

附件三：

《环境空气 酚类化合物的测定 高效液
相色谱法》（征求意见稿）
编制说明

《环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法》

标准编制组

二〇一〇年八月

项目名称：环境空气 酚类的测定 高效液相色谱法

项目统一编号：842

承担单位：长春市环境监测中心站

编制组主要成员：朱永娟 赵静 于连贵 王永芝 刘春阳 李雪花

王琦 李仁声

标准所技术管理承办人：黄翠芳

标准所技术管理负责人：周羽化

标准处项目负责人：谷雪景

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析.....	2
2.1	环境空气中酚类的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3	污染物分析方法的最新研究进展.....	4
3	国内外相关分析方法研究.....	4
3.1	主要国家、地区及国际组织的相关分析方法研究.....	4
3.2	国内相关分析方法研究.....	5
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	6
4.1	标准制订的基本原则.....	6
4.2	标准制订的技术路线.....	7
5	方法研究报告.....	8
5.1	方法研究的目标.....	8
5.2	方法原理.....	9
5.3	试剂和材料.....	9
5.4	仪器和设备.....	9
5.5	样品.....	10
5.6	分析步骤.....	11
5.7	结果计算.....	19
6	方法验证.....	19
6.1	方法验证方案.....	19
6.2	方法验证过程.....	20
7	与开题报告的差异说明.....	20
8	标准实施建议.....	21
9	参考文献.....	21
	附 方法验证报告.....	23

《环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据原国家环境保护总局办公厅《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2008]44 号）的要求，《环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法》标准制定项目已列入国家环境保护部 2008 年度标准制（修）订项目计划，《环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法》项目的承担单位为长春市环境监测站。项目统一编号为：842。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制小组

2008 年 2 月，长春市环境监测中心接到原国家环保总局下达的环办函[2008]44 号《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》的任务以后，成立了标准编制小组。

（2）查询国内外相关标准和文献资料

查阅收集了国内外有关环境空气酚类化合物的测定的标准方法及文献资料。目前发达国家的环境监测方面都在开展环境空气中酚类化合物的监测已形成了一套相对完整的分析与检测方法标准，并且已经被广泛运用。我国在环境空气酚类化合物的标准监测方法方面还处于不完善阶段，急需建立一套完善的监测方法体系。2008 年 5 至 7 月，根据国家环保标准制修订工作管理办法的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，了解国内目前的相应监测方法。在文献资料调研的基础上确定了本标准制定拟采用的原则、方法和技术依据。

（3）组织专家论证，确定标准制定的技术路线和制定原则

2009 年 6 月组织专家论证，明确了标准制定的技术路线。会上专家对于标准《环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法》的制定，建议参考 OSHA 和 NOISH 标准。

（4）研究建立标准方法，进行标准方法论证试验

标准编制组按照计划任务书的要求，结合开题论证意见以及其它制定标准的要求，研

究建立标准方法的实验方案，并进行验证试验。

(5) 编写标准征求意见稿和编制说明

2009年10月至2010年3月，编写《环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法》的标准征求意见稿和编制说明。

(6) 方法验证工作

2010年1月至3月，组织了6家有资质的实验室进行方法验证，六家实验室都具备了分析酚类化合物的仪器设备和相应的前处理设备，统一派发了酚类化合物标准溶液和标准样品。与2010年3月收回了全部的验证报告，2010年4月，进行了数据的汇总和数据的数理的分析工作，并编写完成了《环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法》方法验证报告。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 环境空气中酚类的环境危害

酚类化合物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。

酚类化合物是芳烃的含羟基衍生物，根据其挥发性分挥发性酚和不挥发性酚。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。酚类化合物的种类繁多，环境空气中以苯酚、甲酚的污染最突出。酚类化合物是一种原型质毒物，对一切生物活体都有毒杀作用，能使蛋白质凝固，具有强烈的杀菌作用。酚类化合物都具有特殊的芳香气味，均呈弱酸性，在环境中易被氧化。酚类化合物的毒性以苯酚为最大，通常含酚废水中又以苯酚和甲酚的含量最高。目前环境监测常以苯酚和甲酚等挥发性酚作为污染指标。

环境中的酚污染主要指酚类化合物对水体和大气的污染，酚类化合物挥发到空间可使大气受污染，含酚的废水流入农田会使土壤受污染，流入地下则会造成地下水污染。含酚废水是当今世界上危害大、污染范围广的工业废水之一，是环境中水污染的重要来源。在许多工业领域诸如煤气、焦化、炼油、冶金、机械制造、玻璃、石油化工、木材纤维、化学有机合成工业、朔料、医药、农药、油漆等工业排出的废水中均含有酚。这些废水若不经处理，直接排放、灌溉农田则可污染大气、水、土壤和食品。

酚是一种中等强度的化学毒物，与细胞原浆中的蛋白质发生化学反应。低浓度时使细胞变性，高浓度时使蛋白质凝固。酚类化合物可经皮肤粘膜、呼吸道及消化道进入体内。

低浓度可引起蓄积性慢性中毒，高浓度可引起急性中毒以致昏迷死亡。一般来讲，酚进入人体后机体通过自身的解毒功能使之转化为无毒物质而排出体外。只有当摄入量超过解毒功能时才有蓄积而导致慢性中毒，表现为头晕、头痛、精神不安、食欲不振、呕吐腹泻等症状。酚类化合物挥发到空气中，具有特殊的刺激型臭味儿，其蒸汽由呼吸道吸入后对生物体的神经系统损害很大，长期吸入低浓度的酚蒸汽可引起慢性积累性中毒，常见有呕吐、腹泻、食欲不振、头晕、贫血和各种神经系统病症；吸入高浓度的酚蒸汽可引起急性中毒。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

在我国现行的环境质量和排放标准中，涉及空气中酚类指标的有：《大气污染物综合排放标准》（GB16297-1996）和《工业企业设计卫生标准》（TJ36-79），《车间空气中苯酚的卫生标准》也对酚类组分的最高容许浓度作了要求，《环境空气质量标准》（GB3095-1006）和《室内空气质量标准》（GB/T 1883—2002）并无酚类的相关内容。详细内容见下列表 1。

表 1 酚类的环境质量和排放标准

名称	标准		
苯酚	中国(TJ36-79)	车间空气中有害物质的最高容许浓度	5mg/m ³
	中国 (GB16297-1996)	大气污染物综合排放标准	① 最高允许排放浓度(mg/m ³) 新污染源大气污染物排放限制 100；现有污染源大气排放标准 115。 ② 最高允许排放速率(kg/h) 二级：现有污染源大气排放标准 0.12~2.6；新污染源大气污染物排放限制 0.10~2.2。 三级：现有污染源大气排放标准 0.18~3.9；新污染源大气污染物排放限制 0.15~3.3。 ③ 无组织排放监控浓度限值： 新污染源大气污染物排放限制 0.080mg/m ³ ；现有污染源大气排

			放标准 0.1mg/m ³ 。
甲酚	中国(TJ36-79)	车间空气中有害物质的最高容许浓度	5mg/m ³

环境空气中的酚类是大气污染物排放标准所要求的监测项目,同时也是环境重点工作涉及的污染物监测项目,因此对环境空气中的酚类测定方法进行修订,准确测定其含量,有效地为环境管理部门提供技术依据,对环境保护工作具有重要意义。

2.3 污染物分析方法的最新研究进展

测定空气中酚类化合物的方法有多种,有分光光度法,气相色谱法等,目前国内应用较为普遍的为 4-氨基安替比林分光光度法,国际标准化组织颁布的测酚方法亦为此。测定的是挥发酚类化合物,此方法由于显色剂只能与有邻位或间位的取代基团的酚反应,不能与有对位基团(烷基或硝基等)的酚反应,所以测定的总酚含量小于实际样品的含量。气相色谱法测定酚类化合物为了提高方法灵敏度和选择性,往往需要进行衍生化反应。由于衍生化试剂合成较困难,毒性又大,操作过程繁琐,因此受到限制。气相色谱法对酚类不能达到很好的基线分离。

用液相色谱法测定酚类化合物可以保持原化合物的组成不变,直接测定,对各种不同取代基的酚类化合物可以同时进行分离和分析,此法具有重现性好,选择性好,灵敏度高,操作简便的优点。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织的相关分析方法研究

目前发达国家在环境监测方面都在开展环境空气中酚类的监测,已形成了一套相对完整的分析与检测方法标准,并且已经被广泛运用。

美国 OSHA 32 对环境空气中的苯酚和甲酚采用固体吸收管吸附,紫外检测器检测,液相色谱法测定。美国 OSHA 39 对环境空气中的五氯酚采用固体吸收管吸附,紫外检测器检测,液相色谱法测定。美国 OSHA 45 对环境空气中的 2,3,4,6-四氯酚采用固体吸收管吸附,紫外检测器检测,液相色谱法测定。

美国 NOISH 2014 对环境空气中的对氯苯酚采用固体吸收管吸附,紫外检测器检测,液相色谱法测定。美国 NOISH 5512 对环境空气中的五氯酚采用液体吸收液吸附,紫外检测器检测,液相色谱法测定。美国 NOISH 2546 对环境空气中的酚类化合物(苯酚和甲酚)采用固体吸收管吸附,FID 检测器检测,气相色谱法测定。美国 NOISH 2549 对环境空气

中的酚类化合物采用固体吸收管吸附，气相色谱质谱法测定。

美国 ASTM D 4861 对环境空气中的五氯酚采用 PUF 吸收管吸附，ECD 检测器检测，气相色谱法测定。美国 ASTM D 4861 对环境空气中的邻苯基苯酚采用 PUF 吸收管吸附，紫外检测器检测，液相色谱法测定。美国 ASTM D 4861 对环境空气中的 2,4,5-三氯酚采用 PUF 吸收管吸附，ECD 检测器检测，气相色谱法测定。

美国 EPA Method TO-1 对空气中挥发性有机化合物采用 Tenax 吸附，冷阱预浓缩和热解析方式进样，气相色谱-质谱检测，但是该方法不太适合半挥发性酚类化合物的分析。美国 EPA Method TO-8 对空气中苯酚和甲基苯酚的监测，但是采用了碱性溶液吸收，高效液相色谱法分离检测。

日本 JIS K0086-1998 对烟道气体中酚类含量的测定，采用的是气相色谱法。

本标准方法参照 OSHA 32、OSHA 39、OSHA 45 等方法，适应我国大部分环境监测及相关实验室仪器设备、技术能力。

3.2 国内相关分析方法研究

我国对环境空气中酚类的监测正处于不断完善的阶段，还没有比较规范和完善的分析与检测方法，急需建立相关的环境监测分析与检测方法标准。本课题借鉴国外的成熟的分析技术和方法，结合国内的实验条件，采用当前国际上最成熟的技术，建立完善的质量控制标准，编制得到验证确认的标准分析方法。

目前测定环境空气中的酚类方法有：分光光度法、高效液相色谱法、气相色谱法、气相色谱质谱联用法等。经典的分光光度法虽然操作方便，但是酚类化合物的吸光度有差异，测定中以苯酚为基准，不能反映真实的空气质量状况，而且空气中的还原性物质容易干扰测定；传统的气相色谱填充柱的分离效果差，为了改善色谱行为，有的方法还要将酚类化合物进行衍生化反应后再进行分析测定，这样虽然可以改善峰形和提高灵敏度，但是操作繁琐费时，衍生化反应效率的波动也会给定量带来误差；近年来对酚类化合物的测定大多数采用高效液相色谱法，对环境水体中酚类化合物测定的报道较多，而对环境空气中酚类化合物的监测方法还少有报道，虽然对香烟烟气中酚类化合物的检测有报道，但是烟气中酚类化合物的含量较高，用气相色谱氢火焰离子化检测即可达到检测目的，不适用于环境空气中痕量酚类化合物的检测。美国环境保护总署（EPA）的标准方法To-1对空气中挥发性有机化合物采用Tenax吸附，冷阱预浓缩和热解吸方式进样，气相色谱-质谱（GC-MS）检测，但是该方法不太适合半挥发性酚类化合物的分析；EPA 标准方法To-8是针对空气中苯酚和甲基苯酚测，采用了碱性溶液吸收、高效液相色谱法分离检测，但该方法不太适合半挥发性酚类化合物的分析。

应用OSHA32或OSHA45方法对环境空气中的酚类化合物进行监测，采样便捷，操作简单，灵敏度高，准确度好，完全能满足环境空气中酚类化合物的监测要求。各种方法检出限的比较如表2所示。

表2 各种方法检出限的比较

标准名称	检测方法	检出限	最低检出浓度	测定范围
《空气和废气监测分析方法》(第四版)	4-氨基安替比林分光光度法	0.5 μ g/10mL	0.01mg/m ³ (以采集50L空气样品计)	—
	气相色谱法	10 ⁻⁶ mg	0.01mg/m ³ (以采集0.84mg空气样品计)	—
	氢氧化钠溶液吸收高效液相色谱法	1~5ppb	—	—
《工作场所空气中有毒物质测定酚类化合物》GBZ/T160.51-2008	苯酚和甲酚的溶剂解吸—气相色谱法	毛细管柱法为1 μ g/mL, PBOB柱法为10 μ g/mL	毛细管柱法为0.22mg/m ³ , PBOB柱法为2.2mg/m ³ (以采集4.5L空气样品计)	毛细管柱法为1~50 μ g/mL, PBOB柱法10~400 μ g/mL
	苯酚的4-氨基安替比林分光光度法	0.1 μ g/mL	0.13mg/m ³ (以采集7.5L空气样品计)	0.1~25 μ g/mL
	间苯二酚的碳酸钠分光光度法	5 μ g/mL	6.7mg/m ³ (以采集7.5L空气样品计)	5~60 μ g/mL
	β -萘酚和三硝基苯酚的高效液相色谱法	β -萘酚为0.03 μ g/mL, 三硝基苯酚为0.06 μ g/mL	β -萘酚为0.002mg/m ³ , 三硝基苯酚0.004mg/m ³ (以采集75L空气样品计)	β -萘酚为0.03~10 μ g/mL, 三硝基苯酚为0.06~20 μ g/mL
《居住区大气中酚卫生标准》GB/T17098-1997	4-氨基安替比林分光光度法	—	0.007mg/m ³	0.007~0.42 mg/m ³

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

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ 168)的要求,参考 OSHA32、OSHA39、OSHA45、《水和废水监测分析方法》第四版和《空气和废气监测分析方法》第四版等,以国内外文献为基础而编制。

(1) 本方法能够满足各项方法特性指标的要求。

- (2) 本方法的准确度、精密度和灵敏度达到国外同类方法的同等水平；
- (3) 建立的标准分析方法符合我国目前检测设备仪器和试剂、材料的供应条件；
- (4) 建立的标准分析方法符合监测行业人员的技术水平，能被国内主要的环境分析实验室所使用并达到所规定的要求；
- (5) 本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

本标准的制订是在国内外相关文献的基础上，组织专家论证，拟定实验方案，开展实验；编制标准草案，通过标准验证试验，完成标准征求意见稿并进行汇总，编制标准文本送审稿和编制说明，完成标准报批稿的编制。

本标准制订的技术路线图，见图 1。

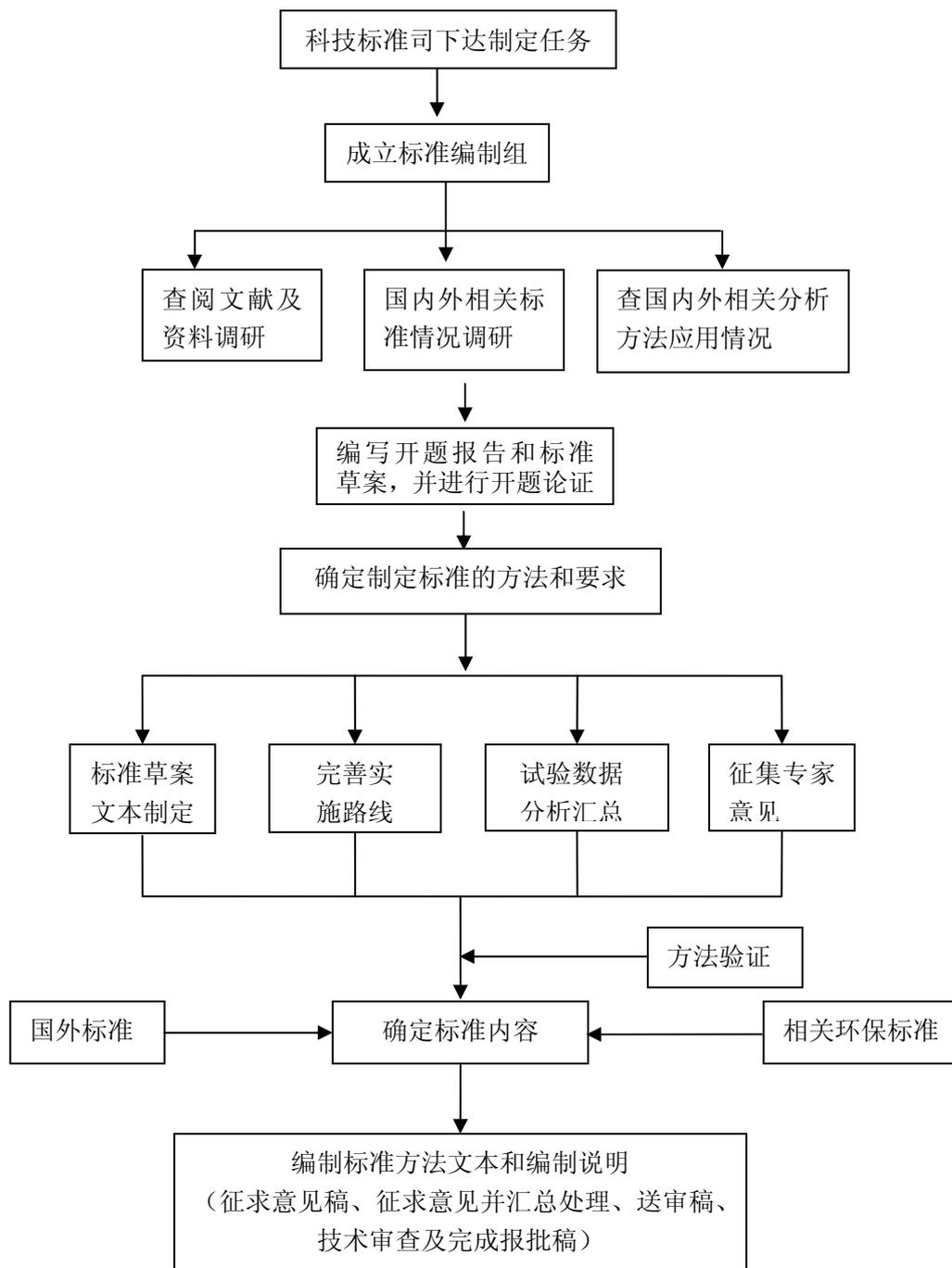


图1 标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 适用范围

(1) 本方法标准适用于环境空气中酚类化合物的高效液相色谱法。

(2) 方法标准拟达到的特性指标：通过本标准的修订，使方法的检出限、测定下限、精密度和准确度等满足环境空气等环境质量控制标准中对酚类的测定要求。

由于高效液相色谱法对酚类检测的线性范围较宽，如果现场样品浓度较高或较低，实际测定时可以适当调整采集体积和洗脱液的体积，所以在标准中建议不写方法的测定上限。

5.1.2 目标组分

为满足环境质量和排放标准的要求，本标准除了甲酚和苯酚，使目标化合物的种类达到了八种，在选定的色谱柱和分析条件下，各组分互不干扰，且有良好的分离度。

5.2 方法原理

环境空气中的酚类化合物用 XAD-7 吸附剂采样管对环境空气中的酚类进行富集浓缩，用甲醇解吸。用反相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。

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优级纯化学试剂，实验用水为新制备去离子水或蒸馏水。

5.3.1 甲醇：色谱级。

5.3.2 酚类标准储备液： $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

分别准确称取苯酚、甲酚、间苯二酚、对氯苯酚、2,6-二甲酚、 α -萘酚、 β -萘酚和 2,4,6-三硝基苯酚各 0.0250g，用甲醇定容至 25mL。或购买市售有证标准物质。

5.3.3 玻璃纤维滤膜：在马弗炉内 350℃灼烧 4 小时。

5.3.4 玻璃棉：分别用丙酮和甲醇洗涤，放置通风橱中挥发至干。

5.3.5 XAD-7：粒度为 40-60 目，用甲醇连续索式提取 3 天，放置通风橱中挥发至干。

5.4 仪器和设备

5.4.1 高效液相色谱仪（HPLC）。

5.4.2 色谱柱：ODS C18 柱。150mm×4.6mm，5.0 μm 。

5.4.3 紫外检测器：检测波长为 223nm、274nm。

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

5.4.5 采样管：内径 6mm，外径 8 mm，长 11cm。

5.4.6 天平：精度为 0.0001g。

5.4.7 超声波清洗器。

5.4.8 真空泵。

5.4.9 索式提取器。

5.4.10 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 采样管的制备

5.1.1.1 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。

5.1.1.2 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（7.1.1）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 2 所示：

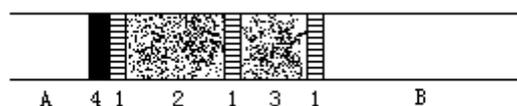


图 2 采样管

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。

5.5.2 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。

5.5.3 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。采集后的样品再放置 2 天、5 天、10 天、15 天，测得的回收率如表 3 所示：

表3 样品保存后的回收率

放置 时间 (天)	回收率%(XAD7 吸附)							
	2,4,6-三 硝基苯 酚	间苯二 酚	苯酚	甲酚	对氯苯 酚	二甲酚	2-萘酚	1-萘酚
1	98.2	96.5	97.8	98.7	95.9	91.7	97.6	89.8
2	97.2	95.9	96.5	98.9	94.2	90.8	98.2	88.5
5	97.5	96.2	95.8	99.1	93.3	91.5	96.5	89.1
10	96.8	96.5	97.1	97.6	95.1	90.5	96.7	88.2
15	96.2	96.0	96.3	98.2	92.9	91.2	97.0	88.0

5.5.4 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淋洗，洗脱液由 B 到 A 流出。收集洗脱液 2.0ml。待测。

5.6 分析步骤

5.6.1 仪器调试与校准

5.6.1.1 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：10 μ l。

5.6.1.2 标准曲线的绘制

移取适量的酚类标准贮备液(5.2)，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。

5.6.1.3 标准样品的色谱图

酚类化合物的标准色谱图，见图 3。

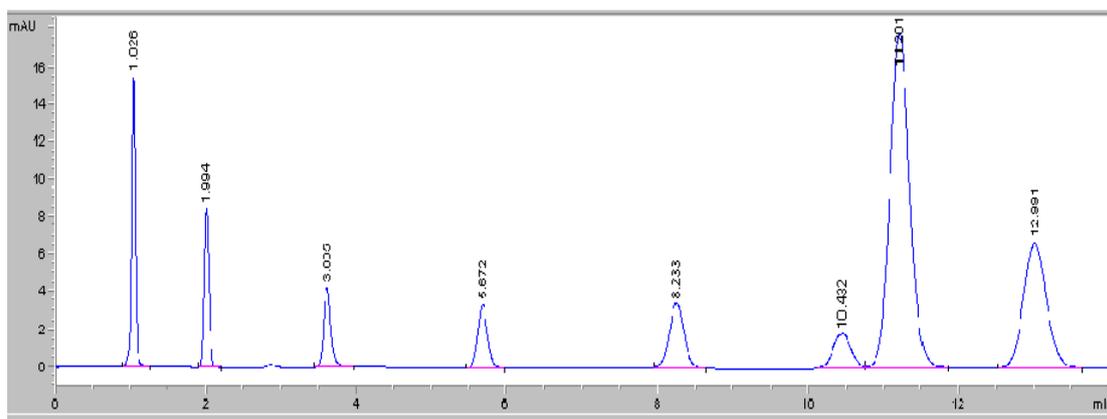


图3 标准样品的色谱图

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

5.6.2 测定

取 $10\ \mu\text{l}$ 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)。

5.6.3 条件实验的选择和方法验证的初步方案

5.6.3.1 条件实验的选择

(1) 目标组分的选取

为满足环境质量和排放标准的要求,本标准除了甲酚和苯酚,使目标化合物的种类达到了八种,在选定的色谱柱和分析条件下,各组分互不干扰,且有良好的分离度。目前环境监测都以苯酚和甲酚为主,除此之外还增加了二甲酚,按照挥发性这八种酚有挥发酚和难挥发酚。难挥发性酚主要满足化工厂等特殊场合。按羟基数目来分,有一元酚和多元酚。按种类来分有硝基酚、氯酚、萘酚等。

环境空气中的污染主要是苯酚和甲酚,但其它的酚类污染也可用此种方法。

(2) 采样方法的选择

A 碱液吸收 碱液吸收对以气溶胶存在的污染物采集效率不高

B PUF+XAD7 适合长时间采样,中流量采样器,但样品的转化较困难,回收率不高。
采样后的解析方法:加标样品,采样 25L,采用甲醇淋洗,收集洗脱液,然后用旋转蒸发仪和氮吹仪浓缩,加标量为 $10\ \mu\text{g}$,洗脱液为 100ml、150ml、200ml 浓缩后的和回收率如表 4、表 5 所示。

表 4 旋转蒸发后的回收率

洗脱液	回收率%(旋转蒸发)							
	2,4,6-三硝基苯酚	间苯二酚	苯酚	甲酚	对氯苯酚	二甲酚	2-萘酚	1-萘酚
100ml	74	73	75	72	72	69	74	72
150ml	62	56	63	49	51	46	54	54
200ml	56	52	55	45	49	45	51	49

表 5 氮吹后的回收率

洗脱液	回收率%(氮吹)							
	2,4,6-三硝基苯酚	间苯二酚	苯酚	甲酚	对氯苯酚	二甲酚	2-萘酚	1-萘酚
100ml	55	53	42	37	35	36	41	35
150ml	51	42	37	28	28	27	30	28
200ml	45	38	35	25	20	21	22	23

C 固体吸收管（玻璃纤维滤膜+XAD7）玻璃纤维滤膜对以气溶胶存在的污染物有较好的吸收效率，XAD7 对以气态和蒸汽态存在的污染物有较好的采集效率酚类化合物在填充剂上的稳定性比在吸收溶液中要长得多，可放几天或几周。在现场填充柱采样比溶液吸收管方便得多，样品发生再污染和泄漏的机会少。加标样品采样 25L，直接用甲醇淋洗，收集洗脱液 2ml，加标量为 2 μ g 和 5 μ g 的回收率如表 6 所示。

表 6 固体吸收管（玻璃纤维滤膜+XAD7）的回收率

加标量	回收率%(XAD7 吸附)							
	2,4,6-三硝基苯酚	间苯二酚	苯酚	甲酚	对氯苯酚	二甲酚	2-萘酚	1-萘酚
2 μ g	95	103	98	97	85	89	88	93
5 μ g	98	92	95	91	90	94	86	89

(3) 吸附剂的选择

吸附剂的选择 XAD-2 XAD-7 GDX-502 Tenax 的回收率如表 7 所示。

表 7 四种吸附剂的回收率

吸附剂	回收率%							
	2,4,6-三硝基苯酚	间苯二酚	苯酚	甲酚	对氯苯酚	二甲酚	2-奈酚	1-奈酚
XAD-7	95	103	98	97	85	89	88	93
XAD-2	78	75	74	75	72	75	76	72
GDX502	75	72	71	75	76	72	72	74
Tenax	56	55	52	48	54	45	53	52

通过实验表明，XAD-7 对酚类化合物有很强的吸附能力，但 XAD-2 和 GDX-502 没有 XAD-7 吸附能力强，但对酚类也有较好的吸附能力，也可以做酚类的吸附材料。Tenax 采样管在采样体积增大的情况下，容易穿透，对酚类的吸附效率不高。

(4) 采样体积和流量的确定

对于挥发性酚类化合物，采样体积为 1~25L，而对于半挥发性酚类化合物，采样体积为 1~50L，采样流量最好为 0.2L/min，采样时间为 125 分钟。也可根据现场的实际情况而定，对于敏感性区域的采样，也可将采样周期缩短为 15 分钟。采样流量也可为 0.5L/min。

(5) 最佳波长的选择

分别配制 8 种酚溶液，在 190~360nm 波长下，用紫外可见分光光度计连续扫描，得到 8 种酚的最大吸收波长。见图 4。

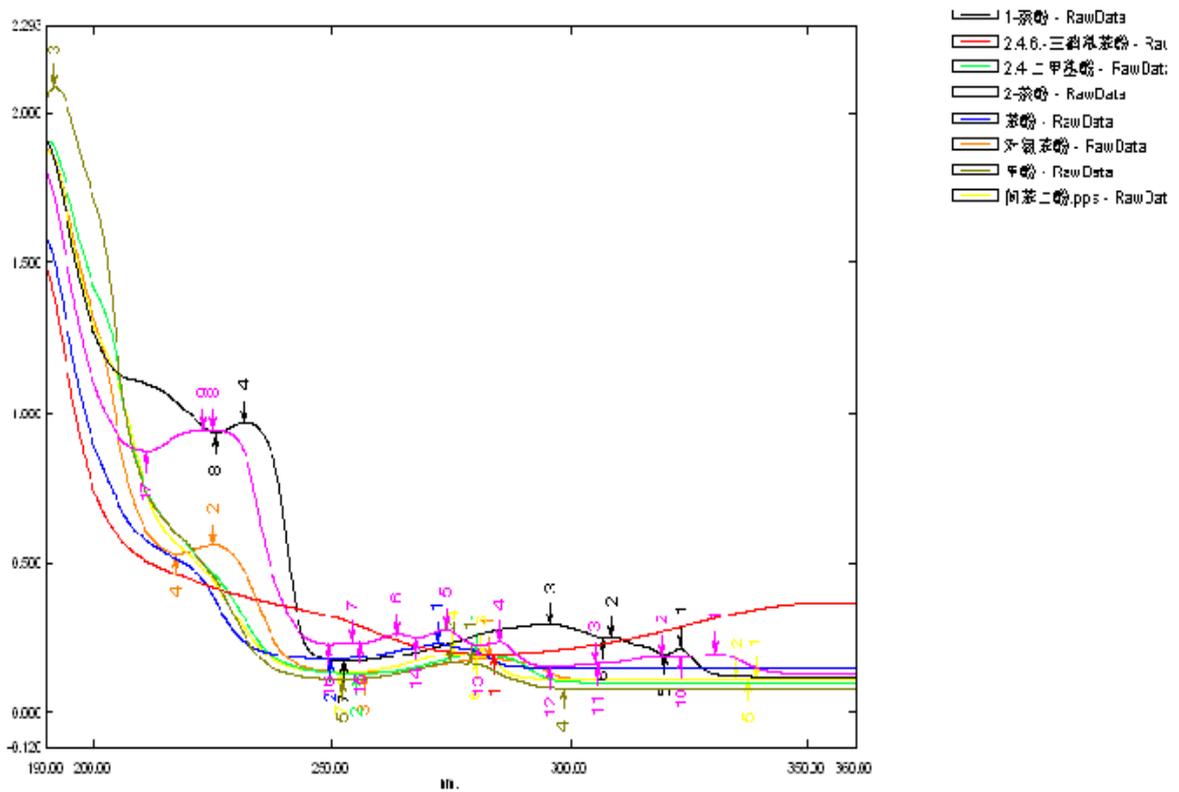


图4 8种酚的吸收波长

从220 nm到290nm扫描的响应值如表8所示。

表8 八种酚在不同的波长下的响应值

种类 响应值 波长	2,4,6-三 硝基苯酚	间苯二 酚	苯酚	甲酚	对氯苯 酚	二甲酚	2-萘酚	1-萘酚
220	145.6	40.0	28.8	29.4	32.1	179.5	79.0	50.6
223	147.1	30.4	21.7	27.1	36.6	195.3	75.6	42.1
225	124.7	23.2	16.8	23.0	32.5	193.0	75.6	39.4
227	122.1	18.8	10.3	18.1	31.9	171.9	76.3	39.3
230	115.1	12	4.0	10.6	26.9	119.5	78.0	39.0
232	111.7	8.5	2.1	6.8	21.7	87.1	75.5	38.6
235	108.4	4.5	0.94	3.5	13.9	49.6	67.3	36.8
237	104.1	2.6	0.63	1.7	7.8	29.9	52.3	24.8
240	98.5	0.99	0.73	0.92	3.1	15.0	28.3	22.4
242	95.1	0.72	0.87	0.58	1.6	10.3	15.3	11.6
245	89.6	0.71	1.2	0.65	0.73	7.0	4.8	2.14

250	82.6	1.1	2.1	1.0	0.56	6.6	2.0	1.5
255	75.3	2.2	3.9	2.0	0.83	7.9	2.4	0.3
260	65.0	3.7	6.4	3.6	1.3	10.0	3.5	0.6
265	52.4	6.1	9.3	5.6	2.4	10.9	4.8	1.1
267	47	7.1	10.2	6.5	2.9	11.0	5.4	1.2
270	40.2	8.4	11.1	7.6	3.6	11.6	6.4	1.4
272	36.8	9.0	10.9	8.0	4.0	12	6.9	1.5
274	33.2	9.4	10.4	8.4	4.7	12.2	7.8	1.8
277	28.7	8.9	8.7	8.2	5.3	10.4	8.7	2.3
280	25.6	7.8	6.1	7.3	5.8	9.0	9.8	2.7
282	24.1	6.5	4.2	6.2	5.8	8.8	10.3	2.9
285	22.2	3.7	1.8	4.2	5.4	8.5	10.9	3.1
290	20.7	0.53	0.21	1.4	3.9	4.0	11.6	3.0

从以上图表可以看出，八种酚的最大吸收峰在 190-230 之间，参考 OSHA32、OSHA39、OSHA45，通过实验，得出在 223nm 八种酚都有很好的分离度，而且有很好的吸收。如果在 220 或者 218、215nm 处，酚类受甲醇的干扰比较严重，而且分离效果不好。参照 EPA method to-8 波长选为 274nm，通过紫外谱图可以看出，八种酚在 274 nm 处的吸收效果差不多，而且在 274nm 处无溶剂峰干扰。故选择吸收波长为 223nm 或 274nm。灵敏度在 223nm 处高于 274nm。

(6) 色谱柱的选择

本方法采用的色谱柱是 ODS C18 柱 (150mm×4.6mm, 5.0μm)，ODS 色谱柱应用比较广泛，通过实验表明，150mm×4.6mm, 5.0μm 和 250mm×4.6mm, 5.0μm 的色谱柱比较，250mm×4.6mm, 5.0μm 的色谱柱对酚类化合物也能达到很好的分离效果，但用本方法的流动相配比，组分分离时间过长，需要改变流动相的配比。XDB-C18 适合的 PH 范围为 2-9，按照本标准的实验条件，XDB 色谱柱对酚类化合物不能较好的分离，但对于单一组分，也可用此色谱柱，但需要改变流动相的比例。

(7) 流动相配比的选择

先以超纯水作流动相，再依次加入的甲醇作流动相，在测出甲醇:水 (V:V) =45:55 效果较好，这是由于随着流动相极性的减小，疏溶剂斥力下降，会发生解缔，溶质分子释放而被洗脱下来，有利于 8 种物质的分离。又进行了甲醇和醋酸盐缓冲溶液、甲醇与水 (含

0.1%的乙酸)两种配比条件下的检测,溶剂峰干扰较严重,8种酚不能能达到很好的基线分离。故流动相的配比选择为甲醇:水(V:V)=45:55。

(8) 流动相流速对分离效果的影响

同一温度下,在流动相流速分别为0.3,0.5,0.7,1.0,1.5,2.0mL/min下进行检测,发现流速越大,压强越大,峰面积越小,保留时间也缩短,这也证实了对于浓度敏感型检测器,当样品量一定时,峰面积响应值与流速成反比。结果表明,流动相流速为1.5mL/min时分离效果较好。

(9) 温度的影响

紫外可见分光光度计属于溶质性能检测器,受外界环境温度的影响很小。因而,对试样分离效果产生的影响不是很大。在不同的温度下,根据酚类化合物的分离结果,检测时只需选择室温。

(10) 洗脱液的选择

收集洗脱液0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0ml,得到的回收率和洗脱液体积相关曲线如图所示。根据回收率和洗脱液体积关系曲线,我们确定洗脱液体积为2.0 ml。在增大洗脱液体积时,如果样品的浓度太低,对样品进行了稀释,降低了方法的灵敏度,影响测定结果。试验结果见图5。

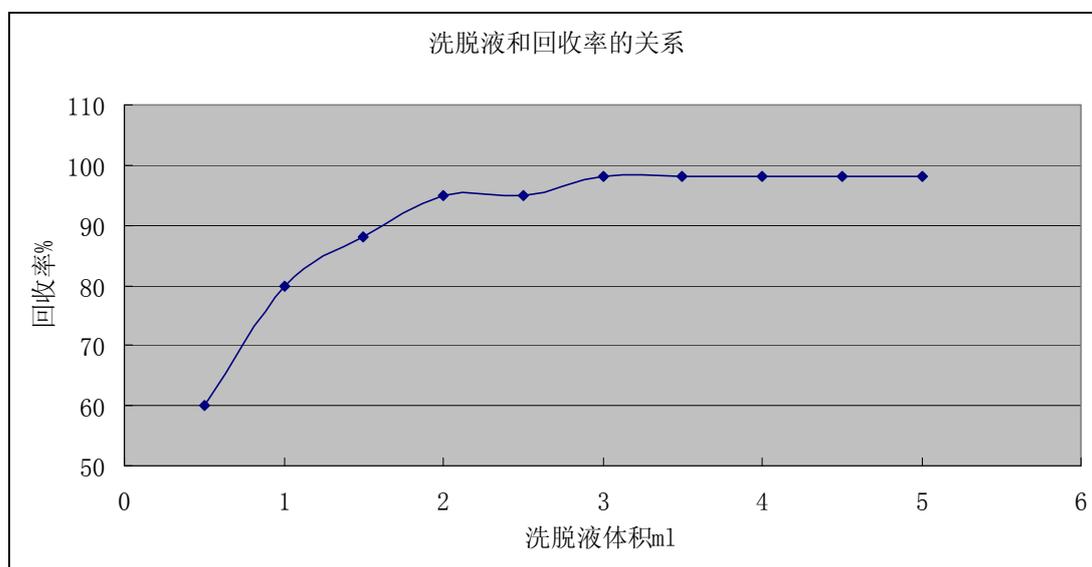


图5 不同体积洗脱液的试验结果

5.6.3.2 方法检出限的确定方法和验证方案

(1) 方法检出限的确定方法

按照《环境空气 酚类的测定 高效液相色谱法》样品分析的全部步骤,对浓度(含量)

为估计方法检出限 2-5 倍的样品进行重复 7 次平行测定，计算 7 次平行测定的标准偏差和方法检出限。在采样体积为 25L 时，得出方法的检出限和测定下限如表 9 所示。

表 9 方法检出限、测定下限测试数据表

平行号	2,4,6-三硝基苯酚	间苯二酚	苯酚	甲酚	对氯苯酚	二甲酚	2-萘酚	1-萘酚	
测定结果 (mg/m^3)	1	0.0765	0.0898	0.0716	0.0986	0.0791	0.1069	0.0241	0.0790
	2	0.0725	0.0802	0.0794	0.0858	0.0770	0.1102	0.0211	0.0738
	3	0.0708	0.0882	0.0897	0.0725	0.0778	0.1253	0.0240	0.0890
	4	0.0714	0.0717	0.0879	0.0745	0.0938	0.1068	0.0259	0.0775
	5	0.0761	0.0783	0.0879	0.0851	0.0705	0.1308	0.0239	0.0761
	6	0.0852	0.0756	0.0766	0.0771	0.0933	0.1146	0.0253	0.0935
	7	0.0744	0.0737	0.0705	0.0900	0.0790	0.1314	0.0262	0.0862
平均值 \bar{x}_i (mg/m^3)	0.0753	0.0796	0.0805	0.0834	0.0815	0.1180	0.0244	0.0821	
标准偏差 S_i (mg/m^3)	0.0049	0.0070	0.0080	0.0093	0.0087	0.0109	0.0017	0.0074	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 (mg/m^3)	0.0154	0.0220	0.0253	0.0293	0.0274	0.0344	0.0054	0.0234	
测定下限 (mg/m^3)	0.0617	0.0879	0.1011	0.1171	0.1097	0.1376	0.0214	0.0934	

5.6.3.3 精密度和准确度确定方法

精密度采用空白样品吸附管加标准溶液的方法测定，取三种浓度，采样体积为 25L，按照标准方法的分析步骤进行测定，分别测定 6 次，计算其相对标准偏差。同时找 6 家实验室进行方法验证。

准确度采用在空白采样管中加混标 4.0 μg 、10.0 μg 和 20.0 μg 进行采样, 采样体积为 25L, 洗脱液为 2.0mL。浓度为 2.0mg/L、5.0mg/L、10mg/L 作为准确度测定的浓度, 按照标准方法的分析步骤进行测定, 分别测定 6 次, 计算其相对误差和相对误差的最终值。同时找 6 家实验室进行方法验证。

回收率的确定采用了实际样品加标的方法来确定, 每种组分的加标量为 2 μg , 按照方法测定, 计算其加标回收率。同时找 6 家实验室进行方法验证。

5.7 结果计算与表示

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/m^3 ;

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。

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。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

(1) 验证单位及验证人员情况

有六家单位参加了方法验证: 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。

参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况, 见表 11。

表 11 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
吉林出入境检验检疫局技术中心	李玲	女	27	工程师	分析化学	2008
吉林省产品质量监督检验院	王伟	男	32	工程师	分析化学	2007

哈尔滨市环境监测中心站	马倩	女	26	助工	环境工程	2006
	张佳雨	男	27	助工	环境科学	2006
	王雅辉	女	27	助工	应用化学	2006
沈阳市环境监测中心站	卢迎红	女	39	高工	环境化学	1994
	姜荻	女	32	工程师	药学英语	2001
大连市环境监测中心站	李振国	男	38	工程师	化学工程	2002
吉林省环境监测中心站	黄文鹏	男	31	工程师	环境监测	2004
	张竹青	女	42	高工	环境化学	1991
	张晓梅	女	47	高工	分析化学	1985

(2) 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制定技术导则》(HJ168)的规定,组织 6 家有资质的实验室进行验证。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,验证单位按要求完成方法验证报告。

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。

《方法验证报告》,见附件一。

6 与开题报告的差异说明

由于选定的酚类化合物比较多,在开题报告中的题目为《环境空气 酚类的测定 高效液相色谱法》,现改为《环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法》。开题报告中的方法是参照美国 EPA Method To-8 和国家职业卫生标准《工作场所空气有毒物质测定酚类化合物》和相关文献,我们选择了 8 种酚检测。样品的采集,对于样品的采集选取的方法是 Tenax 和碱液吸收,碱液吸收适用性较强,但采样体积大,方法的检出限和灵敏度低,适用于挥发性酚类化合物。Tenax 采样定容体积小,对于难挥发性酚类化合物就要增加采样体积,但挥发性酚类化合物就穿透了。所以也不适合。现参考美国 OSHA 标准,用固体吸收管吸附,吸附剂选用 XAD-7,对酚类化合物都有较好的吸附。

7 标准实施建议

国内现行的各质量标准和排放标准中，涉及大气中酚类化合物的指标不多，只有苯酚和甲酚的排放限值，建议国家重新制定大气综合排放标准，把酚类化合物的排放限值纳入标准中，使得在环境监察执法中有据可查。

8 参考文献

- (1)工作场所空气中酚类化合物的测定方法 GBZ/T160.51-2007
- (2)胡秋芬等，固相萃取-高效液相色谱法测定水中酚类物质 分析化学研究 2002, 560-563
- (3) EPA TO-1 Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air using tenax adsorption and gas chromatography-mass spectrometry (GCMS)
- (4) EPA TO-2 Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air by carbon molecular sieve adsorption and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)
- (5) EPA TO-14A Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography
- (6) EPA TO-15 Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography-mass Spectrometry (GCMS)
- (7) EPA To-8 Method for the determination of Phenol and methylphenols (cresols) in ambient air using High Performance Liquid Chromatography
- (8)空气和废气监测分析方法 第四版 中国环境科学出版社
- (9)Radovanovic R S,Misic Z The Scientific Journal Facta Unversetatis:Working)and living Enviromental Protection ,1998,1(3):59
- (10)董瑞圣等，高效液相色谱法测定酚类化合物 分析与监测 2001.1
- (11)张美云等，高效液相色谱法测定水中微量酚类物质 1990.4
- (12)杨丽莉等，Tenax 采样管富集气相色谱-质谱法测定空气中的痕量酚类化合物 2007.1 色谱
- (13)辛梅华等，高效液相色谱法在酚类竞争吸附中的应用 2007.4 环境工程
- (14)Jon K Tonblom , Taylor F.W.Bureyko, Craig D.MacKinnon. Simulating phenol high-performance liquid chromatography retention times as the PH changes mobile phase PH versus buffer PH. Journal of Chromatography A,2005,1095(1-2):68-73
- (15)Maria Tasioula-Margari,Out Okogeri. Simultaneous determination of phenolic Compounds

and tocopherols in virgin olive oil using HPLC and UV detection . Food Chemistry, 2001, 74(3): 377-383.

(16) Paseiro P, Lopez P. JAOAC, 1991, 74(6): 925-928

(17) 《污染物分析方法标准制修订技术规范》 2008 年 12 月 06 日

(18) OSHA 32 Phenol and Cresol

(19) OSHA 39 Pentachlorophenol

(20) OSHA 45 2,3,4,6-Tetrachlorophenol

(21) ASTM D 4861 o-phenylphenol

(22) ASTM D 4861 2,4,5-Trichlorophenol

(23) ASTM D 4861 Pentachlorophenol

(24) NOISH 2014 p-Chlorophenol

(25) NOISH 5512 Pentachlorophenol

(26) NOISH 2546 phenol and cresols

(27) NOISH 2549 phenolics

附

方法验证报告

方法名称：环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法

项目主编单位：长春市环境监测中心站

负责人及职称：于连贵 研究员

通讯地址：长春市卫星路 7930 号 电话：13019217893

报告编写人及职称：朱永娟 工程师

报告日期：2010 年 5 月 9 日

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家以上有资质的实验室进行验证。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。参加验证的实验室有:(1)大连市环境监测中心;(2)哈尔滨市环境监测中心;(3)吉林省环境监测中心;(4)沈阳市环境监测中心;(5)吉林出入境检验检疫局技术中心;(6)吉林省产品质量监督检验院。

表1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
吉林出入境检验检疫局技术中心	李玲	女	27	工程师	分析化学	2008
吉林省产品质量监督检验院	王伟	男	32	工程师	分析化学	2007
哈尔滨市环境监测中心站	马倩	女	26	助工	环境工程	2006
	张佳雨	男	27	助工	环境科学	2006
	王雅辉	女	27	助工	应用化学	2006
沈阳市环境监测中心站	卢迎红	女	39	高工	环境化学	1994
	姜荻	女	32	工程师	药学英语	2001
大连市环境监测中心站	李振国	男	38	工程师	化学工程	2002
吉林省环境监测中心站	黄文鹏	男	31	工程师	环境监测	2004
	张竹青	女	42	高工	环境化学	1991
	张晓梅	女	47	高工	分析化学	1985

表2 使用仪器情况登记表

单位名称	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
吉林出入境检验检疫局技术中心	液相色谱仪	Aglient1100	200222AXA013	良好	
吉林省产品质量监督检验院	液相色谱仪	Aglient1100		良好	
哈尔滨市环境监测中心站	液相色谱仪	LC-20A		良好	
沈阳市环境监测中心站	液相色谱仪	Aglient1100	DE23922292	良好	
大连市环境监测中心站	液相色谱仪	Aglient1200	DE62960484/DE7135 8709	良好	

吉林省环境监测中心站	液相色谱仪	日本导津 CLASS 10AVP		良好	
------------	-------	------------------------	--	----	--

表 3 使用试剂及溶剂登记表

单位名称	名称	规格	纯化处理方法	备注
吉林出入境检验检疫局技术中心	甲醇	HPLC 级	无	
吉林省产品质量监督检验院	甲醇	HPLC 级	无	
哈尔滨市环境监测中心站	甲醇	HPLC 级	无	
沈阳市环境监测中心站	甲醇	HPLC 级	无	
大连市环境监测中心站	甲醇	HPLC 级	重蒸馏	
吉林省环境监测中心站	甲醇	HPLC 级	重蒸馏	

1 检出限和测定下限

1.1 检出限和测定下限的确定方法

按照《环境空气 酚类的测定 高效液相色谱法》样品分析的全部步骤，对浓度（含量）为估计方法检出限 2-5 倍的样品进行重复 7 次平行测定，计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式（1.1）计算方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (1.1)$$

式中：MDL ——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

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。

其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 值可参考附表 1.1 取值。

附表 1.1 t 值表

平行测定次数 (n)	自由度 ($n-1$)	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143

8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

(2) 验证方案：方法检出限计算出来后，判断其合理性。对于针对单一组分的分析方法，如果样品浓度超过计算出的方法检出限 10 倍，或者样品浓度低于计算出的方法检出限，则都需要调整样品浓度重新进行测定。

1.2 方法检出限、测定下限的试验结果

6家验证单位进行了检出限的验证工作，采样体积为25L，洗脱液为2.0mL。按照方法的分析条件，平行测定七次，算出酚类样品的检出限及测定下限，数据汇总见附表1.2。

附表 1.2 方法检出限、测定下限汇总表

单位: mg/m³

实验 室号	试 样															
	2,4,6-三硝基苯 酚		间苯二酚		苯酚		甲酚		对氯苯酚		二甲酚		2-萘酚		1-萘酚	
	检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限
1	0.014	0.057	0.022	0.088	0.025	0.099	0.028	0.112	0.027	0.106	0.034	0.138	0.005	0.020	0.023	0.091
2	0.015	0.061	0.023	0.092	0.027	0.109	0.027	0.109	0.028	0.110	0.035	0.140	0.005	0.020	0.023	0.094
3	0.021	0.082	0.024	0.096	0.023	0.092	0.023	0.094	0.026	0.102	0.037	0.149	0.005	0.021	0.021	0.086
4	0.022	0.087	0.016	0.064	0.028	0.113	0.029	0.116	0.025	0.099	0.039	0.157	0.006	0.023	0.021	0.086
5	0.015	0.061	0.027	0.108	0.027	0.106	0.028	0.111	0.028	0.110	0.035	0.138	0.004	0.016	0.025	0.102
6	0.015	0.060	0.023	0.093	0.022	0.089	0.026	0.106	0.029	0.115	0.033	0.133	0.005	0.019	0.022	0.088
MDL	0.022	0.087	0.027	0.108	0.028	0.113	0.029	0.116	0.029	0.115	0.039	0.157	0.006	0.023	0.025	0.102

2. 方法精密度的试验结果

六家国家认可实验室进行了方法精密度的验证工作。在空白样品吸附管中分别加入酚类混标，按照《环境空气 酚类的测定 高效液相色谱法》中样品分析的全部步骤，进行分析测定，数据汇总见附表 2.1~附表 2.8。

附表 2.1 精密度测试数据汇总表（2,4,6-三硝基苯酚）

实验室号	浓度 (0.08 mg/m ³)			浓度 (0.32 mg/m ³)			浓度 (0.64mg/ m ³)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	0.079	0.001	0.840	0.315	0.009	2.747	0.638	0.009	1.460
2	0.073	0.006	7.580	0.313	0.013	4.127	0.638	0.015	2.381
3	0.080	0.001	1.465	0.312	0.011	3.408	0.637	0.015	2.338
4	0.081	0.002	2.043	0.321	0.007	2.200	0.642	0.023	3.556
5	0.078	0.002	2.133	0.323	0.008	2.590	0.637	0.015	2.362
6	0.078	0.003	4.339	0.317	0.007	2.212	0.638	0.011	1.724
\bar{x}	0.078			0.316			0.638		
S'	0.002			0.004			0.002		
RSD'	3.170			1.349			0.274		
重复性限 r	0.008			0.026			0.043		
再现性限 R	0.011			0.027			0.039		

附表 2.2 精密度测试数据汇总表（间苯二酚）

实验室号	浓度 (0.08 mg/m ³)			浓度 (0.32 mg/m ³)			浓度 (0.64mg/ m ³)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	0.077	0.003	3.386	0.311	0.012	3.717	0.639	0.009	1.474
2	0.072	0.006	8.376	0.313	0.013	4.117	0.629	0.018	2.875
3	0.080	0.002	2.891	0.320	0.002	0.717	0.642	0.001	0.205
4	0.081	0.005	6.756	0.321	0.011	3.315	0.637	0.012	1.809
5	0.078	0.002	2.774	0.321	0.012	3.591	0.636	0.014	2.238
6	0.078	0.003	3.798	0.315	0.010	3.165	0.633	0.009	1.370
\bar{x}	0.077			0.317			0.636		
S'	0.003			0.004			0.005		
RSD'	3.822			1.404			0.721		
重复性限 r	0.011			0.029			0.033		
再现性限 R	0.013			0.030			0.032		

附表 2.3 精密度测试数据汇总表（苯酚）

实验室号	浓度 (0.12 mg/m ³)			浓度 (0.32 mg/m ³)			浓度 (0.64mg/ m ³)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	0.120	0.004	3.413	0.320	0.010	2.975	0.639	0.010	1.484
2	0.114	0.006	5.053	0.315	0.017	5.379	0.635	0.018	2.867
3	0.114	0.005	4.319	0.313	0.014	4.405	0.636	0.016	2.521
4	0.118	0.003	2.669	0.320	0.009	2.824	0.637	0.010	1.624
5	0.117	0.004	3.717	0.321	0.009	2.879	0.637	0.014	2.114
6	0.115	0.004	3.802	0.319	0.009	2.935	0.639	0.012	1.871
\bar{x}	0.116			0.318			0.637		
S'	0.003			0.003			0.002		
RSD'	2.222			0.970			0.236		
重复性限 r	0.012			0.033			0.038		
再现性限 R	0.013			0.031			0.035		

附表 2.4 精密度测试数据汇总表（甲酚）

实验室号	浓度 (0.12 mg/m ³)			浓度 (0.32 mg/m ³)			浓度 (0.64mg/ m ³)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	0.118	0.004	3.254	0.309	0.004	1.418	0.641	0.011	1.648
2	0.114	0.005	4.687	0.315	0.019	5.859	0.634	0.018	2.849
3	0.114	0.005	3.999	0.317	0.013	4.016	0.638	0.015	2.297
4	0.120	0.001	1.103	0.321	0.010	3.008	0.642	0.010	1.484
5	0.119	0.004	3.127	0.322	0.010	3.136	0.643	0.010	1.567
6	0.115	0.005	3.960	0.319	0.010	3.227	0.639	0.011	1.766
\bar{x}	0.117			0.317			0.639		
S'	0.003			0.005			0.003		
RSD'	2.143			1.470			0.484		
重复性限 r	0.011			0.033			0.036		
再现性限 R	0.013			0.033			0.034		

附表 2.5 精密度测试数据汇总表（对氯苯酚）

实验室号	浓度 (0.12 mg/m ³)			浓度 (0.32 mg/m ³)			浓度 (0.64mg/ m ³)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	0.121	0.003	2.149	0.320	0.011	3.331	0.643	0.009	1.367
2	0.116	0.006	5.021	0.315	0.016	5.184	0.635	0.017	2.649
3	0.116	0.005	3.968	0.314	0.014	4.303	0.633	0.018	2.794
4	0.117	0.004	3.405	0.319	0.010	2.968	0.640	0.010	1.601
5	0.116	0.004	3.680	0.322	0.010	3.094	0.642	0.011	1.717
6	0.117	0.004	3.330	0.319	0.011	3.351	0.639	0.011	1.686

\bar{x}	0.117	0.318	0.639
S'	0.002	0.003	0.004
RSD'	1.633	0.950	0.592
重复性 限 r	0.012	0.034	0.037
再现性 限 R	0.013	0.032	0.035

附表 2.6 精密度测试数据汇总表（二甲酚）

实验室 号	浓度（0.16 mg/m ³ ）			浓度（0.32 mg/m ³ ）			浓度（0.64mg/ m ³ ）		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.161	0.006	3.400	0.323	0.009	2.673	0.637	0.009	1.470
2	0.154	0.010	6.697	0.315	0.011	3.593	0.643	0.015	2.360
3	0.156	0.008	4.920	0.315	0.012	3.664	0.642	0.016	2.414
4	0.158	0.004	2.337	0.315	0.007	2.291	0.643	0.009	1.445
5	0.158	0.004	2.632	0.317	0.008	2.575	0.646	0.012	1.810
6	0.159	0.006	3.710	0.316	0.011	3.320	0.641	0.013	2.041
\bar{x}	0.158			0.317			0.642		
S'	0.002			0.003			0.003		
RSD'	1.399			1.024			0.463		
重复性 限 r	0.019			0.028			0.035		
再现性 限 R	0.018			0.027			0.033		

附表 2.7 精密度测试数据汇总表（2-萘酚）

实验室 号	浓度（0.024 mg/m ³ ）			浓度（0.32 mg/m ³ ）			浓度（0.64mg/ m ³ ）		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.024	0.001	3.986	0.323	0.006	1.962	0.641	0.012	1.850
2	0.023	0.002	6.448	0.319	0.014	4.496	0.636	0.017	2.604
3	0.024	0.001	4.519	0.319	0.015	4.723	0.636	0.016	2.459
4	0.022	0.001	3.920	0.318	0.009	2.888	0.640	0.010	1.603
5	0.024	0.001	4.714	0.323	0.012	3.599	0.638	0.013	2.007
6	0.023	0.001	3.413	0.319	0.013	4.182	0.636	0.015	2.415
\bar{x}	0.024			0.320			0.638		
S'	0.001			0.002			0.002		
RSD'	0.905			0.761			0.359		
重复性 限 r	0.003			0.033			0.039		
再现性 限 R	0.004			0.031			0.036		

附表 2.8 精密度测试数据汇总表（1-萘酚）

实验室号	浓度 (0.12 mg/m ³)			浓度 (0.32 mg/m ³)			浓度 (0.64mg/ m ³)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	0.118	0.003	2.549	0.322	0.011	3.363	0.636	0.011	1.659
2	0.122	0.008	6.608	0.319	0.013	3.970	0.638	0.019	2.980
3	0.118	0.005	4.495	0.318	0.013	4.108	0.638	0.019	2.950
4	0.121	0.004	2.995	0.318	0.009	2.741	0.638	0.009	1.437
5	0.124	0.008	6.153	0.322	0.009	2.813	0.640	0.012	1.790
6	0.118	0.004	3.646	0.318	0.012	3.853	0.638	0.013	2.028
\bar{x}	0.120			0.320			0.638		
S'	0.002			0.002			0.001		
RSD'	1.926			0.567			0.214		
重复性限 r	0.016			0.032			0.040		
再现性限 R	0.016			0.029			0.037		

3. 方法准确度的试验结果

3.1 准确度测试数据汇总

6 家验证单位进行了方法准确度的验证工作，在空白采样管中加混标 4.0 μ g、10.0 μ g 和 20.0 μ g 进行采样，采样体积为 25L，洗脱液为 2.0mL。浓度为 0.16mg/m³、0.4mg/m³、0.8mg/m³ 作为准确度测定的浓度。按照方法的分析条件，平行测定六次，进行分析测定，数据汇总见附表 3.1~附表 3.8。

附表 3.1 准确度测试数据汇总表（2,4,6-三硝基苯酚）

实验室号	浓度 (0.16mg/m ³)		浓度 (0.4 mg/m ³)		浓度 (0.8 mg/m ³)	
	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i
1	0.155	-2.833	0.393	-1.833	0.783	-2.100
2	0.146	-8.942	0.366	-8.583	0.721	-9.883
3	0.162	1.050	0.388	-3.000	0.774	-3.292
4	0.162	1.467	0.407	1.660	0.786	-1.717
5	0.156	-2.708	0.389	-2.707	0.779	-2.672
6	0.157	-2.183	0.385	-3.813	0.788	-1.555
\overline{RE}	-2.358		-3.046		-3.536	
$S_{\overline{RE}}$	0.037		0.033		0.032	

附表 3.2 准确度测试数据汇总表（间苯二酚）

实验室号	浓度 (0.16mg/m ³)		浓度 (0.4 mg/m ³)		浓度 (0.8 mg/m ³)	
	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i
1	0.154	-3.917	0.396	-1.000	0.791	-1.167

2	0.148	-7.442	0.366	-8.383	0.710	-11.237
3	0.160	0.242	0.402	0.393	0.794	-0.773
4	0.162	1.225	0.404	1.100	0.791	-1.103
5	0.156	-2.350	0.392	-2.073	0.789	-1.348
6	0.157	-2.058	0.387	-3.247	0.771	-3.665
\overline{RE}	-2.383		-2.202		-3.216	
S_{RE}	0.031		0.034		0.041	

附表 3.3 准确度测试数据汇总表（苯酚）

实验室号	浓度 (0.16mg/m ³)		浓度 (0.4 mg/m ³)		浓度 (0.8mg/m ³)	
	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i
1	0.154	-3.750	0.383	-4.167	0.805	0.650
2	0.148	-7.233	0.366	-8.593	0.716	-10.450
3	0.168	5.267	0.412	3.100	0.753	-5.905
4	0.165	3.342	0.405	1.357	0.787	-1.615
5	0.149	-6.867	0.384	-4.060	0.745	-6.845
6	0.152	-4.775	0.390	-2.593	0.762	-4.692
\overline{RE}	-2.336		-2.493		-4.809	
S_{RE}	0.053		0.042		0.039	

附表 3.4 准确度测试数据汇总表（甲酚）

实验室号	浓度 (0.16mg/m ³)		浓度 (0.4 mg/m ³)		浓度 (0.8mg/m ³)	
	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i
1	0.154	-3.667	0.391	-2.167	0.796	-0.467
2	0.150	-6.467	0.366	-8.453	0.709	-11.377
3	0.162	1.458	0.405	1.343	0.791	-1.088
4	0.161	0.567	0.398	-0.460	0.799	-0.150
5	0.153	-4.483	0.392	-1.943	0.788	-1.455
6	0.153	-4.158	0.389	-2.730	0.768	-3.950
\overline{RE}	-2.792		-2.402		-3.081	
S_{RE}	0.031		0.033		0.043	

附表 3.5 准确度测试数据汇总表（对氯苯酚）

实验室号	浓度 (0.16mg/m ³)		浓度 (0.4 mg/m ³)		浓度 (0.8 mg/m ³)	
	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i
1	0.158	-1.417	0.391	-2.167	0.802	0.200
2	0.148	-7.442	0.364	-9.100	0.711	-11.178
3	0.163	1.675	0.411	2.777	0.789	-1.367
4	0.165	2.917	0.397	-0.710	0.799	-0.112
5	0.156	-2.667	0.390	-2.580	0.778	-2.788
6	0.156	-2.642	0.392	-2.010	0.760	-5.023
\overline{RE}	-1.596		-2.298		-3.378	
S_{RE}	0.037		0.039		0.043	

附表 3.6 准确度测试数据汇总表（二甲酚）

实验室号	浓度 (0.16mg/m ³)		浓度 (0.4 mg/m ³)		浓度 (0.8 mg/m ³)	
	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i
1	0.155	-2.917	0.394	-1.400	0.790	-1.300
2	0.149	-6.667	0.364	-8.903	0.711	-11.120
3	0.162	0.992	0.405	1.337	0.796	-0.535
4	0.171	6.625	0.409	2.307	0.789	-1.365
5	0.154	-3.608	0.396	-1.017	0.789	-1.345
6	0.154	-3.558	0.389	-2.853	0.776	-2.938
\overline{RE}	-1.522		-1.755		-3.101	
$S_{\overline{RE}}$	0.047		0.039		0.040	

附表 3.7 准确度测试数据汇总表（2-萘酚）

实验室号	浓度 (0.16mg/m ³)		浓度 (0.4 mg/m ³)		浓度 (0.8 mg/m ³)	
	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i
1	0.152	-4.833	0.390	-2.433	0.795	-0.600
2	0.150	-6.050	0.365	-8.737	0.719	-10.148
3	0.163	2.083	0.414	3.377	0.788	-1.538
4	0.160	0.192	0.404	1.113	0.773	-3.370
5	0.153	-4.158	0.389	-2.687	0.775	-3.097
6	0.155	-3.400	0.387	-3.300	0.780	-2.447
\overline{RE}	-2.758		-2.111		-3.533	
$S_{\overline{RE}}$	0.031		0.042		0.034	

附表 3.8 准确度测试数据汇总表（1-萘酚）

实验室号	浓度 (0.16mg/m ³)		浓度 (0.4 mg/m ³)		浓度 (0.8 mg/m ³)	
	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i
1	0.155	-3.167	0.396	-1.067	0.789	-1.317
2	0.150	-5.983	0.366	-8.517	0.717	-10.412
3	0.163	1.808	0.407	1.820	0.788	-1.562
4	0.151	-5.425	0.395	-1.220	0.762	-4.777
5	0.153	-4.575	0.394	-1.470	0.776	-2.988
6	0.154	-3.567	0.390	-2.483	0.769	-3.892
\overline{RE}	-3.485		-2.156		-4.158	
$S_{\overline{RE}}$	0.028		0.034		0.033	

3.2. 实际样品加标测试数据汇总

六家国家认可实验室进行了实际样品加标回收率的验证工作。采用混合标准溶液加标，加标量每种组分为 2 μ g。加标回收数据汇总见附表 3.9。

附表 3.9 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	2,4,6-三硝基苯酚	间苯二酚	苯酚	甲酚	对氯苯酚	二甲酚	2-萘酚	1-萘酚
	P_i	P_i	P_i	P_i	P_i	P_i	P_i	P_i
1	76.6	78.4	79.8	79.5	77.0	77.8	75.1	75.3
2	83.0	82.0	89.0	90.0	86.1	87.1	90.0	86.0
3	99.6	85.9	86.3	88.9	87.9	86.0	84.1	87.6
4	100.1	91.1	96.4	85.3	89.1	89.4	82.9	90.1
5	100.2	90.9	94.7	89.8	90.2	86.5	82.8	84.7
6	100.6	100.6	98.7	99.6	91.8	89.9	95.4	90.0
\bar{P}	93.4	88.2	90.8	88.8	87.0	86.1	85.0	85.6
$S_{\bar{P}}$	10.7	7.87	7.12	6.60	5.28	4.36	6.95	5.49

3.3. 方法的精密度和准确度数据汇总

表 3.10 方法的精密度和准确度汇总表

名称	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)	平均值 (mg/m^3)	相对误差终值 (%) $\overline{RE} \pm 2S_{RE}$	加标回收率 (加标量 $2.0 \mu\text{g}$) (%) $\overline{p} \% \pm 2S_{\bar{p}}$
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	

4. 方法验证结论

本方法验证采用《环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法》，方法的检出限、精密度和准确度是评价方法水平的主要技术指标，方法验证的结果如下：

- (1) 共 6 家单位参加了方法验证工作，所得数据均能满足方法要求，没有异常情况。
- (2) 方法检出限和测定下限：方法检出限最低为 2-萘酚 $0.0056\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.023\text{mg}/\text{m}^3$ ，检出限最高为二甲酚 $0.039\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.16\text{mg}/\text{m}^3$ 。
- (3) 方法精密度：精密度通常采用标准偏差或相对标准偏差来表示，方法验证所得测定下限浓度的测得相对标准偏差在 10% 以内。
- (4) 方法准确度：主要用加标回收率表示，目前有机物测定要求加标回收率应在 70-120% 范围内，方法验证的空白及实际样品加标回收率均在 75% 以上。