

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 638-2012

环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法

**Ambient air- Determination of phenolic compounds
by high performance liquid chromatography**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2012-02-29发布

2012-06-01实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	5
12 废物处理.....	5
附录 A（规范性附录）方法检出限和测定下限.....	6
附录 B（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测定方法，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。

本标准为首次发布。

本标准附录 A 为规范性附录，附录 B 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站、大连市环境监测中心、吉林省环境监测中心站、哈尔滨市环境监测中心站、吉林出入境检验检疫局技术中心和吉林省产品质量监督检验院。

本标准环境保护部 2012 年 2 月 29 日批准。

本标准自 2012 年 6 月 1 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

警告：酚类化合物属于有毒物质，试样制备过程应在通风橱内进行操作，操作人员应避免直接接触皮肤和衣物。

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 12 种酚类化合物的测定（具体测定组分见附录 A）。本标准不适用于颗粒物中酚类化合物的测定。

当采样体积为 25L 时，本方法检出限为 $0.006\sim 0.039\text{ mg/m}^3$ ，测定下限为 $0.024\sim 0.156\text{ mg/m}^3$ ；当采样体积为 75L 时，本方法检出限为 $0.002\sim 0.013\text{ mg/m}^3$ ，测定下限为 $0.008\sim 0.052\text{ mg/m}^3$ 。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 55	大气污染物无组织排放技术导则
HJ/T 194	环境空气质量手工监测技术规范

3 方法原理

用 XAD-7 树脂采集的气态酚类化合物经甲醇洗脱后，用高效液相色谱分离，紫外检测器或二极管阵列检测器检测，以保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

环境空气中的苯、甲苯、乙苯、苯乙烯、三氯苯、四氯苯、苯并芘、苯胺、硝基苯等对酚类化合物的测定不产生干扰，其他干扰物可通过更换色谱柱或改变流动相的比例，使其与目标物分离。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂；实验用水为无酚水，液相色谱检验无干扰峰。

5.1 无酚水：应贮于玻璃瓶中，取用时，应避免与橡胶制品（橡胶塞或乳胶塞等）接触。可按照 5.1.1 或 5.1.2 进行制备。

5.1.1 于每升蒸馏水中加入 0.2g 经 200°C 活化 30min 的活性炭粉末，充分震荡后，放置过夜，用双层中速滤纸过滤。

5.1.2 加氢氧化钠使蒸馏水呈弱碱性，并加入高锰酸钾至溶液呈紫红色，移入全玻璃蒸馏器中加热蒸馏，收集流出液备用。

5.2 甲醇：HPLC 级。

5.3 乙腈：HPLC 级。

5.4 丙酮：优级纯。

5.5 标准贮备液： $\rho=1000\text{mg/L}$

准确称取苯酚、2-甲基苯酚、3-甲基苯酚、4-甲基苯酚、1,3-苯二酚、4-氯苯酚、2,6-二甲基苯酚、1-萘酚、2-萘酚、2,4,6-三硝基苯酚、2,4-二硝基苯酚和 2,4-二氯苯酚各 0.050g 于 50ml 容量瓶中，用甲醇（5.2）定容，混匀。在 4℃ 冰箱中保存。或直接购买市售有证标准溶液。

5.6 标准使用液： $\rho=100\text{mg/L}$

量取 1.0ml 标准贮备液（5.5）于 10ml 容量瓶中，用甲醇（5.2）定容，混匀。在 4℃ 冰箱中保存。

5.7 XAD-7 树脂：40~60 目

先用丙酮（5.4）浸泡 12h，再放入索氏提取器中用甲醇（5.2）提取 16h，然后置于真空干燥器中挥发至干。

5.8 玻璃纤维滤膜

置于马弗炉中在 350℃ 下灼烧 4h，冷却后用甲醇（5.2）洗净的打孔器垂直切割成 8mm 直径的圆片，并置于干燥器中备用。

5.9 玻璃棉

分别用丙酮（5.4）和甲醇（5.2）各洗涤 2~3 次，置于真空干燥器中备用。

5.10 V 型钢丝

6 仪器和设备

6.1 采样器：流量范围为 0.1~1.0L/min，精度为 0.05L/min。

6.2 采样管：内径 6mm，外径 8 mm，长 11cm

制备方法：按照图 1 所示，在采样管 A 端 2cm 处填入少许玻璃棉（5.9），然后加入 100 mg XAD-7 吸附剂（5.7），再依次装入少许玻璃棉和 75 mg XAD-7 吸附剂（5.7）及少许玻璃棉（5.9），最后从 A 端放入玻璃纤维滤膜（5.8），用玻璃棒压实，然后用 V 型钢丝（5.10）固定，两端用聚四氟乙烯帽封闭。



图 1 玻璃采样管结构示意图

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，长 2cm；3——75mg XAD-7，长 1.5cm；

4——玻璃纤维滤膜；5——V 型钢丝

6.3 高效液相色谱仪（HPLC）：具紫外检测器或二极管阵列检测器。

6.4 色谱柱： C_{18} 柱，4.60mm×150mm，粒径为 5.0 μm ，或其他等效色谱柱。

6.5 索氏提取器：250ml。

6.6 马弗炉。

6.7 真空干燥器。

6.8 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集

采样点的位置、采样频次、采样器的放置以及采样记录等参照HJ/T 55和HJ/T 194的相关规定。

7.1.1 采样前应对采样器进行流量校准。在采样现场，将一支采样管B端与空气采样器连接，调整采样器流量，此采样管仅用于流量调节。

7.1.2 将采样管B端与采样器连接，采样管入口端垂直向下，记录流量，采样流量为0.2~0.5L/min，采样时间根据实际情况确定。

7.1.3 采样结束后记录采样流量。取下采样管，两端用聚四氟乙烯帽封闭。

7.2 样品的保存

采样结束后，将采样管置于密闭容器中带回实验室。如不能及时测定，应在4℃以下避光保存，14d内测定。

7.3 试样的制备

将采样管恢复至室温，从B端缓缓加入5ml甲醇（5.2）淋洗，洗脱液从A端自然流出，用2ml棕色容量瓶收集洗脱液至接近刻度线时，停止收集，然后用甲醇（5.2）定容至刻度线。

7.4 空白试样的制备

7.4.1 运输空白

每次采集样品均应至少带一个运输空白样品。将同批制备好的采样管带至采样现场，不开封，采样结束后将其置于密闭容器中带回实验室。按照与7.3相同步骤制备空白试样。

7.4.2 实验室空白

在实验室内取同批制备好的采样管按照与7.3相同步骤制备实验室空白试样。

7.5 穿透试验

将两支采样管串联，一支采样管（前管）的B端与另一支采样管（后管）的A端用胶管连接，另一支采样管的B端与采样器连接，记录采样流速和时间。前管的XAD-7吸附剂的吸附效率（%），按照公式（1）进行计算。

$$K = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \times 100 \quad (1)$$

式中：

K ——前管的吸附效率，%；

M_1 ——前管的采样量，mg；

M_2 ——后管的采样量，mg。

8 分析步骤

8.1 参考色谱条件

流动相：20%乙腈/80%水（V:V） $\xrightarrow{7.5\text{min}}$ 45%乙腈/55%水（V:V） $\xrightarrow{2.0\text{min}}$ 80 乙腈 /20%（V:V），保留 5min；

检测波长：223nm；

流速：1.5ml/min；

进样量：10.0 μ l；

柱温：25℃。

8.2 校准

8.2.1 标准系列的制备

分别量取 0 μ l、50 μ l、100 μ l、200 μ l、500 μ l、1000 μ l 标准使用溶液（5.6）于 10ml 容量瓶中，用甲醇（5.2）定容，混匀。配制成浓度为 0mg/L、0.5mg/L、1.0mg/L、2.0mg/L、5.0mg/L 和 10.0mg/L 的标准系列。

8.2.2 校准曲线的绘制

由低浓度到高浓度依次量取 10.0 μ l 标准系列，注入高效液相色谱仪，按照参考色谱条件（8.1）进行测定，以色谱响应值为纵坐标，酚类化合物浓度（mg/L）为横坐标，绘制校准曲线。校准曲线相关系数 r 大于等于 0.999。酚类化合物参考色谱图见图 2。

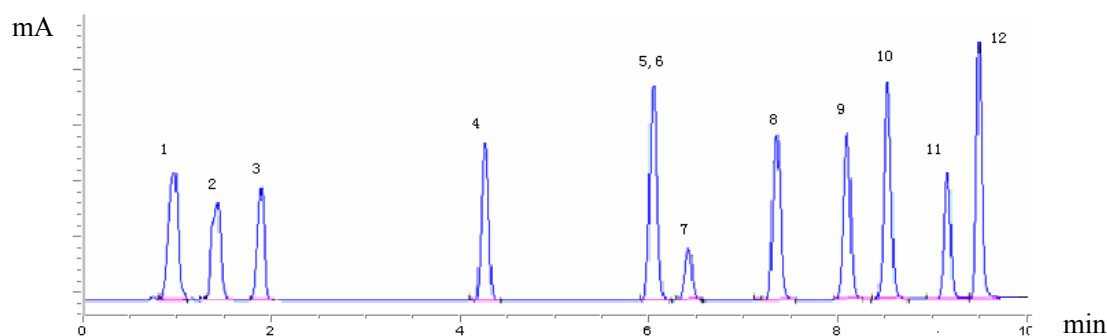


图 2 酚类化合物标准色谱图

1——2,4-二硝基苯酚；2——2,4,6-三硝基苯酚；3——1,3-苯二酚；4——苯酚；

5——3-甲基苯酚；6——4-甲基甲酚；7——2-甲基甲酚；8——4-氯苯酚；

9——2,6-二甲基苯酚；10——2-萘酚；11——1-萘酚；12——2,4-二氯苯酚

8.3 测定

量取 10.0 μ l 试样（7.3）按照参考色谱条件（8.1）进行测定，记录保留时间和色谱峰高（或峰面积）。

8.3.1 定性分析

根据酚类化合物标准色谱图的保留时间定性。

8.3.2 定量分析

用外标法定量计算样品中的酚类化合物浓度。

8.4 空白试验

量取 10.0 μ l 空白试样（7.4）按照参考色谱条件（8.1）进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

环境空气样品中的酚类化合物浓度 ρ （mg/m³），按照公式（2）进行计算。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V_s} \quad (2)$$

式中：

ρ ——样品中酚类化合物的浓度， mg/m^3 ；

ρ_1 ——从校准曲线上查得酚类化合物的浓度， mg/L ；

V_1 ——洗脱液定容体积， ml ；

V_s ——标准状态下（101.3kPa，273.2K）的采样体积， L 。

9.2 结果表示

测定结果小于 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 时，结果保留小数点后三位；测定结果大于等于 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 时，结果保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对酚类化合物（测定下限附近浓度、 $0.32\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $0.64\text{mg}/\text{m}^3$ ）的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差为：0.08%~8.4%；实验室间相对标准偏差为：0.21%~3.8%；重复性限范围为： $0.003\text{mg}/\text{m}^3 \sim 0.043\text{mg}/\text{m}^3$ ；再现性限范围为： $0.004\text{mg}/\text{m}^3 \sim 0.039\text{mg}/\text{m}^3$ 。

10.2 准确度

六家实验室分别对实际样品进行了加标分析测定，加标量为 $2.0\mu\text{g}$ ，加标回收率范围为：85.0%~93.4%。

精密度和准确度数据详见附录 B。

11 质量保证和质量控制

11.1 采集前后流量的偏差应小于5%，否则应重新采集。

11.2 每批样品至少测定一个实验室空白和运输空白，测定结果应低于方法检出限。

11.3 每批样品应至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 时，应至少测定一个平行双样，两次平行测定结果的相对偏差应小于等于 10%。

11.4 每批样品应至少做一次穿透试验，前管吸附效率应大于等于 80%。

12 废物处理

酚类化合物属于有毒物质，实验过程中所有使用过的废液不能随意倾倒，应妥善处理。

附录 A
(规范性附录)

方法检出限和测定下限

当采样体积分别为 25L 和 75L 时，本方法的检出限和测定下限见附表 A.1。

附表 A.1 方法检出限和测定下限

单位: mg/m^3

序号	中文名称	英文名称	检出限	测定下限	检出限	测定下限
			25L		75L	
1	苯酚	phenol	0.028	0.112	0.009	0.036
2	2-甲基苯酚(邻甲酚)	2-Methylphenol	0.029	0.116	0.010	0.040
3	3-甲基苯酚(间甲酚)	3-Methylphenol	0.019	0.076	0.007	0.028
4	4-甲基苯酚(对甲酚)	4-Methylphenol	0.017	0.068	0.006	0.024
5	1,3-苯二酚	1,3-Dihydroxybenzene	0.027	0.108	0.009	0.036
6	2,6-二甲基苯酚	2,6-xyleneol	0.039	0.156	0.013	0.052
7	4-氯苯酚	4-chlorophenol	0.029	0.116	0.010	0.040
8	2-萘酚	2-naphthol	0.006	0.024	0.002	0.008
9	1-萘酚	1-naphthol	0.025	0.100	0.008	0.032
10	2,4,6-三硝基苯酚	2,4,6-Trinitrophenol	0.022	0.088	0.007	0.028
11	2,4-二硝基苯酚	2,4-Dinitrophenol	0.019	0.076	0.006	0.024
12	2,4-二氯苯酚	2,4-Dichlorophenol	0.021	0.084	0.008	0.032

附录 B
(资料性附录)

方法的精密度和准确度汇总表

采样体积为 25L，六家实验室分别对三种不同浓度的统一样品进行了测定，并对实际样品进行了加标分析测定，精密度和准确度结果见附表 B.1。

附表 B.1 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)	空白样品加标 回收率 (%)	实际样品加标回收率 (加标量2.0μg) (%) $\bar{P}\%$
	采样体积 为25L					采样体积 为25L		
苯酚	0.12	2.67~5.05	2.22	0.012	0.013	0.16	97.7	90.8
	0.32	2.82~5.38	0.970	0.033	0.031	0.40	97.5	
	0.64	1.48~2.87	0.236	0.038	0.035	0.80	95.2	
2-甲基 苯酚	0.12	1.10~4.69	2.14	0.011	0.013	0.16	97.2	88.8
	0.32	1.42~5.86	1.47	0.033	0.033	0.40	97.6	
	0.64	1.48~2.85	0.484	0.036	0.034	0.80	96.9	
3-甲基 苯酚	0.08	2.59	-	0.006	-	0.16	98.5	95.0
	0.32	1.89	-	0.017	-	0.40	97.9	
	0.64	1.11	-	0.020	-	0.80	97.8	
4-甲基 苯酚	0.08	2.02	-	0.006	-	0.16	98.6	95.0
	0.32	2.83	-	0.025	-	0.40	98.5	
	0.64	1.57	-	0.028	-	0.80	98.8	
1,3-苯 二酚	0.08	2.77~8.38	3.82	0.011	0.013	0.16	97.6	88.2
	0.32	0.717~4.12	1.40	0.029	0.030	0.40	97.8	
	0.64	0.205~2.88	0.721	0.033	0.032	0.80	96.8	
2,6-二 甲基苯 酚	0.16	2.34~6.70	1.40	0.019	0.018	0.16	98.5	86.1
	0.32	2.29~3.66	1.02	0.028	0.027	0.40	98.2	
	0.64	1.45~2.41	0.463	0.035	0.033	0.80	96.9	
4-氯 苯酚	0.12	2.15~5.02	1.63	0.012	0.013	0.16	98.4	87.0
	0.32	2.97~5.18	0.950	0.034	0.032	0.40	97.7	
	0.64	1.37~2.79	0.592	0.037	0.035	0.80	95.2	
2-萘酚	0.024	3.41~6.45	0.905	0.003	0.004	0.16	97.3	85.0
	0.32	1.96~4.72	0.761	0.033	0.031	0.40	97.9	
	0.64	1.60~2.60	0.359	0.039	0.036	0.80	96.5	
1-萘酚	0.12	2.55~6.61	1.93	0.016	0.016	0.16	96.5	85.6
	0.32	2.74~4.11	0.567	0.032	0.029	0.40	97.8	
	0.64	1.44~2.98	0.214	0.040	0.037	0.80	95.8	
2,4,6-三 硝基 苯酚	0.08	0.840~7.58	3.17	0.008	0.011	0.16	97.7	93.4
	0.32	2.21~4.13	1.35	0.026	0.027	0.40	97.0	
	0.64	1.46~3.56	0.274	0.043	0.039	0.80	96.5	
2,4-二硝	0.08	2.28	-	0.006	-	0.16	93.3	97.5

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)	空白样品加标 回收率 (%)	实际样品加标回收率 (加标量2.0μg) (%) $\bar{p}\%$
	采样体积 为25L					采样体积 为25L		
基苯酚	0.32	3.05	-	0.025	-	0.40	95.7	
	0.64	1.48	-	0.025		0.80	95.4	
2,4-二氯 苯酚	0.08	3.11	-	0.006	-	0.16	101.5	91.2
	0.32	2.06	-	0.017	-	0.40	98.3	
	0.64	1.46	-	0.025	-	0.80	98.8	