



中华人民共和国城镇建设行业标准

CJ/T 141~150—2001

城市供水水质检验方法标准 及编制说明和研究报告

2001-07-17发布

2001-12-01实施

中华人民共和国建设部 发布

一、城市供水水质检验方法标准

**Standard methods for the examination of
water of urban water supply**

前 言

本标准的附录 A 是提示的附录。

本标准由建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部给水排水产品标准化技术委员会归口。

本标准由国家城市供水水质监测网上海监测站负责起草。

本标准起草人：董瑞圣，张立尖。

本标准参加验证单位：国家城市供水水质监测网北京监测站，济南监测站，广州监测站，南昌监测站，合肥监测站，南京监测站。

中华人民共和国城镇建设行业标准

城市供水 酚类化合物的测定 液相色谱分析法

CJ/T 146—2001

Urban water supply—
Determination of phenols in drinking water—
Liquid chromatographic method

1 范围

1.1 本标准规定了用液相色谱法测定城市供水中苯酚、4-硝基酚、3-甲基酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚。

1.2 本标准适用于生活饮用水、地面水和地下水中苯酚、4-硝基酚、3-甲基酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的测定。

1.3 本方法的最低检测质量浓度：取水样 1.0 L，固相萃取后溶剂洗脱，定容 1.0 mL，进样体积 40 μ L，最低检测质量浓度 (μ g/L) 见表 1。

表 1 最低检测质量浓度

酚 类	苯酚	4-硝基酚	3-甲基酚	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
S	0.16	0.032	0.15	0.093	0.14	0.072
ρ , μ g/L	0.61	0.12	0.56	0.35	0.54	0.27

2 方法

用固相小柱吸附水中酚类化合物，然后用溶剂洗脱，经纯氮吹气浓缩至一定体积后，用反相高压液相色谱法分析。在反相色谱柱上以甲醇/(水+乙酸)为流动相把经预处理的酚类化合物分离，用二极管阵列检测器或紫外检测器，测定各种酚的峰高或峰面积，以外标法进行定量。

3 试剂和材料

3.1 流动相

3.1.1 甲醇：HPLC 级、经 0.22 μ m 滤膜过滤。

3.1.2 高纯水：经 0.22 μ m 滤膜过滤。

3.2 标准物

酚类标准储备液各组份浓度 (μ g/mL)：

苯酚	Phenol	200
4-硝基酚	4-Nitrophenol	50
3-甲基酚	3-Methylphenol	200
2,4-二氯酚	2,4-Dichlorophenol	200
2,4,6-三氯酚	2,4,6-Trichlorophenol	200

五氯酚

Pentachlorophenol

200

3.3 试剂

3.3.1 四氢呋喃:重蒸馏。

3.3.2 正己烷:重蒸馏。

3.3.3 硫酸:0.5 mol/L。

3.3.4 冰乙酸。

3.3.5 无水亚硫酸钠。

3.3.6 富集柱:porapakR_{DX}(Waters Accessories)或其他同类小柱。

3.4 色谱柱

能适应低 pH 的 C₁₈柱或 C₈柱。

4 仪器

4.1 高效液相色谱仪:可编程紫外检测器(或二极管阵列检测器)。

4.2 微量注射器:50、100 μ L(或自动进样器)。4.3 色谱柱:C₁₈柱或 C₈柱一般用 150~250 mm 长 2.1 或 4.6 mm 内径的柱。

4.4 化学工作站(或积分仪等)。

4.5 尖底浓缩瓶:10 mL 具刻度。

5 样品

5.1 水样采集及贮存方法:样品应贮于棕色玻璃瓶中避光,用 H₂SO₄ 调 pH 至 <2,冷冻保存,应尽快过柱,检测。

5.2 样品的预处理

5.2.1 富集柱的活化:首先用 10~15 mL 甲醇活化,再用 30 mL 纯水活化,然后浸在纯水中。

5.2.2 样品富集:取 1.0 L 水样,加入 0.5 mol/L 硫酸使 pH 达到 1.5~2,然后以 5~10 mL/min 的速度使水样通过富集柱。若样品是饮用水,先用无水亚硫酸钠脱氯,若是地面水则用快速定量滤纸过滤后过柱。样品富集完后将小柱在空气中干燥 10 min,再用 2 mL 四氢呋喃洗脱后置于尖底浓缩瓶内。若有杂峰影响苯酚等的测定,可先用正己烷 2 mL 洗脱后,再用四氢呋喃洗脱,定容体积均为 1.0 mL,分开贮存。

5.2.3 样品测定时,抽取洗脱液进样,可平行测定三次。若用正己烷洗脱,则分别测定,将定量结果相加。

6 测定步骤

6.1 调整仪器

6.1.1 化学工作站:选择各种色谱条件。

6.1.2 柱箱温度:35℃~40℃。

6.1.3 流动相:A—甲醇/ φ (CH₃COOH)=1%;B—纯水/ φ (CH₃COOH)=1%。

6.1.4 流速:0.6~1.2 mL/min(微径柱 0.2~0.4 mL/min)。

6.1.5 梯度:根据各自仪器分离情况确定,以下条件供参考。

7.5 min A : B = 45 : 55 0.6 mL/min

9.5 min A = 90 1.2 mL/min

4.0 min A = 90 1.2 mL/min

9.0 min A : B = 45 : 55 0.6 mL/min

6.1.6 检测器:在柱压稳定后开启检测器设立波长变换程序表。

表 2 各酚类特征波长

酚 类	苯酚	4-硝基酚	3-甲基酚	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
波长, nm	275	320	275	295	295	305

6.2 定量方法

外标法。

6.3 标准样品

6.3.1 标准样品的制备:取 50 μL 储备液+950 μL 甲醇混合后为使用液。标准样品每个样品进样三次,相对标准偏差小于 7% 即认为仪器稳定。每批样品必须同时制备标准曲线。

6.3.2 标准曲线的制作:按表 3 配制标准溶液。

表 3 类酚标准曲线的配制

ng

使用液进样体积, μL	苯酚	4-硝基酚	3-甲基酚	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
5.0	50	12.5	50	50	50	50
10	100	25	100	100	100	100
20	200	50	200	200	200	200
40	400	100	400	400	400	400

6.4 进样操作

6.4.1 进样方式:用微量注射器手工进样(或自动进样器进样)。

6.4.2 进样量:20~40 μL 。

6.5 定性分析

6.5.1 各组分的出峰顺序:苯酚、4-硝基酚、3-甲基酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚色谱图见图 1。

6.5.2 保留时间:以苯酚出峰时间为 1 的相对保留时间见表 4。

表 4 类酚的相对保留时间

酚 类	苯酚	4-硝基酚	3-甲基酚	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
相对保留时间	1	1.15	1.43	2.55	2.73	3.19

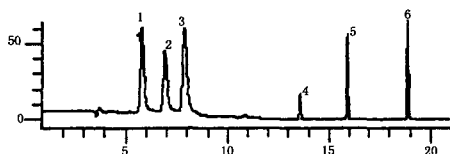


图 1 酚类化合物标样谱图

6.6 定量分析

6.6.1 色谱峰的测量:测量峰高或峰面积,根据标准曲线计算定量,或由化学工作站根据标准曲线计算定量。

6.6.2 计算:被测样浓度按式(1)计算:

$$\rho_i = (\rho_{is} \times h_i \times V_1 \times V_2) / (h_{is} \times V_3 \times V_4) \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: ρ_i ——样品中酚类质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_{is} ——标样中酚类质量浓度, $\mu\text{g}/\mu\text{L}$;

h_i ——样品峰高, mm;

h_{is} ——标样峰高, mm;

V_1 ——标样进样体积, μL ;

V_2 ——样品浓缩液体积, μL ;

V_3 ——样品浓缩液进样体积, μL ;

V_4 ——被提取的样品体积, L 。

7 结果的表示

7.1 定性结果

根据标准色谱图中各组分的保留时间确定被测试样中组分及名称。

7.2 定量结果

7.2.1 含量的表示:按式(1)计算水样中各组分质量浓度,以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

7.2.2 精密性与准确度:7个实验室用测定人工合成水样其精密性(相对标准偏差)见表5,准确度(相对误差)及回收率见表6。

表5 测定结果的相对标准偏差 $RSD\%$

酚类化合物	组分浓度, $\mu\text{g/L}$	相对标准偏差 $RSD, \%$	酚类化合物	组分浓度, $\mu\text{g/L}$	相对标准偏差 $RSD, \%$
苯酚	4.0	13.5	苯酚	20.0	13.6
4-硝基酚	1.0	11.6	4-硝基酚	5.0	8.5
3-甲基酚	4.0	11.4	3-甲基酚	20.0	7.2
2,4-二氯酚	4.0	10.9	2,4-二氯酚	20.0	5.5
2,4,6-三氯酚	4.0	7.0	2,4,6-三氯酚	20.0	4.8
五氯酚	4.0	6.5	五氯酚	20.0	7.0

表6 测定结果相对误差 $RE\%$

酚类化合物	组分浓度, $\mu\text{g/L}$	回收率, $\%$	相对误差, $\%$	酚类化合物	组分浓度, $\mu\text{g/L}$	回收率, $\%$	相对误差, $\%$
苯酚	4.0	89.0	11.0	苯酚	20.0	97.4	2.6
4-硝基酚	1.0	95.0	5.0	4-硝基酚	5.0	96.4	3.6
3-甲基酚	4.0	94.2	5.8	3-甲基酚	20.0	95.6	4.4
2,4-二氯酚	4.0	96.5	3.5	2,4-二氯酚	20.0	97.9	2.1
2,4,6-三氯酚	4.0	99.5	0.5	2,4,6-三氯酚	20.0	100.0	0
五氯酚	4.0	96.0	4.0	五氯酚	20.0	93.9	6.1

8 注意事项

8.1 使用标准样品的条件

8.1.1 标准样品进样体积与试样体积相同,标准样品的浓度应接近试样的浓度。

8.1.2 标准样品和试样尽可能同时进行分析,直接与单个标样比较以测定浓度。

8.2 安全

8.2.1 甲醇有毒,正己烷和四氢呋喃易燃,均为挥发性试剂,溶剂蒸馏必须遵守有关规定,工作场所要有良好的通风条件,严禁明火。

8.2.2 分析的酚类化合物都有毒有害,因此要有防护措施,如:需要备有一次性手套。

8.2.3 用过的废液应集中由有关部门处理。

8.3 方法注释

8.3.1 整个操作要在通风柜内进行,严禁明火。

8.3.2 采取水样要用棕色磨口玻璃瓶,并放置于暗处,尽快过柱。

8.3.3 如需考虑悬浮物所吸附的酚类化合物,则水样不用滤纸过滤,可采取以下二种方法处理。

8.3.3.1 水样用经正己烷处理的玻璃纤维过滤,然后分别用正己烷及四氢呋喃洗脱吸附的酚类化合物,洗脱液分开存放并与富集柱的洗脱液合并。

8.3.3.2 圆盘(disk)萃取见附录A(提示的附录)。

附 录 A
(提示的附录)
圆 盘 萃 取

A1 适用范围

适用于地下水、饮用水、地表水及工业废水。

A2 设备装配

将圆盘装置和真空泵连接好,保证不渗漏。

A3 圆盘条件化

先将 5 mL 正己烷倒入盘中,在 50 kPa 下抽干 5 min,在常压下倒入 5 mL 甲醇,在 3~7 kPa 下让甲醇流出,接近干时,再倒入 5 mL 去离子水,仍在低真空下抽滤,直至液面接近圆盘表面时,停止抽气,准备上样。

A4 样品过滤与圆盘干燥

将水样倒入盘中,在 70 kPa 真空下,以 80~120 mL/min 的流速抽滤,然后在 50 kPa 的真空下抽气干燥 5 min。

A5 洗脱和浓缩

将 5 mL 正己烷加入盘中,在 3~7 kPa 的低真空下将待测组分充分洗脱下来,将洗脱液在氮气流下浓缩至 0.5 mL,再定容至 1.0 mL,供测定用。同样再用 5 mL 四氢呋喃洗脱,浓缩并定容至 1.0 mL,两种洗脱溶液分别测定并将结果相加。
