

T/GAIA

广东省分析测试协会团体标准

T/GAIA XXXXX—XXXX

**水中 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚
的测定 高效液相色谱质谱法**

Determination of 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol
in water—High performance liquid chromatography-mass spectrometry method

（征求意见稿）

（本稿完成日期：2019.10.31）

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

广东省分析测试协会 发布

目 次

前言..... 11

1 范围.....1

2 规范性引用文件.....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.....6

9 精密度和准确度.....7

10 质量保证和质量控制.....7

11 废物处理.....8

附 录 A （规范性附录） 目标化合物的基本信息及检出限和测定下限.....9

附 录 B （资料性附录） 方法的精密度和准确度汇总表.....10

前 言

本标准按照 GB/T 1.1 给出的规则起草。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准由广东省分析测试协会归口。

本标准主要起草单位：广东粤海水务股份有限公司、广东粤港供水有限公司。

本标准主要起草人：杨创涛、彭鹭、杨颖、林青、徐代化。

本标准验证单位：广东南天司法鉴定所、深圳市水文水质中心、深圳水务集团水质监测站、岛津广州分公司分析中心、安捷伦科技有限公司。

本标准为首次发布。

水中 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的测定 高效液相色谱质谱法

1 范围

本标准规定了同时测定生活饮用水、地表水及地下水中 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的高效液相色谱质谱法。

本标准适用于生活饮用水、地表水及地下水中 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的测定。

直接进样测定，当进样体积为 10 μL 时，本方法的检出限为 0.21 $\mu\text{g/L}$ ~0.97 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.84 $\mu\text{g/L}$ ~3.88 $\mu\text{g/L}$ ，详见附录 A。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 1.1 标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写

GB/T 20001.4 标准编写规则 第4部分：化学分析方法

HJ 494 水质采样技术指导

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 方法原理

用高效液相色谱质谱法检测水样中的 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚。按多反应监测（MRM）方式，根据保留时间和特征离子峰定性，外标法定量。

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试剂，纯水为符合 GB/T 6682 标准的一级水。

4.1 乙酸：色谱纯。

4.2 甲醇：色谱纯。

4.3 抗坏血酸：分析纯。

4.4 五水硫代硫酸钠：分析纯。

4.5 0.01%乙酸水溶液（体积分数）。

4.6 标准溶液

4.6.1 标准储备液：有证标准溶液，在-10℃以下避光保存或参照制造商的产品说明。

4.6.2 标准使用液：移取标准储备液（4.6.1），用纯水稀释至2,4-二氯酚 C=4.00 mg/L；2,4,6-三氯酚 C=4.00 mg/L；五氯酚 C=1.00 mg/L（参考浓度）。现配现用。

4.7 滤膜：0.22 μm 亲水聚四氟乙烯滤膜，或相当者。

4.8 氮气：纯度≥99.999%。

4.9 氩气：纯度≥99.999%。

5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱-串联质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI）。

5.2 色谱柱：基质为高强度硅胶颗粒，固定相是与100%水溶液流动相兼容的C18固定相，对极性分子有强保留能力，1.8 μm，50 mm×2.1 mm（内径），pH耐受范围为2-8，或相当者。

6 样品

6.1 样品的采集

参照HJ 494，HJ/T 91和HJ/T 164的相关规定采集样品。

用预先洗涤干净并干燥的磨口棕色玻璃瓶或具特氟龙材质隔垫的棕色纹口玻璃瓶采集样品。

6.2 样品的保存

地表水及地下水等不含余氯样品采集后，在4℃下避光保存，7 d内完成分析。

生活饮用水样品采集后添加抗坏血酸（4.3）或五水硫代硫酸钠（4.4）除氯（每100 mL水样添加2 mg），在4℃下避光保存，7 d内完成分析。

6.3 试样制备

6.3.1 试样预处理

样品经滤膜（4.7）过滤。

6.3.2 空白试样制备

以纯水代替预处理过的样品，按照试样制备（6.3.1）相同操作步骤，制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 液相色谱参考条件

- 流动相：0.01%乙酸水溶液（A相，4.5），甲醇（B相，4.2）；
- 柱温：35℃；
- 进样体积：10 μL。
- 流动相梯度及流速见表1。

表1 液相色谱流动相梯度洗脱程序

时间（min）	流速（mL/min）	%A	%B
0.00	0.400	80.0	20.0
2.00	0.400	40.0	60.0
3.00	0.400	20.0	80.0
3.50	0.400	5.0	95.0
4.00	0.400	5.0	95.0
4.50	0.400	80.0	20.0
5.00	0.400	80.0	20.0

7.1.2 质谱参考条件

- 离子源：ESI，负离子模式；
- 毛细管电压：1.00 kV；
- 离子源温度：120℃；
- 脱溶剂气温度：380℃；

- 脱溶剂气流量：800 L/h；
- 反吹气流量：20 L/h。
- 多离子反应监测方式（MRM），具体条件见表 2。

表 2 多离子反应监测条件

序号	目标化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间/s	锥孔电压/V	碰撞能量/V
1	2, 4-二氯酚	160. 7	34. 9	0. 030	32	14
		160. 7*	124. 9		32	14
2	2, 4, 6-三氯酚	194. 7*	34. 9	0. 030	44	20
		194. 7	158. 9		44	22
3	五氯酚	264. 7*	34. 9	0. 030	46	22
		264. 7	36. 9		46	25

注：带*的为定量离子对，对于不同质谱仪器，参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。

7. 1. 3 仪器调谐

按照仪器使用说明书在规定时间和频次内对液相色谱/串联质谱仪进行仪器质量数和灵敏度校正，以确保仪器处于最佳测试状态。

在仪器使用过程中，如发现仪器质量数出现明显偏差或灵敏度大幅度下降时，应立即对仪器重新进行质量数和灵敏度校正。

7. 2 校准

7. 2. 1 校准曲线的绘制

分别吸取不同体积的标准使用液（4. 6. 2），用纯水稀释，制备至少 5 个浓度点的标准系列，目标化合物参考浓度详见表 3。按照仪器参考条件（7. 1. 1 和 7. 1. 2）进行分析：以标准系列溶液中目标化合物的浓度为横坐标，以其对应的峰面积为纵坐标，建立校准曲线。

表 3 校准曲线系列浓度

目标化 合物	曲线浓度 (μ g/L)					
	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5	STD 6
2,4-二氯酚	4.00	8.00	16.0	24.0	32.0	40.0
2,4,6-三氯酚	4.00	8.00	16.0	24.0	32.0	40.0
五氯酚	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0

7.2.2 液相色谱/质谱图

在本标准参考液相色谱/质谱条件下，各目标化合物的总离子流图见图1。

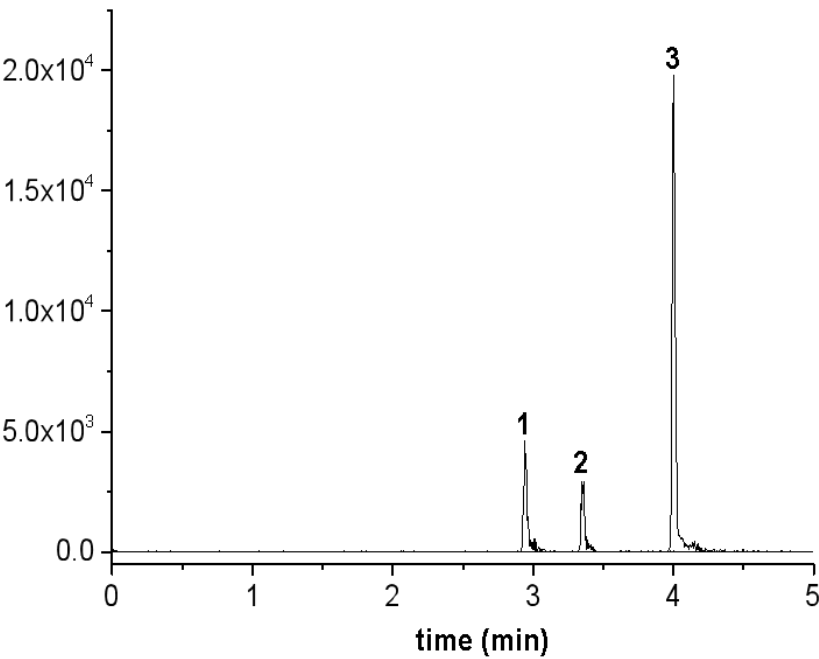


图 1 液相色谱/质谱总离子流图

注：1：2,4-二氯酚（40.0 μg/L）；2：2,4,6-三氯酚（40.0 μg/L）；3：五氯酚（10.0 μg/L）。

7.3 测定

7.3.1 试样测定

取待测样品（6.3.1），按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

7.3.2 空白试验

按照与试样测定（7.3.1）相同的操作步骤进行空白试样（6.3.2）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

选择 1 个母离子和 2 个对应的子离子监测每种目标化合物。试样中目标化合物与标准溶液中目标化合物保留时间的相对偏差在±2.5%之内；各目标化合物定性离子的相对丰度与标准溶液谱图中对应的定性离子相对丰度，若偏差不超过表 4 “允许的最大偏差”规定的范围，则可判定为样品中存在对应的目标化合物。

表 4 定性分析时相对离子丰度的最大允许偏差

单位：%

相对离子丰度 K	K > 50	20 < K ≤ 50	10 < K ≤ 20	K ≤ 10
允许的最大偏差	±20	±25	±30	±50

8.2 定量分析

目标化合物经定性鉴别后，根据定量离子的峰面积，按公式（1）计算样品中氯酚的质量浓度：

$$\rho_i = \frac{y - b}{a} \times f$$

(1)

式中： ρ_i ——样品中化合物 i 的质量浓度，μg/L；

y——测定信号值（峰面积）；

a——校准曲线的斜率；

b——校准曲线的截距；

f——水样的稀释倍数。

8.3 结果表示

当测定结果大于 $10.0 \mu\text{g/L}$ 时, 结果保留三位有效数字; 当结果小于 $10.0 \mu\text{g/L}$ 时, 结果保留两位小数。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6 家实验室对低、中、高三个浓度水平的空白加标样品进行测定。实验室内相对标准偏差分别为 $0.8\% \sim 8.8\%$ 、 $0.5\% \sim 10.9\%$ 、 $0.5\% \sim 6.4\%$; 实验室间相对标准偏差分别为 $2.8\% \sim 6.8\%$ 、 $4.0\% \sim 4.5\%$ 、 $2.0\% \sim 3.8\%$; 重复性限分别为: $0.12 \mu\text{g/L} \sim 0.76 \mu\text{g/L}$ 、 $0.35 \mu\text{g/L} \sim 2.26 \mu\text{g/L}$ 、 $0.37 \mu\text{g/L} \sim 3.58 \mu\text{g/L}$; 再现性限分别为: $0.13 \mu\text{g/L} \sim 1.04 \mu\text{g/L}$ 、 $0.61 \mu\text{g/L} \sim 2.81 \mu\text{g/L}$ 、 $0.92 \mu\text{g/L} \sim 4.64 \mu\text{g/L}$ 。

9.2 准确度

6 家实验室对生活饮用水、地表水和地下水等水样进行低、中、高三个水平浓度的加标回收测定。

生活饮用水平均加标回收率分别为 $98.7\% \pm 15.8\% \sim 104\% \pm 20.8\%$ 、 $100\% \pm 24.2\% \sim 109\% \pm 8.6\%$ 、 $103\% \pm 8.0\% \sim 106\% \pm 10.8\%$; 地表水平均加标回收率分别为 $100\% \pm 12.4\% \sim 105\% \pm 20.8\%$ 、 $101\% \pm 20.8\% \sim 110\% \pm 8.6\%$ 、 $103\% \pm 9.4\% \sim 104\% \pm 22.8\%$; 地下水平均加标回收率分别为 $101\% \pm 13.2\% \sim 102\% \pm 20.6\%$ 、 $100\% \pm 8.0\% \sim 107\% \pm 13.4\%$ 、 $101\% \pm 14.0\% \sim 102\% \pm 9.0\%$ 。

具体的方法精密度和准确度数据参见附录 B。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白分析

每批样品应至少做一个实验室空白, 空白值应低于方法检出限, 否则应查明原因。

10.2 校准曲线

校准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 , 否则应重新绘制校准曲线。

10.3 连续校准

每 20 个样品或每批次 (少于 20 个样品/批) 进行 1 次中间浓度检验, 测定值与校准点浓度值的相对偏差应 $\leq 20\%$, 否则应重新绘制校准曲线。

10.4 平行样的测定

每批样品应进行至少 10%的平行样品（不少于 1 个）测定。当测定结果为 10 倍检出限以内（包括 10 倍检出限），平行样的相对偏差应 $\leq 50\%$ ，当测定结果大于 10 倍检出限，平行样的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

10.5 基体加标

每批样品应进行至少 10%的基体加标样（不少于 1 个）测定，加标量为样品含量的 0.5~2 倍，实际样品加标回收率应在 70%~130%以内。

11 废物处理

使用过的标准物质不能随意倾倒，应集中存放。实验操作过程产生的有机溶剂废液，应交有资质的单位处置。

附 录 A
(规范性附录)
目标化合物的基本信息及检出限和测定下限

表 A. 1 给出了本方法的检出限和测定下限。

表 A. 1 目标化合物的基本信息及检出限和测定下限 单位： μ g/L

序号	化合物名称	英文名称	CAS 号	分子式	检出限	测定下限
1	2, 4-二氯酚	2, 4-Dichlorophenol	120-83-2	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	0. 97	3. 88
2	2, 4, 6-三氯酚	2, 4, 6-Trichlorophenol	88-06-2	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	0. 88	3. 52
3	五氯酚	Pentachlorophenol	87-86-5	C ₆ HCl ₅ O	0. 21	0. 84

附 录 B
(资料性附录)
方法的精密度和准确度汇总表

表 B. 1、B. 2 给出了方法的精密度和准确度

表 B. 1 方法的精密度

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总平均值 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
2, 4-二氯酚	4. 00	4. 06	4. 2-8. 8	5. 6	0. 74	0. 93
	16. 0	15. 8	2. 1-7. 2	4. 0	1. 81	2. 42
	32. 0	32. 0	1. 8-5. 6	2. 0	3. 44	3. 62
2, 4, 6-三氯酚	4. 00	4. 10	3. 5-8. 6	6. 8	0. 76	1. 04
	16. 0	16. 0	0. 8-10. 9	4. 3	2. 26	2. 81
	32. 0	32. 5	1. 4-6. 4	3. 6	3. 58	4. 64
五氯酚	1. 00	1. 00	0. 8-6. 2	2. 8	0. 12	0. 13
	4. 00	4. 12	0. 5-2. 8	4. 5	0. 35	0. 61
	8. 00	8. 05	0. 5-2. 6	3. 8	0. 37	0. 92

表 B. 2 方法的准确度

目 标 化 合 物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	生活饮用水			地表水			地下水		
		回收率范 围(%)	平均 回收 率(%)	加标回收率 终值 (%)	回收率范 围(%)	平均 回收 率(%)	加标回收率 终值 (%)	回收率范 围(%)	平均 回收 率(%)	加标回收率 终值 (%)
2, 4- 二氯酚	4. 00	88. 5-112	98. 7	98. 7 $\pm$ 15. 8	91. 3-110	100	100 $\pm$ 12. 4	95. 5-112	101	101 $\pm$ 13. 2
	16. 0	95. 6-104	101	101 $\pm$ 6. 0	100-106	104	104 $\pm$ 5. 2	93. 5-106	100	100 $\pm$ 8. 0
	32. 0	97. 8-109	103	103 $\pm$ 7. 2	95. 3-106	103	103 $\pm$ 9. 4	95. 4-106	101	101 $\pm$ 8. 2
2, 4, 6- 三氯酚	4. 00	88. 2-112	104	104 $\pm$ 17. 6	92. 2-115	105	105 $\pm$ 17. 4	92. 5-118	102	102 $\pm$ 18. 8
	16. 0	80. 0-112	100	100 $\pm$ 24. 2	80. 6-111	101	101 $\pm$ 21. 8	86. 7-110	102	102 $\pm$ 19. 2
	32. 0	99. 5-112	106	106 $\pm$ 10. 8	81. 6-112	104	104 $\pm$ 22. 8	91. 5-111	101	101 $\pm$ 14. 0
五氯酚	1. 00	85. 0-115	104	104 $\pm$ 20. 8	85. 0-114	105	105 $\pm$ 20. 8	86. 0-114	102	102 $\pm$ 20. 6
	4. 00	102-114	109	109 $\pm$ 8. 6	104-115	110	110 $\pm$ 8. 6	97. 5-116	107	107 $\pm$ 13. 4
	8. 00	97. 2-108	103	103 $\pm$ 8. 0	96. 9-106	103	103 $\pm$ 6. 4	96. 2-109	102	102 $\pm$ 9. 0