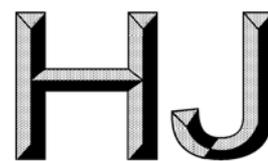


附件 2



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□□□-20□□

水质 酚类化合物的测定 气相色谱/质谱法

Water quality-Determination of Phenols by gas chromatography/mass
spectrometry

(征求意见稿)

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□实施

发布

环 境 保 护 部

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 方法原理.....	1
3 干扰及消除.....	1
4 试剂和材料.....	1
5. 仪器和设备.....	3
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	4
8 结果计算及表示.....	7
9 精密度和准确度.....	7
10 质量保证和控制.....	7
11 废弃物的处理.....	8
12 注意事项.....	8
附录 A（资料性附录） 方法的检出限和测定下限.....	9
附录 B（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	10

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水土保持法》，保护环境，保障人体健康，规范水和废水中酚类化合物的监测方法，制定本标准。

本标准规定了水和废水中酚类化合物的气相色谱/质谱测定方法。

本标准首次发布。

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、环境保护部环境标准研究所。

本标准验证单位：泰州市环境监测中心站、南京市环境监测中心站、重庆市环境监测中心站、大连市环境监测中心、国家环境保护部南京环境科学研究所和河南省环境监测中心站。

本标准环境保护部 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□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 气相色谱/质谱法

1 适用范围

本标准规定了采用液液萃取或固相萃取-衍生化气相色谱/质谱法对水中酚类化合物进行测定的方法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中苯酚、2-氯苯酚、4-氯苯酚、五氯酚、2,4-二氯苯酚、2,6-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、2,4,5-三氯苯酚、2,3,4,6-四氯苯酚、4-硝基酚、2-甲基酚、3-甲基酚、4-甲基酚、2,4-二甲基酚 14 种酚类化合物的测定。

当取样体积为 250ml 时，本方法的检出限在 0.1~0.2 $\mu\text{g/L}$ ，详见附录 A。

2 方法原理

水中的酚类化合物采用液液萃取或固相萃取法进行提取，采用五氟卞基溴衍生化，用气相色谱/质谱法（GC/MS）进行检测。可选择采用碱性溶液萃取法进行净化。根据保留时间和特征离子定性，外标法或内标法定量。

3 干扰及消除

3.1 实验室溶剂、试剂、玻璃器具和其他用于前处理的部件对酚类化合物分析产生的干扰物，可以通过实验室空白进行检验。当发现实验室分析过程确实对样品产生干扰，应仔细查找干扰源，及时消除，至实验室空白检验分析合格后，才能继续进行样品分析。

3.2 高浓度样品与低浓度样品交替分析可能会造成干扰，当分析一个高浓度样品后应分析一个空白样品以检验是否会引起交叉污染。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水。

4.1 载气：氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.2 乙酸乙酯：农残级。

4.3 正己烷：农残级。

4.4 丙酮：农残级。

4.5 甲醇：农残级。

4.6 二氯甲烷：农残级。

4.7 五氟卞基溴：分析纯。

4.8 碳酸钾：分析纯。

4.9 氢氧化钠：分析纯。

4.10 浓硫酸：分析纯。

4.11 浓盐酸： $c(\text{HCl}) \approx 11.4\text{mol/L}$ 。

4.12 无水硫酸钠：分析纯。于 450 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 4 小时后冷却备用。

4.13 氯化钠：分析纯。于 450 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 4 小时后冷却备用。

4.14 碳酸钾溶液（v/v，10%）

- 称取 1.0g 碳酸钾 (4.8), 溶于蒸馏水并定容至 10.0ml。
- 4.15 氢氧化钠溶液 ($c(\text{NaOH}) = 10\text{mol/L}$)
- 称取 40g 氢氧化钠 (4.9) 溶于 100ml 蒸馏水中。
- 4.16 硫酸溶液 ($v: v=1: 1$)
- 量取 50ml 浓硫酸 (4.10) 慢慢加入 50ml 水中。
- 4.17 硫酸溶液 ($v/v, 10\%$)
- 量取 5ml 浓硫酸 (4.10) 慢慢加入 50ml 水中。
- 4.18 二氯甲烷-正己烷混合溶液 ($v: v=2: 1$)。
- 4.19 二氯甲烷-乙酸乙酯混合溶液 ($v: v=4: 1$)。
- 4.20 二氯甲烷-乙酸乙酯混合溶液 ($v: v=1: 1$)。
- 4.21 盐酸溶液 ($c(\text{HCl}) = 0.05\text{mol/L}$)
- 量取 0.44ml 浓盐酸 (4.11) 慢慢加入 100ml 水中。
- 4.22 五氟苄基溴衍生试剂 (5%)
- 称取 0.500g 五氟苄基溴 (4.7), 溶于 9.5ml 丙酮 (4.4), 4℃避光冷藏保存, 可保存 2 周。
- 4.23 酚类化合物标准溶液
- 4.23.1 酚类化合物标准储备液: $\rho=100\text{mg/L}$ (异丙醇作溶剂), 含 14 种目标酚类化合物; 可直接购买有证标准溶液, 也可用标准物质制备。
- 4.23.2 酚类化合物标准使用液 : $\rho=1.0\text{mg/L}$ (参考浓度)
- 将酚类化合物储备液 (4.23.1) 按需要用丙酮 (4.4) 稀释。
- 4.24 内标标准储备液及使用液
- 4.24.1 内标储备液: 2,5-二溴甲苯-PFB、2,2',5,5'-四溴联苯-PFB ($\rho=1000\text{mg/L}$, 异丙醇作溶剂)。
- 4.24.2 内标使用液
- 将内标储备液 (4.24.1) 按需要用正己烷 (4.3) 稀释, 得到内标使用液 $\rho=10.0\text{mg/L}$ (参考浓度)。
- 4.25 替代物标准储备液及使用液
- 4.25.1 替代物标准储备液: 2-氟酚、2,4,6-三溴酚 ($\rho=2000\text{mg/L}$, 异丙醇作溶剂);
- 4.25.2 替代物标准使用液
- 将替代物储备液 (4.25.1) 按需要用正己烷 (4.3) 稀释, 得到替代物标准使用液 $\rho=1.0\text{mg/L}$ (参考浓度)。
- 4.25.3 替代物标准系列溶液
- 在 10ml 具塞浓缩管中加入 8ml 丙酮 (4.4), 加入适当体积的衍生化替代物标准使用液 (4.25.2), 使其在丙酮中的系列浓度为 2.5 $\mu\text{g/L}$ 、6.25 $\mu\text{g/L}$ 、12.5 $\mu\text{g/L}$ 、25.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0、125 $\mu\text{g/L}$ (参考浓度)。

4.26 固相萃取小柱：聚苯乙烯-二乙烯基苯-乙烯基吡咯烷酮（6ml，0.5g）或等效固相萃取小柱。

5. 仪器和设备

5.1 玻璃分液漏斗，500ml。

5.2 玻璃量筒，50.0ml。

5.3 自动进样小瓶，2.0ml。

5.4 具塞带刻度比色管，10.0ml。

5.5 氮气浓缩仪。

5.6 气相色谱/质谱仪。

5.7 色谱柱：固定相为（5%-苯基）-甲基聚硅氧烷（30m×0.25mm×0.25μm）或等效毛细管柱。

6 样品

6.1 水样的采集

用预先洗涤干净并烘干的磨口棕色玻璃瓶采集水样。采集样品时不能用水样预洗采样瓶，水样满瓶采集，每 100ml 水样加入 1ml10%硫酸溶液（4.17）。

6.2 水样的保存

水样 4℃冷藏，避光保存不超过 7 天。水样进行溶剂萃取后，提取溶液经衍生后置于暗处，4℃冷藏保存，并在 30 天内完成分析。

6.3 水样的处理

6.3.1 水样净化

可用碱性溶剂提取法对水样进行净化处理。在样品提取前，用氢氧化钠溶液（4.15）调节水样至 pH≥12。取上述水样 250ml 加入 25 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶液（4.18），振荡萃取 5min，弃去有机溶剂相，并在水相加入 0.22ml 硫酸溶液（4.16），将其 pH 值调节至中性后，待进一步样品提取。

6.3.2 样品提取

6.3.2.1 液液萃取法样品提取

取 250ml 水样于玻璃分液漏斗中。如需用替代物指示全程样品分析回收效率，则可在水样中加入一定量的替代物标准使用液（4.25.2）。

用硫酸溶液（4.16）调节水样 pH 值<1.5。

加入 15g 氯化钠（4.13），轻轻振摇使其溶解。再加入 25ml 二氯甲烷-乙酸乙酯混合溶液（4.19），充分振荡 10min 进行萃取。萃取完成后静置至分层。在玻璃小漏斗中垫上玻璃棉或玻璃纤维滤膜，并铺加约 5g 无水硫酸钠（4.12），将有机相层经上述漏斗过滤除水，用少量萃取溶剂洗涤无水硫酸钠。

重复 3 次上述萃取步骤。合并萃取液于浓缩管中，备浓缩用。

6.3.2.2 固相萃取法样品提取

活化：用 9ml 二氯甲烷（4.6）活化固相萃取小柱（4.26），活化淋洗后将小柱抽干。再用 9ml 甲醇（4.5）活化小柱，但不能将洗涤溶剂完全抽干，需保证小柱柱头浸润。再用 9ml 的 0.05mol/L 的盐酸（4.21）活化小柱，同样保证小柱柱头浸润。

上样：取 250ml 水样，用硫酸溶液（4.16）调节水样 pH 值<1.5。水样以约 10 ml/min（即约 25 分钟通过 250ml 水样）的流速通过小柱，以提取水样中的酚类化合物。

吹干：待全部水样通过小柱完成上样过程后，用氮气吹扫萃取小柱至干。

洗脱：用 8-10ml 二氯甲烷-乙酸乙酯混合溶液（4.20）淋洗小柱，并用浓缩管接收洗脱液。

如需要对上述淋洗液进行脱水，可将淋洗液通过适量无水硫酸钠（4.12）或无水硫酸钠脱水小柱进行脱水，并收集在干净的浓缩管中。再用 2ml 二氯甲烷淋洗无水硫酸钠或无水硫酸钠脱水小柱，并收集在上述浓缩管中。

浓缩：将上述洗脱溶液氮吹浓缩至约 0.5ml，转移到 10ml 具塞比色管中，并定容到 1 ml。

6.3.3 更换溶剂

氮吹浓缩仪设置温度 30℃，小流量氮气将上述浓缩液浓缩到 0.2 ml。用约 4ml 丙酮洗涤浓缩器管壁，再用小流量氮气浓缩至 1.5-2.0ml。重复上述步骤三次，更换溶剂体系至丙酮，最后定容至 4.0 ml。

6.3.4 衍生化反应

在上述浓缩液（6.3.3）中加入 4ml 丙酮（4.4），然后按照标准曲线绘制（7.1.3.2）的相同条件进行衍生，将所得溶液上机分析。

7 分析步骤

7.1 仪器调试

7.1.1 气相色谱/质谱联用仪分析条件

进样口温度：270℃，不分流进样（0.75min 后打开分流，使分流比为 60ml/min）

柱流量：1.0ml/min（恒流）；

柱温：50℃（保持 0min）8℃/min 250℃（10min）（总分析时间 35.0min）；

四极杆温度：150℃；离子源温度：230℃；接口温度：280℃；

选择离子扫描（SIM）模式，目标化合物的主要选择离子见表 2；

溶剂延迟时间：5min。

进样量：1μl。

表 2 目标化合物的出峰顺序及主要特征离子出峰顺序

序号	保留时间	化合物	选择离子(M/Z)
1	14.86	2,5-二溴甲苯（内标物）	250*/169
2	17.06	2-氟酚-PFB（替代物）	292*/293
3	17.40	苯酚-PFB	274*/275
4	18.38	3-甲基酚-PFB	288*/289
5	18.73	2-甲基酚-PFB	288*/289
6	18.87	4-甲基酚-PFB	288*/289
7	19.70	2-氯苯酚-PFB	308*/310
8	19.72	2,4-二甲基酚-PFB	302*/121
9	20.33	4-氯苯酚-PFB	308*/310
10	21.20	2,6-二氯苯酚-PFB	342*/133
11	21.98	2,4-二氯苯酚-PFB	342*/133
12	22.86	2,4,6-三氯苯酚-PFB	376*/378
13	23.89	2,4,5-三氯苯酚-PFB	376*/378

14	24.30	4-硝基酚-PFB	319*/182
15	25.19	2,3,4,6-四氯苯酚-PFB	412*/203
16	26.41	2,4,6-三溴酚-PFB (替代物)	301*/512
17	27.27	五氯酚-PFB	446*/444
18	28.58	2,2,5,5-四溴联苯(内标物)	150*/470

注：加*号的离子为酚类化合物五氟卞基溴衍生物分子离子峰和分析的定量离子。

7.1.2 气相色谱/质谱图

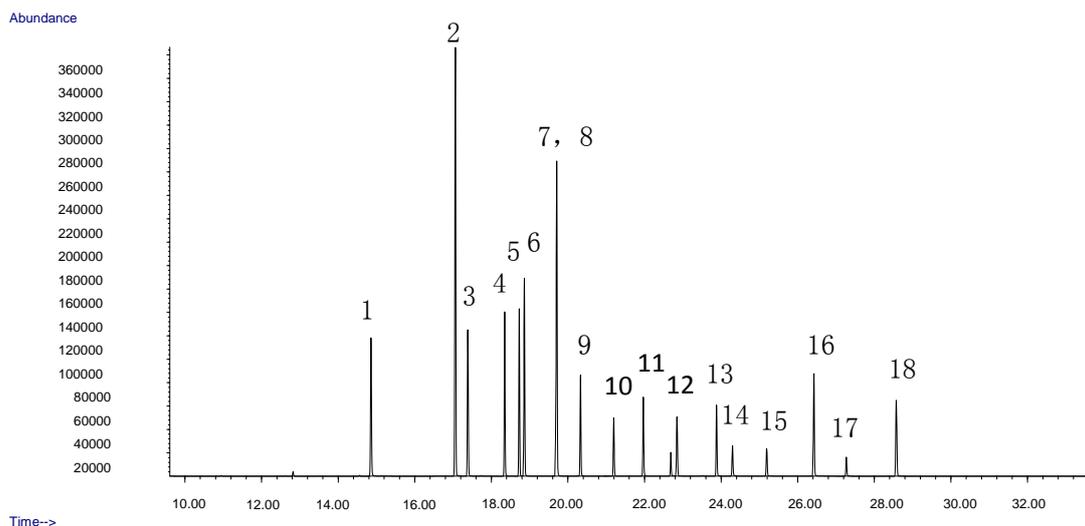


图 1 酚类化合物五氟卞基溴衍生物的气相色谱/质谱图

7.1.3 校准

7.1.3.1 标准系列配置

在 10ml 具塞玻璃浓缩管中加入 8.0ml 丙酮 (4.4)，加入适当体积的酚类化合物标准使用液 (4.23.2)，使其在丙酮中的系列浓度为 2.5 μ g/L、6.25 μ g/L、12.5 μ g/L、25.0 μ g/L、50.0 μ g/L、125 μ g/L (参考浓度)。

7.1.3.2 标准曲线的绘制

在标准系列中各加入 100 μ L 五氟卞基溴溶液 (4.22) 和 100 μ L K_2CO_3 溶液 (4.14)。然后，盖好瓶塞，轻轻振摇，水浴 60 $^{\circ}C$ 加热 1 小时。反应完成后，冷却至室温后，氮吹浓缩至 0.5ml。再加入 3ml 正己烷 (4.3)，继续氮吹浓缩至 0.5ml。

如需采用内标法定量，定容后，定量加入内标使用液 (4.24.2) 使标准系列溶液中内标浓度为 500 μ g/L (参考浓度)。最后溶液转移到 2 ml 进样小瓶中，待气相色谱/质谱分析。

7.2 目标化合物的定性

用下面的两种方式对目标化合物进行定性分析，当二者均满足要求时，方可确认为目标化合物。

7.2.1 保留时间

根据各目标酚类化合物组五氟苄基溴衍生物标准物质的保留时间进行定性。

7.2.2 质谱图特征离子峰

样品质谱图中，除五氟苄基溴的分子离子 181 (M/Z) 外，应包含各目标酚类化合物五氟苄基溴衍生物的分子离子（见表 2）。

7.3 目标化合物的定量

目标化合物的定量可选择采用外标法定量（7.3.1）或内标法定量（7.3.2）。

7.3.1 外标法定量

工作曲线法：以目标酚类化合物组分的浓度为横坐标，以峰面积（或峰高）的为纵坐标，绘制工作曲线。根据样品中酚类化合物测定的峰面积或峰高，用工作曲线法式（2）计算其浓度。如分析中进行了稀释，需将相应的稀释倍数计入样品浓度的计算。

$$\rho_x = (A_x - b) \cdot D_f / a \quad (2)$$

其中：
 ρ_x ——目标化合物质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 A_x ——目标化合物特征离子的峰面积（或峰高）；
 a ——标准曲线的斜率；
 b ——标准曲线的截距；
 D_f ——稀释倍数。

7.3.2 内标法定量

采用平均相对响应因子内标法来定量目标化合物，按式（3）计算。

$$\rho_x = \frac{A_x \rho_{is} D_f}{A_{is} \overline{RF}} \quad (3)$$

$$\overline{RF} = \frac{\sum_{i=1}^n RF_i}{n} \quad (4)$$

$$RF = \frac{A_s \times \rho_{is}}{A_{is} \times \rho_s} \quad (5)$$

其中：
 ρ_x ---目标化合物质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 A_x ---目标化合物特征离子的峰面积；
 A_{is} ---内标化合物特征离子的峰面积；
 ρ_{is} ---内标化合物浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 D_f ---稀释倍数；
 A_s ---标准曲线中目标化合物特征离子的峰面积；
 RF ---标准曲线中目标化合物响应因子，按式（5）计算；
 \overline{RF} ---校准曲线中目标化合物平均响应因子，按式（4）计算。

8 结果计算及表示

8.1 定性结果

根据标准物质各组分的保留时间和质谱图分子离子峰比较进行定性分析，以确定水样中的待测组分是否存在。

8.2 定量结果

采用外标法或内标法进行定量，根据 7.3 计算出样品中各组分的浓度，单位为 $\mu\text{g/L}$ 。

8.3 结果表示

测定结果小于 $100\mu\text{g/L}$ 时，结果保留小数点后一位；测定结果大于等于 $100\mu\text{g/L}$ 时，结果保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 经 6 家实验室应用本方法对酚类化合物 $0.4\mu\text{g/L}$ 、 $1.0\mu\text{g/L}$ 、 $4.0\mu\text{g/L}$ 三个浓度水平的标准样品的测定，实验室间相对标准偏差为 $0.5\%\sim 7.6\%$ 。

9.2 经 6 家实验室对地表水、地下水和废水三种水体进行加标量为 $1.0\mu\text{g/L}$ 的加标回收实验，平均加标回收率为 $65.7\%\sim 105\%$ 之间。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白分析

10.1.1 实验室空白

要求实验室空白分析结果中，所有待测目标化合物浓度均应低于方法检出限。当发现空白中某个或者某些目标化合物组分测定浓度高于方法检出限时，应检查所有可能对实验室空白产生影响的环节，如所用试剂、溶剂、标准样品、玻璃器具和其他用于前处理的部件，确定实验室分析过程对样品产生的干扰，仔细查找干扰源，及时消除，至实验室空白检验分析合格后，才能继续进行样品分析。

10.1.2 全程序空白

若全程序空白中目标化合物高于检出限，不应从样品结果中扣除空白值，应检查所有可能对全程序空白产生影响的环节，仔细查找干扰源。若确实发现采样、运输或保存过程存在影响分析结果的干扰，需对出现问题批次的样品进行重新采样分析。

10.2 平行样的测定

一般每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品/批）分析一个平行样。

10.3 样品加标分析

一般每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品/批）分析一个加标样品。

10.4 校准

10.4.1 初始校准

在初次使用仪器，或在仪器维修、更换色谱柱或连续校准不合格时需要进行初始校准。即重新建立标准曲线。

10.4.2 连续校准验证标准

连续校准验证标准的目的是评价仪器的灵敏度及线性的稳定度，一般采用分析校准曲线的中间浓度点。

10.4.2.1 连续校准的频率

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）分析 1 次连续校准验证标准。如果连续校准验证标准符合校准曲线的允许标准，方可继续分析样品。

10.4.2.2 连续校准验证标准的允许标准

连续校准的浓度一般为曲线中间点。按式（6）计算 CC 与校准点 C_i 的相对偏差（D）：

$$D = \frac{C_c - C_i}{C_i} \times 100 \% \quad (6)$$

式中：D—— C_c 与校准点 C_i 的相对偏差，%；

C_i ——校准点的质量浓度（例如 $5.0\mu\text{g/L}$ ）；

C_c ——测定的该校准点的质量浓度。

如果 $D \leq 20\%$ ，则初始标准曲线仍能继续使用；如果 $D > 20\%$ ，则应重新绘制新的标准曲线。

11 废弃物的处理

实验操作过程使用过的有机溶剂废液，应交由有处理资质的有机废物处理公司妥善处理。

12 注意事项

12.1 五氟苜基溴属催泪物质，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。

12.2 实验操作过程使用了一定量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
(资料性附录)
方法的检出限和测定下限

附表 A.1 中为当取样体积为 250mL 时，本方法的检出限见附表 A.1。

附表 A.1 测定目标化合物的检出限和测定下限		单位: $\mu\text{g/L}$			
序号	组分名称	液液萃取法		固相萃取法	
		检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	苯酚	0.1	0.4	0.1	0.4
3	3-甲基酚	0.2	0.8	0.2	0.8
2	2-甲基酚	0.2	0.8	0.2	0.8
4	4-甲基酚	0.2	0.8	0.2	0.8
5	2-氯苯酚	0.1	0.4	0.1	0.4
6	2,4-二甲基酚	0.2	0.8	0.2	0.8
7	4-氯苯酚	0.1	0.4	0.1	0.4
8	2,6-二氯苯酚	0.2	0.8	0.1	0.4
9	2,4-二氯苯酚	0.2	0.8	0.1	0.4
10	2,4,6-三氯苯酚	0.1	0.4	0.1	0.4
11	2,4,5-三氯苯酚	0.2	0.8	0.2	0.8
12	4-硝基苯酚	0.2	0.8	0.2	0.8
13	2,3,4,6-四氯苯酚	0.2	0.8	0.1	0.4
14	五氯酚	0.1	0.4	0.1	0.4

附录 B
(资料性附录)
方法的精密度和准确度汇总表

附表 B.1、B.2、B.3、B.4 中为本方法的重复性、再现性和加标回收率等精密度和准确度汇总表。

表 B.1 方法中液液萃取测定的精密度

化合物名称	精密度统计结果					
	加标水平	总均值 (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)
苯酚	1	0.33	5.9-9.8	3.9	0.07	0.07
	2	0.84	6.2-9.5	4.8	0.18	0.20
	3	3.35	5.8-9.8	3.7	0.69	0.72
2-氯苯酚	1	0.38	2.9-7.0	6.3	0.05	0.08
	2	0.95	2.9-5.0	1.9	0.11	0.11
	3	3.76	2.6-6.4	6.3	0.45	0.78
4-氯苯酚	1	0.37	3.2-5.6	6.8	0.04	0.08
	2	0.95	3.0-4.7	2.4	0.10	0.11
	3	3.74	2.9-5.1	6.8	0.44	0.82
五氯酚	1	0.41	5.0-7.5	5.8	0.07	0.09
	2	1.03	5.3-7.7	1.7	0.19	0.20
	3	4.05	5.1-9.2	6.2	0.76	0.99
2,4-二氯苯酚	1	0.38	3.0-7.1	6.9	0.05	0.09
	2	0.96	3.4-5.7	2.1	0.12	0.13
	3	3.79	3.3-6.9	6.8	0.52	0.86
2,6-二氯苯酚	1	0.37	3.3-4.7	7.4	0.04	0.09
	2	0.95	3.7-5.3	3.4	0.12	0.14
	3	3.73	3.1-4.6	7.2	0.42	0.85
2,4,6 三氯苯酚	1	0.38	3.2-6.8	5.4	0.05	0.07
	2	0.96	3.0-5.5	0.5	0.11	0.12
	3	3.80	3.1-6.0	5.0	0.47	0.69
2,4,5 三氯苯酚	1	0.39	4.3-7.4	7.1	0.07	0.10
	2	1.00	4.2-7.6	2.8	0.17	0.17
	3	3.96	4.3-7.4	6.8	0.72	1.00
2,3,4,6-四氯苯酚	1	0.40	4.3-9.1	5.1	0.08	0.09
	2	1.00	4.6-8.3	1.8	0.18	0.19
	3	3.97	4.5-9.0	5.0	0.75	0.88
4-硝基苯酚	1	0.31	7.2-13.5	7.6	0.09	0.11
	2	0.78	6.8-12.7	3.6	0.22	0.23
	3	3.12	7.0-12.9	7.4	0.89	1.04

2-甲酚	1	0.31	4.4-8.5	5.3	0.06	0.07
	2	0.77	5.6-7.8	3.9	0.15	0.16
	3	3.07	4.5-8.0	5.3	0.56	0.68
3-甲酚	1	0.31	5.9-10.2	3.4	0.07	0.07
	2	0.77	4.2-8.3	3.5	0.14	0.15
	3	3.05	4.1-8.1	4.6	0.54	0.63
4-甲酚	1	0.31	5.6-10.0	6.0	0.07	0.08
	2	0.78	5.8-10.2	4.5	0.18	0.19
	3	3.11	5.7-9.9	6.1	0.70	0.83
2, 4-二甲酚	1	0.31	3.2-11.0	5.8	0.07	0.08
	2	0.78	5.2-8.0	4.6	0.14	0.16
	3	3.05	3.7-7.9	6.7	0.53	0.75

表 B.2 方法中固相萃取测定的精密度

精密度统计结果						
化合物名称	加标水平	总均值 (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)
苯酚	1	0.34	5.7-7.5	3.2	0.07	0.07
	2	0.86	6.0-8.1	4.8	0.17	0.19
	3	3.41	5.7-8.1	2.7	0.63	0.63
2-氯苯酚	1	0.39	2.9-6.8	6.1	0.05	0.08
	2	0.96	3.4-5.6	1.8	0.12	0.12
	3	3.80	1.9-6.4	5.6	0.46	0.73
4-氯苯酚	1	0.38	3.1-5.3	5.0	0.05	0.07
	2	0.95	3.0-7.0	1.2	0.14	0.15
	3	3.80	2.7-5.2	6.5	0.41	0.78
五氯酚	1	0.40	4.9-6.7	4.5	0.06	0.08
	2	1.03	4.2-8.0	4.2	0.18	0.20
	3	3.98	2.3-8.5	3.6	0.58	0.66
2,4-二氯苯酚	1	0.39	3.0-6.9	6.8	0.05	0.09
	2	0.98	3.3-5.6	2.0	0.12	0.13
	3	3.78	3.3-6.9	5.0	0.52	0.71
2,6-二氯苯酚	1	0.38	3.2-4.6	7.2	0.04	0.09
	2	0.96	4.0-5.3	3.1	0.13	0.14
	3	3.72	3.1-4.6	6.1	0.42	0.74
2,4,6 三氯苯酚	1	0.39	3.1-6.6	5.2	0.05	0.07
	2	0.88	3.3-5.5	0.4	0.10	0.11
	3	3.42	3.1-5.4	4.9	0.41	0.60
2,4,5 三氯苯酚	1	0.38	4.2-8.4	2.1	0.07	0.07
	2	0.92	4.7-7.4	4.3	0.15	0.17
	3	3.56	4.3-7.4	6.8	0.65	0.90
2,3,4,6-四氯苯酚	1	0.40	4.2-8.8	4.2	0.07	0.08
	2	1.00	4.6-7.6	2.1	0.16	0.16
	3	3.95	3.2-7.9	2.9	0.56	0.61
4-硝基苯酚	1	0.36	3.9-10.0	3.1	0.07	0.07
	2	0.92	4.9-10.4	3.0	0.22	0.22
	3	3.71	3.1-10.5	5.4	0.89	0.99
2-甲酚	1	0.37	4.9-7.9	4.7	0.07	0.08
	2	0.93	5.4-7.6	4.0	0.17	0.19
	3	3.67	4.5-7.4	5.0	0.62	0.77
3-甲酚	1	0.37	5.5-10.2	3.3	0.08	0.08
	2	0.91	5.6-7.1	3.7	0.16	0.17
	3	3.66	4.1-8.1	4.5	0.63	0.74
4-甲酚	1	0.37	4.6-7.5	6.0	0.07	0.09
	2	0.93	4.7-9.2	4.4	0.18	0.20

	3	3.69	4.2-9.3	5.1	0.72	0.84
	1	0.36	2.6-8.9	5.4	0.07	0.09
2, 4-二甲酚	2	0.92	5.3-8.0	4.2	0.16	0.18
	3	3.62	3.2-7.9	5.8	0.55	0.77

表 B.3 方法中液液萃取测定的准确度

化合物名称	标准物质浓度范围 ($\mu\text{g/L}$)	加标 水平	$\overline{RE}\%$	S_{RE}	$\overline{RE}\% \pm 2S_{RE}$
苯酚	0.4-4.0	1	-16.7	3.3	-16.7 \pm 6.6
		2	-15.7	4.0	-15.7 \pm 8.0
		3	-16.3	3.1	-16.3 \pm 6.2
2-氯苯酚	0.4-4.0	1	-6.1	5.9	-6.1 \pm 11.8
		2	-4.8	1.8	-4.8 \pm 3.6
		3	-6.0	5.9	-6.0 \pm 11.8
4-氯苯酚	0.4-4.0	1	-6.7	6.4	-6.7 \pm 12.8
		2	-5.4	2.3	-5.4 \pm 4.6
		3	-6.6	6.4	-6.6 \pm 12.8
五氯酚	0.4-4.0	1	1.4	5.8	1.4 \pm 11.6
		2	2.8	1.8	2.8 \pm 3.6
		3	1.3	6.1	1.3 \pm 12.2
2,4-二氯苯酚	0.4-4.0	1	-5.3	6.6	-5.3 \pm 13.2
		2	-3.9	2.0	-3.9 \pm 4.0
		3	-5.1	6.5	-5.1 \pm 13.0
2,6-二氯苯酚	0.4-4.0	1	-6.5	6.9	-6.5 \pm 13.8
		2	-5.4	3.2	-5.4 \pm 6.4
		3	-6.7	6.7	-6.7 \pm 13.4
2,4,6 三氯苯酚	0.4-4.0	1	-5.0	5.1	-5.0 \pm 10.2
		2	-3.9	0.5	-3.9 \pm 1.0
		3	-5.1	4.8	-5.1 \pm 9.6
2,4,5 三氯苯酚	0.4-4.0	1	-1.5	7.0	-1.5 \pm 14.0
		2	0.1	2.8	0.1 \pm 5.6
		3	-1.1	6.8	-1.1 \pm 13.6
2,3,4,6-四氯苯酚	0.4-4.0	1	-0.8	5.0	-0.8 \pm 10.0
		2	0.4	1.8	0.4 \pm 3.6
		3	-0.8	5.0	-0.8 \pm 10.0
4-硝基苯酚	0.4-4.0	1	-22.1	5.9	-22.1 \pm 11.8
		2	-21.6	2.8	-22.6 \pm 4.6
		3	-22.0	5.8	-22.0 \pm 11.6
2-甲酚	0.4-4.0	1	-23.1	4.1	-23.1 \pm 8.2
		2	-22.7	3.0	-22.7 \pm 6.0
		3	-23.2	4.0	-23.2 \pm 8.0
3-甲酚	0.4-4.0	1	-23.8	2.6	-23.8 \pm 5.2
		2	-23.2	2.7	-23.2 \pm 5.4
		3	-23.8	3.5	-23.8 \pm 7.0
4-甲酚	0.4-4.0	1	-22.4	4.6	-22.4 \pm 9.2
		2	-21.7	3.6	-21.7 \pm 7.2
		3	-22.3	4.7	-22.3 \pm 9.4

2, 4-二甲酚	0.4-4.0	1	-23.8	4.4	-23.8±8.8
		2	-23.4	3.5	-23.4±7.0
		3	-23.8	5.1	-23.8±10.2

表 B.4 方法中固相萃取测定的准确度

化合物名称	标准物质浓度范围 ($\mu\text{g/L}$)	加标水平	$\overline{RE}\%$	S_{RE}	$\overline{RE}\% \pm 2S_{RE}$
苯酚	0.4-4.0	1	-14.0	2.8	-14.0 \pm 5.6
		2	-14.2	4.1	-14.2 \pm 8.2
		3	-14.8	2.3	-14.8 \pm 4.6
2-氯苯酚	0.4-4.0	1	-3.6	5.9	-3.6 \pm 11.8
		2	-3.9	1.8	-3.9 \pm 3.6
		3	-5.0	5.3	-5.0 \pm 10.6
4-氯苯酚	0.4-4.0	1	-5.4	4.7	-5.4 \pm 9.4
		2	-5.2	1.1	-5.2 \pm 2.2
		3	-5.1	6.2	-5.1 \pm 12.4
五氯酚	0.4-4.0	1	0.5	4.5	0.5 \pm 9.0
		2	2.6	4.3	2.6 \pm 8.6
		3	-0.6	3.5	-0.6 \pm 7.0
2,4-二氯苯酚	0.4-4.0	1	-2.8	6.6	-2.8 \pm 13.2
		2	-1.9	2.0	-1.9 \pm 4.0
		3	-5.6	4.7	-5.6 \pm 9.8
2,6-二氯苯酚	0.4-4.0	1	-4.0	6.9	-4.0 \pm 13.8
		2	-3.6	3.0	-3.6 \pm 6.0
		3	-7.1	5.6	-7.1 \pm 11.2
2,4,6 三氯苯酚	0.4-4.0	1	-2.5	5.1	-2.5 \pm 10.2
		2	-11.6	0.4	-11.6 \pm 0.8
		3	-14.5	4.2	-14.5 \pm 8.4
2,4,5 三氯苯酚	0.4-4.0	1	-6.0	2.0	-6.0 \pm 4.0
		2	-8.2	3.9	-8.2 \pm 7.8
		3	-10.9	6.1	-10.9 \pm 12.2
2,3,4,6-四氯苯酚	0.4-4.0	1	-0.5	4.2	-0.5 \pm 8.4
		2	-0.1	2.1	-0.1 \pm 4.2
		3	-1.3	2.9	-1.3 \pm 5.8
4-硝基苯酚	0.4-4.0	1	-10.4	2.8	-10.4 \pm 5.6
		2	-8.4	2.8	-8.4 \pm 5.6
		3	-7.3	5.0	-7.3 \pm 10.0
2-甲酚	0.4-4.0	1	-8.3	4.4	-8.3 \pm 8.8
		2	-7.1	3.7	-7.1 \pm 7.4
		3	-8.3	4.6	-8.3 \pm 9.2
3-甲酚	0.4-4.0	1	-8.5	3.0	-8.5 \pm 6.0
		2	-8.6	3.3	-8.6 \pm 6.6
		3	-8.6	4.1	-8.6 \pm 8.2
4-甲酚	0.4-4.0	1	-8.3	5.5	-8.3 \pm 11.0
		2	-7.0	4.1	-7.0 \pm 8.2

		3	-7.8	4.7	-7.8±9.4
2, 4-二甲 酚	0.4-4.0	1	-9.6	4.9	-9.6±9.8
		2	-8.5	3.9	-8.5±7.8
		3	-9.4	5.3	-9.4±10.6