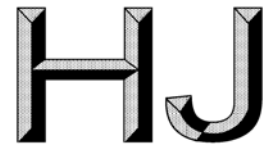

附件二：



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

环境空气 酚类化合物的测定
高效液相色谱法

Ambient air -Determination of phenols -High Performance

Liquid Chromatography

（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 术语和定义	1
3 方法原理	1
4 试剂和材料	1
5 仪器和设备	2
6 样品	2
7 分析步骤	3
8 结果计算与表示	4
9 精密度和准确度	5
10 质量保证和质量控制	5
11 废物处理	6
12 注意事项	6
附录A（资料性附录）方法的精密度和准确度汇总表	7

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气中酚类化合物的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中酚类化合物的高效液相色谱法。

本标准首次发布。

本标准附录 A 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：长春市环境监测中心站。

本标准验证单位：沈阳市环境监测中心、大连市环境监测中心、吉林省环境监测中心、哈尔滨市环境监测中心、吉林出入境检验检疫局技术中心、吉林省产品质量监督检验院。

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。

环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中酚类化合物的高效液相色谱法。

本标准适用于环境空气中酚类化合物的测定。

当采样体积为 25L 时，测定酚类化合物的检出限和测定下限，见表 1。

表 1 测定目标化合物的检出限和测定下限 单位: mg/m³

序号	中文名	英文名	检出限	测定下限
1	2,4,6-三硝基苯酚	2,4,6-trinitrophenol	0.022	0.087
2	间苯二酚	resorcinol	0.027	0.11
3	苯酚	phenol	0.028	0.11
4	甲酚	cresol	0.029	0.12
6	对氯苯酚	p-chlorophenol	0.029	0.11
5	二甲酚	2,6-xyleneol	0.039	0.16
7	α -萘酚	α -naphthol	0.0056	0.023
8	β -萘酚	β -naphthol	0.025	0.10

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

酚类化合物 phenolic compound

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，根据其挥发性可分为挥发性酚和不挥发性酚。

3 方法原理

环境空气中的酚类化合物用 XAD-7 吸附剂采样管进行富集浓缩，用甲醇解吸。用高效液相色谱仪进行分析，紫外检测器检测，以保留时间定性，峰高或峰面积定量。

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化学试剂，实验用水为新制备去离子水或蒸馏水。

4.1 甲醇，色谱纯。

4.2 酚类标准贮备液， $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

分别准确称取 2, 4, 6-三硝基苯酚、间苯二酚、苯酚、甲酚、对氯苯酚、2, 6-二甲酚、 β -萘酚和 α -萘酚各 0.010g，用甲醇定容至 10ml。或购买市售有证标准物质。

4.3 玻璃纤维滤膜，在马弗炉内 350℃灼烧 4h。

4.4 玻璃棉，分别用丙酮和甲醇洗涤，放置通风橱中挥发至干，于干燥器中保存。

4.5 XAD-7，粒度为 40-60 目，用甲醇连续索式提取 3d，放置通风橱中挥发至干，于干燥器中保存。

5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱仪（HPLC）。

5.2 色谱柱，C18 柱，460mm×150mm。

5.3 紫外检测器，检测波长为 223nm 和 274nm。

5.4 采样系统，大气采样器，能够以 100~1000ml/min 的流速采集环境空气。

5.5 采样管，内径 6mm，外径 8 mm，长 11cm。

5.6 天平，精度为 0.0001g。

5.7 超声波清洗器。

5.8 真空泵。

5.9 索式提取器。

5.10 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 采样管的制备

6.1.1 玻璃纤维滤膜的制备

用打孔器（ $\Phi=8\text{mm}$ ）垂直切断玻璃纤维滤膜，得到直径 8mm 的玻璃纤维滤膜。

6.1.2 采样管的制备

在玻璃采样管中加入 XAD-7 吸附剂（GDX502 或 XAD-2），XAD-7 吸附剂共分为两部分，前一部分装 100 mg，后一部分装 75mg，中间及前后端装入玻璃棉。玻璃纤维滤膜（6.1.1）放置于采样管的前端，并通过一个玻璃棒压实滤膜使其紧贴在采样管内侧及玻璃棉上，然后两端用胶帽封闭。采样管如图 1 所示。



图 1 采样管

A——采样管的前端，长 2cm；B——采样管的后端，长 4.5cm

1——玻璃棉； 2——100mg XAD-7； 3——75mg XAD-7； 4——玻璃纤维滤膜。

注：GDX502 和 XAD-2 也可用作吸附材料，制备采样管，但吸附的效率没有 XAD-7 好。

6.2 样品的采集

打开采样管两端，采样管 B 端与泵连接，采样流量为 100~500ml/min，采样时间可根据实际情况设定为 20~100min。

注 1：采样时，环境温度应小于 40℃。

注 2：风速小于 20 km/h 时，对采样没有影响；风速大于 20 km/h 时，采样时吸附管应与风速方向垂直放置，并在上风向放置。

6.3 样品的保存

采样结束后，将采样管两端封闭。如不能及时测定，应在 4℃ 以下条件避光冷藏保存，14d 内测定。

6.4 试样的制备

将同批空白采样管（带到现场，然后带回实验室）和采好样的采样管分别用甲醇（4.1）淋洗，洗脱液由 B 到 A 流出。收集洗脱液 2.0ml。待测。

7 分析步骤

7.1 仪器调试与校准

7.1.1 仪器的调试

按照仪器说明书的要求进行调试仪器，仪器推荐分析条件：

流动相：甲醇：水（V：V）=45：55。用减压超声振荡去除气泡。

检测器：紫外检测器，检测波长为 223nm 或 274nm。

流速：1.5ml/min。

进样量：10μl。

7.1.2 标准曲线的绘制

移取适量的酚类标准贮备液（4.2），以甲醇为溶剂配制成 6 个不同浓度的混合标准溶液，浓度分别为 0 mg/L、0.5mg/L、1.0mg/L、2.0mg/L、5.0mg/L、10.0mg/L。分别移取 6 种浓

度的标准使用液 10 μ l，注入液相色谱，得到各不同浓度的酚类化合物的色谱图。以响应值为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

7.1.3 标准样品的色谱图

酚类化合物的标准色谱图，见图 2。

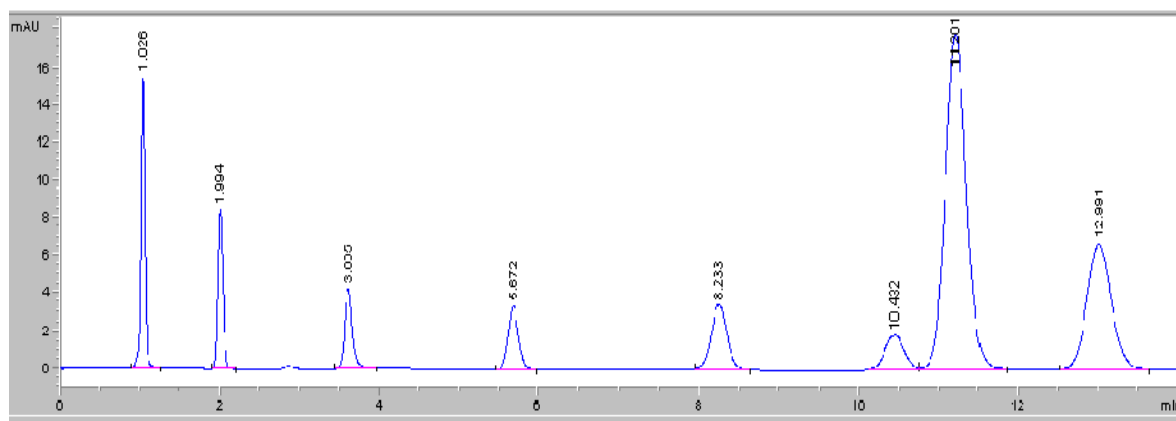


图 2 标准样品的色谱图

- 1——2, 4, 6-三硝基苯酚；2——间苯二酚；3——苯酚；4——甲酚；
5——对氯苯酚；6——2, 6-二甲酚；7—— β -萘酚；8—— α -萘酚

7.2 测定

取 10 μ l 待测样品注入高效液相色谱仪中。记录色谱峰的保留时间和峰高（或峰面积）。

7.3 空白实验

在分析样品的同时，应作空白实验，即用空白试样代替待测样品，按与样品测定相同步骤分析，检查分析过程中是否有污染。

8 结果计算与表示

8.1 结果计算

样品中的酚类化合物含量，按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V_s} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ ——酚类化合物的浓度，mg/m³；

ρ_1 ——根据标准曲线查得酚类化合物的浓度，mg/L；

V_1 ——洗脱液的体积，ml；

V_s ——换算成标准状态下（101.325kPa，273K）的采样体积，L。

8.2 结果表示

当结果大于等于 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 时，结果保留三位有效数字，小于 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 时，结果保留两位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六家实验室分别对目标化合物测定下限附近的样品：2, 4, 6-三硝基苯酚、间苯二酚浓度为 $0.08\text{mg}/\text{m}^3$ ，苯酚、甲酚、对氯苯酚 1-萘酚浓度为 $0.12\text{mg}/\text{m}^3$ ，二甲酚浓度为 $0.16\text{mg}/\text{m}^3$ ，2-萘酚浓度为 $0.024\text{mg}/\text{m}^3$ 的样品，以及两种浓度均为 $0.32\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $0.64\text{mg}/\text{m}^3$ 的酚类化合物统一样品进行了测定：

实验室内相对标准偏差分别为： $0.084\%\sim 8.376\%$ ， $0.717\%\sim 5.859\%$ ， $0.205\sim 3.556$ ；实验室间相对标准偏差分别为： $0.905\%\sim 3.822\%$ ， $0.567\%\sim 2.143\%$ ， $0.214\%\sim 0.592\%$ ；重复性限范围分别为： $0.003\text{mg}/\text{m}^3\sim 0.019\text{mg}/\text{m}^3$ ， $0.026\text{mg}/\text{m}^3\sim 0.034\text{mg}/\text{m}^3$ ， $0.033\text{mg}/\text{m}^3\sim 0.043\text{mg}/\text{m}^3$ ；再现性限范围分别为： $0.004\text{mg}/\text{m}^3\sim 0.018\text{mg}/\text{m}^3$ ， $0.027\text{mg}/\text{m}^3\sim 0.033\text{mg}/\text{m}^3$ ， $0.032\text{mg}/\text{m}^3\sim 0.039\text{mg}/\text{m}^3$ 。

9.2 准确度

六家实验室分别对浓度为 $0.16\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $0.4\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $0.8\text{mg}/\text{m}^3$ 的酚类化合物统一样品进行了测定。相对误差为： $-1.5\%\sim 3.5\%$ ； $-1.7\%\sim -2.5\%$ ； $-3.0\%\sim -4.8\%$ ；对加标量为 $2.0\mu\text{g}$ 的酚类化合物样品进行了加标分析测定，加标回收率范围分别为： $75.1\% \sim 100.6\%$ 。

精密度和准确度结果详见附录 A。

10 质量保证和质量控制

10.1 采集样品开始时和结束时，采样流量的偏差应小于10%，否则应重新采集。

10.2 样品在运输和保存过程中应携带采样管作为全程序空白样品来检查是否污染。

10.3 标准曲线的相关系数均大于 0.999。

10.4 在使用校准曲线时，必须通过分析适当浓度的有证标准样品进行验证，如果标准样品测量值超过或低于实际值的 10%，则停止样品分析，重新校正曲线。新的曲线通过验证以后，才能继续进行分析。

10.5 每分析一批样品，必须做一个实验室空白。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，分析样品之前必须进行校正。

10.6 在进行样品分析时，每分析 20 个样品需做一个标准点以检查校准曲线，如果得到的浓度超过或低于标准值的 10%，则需找出问题并纠正后，重新校正曲线，再进行分析。

10.7 现场空白样品、平行样品同样品管一起分析。现场空白样品中单个目标组分的浓度应小于相应的检出限，平行样品目标组分的相对偏差应小于 25% 。

11 废物处理

11.1 酚类化合物属于环境持久性有机物，实验过程中所有使用过的样品废液不能随意倾倒，应统一交由有处理资质的单位进行处理。

11.2 实验操作过程产生较大量的有机溶剂废液，交由有处理资质的单位进行处理。

12 注意事项

12.1 酚类化合物属于持久性有机物，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。

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，应在通风厨内进行操作。

12.3 酚类化合物容易被氧化，在运输和储存过程中，采样管应密闭保存。

附录 A

(资料性附录)

方法的精密度和准确度汇总表

附表 A.1 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。

附表 A.1 方法的精密度和准确度汇总表

名称	总平均值 (mg/m ³)	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 (mg/m ³)	再现性限 R (mg/m ³)	总平均值 (mg/m ³)	相对误差终 值 (%) $\frac{\overline{RE}}{RE} \pm 2S_{RE}$	加标回收率 (%) $\overline{p\%} \pm 2S_p$
2,4,6-三 硝基 苯酚	0.08	0.840~7.580	3.170	0.008	0.011	0.16	-2.358±0.037	93.4±21.4
	0.32	2.212~4.127	1.349	0.026	0.027	0.40	-2.298±0.033	
	0.64	1.460~3.556	0.274	0.043	0.039	0.80	-3.378±0.032	
间苯 二酚	0.08	2.774~8.376	3.822	0.011	0.013	0.16	-2.383±0.031	88.2±15.7
	0.32	0.717~4.117	1.404	0.029	0.030	0.40	-2.202±0.034	
	0.64	0.205~2.875	0.721	0.033	0.032	0.80	-3.216±0.041	
苯酚	0.12	2.669~5.053	2.222	0.012	0.013	0.16	-2.336±0.053	90.8±14.2
	0.32	2.824~5.379	0.970	0.033	0.031	0.40	-2.493±0.042	
	0.64	1.484~2.867	0.236	0.038	0.035	0.80	-4.809±0.0391	
甲酚	0.12	1.103~4.687	2.143	0.011	0.013	0.16	-2.792±0.033	88.8±13.2
	0.32	1.418~5.859	1.470	0.033	0.033	0.40	-2.402±0.031	
	0.64	1.484~2.849	0.484	0.036	0.034	0.80	-3.081±0.043	
对氯 苯酚	0.12	2.149~5.021	1.633	0.012	0.013	0.16	-1.596±0.037	87.0±10.5
	0.32	2.968~5.184	0.950	0.034	0.032	0.40	-2.298±0.039	
	0.64	1.367~2.794	0.592	0.037	0.035	0.80	-3.378±0.043	
二甲酚	0.16	2.337~6.697	1.399	0.019	0.018	0.16	-1.522±0.047	86.1±8.7
	0.32	2.291~3.664	1.024	0.028	0.027	0.40	-1.755±0.039	
	0.64	1.445~2.414	0.463	0.035	0.033	0.80	-3.101±0.040	
2-萘酚	0.024	3.413~6.448	0.905	0.003	0.004	0.16	-2.758±0.031	85.0±13.9
	0.32	1.962~4.723	0.761	0.033	0.031	0.40	-2.111±0.042	
	0.64	1.603~2.604	0.359	0.039	0.036	0.80	-3.533±0.034	
1-萘酚	0.12	2.549~6.608	1.926	0.016	0.016	0.16	-3.485±0.028	85.6±10.9
	0.32	2.741~4.108	0.567	0.032	0.029	0.40	-2.156±0.034	
	0.64	1.437~2.980	0.214	0.040	0.037	0.80	-4.158±0.033	