

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ□□□-202□

水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物
的测定 气相色谱法

Water quality—Determination of 6 phthalate esters (PAEs)

—Gas chromatography

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□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	3
7 样品	3
8 分析步骤	5
9 结果计算与表示	6
10 准确度	6
11 质量保证和质量控制	7
12 注意事项	8
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限	9
附录 B（资料性附录） 硅酸镁层析柱月桂酸值的测定和填料用量的确定	10
附录 C（资料性附录） 辅助定性色谱参考条件	11
附录 D（资料性附录） 方法的准确度	12

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中 6 种邻苯二甲酸酯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、工业废水和海水中 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的气相色谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B、附录 C 和附录 D 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。

本标准主要起草单位：江苏省无锡环境监测中心。

本标准验证单位：江南大学、湖北省生态环境监测中心站、江苏省镇江环境监测中心、江苏省苏力环境科技有限责任公司、江苏宣溢环境科技有限公司、常州磐信环保科技有限公司。

本标准生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱法

警告：实验中使用的标准样品、二氯甲烷、正己烷和乙醚等部分试剂和标准物质具有一定毒性，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，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的气相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中邻苯二甲酸二甲酯（DMP）、邻苯二甲酸二乙酯（DEP）、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）、邻苯二甲酸丁基苄基酯（BBP）、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（DEHP）和邻苯二甲酸二正辛酯（DNOP）共 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定。

当取样体积为 1000 mL，定容体积为 5.0 mL，进样量为 1.0 μL 时，方法检出限为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ~0.4 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 1.2 $\mu\text{g/L}$ ~1.6 $\mu\text{g/L}$ 。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。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 方法原理

水样中邻苯二甲酸酯类化合物用二氯甲烷萃取，经浓缩、净化、定容后，用气相色谱仪分离，氢火焰离子化检测器（FID）检测。根据保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

多环芳烃类化合物中的茚对邻苯二甲酸二乙酯的测定有干扰，石油烃 C_{10} - C_{40} 对邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯测定有干扰，可使用硅酸镁层析柱（5.17）或固相萃取柱（5.18）按照 7.2.3 的净化步骤消除干扰。

邻苯二甲酸二丙酯、苯甲酸苄酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二

甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二异癸酯、氯磷酸二苯酯、邻苯二甲酸二（十一烷基）酯等不干扰测定。邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二庚酯及其他保留时间相同的物质可能会产生干扰，必要时通过固定相为（14%氰丙基-苯基）-86%甲基聚硅氧烷的色谱柱验证，或使用气相色谱-质谱仪确认定性结果。

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试剂。

5.1 实验用水。

取 1 L 新制备的纯水于分液漏斗中，加入 100 mL 二氯甲烷（5.2），振摇 10 min，注意放气，静置分层后弃去二氯甲烷。每 100 mL 二氯甲烷可重复使用 3 次。

5.2 二氯甲烷（CH₂Cl₂）：色谱纯。

5.3 正己烷（C₆H₁₄）：色谱纯。

5.4 乙醚（(C₂H₅)₂O）：色谱纯。

5.5 盐酸（HCl）： $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/mL}$ ，优级纯。

5.6 盐酸溶液。

盐酸（5.5）和实验用水（5.1）按 1:1 体积比混合。

5.7 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。

5.8 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=0.4 \text{ g/mL}$ 。

称取 40 g 氢氧化钠（5.7）溶于 100 mL 实验用水（5.1）中。

5.9 氯化钠（NaCl）。

450 °C 灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中并用铝箔（5.19）封口，置于干燥器内贮存，保存期不应超过 14 d。或使用前用二氯甲烷（5.2）洗涤 2 次。

5.10 无水硫酸钠（Na₂SO₄）。

450 °C 灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中并用铝箔（5.19）封口，置于干燥器内贮存，保存期不应超过 14 d。或使用前用二氯甲烷（5.2）洗涤 2 次。

5.11 乙醚-正己烷混合溶液。

用乙醚（5.4）和正己烷（5.3）按 1:3 体积比混合，临用现配。

5.12 邻苯二甲酸酯类化合物标准贮备液： $\rho=2000 \text{ mg/L}$ 。

可购买有证标准溶液，目标化合物包括邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯和邻苯二甲酸二正辛酯。贮备液参照产品说明书保存。

5.13 邻苯二甲酸酯类化合物标准使用液： $\rho=50.0 \text{ mg/L}$ 。

准确移取适量邻苯二甲酸酯类化合物标准贮备液（5.12）用正己烷（5.3）稀释，4 °C 以下冷藏，密封、避光保存，保存期为 60 d。

5.14 玻璃棉。

400 °C 灼烧 4 h，冷却密封后，置于干燥器内贮存，保存期不应超过 14 d。或使用前用二氯甲烷（5.2）洗涤 2 次。

5.15 硅酸镁填料：农残级（PR），150 μm~250 μm（60 目或 100 目）。

硅酸镁填料的活化：称取 100 g 硅酸镁填料于 500 mL 烧杯中，于 140 °C 加热 16 h，趁热转移至 500 mL 磨口玻璃瓶中。密封并冷却至室温。冷却后，加入 3 mL 实验用水（5.1）。振摇 10 min 以充分混合，密封，放置至少 2 h 后使用。

5.16 玻璃层析柱：内径 20 mm，长 10 cm~20 cm，具聚四氟乙烯（PTFE）活塞。

5.17 硅酸镁层析柱：在玻璃层析柱（5.16）底部填入玻璃棉（5.14），加入 10 g~20 g 活化后的硅酸镁（5.15），轻敲柱子以填实硅酸镁填料，并加入约 5 mm 的无水硫酸钠（5.10）至柱顶部，临用制备。

5.18 固相萃取柱：市售，1000 mg/6 mL，填料为硅酸镁或等效固相萃取柱。

5.19 铝箔。

使用前用二氯甲烷（5.2）洗涤 2 次。

5.20 载气：氮气，纯度≥99.999%。

5.21 燃气：氢气，纯度≥99.999%。

5.22 助燃气：空气，经硅胶除湿和脱烃管除烃的空气，或经分子筛（有效孔径约 0.5 nm）净化的无油压缩空气。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶：1.5 L 以上具塞磨口棕色玻璃瓶或具聚四氟乙烯（PTFE）衬垫螺口棕色玻璃瓶，采样前采样瓶和盖用二氯甲烷（5.2）预洗，干燥后使用。

6.2 气相色谱仪：具分流/不分流进样口、程序升温功能和氢火焰离子化检测器（FID）。

6.3 色谱柱：30 m（柱长）×0.32 mm（内径）×0.25 μm（膜厚），固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷，或使用其他等效毛细管柱。

注：可选用 30 m（柱长）×0.32 mm（内径）×0.25 μm（膜厚），固定相为（14%氰丙基-苯基）-86%甲基聚硅氧烷的色谱柱作为验证柱。

6.4 浓缩装置：密闭式氮吹仪、旋转蒸发仪或其他性能相当的设备。

6.5 分液漏斗：2000 mL，具聚四氟乙烯（PTFE）活塞，不能使用润滑剂。

6.6 固相萃取装置：管路为聚四氟乙烯（PTFE）材质。

6.7 容量瓶：5.0 mL，玻璃材质。

6.8 进样瓶：2 mL，玻璃材质，具聚四氟乙烯（PTFE）涂层隔垫。

6.9 微量注射器：5 μL、10 μL、50 μL、100 μL。

6.10 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 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 相关规定采集与运输水样。

水样充满采样瓶（6.1），用盐酸溶液（5.6）或氢氧化钠溶液（5.8）调节 pH 值至 5~

7, 采样瓶加盖密封后用铝箔(5.19)封口, 于4℃以下冷藏、避光保存, 5 d内完成萃取。萃取液若不能及时分析, 应于4℃以下冷藏、避光、密封保存, 21 d内完成分析。

采集样品时应同时采集全程序空白样品。用干净的1.5 L以上具塞磨口棕色玻璃瓶装满实验用水(5.1)带至采样现场。采样时, 将实验用水转移至采样瓶(6.1)中, 充满采样瓶(6.1), 作为全程序空白样品, 随样品一起保存并运输至实验室。

7.2 试样的制备

7.2.1 萃取

量取1000 mL水样于分液漏斗(6.5)中, 加入30 g氯化钠(5.9), 振摇使其溶解。加入60 mL二氯甲烷(5.2), 充分振摇10 min, 注意放气, 静置15 min, 待两相分层后, 收集有机相于锥形瓶中。再重复上述萃取操作1~2次, 收集并合并有机相。向锥形瓶中加入适量无水硫酸钠(5.10)至呈流沙状, 将有机相转移至浓缩瓶中, 用少量二氯甲烷(5.2)多次淋洗无水硫酸钠, 一并收集于浓缩瓶中, 在浓缩瓶中加入3 mL正己烷(5.3), 待浓缩。

注: 海水样品可不加氯化钠。

7.2.2 浓缩

将萃取液(7.2.1)转移到浓缩装置(6.4)中, 浓缩至3 mL以下。若无需净化, 用玻璃滴管移取至容量瓶(6.7)中, 再用少量正己烷(5.3)冲洗浓缩装置2~3次, 合并到容量瓶(6.7)中, 用正己烷(5.3)定容至5.0 mL, 混匀, 转移1 mL至进样瓶(6.8)中, 待测。若萃取液颜色较深或有干扰时, 需净化, 将浓缩后的萃取液溶剂置换成正己烷, 按7.2.3步骤操作。

7.2.3 净化

7.2.3.1 硅酸镁层析柱

用40 mL~60 mL正己烷(5.3)以约2 mL/min的流速预淋洗硅酸镁层析柱(5.17), 弃去流出液, 待填料暴露于空气前, 将待净化的浓缩液(7.2.2)全部转移至柱内, 用1 mL正己烷(5.3)洗涤浓缩瓶2次, 并将洗涤液转移至柱内, 打开活塞, 用40 mL正己烷淋洗柱子, 弃去流出液。用100 mL乙醚-正己烷混合溶液(5.11)洗脱柱子, 收集洗脱液。

洗脱液按7.2.2浓缩至3 mL以下, 用正己烷(5.3)定容至5.0 mL, 混匀, 转移1 mL至进样瓶(6.8)中, 待测。

注: 不同的批次或不同来源的硅酸镁填料的吸附能力可能不同。吸附能力用月桂酸值测定, 使用前需确认每批硅酸镁的月桂酸值和用量, 月桂酸值的测定及硅酸镁用量的计算见附录B。

7.2.3.2 固相萃取柱

将固相萃取柱(5.18)放置在固相萃取装置(6.6)上, 加入10 mL正己烷(5.3), 弃去流出液, 保持液面稍高于柱床, 浸润5 min。将待净化的浓缩液(7.2.2)全部转移至柱内,

用 1 mL 正己烷（5.3）洗涤浓缩瓶 2 次，并将洗涤液转移至柱内，用 10 mL 正己烷（5.3）淋洗固相萃取柱，自然流出，弃去流出液，待柱上正己烷（5.3）近干，关闭活塞。用 10 mL 乙醚-正己烷混合溶液（5.11）洗脱固相萃取柱，收集洗脱液。

洗脱液按 7.2.2 浓缩至 3 mL 以下，用正己烷（5.3）定容至 5.0 mL，混匀，转移 1 mL 至进样瓶（6.8）中，待测。

7.3 空白试样的制备

用实验用水（5.1）代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同步骤制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

进样口温度：280 °C；不分流进样；进样 1.5 min 后隔垫吹扫，吹扫气流量 20.0 mL/min；载气：氮气，流量 2.0 mL/min（恒流模式）；

柱温：60 °C，保持 1 min，以 30 °C/min 速率升温至 160 °C，保持 10 min，再以 10 °C/min 速率升温至 300 °C，保持 1 min；

氢火焰离子化检测器（FID）温度：310 °C；燃气：氢气，流量 30 mL/min；助燃气：空气，流量 400 mL/min；尾吹气：氮气，流量 30 mL/min；

进样量：1.0 μ L。

8.2 标准曲线的建立

分别用微量注射器（6.9）取适量的标准使用液（5.13），用正己烷（5.3）稀释，配制质量浓度依次为 0.0 mg/L、0.2 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、30.0 mg/L、50.0 mg/L 的标准系列（此为参考浓度），按照仪器参考条件（8.1），由低浓度到高浓度依次进样，以目标化合物浓度为横坐标，以峰面积（或峰高）为纵坐标，建立标准曲线。

在本标准仪器参考条件下，邻苯二甲酸酯类化合物的参考标准色谱图见图 1。

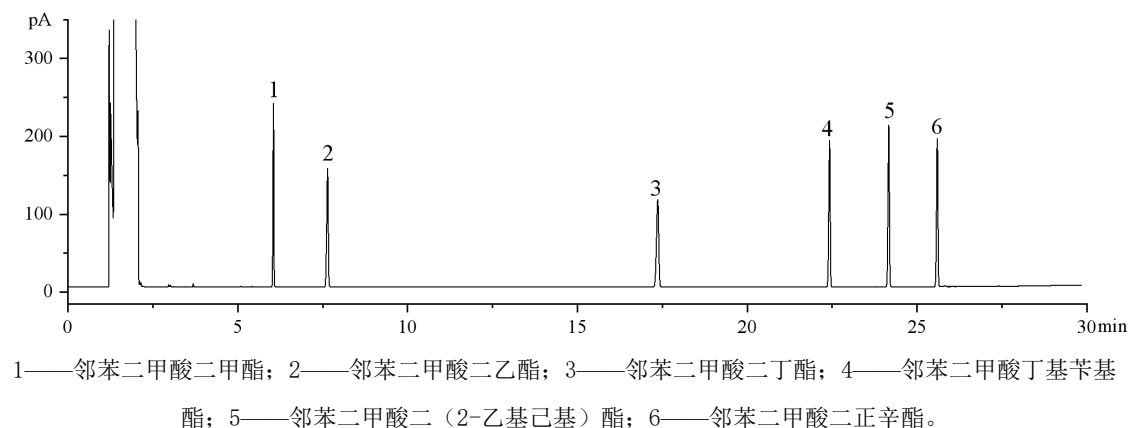


图 1 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的参考标准色谱图（ $\rho=50.0$ mg/L）

8.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立（8.2）相同的条件测定样品（7.2）。若测定结果超出线性范围，可将浓缩定容后的试样用正己烷稀释后测定，同时记录稀释倍数 D 。

8.4 空白试验

按照与试样的测定（8.3）相同的条件测定空白试样（7.3）。

9 结果计算与表示

9.1 目标化合物的定性

根据样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间定性。

当样品基质复杂时，应采用另一根不同极性的色谱柱进行辅助定性确认（具体操作参见附录 C）或选择气相色谱-质谱定性确认。

9.2 结果计算

样品中目标化合物的质量浓度，按照公式（1）计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{s,i} \times V_1 \times 10^3}{V} \times D \quad (1)$$

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

$\rho_{s,i}$ ——由标准曲线计算得到试样中目标化合物 i 的质量浓度， mg/L ；

V_1 ——试样的定容体积， mL ；

10^3 ——质量浓度单位的换算系数；

V ——取样体积， mL ；

D ——稀释倍数。

9.3 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后位数与方法检出限一致。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对 6 种邻苯二甲酸酯类化合物加标浓度为 $2.0 \mu\text{g/L}$ 、 $125 \mu\text{g/L}$ 和 $225 \mu\text{g/L}$ 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 $1.1\% \sim 13\%$ 、 $0.7\% \sim 7.6\%$ 和 $0.8\% \sim 6.5\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $8.6\% \sim 11\%$ 、 $6.3\% \sim 11\%$ 和 $6.6\% \sim 11\%$ ；重复性限分别为 $0.3 \mu\text{g/L} \sim 0.4 \mu\text{g/L}$ 、 $8.3 \mu\text{g/L} \sim 16 \mu\text{g/L}$ 、 $15 \mu\text{g/L} \sim 22 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 $0.5 \mu\text{g/L} \sim 0.6 \mu\text{g/L}$ 、 $23 \mu\text{g/L} \sim 40 \mu\text{g/L}$ 、 $42 \mu\text{g/L} \sim 76 \mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对 6 种邻苯二甲酸酯类化合物加标浓度为 $2.0 \mu\text{g/L}$ 的地表水、地下水、海水加标样品进行 6 次重复测定：地表水加标样品实验室内相对标准偏差为 $2.2\% \sim 13\%$ ；

地下水加标样品实验室内相对标准偏差为 2.3%~13%；海水加标样品实验室内相对标准偏差为 1.9%~12%。

6 家实验室分别对 6 种邻苯二甲酸酯类化合物加标浓度为 100 µg/L 的生活污水加标样品进行 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差为 1.5%~10%。

6 家实验室分别对 6 种邻苯二甲酸酯类化合物加标浓度分别为 60.0 µg/L 和 200 µg/L 的工业废水加标样品进行 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 2.0%~10%和 1.0%~9.6%。

精密度结果统计详见附录 D 中表 D.1 和 D.2。

10.2 正确度

6 家实验室对 6 种邻苯二甲酸酯类化合物加标浓度分别为 2.0 µg/L、125 µg/L 和 225 µg/L 的统一空白加标样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 77.3%~125%、82.6%~119%和 85.0%~120%。

6 家实验室对 6 种邻苯二甲酸酯类化合物加标浓度为 2.0 µg/L 的地表水、地下水、海水加标样品进行 6 次重复测定：地表水加标样品实验室内加标回收率范围为 80.4%~125%；地下水加标样品实验室内加标回收率范围为 79.9%~106%；海水加标样品实验室内加标回收率范围为 81.2%~127%。

6 家实验室对 6 种邻苯二甲酸酯类化合物加标浓度为 100 µg/L 的生活污水加标样品进行 6 次重复测定：实验室内加标回收率范围为 91.2%~106%。

6 家实验室对 6 种邻苯二甲酸酯类化合物加标浓度分别为 60.0 µg/L 和 200 µg/L 的工业废水加标样进行 6 次重复测定：实验室内加标回收率范围分别为 77.5%~112%和 84.5%~102%。

正确度结果统计详见附录 D 中表 D.3 和 D.4。

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（少于 20 个样品/批）应至少测定 1 个实验室空白样品和全程序空白样品，测定结果中目标化合物浓度应低于方法测定下限。

11.2 校准

每批样品绘制标准曲线，线性相关系数应 ≥ 0.995 ，否则应查找原因，重新绘制标准曲线。

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应测定 1 个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与标准曲线相应点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内。否则应查找原因，并重新建立标准曲线。

11.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少测定 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 25\%$ 以内。

11.4 样品加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少测定 1 个基体加标样品，加标回收率应该在 70%~130%之间。

12 注意事项

12.1 样品采集和保存、样品分析过程中均应注意全程避免接触或使用塑料制品。

12.2 玻璃器皿使用前用重铬酸钾洗液浸泡不少于 6 h，用水清洗、干燥后密封保存。使用前，用二氯甲烷或正己烷润洗后立即使用。

12.3 实验过程中器皿、试剂和萃取液尽量避免暴露在环境中，敞口器皿应使用铝箔封口。

12.4 实验前应进行仪器空白测试，仪器空白应低于方法检出限。

附 录 A
(规范性附录)

方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出了 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的方法检出限和测定下限。

表 A. 1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文简称	CAS No.	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	131-11-3	0.3	1.2
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	84-66-2	0.3	1.2
3	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-74-2	0.3	1.2
4	邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	85-68-7	0.3	1.2
5	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	DEHP	117-81-7	0.4	1.6
6	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	117-84-0	0.4	1.6

附录 B

（资料性附录）

硅酸镁层析柱月桂酸值的测定和填料用量的确定

B.1 月桂酸值的测定

B.1.1 硅酸镁填料的脱活

称取 $100\text{ g} \pm 10\text{ g}$ 的硅酸镁填料置于 500 mL 烧杯中，于 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热 16 h 后趁热转移至 500 mL 磨口试剂瓶中，密封并冷却至室温。冷却后加入 3 mL 纯水，摇荡或转动 10 min 以充分混合，放置至少 2 h，密封保存。

B.1.2 月桂酸值的测定

准确称取 2 g（精确到 0.01 g）脱活后的硅酸镁填料于 125 mL 具塞玻璃锥形瓶中，向瓶中加入 20.0 mL 月桂酸溶液，加盖，间歇振荡 15 min。静置、澄清，取 10.0 mL 上清液于 125 mL 锥形瓶中。向锥形瓶中加入 60 mL 的乙醇和 3 滴酚酞指示剂，用 0.05 mol/L 的氢氧化钠溶液滴定至终点（溶液静置 1 min 不变色）。月桂酸值用下式计算：

月桂酸值 = $200 - \text{氢氧化钠的滴定体积 (mL)} \times \text{氢氧化钠溶液强度}$

式中，氢氧化钠溶液强度：称取 100 mg~200 mg 月桂酸至 100 mL 锥形瓶中，加入 50 mL 乙醇和 3 滴酚酞指示剂，用 0.05 mol/L 的氢氧化钠溶液滴定，以每 mL 氢氧化钠溶液能中和的月桂酸的质量来表示（单位：mg）。

B.2 硅酸镁填料用量的确定

不同批次或不同来源的硅酸镁填料，其吸附能力可能不同。吸附能力用月桂酸值评价。用下式来确定使用批次硅酸镁填料的用量。

$$\text{硅酸镁填料用量 (g)} = \frac{110}{\text{月桂酸值}} \times 20\text{ g}$$

附 录 C
(资料性附录)
辅助定性色谱参考条件

C.1 色谱柱 (验证柱)

毛细管色谱柱: 30 m (柱长) × 0.32 mm (内径) × 0.25 μm (膜厚), 固定相为 (14% 氰丙基-苯基) -86% 甲基聚硅氧烷。

C.2 验证色谱参考条件

柱温: 60 °C, 保持 1 min, 以 30 °C/min 速率升温至 160 °C, 保持 10 min, 再以 10 °C/min 速率升温至 280 °C, 保持 3 min。

氢火焰离子化检测器 (FID): 温度 300 °C。

进样口: 不分流进样, 温度 280 °C, 进样 1.5 min 后隔垫吹扫, 吹扫气流量 20.0 mL/min; 进样体积: 1.0 μL。

气体流量: 载气: 氮气, 2 mL/min (恒流模式); 燃气: 氢气, 30 mL/min; 助燃气: 空气, 400.0 mL/min; 尾吹气: 氮气, 30 mL/min。

C.3 参考标准色谱图

在本标准仪器参考条件下, 邻苯二甲酸酯类化合物在验证色谱柱上得到的参考标准色谱图见图 C.1。

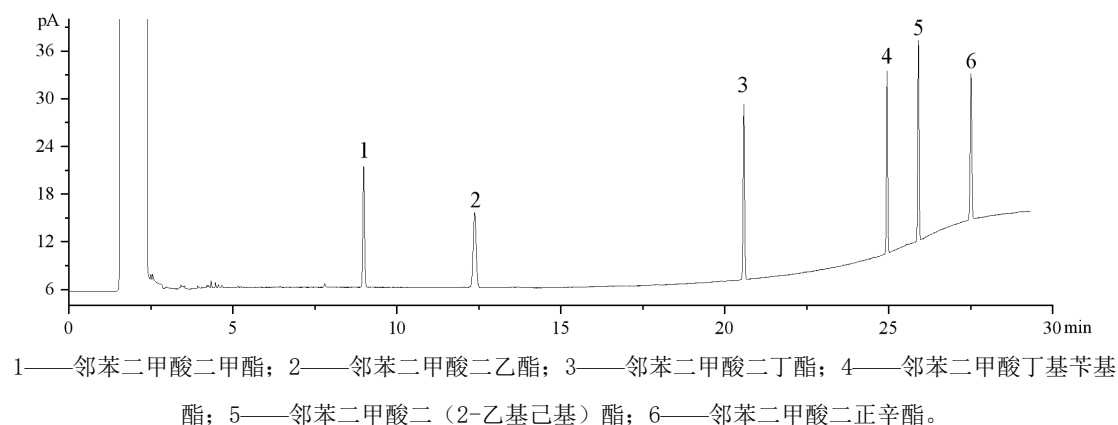


图 C.1 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的参考标准色谱图 (验证柱) ($\rho=4.0 \text{ mg/L}$)

附 录 D
(资料性附录)
方法的准确度

表 D.1 和 D.2 为方法精密度汇总表；表 D.3 和 D.4 为方法正确度汇总表。

表 D. 1 空白水样加标测定精密度汇总表

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
邻苯二甲酸二甲酯	2.0	1.9	1.7~9.8	9.6	0.3	0.5
	125	121	1.5~6.1	8.9	11	33
	225	224	1.0~3.4	9.4	15	63
邻苯二甲酸二乙酯	2.0	2.0	2.1~12	9.2	0.4	0.5
	125	127	1.4~5.1	8.7	10	33
	225	233	0.9~3.4	8.7	15	60
邻苯二甲酸二丁酯	2.0	2.0	1.6~7.9	8.6	0.3	0.5
	125	124	0.7~4.1	6.3	9.3	23
	225	226	0.8~3.7	7.0	16	47
邻苯二甲酸丁基苄基 酯	2.0	1.9	2.0~9.1	11	0.3	0.6
	125	126	1.0~7.6	9.8	16	37
	225	233	0.8~5.4	11	21	76
邻苯二甲酸二(2-乙 基己基)酯	2.0	2.3	1.1~7.2	8.6	0.3	0.6
	125	116	1.1~3.5	7.1	8.3	25
	225	213	1.8~6.5	6.6	22	42
邻苯二甲酸二正辛酯	2.0	2.0	1.3~13	9.9	0.4	0.6
	125	120	1.0~3.5	11	8.8	40
	225	224	1.8~3.7	9.8	18	66
注：ND 表示未检出。						

表 D.2 实际水样加标测定精密度汇总表

化合物名称	水样类型	原样浓度 (μg/L)	加标浓度 (μg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)
邻苯二甲酸二甲酯	地表水	ND	2.0	3.2~7.8
	地下水	ND	2.0	2.3~10
	海水	ND	2.0	3.4~10
	生活污水	ND	100	1.5~8.7
	工业废水	ND	60.0	2.0~9.8
		ND	200	1.9~9.6
邻苯二甲酸二乙酯	地表水	ND	2.0	2.7~6.0
	地下水	ND~0.5	2.0	2.7~9.5
	海水	ND~1.1	2.0	1.9~7.4
	生活污水	ND	100	1.5~9.1
	工业废水	ND	60.0	2.5~9.8
		ND	200	1.3~9.5
邻苯二甲酸二丁酯	地表水	ND~0.4	2.0	2.2~11
	地下水	ND	2.0	2.8~11
	海水	ND~1.1	2.0	4.1~9.8
	生活污水	ND	100	1.8~9.5
	工业废水	ND	60.0	2.6~10
		ND	200	1.1~9.5
邻苯二甲酸丁基苄基酯	地表水	ND	2.0	3.1~11
	地下水	ND	2.0	4.3~9.0
	海水	ND	2.0	3.1~12
	生活污水	ND	100	1.6~9.8
	工业废水	ND	60.0	2.6~9.9
		ND	200	1.2~9.5
邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯	地表水	ND~0.6	2.0	2.9~13
	地下水	ND	2.0	3.1~12
	海水	ND~0.9	2.0	3.4~9.0
	生活污水	ND	100	1.7~9.9
	工业废水	50.0~63.2	60.0	2.9~10
		ND	200	1.2~9.5
邻苯二甲酸二正辛酯	地表水	ND	2.0	2.7~12
	地下水	ND	2.0	3.2~13
	海水	ND~0.4	2.0	4.7~11
	生活污水	ND	100	1.6~10
	工业废水	ND	60.0	2.1~10
		ND	200	1.0~9.6
注：ND 表示未检出。				

表 D.3 空白水样加标测定正确度汇总表

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
邻苯二甲酸二甲酯	2.0	1.9	84.4~104	94.1 $\pm$ 16.0
	125	121	85.0~111	97.0 $\pm$ 17.5
	225	224	86.6~115	99.6 $\pm$ 19.6
邻苯二甲酸二乙酯	2.0	2.0	89.5~109	99.5 $\pm$ 14.5
	125	127	93.2~119	102 $\pm$ 18.2
	225	233	91.8~120	104 $\pm$ 18.7
邻苯二甲酸二丁酯	2.0	2.0	89.1~109	102 $\pm$ 14.5
	125	124	92.5~110	99.5 $\pm$ 12.3
	225	226	88.8~111	100 $\pm$ 14.3
邻苯二甲酸丁基苄基酯	2.0	1.9	77.3~105	96.9 $\pm$ 20.8
	125	126	91.1~113	101 $\pm$ 19.3
	225	233	86.5~119	104 $\pm$ 23.1
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	2.0	2.3	103~125	114 $\pm$ 19.1
	125	116	82.6~103	92.7 $\pm$ 13.6
	225	213	85.8~100	94.4 $\pm$ 11.4
邻苯二甲酸二正辛酯	2.0	2.0	86.7~109	101 $\pm$ 15.3
	125	120	85.2~115	96.0 $\pm$ 22.5
	225	224	85.0~114	99.4 $\pm$ 20.2

表 D.4 实际水样加标测定正确度汇总表

化合物名称	水样类型	原样浓度（μg/L）	加标浓度（μg/L）	加标回收率范围（%）
邻苯二甲酸二甲酯	地表水	ND	2.0	81.1～99.2
	地下水	ND	2.0	81.5～97.7
	海水	ND	2.0	84.3～109
	生活污水	ND	100	94.3～100
	工业废水	ND	60.0	83.3～97.2
		ND	200	86.6～96.9
邻苯二甲酸二乙酯	地表水	ND	2.0	86.8～114
	地下水	ND～0.5	2.0	84.8～104
	海水	ND～1.1	2.0	84.4～125
	生活污水	ND	100	91.2～105
	工业废水	ND	60.0	89.9～98.6
		ND	200	84.5～102
邻苯二甲酸二丁酯	地表水	ND～0.4	2.0	80.4～107
	地下水	ND	2.0	84.9～106
	海水	ND～1.1	2.0	97.5～118
	生活污水	ND	100	93.4～105
	工业废水	ND	60.0	89.2～102
		ND	200	85.6～101
邻苯二甲酸丁基苯基酯	地表水	ND	2.0	82.1～94.8
	地下水	ND	2.0	79.9～91.9
	海水	ND	2.0	87.5～114
	生活污水	ND	100	93.5～106
	工业废水	ND	60.0	90.0～104
		ND	200	88.1～101
邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯	地表水	ND～0.6	2.0	80.7～125
	地下水	ND	2.0	85.6～103
	海水	ND～0.9	2.0	81.2～127
	生活污水	ND	100	94.3～105
	工业废水	50.0～63.2	60.0	77.5～112
		ND	200	88.6～101
邻苯二甲酸二正辛酯	地表水	ND	2.0	90.8～105
	地下水	ND	2.0	87.1～96.8
	海水	ND～0.4	2.0	83.7～121
	生活污水	ND	100	93.8～105
	工业废水	ND	60.0	84.2～110
		ND	200	88.6～101
注：ND 表示未检出。				