

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

水质 硝基酚类的测定 气相色谱-质谱法

Water quality-Determination of nitrophenols-Gas chromatography mass
spectrometry

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	5
9 结果计算与表示.....	6
10 精密度和准确度.....	7
11 质量保证和质量控制.....	8
12 废物处理.....	9
13 注意事项.....	9
附录 A（规范性附录）检出限汇总数据.....	10
附录 B（资料性附录）精密度汇总数据.....	11
附录 C（资料性附录）准确度汇总数据.....	15

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，规范水中硝基酚类的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中硝基酚类的气相色谱-质谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，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：江苏省环境监测中心。

本标准验证单位：镇江市环境监测中心站、常州市环境监测中心站、泰州市环境监测中心站、南通市环境监测中心站、淮安市环境监测中心站和江苏省环境监测中心。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 硝基酚类的测定 气相色谱-质谱法

1 适用范围

本标准规定了测定水中硝基酚类的气相色谱-质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中 12 种硝基酚类的测定。12 种硝基酚类化合物包括：2-硝基酚、3-硝基酚、4-硝基酚、2,4-二硝基酚、2,5-二硝基酚、2,6-二硝基酚、4-甲基-2-硝基酚、3-甲基-4-硝基酚、5-甲基-2-硝基酚、3-甲基-2-硝基酚、6-甲基-2,4-二硝基酚、2,6-二甲基-4-硝基酚。其他硝基酚类化合物如果通过验证也可适用于本标准。

当取样体积为 1L 时，12 种硝基酚类化合物的方法检出限为 0.2~1.3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.8~5.0 $\mu\text{g/L}$ ，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。

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

3 方法原理

采用液液萃取或者固相萃取的方法，萃取样品中硝基酚类化合物，萃取液经脱水、浓缩、净化、定容后经气相色谱质谱仪分离、检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及不同离子丰度比定性，内标法定量。

4 干扰和消除

4.1 水样中广泛存在的酞酸酯类化合物，可能会对测定产生干扰，可适当调整仪器分析条件，使酞酸酯类化合物色谱峰与目标组分色谱峰完全分离，以去除干扰。

4.2 水样悬浮物浓度大于 1% 时，颗粒物严重降低固相萃取过滤速度或造成无法过滤，萃取效率可能因溶剂量少及过短的接触时间而降低。可使用液液萃取法进行提取。

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。

5.1 实验用水：二次蒸馏水或通过超纯水制备仪制备的无有机物水。使用前需经过空白试验检验，确认在目标化合物的保留区间内没有干扰色谱峰出现。

5.2 正己烷：农残级或相当级别。

5.3 二氯甲烷、丙酮：农残级或相当级别。

5.4 甲醇：农残级或相当级别。

5.5 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ 。

5.6 无水硫酸钠：在 300℃ 的烘箱中烘烤 4 h，转移至干燥器中冷却至室温，装入磨口瓶中，于干燥器中保存。

5.7 氯化钠：在 300℃的烘箱中烘烤 4 h，转移至干燥器中冷却至室温，装入磨口瓶中，于干燥器中保存。

5.8 盐酸溶液：1+1。

量取 50 ml 浓盐酸（5.5）加入 50 ml 实验用水（5.1）中。

5.9 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=5.0 \text{ mol/L}$ 。

称取 20.0g 氢氧化钠（NaOH），用水溶解，定容至 100 ml。

5.10 硝基酚类标准物质。

2-硝基酚、3-硝基酚、4-硝基酚、2,4-二硝基酚、2,5-二硝基酚、2,6-二硝基酚、4-甲基-2-硝基酚、3-甲基-4-硝基酚、5-甲基-2-硝基酚、3-甲基-2-硝基酚、6-甲基-2,4-二硝基酚、2,6-二甲基-4-硝基酚等硝基酚，纯度不小于 99%。也可直接购买有证标准溶液。

5.11 标准贮备溶液： $\rho=1000 \text{ mg/L}$ 。

分别称取每种硝基酚类标准物质（5.10）各 100 mg（精确至 0.1 mg），放入 100 ml 棕色容量瓶中，用少量二氯甲烷（5.3）溶解，然后用二氯甲烷（5.3）定容，混匀。该溶液在 4℃下可保存三个月。

5.12 标准中间溶液： $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

将标准物贮备溶液（5.11）用二氯甲烷（5.3）稀释至 100 mg/L，配制成混合标准中间溶液。该溶液在 4℃下可保存三个月。

5.13 内标溶液（IS）：萘-d8， $\rho=2000 \text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

使用时用二氯甲烷稀释至所需浓度。按方法在满足方法要求且不干扰目标化合物测定的前提下，也可使用其他内标。

5.14 十氟三苯基磷（DFTPP）溶液： $\rho=1000 \text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

5.15 固相萃取柱：有机聚合物吸附剂，其基体材料为聚二乙烯基苯或类似的填料，500 mg/6 ml 商品化小柱。或使用其他等效固相萃取材料。使用前需进行活化，方法如下：

将固相萃取柱置于固相萃取装置的针座圈上，用 5 ml 正己烷（5.2）浸泡 5 min 后过柱，在正己烷完全流过萃取柱后加入 5 ml 甲醇（5.4），在甲醇完全流过萃取柱后，加入 10 ml 固相萃取活化用水（5.17）过柱，最终使柱床处于湿润且上表面留有约 1 mm 液面状态备用。

5.16 固相萃取盘：有机聚合物吸附剂，其基体材料为聚二乙烯基苯或类似的填料，直径 47 mm 商品化圆盘。或使用其他等效固相萃取材料。使用前需进行活化，方法如下：

将固相萃取圆盘置于固相圆盘萃取装置上，用 5 ml 正己烷（5.2）浸泡 3 min 后过滤，在正己烷完全流过萃取柱后加入 5 ml 甲醇（5.4），在甲醇完全流过萃取盘后，加入 20 ml 固相萃取活化用水（5.17）过盘，最终使固相萃取圆盘处于湿润且上表面留有约 1 mm 液面状态备用。

5.17 固相萃取活化用水：取 500 ml 实验用水（5.1），用盐酸溶液（5.8）调节 pH=2。用时现配。

5.18 氦气：纯度为 99.999%。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱质谱仪：气相部分具有程序升温功能，毛细管分流、不分流进样口；质谱部分，电子轰击（EI）离子源，具有选择离子（SIM）扫描功能。

- 6.2 毛细管色谱柱：柱长为 30 m、内径为 0.25 mm、膜厚为 0.25 μm 的 100%甲基聚硅氧烷柱。或其他等效毛细管色谱柱。
- 6.3 固相萃取装置：柱固相萃取系统及固相圆盘萃取装置。
- 6.4 浓缩装置：氮吹仪。
- 6.5 样品瓶：1~2 L，棕色玻璃塞磨口玻璃瓶。
样品瓶在采样前用洗涤剂清洗、实验用水冲洗干净后，用甲醇冲洗、沥干。
- 6.6 三角漏斗：直径 40 mm。
- 6.7 脱脂棉：用丙酮和二氯甲烷（5.3）浸泡后，晾干备用。
- 6.8 无水硫酸钠干燥装置：在三角漏斗下部装填少量脱脂棉，内部装填 3~5 cm 厚无水硫酸钠（5.6），使用前分别用 5 ml 丙酮、5 ml 二氯甲烷（5.3）淋洗以净化干燥柱。
- 6.9 微量注射器：100 μl、50 μl、10 μl、5 μl。
- 6.10 分液漏斗：1 L 或 2 L。
- 6.11 接收管：10 ml、25 ml、50 ml 具塞刻度管。
- 6.12 分析天平：精度为 0.1 mg。
- 6.13 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集与保存

7.1.1 样品的采集

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品。用棕色玻璃样品瓶采集水样。采样时直接采集样品至满瓶；样品用盐酸溶液（5.8）调节 pH<2。水样应充满样品瓶并加盖密封。水样采集时应作全程序空白。

7.1.2 样品的保存

采集水样后应尽快分析，如不能及时分析，可在 4℃ 冷藏箱中储存，不多于 3 d。

7.2 试样的制备

较清洁水样可将样品调节 pH<2 后，进入下一步提取。若水样含较多干扰物则需要净化。

摇匀水样，用量筒量取 1000 ml 水样（可根据样品中硝基酚类含量适当减少取样量），用氢氧化钠溶液（5.12）调节水样 pH>11，倒入 2 L 分液漏斗，加入 60 ml 二氯甲烷，摇动，放出气体，再振摇萃取 3 min，静置 5~10 min，两相分层，弃去有机相。重复 3 次。将净化后的水样用盐酸溶液（5.11）调节 pH<2 待用。

7.2.1 液液萃取法

将水样（7.2.1）倒入 2 L 分液漏斗，加入约 40 g 氯化钠（5.14）至饱和，加入 5 ml 甲醇，加入 60 ml 二氯甲烷，摇动，放出气体，再振摇萃取 3 min，静置 5~10 min，两相分层，收集有机相。重复上述过程三次，合并有机相。

萃取完成后，使用无水硫酸钠脱水装置（6.10）进行脱水：将萃取液经无水硫酸钠直接过滤到浓缩器皿中，每次用少量萃取溶剂充分洗涤萃取容器，将洗涤液也倒入漏斗中，重复 3 次。最后再用少许溶剂冲洗过滤残留物，脱水后浓缩。

设置浓缩仪（6.4）温度为 30℃，用小流量氮气将提取液浓缩到 1.5~2.0 ml，用约 2 ml

二氯甲烷洗涤浓缩器管壁，再用小流量氮气浓缩至 1.5~2.0 ml。重复上述步骤三次，最后浓缩至约 0.8 ml，加入内标（5.8），定容至 1.0 ml，转移至 2 ml 棕色样品瓶中，待测。

7.2.2 固相萃取法

7.2.2.1 固相萃取小柱法

7.2.2.1.1 样品的富集

将水样（7.2.1）倒入干净样品瓶或烧杯，启动固相萃取真空系统，使水样以约 3~5 ml/min 的速率抽过活化后的萃取柱（6.5），在富集过程中要始终保持柱床上至少有 1 cm 高水样，直至所有样品均穿过萃取柱为止。当颗粒物阻塞管柱而降低流速时，增大真空抽气速率以保持流速。尽量避免让空气通过柱。水样全部通过萃取柱后，继续抽滤 10 min 将萃取柱吸附的水份彻底抽干。

7.2.2.1.2 样品的洗脱和浓缩

放入接收管（6.14），加 6 ml 二氯甲烷至柱上，浸泡 1 min 后，靠重力自然淋洗萃取柱。收集流出液至接收管中。

萃取完成后，使用无水硫酸钠脱水装置（6.10）进行脱水：将萃取液经无水硫酸钠直接过滤到浓缩器皿中，每次用少量萃取溶剂充分洗涤萃取容器，将洗涤液也倒入漏斗中，重复 3 次。最后再用少许溶剂冲洗过滤残留物，脱水后浓缩。

设置浓缩仪（6.4）温度为 30℃，用小流量氮气将提取液浓缩到 1.5~2.0 ml，用约 2 ml 二氯甲烷洗涤浓缩器管壁，再用小流量氮气浓缩至 1.5~2.0 ml。重复上述步骤三次，最后浓缩至约 0.8 ml，加入内标（5.8），定容至 1.0 ml，转移至 2 ml 棕色样品瓶中，待测。

7.2.2.2 圆盘固相萃取法

7.2.2.2.1 样品的富集

将的水样（7.2.1）倒入倒入固相萃取圆盘装置（6.3）的样品贮存槽，以 20~30 ml/min 速率尽快将样品过滤。待样品全部经过固相萃取膜后，维持真空抽气 3 分钟，以使萃取膜干燥。对颗粒物含量高的样品，可待样品中的颗粒物沉降后，先将上清液倒入样品槽内过萃取膜，当大部份上清液均已经过萃取膜后，将含沉降物的剩余样品倒入样品槽中，另以试剂水冲洗样品瓶，将冲洗液移转至样品槽，一并通过萃取膜。

7.2.2.2.2 样品的洗脱和浓缩

连接接收管（6.14），加 20 ml 二氯甲烷至圆盘膜上，浸泡 3 分钟后靠重力自然淋洗。收集流出液至接收管中。

萃取完成后，使用无水硫酸钠脱水装置（6.10）进行脱水：将萃取液经无水硫酸钠直接过滤到浓缩器皿中，每次用少量萃取溶剂充分洗涤萃取容器，将洗涤液也倒入漏斗中，重复 3 次。最后再用少许溶剂冲洗过滤残留物，脱水后浓缩。

设置浓缩仪（6.4）温度为 30℃，用小流量氮气将提取液浓缩到 1.5~2.0 ml，用约 2 ml 二氯甲烷洗涤浓缩器管壁，再用小流量氮气浓缩至 1.5~2.0 ml。重复上述步骤三次，最后浓缩至约 0.8 ml，加入内标（5.8），定容至 1.0 ml，转移至 2 ml 棕色样品瓶中，待测。

8 分析步骤

8.1 仪器分析参考条件

不同型号的气相色谱质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。本标准给出了仪器参考条件。

8.1.1 色谱参考条件

载气（氦气）流量：1.0 ml/min

进样口温度：220℃ 不分流进样（若灵敏度足够可分流进样）

柱温：采用程序升温：

初始温度 50℃（保持 5min） $\xrightarrow{8^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250℃（保持 4min）

8.1.2 质谱参考条件

四极杆：150℃ 离子源：230℃ 接口温度：260℃

质谱采集方式：选择离子扫描（SIM）模式

溶剂延迟时间：4 min

8.2 校准

8.2.1 仪器调整

取调整标准溶液 1 μl （50 ng DFTPP）直接进入色谱，根据质谱质量校准的谱图等校正质量和分辨率，进行灵敏度检查。得到的质谱图必须全部符合表中的标准。

表 1 十氟三苯基磷（DFTPP）离子丰度评价标准

质荷比 (m/z)	离子丰度标准	质荷比 (m/z)	离子丰度标准
51	198 峰（基峰）的 30-60%	199	198 峰的 5-9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10-30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于基峰的 1%
127	基峰的 40-60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于 198 峰的 1%	442	基峰或大于 198 峰的 40%
198	基峰，丰度 100%		

8.2.2 标准曲线的绘制

在仪器维修、换柱或连续校准不合格时需要重新绘制标准曲线。

取一定量的硝基酚类标准中间液（5.7），根据样品浓度范围配制成合适的 5 ~ 6 点标准系列。如：可配置为 3.0、5.0、10.0、20.0、50.0、80.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 系列标准溶液，加入内标溶液（5.8），使内标浓度为 5.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

将系列标准溶液按浓度由低至高的顺序，各进样 1 微升进气相色谱仪进行分析，计算各个待测物及替代标准物在各个浓度标样中的相对响应因子 RF 及平均相对响应因子 \overline{RF} ，并计算其标准偏差 SD 和相对标准偏差 RSD：

校准曲线 5 个点的每个化合物要计算响应因子（RF）值，RF 按照公式（1）进行计算：

$$RF = \frac{A_x}{A_{IS}} \times \frac{\rho_{IS}}{\rho_x} \quad (1)$$

式中： A_x —目标化合物特征离子峰面积；

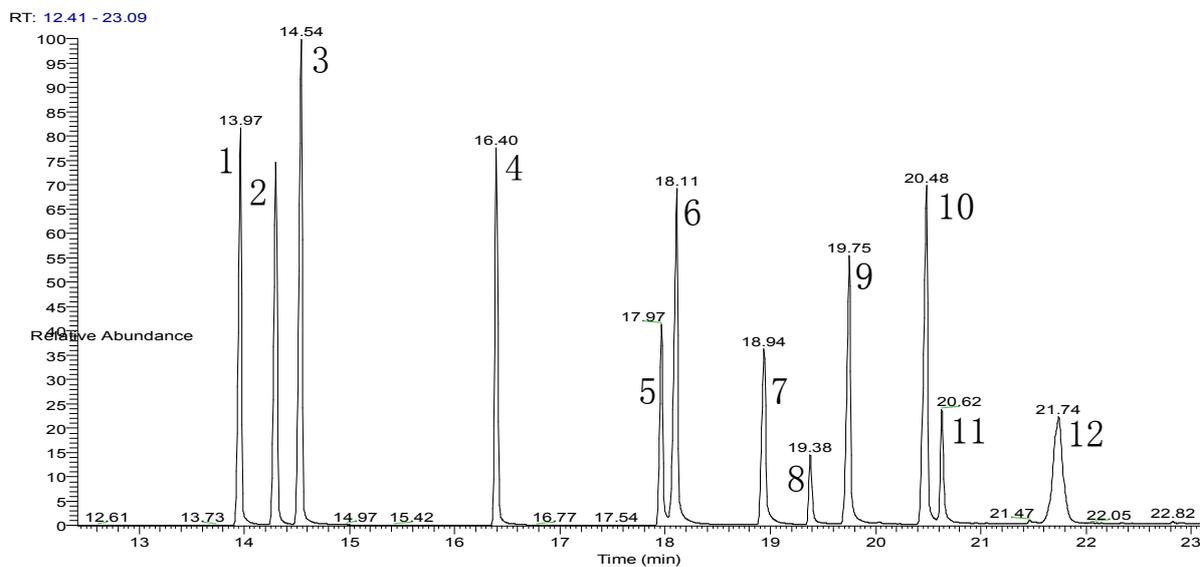
A_{IS} —化合物特征离子峰面积；

ρ_{IS} —内标化合物浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

ρ_x —化合物的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

8.2.3 标准色谱图

在本标准规定的条件下分析测定 12 中硝基酚类化合物，标准色谱图见图 1。



1、3-甲基-2-硝基酚；2、4-甲基-2-硝基酚；3、5-甲基-2-硝基酚；4、2-硝基酚；5、2,5-二硝基酚；6、3-硝基酚；7、4-硝基酚；8、2,4-二硝基酚；9、3-甲基-4-硝基酚；10、2,6-二甲基-4-硝基酚；11、2,6-二硝基酚；12、6-甲基-2,4-二硝基酚。

图 1 12 种硝基酚类化合物标准色谱图

8.3 测定

将制备好的试样（7.2），按照仪器参考条件（8.1）进行测定。

8.4 空白试验

将制备好的空白试样，按照仪器参考条件（8.1）进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 目标化合物的定性分析

目标化合物的定性主要是通过目标组分的保留时间和产生主要离子的质荷比(M/Z)定性。判定样品中是否有目标化合物存在，不仅要符合保留时间和分子离子峰（或定量目标离子峰）与标准品匹配，同时还必须满足样品中该目标化合物的其它另外 2-3 个主要碎片离子峰的绝对丰度与分子离子峰（或定量目标离子峰）绝对丰度的百分比与标准品吻合度在质量控制规定的范围内（不超过±15%）。

9.2 目标化合物的定量分析

定量采用内标法定量，在能够保证准确性检出目标化合物时，用选择离子（SIM）采集定量。目标化合物定量离子及辅助定量离子见表 2。

表 2 目标化合物名称及定量离子

化合物名称	英文名	CAS 号	定量离子	辅助定量离子
2-硝基酚	2-Nitrophenol	88-75-5	139	109,65
3-硝基酚	3-Nitrophenol	554-84-7	139	93,65

4-硝基酚	4-Nitrophenol	100-02-1	139	109,65
2,4-二硝基酚	2,4-Dinitrophenol	51-28-5	184	154,63,107
2,5-二硝基酚	2,5-Dinitrophenol	329-71-5	184	63,53
2,6-二硝基酚	2,6-Dinitrophenol	573-56-8	184	126,63
4-甲基-2-硝基酚	4-Methyl-2-nitrophenol	119-33-5	153	154,77
3-甲基-4-硝基酚	3-Methyl-4-nitrophenol	2581-34-2	136	153,77
5-甲基-2-硝基酚	5-Methyl-2-nitrophenol	700-38-9	153	123,77
3-甲基-2-硝基酚	3-Methyl-2-nitrophenol	4920-77-8	136	153,77
6-甲基-2,4-二硝基酚	6-Methyl-2,4-Dinitrophenol	534-52-1	198	105,121,51
2,6-二甲基-4-硝基酚	2,6-Dimethyl-4-nitrophenol	2423-71-4	167	91,77,137

9.3 计算

样品中硝基酚的含量 ($\mu\text{g/L}$), 按照公式 (2) 进行计算

$$\text{目标化合物浓度}(\mu\text{g/L}) = \frac{A_x}{A_{IS}} \times \frac{\rho_{IS}}{RF} \times V_{ex} \times \frac{DF}{V_0} \quad (2)$$

式中: A_x —目标化合物特征离子峰面积;

A_{IS} —化合物特征离子峰面积;

ρ_{IS} —内标化合物浓度, $\mu\text{g/L}$;

V_{ex} —样品提取液体积, ml;

DF —稀释倍数;

V_0 —水样取样体积, L;

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对三种不同含量水平的统一样品进行了测定。实验室内相对标准偏差分别为: 其中浓度为 $5.0 \mu\text{g/L}$ 样品, 液液萃取精密密度为 $3.1\% \sim 13.6\%$, 柱固相萃取精密密度为 $1.7\% \sim 15.3\%$, 圆盘固相萃取精密密度为 $0.4\% \sim 14.9\%$; 浓度为 $15.0 \mu\text{g/L}$ 样品, 液液萃取精密密度为 $0.7\% \sim 12.0\%$, 柱固相萃取精密密度为 $0.7\% \sim 7.6\%$, 圆盘固相萃取精密密度为 $0.8\% \sim 7.6\%$; 浓度为 $50.0 \mu\text{g/L}$ 样品, 液液萃取精密密度为 $0.4\% \sim 3.0\%$, 柱固相萃取精密密度为 $0.4\% \sim 3.0\%$, 圆盘固相萃取精密密度为 $0.4\% \sim 2.6\%$;

实验室间相对标准偏差分别为: 浓度为 $5.0 \mu\text{g/L}$ 样品, 液液萃取精密密度为 $0.8\% \sim 6.3\%$, 柱固相萃取精密密度为 $1.3\% \sim 5.6\%$, 圆盘固相萃取精密密度为 $1.2\% \sim 7.1\%$; 浓度为 $15.0 \mu\text{g/L}$ 样品, 液液萃取精密密度为 $0.7\% \sim 2.4\%$, 柱固相萃取精密密度为 $1.0\% \sim 3.8\%$, 圆盘固相萃取精密密度为 $0.7\% \sim 1.9\%$; 浓度为 $50.0 \mu\text{g/L}$ 样品, 液液萃取精密密度为 $0.5\% \sim 1.8\%$, 柱固相萃取精密密度为 $0.5\% \sim 1.8\%$, 圆盘固相萃取精密密度为 $0.5\% \sim 1.3\%$

重复性限为: 浓度为 $5.0 \mu\text{g/L}$ 样品, 液液萃取 $0.71\mu\text{g/L} \sim 1.44\mu\text{g/L}$; 柱固相萃取 $0.70\mu\text{g/L} \sim 1.54\mu\text{g/L}$; 圆盘固相萃取 $0.89\mu\text{g/L} \sim 1.49\mu\text{g/L}$; 浓度为 $15.0 \mu\text{g/L}$ 样品, 液液萃取 $1.01\mu\text{g/L} \sim 2.83\mu\text{g/L}$; 柱固相萃取 $0.57\mu\text{g/L} \sim 2.23\mu\text{g/L}$; 圆盘固相萃取 $1.46\mu\text{g/L} \sim 2.30\mu\text{g/L}$; 浓度为 $50.0 \mu\text{g/L}$ 样品, 液液萃取 $1.62\mu\text{g/L} \sim 2.67\mu\text{g/L}$; 柱固相萃取 $1.62\mu\text{g/L} \sim 2.67\mu\text{g/L}$; 圆盘固相萃取 $1.60\mu\text{g/L} \sim$

2.96 $\mu\text{g/L}$ 。

再现性限为：浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 样品，液液萃取 0.77 $\mu\text{g/L}$ ~1.55 $\mu\text{g/L}$ ；柱固相萃取 0.78 $\mu\text{g/L}$ ~1.64 $\mu\text{g/L}$ ；圆盘固相萃 0.89 $\mu\text{g/L}$ ~1.65 $\mu\text{g/L}$ ；浓度为 15.0 $\mu\text{g/L}$ 样品，液液萃取 1.11 $\mu\text{g/L}$ ~2.89 $\mu\text{g/L}$ ；柱固相萃取 0.87 $\mu\text{g/L}$ ~2.32 $\mu\text{g/L}$ ；圆盘固相萃 1.49 $\mu\text{g/L}$ ~2.43 $\mu\text{g/L}$ ；浓度为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 样品，液液萃取 1.69 $\mu\text{g/L}$ ~3.08 $\mu\text{g/L}$ ；柱固相萃取 1.69 $\mu\text{g/L}$ ~3.08 $\mu\text{g/L}$ ；圆盘固相萃 1.75 $\mu\text{g/L}$ ~3.19 $\mu\text{g/L}$ 。

10.2 准确度

六家实验室对三种不同类型实际样品，进行加标回收测定，加标回收率分别为：液液萃取 69.8%~81.4%；柱固相萃取 70.1%~85.6%；圆盘固相萃 71.4%~84.4%。

精密度和准确度汇总数据见附录 B。

11 质量保证和质量控制

11.1 校准曲线

若校准曲线目标化合物 RF 的相对标准偏差（RSD）小于等于 20%，可以用 5 个浓度 RF 值的均值即平均响应因子（ \overline{RF} ）来作定量。若目标化合物 RF 的相对标准偏差（RSD）大于 20%，需要检查系统稳定性，更换色谱柱或采取其他措施，然后重新绘制校准曲线。

11.2 仪器性能检查

在仪器调谐通过后，进行十氟三苯基磷（DFTPP）检查，通过后方可进行样品分析。

11.3 连续校准

在仪器运行期间，需要用校准曲线的一个浓度点进行连续校准，其目的是评价仪器的灵敏度和线性。

连续校准每 12 小时分析 1 次。计算连续校准与最近一次初始校准曲线的百分偏差，每个目标化合物的百分偏差低于前一次校准的 20% 以上。如果连续分析几个连续校准都不能达到允许标准，就要重新绘制校准曲线。

同时计算连续校准中 4-硝基酚、2,4-二硝基酚的响应因子(RF)，它们的 RF 应不低于 0.05。如不能满足，应检查气相色谱系统进样口、色谱柱是否有污染或活性点，检查标样是否有降解。并重新绘制校准曲线。

11.4 空白分析

每次分析至少做一个试剂空白和全程序空白。以检查可能存在的干扰。

用实验用水作为空白样品，按照与样品分析相同的操作步骤进行样品制备、前处理及仪器分析，全程序空白应每批样品（1 批中最多有 20 个样品）做一个，前处理条件或试剂变化时均要重新做全程序空白，全程序空白中检出每个目标化合物的浓度不得超过方法的检出限。

11.5 样品分析

刚从冰箱中取出的样品萃取液应放置至室温后方可进样。如果样品浓度范围超过校准曲线范围，要立即分析一个空白样，以确保无残留污染。同时应将原样品重新取样前处理分析。

11.6 内标物保留时间与响应值：

样品中内标物的保留时间与相关的连续校准标样中内标物保留时间的偏差不大于 0.5min；且样品内标物响应值必须在相关的连续校准标样中内标物响应值的 50% 至 200% 之间。

11.7 基体加标

每批样品（每 20 个样品）须做 1 对基体加标样，加标浓度为原样品浓度的 1-5 倍或曲线中间浓度点，加标样与原样品在完全相同的测试条件下进行分析。

11.8 固相萃取柱、固相萃取圆盘性能检查

在应用本方法进行实际样品提取前，必须用所使用的固相萃取柱或固相萃取圆盘来验证目标分析物的定量回收率。回收率控制在 85%~115%。

不同批次固相萃取商业小柱或圆盘的效率会有差别，对每个单独批次必须至少抽一个小柱进行核验，并且，对于同批次小柱至少每 100 个应抽检一个。只有加入的目标化合物能在规定的回收率范围内定量回收的批次小柱才能用于样品提取。

12 废物处理

12.1 硝基酚类属于有毒、有害有机物，实验过程中所有使用过的标准物质不能随意倾倒，应专门留存，交由有处理资质的有机废物处理公司进行处理。

12.2 实验操作过程使用的有机溶剂废液，交由有处理资质的有机废物处理公司进行处理。

13 注意事项

13.1 硝基酚类属于持久性有机物，实验操作时分析人员应注意避免直接接触而对健康造成的伤害。

13.2 实验操作过程使用的有机溶剂具有较强的挥发性，应在通风橱内进行操作。

附录A

（规范性附录）

检出限汇总数据

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	液液萃取		柱固相萃取		圆盘固相萃取	
		检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)

1	2-硝基酚	1.2	4.8	0.5	1.9	0.5	2.1
2	3-硝基酚	1.1	4.5	0.3	1.1	0.7	2.7
3	4-硝基酚	1.3	5.0	0.2	0.8	0.7	3.0
4	2,4-二硝基酚	0.7	2.7	0.2	0.8	0.8	3.3
5	2,5-二硝基酚	1.0	3.9	0.2	0.8	0.8	3.3
6	2,6-二硝基酚	0.8	3.2	0.2	0.7	0.9	3.6
7	4-甲基-2-硝基酚	0.8	3.1	0.2	0.8	0.5	1.9
8	3-甲基-4-硝基酚	0.7	2.7	0.2	0.8	0.5	2.1
9	5-甲基-2-硝基酚	0.7	2.7	0.2	0.8	0.5	2.1
10	3-甲基-2-硝基酚	0.7	2.8	0.2	0.8	0.6	2.4
11	6-甲基-2,4-二硝基酚	0.5	2.0	0.2	0.8	0.9	3.6
12	2,6-二甲基-4-硝基酚	0.8	3.2	0.2	0.9	0.5	2.1

附录B
(资料性附录)
方法精密度汇总数据

表B.1 方法的精密度—液液萃取

化合物名称	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下 限 ($\mu\text{g/L}$)	精密度统计结果					
			加标 水平	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)	再现性 限 R ($\mu\text{g/L}$)
2-硝基酚	1.2	4.8	1	4.4	4.2~6.6	3.8	0.71	0.80
			2	14.4	2.2~5.2	1.1	1.46	1.51
			3	49.0	1.0~1.9	0.9	1.97	2.16
3-硝基酚	1.1	4.5	1	4.7	6.0~9.4	3.5	1.01	1.03
			2	14.5	1.4~7.0	1.3	1.59	1.63
			3	49.3	0.6~3.0	0.7	2.67	2.72
4-硝基酚	1.3	5.0	1	4.6	5.2~10.2	6.3	1.05	1.26
			2	14.3	3.4~6.3	0.8	1.75	1.86
			3	49.5	0.6~1.9	0.6	1.62	1.69
2,4-二硝基酚	0.7	2.7	1	4.6	4.2~11.3	5.2	0.86	1.03
			2	14.6	0.7~3.9	1.5	1.01	1.11
			3	48.9	0.8~2.0	0.8	2.16	2.27
2,5-二硝基酚	1.0	3.9	1	4.5	4.2~8.9	6.2	0.79	1.06
			2	14.9	1.6~5.3	2.2	1.40	1.56
			3	49.1	0.6~2.5	1.1	2.05	2.42
2,6-二硝基酚	0.8	3.2	1	4.6	3.7~7.5	3.0	0.73	0.77
			2	15.1	1.6~5.0	1.3	1.58	1.62
			3	49.1	0.9~1.8	0.9	2.01	2.21
4-甲基-2-硝基酚	0.8	3.1	1	4.9	7.8~11.0	6.0	1.28	1.43
			2	14.6	3.4~12.0	2.4	2.83	2.89
			3	49.4	0.4~2.4	1.0	1.72	2.07
3-甲基-4-硝基酚	0.7	2.7	1	4.7	3.6~7.8	5.9	0.86	1.10
			2	14.4	2.2~9.0	0.7	1.94	2.08
			3	49.0	0.5~2.3	1.1	2.17	2.46
5-甲基-2-硝基酚	0.7	2.7	1	4.6	3.1~12.4	2.6	1.00	1.03
			2	14.5	1.0~6.3	1.7	1.49	1.53
			3	48.8	0.7~2.1	1.8	1.96	3.08
3-甲基-2-硝基酚	0.7	2.8	1	4.6	8.0~13.6	0.8	1.44	1.55
			2	14.3	2.4~5.0	1.4	1.58	1.61
			3	48.6	1.3~2.2	0.5	2.65	2.77
6-甲基-2,4-二硝基酚	0.5	2.0	1	4.5	6.5~11.8	2.1	1.17	1.24
			2	14.5	1.0~7.9	1.7	1.53	1.56
			3	49.0	0.4~2.2	1.2	2.11	2.51

2,6-二甲基-4-硝基酚	0.8	3.2	1	4.5	6.2~11.8	2.0	1.06	1.12
			2	14.6	2.1~4.6	1.5	1.34	1.36
			3	48.7	0.6~2.1	1.3	1.95	2.54

表B.2 方法的精密度—柱固相萃取

化合物名称	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下 限 ($\mu\text{g/L}$)	精密度统计结果					
			加标 水平	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)	再现性 限 R ($\mu\text{g/L}$)
2-硝基酚	0.5	1.9	1	4.5	6.5~12.3	1.8	1.18	1.25
			2	14.4	2.4~7.0	1.3	1.85	1.93
			3	49.0	1.0~1.9	0.9	1.97	2.16
3-硝基酚	0.3	1.1	1	4.6	8.7~13.5	3.4	1.34	1.38
			2	14.7	2.6~4.4	1.5	1.47	1.48
			3	49.3	0.6~3.0	0.7	2.67	2.72
4-硝基酚	0.2	0.8	1	4.3	9.6~15.3	4.5	1.28	1.28
			2	14.5	2.4~5.2	1.8	1.44	1.51
			3	49.5	0.6~1.9	0.6	1.62	1.69
2,4-二硝基酚	0.2	0.8	1	4.5	4.2~11.1	4.1	0.95	1.01
			2	14.5	0.9~3.5	1.8	1.14	1.26
			3	48.9	0.8~2.0	0.8	2.16	2.27
2,5-二硝基酚	0.2	0.8	1	4.6	5.5~9.8	2.3	0.92	0.95
			2	14.6	0.9~5.8	3.8	1.66	2.16
			3	49.1	0.6~2.5	1.1	2.05	2.42
2,6-二硝基酚	0.2	0.8	1	4.7	7.9~14.2	2.1	1.54	1.64
			2	14.6	0.6~7.1	2.2	1.69	1.79
			3	49.1	0.9~1.8	0.9	2.01	2.21
4-甲基-2-硝基酚	0.2	0.7	1	4.5	4.4~10.3	3.0	0.95	0.96
			2	15.2	1.3~3.9	1.0	1.10	1.11
			3	49.4	0.4~2.4	1.0	1.72	2.07
3-甲基-4-硝基酚	0.2	0.8	1	4.5	5.8~10.5	2.6	0.93	0.94
			2	14.5	0.8~5.5	1.8	1.30	1.39
			3	49.0	0.5~2.3	1.1	2.17	2.46
5-甲基-2-硝基酚	0.2	0.8	1	4.4	3.0~7.8	1.3	0.74	0.78
			2	14.6	2.4~7.6	1.6	2.23	2.32
			3	48.8	0.7~2.1	1.8	1.96	3.08
3-甲基-2-硝基酚	0.2	0.8	1	4.5	1.7~9.7	5.0	0.70	0.89
			2	14.3	1.0~6.4	1.0	1.64	1.73
			3	48.6	1.3~2.2	0.5	2.65	2.77
6-甲基-2,4-二硝基酚	0.2	0.8	1	4.4	1.8~11.4	5.6	0.89	1.06
			2	14.5	0.8~2.2	1.7	0.57	0.87
			3	49.0	0.4~2.2	1.2	2.11	2.51
2,6-二甲基-4-硝基酚	0.2	0.9	1	4.6	3.2~11.1	3.2	1.00	1.00
			2	14.4	0.7~5.2	1.9	1.28	1.39
			3	48.7	0.6~2.1	1.3	1.95	2.54

表B.3 方法的精密度—圆盘固相萃取

化合物名称	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下 限 ($\mu\text{g/L}$)	精密度统计结果					
			加标 水平	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)	再现性 限 R ($\mu\text{g/L}$)
2-硝基酚	0.5	2.1	1	4.7	5.7~8.7	2.7	0.89	0.89
			2	14.4	3.9~7.5	1.0	2.01	2.13
			3	49.2	0.9~2.2	0.9	2.17	2.35
3-硝基酚	0.7	2.7	1	4.7	4.3~9.5	5.5	0.94	1.13
			2	14.6	0.9~5.6	1.6	1.76	1.78
			3	48.9	1.3~2.1	1.3	2.47	2.89
4-硝基酚	0.7	3.0	1	4.6	4.4~11.4	5.7	1.01	1.18
			2	14.5	1.8~5.0	0.9	1.54	1.62
			3	48.7	1.4~2.2	0.7	2.68	2.72
2,4-二硝基酚	0.8	3.3	1	4.7	8.1~14	7.1	1.49	1.65
			2	14.5	2.4~6.8	0.7	1.59	1.70
			3	49.1	0.6~2.5	1.1	2.05	2.42
2,5-二硝基酚	0.8	3.3	1	4.5	7.0~11.3	3.0	1.13	1.15
			2	14.4	0.8~5.5	1.8	1.55	1.59
			3	49.1	0.9~1.8	0.9	2.01	2.21
2,6-二硝基酚	0.9	3.6	1	4.5	7.7~11.4	1.3	1.21	1.30
			2	14.6	2.4~6.2	1.9	1.61	1.66
			3	48.7	0.4~2.5	1.0	2.40	2.59
4-甲基-2-硝基酚	0.5	1.9	1	4.7	4.4~9.8	3.8	0.99	1.04
			2	14.3	2.4~6.2	1.6	1.64	1.65
			3	48.6	1.1~2.3	1.0	2.46	2.62
3-甲基-4-硝基酚	0.5	2.1	1	4.6	4.3~10.6	4.5	1.05	1.12
			2	14.6	3.0~7.6	1.2	2.30	2.43
			3	49.4	0.8~1.8	0.7	1.60	1.75
5-甲基-2-硝基酚	0.5	2.1	1	4.5	4.2~11.3	4.3	1.00	1.06
			2	14.4	1.0~6.4	1.6	1.46	1.49
			3	48.7	1.4~2.6	0.5	2.58	2.69
3-甲基-2-硝基酚	0.6	2.4	1	4.6	4.2~13.3	5.7	0.98	1.16
			2	15.0	0.8~5.3	1.2	1.52	1.56
			3	48.8	0.5~2.9	1.2	2.96	3.19
6-甲基-2,4-二硝基酚	0.9	3.6	1	4.5	5.0~9.3	1.2	1.02	1.09
			2	14.7	1.7~5.4	1.9	1.88	1.88
			3	48.7	1.0~2.2	0.7	2.04	2.08
2,6-二甲基-4-硝基酚	0.5	2.1	1	4.3	2.3~14.9	3.0	1.13	1.17
			2	14.4	0.8~8.9	1.1	2.01	2.12
			3	49.8	0.5~1.6	0.6	1.93	1.97

附录C
(资料性附录)
准确度汇总数据

表C.1 方法的准确度—液液萃取

化合物名称	样品类型	加标水平	$\overline{P\%}$	S_p^-	$\overline{p\%} \pm 2 S_p^-$
2-硝基酚	地表水	4	79.0	1.6	79.0 ± 3.2
	地下水	4	80.6	1.3	80.6 ± 2.6
	城市污水	4	77.9	1.0	77.9 ± 2.1
3-硝基酚	地表水	4	71.9	1.7	71.9 ± 3.3
	地下水	4	76.8	1.1	76.8 ± 2.3
	城市污水	4	76.1	1.0	76.1 ± 2.0
4-硝基酚	地表水	4	70.1	1.3	70.1 ± 2.6
	地下水	4	78.9	2.2	78.9 ± 4.4
	城市污水	4	79.4	1.2	79.4 ± 2.4
2,4-二硝基酚	地表水	4	76.3	1.2	76.3 ± 2.5
	地下水	4	77.7	2.8	77.7 ± 5.5
	城市污水	4	80.2	1.6	80.2 ± 3.1
2,5-二硝基酚	地表水	4	71.6	2.8	71.6 ± 5.5
	地下水	4	78.3	3.4	78.3 ± 6.7
	城市污水	4	79.6	2.1	79.6 ± 4.3
2,6-二硝基酚	地表水	4	71.1	3.2	71.1 ± 6.3
	地下水	4	81.4	1.5	81.4 ± 3.1
	城市污水	4	81.2	1.1	81.2 ± 2.3
4-甲基-2-硝基酚	地表水	4	74.3	1.7	74.3 ± 3.5
	地下水	4	77.4	2.8	77.4 ± 5.7
	城市污水	4	74.2	2.7	74.2 ± 5.3
3-甲基-4-硝基酚	地表水	4	71.4	1.6	71.4 ± 3.2
	地下水	4	77.4	1.3	77.4 ± 2.6
	城市污水	4	71.9	1.7	71.9 ± 3.3
5-甲基-2-硝基酚	地表水	4	69.8	1.9	69.8 ± 3.8
	地下水	4	69.8	1.4	69.8 ± 2.9
	城市污水	4	70.1	2.1	70.1 ± 4.3
3-甲基-2-硝基酚	地表水	4	73.8	2.4	73.8 ± 4.9
	地下水	4	77.7	3.3	77.7 ± 6.7
	城市污水	4	68.7	1.1	68.7 ± 2.3
6-甲基-2,4-二硝基酚	地表水	4	75.9	1.5	75.9 ± 3.0
	地下水	4	80.7	1.4	80.7 ± 2.8
	城市污水	4	77.1	1.9	77.1 ± 3.7
2,6-二甲基-4-硝基酚	地表水	4	73.1	1.6	73.1 ± 3.2
	地下水	4	78.7	3.0	78.7 ± 6.0
	城市污水	4	74.0	1.9	74.0 ± 3.8

表C.2 方法的准确度—柱固相萃取

化合物名称	样品类型	加标水平	$\overline{P\%}$	S_p^-	$\overline{p\%} \pm 2S_p^-$
2-硝基酚	地表水	4	76.6	1.4	76.6 ± 2.8
	地下水	4	71.4	2.7	71.4 ± 5.4
	城市污水	4	80.0	2.1	80.0 ± 4.1
3-硝基酚	地表水	4	76.1	1.0	76.1 ± 2.0
	地下水	4	70.6	2.1	70.6 ± 4.3
	城市污水	4	70.1	1.0	70.1 ± 2.0
4-硝基酚	地表水	4	81.1	1.2	81.1 ± 2.3
	地下水	4	71.7	1.7	71.7 ± 3.5
	城市污水	4	70.9	4.0	70.9 ± 7.9
2,4-二硝基酚	地表水	4	78.3	2.2	78.3 ± 4.4
	地下水	4	75.9	1.0	75.9 ± 2.0
	城市污水	4	73.8	2.1	73.8 ± 4.1
2,5-二硝基酚	地表水	4	75.2	1.8	75.2 ± 3.5
	地下水	4	76.9	2.6	76.9 ± 5.2
	城市污水	4	76.6	1.1	76.6 ± 2.3
2,6-二硝基酚	地表水	4	78.6	2.3	78.6 ± 4.6
	地下水	4	72.1	1.1	72.1 ± 2.3
	城市污水	4	76.8	1.0	76.8 ± 2.0
4-甲基-2-硝基酚	地表水	4	77.7	2.1	77.7 ± 4.2
	地下水	4	76.1	1.5	76.1 ± 3.1
	城市污水	4	81.4	1.3	81.4 ± 2.5
3-甲基-4-硝基酚	地表水	4	80.4	2.6	80.4 ± 5.1
	地下水	4	76.9	1.4	76.9 ± 2.9
	城市污水	4	82.3	1.2	82.3 ± 2.5
5-甲基-2-硝基酚	地表水	4	78.2	2.7	78.2 ± 5.4
	地下水	4	74.9	1.4	74.9 ± 2.9
	城市污水	4	82.9	1.4	82.9 ± 2.8
3-甲基-2-硝基酚	地表水	4	76.9	2.8	76.9 ± 5.5
	地下水	4	72.1	1.4	72.1 ± 2.8
	城市污水	4	78.5	2.0	78.5 ± 3.9
6-甲基-2,4-二硝基酚	地表水	4	77.3	0.9	77.3 ± 1.9
	地下水	4	74.2	1.7	74.2 ± 3.4
	城市污水	4	81.7	1.6	81.7 ± 3.2
2,6-二甲基-4-硝基酚	地表水	4	79.1	2.2	79.1 ± 4.4
	地下水	4	76.4	2.8	76.4 ± 5.5
	城市污水	4	85.6	1.4	85.6 ± 2.8

表C.3 方法的准确度—圆盘固相萃取

化合物名称	样品类型	加标水平	$\overline{P\%}$	S_p^-	$\overline{p\%} \pm 2S_p^-$
2-硝基酚	地表水	4	78.4	2.5	78.4 ± 5.0
	地下水	4	81.4	1.4	81.4 ± 2.7
	城市污水	4	84.4	2.0	84.4 ± 3.9
3-硝基酚	地表水	4	76.1	1.0	76.1 ± 2.0
	地下水	4	76.8	2.1	76.8 ± 4.3
	城市污水	4	81.6	1.4	81.6 ± 2.9
4-硝基酚	地表水	4	77.0	1.9	77.0 ± 3.8
	地下水	4	76.8	2.1	76.8 ± 4.3
	城市污水	4	77.6	1.9	77.6 ± 3.7
2,4-二硝基酚	地表水	4	78.8	3.3	78.8 ± 6.5
	地下水	4	77.2	1.1	77.2 ± 2.3
	城市污水	4	77.4	0.8	77.4 ± 1.5
2,5-二硝基酚	地表水	4	79.7	1.8	79.7 ± 3.7
	地下水	4	78.4	2.3	78.4 ± 4.6
	城市污水	4	81.8	0.5	81.8 ± 1.1
2,6-二硝基酚	地表水	4	77.1	2.0	77.1 ± 4.0
	地下水	4	81.4	1.7	81.4 ± 3.3
	城市污水	4	78.3	1.6	78.3 ± 3.1
4-甲基-2-硝基酚	地表水	4	76.8	2.1	76.8 ± 4.3
	地下水	4	80.9	0.9	80.9 ± 1.8
	城市污水	4	82.0	2.8	82.0 ± 5.7
3-甲基-4-硝基酚	地表水	4	72.6	1.5	72.6 ± 3.1
	地下水	4	77.9	1.9	77.9 ± 3.8
	城市污水	4	80.9	1.7	80.9 ± 3.4
5-甲基-2-硝基酚	地表水	4	76.1	2.5	76.1 ± 5.0
	地下水	4	77.4	2.1	77.4 ± 4.3
	城市污水	4	82.8	1.0	82.8 ± 2.0
3-甲基-2-硝基酚	地表水	4	77.9	2.5	77.9 ± 5.0
	地下水	4	79.2	2.5	79.2 ± 5.0
	城市污水	4	78.3	1.9	78.3 ± 3.9
6-甲基-2,4-二硝基酚	地表水	4	71.4	0.8	71.4 ± 1.6
	地下水	4	76.1	1.0	76.1 ± 2.0
	城市污水	4	76.8	1.4	76.8 ± 2.7
2,6-二甲基-4-硝基酚	地表水	4	75.1	1.4	75.1 ± 2.8
	地下水	4	76.7	2.7	76.7 ± 5.4
	城市污水	4	83.1	1.9	83.1 ± 3.7