

广东省分析测试协会团体标准
《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》
编制说明

《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》

标准编制组

二零一九年十月

目录

1 项目背景.....	2
1.1 必要性、目的及意义.....	2
1.2 国内外相关分析方法研究.....	4
2 工作简况.....	6
2.1 任务来源.....	6
2.2 工作过程.....	7
3 标准编制原则和技术路线.....	8
3.1 标准编制原则.....	8
3.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	8
3.3 标准制修订的技术路线.....	9
4 标准的主要技术内容.....	9
4.1 方法研究的目标.....	9
4.2 方法原理.....	9
4.3 试剂和材料.....	10
4.4 仪器和设备.....	10
4.5 样品.....	10
4.6 液相色谱质谱条件选择.....	12
4.7 校准曲线.....	15
4.8 实验室内检出限.....	17
4.9 方法的精密度.....	18
4.10 方法的准确度.....	19
4.11 结果计算.....	20
4.12 质量保证与质量控制.....	21
5 方法验证.....	22
5.1 方法验证单位.....	22
5.2 方法验证要求.....	22
5.3 方法验证过程.....	23
5.4 验证结果.....	23
6. 与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性.....	25
7. 重大分歧意见的处理经过和依据.....	26
8. 贯彻标准的要求和措施建议.....	26
9. 附件材料（方法验证报告）.....	26
10 参考文献.....	26

《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》编制说明

1 项目背景

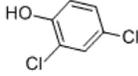
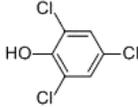
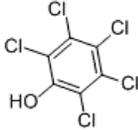
1.1 必要性、目的及意义

1.1.1 目标化合物的理化性质和环境危害

氯酚类化合物（Chlorophenols, CPs）是苯环上链接有氯原子的酚类化合物的总称。氯酚类化合物是一种重要的化工原料和中间体，具有广谱抗菌、杀菌和杀虫性能，被广泛用作防腐剂、防霉剂、消毒剂、杀虫剂和除草剂。氯酚由于其本身芳环结构和氯代原子的存在，具有“三致效应”和遗传毒性，可通过生物链累积作用对人体产生危害，且很难降解。因此，氯酚类化合物很早就被世界卫生组织列为优先污染控制物。氯酚类化合物的大量使用对水体环境造成了不良影响，危害到水质的安全。水体环境中的氯酚类化合物主要来至两个方面：一方面是含氯酚废物的处理不当及事故泄露；另一方面是水体中的酚类在加氯消毒过程中会因氯代作用转变成氯酚类化合物。水体中常见的氯酚主要有2-氯酚、4-氯酚、2,6-二氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚等。其中，2,4-二氯酚，2,4,6-三氯酚和五氯酚因毒性较强、污染面广、难以降解等特点，是我国优先控制的污染物。而且，这三种氯酚的嗅阈值较低，分别为29 $\mu\text{g/L}$ 、350 $\mu\text{g/L}$ 和23 $\mu\text{g/L}$ ，在氯消毒过程中容易产生，导致“霉味”、“芳香味”、“药味”等异味的发生，影响自来水的正常使用。因此，我国生活饮用水卫生标准、地表水环境质量和地下水质量标准都对其进行了限值规定。

本标准主要针对2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚进行分析检测，三种目标化合物的基本信息详见表1。

表1 各目标化合物基本信息

化合物	英文	CAS号	分子量	分子式	结构式	理化性质
2,4-二氯酚	2,4-Dichlorophenol (DCP)	120-83-2	163.00	C ₆ H ₄ Cl ₂ O		白色固体，熔点42℃，溶于甲醇、乙醇、乙醚等有机溶剂，微溶于水
2,4,6-三氯酚	2,4,6-Trichlorophenol (TCP)	88-06-2	197.45	C ₆ H ₃ Cl ₃ O		淡黄色固体，熔点64℃，溶于甲醇、乙醇、乙醚等有机溶剂，微溶于水
五氯酚	Pentachlorophenol (PCP)	87-86-5	266.34	C ₆ HCl ₅ O		白色固体，熔点187℃，溶于甲醇、乙醇、乙醚等有机溶剂，微溶于水

1.1.2 国内外水质相关标准

由于2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的危害性较大，世界主要国家、地区及国际组织都对其规定了相应的浓度限值，限值范围在0.005~0.2 mg/L，详见表2。我国的地表水环境质量标准(GB3838-2002)对2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚都做了限值规定，分别为0.093 mg/L、0.2 mg/L和0.009 mg/L；生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006)和地下水质量标准(GB/T 14848-2017)都对2,4,6-三氯酚和五氯酚做了相同的限值规定，限值分别为0.2 mg/L和0.009 mg/L。

表2 主要国家和国际组织对目标化合物的标准限值

标准出处	项目	浓度限值(mg/L)
中国生活饮用水卫生标准 (GB5749-2006)	2,4-二氯酚	—
	2,4,6-三氯酚	0.2
	五氯酚	0.009
中国地表水环境质量标准 (GB3838-2002)	2,4-二氯酚	0.093
	2,4,6-三氯酚	0.2

	五氯酚	0.009
中国地下水质量标准 (GB/T14848-2017)	2,4-二氯酚	—
	2,4,6-三氯酚	0.02
	五氯酚	0.009
新加坡饮用水水质标准	2,4-二氯酚	—
	2,4,6-三氯酚	0.02
	五氯酚	0.009
加拿大饮用水质量标准	2,4-二氯酚	0.9
	2,4,6-三氯酚	0.005
	五氯酚	0.06
世界卫生组织饮用水质量指导标准	2,4-二氯酚	—
	2,4,6-三氯酚	0.2
	五氯酚	0.009

1.2 国内外相关分析方法研究

1.2.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法

目前，水体中氯酚类化合物的标准分析方法主要有衍生化气相色谱法、气相色谱质谱法和液相色谱法（见表3）。中国生活饮用水标准检验方法 GB/T 5750.10-2006(12)、中国生态环境部 HJ676-2013、中国水利部 SL 463-2009、美国 EPA8041A 和国际标准化组织 ISO 8165-2-1999 等标准，均采用了气相色谱法同时检测 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚，水样前处理方式为液液萃取或固相萃取，后续通过 FID 检测或衍生化 ECD 检测。中国生态环境部 HJ 744-2015、美国 EPA 528、EPA 8270D 和 EPA 1625 等标准均采用气相色谱质谱法检测氯酚类化合物，水样前处理方式主要有液液萃取、固相萃取和索氏提取等。中国住建部 CJ/T 141-2018《城镇供水水质标准检验方法》则采用基于固相萃取的液相色谱法，同时检测 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚等 6 种酚类。

表 3 主要国家及国际组织相关标准分析方法

方法出处	方法号	目标化合物	前处理	分析方法	测定下限	适用范围
中国生态环境部	HJ 676-2013	2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚等 13 种酚类	液液萃取	GC-FID/ECD	4.4-4.8 μg/L	地表水、地下水、生活污水和工业

						废水
中国生态环境部	HJ 744-2015	2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚等 14 种酚类	液液萃取/衍生化	GC-MS	0.4-0.8 $\mu\text{g/L}$	地表水、地下水、生活污水和工业废水
			固相萃取/衍生化		0.4 $\mu\text{g/L}$	
中国住建部	CJ/T 141-2018	五氯酚等 12 种农药	过滤	LC-MS/MS	0.79 $\mu\text{g/L}$	城镇供水及其水源水
		2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚等 6 种酚类	固相萃取	LC-UV	0.27-0.54 $\mu\text{g/L}$	城镇供水及其水源水
中国水利部	SL 463-2009	2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚等 13 种酚类	液液萃取	GC-FID	0.49-3.09 $\mu\text{g/L}$	地表水、地下水和生活饮用水
			固相萃取		0.15-0.90 $\mu\text{g/L}$	
中国 GB/T	GB/T 5750.10-2006 (12)	2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚	液液萃取/衍生化	GC-ECD	0.03-3.2 $\mu\text{g/L}$	生活饮用水及其水源水
美国 EPA	EPA 528	2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚等 12 种酚类	固相萃取	GC-MS	0.027-0.25 $\mu\text{g/L}$ (检出限)	废水
美国 EPA	EPA 8270E	2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚等 20 种酚类	液液萃取	GC-MS	10.0 $\mu\text{g/L}$	饮用水
美国 EPA	EPA 8041A	2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚等 16 种酚类	液液萃取/固相萃取	GC-FID/ECD	—	饮用水
美国 EPA	EPA 1625	2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚等 11 种酚类	索氏提取	GC-MS	10.0-50.0 $\mu\text{g/L}$	废水
国际标准化组织 ISO	ISO 8165-2-1999	2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚等 35 种酚类	固相萃取/衍生化	GC-ECD	—	饮用水、地下水及被污染的地表水

1.2.2 分析方法研究进展

经过调研，水中氯酚类化合物的分析方法有气相色谱法、气相色谱质谱法、液相色谱法、液相色谱质谱法、分光光度法、毛细管电泳法、电化学法等。其中，衍生化气相色谱法、气相色谱质谱法、液相色谱法等使用最为广泛，但是这些方法由于灵敏度和样品基质的限制，需要对水样进行萃取富集处理，过程耗时，不利于在应急监测和污染治理研究中的应用。国内生活饮用水标准检验方法 GB/T

5750.10-2006(12)采用衍生化气相色谱法测定生活饮用水及其水源中的氯酚，该方法需要对水样进行液液萃取，并对目标物进行衍生化处理，操作较为繁琐。国内城市供水行业标准CJ/T 141-2018和美国EPA 528分别采用液相色谱法和气质联用法检测水中氯酚，这两个方法都采用固相萃取作为前处理手段，需要将1L水样富集浓缩成1mL，操作时间较长，无法实现对水样的快速检测。

高效液相色谱/串联质谱（LC-MS/MS）因同时兼具色谱的高效分离和质谱的高灵敏度和准确性，受到了行业的普遍关注。LC-MS/MS适用于生活饮用水样品中痕量有机污染物的快速检测，其灵敏度高、抗干扰能力强，对于一般有机污染样品无需或仅需少量前处理，其检出浓度可达 $\mu\text{g/L}$ 级；同时也避免使用大量有机溶剂，降低了样品检测的人工成本和试剂成本。国内城市供水行业标准CJ/T 141-2018中，采用LC-MS/MS检测水体中的五氯酚农药，方法对五氯酚的测定下限达到 $0.79 \mu\text{g/L}$ 。陈砚朦等人采用超高效液相色谱串联质谱（UPLC-MS/MS），实现了生活饮用水中2,4,6-三氯酚和五氯酚的快速检测。唐雪采用UPLC-MS/MS实现了生活饮用水及其水源水中3种氯酚的快速、准确、高灵敏度检测。

但是，目前国内尚无采用高效液相色谱质谱法同时测定水中2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的标准分析方法。本标准在制定过程中，在液相分离流动相条件、质谱条件、样品除氯和保存条件等方面均进行了全新的探索和试验，以建立一套适用于水中2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚同时检测的标准方法。

2 工作简况

2.1 任务来源

本标准是为规范高效液相色谱质谱法测定水中的2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚而提出的。广东粤海水务股份有限公司于2018年12月在水中氯酚类化合物检测关键技术研究基础上，向广东省分析测试协会提出该团体标准制定计划，并开展了相关预研工作。

2019年1月21日，广东省分析测试协会组织专家对团体标准进行立项评审，经过评审专家的充分讨论下达了《广东省分析测试协会关于下达2019年团体标准制修订

计划项目（第一批）的通知》（粤测协字〔2019〕1号）。《水中氯酚类化合物的测定 高效液相色谱-串联质谱法》作为需制定的标准之一，被列入其中。同时，根据专家意见，标准名称修改为《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》。

本标准由广东粤海水务股份有限公司提出，广东省分析测试协会归口，广东粤海水务股份有限公司和广东粤港供水有限公司共同起草。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参与了标准方法的验证工作。

2.2 工作过程

2.2.1 项目立项，成立标准编制工作小组

2018年12月，广东粤海水务有限公司对水中氯酚的检测相关技术成果进行梳理研究，向广东省分析测试协会提出《水中氯酚类化合物的测定 高效液相色谱-串联质谱法》团体标准制定计划。同时成立了标准编制工作小组，开展相关预可研工作，制定了标准研制计划和调研提纲。2019年1月21日，广东省分析测试协会通过了标准的立项评审，下达了制定《水中氯酚类化合物的测定 高效液相色谱-串联质谱法》标准的任务书。同时，根据专家意见，标准名称修改为《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》。

2.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2019年1-2月，在接到标准制定任务后，标准编制工作小组根据有关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检测技术文献资料。调研结果显示，国内外氯酚类化合物的检测方法主要有气相色谱法、气相色谱质谱法、液相色谱法和高效液相色谱质谱法等。调查显示，高效液相色谱质谱法是检测氯酚的一种高效、准确、灵敏的方法，但目前国内尚未有用高效液相色谱质谱仪同时检测水中2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的标准分析方法。

2.2.3 开展研讨，确定标准编制原则和路线

2019年3月，工作小组对前期收集的技术资料进行深入归类分析和研究，并展开研讨，确定了本标准的具体内容、原则和技术路线等，明确了对2,4-二氯酚、2,4,6-

三氯酚和五氯酚，采用高效液相色谱质谱法的技术方案，实现对水中3种目标化合物的快速、灵敏、准确测定。

2.2.4 开展实验室内部方法验证工作

2019年3月至6月，标准编制工作小组经过大量条件试验，优化了方法的各项条件，在实验室内部开展了检出限、精密度和准确度等系列基础验证工作，并进行了数据的汇总和分析整理。实验结果表明，三种目标化合物的检出限为0.21~0.91 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为0.84~3.64 $\mu\text{g/L}$ ，精密度测试结果相对标准偏差范围为2.6%~8.8%，加标平均回收率为86.7%~110%，可实现痕量定量分析。

2.2.5 组织开展外部实验室方法验证工作

2019年7~8月，工作小组组织了外部5家具备条件的实验室进行方法验证，于2019年10月收回了全部的验证报告。验证结果表明本方法检出限较低，重现性良好，方法准确可靠，具有普遍适用性。

2.2.6 编制标准草案并征求意见

2019年9~10月，工作小组分析汇总实验室内部和外部实验室的数据，编写完成《标准征求意见稿》和《编制说明》，并在行业内面向专家、学者和一线技术人员征求意见。

3 标准编制原则和技术路线

3.1 标准编制原则

3.1.1 本标准是按照《广东省分析测试协会团体标准管理办法》的要求进行编制的，遵循先进性、科学性、实用性的原则对新标准进行编制。

3.1.2 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

3.1.3 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

3.1.4 按照GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求编写。

3.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准适用于生活饮用水、地表水和地下水中2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯

酚的测定。

通过对前处理（过滤、除余氯）、液相（色谱柱、流动相、梯度洗脱程序）以及质谱（毛细管电压、离子源、锥孔电压、碰撞能量）中涉及的关键参数进行优化，建立合适的液相和质谱方法。经HSS T3色谱分析柱分离，通过LC-MS/MS的多反应监测模式（MRM）进行测定，实现水中痕量2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的高效、灵敏、准确检测。

3.3 标准制修订的技术路线

本标准的技术路线如图 1 所示。

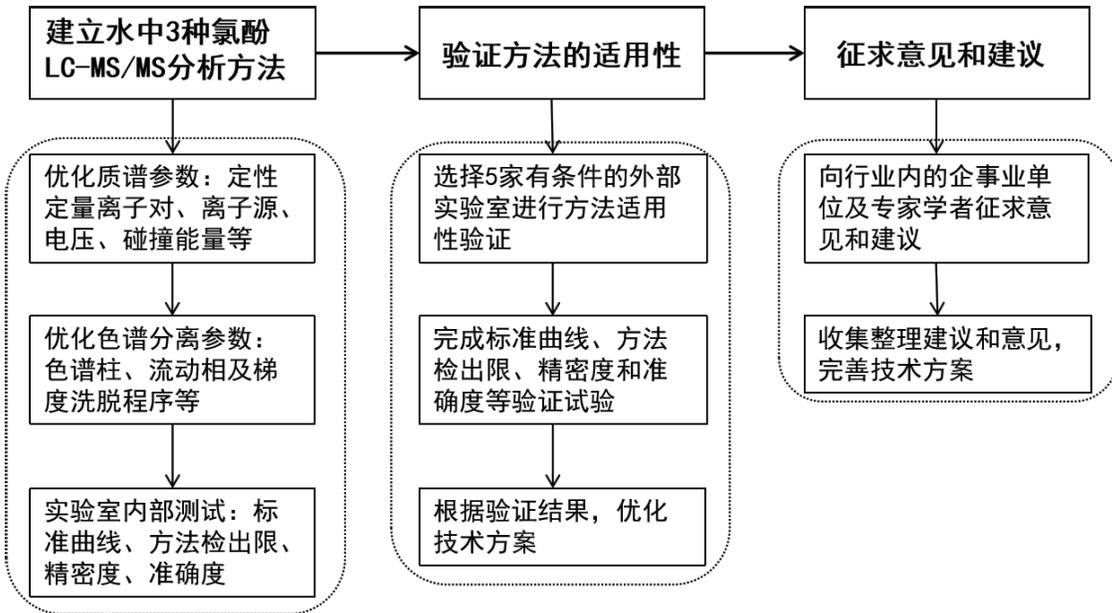


图 1 标准制修订的技术路线

4 标准的主要技术内容

4.1 方法研究的目标

建立适用于生活饮用水、地表水和地下水中2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚测定的高效液相色谱质谱法，实现对目标化合物的痕量定量分析。

4.2 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。

4.3 试剂和材料

4.3.1 实验用水

参照GB/T 6682-2008，采用一级水作为实验用水。

4.3.2 试剂

- (1) 甲醇：色谱纯。
- (2) 乙酸：色谱纯。
- (3) 抗坏血酸：分析纯。
- (4) 五水硫代硫酸钠：分析纯。
- (5) 0.01%乙酸水溶液(体积分数)。

4.3.3 标准物质

本标准中所用的目标化合物标准物质均为AccuStandard的有证标准溶液，浓度均为100 mg/L，甲醇介质。

4.3.4 实验器皿

本实验过程中玻璃器使用前均用甲醇涮洗2-3遍，以确保去除背景有机物的干扰。

4.3.5 实验用气

本实验使用的氩气和氮气纯度均为： $\geq 99.999\%$ 。

4.4 仪器和设备

本标准编制小组采用型号为Waters OA Acquity UPLC TQD MS/MS的高效液相色谱串联质谱仪，建立对生活饮用水、地表水和地下水中2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的测定方法。

4.5 样品

4.5.1 样品预处理

水样上样前采用孔径为0.22 μm 的亲水聚四氟乙烯滤膜过滤，避免水中的颗粒物在进样时堵塞色谱柱。本标准编制小组对同一水样（添加一定浓度的目标化合物）中目标化合物滤前和滤后的浓度进行检测，结果详见表4。结果表明，采用孔径为0.22

μm的亲水聚四氟乙烯滤膜过滤时，滤前滤后目标化合物的浓度无明显变化，说明过滤不会对样品的检测产生影响。

表4 滤膜影响测试结果

目标化合物	样品	第一次 (μg/L)	第二次 (μg/L)	第三次 (μg/L)	平均值 (μg/L)
2,4-二氯酚	水样（滤前）	24.9	22.3	22.5	23.2
	水样（滤后）	22.7	23.0	23.7	23.1
2,4,6-三氯酚	水样（滤前）	21.5	18.1	18.9	19.5
	水样（滤后）	18.6	18.9	19.0	18.8
五氯酚	水样（滤前）	5.10	5.17	4.56	4.94
	水样（滤后）	4.48	4.58	4.78	4.61

4.5.2 除氯剂选择

为避免余氯对生活饮用水样品测定的影响，本标准编制小组研究了两种常用除氯剂，抗坏血酸和五水硫代硫酸钠，对生活饮用水加标样品回收率的影响，详见表5。实验结果表明，20-60 mg/L浓度范围内的抗坏血酸，或20-80 mg/L范围内的五水硫代硫酸钠作为除氯剂，加标回收率均在80%以上。因此，建议生活饮用水样品采集前添加抗坏血酸或五水硫代硫酸钠（每100 mL水样加入2 mg）作为除氯剂，去除生活饮用水样品中的余氯。地表水和地下水样品无需进行除余氯操作。

表5 除氯剂对样品回收率的影响（n=3）

目标化合物	除氯剂	回收率（%）			
		20 mg/L	40 mg/L	60 mg/L	80 mg/L
2,4-二氯酚	五水硫代硫酸钠	113	104	92.3	98.3
	抗坏血酸	93.6	93.1	125	110
2,4,6-三氯酚	五水硫代硫酸钠	101	105	93.5	99.6
	抗坏血酸	96.2	98.4	95.5	70.6
五氯酚	五水硫代硫酸钠	91.5	99.9	83.5	93.7
	抗坏血酸	91.6	107	86.8	90.6

4.5.3 样品保存条件

本标准编制小组建议采集的水样置于棕色玻璃瓶中，并于4℃冰箱避光保存，7天内分析完毕。本标准编制小组选择水样进行加标，对7天内目标化合物的浓度进行跟踪检测，详见表6。检测结果表明，7天内三种目标化合物的浓度波动范围为

-5.4%~+1.3%之间，结果可保证准确，满足质控要求。

表6 加标样品保存测试结果

目标化合物	保存期 (天)	第一次 ($\mu\text{g/L}$)	第二次 ($\mu\text{g/L}$)	第三次 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	变化幅度 (%)
2,4-二氯酚	0	13.6	14.2	16.9	14.9	—
	1	13.8	15.2	15.1	14.7	-1.3
	2	13.6	16.4	13.3	14.4	-3.4
	3	13.2	15.6	13.9	14.2	-4.7
	5	16.0	14.4	12.2	14.2	-4.7
	7	12.4	13.5	16.5	14.1	-5.4
2,4,6-三氯酚	0	17.0	16.3	14.5	15.9	—
	1	16.6	14.7	16.4	15.9	0.0
	2	17.0	15.5	15.9	16.1	+1.3
	3	16.7	13.6	16.4	15.6	-1.9
	5	17.5	16.4	13.7	15.9	0.0
	7	16.2	15.4	15.6	15.7	-1.3
五氯酚	0	4.15	3.97	3.94	4.02	—
	1	3.86	3.90	4.00	3.92	-2.5
	2	3.75	3.84	3.91	3.83	-4.7
	3	4.04	4.10	3.98	4.04	+0.5
	5	3.69	3.89	3.90	3.83	-4.7
	7	3.94	4.01	3.65	3.87	-3.7

4.6 液相色谱质谱条件选择

4.6.1 液相色谱条件选择

4.6.1.1 流动相选择

参考CJ/T 141-2018方法，采用乙酸水溶液和甲醇作为流动相时，五氯酚有较好的响应值。本标准编制小组研究了不同比例乙酸水溶液和甲醇作为流动相时，2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的分离效果和响应情况，结果如图2所示。在流动相中加入0.01%的乙酸时，2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的分离效果较好，随着乙酸比例进一步增大时，目标化合物的响应值会降低。因此，本标准编制小组选择0.01%乙酸水溶液和甲醇溶液作为流动相。

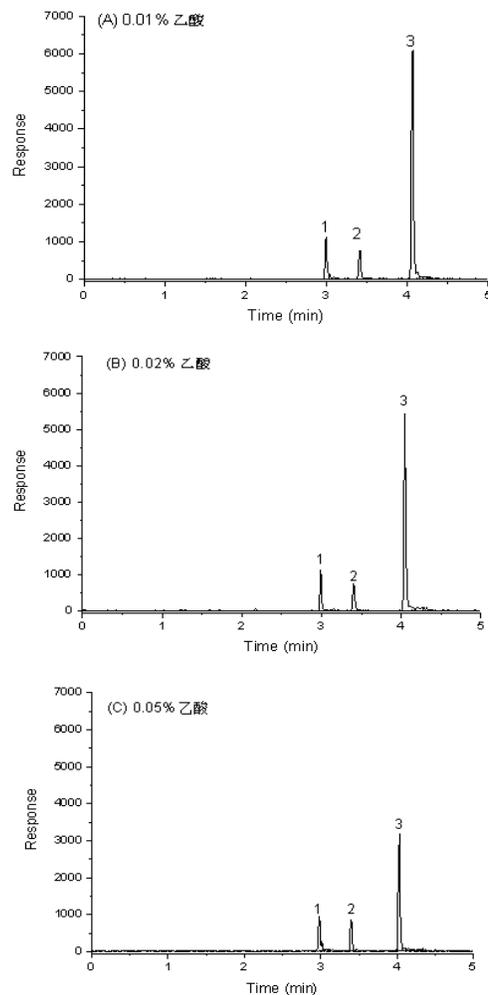


图2 流动相中乙酸含量的影响。(A) 0.01%；(B) 0.02%；(C) 0.05%。

注：1: 2,4-二氯酚，16.0 $\mu\text{g/L}$ ；2: 2,4,6-三氯酚，16.0 $\mu\text{g/L}$ ；3: 五氯酚，4.00 $\mu\text{g/L}$ 。

4.6.1.2 色谱柱选择

本标准编制小组研究了Waters ACQUITY UPLC HSS T3、Waters ACQUITY UPLC CSH Fluoro-Phenyl和Waters ACQUITY UPLC BEH C18 三种不同色谱分析柱对目标化合物的分离效果，详见图3。结果表明，采用Waters ACQUITY UPLC HSS T3作为色谱分析柱，目标化合物的分离效果和灵敏度都优于Waters ACQUITY UPLC CSH Fluoro-Phenyl和Waters ACQUITY UPLC BEH C18。因此，本标准编制小组建议采用Waters ACQUITY UPLC HSS T3或具有相同效果的色谱柱作为水中2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚检测的色谱分析柱。

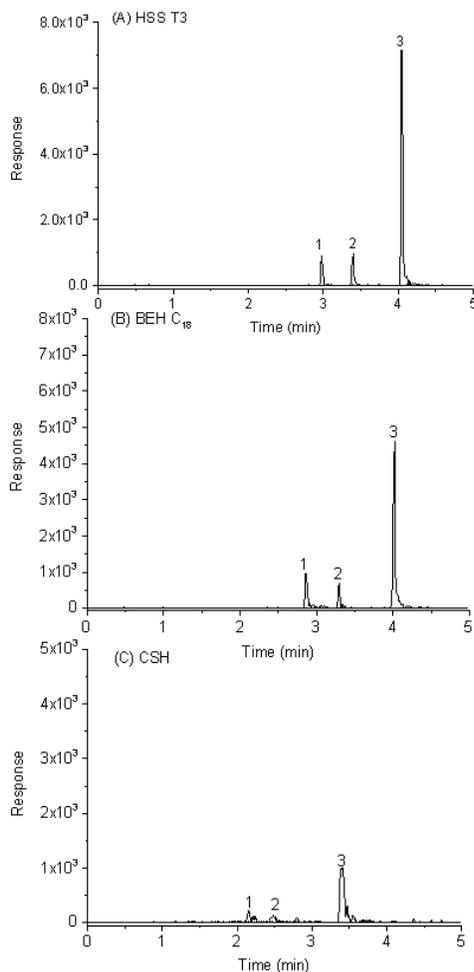


图3 不同色谱柱的影响。(A) HSS T3; (B) BEH C18 (C) CSH。

注：1: 2,4-二氯酚, 16.0 μg/L; 2: 2,4,6-三氯酚, 16.0 μg/L; 3: 五氯酚, 4.00 μg/L。

4.6.1.3 梯度洗脱程序选择

以0.01%乙酸水溶液和甲醇溶液作为流动相，Waters ACQUITY UPLC HSS T3作为色谱分析柱，优化了梯度洗脱程序，实验结果如表7所示。

表 7 液相色谱梯度洗脱程序

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

注：A为0.01%乙酸，B为甲醇

4.6.2 质谱条件选择

本实验中，以0.01%乙酸水溶液和甲醇溶液为流动相，采用电喷雾离子源(ESI)，对3种目标化合物的质谱条件进行优化。在确定各化合物的母离子后，采用子离子扫描方式对子离子进行优化选择，确定了定量离子和辅助定性离子对。通过优化毛细管电压、锥孔电压、透镜电压、碰撞能量及质谱分辨率等质谱参数，使3种目标化合物信号强度达到最佳。然后，进一步对离子源温度、脱溶剂气温度及流量、锥孔反吹气流量进行优化，使每种化合物的离子化效率达到最佳，最终确定目标化合物的多离子反应监测(MRM)条件如表8所示。

表8 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。

4.7 校准曲线

4.7.1 线性范围

配制系列浓度校准曲线，研究方法的线性范围。结果表明，2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚分别在4.00~400 µg/L，4.00~400 µg/L和1.00~60.0 µg/L范围内，曲线相关系数 $r > 0.995$ ，线性良好，结果详见图4。

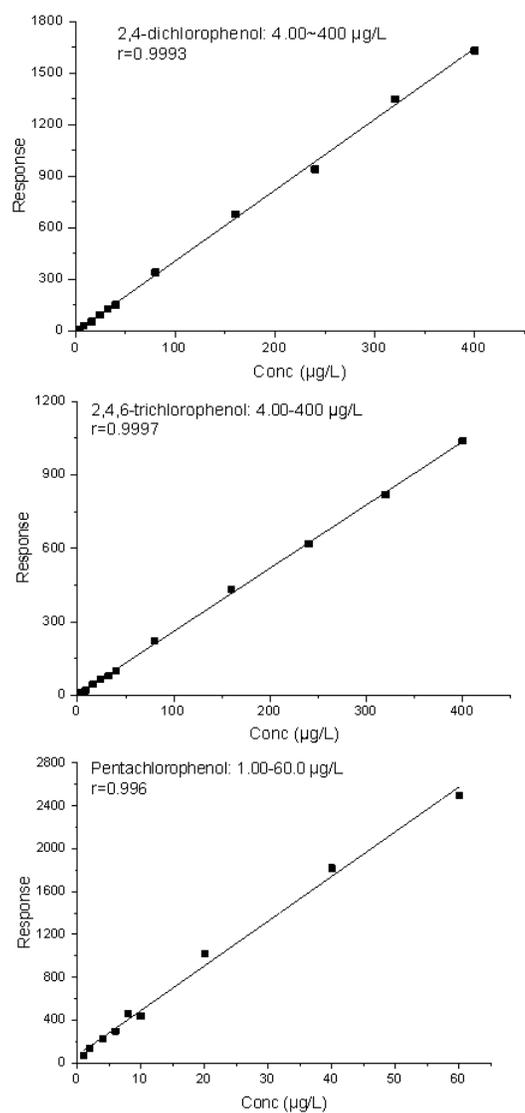


图4 线性范围

4.7.2 校准曲线相关系数

根据实际工作需求，按表9配制标准工作液系列（参考浓度）。在该浓度范围内3种目标化合物的相关系数均大于0.995，详见表10。

表9 标准工作液系列浓度

目标化合物	曲线浓度 ($\mu\text{g/L}$)					
	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

表10 校准曲线

目标化合物	校准曲线	相关系数
2,4-二氯酚	$y=2.45x-1.46$	$r=0.998$
2,4,6-三氯酚	$y=2.13x-0.38$	$r=0.997$
五氯酚	$y=46.5x-5.43$	$r=0.998$

4.7.3 液相色谱/质谱图

在本标准推荐的色谱质谱参考条件下，目标化合物的液相色谱/质谱总离子流图见图5。

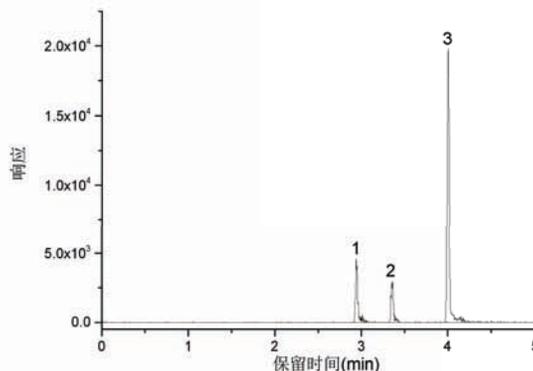


图5 液相色谱/质谱总离子流图

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）。

4.8 实验室内检出限

根据HJ168的要求，连续分析7个实验室空白加标样品。依据仪器灵敏度情况，本实验选择2,4-二氯酚，2,4,6-三氯酚和五氯酚浓度为4.00、4.00和1.00 μg/L的空白水加标水样，配制7份平行模拟水样进行分析，数据结果见表11。方法检出限（MDL）的计算如公式（1），并以4倍的检出限作为方法的测定下限。

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

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。

$$n=7, t_{(n-1, 0.99)} = 3.143$$

表11 方法检出限和测定下限 (n=7)

目标化合物	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
2,4-二氯酚	4.05	3.50	3.65	4.07	3.40	3.37	3.62	3.67	0.29	0.91	3.64
2,4,6-三氯酚	3.72	4.14	4.34	4.26	4.38	4.45	3.89	4.17	0.27	0.85	3.40
五氯酚	0.93	0.98	0.95	1.04	1.03	1.03	0.86	0.97	0.07	0.21	0.84

4.9 方法的精密度

本实验采用低、中、高三个浓度水平加标的空白水样进行精密度测试，结果见表12到表14。结果表明，不同浓度加标水样的相对标准偏差为2.6%-8.8%，说明方法的精密度良好，满足质控要求。

表12 低浓度精密度实验 (n=6)

目标化合物	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4-二氯酚	3.79	4.39	3.68	3.69	3.81	4.44	3.97	0.35	8.8
2,4,6-三氯酚	4.08	3.89	4.38	3.81	3.83	4.56	4.09	0.35	8.6
五氯酚	1.04	1.01	1.03	0.90	0.91	0.92	0.97	0.06	6.2

表13 中浓度精密度实验 (n=6)

目标化合物	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4-二氯酚	16.6	15.1	15.9	16.2	15.7	16.0	15.9	0.50	3.2
2,4,6-三氯酚	14.8	17.4	17.0	16.5	16.2	16.5	16.4	0.89	5.4
五氯酚	4.04	3.96	4.07	4.07	4.26	4.22	4.10	0.11	2.8

表14 高浓度精密度实验 (n=6)

目标化合物	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4-二氯酚	31.7	34.2	33.7	34.7	31.5	33.2	33.1	1.31	4.0
2,4,6-三氯酚	32.6	31.3	32.9	30.9	29.7	33.4	31.8	1.41	4.4
五氯酚	8.29	7.77	7.94	7.75	8.08	7.86	7.95	0.21	2.6

4.10 方法的准确度

本实验对三种不同类型的实际水样（生活饮用水、地表水和地下水）中目标化合物的浓度进行测定，结果均未检出。同时，进行低、中、高三个水平浓度的加标回收实验，平行配制6份样品，测定结果见表15到表17。结果表明，水样的加标回收率在86.7%~110%之间，说明方法的准确度良好，满足质控要求。

表15 生活饮用水加标实验结果 (n=6)

目标化合物	加标浓度 (µg/L)	加标结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2,4-二氯酚	4.00	3.67	3.81	3.85	4.30	4.01	4.22	3.98	99.5
	16.0	17.1	14.2	17.2	15.0	16.9	16.8	16.2	101
	32.0	32.5	36.1	31.8	33.8	33.8	33.7	32.8	103
2,4,6-三氯酚	4.00	3.88	4.07	3.47	3.71	4.30	4.25	3.95	98.8
	16.0	13.9	17.0	13.9	16.3	13.7	14.4	14.9	92.9
	32.0	32.7	29.2	31.7	29.6	35.6	32.2	31.8	99.5
五氯酚	1.00	0.95	1.10	1.00	0.91	1.08	1.10	1.02	102
	4.00	4.12	4.15	4.15	4.19	3.97	3.94	4.09	102
	8.00	7.66	7.64	7.70	7.63	7.92	8.13	7.78	97.2

表16 地表水加标实验结果 (n=6)

目标化合物	加标浓度 (µg/L)	加标结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2,4-二氯酚	4.00	3.74	3.71	4.10	4.50	4.65	4.09	4.13	103
	16.0	16.6	17.4	16.8	15.6	15.3	17.0	16.4	103
	32.0	28.2	33.1	28.0	32.4	31.2	30.1	30.5	95.3
2,4,6-三氯	4.00	3.54	4.19	3.49	3.69	3.47	3.76	3.69	92.2

酚	16.0	16.7	15.3	15.5	16.1	17.8	15.1	16.1	101
	32.0	33.4	34.3	34.6	31.1	35.0	33.6	33.7	105
五氯酚	1.00	1.14	1.00	1.10	1.14	1.10	1.10	1.10	110
	4.00	4.45	4.30	4.33	4.63	4.49	4.26	4.41	110
	8.00	7.86	7.56	7.62	8.02	7.77	7.68	7.75	96.9

表17 地下水加标实验结果 (n=6)

目标化合物	加标浓度 (µg/L)	加标结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2,4-二氯酚	4.00	3.83	3.77	3.95	4.24	3.72	4.23	3.96	99.0
	16.0	16.1	14.7	14.5	15.1	15.3	14.1	15.0	93.5
	32.0	28.5	29.6	31.5	28.2	31.8	33.5	30.5	95.4
2,4,6-三氯酚	4.00	3.63	4.03	3.49	3.60	3.84	3.62	3.70	92.5
	16.0	15.2	14.2	14.1	15.1	12.6	12.0	13.9	86.7
	32.0	29.2	30.1	31.5	26.8	29.4	28.7	29.3	91.5
五氯酚	1.00	0.97	0.94	0.93	1.00	1.11	0.89	0.97	97.0
	4.00	4.01	3.78	3.97	3.71	3.94	3.96	3.90	97.5
	8.00	7.60	7.94	7.50	7.69	7.65	7.82	7.70	96.2

4.11 结果计算

4.11.1 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与标准溶液谱图中对应的定性离子相对丰度，偏差不超过表18“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 18 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

4.11.2 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（2）计算样品中氯酚的质量浓度：

$$\rho_i = \frac{y-b}{a} \times f \quad (2)$$

式中： ρ_i ——样品中目标化合物*i*的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

y ——测定信号值（峰面积）；

a ——校准曲线的截距；

b ——校准曲线的斜率；

f ——稀释倍数。

4.12 质量保证与质量控制

4.12.1 空白分析

实验证明，一般情况下，在空白试验中 2,4-二氯酚，2,4,6-三氯酚和五氯酚是检不出的。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。

4.12.2 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。

4.12.3 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。

4.12.4 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 $\leq 20\%$ 。

4.12.5 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。

5 方法验证

5.1 方法验证单位

本标准编制小组选择5家外部实验室对本标准进行方法验证，详见表19。

表19 参加标准验证实验室名称及仪器信息

序号	单位名称	液相系统	质谱系统
1	广东南天司法鉴定所	LC-30A	Shimadzu LC-MS 8045
2	深圳市水文水质中心	Acquity UPLC	Waters TQD
3	深圳水务集团水质监测站	Acquity UPLC	Waters XEVO-TQS micro
4	岛津广州分公司分析中心	LC-30A	Shimadzu LC-MS 8045
5	安捷伦科技有限公司	1290 Infinity II	Agilent 6470

5.2 方法验证要求

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，验证数据主要包括方法校准曲线、检出限、测定下限、精密度、准确度等。

5.2.1 校准曲线

按表20配置校准曲线（参考浓度），相关系数r均大于0.995。

表20 校准曲线浓度

目标化合物	曲线浓度 (µg/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

5.2.2 检出限和测定下限

方法检出限测定：配制7份低浓度空白水加标水样进行测定，对上述测定结果后将各自的7次测定结果计算其标准偏差S，此时检出限 $MDL = S \times 3.143$ （n=7）。

方法的测定下限：本方法以4倍方法检出限（MDL）确定为目标化合物的测定下限。

5.2.3 方法精密度

按表21配制低、中、高三个浓度水平加标的空白水样进行精密度实验，平行配制6份进行测定，根据实验结果计算其相对标准偏差。

表21 精密度测试浓度

目标化合物	测试浓度 (µg/L)		
	低浓度	中浓度	高浓度
2,4-二氯酚	4.00	16.0	32.0
2,4,6-三氯酚	4.00	16.0	32.0
五氯酚	1.00	4.00	8.00

5.2.4 方法准确度

选取1个自来水、1个地表水和1个地下水样品进行不同浓度加标回收率测定。参考表22进行加标实验，平行配制6份进行测定，并计算加标回收率。

表22 实际水样加标浓度

目标化合物	加标浓度 (µg/L)		
	低浓度	中浓度	高浓度
2,4-二氯酚	4.00	16.0	32.0
2,4,6-三氯酚	4.00	16.0	32.0
五氯酚	1.00	4.00	8.00

5.3 方法验证过程

按照方法验证方案准备实验用品，在方法验证前，确保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。5家验证单位《方法验证报告》详见附件。

5.4 验证结果

(1) 检出限和测定下限。总结六家实验室(含编制小组实验室)的结果可知(表23)，三种目标化合物的检出限为0.21 µg/L~0.97 µg/L，测定下限为0.84 µg/L~3.88 µg/L。

表 23 六家实验室检出限和测定下限结果汇总

实验室 编号	2,4-二氯酚		2,4,6-三氯酚		五氯酚	
	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
验证单位 1	0.78	3.12	0.88	3.52	0.04	0.16
验证单位 2	0.97	3.88	0.78	3.12	0.19	0.76
验证单位 3	0.27	1.08	0.30	1.20	0.06	0.24
验证单位 4	0.72	2.88	0.85	3.40	0.06	0.24
验证单位 5	0.37	2.00	0.38	2.00	0.03	0.10
本实验室	0.91	3.64	0.85	3.40	0.21	0.84
最大值	0.97	3.88	0.88	3.52	0.21	0.84

(2) 精密度。六家实验室（含编制小组实验室）对目标化合物进行低、中、高三个浓度水平的空白加标样品测试，实验结果汇总如表24所示。实验室内相对标准偏差分别为0.8%~8.8%、0.5%~10.9%、0.5%~6.4%；实验室间相对标准偏差分别为2.8%~6.8%、4.0%~4.5%、2.0%~3.8%；重复性限分别为：0.12 $\mu\text{g/L}$ ~0.76 $\mu\text{g/L}$ 、0.35 $\mu\text{g/L}$ ~2.26 $\mu\text{g/L}$ 、0.37 $\mu\text{g/L}$ ~3.58 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为：0.13 $\mu\text{g/L}$ ~1.04 $\mu\text{g/L}$ 、0.61 $\mu\text{g/L}$ ~2.81 $\mu\text{g/L}$ 、0.92 $\mu\text{g/L}$ ~4.64 $\mu\text{g/L}$ 。

表 24 六家实验室精密度结果汇总

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 ($\mu\text{g/L}$)
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
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

(3) 准确度。六家实验室（含编制小组实验室）对生活饮用水、地表水和地下

水中的目标化合物进行低、中、高三个浓度水平加标测定，实验结果汇总如表25所示。生活饮水平均加标回收率分别为98.7%±15.8%~104%±20.8%、100%±24.2%~109%±8.6%、103%±8.0%~106%±10.8%；地表水平均加标回收率分别为100%±12.4%~105%±20.8%、101%±20.8%~110%±8.6%、103%±9.4%~104%±22.8%；地下水平均加标回收率分别为101%±13.2%~102%±20.6%、100%±8.0%~107%±13.4%、101%±14.0%~102%±9.0%。

表 25 六家实验室准确度结果汇总

目标化合物	加标浓度(μg/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(%)
二氯酚	4.00	88.5-112	98.7	98.7±15.8	91.3-110	100	100±12.4	95.5-112	101	101±13.2
	16.0	95.6-104	101	101±6.0	100-106	104	104±5.2	93.5-106	100	100±8.0
	32.0	97.8-109	103	103±7.2	95.3-106	103	103±9.4	95.4-106	101	101±8.2
三氯酚	4.00	88.2-112	104	104±17.6	92.2-115	105	105±17.4	92.5-118	102	102±18.8
	16.0	80.0-112	100	100±24.2	80.6-111	101	101±21.8	86.7-110	102	102±19.2
	32.0	99.5-112	106	106±10.8	81.6-112	104	104±22.8	91.5-111	101	101±14.0
五氯酚	1.00	85.0-115	104	104±20.8	85.0-114	105	105±20.8	86.0-114	102	102±20.6
	4.00	102-114	109	109±8.6	104-115	110	110±8.6	97.5-116	107	107±13.4
	8.00	97.2-108	103	103±8.0	96.9-106	103	103±6.4	96.2-109	102	102±9.0

总结六家实验室（含编制小组实验室）的结果可知，本方法检出限较低，重现性良好，方法准确可靠，具有普遍适用性，能够满足水中2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的检测要求。

6. 与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准符合国家相关法律、法规、规章及相关标准。

7. 重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在起草过程中无重大意见分歧。

8. 贯彻标准的要求和措施建议

建议标准发布后，供排水同行在水中氯酚检测时应以本标准作为依据和指导。同时，建议向供排水主要领域的企事业单位宣传此标准，使其在日常水质监测过程中能够贯彻此标准的要求，提高检测质量。

9. 附件材料（方法验证报告）

附件一：方法验证报告——广东南天司法鉴定所

附件二：方法验证报告——深圳市水质检测中心

附件三：方法验证报告——深圳水务集团水质监测站

附件四：方法验证报告——岛津广州分公司分析中心

附件五：方法验证报告——安捷伦科技有限公司

10 参考文献

1. GB3838-2002 地表水环境质量标准
2. GB5749-2006 生活饮用水卫生标准
3. GB/T14848-2017 地下水质量标准
4. 新加坡饮用水水质标准
5. 加拿大饮用水质量标准
6. 世界卫生组织饮用水质量指导标准
7. HJ 676-2013 水质 酚类化合物的测定 液液萃取 气相色谱法
8. HJ 744-2015 水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法
9. CJ/T 141-2018 城镇供水水质标准检验方法
10. SL 463-2009 气相色谱法测定水中酚类化合物
11. GB/T 5750-2006 生活饮用水标准检验方法

- 12.EPA 528 饮用水中酚类的测定 固相萃取—气相色谱质谱法
- 13.EPA 8270E 半挥发性有机物的测定 气相色谱质谱法
- 14.EPA 8041A 酚类的测定 气相色谱法
- 15.EPA 1625 半挥发性有机物的测定 同位素稀释气相色谱质谱法
- 16.ISO 8165-2-1999 水质 选择性一元酚类的测定 第2部分：衍生化气相色谱法
- 17.郭耀广，关 杰，顾卫星. 氯酚类化合物的污染现状及去除方法研究进展[J]. 上海第二工业大学学报，2016，3(33): 198-207.
- 18.何韧，王婀娜，刘晶晶. 氯酚类化合物测定方法研究进展[J]. 化工环保，2010，6(30): 496-500.
- 19.陈剑宁. 水中氯酚类化合物的吹扫捕集气相色谱检测方法[J]. 城镇供水，2018，2: 48-50.
- 20.高芳芳. 高效毛细管电泳用于氯酚类化合物的检测方法研究. 硕士学位论文，2019.
- 21.陈砚朦，钟淑婷，甘凤娟. 超高效液相色谱/串联质谱分析生活饮用水中2,4-滴、2,4,6-三氯酚和五氯酚的方法研究[J]. 中国卫生检验杂志，2008，12(18): 2463-2466.
- 22.唐雪. 超高效液相色谱/三重四级杆质谱分析生活饮用水中的氯酚类物质[J]. 环境化学，2014，11(33): 1-3.

《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》 验证报告

项目名称 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

委托单位 广东粤海水务股份有限公司

委托日期 2019 年 8 月 13 日

验证单位 广东南天司法鉴定所

验证日期 2019 年 8 月 19 日

一、验证测试内容

方法来源：广东粤海水务股份有限公司。

验证内容：《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》。

验证方法的检出限、测定下限、精密度、准确度。

二、测试方法和条件

1、试剂和材料

乙酸和甲醇：色谱纯；抗坏血酸：分析纯。

2、仪器和设备

高效液相色谱串联质谱仪（Shimadzu LC-MS 8045 MS/MS）、样品瓶、针头过滤器。

3、测定步骤

生活饮用水样品添加抗坏血酸除氯（每100 mL水样添加2 mg），使用0.22 μm的PTFE滤膜过滤后，取2 mL水样至样品瓶上机检测。地表水和地下水样品使用0.22 μm的PTFE滤膜过滤后，取2 mL水样至样品瓶上机检测。

4、色谱条件

色谱柱：Waters ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱 1.8 μm 2.1×50 mm（内径）。

流动相：0.01%乙酸溶液（体积分数），甲醇溶液。

进样量：10 μL。

柱温：35 °C。

流动相梯度条件见表 1。

表 1 流动相及梯度洗脱条件

时间 (min)	流速 (mL/min)	流动相A: 0.01%乙酸溶液 (%)	流动相B: 甲醇 (%)
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

5、质谱条件

电喷雾电离 (electrospray ionization, ESI) : ESI-电离模式; 毛细管电压 3.0 kV; 雾化气 3.0 L/min; 干燥气 10 L/min; 加热气 10 L/min; 脱溶剂管温度 250 °C; 加热模块温度 400 °C; 接口温度 300 °C。

多离子反应监测方式 (MRM), 具体条件见表 2。

表 2 目标化合物的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	Q1 电压 /V	CE 电压 /V	Q3 电压 /V
1	2,4-二氯酚	161.0	34.9	0.200	18	22	10
		161.0*	125.0*	0.200	10	16	22
2	2,4,6-三氯酚	195.0*	34.9*	0.200	12	23	12
		195.0	159.0	0.200	22	18	28
3	五氯酚	265.0*	34.9*	0.200	18	25	10
		265.0	36.9	0.200	18	26	13

注: 带*的为定量离子对。

三、测定结果

1、标准曲线、相关系数

表3 氯酚标准工作液系列浓度

目标化合物	曲线浓度 ($\mu\text{g/L}$)							
	STD 1	STD 2	STD3	STD4	STD 5	STD 6	STD 7	STD 8
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	0.20	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0

表4 氯酚标准曲线

目标化合物	标准曲线	相关系数
2,4-二氯酚	$y=155x+116$	$r=0.9996$
2,4,6-三氯酚	$y=172x-46.5$	$r=0.9994$
五氯酚	$y=1.26 \times 10^4 x + 1.08 \times 10^3$	$r=0.9998$

2、方法的检出限、测定下限

表5 方法检出限、测定下限 (n=7)

目标化合物	测定值 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6	7				
2,4-二氯酚	4.27	4.42	4.74	4.90	4.40	4.42	4.22	4.48	0.25	0.78	3.12
2,4,6-三氯酚	4.65	4.83	4.23	4.15	4.74	4.58	4.22	4.49	0.28	0.88	3.52
五氯酚	0.18	0.20	0.19	0.19	0.20	0.22	0.20	0.20	0.013	0.04	0.16

3、方法的精密度

表6 低浓度精密度实验结果 (n=6)

目标化合物	测定值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4-二氯酚	3.92	3.93	3.71	4.04	4.16	3.76	3.95	0.17	4.3
2,4,6-三氯酚	4.27	4.21	4.09	4.42	4.80	4.25	4.34	0.25	5.8
五氯酚	1.02	0.96	0.99	1.02	0.97	1.01	1.00	0.03	3.0

表7 中浓度精密度实验结果 (n=6)

目标化合物	测定值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4-二氯酚	16.3	17.5	16.0	15.6	17.5	17.1	16.7	0.81	4.9
2,4,6-三氯酚	16.2	16.2	17.2	16.7	16.9	16.5	16.6	0.44	3.8
五氯酚	4.11	4.32	4.22	4.35	4.09	4.31	4.23	0.11	2.6

表8 高浓度精密度实验结果 (n=6)

目标化合物	测定值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			

2,4-二氯酚	31.8	31.3	31.7	33.2	33.1	33.0	32.2	0.87	2.7
2,4,6-三氯酚	33.7	34.3	35.8	34.8	34.8	34.3	34.6	0.71	2.1
五氯酚	8.48	8.39	8.28	8.44	8.46	8.50	8.41	0.08	1.0

4、方法的准确度

表9 生活饮用水加标实验结果 (n=6)

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2,4-二氯酚	4.00	3.77	4.07	3.52	3.46	3.96	3.65	3.74	93.5
	16.0	15.9	16.4	16.4	15.5	16.9	15.7	16.1	101
	32.0	33.7	33.3	29.7	34.5	33.1	32.4	32.8	102
2,4,6-三氯酚	4.00	4.56	4.47	4.44	4.65	4.03	4.11	4.38	110
	16.0	17.7	17.5	16.7	18.0	17.9	17.0	17.5	109
	32.0	36.6	33.3	35.3	36.2	36.9	35.0	35.6	111
五氯酚	1.00	0.86	0.84	0.88	0.86	0.85	0.82	0.85	85.0
	4.00	4.30	4.28	4.18	4.21	4.31	4.31	4.26	106
	8.00	8.61	8.50	8.50	8.42	8.49	8.53	8.51	106

注：样品中目标物未检出。

表10 地表水加标实验结果 (n=6)

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2,4-二氯酚	4.00	3.77	3.97	3.75	3.87	4.03	4.00	3.90	97.5
	16.0	16.3	15.7	17.1	17.7	17.3	17.3	16.9	106
	32.0	33.2	34.0	35.0	32.9	31.3	34.0	33.4	106
2,4,6-三氯酚	4.00	4.47	3.94	4.31	4.06	3.86	4.01	4.11	103
	16.0	18.3	16.8	15.4	17.5	18.2	18.3	17.4	109
	32.0	36.4	35.3	35.4	37.7	35.9	34.4	35.9	112
五氯酚	1.00	0.83	0.86	0.84	0.86	0.88	0.85	0.85	85.0
	4.00	4.12	4.15	4.17	4.14	4.21	4.24	4.17	104
	8.00	8.36	8.36	8.41	8.35	8.39	8.45	8.39	105

注：样品中目标物未检出。

表11 地下水加标实验结果 (n=6)

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2,4-二氯酚	4.00	3.68	4.00	3.79	3.63	4.22	4.13	3.91	97.8
	16.0	14.7	17.9	17.2	15.5	16.3	15.4	16.2	101
	32.0	35.8	35.2	31.2	31.1	34.8	34.5	33.8	106
2,4,6-三氯酚	4.00	4.42	4.37	4.38	4.15	4.03	4.01	4.22	106
	16.0	16.5	17.2	17.8	16.8	18.0	17.6	17.3	108
	32.0	35.2	35.7	36.2	35.7	35.3	35.6	35.6	111
五氯酚	1.00	0.86	0.84	0.89	0.85	0.89	0.81	0.86	86.0
	4.00	4.37	4.31	4.28	4.34	4.40	4.29	4.33	108
	8.00	8.51	8.74	8.77	8.82	8.82	8.64	8.72	109

注：样品中目标物未检出。

四、结论

方法检出限较低，重现性良好，方法准确可靠，具有普遍适用性，能够满足水中 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的测定。

验证测试人(签字):

陈学军

职称/职务:

测试单位(盖章):



测试日期: 2019年8月19日

《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》 验证报告

项目名称 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

委托单位 广东粤海水务股份有限公司

委托日期 2019 年 7 月 15 日

验证单位 深圳市水文水质中心

验证日期 2019 年 7 月 23 日

一、验证测试内容

方法来源：广东粤海水务股份有限公司。

验证内容：《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》。

验证方法的检出限、测定下限、精密度、准确度。

二、测试方法和条件

1、试剂和材料

乙酸和甲醇：色谱纯；抗坏血酸：分析纯。

2、仪器和设备

高效液相色谱串联质谱仪（Waters ACQ-TQD MS/MS）、样品瓶、针头过滤器。

3、测定步骤

生活饮用水样品添加抗坏血酸除氯（每100 mL水样添加2 mg），使用0.22 μm的PTFE滤膜过滤后，取2 mL水样至样品瓶上机检测。地表水和地下水样品使用0.22 μm的PTFE滤膜过滤后，取2 mL水样至样品瓶上机检测。

4、色谱条件

色谱柱：Waters ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱 1.8 μm 2.1×50 mm（内径）。

流动相：0.01%乙酸溶液（体积分数），甲醇溶液。

进样量：10 μL。

柱温：35 °C。

流动相梯度条件见表1。

表1 流动相及梯度洗脱条件

时间 (min)	流速 (mL/min)	流动相A: 0.01%乙酸溶液 (%)	流动相B: 甲醇 (%)
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

5、质谱条件

电喷雾电离 (electrospray ionization, ESI)：ESI-电离模式；毛细管电压 0.50 kV；

水
中
三
氯
酚

离子源温度 120 °C；脱溶剂气温度 450 °C；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 目标化合物的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	160.9	34.9	0.200	50	18
		160.9*	124.9*	0.200	50	18
2	2,4,6-三氯酚	194.9*	34.9*	0.080	50	20
		194.9	158.9	0.080	50	22
3	五氯酚	264.7*	34.9*	0.030	46	22
		264.7	36.9	0.030	46	25

注：带*的为定量离子对。

三、测定结果

1、 标准曲线、相关系数

表3 氯酚标准工作液系列浓度

目标化合物	曲线浓度 (μg/L)					
	STD 1	STD 2	STD3	STD4	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

表4 氯酚标准曲线

目标化合物	标准曲线	相关系数
2,4-二氯酚	$y=4.53x + 0.42$	$r=0.998$
2,4,6-三氯酚	$y=5.78x - 3.74$	$r=0.996$
五氯酚	$y=122x + 18.2$	$r=0.997$

2、 方法的检出限、测定下限

表5 方法检出限、测定下限 (n=7)

目标化合物	测定值 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下 限 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6	7				
2,4-二氯酚	4.45	4.44	3.64	4.25	4.00	4.22	4.50	4.21	0.31	0.97	3.88
2,4,6-三氯酚	4.48	4.26	4.36	4.22	4.73	4.76	4.80	4.52	0.25	0.78	3.12
五氯酚	0.95	1.02	0.99	0.91	1.01	1.03	0.88	0.97	0.06	0.19	0.76

3、 方法的精密度

表6 低浓度精密度实验结果 (n=6)

目标化合物	测定值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4-二氯酚	4.45	4.35	4.08	4.55	4.47	4.68	4.43	0.20	4.5
2,4,6-三氯酚	4.05	4.38	4.94	4.84	4.30	4.65	4.53	0.34	7.5
五氯酚	0.97	0.98	0.98	1.02	0.98	1.01	0.99	0.02	2.0

表7 中浓度精密度实验结果 (n=6)

目标化合物	测定值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4-二氯酚	16.3	15.5	15.7	16.6	15.6	15.7	15.9	0.44	2.8
2,4,6-三氯酚	16.5	16.5	16.9	16.3	17.1	16.4	16.6	0.31	1.9
五氯酚	4.40	4.14	4.08	4.30	4.38	4.75	4.34	0.24	5.5

表8 高浓度精密度实验结果 (n=6)

目标化合物	测定值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			

2,4-二氯酚	30.3	33.6	33.8	31.2	32.8	30.6	32.0	1.54	4.8
2,4,6-三氯酚	30.6	33.3	32.2	30.3	31.0	33.7	31.8	1.44	4.5
五氯酚	8.52	8.66	8.43	8.36	8.46	8.20	8.44	0.15	1.8

4、方法的准确度

表9 生活饮用水加标实验结果 (n=6)

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2,4-二氯酚	4.00	4.28	4.76	4.68	4.45	4.61	4.20	4.50	112
	16.0	15.2	14.8	15.0	15.8	15.2	16.0	15.3	95.6
	32.0	32.9	31.6	32.0	31.6	30.0	29.7	31.3	97.8
2,4,6-三氯酚	4.00	4.38	4.57	4.04	4.27	4.55	4.10	4.32	108
	16.0	15.7	16.4	15.4	16.5	16.5	15.4	16.0	100
	32.0	31.7	31.8	32.3	32.4	30.6	33.3	32.0	100
五氯酚	1.00	1.01	1.00	1.00	1.03	0.98	1.06	1.01	101
	4.00	4.26	4.33	4.35	4.55	4.56	4.39	4.41	110
	8.00	7.75	8.01	7.94	8.00	7.97	8.14	7.97	99.6

注：样品中目标物未检出。

表10 地表水加标实验结果 (n=6)

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2,4-二氯酚	4.00	4.18	4.41	4.50	4.56	4.38	4.31	4.39	110
	16.0	15.5	15.9	16.0	16.6	15.4	16.3	16.0	100
	32.0	30.5	32.3	30.4	33.6	33.8	29.9	31.8	99.4
2,4,6-三氯酚	4.00	4.72	5.07	4.01	5.04	4.63	4.07	4.59	115
	16.0	17.0	17.5	15.6	16.8	16.0	15.7	16.4	102
	32.0	32.7	33.5	32.9	33.2	35.9	34.4	33.8	106
五氯酚	1.00	1.02	1.10	1.03	1.06	1.00	1.08	1.05	105
	4.00	4.55	4.33	4.62	4.62	4.60	4.65	4.56	114
	8.00	8.16	8.42	8.53	8.07	8.03	8.33	8.26	103

注：样品中目标物未检出。

表11 地下水加标实验结果 (n=6)

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2,4-二氯酚	4.00	4.42	4.95	4.29	4.58	4.11	4.53	4.48	112
	16.0	15.1	16.6	16.5	16.8	16.7	15.7	16.2	101
	32.0	29.0	29.6	30.8	32.5	32.3	33.4	31.3	97.8
2,4,6-三氯酚	4.00	4.84	4.54	4.82	4.48	4.75	4.92	4.72	118
	16.0	17.4	17.2	17.6	16.8	18.2	18.3	17.6	110
	32.0	32.3	34.5	32.7	33.6	33.7	31.1	33.0	103
五氯酚	1.00	1.03	1.03	1.05	1.06	1.06	1.02	1.04	104
	4.00	4.45	4.48	4.43	4.54	4.47	4.53	4.48	112
	8.00	8.32	8.23	8.09	8.22	8.20	8.15	8.20	102

注：样品中目标物未检出。

四、结论

方法检出限较低，重现性良好，方法准确可靠，具有普遍适用性，能够满足水中 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的测定。

验证测试人(签字): 邓强斌
 测试单位(盖章): 

职称/职务: 中改

测试日期: 2019年7月23日



《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》 验证报告

项目名称 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

委托单位 广东粤海水务股份有限公司

委托日期 2019 年 7 月 5 日

验证单位 深圳水务集团水质监测站

验证日期 2019 年 7 月 8 日



一、验证测试内容

方法来源：广东粤海水务股份有限公司。

验证内容：《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》。

验证方法的检出限、测定下限、精密度、准确度。

二、测试方法和条件

1、试剂和材料

乙酸和甲醇：色谱纯；抗坏血酸：分析纯。

2、仪器和设备

高效液相色谱串联质谱仪（Waters XEVO-TQS micro MS/MS）、样品瓶、针头过滤器。

3、测定步骤

生活饮用水样品添加抗坏血酸除氯（每100 mL水样添加2 mg），使用0.22 μm的PTFE滤膜过滤后，取2 mL水样至样品瓶上机检测。地表水和地下水样品使用0.22 μm的PTFE滤膜过滤后，取2 mL水样至样品瓶上机检测。

4、色谱条件

色谱柱：Waters ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱 1.8 μm 2.1×50 mm（内径）。

流动相：0.01%乙酸溶液（体积分数），甲醇溶液。

进样量：10 μL。

柱温：35 °C。

流动相梯度条件见表 1。

表 1 流动相及梯度洗脱条件

时间 (min)	流速 (mL/min)	流动相A: 0.01%乙酸溶液 (%)	流动相B: 甲醇 (%)
0.00	0.400	80.0	20.0
1.00	0.400	40.0	60.0
2.00	0.400	20.0	80.0
3.00	0.400	5.0	95.0
3.50	0.400	5.0	95.0
4.00	0.400	80.0	20.0
4.50	0.400	80.0	20.0

5、质谱条件

电喷雾电离 (electrospray ionization, ESI) : ESI电离模式; 毛细管电压 0.50 kV; 离子源温度 150 °C; 脱溶剂气温度 500 °C; 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 目标化合物的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	160.8	34.9	0.082	10	16
		160.8*	124.9*	0.082	10	18
2	2,4,6-三氯酚	195.0*	34.9*	0.081	10	20
		195.0	159.0	0.081	10	17
3	五氯酚	264.8*	34.9*	0.081	50	29
		264.8	36.9	0.081	50	27

注: 带*的为定量离子对。

三、测定结果

1、 标准曲线、相关系数

表3 氯酚标准工作液系列浓度

目标化 合物	曲线浓度 (μg/L)							
	STD 1	STD 2	STD3	STD4	STD 5	STD 6	STD 7	STD 8
2,4-二氯酚	1.00	2.00	4.00	8.00	16.0	24.0	32.0	40.0
2,4,6-三氯酚	1.00	2.00	4.00	8.00	16.0	24.0	32.0	40.0
五氯酚	0.25	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0

表4 氯酚标准曲线

目标化合物	标准曲线	相关系数
2,4-二氯酚	$y=22.1x-2.11$	$r=0.9997$
2,4,6-三氯酚	$y=23.0x+3.82$	$r=0.9996$
五氯酚	$y=158x+1.43$	$r=0.9996$



2、方法的检出限、测定下限

表5 方法检出限、测定下限 (n=7)

目标化合物	测定值 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下 限 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6	7				
2,4-二氯酚	0.96	1.02	1.12	1.09	0.88	1.07	1.10	1.03	0.087	0.27	1.08
2,4,6-三氯酚	0.96	0.92	1.17	1.01	0.88	0.93	0.92	0.97	0.097	0.30	1.20
五氯酚	0.24	0.22	0.21	0.24	0.22	0.26	0.21	0.23	0.019	0.06	0.24

3、方法的精密度

表6 低浓度精密度实验结果 (n=6)

目标化合物	测定值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4-二氯酚	4.06	4.25	4.02	3.88	4.78	4.29	4.21	0.32	7.6
2,4,6-三氯酚	4.00	3.82	3.91	3.74	3.56	4.02	3.84	0.17	4.4
五氯酚	0.90	1.04	0.94	0.97	0.93	1.05	0.97	0.06	6.2

表7 中浓度精密度实验结果 (n=6)

目标化合物	测定值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4-二氯酚	16.1	16.3	16.1	15.9	15.4	15.6	15.9	0.34	2.1
2,4,6-三氯酚	15.6	15.2	16.1	15.8	15.4	16.1	15.7	0.37	2.3
五氯酚	4.04	3.93	4.10	3.97	4.02	3.82	3.98	0.10	2.5

表8 高浓度精密度实验结果 (n=6)

目标化合物	测定值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4-二氯酚	31.8	32.4	30.8	31.9	32.2	32.0	31.8	0.56	1.8

2,4,6-三氯酚	30.7	30.8	31.9	32.0	32.1	32.4	31.6	0.72	2.3
五氯酚	7.92	7.77	7.53	7.63	7.57	7.76	7.70	0.15	1.9

4、方法的准确度

表9 生活饮用水加标实验结果 (n=6)

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2,4-二氯酚	4.00	3.97	3.94	3.84	4.06	4.01	3.82	3.94	98.5
	16.0	16.4	17.0	16.1	16.7	16.3	16.3	16.5	103
	32.0	32.9	32.5	32.4	32.3	32.8	33.4	32.7	102
2,4,6-三氯酚	4.00	4.36	4.32	3.71	4.26	4.18	4.08	4.15	104
	16.0	17.3	16.9	17.8	17.5	17.3	17.2	17.3	108
	32.0	33.6	34.2	35.5	35.2	34.8	35.4	34.8	109
五氯酚	1.00	1.06	1.14	1.11	1.09	1.08	1.09	1.10	110
	4.00	4.24	4.44	4.45	4.11	4.29	4.36	4.32	108
	8.00	8.48	7.96	8.53	8.35	8.37	8.28	8.33	104

注：样品中目标物未检出。

表10 地表水加标实验结果 (n=6)

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2,4-二氯酚	4.00	3.69	3.67	3.63	3.83	3.62	3.47	3.65	91.3
	16.0	16.0	15.7	15.8	16.3	16.1	16.6	16.1	101
	32.0	33.3	33.9	32.6	35.2	34.4	34.6	34.0	106
2,4,6-三氯酚	4.00	4.41	4.15	4.16	4.64	4.07	3.97	4.23	106
	16.0	16.6	17.1	16.8	16.7	16.8	16.3	16.7	104
	32.0	35.8	35.2	35.1	34.6	35.1	35.5	35.2	110
五氯酚	1.00	1.13	1.03	1.09	1.16	1.12	1.15	1.11	111
	4.00	4.31	4.20	4.18	4.36	4.33	4.16	4.26	106
	8.00	8.28	8.29	8.27	8.30	8.18	8.52	8.31	104

注：样品中目标物未检出。

表11 地下水加标实验结果 (n=6)

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2,4-二氯酚	4.00	3.65	4.00	4.03	3.68	3.91	3.76	3.84	96.0
	16.0	16.0	15.2	15.8	15.6	16.1	16.6	15.9	99.3
	32.0	33.8	33.3	33.3	32.9	31.9	32.7	33.0	103
2,4,6-三氯酚	4.00	3.70	4.13	3.69	3.57	3.96	3.43	3.75	93.8
	16.0	17.4	16.9	16.6	16.8	16.4	16.9	16.8	105
	32.0	34.5	34.9	32.6	33.5	33.9	34.3	34.0	106
五氯酚	1.00	1.07	1.10	1.18	1.09	1.12	1.10	1.11	111
	4.00	4.14	4.31	4.06	4.22	4.02	4.17	4.15	104
	8.00	7.99	8.25	8.16	8.45	8.38	8.19	8.24	103

注：样品中目标物未检出。

四、结论

方法检出限较低，重现性良好，方法准确可靠，具有普遍适用性，能够满足水中 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的测定。

验证测试人（签字）： 冼凤丽

职称/职务：助理工程师 水质技术管理兼技术分析

测试单位（盖章）： 深圳市水务(集团)有限公司水质监测站

测试日期：2019年7月8日



《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》 验证报告

项目名称 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

委托单位 广东粤海水务股份有限公司

委托日期 2019 年 8 月 19 日

验证单位 岛津广州分公司分析中心

验证日期 2019 年 8 月 26 日



一、验证测试内容

方法来源：广东粤海水务股份有限公司。

验证内容：《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》。

验证方法的检出限、测定下限、精密度、准确度。

二、测试方法和条件

1、试剂和材料

乙酸和甲醇：色谱纯；抗坏血酸：分析纯。

2、仪器和设备

高效液相色谱串联质谱仪（Shimadzu LC-MS 8045 MS/MS）、样品瓶、针头过滤器。

3、测定步骤

生活饮用水样品添加抗坏血酸除氯（每100 mL水样添加2 mg），使用0.22 μm的PTFE滤膜过滤后，取2 mL水样至样品瓶上机检测。地表水和地下水样品使用0.22 μm的PTFE滤膜过滤后，取2 mL水样至样品瓶上机检测。

4、色谱条件

色谱柱：Waters ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱 1.8 μm 2.1×50 mm（内径）。

流动相：0.01%乙酸溶液（体积分数），甲醇溶液。

进样量：10 μL。

柱温：35 °C。

流动相梯度条件见表 1。



表 1 流动相及梯度洗脱条件

时间 (min)	流速 (mL/min)	流动相A: 0.01%乙酸溶液 (%)	流动相B: 甲醇 (%)
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

5、质谱条件

电喷雾电离 (electrospray ionization, ESI) : ESI-电离模式; 毛细管电压 3.0 kV; 雾化气 3.0 L/min; 干燥气 10 L/min; 加热气 10 L/min; 脱溶剂管温度 250 °C; 加热模块温度 400 °C; 接口温度 300 °C。

多离子反应监测方式 (MRM), 具体条件见表 2。

表 2 目标化合物的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	Q1 电压 /V	CE 电压 /V	Q3 电压 /V
1	2,4-二氯酚	161.0	34.9	0.013	20	36	11
		161.0*	125.0*	0.013	18	17	12
2	2,4,6-三氯酚	195.0*	34.9*	0.013	25	22	12
		195.0	158.9	0.013	26	19	17
3	五氯酚	264.8*	35.0*	0.013	14	26	13
		264.8	36.6	0.013	15	28	15

注: 带*的为定量离子对。

三、测定结果

1、标准曲线、相关系数

表3 氯酚标准工作液系列浓度

目标化合物	曲线浓度 (μg/L)							
	STD 1	STD 2	STD3	STD4	STD 5	STD 6	STD 7	STD 8
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	0.25	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0

表4 氯酚标准曲线

目标化合物	标准曲线	相关系数
2,4-二氯酚	$y=223x-28.6$	0.999
2,4,6-三氯酚	$y=129x-70.2$	0.996
五氯酚	$y=1.58 \times 10^4 x + 341$	0.999



2、 方法的检出限、测定下限

表5 方法检出限、测定下限 (n=7)

目标化合物	测定值 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
2,4-二氯酚	4.14	4.34	4.19	4.07	3.73	4.15	4.47	4.16	0.23	0.72	2.88
2,4,6-三氯酚	3.93	3.61	4.01	3.52	4.12	4.24	4.05	3.93	0.27	0.85	3.40
五氯酚	0.22	0.20	0.25	0.24	0.24	0.26	0.24	0.24	0.02	0.06	0.24

3、 方法的精密度

表6 低浓度精密度实验结果 (n=6)

目标化合物	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4-二氯酚	3.84	3.58	3.84	3.61	3.99	3.87	3.79	0.16	4.2
2,4,6-三氯酚	3.88	3.88	3.46	3.53	4.11	4.23	3.85	0.31	8.1
五氯酚	1.07	1.03	0.98	1.00	1.06	1.08	1.04	0.04	3.8

表7 中浓度精密度实验结果 (n=6)

目标化合物	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4-二氯酚	13.7	14.5	13.6	16.4	15.5	14.8	14.8	1.07	7.2
2,4,6-三氯酚	14.8	13.3	16.0	17.5	13.2	15.3	15.0	1.64	10.9
五氯酚	3.79	3.79	3.92	3.86	3.83	3.78	3.83	0.05	1.3

表8 高浓度精密度实验结果 (n=6)

目标化合物	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4-二氯酚	29.5	29.1	32.7	32.8	32.5	30.0	31.1	1.74	5.6

2,4,6-三氯酚	35.7	32.3	34.6	33.1	33.5	29.5	33.1	2.13	6.4
五氯酚	7.88	7.85	7.71	7.99	7.84	7.82	7.85	0.09	1.1

4、方法的准确度

表9 生活饮用水加标实验结果 (n=6)

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2,4-二氯酚	4.00	3.33	3.95	3.68	4.67	4.68	3.70	4.00	100
	16.0	14.5	16.9	15.9	16.9	17.4	18.1	16.6	104
	32.0	33.4	36.1	36.6	32.4	35.4	35.4	34.9	109
2,4,6-三氯酚	4.00	4.52	4.24	4.29	4.66	4.48	4.63	4.47	112
	16.0	17.2	17.8	19.4	20.4	17.3	15.2	17.9	112
	32.0	35.4	34.7	34.8	34.9	38.4	36.0	35.7	112
五氯酚	1.00	1.05	1.06	1.04	1.12	1.09	1.10	1.08	108
	4.00	4.47	4.45	4.56	4.43	4.48	4.55	4.49	112
	8.00	8.57	8.57	8.43	8.74	8.62	8.79	8.62	108

注：样品中目标物未检出。

表10 地表水加标实验结果 (n=6)

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2,4-二氯酚	4.00	3.99	4.34	4.13	3.24	3.80	4.24	3.96	99.0
	16.0	15.3	16.1	18.5	16.4	18.0	16.4	16.8	105
	32.0	34.6	32.6	33.1	33.6	36.1	34.0	34.0	106
2,4,6-三氯酚	4.00	4.94	4.46	3.97	5.14	4.46	4.32	4.55	114
	16.0	17.1	18.5	20.1	15.2	19.3	16.0	17.7	111
	32.0	35.2	35.7	36.5	34.9	35.7	34.9	35.5	111
五氯酚	1.00	1.03	1.05	1.09	1.10	1.03	1.10	1.07	107
	4.00	4.35	4.36	4.43	4.44	4.44	4.47	4.42	110
	8.00	8.47	8.48	8.52	8.42	8.59	8.44	8.49	106

注：样品中目标物未检出。



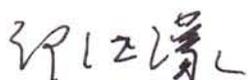
表11 地下水加标实验结果 (n=6)

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2,4-二氯酚	4.00	4.69	3.91	3.66	3.60	3.81	3.26	3.82	95.5
	16.0	16.7	16.9	15.2	15.9	15.3	16.0	16.0	100
	32.0	29.0	33.0	32.8	33.3	32.5	32.3	32.2	101
2,4,6-三氯酚	4.00	3.99	4.77	3.65	3.89	3.57	3.66	3.92	98.0
	16.0	18.5	16.9	15.9	16.4	16.0	19.1	17.1	107
	32.0	34.2	33.2	32.2	34.2	30.0	30.5	32.4	101
五氯酚	1.00	0.95	0.98	0.98	0.99	0.98	0.96	0.97	97.0
	4.00	4.05	4.15	4.12	4.07	4.21	4.15	4.12	103
	8.00	7.91	7.84	8.07	7.92	7.98	7.91	7.94	99.2

注：样品中目标物未检出。

四、结论

方法检出限较低，重现性良好，方法准确可靠，具有普遍适用性，能够满足水中 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的测定。

验证测试人（签字）： 

职称/职务：应用工程师

测试单位（盖章）：



测试日期：2019年8月26日

《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》 验证报告

项目名称 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

委托单位 广东粤海水务股份有限公司

委托日期 2019 年 7 月 17 日

验证单位 安捷伦科技有限公司

验证日期 2019 年 7 月 24 日



一、验证测试内容

方法来源：广东粤海水务股份有限公司。

验证内容：《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》。

验证方法的检出限、测定下限、精密度、准确度。

二、测试方法和条件

1、试剂和材料

乙酸和甲醇：色谱纯；抗坏血酸：分析纯。

2、仪器和设备

高效液相色谱串联质谱仪（Agilent 6470 MS/MS）、样品瓶、针头过滤器。

3、测定步骤

生活饮用水样品添加抗坏血酸除氯（每100 mL水样添加2 mg），使用0.22 μm的PTFE滤膜过滤后，取2 mL水样至样品瓶上机检测。地表水和地下水样品使用0.22 μm的PTFE滤膜过滤后，取2 mL水样至样品瓶上机检测。

4、色谱条件

色谱柱：Waters ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱 1.8 μm 2.1×50 mm（内径）。

流动相：0.01%乙酸溶液（体积分数），甲醇溶液。

进样量：10 μL。

柱温：35 °C。

流动相梯度条件见表 1。



表 1 流动相及梯度洗脱条件

时间 (min)	流速 (mL/min)	流动相A: 0.01%乙酸溶液 (%)	流动相B: 甲醇 (%)
0.00	0.400	80.0	20.0
1.00	0.400	50.0	50.0
3.00	0.400	20.0	80.0
3.50	0.400	5.0	95.0
5.00	0.400	5.0	95.0
Post time		2 min	

5、质谱条件

电喷雾电离（electrospray ionization, ESI）：ESI电离模式；毛细管电压 3.0 kV；喷嘴电压 1.0 kV；干燥气温度 250 °C；干燥气流速 6 L/min；雾化器压力 45 psi；鞘气

温度 350 °C; 鞘气流速 11 L/min。

多离子反应监测方式 (MRM), 具体条件见表 2。

表 2 目标化合物的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	毛细管出口电压/V	碰撞能量/V
1	2,4-二氯酚	160.7	34.9	0.050	120	48
		160.7*	124.9*	0.050	120	20
2	2,4,6-三氯酚	194.7*	34.9*	0.050	140	36
		194.7	158.9	0.050	140	24
3	五氯酚	264.7*	34.9*	0.050	136	32
		264.7	36.9	0.050	136	32

注: 带*的为定量离子对。

三、测定结果

1、标准曲线、相关系数

表3 氯酚标准工作液系列浓度

目标化合物	曲线浓度 (μg/L)							
	STD 1	STD2	STD3	STD4	STD 5	STD 6	STD 7	STD 8
2,4-二氯酚	—	2.00	4.00	8.00	16.0	24.0	32.0	40.0
2,4,6-三氯酚	—	2.00	4.00	8.00	16.0	24.0	32.0	40.0
五氯酚	0.10	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0

表4 氯酚标准曲线

目标化合物	标准曲线	相关系数
2,4-二氯酚	$y=2.58x-1.07$	$r=0.998$
2,4,6-三氯酚	$y=22.4x-7.23$	$r=0.999$
五氯酚	$y=4.55 \times 10^3 x - 149$	$r=0.999$



2、 方法的检出限、测定下限

表5 方法检出限、测定下限 (n=7)

目标化合物	测定值 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
2,4-二氯酚	2.07	2.06	2.10	2.09	2.26	1.93	2.27	2.11	0.12	0.37	2.00
2,4,6-三氯酚	2.13	2.13	1.97	2.08	2.14	2.31	2.30	2.15	0.12	0.38	2.00
五氯酚	0.12	0.12	0.10	0.11	0.11	0.11	0.12	0.11	0.01	0.03	0.10

3、 方法的精密度

表6 低浓度精密度实验结果 (n=6)

目标化合物	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4-二氯酚	3.90	4.51	3.67	3.80	4.20	3.85	3.99	0.31	7.8
2,4,6-三氯酚	4.16	4.12	3.80	4.00	3.90	3.89	3.98	0.14	3.5
五氯酚	1.02	1.02	1.04	1.02	1.03	1.02	1.03	0.03	0.8

表7 中浓度精密度实验结果 (n=6)

目标化合物	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4-二氯酚	15.5	16.0	15.2	14.8	15.5	15.2	15.4	0.40	2.6
2,4,6-三氯酚	15.3	15.3	15.6	15.5	15.3	15.5	15.4	0.13	0.8
五氯酚	4.22	4.23	4.18	4.21	4.25	4.22	4.22	0.02	0.5

表8 高浓度精密度实验结果 (n=6)

目标化合物	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4-二氯酚	31.4	33.0	31.6	33.0	30.7	32.4	32.0	0.93	2.9

2,4,6-三氯酚	31.4	31.7	32.3	31.9	32.6	31.6	31.9	0.45	1.4
五氯酚	7.94	7.88	7.93	7.99	7.98	7.98	7.95	0.04	0.5

4、方法的准确度

表9 生活饮用水加标实验结果 (n=6)

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2,4-二氯酚	4.00	3.43	3.46	3.12	3.79	3.83	3.59	3.54	88.4
	16.0	15.8	16.2	15.8	15.6	16.6	14.9	15.8	98.9
	32.0	30.7	34.3	32.7	33.9	32.5	35.0	33.2	104
2,4,6-三氯酚	4.00	3.49	3.50	3.52	3.53	3.58	3.54	3.53	88.2
	16.0	12.9	13.0	12.5	13.0	12.9	12.4	12.8	80.0
	32.0	34.2	33.7	34.2	34.2	34.9	34.6	34.3	107
五氯酚	1.00	1.15	1.15	1.17	1.16	1.14	1.13	1.15	115
	4.00	4.51	4.55	4.53	4.53	4.61	4.56	4.55	114
	8.00	8.16	8.26	8.27	8.30	8.33	8.32	8.27	103

注：样品中目标物未检出。

表10 地表水加标实验结果 (n=6)

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2,4-二氯酚	4.00	4.39	4.13	4.03	3.69	3.51	4.07	3.97	99.3
	16.0	16.3	18.4	16.6	15.1	18.4	17.4	17.0	106
	32.0	34.9	32.9	33.6	34.1	33.5	34.6	33.9	106
2,4,6-三氯酚	4.00	4.16	4.16	4.18	3.86	3.82	3.94	4.02	100
	16.0	12.8	12.9	13.0	12.8	12.8	13.0	12.9	80.6
	32.0	26.3	25.9	26.3	25.9	26.0	26.3	26.1	81.6
五氯酚	1.00	1.15	1.16	1.14	1.13	1.12	1.14	1.14	114
	4.00	4.57	4.55	4.58	4.60	4.60	4.61	4.59	115
	8.00	8.22	8.29	8.36	8.21	8.27	8.32	8.28	103

注：样品中目标物未检出。



表11 地下水加标实验结果 (n=6)

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2,4-二氯酚	4.00	4.11	4.28	4.33	4.6	3.74	4.29	4.23	106
	16.0	16.9	16.6	17.2	17.1	16.8	16.9	16.9	106
	32.0	32.8	32.0	35.0	34.3	33.4	33.9	33.6	105
2,4,6-三氯酚	4.00	4.00	4.24	3.91	4.19	4.30	4.12	4.13	103
	16.0	14.9	14.7	14.4	15.0	14.5	15.1	14.8	92.5
	32.0	30.2	30.2	31.0	30.7	30.9	31.2	30.7	95.9
五氯酚	1.00	1.14	1.14	1.15	1.15	1.14	1.14	1.14	114
	4.00	4.52	4.62	4.59	4.62	4.72	4.65	4.62	116
	8.00	8.40	8.40	8.42	8.46	8.43	8.46	8.43	105

注：样品中目标物未检出。

四、结论

方法检出限较低，重现性良好，方法准确可靠，具有普遍适用性，能够满足水中 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的测定。

验证测试人（签字）： 

职称/职务： 应用工程师

测试单位（盖章）



测试日期：2019年7月24日