

ICS 13.060.01

Z 50

SL

中华人民共和国水利行业标准

SL 463—2009

气相色谱法测定水中酚类化合物

Determination of phenols in water by gas chromatography

2010-01-14 发布

2010-04-14 实施



中华人民共和国水利部 发布

目 次

前言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法概述	2
5 空白控制	2
6 装置及设备	2
7 试剂	3
8 样品采集与保存	4
9 样品前处理	4
10 气相色谱分析	6
11 校准与数据处理	7
12 质量控制与质量保证	8
13 方法的精密度、准确度和检出限	9
14 注意事项	11

前 言

为满足我国当前水质监测的需要，按照国家技术监督局发布的 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》和 GB/T 20001.4—2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》，编制本标准。

本标准包括以下内容：

- 范围；
- 规范性引用文件；
- 术语和定义；
- 方法概述；
- 空白控制；
- 装置及设备；
- 试剂；
- 样品采集与保存；
- 样品前处理；
- 气相色谱分析；
- 校准与数据处理；
- 质量控制与质量保证；
- 方法的精密度、准确度与检出限；
- 注意事项。

本标准批准部门：中华人民共和国水利部。

本标准主持机构：水利部水文局。

本标准解释单位：水利部水文局。

本标准主编单位：水利部水环境监测评价研究中心。

本标准出版、发行单位：中国水利水电出版社。

本标准主要起草人：周怀东、陆瑾、刘晓茹、高继军、刘玲花、郝红、赵高峰、万晓红、高博、袁浩、刘辉、程东升、朱圣清、王永华。

本标准审查会议技术负责人：齐文启。

本标准体例格式审查人：乐枚。

气相色谱法测定水中酚类化合物

1 范围

本标准规定了水中酚类化合物的气相色谱测定方法。

本标准适用于地表水、地下水和生活饮用水中酚类化合物的测定。

本标准可检测的酚类化合物见表 1。

表 1 本标准可检测的酚类化合物

化合物中文名称	英文名称	化学文摘号 (CAS No)
苯酚	phenol	108—95—2
2-甲基苯酚	2-methylphenol	95—48—7
3-甲基苯酚	3-methylphenol	108—39—4
2,4-二甲基苯酚	2,4-dimethylphenol	105—67—9
2-氯苯酚	2-chlorophenol	95—57—8
4-氯-3-甲基苯酚	4-chloro-3-methylphenol	59—50—7
2,4-二氯苯酚	2,4-dichlorophenol	120—83—2
2,4,6-三氯苯酚	2,4,6-trichlorophenol	88—06—2
2-硝基苯酚	2-nitrophenol	88—75—5
4-硝基苯酚	4-nitrophenol	93951—79—2
2,4-二硝基苯酚	2,4-dinitrophenol	51—28—5
2-甲基-4,6-二硝基苯酚	2-methyl-4,6-dinitrophenol	534—52—1
五氯酚	pentachlorophenol	87—86—5

2 规范性引用文件

下列文件对本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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。

SL/Z 390 水环境监测实验室安全技术导则

SL 391 有机分析样品前处理方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

现场空白 field reagent blank (FRB)

按水样采集的步骤，采用相同的装置和试剂，在采样现场，用高纯水充满采样瓶，密封后随样品一起运回实验室，运送、保存及分析方法与水样一致。

3.2

实验室试剂空白 laboratory reagent blank (LRB)

把一份高纯水或其他空白基体按照样品的程序进行前处理和测定。

3.3

实验室加标空白 laboratory fortified blank (LFB)

在一份高纯水或其他空白基体中加入已知量的待测物，按照样品分析步骤进行前处理和测定。

3.4

实验室样品基质加标 laboratory fortified sample matrix (LFM)

在实测样品中加入已知量的待测物，按照样品分析步骤进行前处理和测定，基质加标实验用来检查样品基质中是否含有干扰物质。

3.5

现场平行样 field duplicates (FD)

同一时间，同一采样地点，在同等的采样和保存条件下，采集平行双样送实验室，按照相同的分析步骤进行前处理和测定。

3.6

回收率指示物 surrogate (SUR)

在样品萃取前加入已知量的纯物质到样品中，并按照分析样品其他组分的程序进行处理和分析。

4 方法概述

本标准用液液萃取法或固相萃取法对水样进行萃取富集，萃取液经无水硫酸钠脱水，氮吹浓缩，溶剂置换为异丙醇后，萃取液用气相色谱分离，用氢火焰离子化检测器 (FID) 分析，外标法定量。同时，提供了酚类化合物的衍生化和净化步骤，以提高方法的灵敏度和准确度，消除干扰。衍生物用电子捕获检测器 (ECD) 分析，外标法定量。

5 空白控制

5.1 方法干扰物可能由溶剂、试剂、玻璃器皿和其他样品处理仪器中的污染物导致，因此溶剂、试剂 (包括高纯水)、玻璃容器、固相萃取柱及处理样品所用其他器皿均应采用全程序空白，确保污染物不会干扰待测物的定性和定量分析。

5.2 所有玻璃器皿应认真清洗。首先用重铬酸钾洗液清洗，然后依次用自来水、高纯水冲洗，最后用有机溶剂淋洗，风干，铝箔封口，避免沾污。非定量用玻璃器皿可在马弗炉中 400℃ 加热 2h 代替有机溶剂淋洗 (定量用的玻璃器皿不要在超过 120℃ 条件下加热)，冷却，铝箔封口，避免沾污。

5.3 高浓度、低浓度样品穿插分析时，也可能造成沾污，因此，当高浓度样品分析结束后，应一次或多次注射正己烷溶剂，分析试剂空白，证明没有干扰后，方可分析下一个样品，以确保样品分析的准确性。

5.4 实验室空气中含有的酚类化合物可能对样品和样品提取液造成污染，影响测定结果，在样品的保存和处理过程中，应确保不会对测定结果产生不利影响。

6 装置及设备

6.1 采样瓶：1L、2.5L 或 5L 带聚四氟乙烯内衬螺旋盖的棕色玻璃瓶或棕色磨口玻璃瓶。若使用无色玻璃瓶，用铝箔包于瓶外，避免阳光照射。

6.2 2mL 棕色玻璃小瓶，配有带聚四氟乙烯内衬的螺旋盖，用于盛装标准溶液和洗脱液。

6.3 容量瓶：A 级，2mL、10mL。

6.4 微量注射器：10 μ L、50 μ L、100 μ L。

6.5 移液管：A 级，5mL、10mL。

6.6 分液漏斗：2L，带聚四氟乙烯旋塞，玻璃或聚四氟乙烯盖子。

6.7 层析柱：300mm \times 10mm (ID) 玻璃管，配有聚四氟乙烯旋塞阀，底端不配玻璃滤盘。

6.8 玻璃试管：用于收集萃取柱的流出液。

6.9 烧瓶：25mL (用作衍生化的反应瓶)、100mL (收集净化提取液)。

6.10 量筒：1000mL、5mL。

- 6.11 K-D 浓缩瓶：25mL 梨形瓶下部连接有 1mL 刻度浓缩管，刻度必须进行标定。
- 6.12 过滤装置：包括真空泵、板式过滤器、抽滤瓶、0.45 μ m 的玻璃纤维或聚四氟乙烯微孔滤膜。
- 6.13 固相萃取装置：包括萃取缸、聚四氟乙烯管线、真空泵。
- 6.14 固相萃取柱：1g，内装 SDVB（聚苯乙烯二乙烯基苯）吸附剂或 HLB（由亲脂性二乙烯苯和亲水性 N-乙基吡咯烷酮两种单体按一定比例聚合而成的大孔共聚物吸附剂）。
- 6.15 旋转蒸发器和氮吹仪。
- 6.16 天平：万分之一天平。
- 6.17 带氢火焰离子化检测器（FID）和电子捕获检测器（ECD）的气相色谱仪（GC），FID 测定未衍生化的酚类化合物，ECD 测定衍生化的酚类化合物。

7 试剂

7.1 高纯水

不含有机物的二次蒸馏水，将碱性高锰酸钾溶液加入水中再蒸馏，在再蒸馏的过程中应始终保持水中高锰酸钾的紫红色不得消退，否则应及时补加高锰酸钾。蒸馏过程在全石英或玻璃容器中进行，承接冷凝水的容器也应用玻璃瓶。

7.2 无水硫酸钠

500 $^{\circ}$ C 加热纯化 4h，冷至 100 $^{\circ}$ C 左右，放入干燥器中备用，最好是硫酸干燥器。

7.3 氢氧化钠溶液

10mol/L，40g NaOH（分析纯）溶在高纯水中并稀释到 100mL。

7.4 硫酸 (1+1)

将 50mL 硫酸（分析纯）缓慢加入到 50mL 高纯水中。

7.5 盐酸

优级纯，6mol/L。

7.6 硫代硫酸钠

分析纯。

7.7 有机溶剂

农残级，包括甲醇、二氯甲烷、甲苯、正己烷、异丙醇等。

7.8 氮气

99.999%。

7.9 碳酸钾

分析纯，粉末状。

7.10 衍生剂

加 1mL 溴化五氟甲苯和 1g 18-冠-6-醚到 50mL 容量瓶中，加异丙醇稀释到刻度，保存期为一周。注意本操作在通风橱中进行，4 $^{\circ}$ C 下避光保存。

7.10.1 溴化五氟甲苯 (α -溴戊氟甲苯)

纯度 97%。

7.10.2 18-冠-6-醚 (1, 4, 7, 10, 13, 16-六环氧十八烷)

纯度 98%。

7.11 标准储备液 (1000mg/L)

准确称取各化合物纯品 0.1g（准确至 0.1mg），用正己烷定容至 100mL，储存在棕色玻璃瓶中，4 $^{\circ}$ C 以下避光保存。

7.12 回收率指示物标准溶液 (500mg/L)

准确称取 0.05g（准确至 0.1mg）2, 4-二溴苯酚，用异丙醇溶解，定容于 100mL 容量瓶中，并

转移至带聚四氟乙烯内衬垫的旋盖样品瓶中，4℃以下避光保存。

7.13 未衍生化酚标准工作液

用异丙醇溶剂稀释标准储备液（见 7.11），每种化合物需要至少 5 种不同的浓度，标准溶液应有 1 个浓度接近方法检出限，其他的浓度应包括实际样品中化合物的预计浓度范围。推荐的标准曲线工作液浓度如下：0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。向每个标准工作溶液中加入回收率指示物，使得每个标准工作溶液中回收率指示物的浓度均为 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。将这些溶液储存在棕色玻璃瓶中，4℃以下避光保存。

7.14 酚衍生物的标准工作液

取 5 个不同浓度的标准工作液（见 7.13）各 1mL，按 9.4 所述步骤，进行衍生化处理。衍生化以后，收集柱洗脱液，进样 1 μL 进行分析，对峰高或峰面积与相当于未衍生化酚的进样量列表记录，绘制每种化合物的标准曲线。

8 样品采集与保存

8.1 若采集自来水，打开水龙头，让水流出至水温稳定（通常需要 3~5min）后，调整流速至大约 500mL/min，采集水样至满瓶。

8.2 从开放水体采集水样时，选择有代表性的区域采集水样至采样瓶中。若用采样器采集样品，采样器与水接触部分必须是惰性材料，如不锈钢或聚四氟乙烯材料等，不能含有塑料管、橡胶垫片等。采样器及样品瓶应在使用前清洗干净备用，采样时不应用水样淋洗瓶子，直接采集水样至满瓶。

8.3 如果水样中含余氯等氧化性物质，应先往每升水样中加 50mg 硫代硫酸钠，待完全溶解后，向水样中加入数滴 6mol/L 盐酸，使水样的 pH<2，防止某些待测组分的生物降解。

8.4 采集的样品，在富集之前应保持样品瓶密封，所有样品应在 4℃以下避光冷藏保存，并于 7d 内完成富集萃取，并在 30d 内完成最终的分析。

8.5 每批水样应至少采集一个现场空白样，并采集约 10% 的现场平行样。若要向采集的样品中加入硫代硫酸钠和盐酸，空白样品和平行样品中也应按相同的步骤操作。

9 样品前处理

9.1 样品处理前平衡至室温，可根据需要，调整萃取用的水样量，选择液液萃取或固相萃取方法。

9.2 液液萃取法

9.2.1 水样转移

先于样品瓶外壁上做好水样容积测定的标记，然后将水样转至 2L 的分液漏斗中，向样品中加入 4 μL 回收率指示物，混匀。对于较干净的样品，不必进行水样净化（见 9.2.2），直接进行水样萃取。

9.2.2 水样净化

如果水样的颜色较深（有机物含量高的样品），应在碱性条件下，采取溶剂洗涤法去除干扰物。即用氢氧化钠调节样品 pH 值到 12 以上后，将水样转移到分液漏斗中。向样品瓶中加入 60mL 二氯甲烷，旋紧盖子，震荡 30s，淋洗内壁，把溶剂转移到分液漏斗中，振摇分液漏斗 1min，并不断放气释放压力，弃去溶剂层，可最多再洗涤两次。完成洗涤后，用硫酸调样品 pH<2。

9.2.3 水样萃取

向样品瓶中加入 60mL 二氯甲烷，旋紧盖子，振摇 30s，淋洗内壁，把溶剂转移到分液漏斗中，萃取样品，振摇分液漏斗 2min，不断放气释压，静置 10min，有机相和水相分层。如果出现乳化现象，两相间的乳浊液超过溶剂相的 1/3，采用搅动、离心或其他物理方法使两相达到完全分离。将二氯甲烷萃取液收集到 250mL 锥形烧瓶中。再加 60mL 二氯甲烷到样品瓶中，重复萃取步骤，萃取液合并到锥形烧瓶中。

9.2.4 萃取液脱水

萃取液中含有水分，在浓缩前应进行干燥脱水。在干净的层析柱底部放置少许玻璃棉，然后填入(8~12) cm高的无水硫酸钠，用二氯甲烷预淋洗无水硫酸钠柱，弃去这部分溶液，在干燥柱下方放置干净烧瓶，将萃取液加入干燥柱中，然后用(20~30) mL二氯甲烷分三次清洗锥形烧瓶和干燥柱，收集这部分溶液。

9.2.5 浓缩定容

将干燥后的样品萃取液(见9.2.4)用旋转蒸发仪蒸发至近干，用10mL正己烷分三次定量转移至K-D浓缩瓶中，用氮气缓慢吹脱浓缩至0.7mL，不应将提取液浓缩至0.5mL以下，这样会影响部分目标化合物的回收率，用正己烷定容至1mL，立即将其转移至2mL样品瓶中密封，放置冰箱中低温保存。

如果样品比较干净，完成上述处理步骤后，即可上机分析，如果样品存在较多干扰分析的杂质，就要进行相应的衍生化和净化步骤(见9.4)。

9.2.6 水样体积测量

向样品瓶中加水至所做标记处，用量筒测量所用样品的体积，水样体积精确到5mL。

9.3 固相萃取法

9.3.1 水样预处理

若水样中的颗粒物较多，则先用0.45 μ m玻璃纤维微孔滤膜过滤水样，再用约10mL甲醇清洗样品瓶内壁和滤膜，并将清洗液合并到过滤后的水样中。

用量筒测量过滤后水样的体积(精确到5mL)，重新转移至样品瓶中，向样品中加入4 μ L回收率指示物，混匀，用铝箔纸密封，等待用固相萃取柱富集。

若水样中的有机质含量较高，则在固相萃取前按9.2.2所示步骤对水样进行净化处理。

9.3.2 固相萃取柱的清洗

将固相萃取柱(SDVB柱或HLB柱)安装在固相萃取装置上，分别向每个萃取柱中加入5mL二氯甲烷，不要启动真空泵，让二氯甲烷自然流出。再用5mL二氯甲烷重复上述清洗过程，清洗结束后，放掉所有的溶剂。

9.3.3 固相萃取柱的活化

对于SDVB柱，萃取柱的活化过程非常重要，会对方法的精密度和准确度产生很大影响。如果在活化的过程中萃取柱变干，应重新进行活化。而对HLB柱，可略去活化步骤。

向每个萃取柱中加入5mL甲醇，暂时关闭小柱下方的出口阀，让甲醇浸泡柱中吸附剂30s，打出口阀，让甲醇慢慢流出，在吸附剂上方暴露于空气之前，用甲醇重复上述活化步骤3次，接着再用高纯水重复上述活化步骤2次。活化结束后，加入3/4柱体积的高纯水，关闭出口阀，准备开始上样富集。从萃取柱的活化开始直到样品萃取结束，不要让萃取柱变干，即萃取柱中要始终充满溶液。

9.3.4 样品的吸附萃取

将样品(见9.3.1)通过聚四氟乙烯管线与萃取柱相连，拧紧，防止空气进入。聚四氟乙烯管线带重物端放入待测样品瓶、质量控制样品瓶及空白样品瓶的底部。打开真空泵，调节水样的流出速度约为10mL/min。在萃取结束之前，不应让萃取柱中的吸附剂变干。当所有的样品穿过萃取柱后，继续真空抽吸10min，至柱子干燥后，关闭真空泵。

吸附水样后的固相萃取柱，若不能及时洗脱，应在低温下避光保存，可减少吸附剂上目标化合物的损失。

9.3.5 萃取柱的洗脱

保持连接管线相连，打开真空歧管装置的顶部，在萃取缸中对应的固相萃取小柱下面放入收集管，调节收集管的位置，使小柱下面的连接管末端在管口以下位置，并使洗脱液沿收集管壁流下，防止洗脱液从收集管中飞溅造成损失。加5mL二氯甲烷到样品瓶中，摇晃样品瓶，清洗瓶子的内部，

打开真空泵，让二氯甲烷流过聚四氟乙烯连接管线，并让二氯甲烷浸泡萃取柱中的吸附剂 30s，在较低的真空压力下，让洗脱液慢慢滴流至收集管中，接着再用 5mL 二氯甲烷重复上述洗脱过程，然后去掉连接管线，用 5mL 的二氯甲烷洗脱萃取柱。

9.3.6 萃取液脱水

洗脱液中可能含有水分，在浓缩前应进行干燥脱水。在干净的层析柱底部放置少许玻璃棉，然后填入 (8~10) cm 高的无水硫酸钠，用二氯甲烷预淋洗无水硫酸钠柱，弃去这部分溶液，在干燥柱下方放置 K-D 浓缩瓶，将萃取柱洗脱液 (见 9.3.5) 加入干燥柱中，然后用 5mL 二氯甲烷清洗干燥柱两次，一并收集洗脱液至 K-D 浓缩瓶中。

9.3.7 浓缩定容

用氮气将 K-D 浓缩瓶中的萃取液 (见 9.3.6) 缓慢吹脱浓缩至 0.7mL 左右，加入 3mL 异丙醇，继续浓缩，最后用异丙醇定容至 1mL，立即将其转移至 2mL 样品瓶中密封，4°C 或更低温度避光保存，待测。

如果仍有干扰峰存在，可进行衍生化处理，实践证明这对分析复杂基质中的酚十分有效。

9.4 衍生化和净化

9.4.1 准确移取 1.0mL 标样或样品异丙醇萃取液 (见 9.3.7) 至玻璃反应瓶中，加入 1.0mL 衍生剂 (见 7.10)，该试剂的量足够衍生总酚含量不超过 0.3mg/mL 的溶液。

9.4.2 向溶液中加入约 3mg 碳酸钾，充分振摇反应瓶后，置于 80°C 水浴加热 4h。

9.4.3 冷却至室温后，加入 10mL 正己烷到反应瓶中充分振摇，再加 3.0mL 高纯水振摇 (若出现乳化现象，乳化层应进行再次萃取)，合并有机相后转入 K-D 浓缩瓶，氮吹浓缩至 2mL。

9.4.4 选用装有硅胶填料的层析柱或固相萃取柱对样品提取液进行净化提纯。具体净化方法应符合 SL 391 的规定。

10 气相色谱分析

10.1 毛细管色谱柱

10.1.1 毛细管色谱柱宜使用 2 根毛细管色谱柱。柱 1 作为首选的分析柱，柱 2 作为辅助柱用于样品未知色谱峰的再证实。

10.1.2 柱 1 (分析柱) 固定相为 (5% 苯基) 一甲基聚硅氧烷，膜厚 0.25 μ m，内径 0.32mm，长 30m 的熔融二氧化硅毛细管气相色谱柱或相当物。

10.1.3 柱 2 (辅助柱) 固定相为 100% 聚二甲基硅氧烷，膜厚 0.25 μ m，内径 0.32mm，长 30m 的熔融二氧化硅毛细管气相色谱柱或相当物。

10.2 气相色谱—氢火焰离子化检测器 (GC-FID) 分析条件

进样量：1 μ L。

进样方式：不分流进样。

载气 (氮气) 柱流速：2.0mL/min。

氢气流速：50mL/min。

空气流速：350mL/min。

尾吹气流速：30mL/min。

进样口温度：250°C。

检测器温度：280°C。

色谱柱升温程序：初温 80°C，保持 4min，然后以 8°C/min 程序升温至 250°C，保持 4min。

10.3 气相色谱—电子捕获检测器 (GC-ECD) 分析条件

进样量：1 μ L。

进样方式：不分流进样。

载气（氮气）柱流速：1.0mL/min。

进样口温度：250℃。

检测器温度：320℃。

柱温：初温 150℃，保持 1min，然后以 30℃/min 程序升温至 280℃，保持 4min。

尾吹气流速：60mL/min。

11 校准与数据处理

11.1 用 GC-FID 分析未衍生化酚，色谱条件如 10.2 所示，图 1 为 GC-FID 方法测定未衍生化酚类化合物的标准气相色谱图。

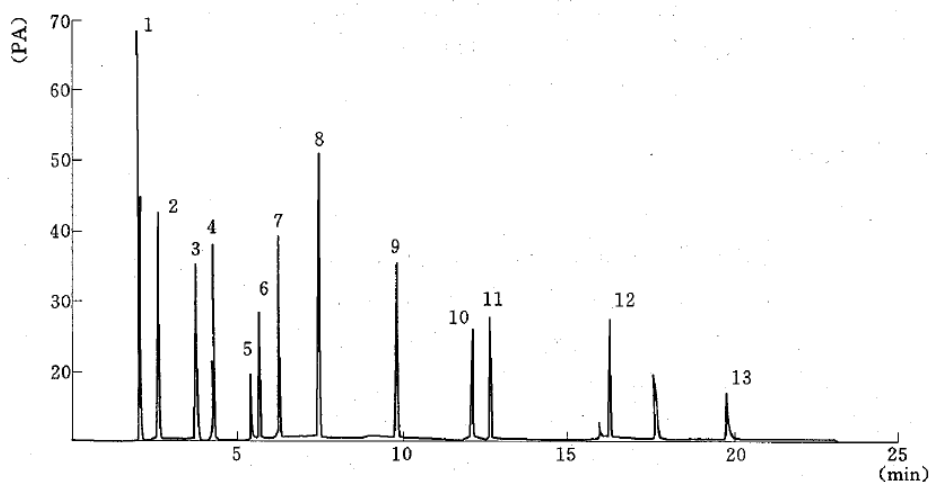


图 1 未衍生化酚类化合物的 GC-FID 气相色谱图

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

11.2 将各个浓度的标准工作溶液分别进样 1 μ L 于 GC 中，用各测定物质的峰面积（峰高）制作各待测组分的标准工作曲线。

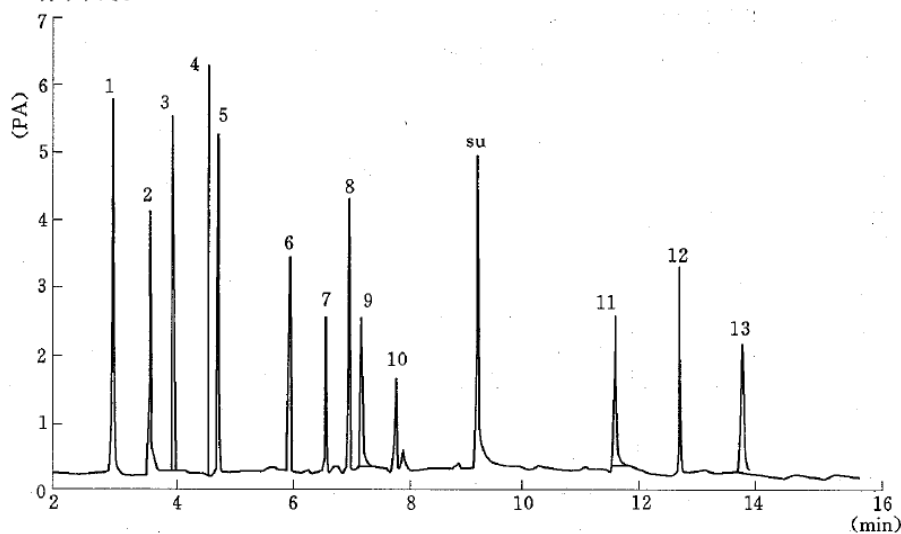


图 2 衍生化酚类化合物的 GC-ECD 气相色谱图

1—苯酚；2—2-甲基酚；3—3-甲基酚；4—2,4-二甲基苯酚；5—2-氯苯酚；6—4-氯-3-甲基苯酚；
7—2,4-二氯苯酚；8—2-硝基苯酚；9—2,4,6-三氯苯酚；10—4-硝基苯酚；11—2,4-二硝基苯酚；
12—2-甲基-4,6-二硝基苯酚；13—五氯酚；su—2,4-二溴苯酚

11.3 用 GC-ECD 分析酚衍生物，色谱条件如 10.3 所示，图 2 为 GC-ECD 方法测定衍生化酚类化合物的标准气相色谱图。

11.4 将各个浓度的标准工作溶液取 1mL 进行衍生化处理。衍生化以后，收集柱洗脱液，进样 1 μ L 进行分析，用各测定物质的峰面积（峰高）制作各待测组分的工作标准曲线。

11.5 一旦化合物被确认后，采用两点校准方法对样品中的目标化合物进行定量分析。样品中酚类化合物的原始浓度 (X_i) 按式 (1) 计算：

$$X_i = C_i \times q / (Q \times 1000) \quad (1)$$

式中：

X_i ——水样中组分 i 的浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；

C_i ——萃取浓缩液中组分 i 的检出浓度，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；

q ——萃取液浓缩后定容体积，单位为毫升 (mL)；

Q ——萃取用水样体积，单位为升 (L)。

12 质量控制与质量保证

12.1 质量控制样品

12.1.1 实验室质量控制的要求是首先证明实验室的分析能力，并在实验室例行检验中进行现场空白、实验室试剂空白、实验室加标空白、实验室样品基质加标、现场重复样和质量控制样分析，空白分析要采用平行双样测定。对于每一种目标化合物都应测定回收率、相对标准偏差 (RSD%) 和最低方法检出限 (MDL)，验证方法的准确度、精密度和灵敏度，并且对所获得数据应有数据质量文档记录。

12.1.2 每批样品应有一个现场空白，以确定样品在采样、运输、保存及分析的过程中是否受到沾污。现场空白分析值应低于方法检出限。如果测定结果表明有不可忽略的沾污，应查明污染源并将其消除，重新采样。

12.1.3 在处理样品之前，应做试剂空白，确保分析系统和玻璃器皿没有污染，每处理一批样品或更换试剂，都应进行试剂空白分析，如果试剂空白在待测物的保留时间附近出现杂峰，影响了待测物的分析，在分析之前，应找出污染原因，并将其消除。

12.1.4 配制 4 份含所有目标化合物，且浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的实验室加标空白，计算平均回收浓度 \bar{X} ($\mu\text{g/L}$) 以及回收浓度的标准偏差 (s) ($\mu\text{g/L}$)。每个参数的 s 和 \bar{X} 与精密度和准确度的评价范围比较 (见表 2)， s 和 \bar{X} 都满足要求，方可开始样品测试，如果某一个参数的 s 或 \bar{X} 超过了规定范围，则系统质控不能通过。

表 2 QC 允许标准范围

参 数	实验浓度 ($\mu\text{g/L}$)	s 限值	\bar{X} 范围 ($\mu\text{g/L}$)	R 范围 (%)
4-氯-3-甲基苯酚	100	16.6	56.7~113.4	49~122
2-氯苯酚	100	27.0	54.1~110.2	38~126
2,4-二氯苯酚	100	25.1	59.7~103.3	44~119
2,4-二甲基苯酚	100	33.3	50.4~100.0	24~118
2-甲基-4,6-二硝基苯酚	100	25.0	42.4~123.6	30~136
2,4-二硝基苯酚	100	36.0	31.7~125.1	12~145
2-硝基苯酚	100	22.5	56.6~103.8	43~117
4-硝基苯酚	100	19.0	22.7~100.0	13~110
五氯酚	100	32.4	56.7~113.5	36~134
苯酚	100	14.1	32.4~100.0	23~108
2,4,6-三氯苯酚	100	16.6	60.8~110.4	53~119

注： s = 4 个回收浓度的标准偏差，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)。
 \bar{X} = 4 次测定的平均回收浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)。
 R% = 测定的回收率。

12.1.5 实验室样品基质加标应按以下规定执行：

a) 每批不同来源样品都应做基质加标实验。样品加标浓度宜为 $100\mu\text{g/L}$ 或背景浓度的 $1\sim 5$ 倍，取其中较高的浓度为样品加标浓度。按式 (2) 计算回收率 (R)：

$$R\% = (A - B)/C \times 100 \quad (2)$$

式中：

A——加标样品检出浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；

B——样品背景浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；

C——加标浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)。

b) 每个参数回收浓度与表 2 中 QC 允许的标准范围比较，这个范围已经包括了背景值和加标浓度的误差允许范围。如果某一个 R 值落在设定的回收率范围之外，则该参数的数据不可用。

c) 如果某个参数的回收率没有达到要求，应配制含有该参数的基质加标样品进行分析。

将该参数回收率 (R_s) 与表 2 中允许的标准范围比较，如果回收率仍超出设定的范围，则该实验室对该参数的测定过程存在问题，应及时查找并纠正，未加标样品中该参数的测定值不能对外报告。

12.2 标准曲线校核

每天分析样品前，选取标准曲线的中间浓度点，进行标准曲线校核，用于评价仪器的灵敏度和线性，确认标准曲线的适用性，校核结果要符合初始标准曲线的允许标准，否则应重新绘制标准曲线。

12.3 峰拖尾因子 (PTF)

对于酚类化合物，峰拖尾是一个常见的问题，在弱酸性条件下，2, 4-二硝基苯酚、4-硝基苯酚、五氯酚和 2-甲基-4, 6-二硝基苯酚最可能发生拖尾，这些化合物在水样中的浓度为 ($5\sim 10$) $\mu\text{g/L}$ 时，峰拖尾因子一般能达到 5 或略小于 5，峰拖尾因子计算方法如图 3 所示，在仪器的连续运行过程中，每 24h 检查一次拖尾因子，看是否合格，峰拖尾因子应在 $0.6\sim 1.5$ 范围内，可用校正标准溶液、实验室加标空白或实验室基质加标检查计算峰拖尾因子。宜在不影响定量准确度的情况下，加快程序升温的速度可适当减少峰拖尾现象。峰拖尾因子大于 1.5 时，宜直接采用峰高测量。

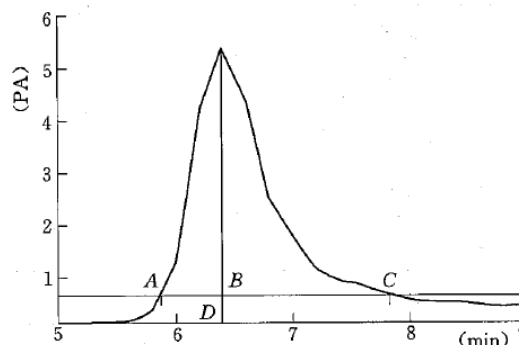


图 3 峰拖尾因子 (PTF) 计算方法示意图

注：PTF=BC/AB BD=10%峰高

13 方法的精密度、准确度和检出限

13.1 每种化合物均准备和分析 $5\sim 7$ 个加标平行空白样，其浓度 C 大概在校准曲线的低点范围，加标水平大概是噪音信号的 $3\sim 5$ 倍，按水样的操作步骤进行萃取、脱水和浓缩等前处理后，进行气相色谱分析。最低检出限按式 (3) 计算：

$$MDL = St_{(n-1, 1-\alpha=0.99)} \quad (3)$$

式中：

$t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$ ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t -分布的单边临界值 (单边 t 值)；

n ——重复分析的数目；

S —— n 次测定结果的标准偏差。

计算得到的各目标化合物方法检测限应满足式 (4) 所列条件：

$$\frac{1}{10}C < (MDL) < C \quad (4)$$

式中：

C——加标浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)。

各目标化合物方法检出限应满足式(4)要求,若不满足,说明加标浓度不合适,应重新选择加标浓度,再进行平行空白实验,以得到方法检出限。

13.2 每种化合物均准备和分析5~7个加标平行空白样,其浓度C大概在校准曲线的中间范围内。计算每个组分的测定浓度、平均浓度、精密度(相对标准偏差)和准确度(回收率)。

13.3 组织了多个实验室开展方法验证工作,不同浓度下,方法的精密度、准确度和检出限数据分别见表3、表4、表5。各实验室的方法验证结果很大程度上取决于检测人员素质、环境条件和所使用的色谱系统的特性(比如说,柱子的种类,使用寿命,检测器条件,进样器的模式和条件等),分析者应通过对加标的样品进行方法验证,来证明此方法在本实验室的可行性。

表3 GC-FID方法的方法检出限

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物名称	液液萃取法		固相萃取法(SDVB)	
	加标浓度	方法检出限	加标浓度	方法检出限
苯酚	2.0	0.53	0.5	0.35
2-氯苯酚	2.0	0.47	0.5	0.21
2-甲基苯酚	2.0	0.65	0.5	0.42
3-甲基苯酚	2.0	0.14	0.5	0.38
2-硝基苯酚	2.0	0.79	0.5	0.32
2,4-二甲基苯酚	2.0	0.54	0.5	0.18
2,4-二氯苯酚	2.0	0.49	0.5	0.15
4-氯-3-甲基苯酚	2.0	0.85	0.5	0.35
2,4,6-三氯苯酚	2.0	1.03	0.5	0.34
4-硝基苯酚	2.0	0.93	0.5	0.37
2,4-二硝基苯酚	5.0	3.75	1.0	0.63
2-甲基-4,6-二硝基苯酚	5.0	5.30	1.0	1.12
五氯酚	5.0	3.09	1.0	0.90

注:液液萃取为1L水样富集至1mL。
固相萃取为4L水样富集至1mL。

表4 GC-FID方法的精密度和准确度

化合物名称	液液萃取法			固相萃取法(SDVB)		
	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	精密度 (%)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	精密度 (%)
苯酚	5.0	52.7~85.4	7.4~21.4	1.0	57.3~62.9	6.8~15.8
2-氯苯酚	5.0	65.9~76.6	11.7~15.7	1.0	55.8~71.0	6.4~18.6
2-甲基苯酚	5.0	55.2~71.1	9.3~14.5	1.0	51.3~70.5	4.1~16.8
3-甲基苯酚	5.0	58.4~76.3	11.0~19.3	1.0	61.4~79.3	5.8~8.5
2-硝基苯酚	5.0	69.8~105.1	10.4~18.4	1.0	61.8~90.7	7.3~9.9
2,4-二甲基苯酚	5.0	69.7~83.3	8.9~13.2	1.0	73.8~100.3	7.2~10.4
2,4-二氯苯酚	5.0	59.4~86.0	8.1~22.3	1.0	69.8~95.8	7.0~15.1

表 4 (续)

化合物名称	液液萃取法			固相萃取法 (SDVB)		
	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	精密度 (%)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	精密度 (%)
4-氯-3-甲基苯酚	5.0	76.3~115.6	14.7~22.1	1.0	74.0~108.4	8.4~12.3
2, 4, 6-三氯苯酚	5.0	94.9~129.1	12.0~19.3	1.0	63.2~97.6	7.2~16.6
4-硝基苯酚	5.0	83.4~113.1	12.8~22.8	1.0	72.6~93.6	7.4~17.5
2, 4-二硝基苯酚	20.0	76.3~91.0	13.7~25.6	5.0	74.7~101.8	8.0~23.2
2-甲基-4, 6-二硝基苯酚	20.0	76.9~101.4	14.3~19.5	5.0	61.0~110.0	6.2~18.1
五氯酚	20.0	83.0~105.4	13.8~20.9	5.0	87.3~123.2	8.1~19.3

注：液液萃取为 1L 水样富集至 1mL。
固相萃取为 4L 水样富集至 1mL。

表 5 GC-ECD 衍生化方法的精密度、准确度和方法检出限 (单实验室)

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	精密度 (%)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)
苯酚	2.0	65.3	15.4	0.48
2-甲基苯酚	2.0	63.3	13.7	0.37
3-甲基苯酚	2.0	67.9	12.9	0.38
2, 4-二甲基苯酚	2.0	60.7	7.3	0.67
2-氯苯酚	2.0	77.5	12.4	0.43
4-氯-3-甲基苯酚	2.0	86.7	14.5	0.70
2, 4-二氯苯酚	2.0	81.2	13.6	0.30
2-硝基苯酚	2.0	96.1	12.2	0.44
2, 4, 6-三氯苯酚	2.0	97.3	9.1	0.46
4-硝基苯酚	2.0	102.2	10.8	0.40
2, 4-二硝基苯酚	2.0	74.1	6.9	0.39
2-甲基-4, 6-二硝基苯酚	2.0	81.9	9.1	0.53
五氯酚	2.0	82.5	7.3	0.29

注：样品前处理方法为液液萃取。

14 注意事项

14.1 水溶液中痕量的酚类化合物可附着于玻璃表面，应尽量减少样品的转移以及与玻璃表面的接触，并且要对玻璃表面进行充分的冲洗。

14.2 碱性样品清洗 (见 9.2.2) 可能会引起酚和 2, 4-二甲基酚回收率的略微下降，分析人员应引起注意。

14.3 2-硝基苯酚、4-硝基苯酚、2, 4-二硝基苯酚、2-甲基-4, 6-二硝基苯酚、五氯酚容易受到样品基质影响而引起响应值增高，导致这些化合物的回收率超过 100%。

14.4 同其他的方法化合物相比，苯酚的水溶性偏高，固相萃取过程中，容易发生穿漏，萃取时应控制好样品流速，一般来讲，较低的样品流速能降低苯酚的穿漏，保证足够的准确度和精密度。

14.5 酚类化合物及实验中所用的各种试剂均具有毒性，溴化五氟甲苯 (α -溴戊氟甲苯) 为催泪性毒气，试验人员宜减少对这些化合物的曝露，使用适当的防护设备 (如通风厨、防护服、抗溶剂手套等)，以确保试验人员安全。

14.6 实验室日常防护应符合 SL/Z 390 的规定。