

《水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色
谱法（征求意见稿）》
编制说明

《水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱法》
标准编制组
二〇二五年五月

项目名称：水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱法

项目统一编号：911

承担单位：江苏省无锡环境监测中心、国家环境分析测试中心

编制组主要成员：苏晓燕、任 敏、章嘉晴、李 丽、谈慧文、

尹丹莉、沈 斐、於岳峰、朱培瑜、杨文龙

环境标准研究所技术管理负责人：董 骞、裴淑玮、余若祯

生态环境部华南环境科学研究所技术管理负责人：金 梦、谢丹平

生态环境监测司项目负责人：仇 鹏

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制订（修订）的必要性分析	3
2.1	邻苯二甲酸酯类化合物的环境危害	3
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	6
3	国内外相关分析方法研究	10
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	10
3.2	国内相关分析方法研究	11
3.3	文献资料研究	13
3.4	本方法与国内外分析方法的关系	15
4	标准制订的基本原则和技术路线	19
4.1	标准制订的基本原则	19
4.2	标准制订的技术路线	19
5	方法研究报告	20
5.1	方法研究的目标	20
5.2	方法原理	21
5.3	试剂和材料	21
5.4	仪器和设备	23
5.5	样品	26
5.6	分析步骤	45
5.7	结果计算与表示	55
5.8	质量保证和质量控制	55
6	方法比对	58
6.1	方法比对方案	58
6.2	方法比对过程及结论	58
7	方法验证	60
7.1	方法验证方案	60
7.2	方法验证过程	63
8	与开题报告的差异说明	65
8.1	固相萃取装置	65
8.2	固相萃取方法条件优化	67
8.3	气相色谱/质谱研究	71
9	标准实施建议	73
10	参考文献	74
	附件 方法验证报告	76

《水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱法

（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

（1）2008 年 1 月，原国家环境保护总局下发了《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函〔2008〕44 号），下达了《水质 酞酸酯类的测定 液液萃取或固相萃取/氢火焰检测器-质谱法》的项目计划，项目统一编号 911。

（2）承担单位江苏省无锡环境监测中心（原无锡市环境监测中心站），合作单位为国家环境分析测试中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2008 年 5 月，江苏省无锡环境监测中心（原无锡市环境监测中心站）接到编制《水质 酞酸酯类的测定 液液萃取或固相萃取/氢火焰检测器-质谱法》的任务以后，成立了标准编制组。

1.2.2 工作调研及资料查询

2008 年 6 月至 12 月，根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的相关规定，查阅了中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议论文全文数据库，检索了国际标准化组织、美国 EPA 等标准分析方法，在此基础上初步确定了标准制订原则和技术路线。

1.2.3 编写开题论证报告

在对国内外相关标准和分析方法进行充分调研的基础上开展方法试验，研究了样品预处理方法，优化了色谱条件、干扰及消除、标准溶液和样品的保存等内容，确立方法技术路线，编写开题论证报告和标准草案，提出方法验证方案。

1.2.4 召开标准开题论证会

2013 年 7 月，原环境保护部环境监测司在北京组织召开了《水质 酞酸酯类的测定 液液萃取或固相萃取/氢火焰检测器-质谱法》开题论证会。论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准草案内容介绍，经质询、讨论，认为标准主要内容及编制标准的技术路线较为合理可行，所提出的 6 种目标化合物能够满足现有环保标准要求，通过了项目的开题论证，并提出以下修改意见：

（1）建议本方法拆分为两个标准，名称分别为“水质 邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱法”和“水质 邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱-质谱法”。

（2）增加空白控制措施，开展两个标准的比对实验，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环

科函〔2009〕10号）的要求开展实验、验证和标准征求意见稿的编制工作。

1.2.5 召开专家研讨会

2013年9月至2019年10月，编制组根据开题论证会意见，对两个方法分别开展液液萃取和固相萃取方法实际样品的空白控制、精密度以及回收率研究。2019年10月25日，编制组组织召开标准研讨会，汇报了已完成的实验情况和实际存在的困难，经专家组提问并讨论，最终形成以下主要意见：

- （1）建议前处理技术取消固相萃取技术，采用液液萃取技术。
- （2）开展典型水样的方法验证，通过实验室间验证实验结果确定质量控制与质量保证指标。
- （3）优化前处理步骤，进一步降低方法检出限。

2019年11月至2020年8月，编制组根据研讨会意见，对浓缩技术进行了优化，经过大量基础实验，方法检出限有所降低，实验表明液液萃取法的各项指标均能满足相关标准的要求；编制完成了“水质 邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱法”和“水质 邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱-质谱法”标准方法文本及编制说明的征求意见稿初稿。

2020年8月，编制组召开第二次专家研讨会，专家组形成以下主要意见：

- （1）按验证方案开展典型水样的方法验证。
- （2）根据《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015），在样品验证阶段可增加高浓度废水，对高浓度废水样品，可减少浓缩倍数或者不浓缩。
- （3）邻苯二甲酸酯类空白样品容易受到各个监测环节的影响，可根据各家实验室空白样品检出情况提出空白控制的质量要求。

2020年10月27日，生态环境部法规与标准司、生态环境监测司组织召开国家环境保护标准结题论证会，对本方法专家给出的意见内容如下：1、标准编制单位已基本完成液液萃取-气相色谱法的实验室内研究工作，编制单位愿意继续承担并承诺按时完成，气相色谱-质谱法的目标化合物已包含在“水质 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法”中，固相萃取方法不适用，建议不再保留固相萃取和气相色谱-质谱法相关内容，气质相关研究终止；2、根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》第二十四条有关规定，专家建议该标准制修订计划继续推进。因此，本方法仅保留了“水质 邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱法”。

1.2.6 方法验证工作

2020年11月至12月，组织6家有资质的实验室进行方法验证，于2021年1月收回全部验证报告，在此基础上进行了数据汇总和分析整理工作，形成“水质 邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱法”验证汇总报告，编制完成“水质 邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱法”的标准文本征求意见稿及编制说明。2021年2月至2022年7月，根据生态环境部环境标准研究所反馈初步审查意见，对实验进行完善，对标准征求意见稿及编制说明做进一步修订。

1.2.7 召开征求意见稿技术审查会

2022年8月23日，由生态环境部生态环境监测司组织召开标准征求意见稿技术审查会（视

频会)，专家组通过了该标准征求意见稿的技术审查，建议按照以下意见修改并再次召开专家讨论会后提请公开征求意见。相关专家提出的修改意见如下：

- (1) 标准名称建议调整为：“水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱法”；
- (2) 标准文本中进一步完善干扰和消除、萃取液保存时间、空白质量控制相关内容；
- (3) 编制说明中完善浓缩、净化、双柱验证、各类干扰物质试验，进一步确认 pH 值对前处理及样品保存时间的影响；

(4) 拓展标准曲线线性范围；6 家实验室验证时，提高空白加标样品的中、高加标浓度；进行实际样品验证时，根据各类水体的环境质量标准/排放标准，地表水、地下水和海水各验证一个低浓度加标样品，生活污水验证一个中浓度加标样品，工业废水验证中、高浓度两个加标样品。

(5) 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010) 对标准文本和编制说明进行规范性修改。

2023 年 2 月至 3 月，编制组开展补充条件实验和方法验证，对标准征求意见稿及编制说明进行了进一步修订。

1.2.8 召开标准征求意见稿及编制说明专家研讨会

2023 年 4 月 27 日，编制组组织召开标准征求意见稿及编制说明专家研讨会，专家建议扩大线性范围，补充中、高浓度水平实际样品实验室内方法验证；充分考虑余氯的影响，开展相关研究；增加净化过程中空白实验、洗脱净化效果实验；完善关于双柱定性验证的技术要求；完善文本和编制说明的文字性编辑。

1.2.9 方法验证补充实验

2023 年 5 月，编制组根据标准征求意见稿专家研讨会意见进一步完善实验内容，组织 6 家验证实验室进行生活污水、工业废水方法验证，补充完善方法标准征求意见稿和编制说明。2025 年 5 月，编制组根据专家技术审核意见，补充了地下水在不同 pH 值下的保存条件实验。

2 标准制订（修订）的必要性分析

2.1 邻苯二甲酸酯类化合物的环境危害

(1) 邻苯二甲酸酯类化合物的基本理化性质。

邻苯二甲酸酯类化合物 (Phthalate Esters)，又称酞酸酯，缩写 PAEs，一般为无色透明的油状液体，难溶于水，易溶于甲醇、乙醇、乙醚等有机溶剂。通常可用酞酸酐与各种醇类之间的酯化反应制取。常见 PAEs 的物理化学参数见表 1。

PAEs 主要用于塑料的改性添加剂，增大塑料可塑性和提高塑料强度，由于未聚合到塑料基质中，随着使用时间的推移，可由塑料中转移到环境中去，造成对水体等的污染；另外，PAEs 还可用于农药载体、驱虫剂、燃料助剂、化妆品和香料调配剂以及涂料和润滑剂的生产。

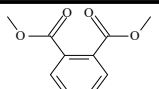
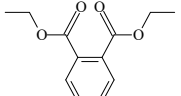
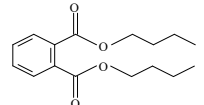
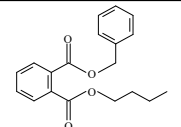
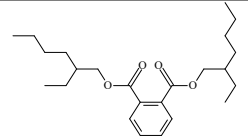
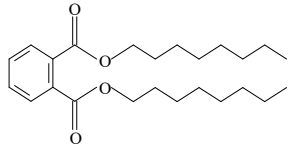
(2) PAEs 的环境危害等。

PAEs 是一种低毒物质，具有三致作用，其沸点高、不易挥发、空气中浓度不高、不易引起工业中毒。正因如此，人们通常会忽视它的污染特性而大量使用。PAEs 侵入人体的途径有

呼吸道吸入、皮肤吸收、消化道吸收和输血、肾脏透析时从静脉侵入人体。人类接触的最大来源可能来自食物^[1]，进入人体后，与相应的激素受体结合，干扰血液中的激素正常水平维持，从而影响人的生殖、发育和行为。如果长期接触，会造成慢性中毒，主要表现为对人和动物的生殖毒性，可导致分泌紊乱、生殖机能失常等，可产生跨代影响。邻苯二甲酸二丁酯（DBP）可能具有促进女性生殖肿瘤细胞增殖作用，而邻苯二甲酸二正辛酯（DNOP）具有潜在的致癌性^[1]。美国国家环保局早在 1977 年就将 6 种 PAEs 列为优先控制污染物^[2]，德国将邻苯二甲酸二丁酯（DBP）和间苯二甲酸二烯丙基酯（DAIP）列为水中 PAEs 有害物质，我国也将邻苯二甲酸二甲酯（DMP）、邻苯二甲酸二乙酯（DEP）和邻苯二甲酸二正辛酯（DNOP）三种 PAEs 列入中国环境优先控制污染物“黑名单”^[2]。

PAEs 是一种使用最广泛、性能最好也是最廉价的 PVC 增塑剂，除了 PVC 行业，PAEs 还被广泛应用于各种不饱和树脂、环氧树脂和一些合成橡胶中。研究表明，PAEs 可以通过大气沉降、雨水淋溶和工厂排污等途径进入水体^[3]。目前，PAEs 已成为全球性污染物，许多国家的大气、水体和土壤中均含有 PAEs，我国的湖泊、江河和井水中都普遍检出了 PAEs，最常见的是邻苯二甲酸二丁酯（DBP）和邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（DEHP），在我国部分土壤和底泥中增塑剂的积累已相当可观，其对未来环境的影响值得重视。所以水中 PAEs 的分析是环境分析中的一项重要内容。

表 1 常见 PAEs 的物理化学参数

目标化合物名称	英文名称	CAS 号	分子式	分子量	ρ	$\log K_{ow}$	P_v	沸点 ($^{\circ}\text{C}$)	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	结构式
邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate (DMP)	131-11-3	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$	194.2	1.189	1.61	2.0×10^{-3}	282	2	
邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate (DEP)	84-66-2	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$	222.2	1.173	2.38	1.0×10^{-3}	350	-40	
邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate (DBP)	84-74-2	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	278.3	1.044	4.45	2.7×10^{-5}	339	-35	
邻苯二甲酸丁基苄基酯	Benzyl butyl phthalate (BBP)	85-68-7	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$	312.4	1.115~ 1.123	4.59	5.0×10^{-6}	370	-45	
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)	117-81-7	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$	390.6	0.986	7.50	1.0×10^{-7}	386.9	-55	
邻苯二甲酸二正辛酯	Di-n-octyl phthalate (DNOP)	117-84-0	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$	390.6	0.978	8.06	1.0×10^{-7}	340	-40	
注: ρ ——相对密度 (水, 20 $^{\circ}\text{C}$ /4 $^{\circ}\text{C}$); K_{ow} ——辛醇-水分配系数; P_v ——蒸气压 (25 $^{\circ}\text{C}$), mmHg。										

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

(1) 环境质量标准与污染物排放(控制)标准对目标化合物监测要求。

目前 PAEs 引起的环境污染已受到全球关注,美国、日本等经济发达国家和地区对饮用水中的 PAEs 制定了严格的排放标准,国内外与 PAEs 有关的水质标准主要有美国环保局(USEPA)《国家饮用水水质标准》、《日本生活饮用水水质标准》、世界卫生组织(WHO)的《饮用水水质准则》、《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)、《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)、《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)、《城市供水水质标准》(CJ/T 206-2005)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)和《城市污水再生利用 地下水回灌水质》(GB/T 19772-2005),具体见表 2。

由于 PAEs 作为塑化剂使用范围极广,许多国家和地区对其在商品中的使用有严格的限制规定,相关规定限制见表 3。

(2) 生态环境管理重点工作涉及的目标化合物监测要求。

国务院于 2003 年开始在全国范围内开展环保专项行动,每年围绕解决一到两个突出环境问题,整治违法排污企业,保障群众健康。10 年来,原环境保护部联合发改委、原监察部等部门先后针对医药制造、危险化学品和危险废物、增塑剂生产、持久性有机污染物等相关企业以及集中式饮用水水源地、城市污水处理厂、工业园区、自然保护区等重点领域开展了专项执法检查 and 集中整治,取得了积极成效。

生态环境部于 2012 年制定了《全国集中式饮用水水源地水质监测实施方案》,每年组织开展了以饮用水源为主的地下水监测,部分城市环境监测部门参照《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002),每年对地下水型饮用水源地进行一次 109 项全指标分析,包含了石油烃类、卤代烃类、硝基苯类、有机氯农药、有机磷农药、邻苯二甲酸酯类、多环芳烃类等有机污染物。

目前,我国环境监测方法中尚无气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)方法分析水体中 DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP 和 DNOP 6 种 PAEs 的标准。《水质 邻苯二甲酸二甲(二丁、二辛)酯的测定 液相色谱法》(HJ/T 72-2001)采用液相色谱法、《气相色谱法测定水中酞酸酯类化合物》(SL 464-2009)采用 GC-ECD 法,《海洋环境中邻苯二甲酸酯类的测定 气相色谱质谱法》(HY/T 179-2015)、《水和废水监测分析方法》(第四版增补版)中“邻苯二甲酸酯类”以及《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分:有机物指标》(GB/T 5750.8-2023)中酞酸酯类化合物的测定均采用气相色谱-质谱法、《水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》(HJ 1242-2022)采用液相色谱-三重四极杆质谱法。GC-FID 灵敏度高,相对于质谱检测器(MSD)和其他设备而言价格较便宜,普及性更高,适用于各级环境监测机构,具有较好的适用性,因此,需要制订本方法。

表 2 各国家和地区对水中 PAEs 的控制标准

标准方法名称		目标化合物浓度 (mg/L)			
		DEP	DBP	DEHP	DNOP
美国环保局 (USEPA)《国家饮用水水质标准》		-	-	0.006	-
《日本生活饮用水水质标准》		-	-	0.06	-
世界卫生组织 (WHO)《饮用水水质准则》		-	-	0.008	-
《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)		-	0.003	0.008	-
《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)		0.3	0.003	0.008	-
《污水综合排放标准》 (GB 8978-1996)	一级标准	-	0.2	0.3	-
	二级标准	-	0.4	0.6	-
	三级标准	-	2.0	2.0	-
《地下水质量标准》 (GB/T 14848-2017)	I 类	-	-	≤ 0.003	-
	II 类	-	-	≤ 0.003	-
	III 类	-	-	≤ 0.008	-
	IV 类	-	-	≤ 0.3	-
	V 类	-	-	> 0.3	-
《石油化学工业污染物排放标准》 (GB 31571-2015)		3	0.1	0.1	-
《城市供水水质》(CJ/T 206-2005)		-	-	0.008	-
《城镇污水处理厂污染物排放标准》 (GB 18918—2002)		-	日均 0.1	-	日均 0.1
《城市污水再生利用 地下水回灌水质》 (GB/T 19772-2005)		-	0.003	0.008	-

表 3 各国家和地区对 PAEs 的限制法规或指令

国家	限制条件限量		
欧盟 REACH 法规	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	适用于 3 岁以下不可放入口中所有儿童玩具或儿童护理品： $DEHP+DBP+BBP \leq 0.1\%$	
	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)		
	邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)		
	邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	可被放入口中的所有玩具或儿童护理品： $DEHP+DIDP+DNOP \leq 0.1\%$	
	邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)		
	邻苯二甲酸二辛酯 (DNOP)		
欧盟 食品 接触塑料及 容器 (EU) No 10/2011	限值要求		
	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	含量 (%)	迁移量 (mg/kg)
	邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)	0.05%	0.3
	邻苯二甲酸二辛酯 (DNOP)	0.10%	30

国家	限制条件限量			
欧盟 食品接触塑料及容器 (EU) No 10/2011	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	0.10%	1.5	
	邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)	0.10%	Total<9	
	邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	0.10%		
	邻苯二甲酸二烯丙酯 (DAP)	-	N.D. (DL=0.01)	
美国 CPSIA/HR 4040《消费品安全加强法》		<12 岁且不能放入口的玩具	<12 岁且能放入口的玩具	儿童护理品
	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	0.1%	0.1%	0.1%
	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	0.1%	0.1%	0.1%
	邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)	0.1%	0.1%	0.1%
	邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	-	0.1%	0.1%
	邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)	-	0.1%	0.1%
	邻苯二甲酸二辛酯 (DNOP)	-	0.1%	0.1%
美国加利福尼亚 Proposition 65 号提案	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	每种含量不得超过0.1%		
	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)			
	邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)			
	邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)			
	邻苯二甲酸正二己酯 (DnHP)			
美国加利福尼亚 AB1108 法案		所有玩具或儿童护理品	3岁以下儿童并且可被放入口中的所有玩具或儿童护理品	
	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	总和不得超过0.1%	总和不得超过0.1%	
	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)			
	邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)			
	邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	-		
	邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)	-		
	邻苯二甲酸二辛酯 (DNOP)	-		
加拿大 CHPA		乙烯基玩具和儿童护理用品	<4 岁可入口的软性乙烯基玩具和儿童护理产品	
	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	0.1%	-	
	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	0.1%	-	
	邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)	0.1%	-	

国家	限制条件限量		
加拿大 CHPA	邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	-	0.1%
	邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)	-	0.1%
	邻苯二甲酸二辛酯 (DNOP)	-	0.1%
澳大利亚 消费者保 护法令	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	永久性禁止在适合 36 个月内儿童使用的产品或可接触的物品上使用 DEHP，其浓度含量不得超过 1%	
阿根廷		所有玩具或儿童护 理品	所有可被放入口中的玩具或 儿童护理品
	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	总和不得超过 0.1%	总和不得超过0.1%
	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)		
	邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)		
	邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	-	
	邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)	-	
	邻苯二甲酸二辛酯 (DNOP)	-	
巴西		所有乙烯基材料的 玩具	适用于3 岁以下儿童的所有 乙烯基材料的玩具
	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	0.1%	0.1%
	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	0.1%	0.1%
	邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)	0.1%	0.1%
	邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	-	0.1%
	邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)	-	0.1%
	邻苯二甲酸二辛酯 (DNOP)	-	0.1%
日本		玩具中的可塑性材 料	玩具可塑性材料中意图放入 口中的部件
	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	0.1%	-
	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	0.1%	-
	邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)	0.1%	-
	邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	-	0.1%
	邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)	-	0.1%
	邻苯二甲酸二辛酯 (DNOP)	-	0.1%
中国《玩具	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	总和不超过0.1%	

国家	限制条件限量		
用涂层中有 害物质限 量》	邻苯二甲酸二丁酯（DBP）	总和不超过0.1%	
	邻苯二甲酸丁苄酯（BBP）		
	邻苯二甲酸二异壬酯（DINP）	总和不超过0.1%	
	邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP）		
	邻苯二甲酸二辛酯（DNOP）		
新加坡 消 费者保护 法规		玩具和儿童护理品 的可塑性材料	玩具和儿童护理品的可被放 入口中的塑料材料
	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯（DEHP）	0.1%	-
	邻苯二甲酸二丁酯（DBP）	0.1%	-
	邻苯二甲酸丁苄酯（BBP）	0.1%	-
	邻苯二甲酸二异壬酯（DINP）	-	0.1%
	邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP）	-	0.1%
	邻苯二甲酸二辛酯（DNOP）	-	0.1%

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

美国测定 PAEs 的 EPA 方法有：EPA 506、EPA 606、EPA 525.2、EPA 625、EPA 8061A 和 EPA 8270E，还有欧盟方法 ISO 18856:2004，具体测试方法和方法检出限详见表 4 和表 5。

表 4 主要国家、地区及国际组织 PAEs 测试方法比较

标准方法名称	适用范围	前处理方法	净化措施	检测方法
饮用水中酞酸酯测定（EPA 506）	饮用水	液液萃取：1 L 水样中加入 50 g 氯化钠，分别用 60 mL 二氯甲烷萃取 2 次，再用 40 mL 正己烷萃取 1 次，合并 3 次萃取溶液，浓缩到 5 mL，然后氮吹到 1.0 mL 或更少。 固相萃取：C ₁₈ 盘/C ₁₈ 小柱，用乙腈或二氯甲烷洗脱，氮吹到 1.0 mL 或更少。	一般不需要净化，仅用无水硫酸钠除水即可，如有需要，用硅酸镁或氧化铝小柱净化	GC-PID
市政工业废水中酞酸酯测定（EPA 606）	市政工业废水	液液萃取：1 L 水样，分别用 60 mL 二氯甲烷萃取 3 次，合并 3 次萃取溶液，用正己烷作溶剂转换，定容到 10 mL 或更少。	硅酸镁或氧化铝小柱净化	GC-ECD
饮用水中有机物的测定（EPA 525.2）	饮用水、水源水	固相萃取：1 L 水样中加 5 mL 甲醇，通过 C ₁₈ 盘或柱，用 1:1 的乙酸乙酯和二氯甲烷混合溶液洗脱，干燥，氮吹浓缩，定容到 0.5 mL~1 mL。	-	GC-MSD
市政工业废水中半挥发性有机物测定（EPA	市政工业废水中半挥发性有	液液萃取：1 L 水样中加入替代物，调 pH >11，分别用 60 mL 二氯甲烷萃取 3 次，合并 3 次萃取溶液，调节 pH <2，再用二氯	-	GC-MSD

标准方法名称	适用范围	前处理方法	净化措施	检测方法
625)	机物	甲烷萃取 3 次，合并萃取液，浓缩定容至 1.0 mL。		
GC-ECD 法测定酞酸酯类化合物 (EPA 8061A)	水和不同基体的固体物，包括地表水、沥出液、污泥、土壤和沉积物	液液萃取：1 L 水样调节 pH 值为 5~7，加入替代物后分别用 60 mL 二氯甲烷萃取 3 次，收集溶液浓缩并置换成正己烷后，定容（3510 方法）； 固相萃取：选择用含 C ₁₈ -硅键合的滤膜过滤水中固体颗粒，用乙腈洗脱滤膜，并用二氯甲烷进行置换（3535 方法）。	硅酸镁或氧化铝小柱净化，GPC 净化	GC-ECD
气相色谱-质谱法分析半挥发性有机物 (EPA 8270E)	多种类型的固废基体、土壤、空气取样媒介及水样制备的萃取物	液液萃取：取 1 L 水样，加入替代物，调节 pH<2，分别用 60 mL 二氯甲烷萃取 3 次，然后调节水体 pH>11，再用 60 mL 二氯甲烷萃取 3 次，KD 浓缩，氮吹。 固相萃取：取 1 L 水样，加入替代物和甲醇，调节 pH 值为 5~7，分别用 20 mL 二氯甲烷、10 mL 丙酮、20 mL 甲醇活化固相萃取盘，加 20 mL 纯水，然后上样，加入 5 mL 丙酮清洗固相萃取盘，分 2 次各加入 15 mL 二氯甲烷洗脱固相萃取盘，收集洗脱液，浓缩，定容。	硅酸镁或氧化铝小柱净化、GPC 净化	GC-MSD
水质 气相色谱/质谱法测定邻苯二甲酸酯 (ISO 18856:2004)	地表水和废水	250 mL 样品，以 2 mL/min~10 mL/min 流速通过 RP-C ₁₈ 小柱，小柱氮吹 5 min，常压下加入 2 mL 内标溶液，抽真空，收集溶液。	废水用氧化铝小柱净化	GC-MSD

表 5 EPA 方法中 PAEs 检出限

标准方法名称	目标化合物检出限 (μg/L)					
	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
饮用水中酞酸酯测定 (EPA 506)	1.14	0.84	1.23	2.67	2.25	6.42
市政工业废水中酞酸酯测定 (EPA 606)	0.29	0.49	0.36	0.34	3.0	0.29
饮用水中有机物的测定 (萃取柱) (EPA 525.2)	0.025	0.17	0.89	0.25	1.3	-
饮用水中有机物的测定 (萃取盘) (EPA 525.2)	0.14	0.20	0.59	0.13	0.46	-
市政工业废水中半挥发性有机物测定 (EPA 625)	23.2	26.5	16.7	23.4	41.1	31.4
GC-ECD 法测定酞酸酯类化合物 (EPA 8061A)	0.640	0.250	0.330	0.042	0.270	0.049
气相色谱-质谱法分析半挥发性有机物 (EPA 8270E)	10	10	10	10	10	10

3.2 国内相关分析方法研究

目前国内水中 PAEs 分析标准主要有《水质 邻苯二甲酸二甲（二丁、二辛）酯液相色谱

谱法》(HJ/T 72-2001)、《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分：有机物指标》(GB/T 5750.8-2023)、《气相色谱法测定水中酞酸酯类化合物》(SL 464-2009)、《水和废水监测分析方法》(第四版增补版)中“邻苯二甲酸酯类”《海洋环境中邻苯二甲酸酯类的测定 气相色谱-质谱法》(HY/T 179-2015)和《水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》(HJ 1242-2022)，具体测试方法和方法检出限详见表 6 和表 7。

表 6 国内 PAEs 测试方法比较

标准方法名称	适用范围	前处理方法	净化措施	检测方法
《水质 邻苯二甲酸二甲(二丁、二辛)酯液相色谱法》(HJ/T 72-2001)	水和废水	液液萃取: 100 mL 样品, 分别用 10 mL 正己烷萃取 2 次, 合并后浓缩到 1 mL。	-	HPLC-UV
《气相色谱法测定水中酞酸酯类化合物》(SL 464-2009)	地表水、地下水和生活饮用水	液液萃取: 取 1 L 水样(视浓度而定), 加入回收率指示物, 分别用 60 mL 二氯甲烷萃取 3 次, 脱水, 浓缩, 溶剂转换为正己烷, 定容到 1 mL。	-	GC-ECD
		固相萃取: 取 1 L 水样(视浓度而定), 过滤水样, 加入回收率指示物, 经 C ₁₈ /HLB 固相萃取柱富集, 用二氯甲烷、二氯甲烷/乙酸乙酯溶液清洗萃取柱, 脱水, 浓缩, 溶剂转换为正己烷, 定容到 1 mL。		
《水和废水监测分析方法》(第四版增补版)中“邻苯二甲酸酯类”	水和废水	液液萃取: 100 mL 样品, 分别用 10 mL 正己烷萃取 2 次, 合并后浓缩到 1 mL。	-	HPLC-UV
		固相萃取: 水样经 XAD-2 树脂吸附后, 用甲醚和乙腈混合溶液洗脱, K-D 浓缩、定容。	-	HPLC-UV
		液液萃取: 100 mL 水样中加入 5.0 mL 正己烷、加入内标和回收率指示物溶液, 萃取后直接供 GC-MS 分析。	-	GC-MSD
《海洋环境中邻苯二甲酸酯类的测定 气相色谱-质谱法》(HY/T 179-2015)	海水、沉积物、生物体	固相萃取: 水样经玻璃纤维滤膜过滤后, 取 500 mL 样品, 经 C ₁₈ 柱萃取, 用 15 mL 乙酸乙酯洗脱, 脱水后, 氮吹浓缩至 1 mL。	硅胶、硅酸镁	GC-MSD
《水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》(HJ 1242-2022)	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	液液萃取: 乙腈萃取: 10.0 mL 样品中加入内标、4 g 氯化钠和 5.00 mL 乙腈, 涡旋均匀 1 min, 取上清液过滤待测。 正己烷萃取: 混匀后的 100 mL 样品中加入内标和 5 g 氯化钠, 取 2.00 mL 正己烷用磁力搅拌 15 min, 取上清液过滤待测。	-	LC-MS-MS
《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分：有机物指标》(GB/T 5750.8-2023)	生活饮用水	固相萃取: 水样 pH 值调至 <2, 1 L 样品通过经活化的以聚甲基丙烯酸酯-苯乙烯为吸附剂的固相萃取柱吸附, 脱水干燥后依次用 3 mL 乙酸乙酯、二氯甲烷和甲醇洗脱并收集, 经脱水、浓缩定容至 1 mL。	-	GC-MSD

表 7 国内标准方法中 PAEs 检出限

标准方法名称		目标化合物检出限 (μg/L)					
		DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
《水质 邻苯二甲酸二甲(二丁、二辛)酯液相色谱法》(HJ/T 72-2001)		0.1	-	0.1	-	-	0.2
《气相色谱法测定水中酞酸酯类化合物》(SL 464-2009)	液液萃取法	0.27	0.36	0.59	0.33	0.62	0.44
	C ₁₈ 固相萃取	0.23	0.21	0.92	0.30	0.82	0.39
	HLB 固相萃取	0.06	0.10	0.24	0.15	0.11	0.07
《水和废水监测分析方法》(第四版增补版)中“邻苯二甲酸酯类”	液相色谱法	0.1	-	0.1	-	-	0.2
	固相吸附 HPLC 法	6.0	1.6	4.5	5.8	1.8	1.5
	GC-MS 法	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1
《海洋环境中邻苯二甲酸酯类的测定 气相色谱-质谱法》(HY/T 179-2015)		0.37×10^{-3}	0.27×10^{-3}	0.06×10^{-3}	0.53×10^{-3}	0.14×10^{-3}	1.06×10^{-3}
《水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》(HJ 1242-2022)	乙腈萃取	0.9	1	9	0.8	7	0.9
	正己烷萃取	-	-	0.4	-	0.3	-
《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分: 有机物指标》(GB/T 5750.8-2023)	-	-	-	-	-	0.41	-

3.3 文献资料研究

目前,国内外文献资料中有记载的水中 PAEs 前处理方式包括传统的液液萃取;新兴的液液微萃取法,包括单滴微萃取、中空纤维液-液微萃取、分散液-液微萃取、固化漂浮有机微滴微萃取^[4]、浊点萃取、同时蒸馏萃取、固相萃取和基于固相萃取的固相膜萃取、固相微萃取及搅拌棒萃取和溶剂浮选等。主要分析方法有气相色谱法(GC)、液相色谱法(HPLC)、气相色谱-质谱法(GC-MS)、液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)^[5],也有用紫外分光光度法和荧光光度法进行测定的^[6],定性和定量能力均较弱的分光光度法实用价值不大。

王亚洁等^[7]将 30 mL 二氯甲烷、500 mL 水样置于 1 L 分液漏斗中振荡混匀,静置处理,分离出下层液体。用 30 mL 二氯甲烷再次萃取分离液,合并两次的萃取液。加入 6 g 无水硫

酸钠进行脱水处理,静置 30 min,浓缩至 1 mL,用带氢火焰离子化检测器的气相色谱仪测试,方法对 16 种 PAEs 的检出限为 0.11 $\mu\text{g/L}$ ~8.5 $\mu\text{g/L}$,水样中 PAEs 的加标回收率为 91%~119%,RSD 为 1.34%~7.52% ($n=8$)。谭炯等^[8]取 500 mL 经 0.45 μm 滤膜过滤的水样,用 40 mL 二氯甲烷振荡萃取 10 min,再分别用 30 mL 二氯甲烷萃取 2 次,萃取液过无水硫酸钠,收集三次的萃取液于浓缩瓶中,旋蒸浓缩至 10 mL,接着通过氧化铝层析柱,用正己烷淋洗,将淋洗液浓缩至干,用甲醇定容至 10 mL,用 HPLC 进行测试,流动相为甲醇/水(95:5),检测器为二极管阵列检测器。方法对水样中的 DMP、DBP 和 DNOP 线性范围为 0.5 mg/L ~15 mg/L ,RSD<6.6%,检测限分别为 0.42 $\mu\text{g/L}$ 、1.30 $\mu\text{g/L}$ 、1.33 $\mu\text{g/L}$,加标回收率为 78.4%~98.6%。杜娴^[9]等用液液萃取方式富集 PAEs,1 L 水经 0.45 μm 玻璃纤维滤膜过滤后,用 90 mL 二氯甲烷分 3 次萃取后合并萃取液,浓缩到 2 mL 左右,用正己烷溶剂替换,定容到 0.5 mL,用 GC-MS 外标定量,5 种 PAEs 最低检出限为 0.03 ng/L ~0.40 ng/L ,加标回收率在 86.1% (DMP)~96.6% (DBP)。章勇等^[10]用纯水 (0.1%甲酸)-乙腈为流动相,采用直接进样超高效液相色谱/三重四极杆串联质谱法测定水中的 6 种 PAEs,通过在液相色谱系统中装入吸附分配柱解决系统干扰问题,6 种 PAEs 的线性范围为 2.0 $\mu\text{g/L}$ ~100.0 $\mu\text{g/L}$,检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$ ~0.5 $\mu\text{g/L}$ ($n=7$),加标回收率为 84.3%~102%,RSD 为 1.0%~8.7%。

李敏霞等^[11]运用单液滴液相微萃取-气相色谱法测定水样中 5 种 PAEs (DMP、DEP、DBP、DEHP、DNOP),取水样 10 mL,优化选择 24 μL 甲苯为萃取剂,在 50 $^{\circ}\text{C}$ 、搅拌速率 175 r/min 下萃取 30 min,5 种 PAEs 最大富集倍数可达 367,检出限在 0.037 $\mu\text{g/L}$ ~0.23 $\mu\text{g/L}$ 之间。杨健等^[12]以 1-丁基-3-甲基咪唑六氟化磷盐 ([BMIm]⁺PF₆⁻) 为萃取剂,十二醇为支撑膜相,研究了中空纤维膜液相微萃取结合高效液相色谱测定水中 4 种 PAEs 的方法,检出限为 1.67 ng/mL ~7.38 ng/mL 。吴翠琴等^[13]建立了悬浮固化分散液液相微萃取结合高效液相色谱法,以十二烷醇作为萃取溶剂,样品经离心和冷冻后,固化的十二烷醇固体漂浮在水面可直接取出,6 种 PAEs 的检出限 0.3 $\mu\text{g/L}$ ~0.6 $\mu\text{g/L}$ 。Farahania 等^[14]利用分散液相微萃取技术,选取 9.5 μL 氯苯萃取剂,0.5 mL 丙酮分散剂,提取水中 6 种 PAEs (DMP、DAP、BBP、DCHP、DNOP、DBP),富集倍数在 681~889 之间。Wang 等^[15]选用 Triton X-114 为浊点萃取剂,当样品为 10 mL 时,0.25%萃取剂和 0.4 mol/L Na₂SO₄ 条件下,45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴萃取 60 min,HPLC-UV 检测,3 种 PAEs (DEP、DEHP、DCP) 最低检出限<2.5 $\mu\text{g/L}$ 。周益奇等^[16]利用蒸馏萃取富集污水中 6 种 PAEs (DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DNOP),GC-MS 定性定量分析,当 pH=2.0, $\rho(\text{NaCl})=5.0 \text{ g/L}$ 时提取 2.5 h,PAEs 具有较好的回收率 (98%~105%),但是 SDE 操作时间较长,不利于快速分析。

林兴桃等^[17]采用 HLB 小柱,洗脱条件为 V (甲醇):V (乙醚)=1:19,洗脱速率为 1.0 mL/min,洗脱体积为 9 mL,8 种 PAEs 回收率为 84.1%~115.0%。戴树桂等^[18]用 C₁₈ 键合硅胶固相萃取膜,研究环境水样中的 PAEs 的固相膜萃取方法,结果表明,4 种 PAEs 膜萃取回收率均高于 85%。张泽明等^[19]选用以聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 为萃取层的固相微萃取探针插入海水样品中对 8 种 PAEs 进行萃取,该方法无需溶剂,将探针插入 GC-MS 进样,进行直接检测,检出限为 0.04 ng ~0.32 ng 。高晨晨等^[20]构建并优化了搅拌棒吸附萃取-气相色谱-质谱联用测定 6 种 PAEs 的方法并用于海水中 PAEs 的检测,检出限在 0.25 ng/L ~174.42 ng/L 。Guo 等^[21]以正己烷为浮选液,优化水样 pH 值为 7,N₂ 流速=70 mL/min 浮选 70 min

萃取水中 PAEs, HPLC 检测, PAEs 最低检出限在 0.001 $\mu\text{g/L}$ ~0.225 $\mu\text{g/L}$ 之间, 优于液液萃取效果。

除此之外, 在涂层材料、吸附材料上有许多创新性探索, 如构建基于 2,4,6-三苯氧基-1,3,5-苯的共价有机框架材料被用作固相微萃取的涂层^[22]、开发苯基功能化纤维状磁性介孔氧化硅 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{KCC-1}$) 材料为吸附剂^[23]、合成 3D 磁性多孔 N-Co@碳骨架杂化物作为吸附剂^[24]等。

3.4 本方法与国内外分析方法的关系

水质邻苯二甲酸酯类样品的采集按照《海洋监测规范 第3部分》(GB 17378.3-2007)、《污水监测技术规范》(HJ 91.1-2019)、《地表水环境质量监测技术规范》(HJ 91.2-2022)、《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2020)和《近岸海域环境监测技术规范第三部分 近岸海域水质监测》(HJ 442.3-2020)的相关规定执行。水质采集容器和固定剂要求参考 HJ 493-2009、HJ 91.1-2019; 样品保存条件参考 HJ 1242-2022; 萃取液保存条件参照 SL 464-2009 方法; 液液萃取前处理方法与 EPA 606、EPA 8061A 和 SL 464-2009 基本相同, 增加了添加氯化钠步骤, 氯化钠的添加量为通过验证后确定; 国内现有水中邻苯二甲酸酯类测定标准除 HY/T 179-2015 方法中对生物质样品净化用到硅酸镁外, 其他标准均未涉及净化, 实际操作中发现背景干扰低的样品萃取液可不经净化, 浓缩定容后直接测定, 但是工业废水等样品干扰较多, 需采用硅酸镁柱进行净化, 净化方法参考 EPA 3620 C 和 HJ 834-2017 附录 B.1。本方法与国内相关标准的联系与区别见表 8。

表 8 本方法与国内相关标准联系与区别

项目	本方法	HJ 1242-2022	SL 464-2009	HJ/T 72-2001	HY/T 179-2015	GB/T 5750.8-2023	EPA 3620 C
方法名称	水质 6种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱法	水质 6种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法	气相色谱法测定水中酞酸酯类化合物	水质 邻苯二甲酸二甲（二丁、二辛）酯液相色谱法	海洋环境中邻苯二甲酸酯类的测定 气相色谱-质谱法	邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯 固相萃取气相色谱质谱法	硅酸镁净化
适用范围	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	地表水、地下水和生活饮用水	水和废水	海洋环境中海水、沉积物及生物体	生活饮用水	-
目标物质	DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DNOP	DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DNOP	DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DNOP	DMP、DBP、DNOP	DMP、DEP、DPRP、DiBP、DAP、DHXP、DHPP、DBP、BBP、DCHP、DEHP、DnOP、DiNP、DiDP、DDCP、DUP	DEHP	-
检出限	DMP、DEP、BBP、DBP：0.3 µg/L； DEHP、DNOP：0.4 µg/L	乙腈萃取： DMP：0.9 µg/L、 DEP：1 µg/L、 BBP：0.8 µg/L、 DBP：9 µg/L、 DEHP：7 µg/L； DNOP：0.9 µg/L； 正己烷萃取： DBP：0.4 µg/L、 DEHP：0.3 µg/L	DMP：0.27 µg/L、 DEP：0.36µg/L、 BBP：0.59 µg/L、 DBP：0.33 µg/L、 DEHP：0.62 µg/L、 DNOP：0.44 µg/L	DMP、DBP均为 0.1 µg/L；DNOP： 0.2 µg/L	DMP：0.37 ng/L、DEP：0.27 ng/L、DPRP：0.18 ng/L、DiBP：0.12 ng/L、DBP：0.06 ng/L、DAP：1.44 ng/L、DHXP：0.47 ng/L、BBP：0.53 ng/L、DEHP：0.14 ng/L、DHPP：0.46 ng/L、DCHP：1.29 ng/L、DNOP：1.06 ng/L、DiNP：4.82 ng/L、DiDP&DDCP：5.17 ng/L、DUP：1.21 ng/L	DEHP：0.41 µg/L	-

项目	本方法	HJ 1242-2022	SL 464-2009	HJ/T 72-2001	HY/T 179-2015	GB/T 5750.8-2023	EPA 3620 C
样品采集与保存	样品的采集按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定执行。 将水样 pH 值调节至 5~7，样品于 4℃ 以下冷藏、避光保存，5 d 内完成萃取，21 d 内完成分析。	样品的采集按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定执行。 将水样 pH 值调节至 5~7，样品于 4℃ 以下冷藏、避光保存，5 d 内完成萃取，14 d 内完成分析。	采样时不应用水样淋洗瓶子。如果水样中含余氯等氧化性物质，应先往每升水样中加 50 mg 硫代硫酸钠，待完全溶解后，向水样中加入盐酸，使水 pH<2。样品于 4℃ 以下密封冷藏、避光保存，7 d 内完成萃取，40 d 内完成分析。	在灌瓶前需用采样的水将采样瓶冲洗 3 次。 将水样 pH 值调节至 7.0 左右，样品于 0℃~4℃ 以下冷藏、避光保存，7 d 内完成萃取，30 d 内完成分析。	采集表层水样，装于预先处理过的样品瓶中，采样时用水样荡洗样品 3 次。样品采集完毕，用玻璃纤维滤膜过滤，冷藏保存。	采集 2.5 L 水样于棕色样品瓶，每升水样中加入约 100 mg 抗坏血酸，混合摇匀，以去除余氯。封好样品瓶，0℃~4℃ 冷藏保存，保存时间为 24 h。萃取液装于密闭玻璃瓶中，0℃~4℃ 冷藏、密封、避光保存，2 d 内完成分析。吸附水样后的小柱，若不能及时洗脱，可在室温下短期保存，一般不超过 10 d，最好在 0℃ 以下低温保存。	-
前处理方法	液液萃取：取 1 L 水样，加入 30 g 氯化钠，用 60 mL 二氯甲烷振摇萃取，收集有机相，重复上述操作 1~2 次，合并有机相，加入 3 mL 正己烷后浓缩，用正己烷。	液液萃取：乙腈萃取：10.0 mL 样品中加入内标、4 g 氯化钠和 5.00 mL 乙腈，涡旋均匀 1 min，取上清液过滤待测。 正己烷萃取：混匀后的 100 mL 样品中加入内标和 5 g 氯化钠，取 2.00 mL 正己烷用磁力搅拌 15 min，取上清液过滤待测。	液液萃取：取 1 L 水样（视浓度而定），加入回收率指示物，分别用 60 mL 二氯甲烷萃取 3 次，脱水，浓缩，溶剂转换为正己烷，定容到 1 mL。	液液萃取：100 mL 样品，分别用 10 mL 正己烷萃取 2 次，合并后浓缩到 1 mL。	固相萃取：水样经玻璃纤维滤膜过滤后，取 500 mL 样品，经 C ₁₈ 柱萃取，用 10 mL 超纯水洗涤固相萃取柱后用 15 mL 乙酸乙酯洗脱，脱水离心后取上清液，氮吹浓缩至干，用内标使用液定容 1 mL。	量取 1 L 样品，加入内标和回收率指示物，以约 15 mL/min 的流速过固相萃取柱，固相萃取柱脱水干燥后，依次用 3 mL 酸乙酯、3 mL 二氯甲烷、1.5 mL 甲醇通过固相萃取柱洗脱，每种溶剂洗脱时浸泡吸附剂 10 min 至 15 min，合并。	-

项目	本方法	HJ 1242-2022	SL 464-2009	HJ/T 72-2001	HY/T 179-2015	GB/T 5750.8-2023	EPA 3620 C
前处理方法	定容至 5.0 mL。					洗脱液，除水后浓缩，用乙酸乙酯定容至 1 mL。	
净化措施	硅酸镁	-	-	-	硅胶、硅酸镁	-	硅酸镁
检测方法	GC-FID	LC-MS-MS	GC-ECD	HPLC-UV	GC-MSD	GC-MSD	-
色谱柱	柱1（分析柱）：5%-苯基-95%甲基聚硅氧烷柱，30 m × 0.32 mm × 0.25 μm 或相似色谱柱； 柱2（验证柱）：（14%氰丙基-苯基）-86%甲基聚硅氧烷，30 m × 0.32 mm × 0.25 μm。	液相色谱柱	柱1（分析柱）：5%-苯基-95%甲基聚硅氧烷柱，30 m × 0.32 mm × 0.25 μm 或相似色谱柱； 柱2（辅助柱）：100%聚二甲基硅氧烷柱，30 m × 0.32 mm × 0.25 μm 或相似色谱。	液相色谱柱	中等极性毛细管柱：35%苯基-65%甲基聚硅氧烷，30 m × 0.25 mm × 0.25 μm。	DB-5 MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱，或其他等效色谱柱。	-
进样方式/进样量	不分流，1.0 μL	乙腈萃取：5 μL； 正己烷萃取：10 μL	不分流，1 μL	10 μL	不分流，1 μL	不分流	-
定性、定量方法	保留时间定性，外标法定量。	MS定性，内标法定量。	保留时间定性，外标法定量。	单点外标峰高或峰面积。	MS定性，内标法定量。	MS定性，内标法定量。	-

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

(1) 环境监测分析方法标准的制订符合《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环法规〔2020〕4号)和《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的要求。

(2) 方法的检出限满足《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)、《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)、《城市供水水质》(CJ/T 206-2005)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)、《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)和《城市污水再生利用 地下水回灌水质》(GB/T 19772-2005)的要求,各目标化合物检出限拟低于1/10排放标准规定值:DEP 0.03 mg/L、DBP 0.3 µg/L、DEHP 0.8 µg/L。

(3) 方法准确可靠,各项方法特性指标与SL 464-2009 液液萃取法、EPA 606、GB/T 5750.8-2023大致相当,严于EPA 506、EPA 625和EPA 8270E。

(4) 方法操作步骤常规,使用的试剂材料和仪器设备常见,采用4家不同品牌的国内外气相色谱仪进行验证,使方法具有普遍适用性,易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

开展的主要关键技术问题如下:

(1) 气相色谱仪器内部空白干扰问题。

(2) 实验过程空白控制问题。

(3) 前处理的选择:编制组分别研究了液液萃取、全自动固相萃取柱和固相萃取膜、非全自动固相萃取柱和固相萃取膜技术。经研究,为满足检出限需求,需要富集大体积水样,而实际水体中含有一定量的颗粒物,固相萃取易发生堵塞,导致萃取过程无法完成,无法满足实际水样1 L的上样要求,详见8.1和8.2,因此编制组最终采用液液萃取法作为前处理方法。

(4) 检测器的选择:编制组分别研究了GC-FID和GC-MSD两种检测器上PAEs的测定效果,由于正在制订中的半挥发性有机物GC-MSD标准中已包含了本方法中的6种目标化合物,2020年10月,生态环境部生态环境监测司在北京组织召开标准结题论证会,专家组建议取消GC-MSD方法,因此最终采用GC-FID作为标准方法。

(5) 技术路线图:标准编制组根据开题论证报告的建议,结合美国环保署US EPA 506、606、525.2、3620C、8061A和8270E方法,国际标准化组织ISO 18856:2004方法,以及GB/T 5750.8-2023、SL 464-2009、HJ 869-2017、GB 17378.3-2007、HJ 91.1-2019、HJ 91.2-2022、HJ 164-2020、HJ 442.3-2020和HJ 1242-2022方法,完善了本方法的技术路线,见图1。主要内容包括:水样的采集、保存和运输方式的确定;液液萃取法取样量的确定、pH值调节、萃取溶剂的选择、氯化钠添加量的确定;固相萃取柱/膜的选择、pH值调节、上样速率控制、洗脱溶剂的选择;浓缩方式的选择;净化方式的选择;气相色谱分析条件的确定;定性和定量方法研究;干扰去除;方法的特性指标、质量控制和

质量保证措施研究等。

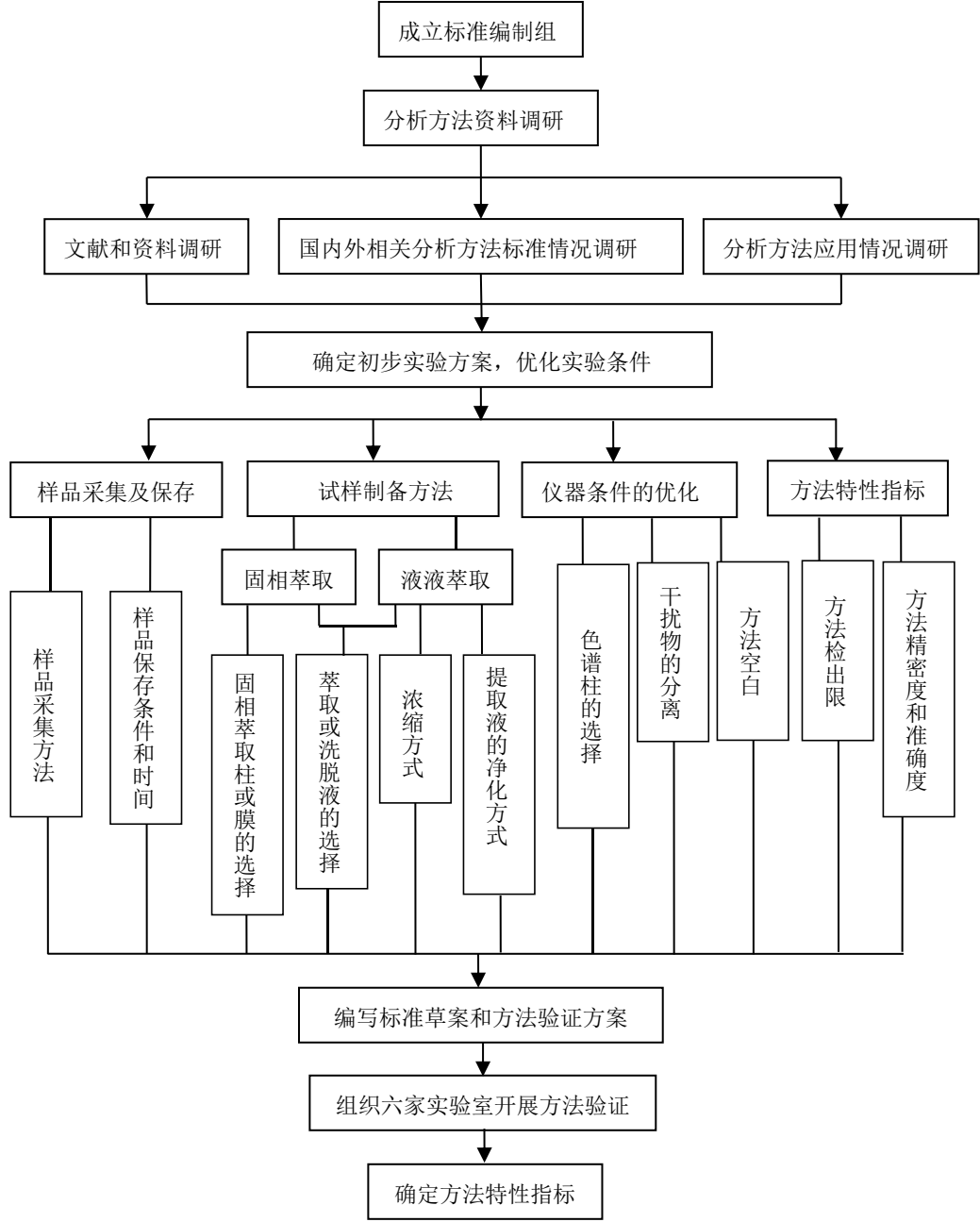


图 1 本方法制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

(1) 方法标准适用的环境要素、被测目标化合物

本方法拟满足地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水的测定，并通过实际样品的验证试验证明适用性。

(2) 确定目标化合物种类的依据和理由

我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)给出了 DBP 和 DEHP 的控制标准,《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)给出了 DEP、DBP 和 DEHP 的控制标准,《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)给出了 DBP 和 DEHP 的控制标准,《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)和《城市供水水质》(CJ/T 206-2005)只给出了 DEHP 的控制标准,《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)给出了 DEP、DBP 和 DEHP 控制标准,《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)给出了 DBP 和 DNOP 限值,标准编制组所提出的 6 种目标化合物 DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP 和 DNOP,已能够满足现有生态环境标准要求。2013 年 7 月,原环境保护部科技标准司组织召开了开题论证,经开题论证会专家组论证委员质询、讨论,同意编制组所确定的目标化合物。

(3) 标准拟达到的特性指标要求

本方法中各目标化合物拟达到的检出限指标如下: DEP 低于 0.03 mg/L、DBP 低于 0.3 µg/L, DEHP 低于 0.8 µg/L, 其余各目标化合物的检出限均达到 0.002 mg/L 以下。

本方法平行样相对偏差拟在±25%以内,基质加标回收率范围在 70%~130%之间。空白能够得到稳定控制,不超过测定下限。

5.2 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。

5.3 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。

5.3.1 实验用水:取 1 L 新制备的纯水于分液漏斗中,加 100 mL 二氯甲烷,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。

本标准所用空白水样均为实验用水。

5.3.2 二氯甲烷(CH₂Cl₂):色谱纯。

5.3.3 正己烷(C₆H₁₄):色谱纯。

5.3.4 乙醚((C₂H₅)₂O):色谱纯。

5.3.5 盐酸(HCl):ρ(HCl)=1.19 g/mL,优级纯。

5.3.6 盐酸溶液:盐酸(5.3.5)和实验用水(5.3.1)按 1:1 体积比混合。

5.3.7 氢氧化钠(NaOH):优级纯。

5.3.8 氢氧化钠溶液:ρ(NaOH)=0.4 g/mL。

称取 40 g 氢氧化钠(5.3.7)溶于 100 mL 实验用水(5.3.1)中。

5.3.9 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(5.3.19)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(5.3.2)洗涤 2 次。(参照 EPA 80 61A、HJ 1242-2022)

5.3.10 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(5.3.19)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（5.3.2）洗涤 2 次。（参照 EPA 8061A、HJ 1242-2022）

5.3.11 乙醚-正己烷混合溶液。

用乙醚（5.3.4）和正己烷（5.3.3）按 1:3 体积比混合，临用现配。

5.3.12 邻苯二甲酸酯类化合物（PAEs）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。

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

准确移取适量 PAEs 标准贮备液（5.3.12）用正己烷稀释。参照 HJ 1242-2022，可于 4℃ 以下冷藏，密封、避光保存，保存期为 60 d。同时，编制组对使用液的保存时间进行了验证。

针对浓度为 50.0 mg/L 的 6 种 PAEs 标准使用液在 4℃ 冷藏下进行保存对比实验，持续测定 3 个月，结果见表 9。由表 9 可知，当保存时间为 2 个月时，6 种目标化合物的浓度均未发生变化；当保存时间达到 3 个月时，6 种目标化合物的浓度仅为原始浓度的 80% 左右。因此，本方法确定 6 种 PAEs 标准使用液在 4℃ 以下冷藏的保存时间为 60 d。

表 9 4℃ 冷藏下标准使用液保存实验（ $n=3$ ）

化合物名称	目标化合物回收率（%）		
	1 个月	2 个月	3 个月
DMP	99.1	102	80.1
DEP	99.3	101	79.2
DBP	99.3	100	79.0
BBP	99.5	100	78.9
DEHP	99.0	100	78.8
DNOP	99.1	100	79.0

5.3.14 玻璃棉。

400℃ 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（5.3.2）洗涤 2 次。（参照 EPA 8061A）

5.3.15 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℃ 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（5.3.1）。振摇 10 min 以充分混合，密封，放置至少 2 h 后使用。

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

5.3.17 硅酸镁层析柱：在玻璃层析柱（5.3.16）底部填入玻璃棉（5.3.14），加入 10 g~20 g 活化后的硅酸镁（5.3.15），轻敲柱子以填实硅酸镁填料，并加入约 5 mm 的无水硫酸钠（5.3.10）至柱顶部，临用制备。

5.3.18 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。

5.3.19 铝箔。

使用前用二氯甲烷（5.3.2）洗涤 2 次。

5.3.20 载气：氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.3.21 燃气：氢气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.3.22 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。

5.4 仪器和设备

5.4.1 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（5.3.2）预洗，干燥后使用。

5.4.2 气相色谱仪

气相色谱仪应具有下述功能：配自动进样器；具有分流/不分流进样功能；具有程序升温功能，可在 50 °C~350 °C 温度区间内进行调节；具有氢火焰离子化检测器（FID）。

5.4.3 色谱柱

所选择色谱柱上色谱峰分离度应大于 1.5，无前延和拖尾现象。可采用双柱或者用 GC-MS 进行辅助定性。双柱定性一般会选用不同极性的色谱柱，利用不同极性对不同物质的分离差异来定性。编制组汇总了国内外有关检测方法标准中使用的色谱柱，见表 10。

表 10 国内外检测方法标准中使用的色谱柱汇总表

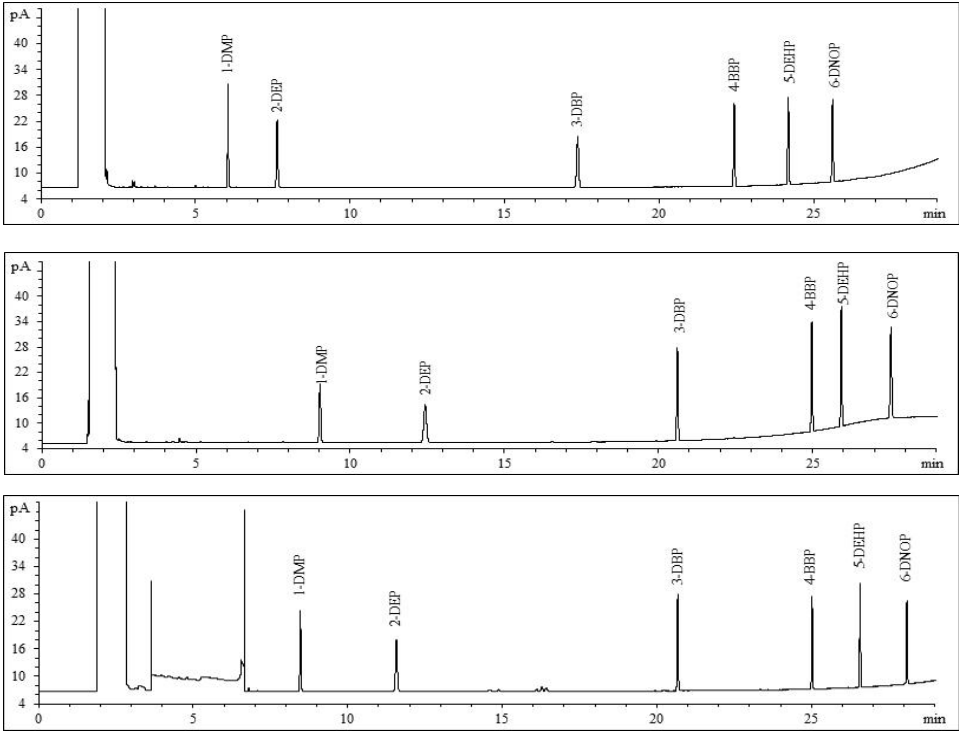
标准方法名称	色谱柱 1	色谱柱 2
美国环保局（USEPA）《饮用水中酞酸酯和己二酸酯测定》（EPA 506）	DB-5, 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m, 或其他等效色谱柱	DB-1, 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m 或其他等效色谱柱
美国环保局（USEPA）《市政工业废水酞酸酯测定》（EPA 606）	1.8 m $\times$ 4 mm 玻璃柱, 3%SP-2250/1.95% SP-2401 Supelcoport (100/120 目) 或其他等效色谱柱	1.8 m $\times$ 4 mm 玻璃柱, 3% OV-1 on Supelcoport (100/120 mesh) 或其他等效色谱柱。
美国环保局（USEPA）《市政工业废水有机物测定 基体/中性和酸性》（EPA 625）	中性物质: 1.8 m $\times$ 2 mm 玻璃柱, 3% SP-2250/ Supelcoport (100/120 目), 或其他等效色谱柱; 酸性物质: 1.8 m $\times$ 2 mm 玻璃柱, 1% SP-1240DA/Supelcoport (100/120 目), 或其他等效色谱柱	-
美国环保局（USEPA）《酞酸酯测定 GC/ECD 法》（EPA 8061A）	DB-5 或其他等效色谱柱, 30 m $\times$ 0.53 mm $\times$ 1.5 μ m	DB-1701, 30 m $\times$ 0.53 mm $\times$ 1.0 μ m, 或其他等效色谱柱
美国环保局（USEPA）《气质联用仪测试半挥发性有机化合物》（EPA 8270E）	DB-5 或其他等效色谱柱, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 1 μ m	-
欧盟《水质-邻苯二甲酸盐的测定 GC/MS 法》（EN ISO 18856:2004）	非极性交联毛细管柱, 30 m 长, 内径 ≤ 0.32 mm, 膜厚 0.10-0.50 μ m	-
《气相色谱法测定水中酞酸酯类化合物》（SL 464-2009）	5%苯基-甲基聚硅氧烷, 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m, 或其他等效色谱柱	100%聚二甲基硅氧烷, 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m, 或其他等效色谱柱
《水和废水监测分析方法》（第四版增补版）中《邻苯二甲酸酯和己二酸酯 气相色谱-质谱法》（C 类方法）	DB-1, 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m	-
《固定污染源废气 酞酸酯类的测定 气	5%苯基-95%二甲基聚硅氧烷, 30 m $\times$	35%苯基-65%二甲基聚

标准方法名称	色谱柱 1	色谱柱 2
相相色谱法》(HJ 869-2017)	0.25 mm × 0.25 μm	硅氧烷或 14%氰丙基苯基 86%二甲基聚硅氧烷, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 或其他等效色谱柱
《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分: 有机物指标》(GB/T 5750.8-2023)	DB-5MS 或其他等效色谱柱, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm	-

本方法参考《固定污染源废气 酞酸酯类的测定 气相色谱法》(HJ 869-2017)方法, 比较三种不同固定相的石英毛细管柱 (30 m×0.32 mm×0.25 μm), 包括:

- (1) 色谱柱 1: 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷, 非极性;
- (2) 色谱柱 2: (14%氰丙基-苯基)-86%甲基聚硅氧烷, 弱/中等极性;
- (3) 色谱柱 3: 35%苯基-65%甲基聚硅氧烷, 中等极性。

6 种 PAEs 在不同极性色谱柱上的色谱图见图 2, 6 种 PAEs 均能完全分离, 表 11 为 6 种 PAEs 在各色谱柱的保留时间。



上图——色谱柱 1; 中图——色谱柱 2; 下图——色谱柱 3。

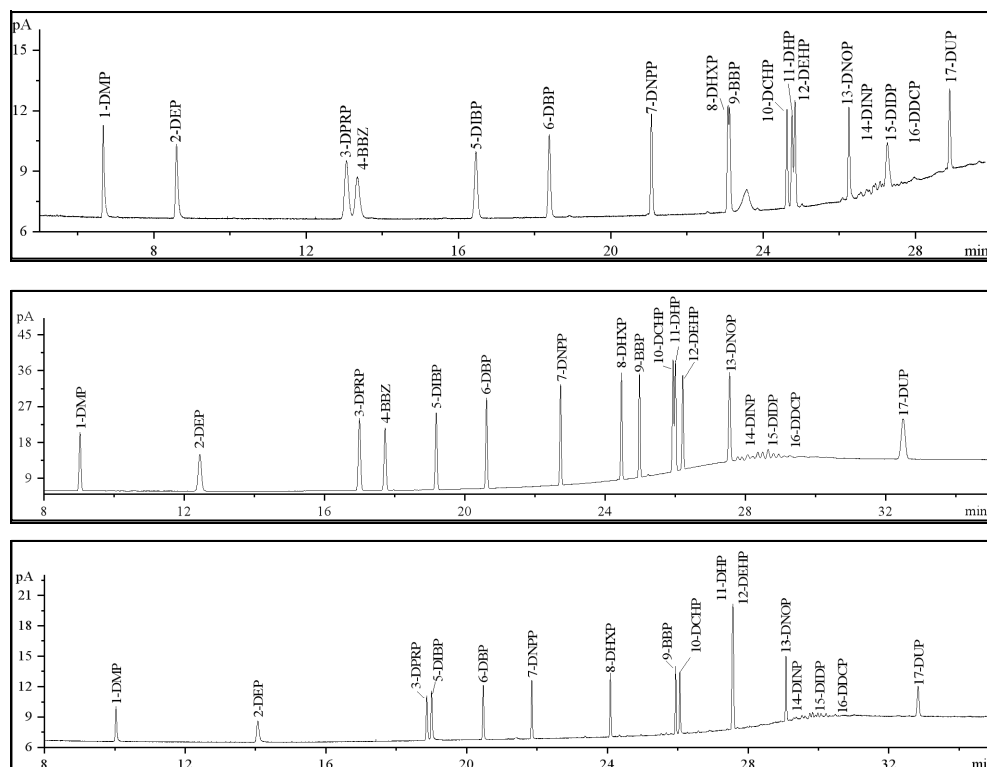
图 2 6 种邻苯二甲酸酯类标准色谱 (ρ=6.0 mg/L)

表 11 PAEs 在不同极性色谱柱上的保留时间

目标化合物名称	不同色谱柱保留时间 (min)		
	色谱柱 1	色谱柱 2	色谱柱 3
DMP	6.05	8.99	8.47
DEP	7.64	12.37	11.58
DBP	17.36	20.58	20.68

目标化合物名称	不同色谱柱保留时间 (min)		
	色谱柱 1	色谱柱 2	色谱柱 3
BBP	22.42	24.95	25.02
DEHP	24.17	25.91	26.58
DNOP	25.60	27.51	28.09

编制组采购市售 16 种 PAEs 有证标准溶液，考察其他邻苯二甲酸酯类在不同极性色谱柱上对 6 种目标化合物的干扰。在本方法色谱条件下分别进行测定，色谱图见图 3。



上图——色谱柱 1；中图——色谱柱 2；下图——色谱柱 3。

图 3 16 种邻苯二甲酸酯类标准色谱图 ($\rho=2.0 \text{ mg/L}$)

由图 3 可见，在 5%苯基-95%二甲基聚硅氧烷色谱柱上 BBP 与邻苯二甲酸二己酯 (DHXP)、DEHP 与邻苯二甲酸二庚酯 (DHP) 部分分离；(14%氰丙基-苯基)-86%甲基聚硅氧烷色谱柱上 6 种目标化合物均无干扰；35%苯基-65%甲基聚硅氧烷色谱柱上，BBP 与其他物质基本分离，而 DEHP 则与同系物完全重合。因此，(14%氰丙基-苯基)-86%甲基聚硅氧烷色谱柱对 16 种邻苯二甲酸酯类的分离性能最好，5%苯基-95%甲基聚硅氧烷色谱柱次之，35%苯基-65%甲基聚硅氧烷色谱柱分离度较弱。考虑到 (14%氰丙基-苯基)-86%甲基聚硅氧烷色谱柱最高使用温度仅为 280 °C/300 °C，在本方法条件下使用该色谱柱时，需升温至 280 °C 并保持 3 min，才能使 6 种目标化合物出峰完全。因此综合考虑色谱柱的使用寿命，本方法以 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷色谱柱为分析柱，(14%氰丙基-苯基)-86%甲基聚硅氧烷色谱柱为辅助定性柱，亦可采用气相色谱-质谱法确认。

- 5.4.4 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。
- 5.4.5 分液漏斗：2000 mL，具聚四氟乙烯活塞，不能使用润滑剂。
- 5.4.6 固相萃取装置：管路为聚四氟乙烯材质。
- 5.4.7 进样瓶：2 mL，玻璃材质，具聚四氟乙烯涂层隔垫。
- 5.4.8 容量瓶：5.0 mL，玻璃材质。
- 5.4.9 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 采样器皿的洗涤

1.5 L 以上采样瓶，具有聚四氟乙烯内衬螺旋盖的棕色玻璃瓶或棕色具塞磨口玻璃瓶，采样前采样瓶和瓶盖用二氯甲烷预洗，干燥后使用。

5.5.2 样品采集

按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定采集和运输样品。样品采集至棕色具塞磨口玻璃瓶或具有聚四氟乙烯内衬螺旋盖的棕色玻璃瓶中。采样前，不能用水样预洗采样瓶。水样应充满样品瓶，加盖密封，采样瓶用铝箔封口。

5.5.3 样品保存

5.5.3.1 光照和温度的影响

邻苯二甲酸酯类物质暴露于紫外光线时，会出现水中的光解反应，因此样品选择避光保存。编制组首先考察了温度对样品保存的影响。取自来水水样（使用 Palintest RW7 余氯分析仪测定，余氯测量范围 0.01 mg/L~5.0 mg/L，余氯测定结果为未检出）进行加标，常温避光保存，于 0 d、3 d、7 d 和 10 d 分别取相同水量，加入 30 g 氯化钠，用 60 mL 二氯甲烷萃取，重复萃取两次，合并萃取液浓缩到 5.0 mL，进行测定，考察样品稳定性，结果见表 12。实验结果表明，低浓度水样，常温下 DMP、DEP、DBP、BBP 在 3 d 内已完全降解，DEHP 和 DNOP 含量降至 60%左右，因此样品选择 4 ℃ 以下冷藏保存。

表 12 常温保存样品稳定性实验（ $n=3$ ）

化合物名称	化合物浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）			
	0 d	3 d	7 d	10 d
DMP	19.5	ND	ND	ND
DEP	20.5	ND	ND	ND
DBP	3.90	ND	ND	ND
BBP	5.05	ND	ND	ND
DEHP	22.4	14.2	12.5	16.5
DNOP	26.6	13.6	11.8	16.3

5.5.3.2 pH 值的影响

其次，编制组考察了 pH 值对样品保存的影响。EPA 8061A 中提到 PAEs 在 pH<5 或 pH>7 的情况下易产生水解，要求将水样 pH 值调节至 5~7；HJ 1242 要求水样采集后，应立即测定水样 pH 值，如果水样 pH<5 或 pH>7 时，可采用氢氧化钠溶液或盐酸溶液将水样 pH 值调节至 5~7。

编制组在空白水样中加入 6 种目标化合物标准使用溶液，加标浓度为 20.0 μg/L，水样于 4℃ 下避光保存，每天测定 1 次，结果见图 4。第 7 d 空白低浓度加标水样中目标化合物回收率在 88.6%~120%，第 8 d 回收率降至 62.9%~88.1%，空白加标溶液中目标化合物最多能保存 7 d。

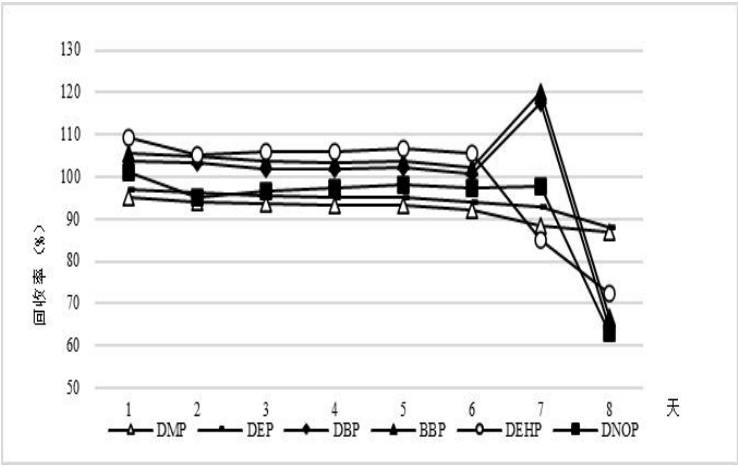


图 4 空白加标样随保存天数变化情况（ $\rho=20.0\ \mu\text{g/L}$ ）

将调节成不同 pH 值的地表水、地下水、海水、生活污水和邻苯二甲酸酯类生产企业排放废水置于棕色玻璃瓶中，水体加标浓度为 200 μg/L，4℃ 冷藏、避光保存 6 d，期间每天取样分析一次，观察五类水体加标样品在不同 pH 值条件下 6 种 PAEs 随时间的变化情况，回收率变化情况见表 13~表 17。

表 13 地表水加标样 6 种目标化合物回收率随保存天数变化情况

pH 值	目标化合物回收率（%）					
	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d
pH=1.0	92.1~106	80.7~93.7	74.2~86.9	73.2~82.5	61.3~71.1	61.5~66.4
pH=2.0	91.6~103	83.5~91.5	73.8~85.0	71.4~79.4	65.6~74.2	71.6~78.7
pH=3.0	94.6~99.5	98.2~104	93.1~115	88.6~96.5	87.3~94.8	89.0~98.4
pH=5.0	98.0~102	98.7~102	93.6~101	97.1~103	94.2~98.9	90.7~96.2
pH=7.0	97.4~106	98.0~107	99.2~107	99.7~107	93.4~107	91.0~109
pH=8.0	88.5~96.3	100~103	73.5~102	7.3~93.9	0.0~74.9	0.0~82.7
pH=9.0	97.5~101	95.1~100	99.4~105	68.0~103	31.4~89.0	15.7~85.5
pH=10.0	79.3~83.8	11.0~85.1	0.0~77.3	0.0~79.5	0.0~79.5	0.0~77.9

表 14 地下水加标样 6 种目标化合物回收率随保存天数变化情况

pH 值	目标化合物回收率 (%)					
	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d
pH=1.0	94.3~102	82.9~92.6	83.6~97.1	85.9~97.8	88.8~107	76.0~96.0
pH=2.0	92.7~104	85.1~95.1	90.6~102	96.6~105	97.8~106	91.4~105
pH=3.0	96.2~107	82.4~92.2	83.4~98.9	87.7~103	85.5~102	86.6~102
pH=5.0	98.1~109	106~115	89.0~112	87.9~106	88.4~108	90.6~108
pH=7.0	96.2~108	94.4~104	89.3~101	87.2~104	95.1~104	90.3~101
pH=8.0	102~108	85.8~97.7	89.2~-108	66.6~93.4	62.8~93.3	49.2~91.2
pH=9.0	103~110	94.9~109	84.3~98.4	79.9~102	61.9~98.9	56.8~96.6
pH=10.0	91.5~102	77.1~103	72.4~99.1	67.5~86.2	59.5~90.4	55.0~93.8

表 15 海水加标样 6 种目标化合物回收率随保存天数变化情况

pH 值	目标化合物回收率 (%)					
	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d
pH=3.0	92.4~101	91.7~101	89.1~94.7	94.1~103	90.8~100	89.4~96.2
pH=5.0	97.0~99.7	93.3~97.8	99.5~105	98.1~111	92.9~104	94.3~99.1
pH=7.0	96.2~99.2	101~103	93.3~104	95.8~104	94.3~101	93.8~99.0
pH=7.6 (未调 pH)	97.4~106	98.0~107	99.2~107	97.7~107	95.9~97.7	95.5~98.3
pH=8.0	102~104	101~104	105~106	71.8~97.0	29.1~65.9	24.7~55.4

表 16 生活污水加标样 6 种目标化合物回收率随保存天数变化情况

pH 值	目标化合物回收率 (%)					
	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d
pH=1.0	94.5~99.7	88.7~95.1	84.4~101	78.0~87.4	55.1~64.7	55.0~67.4
pH=2.0	83.0~88.6	79.7~91.0	76.1~88.2	74.0~83.8	59.0~69.2	52.2~63.6
pH=3.0	87.8~91.8	93.2~99.0	90.9~106	85.5~91.9	62.5~77.2	60.5~71.4
pH=5.0	94.1~99.9	93.9~97.5	82.9~90.3	85.9~89.3	88.7~93.1	89.6~96.6
pH=7.0	85.9~104	95.7~104	100~111	93.9~105	81.8~94.5	80.9~92.3
pH=8.0	94.9~101	92.0~113	90.1~116	27.9~108	0.0~50.1	0.0~56.3
pH=9.0	87.3~91.9	86.2~90.9	72.9~89.1	0.0~84.0	0.0~75.7	0.0~79.3
pH=10.0	85.7~94.6	26.4~75.9	11.5~48.0	0.0~46.3	0.0~48.4	0.0~37.2

表 17 工业废水加标样 6 种目标化合物回收率随保存天数变化情况

pH 值	目标化合物回收率 (%)					
	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d
pH=1.0	95.3~101	93.7~103	83.1~94.0	86.1~95.0	76.9~88.1	78.0~92.4
pH=2.0	92.6~99.1	85.7~96.4	77.1~90.7	80.7~91.4	77.6~93.5	69.7~82.6
pH=3.0	82.7~87.3	86.5~90.1	88.1~96.0	88.5~97.9	81.5~89.6	82.2~91.3
pH=5.0	83.2~88.2	92.6~95.3	94.5~106	89.8~98.6	84.7~93.1	86.8~93.3
pH=7.0	96.9~104	101~105	99.8~104	102~106	102~107	86.5~105
pH=8.0	81.8~84.8	89.2~91.2	91.2~97.5	86.3~91.7	86.4~93.3	87.1~84.4
pH=9.0	81.9~86.1	83.8~86.7	84.5~88.6	83.9~93.5	55.8~61.2	55.6~59.8
pH=10.0	82.3~86.2	79.3~80.6	76.4~83.6	70.3~78.1	50.9~59.7	46.7~53.6

由表 13~表 17 可见，当样品 pH 值在 5~7 时，五类样品中的各目标化合物 6 d 内回收率均稳定在 80%~120%之间，与 HJ 1242-2022 保存条件一致，满足实验室要求。

5.5.3.3 余氯的影响

最后，编制组考察了余氯对样品保存的影响。《气相色谱法测定水中酞酸酯类化合物》（SL 464-2009）中提到，如水样中含有余氯等氧化性物质，应加入硫代硫酸钠；《水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》（HJ 1242-2022）对采样的描述则为“如果水样 pH 值不在 5~7 之间，应用氢氧化钠溶液或盐酸溶液将水样 pH 值调节至 5~7”，未要求加入硫代硫酸钠或抗坏血酸消除余氯影响。

GB 5749-2022《生活饮用水卫生标准》中的生活饮用水消毒剂常规指标及要求中有关于余氯的限值要求，即出厂水和末梢水游离氯限值不高于 2 mg/L，末梢水余量不低于 0.05 mg/L。编制组在对地表水、地下水、海水、生活污水、工业废水这五类水体进行保存时间影响时，测得生活污水中含有余氯 2.2 mg/L，由 5.5.3.2 可知，当 pH 值为 5~7 时，余氯的存在对其保存时间未有明显影响。故在本方法中，编制组认为余氯的存在不影响样品的保存。

因此，参照 HJ 1242-2022 “如果水样 pH 值不在 5~7 之间，应用氢氧化钠溶液或盐酸溶液将水样 pH 值调节至 5~7，4℃以下冷藏、避光保存，5 d 内完成萃取。”

5.5.4 萃取液保存条件实验

编制组开展目标化合物萃取液的保存时长实验。编制组分析了在 4℃下放置了 1 d、7 d、14 d、21 d 和 40 d 的 PAEs 的萃取液（200 µg/L），其浓度变化见图 5。目标化合物在 21 d 内测定回收率均保持在 90%以上，故萃取液的保存时间不超过 21 d。

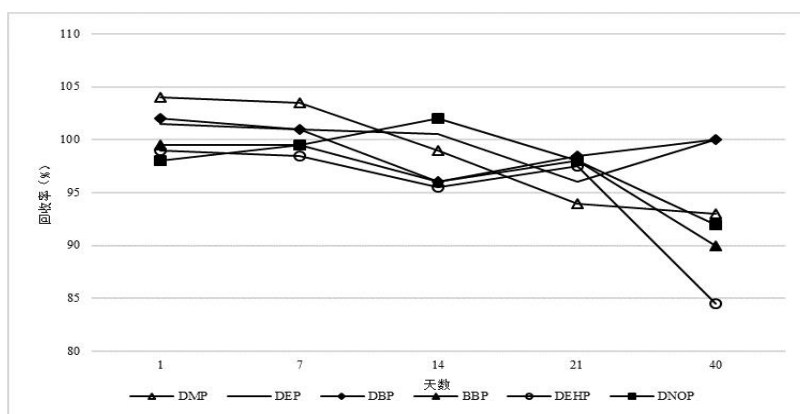


图5 萃取液稳定性实验 ($n=3$)

5.5.5 样品的制备

5.5.5.1 样品过滤影响

编制组采集含高悬浮物的河水样品来考察过滤对最终结果的影响。取 1 L 实验用水加标 20 $\mu\text{g/L}$ ，另取悬浮物浓度为 168 mg/L 的 6 个 1 L 河水样品加标 20 $\mu\text{g/L}$ ，其中 3 个进行过滤，3 个不过滤，加入 30 g 氯化钠后用二氯甲烷萃取 2 次，合并萃取液干燥浓缩到 5.0 mL，测定水体中目标化合物回收率。此外，测定 20 $\mu\text{g/L}$ 空白加标样，作为对照结果。以目标化合物回收率来评价过滤对实验结果的影响，结果见图 6。

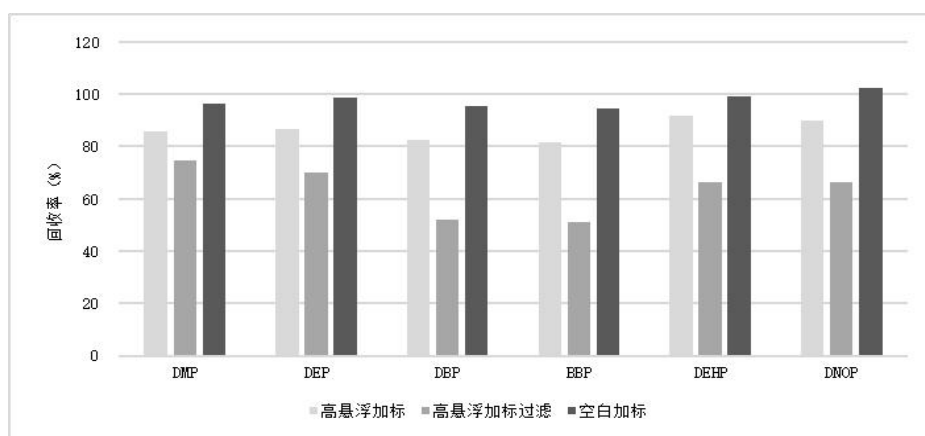


图6 高悬浮物水样过滤前后回收率比较

由图 6 可见，空白加标回收率在 94.8%~103% 之间，高悬浮物河水加标回收率在 81.4%~91.9% 之间，而过滤后的高悬浮物加标样回收率仅在 51.0%~74.8% 之间，因此，对水体进行过滤会导致测定结果偏低，取样时样品不可过滤。

5.5.5.2 萃取溶剂的选择

本编制组研究了国内外有关 PAEs 检测标准中前处理方法，详见表 18。气相色谱标准中液液萃取方法主要用到的溶剂为正己烷和二氯甲烷，以往也有其他方法用到环己烷，上述溶剂每次萃取液比例在 5%~10% 之间，大多数为 6%。

表 18 国内外检测标准的液液萃取前处理方法比较

方法名称	萃取体积	是否加盐	萃取溶剂	萃取次数
美国环保局（USEPA）《饮用水中酞酸酯和己二酸酯测定》（EPA 506）	1 L	50 g 氯化钠	二氯甲烷、正己烷	60 mL 二氯甲烷分别萃取 2 次，再用 40 mL 正己烷萃取 1 次，合并萃取溶液。
美国环保局（USEPA）《市政工业废水酞酸酯测定》（EPA 606）	1 L	-	二氯甲烷	60 mL 二氯甲烷分别萃取 3 次，合并 3 次萃取溶液。
美国环保局（USEPA）《市政工业废水有机物测定 基体/中性和酸性》（EPA 625）	1 L	-	二氯甲烷	pH>11，用 60 mL 二氯甲烷分别萃取 3 次，合并 3 次萃取溶液，调 pH<2，再用二氯甲烷萃取 3 次，合并萃取溶液。
美国环保局（USEPA）《酞酸酯测定 GC/ECD 法》（EPA 8061A）	1 L	-	二氯甲烷	60 mL 二氯甲烷萃取 3 次。
《气质联用仪测试半挥发性有机化合物》（EPA 8270E）	1 L	-	二氯甲烷	pH<2，分别用 60 mL 二氯甲烷萃取 3 次，然后调节水体 pH>11，再用 60 mL 二氯甲烷萃取 3 次，合并萃取溶液。
《水质 邻苯二甲酸二甲（二丁、二辛）酯液相色谱法》（HJ/T 72-2001）	100 mL	-	正己烷	10 mL 正己烷萃取 2 次，合并萃取溶液。
《气相色谱法测定水中酞酸酯类化合物》（SL 464-2009）	1 L	-	二氯甲烷	分别用 60 mL 二氯甲烷萃取 3 次，合并萃取溶液。
《水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》（HJ 1242-2022）	10.0 mL	-	乙腈	用 5.00 mL 乙腈涡漩混匀，取 1.00 mL 上样。
	100 mL	5 g 氯化钠	正己烷	2.00 mL 正己烷，用磁力搅拌器搅匀，取 1.00 mL 上样。
《水和废水监测分析方法》（第四版增补版）中《邻苯二甲酸酯和己二酸酯 气相色谱-质谱法》（C 类方法）	100 mL	-	正己烷	5.0 mL 正己烷，萃取 1 次。

编制组考察了 6 种 PAEs 在正己烷、二氯甲烷、环己烷溶液中的色谱表现，由图 7 可见，相同浓度的目标化合物在不同溶剂中保留时间、响应一致，无显著性差异。

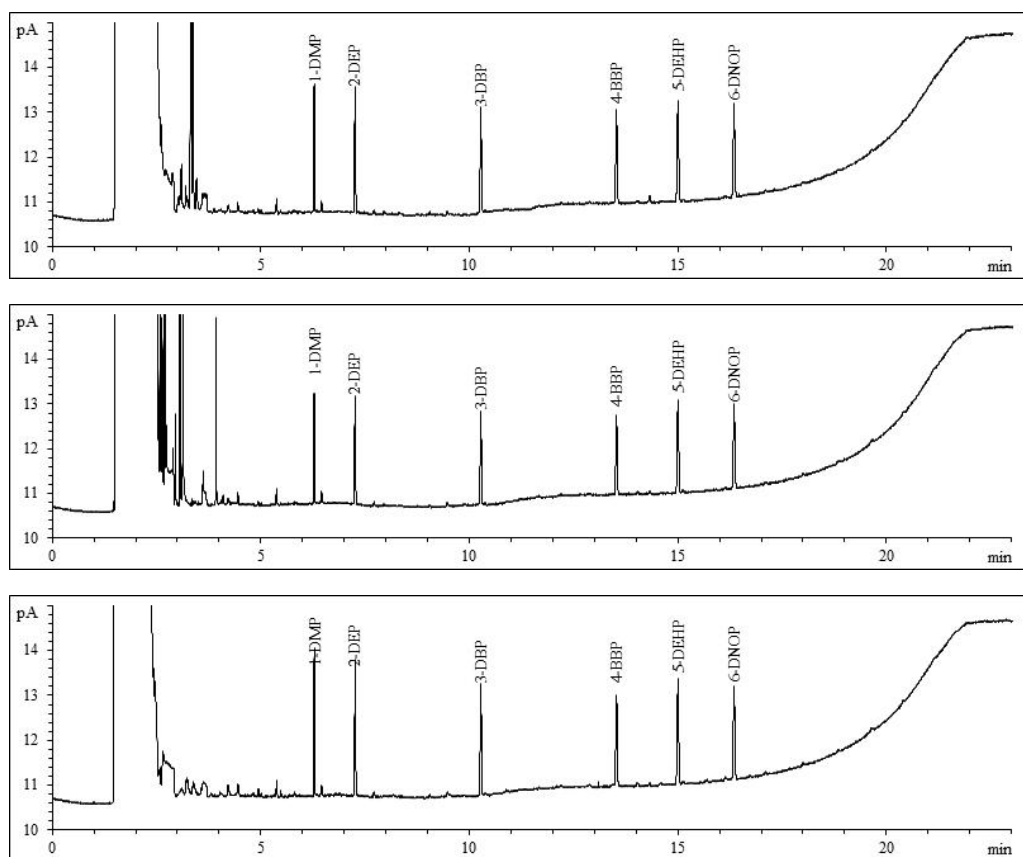


图 7 6 种邻苯二甲酸酯类标液在正己烷（上）、二氯甲烷（中）和环己烷（下）中的色谱图（ $\rho=4.0 \mu\text{g/L}$ ）

编制组比较了正己烷、二氯甲烷、环己烷等有机溶剂液液萃取的回收率。在 1 L 实验用水中加入 $20 \mu\text{g}$ PAEs、30 g 氯化钠，分别用 60 mL 不同溶剂萃取，收集萃取液，重复萃取两次，合并萃取液并收集于浓缩瓶中，使用旋转蒸发器浓缩定容至 5.0 mL，GC-FID 测定，不同溶剂的萃取回收率结果见图 8。

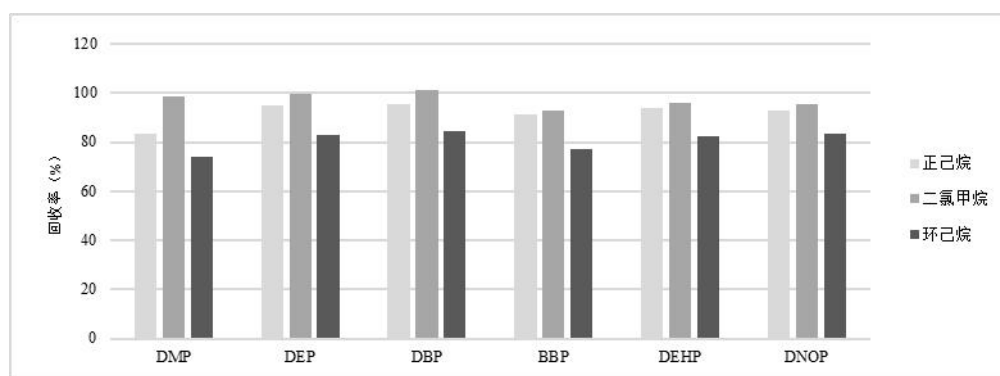


图 8 不同萃取溶剂回收率（ $\rho=20.0 \mu\text{g/L}$ ）

正己烷萃取回收率范围在 83.5%~95.4%之间，二氯甲烷萃取回收率范围在 92.8%~101%之间，环己烷的萃取回收率范围在 73.8%~84.4%之间，均可以满足实验要求，环己烷回收率相对较低，二氯甲烷回收率略佳。相对于正己烷而言，二氯甲烷密度（1.325

g/cm³) 比水大, 静置后在分液漏斗底部, 方便有机相的转移, 可减少转移过程中污染的风险, 而且二氯甲烷沸点 (39.7 °C), 较环己烷 (80.7 °C) 和正己烷 (68.5 °C) 低, 易挥发, 可以缩短浓缩时间, 降低暴露污染风险。编制组选用二氯甲烷作为萃取溶剂, 与 EPA 606、EPA 8061A、SL 464-2009 方法一致。

5.5.5.3 氯化钠添加量

液液萃取中加入可溶性盐能使被萃取组分更容易分配到有机相中, 提高萃取效率。EPA 506 方法在 1 L 实验用水中加入 50 g 氯化钠、HJ 1242-2022 方法在 100 mL 水样加 5 g 氯化钠。编制组在 1 L 加标浓度为 4.0 μg/L 的水样中分别添加 0 g、10 g、20 g、25 g、30 g 和 40 g 经灼烧的氯化钠, 用 60 mL 二氯甲烷萃取, 收集萃取液, 重复萃取两次, 合并萃取液, 经浓缩定容至 5.0 mL, 上机测定, 回收率见图 9。氯化钠对空白水样的萃取效果影响不明显, 但加入 20 g 以上回收率能达到 95%以上。

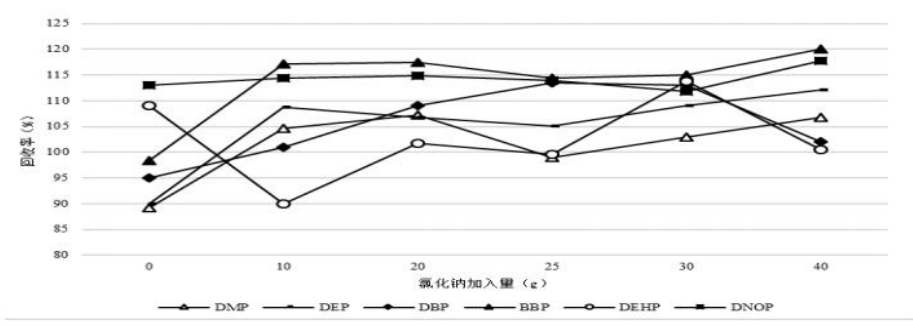


图 9 添加不同质量的氯化钠后空白加标样品的回收率 (ρ=4.0 μg/L)

对 1 L 加标浓度为 2.0 μg/L 的河水和海水、加标浓度为 100 μg/L 的生活污水以及加标浓度为 3.0 mg/L 增塑剂生产企业废水, 进行氯化钠添加效果实验, 一组不加氯化钠, 另一组加入 30 g 氯化钠, 用 60 mL 二氯甲烷萃取, 收集萃取液, 重复萃取两次, 合并萃取液, 经浓缩定容至 5.0 mL, 测定各类水体回收率。测定结果见表 19。

表 19 氯化钠对各类实际水样回收率的影响

水样类型		目标化合物回收率 (%)					
		DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
河水	加盐	95.0	95.0	95.0	100	105	105
	不加盐	70.0	80.0	75.0	75.0	85.0	85.0
海水	加盐	90.0	100	90.0	105	90.0	105
	不加盐	85.0	90.0	85.0	90.0	90.0	105
生活污水	加盐	112	109	110	114	111	115
	不加盐	93.4	87.5	87.2	95.3	90.8	97.2
工业废水	加盐	97.9	101	101	102	103	104
	不加盐	94.8	98.0	101	104	103	103

实验结果显示, 海水、生活污水和工业废水中是否加入氯化钠对结果的影响不大,

河水加入氯化钠后回收率由 70.0%~85.0%提高到 95.0%~105%，且加入氯化钠可通过盐析效应达到减轻乳化的目的，因此确定 1 L 水样中加入 30 g 氯化钠。

5.5.5.4 萃取次数

增加萃取次数有利于提高回收率。EPA 606、EPA 8061A、SL 464-2009 方法取样量均为 1 L，用 60 mL 二氯甲烷萃取，重复 3 次，HJ/T 72-2001 分别用 10 mL 正己烷萃取 100 mL 水样 2 次。编制组比较了加标量为 20.0 µg/L 的 1 L 实验用水，加入 30 g 氯化钠后，用 60 mL 二氯甲烷分别萃取 1 次、2 次、3 次和 4 次的回收率，结果见表 20。空白水样萃取 1 次和多次的回收率均在 90%以上，无明显差异。

表 20 液液萃取不同萃取次数下 PAEs 的回收率

序号	目标化合物名称	目标化合物回收率 (%)			
		萃取 1 次	萃取 2 次	萃取 3 次	萃取 4 次
1	DMP	97.8	102	100	98.3
2	DEP	97.1	100	98.8	97.0
3	DBP	97.0	100	99.0	97.1
4	BBP	99.0	102	102	100
5	DEHP	91.1	93.8	93.8	93.5
6	DNOP	98.3	101	101	98.5

比较不同萃取次数对河水、海水、生活污水和化工废水萃取效率的影响。1 L 河水和海水中 6 种 PAEs 加标浓度为 2.0 µg/L、生活污水加标浓度为 100 µg/L，工业废水加标浓度为 3.0 mg/L，测定结果见表 21。河水、海水、生活污水的一次萃取回收率在 80.5%以上，萃取 2 次后回收率在 91.5%以上；工业废水萃取 1 次的回收率仅在 26.0%~87.5%之间，2 次萃取后回收率达到 80.7%~114%，萃取 2 次的回收率均高于仅萃取 1 次。因此本方法确定当水样体积为 1 L 时，加 30 g 氯化钠，每次萃取溶剂二氯甲烷的添加量为 60 mL，样品萃取 2~3 次。

表 21 实际样品不同萃取次数下 PAEs 的回收率

水样类型	萃取次数	目标化合物回收率 (%)					
		DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
河水	1	84.5	86.4	88.7	89.4	85.5	85.9
	2	96.0	97.5	102	103	96.6	98.9
海水	1	88.1	90.2	88.4	86.9	80.5	81.3
	2	95.9	98.8	97.8	97.7	92.9	94.3
生活污水	1	80.7	83.0	82.5	80.5	81.4	81.0
	2	92.3	94.2	93.7	93.4	91.5	93.0
工业废水	1	87.5	47.5	79.5	63.8	69.0	26.0
	2	96.2	97.5	114	80.7	80.8	83.8

5.5.5.5 萃取时间

取 1 L 浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 和 500 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品各 10 组，加入 30 g 氯化钠，加入 60 mL 二氯甲烷，萃取时间分别为 1 min、2 min、3 min、4 min、5 min、6 min、7 min、8 min、9 min、10 min。萃取时间与样品 PAEs 回收率的关系如图 10 和图 11。

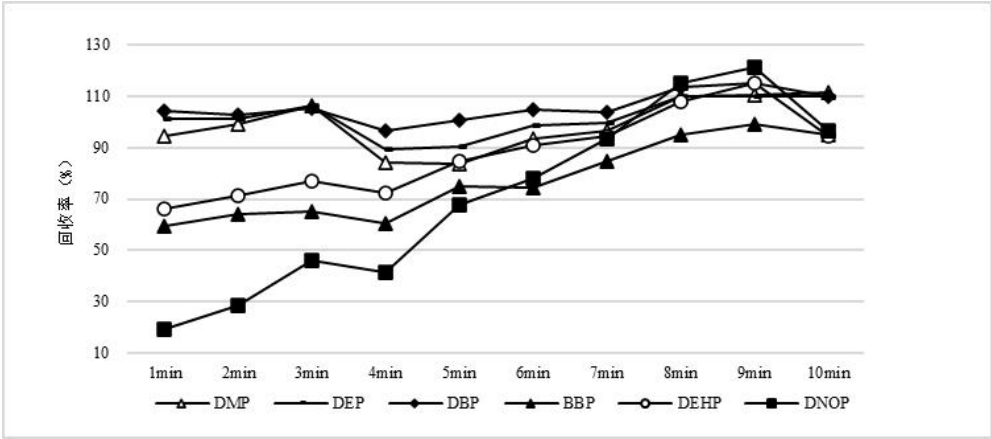


图 10 5.0 $\mu\text{g/L}$ 空白加标样萃取时间对回收率的影响

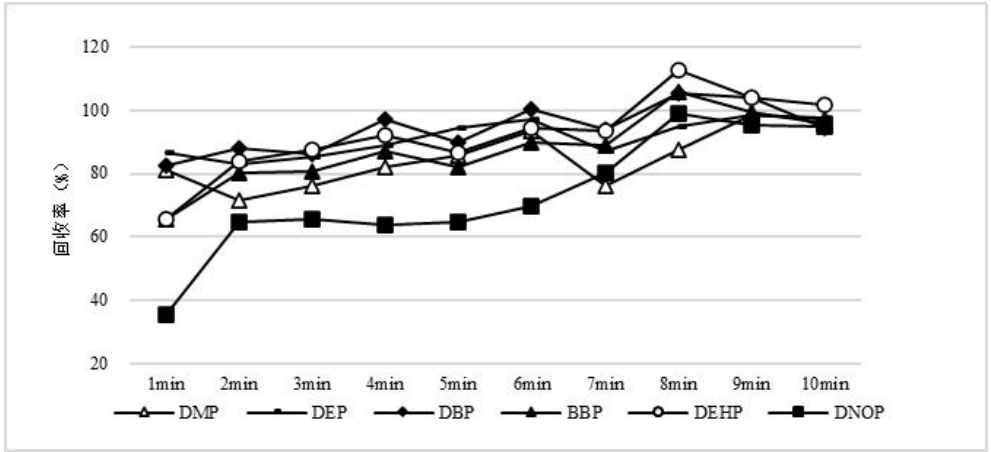


图 11 500 $\mu\text{g/L}$ 空白加标样萃取时间对回收率的影响

结果表明，萃取时间在 8 min 时，样品中各目标化合物回收率均可达到 85% 以上，之后随着萃取时间的增加，目标化合物响应值趋于稳定。采集夏季含藻太湖水样和工业废水样在 10 min 条件下进行测定，含藻太湖水样加标回收率在 85.2%~110% 之间，工业废水中 6 种目标化合物平均加标回收率在 81.1%~104% 之间，方法适应性较好。最终本方法萃取时间确定为 10 min。

5.5.5.6 浓缩方式及浓缩倍数选择

浓缩过程易受到环境污染，影响结果。编制组比较旋转蒸发浓缩、敞开式氮吹浓缩和密闭式全自动氮吹浓缩方式受环境污染影响情况。120 mL 二氯甲烷用旋转蒸发仪浓缩到 10.0 mL 和 5.0 mL，用密闭式全自动氮吹仪浓缩到 10.0 mL、5.0 mL 和 1.0 mL，用敞开式氮吹方式浓缩定容到 10.0 mL，测试浓缩液中目标化合物含量。

表 22 不同浓缩方式对空白测定结果的影响 (n=4)

浓缩方式	定容体积	目标化合物测定均值 (mg/L)					
		DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
旋转蒸发	10.0 mL	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	5.0 mL	ND	ND	ND	ND	ND	ND
密闭式全自动氮吹	10.0 mL	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	5.0 mL	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	1.0 mL	ND	ND	ND	ND	ND	ND
敞开式氮吹	10.0 mL	ND	ND	0.01	0.39	0.10	ND

120 mL 二氯甲烷经旋转蒸发方式浓缩定容到 10.0 mL 和 5.0 mL、用密闭式全自动氮吹仪浓缩到 10.0 mL、5.0 mL 和 1.0 mL 均无污染,而采用敞开式氮吹方式浓缩中有 DBP、BBP 和 DEHP 污染, BBP 增加 3.9 μg , 因此, 常规实验室敞开式浓缩体系不适用于 PAEs 大体积浓缩。考察敞开式浓缩体系是否适用于小体积浓缩。将 4 个 5.0 mL 0.4 mg/L 的 PAEs 标准溶液采用敞开式氮吹定容到 1.0 mL, 平均回收率在 116%~127%, 结果整体偏高, 对低浓度样品测定会造成较大影响, 因此敞开式浓缩体系也不适用于小体积浓缩。综上, 本方法全程不采用敞开式浓缩设备。

浓缩倍数影响方法检出限, EPA 506、EPA625、EPA8061A、EPA8270E 和《气相色谱法测定水中酞酸酯类化合物》(SL 464-2009) 方法的萃取样品量均为 1 L, 定容体积 1.0 mL, 浓缩 1000 倍; ISO 18856:2004 方法取样量 250 mL, 定容体积 2.0 mL, 浓缩倍数 125 倍; EPA 606 方法的取样量为 1 L, 定容体积为 10.0 mL, 浓缩 100 倍;《水质 邻苯二甲酸二甲(二丁、二辛)酯液相色谱法》(HJ/T 72-2001) 和《水和废水监测分析方法》(第四版增补版) 中“邻苯二甲酸酯类”的样品量为 100 mL, 定容体积均为 1.0 mL, 浓缩 100 倍;《水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》(HJ 1242-2022) 10.0 mL 水样用 5.0 mL 乙腈萃取或 100 mL 水样用 2.0 mL 正己烷萃取, 浓缩 2 倍或 50 倍。

密闭式全自动氮吹设备并非实验室常规配置, 普及性较低, 而且一般旋转蒸发设备不带 1.0 mL 尾锥管浓缩瓶, 浓缩到 1.0 mL 需要额外定制玻璃器皿, 转移过程中亦需要用 2~3 mL 溶剂清洗瓶壁, 综合考虑, 将浓缩定容体积暂定为 10.0 mL, 采样体积为 1 L, 浓缩 100 倍。按 HJ 168-2020 规定进行检出限测定, 检出限在 0.41 $\mu\text{g/L}$ ~0.55 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 测定下限分别在 1.64 $\mu\text{g/L}$ ~2.19 $\mu\text{g/L}$ 之间。测定下限与《集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值》中 DBP 0.003 mg/L、DEHP 0.008 mg/L 的评价标准较接近, 进一步改善方法检出限将浓缩体积减小到 5.0 mL, 即采样体积为 1 L, 浓缩 200 倍。

编制组用旋转蒸发或全自动氮吹方式将萃取液体积浓缩至 3 mL 后转移, 用正己烷定容至 5.0 mL, DMP 和 DEP 回收率下降至 70%左右, 可能浓缩过程中二氯甲烷挥发造成部分目标化合物的损失。编制组在合并的二氯甲烷萃取液中加入 3 mL 正己烷, 以降低二氯甲烷挥发对目标化合物的影响。1 L 加标浓度为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 的水样分别用 60 mL 二氯甲烷萃取 2 次后, 加 3 mL 正己烷, 分别采用旋转蒸发和全自动氮吹进行浓缩, 回收

率见表 23。

表 23 浓缩方式准确度 ($n=3$)

浓缩方式	萃取液操作方式	目标化合物回收率 (%)					
		DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
旋转蒸发	浓缩到 3 mL 以下, 转移定容到 5.0 mL	71.6	71.2	101	91.5	85.1	107
	加入 3 mL 正己烷, 浓缩到 3 mL 以下, 转移定容到 5.0 mL	91.3	94.6	101	98.2	101	102
全自动氮吹	浓缩到 3 mL 以下, 转移定容到 5.0 mL	76.5	88.6	94.0	95.3	101	94.7
	加入 3 mL 正己烷, 浓缩到 3 mL 以下, 转移定容到 5.0 mL	95.9	98.8	105	104	108	113

加入正己烷后, DMP 和 DEP 回收率提高到 90% 以上, 旋转蒸发方法精密度为 3.8%~7.0%, 全自动氮吹方法精密度为 0.4%~4.4%, 两种方法浓缩 200 倍均满足方法要求。1 L 水样浓缩到 5.0 mL 时方法检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ~0.3 $\mu\text{g/L}$, 回收率在 94.4%~117% 之间, 相对标准偏差在 6.7%~8.8% 之间, 满足评价标准要求。因此, 本方法确定采用密闭式浓缩设备, 即旋转蒸发仪、全自动氮吹仪或其他密闭式的性能相当设备。浓缩方法: 在经干燥的萃取液中加入 3 mL 正己烷, 浓缩至 3 mL 以下, 用正己烷定容至 5.0 mL, 混匀, 转移至进样瓶中, 待测。

编制组将 0.2 mg/L 的 6 种 PAEs 标准溶液进样 1.0 μL , 6 种目标化合物的信噪比在 17:1~41:1 间, 可以准确定量, 取样体积以 1 L 计, 浓缩到 5.0 mL, 预估测定下限 1.0 $\mu\text{g/L}$, 相应的检出限 0.3 $\mu\text{g/L}$ 左右, 低于《地表水环境质量标准》中相关限值 0.003 $\mu\text{g/L}$ 和 0.008 $\mu\text{g/L}$ 近 1 个数量级。经 6 家验证实验室验证, 取样体积 1 L, 浓缩到 5.0 mL, 进样 1.0 μL , 6 种目标化合物检出限最高在 0.3 $\mu\text{g/L}$ ~0.4 $\mu\text{g/L}$, 测定下限 1.2 $\mu\text{g/L}$ ~1.6 $\mu\text{g/L}$, 测定下限低于评价标准, 最终确定取样体积 1 L。

5.5.6 净化

液液萃取后, 萃取液中可能存在干扰物质, 选择净化柱进行净化。EPA 506 方法指出一般不需要净化, 如果要净化, 采用硅酸镁/氧化铝小柱净化; EPA 606 净化方法采用硅酸镁/氧化铝小柱净化; EPA 625 方法无净化要求, EPA 8270E 和 8061A 用硅酸镁/氧化铝小柱净化或 GPC 净化; ISO 18856:2004 要求废水用氧化铝小柱净化; HJ 867-2017、HJ 869-2017 和 HJ 834-2017 标准参照 EPA 3620C 方法, 使用硅酸镁固相萃取柱和硅酸镁层析柱进行净化。编制组选用硅酸镁固相萃取柱和硅酸镁层析柱进行净化研究, 硅酸镁层析柱参考《土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 834-2017) 附录 B.1 的净化条件。

5.5.6.1 硅酸镁固相萃取柱净化

(1) 洗脱液用量

根据流出曲线实验确定洗脱液用量, 将 1.0 mL 2.0 mg/L 的 PAEs 混合标准溶液经硅

酸镁固相萃取柱，用乙醚-正己烷（体积比 1:3）混合溶液洗脱，每流出 1 mL 收集 1 次，6 种 PAEs 分段收集测定，净化流出曲线见图 12。流出顺序依次为 DEHP、DNOP、DBP、BBP、DEP 和 DMP，当洗脱液体积达到 5 mL 时，6 种目标化合物回收率在 107%~112% 之间，相对标准偏差低于 8.0%，详见表 24。

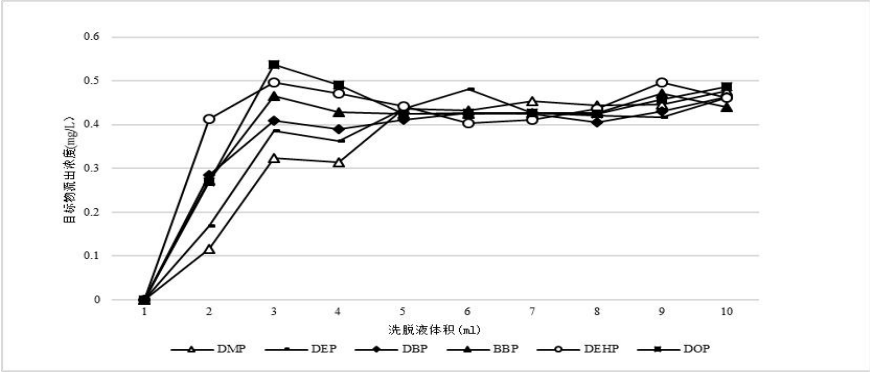


图 12 硅酸镁固相萃取柱净化流出曲线

表 24 净化过程加标回收率

序号	目标化合物名称	加标量 (μg)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	DMP	2.0	112	3.6
2	DEP	2.0	110	5.7
3	DBP	2.0	107	4.7
4	BBP	2.0	109	4.2
5	DEHP	2.0	110	7.7
6	DNOP	2.0	110	5.9

选取市售 A、B、C 三种品牌硅酸镁固相萃取柱，加载 6 种 PAEs 标准物质各 10 μg，分别用 5 mL 和 10 mL 乙醚-正己烷（体积比 1:3）混合溶液洗脱，A 柱洗脱液 5 mL 时 DMP 回收率仅 49.5%左右，其他 5 种目标化合物回收率为 102%~112%，用 10.0 mL 洗脱，6 种 PAEs 回收率在 96.1%~104%之间；B 柱分别用 5 mL 和 10 mL 洗脱，回收率分别在 97.3%~108%和 98.6%~109%之间；用 5 mL 和 10 mL 洗脱液淋洗 C 柱，回收率在 97.2%~110%和 93.1%~102%。故方法确定的洗脱体积为 10 mL。不同规格、不同批次固相萃取柱的硅酸镁洗脱液用量可能不同，使用前需进行条件试验。

（2）上样体积

5.5.5.6 中发现 5 mL 溶剂采用敞开氮吹浓缩至 1.0 mL 会引入较大污染，为避免污染引入，编制组将萃取液浓缩并将溶剂置换成正己烷，浓缩至 3 mL 左右注入硅酸镁固相萃取柱进行净化，洗脱液为 10 mL，浓缩定容至 5.0 mL 测试，3 种不同品牌的净化柱回收率均在 96.1%~104%，因此，如需净化，浓缩到 5 mL 后直接上硅酸镁净化柱，无需浓缩至 1.0 mL。

（3）硅酸镁固相萃取柱的选择

不同品牌或不同批次的硅酸镁载体的吸附能力可能有差异，用月桂酸值评价吸附能

力。选取市售 3 个常见品牌硅酸镁固相萃取柱，根据 EPA 3620C 方法测定月桂酸值，然后进行加标回收率测定，结果见表 25。经测定，月桂酸值均在 100 左右的 A 和 B 品牌，当上样 250 μg (6 种共计 1500 μg) 时，目标化合物回收率分别为 90.6%~104% 和 109%~115% 之间；月桂酸值为 51.5 的 C 品牌净化柱负载量不能超过 200 μg (6 种共计 1200 μg)。不同品牌硅酸镁柱月桂酸值差异较大，故使用市售硅酸镁固相萃取柱时应根据实际需求选择合适的萃取柱。推荐使用 1000 mg/6 mL 的固相萃取柱，亦可根据样品含量选择适合的产品。

表 25 不同品牌硅酸镁柱净化效率统计表 ($n=3$)

硅酸镁净化柱品牌	月桂酸值	目标化合物加标量 (μg)	加标回收率 (%)					
			DMP	DEP	DNP	BBP	DEHP	DNOP
A	106	10	92.2	94.9	98.6	96.7	99.1	99.5
		160	96.6	96.8	96.9	96.6	97.2	97.5
		250	90.6	100	103	104	102	103
B	102	10	94.9	105	108	107	110	107
		160	107	110	112	113	111	110
		250	109	112	112	115	112	112
C	51.5	10	90.6	92.4	100	97.9	102	97.2
		160	97.1	98.2	101	103	105	106
		200	86.3	86.6	87.4	89.4	86.2	87.1
		250	36.6	26.3	18.5	20.0	15.8	15.7

(4) 干扰和消除

石油化工废水中可能存在烃类干扰，进行 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ 、 $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ 烃类干扰研究。图 13 和图 14 为 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ 与 6 种 PAEs 混标、 $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ 与 6 种 PAEs 混标在 5.6.1 条件下的色谱图。 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ 在 7 min 前已出峰完毕，早于 6 种 PAEs 目标化合物出峰，在色谱上对 6 种目标化合物无干扰；DEHP 与 $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ 略有重合，其余 5 种 PAEs 目标化合物均能完全分离。编制组采用本净化方法对 $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ 进行了净化效果测定，淋洗液中 $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ 回收率为 95.2%~100%，6 种 PAEs 未检出，洗脱液中目标化合物回收率在 87.4%~110% 之间，方法回收率较好，对 $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ 石油烃有良好的去除效果。

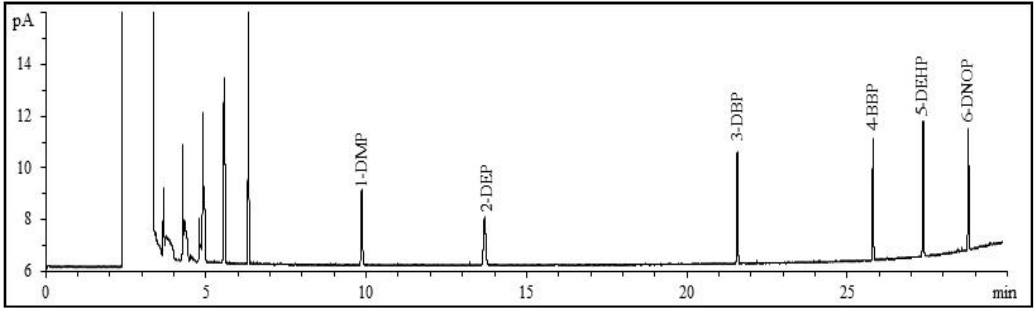


图 13 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ 和 6 种 PAEs 混合标液气相色谱图 ($\rho=2.0 \text{ mg/L}$)

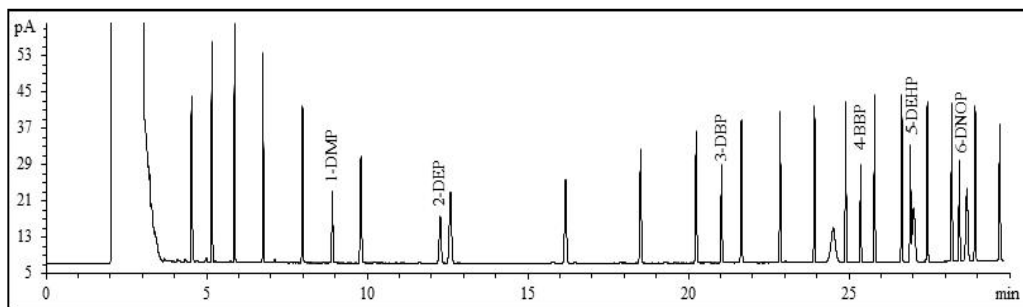


图 14 C₁₀-C₄₀和 6 种 PAEs 混合标液色谱图 ($\rho=5.0$ mg/L)

多环芳烃在废水中较常见，气相色谱定性能力较弱，编制组将浓度均为 2.0 mg/L 的 PAEs 和 16 种 PAHs 经气相色谱分离，除 DEP 与芴重合外，其他 PAHs 与目标化合物均完全分离，净化后，洗脱液中 6 种 PAEs 的回收率为 91.4%~105%，6 种 PAEs 和 16 种 PAHs 混标净化前（上）、后（下）色谱图见图 15。

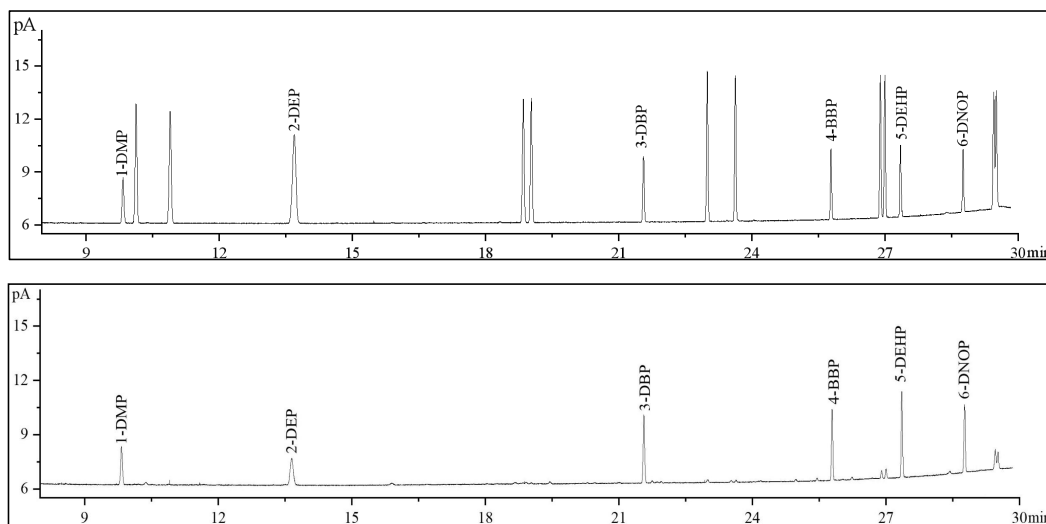


图 15 6 种 PAEs 和 16 种 PAHs 混标净化前（上）、后（下）色谱图 ($\rho=2.0$ mg/L)

编制组参考了《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 805-2016) 编制说明中的净化部分，其中描述提到“本方法验证过程中，分别对二氯甲烷、正己烷、丙酮/正己烷和二氯甲烷/正己烷淋洗效果进行了验证，结果：四种溶剂对实际样品加标淋洗，在 10 mL~20 mL 淋洗体积中均能得到较好的回收率（75%~110%）”，鉴于二氯甲烷与丙酮对邻苯二甲酸酯类目标化合物有洗脱作用，为了提高回收率，本方法使用正己烷作为淋洗液，用于去除多环芳烃的干扰。

编制组在 1 L 实验用水样中加入 6 种 PAEs 和 16 种 PAHs 各 20 μg ，分别用月桂酸值为 106 的 A 和月桂酸值 51.5 的 C 品牌硅酸镁固相萃取柱进行净化，并作出正己烷洗液中 PAHs 的流出曲线。表 26 和表 27 分别为品牌 A 和 C 两种市售硅酸镁柱上 PAHs 的流出曲线表。当洗液达到 8 mL 时，A 硅酸镁柱中的 PAHs 的洗脱率达到 94.1%~113%，而此时 C 柱中部分 PAHs 的洗脱率仅为 71.7%~96.2%。当 C 柱的洗液达到 11 mL 时，PAHs 的洗脱率为 102%~111%，此时硅酸镁柱中的 PAHs 才能被完全洗脱。因此，为确

保干扰物质能被完全洗脱，本方法分别用 1 mL 正己烷洗涤浓缩瓶 2 次，并将洗涤液转移至柱内，用 10 mL 正己烷淋洗固相萃取柱，共计使用正己烷洗液 12 mL。

表 26 A 硅酸镁固相萃取柱流出 PAHs 回收率统计表 ($n=3$)

化合物名称	加标回收率 (%)									
	3 mL	4 mL	5 mL	6 mL	7 mL	8 mL	9 mL	10 mL	11 mL	12 mL
萘	95.4	100	101	98.6	100	110	101	101	99.3	110
蒽	92.7	99.2	100	98.1	100	110	101	101	98.9	110
芘	94.9	101	102	100	103	113	105	105	105	118
苊	89.0	98.9	100	98.2	100	110	101	101	99.7	111
菲	84.3	97.3	99.2	96.8	99.1	109	100	100	98.1	109
蒎	84.3	97.5	99.3	97.1	99.5	109	101	101	99.0	110
荧蒎	62.4	94.1	97.8	96.6	99.2	109	101	100	99.3	110
芘	52.6	95.5	97.9	96.5	98.9	109	100	100	99.1	110
苯并[a]蒎	22.1	76.2	92.5	93.9	97.6	109	100	99.5	99.0	110
蒎	13.7	61.1	79.8	82.3	86.3	96.3	88.6	88.5	88.1	98.5
苯并[a]荧蒎	0.0	14.2	36.8	56.6	75.1	94.1	96.2	96.3	94.0	100
苯并[a]芘	0.0	20.1	47.7	65.1	81.9	97.1	95.3	91.2	92.5	104
苯并[b]荧蒎	0.0	33.8	67.1	79.8	90.5	103	95.6	95.0	94.8	107

表 27 C 硅酸镁固相萃取柱流出 PAHs 回收率统计表 ($n=3$)

化合物名称	加标回收率 (%)									
	3 mL	4 mL	5 mL	6 mL	7 mL	8 mL	9 mL	10 mL	11 mL	12 mL
萘	38.2	49.7	46.8	53.3	53.8	72.2	63.0	83.9	108	98.5
蒽	38.1	50.2	47.7	53.5	55.0	71.7	63.8	83.4	108	97.6
芘	42.2	75.3	56.4	69.9	74.1	96.2	92.8	97.8	108	117
苊	38.2	50.8	48.5	54.4	55.9	72.4	65.0	84.0	111	99.6
菲	38.4	51.9	49.0	54.9	56.7	72.4	66.2	83.5	107	97.6
蒎	38.2	52.0	49.0	54.8	56.7	72.5	66.4	83.7	108	98.4
荧蒎	38.1	53.2	50.5	56.0	58.6	72.9	69.2	83.3	107	97.6
芘	37.7	52.3	49.4	54.9	57.5	72.1	67.3	82.7	107	97.7
苯并[a]蒎	39.0	57.0	53.8	59.3	63.4	76.2	74.7	85.1	109	99.7
蒎	39.1	58.1	54.8	59.9	64.3	76.5	76.1	84.7	109	100
苯并[a]荧蒎	43.1	40.7	75.3	56.9	75.0	85.1	83.1	74.0	111	116
苯并[a]芘	43.8	58.7	70.3	56.9	75.0	85.8	87.8	87.5	116	119
苯并[b]荧蒎	36.9	57.5	53.2	58.5	63.8	73.7	74.8	79.8	102	95.1

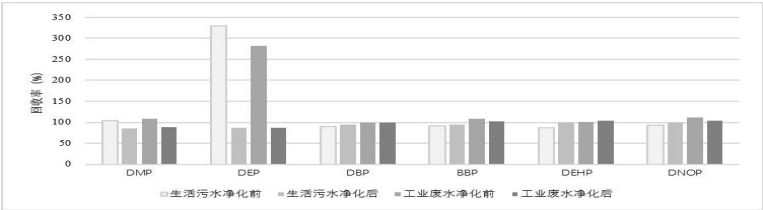


图 16 生活污水和工业废水 PAHs 干扰净化效果

对 6 种 PAEs 和 16 种 PAHs 浓度均为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 的生活污水和工业废水加标样品分别进行净化对照实验，净化效果见图 16。生活污水和工业废水净化前 DEP 回收率分别为 330%和 283%，其余 5 种 PAEs 回收率为 86.3%~112%，净化后 6 种目标化合物回收率为 85.3%~104%，相对标准偏差在 5.6%~14%范围内，净化效果较好，满足实验要求，因此该方法能用于去除 PAHs 干扰。

(5) 净化效果

编制组在实际工业废水样品中加入 PAEs 混标溶液，加标浓度为 300 $\mu\text{g/L}$ ，经萃取、浓缩和净化后，进行测定，分析结果见表 28。各目标化合物的 6 次平均加标回收率在 91.1%~104%之间，相对标准偏差在 1.6%~5.2%之间。

表 28 工业废水样品净化加标回收率 ($n=6$)

目标化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
DMP	300	98.9	4.9
DEP	300	100	3.5
DBP	300	95.9	3.2
BBP	300	103	2.1
DEHP	300	91.1	1.6
DNOP	300	104	5.2

图 17 为实际工业废水样品净化前后效果图比较。净化后杂峰明显减少，干扰去除效果理想。

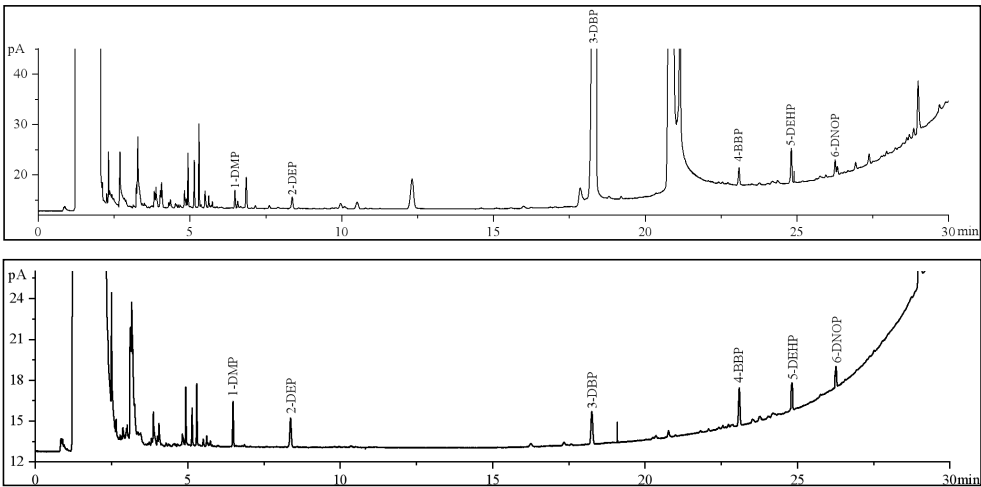


图 17 实际样品净化前（上）后（下）色谱图

硅酸镁固相萃取柱浓缩液净化步骤为：萃取液浓缩至 3 mL 以下，将萃取溶剂转换成正己烷。用 10 mL 正己烷预淋洗硅酸镁固相萃取柱（玻璃材质），弃去流出液，保持液面稍高于柱床，浸润 5 min。将浓缩后的萃取液转移至柱内，分别用 1 mL 正己烷洗涤 2 次，并转移至柱内。用 10 mL 正己烷淋洗固相萃取柱，自然流出，弃去流出液，在溶剂流干之前，关闭控制阀。用 10 mL 乙醚-正己烷（体积比 1:3）混合溶液洗脱，接收洗脱液，浓缩后用正己烷定容至 5.0 mL，待测。

5.5.6.2 硅酸镁层析柱净化

参照 HJ 834-2017 附录 B.1 硅酸镁层析柱净化方法。

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，放置至少 2 h，密封保存。

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）。月桂酸值用式（1）计算：

$$\text{月桂酸值} = 200 - \text{氢氧化钠的滴定体积 (mL)} \times \text{氢氧化钠溶液强度} \quad (1)$$

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）。

硅酸镁填料用量的确定：不同的批次或不同来源的硅酸镁载体，其吸附能力可能不同。吸附能力用月桂酸值评价。用式（2）来确定使用批次硅酸镁填料的用量。

$$\text{硅酸镁填料用量 (g)} = \frac{110}{\text{月桂酸值}} \times 20\text{ g} \quad (2)$$

净化步骤如下：

（1）在玻璃层析柱底部填入玻璃棉，加入适量硅酸镁，轻敲柱子以填实硅酸镁填料，并加入 5 mm 左右无水硫酸钠至顶部，待用。

（2）萃取液溶剂转换成正己烷，浓缩至 3 mL 以下。

（3）用 40 mL~60 mL 正己烷以约 2 mL/min 的流速预淋洗硅酸镁层析柱，弃去流出液，待填料暴露于空气前，将萃取浓缩液全部转移至柱内，用 1 mL 正己烷洗涤浓缩瓶 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（体积比 1:3）混合溶液洗脱柱子，收集洗脱液。洗脱液浓缩至 3 mL，用正己烷定容至 5.0 mL，转移至进样瓶，待测。

5.5.7 空白实验

实验初期发现 DEHP 有明显空白干扰问题，经过 7 次空白平行样分析，DEHP 的空白浓度水平为 $0.20\text{ }\mu\text{g/L} \sim 0.84\text{ }\mu\text{g/L}$ ，见表 29。

表 29 DEHP 空白干扰情况

目标化合物 名称	目标化合物浓度 (μg/L)							均值 (μg/L)	SD (μg/L)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6	7			
DEHP	0.20	0.36	0.84	0.62	0.38	0.45	0.52	0.48	0.20	42.5

根据 SL 464-2009 空白控制描述, 溶剂、试剂、玻璃器皿和其他样品处理仪器可能造成干扰, 因此, 开展了溶剂空白、实验用水、试剂等影响因素研究, 确保不会干扰目标化合物的定性、定量分析。

有机溶剂空白的影响。编制组比较了 2 个不同品牌的正己烷、二氯甲烷和环己烷试剂空白。取 120 mL 溶剂浓缩至 5.0 mL, 测定浓缩液中目标化合物含量, 测定情况见表 30。测试发现 B 品牌液相色谱级二氯甲烷由 120 mL 浓缩至 5.0 mL 后, 浓缩液中 DEHP 含量达 27.0 mg/L, 光谱级环己烷中 DMP 含量为 4.6 mg/L, 换算成水体浓度均已超过本方法检出限, 对测试结果造成显著影响, 因此, 实验前需确认试剂空白, 试剂空白应低于方法检出限。

表 30 不同品牌和级别溶剂中目标化合物测定结果

目标化合物名称	二氯甲烷 (mg/L)			正己烷 (mg/L)			环己烷 (mg/L)	
	A (GC)	A (PR)	B (HPLC)	A (GC)	A (PR)	B (HPLC)	A (HPLC)	B (光谱)
DMP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.6
DEP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DBP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BBP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEHP	ND	ND	27.0	ND	ND	ND	ND	ND
DNOP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

实验用水的影响。由于桶装纯水或纯水制备装置管路均接触塑料制品, 编制组遇到实验室空白不稳定现象, 经测定发现本实验室自制纯水中 DBP、BBP 和 DEHP 含量分别为 1.9 μg/L、2.0 μg/L 和 4.5 μg/L。取 1 L 纯水用 100 mL 二氯甲烷洗涤后测定, 目标化合物含量低于测定下限, 因此建议当天制备实验用水, 用二氯甲烷洗涤纯水, 每 1 L 纯水中加 100 mL 二氯甲烷萃取, 振摇 10 min 后收集纯水。经测试, 该 100 mL 二氯甲烷处理的 3 批纯水, 其空白均能满足实验要求。所以确定用 100 mL 二氯甲烷处理 3 L 纯水, 该二氯甲烷可用于处理玻璃器皿。

试剂的影响。经灼烧的无水硫酸钠贮存在玻璃瓶中, 未用铝箔密封, 且放置于空气中, 经 30 d 后测定 50 g 无水硫酸钠中含 DBP 0.3 μg、BBP 0.3 μg、DEHP 0.6 μg、DNOP 1.0 μg。编制组对保存在干燥器中、经灼烧的无水硫酸钠、氯化钠每天用 60 mL 二氯甲烷进行萃取, 浓缩至 5.0 mL, 均未测得目标化合物。鉴于 SL 464-2009 和 HJ 1242-2022 都要求经灼烧的无水硫酸钠保存时间不宜超过 14 d, 本方法氯化钠和无水硫酸钠的保存条件参照执行。

玻璃棉的影响。编制组测得使用未灼烧的玻璃棉会增加空白水样中 DNOP 浓度至 0.4 µg/L，SL 464-2009 要求玻璃棉在使用前应在 400 °C 下烘烤 4 h，或使用前用二氯甲烷洗涤 2 次，实验测定上述方法均可将空白控制在方法检出限以下，本方法参考执行。

玻璃器皿的影响。使用只经重铬酸钾洗液清洗的玻璃器皿测定全程空白，测得水体中 BBP 含量增加了 2.1 µg/L~3.6 µg/L，DEHP 增加 0.9 µg/L~1.1 µg/L，详见表 31。因此参考 SL 464-2009，玻璃器皿使用前用重铬酸钾洗液浸泡不少于 6 h，用水清洗后，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。

表 31 实验用具经二氯甲烷洗涤前后空白测定结果 ($n=3$)

目标化合物名称	未经二氯甲烷清洗 (µg/L)	经二氯甲烷清洗 (µg/L)
DMP	ND	ND
DEP	ND	ND
DBP	ND	ND
BBP	2.6	ND
DEHP	0.9	ND
DNOP	ND	ND

净化柱本底干扰。编制组采购了 3 个市售不同品牌的硅酸镁固相萃取柱进行空白测定，结果表明净化柱均存在一定程度的杂峰，但对目标化合物定性定量无影响。鉴于净化过程可能会带来污染或造成 PAEs 目标化合物的损失，因此编制组建议非必要不进行净化处理。

实验过程中器皿敞口处尽量用铝箔密封，避免样品萃取液或浓缩液与空气接触。

5.6 分析步骤

5.6.1 仪器参考条件

5.6.1.1 检测器的选择

任务下达时已明确采用气相色谱—氢火焰离子化检测器 (FID)。

5.6.1.2 色谱分析条件

推荐的色谱柱和色谱分析条件：

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 µL。

5.6.1.3 仪器空白干扰排除

实验发现，仪器进样口部分和色谱柱会有 DBP 和 DEHP 残留，尤其是在做了高浓度样品、运行样品数量较多或者仪器有较长时间不运行时，残留干扰现象比较严重，见图 18。

标准曲线高点后运行 2 针空白试剂，DBP 含量由 0.41 mg/L 降至未检出，因此，在每次样品运行前，以及进完高浓度样品后，建议运行 2~3 次空白溶液，清洗系统，可有效减少仪器内目标化合物残留。另外，需关注衬管内的进样垫碎屑，及时清理或更换衬管和分流平板。

编制组还考察了不同品牌、不同材质的进样垫，选取 3 个品牌的普通进样垫和耐高温进样垫，空白均无目标化合物检出，故进样隔垫无干扰。

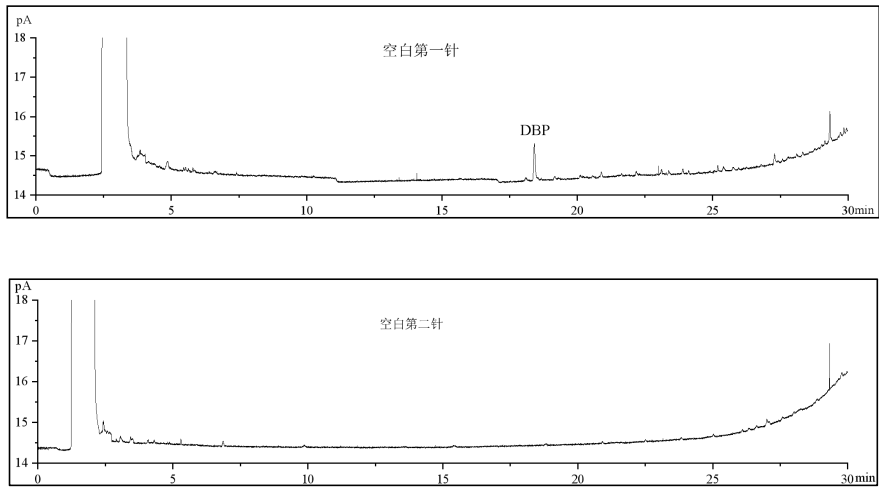


图 18 空白溶剂运行前后残留程度比较图

5.6.2 标准曲线绘制

分别用微量注射器取适量的标准使用液，用正己烷稀释，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，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。实验室内 6 种 PAEs 标准曲线回归方程和相关系数结果见表 32。实际工作中可根据仪器灵敏度或样品中目标化合物浓度范围配制其他浓度水平的标准系列。

表 32 6 种 PAEs 标准曲线及相关系数

序号	目标化合物名称	标准曲线	相关系数
1	DMP	$y=11.4x-1.46$	0.9998
2	DEP	$y=12.6x-1.59$	0.9997
3	DBP	$y=13.9x-1.23$	0.9996
4	BBP	$y=14.4x-1.97$	0.9995
5	DEHP	$y=15.0x-1.66$	0.9995

序号	目标化合物名称	标准曲线	相关系数
6	DNOP	$y=13.7x-3.73$	0.9994

5.6.3 方法特性指标确认

5.6.3.1 检出限和测定下限

由表 29 可知,实验过程中 DEHP 存在明显的空白干扰问题,经过 7 次空白平行样的分析可见,DEHP 的空白浓度水平为 0.20 $\mu\text{g/L}$ ~0.84 $\mu\text{g/L}$ 。空白实验表明采用空白样品中有检出的 DEHP 测定值变化波动较大,无法按照 HJ 168-2020 中空白样品有检出的情况来计算方法检出限。因此,编制组按照 HJ 168-2020 的相关规定,重复分析 7 个浓度为估计检出限值 3~5 倍的实验室空白加标样品,计算其标准偏差 S 。用公式: $\text{MDL}=t_{(n-1,0.99)} \times S$ (重复分析 7 个样品,在 99%的置信区间, $t_{(6,0.99)}=3.14$) 进行计算。其中 $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值; n 为重复分析的样品数, S 为 n 次平行测定的标准偏差。测定下限为 4 倍检出限。

向 1 L 空白水样中加标,配制成浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标溶液,用 60 mL 二氯甲烷萃取并收集萃取液,重复萃取两次,合并萃取液,加入 3 mL 正己烷,浓缩,用正己烷定容至 5.0 mL,混匀后 GC-FID 测定,按上述步骤进行 7 次平行测定,结果见表 33。6 种 PAEs 的检出限在 0.2 $\mu\text{g/L}$ ~0.3 $\mu\text{g/L}$ 之间,满足“样品浓度在计算出的方法检出限 3~5 倍”测定要求。初步确定本方法 6 种 PAEs 的检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ~0.3 $\mu\text{g/L}$ 。

表 33 方法检出限和测定下限

目标化合物名称	目标化合物浓度 ($\mu\text{g/L}$)							均值 ($\mu\text{g/L}$)	SD ($\mu\text{g/L}$)	MDL ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6	7				
DMP	1.16	1.16	1.36	1.13	1.18	1.23	1.14	1.19	0.08	0.3	1.2
DEP	1.25	1.15	1.36	1.21	1.20	1.25	1.19	1.23	0.07	0.3	1.2
DBP	1.27	1.13	1.33	1.18	1.27	1.38	1.22	1.25	0.09	0.3	1.2
BBP	1.21	1.09	1.26	1.19	1.19	1.34	1.15	1.20	0.08	0.3	1.2
DEHP	1.87	1.97	1.88	2.00	1.85	1.89	1.98	1.92	0.06	0.2	0.8
DNOP	1.15	1.04	1.20	1.17	1.04	1.23	1.11	1.13	0.07	0.3	1.2

仪器检出限:进样 1.0 μL ,3 倍信噪比对应的 6 种 PAEs 上机浓度为 0.20 mg/L ,取样体积 1 L 计,6 种 PAEs 的仪器检出限为 0.17 $\mu\text{g/L}$,低于实验室方法检出限。

方法检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ~0.3 $\mu\text{g/L}$,测定下限为 0.8 $\mu\text{g/L}$ ~1.2 $\mu\text{g/L}$ 。

5.6.3.2 线性范围

分别配制浓度为 0.00 mg/L 、0.20 mg/L 、5.00 mg/L 、10.0 mg/L 、30.0 mg/L 、50.0 mg/L 的 6 种 PAEs 标准溶液(此为参考浓度),由低浓度到高浓度依次进样,以目标化合物浓度为横坐标,响应峰面积或峰高为纵坐标,用最小二乘法绘制标准曲线。当浓度超过 50.0 mg/L 时,本实验室 DBP 标准曲线出现拐点, $r=0.9945$,因此,标准文本中给出绘制标

准曲线的参考浓度范围为 0.2 mg/L~50.0 mg/L。

5.6.3.3 空白

一般方法要求空白测定值小于方法检出限，但是由于环境中确实存在 PAEs 物质，空白很难达到该要求。图 19 为实验室内 DEHP 空白质控图，其他目标化合物均未检出，空白中 DEHP 浓度均值为 0.38 $\mu\text{g/L}$ ，略高于检出限，低于测定下限，标准偏差为 0.16 $\mu\text{g/L}$ ，空白值能被有效控制在 2 倍标准偏差内，因此规定空白值不得高于测定下限。

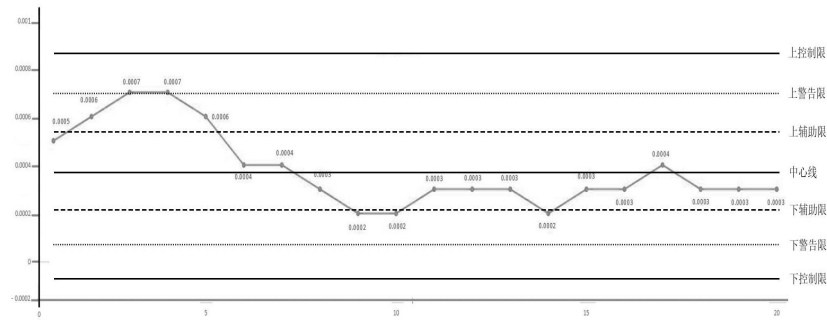


图 19 DEHP 空白质控图

5.6.3.4 精密度

编制组对实验室内 PAEs 低、中、高含量的各类水样进行精密度实验，水样类型包括：空白水样、地表水、地下水、南通近岸海水、生活污水处理厂出水和无锡某石油化工企业废水，其中生活污水和工业废水中 PAEs 有检出。各类样品按照 5.6.1 条件进行测试，标准曲线按照 5.6.2 操作。液液萃取法样品中 PAEs 精密度结果见表 34 至表 35。

表 34 空白加标精密度数据表

平行样品编号		目标化合物浓度 ($\mu\text{g/L}$)					
		DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
加标 2.0 $\mu\text{g/L}$	1	2.11	2.06	2.20	2.26	2.24	2.10
	2	1.88	1.80	1.89	2.00	2.05	1.85
	3	1.83	1.75	1.85	1.85	1.93	1.82
	4	1.82	1.78	1.89	1.84	2.33	1.83
	5	2.00	1.90	1.95	2.03	2.10	1.96
	6	1.85	1.76	1.80	1.85	1.89	1.75
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		1.92	1.84	1.93	1.97	2.09	1.89
标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.12	0.12	0.14	0.16	0.17	0.13
相对标准偏差 (%)		6.0	6.5	7.3	8.3	8.2	6.6
加标 50.0 $\mu\text{g/L}$	1	44.9	45.3	45.0	46.1	46.4	44.0
	2	45.6	46.1	46.1	47.6	47.5	45.5
	3	45.3	45.0	45.2	46.4	47.3	44.7
	4	45.4	45.7	45.5	47.7	47.5	44.9
	5	44.8	44.9	44.9	46.3	46.9	44.9
	6	46.4	46.1	46.1	46.8	46.4	45.7

平行样品编号		目标化合物浓度 (µg/L)					
		DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
平均值 (µg/L)		45.4	45.5	45.5	46.8	47.0	45.0
标准偏差 (µg/L)		0.58	0.53	0.53	0.69	0.51	0.61
相对标准偏差 (%)		1.3	1.2	1.2	1.5	1.1	1.3
加标 200 µg/L	1	189	189	190	195	201	191
	2	188	187	189	192	192	189
	3	178	178	179	181	190	179
	4	181	181	182	184	192	182
	5	187	187	188	189	193	187
	6	188	188	189	193	198	189
平均值 (µg/L)		185	185	186	189	194	186
标准偏差 (µg/L)		4.5	4.4	4.5	5.5	4.2	4.7
相对标准偏差 (%)		2.4	2.4	2.4	2.9	2.2	2.5

表 35 实际样品加标精密度数据表

平行样品编号		目标化合物浓度 (µg/L)					
		DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
地表水加 标 2.0 µg/L	1	1.83	1.98	1.97	2.06	2.03	2.00
	2	1.76	2.10	1.90	2.07	1.98	2.13
	3	1.89	1.91	1.78	1.79	1.96	2.05
	4	1.81	2.03	1.74	1.70	1.80	2.19
	5	1.96	2.12	1.91	2.18	2.25	1.85
	6	2.10	2.23	2.17	2.15	2.37	2.19
平均值 (µg/L)		1.89	2.06	1.91	1.99	2.07	2.07
标准偏差 (µg/L)		0.12	0.11	0.15	0.20	0.21	0.13
相对标准偏差 (%)		6.5	5.5	8.0	10	10	6.3
地表水加 标 50.0 µg/L	1	45.6	44.7	46.1	54.6	53.8	57.3
	2	46.4	45.3	45.9	53.2	52.8	56.2
	3	48.3	47.9	49.3	57.8	57.8	58.6
	4	44.7	43.9	45.3	51.9	52.6	53.6
	5	43.5	44.6	45.6	51.7	52.4	52.1
	6	43.8	45.7	46.7	54.3	55.9	57.1
平均值 (µg/L)		45.4	45.4	46.5	53.9	54.2	55.8
标准偏差 (µg/L)		1.8	1.4	1.5	2.2	2.2	2.5
相对标准偏差 (%)		4.0	3.1	3.1	4.2	4.0	4.4
地下水加 标 2.0 µg/L	1	1.95	2.06	2.03	1.87	2.18	1.98
	2	1.72	1.77	1.69	1.61	1.84	1.70
	3	1.91	2.01	1.94	1.86	2.18	1.97
	4	1.87	1.93	1.88	1.78	1.99	1.88
	5	1.91	2.01	1.91	1.82	2.15	1.90
	6	1.74	1.82	1.71	1.66	2.01	1.74
平均值 (µg/L)		1.85	1.93	1.86	1.77	2.06	1.86

平行样品编号		目标化合物浓度 (µg/L)					
		DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
标准偏差 (µg/L)		0.10	0.12	0.13	0.11	0.14	0.12
相对标准偏差 (%)		5.2	6.0	7.2	6.1	6.6	6.3
地下水加 标 50.0 µg/L	1	44.2	45.9	48.2	47.2	53.9	48.9
	2	44.5	45.4	47.8	48.4	52.5	50.7
	3	47.6	49.4	51.2	52.3	56.5	56.6
	4	46.8	49.9	56.0	54.7	61.1	61.2
	5	44.1	45.2	50.0	49.1	52.0	51.3
	6	45.3	48.6	51.2	52.6	56.6	56.7
平均值 (µg/L)		45.4	47.4	50.7	50.7	55.4	54.2
标准偏差 (µg/L)		1.5	2.1	3.0	2.9	3.4	4.7
相对标准偏差 (%)		3.2	4.5	5.8	5.7	6.1	8.6
海水加标 2.0 µg/L	1	1.93	2.07	2.13	2.2	2.21	1.84
	2	1.78	2.19	2.01	2.34	2.12	2.13
	3	1.65	2.08	1.85	1.99	1.93	2.13
	4	1.89	1.87	2.10	2.14	2.26	1.94
	5	1.84	2.22	1.81	2.11	1.92	1.91
	6	1.88	1.92	1.71	1.79	1.94	1.89
平均值 (µg/L)		1.83	2.06	1.94	2.10	2.06	1.97
标准偏差 (µg/L)		0.10	0.14	0.17	0.19	0.15	0.13
相对标准偏差 (%)		5.5	6.8	8.8	9.0	7.4	6.4
海水加标 50.0 µg/L	1	41.8	45.0	47.6	53.1	50.2	57.2
	2	40.6	43.8	45.9	49.5	46.6	50.8
	3	42.5	45.2	48.2	53.2	49.0	54.3
	4	40.6	43.1	46.5	50.2	46.3	50.2
	5	40.2	40.6	42.9	44.4	41.2	43.2
	6	40.5	42.6	46.1	50.6	45.9	50.0
平均值 (µg/L)		41.0	43.4	46.2	50.2	46.5	51.0
标准偏差 (µg/L)		0.90	1.7	1.9	3.2	3.1	4.7
相对标准偏差 (%)		2.2	3.9	4.0	6.4	6.7	9.3
生活污水 加标 100 µg/L	1	90.2	87.6	109	92.8	160	97
	2	96.0	92.9	115	99.1	170	103
	3	102	98.7	127	111	189	117
	4	98.1	95.0	118	101	174	106
	5	101	94.3	122	103	185	104
	6	98.5	93.1	119	102	180	105
平均值 (µg/L)		97.6	93.6	118	101	176	105
标准偏差 (µg/L)		4.2	3.6	6.1	5.9	11	6.5
相对标准偏差 (%)		4.3	3.9	5.2	5.8	6.0	6.2
生活污水 加标 200 µg/L	1	183	190	217	211	274	233
	2	168	176	203	194	266	221
	3	191	199	229	215	291	232
	4	173	181	210	188	264	202

平行样品编号		目标化合物浓度 (μg/L)					
		DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
	5	180	188	218	205	280	224
	6	186	194	225	203	277	221
平均值 (μg/L)		180	188	217	203	275	222
标准偏差 (μg/L)		8.5	8.4	9.5	10	9.9	11
相对标准偏差 (%)		4.7	4.5	4.4	5.0	3.6	5.0
工业废水 加标 100 μg/L	1	188	202	205	205	203	194
	2	190	205	209	209	207	198
	3	182	196	204	204	198	192
	4	193	206	219	219	219	205
	5	198	211	226	226	227	211
	6	192	196	191	203	209	222
平均值 (μg/L)		191	203	209	211	210	204
标准偏差 (μg/L)		5.4	5.9	12	9.4	11	11
相对标准偏差 (%)		2.8	2.9	5.9	4.5	5.1	5.6
工业废水 加标 300 μg/L	1	390	388	390	396	401	389
	2	364	361	361	372	380	374
	3	360	360	358	368	378	365
	4	384	382	384	380	385	371
	5	387	383	385	397	404	392
	6	394	390	394	407	409	396
平均值 (μg/L)		380	378	379	387	393	381
标准偏差 (μg/L)		14	13	15	16	13	13
相对标准偏差 (%)		3.8	3.5	4.0	4.0	3.4	3.3

由表 34 和表 35 分析结果可知,采用液液萃取方法,加标浓度为 2.0 μg/L、50.0 μg/L、200 μg/L 的空白水样分别进行 6 次测定,相对标准偏差范围分别为 6.0%~8.3%、1.1%~1.5%、2.2%~2.9%;加标浓度为 2.0 μg/L 和 50.0 μg/L 的地表水分别进行 6 次测定,相对标准偏差范围为 5.5%~10.1%和 3.1%~4.4%;加标浓度为 2.0 μg/L 和 50.0 μg/L 的地下水分别进行 6 次测定,相对标准偏差范围为 5.2%~7.2%和 3.2%~8.6%;加标浓度为 2.0 μg/L 和 50.0 μg/L 的海水分别进行 6 次测定,相对标准偏差范围为 5.5%~9.0%和 2.2%~9.3%;加标浓度为 100 μg/L 和 200 μg/L 的生活污水分别进行 6 次测定,相对标准偏差范围为 3.9%~6.2%和 3.6%~5.0%;加标浓度为 100 μg/L 和 300 μg/L 的工业废水加标的相对标准偏差范围为 2.8%~5.9%和 3.3%~4.0%。

5.6.3.5 正确度

编制组对实验室内 PAEs 低、中、高含量的各类水样进行正确度实验,水样类型包括:空白水样、地表水、地下水、南通近岸海水、生活污水处理厂出水 and 无锡某石油化工企业废水,其中生活污水和工业废水中 PAEs 有检出。各类样品按照 5.6.1 进行测试,标准曲线按照 5.6.2 操作。计算样品中 PAEs 平均值回收率,结果见表 36 和表 37。

表 36 空白加标正确度数据表

平行样品编号		目标化合物浓度 (µg/L)					
		DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
加标 2.0 µg/L	1	2.11	2.06	2.20	2.26	2.24	2.10
	2	1.88	1.80	1.89	2.00	2.05	1.85
	3	1.83	1.75	1.85	1.85	1.93	1.82
	4	1.82	1.78	1.89	1.84	2.33	1.83
	5	2.00	1.90	1.95	2.03	2.10	1.96
	6	1.85	1.76	1.80	1.85	1.89	1.75
平均值 (µg/L)		1.92	1.84	1.93	1.97	2.09	1.89
加标回收率 (%)		95.8	92.1	96.5	98.6	104	94.3
加标 50.0 µg/L	1	44.9	45.3	45.0	46.1	46.4	44.0
	2	45.6	46.1	46.1	47.6	47.5	45.5
	3	45.3	45.0	45.2	46.4	47.3	44.7
	4	45.4	45.7	45.5	47.7	47.5	44.9
	5	44.8	44.9	44.9	46.3	46.9	44.9
	6	46.4	46.1	46.1	46.8	46.4	45.7
平均值 (µg/L)		45.4	45.5	45.5	46.8	47.0	45.0
加标回收率 (%)		90.8	91.0	90.9	93.6	94.0	89.9
加标 200 µg/L	1	189	189	190	195	201	191
	2	188	187	189	192	192	189
	3	178	178	179	181	190	179
	4	181	181	182	184	192	182
	5	187	187	188	189	193	187
	6	188	188	189	193	198	189
平均值 (µg/L)		185	185	186	189	194	186
加标回收率 (%)		92.6	92.5	93.1	94.5	97.2	93.1

表 37 实际样品加标正确度数据表

平行样品编号		目标化合物浓度 (µg/L)					
		DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
地表水测定 值 (µg/L)	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 (µg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND
地表水加标 2.0 µg/L	1	1.83	1.98	1.97	2.06	2.03	2.00
	2	1.76	2.10	1.90	2.07	1.98	2.13
	3	1.89	1.91	1.78	1.79	1.96	2.05
	4	1.81	2.03	1.74	1.70	1.80	2.19
	5	1.96	2.12	1.91	2.18	2.25	1.85
	6	2.10	2.23	2.17	2.15	2.37	2.19
平均值 (µg/L)		1.89	2.06	1.91	1.99	2.07	2.07
加标回收率 (%)		94.6	103	95.6	99.6	103	103

平行样品编号		目标化合物浓度 (µg/L)					
		DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
地表水加标 50.0 µg/L	1	45.6	44.7	46.1	54.6	53.8	57.3
	2	46.4	45.3	45.9	53.2	52.8	56.2
	3	48.3	47.9	49.3	57.8	57.8	58.6
	4	44.7	43.9	45.3	51.9	52.6	53.6
	5	43.5	44.6	45.6	51.7	52.4	52.1
	6	43.8	45.7	46.7	54.3	55.9	57.1
平均值 (µg/L)		45.4	45.4	46.5	53.9	54.2	55.8
加标回收率 (%)		90.8	90.7	93.0	108	108	112
地下水测定 值 (µg/L)	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 (µg/L)		ND	0.00	ND	ND	ND	ND
地下水加标 2.0 µg/L	1	1.95	2.06	2.03	1.87	2.18	1.98
	2	1.72	1.77	1.69	1.61	1.84	1.70
	3	1.91	2.01	1.94	1.86	2.18	1.97
	4	1.87	1.93	1.88	1.78	1.99	1.88
	5	1.91	2.01	1.91	1.82	2.15	1.90
	6	1.74	1.82	1.71	1.66	2.01	1.74
平均值 (µg/L)		1.85	1.93	1.86	1.77	2.06	1.86
加标回收率 (%)		92.5	96.7	93.0	88.3	103	93.1
平均值 (µg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND
地下水加标 50.0 µg/L	1	44.2	45.9	48.2	47.2	53.9	48.9
	2	44.5	45.4	47.8	48.4	52.5	50.7
	3	47.6	49.4	51.2	52.3	56.5	56.6
	4	46.8	49.9	56.0	54.7	61.1	61.2
	5	44.1	45.2	50.0	49.1	52.0	51.3
	6	45.3	48.6	51.2	52.6	56.6	56.7
平均值 (µg/L)		45.4	47.4	50.7	50.7	55.4	54.2
加标回收率 (%)		90.8	94.8	102	101	111	108
海水测定值 (µg/L)	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 (µg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND
海水加标 2.0 µg/L	1	1.93	2.07	2.13	2.20	2.21	1.84
	2	1.78	2.19	2.01	2.34	2.12	2.13
	3	1.65	2.08	1.85	1.99	1.93	2.13
	4	1.89	1.87	2.10	2.14	2.26	1.94
	5	1.84	2.22	1.81	2.11	1.92	1.91
	6	1.88	1.92	1.71	1.79	1.94	1.89
平均值 (µg/L)		1.83	2.06	1.94	2.10	2.06	1.97
加标回收率 (%)		91.4	103	96.8	105	103	98.7
海水加标 50.0 µg/L	1	41.8	45.0	47.6	53.1	50.2	57.2
	2	40.6	43.8	45.9	49.5	46.6	50.8
	3	42.5	45.2	48.2	53.2	49.0	54.3

平行样品编号		目标化合物浓度 (µg/L)					
		DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
海水加标 50.0 µg/L	4	40.6	43.1	46.5	50.2	46.3	50.2
	5	40.2	40.6	42.9	44.4	41.2	43.2
	6	40.5	42.6	46.1	50.6	45.9	50.0
平均值 (µg/L)		41.0	43.4	46.2	50.2	46.5	51.0
加标回收率 (%)		82.1	86.8	92.4	100	93.1	102
污水测定值 (µg/L)	1	ND	ND	23.3	ND	73.5	ND
	2	ND	ND	27.5	ND	83.6	ND
平均值 (µg/L)		ND	ND	25.4	ND	78.6	ND
污水加标 100 µg/L	1	90.2	87.6	109	92.8	160	97.0
	2	96.0	92.9	115	99.1	170	103
	3	102	98.7	127	111	189	117
	4	98.1	95.0	118	101	174	106
	5	101	94.3	122	103	185	104
	6	98.5	93.1	119	102	180	105
平均值 (µg/L)		97.6	93.6	118	101	176	105
加标回收率 (%)		97.6	93.6	92.6	102	97.7	105
污水加标 200 µg/L	1	183	190	217	211	274	233
	2	168	176	203	194	266	221
	3	191	199	229	215	291	232
	4	173	181	210	188	264	202
	5	180	188	218	205	280	224
	6	186	194	225	203	277	221
平均值 (µg/L)		180	188	217	203	275	222
加标回收率 (%)		90.1	94.0	95.8	101	98.4	111
废水测定值 (µg/L)	1	87.7	83.6	88.2	95.7	88.1	89.6
	2	99.5	93.3	96.7	106	92.7	97.9
平均值 (µg/L)		93.6	88.5	92.5	101	90.4	93.8
废水加标 100 µg/L	1	188	202	205	205	203	194
	2	190	205	209	209	207	198
	3	182	196	204	204	198	192
	4	193	206	219	219	219	205
	5	198	211	226	226	227	211
	6	192	196	191	203	209	222
平均值 (µg/L)		191	203	209	211	210	204
加标回收率 (%)		96.9	114	116	110	120	110
废水加标 300 µg/L	1	390	388	390	396	401	389
	2	364	361	361	372	380	374
	3	360	360	358	368	378	365
	4	384	382	384	380	385	371
	5	387	383	385	397	404	392
	6	394	390	394	407	409	396
平均值 (µg/L)		380	378	379	387	393	381

平行样品编号	目标化合物浓度 (μg/L)					
	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
加标回收率 (%)	95.4	96.3	95.4	95.2	101	95.8

由表 36 和表 37 分析结果可知,采用液液萃取方法,加标浓度为 2.0 μg/L、50.0 μg/L、200 μg/L 的空白水样分别进行 6 次测定,加标回收率范围分别为 92.1%~104%、89.9%~94.0%、92.5%~97.2%;加标浓度为 2.0 μg/L 和 50.0 μg/L 的地表水分别进行 6 次测定,加标回收率范围分别为 94.6%~103%和 90.7%~112%;加标浓度为 2.0 μg/L 和 50.0 μg/L 的地下水分别进行 6 次测定,加标回收率范围分别为 88.3%~103%和 90.8%~111%;加标浓度为 2.0 μg/L 和 50.0 μg/L 的海水分别进行 6 次测定,加标回收率范围分别为 91.4%~105%和 82.1%~102%;加标浓度为 100 μg/L 和 200 μg/L 的生活污水分别进行 6 次测定,加标回收率范围分别为 92.9%~105%和 90.1%~111%;加标浓度为 100 μg/L 和 300 μg/L 的工业废水加标的加标回收率范围分别为 96.9%~120%和 95.2%~101%。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 定性分析

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。

在本方法推荐的色谱参考条件下,目标化合物的标准色谱图见 5.4.3 图 2。

当样品基质复杂时,应采用另一根不同极性的色谱柱进行双柱定性或选择质谱定性。

5.7.2 结果计算

样品中目标化合物的质量浓度,按照式(3)计算。

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

式中: ρ_i ——样品中目标化合物 i 的质量浓度, μg/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 ——质量浓度的换算系数;

V ——取样体积, mL;

D ——液稀释倍数。

5.7.3 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字,小数点后位数的保留与方法检出限一致。

5.8 质量保证和质量控制

5.8.1 实验室空白试验

每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品)应至少分析 1 个实验室空白和 1 个全程序空白,标准编制组参考 6 个验证单位的实验室空白结果,综合考虑 DEHP 空白浓度在

ND~0.6 µg/L 之间，均低于实验室方法测定下限，将实验室空白的浓度定为不超过方法测定下限。否则应检查实验用水、试剂以及器皿的污染状况。

5.8.2 标准曲线

每批次样品分析前应分析标准曲线。标准曲线至少需要 5 个浓度点，6 家方法验证室验证目标化合物标准曲线的相关系数均 ≥ 0.995 以上，结果见表 38。标准规定线性相关系数应 ≥ 0.995 ，否则应查找原因并重新绘制标准曲线。

兼顾工作效率和准确性，规定每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应分析测定 1 个标准系列中间浓度点，6 家验证单位 24 小时中间点浓度相对误差最大的为 3.7%，因此规定与标准系列该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内，否则应重新建立标准曲线。

表 38 参与验证实验室标准曲线相关系数范围

序号	目标化合物名称	6 家实验室标曲相关系数
1	DMP	0.9998~0.9999
2	DEP	0.9997~0.9999
3	DBP	0.9995~0.9999
4	BBP	0.9993~0.9999
5	DEHP	0.9997~0.9999
6	DNOP	0.9996~0.9999

5.8.3 精密度控制

平行样中被测目标化合物的相对偏差根据 6 个验证实验室所有样品的统计结果确定。每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应至少测定 1 个平行样。根据 6 家实验室精密度测试结果，选择每家实验室每份实际样品加标平行样测定值的最大值和最小值计算相对偏差，统计结果见表 39。结果表明，平行双样测定结果的相对偏差范围为 1.0%~13%，综合考虑后确定平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 25\%$ 以内，否则查找原因并重新分析。

表 39 参与验证实验室平行样的最大相对偏差汇总表

目标化合物名称	实验室序号	平行样相对偏差（%）					
		地表水	地下水	海水	生活污水	工业废水	
						低浓度加标	高浓度加标
DMP	1	4.7	3.7	4.2	1.5	4.0	1.9
	2	7.1	4.5	7.4	5.6	9.8	9.6
	3	7.8	7.1	6.5	8.7	4.6	3.5
	4	6.5	10	10	4.9	9.1	2.2
	5	3.2	2.3	3.4	5.3	5.6	5.4
	6	4.9	8.8	4.9	2.0	2.0	2.3

目标化合物名称	实验室序号	平行样相对偏差 (%)					
		地表水	地下水	海水	生活污水	工业废水	
						低浓度加标	高浓度加标
DEP	1	2.7	5.1	1.9	1.5	4.1	1.3
	2	4.3	6.5	5.5	5.7	9.8	9.5
	3	6.0	8.2	4.1	9.1	4.4	3.4
	4	4.1	9.5	6.2	4.9	9.2	2.3
	5	4.0	2.7	5.4	5.5	5.8	5.6
	6	6.0	5.8	7.4	2.0	2.5	2.6
DBP	1	2.2	5.2	6.7	1.8	3.9	1.1
	2	5.6	9.8	9.8	8.6	10	9.5
	3	5.0	5.6	6.1	9.5	4.2	3.3
	4	11	11	9.2	5.3	8.9	2.4
	5	3.3	2.8	5.2	6.1	5.8	6.6
	6	6.9	6.1	4.1	2.4	2.6	2.9
BBP	1	8.6	5.2	3.9	1.6	4.5	1.2
	2	5.4	9.0	3.1	5.7	9.9	9.5
	3	7.1	5.9	5.9	9.8	4.4	3.4
	4	8.8	7.0	12	7.0	9.2	2.8
	5	3.1	4.3	4.4	6.7	5.0	5.3
	6	11	8.8	9.1	3.1	2.6	2.9
DEHP	1	5.3	5.6	4.1	1.7	4.3	1.2
	2	6.3	8.3	4.9	6.0	10	9.5
	3	5.6	11	5.7	9.9	4.7	3.4
	4	13	12	10	6.1	9.2	2.5
	5	3.1	3.0	3.4	6.7	4.8	4.6
	6	2.9	6.9	3.5	3.5	2.9	3.0
DNOP	1	4.8	3.7	6.4	1.6	4.5	1.0
	2	2.7	8.6	4.9	5.9	10	9.6
	3	12	5.9	7.3	10	5.1	3.7
	4	9.5	13	11	7.1	8.3	2.7
	5	3.1	3.2	4.7	6.8	4.6	3.9
	6	6.9	7.1	7.1	2.9	2.1	4.5

5.8.4 正确度控制

基体加标回收率范围根据 6 个验证实验室所有样品的统计结果确定。

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应分析测定 1 个基体加标样品。

本方法的验证结果表明：6 家实验室对空白水样及不同基质水样进行加标测定，各

实验室加标回收率范围为 77.3%~127%。EPA506 和 SL464-2009 方法要求回收率计算结果对真值的偏离应在±35%范围内，综合考虑后最终方法确定基体加标回收率为 70%~130%。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求，新方法标准的目标化合物已有现行环境监测分析方法标准的，应将新方法标准与现行标准进行比对。现行有效的方法有《水质 邻苯二甲酸二甲（二丁、二辛）酯液相色谱法》（HJ/T 72-2001）、《海洋环境中邻苯二甲酸酯类的测定 气相色谱-质谱法》（HY/T 179-2015）和《水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》（HJ 1242-2022）。考虑到应用范围和目标化合物一致性，编制组选择与《水质 邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》（HJ 1242-2022）进行方法比对，进行 t 检验。

选取 1 个地表水样品、1 个地下水样品、1 个海水样品、1 个生活污水样品和 2 个工业废水样品。6 种目标化合物检出浓度较低或未检出的水样地表水、地下水和海水，添加 6 种目标化合物加标浓度为 50.0 µg/L，生活污水中加标浓度为 200 µg/L，废水加标浓度为 300 µg/L 和 3.0 mg/L，进行 7 次全过程分析。

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 比对过程

采用两种方法，对五类样品进行加标测定，每种类型的样品均获得 7 组比对数据，结果见表 40。

表 40 比对测定记录表

目标化合物名称	实验序号	地表水 (µg/L)		地下水 (µg/L)		海水 (µg/L)		生活污水 (µg/L)		工业废水 1 (µg/L)		工业废水 2 (mg/L)	
		新方法测定值	旧方法测定值	新方法测定值	旧方法测定值	新方法测定值	旧方法测定值	新方法测定值	旧方法测定值	新方法测定值	旧方法测定值	新方法测定值	旧方法测定值
DMP	1	53.9	43.1	52.7	42.2	44.5	46.0	212	178	294	324	3.51	2.78
	2	51.2	43.5	52.4	42.0	55.1	40.1	213	182	294	314	3.04	2.71
	3	41.8	44.6	58.0	39.7	53.6	43.7	211	192	307	351	3.07	2.64
	4	53.7	44.8	49.1	40.2	56.4	49.8	233	184	301	262	3.08	2.80
	5	54.0	43.6	52.0	55.8	54.7	53.2	220	220	294	276	3.23	2.65
	6	49.3	48.8	51.6	55.0	56.2	54.3	220	233	309	266	3.17	3.33
	7	40.9	45.2	63.9	39.6	57.6	59.6	238	227	305	287	3.22	3.32
	t	2.018		2.387		1.880		2.290		0.265		2.413	

目标化合物名称	实验序号	地表水 ($\mu\text{g/L}$)		地下水 ($\mu\text{g/L}$)		海水 ($\mu\text{g/L}$)		生活污水 ($\mu\text{g/L}$)		工业废水 1 ($\mu\text{g/L}$)		工业废水 2 (mg/L)	
		新方法测定值	比对方法测定值	新方法测定值	比对方法测定值	新方法测定值	比对方法测定值	新方法测定值	比对方法测定值	新方法测定值	比对方法测定值	新方法测定值	比对方法测定值
DEP	1	54.1	46.7	56.1	45.9	47.0	48.1	212	180	288	281	3.42	2.63
	2	53.5	41.7	53.8	47.1	57.0	49.9	213	172	291	286	3.40	2.65
	3	43.7	46.0	61.2	54.3	55.8	46.6	211	171	289	314	3.44	2.66
	4	43.5	49.1	52.3	55.5	58.6	44.6	233	161	289	288	3.44	2.51
	5	56.2	48.3	55.3	51.5	59.8	54.6	220	231	289	300	3.18	3.21
	6	56.3	45.2	54.8	57.4	56.5	58.8	220	237	300	354	3.16	3.39
	7	51.2	47.7	63.4	49.3	58.9	59.4	238	215	288	369	3.17	3.16
	<i>t</i>	1.928		2.132		1.949		2.180		-1.754		-2.301	
DBP	1	54.4	45.2	56.7	46.7	50.9	54.3	208	187	288	313	3.40	2.53
	2	53.9	50.0	54.9	45.2	57.9	52.0	217	185	291	254	3.22	2.89
	3	43.6	48.9	62.2	46.2	56.1	44.6	217	213	289	240	3.66	2.95
	4	43.0	50.3	52.9	46.7	59.7	43.0	230	202	289	318	3.26	3.08
	5	56.2	46.9	56.2	56.7	62.1	59.9	216	224	289	306	3.16	3.08
	6	56.3	47.9	55.3	59.7	58.7	58.1	225	232	300	240	3.15	2.84
	7	51.3	48.8	63.4	58.4	59.5	57.6	233	205	288	239	3.18	3.44
	<i>t</i>	1.138		2.316		1.923		2.184		1.188		2.205	
BBP	1	54.7	46.5	56.5	46.7	48.9	54.3	177	184	295	279	3.10	2.53
	2	53.6	47.3	53.6	45.2	58.0	52.0	178	191	320	284	2.83	2.89
	3	43.1	47.9	61.1	46.2	59.1	44.6	194	183	295	308	3.53	2.95
	4	43.1	48.8	52.0	46.7	57.3	43.0	195	190	301	319	3.06	3.09
	5	56.1	47.3	55.6	56.7	63.8	59.9	189	180	309	329	2.98	3.08
	6	57.0	45.2	54.2	59.7	56.8	58.1	199	180	294	317	2.98	2.85
	7	51.3	50.0	63.6	58.4	58.2	57.6	196	184	303	317	2.91	3.44
	<i>t</i>	1.416		2.046		1.619		1.247		-0.652		0.546	
DEHP	1	53.5	54.6	54.7	45.7	43.1	51.8	287	189	309	278	3.19	2.89
	2	50.8	44.4	56.2	41.0	52.4	49.5	239	172	313	286	3.23	2.78
	3	41.2	52.2	59.5	43.4	52.4	51.9	217	178	295	313	3.43	2.86
	4	40.9	44.7	50.8	55.5	53.8	51.2	198	178	291	251	3.36	2.93
	5	53.2	45.5	53.7	53.9	55.9	48.6	194	162	299	328	2.87	2.85
	6	53.5	45.7	52.5	53.7	52.8	41.1	211	235	299	266	3.00	2.75
	7	48.9	42.7	64.5	55.6	53.7	42.4	219	226	307	243	2.98	3.24
	<i>t</i>	0.645		1.981		1.472		2.048		1.689		2.324	
DNOP	1	54.3	45.9	55.4	45.9	43.1	42.3	198	186	302	286	3.35	2.88
	2	52.4	46.2	54.2	45.6	54.1	45.9	204	181	303	260	3.01	2.84

目标化合物名称	实验序号	地表水 ($\mu\text{g/L}$)		地下水 ($\mu\text{g/L}$)		海水 ($\mu\text{g/L}$)		生活污水 ($\mu\text{g/L}$)		工业废水 1 ($\mu\text{g/L}$)		工业废水 2 (mg/L)	
		新方法测定值	比对方法测定值	新方法测定值	比对方法测定值	新方法测定值	比对方法测定值	新方法测定值	比对方法测定值	新方法测定值	比对方法测定值	新方法测定值	比对方法测定值
DNOP	3	42.9	47.1	60.6	45.8	53.2	44.0	206	192	299	270	3.95	2.89
	4	42.4	46.7	51.5	54.2	54.6	52.2	200	200	296	259	3.35	2.92
	5	55.1	49.2	54.3	55.4	57.7	54.0	206	173	302	276	3.17	2.88
	6	55.4	53.9	53.2	53.0	53.7	56.7	207	225	308	284	3.14	3.20
	7	50.4	55.9	64.5	54.9	55.2	52.4	203	207	292	322	3.17	3.25
	t	0.529		2.210		2.198		1.380		1.282		2.134	

6.2.2 比对结论

加标浓度为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 的地表水、地下水和海水, 6 种目标化合物的 t 值在 0.529~2.387 之间, 加标 200 $\mu\text{g/L}$ 的生活污水, 6 种目标化合物的 t 值在 1.247~2.290 之间, 加标 300 $\mu\text{g/L}$ 的废水 6 种目标化合物的 t 值在 -1.754~1.689 之间, 加标 3.00 mg/L 的废水 6 种目标化合物的 t 值在 -2.301~2.413 之间, 均满足小于 $t_{(6,0.95)}$ 对应值 2.447 的要求。因此, 两种方法之间无显著性差异, 本方法具有较好的重复性、再现性。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 验证实验室和验证人员基本情况

依照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 要求, 组织 6 家有资质的实验室进行验证工作。参与方法验证的实验室分别是江南大学 (实验室 1)、湖北省生态环境监测中心站 (实验室 2)、江苏省镇江环境监测中心 (实验室 3)、江苏省苏力环境科技有限责任公司 (实验室 4)、江苏宣溢环境科技有限公司 (实验室 5)、常州磐信环保科技有限公司 (实验室 6)。验证实验室基本情况见表 41, 验证人员基本情况见表 42。

表 41 参加验证的仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量程、灵敏度等)	验证单位
气相色谱仪	岛津 GC-2030AF	18001726	已检	江南大学
气相色谱仪	热电 Trace 1300	715102502	已检	湖北省生态环境监测中心站
气相色谱仪	安捷伦 7890	FX00013	已检	江苏省镇江环境监测中心

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	验证单位
气相色谱仪	安捷伦 7890B	CN15393093	已检	江苏省苏力环境科技有限责任公司
气相色谱仪	安捷伦 8860	CN2025C038	已检	江苏宣溢环境科技有限公司
气相色谱仪	PANNA 91PLUS	201111028	已检	常州磐信环保科技有限公司

表 42 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	江南大学	王林祥	男	58	高级工程师	化学	35
		吴胜芳	男	45	高级实验师	仪器分析	18
2	湖北省生态环境监测中心站	吴昊	女	34	工程师	分析化学	9
		王璠	男	34	工程师	应用化学	6
		唐彦	男	28	助理工程师	化学工程与工艺	7
3	江苏省镇江环境监测中心	董铮	男	41	主任/高级工程师	化工工艺	18
		田芳	女	38	工程师	环境工程	13
4	江苏省苏力环境科技有限责任公司	尹丹莉	女	30	工程师	环境工程	8
		彭宇科	男	37	工程师	环境科学	3
		陈军	男	23	分析员	环境监测与控制技术	2
5	江苏宣溢环境科技有限公司	张健	男	30	工程师	海洋环境	8
		朱紫娟	女	26	分析员	农业资源与环境	1
6	常州磐信环保科技有限公司	王涵文	男	47	工程师	物理化学	20
		王浩	男	30	工程师	应用化学	8
		周丽	女	28	工程师	应用化学	5

7.1.2 验证方案

2020 年 8 月，编制组召开专家研讨会，讨论通过了本方法的验证方案，要求如下：按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4 号）要求，组织 6 家有资质的实验室于 2020 年 11 月开始方法验证，验证工作主要通过实际样品及实际样品加标的方式，分别对方法的

标准曲线、方法检出限、测定下限、精密度、正确度及实际样品加标回收率进行验证。根据影响方法精密度和正确度的主要因素及数理统计学要求，编制方法验证报告，确定水样类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按照要求完成验证报告。本验证报告的数据处理按照 HJ 168-2020 的要求进行。

本方法编制组向 6 家验证单位提供统一的 PAEs 标准储备液。考虑到样品在运输过程中极易受污染，难以控制样品长途运输过程中污染的影响，因此方法验证所需实际样品均由验证单位自行准备。

2023 年 1 月~5 月，编制组根据 2022 年召开的标准征求意见稿技术审查会专家研讨会意见，拓展线性范围，开展了空白加标样品的中、高加标浓度和两个中、高浓度工业废水加标样品的 6 家实验室验证工作。

7.1.2.1 标准曲线

各实验室按照方法规定的实验条件绘制标准曲线，验证标准曲线的线性范围，并根据测定结果计算标准曲线相关系数和连续校准相对误差。

表 43 6 种邻苯二甲酸酯类化合物标准系列

编号	1	2	3	4	5	6
6 种 PAEs 浓度 (mg/L)	0.0	0.2	1.0	10.0	30.0	50.0

7.1.2.2 方法检出限和测定下限

(1) 方法检出限：按照 HJ 168-2020 附录 A 中规定，用浓度为预期方法检出限 3~5 倍的空白加标样品（1 L 空白水样的加标浓度为 1.0 µg/L），按照给定分析方法的全过程进行处理和测定，进行 7 次平行测定，按 HJ 168-2020 中检出限计算公式计算方法检出限，若不满足，应按照 HJ 168-2020 的要求，调整样品浓度重新测定，直至比值在 3~5 之间。最终方法的检出限为 6 家实验室所得检出限数据的最大值。

(2) 测定下限：按照 HJ 168-2020 的规定，以 4 倍检出限为方法的测定下限。

7.1.2.3 方法精密度的验证

精密度采用空白加标的方法进行测定，各验证实验室采用目标化合物浓度分别为 2.0 µg/L、125 µg/L 和 225 µg/L 的统一样品，按全过程每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差和相对标准偏差等参数。

实际样品的测定：各验证实验室开展验证的时间不一致，而且样品易受污染，保存时间只有 5 d，在保存期内完成统一实际样品的运输和验证工作存在较大难度，因此采用本地区适用范围内非统一实际样品。水样类型包括地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水（注：工业废水优先选择石油化学化工行业或增塑剂行业排放废水）。地表水、地下水和海水较难获得 6 种目标化合物均有检出的实际样品中，采取实际样品基体加标进行验证。鉴于《地表水环境质量标准》中 DBP 0.003 mg/L 的评价标准以及《地下水质量标准》中 DEHP 0.003 mg/L 的评价标准，对地表水、地下水和海水加标 2.0 µg/L 浓度

作为低浓度加标样品；依据《城镇污水处理厂污染物排放标准》中 DBP 日均 0.1 mg/L 的排放限值，将生活污水加标浓度确定为 100 µg/L；参考《石油化学工业污染物排放标准》中 DBP、DEHP 0.1 mg/L 的排放限值要求，采用增塑剂工业废水中添加 60.0 µg/L 的 DEHP 标液作为本底，在此基础上加标 60.0 µg/L 作为其中加标浓度，将该工业废水加标样品和生活污水加标样品作为中浓度加标样品；依据《污水综合排放标准》中 DBP 0.2 mg/L 的排放限值，将工业废水高浓度加标定为 200 µg/L。按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

7.1.2.4 方法正确度的验证

正确度验证空白加标和实际样品的测定同精密度验证，每种类型水样平行测定 6 次，分别计算各类型样品的加标回收率。

7.2 方法验证过程

7.2.1 验证过程

2020 年 10 月，编制组邀请了 6 家具有相关分析仪器的实验室，向验证单位提供方法验证计划、方法验证作业指导书、标准草案、标准溶液和方法验证报告格式。验证单位按照方法验证作业指导书准备实验用品，在规定时间内完成验证试验，编制方法验证报告，反馈验证过程中的问题和建议等内容。在开展方法验证前，由编制单位项目负责人与各验证单位项目人员召开会议，将方法原理、操作步骤、流程及注意事项进行详细讲解，以方便参加验证的操作人员了解并掌握，并确保验证过程中所用的试剂和材料、仪器设备及分析步骤符合方法相关要求。

根据 2022 年 8 月 23 日征求意见稿技术审查会专家意见拓展了标曲线性范围，由 0.2 mg/L~10.0 mg/L 扩展至 0.2 mg/L~50.0 mg/L，编制组于 2022 年 10 月至 2023 年 2 月再次进行 6 家实验室间验证补充工作，对照 HJ 168-2020 要求，根据线性范围重新测定了空白中、高浓度加标和废水中、高浓度加标实验室间验证。由于当时原先参与实验室验证的实验中有一家仪器损坏，无法继续参与，因此在 2023 年进行实验室补充工作时，另邀请了一家实验室进行完整的方法验证。

7.2.2 验证结论

7.2.2.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由

异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行。在统计分析时未发现异常值。

7.2.2.2 各测试水平的方法特征指标的最终结果

经过编制组内和 6 家实验室间方法验证得到如下结论：

(1) 标准曲线

6 家实验室标准曲线相关系数在 0.9993~1.0000 之间，中间点浓度测定相对误差为 0.0%~3.7%。方法最终确定各目标化合物标准曲线相关系数 ≥ 0.995 ，中间浓度点测定相对误差范围 $\leq 20\%$ 。

（2）检出限

6家实验室测定结果的最大值，确定为本方法的检出限。对检出限数据进行统计，当取样量为1000 mL，定容体积5.0 mL，进样量为1.0 μL 时，6家验证实验室测定6种邻苯二甲酸酯类化合物的方法检出限为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 $\mu\text{g/L}$ 。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求，用浓度为预期方法检出限3~5倍的空白加标样品，按照给定分析方法的全过程进行处理和测定，进行7次平行测定（1 L空白水样的加标浓度为1.0 $\mu\text{g/L}$ ），计算方法检出限。最终方法的检出限为6家实验室所得检出限数据的最高值。测定下限为检出限值的4倍。

（3）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%~13%、0.7%~7.6%和0.8%~6.5%；实验室间相对标准偏差分别为8.6%~11%、6.3%~11%和6.6%~11%；重复性限分别为0.3 $\mu\text{g/L}$ ~0.4 $\mu\text{g/L}$ 、8.3 $\mu\text{g/L}$ ~16 $\mu\text{g/L}$ 、15 $\mu\text{g/L}$ ~22 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为0.5 $\mu\text{g/L}$ ~0.6 $\mu\text{g/L}$ 、23 $\mu\text{g/L}$ ~40 $\mu\text{g/L}$ 、42 $\mu\text{g/L}$ ~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%~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 $\mu\text{g/L}$ 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 $\mu\text{g/L}$ 和200 $\mu\text{g/L}$ 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%。

方法具有良好的重现性和再现性。

（4）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 $\mu\text{g/L}$ 、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：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 $\mu\text{g/L}$ 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 $\mu\text{g/L}$ 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 $\mu\text{g/L}$ 和200 $\mu\text{g/L}$ 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%。

方法具有良好的正确度。

8 与开题报告的差异说明

2008 年江苏省无锡环境监测中心（原无锡市环境监测中心站）承担了原环境保护部科技司“水质 酞酸酯类的测定 液液萃取或固相萃取/氢火焰检测器-质谱法”的项目计划，项目统一编号 911。任务下达以来，编制组开展了深入、细致的文献调研并积极开展相关研究测试工作。

2013 年 7 月，环境保护部科技监测司组织专家召开《水质 酞酸酯类的测定 液液萃取或固相萃取/氢火焰检测器-质谱法（911）》国家环境保护标准开题论证会。与会专家建议本方法拆分为两个标准，名称分别为《水质 邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱法》和《水质 邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》，要求增加空白控制措施，开展两个标准的比对实验，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10 号）的要求开展实验、验证和标准征求意见稿的编制工作。

2019 年 10 月 25 日，编制组组织召开标准研讨会，汇报了已完成的实验情况和实际存在的困难（研究内容详见 8.1~8.2），经专家组提问并讨论，建议前处理技术取消固相萃取技术，仅采用液液萃取技术。

2020 年 10 月 27 日，生态环境部法规与标准司、生态环境监测司组织召开国家环境保护标准结题论证会，对本方法专家给出的意见内容如下：1、标准编制单位已基本完成液液萃取-气相色谱法的实验室内研究工作，编制单位愿意继续承担并承诺按时完成，气相色谱-质谱法的目标化合物已包含在“水质 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法”中，固相萃取方法不适用，建议不再保留固相萃取和气相色谱-质谱法相关内容，气质相关研究终止（研究内容详见 8.3）；2、根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》第二十四条有关规定，专家建议该标准制修订计划继续推进。因此，本方法仅保留了“水质 邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱法”。

2022 年 8 月 23 日，由生态环境部生态环境监测司组织召开了《水质 邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱法》的标准征求意见稿技术审查会，根据技术审查会意见，标准名称调整为《水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱法》。

8.1 固相萃取装置

8.1.1 固相萃取柱装置

编制组比选了 3 种固相萃取装置：1、参照 EPA 506 方法定制了玻璃上样装置（见图 20）。该装置需手工装填填料，且体积庞大，处理效率低，不适用于实验室日常工作，故未采用。2、市售全自动固相萃取装置。因玻璃固相萃取柱与该类设备不匹配，且管路含增塑剂，经测定空白样品中 DEHP 浓度已超过方法测定下限，故未采用。3、非全自动固相萃取装置（见图 21），配备与玻璃固相萃取柱相匹配的聚四氟乙烯材质的上样管线。该装置可有效控制系统本底污染。经比选，采用第三种装置开展研究。

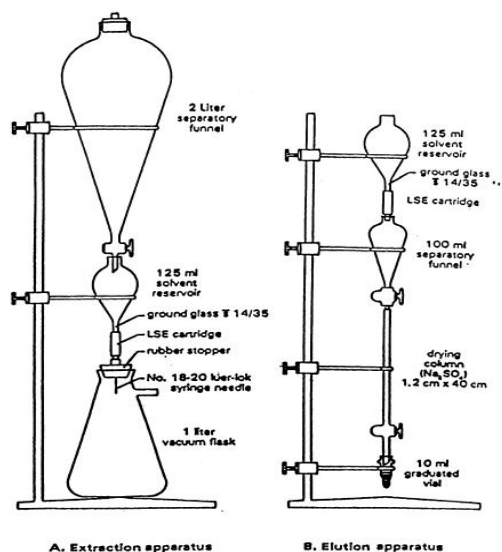


图 20 EPA 506 玻璃固相萃取装置图

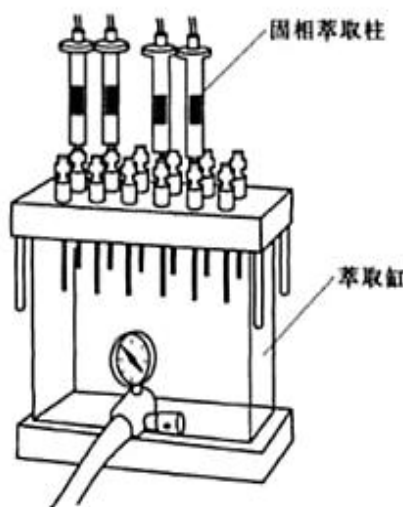


图 21 非全自动固相萃取装置图

8.1.2 固相萃取膜装置

编制组比选了 3 种固相萃取膜装置：1、参照 EPA 525.2 方法定制了玻璃上样装置（见图 22）。该装置安装繁琐，体积庞大，处理效率低，且是开放体系，水样受环境影响明显，故未采用。2、市售全自动固相萃取装置。编制组试用了 2 款产品。实验发现 2 款装置的密封技术有差异，其中一款装置橡胶密封圈与样品、试剂接触，导致空白样品中 DEHP 浓度达 300 $\mu\text{g/L}$ 以上；另一款装置（见图 23）采用聚四氟乙烯接口，空白实验结果显示可较有效控制本底污染，因此，编制组选用该款全自动固相萃取装置开展研究。



图 22 EPA 525.2 固相萃取装置图



图 23 全自动固相萃取膜装置图

8.2 固相萃取方法条件优化

8.2.1 固相萃取柱方法条件优化

准确量取水样 1000 mL，用硫酸溶液将水样 pH 值调到 2~4，加入 2.0 mL 甲醇，混匀。固相萃取柱预先用 10 mL 二氯甲烷清洗两次，待二氯甲烷流干后依次加入 20 mL 甲醇、10 mL 实验用水活化固相萃取柱，在活化过程中，应确保固相萃取柱中填料表面不露出液面。将样品以 10 mL/min 的流速通过固相萃取柱。上样结束后，用 10 mL 二氯甲烷冲洗上样瓶后洗脱固相萃取柱，洗脱液经无水硫酸钠干燥，收集于接收管中，再用 2 mL 二氯甲烷洗涤无水硫酸钠，合并有机相，浓缩，定容至 5.0 mL，混匀转移至样品瓶中，待测。

8.2.1.1 固相萃取柱的选择

EPA 506 和 ISO 18856:2004 标准中使用的固相萃取填料均为 C₁₈ 填料，且推荐使用的固相萃取柱材质为无塑化剂材料或玻璃材料。编制组采购商品化的 A 品牌和 B 品牌 C₁₈ 小柱、C 品牌 C₁₈ 填料（自行装填）。考虑到 C₁₈ 固相萃取小柱由硅胶颗粒组成，其通常稳定的 pH 值范围是 2.0~7.5，当 pH 值不在此范围内，键合相就会水解并从硅胶上断链下来，或者硅胶发生溶解，因此编制组考察了中性和酸性条件下固相萃取的萃取效果。制备 8.0 µg/L 的加标水溶液，测定结果见表 44。

表 44 pH 值对不同品牌 C₁₈ 固相萃取柱回收率的影响（*n*=6）

目标化合物名称	目标化合物回收率（%）					
	A		B		C	
	中性	酸性	中性	酸性	中性	酸性
DMP	114	112	116	113	108	115
DEP	96.1	116	97.3	115	106	115
DBP	92.5	112	89.8	111	88.6	105
BBP	95.4	110	105	110	82.3	109
DEHP	78.9	107	80.6	99.7	64.1	95.3
DNOP	44.9	107	77.6	96.8	58.9	94.7

结果表明，当水样为中性时，三种 C₁₈ 柱对 DMP、DEP、DBP、BBP 的回收率大于 80%，DEHP 和 DNOP 的回收率普遍较低；当水样为酸性时，三种 C₁₈ 柱对 6 种目标化合物的回收率均大于 90%。因此，选用非全自动固相萃取装置，采用 C₁₈ 固相萃取小柱，在酸性条件下，萃取效果更优，能满足实验要求。

8.2.1.2 pH 的优化

由表 44 可见酸性条件下，C₁₈ 柱的回收率大于 90%，编制组进一步研究不同酸性条件下 C₁₈ 柱的萃取效率。编制组查阅文献资料发现，样品 pH 值对回收率的影响主要与邻苯二甲酸酯类的酸度系数值（*pK_a*）密切相关。酸性条件下邻苯二甲酸酯类更易形成分子状态的疏水性分子，C₁₈ 键合相为非极性呈疏水性，其强度足以达到被 C₁₈ 键合相从水

相中完全吸附，中性条件下则更倾向于亲水性的离子状态，与 C₁₈ 键合相极性相异，导致吸附力减弱，回收率降低。故编制组对不同酸性条件下 C₁₈ 固相萃取柱对 PAEs 回收率的影响进行了研究。

编制组制备目标化合物浓度为 400 µg/L 的空白加标溶液，用 C₁₈ 柱富集，分别在 pH 值为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 条件下测试 pH 值对萃取效果的影响，结果见表 45。实验显示，当 pH 值在 2~5 时，萃取效率高并且稳定，pH≥6.0 时，DEHP 和 DNOP 回收率明显下降。因此，建议将水体 pH 值调至 2.0~5.0，可显著提高 DEHP 和 DNOP 的回收率。

表 45 不同酸性条件下 C₁₈ 固相萃取柱的 PAEs 回收率

序号	目标化合物名称	目标化合物回收率 (%)					
		pH=2.0	pH=3.0	pH=4.0	pH=5.0	pH=6.0	pH=7.0
1	DMP	107	110	108	103	107	104
2	DEP	104	109	107	103	104	104
3	DBP	96.0	105	103	97.8	99.4	102
4	BBP	99.3	113	108	101	96.7	99.5
5	DEHP	105	108	107	98.4	18.1	18.2
6	DNOP	112	115	113	97.3	19.0	18.7

8.2.1.3 固相萃取小柱上样速率

ISO 18856:2004 标准中的流速 2 mL/min 到 10 mL/min，SL 464-2009 标准中规定流速为 10 mL/min，本方法上样速率参考 ISO 18856:2004 中相关规定。

8.2.1.4 洗脱溶剂

固相萃取法洗脱溶剂参照 EPA 506 标准，以二氯甲烷作为洗脱溶剂。

8.2.1.5 洗脱体积

设计在固相萃取柱上添加 10.0 µg PAEs 混标，用不同体积的二氯甲烷进行洗脱。由表 46 可见，当洗脱体积>8 mL 时，PAEs 能全部完全洗脱，因此，方法确定小柱洗脱体积为 10 mL。

表 46 二氯甲烷洗脱体积对回收率的影响

序号	目标化合物名称	不同洗脱剂体积下目标化合物回收率 (%)				
		2 mL	4 mL	6 mL	8 mL	10 mL
1	DMP	83.0	102	103	104	104
2	DEP	72.1	97.0	98.6	104	103
3	DBP	75.3	90.3	95.4	99.7	102
4	BBP	73.4	90.7	97.2	99.6	102
5	DEHP	74.6	98.0	112	115	118
6	DNOP	87.5	105	106	106	107

8.2.1.6 取样体积

固相萃取法的取样量理论上不取决于样品的体积，而是取决于被固相萃取填料保留的样品中混合物的总量。编制组设计在 250、500、800、1000、2000 mL 实验用水中加入 6 种 PAEs 各 10 µg，以 2.0 mL/min~10 mL/min 的流速经 C₁₈ 小柱富集后，用 10 mL 二氯甲烷洗脱后定容至 10.0 mL，测试回收率，结果见表 47。结果显示，该实验条件对浓度为 0.005 mg/L~0.04 mg/L 的 6 种 PAEs 目标化合物回收率在 96.6%~118%之间，满足实验要求，说明不同上样体积对相同质量的 PAEs 目标化合物的回收率影响不大。

表 47 不同体积加标水溶液固相萃取回收率实验

序号	目标化合物名称	目标化合物回收率 (%)				
		500 mL	800 mL	1000 mL	1500 mL	2000 mL
1	DMP	115	111	100	105	108
2	DEP	113	117	102	111	112
3	DBP	111	111	96.6	106	107
4	BBP	111	108	105	105	107
5	DEHP	115	106	110	107	109
6	DNOP	118	112	117	109	115

综合考虑气相色谱仪灵敏度、浓缩过程污染，以及不同水体中邻苯二甲酸酯类物质的浓度水平，确定环境水体的上样体积为 1000 mL。对加标浓度为 0.8 µg/L、50.0 µg/L、200 µg/L 的空白加标样品分别进行 6 次测定，加标回收率范围分别为 88.8%~139%、79.1%~105%、77.5%~99.8%，方法回收率能满足实验要求。

但是，编制组对地表水（太湖水）、地下水、南通近岸海水、生活污水和废水进行实际样品分析，实验过程中发现以下问题：

（1）各类水体均存在样品中颗粒物堵塞固相萃取柱现象，含藻太湖水、地下水、海水、生活污水和工业废水均未能实现 1 L 全量上样。经验证，当水体中悬浮物含量为 55 mg/L 时，固相萃取柱水样上样量仅为 100 mL 左右。

（2）过 0.45 µm 滤膜的太湖水部分样品能完成全量上样，但抽滤时间较长（4 h~5 h），且部分样品依旧出现固相萃取柱堵塞现象。对能完成 1 L 全量上样的加标浓度为 2.0 µg/L 的太湖水进行 6 次平行样测定，相对标准偏差范围为 4.5%~20.2%，加标回收率范围仅 34.9%~69.5%，达不到管理的需求。

（3）上样过程中观察到，随着固体颗粒物在固相萃取柱上积累阻力不断增大，上样速度越来越慢，期间还出现了上样管与玻璃固相萃取柱接口处脱开现象，导致固相萃取柱填料暴露在空气中，影响实验结果，因此上样过程需要有人长时间值守，工作效率低下。

鉴于以上原因，经专家审议后，取消了固相萃取柱前处理方法。

8.2.2 固相萃取膜方法条件优化

取 1 L 样品，用硫酸水溶液将水样 pH 值调到 2~4，并加入 10 mL 甲醇，混匀。5 mL 二氯甲烷清洗固相萃取膜，再用 5 mL 甲醇预淋固相萃取膜并浸泡 1 min，5 mL 实验用

水冲洗固相萃取膜，在活化过程中，应确保固相萃取膜表面不露出液面。将样品以 70 mL/min 的流速通过固相萃取膜。上样结束后，用 5 mL 乙腈冲洗上样瓶，以 40 mL/min 的流速洗脱固相萃取膜，再用二氯甲烷重复上述操作 2 次，收集于接收管中。萃取液经无水硫酸钠干燥，用 10 mL 二氯甲烷分 2 次洗涤接收管及无水硫酸钠，合并有机相。浓缩定容至 5.0 mL，混匀待测。

8.2.2.1 固相萃取膜的选择

经调研，目前市场上仅 D 和 E 两个品牌的商品化固相萃取膜片/圆盘可配套市售全自动固相萃取仪使用，并可用于 PAEs 的萃取。用 2 种品牌的固相萃取膜片对加标浓度为 200 µg/L 空白水样进行萃取，回收率在 80.4%~97.8%之间，不同品牌无明显差异。此外，还考察了 HLB 材质的固相萃取膜的萃取效果。目前市场上仅一种 HLB 固相萃取膜片，实验结果见表 48。

表 48 HLB 固相萃取膜加标回收率 (n=6)

目标化合物名称	回收率 (%)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
DMP	99.5	5.5	5.5
DEP	90.7	6.1	6.7
DBP	65.3	1.0	1.6
BBP	89.2	2.5	2.8
DEHP	53.5	1.9	3.5
DNOP	62.0	3.0	4.9

结果显示，C₁₈膜能较好地提取水体中 PAEs， HLB 固相萃取膜片对 DBP、DEHP 和 DNOP 富集效果并不理想。因此，编制组采用 C₁₈膜开展研究。

8.2.2.2 固相萃取膜上样速率

根据仪器供应商推荐，固相萃取膜上样流速选用 70 mL/min，洗脱流速为 40 mL/min。

8.2.2.3 洗脱溶剂

用二氯甲烷作为洗脱溶剂。采用固相萃取膜完成萃取后，用 5 mL 二氯甲烷冲洗上样瓶，以 40 mL/min 的流速洗脱固相萃取膜，并重复上述操作两次，收集于接收管中。萃取液经无水硫酸钠干燥，用 10 mL 二氯甲烷分 2 次洗涤接收管及无水硫酸钠，合并有机相。浓缩定容至 5.0 mL，混匀待测。结果表明，两种品牌的固相萃取膜对 DMP 的回收率分别为 61.4%和 53.1%，膜片干燥过程中 DMP 有较大损失，结果见表 49。

表 49 二氯甲烷洗脱回收率统计表

目标化合物名称	目标化合物回收率 (%)	
	D 品牌	E 品牌
DMP	61.4	53.1
DEP	98.5	88.4
DBP	130	92.7
BBP	89.2	89.2
DEHP	97.6	96.8
DNOP	71.2	79.1

参照 EPA 506 标准, 以乙腈和二氯甲烷作为洗脱溶剂。用 5 mL 乙腈冲洗上样瓶, 以 40 mL/min 的流速洗脱固相萃取膜, 再用二氯甲烷重复上述操作 2 次, 收集于接收管中。将萃取液过无水硫酸钠干燥, 用 10 mL 二氯甲烷分 2 次洗涤接收管及无水硫酸钠, 合并有机相。浓缩定容至 5.0 mL, 混匀待测。经测定 DMP 空白加标回收率提高至 80.4%~134%, 有明显改善。对浓度为 2.0 µg/L、50.0 µg/L、200 µg/L 的空白加标样品分别进行 6 次测定, 目标化合物的加标回收率范围分别为 89.1%~134%、82.3%~117%、80.4%~97.8%, 回收率效果较好。

编制组开展地表水(太湖水、运河水)、地下水、南通近岸海水、生活污水和废水实样分析, 部分地表水、地下水样品不能完成全量上样, 海水、生活污水和工业废水样品均无法完成全量上样。经验证, 当悬浮物含量为 47 mg/L 时, 固相萃取膜法的上样量为 400 mL 左右。对完成 1 L 上样的加标浓度为 2.0 µg/L 的太湖水 and 地下水进行测定, 目标化合物的加标回收率范围分别为 34.5%~54.3%和 31.7%~68.0%, 相对标准偏差范围分别为 9.1%~30.3%和 2.8%~31.5%, 相对于均质溶液而言, 样品中被颗粒物吸附的 PAEs 较难通过浸泡方式被全部提取出来, 回收率偏低, 无法满足实验要求。

基于固相萃取膜方法存在的不能完成全量上样、回收率偏低的问题, 经专家审议后, 取消了固相萃取膜前处理方法。

8.3 气相色谱/质谱研究

8.3.1 试样制备

取样体积为 250 mL, 如需用替代物指示全程样品回收率, 则可在水样中加入适量替代物使用液, 使其浓度在标准曲线中间浓度点附近。加入 7.5 g 氯化钠, 摇匀至氯化钠完全溶解。加入 15 mL 二氯甲烷, 振荡萃取 10 min (注意放气), 静置 5 min, 待两相分层, 收集下层有机相。重复上述操作 1~2 次 (清洁水体萃取 1 次), 合并萃取液, 将萃取液通过无水硫酸钠脱水, 再用少量二氯甲烷冲洗无水硫酸钠, 全部收集至浓缩瓶中, 最后加入 3 mL 正己烷, 待浓缩。

将萃取液转移到浓缩装置, 浓缩至 3 mL 以下。若无需净化, 用玻璃滴管移取至容量瓶中, 再用少量正己烷冲洗浓缩装置 2~3 次, 合并到容量瓶中, 用正己烷定容至 5.0

mL，混匀，转移至进样瓶中，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，按照 5.5.6.1 或 5.5.6.2 的净化步骤，净化后测定。

8.3.2 定性定量

以全扫描或选择离子方式采集数据，以样品中相对保留时间（*RRT*）辅助定性离子和目标离子峰面积比（*Q*）与标准溶液中的变化范围来定性。

根据定量离子的峰面积，采用内标法定量。

8.3.3 方法特性参数

8.3.3.1 检出限和测定下限

实验室全程序空白中检出 DBP 和 DEHP，根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）要求，按照液液萃取法和固相萃取法样品分析的全部步骤，分别重复 7 次空白试验，计算 7 次平行测定的标准偏差。液液萃取法 7 次空白实验数据满足任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值±估计检出限的 1/2”以内的要求。DBP 的平均值为 0.19 µg/L，方法检出限为 0.07 µg/L，测定下限为 0.28 µg/L；DEHP 的平均值为 0.39 µg/L，方法检出限为 0.10 µg/L，测定下限为 0.40 µg/L，低于各类排放标准限值，满足环境质量标准与污染物排放（控制）标准的邻苯二甲酸酯类化合物监测要求。

其他空白中未检出的目标化合物，根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）要求，按照样品分析的全部步骤，对浓度值或含量为估计方法检出限值 3~5 倍的样品进行 *n*（*n*≥7）次平行测定。当水样量为 250 mL，浓缩定容体积为 5.0 mL 时，液液萃取法的方法检出限在 0.07 µg/L~0.13 µg/L 之间，测定下限在 0.28 µg/L~0.52 µg/L 之间，低于各类排放标准限值，满足环境质量标准与污染物排放（控制）标准的邻苯二甲酸酯类化合物监测要求。

8.3.3.2 精密度和正确度

对实验室内 PAEs 低、中、高含量的各类水样进行精密度实验，水样类型包括：空白水样，地表水样品为太湖水，生活污水样品为无锡某生活污水处理厂出水，工业废水为无锡市某企业塑料粒子合成工业废水，其中生活污水和工业废水中邻苯二甲酸酯类有检出。各类样品分别采用液液萃取和固相萃取法进行全过程分析，计算样品中 PAEs 平均值、标准偏差、相对标准偏差。

加标浓度为 0.8 µg/L、50.0 µg/L、200 µg/L 的空白水样分别进行 6 次测定，相对标准偏差范围分别为 6.1%~13%、4.0%~8.3%、4.3%~7.0%；加标浓度为 2.0 µg/L 和 50.0 µg/L 的太湖水分别进行 6 次测定，相对标准偏差范围为 2.1%~4.1%和 2.5%~5.9%；加标浓度为 100 µg/L 和 200 µg/L 的生活污水分别进行 6 次测定，相对标准偏差范围为 2.1%~5.4%和 2.3%~6.6%；加标浓度为 100 µg/L 和 300 µg/L 的工业废水加标的相对标准偏差范围为 1.8%~4.6%，2.1%~3.5%。

加标浓度为 0.8 µg/L、50.0 µg/L、200 µg/L 的空白水样分别进行 6 次测定，加标回

收率范围分别为 92.9%~115%、87.7%~102%、94.5%~107%；加标浓度为 2.0 µg/L 和 50.0 µg/L 的太湖水分别进行 6 次测定，加标回收率范围分别为 91.1%~107%和 87.0%~90.9%；加标浓度为 100 µg/L 和 200 µg/L 的生活污水分别进行 6 次测定，加标回收率范围分别为 85.2%~101%和 84.1%~95.8%；加标浓度为 100 µg/L 和 300 µg/L 的工业废水的加标回收率范围为 81.7%~115%和 89.2%~97.4%。

方法指标满足《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）及相关管理限值要求。

9 标准实施建议

无

10 参考文献

- [1] 邓彬.环境中邻苯二甲酸酯类的危害及污染治理研究[J].科技视界, 2016,4:256.
- [2] 周文敏.环境优先污染物[M].北京: 中国环境科学出版社,1989,12:272-273.
- [3] 张威振等.环境中邻苯二甲酸酯类污染物的研究进展[J].中国渔业质量与标准,2014,4(4):13-20.
- [4] Yadollah Y et al.Liquid-phase microextraction–The different principles and configurations[J].Trends in Analytical Chemistry,2019,112:264-272.
- [5] 洪萍等.水体中邻苯二甲酸酯类化合物预富集技术研究进展[J].中国卫生检验杂志,2012,22(7):1735-1738.
- [6] Zhou Z et al.Synthesis and characterization of fluorescence molecularly imprinted polymers as sensor for highly sensitive detection of dibutyl phthalate from tap water samples[J].Sensors and Actuators B: Chemical,2017,240:1114-1122.
- [7] 王亚洁等.气相色谱法测定饮用水源水中的 16 种酞酸酯[J].贵州农业科学,2013,41(3):169-171.
- [8] 谭炯等.反相高效液相色谱法测定水体中邻苯二甲酸酯[J].西南民族大学学报(自然科学版),2011(5):787-790.
- [9] 杜娴等.长江重庆段两江水相、间隙水和沉积物中邻苯二甲酸酯的分布与分配[J].环境科学学报,2013,33(2):557-562.
- [10] 章勇等.液相色谱/串联质谱法测定水中邻苯二甲酸酯类化合物[J].分析实验室,2014,33(3):303-307.
- [11] 李敏霞等.液相微萃取—气相色谱法测定水样中邻苯二甲酸酯[J].分析化学,2006,34(8):1172-1174.
- [12] 杨健等.HF-LPME-HPLC 法测定水中 4 种邻苯二甲酸酯[J].工业水处理,2018,38(5):94-97.
- [13] 吴翠琴等.悬浮固化分散液液微萃取—高效液相色谱法测定水体中邻苯二甲酸酯[J].色谱,2018,36(5):452-457.
- [14] Farahania H et al.Development of dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry as a simple, rapid and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples[J].Chromatography A,2007,1172(2):105-112.
- [15] Wang L et al.Cloud point extraction coupled with HPLC C-UV for the determination of phthalate esters in environmental water samples[J].Journal of Environmental Sciences,2007,19(7): 874-878.
- [16] 周益奇,王子健.污水中 6 种邻苯二甲酸酯的测定[J].分析测试学报,2009,28(12):1419-1423.
- [17] 林兴桃等.固相萃取高效液相色谱法测定水中邻苯二甲酸酯类环境激素[J].环境科学研究,2004,17(5):71-74.

- [18] 戴树桂等.环境水样中邻苯二甲酸酯固相膜萃取富集方法[J].中国环境科学,2000,20(2):146-149.
- [19] 张泽明等.固相微萃取-气相色谱-质谱联用测定海水与沉积物中邻苯二甲酸酯类污染物[J].分析化学研究报告,2017,45(3):348-356.
- [20] 高晨晨等.搅拌棒吸附萃取-气相色谱-质谱联用测定海水中邻苯二甲酸酯[J].环境科学,2015,36(10):3906-3912.
- [21] Guo L,Dong HR.Trace determination of phthalate esters in river water b solvent sublation followed by high-performance liquid chromatography-ultraviolet detection [J].Environmental Analytical Chemistry,2009,89(5):357-365.
- [22] Guo HH et al.A modulation approach for covalent organic frameworks:Application to solid phase microextraction of phthalate esters[J].Talanta,2019,198:277-283.
- [23] Zhou XZ et al.Magnetic solid-phase extraction of phthalate esters from environmental water samples using fibrous phenyl-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{KCC-1}$ [J].Chinese Journal of Chemical Physics,2020,33(6):749-756.
- [24] Wang Y et al.Developed magnetic multiporous 3D N-Co@C/HCF as efficient sorbent for the extraction of five trace phthalate esters[J].Analytica Chimica Acta,2019, 1054:176-183.

附件

方法验证报告

方法名称：水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定
气相色谱法

项目主编单位：江苏省无锡环境监测中心

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

项目负责人及职称：苏晓燕（高级工程师）

通讯地址及电话：江苏省无锡市周新东路 123 号 电话： 18921123111

报告编写人及职称：苏晓燕（高级工程师）、任敏（高级工程师）

报告日期：2024 年 12 月 20 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见表 1-1 至表 1-3。其中实验室编号 1 为江南大学, 编号 2 为湖北省环境监测中心站, 编号 3 为江苏省镇江环境监测中心, 编号 4 为江苏省苏力环境科技有限责任公司, 编号 5 为江苏宣溢环境科技有限公司, 编号 6 为常州磐信环保科技有限公司。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	江南大学	王林祥	男	58	高级工程师	化学	35
		吴胜芳	男	45	高级实验师	仪器分析	18
2	湖北省生态环境监测中心站	吴昊	女	34	工程师	分析化学	9
		王璠	男	34	工程师	应用化学	6
		唐彦	男	28	助理工程师	化学工程与工艺	7
3	江苏省镇江环境监测中心	董铮	男	41	主任/高级工程师	化工工艺	18
		田芳	女	38	工程师/硕士	环境工程	13
4	江苏省苏力环境科技有限责任公司	尹丹莉	女	30	工程师	环境工程	8
		彭宇科	男	37	工程师	环境科学	3
		陈军	男	23	分析员	环境监测与控制技术	2
5	江苏宣溢环境科技有限公司	张健	男	30	工程师	海洋环境	8
		朱紫娟	女	26	分析员	农业资源与环境	1
6	常州磐信环保科技有限公司	王涵文	男	47	工程师	物理化学	20
		王浩	男	30	工程师	应用化学	8
		周丽	女	28	工程师	应用化学	5

表 1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	验证单位
气相色谱仪	岛津 GC-2030AF	18001726	已检	江南大学
气相色谱仪	热电 Trace 1300	715102502	已检	湖北省生态环境监测中心站
气相色谱仪	安捷伦 7890	FX00013	已检	江苏省镇江环境监测中心
气相色谱仪	安捷伦 7890B	CN15393093	已检	江苏省苏力环境科技有限责任公司
气相色谱仪	安捷伦 8860	CN2025C038	已检	江苏宣溢环境科技有限公司
气相色谱仪	磐诺 91PLUS	201111028	已检	常州磐信环保科技有限公司

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
二氯甲烷	CNW、农残级	/	江南大学
正己烷	CNW、农残级	/	江南大学
乙醚	国药，分析纯	/	江南大学
氯化钠	国药，分析纯	450 °C 灼烧 4 h	江南大学
无水硫酸钠	国药，分析纯	450 °C 灼烧 4 h	江南大学
二氯甲烷	TEDIA、农残级	/	湖北省生态环境监测中心站
正己烷	TEDIA、农残级	/	湖北省生态环境监测中心站
乙醚	CNW、色谱纯	/	湖北省生态环境监测中心站
氯化钠	国药，分析纯	450 °C 灼烧 4 h	湖北省生态环境监测中心站
无水硫酸钠	国药，分析纯	450 °C 灼烧 4 h	湖北省生态环境监测中心站
二氯甲烷	默克、HPLC	/	江苏省镇江环境监测中心
正己烷	默克、HPLC	/	江苏省镇江环境监测中心
乙醚	CNW、色谱纯	/	江苏省镇江环境监测中心
氯化钠	国药、优级纯	450 °C 灼烧 4 h	江苏省镇江环境监测中心
无水硫酸钠	国药、优级纯	450 °C 灼烧 4 h	江苏省镇江环境监测中心
二氯甲烷	默克、色谱级	/	江苏省苏力环境科技有限责任公司
正己烷	默克、色谱级	/	江苏省苏力环境科技有限责任公司
乙醚	默克、气相色谱级	/	江苏省苏力环境科技有限责任公司
氯化钠	国药、分析纯	450 °C 灼烧 4 h	江苏省苏力环境科技有限责任公司
无水硫酸钠	国药、分析纯	450 °C 灼烧 4 h	江苏省苏力环境科技有限责任公司
二氯甲烷	TEDIA、农残级	/	江苏宣溢环境科技有限公司

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
正己烷	TEDIA、农残级	/	江苏宣溢环境科技有限公司
乙醚	CNW、色谱级	/	江苏宣溢环境科技有限公司
氯化钠	国药、分析纯	450 °C 灼烧 4 h	江苏宣溢环境科技有限公司
无水硫酸钠	国药、分析纯	450 °C 灼烧 4 h	江苏宣溢环境科技有限公司
正己烷	CNW、农残级	/	常州磐信环保科技有限公司
二氯甲烷	CNW、农残级	/	常州磐信环保科技有限公司
乙醚	CNW、农残级	/	常州磐信环保科技有限公司
氯化钠	国药、分析纯	450 °C 灼烧 4 h	常州磐信环保科技有限公司
无水硫酸钠	国药、分析纯	450 °C 灼烧 4 h	常州磐信环保科技有限公司

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-4 为 6 家实验室采用空白加标方式测定水中 6 种邻苯二甲酸酯类目标化合物检出限的原始测试数据，6 家实验室加标样品测定平均值均在估计方法检出限的 3~5 倍之间。检出限确定方法及结果满足 HJ 168-2020 要求。

表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

目标化合物	实验室号	平行样测定结果 (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				
DMP	1	1.09	1.14	1.12	1.29	1.28	1.16	1.12	1.17	0.08	0.3	1.2
	2	0.94	1.07	1.16	1.11	1.10	1.04	1.02	1.06	0.07	0.3	1.2
	3	1.14	1.14	1.10	1.02	1.02	1.18	0.99	1.08	0.07	0.3	1.2
	4	1.08	1.11	1.06	0.92	1.09	1.08	0.99	1.05	0.07	0.3	1.2
	5	0.86	0.96	1.03	0.97	0.86	0.88	1.08	0.95	0.09	0.3	1.2
	6	0.73	0.70	0.71	0.74	0.73	0.74	0.81	0.74	0.04	0.2	0.8
DEP	1	1.18	1.27	1.24	1.08	1.22	1.17	1.06	1.18	0.08	0.3	1.2
	2	1.13	1.12	1.29	1.25	1.29	1.32	1.37	1.25	0.09	0.3	1.2
	3	1.18	1.20	1.17	0.95	1.12	1.20	1.13	1.13	0.09	0.3	1.2
	4	1.08	1.16	1.10	1.00	1.06	1.08	1.06	1.08	0.05	0.2	0.8
	5	0.82	0.85	0.84	0.81	0.82	0.83	0.98	0.85	0.06	0.2	0.8
	6	0.78	0.78	0.84	0.72	0.78	0.95	0.74	0.80	0.08	0.3	1.2
DBP	1	1.18	1.20	1.26	1.20	1.42	1.24	1.22	1.24	0.08	0.3	1.2
	2	1.11	1.27	1.25	1.14	1.26	1.28	1.29	1.23	0.07	0.3	1.2
	3	1.14	1.26	1.16	1.05	1.18	1.26	1.17	1.17	0.07	0.3	1.2
	4	1.06	1.24	1.12	1.08	1.16	1.20	1.16	1.14	0.07	0.3	1.2
	5	0.81	0.99	0.89	0.83	0.81	0.86	0.99	0.88	0.08	0.3	1.2

目标化合物	实验室号	平行样测定结果 (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				
DBP	6	0.70	0.78	0.79	0.94	0.80	0.89	0.90	0.83	0.08	0.3	1.2
BBP	1	1.24	1.02	1.02	1.02	1.01	1.00	1.08	1.06	0.09	0.3	1.2
	2	1.14	1.28	1.18	1.19	1.30	1.14	1.24	1.21	0.07	0.3	1.2
	3	1.18	1.26	1.14	1.10	1.10	1.26	1.08	1.16	0.08	0.3	1.2
	4	0.99	1.18	0.99	0.94	1.02	1.04	1.04	1.03	0.08	0.3	1.2
	5	0.81	0.92	0.89	0.80	0.83	0.92	1.04	0.89	0.08	0.3	1.2
	6	0.72	0.79	0.83	0.80	0.86	0.87	0.93	0.83	0.07	0.3	1.2
DEHP	1	1.46	1.57	1.68	1.63	1.62	1.45	1.44	1.55	0.10	0.4	1.6
	2	1.78	1.79	1.80	1.81	1.92	1.78	1.89	1.82	0.06	0.2	0.8
	3	1.36	1.68	1.52	1.44	1.40	1.68	1.50	1.51	0.13	0.4	1.6
	4	1.20	1.49	1.37	1.24	1.44	1.44	1.45	1.37	0.11	0.4	1.6
	5	0.88	1.10	1.09	1.03	1.08	1.09	1.15	1.06	0.09	0.3	1.2
	6	0.72	0.82	0.87	0.81	0.96	0.83	0.81	0.83	0.07	0.3	1.2
DNOP	1	1.08	1.25	1.04	1.13	1.12	0.97	1.04	1.09	0.09	0.3	1.2
	2	1.11	1.20	1.22	1.29	1.27	1.18	1.28	1.22	0.06	0.2	0.8
	3	1.15	1.28	1.14	1.12	1.11	1.27	1.04	1.16	0.08	0.3	1.2
	4	0.96	1.08	1.02	1.16	1.11	1.30	1.08	1.10	0.11	0.4	1.6
	5	0.91	1.10	0.95	0.94	0.90	0.99	1.08	0.98	0.08	0.3	1.2
	6	0.88	0.91	0.87	0.74	0.78	0.78	1.00	0.85	0.09	0.3	1.2

1.3 方法精密度测试数据

6家验证实验室统一进行空白样品低、中、高浓度加标，加标浓度分别为2.0 μg/L、125 μg/L和225 μg/L；各自采集地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水5种不同类别实际水样对6种邻苯二甲酸酯类目标化合物精密度进行验证：地表水、地下水、海水加标浓度为2.0 μg/L，生活污水加标浓度100 μg/L，增塑剂废水加标浓度60.0 μg/L，石油化工废水加标浓度200 μg/L。每种类型水样平行测定6次，分别计算各类型实际水样6次测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差，数据详见表1-5～表1-13。

表 1-5 空白低浓度加标样品（2.0 μg/L）精密度原始测试数据

目标化合物	实验室编号	实验室测定结果 (μg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)	标准偏差 S_i (μg/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMP	1	1.99	2.01	1.64	2.06	2.04	2.00	1.96	0.15	7.9
	2	2.21	2.19	2.07	2.06	1.99	1.93	2.08	0.11	5.3
	3	2.12	1.60	1.92	1.84	2.07	1.90	1.90	0.19	9.8
	4	1.76	1.71	1.68	1.71	1.66	1.62	1.69	0.05	2.8

目标化 合物	实验室 编号	实验室测定结果 (μg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)	标准偏差 S_i (μg/L)	相对标准偏 差 RSD_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMP	5	1.70	1.73	1.66	1.65	1.66	1.74	1.69	0.04	2.3
	6	2.00	1.96	2.01	1.97	1.92	1.97	1.97	0.03	1.7
DEP	1	2.36	1.99	2.26	2.07	2.08	2.08	2.14	0.14	6.6
	2	2.23	2.10	2.15	2.36	2.24	1.98	2.18	0.13	6.0
	3	2.06	1.84	2.10	2.15	1.50	1.91	1.93	0.24	12
	4	1.80	1.87	1.70	1.83	1.74	1.79	1.79	0.06	3.4
	5	2.02	1.93	1.83	2.03	1.82	2.01	1.94	0.10	5.0
	6	1.93	1.95	2.02	2.00	1.91	1.97	1.96	0.04	2.1
DBP	1	2.42	2.04	2.24	2.08	1.96	2.07	2.13	0.17	7.8
	2	2.24	2.04	2.32	2.06	2.19	1.93	2.13	0.15	6.9
	3	2.27	2.00	2.28	2.43	2.11	2.00	2.18	0.17	7.9
	4	1.82	1.84	1.70	1.80	1.76	1.76	1.78	0.05	3.1
	5	2.08	2.05	2.00	2.05	1.98	2.15	2.05	0.06	2.9
	6	1.99	1.95	1.96	2.02	1.97	2.03	1.99	0.03	1.6
BBP	1	2.35	1.96	2.16	2.02	2.02	2.06	2.10	0.14	6.8
	2	1.90	1.88	1.92	1.95	1.95	1.85	1.91	0.04	2.0
	3	2.30	1.83	2.19	2.22	2.18	1.90	2.10	0.19	9.1
	4	1.58	1.58	1.46	1.57	1.50	1.60	1.55	0.05	3.4
	5	2.03	2.11	2.01	2.00	1.97	2.11	2.04	0.06	2.8
	6	2.03	1.99	1.94	2.01	1.76	1.87	1.93	0.10	5.3
DEHP	1	2.42	2.18	2.55	2.20	2.24	2.30	2.32	0.14	6.2
	2	2.38	2.52	2.48	2.54	2.54	2.39	2.48	0.07	2.9
	3	2.53	2.52	2.53	2.51	2.46	2.48	2.51	0.03	1.1
	4	1.98	2.18	1.94	2.24	2.07	2.33	2.13	0.15	7.2
	5	2.13	2.22	2.10	2.12	2.09	2.23	2.15	0.06	2.9
	6	2.01	2.03	2.07	2.08	2.09	2.09	2.06	0.03	1.6
DNOP	1	2.27	1.95	2.23	1.99	1.98	2.05	2.08	0.14	6.6
	2	2.23	2.07	2.20	2.20	2.49	1.91	2.18	0.19	8.8
	3	2.05	2.10	1.90	2.49	1.82	1.74	2.02	0.27	13
	4	1.67	1.82	1.82	1.70	1.66	1.73	1.73	0.07	4.1
	5	2.12	2.14	2.05	2.10	2.05	2.19	2.11	0.05	2.5
	6	1.97	2.02	2.01	2.04	2.01	1.97	2.00	0.03	1.3

表 1-6 空白中浓度加标样品（125 µg/L）精密度原始测试数据

目标化合 物	实验室 编号	实验室测定结果 (µg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	标准偏差 S_i (µg/L)	相对标准偏 差 RSD_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMP	1	137	136	139	142	140	138	139	2.2	1.6
	2	104	104	108	110	105	107	106	2.4	2.3
	3	127	132	124	128	129	127	128	2.6	2.0
	4	116	120	118	122	113	125	119	4.3	3.6
	5	118	115	117	118	119	115	117	1.8	1.5
	6	105	123	119	125	123	120	119	7.3	6.1
DEP	1	148	146	149	152	150	147	149	2.2	1.5
	2	120	122	127	130	124	127	125	3.6	2.8
	3	127	132	124	129	129	128	128	2.7	2.1
	4	122	126	124	128	119	131	125	4.4	3.6
	5	117	114	117	118	118	115	117	1.6	1.4
	6	108	122	118	125	124	121	120	6.1	5.1
DBP	1	137	135	137	139	139	136	137	1.6	1.2
	2	125	127	132	135	128	129	129	3.5	2.7
	3	121	125	117	122	123	121	122	2.6	2.1
	4	120	124	122	126	117	129	123	4.4	3.5
	5	116	114	116	116	116	115	116	0.9	0.7
	6	112	121	116	125	124	121	120	5.0	4.1
BBP	1	136	138	141	144	141	139	140	2.5	1.8
	2	149	122	144	141	139	152	141	11	7.6
	3	123	128	119	124	124	123	123	2.8	2.3
	4	121	124	122	127	118	130	124	4.4	3.6
	5	115	112	114	114	114	113	114	1.1	1.0
	6	103	116	111	120	119	116	114	6.2	5.5
DEHP	1	103	102	104	105	103	103	103	1.2	1.2
	2	125	127	131	134	127	129	129	3.2	2.5
	3	117	121	113	117	118	116	117	2.6	2.3
	4	117	120	118	123	114	126	120	4.2	3.5
	5	115	111	114	114	114	113	114	1.3	1.1
	6	108	112	110	118	116	113	113	3.8	3.4
DNOP	1	106	105	108	107	107	106	107	1.0	1.0
	2	137	143	145	148	143	146	144	3.7	2.6
	3	123	127	118	123	123	122	123	2.9	2.3
	4	123	126	124	129	120	132	126	4.5	3.5
	5	115	111	114	113	113	112	113	1.5	1.3
	6	103	109	105	112	111	108	108	3.7	3.4

表 1-7 空白高浓度加标样品（225 $\mu\text{g/L}$ ）精密度原始测试数据

目标化合 物	实验室 编号	实验室测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏 差 RSD_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMP	1	261	260	259	255	260	256	258	2.5	1.0
	2	187	192	196	199	197	199	195	4.8	2.5
	3	232	237	233	240	234	244	237	4.8	2.0
	4	217	215	224	221	231	231	223	6.6	3.0
	5	211	212	200	211	208	212	209	4.5	2.1
	6	231	227	231	213	218	218	223	7.6	3.4
DEP	1	273	271	270	267	271	268	270	2.4	0.9
	2	217	223	227	231	228	231	226	5.4	2.4
	3	231	235	232	239	233	243	236	4.6	1.9
	4	228	226	235	231	242	242	234	6.9	2.9
	5	209	210	199	207	204	209	207	4.1	2.0
	6	231	228	231	213	218	218	223	7.7	3.4
DBP	1	252	250	250	247	251	248	250	2.1	0.8
	2	223	229	233	237	235	222	230	6.2	2.7
	3	220	224	221	228	222	231	224	4.2	1.9
	4	224	222	231	228	238	238	230	6.9	3.0
	5	204	206	197	198	194	200	200	4.2	2.1
	6	231	229	230	214	213	219	223	8.3	3.7
BBP	1	271	270	269	265	268	267	268	2.2	0.8
	2	251	248	265	233	263	270	255	14	5.4
	3	226	229	226	234	227	235	229	4.1	1.8
	4	228	226	235	230	242	240	234	6.7	2.9
	5	199	200	193	194	188	193	195	4.4	2.3
	6	225	224	224	206	212	214	217	8.2	3.8
DEHP	1	208	204	203	197	202	198	202	3.8	1.9
	2	223	228	233	236	198	236	226	15	6.5
	3	213	217	213	220	215	223	217	4.0	1.8
	4	220	218	226	222	233	232	225	6.4	2.9
	5	197	200	191	192	186	191	193	4.9	2.5
	6	221	219	219	203	206	208	213	7.9	3.7
DNOP	1	232	220	227	219	225	217	223	5.5	2.4
	2	251	247	256	263	259	266	257	7.3	2.8
	3	224	228	224	232	226	234	228	4.2	1.8
	4	231	229	238	233	246	244	237	7.0	2.9
	5	196	198	189	191	185	189	191	5.0	2.6
	6	215	213	214	197	201	202	207	7.7	3.7

表 1-8 地表水加标样 (2.0 $\mu\text{g/L}$) 精密度测试数据

目标化合物	实验室编号	实验室测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 RSD_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMP	1	1.79	2.02	1.92	1.90	2.02	1.86	1.92	0.09	4.7
	2	2.06	2.07	1.88	2.16	1.88	1.80	1.97	0.14	7.1
	3	1.48	1.54	1.67	1.81	1.70	1.53	1.62	0.13	7.8
	4	2.06	1.84	1.98	1.88	1.96	2.20	1.98	0.13	6.5
	5	1.65	1.65	1.73	1.68	1.65	1.78	1.69	0.05	3.2
	6	1.82	1.93	1.83	1.98	1.73	1.93	1.87	0.09	4.9
DEP	1	1.72	1.82	1.73	1.79	1.74	1.83	1.77	0.05	2.7
	2	2.30	2.27	2.38	2.20	2.42	2.16	2.29	0.10	4.3
	3	1.94	1.89	2.14	2.08	2.04	1.84	1.99	0.12	6.0
	4	2.16	1.95	2.10	1.98	2.02	2.12	2.05	0.08	4.1
	5	1.77	1.73	1.78	1.66	1.66	1.83	1.74	0.07	4.0
	6	1.78	1.93	1.85	1.87	1.87	1.62	1.82	0.11	6.0
DBP	1	2.26	2.14	2.19	2.14	2.22	2.18	2.18	0.05	2.2
	2	1.95	1.90	1.94	2.15	1.90	2.12	1.99	0.11	5.6
	3	2.01	1.96	2.02	2.07	2.12	1.83	2.00	0.10	5.0
	4	2.28	1.93	2.40	1.90	1.92	2.39	2.14	0.24	11
	5	1.91	1.86	1.89	1.84	1.92	2.02	1.91	0.06	3.3
	6	1.97	1.95	2.14	1.97	2.00	1.72	1.96	0.14	6.9
BBP	1	1.77	1.69	1.88	2.06	2.08	1.80	1.88	0.16	8.6
	2	1.67	1.75	1.57	1.72	1.52	1.63	1.64	0.09	5.4
	3	1.83	1.78	1.93	1.89	1.96	1.60	1.83	0.13	7.1
	4	1.85	1.62	1.78	1.52	1.91	1.85	1.75	0.16	8.8
	5	1.89	1.86	1.84	1.75	1.77	1.87	1.83	0.06	3.1
	6	2.06	1.66	1.79	2.07	1.65	2.13	1.90	0.22	11
DEHP	1	2.32	2.19	2.53	2.29	2.23	2.24	2.30	0.12	5.3
	2	2.28	1.98	1.92	1.96	2.02	2.07	2.04	0.13	6.3
	3	2.71	2.41	2.48	2.42	2.62	2.35	2.50	0.14	5.6
	4	2.70	2.04	2.52	2.10	2.10	2.62	2.34	0.30	13
	5	2.00	1.98	2.02	1.89	1.87	1.98	1.95	0.06	3.0
	6	2.24	2.13	2.22	2.13	2.09	2.10	2.15	0.06	2.9
DNOP	1	2.00	1.82	1.85	1.86	1.73	1.82	1.85	0.09	4.8
	2	2.02	1.88	1.96	1.98	1.94	2.02	1.97	0.05	2.7
	3	2.34	1.77	2.10	2.30	2.25	1.80	2.09	0.25	12
	4	2.16	1.77	2.03	1.68	1.96	2.07	1.94	0.19	9.5
	5	1.85	1.83	1.89	1.75	1.76	1.82	1.82	0.06	3.1
	6	1.94	1.80	1.78	2.08	1.98	1.76	1.89	0.13	6.9

表 1-9 地下水加标样 (2.0 $\mu\text{g/L}$) 精密度测试数据

目标化合 物	实验室 编号	实验室测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏 差 RSD_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMP	1	1.56	1.72	1.58	1.66	1.62	1.64	1.63	0.06	3.7
	2	1.98	2.02	1.92	2.05	1.96	1.80	1.95	0.09	4.5
	3	1.74	1.66	1.55	1.63	1.84	1.86	1.71	0.12	7.1
	4	1.64	1.52	1.49	1.86	1.56	1.89	1.66	0.17	10
	5	1.67	1.68	1.66	1.62	1.71	1.61	1.66	0.04	2.3
	6	1.75	1.60	1.84	1.89	1.99	1.61	1.78	0.16	8.8
DEP	1	1.86	1.86	2.08	1.98	1.82	1.91	1.92	0.10	5.1
	2	2.62	2.25	2.23	2.35	2.24	2.26	2.33	0.15	6.5
	3	2.20	1.94	1.88	1.97	2.25	2.26	2.08	0.17	8.2
	4	2.08	1.92	1.88	2.26	1.92	2.34	2.07	0.20	9.5
	5	1.77	1.67	1.73	1.71	1.78	1.69	1.72	0.05	2.7
	6	1.57	1.83	1.64	1.73	1.77	1.63	1.70	0.10	5.8
DBP	1	1.71	1.88	1.91	1.88	1.97	1.76	1.85	0.10	5.2
	2	2.10	2.24	1.90	2.25	2.35	1.83	2.11	0.21	9.8
	3	1.90	1.70	1.66	1.70	1.82	1.87	1.77	0.10	5.6
	4	1.76	1.56	1.48	1.88	1.57	1.93	1.70	0.19	11
	5	1.88	1.91	1.96	1.96	1.82	1.91	1.91	0.05	2.8
	6	1.72	1.72	1.63	1.78	1.94	1.69	1.75	0.11	6.1
BBP	1	1.54	1.64	1.78	1.67	1.63	1.56	1.64	0.09	5.2
	2	1.62	1.71	1.56	1.77	1.96	1.57	1.70	0.15	9.0
	3	1.90	1.68	1.68	1.74	1.86	1.90	1.79	0.11	5.9
	4	1.50	1.45	1.56	1.74	1.64	1.68	1.60	0.11	7.0
	5	1.84	1.84	1.87	1.89	1.69	1.91	1.84	0.08	4.3
	6	1.91	1.55	1.55	1.74	1.59	1.79	1.69	0.15	8.8
DEHP	1	1.88	1.85	1.90	1.71	1.71	1.95	1.84	0.10	5.6
	2	2.21	2.08	1.90	1.94	1.94	1.73	1.97	0.16	8.3
	3	2.42	1.82	1.90	1.93	2.12	2.16	2.06	0.22	11
	4	2.20	1.80	1.68	2.24	1.78	2.08	1.96	0.24	12
	5	1.98	1.92	2.03	1.97	1.86	1.93	1.95	0.06	3.1
	6	1.84	1.80	1.56	1.58	1.73	1.78	1.71	0.12	6.9
DNOP	1	1.74	1.83	1.88	1.78	1.72	1.71	1.78	0.07	3.7
	2	2.13	1.99	1.73	1.99	2.06	1.73	1.94	0.17	8.6
	3	1.89	1.71	1.76	1.80	1.91	2.00	1.84	0.11	5.9
	4	1.72	1.56	1.54	2.00	1.59	2.03	1.74	0.22	13
	5	1.81	1.86	1.92	1.85	1.74	1.82	1.83	0.06	3.2
	6	1.71	1.79	1.77	2.04	1.99	1.94	1.87	0.13	7.1

表 1-10 海水加标样（2.0 μg/L）精密度测试数据

目标化合 物	实验室 编号	实验室测定结果（μg/L）						平均值 $\bar{x}_i$ （μg/L）	标准偏差 S_i （μg/L）	相对标准偏 差 RSD_i （%）
		1	2	3	4	5	6			
DMP	1	2.04	2.27	2.28	2.12	2.20	2.16	2.18	0.09	4.2
	2	2.19	2.39	2.03	2.10	2.34	2.00	2.17	0.16	7.4
	3	1.75	1.92	1.94	1.80	1.62	1.78	1.80	0.12	6.5
	4	1.83	1.82	2.27	2.31	2.07	2.15	2.07	0.21	10
	5	1.82	1.71	1.75	1.73	1.86	1.83	1.79	0.06	3.4
	6	1.76	1.57	1.76	1.61	1.75	1.66	1.69	0.08	4.9
DEP	1	2.78	2.73	2.74	2.76	2.88	2.82	2.78	0.05	1.9
	2	3.02	3.11	2.79	3.17	3.28	2.98	3.06	0.17	5.5
	3	2.66	2.88	2.80	2.63	2.59	2.68	2.71	0.11	4.1
	4	2.74	2.87	3.04	2.98	3.21	3.22	3.01	0.19	6.2
	5	1.74	1.76	1.75	1.82	1.91	1.98	1.83	0.10	5.4
	6	1.68	1.87	1.80	1.54	1.59	1.65	1.69	0.12	7.4
DBP	1	2.72	2.67	2.74	2.52	2.28	2.60	2.59	0.17	6.7
	2	3.49	3.25	2.89	3.36	2.75	2.86	3.10	0.30	9.8
	3	2.36	2.49	2.49	2.29	2.14	2.22	2.33	0.14	6.1
	4	2.08	2.08	2.50	2.51	2.53	2.42	2.35	0.22	9.2
	5	1.89	1.89	1.94	2.06	2.11	2.11	2.00	0.10	5.2
	6	2.04	1.82	1.91	1.92	2.02	1.98	1.95	0.08	4.1
BBP	1	2.24	2.42	2.16	2.24	2.34	2.25	2.28	0.09	3.9
	2	1.98	2.12	2.02	2.11	2.14	2.05	2.07	0.06	3.1
	3	1.86	2.05	1.91	1.76	1.76	1.86	1.87	0.11	5.9
	4	1.78	1.76	2.32	2.32	2.12	2.13	2.07	0.25	12
	5	1.84	1.80	1.89	1.89	2.02	1.99	1.91	0.08	4.4
	6	1.62	1.96	1.89	1.57	1.64	1.82	1.75	0.16	9.1
DEHP	1	2.96	3.07	2.99	3.05	3.18	2.80	3.01	0.12	4.1
	2	2.52	2.62	2.39	2.45	2.42	2.27	2.45	0.12	4.9
	3	2.83	3.08	3.12	2.93	2.82	2.68	2.91	0.17	5.7
	4	2.38	2.23	2.82	2.73	2.50	2.58	2.54	0.22	8.6
	5	1.98	1.97	2.00	2.10	2.11	2.12	2.05	0.07	3.4
	6	2.06	2.18	2.02	2.10	2.04	1.98	2.06	0.07	3.5
DNOP	1	2.07	2.38	2.50	2.38	2.45	2.41	2.36	0.15	6.4
	2	2.11	2.27	2.22	2.11	2.28	2.01	2.17	0.11	4.9
	3	3.02	2.88	3.08	2.91	2.62	2.58	2.85	0.21	7.3
	4	1.89	1.82	2.28	2.41	2.14	2.24	2.13	0.23	11
	5	1.79	1.79	1.82	1.90	1.92	2.01	1.87	0.09	4.7
	6	1.56	1.89	1.71	1.58	1.66	1.66	1.67	0.12	7.1

表 1-11 生活污水加标样（100 μg/L）精密度测试数据

目标化合 物	实验室 编号	实验室测定结果（μg/L）						平均值 $\bar{x}_i$ （μg/L）	标准偏差 S_i （μg/L）	相对标准偏 差 RSD_i （%）
		1	2	3	4	5	6			
DMP	1	96.2	96.6	95.8	94.8	92.6	94.8	95.1	1.5	1.5
	2	95.7	95.4	98.7	99.9	87.2	103	96.7	5.4	5.6
	3	89.6	108	89.2	108	104	103	100	8.7	8.7
	4	95.8	97.9	105	90.8	94.4	95.8	96.6	4.7	4.9
	5	96.1	90.5	89.7	93.7	92.4	103	94.3	5.0	5.3
	6	93.4	98.9	98.1	97.4	95.8	96.0	96.6	2.0	2.0
DEP	1	104	104	103	102	100	102	102	1.5	1.5
	2	98.5	98.1	102	103	89.4	106	99.3	5.7	5.7
	3	92.4	114	93.4	113	109	108	105	9.5	9.1
	4	99.5	102	109	94.2	98.0	99.2	100	5.0	4.9
	5	92.5	88.1	85.8	90.2	90.3	100	91.2	5.0	5.5
	6	92.4	97.3	97.7	96.7	95.2	95.4	95.8	1.9	2.0
DBP	1	102	103	104	101	98.0	101	102	1.9	1.8
	2	97.8	97.8	83.6	102	88.4	105	95.8	8.2	8.6
	3	91.3	115	93.8	113	109	109	105	10	9.5
	4	98.7	101	108	92.9	96.7	97.8	99.3	5.2	5.3
	5	99.7	92.1	85.5	91.1	91.9	100	93.4	5.7	6.1
	6	91.6	98.2	96.9	96.5	94.8	95.3	95.6	2.3	2.4
BBP	1	103	103	105	102	100	102	102	1.6	1.6
	2	100	100	103	105	91.2	108	101	5.8	5.7
	3	91.8	117	94.8	114	110	110	106	10	9.8
	4	98.7	102	110	89.8	94.0	95.6	98.3	6.9	7.0
	5	104	96.4	87.0	92.8	91.9	102	95.7	6.4	6.7
	6	88.0	94.4	96.6	95.1	93.3	93.7	93.5	2.9	3.1
DEHP	1	103	103	105	102	100	102	102	1.7	1.7
	2	95.9	96.6	98.9	100	87.0	104	97.1	5.8	6.0
	3	90.4	115	93.8	113	109	109	105	10	9.9
	4	95.9	98.5	106	88.6	92.4	93.7	95.8	5.9	6.1
	5	105	98.4	87.8	93.8	93.0	103	96.8	6.5	6.7
	6	88.9	97.6	97.1	95.7	92.3	94.2	94.3	3.3	3.5
DNOP	1	98.8	98.8	100	97.5	95.4	97.5	98.0	1.6	1.6
	2	96.8	97.0	99.9	101	87.9	105	98.0	5.8	5.9
	3	88.7	116	93.5	113	109	108	105	11	10
	4	94.8	97.2	105	85.6	89.5	91.0	93.8	6.7	7.1
	5	105	96.8	88.5	95.0	93.2	105	97.3	6.6	6.8
	6	89.5	97.2	96.4	95.2	93.2	93.4	94.1	2.8	2.9

表 1-12 工业废水加标样 (60.0 $\mu\text{g/L}$) 精密度测试数据

目标化合 物	实验室 编号	实验室测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏 差 RSD_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMP	1	48.6	50.6	53.8	48.6	49.0	49.4	50.0	2.0	4.0
	2	54.6	55.2	67.1	61.4	54.7	52.2	57.5	5.6	9.8
	3	57.2	52.5	56.1	57.7	52.4	58.0	55.6	2.6	4.6
	4	56.9	51.2	51.8	62.6	61.9	62.0	57.7	5.3	9.1
	5	58.9	58.2	53.6	53.4	58.4	51.8	55.7	3.1	5.6
	6	59.3	57.9	59.9	58.1	57.9	56.7	58.3	1.1	2.0
DEP	1	52.8	55.0	58.2	52.2	52.9	53.3	54.1	2.2	4.1
	2	56.3	56.8	69.1	62.9	56.2	53.6	59.1	5.8	9.8
	3	61.0	55.9	58.6	61.0	55.6	61.3	58.9	2.6	4.4
	4	58.2	52.3	52.9	64.1	63.5	63.4	59.1	5.5	9.2
	5	57.0	56.7	52.4	51.3	56.3	49.8	53.9	3.1	5.8
	6	60.5	57.5	59.6	57.6	58.4	56.6	58.4	1.5	2.5
DBP	1	52.2	54.4	57.4	51.8	52.8	52.7	53.5	2.1	3.9
	2	56.2	56.6	69.0	63.1	55.7	53.2	59.0	5.9	10
	3	63.8	59.1	59.4	63.2	58.8	64.2	61.4	2.6	4.2
	4	58.9	52.8	53.6	64.5	64.0	63.7	59.6	5.3	8.9
	5	57.7	57.3	53.7	51.6	56.3	50.1	54.4	3.2	5.8
	6	60.6	57.3	59.6	57.5	58.7	56.7	58.4	1.5	2.6
BBP	1	52.8	54.9	58.6	52.5	53.0	52.4	54.0	2.4	4.5
	2	58.1	58.4	70.9	64.6	57.3	54.8	60.7	6.0	9.9
	3	62.7	58.7	57.5	62.7	58.9	64.0	60.8	2.7	4.4
	4	62.7	56.2	56.6	66.9	66.9	66.8	62.7	5.1	8.2
	5	59.3	58.7	55.2	54.1	58.1	52.4	56.3	2.8	5.0
	6	59.3	56.3	58.6	56.2	57.6	55.6	57.3	1.5	2.6
DEHP	1	108	112	119	106	107	108	110	4.7	4.3
	2	111	112	137	125	110	106	117	12	10
	3	130	120	119	129	120	131	125	5.8	4.7
	4	121	108	110	132	132	131	122	11	9.2
	5	111	109	103	102	108	98.0	105	5.0	4.8
	6	125	117	121	116	120	115	119	3.5	2.9
DNOP	1	49.6	52.0	54.5	48.5	49.2	49.3	50.5	2.3	4.5
	2	56.4	56.7	69.5	63.3	55.6	53.0	59.1	6.1	10
	3	61.8	58.7	56.3	62.0	58.3	64.6	60.3	3.0	5.1
	4	65.9	58.9	59.6	70.7	70.5	70.2	66.0	5.5	8.3
	5	60.6	59.5	55.8	55.6	59.8	54.5	57.6	2.6	4.6
	6	58.1	56.5	58.6	56.1	57.7	55.6	57.1	1.2	2.1

表 1-13 工业废水加标样（200 μg/L）精密度测试数据

目标化合 物	实验室 编号	实验室测定结果 (μg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)	标准偏差 S_i (μg/L)	相对标准偏 差 RSD_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMP	1	188	190	191	196	194	197	193	3.6	1.9
	2	167	202	205	217	179	194	194	19	9.6
	3	167	182	171	175	180	182	176	6.1	3.5
	4	170	177	181	173	177	178	176	3.9	2.2
	5	184	174	184	163	164	169	173	9.4	5.4
	6	190	187	193	190	191	200	192	4.3	2.3
DEP	1	202	203	203	207	206	208	205	2.7	1.3
	2	171	207	210	223	183	198	199	19	9.5
	3	173	188	177	182	183	189	182	6.2	3.4
	4	174	180	185	175	179	180	179	4.1	2.3
	5	181	169	180	160	160	163	169	9.5	5.6
	6	189	186	187	188	189	200	190	5.0	2.6
DBP	1	198	201	199	203	201	204	201	2.3	1.1
	2	168	204	207	219	181	195	196	19	9.5
	3	172	185	174	180	178	187	179	6.0	3.3
	4	176	183	187	176	178	180	180	4.3	2.4
	5	188	171	182	160	162	164	171	11	6.6
	6	188	185	185	187	189	200	189	5.5	2.9
BBP	1	199	203	200	204	203	205	202	2.4	1.2
	2	174	210	213	226	186	201	202	19	9.5
	3	171	185	174	179	176	186	179	6.0	3.4
	4	188	196	200	186	188	191	192	5.4	2.8
	5	191	177	183	166	169	171	176	9.4	5.3
	6	187	184	185	186	188	199	188	5.4	2.9
DEHP	1	198	203	200	203	202	205	202	2.5	1.2
	2	168	203	206	219	180	194	195	19	9.5
	3	171	182	172	179	174	186	177	6.0	3.4
	4	180	187	191	180	181	184	184	4.6	2.5
	5	190	178	183	167	171	174	177	8.2	4.6
	6	186	183	185	185	187	199	187	5.7	3.0
DNOP	1	193	197	193	197	195	198	196	2.0	1.0
	2	168	204	207	220	181	195	196	19	9.6
	3	171	182	172	179	172	187	177	6.5	3.7
	4	198	207	211	198	198	202	202	5.5	2.7
	5	192	182	185	172	176	180	181	7.0	3.9
	6	186	180	184	185	188	204	188	8.5	4.5

1.4 方法正确度测试数据

6 家验证实验室统一进行空白样品低、中、高浓度加标，加标浓度分别为 2.0 µg/L、125 µg/L 和 225 µg/L，分别计算 6 次测定的平均值、加标回收率；实际样品测定同精密度验证（1.3），每种类型水样平行测定 6 次，分别计算各类型样品的加标回收率，正确度数据详见表 1-14～表 1-22。

表 1-14 空白低浓度加标样品（2.0 µg/L）正确度原始测试数据

目标化合物	加标量 μ (µg/L)	实验室 编号	实验室测定结果 (µg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	原样浓度 (µg/L)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
DMP	2.0	1	1.99	2.01	1.64	2.06	2.04	2.00	1.96	ND	97.8
		2	2.21	2.19	2.07	2.06	1.99	1.93	2.08	ND	104
		3	2.12	1.60	1.92	1.84	2.07	1.90	1.90	ND	95.2
		4	1.76	1.71	1.68	1.71	1.66	1.62	1.69	ND	84.4
		5	1.70	1.73	1.66	1.65	1.66	1.74	1.69	ND	84.5
		6	2.00	1.96	2.01	1.97	1.92	1.97	1.97	ND	98.6
DEP	2.0	1	2.36	1.99	2.26	2.07	2.08	2.08	2.14	ND	107
		2	2.23	2.10	2.15	2.36	2.24	1.98	2.18	ND	109
		3	2.06	1.84	2.10	2.15	1.50	1.91	1.93	ND	96.4
		4	1.80	1.87	1.70	1.83	1.74	1.79	1.79	ND	89.5
		5	2.02	1.93	1.83	2.03	1.82	2.01	1.94	ND	97.0
		6	1.93	1.95	2.02	2.00	1.91	1.97	1.96	ND	98.1
DBP	2.0	1	2.42	2.04	2.24	2.08	1.96	2.07	2.13	ND	107
		2	2.24	2.04	2.32	2.06	2.19	1.93	2.13	ND	106
		3	2.27	2.00	2.28	2.43	2.11	2.00	2.18	ND	109
		4	1.82	1.84	1.70	1.80	1.76	1.76	1.78	ND	89.1
		5	2.08	2.05	2.00	2.05	1.98	2.15	2.05	ND	103
		6	1.99	1.95	1.96	2.02	1.97	2.03	1.99	ND	99.4
BBP	2.0	1	2.35	1.96	2.16	2.02	2.02	2.06	2.10	ND	105
		2	1.90	1.88	1.92	1.95	1.95	1.85	1.91	ND	95.5
		3	2.30	1.83	2.19	2.22	2.18	1.90	2.10	ND	105
		4	1.58	1.58	1.46	1.57	1.50	1.60	1.55	ND	77.3
		5	2.03	2.11	2.01	2.00	1.97	2.11	2.04	ND	102
		6	2.03	1.99	1.94	2.01	1.76	1.87	1.93	ND	96.7
DEHP	2.0	1	2.42	2.18	2.55	2.20	2.24	2.30	2.32	0.4	116
		2	2.38	2.52	2.48	2.54	2.54	2.39	2.48	0.5	124
		3	2.53	2.52	2.53	2.51	2.46	2.48	2.51	0.6	125
		4	1.98	2.18	1.94	2.24	2.07	2.33	2.13	ND	106
		5	2.13	2.22	2.10	2.12	2.09	2.23	2.15	ND	107
		6	2.01	2.03	2.07	2.08	2.09	2.09	2.06	ND	103
DNOP	2.0	1	2.27	1.95	2.23	1.99	1.98	2.05	2.08	ND	104
		2	2.23	2.07	2.20	2.20	2.49	1.91	2.18	ND	109

目标化合物	加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	实验室 编号	实验室测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
DNOP	2.0	3	2.05	2.10	1.90	2.49	1.82	1.74	2.02	ND	101
		4	1.67	1.82	1.82	1.70	1.66	1.73	1.73	ND	86.7
		5	2.12	2.14	2.05	2.10	2.05	2.19	2.11	ND	105
		6	1.97	2.02	2.01	2.04	2.01	1.97	2.00	ND	100

表 1-15 空白中浓度加标样品 (125 $\mu\text{g/L}$) 正确度原始测试数据

目标化合物	加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	实验室 编号	实验室测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
DMP	125	1	137	136	139	142	140	138	139	ND	111
		2	104	104	108	110	105	107	106	ND	85.0
		3	127	132	124	128	129	127	128	ND	102
		4	116	120	118	122	113	125	119	ND	95.2
		5	118	115	117	118	119	115	117	ND	93.7
		6	105	123	119	125	123	120	119	ND	95.4
DEP	125	1	148	146	149	152	150	147	149	ND	119
		2	120	122	127	130	124	127	125	ND	100
		3	127	132	124	129	129	128	128	ND	102
		4	122	126	124	128	119	131	125	ND	99.8
		5	117	114	117	118	118	115	117	ND	93.2
		6	108	122	118	125	124	121	120	ND	95.7
DBP	125	1	137	135	137	139	139	136	137	ND	110
		2	125	127	132	135	128	129	129	ND	103
		3	121	125	117	122	123	121	122	ND	97.3
		4	120	124	122	126	117	129	123	ND	98.4
		5	116	114	116	116	116	115	116	ND	92.5
		6	112	121	116	125	124	121	120	ND	95.9
BBP	125	1	136	138	141	144	141	139	140	ND	112
		2	149	122	144	141	139	152	141	ND	113
		3	123	128	119	124	124	123	123	ND	98.6
		4	121	124	122	127	118	130	124	ND	99.2
		5	115	112	114	114	114	113	114	ND	91.1
		6	103	116	111	120	119	116	114	ND	91.4
DEHP	125	1	103	102	104	105	103	103	103	ND	82.6
		2	125	127	131	134	127	129	129	ND	103
		3	117	121	113	117	118	116	117	ND	93.5
		4	117	120	118	123	114	126	120	ND	96.0
		5	115	111	114	114	114	113	114	ND	90.8

目标化合物	加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	实验室 编号	实验室测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
DEHP	125	6	108	112	110	118	116	113	113	ND	90.1
DNOP	125	1	106	105	108	107	107	106	107	ND	85.2
		2	137	143	145	148	143	146	144	ND	115
		3	123	127	118	123	123	122	123	ND	98.2
		4	123	126	124	129	120	132	126	ND	101
		5	115	111	114	113	113	112	113	ND	90.3
		6	103	109	105	112	111	108	108	ND	86.5

表 1-16 空白高浓度加标样品 (225 $\mu\text{g/L}$) 正确度原始测试数据

目标化合物	加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	实验室 编号	实验室测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
DMP	225	1	261	260	259	255	260	256	258	ND	115
		2	187	192	196	199	197	199	195	ND	86.6
		3	232	237	233	240	234	244	237	ND	105
		4	217	215	224	221	231	231	223	ND	99.3
		5	211	212	200	211	208	212	209	ND	92.8
		6	231	227	231	213	218	218	223	ND	99.1
DEP	225	1	273	271	270	267	271	268	270	ND	120
		2	217	223	227	231	228	231	226	ND	101
		3	231	235	232	239	233	243	236	ND	105
		4	228	226	235	231	242	242	234	ND	104
		5	209	210	199	207	204	209	207	ND	91.8
		6	231	228	231	213	218	218	223	ND	99.2
DBP	225	1	252	250	250	247	251	248	250	ND	111
		2	223	229	233	237	235	222	230	ND	102
		3	220	224	221	228	222	231	224	ND	99.7
		4	224	222	231	228	238	238	230	ND	102
		5	204	206	197	198	194	200	200	ND	88.8
		6	231	229	230	214	213	219	223	ND	99.0
BBP	225	1	271	270	269	265	268	267	268	ND	119
		2	251	248	265	233	263	270	255	ND	113
		3	226	229	226	234	227	235	229	ND	102
		4	228	226	235	230	242	240	234	ND	104
		5	199	200	193	194	188	193	195	ND	86.5
		6	225	224	224	206	212	214	217	ND	96.6
DEHP	225	1	208	204	203	197	202	198	202	ND	89.8
		2	223	228	233	236	198	236	226	ND	100

目标化合物	加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	实验室 编号	实验室测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
DEHP	225	3	213	217	213	220	215	223	217	ND	96.4
		4	220	218	226	222	233	232	225	ND	100
		5	197	200	191	192	186	191	193	ND	85.8
		6	221	219	219	203	206	208	213	ND	94.5
DNOP	225	1	232	220	227	219	225	217	223	ND	99.3
		2	251	247	256	263	259	266	257	ND	114
		3	224	228	224	232	226	234	228	ND	101
		4	231	229	238	233	246	244	237	ND	105
		5	196	198	189	191	185	189	191	ND	85.0
		6	215	213	214	197	201	202	207	ND	91.9

表 1-17 地表水样品加标 (2.0 $\mu\text{g/L}$) 正确度测试数据表

目标化合物	加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	实验室 编号	实验室测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
DMP	2.0	1	1.79	2.02	1.92	1.90	2.02	1.86	1.92	ND	95.9
		2	2.06	2.07	1.88	2.16	1.88	1.80	1.97	ND	98.7
		3	1.48	1.54	1.67	1.81	1.70	1.53	1.62	ND	81.1
		4	2.06	1.84	1.98	1.88	1.96	2.20	1.98	ND	99.2
		5	1.65	1.65	1.73	1.68	1.65	1.78	1.69	ND	84.5
		6	1.82	1.93	1.83	1.98	1.73	1.93	1.87	ND	93.5
DEP	2.0	1	1.72	1.82	1.73	1.79	1.74	1.83	1.77	ND	88.5
		2	2.30	2.27	2.38	2.20	2.42	2.16	2.29	ND	114
		3	1.94	1.89	2.14	2.08	2.04	1.84	1.99	ND	99.5
		4	2.16	1.95	2.10	1.98	2.02	2.12	2.05	ND	103
		5	1.77	1.73	1.78	1.66	1.66	1.83	1.74	ND	86.8
		6	1.78	1.93	1.85	1.87	1.87	1.62	1.82	ND	91.0
DBP	2.0	1	2.26	2.14	2.19	2.14	2.22	2.18	2.18	0.45	86.6
		2	1.95	1.90	1.94	2.15	1.90	2.12	1.99	0.39	80.4
		3	2.01	1.96	2.02	2.07	2.12	1.83	2.00	ND	100
		4	2.28	1.93	2.40	1.90	1.92	2.39	2.14	ND	107
		5	1.91	1.86	1.89	1.84	1.92	2.02	1.91	ND	95.4
		6	1.97	1.95	2.14	1.97	2.00	1.72	1.96	ND	98.0
BBP	2.0	1	1.77	1.69	1.88	2.06	2.08	1.80	1.88	ND	94.1
		2	1.67	1.75	1.57	1.72	1.52	1.63	1.64	ND	82.1
		3	1.83	1.78	1.93	1.89	1.96	1.60	1.83	ND	91.6
		4	1.85	1.62	1.78	1.52	1.91	1.85	1.75	ND	87.7
		5	1.89	1.86	1.84	1.75	1.77	1.87	1.83	ND	91.5

目标化合物	加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	实验室 编号	实验室测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
BBP	2.0	6	2.06	1.66	1.79	2.07	1.65	2.13	1.90	ND	94.8
DEHP	2.0	1	2.32	2.19	2.53	2.29	2.23	2.24	2.30	0.58	86.0
		2	2.28	1.98	1.92	1.96	2.02	2.07	2.04	0.42	80.7
		3	2.71	2.41	2.48	2.42	2.62	2.35	2.50	ND	125
		4	2.70	2.04	2.52	2.10	2.10	2.62	2.34	ND	117
		5	2.00	1.98	2.02	1.89	1.87	1.98	1.95	ND	97.7
		6	2.24	2.13	2.22	2.13	2.09	2.10	2.15	ND	108
DNOP	2.0	1	2.00	1.82	1.85	1.86	1.73	1.82	1.85	ND	92.3
		2	2.02	1.88	1.96	1.98	1.94	2.02	1.97	ND	98.4
		3	2.34	1.77	2.10	2.30	2.25	1.80	2.09	ND	105
		4	2.16	1.77	2.03	1.68	1.96	2.07	1.94	ND	97.2
		5	1.85	1.83	1.89	1.75	1.76	1.82	1.82	ND	90.8
		6	1.94	1.80	1.78	2.08	1.98	1.76	1.89	ND	94.6

表 1-18 地下水样品加标 (2.0 $\mu\text{g/L}$) 正确度测试数据表

目标化合物	加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	实验室 编号	实验室测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
DMP	2.0	1	1.56	1.72	1.58	1.66	1.62	1.64	1.63	ND	81.5
		2	1.98	2.02	1.92	2.05	1.96	1.80	1.95	ND	97.7
		3	1.74	1.66	1.55	1.63	1.84	1.86	1.71	ND	85.6
		4	1.64	1.52	1.49	1.86	1.56	1.89	1.66	ND	83.1
		5	1.67	1.68	1.66	1.62	1.71	1.61	1.66	ND	83.0
		6	1.75	1.60	1.84	1.89	1.99	1.61	1.78	ND	89.1
DEP	2.0	1	1.86	1.86	2.08	1.98	1.82	1.91	1.92	ND	96.0
		2	2.62	2.25	2.23	2.35	2.24	2.26	2.33	0.47	93.0
		3	2.20	1.94	1.88	1.97	2.25	2.26	2.08	ND	104
		4	2.08	1.92	1.88	2.26	1.92	2.34	2.07	ND	103
		5	1.77	1.67	1.73	1.71	1.78	1.69	1.72	ND	86.2
		6	1.57	1.83	1.64	1.73	1.77	1.63	1.70	ND	84.8
DBP	2.0	1	1.71	1.88	1.91	1.88	1.97	1.76	1.85	ND	92.6
		2	2.10	2.24	1.90	2.25	2.35	1.83	2.11	ND	106
		3	1.90	1.70	1.66	1.70	1.82	1.87	1.77	ND	88.7
		4	1.76	1.56	1.48	1.88	1.57	1.93	1.70	ND	84.9
		5	1.88	1.91	1.96	1.96	1.82	1.91	1.91	ND	95.3
		6	1.72	1.72	1.63	1.78	1.94	1.69	1.75	ND	87.4
BBP	2.0	1	1.54	1.64	1.78	1.67	1.63	1.56	1.64	ND	81.9
		2	1.62	1.71	1.56	1.77	1.96	1.57	1.70	ND	85.0

目标化合物	加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	实验室 编号	实验室测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
BBP	2.0	3	1.90	1.68	1.68	1.74	1.86	1.90	1.79	ND	89.5
		4	1.50	1.45	1.56	1.74	1.64	1.68	1.60	ND	79.9
		5	1.84	1.84	1.87	1.89	1.69	1.91	1.84	ND	91.9
		6	1.91	1.55	1.55	1.74	1.59	1.79	1.69	ND	84.4
DEHP	2.0	1	1.88	1.85	1.90	1.71	1.71	1.95	1.84	ND	91.8
		2	2.21	2.08	1.90	1.94	1.94	1.73	1.97	ND	98.3
		3	2.42	1.82	1.90	1.93	2.12	2.16	2.06	ND	103
		4	2.20	1.80	1.68	2.24	1.78	2.08	1.96	ND	98.1
		5	1.98	1.92	2.03	1.97	1.86	1.93	1.95	ND	97.3
		6	1.84	1.80	1.56	1.58	1.73	1.78	1.71	ND	85.6
DNOP	2.0	1	1.74	1.83	1.88	1.78	1.72	1.71	1.78	ND	88.8
		2	2.13	1.99	1.73	1.99	2.06	1.73	1.94	ND	96.8
		3	1.89	1.71	1.76	1.80	1.91	2.00	1.84	ND	92.2
		4	1.72	1.56	1.54	2.00	1.59	2.03	1.74	ND	87.1
		5	1.81	1.86	1.92	1.85	1.74	1.82	1.83	ND	91.6
		6	1.71	1.79	1.77	2.04	1.99	1.94	1.87	ND	93.7

表 1-19 海水样品加标 (2.0 $\mu\text{g/L}$) 正确度测试数据表

目标化合物	加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	实验室 编号	实验室测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
DMP	2.0	1	2.04	2.27	2.28	2.12	2.20	2.16	2.18	ND	109
		2	2.19	2.39	2.03	2.10	2.34	2.00	2.17	ND	109
		3	1.75	1.92	1.94	1.80	1.62	1.78	1.80	ND	90.1
		4	1.83	1.82	2.27	2.31	2.07	2.15	2.07	ND	104
		5	1.82	1.71	1.75	1.73	1.86	1.83	1.79	ND	89.3
		6	1.76	1.57	1.76	1.61	1.75	1.66	1.69	ND	84.3
DEP	2.0	1	2.78	2.73	2.74	2.76	2.88	2.82	2.78	0.60	110
		2	3.02	3.11	2.79	3.17	3.28	2.98	3.06	1.06	100
		3	2.66	2.88	2.80	2.63	2.59	2.68	2.71	0.45	113
		4	2.74	2.87	3.04	2.98	3.21	3.22	3.01	0.51	125
		5	1.74	1.76	1.75	1.82	1.91	1.98	1.83	ND	91.3
		6	1.68	1.87	1.80	1.54	1.59	1.65	1.69	ND	84.4
DBP	2.0	1	2.72	2.67	2.74	2.52	2.28	2.60	2.59	0.45	107
		2	3.49	3.25	2.89	3.36	2.75	2.86	3.10	1.12	99.0
		3	2.36	2.49	2.49	2.29	2.14	2.22	2.33	ND	116
		4	2.08	2.08	2.50	2.51	2.53	2.42	2.35	ND	118
		5	1.89	1.89	1.94	2.06	2.11	2.11	2.00	ND	100

目标化合物	加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	实验室 编号	实验室测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
DBP	2.0	6	2.04	1.82	1.91	1.92	2.02	1.98	1.95	ND	97.5
BBP	2.0	1	2.24	2.42	2.16	2.24	2.34	2.25	2.28	ND	114
		2	1.98	2.12	2.02	2.11	2.14	2.05	2.07	ND	103
		3	1.86	2.05	1.91	1.76	1.76	1.86	1.87	ND	93.3
		4	1.78	1.76	2.32	2.32	2.12	2.13	2.07	ND	104
		5	1.84	1.80	1.89	1.89	2.02	1.99	1.91	ND	95.3
		6	1.62	1.96	1.89	1.57	1.64	1.82	1.75	ND	87.5
DEHP	2.0	1	2.96	3.07	2.99	3.05	3.18	2.80	3.01	0.92	104
		2	2.52	2.62	2.39	2.45	2.42	2.27	2.45	0.53	95.7
		3	2.83	3.08	3.12	2.93	2.82	2.68	2.91	0.43	124
		4	2.38	2.23	2.82	2.73	2.50	2.58	2.54	ND	127
		5	1.98	1.97	2.00	2.10	2.11	2.12	2.05	0.42	81.2
		6	2.06	2.18	2.02	2.10	2.04	1.98	2.06	ND	103
DNOP	2.0	1	2.07	2.38	2.50	2.38	2.45	2.41	2.36	ND	118
		2	2.11	2.27	2.22	2.11	2.28	2.01	2.17	ND	108
		3	3.02	2.88	3.08	2.91	2.62	2.58	2.85	0.43	121
		4	1.89	1.82	2.28	2.41	2.14	2.24	2.13	ND	107
		5	1.79	1.79	1.82	1.90	1.92	2.01	1.87	ND	93.5
		6	1.56	1.89	1.71	1.58	1.66	1.66	1.67	ND	83.7

表 1-20 生活污水样品加标 (100 $\mu\text{g/L}$) 正确度测试数据表

目标化合物	加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	实验室 编号	实验室测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
DMP	100	1	96.2	96.6	95.8	94.8	92.6	94.8	95.1	ND	95.1
		2	95.7	95.4	98.7	99.9	87.2	103	96.7	ND	96.7
		3	89.6	108	89.2	108	104	103	100	ND	100
		4	95.8	97.9	105	90.8	94.4	95.8	96.6	ND	96.6
		5	96.1	90.5	89.7	93.7	92.4	103	94.3	ND	94.3
		6	93.4	98.9	98.1	97.4	95.8	96.0	96.6	ND	96.6
DEP	100	1	104	104	103	102	100	102	102	ND	102
		2	98.5	98.1	102	103	89.4	106	99.3	ND	99.3
		3	92.4	114	93.4	113	109	108	105	ND	105
		4	99.5	102	109	94.2	98.0	99.2	100	ND	100
		5	92.5	88.1	85.8	90.2	90.3	100	91.2	ND	91.2
		6	92.4	97.3	97.7	96.7	95.2	95.4	95.8	ND	95.8
DBP	100	1	102	103	104	101	98.0	101	102	ND	102
		2	97.8	97.8	83.6	102	88.4	105	95.8	ND	95.8

目标化合物	加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	实验室 编号	实验室测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
DBP	100	3	91.3	115	93.8	113	109	109	105	ND	105
		4	98.7	101	108	92.9	96.7	97.8	99.3	ND	99.3
		5	99.7	92.1	85.5	91.1	91.9	100	93.4	ND	93.4
		6	91.6	98.2	96.9	96.5	94.8	95.3	95.6	ND	95.6
BBP	100	1	103	103	105	102	100	102	102	ND	102
		2	100	100	103	105	91.2	108	101	ND	101
		3	91.8	117	94.8	114	110	110	106	ND	106
		4	98.7	102	110	89.8	94	95.6	98.3	ND	98.3
		5	104	96.4	87.0	92.8	91.9	102	95.7	ND	95.7
		6	88.0	94.4	96.6	95.1	93.3	93.7	93.5	ND	93.5
DEHP	100	1	103	103	105	102	100	102	102	ND	102
		2	95.9	96.6	98.9	100	87.0	104	97.1	ND	97.1
		3	90.4	115	93.8	113	109	109	105	ND	105
		4	95.9	98.5	106	88.6	92.4	93.7	95.8	ND	95.8
		5	105	98.4	87.8	93.8	93.0	103	96.8	ND	96.8
		6	88.9	97.6	97.1	95.7	92.3	94.2	94.3	ND	94.3
DNOP	100	1	98.8	98.8	100.2	97.5	95.4	97.5	98.0	ND	98.0
		2	96.8	97.0	99.9	101	87.9	105	98.0	ND	98.0
		3	88.7	116	93.5	113	109	108	105	ND	105
		4	94.8	97.2	105	85.6	89.5	91.0	93.8	ND	93.8
		5	105	96.8	88.5	95.0	93.2	105	97.3	ND	97.3
		6	89.5	97.2	96.4	95.2	93.2	93.4	94.1	ND	94.1

表 1-21 工业废水样品加标 (60.0 $\mu\text{g/L}$) 正确度测试数据表

目标化合物	加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	实验室 编号	实验室测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
DMP	60.0	1	48.6	50.6	53.8	48.6	49.0	49.4	50.0	ND	83.3
		2	54.6	55.2	67.1	61.4	54.7	52.2	57.5	ND	95.9
		3	57.2	52.5	56.1	57.7	52.4	58.0	55.6	ND	92.7
		4	56.9	51.2	51.8	62.6	61.9	62.0	57.7	ND	96.2
		5	58.9	58.2	53.6	53.4	58.4	51.8	55.7	ND	92.9
		6	59.3	57.9	59.9	58.1	57.9	56.7	58.3	ND	97.2
DEP	60.0	1	52.8	55.0	58.2	52.2	52.9	53.3	54.1	ND	90.1
		2	56.3	56.8	69.1	62.9	56.2	53.6	59.1	ND	98.6
		3	61.0	55.9	58.6	61.0	55.6	61.3	58.9	ND	98.2
		4	58.2	52.3	52.9	64.1	63.5	63.4	59.1	ND	98.4
		5	57.0	56.7	52.4	51.3	56.3	49.8	53.9	ND	89.9

目标化合物	加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	实验室 编号	实验室测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
DEP	60.0	6	60.5	57.5	59.6	57.6	58.4	56.6	58.4	ND	97.3
DBP	60.0	1	52.2	54.4	57.4	51.8	52.8	52.7	53.5	ND	89.2
		2	56.2	56.6	69.0	63.1	55.7	53.2	59.0	ND	98.3
		3	63.8	59.1	59.4	63.2	58.8	64.2	61.4	ND	102
		4	58.9	52.8	53.6	64.5	64.0	63.7	59.6	ND	99.3
		5	57.7	57.3	53.7	51.6	56.3	50.1	54.4	ND	90.7
		6	60.6	57.3	59.6	57.5	58.7	56.7	58.4	ND	97.3
BBP	60.0	1	52.8	54.9	58.6	52.5	53.0	52.4	54.0	ND	90.0
		2	58.1	58.4	70.9	64.6	57.3	54.8	60.7	ND	101
		3	62.7	58.7	57.5	62.7	58.9	64.0	60.8	ND	101
		4	62.7	56.2	56.6	66.9	66.9	66.8	62.7	ND	104
		5	59.3	58.7	55.2	54.1	58.1	52.4	56.3	ND	93.8
		6	59.3	56.3	58.6	56.2	57.6	55.6	57.3	ND	95.4
DEHP	60.0	1	108	112	119	106	107	108	110	55.9	89.8
		2	111	112	137	125	110	106	117	50.0	112
		3	130	120	119	129	120	131	125	63.2	103
		4	121	108	110	132	132	131	122	59.9	104
		5	111	109	103	102	108	98.0	105	58.4	77.5
		6	125	117	121	116	120	115	119	53.8	109
DNOP	60.0	1	49.6	52.0	54.5	48.5	49.2	49.3	50.5	ND	84.2
		2	56.4	56.7	69.5	63.3	55.6	53.0	59.1	ND	98.5
		3	61.8	58.7	56.3	62.0	58.3	64.6	60.3	ND	100
		4	65.9	58.9	59.6	70.7	70.5	70.2	66.0	ND	110
		5	60.6	59.5	55.8	55.6	59.8	54.5	57.6	ND	96.1
		6	58.1	56.5	58.6	56.1	57.7	55.6	57.1	ND	95.2

表 1-22 工业废水样品加标（200 $\mu\text{g/L}$ ）正确度测试数据表

目标化合物	加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	实验室 编号	实验室测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
DMP	200	1	188	190	191	196	194	197	193	ND	96.4
		2	167	202	205	217	179	194	194	ND	96.9
		3	167	182	171	175	180	182	176	ND	88.1
		4	170	177	181	173	177	178	176	ND	87.9
		5	184	174	184	163	164	169	173	ND	86.6
		6	190	187	193	190	191	200	192	ND	95.9
DEP	200	1	202	203	203	207	206	208	205	ND	102
		2	171	207	210	223	183	198	199	ND	99.3

目标化合物	加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	实验室 编号	实验室测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)
			1	2	3	4	5	6			
DEP	200	3	173	188	177	182	183	189	182	ND	91.1
		4	174	180	185	175	179	180	179	ND	89.3
		5	181	169	180	160	160	163	169	ND	84.5
		6	189	186	187	188	189	200	190	ND	95.1
DBP	200	1	198	201	199	203	201	204	201	ND	101
		2	168	204	207	219	181	195	196	ND	97.9
		3	172	185	174	180	178	187	179	ND	89.7
		4	176	183	187	176	178	180	180	ND	90.0
		5	188	171	182	160	162	164	171	ND	85.6
		6	188	185	185	187	189	200	189	ND	94.5
BBP	200	1	199	203	200	204	203	205	202	ND	101
		2	174	210	213	226	186	201	202	ND	101
		3	171	185	174	179	176	186	179	ND	89.3
		4	188	196	200	186	188	191	192	ND	95.8
		5	191	177	183	166	169	171	176	ND	88.1
		6	187	184	185	186	188	199	188	ND	94.1
DEHP	200	1	198	203	200	203	202	205	202	ND	101
		2	168	203	206	219	180	194	195	ND	97.5
		3	171	182	172	179	174	186	177	ND	88.6
		4	180	187	191	180	181	184	184	ND	91.9
		5	190	178	183	167	171	174	177	ND	88.6
		6	186	183	185	185	187	199	187	ND	93.7
DNOP	200	1	193	197	193	197	195	198	196	ND	97.8
		2	168	204	207	220	181	195	196	ND	97.9
		3	171	182	172	179	172	187	177	ND	88.6
		4	198	207	211	198	198	202	202	ND	101
		5	192	182	185	172	176	180	181	ND	90.6
		6	186	180	184	185	188	204	188	ND	93.9

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

表 2-1 为 6 家实验室验证结果中检出限的统计分析，选择 6 家实验室测定的最大检出限作为本方法检出限，结果如下：

表 2-1 检出限测定数据汇总表

目标化合物	试样	
	方法检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
DMP	0.3	1.2
DEP	0.3	1.2
BBP	0.3	1.2
DBP	0.3	1.2
DEHP	0.4	1.6
DNOP	0.4	1.6

结论：6 家实验室验证结果表明，目标化合物方法检出限为 0.3 μg/L~0.4 μg/L，测定下限为 1.2 μg/L~1.6 μg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

本次验证中仅对空白加标样进行重复性限、再现性限、加标回收率最终值统计，实际样品为非统一样品，因此未用于统计重复性、再现性限、加标回收率最终值。

表 2-2 为 6 家实验室验证结果中空白水样加标精密度的统计分析，结果如下：

表 2-2 空白水样加标测定精密度汇总表

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	$\bar{x}$ ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	RSD' (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
DMP	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
DEP	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
DBP	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
BBP	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
DEHP	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
DNOP	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

表 2-3 为对 6 家实验室验证结果中地表水、地下水、海水、生活污水和废水实际样品加标的精密度统计分析，结果如下：

表 2-3 实际水样加标测定精密度汇总表

目标化合物	水样类型	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
DMP	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
DEP	地表水	ND	2.0	2.7~6.0
	地下水	ND~0.5	2.0	2.7~9.5

目标化合物	水样类型	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	RSD _i (%)
DEP	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
DBP	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
BBP	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
DEHP	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
DNOP	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

结论：6家实验室分别对加标浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、125 $\mu\text{g/L}$ 和 225 $\mu\text{g/L}$ 的空白水样进行测定，实验室间重复性限为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ~22 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为：0.5 $\mu\text{g/L}$ ~76 $\mu\text{g/L}$ ；对地表水、地下水、海水、生活污水和废水实际样品进行加标测定，6家实验室室内精密度范围在 1.0%~13% 之间。

2.3 方法正确度汇总

表 2-4 为 6 家实验室验证结果中空白加标样品正确度的统计分析，结果如下：

表 2-4 空白水样加标测定正确度汇总表

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	$\bar{x}$ ($\mu\text{g/L}$)	P (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
DMP	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
DEP	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
DBP	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
BBP	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
DEHP	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
DNOP	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 2-5 为对 6 家实验室验证结果中实际样品加标的正确度统计分析，结果如下：

表 2-5 实际水样加标测定正确度汇总表

目标化合物	水样类型	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)
DMP	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
DEP	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

目标化合物	水样类型	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)
DEP	工业废水	ND	200	84.5~102
DBP	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
BBP	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
DEHP	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
DNOP	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

结论：6家实验室对空白水样进行加标测定，6种目标化合物的加标回收率范围为77.3%~125%；
对5种实际样品进行加标测定，6家实验室内回收率范围为77.5%~127%。

表 2-6 校准控制指标数据汇总表

目标化合物	实验室号	标准曲线相关系数	中间点浓度测定相对误差 (%)
DMP	1	0.9999	2.2
	2	1.0000	1.2
	3	0.9998	0.3
	4	0.9999	0.0
	5	0.9999	1.3
	6	0.9998	1.7
DEP	1	0.9999	2.2
	2	1.0000	1.3

目标化合物	实验室号	标准曲线相关系数	中间点浓度测定相对误差 (%)
DEP	3	0.9997	0.6
	4	0.9999	0.1
	5	0.9998	1.8
	6	0.9998	2.3
DBP	1	0.9998	2.2
	2	1.0000	1.5
	3	0.9998	0.3
	4	0.9999	0.1
	5	0.9995	2.7
	6	0.9999	2.9
BBP	1	0.9993	3.2
	2	0.9999	1.6
	3	0.9999	0.9
	4	0.9999	0.4
	5	0.9998	2.4
	6	0.9998	3.5
DEHP	1	0.9997	2.0
	2	0.9999	1.6
	3	0.9998	0.0
	4	0.9999	0.1
	5	0.9999	2.4
	6	0.9998	3.6
DNOP	1	0.9996	1.8
	2	0.9998	1.8
	3	0.9998	0.3
	4	0.9999	0.2
	5	0.9999	2.0
	6	0.9998	3.7

结论：6家实验室标准曲线相关系数在0.9993~1.0000之间，中间点浓度测定相对误差为0.0%~3.7%。方法最终确定各目标化合物标准曲线相关系数 ≥ 0.995 ，中间点浓度测定相对误差范围 $\leq 20\%$ 。

3 方法验证结论

(1) 本课题在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，无取舍。

(2) 本次验证中仅对空白加标样进行重复性限、再现性限、加标回收率最终值统计，实际样品为非统一样品，因此未用于统计重复性、再现性限、加标回收率最终值。

(3) 6家实验室验证结果表明，目标化合物方法检出限为 $0.3\ \mu\text{g/L} \sim 0.4\ \mu\text{g/L}$ ，测定下限为 $1.2\ \mu\text{g/L} \sim 1.6\ \mu\text{g/L}$ 。对空白水样进行加标测定，方法具有较好的重复性和再现性，实验室间重复性限为 $0.3\ \mu\text{g/L} \sim 22\ \mu\text{g/L}$ ；再现性限为： $0.5\ \mu\text{g/L} \sim 76\ \mu\text{g/L}$ ，加标回收率范围为 77.3%~125%；对实际水样进行加标测定，各实验室内精密度范围为 1.0%~13%，各实验室内回收率范围为 77.5%~127%。

(4) 根据方法验证结果可看出，方法各项特性指标能达到预期要求，方法检出限和定量限均低于《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)、《地下水环境质量标准》(GB/T 14848-2017)、《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)、《城市供水水质》(CJ/T 206-2005)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)和《城市污水再生利用 地下水回灌水质》(GB/T 19772-2005)中的限值要求，能够满足评价需要。