和精密度能够满足分析的要求。

原标准溴化容量法没有给出准确度和精密度，本标准通过实验验证，给出了准确度和精密度。

6.11 曲线校核

在原标准中并没有关于校核标准的规定，在本标准中加入相关内容。根据《环境监测质量保证手册》(第二版)中的规定，当挥发酚含量小于等于 0.05 mg/L 时，室内相对误差为 ±15%；当挥发酚含量大于 0.05 mg/L 时，室内相对误差为 ±10%。因此，本标准规定，萃取比色法校核点和校准曲线相应点浓度相差不超过 ±15%；对于直接比色法，校核点和校准曲线相应点浓度相差不超过 ±10%。如果确认校核点达不到允许标准时，应重新制备校准曲线。

经过试验测定，曲线校核能够满足本标准要求。

7 方法的验证结果

7.1 检出限和测定下限

7.1.1 分光光度法

本方法中分光光度法的检出限定义为：做一批试剂空白，测量空白值，并换算为样品中的挥发酚浓度，由标准偏差 (S) 按照下式计算出检出限。

$MDL = S \times t(n-1, 0.95)$ (如果连续分析 7 个样品，在 95% 的置信区间，七个值均是一样的，此时 $t(6, 0.95) = 1.943$) 其中： $t(n-1, 0.95)$ 为置信度为 95%，

自由度为 $n-1$ 时的 t 值, n 为重复分析的样品数。

以 4 倍检出限为测定下限。

本标准经实验验证, 萃取比色法的检出限为 0.0003 mg/L, 测定下限为 0.001 mg/L; 直接比色法的检出限为 0.01 mg/L, 测定下限为 0.04 mg/L。结果见附表 1。

7.1.2 溴化容量法

溴化容量法的计算公式为:

$$\rho = \frac{(V_1 - V_2) \times C \times 15.68 \times 1000}{V}$$

当硫代硫酸钠溶液的浓度 $C = 0.0125 \text{ mol/L}$, $V = 100 \text{ mL}$ 时, 以 25 mL 滴定管一滴液体体积的估计量为 0.05 mL 计算, 即 $(V_1 - V_2) = 0.05 \text{ mL}$, 计算出方法的检出限为 0.1 mg/L。

7.2 测定上限

7.2.1 萃取比色法

校准曲线 10.0 mL 和 15.0 mL 的吸光度值见附表 2。

7.2.2 溴化容量法

溴化容量法的计算公式为:

$$\rho = \frac{(V_1 - V_2) \times C \times 15.68 \times 1000}{V}$$

当硫代硫酸钠溶液的浓度 $C = 0.0125 \text{ mol/L}$, $V = 100 \text{ mL}$ 时, 以 25 mL 滴定管最大的滴定量 25.0 mL 计算, 即 $(V_1 - V_2) = 25.0 \text{ mL}$, 计算出方法的测定上限为 49 mg/L。

7.3 校准曲线

本标准校准曲线的回归系数均能达到 0.999 以上。结果汇总见附表 3-1 和附表 3-2。

7.4 4-氨基安替比林提纯效果的验证结果

经苯提纯 4-氨基安替比林和经硅镁吸附剂提纯 4-氨基安替比林的空白吸光度值结果见附表 4。

7.5 预蒸馏效果的验证结果

地表水加标 0.040mg/L 的挥发酚标准溶液, 萃取比色法原标准的平均回收率为 96.9%, 本标准的平均回收率为 96.9%; 加标 0.40 mg/L 的挥发酚标准溶液, 直接比色法原标准的平均回收率为 96.6%, 本标准的平均回收率为 96.0%; 加标 20.0 mg/L 的挥发酚标准溶液, 溴化容量法原标准的平均回收率为 97.1%, 本标准的平均回收率为 96.4%。结果见附表 5。

7.6 准确度和精密度

7.6.1 萃取比色法

同一实验室平行六次测定挥发酚浓度为 $(61.1 \pm 4.3) \mu\text{g/L}$ 的标准样品, 相对误差为 1.64%, 相对标准偏差为 1.65%; 同一实验室平行六次测定挥发酚浓度为 $(49.8 \pm 4.5) \mu\text{g/L}$ 的标准样品, 相对误差为 4.41%, 相对标准偏差为 2.10%。结果见附表 6-1。

7.6.2 直接比色法

同一实验室平行六次测定挥发酚浓度为 $(0.813 \pm 0.035) \text{mg/L}$ 的标准样品, 相对误差为 1.72%, 相对标准偏差为 0.47%; 同一实验室平行六次测定挥发酚浓度 $(1.51 \pm 0.05) \text{mg/L}$ 的标准样品, 相对误差为 0.66%, 相对标准偏差为 0.90%。结果见附表 6-2。

7.6.3 溴化容量法

同一实验室平行六次测定挥发酚浓度 10.0 mg/L 的标准溶液, 相对误差为 -0.6%, 相对标准偏差为 5.70%; 同一实验室平行六次测定挥发酚浓度 25.0 mg/L 的标准溶液, 相对误差为 -0.8%, 相对标准偏差为 3.28%。结果见附表 6-3。

7.7 加标回收率

7.7.1 萃取比色法

地表水加标 0.010 mg/L、0.020 mg/L 的挥发酚标准溶液, 回收率分别为 94.8% 和 94.5%; 在浓度为 $(41.1 \pm 3.0) \mu\text{g/L}$ 的标准样品中加标 0.010 mg/L、0.020 mg/L 的挥发酚标准溶液, 其回收率分别为 96.1% 和 97.9%。结果见附表 7-1、附表 7-2。

7.7.2 直接比色法

在浓度为 $(1.51 \pm 0.05) \text{mg/L}$ 的标准样品中加标 0.50 mg/L、1.00 mg/L 的

挥发酚标准溶液，其回收率分别为 98.3%和 98.1%。结果见附表 7-3。

7.7.3 溴化容量法

在 100 mL 浓度为 10.0 mg/L 的标准溶液中标加 10.0 mg/L、25.0 mg/L 的挥发酚标准溶液，其回收率分别为 94.5%和 95.0%。结果见附表 7-4。

7.8 曲线校核验证

本实验分别对萃取比色法曲线 0.004 mg/L 和 0.012 mg/L 的浓度点进行校核，测定值和真值之间的差值在-12.5% ~ 8.3%之间；对直接比色法曲线 0.20 mg/L 和 0.60 mg/L 的浓度点进行校核，测定值和真值之间的差值在-10.0% ~ 5.0%之间。结果见附表 8-1 和附表 8-2。

7.9 实际样品分析结果

对某工厂排放的含酚废水用直接比色法和溴化容量法进行测定，直接比色法的测定值为 103 mg/L；溴化容量法的测定值为 99.7 mg/L，相对偏差为 3.31%。

8 结论

本标准以GB 7490-87《水质 挥发酚的测定 蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法》和GB 7491-87《水质 挥发酚的测定 蒸馏后溴化容量法》为基础，参考引用了GB/T 5750.4-2006《生活饮用水标准检验方法 挥发酚类》，对适用范围、操作过程、曲线校核等内容进行了修订和补充。

经过整合修订，本标准适用范围更加明确，分析步骤更加具有操作性，质控措施切实可行。验证结果表明，按照本标准测定挥发酚类化合物，结果准确可靠，符合我国现有的监测能力现状和环境管理要求，可在全国范围内使用。

9 参考文献

[1] 《水和废水标准检验法》，中国建筑工业出版社，1985年。

附表1 检出限和测定下限

平行号		萃取比色法	直接比色法
		空白	空白
测定结果 (mg/L)	1	0.00319	0.0427
	2	0.00334	0.0489
	3	0.00348	0.0489
	4	0.00304	0.0579
	5	0.00319	0.0527
	6	0.00334	0.0527
	7	0.00319	0.0459
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.00325	0.0500
标准偏差 S (mg/L)		0.000142	0.00499
相对标准偏差 (%)		4.37	9.99
检出限 (mg/L)		0.0003	0.01
测定下限 (mg/L)		0.001	0.04

附表2 萃取比色法测定上限

平行号		10.0 mL	15.0 mL
吸光度值	1	0.627	0.861
	2	0.597	0.859
	3	0.614	0.852
	4	0.608	0.855
	5	0.606	0.860

附表3-1 萃取比色法校准曲线

序号		校准溶液浓度						
		0.00	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00	10.0
1	使用液量 (ml)	0.00	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00	10.0
	吸光度	0.052	0.080	0.107	0.223	0.333	0.455	0.627
	减空白后吸光度	0.00	0.028	0.055	0.171	0.281	0.403	0.575
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 0.0577x - 0.0025$						
2	使用液量 (ml)	0.00	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00	10.0
	吸光度	0.048	0.077	0.105	0.220	0.330	0.437	0.597
	减空白后吸光度	0.00	0.029	0.057	0.172	0.282	0.389	0.549
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 0.0548x + 0.0043$						
3	使用液量 (ml)	0.00	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00	10.0
	吸光度	0.050	0.081	0.109	0.224	0.334	0.446	0.614
	减空白后吸光度	0.00	0.031	0.059	0.174	0.284	0.396	0.564
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 0.0561x + 0.0037$						
4	使用液量 (ml)	0.00	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00	10.0
	吸光度	0.053	0.084	0.113	0.225	0.331	0.449	0.608
	减空白后吸光度	0.00	0.031	0.060	0.172	0.278	0.396	0.555
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 0.0553x + 0.0046$						
5	使用液量 (ml)	0.00	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00	10.0
	吸光度	0.050	0.080	0.110	0.222	0.335	0.450	0.606
	减空白后吸光度	0.00	0.03	0.06	0.172	0.285	0.400	0.556
	校准曲线	$r = 0.9998$ $y = 0.0556x + 0.0049$						

附表3-2 直接比色法校准曲线

序号		标准溶液浓度							
1	使用液量 (ml)	0	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00	10.0	12.5
	吸光度	0.009	0.034	0.061	0.173	0.274	0.382	0.534	0.661
	减空白后吸光度	0.000	0.025	0.052	0.164	0.265	0.373	0.525	0.652
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 5.22x + 0.0026$							
2	使用液量 (ml)	0	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00	10.0	12.5
	吸光度	0.010	0.036	0.063	0.168	0.272	0.384	0.530	0.659
	减空白后吸光度	0.000	0.026	0.053	0.158	0.262	0.374	0.520	0.649
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 5.20x + 0.0022$							
3	使用液量 (ml)	0	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00	10.0	12.5
	吸光度	0.008	0.035	0.062	0.168	0.274	0.381	0.526	0.653
	减空白后吸光度	0.000	0.027	0.054	0.160	0.266	0.373	0.518	0.645
	校准曲线	$r = 0.9998$ $y = 5.15x + 0.0048$							
4	使用液量 (ml)	0	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00	10.0	12.5
	吸光度	0.009	0.039	0.064	0.173	0.279	0.389	0.532	0.661
	减空白后吸光度	0.000	0.030	0.055	0.164	0.270	0.380	0.523	0.652
	校准曲线	$r = 0.9997$ $y = 5.19x + 0.007$							
5	使用液量 (ml)	0	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00	10.0	12.5
	吸光度	0.012	0.041	0.065	0.180	0.279	0.387	0.539	0.661
	减空白后吸光度	0.000	0.029	0.053	0.168	0.267	0.375	0.527	0.649
	校准曲线	$r = 0.9998$ $y = 5.19x + 0.0064$							

附表4 4-氨基安替比林提纯效果的验证结果

	未经提纯	经苯提纯	经硅镁型吸附剂提纯
萃取比色法空白吸光度	0.105	0.060	0.052
	0.108	0.054	0.048
	0.112	0.052	0.046
	0.108	0.059	0.050
	0.109	0.061	0.052
	0.105	0.052	0.046
	0.109	0.050	0.048
	均值	0.108	0.055
直接比色法空白吸光度	0.024	0.010	0.008
	0.027	0.011	0.008
	0.021	0.008	0.010
	0.026	0.008	0.013
	0.020	0.012	0.011
	0.023	0.010	0.011
	0.022	0.009	0.011
均值	0.023	0.009	0.010

附表5 预蒸馏效果的验证结果

方法	样品加标量 (mg/L)	本标准		原标准	
		浓度 (mg/L)	回收率 (%)	浓度 (mg/L)	回收率 (%)
蒸馏后萃取 比色法	0.04	0.038	95.0	0.039	97.5
		0.039	97.5	0.039	97.5
		0.040	100	0.038	95.0
		0.038	95.0	0.039	97.5
	均值	0.039	96.9	0.039	96.9
蒸馏后直接 比色法	0.40	0.381	95.2	0.389	97.2
		0.381	95.2	0.384	96.0
		0.385	96.2	0.390	97.5
		0.389	97.2	0.383	95.8
	均值	0.384	96.0	0.387	96.6
蒸馏后溴化 容量法	20.0	19.2	96.0	19.4	97.0
		19.4	97.0	19.5	97.5
		19.2	96.0	19.5	97.5
		19.3	96.5	19.3	96.5
	均值	19.3	96.4	19.4	97.1

附表6-1 萃取比色法的准确度和精密度

平行号		样品	
		c-I	c-II
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	61.5	50.1
	2	62.1	52.6
	3	60.7	51.6
	4	63.7	52.8
	5	61.8	52.2
	6	62.6	53.1
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		62.1	52.1
相对误差 (%)		1.64	4.41
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		1.02	1.09
相对标准偏差 (%)		1.65	2.10
有证标准样品浓度值 ($\mu\text{g/L}$)		61.1 ± 4.3	49.8 ± 4.5

附表6-2 直接比色法法的准确度和精密度

平行号		样品	
		c-I	c-II
测定结果 (mg/L)	1	0.821	1.52
	2	0.828	1.53
	3	0.830	1.50
	4	0.825	1.53
	5	0.827	1.52
	6	0.832	1.54
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.827	1.52
相对误差 (%)		1.72	0.66
标准偏差 S (mg/L)		0.0039	0.014
相对标准偏差 (%)		0.47	0.90
有证标准样品浓度值 (mg/L)		0.813±0.035	1.51±0.05

附表6-3 溴化容量法的准确度和精密度

平行号		样品	
		c-I	c-II
测定结果 (mg/L)	1	10.3	24.2
	2	9.89	25.6
	3	9.86	23.9
	4	10.8	24.2
	5	9.10	24.7
	6	9.71	25.9
平均值 \bar{x} (mg/L)		9.94	24.8
相对误差 (%)		-0.6	-0.8
标准偏差 S (mg/L)		0.57	0.82
相对标准偏差 (%)		5.70	3.28
标准溶液浓度值 (mg/L)		10.0 mg/L	25.0 mg/L

附表7-1 萃取比色法测定地表水的加标回收率

加入量 (μg)	样品量 (μg)	测定值 (μg)	回收率 (%)
2.50	0.00	2.35	94.0
2.50	0.00	2.39	95.6
5.00	0.00	4.76	95.2
5.00	0.00	4.69	93.8

附表7-2 萃取比色法测定标准样品的加标回收率

加入量 (μg)	样品量 (μg)	测定值 (μg)	回收率 (%)
2.50	10.35	12.45	96.9
2.50	10.35	12.25	95.3
5.00	10.35	15.10	98.4
5.00	10.35	14.95	97.4

附表7-3 直接比色法测定标准样品的加标回收率

加入量(μg)	样品量(μg)	测定值(μg)	回收率(%)
25.0	75.5	98.4	97.9
25.0	75.5	99.2	98.7
50.0	75.5	123.4	98.3
50.0	75.5	122.9	97.9

附表7-4 溴化容量法测定标准样品的加标回收率

加入量(mg)	样品量(mg)	测定值(mg)	回收率(%)
2.5	1.0	3.34	95.4
2.5	1.0	3.31	94.6
1.0	1.0	1.91	95.5
1.0	1.0	1.87	93.5

附表 8-1 萃取比色法曲线校核验证

校核浓度0.004 mg/L		校核浓度0.012 mg/L	
实际测定浓度(mg/L)	相对误差(%)	实际测定浓度(mg/L)	相对误差(%)
0.0038	-5.0	0.011	-8.3
0.0040	0	0.013	8.3
0.0035	-12.5	0.013	8.3
0.0041	2.5	0.012	0.0
0.0038	-5.0	0.012	0.0
0.0039	-2.5	0.012	0.0

附表 8-2 直接比色法曲线校核验证

校核浓度0.20 mg/L		校核浓度0.60 mg/L	
实际测定浓度(mg/L)	相对误差(%)	实际测定浓度(mg/L)	相对误差(%)
0.21	5.0	0.58	-3.3
0.18	-10.0	0.59	-1.67
0.19	-5.0	0.61	1.67
0.19	-5.0	0.60	0.0
0.20	0.0	0.59	-1.67
0.20	0.0	0.57	-5.0