

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 676-2013

水质 酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱法

Water quality-Determination of phenolic compounds

Liquid liquid extraction 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。

2013-11-21发布

2014-02-01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 干扰与消除.....	2
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
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.....	6
12 废物处理.....	7
附录 A（资料性附录） 方法的精密度和准确度	8
附录 B（资料性附录） 辅助定性色谱柱参考条件	10
附录 C（资料性附录） 目标化合物及保留时间	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，规范水中酚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、生活污水和工业废水中酚类化合物的液液萃取/气相色谱法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A、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：宁波市环境监测中心。

本标准验证单位：浙江舟山海洋生态环境监测站、杭州市环境监测中心站、台州市环境监测中心站、嘉兴市环境保护监测站、湖州市环境保护监测中心站和金华市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2013 年 11 月 21 日批准。

本标准自 2014 年 2 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱法

警告：试验中所使用的溶剂和试剂均具有一定的毒性，样品前处理过程应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免溶剂和试剂直接接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中酚类化合物的液液萃取/气相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中苯酚、3-甲酚、2,4-二甲酚、2-氯酚、4-氯酚、4-氯-3-甲酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚、2-硝基酚、4-硝基酚、2,4-二硝基酚和 2-甲基-4,6-二硝基酚等 13 种酚类化合物的测定。

当取样体积为 500mL 时，13 种酚类化合物的方法检出限和测定下限见表 1。

表 1 方法检出限及测定下限 单位：μg/L

化合物名称	检出限	测定下限	化合物名称	检出限	测定下限
苯酚	0.5	2.0	2,4,6-三氯酚	1.2	4.8
3-甲酚	0.5	2.0	五氯酚	1.1	4.4
2,4-二甲酚	0.7	2.8	2-硝基酚	1.1	4.4
2-氯酚	1.1	4.4	4-硝基酚	1.2	4.8
4-氯酚	1.4	5.6	2,4-二硝基酚	3.4	13.6
4-氯-3-甲酚	0.7	2.8	2-甲基-4,6-二硝基酚	3.1	12.4
2,4-二氯酚	1.1	4.4			

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/T 14581 水质 湖泊和水库采样技术指导
- 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
- HJ/T 493 水质 样品的保存和管理技术规定

3 方法原理

在酸性条件下 ($\text{pH} < 2$)，用二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶剂萃取水样中的酚类化合物，浓缩后的萃取液采用气相色谱毛细管色谱柱分离，氢火焰检测器检测，以色谱保留时间定性，外标法定量。

4 干扰与消除

4.1 水样中可能有其它有机物干扰测定，可通过碱性水溶液反萃取净化，也可通过改变色谱条件，双柱定性或质谱进一步确认。

4.2 测定高浓度样品后可能会存在记忆效应，可通过分析空白样品，直至空白样品中目标化合物的浓度低于测定下限时，方可分析下一个样品。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯化学试剂。

5.1 实验用水

二次蒸馏水、市售纯净水或通过纯水设备制备的无有机物水。使用前应经过空白试验检验，确认在目标化合物的保留时间区间内没有干扰色谱峰出现或其中的目标化合物浓度低于方法检出限。

5.2 氢氧化钠 (NaOH)。

5.3 浓盐酸 (HCl): $\rho(\text{HCl})=1.19\text{g/mL}$ 。

5.4 氢氧化钠水溶液: $\rho(\text{NaOH})=0.2\text{g/mL}$ 。

称取 20g 氢氧化钠 (5.2)，溶于少量水 (5.1)，稀释至 100 mL。

5.5 盐酸溶液: 1+3 (V/V)。

量取 125mL 浓盐酸 (5.3)，用水 (5.1) 稀释至 500 mL。

5.6 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 农残级。

5.7 乙酸乙酯 ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$): 农残级。

5.8 正己烷 (C_6H_{14}): 农残级。

5.9 甲醇 (CH_3OH): 农残级。

5.10 二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶剂: 1+1 (V/V)。

用二氯甲烷 (5.6) 与乙酸乙酯 (5.7) 按 1 : 1 的体积比混合。

5.11 二氯甲烷/正己烷混合溶剂: 2+1 (V/V)。

用二氯甲烷 (5.6) 与正己烷 (5.8) 按 2 : 1 的体积比混合。

5.12 氯化钠

在马弗炉中 400 °C 烘烤 4 h，并冷却至室温，于干燥器中保存。

5.13 无水硫酸钠

在马弗炉中 400 °C 烘烤 4 h，并冷却至室温，于干燥器中保存。

5.14 酚类化合物标准溶液: $\rho=500\sim 2500\text{ mg/L}$

含 13 种目标酚类化合物的甲醇溶液，可直接购买有证标准溶液，也可用纯标准物质制备。该标准溶液于 4°C 条件下可保存半年。

-
- 5.15 载气：氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。
 - 5.16 燃烧气：氢气，纯度 $\geq 99.99\%$ 。
 - 5.17 助燃气：空气，须去除水分和有机物。

6 仪器和设备

- 6.1 气相色谱仪：具备分流/不分流进样口，可程序升温，带氢火焰检测器（FID）。
- 6.2 分析色谱柱：石英毛细管色谱柱， $30\text{m}\times 0.32\text{mm}$ ，膜厚 $0.25\mu\text{m}$ ，固定液为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷，或其他等效的色谱柱。
- 6.3 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹仪、有机样品浓缩仪等性能相当的浓缩装置。
- 6.4 天平：精度为 0.1g 。
- 6.5 马弗炉。
- 6.6 分液漏斗： 250mL 和 1000mL 。
- 6.7 微量注射器： $10\mu\text{L}$ 、 $50\mu\text{L}$ 和 $100\mu\text{L}$ 。
- 6.8 样品瓶： 1000mL ，棕色硬质玻璃瓶。
- 6.9 一般实验室常用仪器设备。

7 样品

7.1 样品采集与保存

按照 GB/T 14581、HJ/T 91、HJ/T 164 和 HJ/T 493 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。采样后，加入适量盐酸溶液（5.5）将水样调节至 $\text{pH} < 2$ ，水样应充满样品瓶并加盖密封，在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下避光保存。若水样不能及时测定，应在 7 d 内萃取。萃取液在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下避光保存， 20 d 内完成分析。

7.2 试样的制备

7.2.1 地表水和地下水样品的萃取

摇匀水样，量取 500 mL 倒入 1000 mL 分液漏斗中，加入 30 g 氯化钠（5.12），振摇溶解后，加入 60 mL 二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶剂（5.10），振摇，放出气体，再振摇萃取 $5\sim 10\text{ min}$ ，静置 10 min 以上，至有机相与水相充分分离，收集有机相。重复萃取 $1\sim 2$ 次，合并有机相。有机相经无水硫酸钠（5.13）脱水，并用适量二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶剂（5.10）洗涤无水硫酸钠，收集有机相萃取液。

注 1：受污染或基体复杂的地表水和地下水样品参照 7.2.2 操作。

7.2.2 生活污水和工业废水样品的萃取

摇匀水样，量取 100 mL 倒入 250 mL 分液漏斗中，加入 10 g 氯化钠（5.12），振摇溶解后，加入 20 mL 二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶剂（5.10），振摇，放出气体，再振摇萃取 $5\sim 10\text{ min}$ ，静置 10 min 以上，至有机相与水相充分分离，收集有机相。重复萃取 $1\sim 2$ 次，合并有机相。有机相经无水硫酸钠（5.13）脱水，并用适量二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶剂（5.10）洗涤无水硫酸钠，收集有机相萃取液。

水样萃取后需进行净化处理，将上述萃取液在 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下浓缩至约 1.0 mL ，用二氯甲烷/正己烷混合溶剂（5.11）稀释至 20 mL ，倒入 250 mL 分液漏斗，加入 50 mL 事先用氢氧化钠溶液（5.4）调节至 $\text{pH} > 12$ 的碱性水溶液。振摇分液漏斗约 $3\sim 5\text{ min}$ ，并注意放气。静置

10 min 以上，至有机相与水相充分分离。水相转移至 250 mL 锥形瓶。重复反萃取有机相 1 次，合并水相，此时酚类化合物在水相中。

将上述水相转移至另一个 250 mL 分液漏斗中，用盐酸溶液（5.5）调节至 $\text{pH}<2$ ，加入 20 mL 的二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶剂（5.10），振摇分液漏斗约 3~5 min，并注意放气。静置 10 min 以上，至有机相与水相充分分离。有机相转移至另一个 250 mL 锥形瓶。重复萃取水相 1 次，合并有机相。有机相经无水硫酸钠（5.13）脱水，用适量二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶剂（5.10）洗涤无水硫酸钠，收集有机相萃取液。

注 2：在萃取过程中出现乳化现象时，可采用搅动、离心、冷冻或用玻璃棉过滤等方法破乳。

注 3：为简化萃取及净化流程，可采用氢氧化钠溶液（5.4）直接将水样调节至 $\text{pH}>12$ ，加入 10 g 氯化钠（5.12），振摇溶解后，加入 40 mL 二氯甲烷/正己烷混合溶剂（5.11）萃取两次，收集水相，而后再采用盐酸溶液（5.5）将水相调节至 $\text{pH}<2$ ，加入 20 mL 二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶剂（5.10）萃取两次，收集合并有机相萃取液。

7.2.3 浓缩

将脱水干燥后的萃取液（7.2.1 或 7.2.2）转移至浓缩瓶，用浓缩装置（6.4）在 45 °C 以下浓缩至 0.5~1.0 mL，加入二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶剂（5.10）3.0 mL，再浓缩定容至 1.0 mL 待测。

注 4：高浓度水样萃取后，可不经浓缩直接进样或稀释后进样。

7.3 空白试样的制备

用实验用水代替实际样品，按与试样的制备（7.2）相同步骤制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 色谱参考条件

不同型号气相色谱仪的最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书进行操作。本标准给出的色谱参考条件如下：

程序升温：50°C（保持 5min） $\xrightarrow{6^\circ\text{C}/\text{min}}$ 150°C $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 280°C $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{min}}$ 300°C（保持 2min）；进样口温度：250 °C；FID 检测器温度：300 °C；载气流速：1.5 mL/min；氢气流量：40.0 mL/min；空气流量：450.0 mL/min；尾吹气流量：30.0 mL/min；进样方式：不分流进样，进样 1.0 min 后吹扫，吹扫气流量 30.0 mL/min；进样量：1.0 μL 。

8.2 校准

8.2.1 校准曲线的绘制

取一定量酚类化合物标准溶液（5.14）于二氯甲烷/乙酸乙酯混和溶剂（5.10）中，制备 6 个浓度点的校准系列，各目标化合物的校准系列见表 2。按照色谱参考条件（8.1），分别取校准系列溶液 1.0 μL 由低浓度到高浓度依次进样分析，以峰面积（或峰高）为纵坐标，以目标化合物浓度为横坐标，绘制校准曲线。

表 2 校准曲线的配制

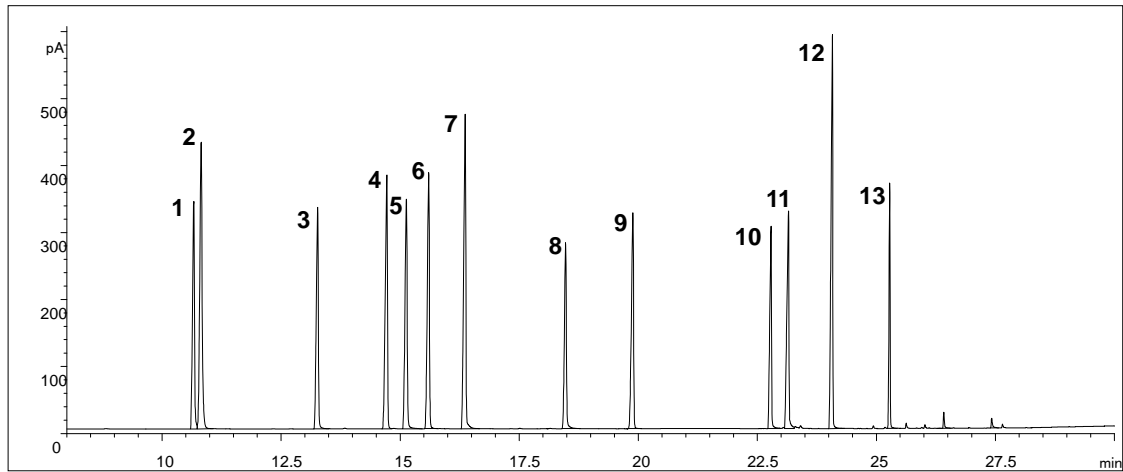
单位：mg/L

序号	化合物名称	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6
1	苯酚	1.0	2.5	5.0	12.5	25.0	50.0
2	2-氯酚	2.0	5.0	10.0	25.0	50.0	100
3	3-甲酚	1.0	2.5	5.0	12.5	25.0	50.0

4	2-硝基酚	2.0	5.0	10.0	25.0	50.0	100
5	2,4-二甲酚	1.0	2.5	5.0	12.5	25.0	50.0
6	2,4-二氯酚	2.0	5.0	10.0	25.0	50.0	100
7	4-氯酚	2.0	5.0	10.0	25.0	50.0	100
8	4-氯-3-甲酚	1.0	2.5	5.0	12.5	25.0	50.0
9	2,4,6-三氯酚	2.0	5.0	10.0	25.0	50.0	100
10	2,4-二硝基酚	5.0	12.5	25.0	62.5	125	250
11	4-硝基酚	2.0	5.0	10.0	25.0	50.0	100
12	2-甲基-4,6-二硝基酚	5.0	12.5	25.0	62.5	125	250
13	五氯酚	2.0	5.0	10.0	25.0	50.0	100

8.2.2 参考标准色谱图

在本标准给出的色谱参考条件下,各酚类化合物在分析色谱柱上的参考标准色谱图见图1。



1—苯酚、2—2-氯酚、3—3-甲酚、4—2-硝基酚、5—2,4-二甲酚、6—2,4-二氯酚、7—4-氯酚、8—4-氯-3-甲酚、9—2,4,6-三氯酚、10—2,4-二硝基酚、11—4-硝基酚、12—2-甲基-4,6-二硝基酚、13—五氯酚。

图 1 酚类化合物标准色谱图

8.3 测定

取 1.0 μL 试样 (7.2.3), 注入气相色谱仪中, 记录色谱峰的保留时间和峰面积 (或峰高)。

8.4 空白试验

在同批样品测定时做空白试验。取 1.0 μL 空白试样 (7.3) 进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 目标化合物定性

根据色谱图组分保留时间 (R_t) 对目标化合物进行定性, 必要时可用有极性差异的另一根色谱柱做辅助定性确认, 也可用质谱做进一步确认。辅助定性色谱柱的色谱参考条件及参考标准色谱图见附录 B。分析色谱柱及辅助定性色谱柱的保留时间见附录 C。

9.2 结果计算

水样中目标化合物的浓度 ρ_i ($\mu\text{g/L}$), 按照公式 (1) 计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{\text{标}} \times V_1 \times 1000}{V_2} \quad (1)$$

式中:

ρ_i ——水样中目标化合物的浓度, $\mu\text{g/L}$;

$\rho_{\text{标}}$ ——由校准曲线计算所得的目标化合物浓度, mg/L ;

V_1 ——萃取液浓缩后的定容体积, mL ;

V_2 ——水样的取样体积, mL 。

9.3 结果表示

当测定结果小于 $10.0 \mu\text{g/L}$ 时, 结果保留至小数点后一位; 当测定结果大于等于 $10.0 \mu\text{g/L}$ 时, 结果保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室对加标浓度分别为 $2.0 \sim 10.0 \mu\text{g/L}$ 、 $10.0 \sim 50.0 \mu\text{g/L}$ 、 $40.0 \sim 200 \mu\text{g/L}$ 的统一空白加标样品进行了测定, 实验室内相对标准偏差分别为: $5.8 \sim 19.3 \%$ 、 $2.3 \sim 16.0 \%$ 、 $1.0 \sim 10.9 \%$; 实验室间相对标准偏差分别为: $6.3 \sim 20.9 \%$ 、 $9.6 \sim 19.0 \%$ 、 $4.8 \sim 16.4 \%$; 重复性限分别为: $0.4 \sim 2.6 \mu\text{g/L}$ 、 $1.4 \sim 10.2 \mu\text{g/L}$ 、 $5.4 \sim 31.3 \mu\text{g/L}$; 再现性限分别为: $0.4 \sim 4.8 \mu\text{g/L}$ 、 $3.3 \sim 17.6 \mu\text{g/L}$ 、 $9.7 \sim 47.2 \mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对加标浓度分别为 $10.0 \sim 50.0 \mu\text{g/L}$ 、 $400 \sim 2000 \mu\text{g/L}$ 的统一地表水和废水实际加标样品进行了测定, 实验室内相对标准偏差分别为: $1.8 \sim 15.0 \%$ 、 $2.0 \sim 19.2 \%$; 实验室间相对标准偏差分别为: $5.5 \sim 13.6 \%$ 、 $7.8 \sim 18.5 \%$; 重复性限分别为: $1.6 \sim 11.3 \mu\text{g/L}$ 、 $48.8 \sim 349 \mu\text{g/L}$; 再现性限分别为: $1.5 \sim 15.1 \mu\text{g/L}$ 、 $56.5 \sim 676 \mu\text{g/L}$ 。

10.2 准确度

6 家实验室对加标浓度分别为 $2.0 \sim 10.0 \mu\text{g/L}$ 、 $10.0 \sim 50.0 \mu\text{g/L}$ 、 $40.0 \sim 200 \mu\text{g/L}$ 的统一空白加标样品进行了加标回收率测定, 平均加标回收率范围分别为: $67.2 \sim 91.9 \%$ 、 $80.8 \sim 94.2 \%$ 、 $79.5 \sim 95.1 \%$ 。

6 家实验室对加标浓度分别为 $10.0 \sim 50.0 \mu\text{g/L}$ 和 $400 \sim 2000 \mu\text{g/L}$ 统一地表水和工业废水实际加标样品进行了加标回收率测定, 平均加标回收率范围分别为: $78.8 \sim 92.7 \%$ 、 $64.9 \sim 84.4 \%$ 。

具体的方法精密度和准确度数据, 见附录 A。

11 质量保证和质量控制

11.1 定性分析

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级别标准物质的保留时间的平均值, S 为初次校准时各浓度级别标准物质的保留时间的标准偏差。当样品分析时, 待测物保留时间应在保留时间窗口内。

11.2 空白试验

每 20 个样品或每批样品（少于 20 个样品/批）至少做 1 个实验室空白和全程序空白样品，空白样品中目标化合物浓度应低于方法检出限。

11.3 平行样测定

每批样品应测定 10 % 的平行样品，单次平行试验结果的相对标准偏差在 $\pm 25\%$ 以内。

11.4 样品加标

每 20 个样品或每批样品应至少做 1 个空白样品加标和实际样品加标，空白样品的加标浓度为方法检出限的 3~10 倍；实际样品的加标浓度为样品浓度的 1~3 倍，如实际样品中未检出目标化合物，其加标浓度参照空白样品执行。空白样品和实际样品加标回收率应控制在 60~130 %。

11.5 校准曲线

每批样品应绘制校准曲线。校准曲线相关系数应 ≥ 0.995 ，否则应查找原因，重新绘制校准曲线。

每 20 个样品或每批样品分析 1 次曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与初始曲线在该点测定浓度的相对偏差应 $\leq 20\%$ ，否则应查找原因，重新绘制校准曲线。

12 废物处理

实验操作过程中产生的废液及分析后的高浓度样品，应委托有资质的单位妥善处理。

附录 A
(资料性附录)

方法的精密度和准确度

附表 A.1 给出空白样品的方法精密度和准确度结果, 附表 A.2 给出实际样品的方法精密度和准确度结果。

附表 A.1 方法的精密度和准确度 (空白样品)

序号	化合物名称	加标浓度 (µg/L)	平均值 (µg/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 r (µg/L)	再现性限 R (µg/L)	加标回收率 (%)	加标回收最终值 (%)
1	苯酚	2.0	1.5	8.7~11.5	14.6	0.4	0.6	68.1~96.3	76.7±22.4
		10.0	8.5	4.8~7.5	14.0	1.4	3.3	74.0~107.4	85.4±23.9
		40.0	33.3	1.2~10.0	10.4	6.0	9.7	76.3~98.8	83.2±17.3
2	2-氯酚	4.0	3.1	7.3~10.8	9.0	0.8	0.8	69.7~84.1	77.3±14.0
		20.0	17.0	3.3~8.8	17.4	2.9	8.3	71.9~109.9	85.2±29.7
		80.0	67.5	1.4~8.6	10.9	10.1	20.6	74.4~100.3	84.4±18.4
3	3-甲酚	2.0	1.5	8.2~11.3	14.4	0.4	0.6	63.8~94.4	76.8±22.0
		10.0	8.5	3.2~8.8	15.4	1.6	3.7	68.8~107.0	84.8±26.2
		40.0	34.4	2.4~8.6	10.0	5.9	9.7	75.9~100.1	86.1±17.3
4	2-硝基酚	4.0	3.2	7.6~10.8	12.9	0.8	1.2	66.6~95.9	79.9±20.5
		20.0	16.3	2.9~7.8	17.9	2.7	8.2	69.6~107.7	81.3±29.1
		80.0	67.6	1.5~10.5	11.5	11.4	21.8	72.8~99.3	84.5±19.4
5	2,4-二甲酚	2.0	1.3	11.6~19.3	10.9	0.5	0.4	59.4~78.8	67.2±14.6
		10.0	8.1	5.2~11.5	14.8	1.8	3.3	62.6~95.8	80.8±23.9
		40.0	31.8	2.6~8.7	15.8	5.4	14.1	64.2~101.0	79.5±25.2
6	2,4-二氯酚	4.0	3.1	8.3~14.5	12.6	0.9	1.1	65.9~90.9	77.8±19.6
		20.0	16.7	3.1~9.2	19.0	3.2	8.9	71.1~113.3	83.6±31.7
		80.0	68.7	1.5~10.6	12.2	10.7	23.5	71.7~101.4	85.8±21.0
7	4-氯酚	4.0	3.2	7.6~13.8	6.9	0.9	0.6	72.5~87.5	81.2±11.2
		20.0	17.3	3.1~9.3	17.5	3.1	8.5	70.5~114.1	86.5±30.2
		80.0	70.9	1.0~10.0	10.3	11.4	20.4	78.0~102.2	88.6±18.2
8	4-氯-3-甲酚	2.0	1.6	5.8~18.6	12.7	0.5	0.6	63.8~88.8	79.7±20.2
		10.0	9.4	5.9~10.3	15.9	2.0	4.2	78.9~114.2	93.7±29.7
		40.0	36.7	1.2~10.8	16.4	6.6	16.9	77.2~119.3	91.8±30.1
9	2,4,6-三氯酚	4.0	3.7	6.6~10.6	12.1	1.0	1.2	72.5~100.9	91.4±22.2
		20.0	17.8	2.3~11.2	14.3	3.4	7.1	76.2~112.6	89.1±25.5
		80.0	72.2	1.6~10.5	11.0	11.3	22.1	78.6~104.1	90.2±19.8
10	2,4-二硝基酚	10.0	8.3	7.5~15.1	15.0	2.6	3.5	69.9~105.1	83.2±24.9
		50.0	47.1	2.7~16.0	12.9	10.2	17.0	73.6~105.3	94.2±24.3
		200	186	1.3~6.7	9.1	24.4	47.2	80.6~101.5	93.2±16.9
11	4-硝基酚	4.0	3.5	8.5~12.5	9.8	0.9	1.0	80.0~100.3	87.6±17.1
		20.0	17.1	3.8~11.7	16.3	3.4	7.8	71.4~110.8	85.4±27.9
		80.0	73.5	2.2~10.5	4.8	12.7	9.8	86.6~97.8	91.8±8.7

续表

序号	化合物名称	加标浓度 (μg/L)	平均值 (μg/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 r (μg/L)	再现性限 R (μg/L)	加标回收率 (%)	加标回收最终值 (%)
12	2-甲基-4,6-二硝基酚	10.0	8.3	6.5~14.0	20.9	2.3	4.8	57.1~106.9	82.6±34.6
		50.0	43.2	4.1~13.3	14.5	9.5	17.6	66.5~102.7	86.4±25.1
		200	188	1.2~10.7	7.6	31.3	40.0	87.0~103.4	94.1±14.3
13	五氯酚	4.0	3.7	6.6~10.8	6.3	0.8	0.6	84.1~98.1	91.9±11.6
		20.0	17.2	3.1~11.5	9.6	3.4	4.6	74.8~96.4	85.8±16.4
		80.0	76.1	1.3~10.9	8.6	12.9	18.3	85.3~104.9	95.1±16.3

附表 A.2 方法的精密度和准确度 (实际样品)

序号	化合物名称	加标浓度 (μg/L)	平均值 (μg/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 r (μg/L)	再现性限 R (μg/L)	加标回收率 (%)	加标回收最终值 (%)
1	苯酚	10.0	8.4	2.6~8.8	6.5	1.6	1.5	77.2~89.8	83.6±10.8
		400	271	2.3~15.0	9.6	63.6	73.0	60.5~77.5	67.8±13.0
2	2-氯酚	20.0	16.4	1.8~10.6	10.1	3.3	4.7	72.7~95.8	82.2±16.6
		800	566	2.0~13.5	12.0	145	191	61.1~84.6	70.7±17.0
3	3-甲酚	10.0	8.4	4.2~11.3	8.2	1.9	1.9	76.2~94.8	83.6±13.7
		400	285	2.1~10.8	13.2	48.8	105	60.8~83.5	71.2±18.7
4	2-硝基酚	20.0	16.8	3.4~13.9	8.2	3.9	3.8	73.3~92.0	83.8±13.7
		800	573	2.0~15.3	13.2	161	211	61.1~84.8	71.6±18.9
5	2,4-二甲酚	10.0	7.9	4.4~9.5	13.6	1.6	3.0	64.0~93.0	78.8±21.5
		400	260	2.1~19.2	7.8	69.5	56.5	60.4~73.0	64.9±10.1
6	2,4-二氯酚	20.0	16.8	2.8~10.4	9.3	3.4	4.4	73.1~95.8	84.1±15.7
		800	597	2.2~11.7	16.7	139	279	62.0~92.7	74.7±24.9
7	4-氯酚	20.0	17.9	3.5~8.4	6.5	3.1	3.2	83.3~98.8	89.3±11.6
		800	596	2.1~11.7	11.9	122	199	63.2~88.8	74.5±17.8
8	4-氯-3-甲酚	10.0	8.6	3.7~13.1	9.5	2.0	2.3	76.7~100.2	85.5±16.3
		400	293	2.1~12.5	10.7	59.2	87.8	63.3~81.8	73.4±15.7
9	2,4,6-三氯酚	20.0	18.5	3.3~12.9	5.5	4.0	2.9	85.5~99.0	92.7±10.2
		800	675	2.0~11.8	18.5	143	350	64.4~108.5	84.4±31.3
10	2,4-二硝基酚	50.0	41.8	3.0~15.0	12.9	11.3	15.1	72.8~102.6	83.7±21.6
		2000	1597	2.9~12.5	15.1	349	676	59.9~95.7	76.0±24.5
11	4-硝基酚	20.0	16.4	1.8~7.6	12.0	2.5	5.5	70.4~95.6	82.2±19.8
		800	609	2.2~17.7	17.9	178	306	63.6~99.4	76.1±27.3
12	2-甲基-4,6-二硝基酚	50.0	43.9	1.9~10.3	7.8	7.5	9.5	76.5~95.6	87.9±13.6
		2000	1512	3.5~11.9	13.9	335	587	63.9~88.7	73.7±20.6
13	五氯酚	20.0	17.6	2.1~10.0	10.2	3.5	5.0	72.6~100.5	87.9±18.0
		800	664	2.3~10.8	18.3	153	340	62.6~108.3	83.0±30.4

附录 B
(资料性附录)
辅助定性色谱柱参考条件

1 色谱柱规格

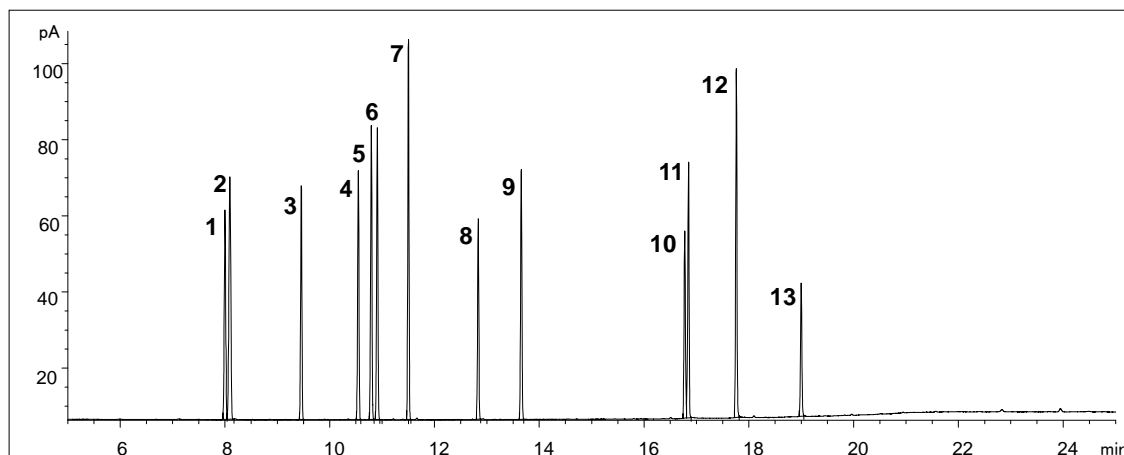
辅助定性色谱柱：石英毛细管色谱柱，30m×0.25mm，膜厚 0.25 μ m，固定液为 50 %苯基-50 %甲基聚硅氧烷，或其他等效的色谱柱。

2 色谱参考条件

程序升温：50 $^{\circ}$ C（保持 1min） $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250 $^{\circ}$ C（保持 4min）；进样口温度：250 $^{\circ}$ C；FID 检测器温度：300 $^{\circ}$ C；载气流速：1.0 mL/min；氢气流量：40.0 mL/min；空气流量：450.0 mL/min；尾吹气流量：30.0 mL/min；进样方式：不分流进样，进样 1.0 min 后吹扫，吹扫气流量 30.0 mL/min；进样量：1.0 μ L。

3 参考标准色谱图

在本标准给出的色谱参考条件下，各酚类化合物在辅助定性色谱柱上的参考标准色谱图见图 2。



1—苯酚、2—2-氯酚、3—3-甲酚、4—2,4-二甲酚、5—2-硝基酚、6—2,4-二氯酚、7—4-氯酚、8—4-氯-3-甲酚、9—2,4,6-三氯酚、10—2,4-二硝基酚、11—4-硝基酚、12—2-甲基-4,6-二硝基酚、13—五氯酚。

图 2 酚类化合物标准色谱图（辅助定性色谱柱）

附录 C
(资料性附录)

目标化合物及保留时间

可用本标准测定的酚类目标化合物名单及定性保留时间见附表 C。

附表 C 目标化合物及保留时间

序号	组分名称	英文名称	CAS 号	分析色谱柱 保留时间 (min)	辅助定性柱 保留时间 (min)
1	苯酚	Phenol	108-95-2	10.67	8.00
2	2-氯酚	2-Chlorophenol	95-57-8	10.82	8.09
3	3-甲酚	3-Methylphenol	108-39-4	13.27	9.46
4	2-硝基酚	2-Nitrophenol	88-75-5	14.72	10.54
5	2,4-二甲酚	2,4-Dimethylphenol	105-67-9	15.13	10.79
6	2,4-二氯酚	2,4-Dichlorophenol	120-83-2	15.60	10.91
7	4-氯酚	4-Chlorophenol	106-48-9	16.36	11.50
8	4-氯-3-甲酚	4-Chloro-3-methylphenol	59-50-7	18.47	12.83
9	2,4,6-三氯酚	2,4,6-Trichlorophenol	88-06-2	19.89	13.66
10	2,4-二硝基酚	2,4-Dinitrophenol	51-28-5	22.79	16.78
11	4-硝基酚	4-Nitrophenol	100-02-7	23.15	16.85
12	2-甲基-4,6-二硝基酚	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	534-52-1	24.07	17.76
13	五氯酚	Pentachlorophenol	87-86-5	25.28	19.00