

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

水质 11 种脂肪族二元酸酯类化合物的测定 气相色谱-质谱法

Water quality—Determination of 11 aliphatic dicarboxylate esters

—Gas chromatography-mass spectrometry

（征求意见稿）

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部

发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	3
2 规范性引用文件	3
3 方法原理	3
4 试剂和材料	4
5 仪器和设备	5
6 样品	5
7 分析步骤	7
8 结果计算与表示	8
9 准确度	10
10 质量保证和质量控制	11
11 注意事项	12
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限	13
附录 B（资料性附录） 目标化合物的测定参数	14
附录 C（资料性附录） 方法的准确度	15

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中脂肪族二元酸酯类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中11种脂肪族二元酸酯类化合物的气相色谱-质谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B和附录C为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：天津市生态环境监测中心、中国环境科学研究院。

本标准验证单位：浙江省生态环境监测中心、四川省生态环境监测总站、江苏省南京环境监测中心、生态环境部海河流域北海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心、深圳市环境科学研究院和天津实朴检测技术服务有限公司。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 11 种脂肪族二元酸酯类化合物的测定

气相色谱-质谱法

警告：实验中使用的有机溶剂及标准物质具有一定毒性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内操作，按要求佩戴防护器具，避免吸入或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中脂肪族二元酸酯类化合物的气相色谱-质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中己二酸二（2-乙基己基）酯（DEHA）、己二酸二甲酯（DMA）、己二酸二乙酯（DEA）、壬二酸二甲酯（DMAz）、己二酸二丙酯（DPA）、己二酸二异丁酯（DIBA）、己二酸二丁酯（DBA）、癸二酸二丁酯（DBS）、己二酸双（2-丁氧基乙基）酯（BBOEA）、己二酸二辛酯（DOA）和癸二酸二（2-乙基己基）酯（DEHS）的测定。

取样量为 200 ml，定容体积为 1.0 ml 时，方法检出限为 3 µg/L~4 µg/L，测定下限为 12 µg/L~16 µg/L。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB/T 14581 水质 湖泊和水库采样技术指导

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 方法原理

样品中的脂肪族二元酸酯类化合物，采用液液萃取法或固相萃取法提取，萃取液经脱水、净化、浓缩、定容后，用气相色谱分离，质谱检测。根据保留时间和特征离子丰度比定性，内标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂,实验用水为不含目标化合物的纯水。

4.1 盐酸 (HCl): $\rho=1.18\text{ g/mL}$, $w\in[36.0\%, 38.0\%]$ 。

4.2 氢氧化钠 (NaOH): 优级纯。

4.3 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)。

4.4 氯化钠 (NaCl)。

450 °C 灼烧 4 h, 稍冷后转移至干燥器中, 待冷却至室温后, 装入玻璃试剂瓶中, 于干燥器中密封保存。

4.5 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

450 °C 灼烧 4 h, 稍冷后转移至干燥器中, 待冷却至室温后, 装入玻璃试剂瓶中, 于干燥器中密封保存。

4.6 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 色谱纯。

4.7 甲醇 (CH_3OH): 色谱纯。

4.8 丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$): 色谱纯。

4.9 正己烷 (C_6H_{14}): 色谱纯。

4.10 乙酸乙酯 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$): 色谱纯。

4.11 盐酸溶液: 1+1。

量取 50 mL 盐酸 (4.1), 缓慢加入到 50 mL 实验用水中。

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

称取 40 g 氢氧化钠 (4.2) 溶于 100 mL 实验用水中。

4.13 二氯甲烷-正己烷混合溶液: 1+1。

量取 200 mL 二氯甲烷 (4.6), 加入到 200 mL 正己烷 (4.9) 中。

4.14 乙酸乙酯-正己烷混合溶液: 1+4。

量取 100 mL 乙酸乙酯 (4.10), 加入到 400 mL 正己烷 (4.9) 中。

4.15 脂肪族二元酸酯类化合物标准贮备液: $\rho=10.00\text{ mg/mL}$ 。

可用标准物质配制, 标准物质纯度 $\geq 96\%$, 用丙酮 (4.8) 溶解, 于 4 °C 以下冷藏、避光保存, 保存期为 1 a。也可直接购买市售有证标准溶液, 参照产品说明书保存。

4.16 脂肪族二元酸酯类化合物标准使用液: $\rho=1\text{ 000 mg/L}$ 。

用正己烷 (4.9) 稀释脂肪族二元酸酯类化合物标准贮备液 (4.15), 于 4 °C 以下冷藏、避光保存, 保存期为 180 d。

4.17 内标标准贮备液: $\rho=10.00\text{ mg/mL}$ 。

推荐内标物为邻苯二甲酸二甲酯- d_4 (DMP- d_4) 和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯- d_4 (DEHP- d_4), 纯度 $\geq 96\%$, 用丙酮 (4.8) 溶解, 于 4 °C 以下冷藏、避光保存, 保存期为 1 a。也可直接购买市售有证标准溶液, 参照产品说明书保存。

4.18 内标标准使用液: $\rho=1\text{ 000 mg/L}$ 。

用正己烷 (4.9) 稀释内标贮备液 (4.17), 4 °C 以下冷藏、避光保存, 保存期为 180 d。

4.19 替代物标准贮备液： $\rho=10.00\text{ mg/mL}$ 。

推荐使用邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (DBP- d_4) 作为替代物，纯度 $\geq 96\%$ ，用丙酮 (4.8) 溶解，4℃以下冷藏、避光保存，保存期为1 a。也可直接购买市售有证标准溶液，参照产品说明书保存。

4.20 替代物标准使用液： $\rho=1\,000\text{ mg/L}$ 。

用正己烷 (4.9) 稀释替代物贮备液 (4.19)，于4℃以下冷藏、避光保存，保存期为180 d。

4.21 十氟三苯基磷 (DFTPP) 溶液： $\rho=50.0\text{ mg/L}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液。其他浓度用乙酸乙酯 (4.10) 稀释成50.0 mg/L并混匀。

4.22 固相萃取柱：500 mg/6 mL，反相 C_{18} 、二乙烯苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物，或其他等效固相萃取柱。

4.23 固相萃取膜盘： $\phi 47\text{ mm}$ 或与膜式固相萃取装置相匹配的其他规格，反相 C_{18} 、二乙烯苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物，或其他等效固相萃取膜/盘。

4.24 净化柱：1 g/6 mL，弗罗里硅土柱、硅胶柱或氧化铝柱，亦可选择其他等效净化柱。

4.25 氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.26 氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 采样瓶：具塞磨口棕色玻璃瓶或具聚四氟乙烯衬垫螺旋盖的棕色螺口玻璃瓶，250 mL 或 500 mL、1000 mL。

5.2 气相色谱-质谱仪：气相色谱具有分流/不分流进样口，柱温箱可程序升温。质谱具有电子轰击 (EI) 源。

5.3 色谱柱：30 m (长) $\times$ 0.25 mm (内径) $\times$ 0.25 μm (膜厚)，固定相为 5% 苯基-95% 甲基聚硅氧烷，或其他等效毛细管色谱柱。

5.4 萃取装置：液液萃取装置、自动液液萃取仪、固相萃取装置或自动固相萃取仪。

5.5 浓缩装置：氮吹仪、旋转蒸发仪或其他性能相当的浓缩装置。

5.6 马弗炉。

5.7 分液漏斗：500 mL，聚四氟乙烯活塞不涂润滑油。

5.8 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集和保存

按照 GB 17378.3、GB/T 14581、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关要求采集和运输水样。水样充满采样瓶 (5.1)，如果水样 pH 值不在 5~7 之间，应用盐酸溶液 (4.11) 或氢氧化钠溶液 (4.12) 调整水样 pH 值为 5~7，若有余氯，每升样品中加入 80 mg 硫代硫酸钠 (4.3)。样品应于 4℃以下冷藏、避光保存，7 d 内完成萃取。萃取液应于 4℃以下冷藏、避光保存，14 d 内完成分析。

采集样品时应同时采集全程序空白样品，用样品瓶（5.1）装满实验用水带至采样现场，与采样样品瓶同时开盖和密封，随样品运回实验室。

6.2 试样的制备

6.2.1 萃取

6.2.1.1 液液萃取

摇匀样品，量取 200 mL 样品至分液漏斗（5.7）中，加入 2.0 mL 丙酮（4.8），摇匀。加入至少 3.0 g NaCl（4.4），振摇使其完全溶解。加入 10.0 μ L 替代物使用液（4.20），混匀。加入 20 mL 二氯甲烷（4.6），萃取 10 min，静置分层，有机相通过无水硫酸钠（4.5）脱水后收集于浓缩瓶中。重复上述操作 2~3 次，合并萃取液，再用少量二氯甲烷（4.6）冲洗无水硫酸钠，全部收集至浓缩瓶中，待浓缩。

注1：如样品中目标物浓度超过标准系列最高点，可减少取样量；海水样品可不加NaCl；用二氯甲烷萃取时注意放气；若萃取时出现乳化现象，可采用盐析、搅动、离心、冷冻或用玻璃棉过滤等方法破乳。

6.2.1.2 固相萃取

依次用 5 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶液（4.13）、5 mL 甲醇（4.7）、5 mL 实验用水清洗并活化固相萃取柱（4.22）或固相萃取膜（4.23），活化时保持液面不低于填料顶部。取 200 mL 样品，加入 10.0 μ L 替代物使用液（4.20），混匀，调节流量，固相萃取柱以 5 mL/min~10 mL/min 的流速通过，固相萃取膜以约 50 mL/min 的流速通过。待固相萃取填料刚要暴露于空气之前，用 10 mL 实验用水冲洗上样瓶和管路，抽干填料上残留的水。用 5 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶液（4.13），以 2 mL/min~3 mL/min 的流速洗脱萃取柱，或以约 40 mL/min 的流速洗脱固相萃取膜，收集洗脱液，待浓缩。

注2：对于颗粒物含量较多、影响上样的水样不适于采用固相萃取的方法富集，应采用液液萃取法。

注3：如样品中目标物浓度超过标准系列最高点，可减少取样量；膜式固相萃取条件可根据仪器说明书以及萃取膜特性，选择经验证的固相萃取条件参数。

6.2.2 浓缩

用浓缩装置（5.5）在 35 $^{\circ}$ C~40 $^{\circ}$ C 下，将萃取液（6.2.1）浓缩至约 0.5 mL，若无需净化，加入 10 μ L 内标使用液（4.18），用正己烷（4.9）定容至 1.0 mL，混匀，转移至样品瓶中，待测。

如需净化，将萃取浓缩液转换溶剂为正己烷（4.9），待净化。

6.2.3 净化

对于清洁的地表水、地下水等水样，可以不净化。当样品中含有干扰目标化合物测定的有机物时，可以通过一种或者多种净化填料组合的方式去除干扰。

依次用 5 mL 乙酸乙酯-正己烷（4.14）和 5 mL 正己烷（4.9）冲洗活化净化柱（4.24），弃去流出液，保持液面不低于填料顶部，将浓缩液（6.2.2）转移至柱内，用 2 mL~3 mL 正

己烷(4.9)洗涤浓缩瓶 2~3 次,并转移至柱内,打开控制阀,控制流速 2 mL/min~3 mL/min,收集流出液,用 5 mL 乙酸乙酯-正己烷混合溶液(4.14)洗脱,合并收集流出液。用浓缩装置(5.5)在不高于 50 °C 下,浓缩至约 0.5 mL,加入 10 µL 内标使用液(4.18),用正己烷(4.9)定容至 1.0 mL,混匀,转移至样品瓶中,待测。

6.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品,按照与试样的制备(6.2)相同操作步骤,制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 气相色谱条件

进样口温度: 280 °C; 不分流进样; 载气流速: 1.0 mL/min; 进样体积: 1.0 µL; 程序升温: 100 °C 保持 1 min, 以 15 °C/min 升至 200 °C, 再以 30 °C/min 升至 280 °C, 保持 5 min。

7.1.2 质谱条件

离子源: 电子轰击离子源(EI); 电离电压: 70 eV; 离子源温度: 230 °C; 接口温度: 280 °C; 四极杆温度: 150 °C; 溶剂延迟时间: 4 min; 数据采集方式: 全扫描(Scan)模式; 扫描范围: 35 u~450 u。

7.2 校准

7.2.1 仪器性能检查

样品分析前,用微量注射器移取 1.0 µL 十氟三苯基膦(DFTPP)溶液(4.20),注入气相色谱-质谱仪进样口,按照仪器参考条件(7.1)进行分析,得到的十氟三苯基膦(DFTPP)关键离子丰度应符合表 1 中规定的标准,否则应对质谱仪的参数进行调整或者考虑清洗离子源。

表 1 DFTPP 关键离子及离子丰度标准

质荷比 (<i>m/z</i>)	相对丰度评价	质荷比 (<i>m/z</i>)	相对丰度评价
51	198 峰(基峰)的 30%~60%	199	基峰的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于基峰的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于基峰的 1%	442	基峰或大于 198 峰的 40%
198	基峰或大于 442 的 50%	443	442 峰的 17%~23%

7.2.2 标准系列的配制与测定

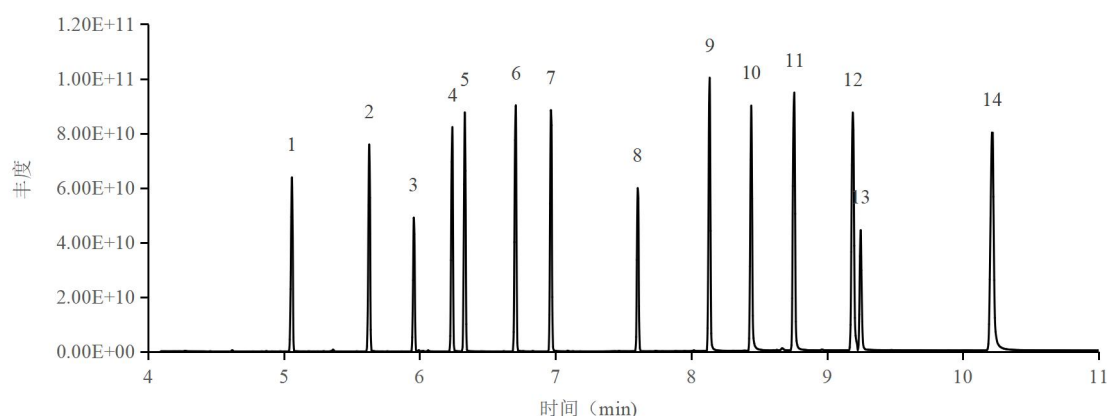
用微量注射器分别量取适量脂肪族二元酸酯标准使用液(4.16)、替代物标准使用液(4.20)

和内标标准使用液（4.18），以正己烷（4.9）为溶剂，配制成目标化合物和替代物质量浓度均分别为 2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L 和 100 mg/L，内标物质量浓度均为 10.0 mg/L 的标准系列，标准系列和内标物浓度为参考浓度。

按照仪器参考分析条件（7.1），从低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样分析。记录各目标化合物的保留时间和定量离子质谱峰的峰面积。

7.2.3 标准参考谱图

在本标准推荐的仪器条件下，目标化合物、替代物和内标物在色谱柱（5.3）上的总离子色谱图见图 1。



1——己二酸二甲酯（DMA）；2——己二酸二乙酯（DEA）；3——邻苯二甲酸二甲酯- d_4 （DMP- d_4 ，内标）；4——壬二酸二甲酯（DMAz）；5——己二酸二丙酯（DPA）；6——己二酸二异丁酯（DIBA）；7——己二酸二丁酯（DBA）；8——邻苯二甲酸二丁酯- d_4 （DBP- d_4 ，替代物）；9——癸二酸二丁酯（DBS）；10——己二酸双（2-丁氧基乙基）酯（BBOEA）；11——二（2-乙基己基）己二酸酯（DEHA）；12——己二酸二辛酯（DOA）；13——邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯- d_4 （DEHP- d_4 ，内标）；14——二（2-乙基己基）癸二酸酯（DEHS）。

图 1 目标化合物的总离子色谱图

7.3 试样测定

按照与标准系列的测定（7.1）相同的仪器条件进行试样（6.2）的测定。

7.4 空白试验

按照与试样测定（7.3）相同的仪器条件进行空白试样（6.3）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

通过样品中目标化合物的保留时间和特征离子（包括定量离子和辅助离子，见附录 B）与标准系列比较进行定性。

样品中目标化合物的保留时间应控制在 $t \pm 3S$ 以内，其中 t 为标准曲线建立时各浓度级

别目标化合物的保留时间均值，S 为标准曲线建立时各浓度级别目标化合物保留时间的标准偏差。

目标化合物的定量离子和辅助离子（见附录 B）应均在样品质谱图中存在，当样品中目标化合物浓度高于测定下限时，样品中辅助离子与定量离子的丰度比与标准系列中该丰度比的相对偏差应在±30% 以内。

8.2 定量分析

8.2.1 校准曲线法

以目标化合物（或替代物）质量浓度为横坐标，目标化合物（或替代物）与对应内标物定量离子响应值的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。试样中目标化合物（或替代物）浓度通过相应的标准曲线计算。

8.2.2 平均相对响应因子法

标准系列第 j 点中目标化合物（或替代物） i 的相对响应因子（ RRF_{ij} ），按照式（1）计算。

$$\text{RRF}_{ij} = \frac{A_{ij}}{A_{\text{IS},ij}} \times \frac{\rho_{\text{IS},ij}}{\rho_{ij}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中： RRF_{ij} ——标准系列中第 j 点目标化合物（或替代物） i 的相对响应因子；

A_{ij} ——标准系列中第 j 点目标化合物（或替代物） i 定量离子的峰面积；

$\rho_{\text{IS},ij}$ ——标准系列中目标化合物（或替代物） i 对应内标物的质量浓度，mg/L；

$A_{\text{IS},ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物（或替代物） i 对应内标物定量离子的峰面积；

ρ_{ij} ——标准系列中第 j 点目标化合物（或替代物） i 的质量浓度，mg/L。

标准系列中目标化合物（或替代物） i 的平均相对响应因子（ $\overline{\text{RRF}}_i$ ），按照公式（2）计算。

$$\overline{\text{RRF}}_i = \frac{\sum_{j=1}^n \text{RRF}_{ij}}{n} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中： $\overline{\text{RRF}}_i$ ——标准系列中目标化合物（或替代物） i 的平均相对响应因子；

RRF_{ij} ——标准系列中第 j 点目标化合物（或替代物） i 的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

试样中目标化合物的质量浓度（ $\rho_{x,i}$ ）按照公式（3）计算。

$$\rho_{x,i} = \frac{A_{x,i}}{A_{\text{IS},i}} \times \frac{\rho_{\text{IS},i}}{\overline{\text{RRF}}_i} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中： $\rho_{x,i}$ ——试样中目标化合物（或替代物） i 的质量浓度，mg/L；

$A_{x,i}$ ——试样中目标化合物（或替代物） i 定量离子的峰面积；

$A_{\text{IS},i}$ ——试样中目标化合物（或替代物） i 对应内标物定量离子的峰面积；

$\rho_{IS,i}$ ——试样中目标化合物（或替代物） i 对应内标物的质量浓度，mg/L。

注 4：当样品中目标化合物的定量离子有干扰时，可使用辅助离子定量。定量离子和辅助离子参见附录 B。

8.3 结果计算

样品中目标化合物（或替代物）的质量浓度（ ρ_i ）按照公式（4）计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{x,i} \times V_2}{V_1} \times 1000 \times D \quad \dots\dots\dots (4)$$

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

$\rho_{x,i}$ ——试样中目标化合物（或替代物） i 的质量浓度，mg/L；

V_1 ——样品体积，mL；

V_2 ——试样定容体积，mL；

D ——试样稀释倍数。

8.4 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

9 准确度

9.1 精密度

9.1.1 液液萃取法

6 家实验室对加标浓度分别为 20 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 400 $\mu\text{g/L}$ 的空白样品重复测定 6 次。实验室内相对标准偏差分别为 1.6%~12%、2.1%~11%和 1.3%~17%；重复性限分别为 2 $\mu\text{g/L}$ ~3 $\mu\text{g/L}$ 、9 $\mu\text{g/L}$ ~17 $\mu\text{g/L}$ 和 48 $\mu\text{g/L}$ ~82 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 4 $\mu\text{g/L}$ ~8 $\mu\text{g/L}$ 、27 $\mu\text{g/L}$ ~44 $\mu\text{g/L}$ 和 123 $\mu\text{g/L}$ ~183 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对加标浓度分别为 20 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水等实际样品重复测定 6 次。实验室内相对标准偏差分别为 0.7%~15%、0.4%~16%和 1.7%~11%；重复性限分别为 2 $\mu\text{g/L}$ ~4 $\mu\text{g/L}$ 、9 $\mu\text{g/L}$ ~18 $\mu\text{g/L}$ 和 31 $\mu\text{g/L}$ ~44 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 5 $\mu\text{g/L}$ ~9 $\mu\text{g/L}$ 、29 $\mu\text{g/L}$ ~47 $\mu\text{g/L}$ 和 58 $\mu\text{g/L}$ ~113 $\mu\text{g/L}$ 。

液液萃取方法精密度数据参见附录 C 中表 C.1。

9.1.2 固相萃取法

6 家实验室对加标浓度分别为 20 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ 的空白样品重复测定 6 次。实验室内相对标准偏差分别为 1.2%~11%、0.4%~8.3%和 1.2%~9.8%；重复性限分别为 2 $\mu\text{g/L}$ ~3 $\mu\text{g/L}$ 、9 $\mu\text{g/L}$ ~15 $\mu\text{g/L}$ 和 36 $\mu\text{g/L}$ ~65 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 5 $\mu\text{g/L}$ ~9 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ ~45 $\mu\text{g/L}$ 和 102 $\mu\text{g/L}$ ~194 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对加标浓度分别为 20 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、海水、地表水、

生活污水和工业废水等实际样品重复测定 6 次。实验室内相对标准偏差分别为 0.4%~14%、0.7%~12%和 1.6%~9.3%；重复性限分别为 2 µg/L~4 µg/L、9 µg/L~20 µg/L 和 22 µg/L~36 µg/L；再现性限分别为 4 µg/L~9 µg/L、24 µg/L~51 µg/L 和 63 µg/L~126 µg/L。

固相萃取方法精密度数据参见附录 C 中表 C.2。

9.2 正确度

9.2.1 液液萃取法

6 家实验室对加标浓度分别为 20 µg/L、100 µg/L、400 µg/L 的统一空白样品重复测定 6 次。加标回收率范围分别为 65.5%~112%、69.2%~112%和 69.6%~114%；加标回收率最终值分别为 87.0%±18.9%~95.5%±28.4%、80.8%±19.6%~97.0%±18.7%和 85.0%±24.6%~93.5%±27.6%。

6 家实验室对加标浓度分别为 20 µg/L、100 µg/L、300 µg/L 的地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水等统一实际样品重复测定 6 次。加标回收率范围分别为 64.2%~108%、64.9%~112%和 67.6%~105%；加标回收率最终值分别为 84.2%±23.7%~90.5%±30.5%、86.6%±30.6%~96.0%±32.1%和 78.4%±19.0%~89.6%±25.9%。

液液萃取法正确度结果统计参见附录 C 中表 C.3。

9.2.2 固相萃取法

6 家实验室对加标浓度分别为 20 µg/L、100 µg/L、400 µg/L 的空白样品重复测定 6 次。加标回收率范围分别为 66.5%~118%、68.7%~115%和 64.3%~112%；加标回收率最终值分别为 80.0%±28.6%~94.3%±32.5%、79.0%±13.0%~94.1%±17.7%和 83.3%±23.8%~90.6%±28.6%。

6 家实验室对加标浓度分别为 20 µg/L、100 µg/L、300 µg/L 的地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水等实际样品重复 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 63.3%~112%、65.2%~114%和 67.7%~104%；加标回收率最终值分别为 80.6%±16.4%~93.0%±27.0%、80.2%±16.5%~96.1%±18.1%和 78.6%±13.1%~87.8%±26.1%。

固相萃取法正确度结果统计参见附录 C 中表 C.4。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个）应至少分析 1 个实验室空白和 1 个全程序空白，测定结果应低于方法检出限。

10.2 校准

标准系列应至少包含 5 个浓度点，标准曲线的相关系数 ≥ 0.995 或标准系列各目标化合物相对响应因子的相对标准偏差 $\leq 20\%$ 。

连续分析时，每 20 个样品或每批次（少于 20 个）应分析 1 个标准系列中间浓度点标准

溶液，测定结果与标准系列该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 之间，否则需重新绘制标准曲线。

10.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个）应分析 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

10.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个）应分析 1 个基体加标样品，回收率应在 50%~130% 之间。

替代物的回收率应在 50%~130% 之间。

11 注意事项

11.1 采样设备、样品瓶、实验室溶剂、试剂、玻璃器皿和其他用于前处理的仪器设备对 11 种脂肪族二元酸酯类目标化合物分析产生的干扰物，可以通过全程序空白和实验室空白检验。若发现实验室分析过程确实存在对样品的干扰，应仔细查找干扰源，及时消除，确保空白试验目标化合物的响应值低于方法检出限，才能继续进行样品分析。

11.2 高浓度的样品和低浓度的样品连续分析时，会产生交叉污染。为了减少交叉污染，可采用在用正己烷洗针前增加用二氯甲烷洗针，并分析试剂空白并确认空白低于检出限时，方可继续进样分析。

附 录 A
(规范性附录)

方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出了分别用液液萃取法和固相萃取法萃取，取样量为 200 mL，浓缩体积为 1.0 mL，进样量为 1.0 μ L 时，11 种脂肪族二元酸酯类化合物的方法检出限和测定下限。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文名称	英文缩写	CAS No.	液液萃取法		固相萃取法	
					检出限 (μ g/L)	测定 下限 (μ g/L)	检出限 (μ g/L)	测定 下限 (μ g/L)
1	己二酸二甲酯	Dimethyl adipate	DMA	627-93-0	3	12	3	12
2	己二酸二乙酯	Diethyl adipate	DEA	141-28-6	4	16	3	12
3	壬二酸二甲酯	Dimethyl azelate	DMAz	1732-10-1	3	12	3	12
4	己二酸二丙酯	Dipropyl adipate	DPA	106-19-4	3	12	3	12
5	己二酸二异丁酯	Diisobutyl adipate	DIBA	141-04-8	3	12	4	16
6	己二酸二丁酯	Dibutyl adipate	DBA	105-99-7	3	12	4	16
7	癸二酸二丁酯	Dibutyl sebacate	DBS	109-43-3	3	12	4	16
8	己二酸双(2-丁氧基乙基)酯	Bis(2-butoxyethyl) adipate	BBOEA	141-18-4	3	12	3	12
9	己二酸二(2-乙基己基)酯	Di(2-ethylhexyl) adipate	DEHA	103-23-1	3	12	3	12
10	己二酸二辛酯	Dioctyl adipate	DOA	123-79-5	3	12	3	12
11	癸二酸二(2-乙基己基)酯	Di(2-ethylhexyl) sebacate	DEHS	122-62-3	4	16	3	12
12	邻苯二甲酸二甲酯- d_4 (内标物 1)	Dimethyl phthalate- d_4 (IS1)	DMP- d_4	93951-89-4	—	—	—	—
13	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯- d_4 (内标物 2)	Di-2-ethylhexyl phthalate- d_4 (IS2)	DEHP- d_4	93951-87-2	—	—	—	—
14	邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (替代物)	Dibutyl phthalate- d_4 (SS)	DBP- d_4	93952-11-5	—	—	—	—

附 录 B
(资料性附录)
目标化合物的测定参数

表 B.1 按出峰顺序给出了目标化合物、内标、替代物的中文名称、英文缩写、CAS No.、分子式、分子量、定量离子和辅助离子等测定参考参数。

表 B. 1 目标化合物的定量参数

序号	化合物名称	分子式	分子量 (g/mol)	定量离子 (<i>m/z</i>)	辅助离子 (<i>m/z</i>)	定量 内标
1	己二酸二甲酯	C ₈ H ₁₄ O ₄	174.2	114	112, 143	内标物 1
2	己二酸二乙酯	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	202.3	111	157, 128	内标物 1
3	壬二酸二甲酯	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	216.3	152	55, 74	内标物 1
4	己二酸二丙酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	230.3	171	129, 111	内标物 1
5	己二酸二异丁酯	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	258.4	129	57, 185	内标物 1
6	己二酸二丁酯	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	258.4	185	129, 41	内标物 1
7	癸二酸二丁酯	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	314.5	241	185, 56	内标物 2
8	己二酸双(2-丁氧基乙基)酯	C ₁₈ H ₃₄ O ₆	346.5	57	155, 173	内标物 2
9	己二酸二(2-乙基己基)酯	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	370.6	129	147, 57	内标物 2
10	己二酸二辛酯	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	370.6	129	241, 55	内标物 2
11	癸二酸二(2-乙基己基)酯	C ₂₆ H ₅₀ O ₄	426.7	185	57, 70	内标物 2
12	邻苯二甲酸二甲酯- <i>d</i> ₄ (内标物 1)	C ₁₀ H ₆ D ₄ O ₄	198.2	167	198, 137	-
13	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯- <i>d</i> ₄ (内标物 2)	C ₂₄ H ₃₄ D ₄ O ₄	394.6	153	171, 283	-
14	邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (替代物)	C ₁₆ H ₈ D ₄ O ₄	282.4	153	227, 209	内标物 1 或 内标物 2

附 录 C
(资料性附录)
方法的准确度

表 C.1~C.2 和表 C.3~C.4 分别给出了 11 种目标化合物在液液萃取和固相萃取两种不同前处理条件下的精密度和正确度汇总数据。

表C.1 液液萃取法的精密度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测量均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
1	己二酸二甲酯	空白样品	20	17	4.8~12	3	6
			100	81	2.2~10	13	30
			400	340	2.4~7.5	53	146
		地表水	20	17	2.5~7.3	2	6
		地下水	100	87	2.7~16	17	34
		海水	20	17	2.3~8.4	3	6
		生活污水	100	87	1.6~5.5	11	44
		工业废水	300	219	2.5~9.9	39	58
2	己二酸二乙酯	空白样品	20	18	3.7~8.8	3	5
			100	84	4.0~11	15	29
			400	348	1.4~6.8	48	134
		地表水	20	17	1.2~7.5	3	6
		地下水	100	90	2.3~16	16	41
		海水	20	18	4.2~7.4	3	7
		生活污水	100	89	1.4~5.7	12	47
		工业废水	300	228	3.5~10	44	71
3	壬二酸二甲酯	空白样品	20	18	4.2~11	3	4
			100	86	2.8~9.7	15	30
			400	374	1.4~6.5	48	161
		地表水	20	18	1.6~12	3	7
		地下水	100	85	1.2~9.2	12	36
		海水	20	18	0.7~9.6	3	8
		生活污水	100	89	1.5~5.9	11	45
		工业废水	300	235	3.2~11	43	89
4	己二酸二丙酯	空白样品	20	18	3.4~9.7	3	5
			100	87	2.1~8.9	13	37

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测量均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
4	己二酸二丙酯	空白样品	400	367	1.6~7.0	49	139
		地表水	20	17	1.1~8.7	3	7
		地下水	100	88	3.7~15	18	38
		海水	20	17	1.2~8.5	3	7
		生活污水	100	85	1.4~11	12	41
		工业废水	300	240	1.7~11	42	90
5	己二酸二异丁酯	空白样品	20	19	2.2~9.2	3	4
			100	88	4.0~9.6	15	35
			400	357	2.0~17	82	138
		地表水	20	18	2.2~9.6	3	8
		地下水	100	86	2.0~8.7	13	38
		海水	20	18	4.4~9.5	4	7
		生活污水	100	89	1.7~4.3	9	39
		工业废水	300	246	3.0~9.0	42	101
6	己二酸二丁酯	空白样品	20	18	2.3~7.2	3	5
			100	92	4.1~11	17	27
			400	355	1.3~6.3	48	123
		地表水	20	18	1.4~14	4	7
		地下水	100	86	1.6~8.0	12	38
		海水	20	18	1.3~12	3	8
		生活污水	100	91	1.7~7.0	10	46
		工业废水	300	251	3.0~8.8	40	94
7	癸二酸二丁酯	空白样品	20	18	3.5~5.7	2	8
			100	95	3.9~8.5	14	30
			400	366	2.7~11	63	183
		地表水	20	16	3.8~15	3	6
		地下水	100	94	2.3~5.7	10	35
		海水	20	18	3.8~9.2	3	7
		生活污水	100	97	1.0~4.6	10	36
		工业废水	300	259	2.5~8.3	44	107
8	己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	空白样品	20	18	2.7~8.9	2	7
			100	88	3.5~9.1	12	30
			400	364	2.9~7.2	51	126

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测量均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
8	己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	地表水	20	17	1.1~12	3	6
		地下水	100	92	1.7~5.0	10	31
		海水	20	18	4.4~7.4	3	9
		生活污水	100	96	1.8~6.5	13	38
		工业废水	300	244	3.3~8.5	40	80
9	己二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	20	19	1.6~6.2	2	8
			100	93	2.7~4.6	9	37
			400	375	2.4~6.5	60	162
		地表水	20	17	1.8~13	4	8
		地下水	100	94	0.4~6.6	10	37
		海水	20	18	1.7~12	3	8
		生活污水	100	96	0.5~11	15	35
		工业废水	300	276	3.0~5.4	31	113
10	己二酸二辛酯	空白样品	20	19	2.0~4.5	2	7
			100	92	4.6~7.7	14	44
			400	370	1.8~8.4	63	151
		地表水	20	17	1.8~9.8	3	5
		地下水	100	91	3.9~6.4	12	33
		海水	20	18	2.4~8.9	3	8
		生活污水	100	95	1.3~6.1	10	34
		工业废水	300	241	2.0~8.0	34	63
11	癸二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	20	19	2.3~4.2	2	6
			100	97	3.6~11	17	30
			400	350	1.3~8.3	49	141
		地表水	20	17	1.3~8.6	2	6
		地下水	100	92	3.1~12	16	29
		海水	20	18	1.7~7.2	3	7
		生活污水	100	98	2.5~5.7	11	29
		工业废水	300	280	2.0~6.7	38	94

表C.2 固相萃取法的精密度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测量均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
1	己二酸二甲酯	空白样品	20	18	1.8~3.2	2	8
			100	88	2.5~5.4	10	42
			400	340	3.7~6.2	58	168
		地表水	20	18	2.5~6.7	2	9
		地下水	100	82	4.2~6.0	12	36
		海水	20	18	2.9~5.2	2	9
		生活污水	100	84	1.8~6.2	12	39
		工业废水	300	241	2.6~5.4	27	74
2	己二酸二乙酯	空白样品	20	18	1.9~7.0	2	8
			100	90	2.1~6.2	12	45
			400	348	3.2~7.1	57	140
		地表水	20	18	3.8~7.3	3	8
		地下水	100	86	2.2~6.6	13	36
		海水	20	17	2.1~5.3	2	9
		生活污水	100	88	2.2~5.4	10	39
		工业废水	300	240	1.9~5.4	26	81
3	壬二酸二甲酯	空白样品	20	19	1.2~4.0	2	8
			100	94	2.7~4.2	11	27
			400	361	1.2~5.9	54	194
		地表水	20	18	3.1~7.3	3	7
		地下水	100	87	1.9~7.5	12	40
		海水	20	18	0.9~5.9	2	8
		生活污水	100	90	2.4~4.7	10	31
		工业废水	300	247	1.9~7.3	27	90
4	己二酸二丙酯	空白样品	20	18	1.5~4.1	1	8
			100	88	2.0~4.6	11	42
			400	358	2.6~5.1	52	190
		地表水	20	18	3.7~8.3	2	6
		地下水	100	84	1.4~11	15	42
		海水	20	18	3.0~6.2	2	8
		生活污水	100	84	1.7~7.0	10	39
		工业废水	300	243	1.7~4.8	22	94
5	己二酸二异丁酯	空白样品	20	18	1.6~6.1	2	8

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测量均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
5	己二酸二异丁酯	空白样品	100	84	2.2~6.0	12	40
			400	349	3.4~7.1	58	185
		地表水	20	18	2.4~9.4	3	6
		地下水	100	86	0.7~8.0	13	38
		海水	20	18	0.4~6.9	2	5
		生活污水	100	84	2.5~4.8	10	42
		工业废水	300	239	2.5~6.1	27	97
6	己二酸二丁酯	空白样品	20	18	2.0~8.5	2	8
			100	88	2.6~5.8	11	33
			400	346	1.9~5.3	42	181
		地表水	20	18	2.2~4.5	2	5
		地下水	100	85	2.1~7.6	11	41
		海水	20	18	1.1~9.0	3	5
		生活污水	100	86	2.5~8.1	11	38
		工业废水	300	242	1.8~5.9	28	91
7	癸二酸二丁酯	空白样品	20	17	2.3~8.5	2	5
			100	83	1.3~6.9	14	35
			400	349	1.8~3.9	49	163
		地表水	20	16	3.2~9.7	3	6
		地下水	100	82	4.6~7.5	13	32
		海水	20	17	4.3~8.0	3	7
		生活污水	100	86	1.1~3.5	9	47
		工业废水	300	241	3.5~6.1	32	101
8	己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	空白样品	20	19	2.9~11	3	9
			100	92	4.6~8.3	15	43
			400	362	2.9~9.8	65	171
		地表水	20	19	4.0~6.9	3	8
		地下水	100	93	2.4~6.1	11	25
		海水	20	19	4.5~5.4	3	8
		生活污水	100	96	1.6~5.6	11	27
		工业废水	300	245	1.6~9.3	34	80
9	己二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	20	16	2.1~8.7	3	6
			100	81	0.4~5.6	12	23

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测量均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
9	己二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	400	348	2.2~4.4	52	102
		地表水	20	17	1.6~13	3	5
		地下水	100	85	3.7~11	16	27
		海水	20	17	1.5~12	3	4
		生活污水	100	85	0.7~5.9	11	29
		工业废水	300	264	3.4~5.8	36	126
10	己二酸二辛酯	空白样品	20	16	2.8~7.6	2	7
			100	79	0.7~7.0	12	21
			400	341	1.6~6.3	48	132
		地表水	20	17	3.4~8.9	3	7
		地下水	100	80	4.8~9.7	15	27
		海水	20	17	2.7~7.1	2	5
		生活污水	100	80	2.4~7.6	11	23
		工业废水	300	236	2.7~7.9	34	63
11	癸二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	20	16	4.1~6.8	2	8
			100	81	1.2~4.7	9	20
			400	333	1.6~5.8	36	137
		地表水	20	17	5.0~14	4	9
		地下水	100	83	5.2~12	20	29
		海水	20	17	2.8~7.3	3	8
		生活污水	100	86	1.3~8.8	13	34
		工业废水	300	263	3.1~5.2	37	115

表C.3 液液萃取法的正确度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	己二酸二甲酯	空白样品	20.0	71.1~99.5	87.0	87.0 ± 18.9
			100	69.2~93.5	80.8	80.8 ± 19.6
			400	69.6~101	85.0	85.0 ± 24.6
		地表水	20.0	74.2~97.0	84.8	84.8 ± 24.2
		地下水	100	75.3~105	87.1	87.1 ± 21.4
		海水	20.0	72.4~103	84.2	84.2 ± 23.7
		生活污水	100	68.4~106	86.6	86.6 ± 30.5
		工业废水	300	67.6~84.7	75.1	75.1 ± 14.9
2	己二酸二乙酯	空白样品	20.0	77.3~100	90.9	90.9 ± 14.6
			100	73.6~95.1	83.8	83.8 ± 17.9
			400	74.8~104	86.9	86.9 ± 22.7
		地表水	20.0	80.9~103	89.2	89.2 ± 28.2
		地下水	100	69.2~109	89.9	89.9 ± 27.3
		海水	20.0	71.8~102	87.7	87.7 ± 23.4
		生活污水	100	64.9~108	89.3	89.3 ± 32.5
		工业废水	300	70.7~90.0	78.2	78.2 ± 16.9
3	壬二酸二甲酯	空白样品	20.0	81.5~96.1	90.0	90.0 ± 11.4
			100	74.6~96.8	85.5	85.5 ± 18.8
			400	76.0~109	93.5	93.5 ± 27.6
		地表水	20.0	75.7~104	88.8	88.8 ± 21.2
		地下水	100	70.6~102	85.5	85.5 ± 24.5
		海水	20.0	70.0~105	89.5	89.5 ± 26.9
		生活污水	100	65.1~112	89.2	89.2 ± 31.4
		工业废水	300	70.3~93.5	78.4	78.4 ± 19.0
4	己二酸二丙酯	空白样品	20.0	77.0~94.1	89.3	89.3 ± 13.0
			100	71~100.4	86.6	86.6 ± 25.2
			400	72.8~107	91.6	89.5 ± 28.0
		地表水	20.0	64.8~96.5	84.7	84.7 ± 21.6
		地下水	100	73.8~105	87.6	87.6 ± 24.8
		海水	20.0	64.2~98.5	86.3	86.3 ± 24.0
		生活污水	100	68.8~105	85.1	85.1 ± 28.6
		工业废水	300	71.6~96.3	80.2	80.2 ± 19.4
5	己二酸二异丁酯	空白样品	20.0	82.5~98.9	94.6	94.6 ± 12.4

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
5	己二酸二异丁酯	空白样品	100	75.8~104	88.1	88.1 ± 23.3
			400	70.5~101	89.4	87.3 ± 25.7
		地表水	20.0	65.8~103	88.9	88.9 ± 26.1
		地下水	100	72.8~106	87.4	87.4 ± 28.3
		海水	20.0	69.0~99.0	89.6	89.6 ± 21.9
		生活污水	100	70.9~109	88.6	88.6 ± 27.6
		工业废水	300	70.3~99.2	81.9	81.9 ± 22.3
6	己二酸二丁酯	空白样品	20.0	77.0~99.2	90.7	90.7 ± 15.9
		空白样品	100	77.1~99.8	91.6	91.6 ± 15.9
		空白样品	400	69~103.3	88.8	86.7 ± 25.9
		地表水	20.0	70.0~98.3	87.8	87.8 ± 20.8
		地下水	100	71.7~105	87.3	87.3 ± 29.4
		海水	20.0	66.4~104	88.0	88.0 ± 24.9
		生活污水	100	65.5~112	91.5	91.5 ± 32.5
		工业废水	300	73.8~102	83.5	83.5 ± 20.7
7	癸二酸二丁酯	空白样品	20.0	65.5~102	88.3	88.3 ± 27.0
			100	76.9~102	95.1	95.1 ± 19.1
			400	71.5~105	91.5	91.5 ± 30.9
		地表水	20.0	77.5~101	84.0	84.0 ± 22.6
		地下水	100	77.2~109	93.8	93.8 ± 24.4
		海水	20.0	74.5~107	88.8	88.8 ± 27.9
		生活污水	100	74.1~108	97.1	97.1 ± 24.5
		工业废水	300	71.7~105	86.3	86.3 ± 23.6
8	己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	空白样品	20.0	78.0~107	90.1	90.1 ± 24.4
			100	76.5~103	88.5	88.5 ± 19.8
			400	79.0~110	91.1	91.1 ± 21.0
		地表水	20.0	68.8~100	84.7	84.7 ± 20.4
		地下水	100	72.1~98.2	91.8	91.8 ± 21.1
		海水	20.0	67.5~108	90.5	90.5 ± 30.5
		生活污水	100	71.5~110	96.1	96.1 ± 26.0
		工业废水	300	70.6~89.7	81.3	81.3 ± 16.9
9	己二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	20.0	77.0~112	95.5	95.5 ± 28.4
			100	73.2~107	93.1	93.1 ± 25.9
			400	76.8~114	93.7	93.7 ± 27.3

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
9	己二酸二(2-乙基己基)酯	地表水	20.0	64.4~102	86.0	86.0 $\pm$ 25.1
		地下水	100	75.8~109	94.0	96.0 $\pm$ 32.1
		海水	20.0	67.8~105	92.0	92.0 $\pm$ 27.7
		生活污水	100	80.5~108	96.3	96.3 $\pm$ 23.2
		工业废水	300	74.0~105	89.6	89.6 $\pm$ 25.9
10	己二酸二辛酯	空白样品	20.0	76.5~112	93.4	93.4 $\pm$ 24.7
			100	70.7~112	91.6	91.6 $\pm$ 30.5
			400	77.5~109	92.5	92.5 $\pm$ 24.8
		地表水	20.0	76.3~97.5	85.3	85.3 $\pm$ 23.3
		地下水	100	76.6~102	91.4	91.4 $\pm$ 22.3
		海水	20.0	70.6~108	88.9	88.9 $\pm$ 27.0
		生活污水	100	81.6~112	94.9	94.9 $\pm$ 23.5
		工业废水	300	72.1~87.8	80.4	80.4 $\pm$ 13.2
11	癸二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	20.0	82.0~108	94.1	94.1 $\pm$ 21.2
			100	83.4~112	97.0	97.0 $\pm$ 18.7
			400	75.0~103	87.7	87.7 $\pm$ 23.8
		地表水	20.0	78.3~108	88.9	88.9 $\pm$ 27.7
		地下水	100	78.1~99.8	92.0	92.0 $\pm$ 18.3
		海水	20.0	79.5~107	91.6	91.6 $\pm$ 22.4
		生活污水	100	83.6~112	98.0	98.0 $\pm$ 19.6
		工业废水	300	78.7~104	91.0	91.0 $\pm$ 20.9

表C.4 固相萃取法的正确度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	己二酸二甲酯	空白样品	20.0	79.8~113	94.3	94.3 $\pm$ 33.2
			100	68.7~104	88.3	88.3 $\pm$ 29.5
			400	64.3~104	84.9	84.9 $\pm$ 28.4
		地表水	20.0	67.3~110	88.0	88.0 $\pm$ 31.9
		地下水	100	69.3~101	81.8	81.8 $\pm$ 24.1
		海水	20.0	68.7~106	88.2	88.2 $\pm$ 30.2
		生活污水	100	68.9~114	87.3	87.3 $\pm$ 35.3
		工业废水	300	70.7~91.0	80.3	80.3 $\pm$ 16.7
2	己二酸二乙酯	空白样品	20.0	75.2~111	90.6	90.6 $\pm$ 30.6
			100	69.6~107	90.0	90.0 $\pm$ 31.4
			400	78.0~105	87.1	87.1 $\pm$ 23.2
		地表水	20.0	74.9~107	90.0	90.0 $\pm$ 26.4
		地下水	100	72.1~105	86.0	86.0 $\pm$ 24.4
		海水	20.0	63.3~103	87.4	87.4 $\pm$ 31.4
		生活污水	100	71.9~103	88.4	91.3 $\pm$ 36.1
		工业废水	300	70.2~94.3	80.1	80.1 $\pm$ 18.4
3	壬二酸二甲酯	空白样品	20.0	81.7~118	94.3	94.3 $\pm$ 32.5
			100	82.9~106	94.1	94.1 $\pm$ 17.7
			400	70.3~112	90.2	90.2 $\pm$ 33.6
		地表水	20.0	78.9~105	91.6	91.6 $\pm$ 21.9
		地下水	100	73.1~108	86.6	86.6 $\pm$ 27.2
		海水	20.0	69.4~103	89.2	89.2 $\pm$ 27.3
		生活污水	100	75.6~105	89.7	92.8 $\pm$ 33.2
		工业废水	300	69.8~96.2	82.3	82.3 $\pm$ 20.5
4	己二酸二丙酯	空白样品	20.0	81.0~114	92.8	92.8 $\pm$ 32.8
			100	74.9~107	88.5	88.5 $\pm$ 29.5
			400	73.0~111	89.5	89.5 $\pm$ 32.9
		地表水	20.0	73.6~100	88.9	88.9 $\pm$ 19.9
		地下水	100	68.3~107	84.1	84.1 $\pm$ 28.3
		海水	20.0	68.0~105	88.4	88.4 $\pm$ 29.2
		生活污水	100	69.5~100	83.8	83.8 $\pm$ 27.2
		工业废水	300	70.1~96.1	81.0	81.0 $\pm$ 21.8
5	己二酸二异丁酯	空白样品	20.0	78.4~112	91.6	91.6 $\pm$ 28.7

续表

序号	化合物 名称	样品 类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
5	己二酸二异丁酯	空白样品	100	72.7~104	84.1	84.1 $\pm$ 27.3
			400	70.0~107	87.1	87.1 $\pm$ 31.7
		地表水	20.0	74.4~102	90.0	90.0 $\pm$ 18.1
		地下水	100	74.5~104	85.7	85.7 $\pm$ 25.4
		海水	20.0	75.5~98.0	88.9	88.9 $\pm$ 16.9
		生活污水	100	66.3~104	84.1	84.1 $\pm$ 29.1
		工业废水	300	69.6~96.0	79.7	79.7 $\pm$ 22.2
6	己二酸二丁酯	空白样品	20.0	70.5~108	90.2	90.2 $\pm$ 27.5
			100	75.3~103	87.5	87.5 $\pm$ 22.5
			400	71.4~107	86.5	86.5 $\pm$ 31.7
		地表水	20.0	76.9~101	89.7	89.7 $\pm$ 18.0
		地下水	100	65.2~101	84.8	84.8 $\pm$ 28.1
		海水	20.0	77.2~103	90.7	90.7 $\pm$ 16.7
		生活污水	100	68.6~105	86.3	86.3 $\pm$ 26.0
		工业废水	300	71.8~96.9	80.7	80.7 $\pm$ 20.7
7	癸二酸二丁酯	空白样品	20.0	75.8~98.5	84.9	84.9 $\pm$ 16.6
			100	69.4~98.0	83.0	83.0 $\pm$ 23.4
			400	74.0~103.5	87.2	87.2 $\pm$ 27.9
		地表水	20.0	72.0~93.0	80.6	80.6 $\pm$ 16.4
		地下水	100	65.8~94.6	82.1	82.1 $\pm$ 21.5
		海水	20.0	71.4~102	83.4	83.4 $\pm$ 24.1
		生活污水	100	65.2~104	86.4	86.4 $\pm$ 33.4
		工业废水	300	67.7~98.9	80.3	80.3 $\pm$ 23.0
8	己二酸二(2-丁 氧基乙基)酯	空白样品	20.0	66.5~106	90.8	94.6 $\pm$ 34.3
			100	75.4~115	91.9	91.9 $\pm$ 28.7
			400	75.8~110	90.6	90.6 $\pm$ 28.6
		地表水	20.0	72.0~107	92.7	92.7 $\pm$ 25.2
		地下水	100	80.7~103.8	92.8	92.8 $\pm$ 16.5
		海水	20.0	72.0~112	93.0	93.0 $\pm$ 27.0
		生活污水	100	86.1~111	96.1	96.1 $\pm$ 18.1
		工业废水	300	71.1~93.1	81.8	81.8 $\pm$ 17.4
9	己二酸二(2-乙 基己基)酯	空白样品	20.0	70.9~97.3	81.4	81.4 $\pm$ 21.8
			100	74.7~95.0	80.9	80.9 $\pm$ 14.9
			400	74.0~97.0	87.0	87.0 $\pm$ 16.1

续表

序号	化合物 名称	样品 类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
9	己二酸二(2-乙 基己基)酯	地表水	20.0	76.0~91.7	83.0	83.0 $\pm$ 12.6
		地下水	100	74.8~96.0	84.6	84.6 $\pm$ 16.4
		海水	20.0	76.5~91.4	84.4	84.4 $\pm$ 11.9
		生活污水	100	73.6~103	84.8	84.8 $\pm$ 19.3
		工业废水	300	67.9~104	87.9	87.9 $\pm$ 29.1
10	己二酸二辛酯	空白样品	20.0	70.8~99.6	81.6	81.6 $\pm$ 28.1
			100	72.4~89.3	79.0	79.0 $\pm$ 13.0
			400	73.3~102	85.3	85.3 $\pm$ 22.2
		地表水	20.0	74.1~107	86.0	86.0 $\pm$ 23.9
		地下水	100	67.7~90.7	80.2	80.2 $\pm$ 16.5
		海水	20.0	79.0~101	86.3	86.3 $\pm$ 17.3
		生活污水	100	70.7~93.3	80.5	80.5 $\pm$ 15.2
		工业废水	300	74.0~91.3	78.6	78.6 $\pm$ 13.1
11	癸二酸二(2-乙 基己基)酯	空白样品	20.0	70.6~99.3	80.0	80.0 $\pm$ 28.6
			100	69.8~89.2	80.8	80.8 $\pm$ 13.2
			400	71.3~102	83.3	83.3 $\pm$ 23.8
		地表水	20.0	68.9~101	83.0	83.0 $\pm$ 27.1
		地下水	100	68.0~91.8	82.7	82.7 $\pm$ 16.2
		海水	20.0	72.5~104	84.9	84.9 $\pm$ 25.6
		生活污水	100	73.4~106	86.0	86.0 $\pm$ 22.7
		工业废水	300	72.3~104	87.8	87.8 $\pm$ 26.1