

附件十三：

《固体废物 酚类化合物的测定 气相色谱法》
(征求意见稿)
编制说明

《固体废物 酚类化合物的测定 气相色谱法》标准编制组

二〇一二年五月

项目名称：固体废物 酚类化合物的测定 气相色谱法

项目统一编号：1090

承担单位：南京市环境监测中心站

编制组主要成员：杨丽莉、王美飞、胡恩宇、王丽媛、吴丽娟、刘晶

标准所技术管理负责人：戴天有

标准处项目负责人：何俊

目 次

1	项目背景.....	2
1.1	任务来源.....	2
1.2	工作过程.....	2
2	标准制修订的必要性分析.....	2
2.1	酚类化合物的理化性质和来源.....	3
2.2	环境中酚类化合物的危害.....	3
2.3	相关环境保护标准和工作的需要.....	3
2.4	酚类化合物分析方法的最新研究进展.....	5
3	国内外相关分析方法研究.....	5
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	7
4.1	标准制订的基本原则.....	7
4.2	标准制订的技术路线.....	7
5	方法研究报告.....	10
5.1	方法研究的目标.....	10
5.2	方法原理.....	10
5.3	试剂和材料.....	10
5.4	仪器和设备.....	11
5.5	样品.....	12
5.6	分析步骤.....	12
5.7	方法检出限和测定下限试验.....	19
5.8	精密度和准确度试验.....	23
5.9	结果计算与表示.....	29
5.10	质量保证和质量控制.....	29
5.11	废物处理.....	30
6	方法验证.....	31
6.1	方法验证方案.....	31
6.2	方法验证过程.....	32
7	参考文献.....	32

《固体废物 酚类化合物的测定 气相色谱法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

《固体废物 酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱-氢火焰检测器法》标准制（修）订项目列入 2009 年度环境保护部国家环境保护标准制修订计划（环办函[2009]221 号）。本项目承担单位为南京市环境监测中心站，项目统一编号为 1090。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

南京市环境监测中心站接到标准制订的任务后，成立了标准编制组，完成了任务书和合同书的填报。根据国家环境保护部对国家环境保护标准制修订项目的相关要求，编制组开展了国内外相关文献的收集与整理，并在此基础上确定了方法的技术路线和主要研究内容。对方法主要研究内容中涉及的样品前处理方法、干扰实验、仪器条件优化、方法学研究等方面进行了研究和探讨，编写了开题论证报告，形成了方法标准草案。

1.2.2 开题论证确定技术路线

2010 年 10 月由环保部科技标准司组织专家召开了开题论证会，进一步明确了技术路线、标准编写的内容和方法验证方案，开题论证会上专家建议将标准名称更改为《固体废物 酚类化合物的测定 气相色谱法》，形成《监测方法标准开题论证会纪要》。

1.2.3 方法验证工作

本方法标准编制组按照任务计划书的要求，以及开题论证会的意见，结合《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），研究、建立本标准的实验方案，并进行验证试验。2011 年 1 月至 6 月，组织了 6 家有资质的实验室进行方法验证，统一派发了标准溶液和实际样品。2011 年 8 月至 9 月，本标准编制组进行了各实验室数据的汇总和数据的数理分析工作，完成了《固体废物 酚类化合物的测定 气相色谱法》方法验证报告。

1.2.4 编写标准征求意见稿和编制说明

2011 年 9 月至 2011 年 10 月，本标准编制组根据实验室方案及验证报告，编写完成了标准征求意见稿和编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 酚类化合物的理化性质和来源

酚类化合物(phenolic compounds)是指芳香烃中苯环上的氢原子被羟基取代所生成的化合物,根据其分子所含的羟基数目可分为一元酚和多元酚,根据其挥发性分挥发性酚和不挥发性酚,根据其分子中苯环上的氢被不同基团取代又可分为卤代酚类(如:氯酚、二氯酚、五氯酚等)、硝基酚类(如:硝基酚、二硝基酚、三硝基酚等)。

环境中存在的酚类化合物的来源包括两种途径:一是自然合成,二是人类的生产活动。自然界中存在的酚类化合物大部分是植物生命活动的结果,植物体内所含的酚称内源性酚,其余称外源性酚。煤焦油是酚类污染物的主要来源之一,煤制气、焦化、钢铁等工业活动会产生大量的酚类污染;此外,酚类化合物又是重要的有机化工原料,大量用于制造酚醛树脂、高分子材料、离子交换树脂、合成纤维、合成染料、药物、炸药、纸浆漂白、木材防腐等,工业生产产生的“三废”也是酚类化合物的污染来源,在农业生产中酚类化合物还被当作除草剂、杀虫剂、杀菌剂使用。因此,酚类化合物是重要的污染物,广泛存在于水体、土壤和沉积物等环境要素中,环境中主要的酚类化合物有苯酚、甲酚、二甲酚和硝基酚等。

2.2 环境中酚类化合物的危害

酚类化合物是一种原型质毒物,可通过与皮肤、黏膜的接触不经肝脏解毒直接进入血液循环,致使细胞破坏并失去活力,也可通过口腔浸入人体,造成细胞损伤。高浓度的酚液能使蛋白质凝固,并能继续向体内渗透,引起深部组织损伤、坏死乃至全身中毒;低浓度的酚液也可使蛋白质变性。人如果长期饮用被酚污染的水能引起慢性中毒,出现贫血、头昏、记忆力衰退以及各种神经系统的疾病,严重的会引起死亡。酚的口服致死量 530mg/kg(体重)左右,甲基酚和硝基酚对人体的毒性最大。据有关报道,酚还可以和其他有毒物质相互作用产生协同效应,毒性更大,更容易促进致癌化。酚类化合物通过各种途径进入土壤和沉积物后,会被吸附残留并富集在土壤和沉积物中,通过缓慢释放或者通过食物链的富集影响人体健康。

2.3 相关环境保护标准和工作的需要

固体废物是指生产建设、日常生活和其他活动中产生的污染环境的固态、半固态废弃物。为了便于环境管理,国际上也将容器盛装的易燃、易爆、有毒、腐蚀等具有危险性的废液、废气,从法律角度上定为固体废物执行固体废物管理法规,列入固体废物管理范畴。固体废物在一定的条件下会发生化学的、物理的或生物的转化,对周围环境产生一定的影响。如果采取的处理方法不当,有害物将通过水、气、土壤、食物链等途径危害环境与人体健康。

美国EPA的129项优先控制污染物中有11项是酚类化合物,欧盟指令2455/2001/ECC也将

酚类化合物列入其中，我国优先控制污染物黑名单68项中也有6项是酚类化合物。目前各国关注的酚类化合物除苯酚外，其他的主要是氯酚类和硝基酚类。各国对于水质及土壤中的酚类化合物多有监控，但固废中酚类化合物的控制标准鲜有见到或者控制种类比较稀少。

我国现行“GB 5085.3-2007 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别”中列举了固废浸出液中几种酚类化合物的控制标准，见表2-1。

表2-1 GB 5085.3-2007 酚类化合物的限值

序号	危害成分项目	浸出液中危害成分浓度限值 (mg/L)
31	五氯酚及五氯酚钠 (以五氯酚计)	50
32	苯酚	3
33	2,4-二氯酚	6
34	2,4,6-三氯酚	6

“GB 5085.6-2007 危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别”中涉及的酚类化合物见表2-2。

表2-2 GB 5085.6-2007危险废物毒性物质 (酚类化合物) 名录

出处	化合物名称	
GB 5085.6-2007	附录 A 剧毒物质名录	2-甲基-4,6-二硝基酚
	附录 B 有毒物质名录	间苯二酚
		对苯二酚
		二甲酚
		对-甲酚
		邻-甲酚
		间-甲酚
		氯酚
		2,3,4,6-四氯酚
		邻-硝基酚
		间-硝基酚
		对-硝基酚
		2,4-二氯酚
		2,6-二氯酚
2,4-二甲酚		
GB 5085.3-2007	附录 K 涉及的酚类化合物	4,6-二硝基-2-甲基酚
		2,4-二硝基酚
		2-(1-甲基-正丙基)-4,6-二硝基酚 (地乐酚)
		2-氟酚
		对二苯酚
		邻-甲酚

间-甲酚
对-甲酚
2-硝基酚
4-硝基酚
五氯酚
苯酚
2, 3, 4, 6-四氯酚
2, 4, 5-三氯酚
2, 4, 6-三氯酚

我国目前为止还没有测定固废浸出液和固废中酚类化合物的国标方法,有必要研究规范固废中酚类化合物的标准分析方法。

2.4 酚类化合物分析方法的最新研究进展

酚类化合物的测定方法有很多种,传统的挥发性酚类化合物用 4-氨基安替比林分光光度法测定总量,测定不同组分的方法有气相色谱法、液相色谱法以及气相色谱/质谱法等。固态样品中酚类化合物的提取方法也多种多样,除了经典的索氏提取、超声提取外,还有微波辅助萃取法、微波辅助胶束萃取法等新方法,液态样品中的酚类化合物的提取,比较经典的方法是液液萃取法,也有较新的固相萃取法、固相微萃取法等,对于固废浸出液中酚类化合物的提取可以参考这些方法,对于固态样品可以参考土壤的处理测定方法。

目前各国关注的酚类化合物除苯酚外,其他的主要是氯酚类和硝基酚类,相应的测定方法有很多种,包括气相色谱法、液相色谱法以及气相色谱/质谱法等。固态样品中酚类化合物的提取方法也多种多样,除了经典的索氏提取、超声提取外,还有快速溶剂萃取、微波萃取法、微波辅助胶束萃取法、超临界流体萃取等新方法。这些预处理方法都能用于固态样品中酚类化合物的提取,由于酚类化合物能溶于碱性水溶液的特性,也有研究论文针对酚类化合物的特性研究专用的前处理方法。

3 国内外相关分析方法研究

固体废物中酚类化合物至今还没有相应的国家标准分析方法,我国现行“GB 5085.3-2007 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别”对几种酚类化合物有控制标准,分析方法推荐的附录 L 是高效液相色谱/热喷雾/质谱或紫外法,该方法主要针对染料、生物碱、农药等,并不是酚类化合物的专用分析方法。而“GB 5085.6-2007 危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别”中提到前处理方法参照 GB 5085.3 附录 U、附录 V、附录 W 和本标准附录 G,即

液液萃取法、索氏提取法、Florisil（硅酸镁载体）柱净化和加速溶剂萃取法，其附录 K 的分析方法引用了 EPA 方法 8270 的部分内容，都不是对于酚类化合物的专用方法。

对于固废浸出液部分可以参考水质分析的方法，我国经典的挥发性酚类化合物用 4-氨基安替比林分光光度法测定总量，只有水中五氯酚测定的标准方法，测定不同组分的文献报道方法有气相色谱法、液相色谱法以及气相色谱/质谱法等，涉及的酚类化合物种类都不多。

有关固态样品中酚类化合物的分析，美国 EPA 有较为成熟的分析方法，涉及样品采集、保存、样品前处理、分析、结果计算以及质量保证和质量控制等多方面的内容，主要有 EPA 关于土壤/沉积物中酚类物质的前处理方法有 EPA3540（索氏提取）、EPA3541（自动索式提取）、EPA3545（加压溶剂提取）、EPA3546（微波萃取）、EPA3550（超声波提取）以及 EPA3560（超临界流通萃取）等，EPA 关于土壤中酚类物质的分析方法有：EPA8041A，604，625，8270，4010 等，其中 EPA625，8270 都是针对碱、中、酸性有机化合物的共同分析方法，其中包含部分酚类化合物（酸性化合物），由于兼顾多种化合物的处理测定，酚类化合物的准确度波动范围较大；EPA8041 和 604 是针对酚类化合物的分析方法，604 是填充柱 GC-FID 法，前处理为液液萃取、溶剂浓缩转换，分离效果较差；8041 是毛细管柱气相色谱法与当今仪器发展匹配较好。此外还有 EPA 8410（半挥发性有机物分析的毛细管气相色谱-傅里叶变换红外光谱法），EPA8540（五氯酚的紫外诱导比色法），EPA 8085（气相色谱原子发射光谱法）等，以适应不同实验条件分析样品。

与本标准研究内容相关性较强的 EPA 标准是 8041 方法，EPA 方法 8041A 列举了一些酚类化合物的前处理方法，见表 3-1。其中 3510 和 3520 是液液萃取法，其样品基质是液体；3550 是超声提取法，3580 是溶剂稀释法，适用于固体样品的前处理。3580 适用于有机物含量超过 20,000mg/kg 的固体废物样品。EPA 方法 8041A 的分析采用了气相色谱-氢火焰检测器法测定苯酚、甲酚类、氯酚类、硝基酚类等一元酚化合物，采用酸碱分配净化法（EPA3650）净化后直接进样或衍生化后进行分析，适合不同浓度的酚类化合物测定，适用于水、土壤、沉积物中酚类化合物的分析。

表 3-1 EPA 方法 8041A 比较

化合物名称	前处理方法				
	3510	3520	3540	3550	3580
4-氯-3-甲酚	×	×	×	×	×
2-氯酚	×	×	×	×	×
2, 4-二氯酚	×	×	×	×	×

2, 6-二氯酚	×	ND	ND	ND	×
2, 4-二甲酚	×	×	×	×	×
2, 4-二硝基酚	×	×	×	×	×
2-(1-甲基-正丙基)-4, 6-二硝基苯酚(地乐酚)	×	ND	ND	ND	×
4, 6-二硝基-2-甲基苯酚	×	×	×	×	×
邻甲酚	×	ND	ND	ND	×
间甲酚	×	ND	ND	ND	×
对甲酚	×	ND	ND	ND	×
4-硝基酚	×	×	×	×	×
五氯酚	×	×	×	×	×
苯酚	DC(28)	×	×	×	×
2, 3, 4, 6-四氯酚	×	ND	ND	ND	×
2, 3, 5-三氯酚	×	×	ND	×	×
2, 4, 6-三氯酚	×	×	×	×	×

DC: 分配效率不理想 (括号内数字表示回收率); ND: 未测; ×: 回收率大于 70%

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

(1) 环境监测分析方法标准的制(修)订应符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求;

(2) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求;

(3) 方法准确可靠, 满足各项方法特性指标的要求;

(4) 方法具有普遍适用性, 易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

4.2.1 标准制订的技术内容

本项目是新制订标准, 主要是结合我国仪器设备现状和标准要求, 建立液-液萃取法对固体废物浸出液样品进行前处理, 选择合适的萃取溶剂提取固废浸出液中的酚类化合物, 对于固态样品中酚类化合物的含量选择合适的萃取溶剂进行提取, 对提取液进行有效净化处理, 使用相对普及的气相色谱-氢火焰检测器, 选择合适的色谱条件对国内外关注度高毒型较强的苯酚、甲酚、氯酚、硝基酚等多种酚类化合物进行分离测定, 建立固体废物中多种酚类化合物的测定标准方法。

本标准拟参照 GB 5085、GB 5086、HJ/T 299、EPA 方法 8041A 和 EPA 方法 3000 系列的基础上制订符合我国固废管理需要的酚类化合物分析标准方法。本标准拟采用萃取净化浓缩后直接测定的方式, 建立简单易于推广的标准方法, 在样品前处理过程中, 为尽可能地减少

固体废物复杂基质带来的干扰，利用酚类化合物在碱性介质中成盐溶于水的特点，参照 EPA 3650B 方法进行酸碱分配、溶剂反萃取方式进行净化处理。

4.2.2 标准制订工作程序流程

- (1) 组织专家论证，确定技术路线，拟定实验方案；
- (2) 进行方法验证试验；
- (3) 编制标准的征求意见稿和编制说明；
- (4) 对征求的意见进行汇总，编制标准的送审稿和编制说明；
- (5) 送审稿经审查合格后，提交标准的报批稿和编制说明；
- (6) 报批稿经审查合格后标准发布。

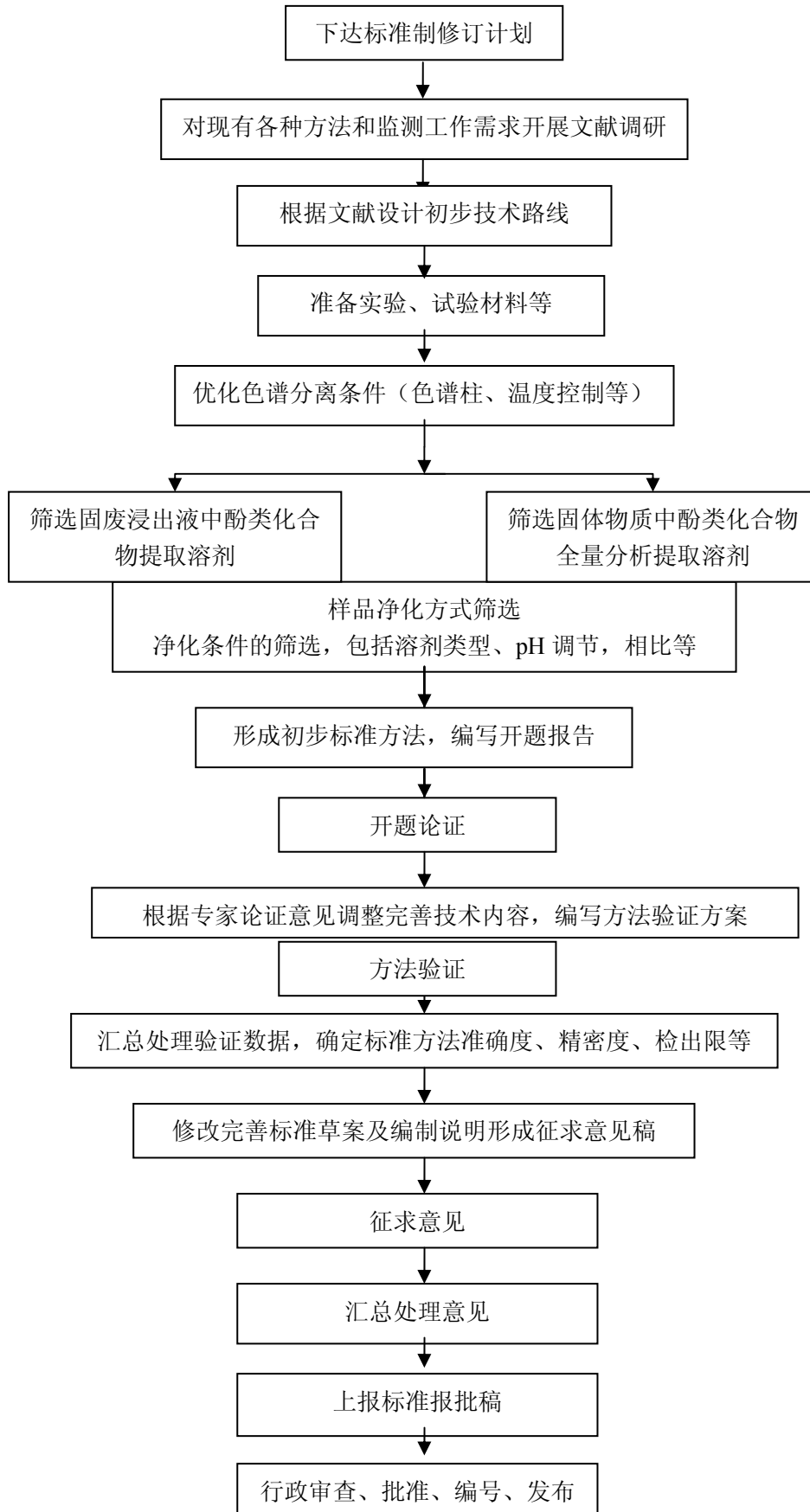


图 4-1 标准制修订基本工作程序流程图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

- (1) 研究建立固体废物（包含浸出液和固体含量）中多种酚类化合物的气相色谱测定方法。
- (2) 标准内容包含详细的适用对象、详细操作步骤和注意事项，涵盖相关质量标准中规定的酚类化合物，方法检出限、精密度、准确度能满足相关标准的要求。

5.2 方法原理

固废浸出液调至碱性后，酚类化合物在碱性水溶液中转变成水溶性酚盐，加入合适的有机溶剂萃取，弃去含杂质有机相部分，保留水相部分，随后调节成酸性用有机溶剂萃取水中酚类化合物，浓缩后经毛细管柱分离，用气相色谱-氢火焰检测器法测定，保留时间定性，外标法定量。

固体废物固态部分中的酚类化合物被有机溶剂提取。酚类化合物在碱性水溶液中转变成水溶性酚盐，用碱性水溶液净化弃去含杂质有机相部分，保留水相部分，随后调节成酸性用有机溶剂萃取水中酚类化合物，浓缩后经毛细管柱分离，用气相色谱-氢火焰检测器法测定，保留时间定性，外标法定量。

5.3 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，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.3.1 纯水

二次蒸馏水、市售矿泉水或通过纯水设备制备的无有机物水。使用前必须经过空白试验检验，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低于检出限。

5.3.2 氢氧化钠（NaOH）固体：分析纯；

5.3.3 浓盐酸（HCl）： $\omega=36\%\sim 38\%$ ，分析纯；

5.3.4 无水 Na_2SO_4 ：分析纯， 400°C 烘烤 4h；

5.3.5 NaOH 水溶液： $c(\text{NaOH})=5\text{mol/L}$ ；

称取 20g NaOH 固体（4.2），用纯水溶解冷却后定容至 100mL。

5.3.6 盐酸溶液： $c(\text{HCl})=3\text{mol/L}$

取 125mL 浓盐酸（4.3），用纯水稀释至 500mL。

5.3.7 二氯甲烷(CH_2Cl_2)：色谱纯；

5.3.8 乙酸乙酯($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$)：色谱纯；

- 5.3.9 甲醇(CH₃OH): 色谱纯;
- 5.3.10 正己烷(C₆H₁₂): 色谱纯;
- 5.3.11 二氯甲烷与乙酸乙酯混和溶剂: 4:1

用 5.3.7 与 5.3.8 按 4:1 的体积比混和。

- 5.3.12 二氯甲烷与正己烷混和溶剂: 2:1

用 5.3.7 与 5.3.10 按 2:1 的体积比混和。

- 5.3.13 标准贮备液 ($\rho=1000\text{ mg/L}$)

可直接购买包括所有相关分析组分的有证标准溶液,也可用纯标准物质制备。包括苯酚,邻-甲酚,对-甲酚,间-甲酚,2,4-二甲酚,2-氯酚,2,4-二氯酚,2,6-二氯酚,4-氯-3-甲酚,2,4,6-三氯酚,2,4,5-三氯酚,2,3,4,6-四氯酚,2,3,4,5-四氯酚,2,3,5,6-四氯酚,五氯酚,2-硝基酚,4-硝基酚,2,4-二硝基酚,2-甲基-4,6-二硝基酚,地乐酚,2-环己基-4,6-二硝基酚。

- 5.3.14 标准中间液 ($\rho=100\text{ mg/L}$)

用甲醇(5.3.9)稀释标准贮备液(5.3.13),配制成浓度为 100 mg/L 的标准中间液,或按照制造商的说明配制,4℃避光保存。标准中间液目标化合物的测定值与其浓度值偏差大于 20%时,需更换标准中间液。

- 5.3.15 石英砂: 20~50 目

- 5.3.16 硅藻土: 400℃烘烤 4h

5.4 仪器和设备

- 5.4.1 气相色谱仪: 具毛细管柱分流/不分流进样口,可程序升温,带氢火焰检测器(FID)。

- 5.4.2 翻转振荡固废浸提装置

- 5.4.3 毛细管柱: 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm (固定液: 100%甲基聚硅氧烷)低流失非极性毛细管柱; 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm (固定液: 50%苯基、50%甲基聚硅氧烷)中等极性低流失毛细管柱,也可使用其它等效毛细管柱。

- 5.4.4 微量注射器: 10μL、25μL、100μL、250μL、500μL 和 1000μL。

- 5.4.5 提取瓶: 2 L 具旋盖和内盖的广口瓶。提取瓶应由不能浸出或吸收样品所含成分的惰性材料制成。可使用玻璃瓶或聚四氟乙烯(PTFE)瓶。

- 5.4.5 分液漏斗: 250mL,带聚四氟乙烯(PTFE)塞子。

- 5.4.6 烧杯或锥形瓶: 玻璃,500mL。

- 5.4.7 三角漏斗及相应规格滤纸。

- 5.4.8 天平: 精度为 0.01 g 的分析天平。

- 5.4.9 探针式超声波萃取仪（功率 450W）。
- 5.4.10 索氏萃取装置。
- 5.4.11 加压流体萃取装置。
- 5.4.12 微波萃取装置。
- 5.4.13 研钵：由玻璃、玛瑙或其他无干扰物的材质制成。

5.5 样品

5.5.1 采集与保存

按照 HJ/T 20 相关规定采集有代表性的固体废物样品。

《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ/T 299）标准中规定样品 4℃ 保存，保存期 14 d，按照此方法本标准规定样品保存期为 14 d。

参照 EPA8270 方法，对于半挥发性化合物在样品保质期内萃取，萃取后 40d 内完成分析。本标准按此规定样品的保存期。

5.5.2 试样的制备

试样的制备主要包括浸出液和固态样品两种方式，浸出液制备按照 HJ 299 中规定方法进行，对于浸出液试样主要经萃取、净化、浓缩和分析步骤；固态样品全量分析的制备需要干燥脱水、萃取、净化、浓缩和分析步骤。对于浸出液主要选择液-液萃取方式进行，对于固态样品前处理方式有多种，酚类化合物又是较特殊的弱酸性有机化合物，通过实验确定索氏萃取、加压溶剂萃取、超声波萃取和微波萃取的最佳萃取条件，确定最佳净化萃取步骤及条件。

5.5.2.1 固态样品脱水

称取 10.0g 新鲜样品，加入无水硫酸钠进行研磨均匀干燥至松散颗粒状，酚类化合物虽然属于半挥发性化合物，但是苯酚、甲酚等酚类容易损失，不能使用自然风干、烘箱加热的方法进行样品干燥。若使用加压流体萃取方法，按照仪器操作说明和规定，干燥剂则需选择硅藻土。

5.5.2.2 含水率（水分）测定

同时称取 10.0g 新鲜样品按照 HJ 613 测定样品所含水分。

5.6 分析步骤

本方法包含对固废浸出液和固废含量两部分测定内容。浸出液采取液-液萃取方式进行萃取和净化。对固态含量的分析，采用多种萃取方法（索氏萃取、加压溶剂萃取、超声波萃

取) 提取土壤和沉积物中酚类化合物, 由于固废所含有有机物成分复杂, 在气相色谱-氢火焰检测器上会对酚类化合物的测定产生干扰, 因此样品净化尤为重要, 利用酚类化合物的性质选择酸碱水相分配净化方法, 去除非酸性化合物对酚类化合物测定的干扰。

5.6.2 固态样品萃取

5.6.1.1 萃取溶剂选择

EPA 方法萃取固态样品中的半挥发性化合物多用二氯甲烷: 丙酮 (1: 1) 或者正己烷: 丙酮 (1: 1) 混合提取, 为了不增加试剂种类带来过多的干扰因素, 同时也试验了丙酮、二氯甲烷: 乙酸乙酯混合 (4: 1)、二氯甲烷: 正己烷 (2: 1) 混合溶剂的提取效率, 在固废样品中的添加试验表明几种萃取溶剂的回收率都在 40%-95%之间。选择国外土壤中半挥发性 QC 样品 (美国 NSI Solution Inc. SQCO-007) 进行溶剂选择验证, 表 5-1 为不同溶剂体系萃取、净化后测定结果, 由表中可看出测定结果大多在允许范围内, 各组分之间的回收率差别不大, 含丙酮的萃取液对硝基酚的萃取率稍低, 由于考虑到萃取液的碱性净化, 最终选择二氯甲烷: 正己烷 (2: 1) 作为固态固废样品中酚类化合物的提取溶剂。

酚类化合物属于酸性化合物, 试验了在实际固废中增加酸性 (滴加盐酸) 的提取试验, 结果显示调节酸性对固态样品中的提取回收率效果不明显。此外还试验了用碱性水溶液直接对土壤样品进行萃取, 结果显示提取效率要略高于有机溶剂提取率, 但是加水以后的样品呈糊状, 过滤分离时间长, 工作效率不高。

表 5-1 土壤中半挥发性 QC 样品不同溶剂提取实验结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

化合物	丙酮	二氯甲烷: 丙酮 (1: 1)	二氯甲烷: 乙 酸乙酯 (4: 1)	二氯甲烷: 正 己烷 (2: 1)	碱性水	可接受范围	
苯酚	3615	4403	4415	5299	6465	653	8510
2-氯酚	3451	5731	6406	7762	7720	1620	10800
邻-甲酚	3542	4455	4500	5803	6635	821	9440
对/间-甲酚	1575	2056	2118	2716	2966	465	9310
2-硝基酚	1174	3032	4823	5584	4490	627	7620
2,4-二甲酚	2560	2669	2198	3171	3003	334	7890
2,4-二氯酚	1220	1632	1823	2378	2443	282	3820
2,6-二氯酚	2845	3892	4489	5614	5895	1430	6260
4-氯-3-甲酚	2690	3664	3442	4616	4108	1260	6460
2,4,6-三氯酚	3780	5152	5937	7005	8512	2200	12000
2,4-二硝基酚	/	/	8880	7791	9005	356	11900
4-硝基酚	6178	5260	5202	5856	5742	498	10900
2-甲基-4,6-二硝基酚	237	2702	8525	9512	10300	642	15000
五氯酚	2311	3643	4529	5101	7255	431	8670

5.6.1.2 提取方式

(1) 索氏萃取：索氏萃取是经典的固体样品萃取方式，被认为是最经典可靠的固体样品萃取方法。称取 10.0g 样品加入无水硫酸钠研磨分散后全部转移至萃取纸质套筒中，加入 100mL 萃取溶剂，提取 12h，冷却后收集所有萃取液备净化用。

(2) 超声波萃取：超声波探头产生巨大冲击力对浸润样品进行反复冲击，加速有机化合物在萃取溶剂中的溶解。称取 10.0g 样品加入无水硫酸钠研磨分散后全部转移至具塞三角瓶中，加入 50~100mL 萃取溶剂（具体视样品量而定），保证超声探头在液面之下，超声萃取前浸润 12h 以上回收率更好，提取 3 次，每次 3min，合并萃取液浓缩至 50mL 左右，备净化用。具体条件可参照 HJ xx 《土壤和沉积物中有机污染物的提取 超声波提取法》。

(3) 加压流体萃取：在密闭池体中加热高压条件下溶剂与样品中有机化合物充分渗透、接触，提高萃取效率，是现代仪器发展快速有效的萃取方法。称取 10.0g 样品加入硅藻土研磨分散后全部转移至耐高压萃取池中，加热 100℃，压力 1500psi，静态萃取时间 5min，淋洗体积 60%池体积，氮气吹扫时间 60s，静态萃取次数 2 次。收集所有萃取液备净化用。具体条件可参照 HJ xx 《土壤和沉积物 有机污染物的提取 加压流体萃取法》。

(4) 微波萃取：微波加热有别于其他外部加热过程，被提取化合物和溶剂共处于震动微波电磁场中，在高频电磁波的作用下，高速振动产生热量，加速分子运动，短时间内即可达到萃取溶解目的。称取 10.0g 样品（可根据萃取罐体积进行分次萃取）加入无水硫酸钠研磨后全部转移至萃取容器中，加入 20mL 萃取溶剂（整体体积应少于萃取罐总体积的 2/3），微波温度控制很关键，在密闭体系中加热效率高的微波容造成内压过高，而微波萃取罐一般没有过压保护，因此控制最终加热温度很重要，一般设置温度比萃取溶剂沸点高 10℃即可，混合溶剂按照高沸点溶剂的沸点设置即可。试验比较了 QC 样品在 75℃和 100℃萃取效果，100℃结果偏低，升温过程宜采用缓慢程序控制，快速加温会造成罐内压力过高损坏萃取罐，提取时间选择 10min，过滤萃取液，备净化用。

表 5-2 中列举了 4 种萃取方式测定土壤中半挥发性 QC 样品（美国 NSI Solution Inc. SQCO-007）的结果，显示四种萃取方式测定都在可接受范围内。

表 5-2 土壤中半挥发性 QC 样品不同溶剂提取实验结果（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）

化合物	超声	索氏	ASE	微波	可接受范围	
苯酚	5789	6474	5785	4072	653	8510
2-氯酚	8168	9928	8648	6847	1620	10800
邻-甲酚	5161	6206	6577	5002	821	9440
对/间-甲酚	2609	3097	3075	4451	465	9310

2-硝基酚	5070	6305	5336	3051	627	7620
2,4-二甲酚	1909	1744	3147	1139	334	7890
2,4-二氯酚	2593	3118	2593	2145	282	3820
2,6-二氯酚	6038	7184	6211	4924	1430	6260
4-氯-3-甲酚	4559	4996	5051	3980	1260	6460
2,4,6-三氯酚	8697	9887	8568	6786	2200	12000
2,4-二硝基酚	6372	4015	4355	516	356	11900
4-硝基酚	5910	6033	5486	3296	498	10900
2-甲基-4,6-二硝基酚	8948	9839	8838	3183	642	15000
五氯酚	5860	6213	5950	2800	431	8670

5.6.2 样品净化

由于酚类化合物是酸性有机物，酚羟基在碱性介质中倾向于形成盐而溶于水，在酸性介质中又重新形成中性分子而易于被有机溶剂提取。利用酚类化合物的这种特性，可对提取液进行酸碱分配净化（参见 EPA 方法 3650B），可以去除大多数不溶于碱性水溶液的有机化合物。

试验了在碱性介质中反萃取 pH 对回收率的影响（有机萃取溶剂为二氯甲烷和乙酸乙酯的混合溶剂）。在碱性反萃取环节中，收集弃去有机相进行浓缩测定，以考察反萃取效率，比较了在 pH=9、pH=12、和 pH>12 这三种情况下，分别反萃取 1 次的结果，如表 5-3 所示。表 5-3 说明反萃取要在水相 pH>12 时才能保证大部分目标物得以在水相中保留，但还有甲酚类等几个目标物损失较多。

表 5-3. pH 对碱性反萃取效率的影响 (%)

	pH=9		pH=12		pH>12	
	反萃取 损失率	酸性 萃取效率	反萃取 损失率	酸性 萃取效率	反萃取 损失率	酸性 萃取效率
苯酚	32	69	15	78	5	90
2-氯酚	10	94	4	90	1	97
邻-甲酚	81	24	60	43	26	69
对/间-甲酚	70	33	45	53	18	77
2-硝基酚	4	104	1	95	0	99
2,4-二甲酚	98	6	95	12	61	29
2,4-二氯酚	11	90	4	87	0	95
2,6-二氯酚	1	102	0	95	0	99
4-氯-3-甲酚	70	26	46	45	16	69
2,4,6-三氯酚	3	101	2	92	0	97
2,4,5-三氯酚	6	95	8	88	0	92
2,4-二硝基酚	0	109	0	96	0	99
4-硝基酚	0	62	0	52	0	52

2, 3, 4, 6-四氯酚	0	100	0	92	0	95
2, 3, 4, 5/2, 3, 5, 6-四氯酚	2	94	0	87	0	91
2-甲基-4, 6-二硝基酚	0	103	0	93	0	96
五氯酚	0	100	0	90	0	92
Dinoseb (地乐酚)	2	97	2	88	1	91
2-环己基-4, 6-二硝基酚	8	90	5	83	7	82

为探索表 5-3 中甲酚类在碱性净化步骤中损失的原因，实验室考查了有机相与碱性水相的相比、反萃取溶剂性质等因素对反萃取效率的影响，结果表明减小反萃实际的极性、脂溶性，增大碱性水相的相比能将成盐的酚类化合物留在碱性水相中，而大多数非酸性有机化合物能被洗去，从而避免对酚类化合物的测定干扰。通过筛选二氯甲烷、二氯甲烷：正己烷、正己烷、二氯甲烷：乙酸乙酯的反萃效果，结果显示二氯甲烷加入低极性的正己烷可以降低甲酚在有机相的分配，能保证酚类化合物净化过程基本不损失，最后选择的反萃溶剂为二氯甲烷：正己烷（体积比 2：1）混合溶剂。

关于净化时的相比分配进行了试验，结果显示，相比控制对于含甲基的酚类化合物回收影响较大，碱性水与净化有机相的体积比小于 2 时，每次净化后有机相中残留二甲酚较多，其他酚类影响不大，相比大于 2 后可明显降低废液中二甲酚的损失量，因此净化时相比控制在碱性水相：有机相比大于 2：1 效果较好，多次净化基本不影响回收率。

对土壤半挥发有机物有证 QC 样品进行净化分配实验，酚类化合物的测定值都在认证范围内，而所含其他半挥发性化合物去除效果较好，经质谱分析都是其他目标物，结果表明净化针对性较强，效果明显。QC 样品净化后色谱图见图 5-1，净化废液色谱图见图 5-2。

最终确定净化步骤为：将萃取的有机相（ $V_{\text{二氯甲烷}}:V_{\text{正己烷}}=2:1$ ）转入 250mL 分液漏斗中，加入超过 1 倍于有机相体积的纯水，用 5 mol/L NaOH 溶液调节 $\text{pH}>12$ ，振荡萃取后弃去有机相，可根据样品提取液情况反萃取多次。

固废浸出液是分析水相部分的酚类化合物，因此对于固废浸出液的分析可以选择先调节成碱性，加入二氯甲烷：正己烷（2:1）混合溶剂，净化后弃去有机相，水相部分再调成酸性萃取目标酚类化合物的方法进行。

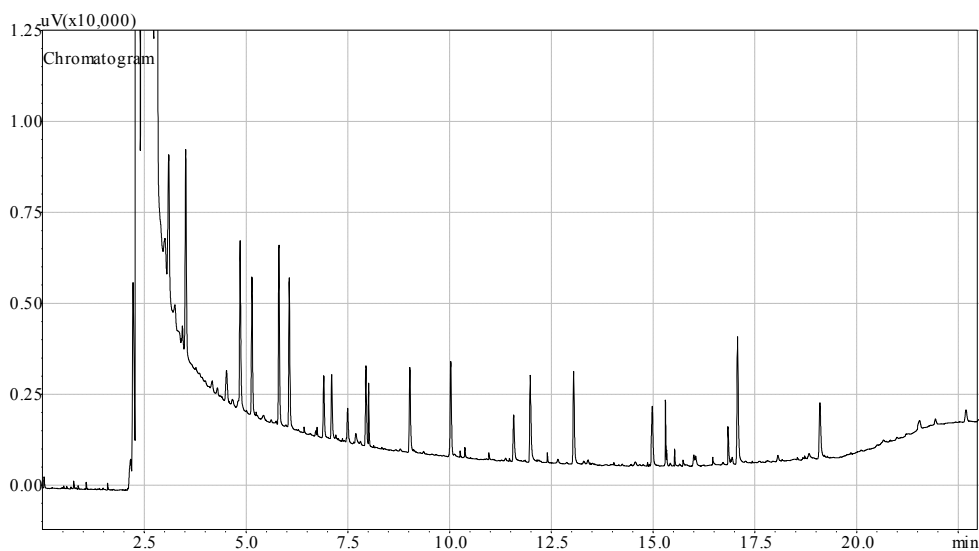


图 5-1 QC 标准样品净化后色谱图

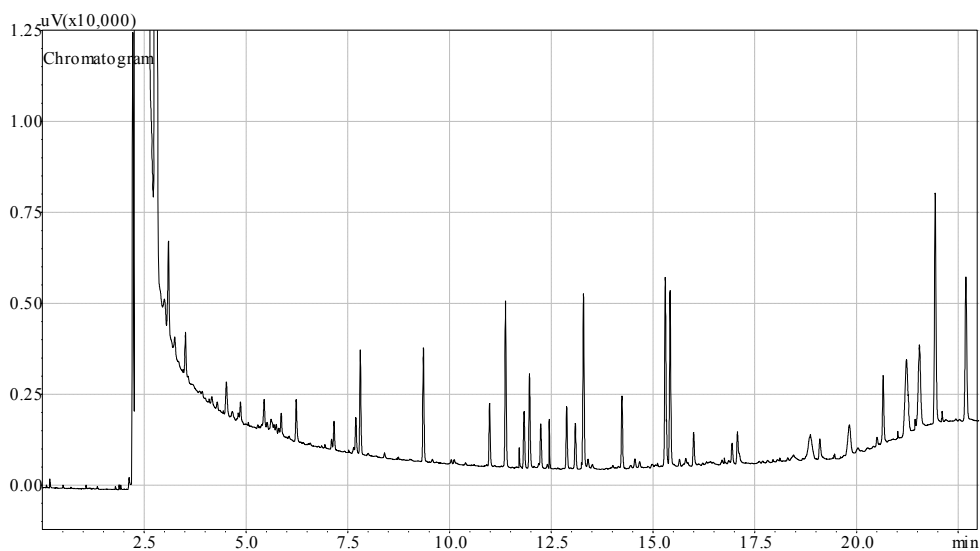


图 5-2 QC 样品净化废液色谱图

5.6.3 净化后萃取

将净化后水溶液用 3mol/L 盐酸溶液调节水相 pH<2, 再用 50mL 二氯甲烷: 乙酸乙酯 (4:1) 混和溶剂提取, 分离有机相。有机相经无水 Na_2SO_4 除水, 用适量混和溶剂洗涤无水 Na_2SO_4 , 合并有机相, 有机相最终浓缩至 1mL, 备分析测定用。

进行了碱性净化后酸性提取试验, 分别考查了酸性条件、提取试剂对回收率的影响, 结果表明 pH<2 即可保证酚类化合物的萃取效率, 图 5-3 中所示为选取不同取代基团的酚类化合物的溶剂提取回收试验结果, 最后选择二氯甲烷: 乙酸乙酯混合溶剂作为在酸性水溶液中提取酚类化合物的溶剂, 各种酚类化合物的回收率都较稳定。

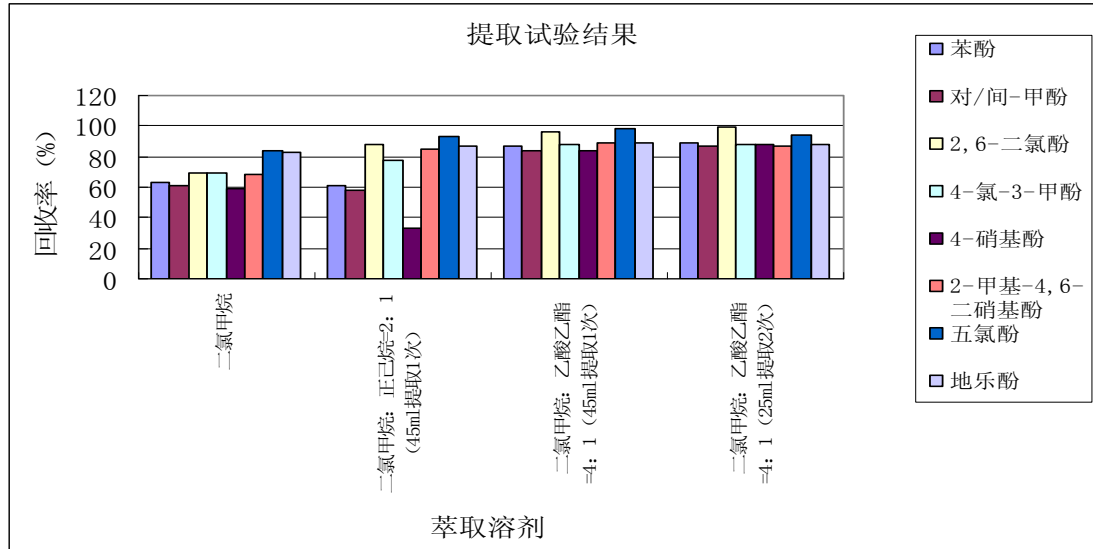


图 5-3 提取溶剂回收率比较

5.6.4 推荐色谱分离条件

进样口温度: 270 °C;

载气: 氮气 (纯度 99.999 %以上);

分流比: 10:1 或者无分流进样;

柱流量: 1.0 mL/min;

升温程序: 80 °C 保持 1.0 min, 以 10 °C/min 的升温速率升至 250 °C 并保持 4.0 min;

FID 检测器温度: 280 °C;

FID 燃气 (空气) 流量 300 mL/min, 助燃气 (氢气, 99.99%) 流量: 35 mL/min。

尾吹: 30 mL/min;

进样体积: 1.0~2.0 μ L。

5.6.5 目标化合物定性

选择 EPA8041 方法主要 21 种酚类化合物作为定量目标化合物, 分析其他酚类物质可参考此方法。

由于使用色谱法定性、定量, 为了避免色谱分离照成的杂质干扰问题, 选择双柱定性, 因此筛选了非极性毛细管色谱柱和中等极性色谱柱分别进行条件优化, 由于分析的化合物种类较多, 用同等极性的色谱柱先在气质联用仪上确定 21 种化合物的出峰顺序, 推荐首选使用非极性色谱柱。色谱图如下:

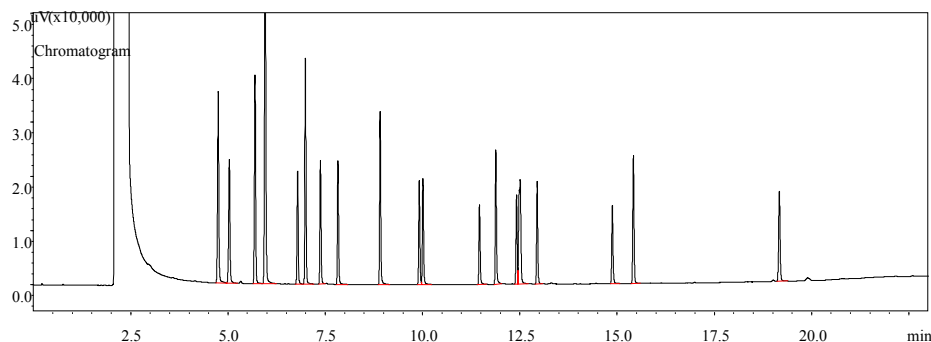


图 5-4 非极性毛细管柱上酚类化合物的标准色谱图

出峰顺序：苯酚，2-氯酚，邻-甲酚，对/间-甲酚，2-硝基酚，2,4-二甲酚，2,4-二氯酚，2,6-二氯酚，4-氯-3-甲酚，2,4,6-三氯酚，2,4,5-三氯酚，2,4-二硝基酚，4-硝基酚，2,3,4,6-四氯酚，2,3,4,5（2, 3, 5, 6）-四氯酚，2-甲基-4,6-二硝基酚，五氯酚，地乐酚，2-环己基-4,6-二硝基酚

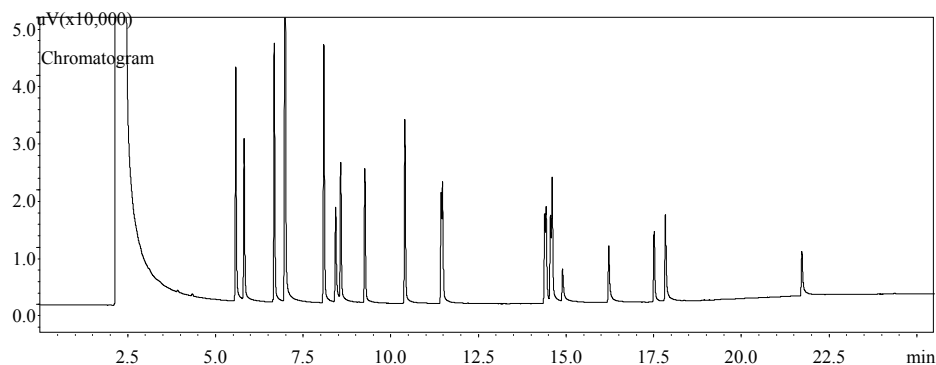


图 5-5 中等极性毛细管柱上酚类化合物的标准色谱图

出峰顺序：苯酚，2-氯酚，邻-甲酚，对/间-甲酚，2,4-二甲酚，2-硝基酚，2,4-二氯酚，2,6-二氯酚，4-氯-3-甲酚，2,4,6-三氯酚，2,4,5-三氯酚，2,3,4,6-四氯酚，2,3,4,5（2, 3, 5, 6）-四氯酚，2,4-二硝基酚，4-硝基酚，2-甲基-4,6-二硝基酚，地乐酚，五氯酚，2-环己基-4,6-二硝基酚

5.7 方法检出限和测定下限试验

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）要求，固废浸出液检出限选择空白石英砂按照 HJ 299 进行翻转振荡得到空白浸出液，在空白浸出液中添加低浓度标准，按照《固体废物 酚类化合物的测定 气相色谱法》全过程平行重复 7 次测定，计算测定结果的标准偏差，按照公式（1）计算固废浸出液方法检出限。

用石英砂作为固废空白样品，添加低浓度标准，按照《固体废物 酚类化合物的测定 气相色谱法》全过程平行重复 7 次测定，计算测定结果的标准偏差，按照公式（1）计算固体含量方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (1)$$

式中：

MDL——方法检出限；

n——样品平行测定的次数；

t——自由度为 n-1，置信度为 99%时的 t 分布（单侧）；

S——n 次平行测定的标准偏差。

本实验室按照方法中规定的分析步骤，在 100mL 空白浸出液和 10.0g 石英砂中分别添加 0.5 μ g 的标准物质，平行测定 7 次，结果见表 5-4 和 5-5

表 5-4 方法检出限、测定下限测试数据表（浸出液测定）

试 样 (组分)	平 均 值 \bar{x}_i (mg/L)	标 准 偏 差 S_i (mg/L)	t 值	检 出 限 (mg/L)	测 定 下 限 (mg/L)
苯酚	0.0047	0.00071	3.143	0.0022	0.009
2-氯酚	0.0057	0.00049	3.143	0.0015	0.006
邻-甲酚	0.0048	0.00081	3.143	0.0026	0.010
对/间-甲酚	0.0051	0.00070	3.143	0.0022	0.009
2-硝基酚	0.0051	0.00069	3.143	0.0022	0.009
2,4-二甲酚	0.0041	0.00056	3.143	0.0017	0.007
2,4-二氯酚	0.0050	0.00068	3.143	0.0021	0.009
2,6-二氯酚	0.0058	0.00033	3.143	0.0010	0.004
4-氯-3-甲酚	0.0041	0.00054	3.143	0.0017	0.007
2,4,6-三氯酚	0.0047	0.00041	3.143	0.0013	0.005
2,4,5-三氯酚	0.0050	0.00049	3.143	0.0015	0.006
2,4-二硝基酚	0.0046	0.00087	3.143	0.0027	0.011
4-硝基酚	0.0029	0.00063	3.143	0.0020	0.008
2,3,4,5-四氯酚	0.0042	0.00063	3.143	0.0020	0.008
2,3,4,6-四氯酚/ (2,3,5,6-四氯酚)	0.0037	0.00066	3.143	0.0021	0.008
2-甲基-4,6-二硝基酚	0.0034	0.00041	3.143	0.0013	0.005
五氯酚	0.0055	0.00067	3.143	0.0021	0.008
Dinoseb (地乐酚)	0.0039	0.00042	3.143	0.0013	0.005
2-环己基-4,6-二硝基酚	0.0036	0.00040	3.143	0.0013	0.005

表 5-5 方法检出限、测定下限测试数据表（固体全量测定）

试 样（组分）	平 均 值 — \bar{x}_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	t 值	检 出 限 (mg/kg)	测 定 下 限 (mg/kg)
苯酚	0.048	0.007	3.143	0.02	0.09
2-氯酚	0.040	0.004	3.143	0.01	0.04
邻-甲酚	0.044	0.003	3.143	0.01	0.04
对/间-甲酚	0.045	0.006	3.143	0.02	0.08
2-硝基酚	0.048	0.005	3.143	0.01	0.06
2,4-二甲酚	0.031	0.002	3.143	0.01	0.04
2,4-二氯酚	0.048	0.009	3.143	0.03	0.12
2,6-二氯酚	0.042	0.007	3.143	0.02	0.08
4-氯-3-甲酚	0.044	0.003	3.143	0.01	0.03
2,4,6-三氯酚	0.048	0.005	3.143	0.02	0.06
2,4,5-三氯酚	0.057	0.008	3.143	0.03	0.10
2,4-二硝基酚	0.079	0.014	3.143	0.04	0.17
4-硝基酚	0.033	0.003	3.143	0.01	0.03
2,3,4,5-四氯酚	0.034	0.002	3.143	0.01	0.02
2,3,4,6- 四 氯 酚 / (2,3,5,6-四氯酚)	0.029	0.004	3.143	0.01	0.04
2-甲基-4,6-二硝基酚	0.052	0.008	3.143	0.03	0.10
五氯酚	0.100	0.022	3.143	0.07	0.28
Dinoseb（地乐酚）	0.049	0.005	3.143	0.02	0.06
2-环己基-4,6-二硝基酚	0.045	0.004	3.143	0.01	0.05

5.8 精密度和准确度试验

5.8.1 实际样品加标试验

选择实际样品按照 HJ299 进行浸出, 分别在 100mL 浸出液中添加 5.0 μ g 和 20.0 μ g 两种浓度水平进行精密度和准确度试验, 结果见表 5-6。

本实验室称取 10.0g 实际样品 (钢铁企业焦化厂污水处理厂污泥) 添加 20.0 μ g 标准选择超声波萃取方法萃取, 进行全程序添加试验, 考查实际样品的精密度和准确度, 实际样品和添加平行测试 6 份, 结果见表 5-7。

表 5-6 精密度和准确度测试数据 (浸出液)

试 样		平 均 值 \bar{x}_i (mg/L)	标 准 偏 差 S_i (mg/L)	相 对 标 准 偏 差 RSD_i	加 标 回 收 率 P_i
苯酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0 μ g	0.041	0.0055	13.43%	82.3%
	加标 20.0 μ g	0.178	0.0084	4.73%	88.8%
2-氯酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0 μ g	0.045	0.0058	12.80%	90.0%
	加标 20.0 μ g	0.204	0.0113	5.55%	101.9%
邻-甲酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0 μ g	0.042	0.0032	7.68%	84.0%
	加标 20.0 μ g	0.197	0.0133	6.77%	98.3%
对/间-甲酚	样品	0.053	0.0033	6.11%	/
	加标 5.0 μ g	0.111	0.0130	11.74%	114.7%
	加标 20.0 μ g	0.449	0.038	8.46%	169.3%
2-硝基酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0 μ g	0.047	0.0038	8.13%	93.0%
	加标 20.0 μ g	0.208	0.0250	12.03%	104.1%
2,4-二甲酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0 μ g	0.036	0.0048	13.37%	72.3%
	加标 20.0 μ g	0.167	0.0051	3.05%	83.5%
2,4-二氯酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0 μ g	0.046	0.0044	9.53%	92.3%
	加标 20.0 μ g	0.203	0.0127	6.28%	101.3%

2,6-二氯酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0 μg	0.046	0.0044	9.53%	92.3%
	加标 20.0 μg	0.207	0.0182	8.83%	103.3%
4-氯-3-甲酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0 μg	0.045	0.0048	10.89%	89.0%
	加标 20.0 μg	0.199	0.0160	8.05%	99.3%
2,4,6-三氯酚	样品	0.041	0.0047	11.33%	
	加标 5.0 μg	0.079	0.0073	9.23%	75.7%
	加标 20.0 μg	0.245	0.0163	6.66%	101.9%
2,4,5-三氯酚	样品	0.002	0.0004	18.84%	
	加标 5.0 μg	0.046	0.0038	8.21%	87.3%
	加标 20.0 μg	0.201	0.0105	5.21%	99.3%
2,4-二硝基酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0 μg	0.041	0.0060	14.73%	81.7%
	加标 20.0 μg	0.174	0.0137	7.88%	87.2%
4-硝基酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0 μg	0.035	0.0037	10.40%	70.3%
	加标 20.0 μg	0.175	0.0913	52.30%	87.3%
2,3,4,5-四氯酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0 μg	0.044	0.0037	8.40%	88.3%
	加标 20.0 μg	0.192	0.0080	4.14%	96.2%
2,3,4,6-四氯酚 (2,3,5,6-四氯酚)	样品	/	/	/	/
	加标 5.0 μg	0.095	0.0089	9.34%	95.0%
	加标 20.0 μg	0.406	0.0198	4.87%	101.6%
2-甲基-4,6-二硝基酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0 μg	0.035	0.0046	13.15%	69.7%
	加标 20.0 μg	0.143	0.0185	12.91%	71.7%

五氯酚	样品	0.013	0.0019	/	/
	加标 5.0 μg	0.048	0.0052	10.83%	70.3%
	加标 20.0 μg	0.215	0.0090	4.21%	101.3%
Dinoseb (地乐酚)	样品	/	/	/	/
	加标 5.0 μg	0.041	0.0028	6.82%	81.7%
	加标 20.0 μg	0.192	0.0067	3.52%	95.8%
2-环己基-4,6-二硝基酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0 μg	0.039	0.0029	7.48%	78.7%
	加标 20.0 μg	0.188	0.0110	5.86%	93.9%

表 5-5 精密度和准确度测试数据 (固体含量)

试 样		平 均 值 \bar{x}_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 RSD_i	加标回收率 P_i
苯酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0 μg	0.355	0.034	9.7%	71.0%
	加标 20.0 μg	1.434	0.175	12.2%	71.7%
2-氯酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0 μg	0.393	0.009	2.2%	78.6%
	加标 20.0 μg	1.660	0.090	5.4%	82.6%
邻-甲酚	样品	0.01	0.001	6.0%	/
	加标 5.0 μg	0.369	0.007	1.9%	72.1%
	加标 20.0 μg	1.660	0.090	5.4%	82.6%
对/间-甲酚	样品	0.07	0.005	6.5%	/
	加标 5.0 μg	0.403	0.009	2.1%	66.5%
	加标 20.0 μg	1.703	0.091	5.4%	81.6%

2-硝基酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0μg	0.366	0.012	3.4%	73.1%
	加标 20.0μg	1.720	0.106	6.2%	86.0%
2,4-二甲酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0μg	0.330	0.011	3.3%	66.1%
	加标 20.0μg	1.530	0.088	5.8%	76.5%
2,4-二氯酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0μg	0.370	0.007	1.9%	74.0%
	加标 20.0μg	1.707	0.089	5.2%	85.4%
2,6-二氯酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0μg	0.380	0.007	1.9%	76.0%
	加标 20.0μg	1.734	0.092	5.3%	86.7%
4-氯-3-甲酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0μg	0.377	0.011	2.9%	75.5%
	加标 20.0μg	1.721	0.090	5.2%	86.1%
2,4,6-三氯酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0μg	0.379	0.016	4.2%	75.9%
	加标 20.0μg	1.749	0.087	5.0%	87.4%
2,4,5-三氯酚	样品	0.18	0.010	5.6%	/
	加标 5.0μg	0.499	0.026	5.2%	63.4%
	加标 20.0μg	1.891	0.103	5.5%	85.5%
2,4-二硝基酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0μg	0.575	0.076	13.2%	115.0%
	加标 20.0μg	1.347	0.323	24.0%	67.4%
4-硝基酚	样品	0.32	0.057	17.7%	/
	加标 5.0μg	0.635	0.086	13.5%	63.1%
	加标 20.0μg	1.579	0.148	9.4%	62.9%

2, 3, 4, 5- 四 氯酚	样品	0.05	0.005	9.8%	/
	加标 5.0μg	0.414	0.016	3.9%	73.2%
	加标 20.0μg	1.678	0.111	6.6%	81.5%
2, 3, 4, 6- 四 氯 酚 / (2, 3, 5, 6- 四氯酚)	样品	0.17	0.007	4.3%	/
	加标 5.0μg	0.473	0.028	5.8%	60.8%
	加标 20.0μg	1.821	0.097	5.3%	82.6%
2- 甲 基 -4, 6- 二 硝 基酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0μg	0.454	0.022	4.8%	90.8%
	加标 20.0μg	1.456	0.253	17.4%	72.8%
五氯酚	样品	0.03	0.001	4.4%	/
	加标 5.0μg	0.402	0.038	9.5%	74.8%
	加标 20.0μg	1.625	0.088	5.4%	79.8%
Dinoseb	样品	/	/	/	/
	加标 5.0μg	0.397	0.022	5.6%	79.4%
	加标 20.0μg	1.631	0.091	5.6%	81.5%
2- 环 己 基 -4, 6-二硝 基酚	样品	/	/	/	/
	加标 5.0μg	0.620	0.070	11.3%	124.1%
	加标 20.0μg	2.228	0.184	8.3%	111.4%

5.8.2 有证标准物质试验

购买国外土壤中半挥发性 QC 样品 (美国 NSI Solution Inc. SQCO-007) 进行准确度验证, 结果见表 5-6。

表 5-6 有证标准样品测试结果 (mg/kg)

有证标准样品	平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 RSD_i	有证标准物质含量 μ 可接受 范围 (mg/kg)	
苯酚	5.532	0.610	11.03%	0.653	8.51
2-氯酚	7.489	1.941	25.91%	1.620	10.80
邻-甲酚	5.427	0.930	17.14%	0.821	9.44
对/间-甲酚	4.105	0.840	20.47%	0.465	9.31
2-硝基酚	5.007	1.096	21.89%	0.627	7.62
2,4-二甲酚	2.710	0.460	16.99%	0.334	7.89
2,4-二氯酚	2.389	0.500	20.91%	0.282	3.82
2,6-二氯酚	4.405	0.809	18.37%	1.430	6.26
4-氯-3-甲酚	4.337	0.766	17.67%	1.260	6.46
2,4,6-三氯酚	7.844	1.589	20.25%	2.200	12.00
2,4,5-三氯酚	/	/	/	/	/
2,4-二硝基酚	4.253	0.322	7.58%	0.356	11.90
4-硝基酚	6.019	0.362	6.01%	0.498	10.90
2,3,4,5-四氯酚	/	/	/	/	/
2,3,4,6-四氯酚/ (2,3,5,6-四氯酚)	/	/	/	/	/
2-甲基-4,6-二硝基 酚	8.081	0.891	11.02%	0.642	15.00
五氯酚	5.413	0.696	12.85%	0.431	8.670
Dinoseb (地乐酚)	/	/	/	/	/
2-环己基-4,6-二硝 基酚	/	/	/	/	/

5.9 结果计算与表示

5.9.1 结果计算

固体废物中各酚类化合物的含量 (mg/kg)按公式 (2) 计算。

$$\omega_i = \frac{\rho_i \times V}{m \times (1 - w)} \quad (2)$$

式中:

ω_i ——酚类组分 i 的质量分数, mg/kg;

ρ_i ——从工作曲线上查得浓缩液中酚类组分 i 的质量浓度, mg/L;

V ——浓缩后试样体积, mL;

m ——固废试样质量, g;

w ——固废试样含水率, %。

固废浸出液中各酚类化合物的质量浓度 (mg/L) 按公式 (3) 计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{i1} \times V_1}{V_2} \quad (3)$$

式中:

ρ_i ——固废浸出液中酚类组分 i 的质量浓度, mg/L;

ρ_{i1} ——从工作曲线上查得浓缩液中酚类组分 i 的质量浓度, mg/L;

V_1 ——浓缩后试样体积, mL;

V_2 ——浸出液试样体积, mL。

5.9.2 结果表示

当结果大于等于 1.00 mg/kg 时, 结果保留三位有效数字; 小于 1.00 μ g/L 时, 结果保留两位有效数字。

5.10 质量保证和质量控制

5.10.1 空白试验

每分析一批样品, 应做一个实验室空白。如果这个值超过方法检出限, 说明实验室环境或者所使用的试剂本身有污染。

每分析一批样品至少作一个全程序空白实验。

5.10.2 校准

初始校准: 将混合标准溶液用乙酸乙酯: 二氯甲烷混合溶剂稀释成系列标准工作溶液,

浓度为 1.00, 5.00, 10.0, 20.0, 50.0, 100.0mg/L, 在选定的仪器条件下分析, 以酚类化合物质量浓度 (mg/L) 为横坐标, 色谱响应峰面积为纵坐标绘制标准曲线, 结果见表 5-7。

表 5-7 酚类化合物的线性回归方程和回归相关系数

化合物名称	线性回归方程	相关系数 r
苯酚	$y = 6418.6x + 17330$	0.997 9
2-氯酚	$y = 4617.6x + 10491$	0.998 5
邻-甲酚	$y = 6712.2x + 17667$	0.998 1
对/间-甲酚	$y = 13370x + 26376$	0.998 8
2-硝基酚	$y = 3938.1x + 1541.6$	0.999 7
2,4-二甲酚	$y = 6958.2x + 11606$	0.999 1
2,4-二氯酚	$y = 3885.9x + 6365$	0.999 1
2,6-二氯酚	$y = 3872x + 6019$	0.999 2
4-氯-3-甲酚	$y = 5133.4x + 6973.2$	0.999 3
2,4,6-三氯酚	$y = 3154x + 3823.5$	0.999 5
2,4,5-三氯酚	$y = 3261.8x + 4576.7$	0.999 3
2,4-二硝基酚	$y = 2762.4x - 6595.8$	0.999 6
4-硝基酚	$y = 4142.6x + 958.45$	0.999 7
2,3,4,6-四氯酚	$y = 2734.7x + 1931.4$	0.999 7
2,3,4,5/2,3,5,6-四氯酚	$y = 5589x + 5185.7$	0.999 5
2-甲基-4,6-二硝基酚	$y = 3275.2x - 346.64$	0.999 8
五氯酚	$y = 2483.8x + 1383.6$	0.999 7
地乐酚	$y = 4055.3x - 3544.9$	0.999 8
2-环己基-4,6-二硝基酚	$y = 3691.8x - 5413.7$	0.999 8

工作曲线的相关系数应大于等于 0.995。

连续校准：连续校准应要在空白和样品分析之前进行。目标化合物的百分偏差不得高于最近一次初始校准浓度的 30%以上，否则应重新绘制工作曲线。

5.10.3 平行样测定

以 20 个样品为一批次，每批样品应至少做 10%的平行样品测定，平行双样的测定结果相对偏差应在 30%以内。

5.10.4 实际样品加标回收测定

每批样品至少做一个加标回收测定，实际样品加标回收率应在 60%~130%之间。

5.11 废物处理

酚类化合物属于有毒有机污染物，实验过程中所使用的标准物质应严格管理，用后不能

随意倾倒，应放置在适当密闭的容器中封存，交由有处理资质的处理公司进行处理。

实验过程中会产生有机废液，应放置于适当的密闭容器中保存，实验结束后，实验器具应洗涤干净，有机废液应放置于适当的密闭容器中保存，一并交由有处理资质的处理公司处理。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证单位及参加验证人员情况

组织六家单位参加了方法验证：江苏省环境监测中心、常州市环境监测中心站、泰州市环境监测中心站、镇江市环境监测中心站、宁波市环境监测中心站、江苏省理化分析测试中心。

参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况，见表6。

表 6 参与方法验证的实验室、人员情况表

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析 工作年限
江苏省环境监测中心	李娟	女	38	高工	化学	13
	王荟	女	35	工程师	环境化学	8
常州市环境监测中心	戴玄吏	男	35	高工	环境科学	8
	张霖之	男	29	工程师	环境工程	3
	余益军	男	29	工程师	环境科学	3
泰州市环境监测中心站	陈军	男	45	高工	水资源	22
	李江	男	29	工程师	环境工程	8
	何娟	女	29	助工	环境工程	2
镇江市环境监测中心站	董铮	男	34	工程师	化工工艺	9
	储文璟	女	30	助工	中药分析	8
宁波市环境监测中心	朱丽波	女	38	高工	分析化学	16
	钱飞中	男	36	高工	分析化学	14
	陈钟佺	男	28	助工	环境化学	1
	冯加永	男	26	助工	分析化学	1
江苏省理化测试中心	王晓娟	女	34	工程师	应用化学	12
	徐慧	女	34	工程师	应用化学	8
	庄件兵	男	29	助理工程师	食品工程	7

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,组织 6 家有资质的实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证报告,确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,验证单位按照要求完成方法验证报告。

方法检出限:(1)浸出液检出限:取空白石英砂 100g 按照 HJ-299 进行浸出提取,取空白浸出液 100mL 加入酚类化合物标准溶液,使得浓度为 0.005 mg/L,各自测定 7 份,计算标准偏差 S,检出限 MDL=S×3.141。(2)固废全量检出限:取空白石英砂 10.0g 加入酚类化合物标准溶液,使得含量为 0.05 mg/kg,各自测定 7 份,计算标准偏差 S,检出限 MDL=S×3.141。

方法精密度和准确度:(1)浸出液:对统一实际样品浸出液、浸出液加标(加标水平 0.05 mg/L、0.20 mg/L),每种水平平行 6 次测定,结果计算平均值,标准偏差,相对标准偏差,回收率等。(2)固废物质全量:对统一实际样品、样品加标(加标水平 10.0 mg/kg),每种水平平行 6 次测定,结果计算平均值,标准偏差,相对标准偏差,回收率等。

有证标准物质:选择美国 NSI Solution Inc. SQCO-007(土壤中半挥发性有机物质控样品)有证物质进行准确度方法验证。

6.2 方法验证过程

通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品,与验证单位确定验证时间。在方法验证前,参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。具体的方法验证报告,见附件一。

7 参考文献

- [1] EPA METHOD 8041A PHENOLS BY GAS CHROMATOGRAPHY: U.S.EPA, November 2000
- [2] EPA METHOD 8540 PENTACHLOROPHENOL IN SOIL BY UV-INDUCED COLORIMETRY: U.S.EPA, February 2007
- [3] EPA METHOD 3650B ACID-BASE PARTITION CLEANUP: U.S.EPA, December 1996
- [4] Cristina Mahugo Santana, Zoraida Sosa Ferrera, Methodologies for the Extraction of Phenolic Compounds from Environmental Samples: New Approaches, Molecules 2009, 14, 298-320
- [5] 高效液相色谱法分析矿泉水中酚类化合物, 色谱, 1998, 16 (6);

- [6] 高效液相色谱法测定环境水中痕量4-4'二氨基联苯、4-硝基酚和苯酚, 色谱, 1998, 16 (6)
- [7] 气相色谱-邻苯二甲酸二甲酯内标法同时测定硝基苯酚的三种异构体, 色谱, 2004, 22 (5)
- [8] 环境水体中痕量酚类化合物气相色谱-质谱联用测定法研究, 《中国环境监测》2007, 第4期。

附件一

方法验证报告

方法名称：固体废物 酚类化合物的测定 气相色谱法

项目主编单位：南京市环境监测中心站

验证单位：江苏省环境监测中心、常州市环境监测中心、泰州市环境监测中心
站、宁波市环境监测中心、江苏省理化测试中心

项目负责人及职称：杨丽莉 研究员级高级工程师

通 讯 地 址：南 京 市 虎 踞 路 175 号

电话：025-83336891

报告编写人及职称：杨丽莉 研究员级高级工程师，吴丽娟 助理工程师

报告日期：2011 年 11 月 10 日

本方法验证报告中 6 家实验室统计数据编号依次为江苏省环境监测中心（实验室 1）、常州市环境监测中心（实验室 2）、泰州市环境监测中心站（实验室 3）、镇江环境监测中心站（实验室 4）、宁波市环境监测中心（实验室 5）、江苏省理化测试中心（实验室 6）。

1、方法验证数据汇总

1.1 方法检出限、测定下限测试数据汇总

按照 HJ168 的检出限确定方法，6 家实验室测定《固体废物 酚类化合物的测定 气相色谱法》中 21 种酚类目标化合物，统一标准储备液（1000mg/L），稀释 10 倍为工作溶液，用二氯甲烷：乙酸乙酯混合溶液稀释配制成 1.0，5.0，10.0，20.0，50.0mg/L 系列浓度绘制标准曲线。

浸出液测定检出限：取空白石英砂 100g 按照 HJ-299 进行浸出提取，取空白浸出液 100mL 加入酚类化合物标准溶液（100mg/L）5.0 μ L，平行 7 份，按照方法全程序测试计算标准偏差。6 家实验室数据汇总表见表 1-1。

固态物质含量测定检出限：取空白石英砂 10.0g 加入酚类化合物标准溶液（100mg/L）5.0 μ L，平行 7 份，自选前处理方法按照方法全程序测试计算标准偏差。6 家实验室数据汇总表见表 1-2。

1.2 精密度和准确度汇总

1.2.1 浸出液浓度测定验证

向 6 家实验室发放固体废物样品浸出液，分别进行 6 次样品平行测试；另外在此浸出液中添加 5.0 μ g，20.0 μ g 两种浓度水平（浓度分别增加 0.05 mg/L 和 0.20 mg/L），分别进行 6 次平行测试，按照方法全程序测试计算标准偏差和添加回收率。6 家实验室数据汇总表见表 1-3。

1.2.2 固态物质含量测定验证

向 6 家实验室发放固体废物实际样品（焦化废水污水处理厂均匀干燥污泥），分别进行 6 次样品平行测试；另外在 2.0g 此样品中添加 20.0 μ g 浓度水平（浓度增加 10.0 mg/kg），分别进行 6 次平行测试，按照方法全程序测试计算标准偏差和添加回收率。6 家实验室数据汇总表见表 1-4。

1.2.3 有证标准物质测定验证

由于没有针对酚类化合物的有证标准物质，采购了国外土壤中半挥发性有机物 QC 样品（美国 NSI Solution Inc. SQCO-007），其中含有部分酚类化合物，还有多环芳烃、有机氯等多种半挥发性有机化合物，可以验证本方法的净化效果和准确度，样品含量较高，每个样

品取 2.0g 进行全过程分析测定，6 家实验室数据汇总表见表 1-5。

附表 1-1 方法检出限、测定下限汇总表（浸出液）

单位：mg/L

化合物名称	实验室 1		实验室 2		实验室 3		实验室 4		实验室 5		实验室 6		检出限	测定下限
	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL		
苯酚	0.002	0.008	0.002	0.008	0.004	0.016	0.001	0.004	0.001	0.002	0.003	0.013	0.004	0.016
2-氯酚	0.003	0.012	0.002	0.008	0.003	0.012	0.001	0.004	0.001	0.004	0.001	0.005	0.003	0.012
邻-甲酚	0.002	0.008	0.002	0.008	0.003	0.012	0.001	0.004	0.001	0.002	0.001	0.005	0.003	0.012
对/间-甲酚	0.002	0.008	0.001	0.004	0.002	0.008	0.001	0.004	0.001	0.004	0.002	0.008	0.002	0.008
2-硝基酚	0.002	0.008	0.001	0.004	0.001	0.004	0.001	0.004	0.001	0.003	0.001	0.004	0.002	0.008
2,4-二甲酚	0.002	0.008	0.002	0.008	0.002	0.008	0.001	0.004	0.001	0.003	0.001	0.006	0.002	0.008
2,4-二氯酚	0.002	0.008	0.002	0.008	0.002	0.008	0.001	0.004	0.001	0.002	0.001	0.006	0.002	0.008
2,6-二氯酚	0.002	0.008	0.002	0.008	0.003	0.012	0.001	0.004	0.001	0.005	0.002	0.008	0.003	0.012
4-氯-3-甲酚	0.003	0.012	0.001	0.004	0.001	0.004	0.001	0.004	0.001	0.003	0.001	0.005	0.003	0.012
2,4,6-三氯酚	0.003	0.012	0.002	0.008	0.003	0.012	0.001	0.004	0.001	0.003	0.001	0.006	0.003	0.012
2,4,5-三氯酚	0.002	0.008	0.001	0.004	0.001	0.004	0.001	0.004	0.001	0.004	0.002	0.009	0.002	0.008
2,4-二硝基酚	0.006	0.024	0.004	0.016	0.003	0.012	0.006	0.024	0.004	0.016	0.003	0.011	0.006	0.024
4-硝基酚	0.003	0.012	0.004	0.016	0.030	0.120	0.001	0.004	0.001	0.004	0.003	0.010	0.004	0.016
2,3,4,5-四氯酚	0.001	0.004	0.001	0.004	0.002	0.008	0.001	0.004	0.001	0.004	0.002	0.008	0.002	0.008
2,3,4,6-四氯酚 /2,3,5,6-四氯酚	0.001	0.004	0.001	0.004	0.005	0.020	0.001	0.004	0.001	0.004	0.001	0.004	0.005	0.020
2-甲基-4,6-二硝基酚	0.002	0.008	0.001	0.004	0.002	0.008	0.001	0.004	0.001	0.002	0.003	0.011	0.003	0.012
五氯酚	0.005	0.020	0.005	0.020	0.002	0.008	0.003	0.012	0.003	0.010	0.003	0.010	0.005	0.02
Dinoseb（地乐酚）	0.001	0.004	0.001	0.004	0.002	0.008	0.001	0.004	0.001	0.003	0.003	0.011	0.003	0.012
2-环己基-4,6-二硝基酚	0.001	0.004	0.001	0.004	0.004	0.016	0.001	0.004	0.001	0.003	0.003	0.011	0.004	0.016

附表 1-2 方法检出限、测定下限汇总表（固态物质含量）

单位：mg/kg

化合物名称	实验室 1		实验室 2		实验室 3		实验室 4		实验室 5		实验室 6		检出限	测定下限
	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL		
苯酚	0.020	0.080	0.018	0.072	0.044	0.176	0.016	0.064	0.037	0.148	0.037	0.15	0.044	0.176
2-氯酚	0.010	0.040	0.034	0.136	0.037	0.148	0.008	0.032	0.008	0.032	0.008	0.03	0.037	0.148
邻-甲酚	0.010	0.040	0.018	0.072	0.038	0.152	0.006	0.024	0.023	0.092	0.023	0.09	0.038	0.152
对/间-甲酚	0.020	0.080	0.019	0.076	0.027	0.108	0.006	0.024	0.013	0.052	0.013	0.05	0.027	0.108
2-硝基酚	0.010	0.040	0.019	0.076	0.006	0.024	0.006	0.024	0.016	0.064	0.016	0.06	0.019	0.076
2,4-二甲酚	0.010	0.040	0.023	0.092	0.026	0.104	0.005	0.020	0.013	0.052	0.013	0.05	0.026	0.104
2,4-二氯酚	0.030	0.120	0.016	0.064	0.027	0.108	0.012	0.048	0.016	0.064	0.016	0.06	0.030	0.120
2,6-二氯酚	0.020	0.080	0.025	0.100	0.027	0.108	0.021	0.084	0.020	0.080	0.020	0.08	0.027	0.108
4-氯-3-甲酚	0.010	0.040	0.018	0.072	0.012	0.048	0.013	0.052	0.012	0.048	0.012	0.05	0.018	0.072
2,4,6-三氯酚	0.020	0.080	0.026	0.104	0.033	0.132	0.006	0.024	0.016	0.064	0.016	0.06	0.033	0.132
2,4,5-三氯酚	0.030	0.120	0.005	0.020	0.013	0.052	0.008	0.032	0.022	0.088	0.022	0.09	0.030	0.120
2,4-二硝基酚	0.040	0.160	0.054	0.216	0.039	0.156	0.076	0.304	0.052	0.208	0.052	0.21	0.076	0.304
4-硝基酚	0.010	0.040	0.038	0.152	0.334	1.336	0.021	0.084	0.023	0.092	0.023	0.09	0.334	1.336
2,3,4,5-四氯酚	0.010	0.040	0.016	0.064	0.027	0.108	0.006	0.024	0.006	0.024	0.006	0.03	0.027	0.108
2,3,4,6-四氯酚 /2,3,5,6-四氯酚	0.010	0.040	0.016	0.064	0.047	0.188	0.021	0.084	0.027	0.108	0.027	0.11	0.047	0.188
2-甲基-4,6-二硝基酚	0.030	0.120	0.015	0.060	0.122	0.488	0.013	0.052	0.014	0.056	0.014	0.06	0.122	0.488
五氯酚	0.070	0.280	0.058	0.232	0.032	0.128	0.024	0.096	0.029	0.116	0.029	0.11	0.070	0.280
Dinoseb（地乐酚）	0.020	0.080	0.004	0.016	0.031	0.124	0.021	0.084	0.022	0.088	0.022	0.09	0.021	0.084
2-环己基-4,6-二硝基酚	0.010	0.040	0.021	0.084	0.049	0.196	0.005	0.020	0.013	0.052	0.013	0.05	0.049	0.196

附表 1-3 实际样品精密度、加标回收汇总表（浸出液）

单位: mg/L

化合物名称	加标水平	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	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	再现性 限 R	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
苯酚	/	/	/	0.005	/	/	/	/	/	/	/	/
	0.05	0.037	0.037	0.042	0.040	0.039	0.029	1.62-13.2	12.38	0.010	0.016	72.7±16.2
	0.20	0.174	0.165	0.166	0.173	0.177	0.129	2.26-15.2	10.91	0.035	0.060	81.2±17.9
2-氯酚	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	0.05	0.042	0.042	0.046	0.045	0.045	0.036	2.25-12.4	8.43	0.011	0.014	85.2±14.4
	0.20	0.196	0.189	0.190	0.195	0.201	0.162	3.75-16.6	7.25	0.043	0.055	94.6±13.9
邻-甲酚	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	0.05	0.04	0.040	0.040	0.042	0.042	0.026	1.21-15.7	15.86	0.010	0.019	76.8±24.5
	0.20	0.19	0.174	0.176	0.188	0.191	0.114	2.69-9.10	17.21	0.030	0.087	86.0±29.5
对/间-甲酚	/	0.027	0.053	0.063	0.051	0.052	0.005	7.37-13.5	51.7	0.015	0.062	/
	0.10	0.067	0.135	0.163	0.144	0.143	0.093	6.39-12.4	29.32	0.033	0.106	82.6±32.9
	0.40	0.22	0.408	0.411	0.440	0.449	0.265	2.82-8.42	26.71	0.064	0.280	86.4±32.1
2-硝基酚	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	0.05	0.043	0.044	0.042	0.046	0.092	0.029	1.57-16.9	44.21	0.015	0.062	83.3±25.6
	0.20	0.202	0.189	0.190	0.203	0.415	0.107	3.26-9.8	47.45	0.049	0.293	91.7±38.4
2, 4-二甲酚	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	0.05	0.033	0.033	0.033	0.032	0.03	0.028	3.81-15.3	7.07	0.009	0.010	63.1±8.7
	0.20	0.165	0.147	0.148	0.151	0.151	0.101	2.38-6.41	15.27	0.022	0.065	72.0±22.1
2, 4-二氯酚	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	0.05	0.043	0.044	0.042	0.047	0.046	0.035	1.11-16.9	10.27	0.012	0.016	85.4±17.6

	0.20	0.199	0.185	0.187	0.201	0.204	0.155	2.95-10.9	9.54	0.036	0.060	94.3±17.9
2, 6-二氯酚	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	0.05	0.043	0.044	0.042	0.047	0.047	0.034	1.34-16.2	11.00	0.011	0.017	85.9±19.0
	0.20	0.202	0.186	0.188	0.203	0.206	0.142	2.72-18.6	12.85	0.043	0.078	93.9±24.2
4-氯-3-甲酚	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	0.05	0.041	0.042	0.041	0.044	0.043	0.030	1.82-17.2	13.17	0.010	0.017	80.5±21.5
	0.20	0.195	0.181	0.182	0.193	0.197	0.141	3.11-12.5	11.50	0.035	0.067	90.9±21.0
2, 4, 6-三氯酚	/	0.038	0.036	0.027	0.038	0.035	0.003	2.59-20.4	46.1	0.011	0.039	/
	0.05	0.077	0.078	0.080	0.085	0.082	0.063	3.47-11.2	9.91	0.019	0.027	88.4±23.7
	0.20	0.238	0.226	0.228	0.236	0.242	0.196	2.73-12.3	7.28	0.043	0.061	97.7±12.1
2, 4, 5-三氯酚	/	/	/	/	0.002	0.002	/	/	/	/	/	/
	0.05	0.043	0.044	0.044	0.048	0.047	0.034	2.58-13.2	11.30	0.011	0.017	85.5±17.4
	0.20	0.196	0.184	0.187	0.196	0.201	0.179	3.15-13.5	4.48	0.039	0.043	94.8±7.6
2, 4-二硝基酚	/	0.009	0.008	0.054	/	/	/	/	/	/	/	/
	0.05	0.067	0.059	0.054	0.042	0.038	0.033	13.1-25.6	27.18	0.024	0.043	92.5±39.3
	0.20	0.178	0.192	0.191	0.181	0.193	0.156	3.73-13.7	7.76	0.044	0.057	90.5±14.6
4-硝基酚	/	0.005	0.005	0.080	/	/	/	/	/	/	/	/
	0.05	0.043	0.042	0.080	0.044	0.042	0.036	6.61-13.6	33.63	0.015	0.047	84.6±31.1
	0.20	0.175	0.202	0.204	0.187	0.197	0.149	3.12-16.0	11.36	0.035	0.067	88.7±16.6
2, 3, 4, 5-四氯酚	/	/	/	/	/	/	0.002	/	/	/	/	/
	0.05	0.042	0.043	0.043	0.046	0.044	0.052	1.62-15.5	8.20	0.012	0.015	84.3±16.6
	0.20	0.186	0.181	0.183	0.191	0.197	0.187	2.98-7.91	3.09	0.031	0.033	92.3±9.9
2, 3, 4, 6-四氯酚 /2, 3, 5, 6-四氯 酚	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	0.10	0.043	0.089	0.091	0.095	0.093	0.079	2.92-15.7	24.21	0.023	0.059	88.7±11.7
	0.40	0.193	0.368	0.370	0.396	0.409	0.327	3.55-6.92	23.01	0.051	0.226	93.9±14.3

2-甲基-4, 6-二硝基酚	/	/	/	/	/	/	0.001	/	/	/	/	/
	0.05	0.041	0.042	0.049	0.045	0.044	0.048	7.88-18.7	6.93	0.015	0.017	88.3±10.0
	0.20	0.183	0.186	0.187	0.192	0.203	0.177	2.47-12.3	4.76	0.033	0.039	93.7±10.3
五氯酚	/	0.011	0.011	0.003	0.011	0.014	0.001	7.76-24.9	61.2	0.005	0.015	/
	0.05	0.063	0.065	0.050	0.065	0.065	0.053	2.25-14.0	11.36	0.022	0.027	101.1±17.8
	0.20	0.178	0.188	0.189	0.199	0.215	0.189	4.75-17.3	6.57	0.049	0.057	92.4±10.9
Dinoseb (地乐酚)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	0.05	0.041	0.042	0.046	0.045	0.045	0.039	5.88-16.8	6.47	0.014	0.015	86.2±11.4
	0.20	0.179	0.185	0.185	0.194	0.206	0.167	2.75-18.8	7.05	0.044	0.054	93.0±13.2
2-环己基-4, 6-二硝基酚	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	0.05	0.044	0.044	0.065	0.047	0.044	0.047	7.07-21.4	16.79	0.023	0.031	96.6±32.8
	0.20	0.183	0.217	0.214	0.211	0.221	0.176	3.93-9.23	9.37	0.041	0.065	101.8±18.9

附表 1-4 实际样品精密度、加标回收汇总表 (固体物质含量)

单位: mg/kg

化合物名称	加标水平	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	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	再现性 限 R	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
苯酚	/	3.65	3.00	3.88	3.89	3.48	2.59	1.70-11.9	15.2	0.541	1.55	/
	10.0	12.8	14.5	14.5	14.4	13.6	8.16	1.12-15.4	12.99	1.84	7.09	95.9±42.2
2-氯酚	/	/	/	/	/	/	0.21	/	/	/	/	/
	10.0	9.13	10.0	9.7	10.1	12.2	6.86	0.90-15.0	9.67	1.33	4.98	96.3±35.9
邻-甲酚	/	1.81	1.27	1.87	1.87	1.95	1.18	2.47-12.4	20.5	0.27	0.99	/
	10.0	11.1	12.7	12.4	12.6	12.7	7.22	1.39-12.9	11.45	1.43	6.19	97.7±39.1
对/间-甲酚	/	6.04	8.89	12.5	12.5	12.6	7.99	3.85-9.32	28.1	1.81	8.14	/
	20.0	16.4	29.7	39.6	38.5	35.5	18.4	1.09-8.7	29.69	3.17	28.5	105.9± 59.2
2-硝基酚	/	0.14	0.17	0.19	0.11	0.18	0.33	4.78-16.5	40.8	0.07	0.22	/
	10.0	10.3	11.1	10.6	11.0	10.5	6.13	1.02-16.3	9.94	1.70	5.51	97.4±39.2
2,4-二甲酚	/	/	/	/	/	/	0.55	/	/	/	/	/
	10.0	9.03	10.4	10.3	10.5	9.78	5.97	1.11-20.2	9.33	2.00	5.19	92.4±39.0
2,4-二氯酚	/	/	/	/	/	/	1.81	/	/	/	/	/
	10.0	8.22	10.4	9.66	10.7	10.1	8.33	1.37-9.0	9.57	1.37	3.22	92.7±32.0
2,6-二氯酚	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	10.0	7.70	9.03	8.62	9.1	9.95	8.08	1.19-15.6	8.75	1.91	2.84	87.5±16.1
4-氯-3-甲酚	/	0.26	0.50	0.54	0.21	0.65	0.10	2.13-10.8	57.5	0.09	0.61	/
	10.0	8.91	10.8	11.1	11.0	10.1	5.86	1.21-13.8	9.62	1.48	5.80	92.6±37.8

2, 4, 6-三氯酚	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	10.0	7.46	9.54	9.62	9.99	10.3	7.49	1.17-14.2	9.07	1.67	3.87	90.7±25.3
2, 4, 5-三氯酚	/	0.32	0.16	0.18	0.24	0.07	0.42	4.99-20.8	53.7	0.11	0.36	/
	10.0	6.81	8.63	9.15	9.39	9.81	8.11	1.91-12.7	8.65	1.73	3.41	84.3±23.7
2, 4-二硝基酚	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	10.0	11.3	6.58	5.15	3.16	6.92	4.65	2.24-18.2	6.29	1.98	8.03	62.9±56.1
4-硝基酚	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	10.0	6.12	6.46	6.01	6.28	7.81	4.68	2.74-15.6	6.23	1.26	3.04	62.3±20.0
2, 3, 4, 5-四氯酚	/	/	/	/	/	/	2.43	/	/	/	/	/
	10.0	6.61	6.48	7.53	7.69	9.89	9.98	1.79-15.8	8.03	2.18	4.78	76.3±24.5
2, 3, 4, 6-四氯酚 /2, 3, 5, 6-四氯酚	/	2.18	0.63	1.86	/	/	/	/	/	/	/	/
	20.0	10.2	16.9	19.3	18.1	20.7	14.0	3.93-15.8	16.54	3.34	11.2	82.6±18.2
2-甲基-4, 6-二硝基酚	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	10.0	7.31	6.11	5.11	5.73	10.0	7.35	1.54-16.5	6.94	1.72	5.14	69.4±34.8
五氯酚	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	10.0	7.31	8.86	10.9	10.1	10.1	7.66	2.18-16.5	9.16	2.12	4.50	91.6±29.1
Dinoseb (地乐酚)	/	/	/	/	/	/	0.88	/	/	/	/	/
	10.0	7.71	8.17	8.51	10.2	9.43	8.08	2.69-15.1	8.68	1.78	3.11	85.4±22.2
2-环己基-4, 6-二硝基酚	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	10.0	6.38	7.10	6.7	6.82	8.74	6.31	1.15-14.4	7.01	1.71	2.96	70.1±17.9

表 1-5 有证标准物质测试数据汇总

化合物名称	实验室 1 (μ g/kg)	实验室 2 (μ g/kg)	实验室 3 (μ g/kg)	实验室 4 (μ g/kg)	实验室 5 (μ g/kg)	实验室 6 (μ g/kg)	平均值 (μ g/kg)	有证标准物质含量可 接受范围 (μ g/kg)
苯酚	5713	5113	3096	6583	2923	3911	4883	905-11700
2-氯酚	8599	5627	5201	5836	3393	3887	5830	1880-12100
邻-甲酚	6527	3900	6062	4184	3533	3730	4881	860-9730
对/间-甲酚	3067	4905	4952	4733	2779	4989	4529	977-12000
2-硝基酚	5344	4320	3490	4329	3555	2054	3907	658-7850
2, 4-二甲酚	3149	4613	3153	2440	1774	3024	3276	55. 6-7760
2, 4-二氯酚	2591	2544	1915	2491	1179	2409	2390	794-6450
2, 6-二氯酚	6189	2004	4184	1941	2321	3049	3473	1430-6260
4-氯-3-甲酚	5227	5294	4268	5230	3654	3348	4673	3200-12700
2, 4, 6-三氯酚	8258	6282	5097	6910	4769	4081	6126	2200-12000
2, 4, 5-三氯酚	/	/	/	/	/	/	/	/
2, 4-二硝基酚	4658	3141	4584	3820	2336	3258	3892	641-8870
4-硝基酚	5499	3704	3295	4284	2433	3330	4022	403-8950
2, 3, 4, 5-四氯酚	/	/	/	/	/	/	/	/
2, 3, 4, 6-四氯酚/2, 3, 5, 6-四氯 酚	/	/	/	/	/	/	/	/
2-甲基-4, 6-二硝基酚	8137	5495	5780	4026	3079	2346	5157	642-15000
五氯酚	6013	8428	8863	8670	9138	8146	8024	641-12500

Dinoseb (地乐酚)	/	/	/	/	/	/	/	/
2-环己基-4,6-二硝基酚	/	/	/	/	/	/	/	/

2、方法验证数据汇总

6家实验室分别对统一实际样品和实际样品分别进行了浸出液和固态物质全量分析,浸出液添加目标物质量浓度为0.05mg/L和0.20mg/L,实验室内部相对标准偏差为2.59~0.4%,1.11~25.6%,2.38~18.6%;实验室间相对标准偏差为46.1~61.2%,6.47~44.2%,3.09~47.5%,重现性限范围为:0.005~0.015 mg/L,0.009~0.024 mg/L,0.022~0.064 mg/L;再现性限范围为:0.015~0.062 mg/L,0.010~0.106 mg/L,0.033~0.293 mg/L。添加回收率范围分别为:63.1~101.1%,72.0~101.8%。检出限范围0.002~0.006mg/L,定量下限范围为:0.008~0.024mg/L。

实际样品固态物质全量和添加目标物含量为10.0mg/kg的实验室内部标准偏差范围为,1.70~20.8%,0.90~20.2%,实验室间相对标准偏差为15.2~57.5%,6.23~29.7%,重现性限范围为:0.07~1.81mg/kg,1.33~3.34mg/kg,再现性限范围为:0.22~8.14mg/kg,2.84~28.5mg/kg;添加回收率范围分别为62.3~105.9%。检出限范围为0.02~0.33mg/kg,定量限范围为0.07~1.34mg/kg

3、需要说明的问题

不同品牌、不同极性的色谱柱对2,3,4,6-四氯酚和2,3,5,6-四氯酚的分离效果不同,若能实现分离测定,则分别计算结果,如不能分离则选择计算加和值,标准曲线浓度点应随之变化。