

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1049-2019

---

## 水质 4种硝基酚类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法

Water quality—Determination of 4 nitrophenol compounds  
—Liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-10-24 发布

2020-04-24 实施

---

生态环境部 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.....	2
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.....	5
10 精密度和准确度.....	6
11 质量保证和质量控制.....	7
12 废物处理.....	7
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限.....	8
附录 B（资料性附录） 质谱参考条件.....	9
附录 C（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	10

# 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范水中硝基酚类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中 4 种硝基酚类化合物的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B~附录 C 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：四川省生态环境监测总站。

本标准验证单位：重庆市生态环境监测中心、广元市环境监测中心站、攀枝花市环境监测中心站、泸州市环境监测中心站、宜宾市环境监测中心站和南充市环境监测中心站。

本标准生态环境部 2019 年 10 月 24 日批准。

本标准自 2020 年 4 月 24 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 水质 4种硝基酚类化合物的测定

## 液相色谱-三重四极杆质谱法

警告：实验中使用的标准物质和有机溶剂为有毒有害物质，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

### 1 适用范围

本标准规定了测定水中4种硝基酚类化合物的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中2,6-二硝基酚、2,4-二硝基酚、4-硝基酚和2,4,6-三硝基酚等4种硝基酚类化合物的测定。

当进样体积为10 μl时，4种硝基酚类化合物的方法检出限为0.4 μg/L~0.6 μg/L，测定下限为1.6 μg/L~2.4 μg/L。详见附录A。

### 2 规范性引用文件

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

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

### 3 方法原理

样品经过滤或净化后直接进样，用液相色谱-三重四极杆质谱分离检测硝基酚类化合物。根据保留时间和特征离子定性，内标法定量。

### 4 干扰和消除

4.1 当样品中存在基质干扰时，可通过优化色谱条件、稀释样品、减少进样体积以及对样品进行预处理等方式降低或消除。

4.2 当样品中存在同分异构体干扰测定时，可通过改变色谱条件提高分离度或选择不同的二级质谱子离子消除干扰。

4.3 当样品中共存有机物干扰测定时，可用正己烷-二氯甲烷混合溶液萃取去除部分干扰，取水相进行分析。

## 5 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,实验用水为新制备的不含目标化合物的纯水。

- 5.1 甲醇 (CH<sub>3</sub>OH): 液相色谱纯。
- 5.2 二氯甲烷 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 液相色谱纯。
- 5.3 正己烷 (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>): 液相色谱纯。
- 5.4 甲酸 (HCOOH): 液相色谱纯。
- 5.5 甲酸铵 (HCOONH<sub>4</sub>): 液相色谱纯。
- 5.6 氨水:  $\rho$  (NH<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O) = 0.91 g/ml, 优级纯。
- 5.7 甲酸铵-甲酸缓冲液:  $c$  (HCOONH<sub>4</sub>) = 0.01 mol/L, pH=4。

准确称取 0.315 g 甲酸铵 (5.5) 溶于适量水中, 溶解后转移至 500 ml 容量瓶中, 用水稀释定容至标线, 混匀, 再加约 70  $\mu$ l 甲酸 (5.4) 调节其 pH 至 4。

- 5.8 正己烷-二氯甲烷混合溶液: 1+2。

用正己烷 (5.3) 和二氯甲烷 (5.2) 按 1: 2 的体积比混合。

- 5.9 硝基酚类化合物标准贮备液:  $\rho$  = 100 mg/L。

可用标准物质配制, 标准物质纯度大于 99.0%, 用甲醇 (5.1) 溶解, 在 -10℃ 以下冷冻、避光保存。也可直接购买有证标准溶液, 参照制造商的产品说明书保存。

- 5.10 硝基酚类化合物混合标准使用液:  $\rho$  = 5.00 mg/L (参考浓度)。

移取适量硝基酚类化合物标准贮备液 (5.9), 用甲醇 (5.1) 稀释, 在 -10℃ 以下冷冻、避光保存, 可保存 3 个月。

- 5.11 内标贮备液:  $\rho$  = 5000 mg/L。

内标物为 2,4-二硝基苯酚-d<sub>3</sub>, 可用标准物质制备, 标准物质纯度大于 98.0%, 用甲醇 (5.1) 溶解, 在 -10℃ 以下冷冻、避光保存。也可直接购买有证标准溶液。

- 5.12 内标使用液:  $\rho$  = 200  $\mu$ g/L (参考浓度)。

将内标贮备液 (5.11) 按需要用甲醇 (5.1) 稀释, 在 -10℃ 以下冷冻、避光保存, 可保存 3 个月。

- 5.13 滤膜: 0.22  $\mu$ m 聚四氟乙烯滤膜。

- 5.14 氮气: 纯度  $\geq$  99.99%。

## 6 仪器和设备

- 6.1 液相色谱-三重四极杆质谱仪: 配有电喷雾离子源 (ESI), 具备梯度洗脱和多反应监测功能。

- 6.2 色谱柱: 填料粒径为 2.2  $\mu$ m, 柱长 75 mm, 内径 3.0 mm 的 C<sub>18</sub> 反相液相色谱柱或其他性能相近的色谱柱。

- 6.3 离心机: 最高转速不低于 4000 r/min。

- 6.4 具塞离心管: 10 ml。

- 6.5 样品瓶: 250 ml 磨口具塞棕色玻璃瓶。

6.6 微量注射器或移液器：10  $\mu$ l、50  $\mu$ l、100  $\mu$ l、500  $\mu$ l、1.0 ml。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行样品的采集。样品采集时应充满样品瓶(6.5)，不留空隙。若采集后样品 pH 不在 7~9 之间，用氨水(5.6)或甲酸(5.4)调节其 pH 至 7~9，在 4℃ 以下冷藏、避光保存，7 d 内完成分析。

### 7.2 试样的制备

清洁样品可过滤后直接进样分析。样品(7.1)经滤膜(5.13)过滤，弃去至少 1 ml 初滤液后，移取 1.0 ml 过滤后的样品于棕色进样瓶中，加入 10.0  $\mu$ l 内标使用液(5.12)，混匀待测。

基体复杂的样品经净化后直接进样分析。取 5.0 ml 样品(7.1)置于具塞离心管(6.4)中，加入 1 ml 正己烷-二氯甲烷混合溶液(5.8)，振荡 5 min，以 4000 r/min 的转速离心 5 min。吸取 3 ml 上层水相溶液，用滤膜(5.13)过滤，然后移取 1.0 ml 滤液于棕色进样瓶中，加入 10.0  $\mu$ l 内标使用液(5.12)，混匀待测。

### 7.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备(7.2)相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器参考条件

#### 8.1.1 液相色谱参考条件

流动相 A：甲酸铵-甲酸缓冲液(5.7)，流动相 B：甲醇(5.1)，梯度洗脱程序见表 1；流速：0.2 ml/min；柱温：30℃；进样体积：10  $\mu$ l。

表 1 液相色谱流动相梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0.00	60	40
8.00	40	60
11.00	10	90
13.00	10	90
13.01	60	40
18.00	60	40

### 8.1.2 质谱参考条件

离子源：电喷雾离子源 (ESI)，负离子模式。

监测方式：多反应监测 (MRM)。

其余条件参见附录 B。

### 8.1.3 仪器调谐

不同厂家的仪器调谐参数存在一定差异，应按照仪器使用说明书在规定时间和频次内对质谱仪进行仪器质量数和分辨率的校正，以确保仪器处于最佳测试状态。

## 8.2 校准

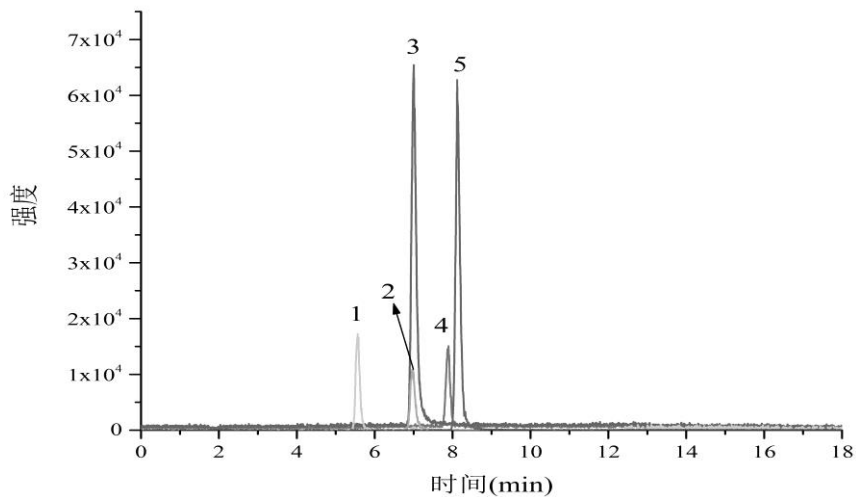
### 8.2.1 标准曲线的建立

移取适量的硝基酚类化合物混合标准使用液 (5.10)，用水稀释，配制至少 5 个浓度点的标准系列溶液，标准溶液中硝基酚类化合物的质量浓度分别为 2.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$ 、20.0  $\mu\text{g/L}$ 、50.0  $\mu\text{g/L}$  (此为参考浓度)，移取 1.0 ml 标准系列溶液于棕色进样瓶中，加入 10.0  $\mu\text{l}$  内标使用液 (5.12)，混匀待测。

按照仪器参考条件 (8.1)，由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进行测定。以目标化合物的质量浓度 ( $\mu\text{g/L}$ ) 为横坐标，以其对应的响应值与内标物的响应值的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。

### 8.2.2 标准参考谱图

在本标准推荐的仪器参考条件下，目标化合物的总离子流色谱图见图 1 (4 种硝基酚类化合物的质量浓度为 10.0  $\mu\text{g/L}$ )。



1—2,6-二硝基酚；2—2,4-二硝基酚-d<sub>3</sub>（内标物）；3—2,4-二硝基酚；4—4-硝基酚；5—2,4,6-三硝基酚。

图 1 4 种硝基酚类化合物和内标物的总离子流色谱图

### 8.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（8.2.1）相同的仪器条件进行试样（7.2）的测定。

### 8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的仪器条件进行空白试样（7.3）的测定。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 定性分析

选择 1 个母离子和 2 个子离子对目标化合物进行监测。在相同的实验条件下，试样中目标化合物的保留时间与标准样品中该目标化合物的保留时间的相对偏差的绝对值应小于 2.5%；且对试样中目标化合物定性离子的相对丰度（ $K_{sam}$ ）与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子的相对丰度（ $K_{std}$ ）进行比较，偏差超过表 2 规定的范围，则可判定样品中存在对应的目标化合物。

$$K_{sam} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中： $K_{sam}$ ——样品中目标化合物定性离子的相对丰度，%；

$A_2$ ——样品中目标化合物二级质谱定性离子的响应值；

$A_1$ ——样品中目标化合物二级质谱定量离子的响应值。

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： $K_{std}$ ——标准样品中目标化合物定性离子的相对丰度，%；



$A_{std2}$ ——标准样品中目标化合物二级质谱定性离子的响应值；

$A_{std1}$ ——标准样品中目标化合物二级质谱定量离子的响应值。

表 2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

$K_{std}/\%$	$K_{sam}$ 允许的偏差/%
$K_{std} > 50$	$\pm 20$
$20 < K_{std} \leq 50$	$\pm 25$
$10 < K_{std} \leq 20$	$\pm 30$
$K_{std} \leq 10$	$\pm 50$

## 9.2 结果计算

样品中硝基酚类化合物的质量浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )，按照公式 (3) 进行计算：

$$\rho_i = \rho_{li} \times D \quad (3)$$

式中： $\rho_i$ ——样品中第  $i$  种硝基酚类化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_{li}$ ——由标准曲线得到的试样中第  $i$  种硝基酚类化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$D$ ——稀释倍数。

## 9.3 结果表示

当测定结果小于  $10.0 \mu\text{g/L}$  时，保留小数点后一位；当测定结果大于等于  $10.0 \mu\text{g/L}$  时，保留三位有效数字。

# 10 精密度和准确度

## 10.1 精密度

6 家实验室对硝基酚类化合物的加标浓度为  $5.00 \mu\text{g/L}$  和  $20.0 \mu\text{g/L}$  的统一空白加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为  $2.1\% \sim 9.5\%$  和  $1.0\% \sim 10\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为  $3.8\% \sim 8.2\%$  和  $3.3\% \sim 4.2\%$ ；重复性限分别为  $0.7 \mu\text{g/L} \sim 0.8 \mu\text{g/L}$  和  $2.3 \mu\text{g/L} \sim 3.3 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为  $0.9 \mu\text{g/L} \sim 1.3 \mu\text{g/L}$  和  $3.0 \mu\text{g/L} \sim 3.8 \mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对硝基酚类化合物的加标浓度为  $5.00 \mu\text{g/L}$  和  $20.0 \mu\text{g/L}$  的地表水加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为  $2.3\% \sim 14\%$  和  $2.4\% \sim 15\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为  $11\% \sim 18\%$  和  $4.5\% \sim 10\%$ ；重复性限分别为  $0.9 \mu\text{g/L} \sim 1.2 \mu\text{g/L}$  和  $3.2 \mu\text{g/L} \sim 4.3 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为  $1.8 \mu\text{g/L} \sim 2.7 \mu\text{g/L}$  和  $3.9 \mu\text{g/L} \sim 6.6 \mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对硝基酚类化合物的加标浓度为  $5.00 \mu\text{g/L}$  和  $20.0 \mu\text{g/L}$  的工业废水加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为  $1.4\% \sim 16\%$  和  $2.0\% \sim 13\%$ ；实验室间

相对标准偏差分别为 9.7%~20%和 5.3%~12%；重复性限分别为 0.9 μg/L~1.3 μg/L 和 2.9 μg/L~4.8 μg/L；再现性限分别为 1.7 μg/L~3.3 μg/L 和 4.6 μg/L~7.4 μg/L。

方法精密度汇总数据参见附录 C。

## 10.2 准确度

6 家实验室对硝基酚类化合物的加标浓度为 5.00 μg/L 和 20.0 μg/L 的地表水样品进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率范围分别为 77.1%~119%和 77.0%~116%，加标回收率最终值分别为 94.1%±28.7%~97.5%±26.0%和 93.5%±18.3%~101%±21.0%。

6 家实验室对硝基酚类化合物的加标浓度为 5.00 μg/L 和 20.0 μg/L 的工业废水样品进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率范围分别为 72.6%~109%和 75.0%~112%，加标回收率最终值分别为 91.8%±19.7%~95.5%±22.5%和 98.7%±14.5%~104%±10.2%。

方法准确度汇总数据参见附录 C。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）至少测定一个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

### 11.2 校准

每批样品应建立标准曲线，相关系数应≥0.995。

每 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）应测定一个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在±20%之内。

### 11.3 平行样

每 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）至少测定一个平行样，平行样的相对偏差应≤25%。

### 11.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）至少测定一个基体加标样，基体加标回收率应在 70%~130%之间。

## 12 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，分类保管，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

附录 A  
(规范性附录)  
方法的检出限和测定下限

当进样体积为 10  $\mu\text{l}$  时，4 种硝基酚类化合物的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文名称	CAS 号	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	2,6-二硝基酚	2,6-Dinitrophenol	573-56-8	0.6	2.4
2	2,4-二硝基酚	2,4-Dinitrophenol	51-28-5	0.4	1.6
3	4-硝基酚	4-Nitrophenol	100-02-7	0.4	1.6
4	2,4,6-三硝基酚	2,4,6-Trinitrophenol	88-89-1	0.5	2.0

附录 B  
(资料性附录)  
质谱参考条件

- a) 喷雾电压: 4500 V。  
 b) 离子源温度: 600°C。  
 c) 雾化气压力:  $4.48 \times 10^5$  Pa (65 psi)。  
 d) 辅助气压力:  $5.52 \times 10^5$  Pa (80 psi)。  
 e) 气帘气压力:  $3.45 \times 10^5$  Pa (50 psi)。  
 f) 目标化合物的多反应监测条件见表 B.1。

表 B.1 目标化合物的多反应监测条件

化合物名称	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间 (s)	碰撞电压 (V)	去簇电压 (V)	碰撞室入口 电压 (V)	碰撞室出口 电压 (V)
2,6-二硝基酚	183.1	79.0*	0.05	30	63	4	3
		64.1		40	40	4	10
2,4-二硝基酚	183.0	108.9*	0.05	36	51	10	7
		123.0		26	51	12	7
4-硝基酚	138.0	46.1*	0.05	48	49	4	4
		92.0		35	50	4	7
2,4,6-三硝基 酚	227.9	181.9*	0.05	26	68	6	0
		198.0		26	68	6	0
2,4-二硝基酚 -d <sub>3</sub> (内标)	186.1	112.0*	0.05	36	57	3	3
		126.0		27	62	2	4

注 1: 带\*的为二级质谱定量离子, 另一个为定性离子。  
 注 2: 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。

附录 C  
(资料性附录)  
方法的精密度和准确度

表 C.1~表 C.2 和表 C.3 分别给出了方法的精密度和准确度。

表 C.1 空白样品加标测定的精密度汇总表

化合物名称	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	总均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	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 ( $\mu\text{g/L}$ )
2,6-二硝基酚	5.00	4.8	3.2~8.7	3.8	0.8	0.9
	20.0	19.8	3.1~10	4.2	3.3	3.8
2,4-二硝基酚	5.00	4.8	2.7~7.6	4.4	0.7	0.9
	20.0	20.8	1.7~4.7	3.8	2.3	3.1
4-硝基酚	5.00	4.9	2.6~7.2	7.6	0.7	1.2
	20.0	20.1	2.5~6.2	3.3	2.6	3.0
2,4,6-三硝基酚	5.00	5.0	2.1~9.5	8.2	0.8	1.3
	20.0	20.6	1.6~6.3	4.0	2.7	3.4

表 C.2 实际样品加标测定的精密度汇总表

化合物名称	样品类型	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	总均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	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 ( $\mu\text{g/L}$ )
2,6-二硝基酚	地表水	5.00	5.0	3.8~11	18	1.1	2.7
		20.0	18.7	3.1~10	10	3.7	6.2
	工业废水	5.00	4.6	4.8~16	16	1.3	2.4
		20.0	19.8	2.0~8.5	12	2.9	7.4
2,4-二硝基酚	地表水	5.00	4.7	3.8~12	15	1.0	2.2
		20.0	19.6	3.2~15	6.0	4.3	5.2
	工业废水	5.00	5.6	3.1~14	18	1.1	3.0
		20.0	21.4	2.5~10	5.8	3.6	4.8
4-硝基酚	地表水	5.00	4.8	2.3~8.8	14	0.9	2.0
		20.0	20.3	4.2~7.9	10	3.3	6.6
	工业废水	5.00	5.8	2.0~12	20	0.9	3.3
		20.0	21.7	4.1~13	8.5	4.8	6.8
2,4,6-三硝基酚	地表水	5.00	4.84	2.6~14	11	1.2	1.8
		20.0	19.7	2.4~10	4.5	3.2	3.9
	工业废水	5.00	5.5	1.4~7.6	9.7	0.9	1.7

化合物名称	样品类型	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	总均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	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 ( $\mu\text{g/L}$ )
		20.0	20.6	2.8~10	5.3	3.8	4.6

表 C.3 方法的准确度汇总表

化合物名称	样品类型	样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 范围 (%)	加标回收率 $\bar{P}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
2,6-二硝基酚	地表水	ND	5.00	80.4~119	97.5	97.5 $\pm$ 26.0
			20.0	77.0~102	93.5	93.5 $\pm$ 18.3
	工业废水	ND	5.00	72.6~109	92.3	92.3 $\pm$ 28.8
			20.0	75.0~110	98.7	98.7 $\pm$ 24.6
2,4-二硝基酚	地表水	ND	5.00	77.1~117	94.1	94.1 $\pm$ 28.7
			20.0	90.1~105	98.0	98.0 $\pm$ 11.5
	工业废水	0.1~1.8	5.00	80.1~106	94.6	94.6 $\pm$ 19.7
			20.0	91.9~108	102	102 $\pm$ 13.1
4-硝基酚	地表水	ND	5.00	81.9~118	97.1	97.1 $\pm$ 26.6
			20.0	86.7~116	101	101 $\pm$ 21.0
	工业废水	0.3~2.2	5.00	79.4~107	91.8	91.8 $\pm$ 19.7
			20.0	99.0~112	104	104 $\pm$ 10.2
2,4,6-三硝基酚	地表水	ND	5.00	81.2~113	96.9	96.9 $\pm$ 20.5
			20.0	91.0~103	98.6	98.6 $\pm$ 8.96
	工业废水	0.2~1.7	5.00	83.0~105	93.3	93.3 $\pm$ 17.0
			20.0	87.0~106	98.7	98.7 $\pm$ 14.5
注：ND 表示未检出。						