

附件3

《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（征求意见稿）》 编制说明

《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》标准编制组

二〇二五年五月

项目名称：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

项目统一编号：2021-12

承担单位：天津市生态环境监测中心、中国环境科学研究院

编制组主要成员：李利荣、席宏波、岳昂、吴昌永、周岳溪、
刘殿甲、张肇元、裴淑玮、王效国、张静

中国环境监测总站技术管理负责人：谭丽

环境标准研究所技术管理负责人：雷晶

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	标准制定的必要性分析	3
2.1	脂肪族二元酸酯类化合物的环境危害	3
2.2	相关生态环境标准和环境管理工作的需要	10
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	14
3.3	文献资料研究	17
3.4	本标准与国内外标准的关系	19
4	标准制订的基本原则和技术路线	20
4.1	标准制订的基本原则	20
4.2	标准制订的技术路线	21
5	方法研究报告	23
5.1	方法研究的目标	23
5.2	方法原理	23
5.3	试剂和材料	23
5.4	仪器和设备	26
5.5	样品	27
5.6	分析步骤	31
5.7	结果计算	66
5.8	方法特性指标	68
5.9	质量保证和质量控制	74
5.10	国产仪器的适用性	75
5.11	注意事项	76
6	方法比对	77
6.1	方法比对方案	77
6.2	方法比对过程及结论	77
7	方法验证	78
7.1	方法验证方案	78

7.2 方法验证过程及结论	80
8 与开题报告的差异说明	86
9 标准实施建议	87
10 参考文献	88
附件一 方法验证报告	95

《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（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据《关于开展 2021 年度国家生态环境标准项目实施工作的通知》（环办法规函〔2021〕312 号），按照《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4 号）和《生态环境标准管理办法》（部令 第 17 号）的有关要求，以及国家生态环境标准项目任务书-《水质 二（2-乙基己基）己二酸酯的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法》的总体任务要求，由天津市生态环境监测中心和中国环境科学研究院承担《水质 二（2-乙基己基）己二酸酯的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法》标准制定任务，项目统一编号为：2021-12。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2021 年 1 月天津市生态环境监测中心和中国环境科学研究院接到生态环境部下发的标准制定任务后，立即成立了由具有丰富有机物分析研究经验的相关技术骨干人员组成的标准编制组。

1.2.2 国内外相关标准和文献资料调研

2021 年 2 月～4 月，标准编制组根据国家生态环境标准制修订相关规定以及标准制修订项目计划的要求，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、日本 JIS 等国外及我国排放标准和分析方法标准等关于水中二（2-乙基己基）己二酸酯（DEHA）等增塑剂测定相关文献资料。查阅的文献资料主要集中于二（2-乙基己基）己二酸酯等脂肪族二元酸酯类化合物（Aliphatic dicarboxylate esters, ADEs）的基本理化性质、环境危害、相关法律法规、限值标准、研究现状、检测方法等。重点调研了气相色谱-质谱法测定水中二（2-乙基己基）己二酸酯等 ADEs 的应用情况，包括国内外相关分析方法比较、研究与分析；同时对方法的适用范围和检出限等应用情况进行了分析，初步确定了本方法的适用范围和目标化合物，并根据调研结果初步确定此标准制订的基本原则和技术路线。

1.2.3 编制开题报告和标准文本初稿

2021 年 5 月～10 月，根据相关研究基础确定标准适用范围和制定技术路线；对以 DEHA 为主的 11 种 ADEs 类化合物的分析方法进行条件试验研究，确定分析方法标准主要技术内容，并开展实验室内方法关键技术试验，包括方法前处理条件、仪器分析条件和方

法精密度、正确度、检出限和线性范围、方法的适用性验证以及质量保证和质量控制方法。根据生态环境部颁布的《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）、《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）和《生态环境标准管理办法》（部令第17号）的相关要求，编制组编写完成《水质 二（2-乙基己基）己二酸酯的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法》标准文本草案和编制说明。

1.2.4 召开开题论证会

2022年6月23日，通过了由生态环境监测司以视频会议形式组织召开的标准开题论证会。开题论证会专家组听取了本标准主编单位所做的开题论证报告和标准草案的内容介绍，经相关质询、讨论，认为标准编制单位提供的材料齐全、内容完整；对国内外方法标准及文献进行了充分调研；标准主要内容及标准编制的技术路线合理可行。提出了如下建议和意见：①本标准方法名称修改为《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》；②前处理增加固相萃取，补充两种萃取方式实际样品的一致性对比，进一步完善干扰试验、空白试验；③优化洗脱和净化步骤，选取合适的内标物和替代物，确定目标物线性范围；④补充方法验证方案，增加标准样品或空白样品加标的验证；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）的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

1.2.6 编写完成标准文本草案

2022年6月至2022年10月，编制组根据开题论证会意见，开展了补充实验，进一步完善了干扰实验、空白实验；优化了净化步骤和洗脱溶剂配比；筛选出合适的内标物和替代物，确定了目标物线性范围；补充了液液萃取和固相萃取两种萃取方式实际样品的一致性对比，补充了方法验证方案，增加了空白样品加标的验证，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）的相关要求编制完成了《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》标准文本及编制说明草案和方法验证方案。

1.2.7 方法验证工作

2022年10月至12月，标准编制组向6家具备资质的验证单位提供统一的11种脂肪族二元酸酯类化合物、替代物和内标物标准贮备溶液，与验证单位确定验证方案。验证单位按照验证方案、标准文本和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，主要对方法线性范围、检出限、测定下限、精密度和正确度进行了验证。

2024年1月收回全部验证数据，标准编制组与验证单位对数据进行了核查，所有数据均无离群值，全部采用。在此基础上进行了数据汇总和分析整理工作，编写完成《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》方法验证报告。

1.2.8 编制标准文本和编制说明征求意见稿

2024年3月至6月，编制组根据汇总统计的6个验证单位的数据，结合实验室内数据统计结果，编制完成《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》标准文本及编制说明征求意见稿，提交生态环境部环境标准研究所审核。

2024年7月至8月，标准编制组根据标准所提出的修改意见，修改和完善文本和编制说明征求意见稿。9月将标准文本和编制说明征求意见稿上传至生态环境监测标准管理平台。

1.2.9 召开征求意见稿审议会

2025年4月17日，通过了受生态环境部生态环境监测司委托，由中国环境监测总站以视频会议形式组织召开的标准征求意见稿专家审议会。与会专家组听取了本标准主编单位所做的标准文本和编制说明的内容介绍，经相关质询、讨论，认为标准主编单位提供的材料齐全、内容完整、格式规范；标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善，专家函审意见处理恰当。专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善：（1）更新背景和调研相关内容；（2）二（2-乙基己基）己二酸酯修改为己二酸二（2-乙基己基）酯；（3）根据《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编辑。

1.2.10 完善标准征求意见稿和编制说明

2025年4月至5月，标准编制组根据标准征求意见稿专家审议会提出的修改意见以及相关管理单位审查意见，修改和完善标准征求意见稿和编制说明。5月将标准征求意见稿和编制说明上传至生态环境监测标准管理平台。

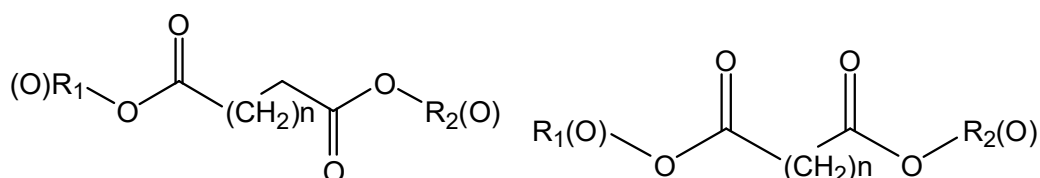
2 标准制定的必要性分析

2.1 脂肪族二元酸酯类化合物的环境危害

2.1.1 基本理化性质

脂肪族二元酸酯类化合物（Aliphatic dicarboxylate esters, ADEs）是常用的增塑剂，其化学结构为 $R_1-CO_2-(CH_2)_n-CO_2-R_2$ 。ADEs 主要有己二酸二（2-乙基己基）酯（或二（2-乙基己基）己二酸酯）（DEHA）、己二酸二甲酯（DMA）、己二酸二乙酯（DEA）、己二酸二丁酯（DBA）、己二酸二异丁酯（DIBA）、己二酸二（2-丁氧基乙基）酯（BBOEA），癸二酸二（2-乙基己基）酯（DEHS）等，其中最常用是 DEHA 和 DEHS。ADEs 一般为无色或微黄色的油状液体，具有特殊的气味，挥发性大，不溶于水，易溶于甲醇、乙醇、乙醚、丙酮、醋酸、氯仿、乙酸乙酯、汽油、甲苯、矿物油、植物油等有机溶剂，微溶于乙二醇，遇明火、高温、强氧化剂可燃，燃烧排放刺激烟雾^[1-2]。

ADEs 分子结构如图 2.1-1 所示。



其中：R₁、R₂，烷基或环烷基，一般为 C₁-C₁₁；
n，一般为 1-10

图 2.1-1 脂肪族二元酸酯类化合物结构式

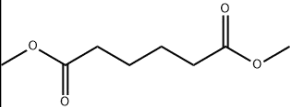
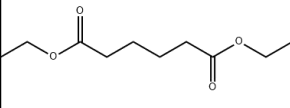
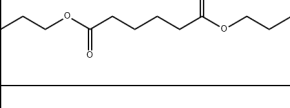
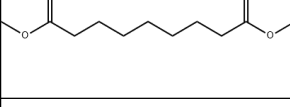
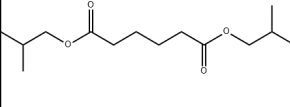
ADEs 一般由脂肪族二元酸与醇在无机强酸催化下酯化而得，是以直链亚甲基（-CH₂-）为主体的增塑剂，在较低温度下可以保持聚合物分子链间的运动，因而具有良好的耐寒性能，且烷基链越长（分子中脂肪链碳原子数与酯基数的比值（Ap/Po）越大），耐寒性能越好，常作为邻苯二甲酸酯的辅助增塑剂。ADEs 还具有改进塑料的柔软性，增进光稳定性和耐水性，改善加工性能等优点，因而被广泛应用于耐寒的农用薄膜、电线电缆的电绝缘材料、薄板、人造革、地板和墙壁贴面，建筑材料，汽车和包装材料、户外用水管以及冷冻食品的包装薄膜。也可作为许多合成橡胶的低温增塑剂以及硝基纤维素、乙基纤维素等树脂的增塑剂。还可用作多种树脂特别是聚氯乙烯和氯乙烯共聚物的耐寒增塑剂以及航空润滑脂的原料，在实验室工作中可用作气相色谱固定液^[1-15]。

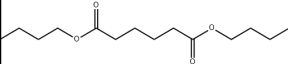
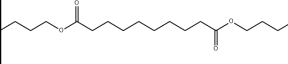
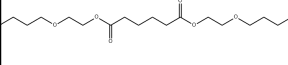
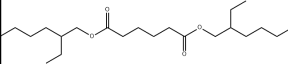
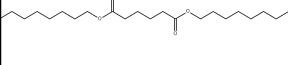
同邻苯二甲酸酯类相比，脂肪族二元酸酯主要表现出以下特点。

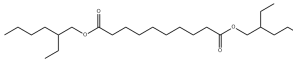
- （1）低温性能优于邻苯二甲酸二辛酯（DOP）。
- （2）塑化效率优于 DOP。
- （3）本身黏度低，配制塑料糊的稳定性好。
- （4）兼容性差。通常只用作辅助增塑剂。
- （5）耐久性差。DOP 本身耐久性不好，脂肪族二元酸酯模拟比 DOP 更差。
- （6）电绝缘性能差。这是因为此类增塑剂极性低，允许聚合物链节上的偶极有更大的自由度，所以会使 PVC 的导电率增大，电绝缘性降低。
- （7）耐旋光性差、耐候性差。

脂肪族二元酸酯类化合物基本信息、理化性质及主要用途见表 2.1-1。

表 2.1-1 常见脂肪族二元酸酯类化合物的物理化学参数及用途

简写	化合物名称	CAS No.	分子量 (g/mol)	分子式	结构式	理化性质	主要用途
DMA	己二酸二甲酯 Dimethyl adipate	627-93-0	174.2	C ₈ H ₁₄ O ₄		无色透明液体，密度 1.06 g/mL，熔点 8 ℃，沸点 228.7 ℃（760 mmHg），不易溶于水，能溶于醇、醚，logP1.4（22 ℃），在酸或碱催化作用下可发生水解、醇解、氨（胺）解反应。	合成中间体；医药、香料的原料；增塑剂和高沸点溶剂等
DEA	己二酸二乙酯 Diethyl adipate	141-28-6	202.25	C ₁₀ H ₁₈ O ₄		无色油状液体，密度 1.01 g/mL，熔点-19.8 ℃ 沸点 243 ℃（760 mm Hg），不易溶于水，溶于乙醇和其他有机溶剂，logP2.370（25 ℃）。	溶剂和有机合成中间体；日用化学工业和食品工业；乙酸纤维素，乙酸丁酸纤维素及硝酸纤维素的增塑剂
DPA	己二酸二丙酯 Dipropyl adipate	106-19-4	230.30	C ₁₂ H ₂₂ O ₄		无色透明液体，密度 0.979 g/mL（25 ℃），熔点 -15.7 ℃，沸点 274.3 ℃（760 mmHg），logP3.35（25 ℃）。	化学工业生产中比较重要的精细化学品、材料中间体及医药中间体
DMAz	壬二酸二甲酯 Dimethyl azelate	1732-10-1	216.27	C ₁₁ H ₂₀ O ₄		无色透明液体，密度 1.0 g/mL±0.1 g/mL，熔点 18 ℃，沸点 276 ℃（760 mmHg），logP2.5-2.86（25 ℃）。	有机合成、医药、农药、香料中间体；航空领域，如涡轮发动机润滑油、精密仪器仪表用油、汽车发动机机油等
DIBA	己二酸二异丁酯 Diisobutyl adipate	141-04-8	258.36	C ₁₄ H ₂₆ O ₄		无色透明油状液体，密度 0.954 g/mL（25 ℃），沸点 399.1 ℃（760 mmHg），凝固点-20 ℃，logP4.3（30 ℃），在酸或碱的作用下，可发生水解、醇解和氨（胺）解反应。	作为乙烯基树脂、聚氯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚酯和合成橡胶的增塑剂，可增加聚合物的柔软性和延展性；低温使用的模制机、垫片、软管及冷冻食品的包装材料；化妆品、润滑油和油墨等领域添加剂

缩写	化合物名称	CAS No.	分子量 (g/mol)	分子式	结构式	理化性质	主要用途
DBA	己二酸二丁酯 Dibutyl adipate	105-99-7	258.36	C ₁₄ H ₂₆ O ₄		无色或浅黄色透明油状液体，有特殊气味。凝固点 -37 ℃，相对密度 0.961 g/mL ~ 0.965 g/mL (20 ℃)，沸点 305 ℃ (760 mmHg)。溶于乙醚和乙醇，不溶于水，logP4.007 (25 ℃)。	因粘度低，耐寒性好但持久性较差，用作乙烯基类、纤维素类树脂及合成橡胶的增塑剂；硝酸纤维素涂料；溶剂；有机合成
DBS	癸二酸二丁酯 Dibutyl sebacate	109-43-3	314.46	C ₁₈ H ₃₄ O ₄		无色或浅黄色透明液体，无气味，密度 0.940 g/mL (25 ℃)，熔点 -12 ℃，沸点 351.33 ℃，不能溶于水，但可溶于丙酮、氯仿、乙醚、乙醇、苯等有机溶剂，logP6.30 (25 ℃)。	耐寒性辅助增塑剂，合成橡胶软化剂，香料、化妆品、食品接触的包装袋，电缆和合成喷气发动机润滑油以及气相色谱固定液等
BBOEA	己二酸双(2-丁氧基乙基)酯 Bis(2-butoxyethyl) adipate	141-18-4	346.46	C ₁₈ H ₃₄ O ₆		液体，熔点 -34 ℃，沸点 370 ℃ (760 mm Hg)，密度 1.003 g/mL，微溶于水，溶于多数有机溶剂，logP3.78 (25 ℃)。	聚氯乙烯和聚氯乙烯-乙酸酯共聚物、橡胶、聚氨酯、塑料、人造革、电缆料增塑剂，改善其低温柔软性，具有良好的耐寒性和耐汽油性
DEHA	二(2-乙基己基)己二酸酯/己二酸二(2-乙基己基)酯 Di(2-ethylhexyl) adipate	103-23-1	370.24	C ₂₂ H ₄₂ O ₄		无色或微黄色的油状液体，相对密度 0.922 g/mL (25 ℃)，熔点 -67.8 ℃，沸点 417 ℃ (101.3 kPa)，辛醇-水分配系数 K _{ow} 6.3。具有特殊的气味，挥发性大，不易溶于水 (0.78 mg/L ± 0.16 mg/L)，易溶于甲醇、乙醇、乙醚、丙酮、醋酸、氯仿、乙酸乙酯、汽油、甲苯、矿物油、植物油等有机溶剂，微溶于乙二醇，logP8.94 (25 ℃)。	聚氯乙烯、聚苯乙烯、硝化纤维素、乙基纤维素等的优良低温增塑剂，具有良好的低温柔软性、光热稳定性、耐水性等，改善塑料柔软性，降低塑料软化温度，改善塑料加工性能
DOA	己二酸二辛酯 Dioctyl adipate	123-79-5	370.24	C ₂₂ H ₄₂ O ₄		无色透明油状液体，微有气味。相对密度 0.922 g/mL (25 ℃)，熔点 -67.8 ℃，沸点 374.4 ℃ (760 mmHg)。溶于水，溶于乙醇、乙醚、丙酮、醋酸等有机溶剂，logP6.11 (25 ℃)。	聚氯乙烯等塑料制品的优良耐寒增塑剂，可赋予制品优良的低温柔软性

简写	化合物名称	CAS No.	分子量 (g/mol)	分子式	结构式	理化性质	主要用途
DEHS	癸二酸二（2-乙基己基）酯 Dioctyl sebacate/ bis(2-ethylhexyl) sebacate	122-62-3	426.67	C ₂₆ H ₅₀ O ₄		淡黄色液体，密度 0.917 g/mL，沸点 515 °C（760 mmHg），微溶于水，20 °C 时在水中的溶解度为 0.02%，logP9.722。溶于烃、醇、酮、酯、氯烃类醚等有机溶剂，不溶于二元醇类。易溶于乙醇和乙醚与聚氯乙烯、硝酸纤维素、乙基纤维素等树脂和氯丁橡胶等橡胶的相容性好。	具有优良的耐寒性、耐热性、耐光性和电绝缘性及加热时良好的润滑性，用作塑料和树脂的增塑剂，改善产品的柔韧性和韧性；制作耐寒电线电缆料、人造革、薄膜及胶黏剂等

2.1.2 生产及使用情况

ADEs 类化合物最早由英国 ThomposnHouston 公司开发出来, 1940 年该公司相继开发了在 -40 °C 有优良低温柔软性的癸二酸二苄酯、己二酸二苄酯和壬二酸二苄酯等长链二元酸酯。目前该产品主要以己二酸酯、壬二酸酯及癸二酸酯等十碳以下二元酸酯为主, 应用最广、产量最大的品种是 DEHA 和 DEHS。

目前全球塑料产量已增至每年 3.6 亿吨, 预计到 2050 年将累计达到 12 亿吨左右。聚氯乙烯 (PVC) 目前是世界上最大的通用型合成树脂材料之一, 在工业、建筑、农业、日常生活、包装、电力以及公用事业等领域均有广泛应用。目前 PVC 塑料制品是增塑剂最大应用领域, 约占全球增塑剂总用量的 95% 以上^[16,17]。2013 年国内 PVC 生产厂家有 90 余家, 生产能力为 2606 万 t/a, 国内新增产能约为 86 万 t/a, 2016 年我国 PVC 消费量为 1638 万吨, 预计 2025 年需求将达到 2150 万 t/a。为了获得所需的性能, 在塑料的生产过程中添加了许多添加剂 (如增塑剂、阻燃剂和颜料)。ADEs 近年来发展较快, 以 DEHA 为代表的 PVC 耐寒增塑剂的需求也在不断扩大, 但因 ADEs 耐寒性增塑剂与聚氯乙烯等的相容性差, 只能用作耐寒的辅助增塑剂与邻苯二甲酸酯类 (PAEs) 并用。2012 年, DEHA 产量在美国和西欧分别为 1.8 万吨和 1.4 万吨。目前中国增塑剂生产能力为 450 万 t/a, 占全球的 56%, 产量约占全球 600 万 t/a 的 35%。2013 年, 我国消费增塑剂 245 万吨 (不含氯化石蜡), 占全球消费量的 45%, 年进口量近 30 万吨, 年出口量 5 万余吨。我国已成为全球最大的增塑剂产销国和进口国。增塑剂广泛用于工业、农业、国防、交通、建筑、橡胶、树脂、包装、人造革、鞋类、电线电缆等领域中, 在国民经济发展中发挥着不可或缺的作用。多年来中国增塑剂市场一直由邻苯二甲酸酯类增塑剂主导, 应用最多的是邻苯二甲酸二 (2-乙基) 己酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)、邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)、邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)、邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP) 和邻苯二甲酸二丁酯 (DBP), 其他非邻苯二甲酸酯类增塑剂约占 20%, 预计增速在 15% 以上^[18]。2017 年 DEHP 消费量占全球塑化剂的 65%, 2022 年 DEHP 消费量占全球塑化剂消费份额的近 60%^[19]。由于邻苯二甲酸酯类增塑剂可经口、呼吸道、静脉输液、皮肤等多种途径进入人体, 对机体多个系统均有毒性作用, 因而被认为是一种环境内分泌干扰因子, 尤其对处于发育早期和分化发育敏感阶段的儿童和孕妇。鉴于对邻苯二甲酸类增塑剂的致癌性和环境污染性, 随着消费者对健康的关注, 越来越多的国家颁布禁令, 禁止对邻苯二甲酸酯类增塑剂的使用, 因此传统邻苯二甲酸类增塑剂使用量大幅减少, 非邻苯二甲酸酯类增塑剂及生物基增塑剂需求不断增加。据调查 2007 年~2008 年我国有 20 多家企业可以生产 DEHA/DOA, 总生产能力接近 5 万 t/a, 目前网络调查显示我国 DEHA/DOA 的生产企业至少有 58 家, 主要集中在山东、广东及浙江等省份。从生产工艺上来说, 能够生产 DOP 的企业, 都可以生产 DEHA/DOA, 核心在于采用的催化剂。总之, 生成 DEHA/DOA 的企业数量在扩大, 其生产能力也呈上升趋势^[18]。

2.1.3 环境危害

过去认为 ADEs 类毒性要比邻苯二甲酸酯类化合物小, 缺乏明确的使用限量。然而随着该类增塑剂的应用范围不断扩大, 经过深入研究发现, ADEs 比 PAEs 更亲脂, DEHA 与邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 (DEHP) 相比浸出能力几乎高出三倍^[20-22]。ADEs 在食品包装、

塑料和其他商业和家庭行业的广泛使用已成为人类接触的一个来源^[23]。最近的研究成果表明 ADEs 类增塑剂是生物内分泌干扰素，可干扰人体激素分泌，在体内长期积累会导致畸形、癌变和致突变，引起人类多种疾病。ADEs 具有潜在毒性，当给大鼠和小鼠口服 ADEs 时，ADEs 很容易被吸收，且广泛存在于小鼠体内，脂肪组织、肝脏及肾脏中含量最高，可经胎盘传输。动物研究表明，如果通过静脉途径给药，DEHA 具有轻微毒性，并且对兔子皮肤也有轻微刺激^[24]。它不具有基因毒性，但许多研究表明，重复剂量的 DEHA 及其某些代谢物会导致小鼠体重减轻、肝脏重量增加、肝肿瘤增加和过氧化物酶体增殖^[24-27]。DEHA 对甲壳动物和鱼类有毒^[28]。DEHA 尚未显示出诱导睾丸毒性或抗雄激素作用^[29]，高剂量 DEHA 会导致动情周期紊乱和卵巢卵泡闭锁增加^[27]，以及发育问题，包括妊娠延长、幼犬变小和产后死亡率高^[30]。

DEHA 对人的致死量大约为 500000 mg/kg，对大鼠口服 LD₅₀ 为 3000 mg/kg ~ 6000 mg/kg，在高剂量下能引起老鼠产生肝脏肿瘤，影响胎鼠发育^[31-36]。DEHA 作为一种内分泌干扰素，同时具有生殖毒性，对人体激素的分泌存在干扰，长期在体内积累有“三致（致癌、致畸、致突变）”效应，可影响人体荷尔蒙系统，特别是成长中的青少年，对男孩睾丸生长和发育不利^[2,37-38]。随着对 ADEs 研究的深入，许多研究成果表明，ADEs 是内分泌干扰素，大量或长期摄入 ADEs 必然对人体健康造成严重危害。

2005 年 10 月 19 日，中国疾病预防控制中心发表的《PVC 保鲜膜的安全性》文章中指出，增塑剂 DEHA 在 2000 年被 IARC（国际癌症研究所）列为三类致癌物。2017 年 10 月 27 日，世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单初步整理参考，二（2-乙基己基）己二酸酯在 3 类致癌物清单中。含有 DEHA 的保鲜膜遇上油脂或高温时（超过 100 摄氏度），增塑剂容易释放出来，随食物进入人体后对健康带来影响^[39]。质检总局公告禁止企业在生产 PVC 保鲜膜时使用 DEHA，禁止企业经销含有 DEHA 或氯乙烯单体含量超标的 PVC 食品保鲜膜，禁止用 PVC 保鲜膜直接包装肉食、熟食及油脂食品。虽然塑料制品为我们的生活提供了便利，但由于 DEHA 等 ADEs 为低分子量合成有机分子，通常具有较高的流动性，因此极易扩散到周围环境中，如食品、水体、海洋等。随着时间的推移，DEHA 等 ADEs 会随着工业、生活污水及垃圾渗滤液等途径混入江河水体中或从载体中迁移出来，对空气、水源、土壤乃至食物造成污染，并可以通过不同途径进入人体。研究发现，在一般环境条件下，由 PVC 制成的普通电线可浸出约 1.98 μg/g 的 DEHA^[40]。而对于特殊环境条件（如土壤 pH、湿度等），则更能够加剧 DEHA 向环境中释放。而 DEHA 作为一类生物内分泌干扰素，其大量释放到环境中，不但对自然环境造成破坏，而且对人体激素分泌存在干扰，诱发妇女乳腺癌、新生儿先天缺陷、男性生殖障碍，而长期在体内积累甚至会造成“三致危害”^[2,41-44]。另外增塑剂在生产过程中，会产生液相、气相和固相的废弃物，对环境产生不同程度的影响。

1981 年 Lin DCK 等在美国一家污水处理厂五分之二的处理后水样中测出 μg/L 含量 DEHA^[45,46]。1986 年美国对境内 23 条主要河流和湖泊的调查显示，7% 的样品含有 0.25 μg/L ~ 1.0 μg/L 的 DEHA^[47]，美国五个主要城市的成品饮用水含量约为 0.001 μg/L ~ 0.1 μg/L^[46,48,49]，五大湖的水样最高含量为 7.0 μg/L^[50]。在欧洲，DEHA 被鉴定为莱茵河的微量污染物^[51]。Owen 等^[52]研究了加拿大蒙特利尔某地区不同类型水样中 DEHA，其中自来水 5.1，雪水 150，河水 14，河流沉积物 4400，溪水 5.8 及垃圾渗滤液 25，单位为 1/10⁹。S. Barnabe'

等^[53]研究了加拿大某污水处理厂不同处理阶段污水中 DEHA 含量在 147 $\mu\text{g/L}$ ~10300 $\mu\text{g/L}$ 之间, 沉积物中 DEHA 在 19.3 mg/kg ~340 mg/kg 之间^[54-57]。

H. Fromme^[58-61]等分别在儿童代谢物、人体尿液、室内灰尘及工作场所空气中检出不同含量的 DEHA, 如室内空气中检出平均值 34 ng/m^3 , 室内灰尘中检出平均值 49 mg/kg 。我国针对食品及塑料制品中 DEHA 等 ADEs 研究较多, 但对环境水体及沉积物中 DEHA 含量研究尚待完善^[62-67]。单晓梅等^[68]对安徽省两个水源水及出厂水检测发现水源水中 DEHA 浓度为 0.28 $\mu\text{g/L}$ ~0.32 $\mu\text{g/L}$, 出厂水 0.28 $\mu\text{g/L}$ ~0.31 $\mu\text{g/L}$ 。

鉴于其对生态环境污染和对人类身体健康威胁严重, 因此建立准确、高效、便捷的 DEHA 测定方法非常必要。

2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

由于 DEHA 等 ADEs 具有的内分泌干扰作用和生殖毒性, 导致世界许多地区出台限制措施^[69-74]。2013 年 DEHA 被纳入欧共体滚动行动计划 (the Community rolling action plan, CoRAP), 2020 年开始实质性评估。

国外已制定 DEHA 等 ADEs 在食品包装材料中的限量标准, 如欧盟在 2002/72/EC 指令中 (2002/72/EC) 明确规定食品包装材料中 DEHA 向食品中的迁移量必须小于 18 mg/kg 。世界卫生组织 (WHO) 最新《饮用水水质准则》DEHA 指标值为 80 $\mu\text{g/L}$ 。美国环保署《Drinking water standards and health advisories》(EPA 820-R-11-002) 对水源水中 DEHA 的控制浓度为 0.4 mg/L 。编制组检索了欧盟饮用水水质指令 (98/83/EC)、澳大利亚饮用水指南 (2004)、日本饮用水水质标准 (2004)、韩国水质标准 (2009) 和俄罗斯饮用水水质标准 (2002) 均未对 DEHA 等 ADEs 进行限值规定。

原国家质检总局 2005 年 10 月 25 日发布 155 号公告, 禁止在 PVC 食品保鲜膜中使用 DEHA。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022 附录 A) 对水源水的水质参考指标及限值中 DEHA 的控制浓度为 0.4 mg/L 。《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015) 表 3 废水中特征有机污染物第 53 项为 DEHA, 限值为 4 mg/L 。《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)、《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)、《城市供水水质标准》(CJ/T 206-2005)、《农田灌溉水质标准》(GB 5084-2021)、《渔业水质标准》(GB 11607-1989) 等均无 DEHA 等 ADEs 的控制标准限值。

目前我国尚缺少与《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015) 配套的专门测定包括 DEHA 在内的 ADEs 的标准检测分析方法。

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

当前, 国际标准化组织 (ISO)、美国环境保护局 (EPA)、美国材料与试验协会 (ASTM) 及日本标准化组织 (JIS) 等国际组织、国家及地区已发布的环境中有关 DEHA 等 ADEs 的检测方法标准主要集中于材料及食品包材中 DEHA 等 ADEs 的检测。如

《Standard practice for determination of monomeric plasticizers in poly(vinyl chloride) (PVC) by chromatography (气相色谱法测定聚氯乙烯(PVC)中单体增塑剂的标准实施规程)》(ASTM D7083-16); 《Standard test method for low level, regulated phthalates in poly(vinyl chloride) plastics by solvent extraction-gas chromatography/mass spectrometry (溶剂萃取-气相色谱-质谱法测定聚氯乙烯塑料中低水平受控邻苯二甲酸酯的标准试验方法)》(ASTM D7823-16); 《Standard test method for analysis of components in poly (vinyl chloride) compounds using an infrared spectrophotometric technique (红外分光光度法分析聚氯乙烯化合物成分的标准试验方法)》(ASTM D2124-99 (reapproved 2011)); 《Standard test method for purity of monomeric plasticizers by gas chromatography (气相色谱法测定单体增塑剂纯度的标准试验方法)》(ASTM D3465-14); 《Determination of the emission of semivolatile organic compounds for building products-micro chamber method (微室法测定建筑产品半挥发性有机化合物排放量)》(JIS A1904-2008)。

关于水中 DEHA 等 ADEs 检测方法主要为美国《Determination of phthalate and adipate esters in drinking water by liquid-liquid extraction or liquid-solid extraction and gas chromatography with photoionization detection (饮用水中邻苯二甲酸酯和己二酸酯类的测定 液液萃取或固相萃取 气相色谱-光离子化检测器法)》(EPA Method 506-1-1995) 和《Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry (饮用水中有机化合物的测定 固相萃取-毛细管气相色谱/质谱法)》(EPA Method 525.2-1995)、《Base/Neutrals and Acids by GC/MS (气相色谱质谱法测定水中碱性/中性/酸性半挥发性有机物)》(EPA 625.1) 以及《Testing method for hexanedioic acid bis (2-ethylhexyl) ester in industrial water and wastewater (工业用水及其排水中己二酸(2-乙基己基)酯的测试方法)》(JIS K 0450-40-10:2004)。

国外相关方法技术内容和特性指标详见表 3.1-1。

表 3. 1-1 国外标准分析方法技术内容

标准名称	EPA 506-1-1995	EPA 525.2-1995	EPA 625.1-1996	ASTM D7083-16	ASTM D3465-14	ASTM D7823-16	ASTM D2124-99	JIS K0450-40-10: 2004	JIS A1904-2008
检测物质	6 种邻苯二甲酸酯和 DEHA	包括 DEHA 在内的半挥发性有机物	包括 DEHA 在内的半挥发性有机物	DEHA、DBP、DOP、EE 等塑化剂	DEHA 等塑化剂	6 种邻苯二甲酸酯、DEHA	松香、塑化剂、稳定剂、填料（非有机）	DEHA	DEHA 等半挥发性有机物
适用范围	饮用水	饮用水包括水源水、再处理水、处理完成水	工业废水及其他环境水样	聚乙烯产品	增塑剂产品	聚乙烯产品	聚乙烯产品	废水和工业水	建筑材料释放
检出限 (µg/L)	11.82	四极杆质谱：萃取柱 0.090； 萃取盘 ND；离子阱质谱：萃取柱 0.31；萃取盘 1.3	—	—	—	—	—	—	—
样品采集	1 L 棕色玻璃瓶，配有螺旋盖，加 80 mg 硫代硫酸钠去除余氯	1 L 带聚四氟乙烯衬里螺帽的棕色玻璃瓶，样品中加 40-50 mg 亚硫酸钠去除余氯，后用 6N 的 HCl 调 pH 值<2 以防止生物对某些目标物的降解	1 L 琥珀或透明玻璃瓶（需防光照），如有余氯加入硫代硫酸钠 80 mg/L，如 80 mg/L 不足，应多添加硫酸钠，但不要加过量硫代硫酸钠。也可使用抗坏血酸或亚硫酸钠	—	—	—	—	1 L 带聚四氟乙烯内衬螺旋盖的玻璃瓶	在被测材料中按规定尺寸截取
样品保存	样品和样品提取液于 4℃以下冷藏避光保存 14 d	样品于 4℃以下冷藏避光保存 14 d，样品提取液于 4℃以下冷藏避光保存 30 d	≤6℃冷藏密封，7 d 内提取，样品提取物须在提取后 40 d 内分析	—	—	—	—	0℃～10℃下避光保存尽快检测	—

标准名称	EPA 506-1-1995	EPA 525.2-1995	EPA 625.1-1996	ASTM D7083-16	ASTM D3465-14	ASTM D7823-16	ASTM D2124-99	JIS K0450-40-10: 2004	JIS A1904-2008
样品提取	二氯甲烷/正己烷液液萃取; C ₁₈ 柱固相萃取,二氯甲烷洗脱	C ₁₈ 柱固相萃取, 二氯甲烷洗脱	二氯甲烷分液漏斗液液萃取或连续液液萃取	DCM 溶解	—	THF 溶解	乙醚索氏提取-重量法; CS ₂ 索氏提取-IR	正己烷液液萃取	捕集管采集热脱附解吸或正己烷洗脱
样品净化	弗罗里硅土柱 或氧化铝柱	固相萃取净化	必要时 GPC	—	—	—	—	硅胶柱净化丙酮-正己烷 (1+19) 洗脱	—
分析仪器	GC-PID	GC/MS	GC/MS	GC-FID	GC-FID	TD-GC/MS	IR 或重量法	GC/MS	GC-FID GC/MS
定量方法	外标法	内标法	内标法	—	外标法, 必要时内标法	—	—	内标法, IS: PHE- <i>d</i> ₁₀ , SS: DEHA- <i>d</i> ₈	—

3.2 国内相关分析方法研究

国内已发布的关于 DEHA 等 ADEs 的检测标准分析方法主要集中于食品及化工产品领域，水利部标准《固相萃取气相色谱/质谱分析法（GC-MS）测定水中半挥发性有机污染物》（SL 392-2007）中涉及测定地表水、地下水及饮用水中 DEHA 参数。环境领域尚未发布相关标准分析方法。《水和废水监测分析方法（第四版）》增补版，第四篇、第四章、七（三）为邻苯二甲酸酯和己二酸酯 气相色谱-质谱法，采用正己烷萃取，萃取液直接测定，GC-MS 分析，内标法定量，检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。《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）附录 B 固相萃取/气相色谱-质谱法测定半挥发性有机化合物，适用于测定生活饮用水、水源地表水和地下水中可被 C_{18} 固相萃取柱吸附并具有热稳定性的有机化合物，其中包括 DEHA，其方法检出限为 0.09 $\mu\text{g/L}$ 。水样中有机化合物被 C_{18} 固相萃取柱吸附、用二氯甲烷和乙酸乙酯洗脱，洗脱液经浓缩；用气相色谱毛细柱分离各个组分后，再以质谱作为检测器，进行水中有机化合物的测定。通过目标组分的质谱图和保留时间与计算机谱库中的质谱图和保留时间作对照进行定性；每个定性出来的组分浓度取决于其定量离子与内标物定量离子的质谱响应峰高或峰面积之比。每个样品中含已知浓度的内标化合物，用内标校正程序测定。现行水质塑化剂分析方法《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 和《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），目标化合物中不包含 DEHA 等 ADEs。在研标准“98.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”目标物包括 6 种邻苯二甲酸酯类化合物，也不包含 DEHA 等 ADEs。

已发布的食品及化工产品领域分析方法标准主要有《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 己二酸二（2-乙基）己酯的测定和迁移量的测定》（GB 31604.28-2016）、《聚氯乙烯保鲜膜中己二酸二异壬酯的测定 气相色谱法》（GB/T 24417-2009）、《聚氯乙烯膜中己二酸二（2-乙基）己酯与己二酸二正辛酯含量的测定》（GB/T 20500-2006）、《PVC 食品保鲜膜中 DEHA 等己二酸酯类增塑剂的测定 气相色谱串联质谱法》（SN/T 1778-2006）、《食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中己二酸酯类增塑剂的测定 气相色谱-质谱法》（SN/T 2826-2011）、《塑料原料及其制品中增塑剂的测定 气相色谱-质谱法》（SN/T 2250-2009）。

国内相关方法技术内容和特性指标详见表 3.2-1。

表 3.2-1 国内标准分析方法技术内容

标准名称	SL 392-2007	《水和废水监测分析方法（第四版）》第四篇、第四章、七（三）（C类方法）	GB/T 5750.8-2023 附录 B	GB 31604.28-2016	GB/T 24417-2009	GB/T 20500-2006	SN/T 1778-2006	SN/T 2826-2011	SN/T 2250-2009
检测物质	包括 DEHA 在内的半挥发性有机物	6 种邻苯二甲酸酯和 DEHA	可被 C ₁₈ 固相萃取柱吸附并具有热稳定性的有机化合物（包含 DEHA）	DEHA	己二酸异壬酯（DINA）	DEHA、DOA	DEA、DIBA、DBA、BBOEA、DEHA	DMA、DIBA、DBA、DEHA	DMA、DEA、DIBA、DBA、DHAB、BBOEA、DEHA 及 8 种邻苯二甲酸酯类、3 种有机磷酸酯和乙酰柠檬酸酯类共 18 种
适用范围	地表水、地下水、饮用水	水和废水	生活饮用水、水源地表水和地下水	食品接触材料及其制品含量及迁移量	聚氯乙烯保鲜膜（PVC）	聚氯乙烯保鲜膜（PVC）	PVC 食品保鲜膜	食品接触材料、高分子材料、食品模拟物	塑料原料及其制品
检出限	未验证	0.1 µg/L	0.09 µg/L	含量：0.1%， 迁移量： 水基：0.2 mg/L 油 基：0.8 mg/kg	0.03 g/100g	0.05%	—	水基：2.0 mg/L 脂类：5.0 mg/kg	0.3 mg/kg~0.5 mg/kg
样品采集	1 L 带聚四氟乙烯内衬螺旋盖的棕色玻璃瓶或 1 L 棕色磨口玻璃瓶；若使用无色玻璃瓶应用铝箔包于瓶外，避免光照	具塞玻璃瓶或带聚四氟乙烯内衬螺旋盖的玻璃瓶，用锡纸将聚四氟乙烯垫与水样隔开	1 L 带螺旋盖及聚四氟乙烯垫片的棕色玻璃瓶；采集后密封	含量：样品剪碎混匀 迁移量：按照相关要求采集	样品剪碎混匀	每批随机抽取 10 捆，每捆剪取一张，共 10 张	—	—	5 g~10 g 代表性样品，剪碎混匀
样品	4 °C 下低温避光保存；采样瓶装满后	无	40 mg~50 mg 亚硫酸钠/1 L 水	食品模拟物 4 °C 冰箱避光	洁净玻璃容	—	—	—	—

标准名称	SL 392-2007	《水和废水监测分析方法（第四版）》第四篇、第四章、七（三）（C类方法）	GB/T 5750.8-2023 附录 B	GB 31604.28-2016	GB/T 24417-2009	GB/T 20500-2006	SN/T 1778-2006	SN/T 2826-2011	SN/T 2250-2009
保存	加 100 mg 抗坏血酸去除余氯，1~2 滴浓盐酸使 pH 值<2，防止待测组分生物降解		样，0~4℃保存，24 h 之内萃取；萃取液密封避光 4℃以下储存，2 d 内分析；吸附水样后的小柱，在室温下短期保存不超过 10 d，最好 0℃以下保存。	保存	器				
样品提取	C ₁₈ 柱固相萃取，二氯甲烷/正己烷（1+1）洗脱	正己烷液液萃取	C ₁₈ 固相萃取柱，乙酸乙酯和二氯甲烷分别洗脱，合并洗脱液	含量：THF 溶解，甲醇沉淀过滤迁移量：水基用乙酸乙酯萃取；油基用甲醇振荡提取	正己烷超声提取	含量：THF 溶解，甲醇沉淀过滤	异丙醇超声提取	水基：乙酸乙酯振荡提取 橄榄油：甲醇振荡提取	乙酸乙酯微波提取
样品净化	—	—	—	—	0.45μm 有机过滤膜过滤	定量滤纸过滤	玻璃砂芯漏斗过滤	—	—
分析仪器	GC/MS	GC/MS	GC/MS	GC/MS	GC/FID	GC/FID	GC/MS	GC/MS	GC/MS
定量方法	内标法：萘- <i>d</i> ₁₀ ，菲- <i>d</i> ₁₀ ，蒽- <i>d</i> ₁₂ （IS） 替代物：茛- <i>d</i> ₁₂ ，芘- <i>d</i> ₁₀ （SS）	内标法：氘代邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（IS）；氘代邻苯二甲酸二戊酯（SS）	内标法：二氢萘- <i>d</i> ₁₀ ，菲- <i>d</i> ₁₀ ，蒽- <i>d</i> ₁₂	外标法	外标法	外标法	内标法：己二酸二（1-丁基戊基）酯（BBPA）（IS）	外标法	内标法：己二酸二（1-丁基戊基）酯（BBPA）（IS）

3.3 文献资料研究

国内相关专家对水中 DEHA 等 ADEs 的检测方法多集中于液液萃取或固相萃取-气相色谱法或气相色谱-质谱法。由于 DEHA 等 ADEs 具有疏水性, 其向富含脂肪的食品环境中迁移潜力较大, 其试样测试浓度水平远高于 1.0 mg/L, 因此可直接通过配备有常规氢火焰检测器 (flame ionization detection, FID) 或质谱检测器 (mass spectroscopy, MS) 的气相色谱 (gas chromatography, GC) 或高效液相色谱 (high performance liquid chromatography, HPLC) 实现对 DEHA 等 ADEs 的测定^[59]。而对于水体等非富含脂肪的环境, 其 DEHA 浓度水平较低, 检测前需进行浓缩富集前处理。由此, 学者们对其高效的萃取前处理技术也进行了相关探索。但截至目前, 对 DEHA 等 ADEs 的检测还没有完善的方法标准。编制组通过对国内外相关文献整理, 对 DEHA 等 ADEs 检测技术的应用现状及特点进行全面分析对比, 为监测方法标准的制定提供参考。

3.3.1 前处理技术

目前水中 ADEs 的萃取前处理技术主要有液液萃取法、固相萃取法、顶空萃取法、固相微萃取法等。

(1) 液液萃取法

液液萃取技术具有高效、回收率高、成本低、简单易行和重复性好等技术优势, 更宜应用推广^[75]。该方法主要受萃取剂的物理特性等因素影响, 如扩散度、黏度、分配、溶解度和表面张力等。萃取剂的正确选择是决定萃取效果和保证萃取效率的最重要因素。赵福全等^[62]采用正己烷超声波提取法对河水中 DEHA 进行了提取, 后续采用了 GC-MS 分析, 研究表明该方法对 DEHA 的检测可实现良好的回收率和较低的标准偏差。许淑清等^[64]采用二氯甲烷液液萃取的方法, 结合 GC-MS 选择性离子扫描 (SIM) 对水样中 DBP、DEHP 两种化合物进行了分析测定。结果表明, 水样 DBP、DEHP 等的检出限为 5.0×10^{-5} mg/L、 5.8×10^{-4} mg/L, 加标回收率为 109.0%、76.0%, 相对标准偏差为 6.3%、9.2%。方法操作简便、快速, 且精密度高, 有很强的实用性。单晓梅^[68]等建立水中 4 种己二酸酯类增塑剂的气相色谱-质谱联用测定方法: 取 200 mL 水样经正烷萃取, 加入己二酸二(1-丁基戊基)酯 (BBPA) 作为内标, 气相色谱质谱联用法测定水中 4 种己二酸酯类增塑剂, 采用 SCAN 模式定性, SIM 模式定量测定己二酸二乙酯 (DEA), 己二酸二丁酯 (DBA), 己二酸二异丁酯 (DIBA), 己二酸二(乙基己基)酯 (DEHA)。结果 4 种己二酸酯类化合物在 0.01 mg/L~10.0 mg/L 浓度范围呈线性关系, 其相关系数均大于 0.998, 检出限为 1.5 μ g/L~3.0 μ g/L, 方法回收率在 84.4%~104.6%, 相对标准差均小于 7%。该法简单、灵敏、准确, 适用于水中己二酸酯类化合物的测定。

(2) 固相萃取法

固相萃取相对液液萃取可以节省大量有机溶剂, 避免有机溶剂的污染, 并且易于自动化操作。单晓梅^[76]等建立水中 4 种己二酸酯类增塑剂的气相色谱质谱联用测定方法。加入己二酸二(1-丁基戊基)酯 (BBPA) 作为内标的水样经 C₁₈ 小柱固相萃取、乙酸乙酯和二氯甲烷洗脱, 采用气相色谱质谱联用仪的 SCAN 模式和 SIM 模式对己二酸二乙酯 (DEA), 己二酸二丁酯 (DBA), 己二酸二异丁酯 (DIBA), 二(2-乙基己基)己二酸酯 (DEHA) 分别

进行定性和定量检测。结果 4 种己二酸酯类化合物，加标回收率为 96.1%~106.5%，相对标准偏差均小于 5%。方法最低检出限为 0.008 $\mu\text{g/L}$ ~0.015 $\mu\text{g/L}$ 。该法简单、灵敏、准确，适用于水中己二酸酯类化合物的测定。

(3) 固相微萃取法

1989 年，Pawlinszyn 等报道了将固相微萃取 (solid-phase micro-extraction, SPME) 技术应用于环境化学分析领域，该方法具有操作简单、效率高、适应性强，且操作过程不使用有机溶剂等特点^[77,78]。张雪莹等^[79]优化了 SPME 技术提取水中 DEHA 时的萃取条件，结果表明，萃取温度 35 $^{\circ}\text{C}$ ，萃取时间 40 min，解吸时间 2.5 min 时，萃取效果最佳。张伟亚等^[80]采用 SPME 技术对塑料浸泡液中 DEHA 进行了萃取，考察了样品中盐 (NaCl) 效应对该方法灵敏度的影响，结果表明，样品基体中加入 NaCl 可明显增加溶液离子强度，降低基体对 DEHA 的束缚，增大顶空气相中的浓度，改变 DEHA 在涂层与顶空相间的分配系数。其中 SPME 最佳萃取条件为萃取温度 90 $^{\circ}\text{C}$ ，萃取时间 60 min，热解吸时间 3 min。

虽然 SPME 在实际应用中取得了较好的萃取结果，但是萃取柱涂层种类有限、选择性差，且该设备价格昂贵等因素制约了 SPME 的广泛应用。

(4) 顶空萃取法

顶空萃取法 (head-space extraction methods, HS) 是一种能够定性并定量固体样品成分的前处理方法。而该方法在实际应用中常与 GC 联用，具有自动化程度高、可再生和成本低等优点。有研究发现，HS 与 SPME 结合，即顶空固相微萃取法，可进一步提高前处理效率，提高对目标萃取物的选择性^[75]。Frankhauser-Noti 等^[81]采用了 HS 技术萃取食用油中的 DEHA，结果表明，经过 HS 前处理后的样品可明显提高后续 GC 检测的灵敏性，对成单峰的增塑剂检测限为 0.1 mg/kg，对异构体混合物的检测限为 1 mg/kg。

但是，该方法的萃取效率受分析物影响较大，且大多数增塑剂的蒸发压力普遍偏低，造成萃取效率下降，这也是 HS-GC 技术用于检测 DEHA 等增塑剂的主要技术壁垒^[60]。

3.3.2 仪器分析方法

主要包括气相色谱法 (GC)、气相色谱-质谱法 (GC/MS)、液相色谱法 (HPLC) 和液相色谱/质谱法 (HPLC/MS)。

(1) 气相色谱法

在气相色谱分析中，可以选择不同色谱柱、检测器和进样模式以寻求获取最佳 ADEs 检测条件。用于检测 DEHA 的 GC 色谱柱多选用具有键合和交联固定相的 5%二甲基聚硅氧烷和/或苯基-甲基聚硅氧烷非极性柱^[78]。目前，GC 已用于检测 PVC 食品保鲜膜、儿童玩具、PVC 管等 DEHA 含量及其迁移规律^[31,82,83]。氢火焰离子化检测器 (FID) 具有操作简单、快速准确、用途广泛和易于推广等优点，已广泛用于包括 DEHA 在内的增塑剂检测^[75]。Nerin 等^[84]建立了 GC 测定食品及包装材料中 DEHA 的快速测定方法。即采用三氯甲烷为萃取剂，在 30 $^{\circ}\text{C}$ 条件下萃取 15 min，非极性 SPB-1 毛细管柱分离，柱温 225 $^{\circ}\text{C}$ ，进样温度 250 $^{\circ}\text{C}$ ，氮气为流动相，流速 1 mL/min，DEHA 出峰时间 12.0 min。陈志峰等^[31]采用毛细管 GC 测定了 PVC 食品保鲜膜中 DEHA 含量。样品先经过以四氢呋喃为溶剂，甲醇为沉淀剂的前处理，后经过非极性 DB-1 毛细管柱分离 GC-FID 检测。研究表明，

DEHA 在 1.0 mg/L~100.0 mg/L 范围内线性关系良好 ($R^2=0.999$)，回收率 87.8%~99.1%，相对标准偏差 $\leq 5\%$ ，检测限 0.1 mg/L。

虽然 FID 已用于 DEHA 的检测，但是较 MS 检测，FID 无法提供增塑剂结构信息，定性准确度不高，因此 GC-FID 仅可作为一种常规技术以测定 DEHA 等 ADEs。

(2) 气相色谱-质谱法

质谱检测 (MS) 因其能够在成分复杂样品的检测中具有高选择性和高灵敏度，因此是同时定性和定量低浓度 (或痕量) 增塑剂混合物的最佳方法。有研究采用 GC-MS 实现了对包括 ADEs 在内 19 种增塑剂的同时定性定量检测^[11]。秦东升等^[67]采用与文献^[84]相同的测试条件对氧化塘出水中 DEHA 进行检测，测试结果与文献^[84]一致。另外，赵福全等^[62]采用 GC-MS 检测嫩江水体中 DEHA，并对比了超声波萃取与索氏提取的萃取效果。结果表明，超声波萃取与索氏提取对水中 DEHA 萃取结果无显著差异，检出限为 0.32 $\mu\text{g/L}$ ($S/N=3$)；回收率为 90%~97%，相对标准偏差为 4.59%。

(3) 高效液相色谱法

目前，应用高效液相色谱法 (HPLC) 检测 ADEs 的文献较少。仅有文献报道了采用 HPLC 联合蒸发光散射检测器 (evaporative light scattering detection, ELSD) 实现了对医用 PVC 管 DEHA 的检测^[85]。研究发现，HPLC-ELSD 和超临界流体色谱法 (supercritical fluid chromatography, SFC) 联合 ELSD 均能快速检测出 DEHA 浓度，但 HPLC-ELSD 检测限低于 SFC-ELSD，且 HPLC 的分离效果误差范围在 $\pm 10\%$ 以内，而 SFC 高于 HPLC，可见 HPLC 的分离效果较 SFC 更佳^[86]。

(4) 高效液相色谱/质谱法

目前应用高效液相色谱/质谱法 (HPLC/MS) 检测 ADEs 的文献较少。Nehring 等^[87,88]研究了使用在线固相萃取液相色谱/质谱 (Online spe-HPLC-MS/MS) 技术分析了人体尿液中 DEHA 代谢产物。研究发现 DEHA 在人体经代谢后排出的尿液中，己二酸 1-单-(2-乙基-5-羧基戊基) 酯 (5cx-MEPA) 为 DEHA 在人尿液中的特异性代谢物。首次应用了氧化 DEHA 代谢物的稳定同位素内标。DEHA 的其他尿液代谢物如己二酸或来自侧链的代谢物 (例如 2-乙基己酸) 可在较高浓度下排出，但不是 DEHA 特有的，因为它们可由其他己二酸或含乙基己醇的分子生成。定量限足够低，可以在模拟消费者相关暴露 (食用保鲜膜包装食品) 后收集的所有尿样中检测到 DEHA 暴露，也可以在没有已知 DEHA 暴露的普通人群的显著数量的尿样中检测到 DEHA 暴露。由于液相色谱-串联质谱法具有更高的灵敏度和更好的抗干扰能力，在环境复杂基质中邻苯二甲酸酯类化合物的测定中具有明显优势，尤其是水质检测，一定条件下可以实现直接进样，无须前处理分析，免去了不必要的空白干扰引入。但由于液相色谱-串联质谱仪成本高，很难在环境监测实验室普及。

3.4 本标准与国内外标准的关系

目前国内外已发布的关于水中 ADEs 的标准分析方法主要为 EPA 506-1-1995，EPA 525.2-1995，JIS K0450-40-10: 2004，SL 392-2007 以及《水和废水监测分析方法 (第四版)》第四篇、第四章、七 (三) (C 类方法)，其中涉及 ADEs 种类较少，仅为 DEHA；

前处理及仪器分析条件均存在不同程度的参数缺失，均缺少针对不同类型水体中多种脂肪族二元酸酯类化合物的液液萃取和固相萃取/气相色谱-质谱分析法。

本标准包括适用范围、方法原理、干扰和消除、实验材料和试剂、仪器和设备、水样的采集和保存、样品预处理、样品前处理分析、定性定量方法、结果的表示、质量控制和质量保证等几方面的研究内容，研究的主要目的在于建立既适应当前生态环境保护工作的需要，又符合当前实验室仪器设备要求的标准分析方法。

本标准在参考以上标准的基础上，将目标物扩展到常用的包括 DEHA 在内的 11 种脂肪族二元酸酯类化合物；适用范围扩大到地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水；前处理方法涵盖了目前水质分析常用的液液萃取和固相萃取方法，使前处理方法更多元；完善了样品采集、保存、净化条件和质控方法，保证建立的分析方法的科学性和准确性；仪器分析方法采用定性更加有优势的气相色谱-质谱法，目前固相萃取仪/装置、气相色谱-质谱仪已在我国环境监测系统得到大量配置，因此，在我国建立液液萃取和固相萃取/气相色谱串联质谱法检测不同类型环境水体中 ADEs 含量，已具备硬件基础。

本标准依据 ADEs 的化学性质与方法的易操作性，在借鉴国内外标准和文献方法经验基础上，通过实验室验证，选择合适的萃取、净化、仪器分析、定性定量方法，建立萃取效率高、净化效果好、定性定量准确、适用性强、操作方便的分析方法。

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）方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和环保工作的要求

本标准制定的目的在于对我国环境及污染源水体中 DEHA 等 11 种 ADEs 进行测定。我国《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022 附录 A）对水源水中 DEHA 的控制浓度为 0.4 mg/L。《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）表 3 废水中特征有机污染物第 53 项为二（2-乙基己基）己二酸酯，限值为 4 mg/L。本方法检出限需低于 0.1 mg/L，定量限需低于 0.4 mg/L，检出限和测定范围需满足水样实际浓度的检测需求。

（2）方法准确可靠，满足各项方法特征指标的要求

使用实际样品及实际样品加标方法对本标准方法进行验证，并进行不同实验室间的方法验证，以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标的可靠性。标准制定过程应符合《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。

（3）方法具有普遍适用性，易于推广使用

目前气相色谱-质谱仪、固相萃取仪/装置、净化装置、浓缩装置等已在我国环境监测系统得到普遍配置，而前处理使用的液液萃取法和固相萃取法也是水样富集的经典方法，具有广泛推广使用的基础。

4.2 标准制订的技术路线

国内外已发布的不同水体中 ADEs 相关分析方法标准及文献中，前处理方法主要为液液萃取或固相萃取法，仪器分析方法主要为气相色谱-质谱法。考虑到方法的先进性、可行性、适用性，本标准选择液液萃取或固相萃取/气相色谱-质谱法作为仪器分析方法。标准制订过程重点研究内容为：样品采集及保存方法、前处理方法（包括液液萃取法取样量的确定、pH 调节、萃取溶剂的选择、氯化钠添加量的确定；固相萃取方法萃取柱/膜的选择、pH 调节、上样速率控制、洗脱溶剂的选择；浓缩方式的选择等）和条件、空白及干扰消除、GC-MS 分析条件优化、方法特性参数指标确认、精密度和正确度确认以及质量控制和质量保证措施研究几个方面。

本标准技术路线图见图 4.2-1。

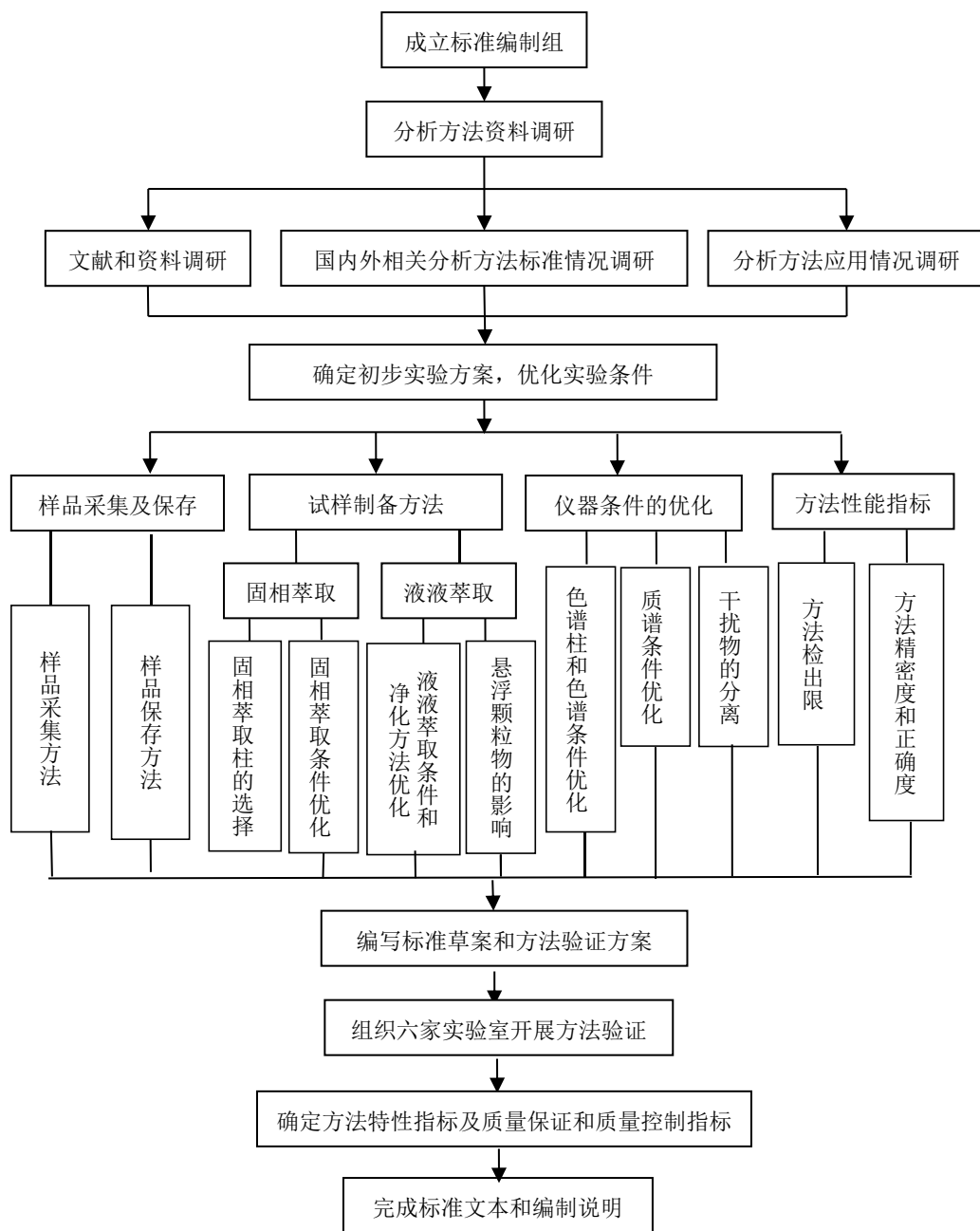


图 4.2-1 本标准制修订的技术路线

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准规定了测定水中11种脂肪族二元酸酯类化合物（ADEs）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。

根据我国《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）附录 A 对饮用水和水源水中 DEHA 的控制浓度限值均为 0.4 mg/L 以及《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）表 3 废水中特征有机污染物 DEHA 限值为 4 mg/L，本标准 DEHA 及其他 ADEs 方法定量限需低于 0.4 mg/L。当取样量为 200 mL，定容体积为 1.0 mL 时，DEHA 等 ADEs 的方法检出限应 $\leq$ 0.1 mg/L，测定下限应 $\leq$ 0.4 mg/L。

本方法的相对标准偏差拟小于30%，基质加标回收率范围在50%~130%之间，精密度和正确度能满足各项方法特性指标的要求。

本方法空白能够得到稳定控制，空白中11种ADEs低于方法检出限。

5.2 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。

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，实验用水为不含目标化合物的纯水。

5.3.1 盐酸（HCl）： $\rho=1.18\text{ g/mL}$ ， $w=36\%\sim38\%$ 。

5.3.2 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。

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

5.3.4 氯化钠（NaCl）。

450 °C灼烧 4 h，稍冷后置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中，于干燥器中保存。（参照 EPA8061A、ISO18856）

5.3.5 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ），分析纯。

450 °C灼烧4 h，稍冷后置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中，于干燥器中保存。保存期不应超过两周。（参照EPA8061A、ISO18856）

5.3.6 二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）：色谱纯。

5.3.7 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。

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

5.3.9 正己烷 (C₆H₁₄)：色谱纯。

5.3.10 乙酸乙酯 (C₄H₈O₂)：色谱纯。

二氯甲烷、甲醇、丙酮、正己烷和乙酸乙酯均经过空白检验，具体方法为取200 mL溶剂，用浓缩设备浓缩，加入内标溶剂，定容至1.0 mL，与标准曲线分析相同的方法测定浓缩液中11种ADEs，经检测均无目标物检出。

5.3.11 盐酸溶液：1+1。

量取 50 mL 盐酸 (5.3.1)，缓慢加入到 50 mL 实验用水中。

5.3.12 氢氧化钠溶液： ρ (NaOH) = 0.4 g/mL。

称取 40 g 氢氧化钠 (5.3.2) 溶于 100 mL 实验用水中。

5.3.13 二氯甲烷-正己烷混合溶液：1+1。

量取 200 mL 二氯甲烷 (5.3.6)，加入到 200 mL 正己烷 (5.3.9) 中。

5.3.14 乙酸乙酯-正己烷混合溶液：1+4。

量取 100 mL 乙酸乙酯 (5.3.10)，加入到 400 mL 正己烷 (5.3.9) 中。

5.3.15 DEHA等11种ADEs标准物质：纯度 $\geq$ 96%。（EPA 8270E-2018和EPA 506-1995规定标准物质纯度 $\geq$ 96%，计算贮备液浓度时可不予修正）。

5.3.16 DEHA等ADEs混合标准贮备液： ρ = 10.00 mg/mL。

可用标准物质配制 (5.3.15)，用丙酮 (5.3.8) 溶解，于 4 °C 以下冷藏、避光密封保存，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。

目标物的选择：国内外水质相关排放标准、控制标准和检测标准仅涉及二（2-乙基己基）己二酸酯；食品包材方面《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 己二酸（2-乙基）己基酯的测定和迁移量的测定》（GB31604.28-2016），涉及二（2-乙基己基）己二酸酯；

《聚氯乙烯膜中己二酸二（2-乙基）己基酯与己二酸二正辛酯含量的测定》（GB/T 20500-2006），涉及二（2-乙基己基）己二酸酯和己二酸二正辛酯；《PVC 食品保鲜膜中 DEHA 等己二酸酯类增塑剂的测定 气相色谱串联质谱法》（SN/T 1778-2006），涉及己二酸二乙酯、己二酸二异丁酯、己二酸二丁酯、己二酸二（2-丁氧基乙基）酯、二（2-乙基己基）己二酸酯；《食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中己二酸酯类增塑剂的测定 气相色谱-质谱法》（SNT 2826-2011），涉及己二酸二甲酯、己二酸二异丁酯、己二酸二丁酯、二（2-乙基己基）己二酸酯。结合 ADEs 类排放标准和控制标准要求、ADEs 类化合物的生物毒性特点、理化性质、分析仪器的分析能力和提供管理服务的监测技术能力储备，本标准最终选定二（2-乙基己基）己二酸酯（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）11 种化合物为目标物。这 11 种物质完全覆盖我国各类排放标准、控制标准，能够满足环境管理的需求。2022 年 6 月专家开题论证会通过了该 11 种脂肪族二元酸酯类化合物作为本标准的目标物。

ADEs 标准贮备液稳定性：

10.0 mg/mL 标准贮备液在 4℃ 以下冷藏避光密封保存 0~16 个月，每 2 个月测定一次，14 个月内 11 种目标物测定相对误差均 <10%，第 16 个月除部分化合物测定相对误差大于 10%，结果见图 5.3-1 可见。因此本标准将混合标准贮备液确定为 4℃ 以下冷藏、避光密封保存，保存期 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。

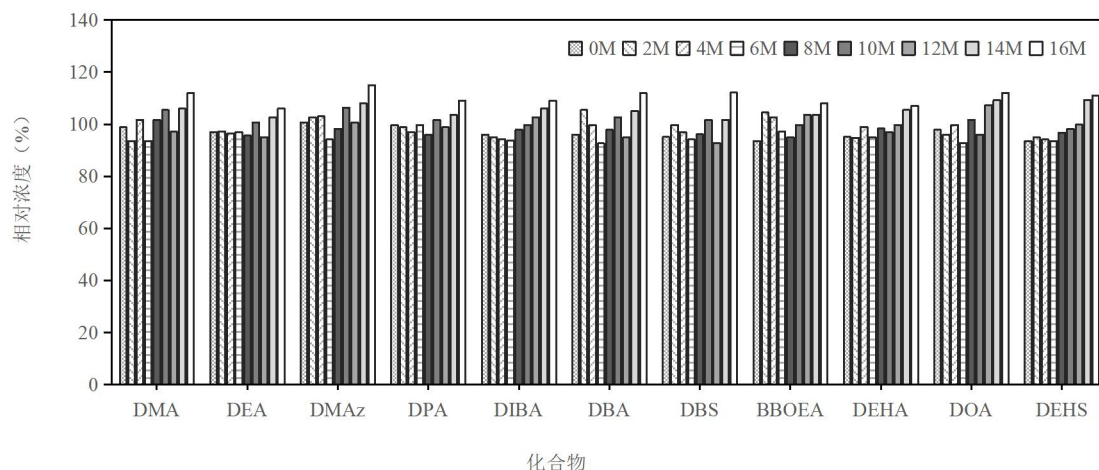


图 5.3-1 浓度为 10.0 mg/mL 的 11 种 ADEs 标准贮备液的稳定性

5.3.17 DEHA 等 ADEs 混合标准使用液： $\rho=1\,000\text{ mg/L}$ 。

用正己烷（5.3.9）稀释脂肪族二元酸酯类化合物标准贮备液（5.3.16），于 4℃ 以下冷藏、避光保存。

由图 5.3-2 可见，1000 mg/L 标准使用液分别放置 1~7 个月，11 种目标物测定相对误差均 <10%。大于 7 个月时部分化合物相对误差 >10%，与 EPA METHOD 506 标准使用液保存 6 个月结果一致，因此本标准也将使用液的稳定性确定为 4℃ 以下冷藏、避光保存，保存期 6 个月，即 180 d。

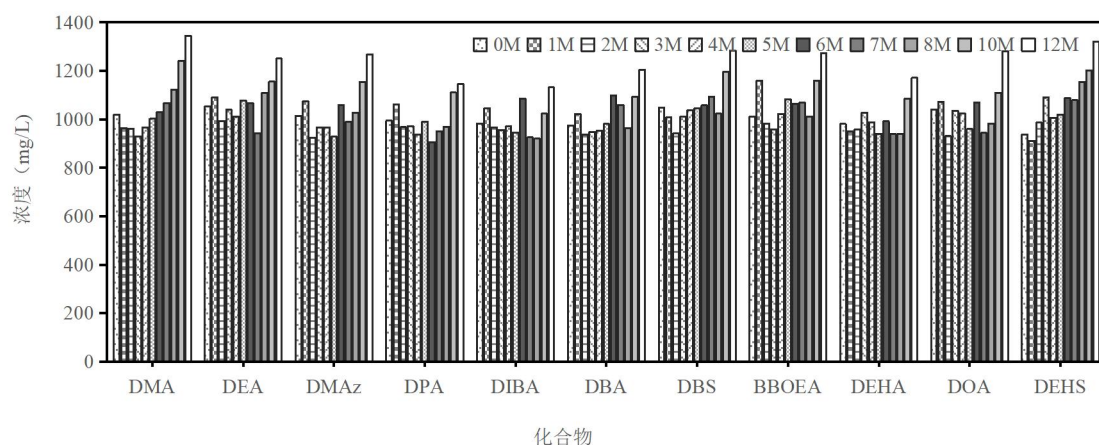


图 5.3-2 浓度为 1000 mg/L 的 11 种 ADEs 标准使用液的稳定性

5.3.18 内标标准贮备液： $\rho=10.0\text{ mg/mL}$ 。

内标的选择：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 ）与目标物性质相近，成本低，容易获得。也可选用相应的 ADEs 氘代物作为内标。

称取 DMP-*d*₄D 和 EHP-*d*₄ 标准物质, 纯度≥96%, 用丙酮 (5.3.7) 溶解, 4 °C 以下冷藏、避光保存。参照 EPA 506-1995 和 EPA 525.2-1995 的保存要求, 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。

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

用正己烷 (5.3.9) 稀释内标贮备液 (5.3.18), 4 °C 以下冷藏、避光保存。保存方法参照 EPA METHOD 506 的要求, 保存期为 180 d。

5.3.20 替代物标准贮备液: $\rho=10.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

替代物的选择: 二 (2-乙基己基) 己二酸酯-*d*₈ (DEHA-*d*₈) 购买成本高, 国内生产少, 需进口。邻苯二甲酸二丁酯-*d*₄ (DBP-*d*₄) 与目标物性质相近, 成本低, 容易获得。也可选用相应的 ADEs 同位素作为替代物。

称取 DBP-*d*₄ 标准物质, 纯度≥96%, 用丙酮 (5.3.7) 溶解, 4 °C 以下冷藏、避光保存。参照 EPA 506-1995 和 EPA 525.2-1995 的保存要求, 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。

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

用正己烷 (5.3.9) 稀释替代物贮备液 (5.3.20), 于 4 °C 以下冷藏、避光保存。参照 METHOD 506 的保存要求, 保存期为 180 d。

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

可直接购买市售有证标准溶液。其他浓度用乙酸乙酯 (5.3.10) 稀释成 50.0 mg/L 并混匀。(依据 HJ 1184-2021)

5.3.23 固相萃取柱: 500 mg/6 mL, 反相 C₁₈、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。

5.3.24 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 C₁₈、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。

5.3.25 净化柱: 弗罗里硅土柱、硅胶柱或氧化铝柱, 1000 mg/6 mL, 亦可选择其他等效净化柱。

5.3.26 氮气, 纯度≥99.999%。

5.3.27 氦气, 纯度≥99.999%。

5.4 仪器和设备

5.4.1 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。

5.4.2 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。

5.4.3 色谱柱: 30 m (长) × 0.25 mm (内径) × 0.25 μm (膜厚), 固定相为 5% 二苯基/95% 二甲基聚硅氧烷, 或其他等效毛细管柱。

5.4.4 萃取设备: 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。

5.4.5 浓缩设备: 氮吹仪、旋转蒸发仪或其他性能相当的浓缩装置。

5.4.6 马弗炉。

5.4.7 分液漏斗：500 mL，聚四氟乙烯活塞不涂润滑油。

5.4.8 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集

按照 GB 17378.3、GB/T 14581、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 样品采集、运输和保存的相关规定，对比了国内外 ADEs 相关标准方法中样品采集方法和保存条件，确定样品采集和保存方法，具体见表 5.5-1。由于 ADEs 类物质可以作为塑料制品的添加剂，应避免使用塑料材质的采样容器。经综合比较，选择 250 mL 或 500 mL、1000 mL 具塞磨口棕色玻璃细口瓶或具 PTFE（聚四氟乙烯）衬垫的棕色螺口瓶采集样品。采样前不能用水样预洗采样瓶。采样时水样应充满采样瓶，加盖密封。若不能及时分析，用 HCl 溶液或 NaOH 溶液调节 pH 值 5~7，若有余氯每升样品中加入 80 mg 硫代硫酸钠。

表 5.5.1 国内外检测方法标准中样品采集和保存条件汇总表

方法名称	采样瓶	固定剂	保存条件	保存时间
SL 392-2007	1 L 带聚四氟乙烯内衬螺旋盖的棕色玻璃瓶或 1 L 棕色磨口玻璃瓶；若使用无色玻璃瓶应用铝箔包于瓶外，避免光照	采样瓶装满后加入 100 mg 抗坏血酸去除余氯，1~2 滴浓盐酸使水样 pH 值小于 2，防止某些待测组分的生物降解	4 °C 下低温避光保存	—
《水和废水监测分析方法（第四版）》第四篇、第四章、七（三）	具塞玻璃瓶或带聚四氟乙烯内衬螺旋盖的玻璃瓶，用锡纸将垫与水样隔开	—	—	—
EPA506-1-1995	1 升棕色玻璃瓶，配有螺旋盖	样品中加 80 mg 硫代硫酸钠去除余氯	样品和样品提取液于 4 °C 以下冷藏避光	样品和提取液最多保存 14 d
EPA525.2-1995	1 升带聚四氟乙烯衬里螺帽的棕色玻璃瓶	样品中加 40 mg~50 mg 亚硫酸钠去除余氯，后用 6N 的 HCl 调 pH<2 以防止生物对某些目标物的降解	样品和样品提取液于 4 °C 以下冷藏避光	样品保存 14 d，样品提取液最多保存 30 d
EPA625.1-2016	1 L 琥珀或透明玻璃瓶（需防光照）	如有余氯加入硫代硫酸钠 80 mg/L，如 80 mg/L 不足，应多添加硫酸钠，但不要加过量硫代硫酸钠。也可使用抗坏血酸或亚硫酸钠	样品和样品提取液于 6 °C 以下冷藏避光	样品保存 7 d，样品提取液最多保存 40 d
HJ 91.1-2019 HJ 91.2-2022	洁净的 1 L 玻璃瓶	加入抗坏血酸 0.01 g~0.02 g 除去残余氯	0 °C~4 °C 避光保存	24 h (PAEs)
GB/T 14581-1993	—	—	密封、防震、避光，短期 2~	—

方法名称	采样瓶	固定剂	保存条件	保存时间
			5℃，较长期 -20℃	
GB 5750.8-2023 附录 B	1 L 带螺旋盖及聚四氟乙 烯垫片的棕色玻璃瓶	40 mg~50 mg 亚硫酸钠 去除余氯	4℃ 保存	14 d 内固相萃 取，萃取后 30 d 内完成分析
HJ 493-2009	至少 1 L 硬质玻璃瓶	加入抗坏血酸 0.01 g~ 0.02 g 除去残余氯	1℃~5℃ 避 光保存	24 h (邻苯二甲酸酯 类)
HJ 164-2020	1 L 硬质玻璃瓶	加入 HCl 或 NaOH 至 pH 7	—	7 d (邻苯二甲酸酯 类)
HJ 442.3-2020	玻璃容器（有机磷农 药）；棕色/琥珀色容器 （多环芳烃）	加硫酸至 pH<2	在 0℃~4℃ 下保存（有机 磷农药）；在 0℃~4℃下 保存（多环芳 烃）	7 d (有机磷农药 多环芳烃)
本标准	250 mL 或 500 mL 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	如不能及时分析，应用 HCl 或 NaOH 溶液调整 水样 pH 值 5~7，若有 余氯每升样品中加入 80 mg 硫代硫酸钠	若不能及时分 析，应于 4℃ 以下冷藏避光 保存，保存期 为 7 d。萃取液 应于 4℃以下 冷藏，密封、 避光保存，保 存期为 14 d	样品保存时间 不超过 7 d，萃 取液 14 d 内完 成分析

5.5.2 样品的保存

（1）实际样品的保存

根据 EPA 8061A 及相关文献^[89]，邻苯二甲酸酯化合物（PAEs）在低于 pH 5 和高于 pH 7 时会水解。水解量将随着 pH 的增加或降低以及接触时间的延长而增加。ADEs 类化合物与 PAEs 均为酯类化合物，容易受 pH 值影响而水解，为研究 pH 值对水中 ADEs 类化合物稳定性的影响，选取 DEHA，在常温下，测定空白水加标回收率，不同 pH 值与保存时间之间的关系结果见图 5.5.2-1。

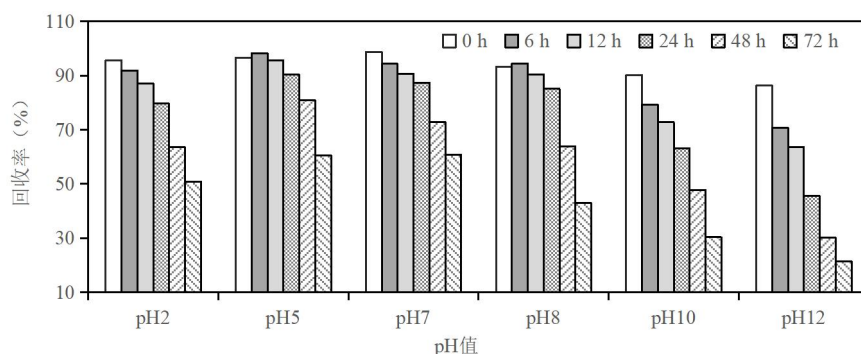


图 5.5.2-1 加标水样中 DEHA 的回收率与 pH 值变化关系

由图 5.5.2-1 可见，水样中 DEHA 的稳定性与水样的 pH 值有关，保存 6 h pH 值为 2~8 时回收率均高于 90%，pH 值 10 以上回收率均低于 80%，有水解现象；保存 24h pH 值为 5~8 时回收率均高于 80%，pH 值 2 的样品回收稍低于 80%，有水解现象出现，pH 值 10 及以上回收率均低于 70%，水解现象更明显；48 h 以上 pH 值 2 和 pH 值 8 以上水解现象更明显，回收率更低。为保证样品的稳定，将水样调到 pH 值为 5~7 为最佳。

编制组对不同种类加标浓度为 250 $\mu\text{g/L}$ 实际水样的保存时间进行了研究，包括地表水、近岸海水、生活污水、石化行业工业废水，调节 pH 值 5~7，保存于 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 下，密封避光保存，分别于第 0 d，5 d，10 d，15 d，20 d 分析水样中目标物的浓度，平行测定三次。不同水样加标回收率及保存时间结果如表 5.5.2-1 所示。

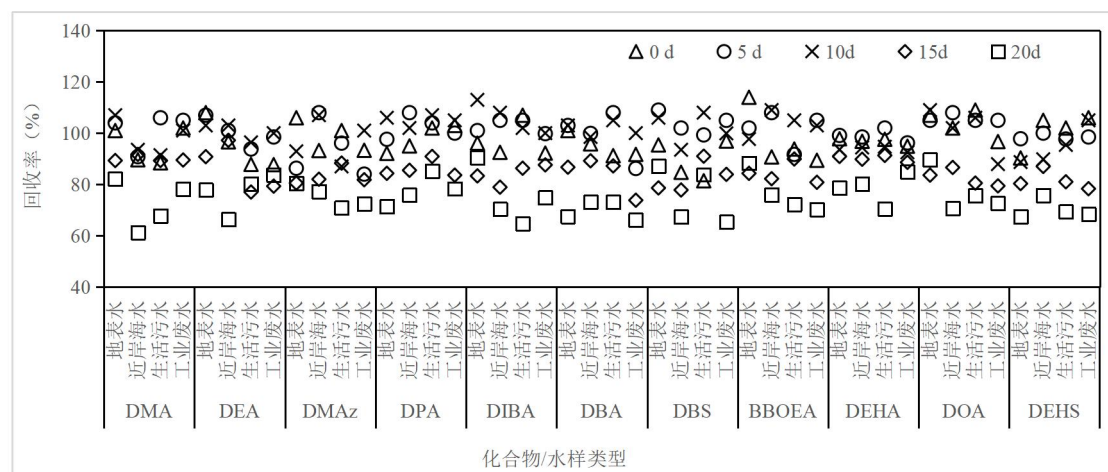


图 5.5.2-2 低温下不同水样不同保存时间测定回收率

从表 5.5.2-2 可知，在 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 下 10 d 的保存期内，11 种目标物的浓度相对稳定，回收率在 87.0%~113%之间；在 15 d 的保存期内，回收率在 73.8%~97.2%之间；保存 20 d，部分化合物回收降低到近 60%。本方法参照 EPA 506-1-1995、EPA 525.2-1995 和 EPA 625.1-2016 相关要求，样品 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下密封避光保存，7 d 内完成萃取。

为了考察样品在常温、pH 值 5-7 条件下保存期限，编制组对上述浓度的实际样品加标样室温下，分别保存 0h，6h，12h，18h，24h 和 48h，分析水样中目标物加标回收率，结果见表 5.5.2-3。

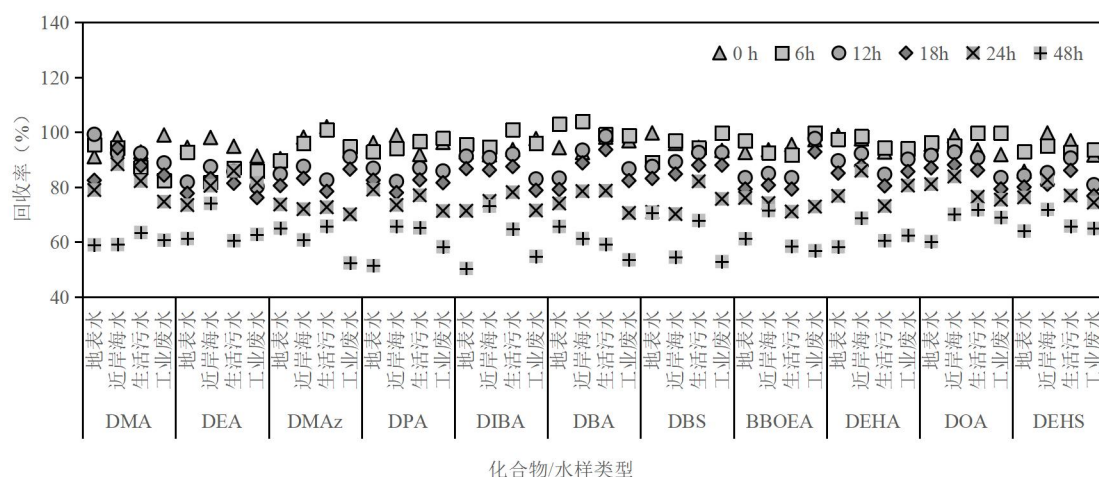


图 5.5.2-3 常温下不同水样不同保存时间测定回收率

从表 5.5.2-2 可知，在室温下 12 h 内，11 种目标物的回收率相对稳定，回收率在 80.2%~99.3%之间；保存 18 h，部分化合物回收率有所下降，在 76.2%~94.3%之间；保存 24 h，所有目标物回收率均可>65%，在 65.7%~88.4%之间；保存 48 h，部分目标物回收降低到近 50%，在 50.4%~74.1%之间。

(2) 样品提取液的保存

编制组对样品提取液的保存时间进行了研究，将经制备的加标样品提取液保存于 0℃~4℃下，密封避光保存，分别于第 0 d，5 d，10 d，15 d，20 d，25 d，30 d，35 d，40 d，60 d 分析提取液中目标物的回收率，结果如图 5.5.2-4 所示。

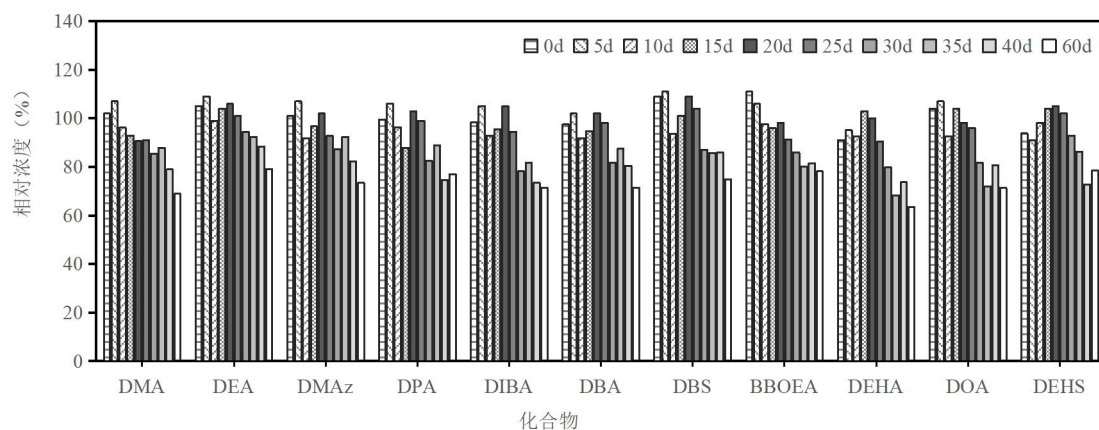


图 5.5.2-4 样品提取液中 11 种目标物在不同保存时间的相对浓度 (%)

从图 5.5.2-4 可知，提取液在 15 d 内，11 种目标物的相对浓度在 90.9%~111%；25 d 内 11 种目标物的浓度仍保持相对稳定，相对浓度均>80%；保存到 30 d，11 种目标物的浓度出现下降趋势，相对浓度在 78.2%~94.4%之间。保存到 35 d，11 种目标物的相对浓度在 68.4%~92.4%之间。到第 60 天，相对浓度降至在 63.5%~79.1%之间。

结合 EPA 506-1-1995 和 EPA 525.2-1995 的相关要求，样品提取液在 4℃以下密封避光保存，14 d 内完成分析。

5.6 分析步骤

5.6.1 样品前处理条件试验研究

表 5.6.1-1 国内外典型标准的前处理方法比较

方法名称	水样 体积	加盐量	萃取溶剂	萃取次数
EPA 506 饮用水中酞酸酯和己二酸酯测定	1 L	50 g NaCl	二氯甲烷 正己烷	LLE: 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; SPE: C ₁₈ 柱固相萃取, 二氯甲烷洗脱
EPA 525.2 饮用水中有机化合物	—	—	—	C ₁₈ 柱固相萃取, 二氯甲烷洗脱
EPA 625 市政工业废水有机物测定基体/中性和酸性	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
JIS K 0450-40-10-2004 工业用水及其排水中己二酸(2-乙基己基)酯的测试方法)	1 L	50 g NaCl	正己烷	100 mL 正己烷萃取 2 次, 合并萃取溶液
GB/T 5750.8-2023《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分: 有机物指标》附录 B	1 L	—	二氯甲烷 乙酸乙酯	6 mol/L 盐酸调 pH<2, C ₁₈ 柱固相萃取, 二氯甲烷和乙酸乙酯分别洗脱, 合并萃取溶液

5.6.1.1 液液萃取条件优化

(1) 水样 pH 的影响

编制组通过对一组加标量为 20.0 μg 的空白加标水样各 200 mL, pH 值分别调整为 2、7 和 12, 各加入 10 g NaCl, 以 60 mL 二氯甲烷为萃取溶剂, 分三次萃取浓缩, 每个 pH 值测定 5 个平行样, 按照相同的仪器条件进行回收率测定, 结果发现水样 pH 值为酸性或中性回收率最高均大于 90%, 碱性水样回收率最小, 只有 DBS、DEHA、DOA 和 DEHS 回收率高于 80%, 其余化合物均低于 80%。编制组又进一步细化了 pH 值范围实验, 依据同样的方法分别测定了 pH 值分别为 8、9 和 10 的空白加标水样, 发现 pH 值 8 与 pH 值 9 结果相差不大, 但 DMA、BBOEA 和 DEHA 回收率出现降低趋势, pH 值大于 9 后, pH 值越大降低越多, 且大部分化合物降解明显, 因此实际水样 pH 值不应大于 8。考虑到样品保存 pH 值为 5~7, 最佳萃取 pH 值选择 5~7。图 5.6.1-1 为水样 pH 值对萃取结果的影响情况对比。

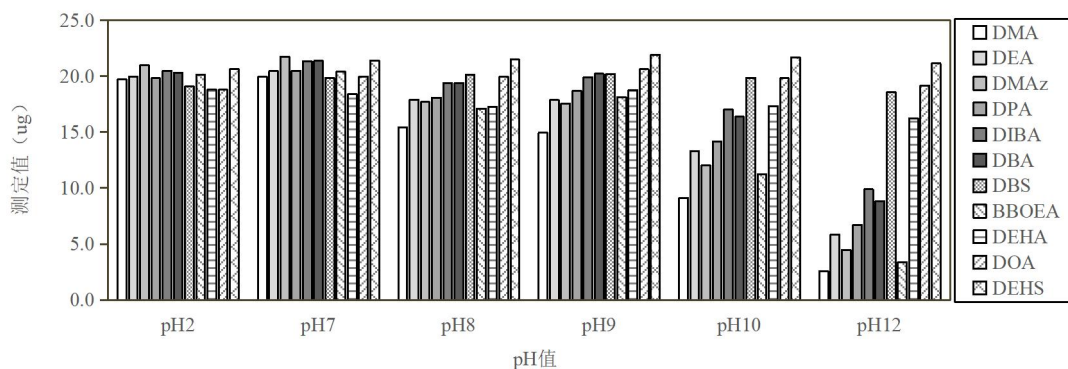


图 5.6.1-1 水样 pH 值对脂肪族二元酸酯类化合物萃取效率的影响

(2) 盐析剂添加量的确定

加入盐析剂能降低目标物在水溶液中的溶解度，从而提高萃取效率。加入盐析剂也可降低乳化现象的发生。本研究选取常用的 NaCl 作为盐析剂进行试验，考察了 NaCl 加入量分别为 0 g/L、5 g/L、10 g/L、15 g/L、20 g/L 和 25 g/L 时的空白加标水样萃取效果，加标测试方式同 (1) pH 值影响实验，结果如图 5.6.1-2 所示。

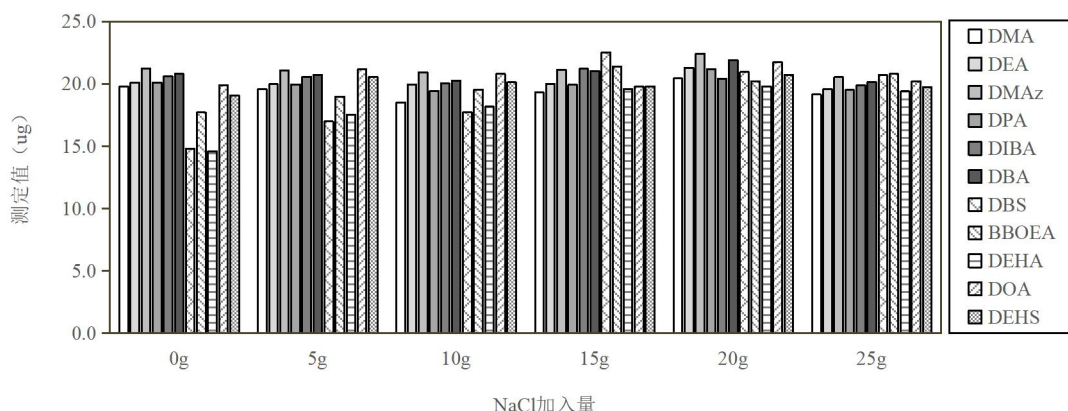


图 5.6.1-2 盐析剂量对 DEHA 萃取效率的影响 ($n=5$)

从图 5.6.1-2 可以看出，是否加入 NaCl 对 DBS 和 DEHA 影响较大，未添加 NaCl 的加标水样，回收率在 70% 左右，随着 NaCl 量加入量增大，萃取效率呈升高趋势，NaCl 加入量 15 g/L 时萃取效果达到最佳，投加量继续增加萃取效率变化不大，确定盐析剂 NaCl 加入量至少为 15 g/L。如果萃取液乳化严重，可以增加 NaCl 加入量。海水样品可不加 NaCl。

(3) 分散剂的选择

用甲醇、丙酮等与水互溶的有机溶剂作为分散溶剂 (Disperse solvent) 将二氯甲烷等与水不互溶的有机溶剂分散到水相中，可提高萃取效率^[90]。分散剂在有机相 (萃取剂) 和水相 (样品水溶液) 中的混溶性是选择分散剂的重要依据，常见分散剂包括丙酮、甲醇和乙腈等。本研究选取丙酮、甲醇和乙腈作为分散剂，考察分散剂对萃取效果的影响，在一组 200 mL 空白加标水样中分别加入 5 mL 丙酮、5 mL 甲醇或 5 mL 乙腈，测定其加标回收率，11 种 ADEs 加标回收均值测定结果如图 5.6.1-3 所示。

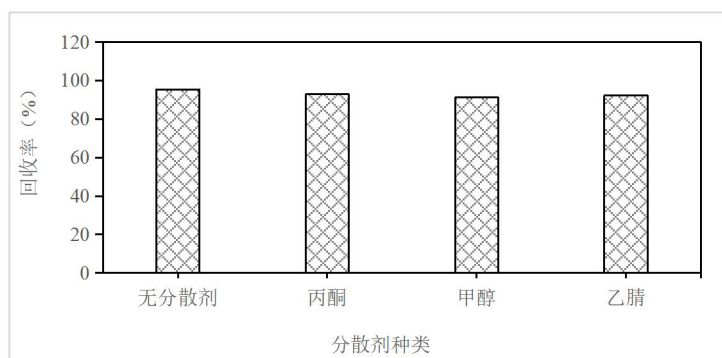


图 5.6.1-3 分散剂对 11 种 ADEs 萃取效率的影响

从图 5.6.1-3 可以看出，加入分散剂对 11 种 ADEs 的萃取效率影响不大，在无分散剂加入的情况下萃取效率都能在 90% 以上。

(4) 萃取剂种类选择

萃取剂种类是影响萃取效果的关键因素。合适的萃取剂应该具备以下基本性能：①与水不混溶；②对分析物的萃取效果好；③毒性低；④色谱性能良好；⑤操作简单。国内外标准和文献方法中，水样或液体样品中 ADEs 的萃取溶剂主要有正己烷、二氯甲烷、二氯甲烷/正己烷、乙酸乙酯等。借鉴国内外标准和文献方法中萃取溶剂的选择经验，本研究分别考察了正己烷（HEX）、二氯甲烷（DCM）、乙酸乙酯（EA）、乙酸乙酯-正己烷（HEX+EA）（体积比 1:1）、二氯甲烷-乙酸乙酯（DCM+EA）（体积比 1:1）和二氯甲烷-正己烷（DCM+HEX）（体积比 1:1）6 种不同萃取剂对空白加标水样 ADEs 萃取效率的影响，水样各 200 mL，加标量为 20.0 μg ，溶剂用量均为 40 mL，分 2 次萃取，每次 20 mL，平均加标回收率结果如表 5.6.1-4 所示。

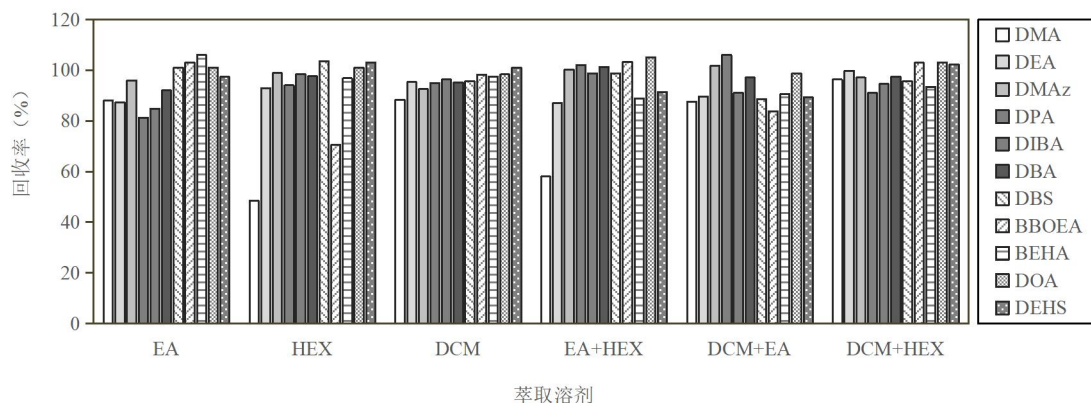


图 5.6.1-4 萃取剂对 ADEs 萃取效率的影响

从图 5.6.1-4 可以看出，DCM、DCM+HEX 及 DCM+EA 各目标物回收率均在 80%~110% 之间；EA 作为萃取溶剂，回收率也在 80%~110% 之间，但由于 EA 具有一定的水溶性，作为萃取溶剂，提取液体积变化较大，需要加入较多的 NaCl，减少 EA 在水中的溶解度，并且由于乙酸乙酯液面在水上，多次萃取时操作繁琐；正己烷密度也比水低，萃取时在水面上部，多次萃取需要转换萃取瓶，使用容器多、操作烦琐、容易带入新的干扰，且

DMA 和 BBOEA 回收率低于 70%；HEX+EA 部分化合物萃取回收率低于 80%。由于二氯甲烷比重比水大，相对更容易操作，因此最终选择二氯甲烷作为萃取溶剂。

(5) 萃取剂用量及萃取次数优化

本研究对一系列 200 mL 加标量为 20 μg 空白加标水样，分别用 20 mL 的二氯甲烷和正己烷（考虑到部分文献中用正己烷做萃取溶剂，本实验也将正己烷作为萃取溶剂进行了进一步研究）分 1，2，3 次萃取，各平行测定 5 次，测定结果如图 5.6.1-5 所示。

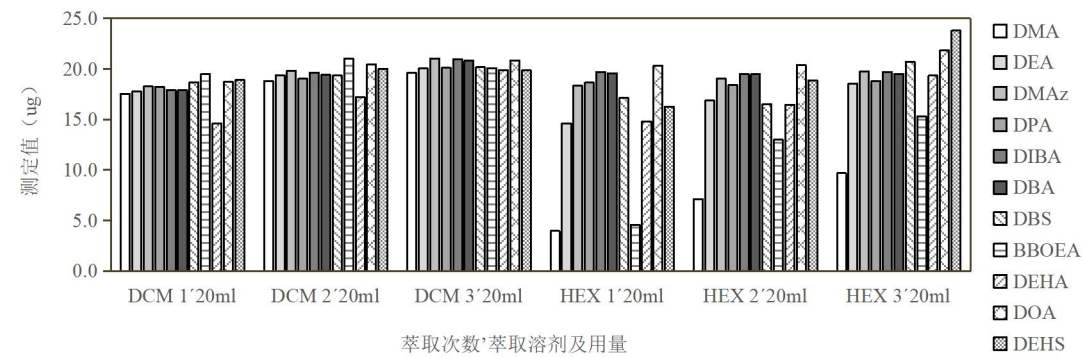


图 5. 6. 1-5 萃取剂对 200 mL 水样萃取效率的影响

由表 5.6.1-5 可见对于 200 mL 水样，使用正己烷 1、2、3 次萃取均不能达到 11 种目标物均达到 90%~110%的回收率，而二氯甲烷 2 次萃取 11 种化合物回收率均高于 90.0%，3 次萃取仅 DEHA 回收率稍有提高为 99.5%，因此用二氯甲烷分 2 次萃取，每次 20 mL，可以获得良好的萃取效果。

编制组对一系列 1 L 加标浓度为 20.0 μg/L 空白加标水样，分别用 50 mL 二氯甲烷分 1，2，3 次萃取，各测定 5 个平行样品，测定结果如图 5.6.1-6 所示。

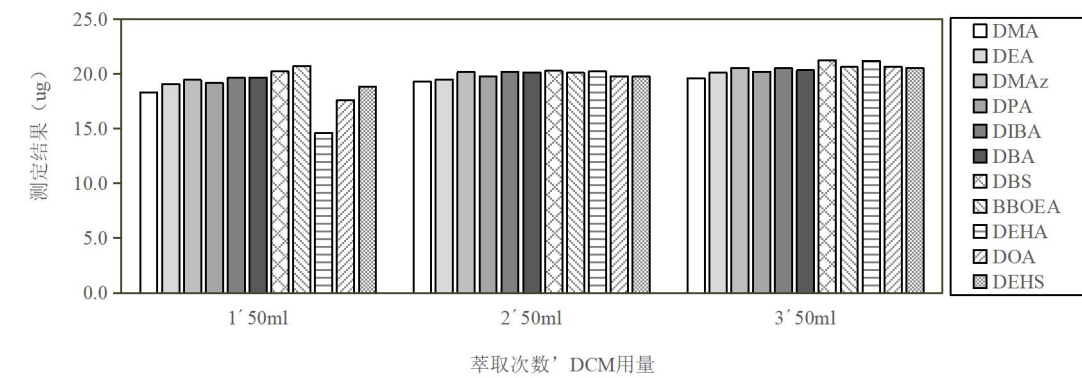


图 5. 6. 1-6 萃取剂对 1 L 加标水样萃取效率的影响

由表 5.6.1-6 可以看出，当加标水样为 1 L 时，用 50 mL 二氯甲烷萃取一次时，DEHA 和 DOA 萃取效率稍低，不足 90%，其余化合物回收率均可在 90%~110%之间，再次用 50 mL 二氯甲烷萃取后时，DEHA 和 DOA 的萃取效率均可达到 90%以上，其余化合物一次萃取回收率即可达到 90%~110%的回收率，且 5 个样品测定结果相对标准偏差均小于 20%。

3 次与 2 次萃取结果类似。因此，取样量为 1 L 时，二氯甲烷分 2 次萃取，每次 50 mL，可以获得最佳的萃取效果。

(6) 水中悬浮物对萃取结果的影响

当水中存在较高的悬浮物时，ADEs 可能会吸附在水中的颗粒物上。为了考察悬浮物对水中 ADEs 萃取效率的影响，编制组采集了悬浮物含量较高的某污染场地地下水作为实际样品。地下水样品 pH 值为 6.8，悬浮物浓度为 503 mg/L。为保证每类样品瓶间的一致性，每类样品分装前摇匀，量取相同体积（200 mL）样品至 250 mL 棕色样品瓶中，分析时瓶中所有样品均用于分析。加标样品加标方法量为 20.0 μg 。将样品分成以下 5 组：①实验室空白水样，②实验室空白水样加标（加标量 20.0 μg ），③未加标实际样品，④实际样品加标样经玻璃纤维滤纸过滤，⑤实际样品加标样未经过滤。将所有样品混匀后放入 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冰箱冷藏 3 天，使加入的 ADEs 与水样中悬浮物稳定吸附。取出样品，使样品温度恢复至室温，每次用 20 mL 二氯甲烷萃取，萃取液经脱水、浓缩、定容至 1.0 mL，GCMS 检测。

(a) 水样中悬浮物颗粒物对 ADEs 的吸附情况

对比了空白加标、实际样品加标样经玻璃纤维滤膜过滤和实际样品加标样不经过滤，进行萃取回收率测定，每个类型测定 5 个平行样，各用二氯甲烷萃取 3 次，测定回收率结果如下图 5.6.1-7。

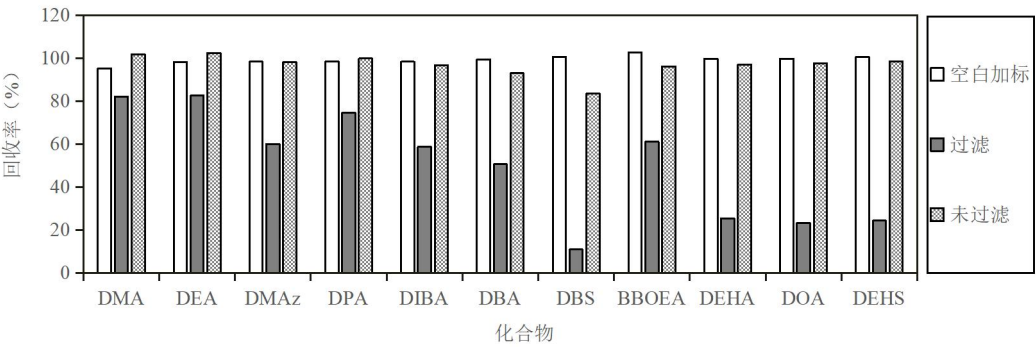


图 5.6.1-7 水样中悬浮物颗粒物对 ADEs 的吸附情况

由测定结果可见，过滤空白加标样品时，未发现滤膜对目标物的吸附。过滤样品除己二酸二甲酯（DMA）和己二酸二乙酯（DEA）回收率大于 80%，DPA 回收率大于 70%以外，其余 9 种化合物回收率均小于 80%。悬浮物对 DBS 吸附最强，大于 80%的 DBS 被吸附在悬浮颗粒物上，其次是 DEHA、DOA 和 DEHS，均有大于 70%的吸附，而空白水样加标回收率在 95%~105%之间，未过滤加标水样回收率均大于 80%，这说明水样中悬浮物颗粒物对 ADEs 存在较明显吸附。如果实际样品中存在明显的悬浮物，则应充分考虑悬浮物对不同目标物萃取效率的影响。

(b) 基体改进剂/分散剂的加入对萃取回收率的影响

丙酮、甲醇、乙腈等基体改进剂的加入对于空白加标样品的回收率没有明显影响，但对于含有悬浮物的水样，基体改进剂/分散剂或可对颗粒物上吸附的目标物萃取具有一定的积极作用。JIS K0450-40-10: 2004 方法对含有较多悬浮物的水样建议加入丙酮。丙酮属于

极性较强的有机溶剂，与水具有良好的互溶性。实验对比了丙酮加入量分别为 0 mL/L、1 mL/L、2 mL/L、5 mL/L、10 mL/L 和 20 mL/L 的地下水样品，同时与空白加标回收测定结果进行了对比，每个类型测定 3 个平行样，用 20 mL 二氯甲烷萃取 2 次，结果见下图 5.6.1-8。

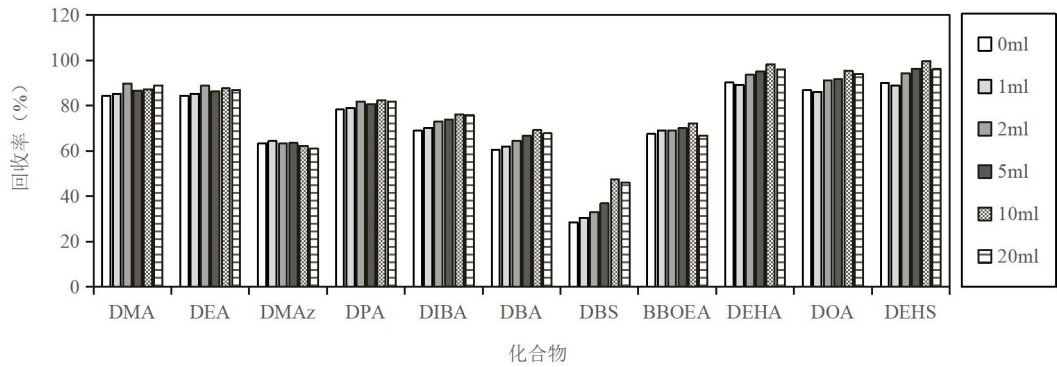


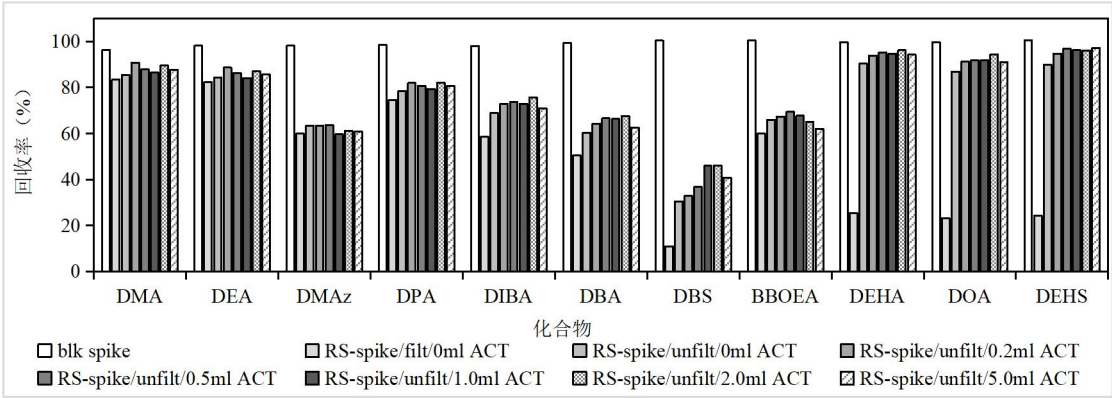
图 5.6.1-8 基体改进剂加入量的影响

由测定结果可见，加入丙酮可提高大部分目标物回收率，尤其是对 DBS 影响明显，最佳加入量为 5 mL/L~10 mL/L。

对比了分别使用 5 mL/L 和 10 mL/L 丙酮、甲醇、乙腈做为基体改进剂测定含悬浮物较高的地表水加标样品，测定结果未见明显差异，因此也可选择甲醇和乙腈作为基体改进剂。

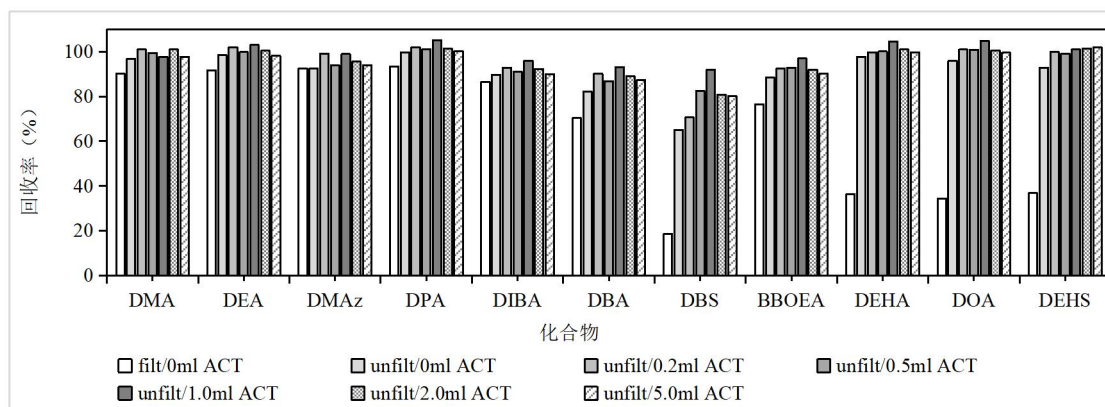
(c) 萃取次数的影响

加入丙酮虽提高了 ADEs 的回收率，但仍有近一半的目标物回收率低于 80%，尤其 DBS 不足 60%，编制组又尝试在 200 mL 样品中加入丙酮，加入量分别为 0、0.2、0.5、1、2、5 mL 的情况下，分别萃取 2 次和 3 次，结果萃取 3 次时 11 种目标物回收率均有较大提高，测定结果如下图 5.6.1-9~10。



注：图中 RS 为实际样品，spike 为加标样品，filt 为过滤样品，unfilt 为未过滤样品。

图 5.6.1-9 萃取 2 次数对萃取回收率的影响



注：图中 ACT 为丙酮，filt 为过滤样品，unfilt 为未过滤样品

图 5.6.1-10 萃取 3 次数对萃取回收率的影响

使用二氯甲烷萃取 3 次比萃取 2 次回收率均明显提高，DBS 回收率也能达到 80% 以上，其余化合物回收率在 90%~105% 之间，因此对于悬浮物含量高的水样，应用二氯甲烷萃取 3 次，每次用量 20 mL。对于丙酮加入量，5 mL/L 和 10 mL/L 所有目标物回收率差异不大，考虑到丙酮加入主要影响含有悬浮物的样品，最终确定加入量为 10 mL/L。

(7) 总结

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

5.6.1.2 固相萃取条件优化

(1) 固相萃取柱的选择

固相萃取常见的有盘式和柱式两种，考虑固相萃取柱成本相对较低且更加普及，因此编制组主要选择固相萃取柱进行萃取条件优化。

固相萃取柱筒需为惰性材料，无塑料成分浸出，且不得含有可溶入二氯甲烷或正己烷的 ADEs 类增塑剂，可选择聚丙烯或玻璃材质。

国内外标准及文献方法中，脂肪族二元酸酯类样品固相萃取方法富集水样时，主要使用的固相萃取柱有硅胶基质的 C_{18} 柱和聚合物基质的 HLB 柱等类型。基于 ADEs 的理化性质，本标准分别对 C_{18} 和 HLB 萃取柱进行试验研究。试验过程如下：量取空白水样 200 mL，向其中添加 11 种 ADEs 各 100 μ g 的标准溶液，混匀后分别使用 C_{18} 和 HLB 萃取柱富集。

固相萃取富集过程：使用前首先分别用 5 mL 二氯甲烷、5 mL 正己烷、5 mL 甲醇和 5 mL 水淋洗活化，然后将样品以 5 mL/min~10 mL/min 的流速通过小柱，待样品完全通过小柱后，抽干柱中残留的水，用 10 mL 洗脱溶剂洗脱。

两种类型固相萃取柱萃取效果参见结合（2）洗脱溶剂选择实验结果。

(2) 洗脱溶剂的选择

由于脂肪族二元酸酯类化合物极性不同，有机溶剂对被吸附在固相萃取固定相上的各种目标物洗脱能力亦不同。

参照 EPA 506 标准，分别以不同配比的二氯甲烷/正己烷和乙酸乙酯/正己烷作为洗脱溶剂，对用 C₁₈ 柱富集加标量为 100 μg 的 11 种脂肪族二元酸酯类化合物空白加标水样各 200 mL 进行回收率测定。分别用 100%正己烷、二氯甲烷/正己烷（10+90）、二氯甲烷/正己烷（20+80）、二氯甲烷/正己烷（30+70）、二氯甲烷/正己烷（50+50）以及 100%二氯甲烷以及相同配比的乙酸乙酯/正己烷为洗脱溶剂，每次用 1.5 mL 洗脱，分别收集洗脱液测定，每个样品收集测定 6 次。第 7 次 100%二氯甲烷洗脱的模拟样品再用 1.5 mL 二氯甲烷/正己烷（乙酸乙酯/正己烷）（50+50）洗脱，其余模拟样品均分别用 2 mL 100%二氯甲烷（乙酸乙酯）洗脱，各重复测定 5 次。

由测定结果可见，对于 C₁₈ 固相萃取柱，洗脱溶剂总量为 9 mL 时，用正己烷作为洗脱溶剂时，大部分目标物回收率低于 50%；添加乙酸乙酯和二氯甲烷相比，只有 BBOEA 有明显差异，相同比例乙酸乙酯明显优于二氯甲烷，其他化合物测定结果类似；继续用纯二氯甲烷或乙酸乙酯洗脱后测试发现，仍有较多目标物被洗脱下来，正己烷含量越高，残留目标物越多；30%二氯甲烷/正己烷或乙酸乙酯/正己烷可将大部分目标物洗脱，但二氯甲烷体系中 BBOEA 仍有 40%左右的残留，而乙酸乙酯体系中残留 BBOEA 则低于 10%；正己烷含量高于 50%的洗脱曲线，第 5 和 6 次洗脱液浓度相近，均接近最低点，即洗脱液量达 7.5-9.0 mL 目标物回收率均可达到 90%~110%，10 mL 含有 50%正己烷的二氯甲烷体系或乙酸乙酯体系均能将 11 种目标物洗脱回收率均在 90%~110%范围内，能满足实验要求。对于 HLB 柱用 10 mL 含有 50%正己烷的二氯甲烷体系或乙酸乙酯体系均能将 11 种目标物洗脱回收率均在 90%~110%范围内，说明 HLB 柱也可用于 11 种目标物的萃取测定。正己烷含量低于 50%的洗脱液中由于极性溶剂增加，同时也会将样品中极性干扰物更多地洗脱出来，因此编制组对 C₁₈ 柱或 HLB 柱都选择使用 10 mL 二氯甲烷/正己烷（50+50）或乙酸乙酯/正己烷（50+50）作为洗脱溶剂。由于 C₁₈ 柱比 HLB 柱更加普及成本更低，因此可以优先选择 C₁₈ 柱作为固相萃取柱。因乙酸乙酯沸点高于正己烷，浓缩乙酸乙酯/正己烷体系时转换溶剂为正己烷时容易有乙酸乙酯残留，而二氯甲烷比正己烷沸点低，容易使溶剂体系转换成正己烷，故选择二氯甲烷/正己烷（50+50）为洗脱溶剂。

二氯甲烷/正己烷体系洗脱液平均测定结果见图 5.6.1-11 和 5.6.1-12。

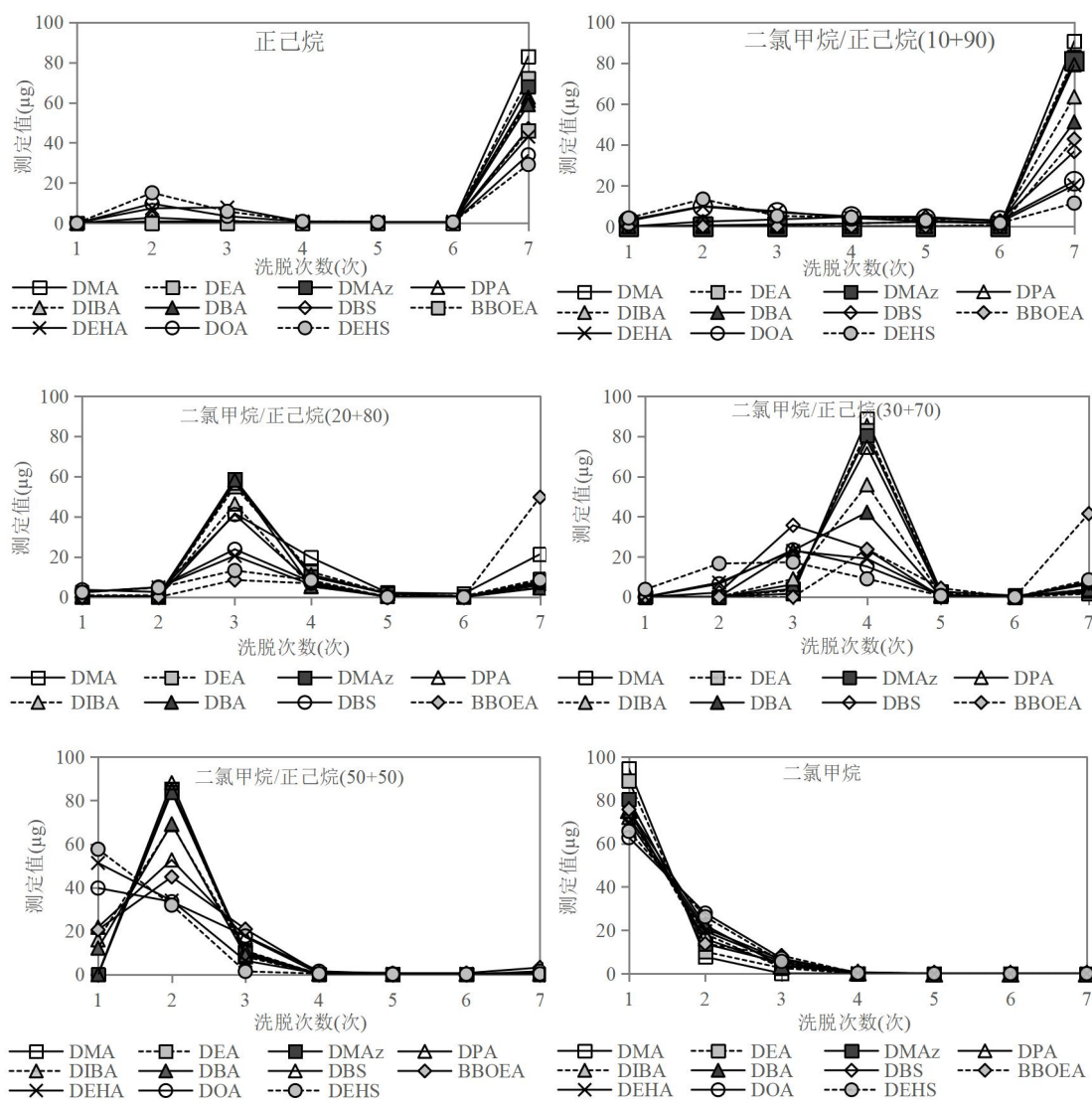


图 5.6.1-11 不同洗脱溶剂对 C_{18} 柱固相萃取加标测定结果的影响

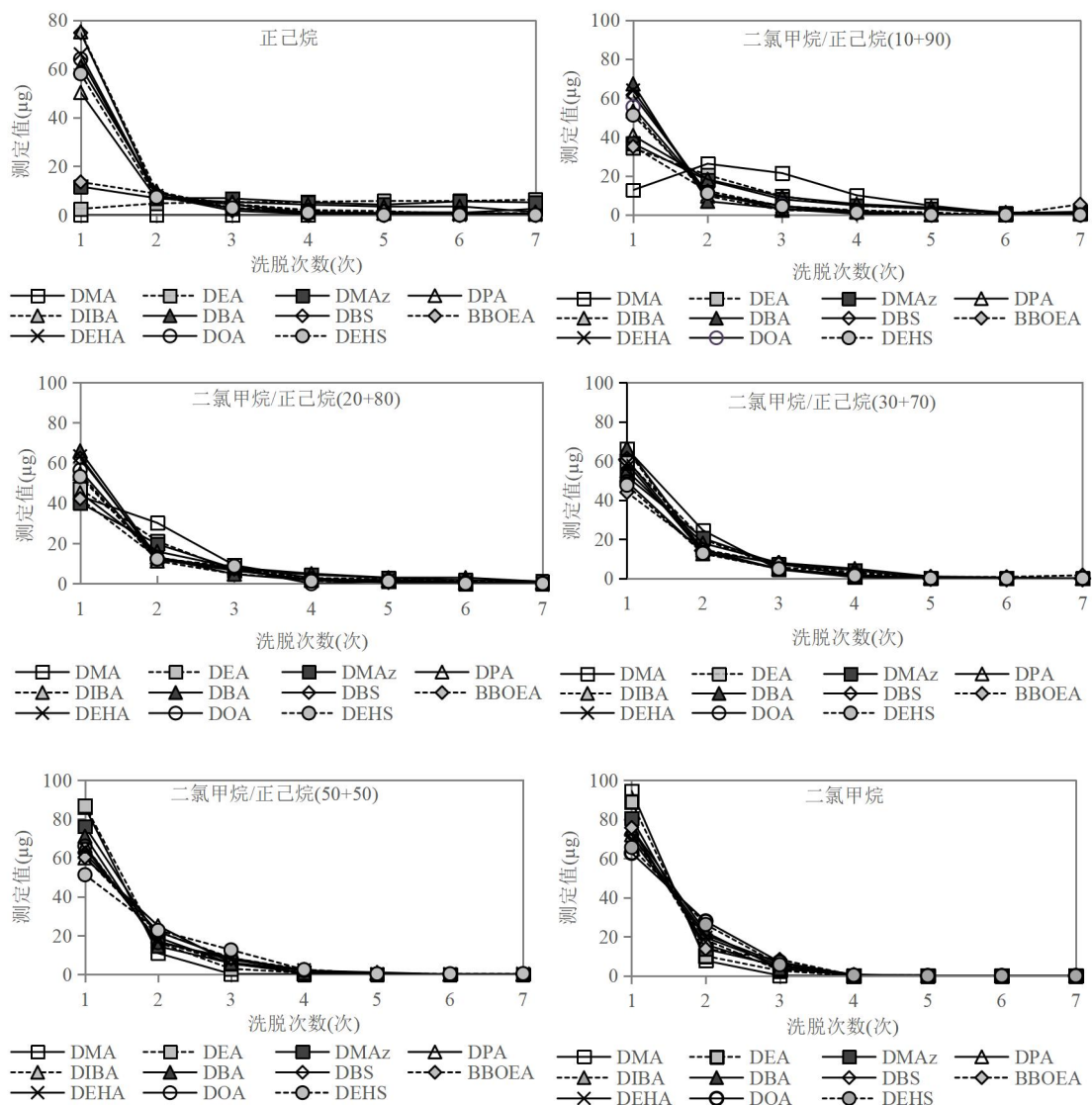


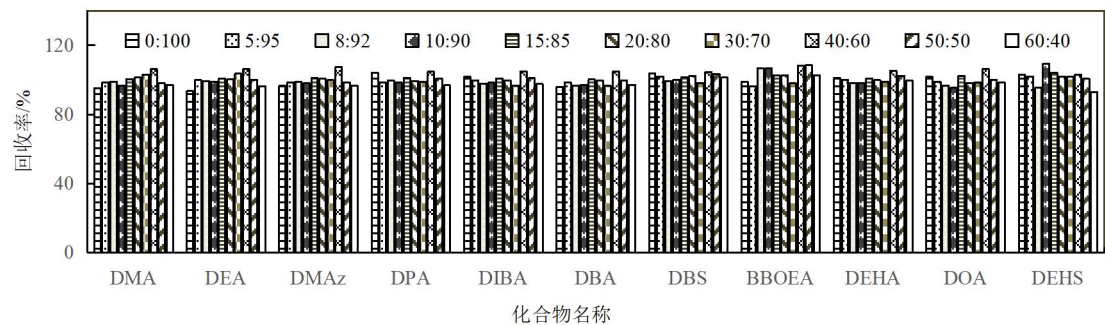
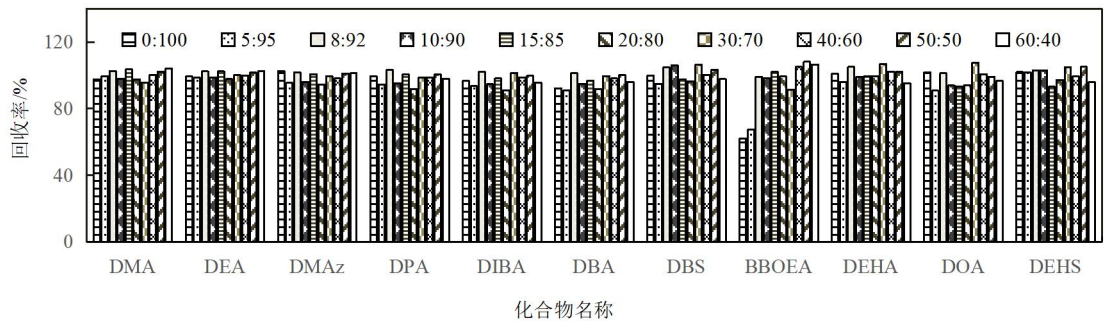
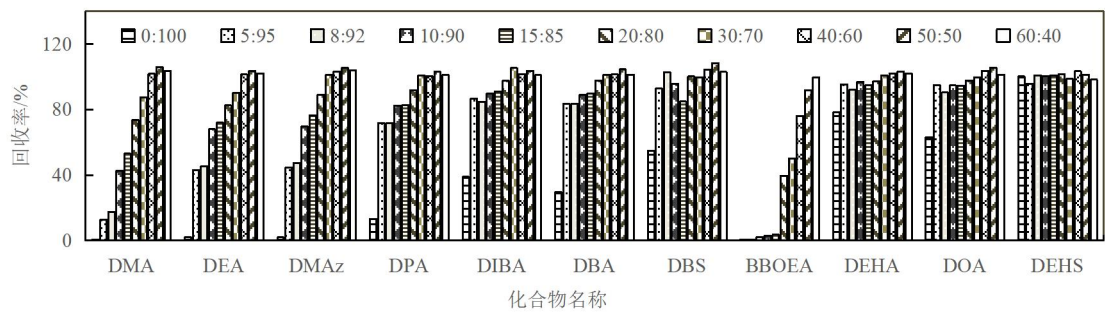
图 5.6.1-12 不同洗脱溶剂对 HLB 柱固相萃取加标测定结果的影响

为了考察不同品牌、不同批次固相萃取柱的萃取稳定性，编制组选取了市场上常见的 4 个品牌的 C_{18} 柱（品牌 1：CNW、品牌 2：岛津、品牌 3：迪马、品牌 4：热电）和 2 个品牌的 HLB 柱（品牌 1：Waters Oasis、品牌 2：CNW）以及不同批次的 C_{18} 柱（品牌 1：CNW）和 HLB 柱（品牌 2：CNW），具体参数见表 5.6.1-2。分别用 10 mL 0+100、5+95、8+92、10+90、15+85、20+80、30+70、40+60、50+60、60+40 的二氯甲烷/正己烷混合溶液洗脱，回收率结果如下图 5.6.1-13~5.6.1-18。

表 5.6.1-2 固相萃取柱信息

类型-序号	品牌	型号	平均粒径 / μm	平均孔径 / 10^{-10}m	比表面积 / m^2/g	总孔体积 / cm^3/g	碳载量 /%
C_{18} -1	品牌 1	CNWBOND HC- C_{18}	62	47	143	0.4	19.1
C_{18} -2	品牌 2	WondaSep C_{18}	51	55	521	0.7	19

类型-序号	品牌	型号	平均粒径/ μm	平均孔径/ 10^{-10}m	比表面积/ m^2/g	总孔体积/ cm^3/g	碳载量/%
C ₁₈ -3	品牌 3	ProElut™ C ₁₈ (sealed)	40-75	60	500	—	17.2
C ₁₈ -4	品牌 3	ProElut™ C ₁₈ -U (unsealed)	40-75	60	500	—	17
C ₁₈ -5	品牌 4	HperSep C ₁₈	—	60	496	0.75	21.15
HLB-1	品牌 1	Oasis® HLB	54.6	84	793	1.31	—
HLB-2	品牌 2	Poly-Sery HLB Pro	60	180	710	—	—



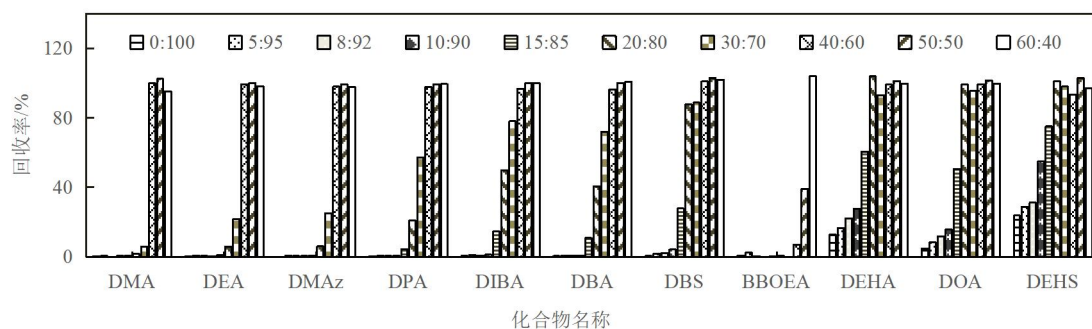


图 5.6.1-16 不同配比二氯甲烷/正己烷对 C₁₈固相萃取柱-品牌 4 的洗脱回收率比较

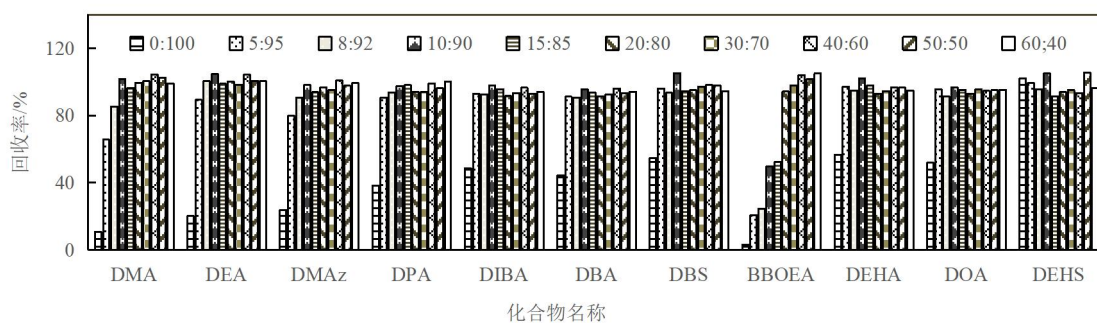


图 5.6.1-17 不同体积比的二氯甲烷/正己烷对 HLB-品牌 1 回收率

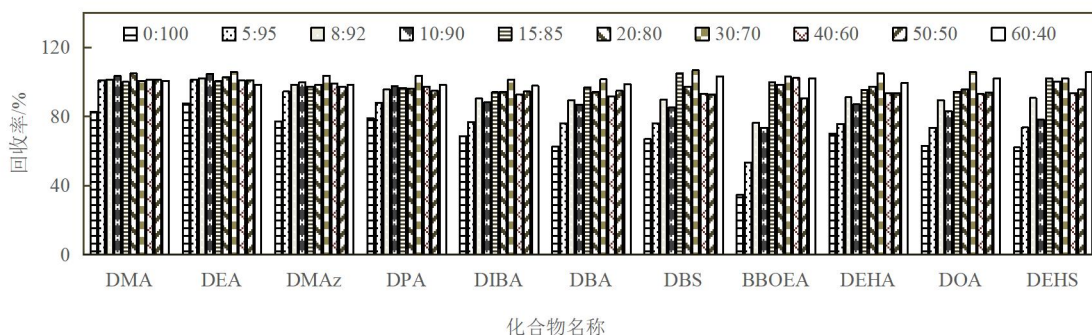


图 5.6.1-18 不同体积比的二氯甲烷/正己烷对 HLB-品牌 2 回收率

由上面图 5.6.1-13~18 可见，不同品牌的 SPE 柱对目标物的吸附能力，相同配比洗脱溶剂对不同品牌 SPE 柱的洗脱能力差异均较大。C₁₈-2 除 BBOEA 在 DCM 低于 8% 时萃取回收率低于 80%，其他化合物和 C₁₈-3 中所有化合物仅使用 HEX 就能达到 90%~110% 的回收率，而 C₁₈-1 需要提高 DCM 体积分数到大于 50%，C₁₈-5 则需要提高 DCM 体积分数高于 60% 才能达到相似的回收率；HLB-1 在 DCM 体积分数 ≥ 20% 时，11 种目标物回收率高于 90%，HLB-2 在 DCM 体积分数 ≥ 15% 时，11 种目标物回收率高于 90%。对于 D/H 混合洗脱溶剂，提高 DCM 的比例可提高洗脱效率，但由于 DCM 对于极性化合物的洗脱能力较 HEX 强，与目标物一同吸附在 C₁₈ 填料上的部分干扰物也可能被洗脱下来，因此应在满足回收率的条件下尽可能降低 DCM 的比例。对于 HLB 类型的 SPE 柱，纯 HEX 洗脱差异最大，除 BBOEA 外，DCM 含量越高，差异相对越小，超过 20% 两者洗脱回收率差异不再明显。因此，在使用时，实验室需要测定各自采用的 SPE 柱的洗脱曲线，以确定最佳的洗脱溶剂比例。

硅胶基质表面残余的硅羟基与极性化合物存在极性相互作用，因而增强了对极性化合物的保留，适用于极性和非极性化合物的萃取。本研究对比了 C₁₈-品牌 3 柱封端与否对萃取及洗脱回收率的影响，C₁₈-3 封端 SPE 柱仅用 HEX 时回收率已达 90%~110%，因此选择了 10 mL 体积比分别为 0:100、5:95、8:92 和 10:100 的二氯甲烷/正己烷（D/H）混合洗脱溶液进行对比，回收率测定结果见图 4。由测定结果可见，同一品牌 SPE 柱未封端与封端技术对萃取回收率影响明显，且对不同化合物影响大小不同，经过封端的 SPE 柱所有目标物回收率均在 90%~110%之间；未经封端的萃取柱只有在 DCM 体积分数高于 8%时，DEHA、DOA 和 DEHS 的回收率才有可能高于 80%，其余化合物均低于 80%，说明 C₁₈ 柱表面残留的硅羟基对除 DEHA、DOA 和 DEHS 保留稍弱外，对其余 8 种 ADEs 的保留都较强，BBOEA 最强，且随相对分子质量减小保留呈增强趋势。进一步测试了使用体积比 50:50 的 D/H 洗脱时，DMA 回收率增加到 73.8%，BBOEA 增加到 22.3%，其余 9 种化合物回收率在 90%~110%之间；使用纯的 DCM 洗脱时，所有目标物回收率均在 90%~110%之间。说明未封端色谱柱对 ADEs 的保留过强，需较高比例的 DCM 才能将目标物洗脱下来。回收率测定结果见下图 5.6.1-19。

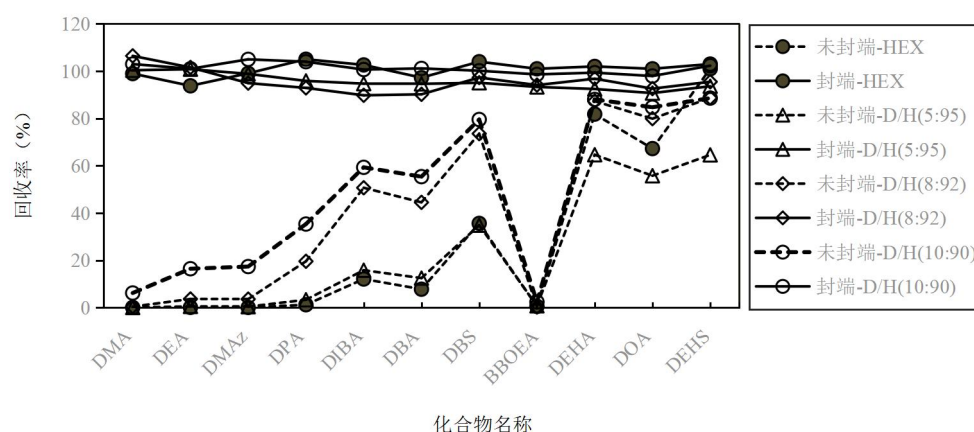
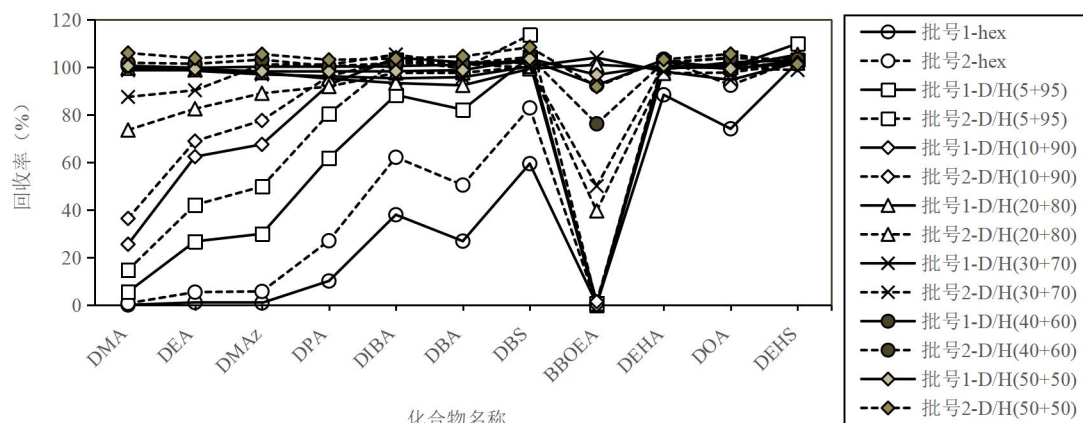


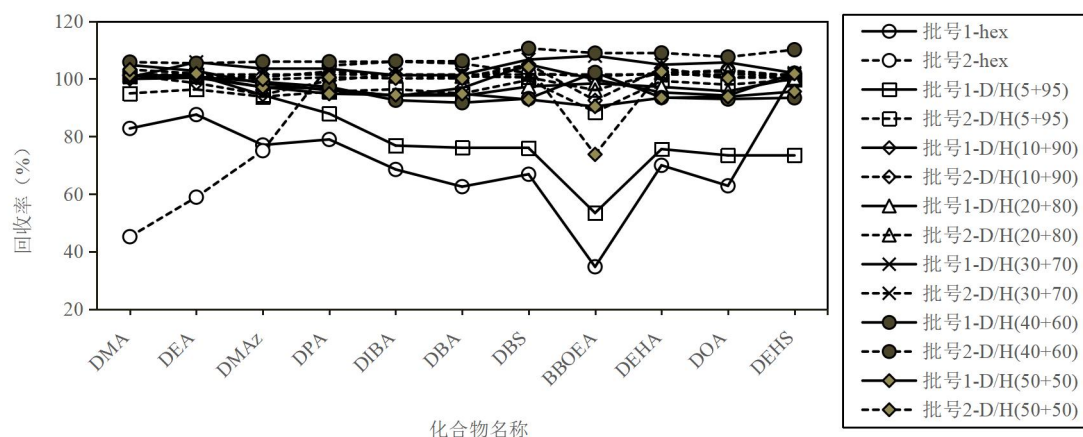
图 5.6.1-19 C₁₈ 固相萃取柱封端与否对回收率的影响

由上图可见，同一品牌固相萃取柱未封端与封端技术对萃取回收率影响明显，且对不同化合物影响大小不同。

本研究对比了 C₁₈ 柱-品牌 1 和 HLB 柱-品牌 2 的不同批号萃取柱的稳定性，回收率测定结果见图 5.6.1-20。由测定结果可见，同一品牌 SPE 柱不同批号产品对萃取回收率影响也有明显不同，且对不同化合物影响大小也不同，但大部分化合物除 BBOEA 及 HLB 柱 2 个批号间 HEX 洗脱差异较大外，其他溶剂配比洗脱趋势也类似。



(a) C₁₈-品牌 1



(b) HLB-品牌 2

图 5.6.1-20 C₁₈和 HLB 固相萃取柱同一品牌不同批号回收率的影响

由上图可见，同一品牌固相萃取柱不同批次产品对萃取回收率影响也有明显不同，且对不同化合物影响大小也不同。

综上分析测定结果可见，对于 C₁₈ 固相萃取柱，不同品牌，不同批次，不同的封端技术对萃取结果可能产生比较大的影响，对于二氯甲烷/正己烷混合洗脱溶剂，提高二氯甲烷的比例可提高洗脱效率，但由于二氯甲烷对于极性化合物的洗脱能力较正己烷强，与目标物一同萃取在 C₁₈ 填料上的部分干扰物也会洗脱下来，因此应在满足回收率的条件下尽可能降低二氯甲烷的比例。对于 HLB 固相萃取柱，编制组经实验发现与 C₁₈ 柱相似的结果。

因此，使用时，实验室需要测定各自采用的 C₁₈ 固相萃取的洗脱曲线，考察目标物回收率是否能满足要求。

编制组又进一步优化了洗脱溶剂的洗脱体积，对比了品牌 1、品牌 2 和品牌 3 使用二氯甲烷/正己烷（50+50）混合溶液，5 mL、8 mL 和 10 mL 分别作为洗脱溶剂体积各进行 6 次平行测定，结果发现 3 组洗脱体积下，11 种目标物的回收率未见明显差异，因此最终确定洗脱体积定为 5 mL。

(3) 淋洗溶剂的选择

正己烷（HEX）属非极性溶剂，一般作为 SPE 的淋洗溶剂以去除非极性干扰物。图 5.6.1-21 是用正己烷洗脱不同已完成加标样品萃取的 SPE 柱获得的回收率。由测试结果可

见，同一类型不同品牌的 SPE 柱对不同目标物的吸附能力差异非常大，不同种类填料对不同化合物的吸附差异也较大。C₁₈柱-品牌 3 对 11 种目标物的回收率在 90%~110%之间，C₁₈柱-品牌 2 除 BBOEA 外与品牌 3 有类似的回收率；而品牌 4 的回收率均不足 40%，甚至大部分目标物回收率低于 5%；品牌 1 的 C₁₈柱只有 DEHS 回收率高于 90%；2 种 HLB 柱只有品牌 2 的 DMA、DEA 和 DMAz 回收率稍低，其他化合物高于 90%外，另外 2 个品牌的 SPE 柱大部分化合物回收率低于 90%。说明不同类型填料及同一类型不同品牌的填料对不同目标物的吸附能力可能不同，C₁₈柱和 HLB 柱均不推荐使用正己烷作为淋洗溶剂，以防止部分甚至全部目标物损失。

HLB-品牌 2 的 2 个批号之间回收率差异大的原因经与生产商家沟通，2 个批号产品购买时间相差较长（大于 1 年），中间生产工艺稍有调整，造成填料结构稍有差异。再次购买该品牌型号另一批号 HLB 柱（即批号 3）（与批号 2 生产工艺相同），测定结果与批号 2 化合物回收曲线类似，两者相差未超过 10%。

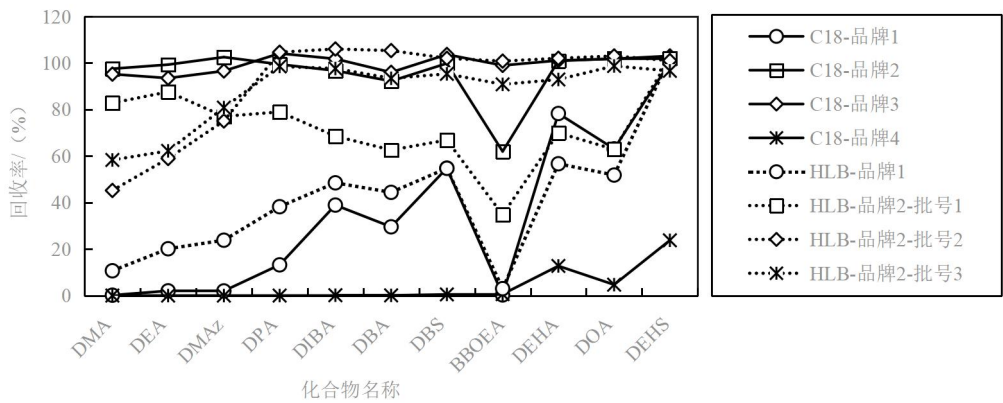


图 5.6.1-21 不同 SPE 柱用正己烷洗脱 11 种 ADEs 加标回收率

（4）水样 pH 的影响

为确定水样 pH 值对固相萃取柱富集效率的影响，使用 C₁₈固相萃取柱对 pH 值分别为 2, 7, 8, 9, 10, 12 的空白加标水样进行分析，加标量为 100 μg，定容体积为 10 mL，平行测定 5 次，计算不同 pH 下提取各目标物的回收率，结果如图 5.6.1-22 所示。

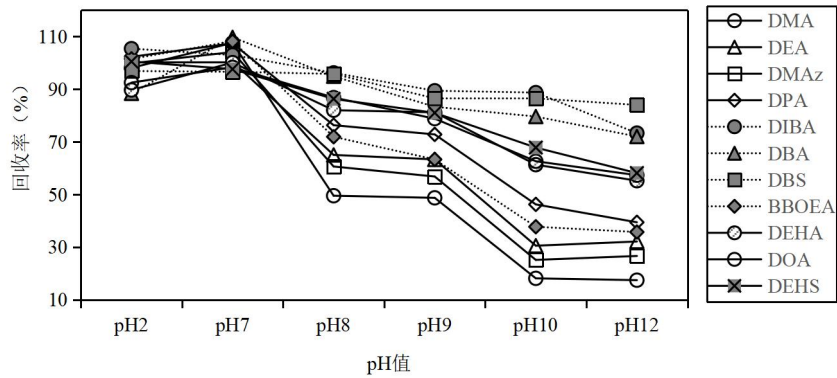


图 5.6.1-22 不同 pH 空白加标水样各目标物加标回收测定结果

实验显示，当 pH 值在 2~7 时，萃取效率最高并且稳定，11 种脂肪族二元酸酯类的回收率范围为 92.5%~108%，相对标准偏差≤20%。pH 值≥8 时，随着 pH 值增大，11 种目标物的加标回收率均有所下降，尤其是 DMA、DEA、DMAz、DPA 等沸点较低的化合物下降幅度较大。常用 C₁₈ 柱最佳 pH 值范围一般为 2~10，考虑到样品保存 pH 值为 5~7，因此，建议固相萃取水样的 pH 值为 5~7。

(5) 穿透量和穿透体积

穿透量实验：使用 500 mg 和 1000 mg 填料的固相萃取柱（品牌 4），分别萃取 10 mL 空白加标样品，11 种目标物加标量分别为 100 μg、200 μg、300 μg、400 μg、500 μg、1000 μg，以评价无基质干扰的情况下填料对目标物的最大吸附量。结果发现 500 mg 和 1000 mg 两种规格的填料，在 100 μg~1000 μg 加标量的回收率均在 90%~110% 范围内，说明在添加量≤1000 μg 上样量范围内均未穿透。两种规格的固相萃取柱 11 种目标均可满足实际样品的分析要求。测定结果见下图 5.6.1-23。

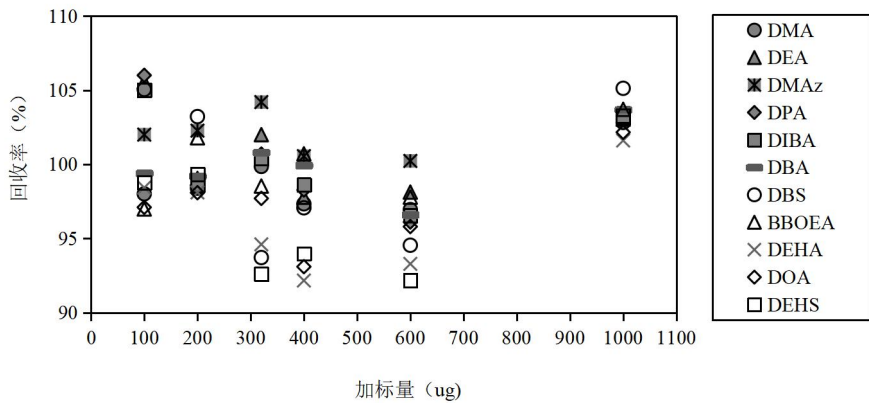


图 5.6.1-23 固相萃取填料吸附量穿透实验

穿透体积实验：使用品牌 4 固相萃取柱，将 11 种脂肪族二元酸酯类化合物空白加标量为 100 μg 的不同体积溶液，包括 50 mL、100 mL、200 mL、300 mL、400 mL、500 mL、1000 mL，分别使用 500 mg 和 1000 mg C₁₈ 填料固相萃取柱富集，洗脱后定容至 10 mL 测定，结果如图 5.6.1-24 所示，当上样体积在 50mL~1000 mL 范围内，DMA、DEA、DMAz、DPA、DIBA、DBA、DBS、BBOEA 8 种目标物对于两种规格的固相萃取柱，回收率均无显著差异，说明上样量在 50 mL~1000 mL 范围内的范围内不会对目标物造成损失，但 DEHA、DOA 和 DEHS 随着上样体积的增加，回收率显著下降，在超过 200 mL 时回收率低于 80%，因此 DEHA、DOA 和 DEHS 两种规格 C₁₈ 填料固相萃取柱的最大穿透体积均为 200 mL。

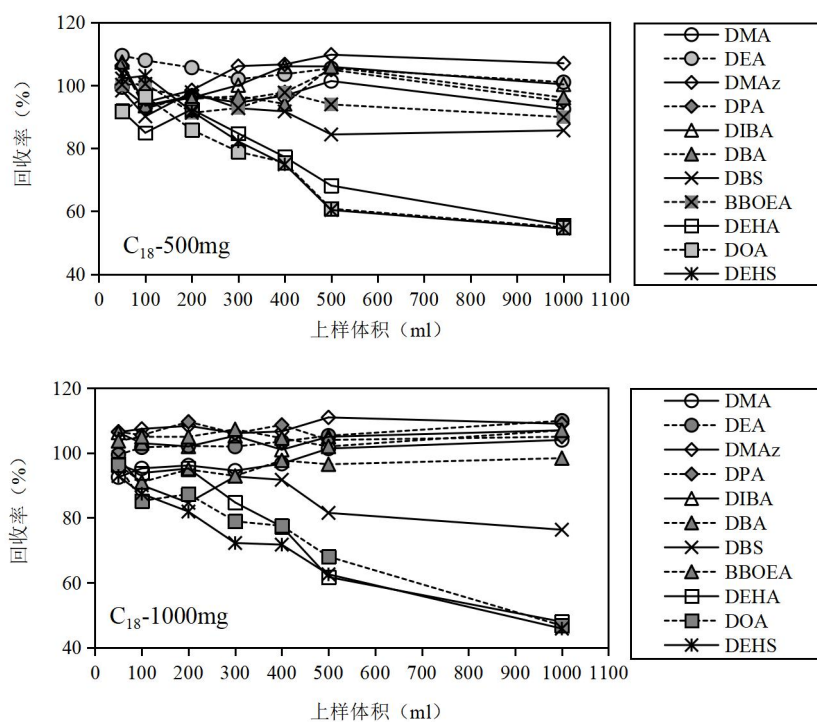


图 5.6.1-24 C₁₈ 固相萃取填料穿透体积实验

品牌 1 和品牌 3 的穿透体积, 结果如图 5.6.1-25、26 所示。

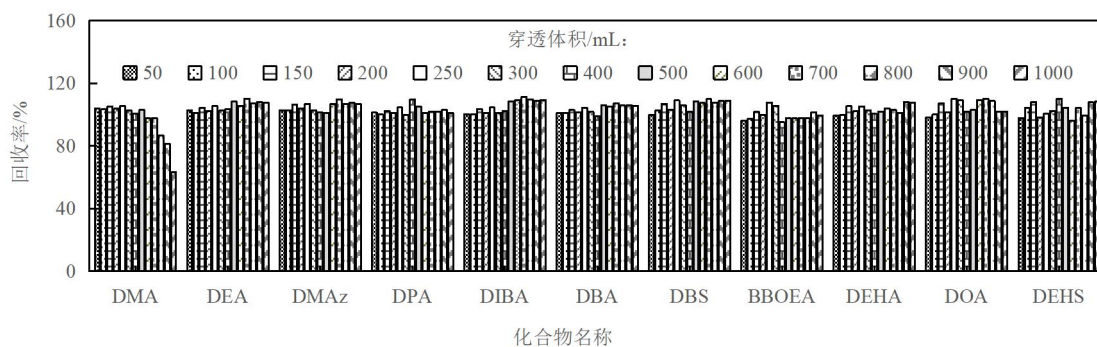


图 5.6.1-25 品牌 1 C₁₈ 固相萃取填料穿透体积实验

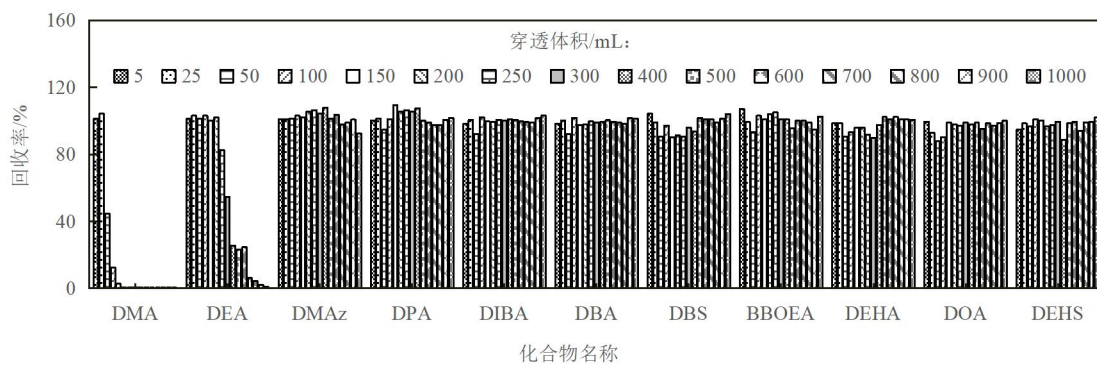


图 5.6.1-26 品牌 3 C₁₈ 固相萃取填料穿透体积实验

由测定结果可见，对品牌 1 固相萃取柱，只有 DMA 在上样体积超过 700 mL 时回收率大幅下降，其他化合物回收率未见明显差异，因此 DMA 的穿透体积为 700 mL，其他化合物穿透体积均可达到 1000 mL。而品牌 3DMA 的穿透体积只有 25 mL，DEA 的穿透体积为 200 mL，其余化合物穿透体积均可达到 1000 mL。因此不同品牌 C₁₈ 固相萃取柱对不同化合物的穿透体积可能不同，但大部分品牌都可到 200 mL，因此选择 200 mL 上样量是合理可行的。在使用时，实验室需要测定各自采用的 C₁₈ 固相萃取的穿透体积是否能满足 200 mL 的要求。

编制组通过对地表水、地下水、近岸海水、生活污水和工业废水进行实际样品分析，实验过程中发现部分水样存在样品中颗粒物堵塞固相萃取柱现象，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，工作效率低下，甚至 200 mL 样品不能全部通过固相萃取柱，而颗粒物对目标物有不同程度的吸附，不能通过过滤的方式去除颗粒物后再固相萃取，因此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。

(5) 上样速率等其他条件优化

本实验为考察固相萃取柱在不同流速下的吸附能力，对比了上样速度分别为 3 mL/min、5 mL/min、10 mL/min、15 mL/min、20 mL/min，洗脱速度为 1 mL/min~2 mL/min 的 200 mL 空白加标水样回收率，结果如表 5.6.1-3。

表 5.6.1-3 不同上样速度对回收率的影响

上样速度	DMA	DEA	DMAz	DPA	DIBA	DBA	DBS	BBOEA	DEHA	DOA	DBS
3 mL/min	93.7	97.4	99.4	97.9	100	101	103	106	99.9	97.1	96.3
5 mL/min	96.4	92.4	99.1	93.6	98.6	101	101	101	104	96.3	90.7
10 mL/min	90.6	88.4	91.3	90.8	87.9	93.6	93.5	88.3	83.6	82.2	87.7
15 mL/min	86.3	78.2	81.8	83.8	76.7	73.5	83.1	87.6	70.7	75.2	69.9
20 mL/min	70.5	68.2	66.6	60.7	67.0	72.3	61.7	52.7	50.7	59.6	53.5

结果表明 3 mL/min~10 mL/min 上样流速的回收率变化较小，在 80%~110%之间，流速越大回收率越低，流速为 10 mL/min 时所有目标物回收率均能高于 80%，流速高于 10 mL/min 时部分化合物回收率低于 80%；速率低于 5.0 mL/min 时对回收率的提高影响不大，降低吸附流速，则会增加处理时间。由此，选择上样速度为 5 mL/min~10 mL/min。

(6) 膜式固相萃取条件优化

在固相萃取柱优化条件的基础上，结合膜式固相萃取仪的操作规程以及该仪器萃取半挥发性有机物参考条件，固相萃取膜片采用 $D=47$ mm，采用与柱萃取相同的样品 pH 值，模拟样品为实验用水 200 mL，加标量为 50.0 μ g。

固相萃取样品净化步骤如下：

活化：二氯甲烷 10 mL，浸泡 2 min；甲醇 10 mL，浸泡 2 min；水 10 mL，浸泡 1 min；

上样：速度 50 mL/min~70 mL/min；

洗脱：洗脱溶剂 10 mL，浸泡 2 min，洗脱速度 40 mL/min，干燥 30 s；

收集浓缩：10 mL 洗脱液浓缩至约 1 mL，转换溶剂为正己烷，用正己烷定容至 1 mL，加入内标物待分析。分别对比了二氯甲烷、正己烷、二氯甲烷/正己烷（1+1）的洗脱效率，每个溶剂测定 3 次。不同洗脱溶剂测定结果如表 5.6.1-4。

表 5.6.1-4 不同洗脱溶剂对固相萃取膜洗脱效率的影响 单位：%

洗脱溶剂	DMA	DEA	DMAz	DPA	DIBA	DBA	DBS	BBOEA	DEHA	DOA	DBS
DCM	96.6	99.5	91.0	98.1	86.0	108	83.5	98.7	77.6	84.9	77.5
HEX	83.0	73.4	68.0	63.3	61.0	60.5	50.9	46.0	60.3	48.5	52.0
DCM/HEX 1+1	96.7	93.8	94.3	97.9	96.5	91.0	93.7	91.9	93.7	94.5	92.3

由上表可见，二氯甲烷对 DEHA 和 DBS 洗脱效率较低，其他化合物回收率在 80%~110%之间；正己烷只有 DMA 回收率在 80%以上，其他化合物回收率均低于 80%；DCM/HEX（1+1）回收率最好，11 种目标物回收率均在 90%~110%之间，故选择 DCM/HEX（1+1）作为洗脱溶剂。

不同品牌的固相萃取膜对 11 种目标物的萃取回收率以及穿透体积可能不同，使用时需要测定洗脱曲线和确定穿透体积是否能满足测定要求。

(7) 结论

移取 5 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶液（1+1）浸泡 2 min 并清洗固相萃取柱（5.3.22）或固相萃取膜（5.3.23）；再用 5 mL 甲醇浸泡 2 min 预湿润固相萃取柱/膜，最后用 5 mL 实验用水冲洗萃取柱/膜，活化时，不要让甲醇和水流干（液面不低于吸附剂顶部），保证萃取柱/膜处于湿润和活化状态备用。取水样 200 mL，用盐酸或氢氧化钠溶液调整水样 pH 值 5~7，加入 10.0 µg 替代物使用液，混匀，固相萃取柱以 5 mL/min~10 mL/min 的流速进行富集，或用固相萃取膜以约 50 mL/min 的流速进行富集。待样品完全通过固相萃取填料后，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（1+1），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。

由于水样中的悬浮物容易堵塞固相萃取柱/膜，宜选用液液萃取法处理悬浮物含量高的水样。

5.6.1.3 样品的浓缩

在浓缩过程中，浓缩温度对于样品测定结果也可能存在影响。760 mmHg 下溶剂正己烷沸点 68.74 °C，二氯甲烷沸点 39.75 °C，乙酸乙酯沸点 76.5 °C~77.5 °C，而 11 种脂肪族二元酸酯类化合物沸点 109 °C~436 °C。编制组考察浓缩温度分别为 25 °C、30 °C、35 °C 和 40 °C 下，旋转蒸发和氮吹两种浓缩方式对实验结果影响情况。实验方式为：分别将 200 mL 二氯甲烷、正己烷和乙酸乙酯溶剂进行浓缩测定溶剂空白；向 200 mL 3 种溶剂中各加入 20 µg 11 种脂肪族二元酸酯目标物，浓缩定容到 1.00 mL，各测定 5 个平行样，结果见表 5.6.1-5 所示。

表 5.6.1-5 不同浓缩方式二氯甲烷和正己烷中 11 种目标物测定结果

浓缩方式	浓缩温度	二氯甲烷				正己烷				乙酸乙酯			
		试剂空白	加标测定均值 (μg)	加标回收率均值 (%)	RSD (%)	试剂空白	加标测定均值 (μg)	加标回收率均值 (%)	RSD (%)	试剂空白	加标测定均值 (μg)	加标回收率均值 (%)	RSD (%)
氮吹	25 °C	ND	18.6	93.1	4.3	ND	17.8	88.8	3.2	ND	19.9	99.7	3.1
	30 °C	ND	19.5	97.5	1.8	ND	19.8	99.1	2.5	ND	20.0	100	2.2
	35 °C	ND	19.7	98.7	3.2	ND	18.4	96.2	2.2	ND	19.9	99.5	2.5
	40 °C	ND	19.2	95.8	4.1	ND	19.5	97.6	3.1	ND	20.3	101	2.5
	50 °C	ND	17.1	85.5	4.6	ND	17.2	85.9	3.5	ND	19.6	97.8	2.9
旋转蒸发	25 °C	ND	19.7	98.5	3.7	ND	19.4	96.9	2.3	ND	19.3	96.4	3.3
	30 °C	ND	20.4	102	3.1	ND	20.2	101	2.5	ND	19.3	96.5	2.2
	35 °C	ND	19.3	96.5	2.5	ND	19.9	99.6	1.9	ND	19.0	94.9	2.3
	40 °C	ND	19.2	95.8	2.8	ND	20.4	102	1.6	ND	18.1	90.4	3.2
	50 °C	ND	16.8	83.8	3.2	ND	18.0	90.2	2.3	ND	18.9	94.4	3.7

实验结果显示：二氯甲烷、正己烷和乙酸乙酯空白试剂浓缩后均未检出目标物；三种溶剂在 30 °C、35 °C 和 40 °C 无论氮吹还是旋转蒸发，回收率均较高，在 90%~110% 之间，相对标准偏差均低于 5%，但乙酸乙酯由于沸点较高，浓缩速度较慢；高于 40 °C 二氯甲烷和正己烷回收率有所下降，但均高于 80%，因此考虑到工作效率，当溶剂体系为二氯甲烷和正己烷时，浓缩温度可在 35 °C~40 °C 之间；含有乙酸乙酯的溶剂在 50 °C 浓缩回收率均大于 95%，因此浓缩温度可以适当提高到 50 °C。氮吹和旋转蒸发均可作为 11 种脂肪族二元酸酯类目标物的浓缩方式。

5.6.1.4 样品的净化

背景复杂的地表水、工业废水等样品中可能存在腐殖质、黄腐酸、色素、蜡质等有机物质，干扰目标物测定并可污染气相色谱-质谱仪，因此需要采取一定的净化方法减少或去除干扰物质。

常用的净化柱有 Florisil®、硅胶、氧化铝等，主要用于弱极性至非极性化合物，如多氯联苯、多环芳烃等。净化原理为通过吸附极性化合物、弱吸附或不吸附弱极性至非极性化合物而达到净化目的。Florisil® 已被用于净化农药残留和其他氯化烃类化合物、从烃类化合物中分离含氮化合物、从脂肪烃-芳香烃混合物中分离芳香化合物、以及用于脂肪、油和蜡分离，对于类固醇、酯、酮、甘油酯、碱毒碱和某些碳水化合物的分离效果良好。硅胶可用于五氟苯基溴化物衍生酚、氯有机农药和多氯联苯（PCB）的净化，还可以使 PCB 与大多数单组分氯有机农药的分离。氧化铝分为中性（pH 值 6-8）、酸性（pH 值 4-5）和碱性（pH 值 9-10），中氧化铝可用于分离醛、酮、醌、酯、内酯和糖苷。

EPA 506-1 和 EPA 525.2 方法指出一般水样不需要净化，如果要净化，EPA 506-1-1995 采用弗罗里硅土柱或氧化铝柱净化，EPA 525.2-1995 采用 C₁₈ 固相萃取净化。参考与 ADEs 性质类似的邻苯二甲酸酯类等半挥发性有机物净化方法，如 EPA 506 和 EPA 606 采用弗罗里硅土/氧化铝小柱净化；EPA8270E 和 8061a 用弗罗里硅土/氧化铝小柱净化或 GPC 净化；ISO 18856-2005 废水用氧化铝小柱净化；HJ 867-2017 和 HJ 869-2017 标准参照 EPA 3620C 方法，采用弗洛里硅土净化；HJ 834-2017 采用弗罗里硅藻土层析柱净化样品。经比较分析，选择弗罗里硅土柱、硅胶柱和氧化铝柱分别作为净化柱进行净化试验，选择市场常用 1000 mg/6 mL 规格。具体方法为：需净化的萃取液浓缩转换溶剂为正己烷，用 5 mL 正己烷浸润净化柱 5 min，冲洗活化净化柱，弃去流出液，保持液面稍高于柱床，将浓缩液转移至柱内，打开控制阀，使浓缩液以 2 mL/min~3 mL/min 速度流过净化柱，用 1 mL 正己烷洗涤样品瓶 2 次，并转移至柱内，收集流出液。在溶剂流干之前，关闭控制阀。为验证洗脱溶剂的洗脱效率，试剂加标方式为采用向 2 mL 正己烷中加入 50 µg 11 种目标物的模拟萃取液，分别用 10 mL 不同比例的二氯甲烷/正己烷、丙酮/正己烷和乙酸乙酯/正己烷混合溶液洗脱，接收洗脱液，定容至 1.0 mL，加入适量内标使用液，测定弗洛里硅土柱、硅胶柱和氧化铝柱的洗脱回收率。

为了验证不同净化柱净化效果的稳定性，编制组选择了市场上常用的 2 种弗洛里硅土柱（品牌 1：Dikma、品牌 2：CNW）、4 种硅胶柱（品牌 1：Agilent、品牌 2：Agela、品牌 3：Thermo 和品牌 4：CNW）、3 种氧化铝柱（品牌 1：Agilent、品牌 2：Agela 和品牌 3：CNW）分别验证了使用不同配比的二氯甲烷/正己烷混合溶液洗脱的正己烷加标回收率，结果见下图 5.6.1-27~35。

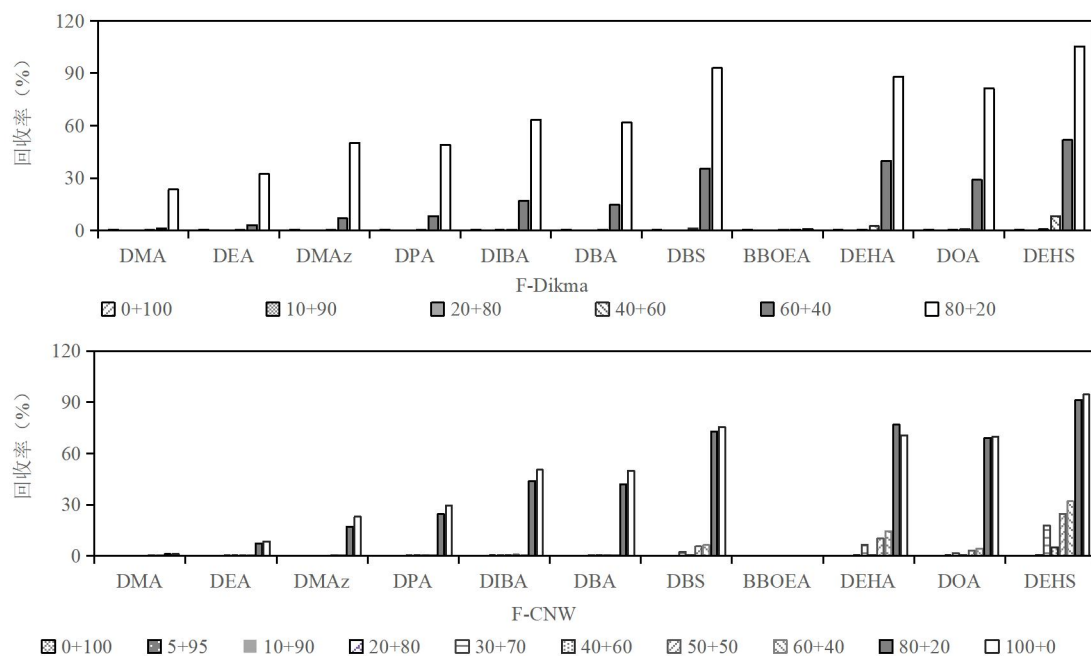


图 5.6.1-27 不同品牌弗洛里硅土净化柱不同配比二氯甲烷/正己烷洗脱效率

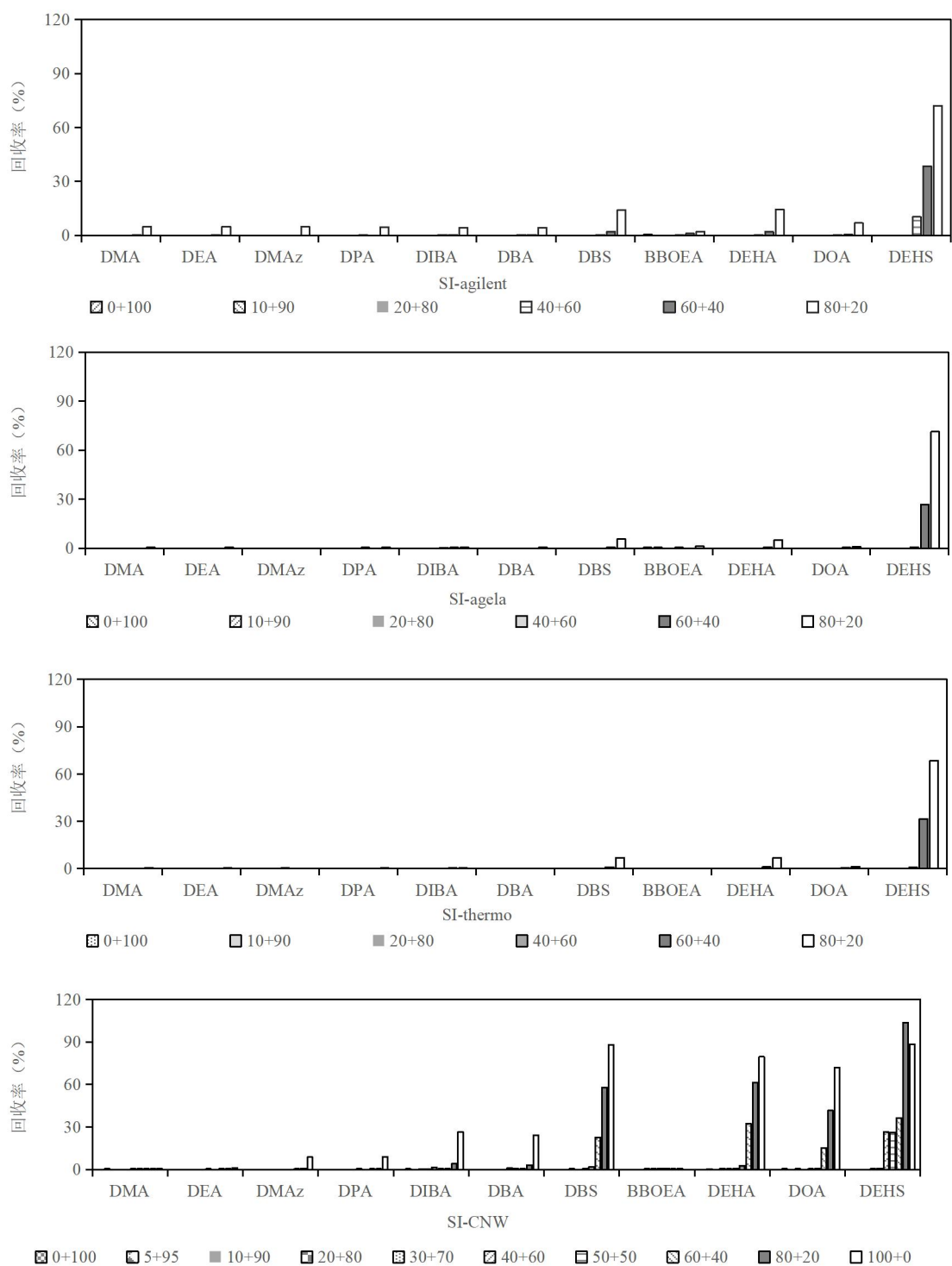


图 5.6.1-28 不同品牌硅胶净化柱不同配比二氯甲烷/正己烷洗脱效率

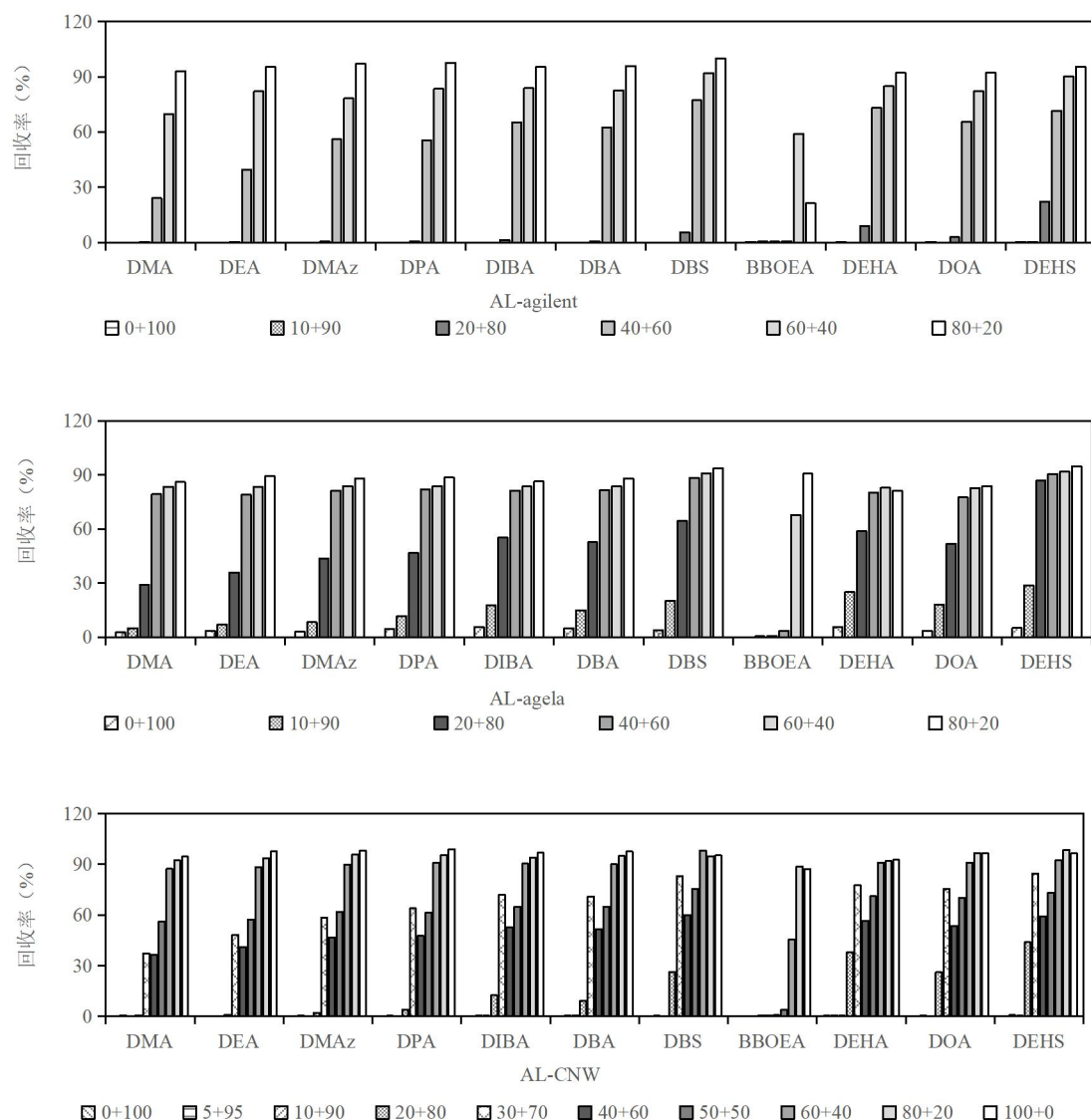


图 5.6.1-29 不同品牌氧化铝净化柱不同配比二氯甲烷/正己烷洗脱效率

由上图 5.6.1-26~5.6.1-28 可见弗洛里硅土柱和硅胶柱使用二氯甲烷/正己烷体系洗脱溶液，回收率都较低，氧化铝柱对大部分化合物需要达到 80% 以上的二氯甲烷才能达到 80% 以上的洗脱回收率，而过多的二氯甲烷也容易将更多地干扰物一同洗脱下来，因此二氯甲烷/正己烷体系洗脱溶液对三种类型的净化柱洗脱效率难以满足要求。

使用了不同配比的丙酮/正己烷对加标萃取液进行净化洗脱，结果见下图 5.6.1-29~5.6.1-31。

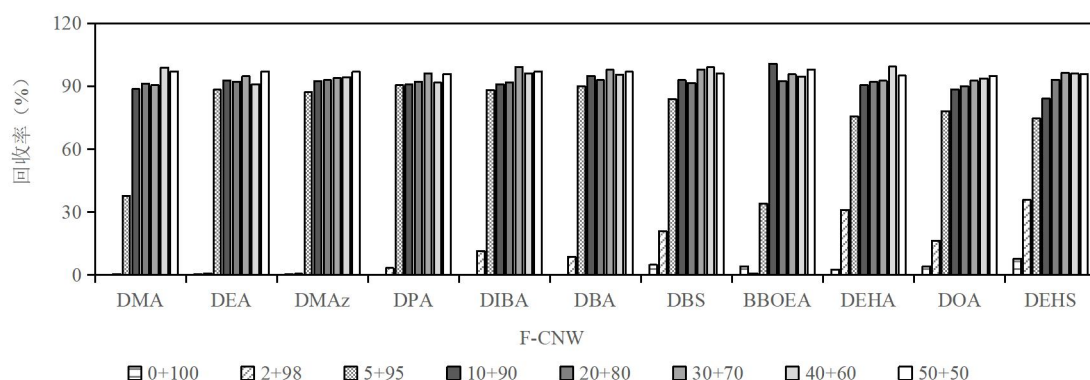
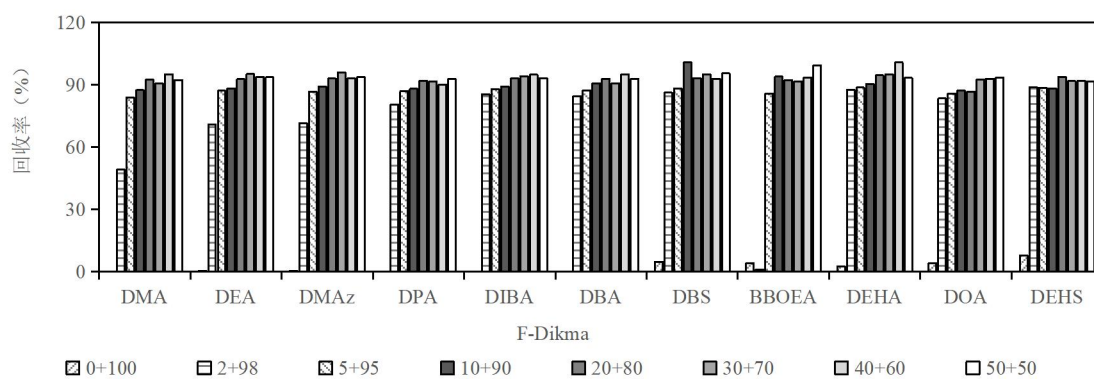
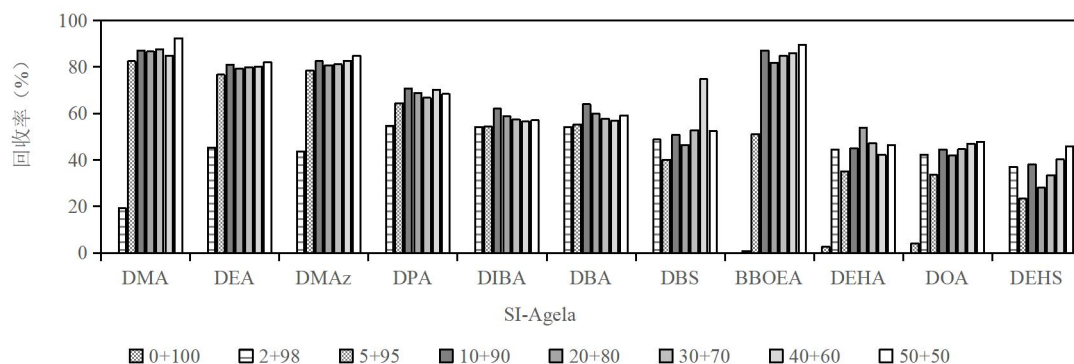
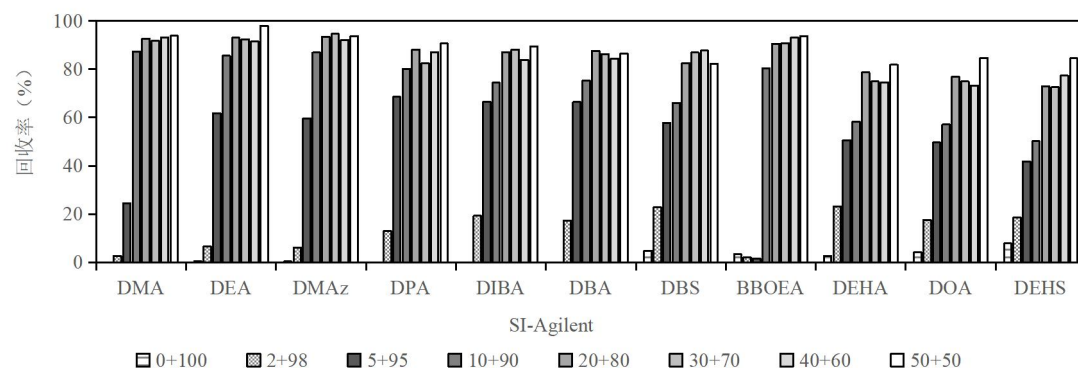


图 5.6.1-30 不同品牌弗洛里硅土净化柱不同配比丙酮/正己烷洗脱效率



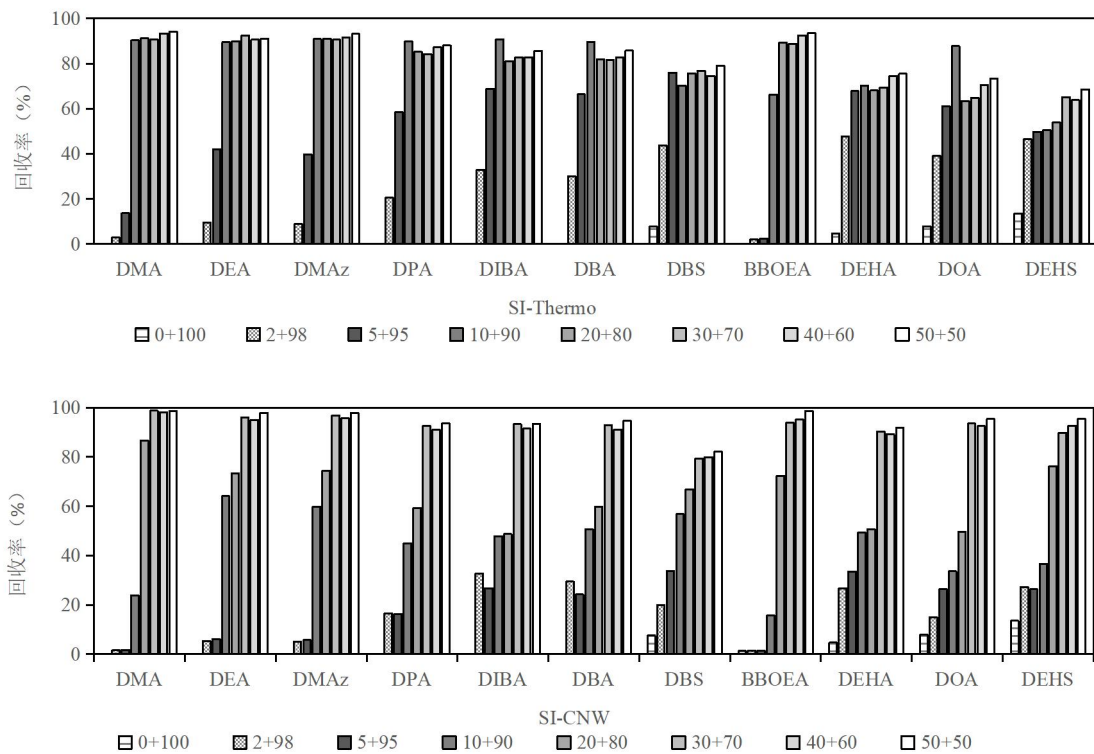
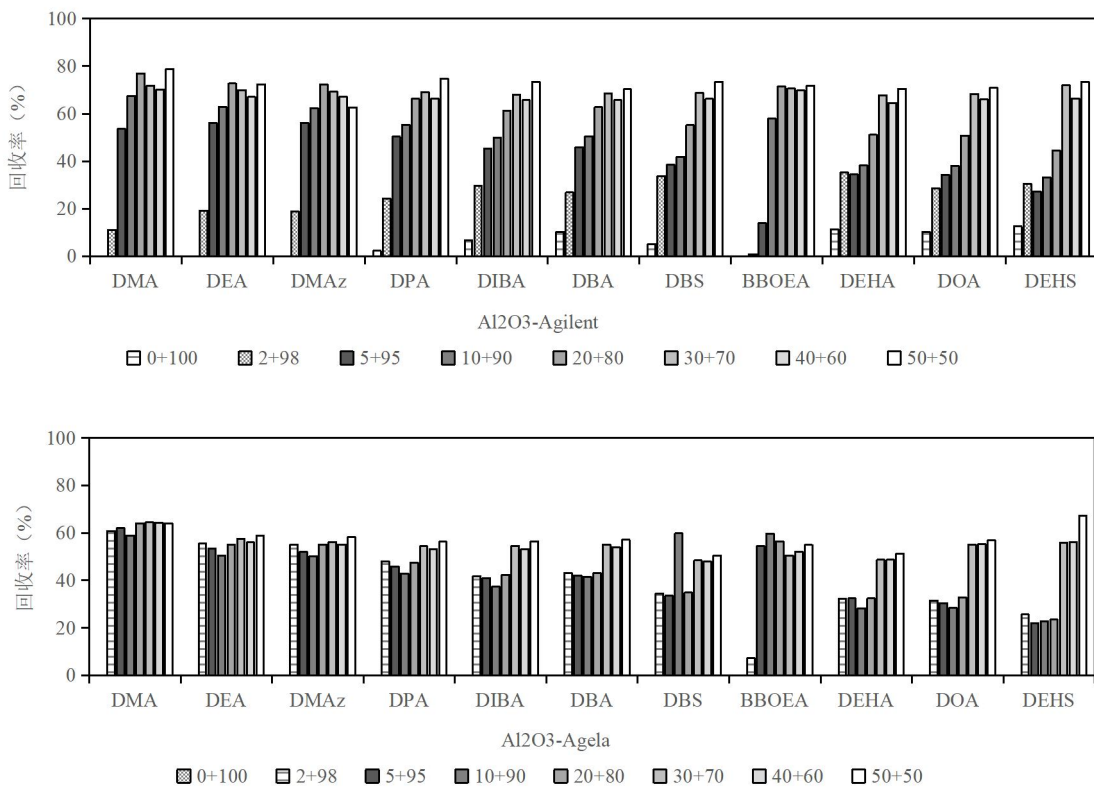


图 5.6.1-31 不同品牌硅胶净化柱不同配比丙酮/正己烷洗脱效率



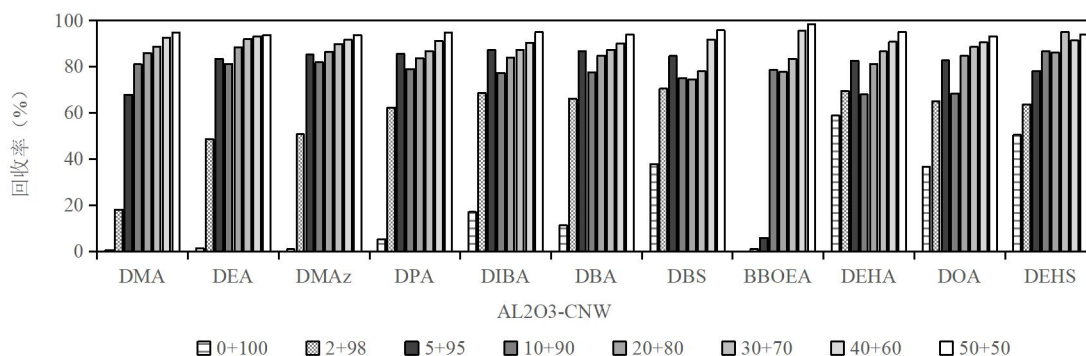


图 5.6.1-32 不同品牌氧化铝净化柱不同配比丙酮/正己烷洗脱效率

由上图 5.6.1-30~5.6.1-32 可见弗洛里硅土柱使用丙酮/正己烷体系洗脱溶液，当丙酮含量 $\geq 20\%$ 时回收率最高，均可 $>90\%$ ；硅胶柱只有品牌 4 在丙酮含量 $\geq 30\%$ 时，各目标物回收率可 $>90\%$ ，其余 3 个品牌净化柱在丙酮含量高达 50% 时，仍有部分化合物回收率低于 90%； Al_2O_3 柱只有品牌 3 在丙酮含量达到 40% 时，所有目标物才能高于 90%，其他两种净化柱回收率在丙酮含量高达 50% 时，各目标物回收率都低于 80%。丙酮对极性化合物的洗脱能力较强，高丙酮含量的洗脱溶剂，容易将更多的干扰物洗脱下来，因此丙酮/正己烷体系洗脱溶液对三种类型的净化柱洗脱效率也难以满足要求。

不同配比的乙酸乙酯/正己烷对加标萃取液进行净化洗脱，结果见下图 5.6.1-33~5.6.1-35。

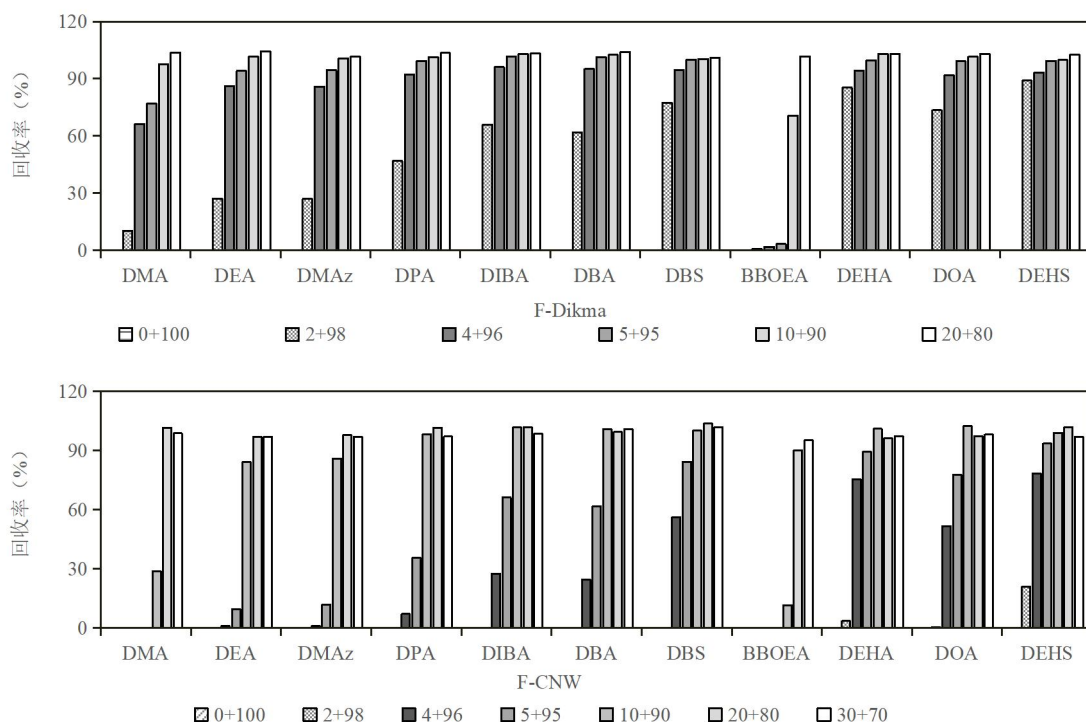


图 5.6.1-33 不同品牌弗洛里硅土净化柱不同配比乙酸乙酯/正己烷洗脱效率

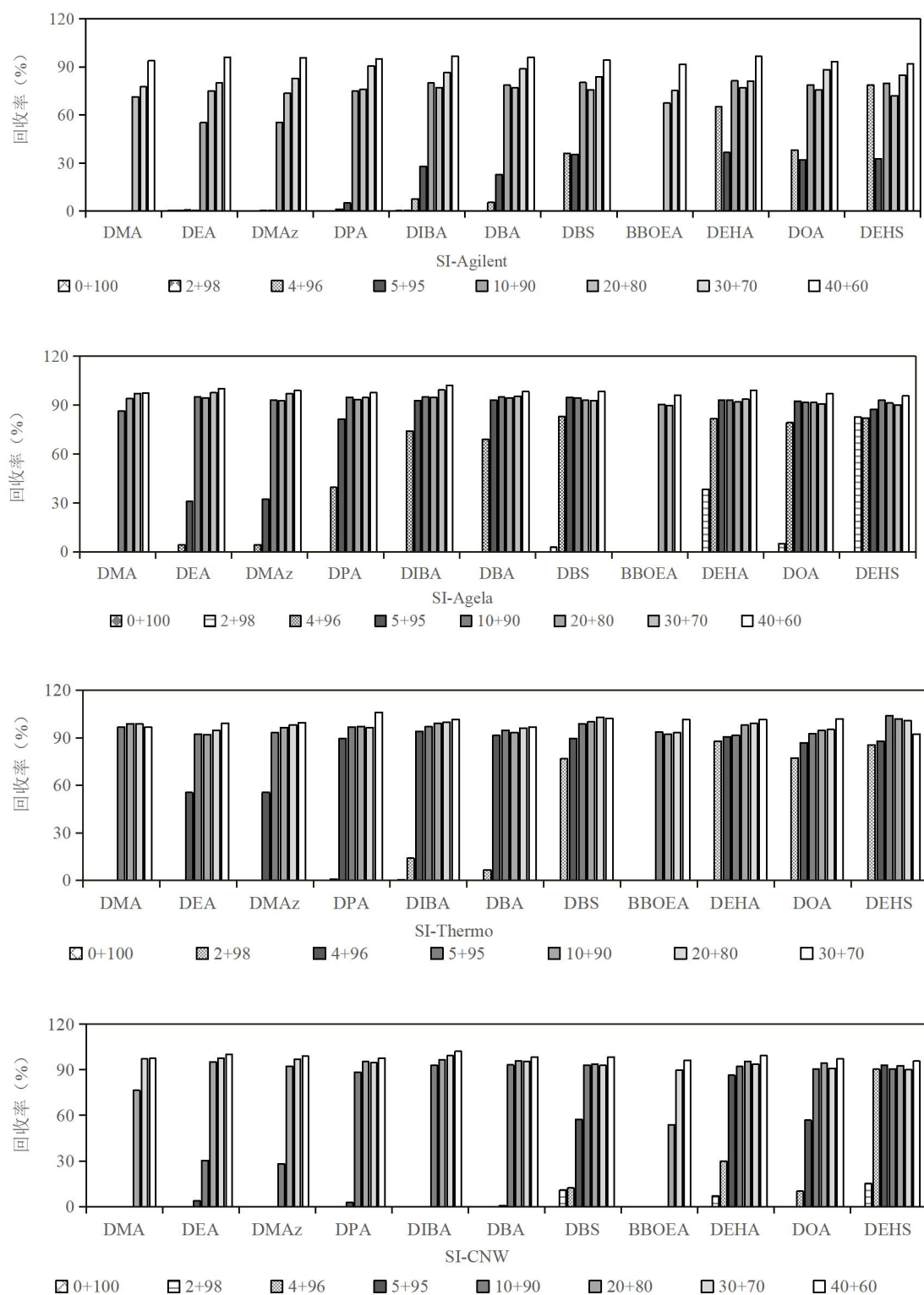


图 5.6.1-34 不同品牌硅胶净化柱不同配比乙酸乙酯/正己烷洗脱效率

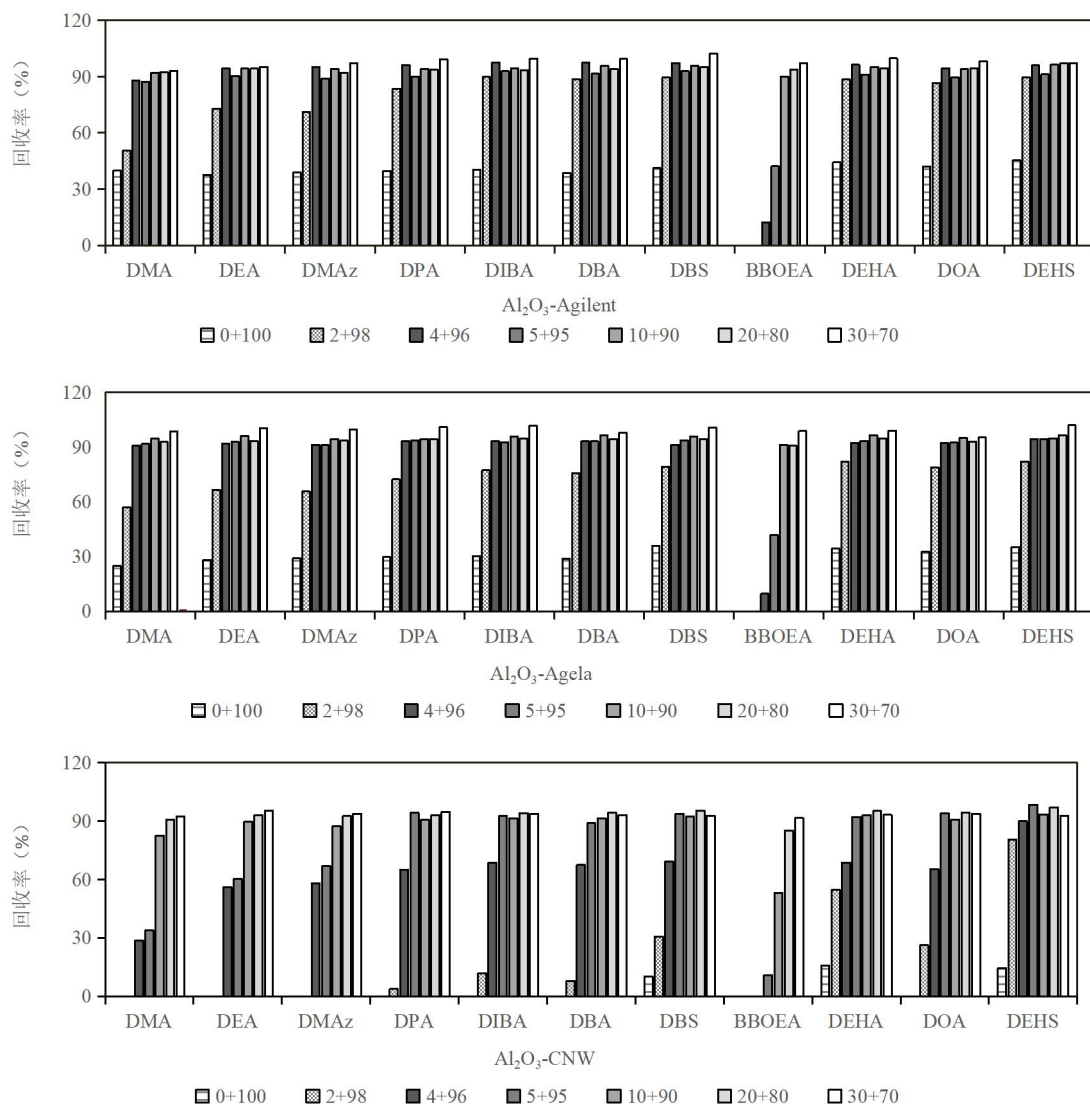


图 5.6.1-35 不同品牌氧化铝净化柱不同配比乙酸乙酯/正己烷洗脱效率

由上图 5.6.1-33~35 可见弗洛里硅土柱使用乙酸乙酯/正己烷体系洗脱溶液，当乙酸乙酯含量 $\geq 10\%$ 时，只有 BBOEA 回收率低于 80%，其他化合物均可 $>90\%$ ，当乙酸乙酯含量 $\geq 20\%$ 时，11 种目标化合物回收率均可 $>90\%$ ；硅胶柱中品牌 1 和品牌 4 在乙酸乙酯含量为 20%时，大部分化合物洗脱回收率低于 80%，如所有目标物达到回收率高于 90%，品牌 1 和品牌 4 都需要乙酸乙酯含量 $\geq 40\%$ ，品牌 2 在乙酸乙酯含量为 20%时，所有目标物洗脱回收率均高于 90%，品牌 3 在乙酸乙酯含量为 5%时，所有目标物洗脱回收率均高于 90%；氧化铝柱如所有目标物回收率都高于 90%，品牌 1、品牌 2 和品牌 3 分别需要乙酸乙酯含量高于 10%、10%和 30%。

综上对比二氯甲烷/正己烷、丙酮/正己烷、乙酸乙酯/正己烷三种体系的洗脱溶剂对弗洛里硅土、硅胶和氧化铝净化柱的洗脱效率，二氯甲烷和丙酮洗脱体系均需要较高的二氯甲烷和丙酮含量才能对部分净化柱达到 90%以上的回收率，而乙酸乙酯在对大部分净化柱在 10%~20%的乙酸乙酯即可达到 90%以上的回收率，乙酸乙酯相比丙酮和二氯甲烷在物

理性质上更接近目标物，具有较大的选择性，因此最佳的洗脱溶剂体系最终选择 20%的乙酸乙酯/正己烷混合溶剂作为洗脱溶剂。

编制组对比了分别用 4 mL、5 mL、6 mL、8 mL 和 10 mL 乙酸乙酯/正己烷（20+80）作为洗脱溶剂的回收率，发现 5 mL~10 mL 无显著差异，因此洗脱溶剂用量最终确定为 5 mL。

由于标准曲线是由正己烷作为溶剂进行配制，乙酸乙酯的沸点高于正己烷，在浓缩净化液时，可能会残留部分乙酸乙酯，为了考察乙酸乙酯是否存在进样系统误差，编制组对比了分别使用二氯甲烷、正己烷和乙酸乙酯作为溶剂，配制浓度为 50.0 mg/L 的标准溶液，每个类型溶剂配制 5 个平行样，测定结果见下图 5.6.1-36。所有目标物三种溶剂测定结果 RSD 均<5%，因此由不同溶剂引起的溶剂效应对于 11 种 ADEs 无显著影响，即乙酸乙酯/正己烷体系可以作为净化过程中的洗脱溶剂。

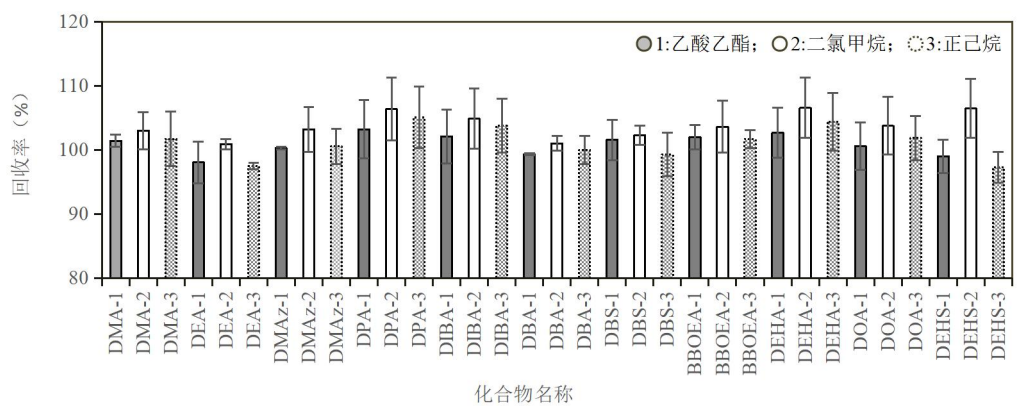


图 5.6.1-36 不同溶剂标准溶液响应值比较

编制组在污水处理厂进口废水样品中加入 ADEs 混标溶液，加标浓度为 300 μg/L，经液液萃取、浓缩后，分别用弗洛里硅土柱、硅胶柱和氧化铝柱三种净化柱净化后，进行测定，分析结果见表 5.6.1-6。各目标化合物的 6 次平均加标回收率分别在 88.1%~104%、90.8%~101%和 85.6%~99.3%之间，相对标准偏差分别在 3.3%~11%、4.9%~13%和 5.1%~9.9%之间，精密度和正确度均能满足方法要求。

表 5.6.1-6 工业废水样品净化加标回收率（n=6）

组分名称	加浓度 (μg/L)	弗洛里硅土柱		硅胶柱		氧化铝柱	
		加标 回收率 (%)	相对 标准偏差 (%)	加标 回收率 (%)	相对 标准偏差 (%)	加标 回收率 (%)	相对 标准偏差 (%)
DMA	300	93.5	7.1	96.5	10	92.1	9.8
DEA	300	103	5.0	101	6.1	97.8	5.7
DMAz	300	101	8.1	98.3	7.5	96.7	4.6
DPA	300	99.5	3.3	94.8	5.3	99.3	5.9
DIBA	300	98.3	6.3	97.2	4.9	96.0	5.1
DBA	300	97.5	3.8	98.5	5.6	92.8	5.4

组分名称	加浓度 ($\mu\text{g/L}$)	弗洛里硅土柱		硅胶柱		氧化铝柱	
		加标 回收率 (%)	相对 标准偏差 (%)	加标 回收率 (%)	相对 标准偏差 (%)	加标 回收率 (%)	相对 标准偏差 (%)
DBS	300	91.1	7.5	90.4	6.6	89.5	6.7
BBOEA	300	92.6	7.6	94.7	9.7	91.8	8.0
DEHA	300	88.1	5.2	90.8	8.2	85.6	6.9
DOA	300	104	8.7	96.7	6.8	92.9	7.1
DEHS	300	93.8	11	95.2	13	92.7	9.9

5.6.1.6 空白

在分析样品的同时，取 200 mL 实验用水代替样品，按照与试样制备相同的步骤制备实验室空白试样

(1) 空白干扰来源

方法的空白干扰主要来自试剂、前处理用玻璃容器、固相萃取管路、固相萃取材质、分析仪器进样口、离子源四极杆等。

(2) 空白干扰检测

实验室空白：本实验过程中通过用空白试验用水代替实际样品，用液液萃取和固相萃取两种方法分别检测实验室空白，11 种目标物均未检出，可见试剂、前处理玻璃容器、固相萃取管路、固相萃取材质、GC/MS 进样口、离子源四极杆等均无空白干扰。

进样残留：采用正己烷作为洗针液，进样前后各洗针 2 次，在 100 mg/L 的高浓度样品后分析空白样品，结果见表 5.6.1-7。结果可见 DMA、DEA、DPA、DIBA、DBA、DBS 和 DEHA 这 7 种物质有明显进样残留。空白 1 是进样前后各洗针 2 次，空白 2 是进样前后各洗针 5 次，空白 3 是按照空白 2 的洗针次数下再重复进样一次，由结果可见重复洗针增加洗针次数和空白样品进样次数可消除残留干扰。

标准溶液浓度低于 20 mg/L 时，各目标物未见明显残留。

考虑到二氯甲烷的渗透性优于正己烷，通过先用二氯甲烷先后洗针 3 次，再正己烷先后洗针 3 次，测定发现 100 mg/L 的高浓度样品后分析空白样品均未检出目标物。因此可选择使用二氯甲烷和正己烷两种洗针液洗针的方式，消除交叉污染。

表 5.6.1-7 空白进样次数及洗针次数对进样残留的影响

	DMA	DEA	DPA	DIBA	DBA	DBS	DEHA
空白 1	2.64	5.03	6.46	7.33	6.83	2.42	3.13
空白 2	ND	1.66	2.05	1.75	1.22	ND	ND
空白 3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

进样垫干扰：编制组考察了不同品牌、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，均未检出目标物。考虑到目标物沸点较高，因此推荐使用耐高温进样垫。

（3）空白质量控制

同一批次的样品应做一次实验室空白试验，以确定系统的背景污染状况。当更换新的试剂、材料时，也要进行空白试验。

5.6.2 仪器分析测试条件研究

5.6.2.1 仪器检测条件优化

（1）色谱柱的选择

根据 11 种脂肪族二元酸酯类化合物的理化性质，参考 EPA Method 506 选择 DB-5 或 DB-1（30 m×0.32 mm×0.25 μm）以及性能相当色谱柱、EPA Method 525 DB-5MS（30 m×0.32 mm×0.25 μm）以及性能相当色谱柱、SL 392-2007 选择固定相为 5%苯基甲基聚硅氧烷，非极性，超低流失，且对活性化合物有很好的惰性的毛细管色谱柱、GB 31604.28-2016 选择固定相为 5%二苯基-95%二甲基亚芳基硅氧烷共聚物（30 m×0.32 mm×0.25 μm）等方法，均选择了耐受温度上限较高的非极性或弱极性低流失色谱柱，而这种类型的色谱柱是目前我国有机检测实验室普遍使用的色谱柱，因此本方法选择 HP-5MS 弹性石英毛细管柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm）作为分离柱进行脂肪族二元酸酯类化合物分析条件优化。

（2）气相色谱/质谱推荐仪器条件

通过优化进样口温度、升温程序、分流比、载气流速等获得 11 种脂肪族二元酸酯类化合物最佳色谱分离度和灵敏度。

推荐的气相色谱/质谱分析条件：

进样口温度：280 °C；

进样方式：不分流进样；

进样量：1.0 μL；

流速：1.0 mL/min；

升温程序：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。

载气：高纯氦气（纯度≥99.999%）；

电离方式：电子轰击（EI）；

电离能量：70 eV；

四极杆温度：150 °C；

离子源温度：230 °C；

质谱仪接口温度：300 °C；

溶剂延迟时间：4 min。

检测方式：SCAN；

扫描范围：35 amu～450 amu；

5.6.2.2 仪器性能检查

为减小仪器检测的系统误差，校准曲线绘制前，对气相色谱质谱联用仪进行性能检查。参照 EPA 颁布的 GC-MS 检测水中有机物的方法及 HJ 1184-2021（土壤和沉积物 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱-质谱法）等方法对质谱仪进行调谐，使仪器达到最佳检测状态。具体步骤为：用微量注射器直接向气相色谱中注入 1 μL 50 $\text{ng}/\mu\text{L}$ 的 DFTPP，用上述气相色谱及质谱条件获取质谱图，观察关键离子的丰度是否满足表 5.6.2-1 中的规定。若所有的关键离子都满足规定，则开始检测分析。否则，应先调整质谱仪参数或者清洗离子源，直到满足要求。DFTPP 性能检查的要求参考美国 EPA 8270E 以及 HJ 1184-2021 等方法。

表 5.6.2-1 DFTPP 关键离子和离子丰度指标

质荷比 (m/z)	离子丰度指标	检验目的
51	是 198 峰（基峰）质量数的 30%~60%	低质量数的灵敏度
68	小于 69 质量数的 2%	低质量数的分辨率
70	小于 69 质量数的 2%	低质量数的分辨率
127	是基峰质量数的 40%~60%	低至中等质量数的灵敏度
197	小于基峰的 1%	中等质量数的分辨率
198	基峰或大于 442 质量数的 50%	中等质量数的灵敏度和分辨率
199	是 198 质量数的 5%~9%	中等质量数的分辨率和同位素比
275	是基峰质量数的 10%~30%	中等至高质量数的灵敏度
365	大于基峰质量数的 1%	基线的阈值
441	出现，但小于 443 质量数的丰度	高质量数的分辨率
442	基峰或大于 198 质量数的 40%	高质量数的分辨率和灵敏度
443	是 442 质量数的 17%~23%	高质量数的分辨率和同位素比

5.6.2.3 内标物和替代物的选择

参考现有标准和文献，《水和废水监测分析方法（第四版）》第四篇、七（三）推荐使用的内标物为氘代邻苯二甲酸二戊酯，替代物为二（2-乙基己基）己二酸酯- d_8 （DEHA- d_8 ）；SN/T 1778-2006 和 SN/T 2250-2009 推荐的内标物为二（1-丁基戊基）己二酸酯（BBPA）；SL 392-2007 内标物为萘- d_{10} 、菲- d_{10} 、蒎- d_{12} ，替代物为茛- d_{12} 、茛- d_{10} ；EPA Method 525.2 内标物为萘- d_{10} 、菲- d_{10} 、和蒎- d_{12} ，替代物为 1,3-二甲基-2-硝基苯、茛- d_{12} 以及 4',4'-三联苯- d_{14} ；JIS K0450-40-10 内标物为菲- d_{10} 。水中邻苯二甲酸酯类化合物气相色谱-质谱方法（征求意见稿）使用邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯方法- d_4 邻苯二甲酸二丁酯- d_4 作内标物，邻苯二甲酸二戊酯- d_4 为替代物。

对比以上方法，邻苯二甲酸酯类（PAEs）氘代物相比多环芳烃类氘代物理化性质上更接近 ADEs，更适合作为 ADEs 的内标和替代物；虽然 DEHA- d_8 等 ADEs 氘代物与目标物理化性质更接近，但成本较高，比较难以获得，而 PAEs 成本低，容易获得。因此选择 PAEs 类化合物的氘代物作为目标物和替代物，根据理化性质和色谱保留时间（出峰顺序），最终选择邻苯二甲酸二甲酯- d_4 （DMP- d_4 ）和邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯- d_4 （DEHP- d_4 ）

作为内标，邻苯二甲酸二丁酯-*d*₄（DBP-*d*₄）作为替代物。也可选择相应的 ADEs 的氘代物作为内标和替代物。

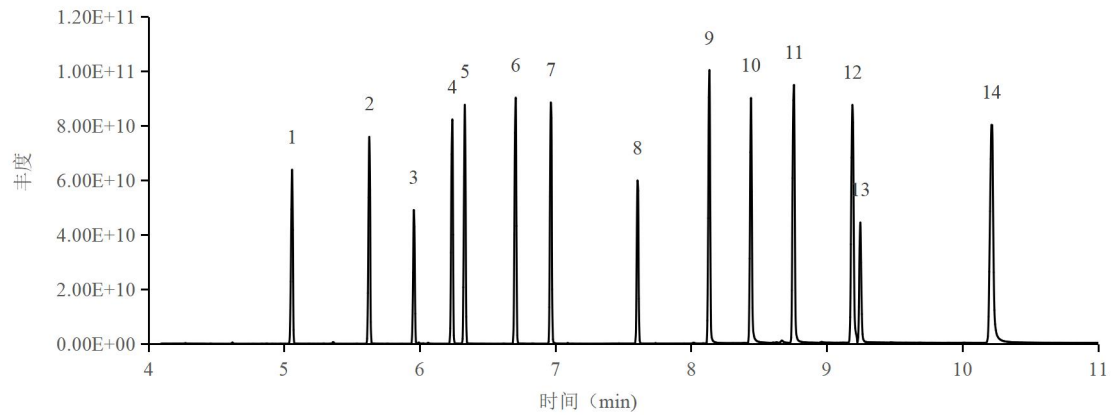
11 种 ADEs 和内标替代物的定量、定性离子信息如下表 5.6.2-2。

表 5.6.2-2 目标化合物、内标和替代物定性定量离子

序号	化合物名称	英文缩写	CAS No	分子式	分子量 (g/mol)	定量离子 (m/z)	辅助定性离子 (m/z)	定量内标
1	己二酸二甲酯	DMA	627-93-0	C ₈ H ₁₄ O ₄	174.2	114	112, 143	内标物 1
2	己二酸二乙酯	DEA	141-28-6	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	202.3	111	157, 128	内标物 1
3	壬二酸二甲酯	DMAz	1732-10-1	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	216.3	152	55, 74	内标物 1
4	己二酸二丙酯	DPA	106-19-4	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	230.3	171	129, 111	内标物 1
5	己二酸二异丁酯	DIBA	141-04-8	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	258.4	129	57, 185	内标物 1
6	己二酸二丁酯	DBA	105-99-7	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	258.4	185	129, 41	内标物 1
7	癸二酸二丁酯	DBS	109-43-3	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	BBOEA	141-18-4	C ₁₈ H ₃₄ O ₆	346.5	57	155, 173	内标物 2
9	二（2-乙基己基）己二酸酯	DEHA	103-23-1	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	370.6	129	147, 57	内标物 2
10	己二酸二辛酯	DOA	123-79-5	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	370.6	129	241, 55	内标物 2
11	二（2-乙基己基）癸二酸酯	DEHS	122-62-3	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)	DMP- <i>d</i> ₄	93951-89-4	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)	DEHP- <i>d</i> ₄	93951-87-2	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)	DBP- <i>d</i> ₄	93952-11-5	C ₁₆ H ₈ D ₄ O ₄	282.4	153	227, 209	内标物 1 或内标物 2

5.6.2.4 11 种脂肪族二元酸酯类化合物总离子色谱图

11 种脂肪族二元酸酯类化合物采用不同内标替代物的总离子流图见图 5.6.2-1。



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 5.6.2-1 脂肪族二元酸酯类化合物的总离子色谱图

5.6.2.5 其他化合物对 11 种脂肪族二元酸酯类化合物测定的干扰情况

为考察 GC/MS 测定 11 种脂肪族二元酸酯类化合物过程中其他化合物的干扰情况，本编制组考察了相同 GC/MS 条件下，16 种邻苯二甲酸酯类化合物、64 种 SVOCs、31 种石油烃混合标准溶液的色谱出峰情况和定性定量离子情况。三类化合物定量离子和定性离子均与 ADEs 不同，不形成干扰。

表 5.6.2-3 邻苯二甲酸酯类化合物基本信息及定量参数

序号	中文名称	英文名称	英文缩写	CAS No.	定量离子 (<i>m/z</i>)	辅助离子 (<i>m/z</i>)
1	邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate	DMP	131-11-3	163	133,194
2	邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate	DEP	84-66-2	149	177,105
3	邻苯二甲酸二异丁酯	Diisobutyl phthalate	DIBP	84-69-5	149	57,104
4	邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate	DBP	84-74-2	149	104,223
5	邻苯二甲酸二（2-甲氧基乙基）酯	Bis(2-methoxyethyl) phthalate	DMEP	117-82-8	59	149,104
6	邻苯二甲酸双（4-甲基-2-戊基）酯	Bis(4-methyl-2-pentanyl) phthalate/ Disohexylphthalate	DMPP	146-50-9	149	85,251
7	邻苯二甲酸双（2-乙氧基乙基）酯	Bis(2-ethoxyethyl) phthalate	DMOEP	605-54-9	72	149,104
8	邻苯二甲酸二戊酯	Dipentyl phthalate/ Diamyl phthalate	DPP	131-18-0	149	237,104
9	邻苯二甲酸二己酯	Dihexyl Phthalate	DNHP	84-75-3	149	251,233
10	邻苯二甲酸丁苄酯	Benzyl butyl phthalate	BBP	85-68-7	149	91,206
11	邻苯二甲酸二（2-丁氧基乙基）酯	β-Butoxyethyl phthalate/ Bis(2-butoxyethyl)phthalate	DBOEP	117-83-9	149	193,101
12	邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯	bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	149	167,279
13	邻苯二甲酸二环己酯	Dicyclohexyl phthalate	DCHP	84-61-7	149	167,249
14	邻苯二甲酸二苯酯	Diphenyl phthalate	DPHP	84-62-8	225	153,104
15	邻苯二甲酸二辛酯	Dioctyl phthalate	DNOP	117-84-0	149	279,261
16	邻苯二甲酸二壬酯	Dinonyl phthalate	DNP	84-76-4	149	293,275
17	邻苯二甲酸二异壬酯	Di-isononyl phthalate	DINP	20548-62-3	149	71,150
18	邻苯二甲酸二乙酯- <i>d</i> ₄ （内标 3）	Diethyl Phthalate- <i>d</i> ₄ （IS3）	DEP- <i>d</i> ₄	93952-12-6	153	181,109
19	邻苯二甲酸二戊酯- <i>d</i> ₄ （内标 4）	Dipentyl phthalate- <i>d</i> ₄ / Diamyl phthalate- <i>d</i> ₄ （IS4）	DPP- <i>d</i> ₄	358730-89-9	153	241,152

20	邻苯二甲酸二正辛酯- <i>d</i> ₄ (内标 5)	Di-n-octyl phthalate- <i>d</i> ₄ (IS5)	DOP- <i>d</i> ₄	93952- 13-7	153	283
----	--	--	----------------------------	----------------	-----	-----

11 种 ADEs、17 种 PAEs 和 6 种 PAEs-*d*₄ 在相同色谱条件下的 TIC 图见下图 5.6.2-2。

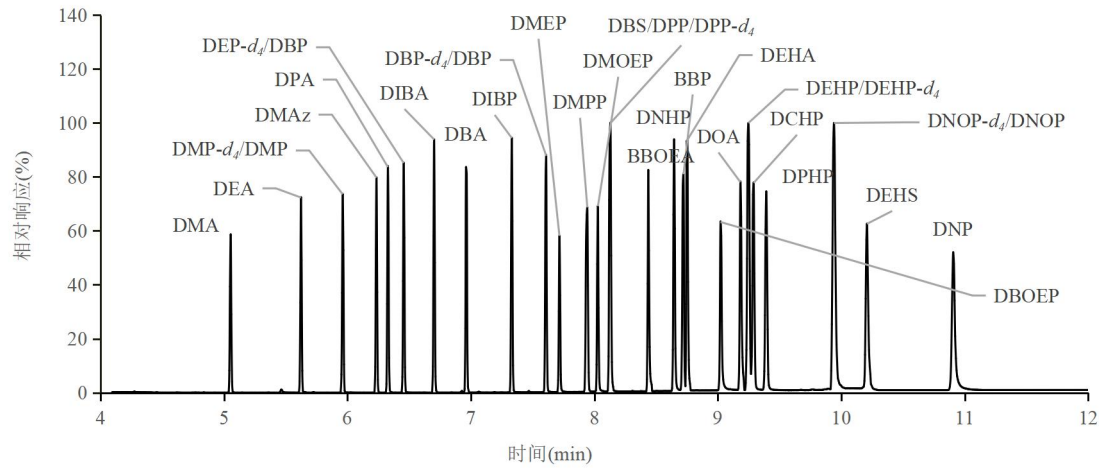


图 5.6.2-2 11 种 ADEs、17 种 PAEs 和 6 种 PAEs-*d*₄ 总离子流图

11 种 ADEs 与 64 种 SVOCs 在相同色谱条件下，DMA 与六氯 1,3-丁二烯、DEA 与 2,4,6-三氯苯酚和 2,4,5-三氯苯酚、DIBA 与 2,4,6-三溴苯酚、DBA 与六氯苯保留时间接近，但定量离子和定性离子均不同，不影响 DEAs 的定性和定量。

11 种 ADEs 与 31 种 TPHs (C₁₀-C₄₀) 在相同色谱条件下的 TIC，BBOEA 与正二十一烷、DEHA 与正二十四烷保留时间接近，但定量离子和定性离子均不同，不影响 DEAs 的定性和定量。

5.6.3 标准系列的配制及测定

用微量注射器分别量取适量脂肪族二元酸酯混标使用液和替代物使用液，以正己烷为溶剂，配制成目标物、替代物质量浓度依次为 2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L 和 100 mg/L 的标准系列。加入内标使用液，使其质量浓度为 10.0 mg/L。也可根据仪器灵敏度或样品中目标物浓度，配制成其他适合气相色谱-质谱仪测定的质量浓度系列。

按照仪器参考条件，从低浓度到高浓度依次进样测定标准系列溶液，记录标准系列目标物（或替代物）及相对应内标的保留时间、目标离子和辅助离子的峰面积，采用内标法进行定量。当样品中目标化合物的定量离子有干扰时，可以使用辅助离子定量。

以目标物（或替代物）质量浓度为横坐标，目标物（或替代物）和对应内标物定量离子响应值的比值与内标物浓度的乘积为纵坐标，绘制标准曲线。或用平均响应因子法计算。

平均相对响应因子、相对偏差、校准曲线方程和相关系数结果见表 5.6.3-1。

表 5.6.3-1 11 种目标化合物平均相对响应因子、标准系列曲线及相关系数

化合物	a	b	r	平均响应因子	响应因子 RSD (%)
DMA	-0.0096	0.134	0.9995	0.322	10.3
DEA	0.0200	0.161	0.9993	0.449	6.4
DMAz	-0.0068	0.092	0.9999	0.387	5.5
DPA	-0.0146	0.167	0.9998	0.547	11
DIBA	-0.0333	0.270	0.9992	0.924	13
DBA	-0.0142	0.146	0.9993	0.731	9.6
DBS	-0.0174	0.086	0.9995	0.571	16
BBOEA	0.0342	0.172	0.9993	0.441	15
DEHA	-0.0283	0.267	0.9999	0.936	10
DOA	-0.0308	0.240	0.9998	0.711	9.9
DEHS	-0.0330	0.238	0.9998	0.699	18

从表 5.6.3-1 建立的标准曲线可见，11 种目标化合物的线性相关系数在 0.9992~0.9999 之间，均大于 0.995，相对响应因子的相对标准偏差在 5.5%~18%之间，均小于 20%。11 种目标物在质量浓度 2.00 mg/L~100 mg/L 范围内的峰面积对其质量浓度均具有良好的线性关系及相对稳定的响应因子。

5.6.5 试样测定

标准曲线绘制完毕或曲线核查完成后，将处理好的并放至室温的样品 1.0 μ L 注入气相色谱-质谱仪，按照与标准系列的测定相同的仪器条件进行试样测定。

5.6.6 空白测定

按照与试样测定相同的仪器条件进行空白试样的测定。

5.7 结果计算

5.7.1 定性分析

通过样品中目标化合物与标准系列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），对目标化合物进行定性。

样品中目标化合物的保留时间应控制在 $t \pm 3S$ 以内（参照 HJ 1392—2024、HJ 1227—2021），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 $\pm 30\%$ 以内。

5.7.2 定量分析

目标物经定性鉴别后，根据定量离子的峰面积，采用内标法定量。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、目标化合物的内标及替代物见表 5.6.2-2。

5.7.2.1 标准曲线法

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。

5.7.2.2 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；

$\rho_{\text{IS},i}$ ——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。

5.7.3 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。

5.7.3 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。

5.8 方法特性指标

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求进行方法检出限和准确度验证。

5.8.1 方法检出限和测定下限

因实验室空白中未检出 11 种脂肪族二元酸酯目标物，依据 HJ 168-2020 A.1.1 b 空白未检出目标物，采用空白加标的方法计算方法检出限。按照液液萃取法和固相萃取法样品分析的全部步骤，取 200 mL 空白水样加标，分别重复测定 7 次，加标浓度分别为估计方法检出限值 3~5 倍的模拟样品，按照优化的前处理条件和色谱、质谱条件进行检测。计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式（5）计算方法检出限，以 4 倍检出限作为测定下限。结果见表 5.8.1。

$$\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (5)$$

式中：MDL——方法检出限；
 n ——样品的平行测定次数；
 t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 0.99 时的 t 分布（单侧）；
 S —— n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 值参考为 3.143。

表 5.8.1 方法检出限和测定下限 单位： $\mu\text{g/L}$

液液萃取法												
化合物	加标浓度	1	2	3	4	5	6	7	平均值	标准偏差	方法检出限	测定下限
DMA	10.0	8.80	9.22	8.17	8.00	7.39	8.87	8.08	8.36	0.63	2	8
DEA	10.0	8.82	9.36	8.18	7.78	8.91	8.82	7.96	8.55	0.58	2	8
DMAz	10.0	9.09	9.72	8.25	9.05	8.19	9.09	8.12	8.79	0.61	2	8
DPA	10.0	8.82	9.50	8.33	7.78	8.82	8.73	7.92	8.56	0.59	2	8
DIBA	10.0	8.23	9.46	8.09	7.64	8.58	8.76	8.24	8.43	0.58	2	8

DBA	10.0	8.78	9.54	8.17	7.87	8.78	8.87	7.96	8.57	0.60	2	8
DBS	10.0	8.60	9.15	8.04	7.69	8.42	9.14	7.84	8.41	0.59	2	8
BBOEA	10.0	8.27	9.29	8.02	8.01	7.97	9.50	8.16	8.46	0.65	3	12
DEHA	10.0	8.60	8.51	8.29	7.46	7.34	8.87	7.28	8.05	0.67	3	12
DOA	10.0	8.46	8.24	8.11	7.15	7.56	8.82	7.20	7.93	0.64	3	12
DEHS	10.0	8.42	8.53	8.34	7.13	8.28	8.73	7.32	8.11	0.62	2	8
固相萃取法												
化合物	加标浓度	1	2	3	4	5	6	7	平均值	标准偏差	方法检出限	测定下限
DMA	10.0	7.04	7.63	7.25	8.85	7.73	8.18	8.56	7.89	0.67	3	12
DEA	10.0	7.15	7.35	7.19	8.74	7.44	8.06	8.29	7.75	0.62	2	8
DMAz	10.0	7.16	7.50	8.17	8.93	8.18	8.12	8.38	8.06	0.58	2	8
DPA	10.0	7.38	8.19	8.05	9.01	7.37	7.91	8.59	8.07	0.60	2	8
DIBA	10.0	7.09	8.06	8.13	8.87	8.25	8.72	8.28	8.20	0.58	2	8
DBA	10.0	7.73	8.25	8.22	8.86	7.41	7.34	8.63	8.06	0.59	2	8
DBS	10.0	7.85	8.40	8.27	8.85	7.45	7.50	8.43	8.11	0.52	2	8
BBOEA	10.0	7.73	7.62	7.95	8.86	7.50	7.65	8.61	7.99	0.53	2	8
DEHA	10.0	7.34	7.58	7.91	8.71	7.46	7.41	8.57	7.85	0.57	2	8
DOA	10.0	7.19	7.60	7.80	9.03	7.40	7.43	8.56	7.86	0.68	3	12
DEHS	10.0	7.05	7.25	7.89	9.11	7.38	8.14	8.59	7.92	0.75	3	12

由表 5.8.1 可知，液液萃取法和固相萃取法 11 种目标物空白加标样品测定平均值与 MDL 比值均在 3~5 之间，满足 HJ 168-2020 的要求。200 mL 水样时，液液萃取法方法检出限为 2 µg/L~3 µg/L 之间，测定下限在 8 µg/L~12 µg/L 之间，其中 DEHA 为 3 µg/L，测定下限为 12 µg/L；固相萃取法方法检出限为 2 µg/L~3 µg/L 之间，测定下限在 8 µg/L~12 µg/L 之间，其中 DEHA 为 2 µg/L，测定下限为 8 µg/L，均低于各类排放标准限值，也同时满足《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022 附录 A）对水源水质参考指标及限值中 DEHA 的控制浓度为 0.4 mg/L 以及《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）表 3 废水中特征有机污染物第 53 项为二（2-乙基己基）己二酸酯，限值为 4 mg/L 的监测要求。

5.8.2 方法精密度和正确度

为了全面考察不同性质的水质样品对本标准的适用性，本编制组经过调研和筛选，选取了空白水、地表水、地下水、海水、污水处理厂出水、石化废水等 6 种不同类型水样作为实际样品，分别用实际样品加标的方式，加标浓度分别为低、中、高浓度的标准混合试样，每个浓度分别为 6 个平行样。实际样品为：空白水样品为经实验用水机制备的实验用水，地表水样品为于桥水库水，地下水为天津市某地下水，海水为渤海海水，生活污水样品为天津市某生活污水处理厂出水，工业废水为天津市某石化企业工业废水，其中工业废

水中 DMA 和 DEHA 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，计算样品中目标物平均值、标准偏差、相对标准偏差以及加标回收率。结果如表 5.8.2-1～2 所示。

表 5.8.2-1 液液萃取法方法的精密度和正确度

化合物名称	样品类型	样品浓度 (μg/L)	加标浓度 (μg/L)	1	2	3	4	5	6	平均值 (μg/L)	RSD (%)	回收率 (%)
DMA	空白	ND	20	19	20	24	20	21	20	21	8.4	105
	地表水	ND	20	20	21	19	19	22	23	21	7.8	105
	海水	ND	20	21	22	17	20	20	23	21	9.9	105
	地下水	ND	100	101	113	103	87	113	104	103	9.4	103
	生活污水	ND	100	100	99	98	86	90	99	95	6.2	95.0
	工业废水	11	300	312	299	327	336	271	345	315	8.7	105
DEA	空白	ND	20	18	20	23	20	20	20	20	8.1	100
	地表水	ND	20	20	22	19	20	23	24	21	9.4	105
	海水	ND	20	20	21	17	19	20	22	20	8.7	100
	地下水	ND	100	100	109	99	84	110	100	100	9.4	100
	生活污水	ND	100	105	101	101	89	91	102	98	6.7	98.0
	工业废水	ND	300	306	285	312	321	261	330	303	8.4	101
DMAz	空白	ND	20	19	22	23	22	22	22	22	6.3	110
	地表水	ND	20	22	23	20	21	24	25	23	8.2	115
	海水	ND	20	23	24	19	21	22	24	22	8.9	110
	地下水	ND	100	110	121	108	93	121	110	111	9.4	111
	生活污水	ND	100	110	103	103	92	94	105	101	6.8	101
	工业废水	ND	300	306	279	306	315	256	324	298	8.6	99.3
DPA	空白	ND	20	18	20	23	20	20	20	20	8.1	100
	地表水	ND	20	20	21	19	19	22	23	21	7.8	105
	海水	ND	20	20	20	16	18	19	22	20	11	100
	地下水	ND	100	100	110	98	84	109	98	100	9.5	100
	生活污水	ND	100	104	101	101	89	92	103	98	6.4	98.0
	工业废水	ND	300	286	265	291	299	242	309	282	8.7	94.0
DIBA	空白	ND	20	19	23	23	22	22	22	22	6.7	110
	地表水	ND	20	19	21	19	19	22	23	21	8.4	105
	海水	ND	20	21	23	19	21	22	25	22	9.3	110

化合物名称	样品类型	样品浓度 (μg/L)	加标浓度 (μg/L)	1	2	3	4	5	6	平均值 (μg/L)	RSD (%)	回收率 (%)
	地下水	ND	100	111	122	110	93	123	109	111	9.9	111
	生活污水	ND	100	110	103	103	91	94	105	101	7.1	101
	工业废水	ND	300	283	275	303	312	254	321	291	8.7	97.0
DBA	空白	ND	20	18	19	23	19	19	18	19	9.8	95.0
	地表水	ND	20	19	21	19	19	22	23	21	8.4	105
	海水	ND	20	19	25	19	21	22	25	22	13	110
	地下水	ND	100	95	101	92	78	101	89	93	9.3	93.0
	生活污水	ND	100	109	104	104	92	95	106	102	6.6	102
	工业废水	ND	300	342	286	318	330	267	339	314	9.8	105
DBS	空白	ND	20	19	20	22	19	19	17	19	8.6	95.0
	地表水	ND	20	19	21	19	20	24	24	21	12	105
	海水	ND	20	25	22	18	19	19	22	21	13	105
DBS	地下水	ND	100	94	103	91	76	102	90	93	11	93.0
	生活污水	ND	100	96	114	116	102	106	119	109	8.3	109
	工业废水	ND	300	277	260	296	318	257	333	290	11	96.7
BBOEA	空白	ND	20	18	18	20	18	20	17	19	6.5	95.0
	地表水	ND	20	20	21	19	19	22	23	21	7.8	105
	海水	ND	20	17	17	16	18	15	18	17	6.9	85.0
	地下水	ND	100	96	104	90	77	103	93	94	11	94.0
	生活污水	ND	100	109	102	103	91	95	108	102	7.0	102
	工业废水	ND	300	267	255	289	309	252	327	283	11	94.3
DEHA	空白	ND	20	18	18	20	18	20	17	18	6.9	90.0
	地表水	ND	20	18	18	18	18	19	20	19	4.5	95.0
	海水	ND	20	16	18	16	16	14	18	16	9.5	80.0
	地下水	ND	100	91	102	88	75	97	88	90	11	90.0
	生活污水	ND	100	89	99	102	89	95	107	97	7.5	97.0
	工业废水	88	300	271	264	312	345	269	318	297	12	99.0
DOA	空白	ND	20	19	18	20	18	20	17	18	6.8	90.0
	地表水	ND	20	17	19	19	19	19	21	19	6.7	95.0
	海水	ND	20	17	19	17	16	15	18	17	8.4	85.0
	地下水	ND	100	98	105	96	80	107	93	96	11	96.0

化合物名称	样品类型	样品浓度 (μg/L)	加标浓度 (μg/L)	1	2	3	4	5	6	平均值 (μg/L)	RSD (%)	回收率 (%)
	生活污水	ND	100	94	92	93	81	86	96	90	6.4	90.0
	工业废水	ND	300	264	240	271	284	235	309	267	11	89.0
DEHS	空白	ND	20	18	18	20	18	20	17	18	6.9	90.0
	地表水	ND	20	16	19	19	19	19	22	19	10	95.0
	海水	ND	20	17	17	16	16	15	17	16	5.2	80.0
	地下水	ND	100	98	108	99	82	109	97	99	9.9	99.0
	生活污水	ND	100	91	91	92	81	85	96	89	6.1	89.0
	工业废水	ND	300	258	254	292	318	255	342	286	14	95.3

由表 5.8.2-1 中的结果可知, 采用液液萃取方法, 加标浓度分别为 20 μg/L、20 μg/L、20 μg/L、100 μg/L、100 μg/L 和 300 μg/L 的空白水、地表水、海水、地下水、生活污水和工业废水分别进行 6 次测定, 加标回收率范围分别在 90.0%~110%、95.0%~115%、80.0%~110%、90.0%~111%、89.0%~109%、89.0%~105%之间, 相对标准偏差分别在 6.3%~9.8%、4.5%~12%、5.2%~13%、9.3%~11%、6.1%~8.3%、8.4%~14%之间。表明该方法的精密度和正确度良好。

表 5.8.2-2 固相萃取法方法的精密度和正确度

化合物名称	样品类型	样品浓度 (μg/L)	加标浓度 (μg/L)	1	2	3	4	5	6	平均值 (μg/L)	RSD (%)	回收率 (%)
DMA	空白水	ND	20	20	22	20	20	20	20	20	4.1	100
	海水	ND	40	40	44	46	39	41	40	42	6.6	105
	地下水	ND	100	98	102	108	96	88	98	98	6.8	98.0
	地表水	ND	400	405	350	443	403	422	410	406	7.7	102
	生活污水	ND	100	84	88	90	91	85	85	87	3.4	87.0
	工业废水	11	300	263	272	286	273	290	277	277	3.6	92.3
DEA	空白水	ND	20	20	21	20	20	20	20	20	2.1	100
	海水	ND	40	40	44	47	39	41	41	42	7.1	105
	地下水	ND	100	100	105	101	94	87	100	98	6.5	98.0
	地表水	ND	400	414	354	453	411	429	418	413	8.0	103
	生活污水	ND	100	86	90	92	94	83	94	90	5.0	90.0
	工业废水	ND	300	266	278	265	281	286	278	276	3.1	92.0
DMAz	空白水	ND	20	20	22	20	20	20	20	20	4.1	100
	海水	ND	40	41	45	48	40	42	41	43	7.2	108
	地下水	ND	100	100	108	97	101	90	100	99	6.0	99.0
	地表水	ND	400	418	358	458	416	434	421	418	8.0	105

化合物名称	样品类型	样品浓度 (µg/L)	加标浓度 (µg/L)	1	2	3	4	5	6	平均值 (µg/L)	RSD (%)	回收率 (%)
	生活污水	ND	100	91	86	95	88	93	94	91	3.9	91.0
	工业废水	ND	300	277	264	280	269	278	289	276	3.2	92.0
DPA	空白水	ND	20	20	21	19	20	20	19	20	3.8	100
	海水	ND	40	40	44	47	39	41	41	42	7.1	105
	地下水	ND	100	102	102	96	107	89	102	100	6.3	100
	地表水	ND	400	413	355	453	413	429	418	414	7.9	103.5
	生活污水	ND	100	88	95	101	94	90	92	93	4.9	93.0
	工业废水	ND	300	266	281	272	283	259	278	273	3.5	91.0
DIBA	空白水	ND	20	21	22	20	20	20	20	21	4.0	105
	海水	ND	40	41	46	48	40	42	42	43	7.3	108
	地下水	ND	100	105	107	102	108	97	105	104	3.9	104
	地表水	ND	400	419	360	461	421	435	422	420	8.0	105
	生活污水	ND	100	84	85	87	89	94	92	88	4.5	88.0
	工业废水	ND	300	278	288	296	271	267	281	280	3.9	93.3
DBA	空白水	ND	20	20	21	20	20	20	20	20	2.1	100
	海水	ND	40	40	45	48	40	42	42	43	7.3	108
	地下水	ND	100	98	104	99	106	86	88	97	8.5	97.0
	地表水	ND	400	418	360	461	419	438	424	420	8.0	105
	生活污水	ND	100	92	88	93	94	83	96	91	5.3	91.0
	工业废水	ND	300	288	291	275	285	267	277	281	3.3	93.7
DBS	空白水	ND	20	19	21	19	19	19	20	20	4.2	100
	海水	ND	40	42	47	52	44	46	46	46	7.4	115
	地下水	ND	100	97	92	82	95	71	97	89	12	89.0
	地表水	ND	400	442	389	498	451	470	458	451	8.1	113
	生活污水	ND	100	81	86	82	85	84	84	84	2.3	84.0
	工业废水	ND	300	259	271	280	265	288	267	272	4.0	90.7
BBOEA	空白水	ND	20	21	22	21	20	18	21	20	6.9	100
	海水	ND	40	41	47	50	42	45	45	45	7.4	113
	地下水	ND	100	102	103	107	101	91	102	101	5.3	101
	地表水	ND	400	430	379	478	422	445	438	432	7.5	108
	生活污水	ND	100	82	81	88	93	95	93	89	6.8	89.0
	工业废水	ND	300	268	267	288	272	265	281	274	3.4	91.3
DEHA	空白水	ND	20	17	17	15	17	15	18	16	7.7	80.0
	海水	ND	40	30	37	39	32	32	30	33	12	82.5
	地下水	ND	100	90	95	75	90	72	90	85	12	85.0
	地表水	ND	400	339	304	389	386	370	392	363	9.7	90.8
	生活污水	ND	100	84	82	88	90	81	83	85	4.2	85.0
	工业废水	85	300	278	268	275	285	271	282	277	2.4	92.3
DOA	空白水	ND	20	19	18	16	19	17	20	18	8.2	90.0
	海水	ND	40	31	43	45	36	36	35	38	14	95.0

化合物名称	样品类型	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	1	2	3	4	5	6	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)	回收率 (%)
	地下水	ND	100	93	93	72	91	72	93	85	13	85.0
	地表水	ND	400	333	301	397	397	378	402	368	12	92.0
	生活污水	ND	100	82	86	82	89	81	87	84	3.9	84.0
	工业废水	ND	300	261	280	277	269	263	271	270	2.8	90.0
DEHS	空白水	ND	20	19	19	16	19	18	19	18	6.8	90.0
	海水	ND	40	35	42	45	37	37	35	39	11	97.5
	地下水	ND	100	101	93	74	84	72	101	87	15	87.0
	地表水	ND	400	323	314	378	398	387	405	368	11	92.0
	生活污水	ND	100	82	85	88	92	92	87	88	4.5	88.0
	工业废水	ND	300	258	273	269	277	281	269	271	3.0	90.3

由表 5.8.2-2 分析结果可知，采用固相萃取前处理方法，加标浓度分别为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 、40.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 300 $\mu\text{g/L}$ 的空白水、海水、地下水、地表水、生活污水和工业废水分别进行 6 次测定，加标回收率范围分别为 80.0%~105%、82.5%~115%、85.0%~104%、90.8%~113%、84.0%~93.0%和 90.0%~93.7%，相对标准偏差范围分别为 2.1%~8.2%、6.6%~14%、3.9%~15%、7.5%~12%、2.3%~6.8%和 2.4%~4.0%。表明该方法的精密度和正确度良好。

液液萃取法和固相萃取法方法比较：同时对于液液萃取法和固相萃取法，实际样品加标回收率范围均在 80.0%~120%之间，相对偏差均 $\leq 15\%$ ，因此对于颗粒物含量少的水样，两种萃取方法对 11 种 ADEs 的检测结果不存在明显的差异。

5.9 质量保证和质量控制

5.9.1 空白

6 家验证实验室提供的结果中，空白均低于方法检出限，故本标准要求空白应低于方法检出限。

每 20 个样品或每批（少于 20 个）至少分析 1 个实验室空白和 1 个全程序空白，空白测试结果应低于方法检出限。若空白试验未满足以上要求，则应采取措施排除污染并重新分析同批样品。

5.9.2 校准

6 家实验室样品分析前均能建立覆盖样品浓度范围的至少 5 个浓度点的标准曲线校准曲线，均可满足相关系数 ≥ 0.995 或标准系列各点相对响应因子的相对标准偏差 $\leq 20\%$ ，中间点浓度测定偏差均 $\leq 20\%$ 。

综上，本标准规定，当使用校准曲线进行校准时，线性相关系数应 ≥ 0.995 。使用平均相对响应因子进行校准时，相对响应因子的相对标准偏差 $\leq 20\%$ ；否则应查找原因，重新建立标准系列。每测定 20 个样品或每批（少于 20 个样品/批）需测定一个标准系列中间点

浓度的标准溶液，测定值与配制值的相对误差应 $\leq 20\%$ 。否则应查找原因，重新建立标准系列。

5.9.3 精密度

(1) 液液萃取法：

采用液液萃取方法，加标浓度分别为 20.0、20.0、20.0、100、100 和 300 $\mu\text{g/L}$ 的空白水、地表水、海水、地下水、生活污水和工业废水分别进行 6 次测定，相对标准偏差分别在 6.3%~9.8%、4.5%~12%、5.2%~13%、9.3%~11%、6.1%~8.3%、8.4%~14%之间。表明该方法的精密度良好。

(2) 固相萃取法：

采用固相萃取前处理方法，加标浓度分别为 20.0、40.0、100、400 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 300 $\mu\text{g/L}$ 的空白水、海水、地下水、地表水、生活污水和工业废水分别进行 6 次测定，相对标准偏差范围分别为 2.1%~8.2%、6.6%~14%、3.9%~15%、7.5%~12%、2.3%~6.8% 和 2.4%~4.0%。

5.9.4 正确度

(1) 液液萃取法

采用液液萃取方法，加标浓度分别为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 300 $\mu\text{g/L}$ 的空白水、地表水、海水、地下水、生活污水和工业废水分别进行 6 次测定，加标回收率范围分别在 90.0%~110%、95.0%~115%、80.0%~110%、90.0%~111%、89.0%~109%、89.0%~105%之间。

(2) 固相萃取法

采用固相萃取前处理方法，加标浓度分别为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 、40.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 300 $\mu\text{g/L}$ 的空白水、海水、地下水、地表水、生活污水和工业废水分别进行 6 次测定，加标回收率范围分别在 80.0%~105%、82.5%~115%、85.0%~104%、90.8%~113%、84.0%~93.0%和 90.0%~93.7%之间。

5.9.5 替代物的回收率

(1) 液液萃取法：空白水、地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水中邻苯二甲酸二甲酯- d_4 加标浓度为 10.0 μg 的样品进行了 6 次平行测定。加标回收率均在 70.0%~120%范围内。

(2) 固相萃取法：空白水、地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水中邻苯二甲酸二甲酯- d_4 加标浓度为 10.0 μg 的样品进行了 6 次平行测定。加标回收率均在 70.0%~120%范围内。

5.10 国产仪器的适用性

本标准 6 家验证单位使用的 GC/MS 均为进口仪器，为验证国产 GC/MS 的实验效果，使用目前市场上成熟应用的国产型号为 PANNA A91Plus 的 GC/MS 按照标准推荐的仪器条

件，分析了 11 种目标物，并进行了标准曲线、液液萃取方法检出限、标准样品精密度的测定，方法特性指标结果见表 5.10。色谱图见图 5.10。

表 5.10 11 种目标化合物的方法特性指标

化合物	标准曲线	<i>r</i>	平均 响应因子	响应因子 相对标准 偏差 (%)	方法 检出限 (μg/L)	2 mg/L RSD (%)	20 mg/L RSD (%)	100 mg/L RSD (%)
DMA	$y=0.344x+0.0222$	0.9981	0.185	13	2	6.0	4.1	4.4
DEA	$y=0.241x+0.0126$	0.9996	0.351	7.1	0.9	5.2	7.1	3.3
DMAz	$y=0.416x+0.0026$	0.9998	0.231	5.6	0.9	1.7	0.8	2.9
DPA	$y=0.182x+0.0062$	0.9995	0.505	5.2	0.7	5.8	9.0	7.0
DIBA	$y=0.108x+0.0093$	0.9998	0.839	6.0	0.7	4.0	4.1	1.1
DBA	$y=0.176x+0.0066$	0.9997	0.522	8.2	0.8	4.2	2.4	4.2
DBS	$y=0.201x+0.0256$	0.9989	0.368	7.7	0.8	5.6	5.8	5.4
BBOEA	$y=0.308x+0.0432$	0.9951	0.225	17	2	7.6	0.3	5.8
DEHA	$y=0.084x+0.0263$	0.9989	0.807	11	0.9	8.9	4.4	4.2
DOA	$y=0.115x+0.0432$	0.9964	0.558	12	2	8.6	6.4	4.9
DEHS	$y=0.125x+0.0721$	0.9953	0.386	17	3	9.4	3.0	6.4

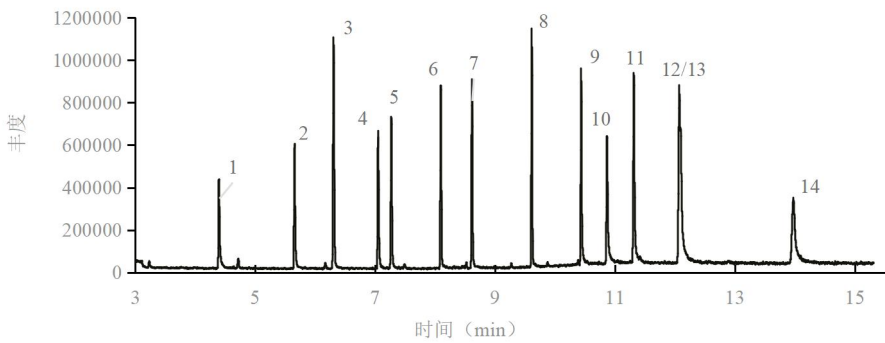


图 5.11 11 种 ADEs 和 3 种 PAEs-*d*₄ 总离子流图

国产仪器厂家测试结果表明，2.00 mg/L~100 mg/L 曲线范围内的线性相关系数均在 0.995 以上，化合物响应因子相对标准偏差≤20%，检出限分别在 0.7 μg/L 和 3 μg/L 之间，与 6 家验证单位的校准曲线和检出限没有显著差异，说明国产 GC/MS 也能满足试验要求。

5.11 注意事项

5.11.1 实验过程应避免使用塑料材质和其他易产生干扰的实验材料和器皿。

5.11.2 气相色谱-质谱仪在分析 ADEs 前，应对仪器进行系统清洗维护，关注进样隔垫和衬管。对气相色谱仪进行空白试验，通过 ADEs 的响应值，并与方法检出限进行比较，判断仪器性能，确保空白中脂肪酸酯类化合物的响应值低于方法检出限，否则应对气相色谱-质谱仪进行清洗维护。

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。目前国内
外标准分析方法中，还缺少水中 11 种脂肪族二元酸酯类化合物的分析方法，仅有包含目标
物为 DEHA 的分析方法。涉及水中包含 DEHA 目标物的标准方法主要有 GC-PID 法和
GC/MS 法。

GC-PID 法主要为 EPA 506-1-1995。GC/MS 法主要为 EPA 525.2-1995、EPA 625.1-
1996、JIS K0450-40-10: 2004 和 SL 392-2007、GB/T 5750.8-2023 附录 B 和《水和废水监测
分析方法（第四版）》第四篇、第四章、七（三）（C 类方法）。考虑到方法的适用范围、
前处理方法和仪器分析方法的普遍性，选择 GB/T 5750.8-2023 附录 B 的方法用于地表水的
比对，第四版方法用于地下水，JIS K0450-40-10: 2004 用于废水的比对，对测定结果进行
T 检验。

选取 1 个地表水样品、1 个地下水样品和 1 个石油工业废水样品，DEHA 加标浓度为
地表水 20 µg/L，地下水 100 µg/L，工业废水 300 µg/L，每个样品 200 mL，分别进行 7 次
全过程分析，其中地表水使用 SPE 前处理方法，地下水和工业废水使用 LLE 前处理方法。

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 比对过程

采用 3 种方法，对 3 类样品进行 DEHA 加标测定，每种类型的样品均获得 7 组比对数
据，结果见表 6.2.1。

表 6.2.1 方法比对结果

目标物	样品号	地表水（µg/L）		地下水（µg/L）		工业废水（µg/L）	
		加标浓度 20		加标浓度 100		加标浓度 300	
		本方法	GB/T 5750.8- 2023 附录 B	本方法	《水和废水监测分析 方法（第四版）》第 四篇、第四章、七 （三）	本方法	JIS K0450- 40-10:2004
DEHA	1	18	18	90	91	279	280
	2	18	18	89	84	276	276
	3	18	19	92	86	268	255
	4	18	18	84	90	282	249
	5	18	18	88	82	274	266
	6	19	19	88	89	281	272
	7	19	18	96	83	280	298
	平均值 （µg/L）	18	18	89	86	271	271

	RSD (%)	3.0	2.7	4.4	4.4	1.8	6.0
	平均回收率 (%)	91.7	90.4	89.5	86.3	90.3	90.3
	<i>t</i> 值	1.223		1.237		1.054	
	<i>P</i> 值	0.267		0.262		0.332	

6.2.2 比对结论

三种不同类型水样分别使用三种方法与本标准方法的加标回收率均在 80%~100%之间, 相对标准偏差均<10%。加标浓度为 20 µg/L 的地表水 DEHA 的 *t* 值为 1.223, 加标浓度为 100 µg/L 的地下水 DEHA 的 *t* 值为 1.237, 加标浓度为 300 µg/L 的工业废水 DEHA 的 *t* 值为 1.054, 均满足小于 *t*(6,0.95)对应值 2.447 的要求, *P* 值均大于 0.05。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

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)的要求, 组织6家及以上通过计量认证或实验室认可、具备验证条件的实验室进行验证, 实验室应覆盖全国各地理区域(或典型环境条件), 并充分考虑仪器的覆盖性和全国环境监测机构的各类水平。标准编制组考虑选取的验证实验室仪器设备尽量包括不同品牌、不同型号的气相色谱质谱联用仪, 以便获得的数据能够全面反映各种品牌型号仪器的检出限水平, 选取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、深圳市环境科学研究院、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、天津实朴检测技术服务有限公司6家实验室开展方法验证。各单位验证人员均为具有丰富有机物污染物分析经验的专业技术人员。

验证实验室、验证人员及仪器设备的基本情况见表 7-1。

表 7-1 参加验证人员及仪器设备基本情况

编号	验证单位	验证人员	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限	仪器设备型号
1	浙江省生态环境监测中心	陈书鑫	男	28	助理工程师	环境科学与工程	3	Agilent 7890A/5975C GC/MS
		孙琴琴	女	34	工程师	化学	5	
		冯利	女	31	工程师	分析化学	5	
		钟光剑	男	42	高级工程师	环境工程	20	
2	四川省生态	冉艳琼	女	36	高级工程师	化学工程	15	Agilent

编号	验证单位	验证人员	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限	仪器设备型号
	环境监测总站					与工艺		7890B/5977B GC/MS
		鲜文婷	女	29	工程师	资源环境与城乡规划管理	8	
		刘强	男	33	工程师	环境工程	8	
3	江苏省南京环境监测中心	胡恩宇	女	46	高级工程师	工业分析	25	Agilent 7890B/5977A GC/MS
		崔冬妮	女	30	工程师	药物分析学	6	
		任君义	男	25	技术员	环境监测与治理技术	2	
4	深圳市环境科学研究院	邓臣	女	37	高工	环境科学	12	Agilent 7890B/7000C GC/MS
		胡蓉	女	37	助理工程师	化学师范	15	
		朱婷婷	女	40	教高	环境工程	12	
		郭溪香	女	30	工程师	环境工程	3	
		王金玲	男	33	助理工程师	药学	13	
5	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	孙晶	女	33	工程师	环境科学	3	Agilent 7890A/7000B GC/MS
6	天津实朴检测技术服务有限公司	赵胜楠	女	34	高级分析师	工业催化	7	SHIMADZU 2010Plus/ QP2020 GC/MS
		王艳侠	女	40	高级分析师	环境工程	16	
		刘硕	男	26	助理工程师	高分子材料与工程	4	
		加娜尔·努尔兰	女	31	助理工程师	化学	6	
		孙晶	女	33	工程师	环境科学	3	

7.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，验证样品需要涵盖方法的全部适用范围，本方法选取各自实验室的空白实验用水、地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水进行验证，其中实验用水加标低、中、高3个浓度，地表水、地下水、海水进行低浓度加标、生活污水进行中浓度加标，代表性工业废水根据样品浓度进行高浓度加标。

编制组与验证单位确定验证方案和验证时间。验证单位按照标准文本和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，主要验证方法检出限、测定下限、精密度和正确度等。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及方法验证过程中所用的试剂、材料、仪器和设备等。

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校准曲线，浓度范围依据各自实验室仪器状况调整，并根据测定结果计算标准曲线相关系数、平均响应因子和连续校准相对误差。

7.1.2.2 方法检出限、测定下限验证

选取实验用水作为空白基质，液液萃取每份取样量为 200 mL，固相萃取每份取样量为 200 mL，通过分析空白样品及空白基质加标样品来计算方法检出限。

当空白试验中检测出目标物质时，按照《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（标准草案）》中样品分析的全部步骤，重复 n ($n \geq 7$) 次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 n 次平行测定的标准偏差 (SD)。方法检出限为空白均值浓度+3SD 或空白均值浓度的 3 倍，取较大者。

当空白试验中未检测出目标物质时，对浓度值或含量为估计方法检出限值 3~5 倍的空白加标样品进行 n ($n \geq 7$) 次平行测定。按 HJ 168-2020 附录 A 中检出限的计算公式得出方法检出限。最终方法的检出限为各实验室所得检出限结果的最高值。测定下限为检出限值的 4 倍。

7.1.2.3 精密度和正确度验证

由于前处理方法包含液液萃取法和固相萃取两种方法，因此精密度和正确度按照两种萃取方式分别验证。

选取实验用水加标低、中、高 3 个浓度，浓度分别为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 和 400 $\mu\text{g/L}$ ；低浓度用空白水、地表水和海水进行低浓度加标测定，加标浓度为 20.0 $\mu\text{g/L}$ ；中浓度用空白水、地下水和生活污水进行中浓度加标测定，加标浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ ；高浓度空白水加标为 400 $\mu\text{g/L}$ ，工业废水加标浓度为 300 $\mu\text{g/L}$ 。

分别使用液液萃取法和固相萃取法按实验步骤每个样品浓度平行测定 6 次，分别计算各水样不同浓度样品的相对标准偏差及加标回收率。

7.1.3 标准品和实际样品的准备

编制组向六家验证单位提供了统一的脂肪族二元酸酯类化合物、内标物和替代物标准贮备液。由于环境中脂肪族二元酸酯类化合物的干扰来源较复杂，如果编制组提供实际样品，很难确保水样在长时间远距离运输过程中不会引入空白干扰，因实际样品的异地运输和保存存在较大难度，加标回收率中所需地表水、地下水、生活污水、工业废水及海水样品均由各验证单位自行准备。地表水来自地表径流水样，地下水来自浅层地下水，海水来自近岸海域，生活污水来自市政污水处理厂出水，工业废水取石化企业排放废水。其他所需仪器、试剂及材料由验证单位自行提供。

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 验证过程

(1) 各方法验证单位按照方法验证方案准备实验用品, 与验证单位确定验证时间。在方法验证前, 参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

(2) 按照方法标准、方法验证方案和《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 的要求进行方法检出限、精密度和正确度测定和统计分析, 并填写《方法验证报告》。

7.2.2 方法验证数据的取舍

(1) 检出限: 由于不同品牌、不同型号气相色谱-质谱仪灵敏度可能会有差异, 本标准在进行方法验证时, 尽可能选择了覆盖市场的不同品牌气质联用仪, 包括不同型号的 Agilent GC/MS 和 Shimadzu GC/MS, 获得的数据能够全面反映各种品牌型号仪器的检出限水平。

(2) 本编制组在进行方法验证报告数据统计时, 按照《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分: 确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》(GB/T 6379.2-2004) 进行了离群数据检验, 所有验证数据全部采用, 未进行取舍。

(3) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

7.2.3 验证结论

共 6 家实验室参加了方法验证工作, 方法各项特性指标包括方法检出限、精密度、正确度及质控指标均达到预期要求。方法验证数据具体见附件《方法验证报告》。

6 家实验室按照《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》(标准草案) 中样品分析的全部步骤进行处理和测定。

验证过程中 6 家验证实验室无报告异常值的情况。

7.2.3.1 方法检出限验证结论:

按 HJ 168-2020 中检出限的计算公式得出方法检出限和测定下限。该标准的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。所有加标样品测定平均值与 MDL 比值均在 3~5 之间。

当取样量为 200 mL, 定容体积为 1.0 mL 时, 液液萃取方法检出限为 3 $\mu\text{g/L}$ ~4 $\mu\text{g/L}$, 测定下限为 12 $\mu\text{g/L}$ ~16 $\mu\text{g/L}$; 固相萃取方法检出限为 3 $\mu\text{g/L}$ ~4 $\mu\text{g/L}$, 测定下限为 12 $\mu\text{g/L}$ ~16 $\mu\text{g/L}$ 。

7.2.3.2 精密度验证结论:

(1) 液液萃取法:

6 家实验室对空白加标浓度分别为 20 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行了 6 次平行测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为 1.6%~12%、2.1%~11%、1.3%~17%; 实验室间相对标准偏差分别为 6.4%~16%、8.7%~17%、12%~17%; 重复性限(r) 分别为 1.8 $\mu\text{g/L}$ ~3.3 $\mu\text{g/L}$ 、9.2 $\mu\text{g/L}$ ~17.0 $\mu\text{g/L}$ 、47.5 $\mu\text{g/L}$ ~81.8 $\mu\text{g/L}$; 再现性限(R) 分别为 4.3 $\mu\text{g/L}$ ~8.2 $\mu\text{g/L}$ 、27.0 $\mu\text{g/L}$ ~44.5 $\mu\text{g/L}$ 、123 $\mu\text{g/L}$ ~183 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水等实际样品中加标浓度分别为 20 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行了 6 次平行测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为 0.7%~15%、0.4%~16%、1.7%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 12%~17%、9.9%~19%、8.2%~15%；重复性限（ r ）分别为 2.4 $\mu\text{g/L}$ ~3.6 $\mu\text{g/L}$ 、8.5 $\mu\text{g/L}$ ~17.9 $\mu\text{g/L}$ 、31.2 $\mu\text{g/L}$ ~44.2 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限（ R ）分别为 5.1 $\mu\text{g/L}$ ~8.9 $\mu\text{g/L}$ 、29.3 $\mu\text{g/L}$ ~46.7 $\mu\text{g/L}$ 、58.3 $\mu\text{g/L}$ ~113 $\mu\text{g/L}$ 。

（2）固相萃取法：

6 家实验室对空白加标浓度分别为 20 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行了 6 次平行测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为 1.2%~11%、0.4%~8.3%、1.2%~9.8%；实验室间相对标准偏差分别为 9.8%~19%、8.2%~18%、9.3%~17%；重复性限（ r ）分别为 1.5 $\mu\text{g/L}$ ~3.1 $\mu\text{g/L}$ 、8.9 $\mu\text{g/L}$ ~15.0 $\mu\text{g/L}$ 、36.1 $\mu\text{g/L}$ ~64.7 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限（ R ）分别为 5.2 $\mu\text{g/L}$ ~8.6 $\mu\text{g/L}$ 、20.2 $\mu\text{g/L}$ ~45.4 $\mu\text{g/L}$ 、102 $\mu\text{g/L}$ ~194 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水等实际样品中加标浓度分别为 20 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行了 6 次平行测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为 0.4%~14%、0.7%~12%、1.6%~9.3%；实验室间相对标准偏差分别为 7.0%~19%、6.8%~21%、8.3%~17%；重复性限分别为 1.9 $\mu\text{g/L}$ ~4.3 $\mu\text{g/L}$ 、8.9 $\mu\text{g/L}$ ~19.7 $\mu\text{g/L}$ 、22.3 $\mu\text{g/L}$ ~36.5 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 4.4 $\mu\text{g/L}$ ~9.2 $\mu\text{g/L}$ 、23.5 $\mu\text{g/L}$ ~50.7 $\mu\text{g/L}$ 、62.9 $\mu\text{g/L}$ ~126 $\mu\text{g/L}$ 。

7.2.3.3 正确度验证结论

（1）液液萃取法

6 家实验室对空白加标浓度分别为 20 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 65.5%~112%、69.2%~112%、69.6%~114%；加标回收率最终值分别为 87.0% $\pm$ 18.9%~95.5% $\pm$ 28.4%、80.8% $\pm$ 19.6%~97.0% $\pm$ 18.7%、85.0% $\pm$ 24.6%~93.5% $\pm$ 27.6%。

6 家实验室对地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水等实际样品中加标浓度分别为 20 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 64.2%~108%、64.9%~112%、67.6%~105%；加标回收率最终值分别为 84.2% $\pm$ 23.7%~90.5% $\pm$ 30.5%、86.6 $\pm$ 30.6%~96.0% $\pm$ 32.1%、78.4% $\pm$ 19.0%~89.6% $\pm$ 25.9%。

（2）固相萃取法

6 家实验室对空白加标浓度分别为 20 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 66.5%~118%、68.7%~115%、64.3%~112%；加标回收率最终值分别为 80.0% $\pm$ 28.6%~94.3% $\pm$ 32.5%、79.0% $\pm$ 13.0%~94.1% $\pm$ 17.7%、83.3% $\pm$ 23.8%~90.6% $\pm$ 28.6%。

6 家实验室对地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水等实际样品中加标浓度分别为 20 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行了 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%、67.7%~104%；加标回收率最终值分别为 80.6% $\pm$ 16.4%~93.0% $\pm$ 27.0%、80.2% $\pm$ 16.5%~96.1% $\pm$ 18.1%、78.6% $\pm$ 13.1%~87.8% $\pm$ 26.1%。

7.2.3.4 替代物回收率

(1) 液液萃取法：6家实验室对空白水、地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水中邻苯二甲酸二甲酯- d_4 加标浓度为 10.0 μg 和 50.0 μg 的样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围为 70.1%~113%；加标回收率最终值为 $83.5\% \pm 21.1\% \sim 91.9\% \pm 32.7\%$ 。

(2) 固相萃取法：6家实验室对空白水、地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水中邻苯二甲酸二甲酯- d_4 加标浓度为 10.0 μg 和 50.0 μg 的样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围为 64.1%~109%；加标回收率最终值为 $82.4\% \pm 28.1\% \sim 88.5\% \pm 24.2\%$ 。

7.2.3.5 液液萃取和固相萃取比较

为比较液液萃取和固相萃取方式萃取实际样品的一致性，对比了 6 家实验室分别对空白水、地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水不同浓度加标回收测定结果，见表 10-1。

表 7-2 液液萃取和固相萃取方法检出限和测定下限比较

序号	化合物名称	液液萃取法		固相萃取法	
		检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
1	己二酸二甲酯	3	12	3	12
2	己二酸二乙酯	4	16	3	12
3	壬二酸二甲酯	3	12	3	12
4	己二酸二丙酯	3	12	3	12
5	己二酸二异丁酯	3	12	4	16
6	己二酸二丁酯	3	12	4	16
7	癸二酸二丁酯	3	12	4	16
8	己二酸双(2-丁氧基乙基)酯	3	12	3	12
9	己二酸二(2-乙基己基)酯	3	12	3	12
10	己二酸二辛酯	3	12	3	12
11	癸二酸二(2-乙基己基)酯	4	16	3	12

表 7-3 液液萃取法和固相萃取法准确度比较

化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	液液萃取法		固相萃取法	
			回收率 均值 (%)	RSD (%)	回收率 均值 (%)	RSD (%)
己二酸二甲酯	空白样品	20	87.0	11	94.3	15
己二酸二乙酯	空白样品	20	90.9	8.3	90.6	15

化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	液液萃取法		固相萃取法	
			回收率 均值 (%)	RSD (%)	回收率 均值 (%)	RSD (%)
壬二酸二甲酯	空白样品	20	90.0	6.3	94.3	16
己二酸二丙酯	空白样品	20	89.3	7.3	92.8	14
己二酸二异丁酯	空白样品	20	94.6	6.6	91.6	16
己二酸二丁酯	空白样品	20	90.7	8.8	90.2	15
癸二酸二丁酯	空白样品	20	88.3	15	84.9	10
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	空白样品	20	90.1	13	90.8	16
己二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	20	95.5	15	81.4	11
己二酸二辛酯	空白样品	20	93.4	13	81.6	16
癸二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	20	94.1	11	80.0	16
己二酸二甲酯	空白样品	100	80.8	12	88.3	17
己二酸二乙酯	空白样品	100	83.8	11	90.0	17
壬二酸二甲酯	空白样品	100	85.5	11	94.1	9.4
己二酸二丙酯	空白样品	100	86.6	15	88.5	17
己二酸二异丁酯	空白样品	100	88.1	13	84.1	16
己二酸二丁酯	空白样品	100	91.6	8.7	87.5	13
癸二酸二丁酯	空白样品	100	95.1	10	83.0	14
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	空白样品	100	88.5	11	91.9	16
己二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	100	93.1	14	80.9	9.2
己二酸二辛酯	空白样品	100	91.6	17	79.0	8.2
癸二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	100	97.0	10	80.8	8.2
己二酸二甲酯	空白样品	400	85.0	14	84.9	17
己二酸二乙酯	空白样品	400	86.9	13	87.1	14
壬二酸二甲酯	空白样品	400	93.5	15	90.2	19
己二酸二丙酯	空白样品	400	91.6	13	89.5	18
己二酸二异丁酯	空白样品	400	89.4	12	87.1	18
己二酸二丁酯	空白样品	400	88.8	12	86.5	18
癸二酸二丁酯	空白样品	400	91.5	17	87.2	16
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	空白样品	400	91.1	11	90.6	16
己二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	400	93.7	15	87.0	9.3
己二酸二辛酯	空白样品	400	92.5	13	85.3	13
癸二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	400	87.7	14	83.3	14
己二酸二甲酯	地表水	20	84.8	11	88.0	18
己二酸二乙酯	地表水	20	89.2	11	90.0	15
壬二酸二甲酯	地表水	20	88.8	12	91.6	12

化合物	样品类型	加标浓度 (µg/L)	液液萃取法		固相萃取法	
			回收率 均值 (%)	RSD (%)	回收率 均值 (%)	RSD (%)
己二酸二丙酯	地表水	20	84.7	13	88.9	11
己二酸二异丁酯	地表水	20	88.9	15	90.0	10
己二酸二丁酯	地表水	20	87.8	12	89.7	10
癸二酸二丁酯	地表水	20	84.0	10	80.6	10
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	地表水	20	84.7	12	92.7	14
己二酸二(2-乙基己基)酯	地表水	20	86.0	15	83.0	7.6
己二酸二辛酯	地表水	20	85.3	9.3	86.0	14
癸二酸二(2-乙基己基)酯	地表水	20	88.9	12	83.0	16
己二酸二甲酯	地下水	100	87.1	12	81.8	15
己二酸二乙酯	地下水	100	89.9	15	86.0	14
壬二酸二甲酯	地下水	100	85.5	14	86.6	16
己二酸二丙酯	地下水	100	87.6	14	84.1	17
己二酸二异丁酯	地下水	100	87.4	15	85.7	15
己二酸二丁酯	地下水	100	87.3	15	84.8	17
癸二酸二丁酯	地下水	100	93.8	13	82.1	13
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	地下水	100	91.8	11	92.8	8.9
己二酸二(2-乙基己基)酯	地下水	100	94.0	14	84.6	10
己二酸二辛酯	地下水	100	91.4	12	80.2	10
癸二酸二(2-乙基己基)酯	地下水	100	92.0	10	82.7	10
己二酸二甲酯	海水	20	84.2	13	88.2	17
己二酸二乙酯	海水	20	87.7	14	87.4	18
壬二酸二甲酯	海水	20	89.5	15	89.2	15
己二酸二丙酯	海水	20	86.3	14	88.4	17
己二酸二异丁酯	海水	20	89.6	12	88.9	10
己二酸二丁酯	海水	20	88.0	14	90.7	9.3
癸二酸二丁酯	海水	20	88.8	14	83.4	15
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	海水	20	90.5	17	93.0	15
己二酸二(2-乙基己基)酯	海水	20	92.0	15	84.4	7.0
己二酸二辛酯	海水	20	88.9	15	86.3	10
癸二酸二(2-乙基己基)酯	海水	20	91.6	12	84.9	15
己二酸二甲酯	生活污水	100	86.6	18	84.4	16
己二酸二乙酯	生活污水	100	89.3	18	88.4	15
壬二酸二甲酯	生活污水	100	89.2	18	89.7	12
己二酸二丙酯	生活污水	100	85.1	17	83.8	16

化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	液液萃取法		固相萃取法	
			回收率 均值 (%)	RSD (%)	回收率 均值 (%)	RSD (%)
己二酸二异丁酯	生活污水	100	88.6	16	84.1	17
己二酸二丁酯	生活污水	100	91.5	18	86.3	15
癸二酸二丁酯	生活污水	100	97.1	13	86.4	19
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	生活污水	100	96.1	14	96.1	9.4
己二酸二(2-乙基己基)酯	生活污水	100	96.3	12	84.8	11
己二酸二辛酯	生活污水	100	94.9	12	80.5	9.4
癸二酸二(2-乙基己基)酯	生活污水	100	98.0	10	86.0	13
己二酸二甲酯	工业废水	300	75.1	7.3	80.3	10
己二酸二乙酯	工业废水	300	78.2	8.9	80.1	12
壬二酸二甲酯	工业废水	300	78.4	12	82.3	12
己二酸二丙酯	工业废水	300	80.2	12	81.0	13
己二酸二异丁酯	工业废水	300	81.9	14	79.7	14
己二酸二丁酯	工业废水	300	83.5	12	80.7	13
癸二酸二丁酯	工业废水	300	86.3	14	80.3	14
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	工业废水	300	81.3	10	81.8	11
己二酸二(2-乙基己基)酯	工业废水	300	89.6	15	87.9	17
己二酸二辛酯	工业废水	300	80.4	8.2	78.6	8.3
癸二酸二(2-乙基己基)酯	工业废水	300	91.0	10	87.8	15

不同类型样品加标回收率结果可见，液液萃取回收率范围为 75.1%~98.0%，相对标准偏差为 6.3%~18%；液液萃取回收率范围为 78.6%~96.1%，相对标准偏差为 7.0%~19%。两种萃取方法测定结果一致，未发现明显差异。但由于水样中的悬浮物容易堵塞固相萃取柱/膜，对于含有明显悬浮物的水样，宜选用液液萃取法。

7.2.3.6 方法各项特征指标达到预期要求

6 家实验室校准曲线相关系数均 ≥ 0.990 ，相对响应因子相对标准偏差均 $\leq 30\%$ ，中间点浓度测定偏差均 $\leq 20\%$ 。

8 与开题报告的差异说明

标准制订计划下达时，本标准名称为《水质 二(2-乙基己基)己二酸酯的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法》，经开题论证会专家讨论，标准名称变更为《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》。

9 标准实施建议

标准为配套《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）中二(2-乙基己基)己二酸酯（DEHA）监测的分析方法，建议发布后 6 个月开始实施。

10 参考文献

- [1] Hahladakis, J.N., Velis, C.A., Weber, R., Iacovidou, E., Purnell, P. An overview of chemical additives present in plastics: migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling[J]. *J. Hazard. Mater* 2018, 344, 179–199.
- [2] Chakraborty P, Sampath S, Mukhopadhyay M, et al. Baseline investigation on plasticizers, bisphenol A, polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in the surface soil of the informal electronic waste recycling workshops and nearby open dumpsites in Indian metropolitan cities[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 248:1036-1045.
- [3] Di(2-ethylhexyl) adipate. In: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, vol. 77: Some Industrial Chemicals* [M]. Lyon: International Agency for Research on Cancer, 2000: 149–175.
- [4] Lake, B.G., Price, R.J., Cunninghame, M.E.; Walters, D.G. Comparison of the effects of di-(2-ethylhexyl) adipate on hepatic peroxisome proliferation and cell replication in the rat and mouse[J]. *Toxicology* 1997, 123, 217–26.
- [5] 袁丽凤, 叶海雷, 邬蓓蕾, 等. 气相色谱法测定用于食品包装的 PVC 保鲜膜中作为增塑剂加入的二-(2-乙基己基)己二酸酯[J]. *理化检验(化学分册)*, 2008, 11(44):1103-1104.
- [6] Alexandra N, Daniel B, Hans-Willi K, et al. Determination of human urinary metabolites of the plasticizer di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) by online-SPE-HPLC-MS/MS[J]. *Journal of Chromatography B*, 2019, 1124:239-246.
- [7] European Commission. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food (Text with EEA relevance) [S]. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2011.
- [8] U.S. Food and Drug Administration. Code of Federal Regulations, Title 21, Chapter I, Subchapter B: Food and Drugs [S]. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, 2011.
- [9] Minister of Justice Canada. Food and drug regulations, Part B, Division 23 [S]. Ottawa: Minister of Justice Canada, 2018.
- [10] MALARVANNAN G, ONGHENA M, VERSTRAETE S, et al. Phthalate and alternative plasticizers in indwelling medical devices in pediatric intensive care units[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 363:64-72.
- [11] Gimeno P, Thomas S, Bousquet C, et al. Identification and quantification of 14 phthalates and 5 non-phthalate plasticizers in PVC medical devices by GC–MS[J]. *Journal of chromatography. B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2014, 949:99-108.

- [12] YUAN L F, YE H L, WU B L, et al. Determination of di-(2-ethylhexyl) adipate added as plasticizer in PVC fresh-keeping film for food package[J]. PTCA(Part B:Chemistry Volume), 2008, 11(44):1103-1104.
- [13] PAROMITA C,SRIMURALI S,MOITRAIYEE M ,et al. Baseline investigation on plasticizers, bisphenol A, polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in the surface soil of the informal electronic waste recycling workshops and nearby open dumpsites in Indian metropolitan cities[J]. Environmental Pollution, 2019, 248:1036-1045.
- [14] MALARVANNAN G,ONGHENA M,VERSTRAETE S,et al. Phthalate and alternative plasticizers in indwelling medical devices in pediatric intensive care units[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 363:64-72.
- [15] 王成云. PVC 包装膜中多种己二酸酯类增塑剂的同时测定[J]. 聚氯乙烯, 2007, (2):21-24.
- [16] Plastics Europe. Plastics - The facts 2019: An analysis of European plastics production, demand and waste data [R]. Brussels: Plastics Europe, 2019.
- [17] Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L.. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. Science Advances, 2017, 3, e1700782.
- [18] 李沂蒙, 史建公, 张毅, 等. 聚氯乙烯耐寒增塑剂(DOA)的市场需求分析[J]. 工业技术创新, 2015, 2(2): 155-159.
- [19] Malveda M P, Liu S, Passararat S, et al. Chemical economics handbook: plasticizers[M]. NewYork: SRI-International, Syracuse, 2017.
- [20] STUER-LAURIDSEN F, MIKKELSEN S, HAVELUND S, et al. Environmental and Health Assessment of Alternatives to Phthalates and to Flexible PVC: 590[R]. Copenhagen: Danish Environmental Protection Agency; COWI Consulting Engineers and Planners AS, 2018: 1–118.
- [21] SCENIHR. Opinion on the safety of medical devices containing DEHP plasticized PVC or other plasticizers on neonates and other groups possibly at risk[R]. Brussels: European Commission, 2018: 1–91.
- [22] .SCENIHR. Opinion on the safety of medical devices containing DEHP-plasticized PVC or other plasticizers on neonates and other groups possibly at risk: Final Report[R]. Brussels: European Commission - Directorate-General for Health and Food Safety, 2018: 170.
- [23] REMBERGER M, ANDERSSON J, CUSINS A P, et al. Results from the Swedish National Screening Programme 2004: Subreport 1: Adipates: B1645[R]. Stockholm: Swedish Environmental Research Institute, 2005.
- [24] SCENIHR. Opinion on the Safety of Medical Devices Containing DEHP-plasticized PVC or Other Plasticizers on Neonates and Other Groups Possibly at Risk[R]. Brussels: European Commission, 2007: 1–91.
- [25] STUER-LAURIDSEN F, MIKKELSEN S, HAVELUND S, et al. Environmental and Health Assessment of Alternatives to Phthalates and to Flexible PVC[R]. Copenhagen: The Danish

- Environmental Protection Agency; COWI Consulting Engineers and Planners AS, 2001: 1–118.
- [26] E.D.S. Van Vliet, E. Reitano, J. Chhabra, et al. A review of alternatives to di (2-ethylhexyl) phthalate-containing medical devices in the neonatal intensive care unit[J]. *J. Perinatol.* 2011, 31:551–560.
- [27] Y. Ito, T. Nakamura, Y. Yanagiba, et al., Plasticizers may activate human hepatic peroxisome proliferator-activated receptor less than that of a mouse but may activate constitutive androstane receptor in liver[J]. *PPAR Res.* 2012, 201284.
- [28] Lowell Center for Sustainable Production. Phthalates and their alternatives: Health and environmental concerns[R]. Lowell, MA: Lowell Center for Sustainable Production, University of Massachusetts, 2018: 1–22.
- [29] J. Borch, O. Ladefoged, U. Hass, A.M. Vinggaard, Steroidogenesis in fetal male rats is reduced by DEHP and DINP, but endocrine effects of DEHP are not modulated by DEHA in fetal, prepubertal and adult male rats[J]. *Reprod. Toxicol.* 2004, 18:53–61.
- [30] M. Dalgaard, U. Hass, A.M. Vinggaard, et al., Di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) induced developmental toxicity but not antiandrogenic effects in pre-and postnatally exposed wistar rats[J]. *Reprod. Toxicol.* 2003, 17: 163–170.
- [31] 陈志锋, 孙利, 雍炜, 等. 溶解沉淀-气相色谱法测定聚氯乙烯食品保鲜膜中增塑剂己二酸二(2-乙基)己酯(DEHA)含量[J]. *中国卫生检验杂志*, 2006, 16(7): 772-774.
- [32] K. Miyata, K. Shiraishi, S. Houshuyama, et al. Subacute oral toxicity study of di(2-ethylhexyl) adipate based on the draft protocol for the “Enhanced OECD Test Guideline no. 407”[J]. *Arch. Toxicol.* 2006, 80:181–186.
- [33] M. Dalgaard, U. Hass, A.M. Vinggaard, et al. Sorensen Ilona, H.M. Sommer, O. Ladefoged, Di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) induced developmental toxicity but not antiandrogenic effects in pre- and postnatally exposed istar rats[J]. *Reprod. Toxicol.* 2003, 17:163–170.
- [34] K. Nabae, Y. Doi, S. Takahashi, et al. Toxicity of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) under conditions of renal dysfunction induced with folic acid in rats: enhancement of male reproductive toxicity of DEHP is associated with an increase of the mono-derivative[J]. *Reprod. Toxicol.* 2006, 22: 411–417,.
- [35] Bell, F.P. Effect of the plasticizer di(2-ethylhexyl) adipate (dioctyladipate, DOA) on lipid metabolism in the rat: I. Inhibition of cholesterolgenesis and modification of phospholipid synthesis[J]. *Lipids*, 1983, 18, 211–215.
- [36] Bell, F.P. Di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA): effect on plasma lipids and hepatic cholesterolgenesis in the rat[J]. *Bull. environ. contam. Toxicol.* 1984, 32, 20–26.
- [37] Zulch A, Piringer O. Measurement and modelling of migration from paper and board into foodstuffs and dry food simulants[J]. *Food Additives & Contaminants Part A Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2010, 27(9): 1306-1324.
- [38] 任晋, 蒋可. 内分泌干扰剂的研究进展[J]. *化学进展*, 2001, 13(02): 135-144.

- [39] Anon. Plasticizer migration in foods[J]. Food chem. Toxicol., 1991,29, 139–142
- [40] Badamasi I, Odong R, Masembe C. Threats posed by xenoestrogenic chemicals to the aquatic ecosystem, fish reproduction and humans: a review[J]. African Journal of Aquatic Science,2020,45:243-258.
- [41] Alexandra N, Daniel B, Benedikt R, et al. Metabolism and urinary excretion kinetics of di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) in four human volunteers after a single oral dose [J]. Toxicology Letters,2020,321:95-102.
- [41] Ashby, J., Brady, A., Elcombe, C.R.,et al. Mechanistically-based human hazard assessment of peroxisome proliferator-induced hepatocarcinogenesis[J]. Hum. exp. Toxicol. 1994, 13, S1-S117.
- [43] Badeka, A.B. & Kontominas, M.G. Effect of microwave heating on the migration of dioctyladipate and acetyltributylcitrate plasticizers from food-grade PVC and PVDC/PVC films into olive oil and water[J]. Z. Lebensm. Unters. Forsch.1996, 202, 313–317
- [44] Bergman, K. & Albanus, L. (1987) Di-(2-ethylhexyl) adipate: absorption, autoradiographic distribution and elimination in mice and rats[J]. Food chem. Toxicol., 25, 309–316
- [45] World Health Organization. Di(2-ethylhexyl) adipate in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality[R]. Geneva: World Health Organization, 2004. WHO/SDE/WSH/03.04/68.
- [46] Lin DCK, Foltz, RL, Lucas, SV, et al. Glass capillary gas chromatographic/mass spectrometric analysis of organic concentrates from drinking and advanced waste treatment waters. In: Keith LH, ed. Advances in the identification and analysis of organic pollutants in water[J]. Ann Arbor, MI, Ann Arbor Science Publishers, 1981, 2:861–906.
- [47] Felder JD, Adams WJ, Saeger VW. Assessment of the safety of dioctyl adipate in freshwater environments[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1986,5:777–784.
- [48] Sheldon LS, Hites RA. Sources and movement of organic chemicals in the Delaware River[J]. Environmental Science and Technology, 197913:574–579.
- [49] Thruston AD Jr. High pressure liquid chromatography techniques for the isolation and identification of organics in drinking water extracts[J]. Journal of Chromatographic Science, 1978, 16:254–259.
- [50] Sheldon LS, Hites RA. Organic compounds in the Delaware River[J]. Environmental Science and Technology,1978,12:1188–1194.
- [51] Güsten H, Schweer K-H, Stieglitz L. Identification of non-biodegradable organic pollutants in river water[J]. Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, 1974,25:207–212.
- [52] Owen Horn, Sandro Nalli, David Cooper. Jim Nicell. Plasticizer metabolites in the environment[J]. Water Res. 2004,38:3693-3698.
- [53] S. Barnabé, I. Beauchesne, D.G. Cooper, et al. Plasticizers and their degradation products in the process streams of a large urban physicochemical sewage treatment plant[J]. Water Res. 2008,42:153–162.

- [54] GabrielJiménez-Skrzypek, JavierGonzález-Sálamo, Diana AngélicaVarela-Martínez, et al. Analysis of phthalic acid esters in sea water and sea sand using polymer-coated magnetic nanoparticles as extraction sorbent[J]. Journal of Chromatography A. 2020,1611:460620.
- [55] Kim S., Lee Y.S., Moon H.B. Occurrence, distribution, and sources of phthalates and non-phthalate plasticizers in sediment from semi-enclosed bays of Korea[J]. Mar. Pollut. Bull. 151, 110824.
- [56] Xu-Liang Cao. Determination of phthalates and adipate in bottled water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry[J]. J Chromatogr A. 2008 Jan 18;1178(1-2):231-8
- [57] Cecilia Ortega-Zamora, Javier González-Sálamo, Diana Angélica Varela-Martínez, et al., Extraction of Phthalic Acid Esters and Di(2-ethylhexyl) Adipate from Tap and Waste Water Samples Using Chromabond® HLB as Sorbent Prior to Gas Chromatography-Mass Spectrometry Analysis[J]. Separations, 2020, 7(2), 21.
- [58] H. Fromme, A. Schütze, T. Lahrz, M. Kraft, L. Fembacher, S. Siewering, R. Burkardt, S. Dietrich, H.M. Koch, W. Völkel, Non-phthalate plasticizers in German daycare centers and human biomonitoring of DINCH metabolites in children attending the centers (LUPE 3)[J]. Int. J. Hyg. Environ. Health,2016,219:33–39.
- [59] Panagiota D. Zygoura, Evangelos K. Paleologos, Kyriakos A. Riganakos, et al. Determination of diethylhexyladipate and acetyltributylcitrate in aqueous extracts after cloud point extraction coupled with microwave assisted back extraction and gas chromatographic separation[J]. Journal of Chromatography A, 1093, 29–35.
- [60] Yu-hua HE, Zhi-yong GUO, Dan-yi WEI. Determination of phthalate and adipate esters by gas chromatography-mass chromatography in air of work places[J]. Chinese Journal of Industrial Hygiene and Occupational Diseases. 2010, 28(2):112-4.
- [61] B. Subedi, K.D. Sullivan, B. Dhungana, Phthalate and non-phthalate plasticizers in indoor dust from childcare facilities, salons, and homes across the USA[J]. Environ. Pollut. 2017, 230:701–708.
- [62] 赵福全, 田景芝. 气相色谱/质谱联用测定嫩江水中己二酸二(2-乙基己基)酯[J]. 齐齐哈尔大学学报(自然科学版), 2007(2):19-21.
- [63] 王丽波. 自来水中增塑剂的检出方法及臭氧化去除方法的研究[J]. 生命科学仪器,2006, 4:45-46.
- [64] 许淑青. 液液萃取-GC-MS 测定地表水中酞酸二丁酯和己二酸酯[J]. 甘肃科技, 2012, 28 (12) :47-48.
- [65] 田芹, 饶竹, 江林, 等. 水体中邻苯二甲酸酯和己二酸酯的气相色谱-质谱分析方法[J]. 分析测试学报, 2008, 27 增刊: 106-109.
- [66] 童宝锋, 刘玲花, 刘晓茹, 等. 气相色谱 质谱联用法测定水源水中酞酸酯和己二酸酯[J]. 安全与环境学报, 2006, 6 (2) :25-28.

- [67] 秦东升, 姜虹, 郑永杰. 气相色谱/质谱联用测定氧化塘出水中己二酸二(2-乙基己基)酯[J]. 化学工程师, 2008(01): 24-25.
- [68] 单晓梅, 张兵, 沈登辉, 等. 气相色谱-质谱法测定水中己二酸酯类增塑剂[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(11): 2557-2559.
- [69] Consumer Product Safety Commission. Consumer Product Safety Improvement Act (CPSIA) of 2008: Public Law 110-314 [S]. United States: U.S. Government Printing Office, 2008.
- [70] European Commission. Commission decision of 7 December 1999 adopting measures prohibiting the placing on the market of toys and childcare articles intended to be placed in the mouth by children under three years of age made of soft PVC containing certain phthalates [S]. Brussels: European Commission, 1999. 1999/815/EC.
- [71] European Parliament and Council of the European Union. Regulation (EC) No 1907/2006, Annex XVII: REACH regulation on the registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals [S]. Brussels: Publications Office of the European Union, 2018.
- [72] European Chemicals Agency. Justification for the selection of a candidate CoRAP substance [EB/OL]. Brussels: European Chemicals Agency, 2019 [2019-03-12]. <https://echa.europa.eu/documents/10162/ce16ad6d-513c-4aba-95c3-94276cecc2d2>.
- [73] European Commission. Commission Regulation (EU) 2018/79 of 18 January 2018 amending Regulation (EU) No 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food [S]. Brussels: European Union, 2018.
- [74] European Commission. Technical guidance document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances, Part II [R]. Brussels: European Commission, 2003.
- [75] Bernard L D, Caudin B, Lecoer M, et al. Analytical methods for the determination of DEHP plasticizer alternatives present in medical devices: A review[J]. Talanta, 2014,129:39-54.
- [76] 单晓梅, 沈登辉, 陆蓓蓓, 张兵. 固相萃取-气质联用法测定水中己二酸酯类增塑剂[J]. 环境卫生学杂志, 2013, 3(1):53-59.
- [77] 欧阳钢峰. 固相微萃取原理与应用[M].北京:化学工业出版社,2012:15-16.
- [78] 王成端. 固相微萃取技术的应用局限与拓展途径[J].西南科技大学学报,2006,21(2):83-86.
- [79] 张雪莹, 郑永杰, 陈瑶, 等. 固相微萃取气相色谱-质谱法测定己二酸二酯[J].高师理科学刊, 2007(5):52-54.
- [80] 张伟亚, 王成云, 刘丽. 固相微萃取气相色谱-质谱法测定塑料浸泡液中己二酸酯类增塑剂的溶出量[J]. 塑料科技, 2007(2):74-78.
- [81] Fankhauser-Noti A, Grob K. Injector-internal thermal desorption from edible oil: part 1. visual experiments on sample deposition on the liner wall[J]. Journal of Separation Science, 2006, 29: 2365-2374.
- [82] 王成云, 龚丽雯, 龚敏红, 等. PVC 食品包装膜中增塑剂 DEHA 的测定[J].深圳职业技术学院学报, 2004(3):44-46.

- [83] Guo Z, Wang S, Wei D, et al. Determination of phthalates into vegetable oils by isotopic dilution gas chromatography mass spectrometry[J]. Meat Science,2010,84:484-490.
- [84] Nerin C, Gancedo P, Cacho J. Determination of bis(2-ethylhexyl) adipate in food products[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,1992,40:1833-1835.
- [85] Bernard L, Bourdeau X D,Pereir A B, et al., Analysis of plasticizers in PVC medical devices:Performance comparison of eight analytical methods[J].Talanta,2017,162:604-611.
- [86] Marie L, Bertrand D, Yoan N G, et al. Comparison of high-performance liquid chromatography and supercritical fluid chromatography using evaporative light scattering detection for the determination of plasticizers in medical devices[J]. Journal of Chromatography A, 2015,1417:104-115.
- [87] Nehring A, Bury D, Kling HW, et al., Determination of human urinary metabolites of the plasticizer di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) by online-SPE-HPLC-MS/MS[J]. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci. 2019,1124:239-246.
- [88] Ringbeck B, Bury D, Hayen H, et al. Determination of di-n-butyl adipate (DnBA) metabolites as possible biomarkers of exposure in human urine by online-SPE-LC-MS/MS[J]. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci. 2020,1141:122029.
- [89] 于志彬, 迟建, 解亚新, 等. 邻苯二甲酸酯类增塑剂水解条件的研究[J]. 包装工程, 2010, 31(13): 42-44, 59.
- [90] Rezaee, M. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction[J]. Journal of Chromatography A, 2006. 1116(1-2):1-9.

附件一

方法验证报告

方法名称：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

项目承担单位：天津市生态环境监测中心

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、深圳市环境科学研究院、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、天津实朴检测技术服务有限公司

项目负责人及职称：李利荣（正高级工程师）

通讯地址及电话：天津市南开区复康路 19 号 电话：022-87671982

报告编写人及职称：李利荣（正高级工程师）

报告日期：2024 年 06 月 30 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附表 1-1 至附表 1-3。其中实验室编号 1 为浙江省生态环境监测中心，编号 2 为四川省生态环境监测总站，编号 3 为江苏省南京环境监测中心，编号 4 为深圳市环境科学研究院，编号 5 为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，编号 6 为天津实朴检测技术服务有限公司。

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	验证人员	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关 分析工作 年限
1	浙江省生态环境监测中心	陈书鑫	男	28	助理工程师	环境科学与工程	3
		孙琴琴	女	34	工程师	化学	5
		冯利	女	31	工程师	分析化学	5
		钟光剑	男	42	高级工程师	环境工程	20
2	四川省生态环境监测总站	冉艳琼	女	36	高级工程师	化学工程与工艺	15
		鲜文婷	女	29	工程师	资源环境与 城乡规划管理	8
		刘强	男	33	工程师	环境工程	8
3	江苏省南京环境监测中心	胡恩宇	女	46	高级工程师	工业分析	25
		崔冬妮	女	30	工程师	药物分析学	6
		任君义	男	25	技术员	环境监测与 治理技术	2
4	深圳市环境科学研究院	邓臣	女	37	高工	环境科学	12
		胡蓉	女	37	助理工程师	化学师范	15
		朱婷婷	女	40	教高	环境工程	12
		郭溪香	女	30	工程师	环境工程	3
		王金玲	男	33	助理工程师	药学	13
5	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	孙晶	女	33	工程师	环境科学	3
6	天津实朴检测技术服务有限公司	赵胜楠	女	34	高级分析师	工业催化	7
		王艳侠	女	40	高级分析师	环境工程	16
		刘硕	男	26	助理工程师	高分子材料 与工程	4

编号	验证单位	验证人员	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关 分析工作 年限
6	天津实朴检测技术服务 有限公司	加娜尔· 努尔兰	女	31	助理工程师	化学	6
		孙晶	女	33	工程师	环境科学	3

附表 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-质谱仪	Agilent 7890A/5975C	US81839185	2022.11.3 校准合格	浙江省生态环境 监测中心
固相萃取仪	THERMO AUTOTRACE 280	1411213815092513	2022.12.8 功能检查合格	
旋转蒸发仪	Heidolph	111210084111211158	2022.12.9 功能检查合格	
氮吹浓缩仪	N-EVAP111	62578	2022.12.9 功能检查合格	
气相色谱-质谱仪	Agilent 7890B/5977B	CN18023217/ US1801M010	良好	四川省生态环 境监测总站
全自动固相萃取仪	EXTRA	16011504004	良好	
气相色谱-质谱仪	Agilent 7890B/5977A	CN 14143039	良好	江苏省南京环 境监测中心
固相萃取仪/装置	/	/	良好	
气相色谱-质谱仪	Agilent 7890B/7000C	US1709N002	良好	深圳市环境科 学研究院
固相萃取仪/装置	THERMO AutoTrace280	/	良好	
气相色谱-质谱仪	Agilent 7890A/7000B	US12271007/ US12265804	良好	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
固相萃取仪/装置	ASPE799	799-0075	良好	
气相色谱-质谱仪	SHIMADZU 2010Plus/QP2020	021425300038SA	良好	天津实朴检测 技术服务有限 公司
固相萃取仪真空装置	SBEQ-CG1012	V2120001	良好	

附表 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	TEDIA、4L、22035159	/	浙江省生态环境 监测中心
正己烷	TEDIA、4L、21080285	/	
乙酸乙酯	TEDIA、4L、811909	/	
丙酮	ACS、4L、AE-1014-4000	/	
甲醇	FISHER、4L、180821	/	
无水硫酸钠	上海弗霓生物科技有限公司、1kg、31WQ2321	450 °C 烘烤 4 h	
氯化钠	ALADDIN、500g、2131157	450 °C 烘烤 4 h	
固相萃取柱	CNW、C ₁₈ 、500 mg/6 mL、46130170	/	
净化柱	CNW、弗罗里硅土、1 g/6 mL、F0380240	/	
二氯甲烷	Fisher 4L 农残级	/	四川省生态环境 监测总站
正己烷	Fisher 4L 农残级	/	
乙酸乙酯	Fisher 4L 色谱纯	/	
丙酮	Fisher 4L 色谱纯	/	
甲醇	Fisher 4L 色谱纯	/	
无水硫酸钠	科隆 500g、优级纯	450 °C 烘烤 4 h	
氯化钠	科隆 500g、优级纯	450 °C 烘烤 4 h	
固相萃取柱	CNW HC-C ₁₈ SPE 小柱、500mg、6mL	/	
净化柱	CNW 氟罗里硅土柱、1g、6mL	/	
二氯甲烷	Merck 公司、色谱纯	/	江苏省南京环境 监测中心
正己烷	Merck 公司、色谱纯	/	
乙酸乙酯	Merck 公司、色谱纯	/	
丙酮	Merck 公司、色谱纯	/	
甲醇	Merck 公司、色谱纯	/	
无水硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司、分析纯	450 °C 灼烧 4 h	
氯化钠	国药集团化学试剂有限公司/分析纯	450 °C 灼烧 4 h	
固相萃取柱	Waters HLB、500mg/6cc	/	
净化柱	弗洛里硅土柱	/	
二氯甲烷	CNW、农残级	/	深圳市环境科学 研究院
正己烷	默克、色谱纯	/	
乙酸乙酯	默克、色谱纯	/	
丙酮	默克、色谱纯	/	
甲醇	默克、色谱纯	/	
无水硫酸钠	科密欧、优级纯	450 °C 灼烧 4 h	深圳市环境科学 研究院
氯化钠	科密欧、优级纯	450 °C 灼烧 4 h	

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
固相萃取柱	HC-C18SPE 小柱 (CNW) 250mg/6mL	/	
净化柱	Florsil SPE、500mg	/	
二氯甲烷	DUKSAN、4L、色谱纯	/	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
正己烷	fisher chemical、4L、色谱纯	/	
乙酸乙酯	DUKSAN、4L、色谱纯	/	
丙酮	CNW、4L、色谱纯	/	
甲醇	fisher chemical、4L、色谱纯	/	
无水硫酸钠	天津市光复科技发展有限公司、500g、优级纯	450 °C灼烧 4 h	
氯化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司、500g、优级纯	450 °C灼烧 4 h	
固相萃取柱	Agilent、500 mg、6 mL	/	
净化柱	Florsil SPE、500mg	/	
二氯甲烷	上海弗霓生物科技有限公司、农残级	/	天津实朴检测技术服务有限公司
正己烷	OCEANPAK、农残级	/	
乙酸乙酯	ANAUUR CHEMICALS SUPPLY、农残级	/	
丙酮	上海星可高纯溶剂有限公司、农残级	/	
甲醇	ANAUUR CHEMICALS SUPPLY、HPLC	/	
无水硫酸钠	上海弗霓生物科技有限公司、分析纯	450 °C灼烧 4 h	
氯化钠	天津市风船化学试剂科技有限公司、分析纯	400°C灼烧 4 h	
固相萃取柱	上海安谱 CNW-C18、500mg/6mL)	/	
净化柱	上海安谱 弗罗里硅土柱、500mg/6mL)	/	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

6家实验室依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A.1.1 中检出限的验证要求，根据各自仪器灵敏度情况，选择合适的空白加标浓度，按照《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》中样品分析的全部步骤进行处理和测定，计算 $n=7$ 次平行测定的标准偏差，当自由度为 6，置信度为 99% 时， t 值为 3.143，6 家实验室对方法检出限和测定下限进行了验证。方法检出限均满足加标样品测定平均值与 MDL 比值在 3~5 之间。

液液萃取和固相萃取方法检出限及测定下限数据见附表 2-1-1~2-1-6 和 2-2-1~2-2-6。

附表 2-1-1 液液萃取方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2023.2.16~2.23

化合物名称	测定结果（ $\mu\text{g/L}$ ）							平均值 （ $\mu\text{g/L}$ ）	标准 偏差 （ $\mu\text{g/L}$ ）	t 值	计算的 方法 检出限 （ $\mu\text{g/L}$ ）	测定 下限 （ $\mu\text{g/L}$ ）
	1	2	3	4	5	6	7					
己二酸二甲酯	2.05	2.25	2.00	2.25	2.00	1.80	2.05	2.06	0.16	3.143	0.5	2.0
己二酸二乙酯	2.15	2.35	2.05	2.20	1.90	2.10	1.85	2.09	0.17	3.143	0.6	2.4
壬二酸二甲酯	2.20	2.70	2.05	2.20	2.10	2.05	2.25	2.22	0.23	3.143	0.8	3.2
己二酸二丙酯	2.30	2.45	2.15	2.15	2.05	2.15	2.25	2.21	0.13	3.143	0.5	2.0
己二酸二异丁酯	2.05	2.35	1.95	2.05	1.95	1.95	2.00	2.04	0.14	3.143	0.5	2.0
己二酸二丁酯	2.25	2.55	2.05	2.10	2.05	2.00	2.00	2.14	0.20	3.143	0.7	2.8
癸二酸二丁酯	2.05	2.45	1.80	1.85	1.75	1.90	1.85	1.95	0.24	3.143	0.8	3.2
己二酸二（2-丁氧 基乙基）酯	4.90	3.85	3.85	3.75	4.20	3.70	3.70	3.99	0.44	3.143	1.4	5.6
己二酸二（2-乙基己 基）酯	2.00	2.40	1.80	1.85	1.80	1.75	1.85	1.92	0.23	3.143	0.8	3.2
己二酸二辛酯	2.00	2.35	1.80	1.85	1.75	1.75	1.80	1.90	0.22	3.143	0.7	2.8
癸二酸二（2-乙基己 基）酯	1.70	2.05	1.65	1.65	1.60	1.60	1.70	1.71	0.16	3.143	0.5	2.0

附表 2-1-2 液液萃取方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2023.11.13~11.19

化合物名称	测定结果（ $\mu\text{g/L}$ ）							平均值 （ $\mu\text{g/L}$ ）	标准 偏差 （ $\mu\text{g/L}$ ）	t 值	计算的 方法检 出限 （ $\mu\text{g/L}$ ）	测定 下限 （ $\mu\text{g/L}$ ）
	1	2	3	4	5	6	7					

化合物名称	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准 偏差 (µg/L)	t 值	计算的 方法检 出限 (µg/L)	测定 下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
己二酸二甲酯	10.1	10.4	9.11	10.2	10.2	9.65	10.3	10.0	0.457	3.143	1.5	6.0
己二酸二乙酯	10.9	9.49	10.7	9.77	10.5	9.82	11.4	10.4	0.696	3.143	2.2	8.8
壬二酸二甲酯	9.70	8.96	10.3	9.86	8.83	9.39	10.0	9.58	0.543	3.143	1.8	7.2
己二酸二丙酯	10.1	9.57	9.93	10.2	10.6	10.5	11.0	10.3	0.472	3.143	1.5	6.0
己二酸二异丁酯	11.1	9.48	10.6	10.5	11.2	11.0	11.8	10.8	0.726	3.143	2.3	9.2
己二酸二丁酯	10.6	9.07	10.2	9.94	9.91	10.2	10.6	10.1	0.522	3.143	1.7	6.8
癸二酸二丁酯	9.91	9.70	10.1	8.40	10.2	10.1	9.21	9.66	0.650	3.143	2.1	8.4
己二酸二(2-丁氧 基乙基)酯	10.0	7.96	8.84	8.35	8.69	8.73	9.04	8.80	0.636	3.143	2.0	8.0
己二酸二(2-乙基 己基)酯	9.33	9.61	9.29	9.89	10.4	10.1	10.5	9.87	0.488	3.143	1.6	6.4
己二酸二辛酯	8.24	7.61	9.07	9.50	9.06	10.0	9.16	8.95	0.793	3.143	2.5	10
癸二酸二(2-乙基 己基)酯	8.90	8.75	9.59	8.55	9.84	9.72	10.1	9.35	0.605	3.143	1.9	7.6

附表 2-1-3 液液萃取方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 江苏省南京环境监测中心

测试日期: 2023.5.22

化合物名称	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准 偏差 (µg/L)	t 值	计算的 方法检 出限 (µg/L)	测定 下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
己二酸二甲酯	11.5	11.2	8.8	11.1	10.7	11.1	10.6	10.7	0.9	3.143	2.9	11.5
己二酸二乙酯	10.4	12.2	9.3	11.3	11.0	9.0	10.8	10.6	1.1	3.143	3.6	14.3
壬二酸二甲酯	10.9	9.6	8.7	9.9	9.6	8.2	9.8	9.5	0.9	3.143	2.7	10.8
己二酸二丙酯	10.8	10.0	8.6	10.1	9.5	8.4	9.8	9.6	0.8	3.143	2.6	10.5
己二酸二异丁酯	9.9	9.3	8.9	10.0	8.7	8.5	8.9	9.2	0.6	3.143	1.9	7.4
己二酸二丁酯	9.7	9.2	8.8	10.5	8.9	8.7	8.8	9.2	0.7	3.143	2.1	8.2
癸二酸二丁酯	8.1	7.9	6.9	8.0	7.6	7.0	7.1	7.5	0.5	3.143	1.6	6.3
己二酸二(2-丁氧 基乙基)酯	6.1	6.1	6.0	6.0	6.9	6.7	6.9	6.4	0.4	3.143	1.3	5.3
己二酸二(2-乙基 己基)酯	7.3	7.0	7.4	8.5	6.9	7.7	6.9	7.4	0.6	3.143	1.8	7.2
己二酸二辛酯	6.8	6.5	7.2	7.8	6.8	7.6	6.7	7.1	0.5	3.143	1.5	6.2
癸二酸二(2-乙基 己基)酯	7.5	6.9	8.0	7.1	6.8	8.1	7.4	7.4	0.5	3.143	1.6	6.4

附表 2-1-4 液液萃取方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：深圳市环境科学研究院

测试日期：2023.2.3

化合物名称	测定结果 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准 偏差 (μg/L)	t 值	计算的方 法检出限 (μg/L)	测定 下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
己二酸二甲酯	0.68	0.67	0.71	0.55	0.78	0.63	0.61	0.67	0.074	3.143	0.23	0.92
己二酸二乙酯	0.71	0.78	0.73	0.66	0.77	0.69	0.62	0.72	0.055	3.143	0.17	0.70
壬二酸二甲酯	0.74	0.75	0.74	0.63	0.82	0.69	0.68	0.73	0.061	3.143	0.19	0.76
己二酸二丙酯	0.70	0.75	0.67	0.62	0.80	0.68	0.64	0.70	0.062	3.143	0.20	0.78
己二酸二异丁酯	0.78	0.81	0.78	0.67	0.84	0.75	0.72	0.77	0.056	3.143	0.18	0.71
己二酸二丁酯	0.76	0.78	0.76	0.65	0.84	0.71	0.75	0.75	0.061	3.143	0.19	0.77
癸二酸二丁酯	0.71	0.71	0.73	0.63	0.75	0.78	0.76	0.72	0.050	3.143	0.16	0.63
己二酸二(2-丁氧基 乙基)酯	0.79	0.82	0.84	0.70	0.87	0.84	0.80	0.81	0.055	3.143	0.17	0.69
己二酸二(2-乙基己 基)酯	0.97	0.92	0.92	0.80	0.98	0.91	0.96	0.92	0.059	3.143	0.19	0.75
己二酸二辛酯	0.97	0.95	0.96	0.81	1.01	0.91	0.98	0.94	0.065	3.143	0.20	0.82
癸二酸二(2-乙基己 基)酯	1.00	0.88	0.87	0.81	0.93	0.80	0.90	0.88	0.068	3.143	0.21	0.85

附表 2-1-5 液液萃取方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：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

测试日期：2023.4.24

化合物名称	测定结果 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准 偏差 (μg/L)	t 值	计算的方 法检出限 (μg/L)	测定 下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
己二酸二甲酯	3.22	3.42	2.98	3.97	3.00	3.82	3.60	3.39	0.34	3.143	1.12	4.88
己二酸二乙酯	3.95	3.91	3.55	3.12	3.62	3.17	3.11	3.49	0.37	3.143	1.06	4.24
壬二酸二甲酯	3.54	4.26	4.23	4.22	3.47	4.53	4.23	4.07	0.32	3.143	1.17	4.68
己二酸二丙酯	3.47	4.02	3.31	3.43	4.05	4.04	4.07	3.77	0.37	3.143	1.01	4.04
己二酸二异丁酯	3.98	4.67	4.73	3.81	4.65	4.80	4.70	4.47	0.36	3.143	1.17	4.68
己二酸二丁酯	4.41	4.40	4.96	4.07	4.99	5.06	4.91	4.68	0.40	3.143	1.13	4.52
癸二酸二丁酯	4.78	4.29	5.04	5.03	4.01	5.02	5.11	4.75	0.42	3.143	1.26	5.04
己二酸二(2-丁氧基 乙基)酯	3.98	4.02	4.59	4.93	4.87	3.77	4.53	4.38	0.34	3.143	1.34	5.36

化合物名称	测定结果 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准 偏差 (μg/L)	t 值	计算的方 法检出限 (μg/L)	测定 下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
己二酸二(2-乙基己基)酯	3.94	3.17	3.17	3.97	4.02	3.51	3.48	3.61	0.34	3.143	1.07	4.28
己二酸二辛酯	2.99	3.04	3.87	3.75	3.21	3.79	3.42	3.44	0.33	3.143	1.07	4.28
癸二酸二(2-乙基己基)酯	3.65	3.80	3.14	3.91	3.15	3.14	3.14	3.42	0.34	3.143	1.03	4.12

附表 2-1-6 液液萃取方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 天津实朴检测技术服务有限公司

测试日期: 2023.1.12

化合物名称	测定结果 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准 偏差 (μg/L)	t 值	计算的方 法检出限 (μg/L)	测定 下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
己二酸二甲酯	9.4	9.1	8.8	7.7	8.8	8.7	8.3	8.7	0.570	3.143	1.8	7.2
己二酸二乙酯	10.3	9.3	9.1	8.5	10.1	9.1	8.9	9.3	0.644	3.143	2.1	8.4
壬二酸二甲酯	9.3	8.8	9.1	10.2	9.0	8.4	8.3	9.0	0.630	3.143	2.0	8.0
己二酸二丙酯	7.7	9.2	9.1	9.0	9.5	8.6	8.7	8.8	0.570	3.143	1.8	7.2
己二酸二异丁酯	10.3	9.7	9.0	8.4	10.1	9.6	9.5	9.5	0.637	3.143	1.9	7.6
己二酸二丁酯	9.4	9.0	8.9	10.7	9.5	8.7	9.1	9.3	0.659	3.143	2.1	8.4
癸二酸二丁酯	8.1	8.4	8.1	9.4	9.5	7.9	9.0	8.6	0.666	3.143	2.1	8.4
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	9.3	9.4	8.8	11.3	10.3	9.1	10.0	9.7	0.869	3.143	2.8	11.2
己二酸二(2-乙基己基)酯	9.2	9.6	9.3	10.5	11.0	9.2	10.7	9.9	0.793	3.143	2.5	10.0
己二酸二辛酯	8.5	8.7	8.5	9.7	10.9	8.6	9.5	9.2	0.894	3.143	2.9	11.6
癸二酸二(2-乙基己基)酯	8.9	9.0	9.0	10.1	10.5	9.8	11.7	9.9	1.006	3.143	3.2	12.8

附表 2-2-1 固相萃取方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 浙江省生态环境监测中心

测试日期: 2023.2.16~2.23

化合物名称	测定结果 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准 偏差 (μg/L)	t 值	计算的方 法检出限 (μg/L)	测定 下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					

己二酸二甲酯	2.35	2.45	2.30	2.30	2.10	2.25	2.05	2.26	0.14	3.143	0.5	2.0
己二酸二乙酯	2.60	2.35	2.15	2.40	2.15	2.10	2.00	2.25	0.21	3.143	0.7	2.8
壬二酸二甲酯	5.55	4.65	4.85	4.35	4.85	4.65	4.35	4.75	0.41	3.143	1.3	5.2
己二酸二丙酯	2.55	2.50	2.15	2.65	2.15	2.15	2.10	2.32	0.23	3.143	0.8	3.2
己二酸二异丁酯	2.50	2.25	2.10	2.55	2.00	2.10	2.00	2.21	0.23	3.143	0.8	3.2
己二酸二丁酯	5.35	5.05	4.60	4.30	4.85	4.85	4.50	4.79	0.35	3.143	1.1	4.4
癸二酸二丁酯	2.25	2.30	1.95	2.55	2.00	2.00	1.90	2.14	0.24	3.143	0.8	3.2
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	4.60	4.00	4.10	3.25	3.45	3.75	3.70	3.84	0.45	3.143	1.5	6.0
己二酸二(2-乙基己基)酯	2.25	2.05	2.00	2.40	1.95	2.00	1.80	2.06	0.20	3.143	0.8	2.8
己二酸二辛酯	4.85	4.45	4.20	3.50	4.15	4.10	3.95	4.17	0.42	3.143	1.4	5.6
癸二酸二(2-乙基己基)酯	4.85	4.05	3.95	3.30	4.00	3.85	3.70	3.96	0.47	3.143	1.5	6.0

附表 2-2-2 固相萃取方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2023.11.20~11.29

化合物名称	测定结果 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准 偏差 (μg/L)	t 值	计算的方 法检出限 (μg/L)	测定 下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
己二酸二甲酯	10.3	11.1	10.9	9.87	10.8	11.3	10.9	10.7	0.491	3.143	1.6	6.4
己二酸二乙酯	10.4	9.90	9.46	10.8	10.1	9.24	10.2	10.0	0.537	3.143	1.7	6.8
壬二酸二甲酯	9.72	10.4	11.5	10.6	10.2	11.6	10.9	10.7	0.683	3.143	2.2	8.8
己二酸二丙酯	11.2	10.9	9.53	10.0	10.7	9.47	12.1	10.6	0.956	3.143	3.0	12
己二酸二异丁酯	10.8	9.66	9.93	9.12	11.5	10.5	8.07	9.94	1.14	3.143	3.6	14
己二酸二丁酯	12.3	9.74	11.0	10.8	10.2	11.5	8.58	10.6	1.22	3.143	3.9	16
癸二酸二丁酯	9.44	9.88	8.97	10.8	11.6	8.63	10.4	9.96	1.05	3.143	3.3	13
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	9.99	9.50	10.5	11.5	10.8	11.1	10.1	10.5	0.692	3.143	2.2	8.8
己二酸二(2-乙基己基)酯	7.50	7.81	7.83	8.56	7.68	8.07	8.08	7.93	0.344	3.143	1.1	4.4
己二酸二辛酯	8.91	8.69	9.59	8.81	9.22	9.57	8.95	9.11	0.362	3.143	1.1	4.4
癸二酸二(2-乙基己基)酯	11.0	10.9	9.55	9.99	11.0	11.6	10.7	10.7	0.690	3.143	2.2	8.8

附表 2-2-3 固相萃取方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心
测试日期：2023.6.1

化合物名称	测定结果（μg/L）							平均值 （μg/L）	标准 偏差 （μg/L）	t 值	计算的 方法检 出限 （μg/L）	测定 下限 （μg/L）
	1	2	3	4	5	6	7					
己二酸二甲酯	6.41	7.00	6.96	7.46	7.15	6.23	7.20	6.9	0.44	3.143	1.4	5.5
己二酸二乙酯	6.41	8.13	7.20	7.81	8.28	7.69	7.40	7.6	0.63	3.143	2.0	8.0
壬二酸二甲酯	8.53	8.13	9.29	8.30	8.03	7.62	7.85	8.2	0.54	3.143	1.7	6.8
己二酸二丙酯	8.18	7.61	9.60	8.42	7.67	8.88	7.73	8.3	0.74	3.143	2.3	9.3
己二酸二异丁酯	11.3	10.2	10.9	11.4	9.88	9.78	10.2	10.5	0.67	3.143	2.1	8.4
己二酸二丁酯	12.5	10.0	11.0	12.0	11.4	11.9	11.5	11.5	0.80	3.143	2.5	10.1
癸二酸二丁酯	11.2	10.5	9.3	10.5	10.4	10.4	11.6	10.6	0.73	3.143	2.3	9.2
己二酸二（2-丁氧 基乙基）酯	11.6	10.3	10.8	11.0	10.4	9.3	10.6	10.6	0.72	3.143	2.2	9.0
己二酸二（2-乙基 己基）酯	6.92	7.93	7.23	7.39	8.43	8.40	8.80	7.9	0.71	3.143	2.2	8.9
己二酸二辛酯	7.02	8.08	8.07	8.12	8.17	7.10	8.25	7.8	0.53	3.143	1.7	6.7
癸二酸二（2-乙基 己基）酯	9.13	8.01	9.16	9.17	7.89	9.16	9.18	8.8	0.59	3.143	1.9	7.4

附表 2-2-4 液液萃取方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：深圳市环境科学研究院
测试日期：2023.2.6

化合物名称	测定结果（μg/L）							平均值 （μg/L）	标准 偏差 （μg/L）	t 值	计算的 方法检 出限 （μg/L）	测定 下限 （μg/L）
	1	2	3	4	5	6	7					
己二酸二甲酯	1.05	0.87	0.97	0.89	0.86	0.94	0.94	0.93	0.067	3.143	0.21	0.85
己二酸二乙酯	1.09	0.97	1.21	1.14	1.14	1.15	1.13	1.12	0.074	3.143	0.23	0.93
壬二酸二甲酯	1.16	1.00	1.23	1.24	1.21	1.22	1.20	1.18	0.083	3.143	0.26	1.05
己二酸二丙酯	0.94	0.80	1.01	0.98	0.99	1.03	1.00	0.96	0.077	3.143	0.24	0.97
己二酸二异丁酯	0.95	0.80	1.00	0.98	0.98	0.97	1.00	0.95	0.068	3.143	0.21	0.86
己二酸二丁酯	1.06	0.93	1.15	1.07	1.04	1.09	1.12	1.06	0.069	3.143	0.22	0.86
癸二酸二丁酯	1.38	1.16	1.28	1.21	1.07	1.14	1.17	1.21	0.104	3.143	0.33	1.31
己二酸二（2-丁氧 基乙基）酯	1.21	1.34	1.21	1.29	1.29	1.47	1.40	1.30	0.096	3.143	0.30	1.2

己二酸二（2-乙基己基）酯	1.27	1.02	1.12	1.19	1.01	0.97	1.15	1.10	0.109	3.143	0.34	1.37
己二酸二辛酯	1.16	0.95	1.04	1.09	0.94	0.91	1.07	1.01	0.093	3.143	0.29	1.16
癸二酸二（2-乙基己基）酯	1.03	0.82	0.94	1.01	0.82	0.81	0.96	0.90	0.095	3.143	0.30	1.2

附表 2-2-5 固相萃取方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：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

测试日期：2023.4.24

化合物名称	测定结果（μg/L）							平均值 （μg/L）	标准 偏差 （μg/L）	t 值	计算的 方法检 出限 （μg/L）	测定 下限 （μg/L）
	1	2	3	4	5	6	7					
己二酸二甲酯	3.98	4.83	5.00	4.86	4.53	4.93	5.02	4.73	0.34	3.143	1.07	4.28
己二酸二乙酯	4.45	4.99	4.57	5.40	5.18	4.41	5.19	4.88	0.37	3.143	1.17	4.68
壬二酸二甲酯	4.53	4.75	5.65	5.68	5.75	5.75	5.79	5.41	0.50	3.143	1.56	6.24
己二酸二丙酯	5.05	4.64	5.41	4.59	5.51	5.53	5.54	5.18	0.39	3.143	1.23	4.92
己二酸二异丁酯	4.45	5.38	5.36	5.02	4.56	4.63	5.44	4.97	0.40	3.143	1.25	5.00
己二酸二丁酯	4.74	5.58	5.57	4.50	4.62	5.71	5.61	5.19	0.50	3.143	1.57	6.28
癸二酸二丁酯	5.26	6.17	6.78	6.46	5.34	5.94	6.16	6.01	0.52	3.143	1.62	6.48
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	5.16	4.61	4.75	5.20	5.77	5.81	5.60	5.27	0.44	3.143	1.39	5.56
己二酸二（2-乙基己基）酯	4.51	5.47	5.17	4.76	4.77	5.29	4.59	4.93	0.34	3.143	1.07	4.28
己二酸二辛酯	4.77	5.82	4.64	5.27	5.72	5.99	5.69	5.41	0.50	3.143	1.56	6.24
癸二酸二（2-乙基己基）酯	4.71	4.91	5.48	5.53	4.67	5.48	5.11	5.13	0.35	3.143	1.09	4.36

附表 2-2-6 固相萃取方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：天津实朴检测技术服务有限公司

测试日期：2023.1.15

化合物名称	测定结果（μg/L）							平均值 （μg/L）	标准 偏差 （μg/L）	t 值	计算的 方法检 出限 （μg/L）	测定 下限 （μg/L）
	1	2	3	4	5	6	7					
己二酸二甲酯	7.2	9.0	8.9	8.7	9.0	9.0	8.7	8.6	0.659	3.143	2.1	8.4
己二酸二乙酯	7.7	9.5	9.3	9.0	9.5	9.6	9.3	9.1	0.649	3.143	2.1	8.4

壬二酸二甲酯	8.1	8.8	8.6	8.5	10.1	9.3	8.7	8.8	0.660	3.143	2.1	8.4
己二酸二丙酯	8.2	9.6	8.2	9.1	9.6	9.5	9.0	9.0	0.624	3.143	2.0	8.0
己二酸二异丁酯	8.0	10.2	9.9	9.6	10.2	10.0	9.7	9.6	0.752	3.143	2.4	9.6
己二酸二丁酯	8.0	9.5	9.1	9.0	10.0	9.1	9.0	9.1	0.605	3.143	1.9	7.6
癸二酸二丁酯	7.6	9.0	8.4	8.6	9.1	8.6	8.2	8.5	0.519	3.143	1.7	6.8
己二酸二（2-丁氧 基乙基）酯	9.0	10.8	8.8	10.4	10.1	9.7	9.7	9.8	0.720	3.143	2.3	9.2
己二酸二（2-乙基 己基）酯	8.6	9.9	9.1	9.2	8.5	8.1	9.5	9.0	0.606	3.143	2.0	8.0
己二酸二辛酯	7.7	8.8	7.6	8.4	8.6	7.4	6.8	7.9	0.723	3.143	2.3	9.2
癸二酸二（2-乙基 己基）酯	7.8	9.1	8.9	8.8	9.4	8.6	10.0	8.9	0.692	3.143	2.2	8.8

1.3 方法精密度测试数据

1.3.1 空白加标精密度测试数据

6 家实验室对加标浓度分别为 20.0 µg/L、100 µg/L、400 µg/L 的空白加标水样，按照《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》中样品分析的全部步骤进行处理和测定，平行测定 6 次，液液萃取法和固相萃取法结果见附表 3-1-1~3-1-6 和 3-2-1~3-2-6。

附表 3-1-1 液液萃取法空白加标测试数据

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2023.2.17~2.24

化合物 名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准 偏差 (µg/L)	相对 标准 偏差
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	19.65	21.85	19.50	18.40	19.45	20.30	19.9	1.15	5.8
己二酸二乙酯	20.0	18.25	20.85	18.50	17.65	18.30	19.45	18.8	1.15	6.1
壬二酸二甲酯	20.0	18.40	21.15	18.90	18.10	19.05	19.80	19.2	1.11	5.8
己二酸二丙酯	20.0	17.45	19.90	17.75	16.70	17.75	18.55	18.0	1.10	6.1
己二酸二异丁酯	20.0	16.05	18.60	15.95	15.20	16.20	17.00	16.5	1.18	7.1
己二酸二丁酯	20.0	14.95	17.30	15.05	14.20	15.00	16.05	15.4	1.09	7.1
癸二酸二丁酯	20.0	12.55	14.55	12.80	12.60	13.00	12.95	13.1	0.74	5.7
己二酸二(2-丁 氧基乙基)酯	20.0	15.05	16.70	15.65	15.25	15.35	15.75	15.6	0.59	3.8
己二酸二(2-乙 基己基)酯	20.0	16.05	18.25	16.10	15.40	16.15	15.80	16.3	1.00	6.1
己二酸二辛酯	20.0	18.00	19.35	18.45	18.05	18.40	18.20	18.4	0.50	2.7
癸二酸二(2-乙 基己基)酯	20.0	16.15	17.45	16.30	16.00	16.25	16.07	16.4	0.54	3.3
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	10.0	7.86	9.29	7.85	7.27	7.87	8.33	8.08	0.68	8.4
己二酸二甲酯	100	90.55	88.70	86.60	91.05	101.80	88.40	91.2	5.44	6.0
己二酸二乙酯	100	95.35	92.30	90.05	95.25	107.25	90.55	95.1	6.35	6.7
壬二酸二甲酯	100	97.00	94.35	93.20	98.55	103.45	94.50	96.8	3.78	3.9
己二酸二丙酯	100	102.60	99.30	97.05	102.60	103.30	97.80	100	2.73	2.7
己二酸二异丁酯	100	109.45	107.10	102.75	107.50	91.50	103.75	104	6.46	6.2
己二酸二丁酯	100	100.20	107.55	104.90	88.80	90.65	106.95	99.8	8.27	8.3
癸二酸二丁酯	100	101.90	97.70	101.10	97.20	91.40	107.60	99.5	5.44	5.5
己二酸二(2-丁氧基 乙基)酯	100	89.80	87.65	89.05	98.05	102.20	94.80	93.6	5.76	6.2

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对 标准 偏差
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	104.75	99.60	96.60	100.20	101.15	104.50	101	3.10	3.1
己二酸二辛酯	100	93.00	91.30	90.50	100.85	104.35	97.95	96.3	5.62	5.8
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	91.35	87.40	87.90	96.75	101.45	94.15	93.2	5.42	5.8
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10.0	10.08	9.90	9.61	9.91	9.48	9.88	9.81	0.22	2.3
己二酸二甲酯	400	394.75	401.95	438.55	408.85	353.50	372.50	395	29.6	7.5
己二酸二乙酯	400	414.95	421.55	452.95	426.75	371.35	393.95	414	28.1	6.8
壬二酸二甲酯	400	425.75	437.95	464.85	436.45	385.45	406.65	426	27.5	6.5
己二酸二丙酯	400	404.25	416.95	444.00	414.15	362.05	385.05	404	28.2	7.0
己二酸二异丁酯	400	404.15	411.55	438.55	414.9	368.15	384.70	404	24.6	6.1
己二酸二丁酯	400	416.2	421.55	451.05	420.4	376.25	392.85	413	25.9	6.3
癸二酸二丁酯	400	409.00	439.05	447.40	431.90	389.90	408.95	421	21.9-	5.2
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	325.95	354.70	374.05	359.50	307.90	332.60	342	24.5-	7.2
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	389.40	413.40	426.20	407.90	355.75	383.35	396	25.2-	6.4
己二酸二辛酯	400	333.35	368.10	388.90	366.95	307.75	339.30	351	29.3-	8.4
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	301.80	331.00	357.70	333.95	283.35	311.70	320	26.4	8.2
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10.0	8.94	9.22	10.09	9.35	8.29	8.81	9.12	0.60	6.6

附表 3-1-2 液液萃取法空白加标测试数据

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2023.11.13~11.19

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对 标准 偏差
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	17.3	16.0	18.5	17.7	17.4	17.8	17.5	0.826	4.7
己二酸二乙酯	20.0	20.4	19.3	20.9	20.3	19.1	19.4	19.9	0.729	3.7
壬二酸二甲酯	20.0	17.0	15.8	17.2	16.3	15.6	15.8	16.3	0.677	4.2
己二酸二丙酯	20.0	15.7	15.5	16.2	15.2	14.8	14.9	15.4	0.527	3.4
己二酸二异丁酯	20.0	19.2	19.7	20.3	19.3	19.2	19.4	19.5	0.426	2.2
己二酸二丁酯	20.0	16.9	17.4	18.1	17.2	17.3	17.5	17.4	0.400	2.3
癸二酸二丁酯	20.0	15.4	16.3	16.6	16.7	15.5	15.7	16.0	0.572	3.6

化合物 名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对 标准 偏差
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	16.2	16.2	16.7	16.6	16.5	15.5	16.3	0.436	2.7
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	15.0	15.4	16.0	16.1	14.6	15.1	15.4	0.589	3.8
己二酸二辛酯	20.0	14.9	15.1	16.2	16.1	14.7	14.7	15.3	0.688	4.5
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	16.0	16.9	17.5	17.8	16.2	16.7	16.9	0.706	4.2
邻苯二甲酸二丁酯- $d_4(\text{SS})$	50.0	34.2	34.5	34.8	40.8	39.7	36.5	36.8	2.85	7.7
己二酸二甲酯	100	72.5	71.2	77.0	91.2	72.5	73.1	76.3	7.58	9.9
己二酸二乙酯	100	81.3	72.8	82.5	100.3	81.0	80.5	83.1	9.13	11
壬二酸二甲酯	100	70.1	75.8	71.8	88.7	70.9	70.3	74.6	7.22	9.7
己二酸二丙酯	100	72.5	72.0	74.4	71.5	74.9	71.3	72.8	1.53	2.1
己二酸二异丁酯	100	80.0	75.8	73.3	77.2	81.8	79.3	77.9	3.09	4.0
己二酸二丁酯	100	78.1	78.3	71.7	81.2	76.8	76.7	77.1	3.12	4.0
癸二酸二丁酯	100	73.0	73.3	76.6	89.9	74.8	73.7	76.9	6.51	8.5
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	76.2	75.4	77.5	93.6	75.7	75.8	79.0	7.17	9.1
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	73.7	71.3	74.5	77.1	71.3	71.3	73.2	2.37	3.2
己二酸二辛酯	100	68.0	68.4	70.8	81.5	68.1	67.5	70.7	5.41	7.6
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	80.8	80.7	82.8	96.6	80.3	79.4	83.4	6.55	7.8
邻苯二甲酸二丁酯- $d_4(\text{SS})$	50.0	38.9	39.0	45.4	43.2	38.6	38.0	40.5	3.03	7.5
己二酸二甲酯	400	300	326	286	310	323	288	306	17.1	5.6
己二酸二乙酯	400	280	306	305	294	317	290	299	13.2	4.4
壬二酸二甲酯	400	293	284	319	318	314	298	304	14.7	4.8
己二酸二丙酯	400	281	292	304	306	305	288	296	10.5	3.5
己二酸二异丁酯	400	293	291	286	282	308	289	292	8.96	3.1
己二酸二丁酯	400	308	287	313	318	328	280	306	18.5	6.1
癸二酸二丁酯	400	283	305	282	283	286	297	289	9.48	3.3
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	292	306	296	327	331	341	316	20.2	6.4
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	284	301	306	326	318	304	307	14.5	4.7
己二酸二辛酯	400	285	309	300	303	330	333	310	18.5	6.0
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	292	323	300	287	291	304	300	13.1	4.4
邻苯二甲酸二丁酯- $d_4(\text{SS})$	50.0	45.6	57.2	46.7	55.3	57.4	52.6	52.5	5.20	9.9

附表 3-1-3 液液萃取法空白加标测试数据

验证单位: 江苏省南京环境监测中心

测试日期: 2023.5.22

化合物 名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	17.5	20.5	16.4	20.4	16.0	20.2	18.5	2.1	11.4
己二酸二乙酯	20.0	18.1	20.1	16.9	20.5	16.7	19.4	18.6	1.6	8.6
壬二酸二甲酯	20.0	16.5	20.3	16.9	19.5	16.4	20.0	18.3	1.8	10.1
己二酸二丙酯	20.0	17.0	20.9	17.3	19.8	16.9	20.2	18.7	1.8	9.8
己二酸二异丁酯	20.0	16.6	20.8	17.6	19.9	17.4	19.9	18.7	1.7	9.2
己二酸二丁酯	20.0	16.3	19.8	17.4	18.7	17.1	18.7	18.0	1.3	7.1
癸二酸二丁酯	20.0	17.4	18.3	17.5	18.7	17.5	18.9	18.0	0.7	3.7
己二酸二(2-丁 氧基乙基)酯	20.0	14.7	16.4	16.1	16.0	16.2	16.5	16.0	0.7	4.1
己二酸二(2-乙 基己基)酯	20.0	17.8	18.7	18.4	18.3	18.3	18.4	18.3	0.3	1.7
己二酸二辛酯	20.0	18.2	18.2	18.9	18.1	18.8	18.2	18.4	0.3	1.8
癸二酸二(2-乙 基己基)酯	20.0	18.1	18.8	19.9	18.2	19.7	18.4	18.9	0.8	4.0
邻苯二甲酸二丁酯- $d_4(\text{SS})$	50.0	45.6	51.0	42.1	27.9	43.0	29.4	39.8	9.2	23.1
己二酸二甲酯	100	88.8	94.8	96.6	95.5	91.7	93.6	93.5	2.8	3.0
己二酸二乙酯	100	85.7	92.1	93.1	98.8	85.2	97.3	92.0	5.7	6.2
壬二酸二甲酯	100	84.7	96.2	93.5	99.6	84.5	99.6	93.0	6.9	7.4
己二酸二丙酯	100	89.5	101	97.4	107	88.8	110	99.0	8.9	8.9
己二酸二异丁酯	100	88.7	100	96.7	108	87.5	110	98.5	9.5	9.6
己二酸二丁酯	100	86.9	97.2	92.6	105	84.4	110	96.1	10.1	11
癸二酸二丁酯	100	95.5	105	105	101	97.4	101	101	4.0	3.9
己二酸二(2-丁氧基 乙基)酯	100	82.1	89.8	87.9	87.3	82.8	88.4	86.4	3.2	3.7
己二酸二(2-乙基己 基)酯	100	97.0	103	102	101	96.8	101	100	2.5	2.5
己二酸二辛酯	100	93.9	101	97.8	102	93.0	104	98.6	4.4	4.5
癸二酸二(2-乙基己 基)酯	100	89.3	93.6	88.0	105	87.6	111	95.7	9.8	10.3
邻苯二甲酸二丁酯- $d_4(\text{SS})$	50.0	46.7	40.9	39.1	45.5	46.1	40.0	43.1	3.4	7.9
己二酸二甲酯	400	316	328	331	313	343	319	325	11.2	3.5
己二酸二乙酯	400	335	345	337	333	333	340	337	4.7	1.4
壬二酸二甲酯	400	381	393	384	379	380	388	384	5.4	1.4

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二丙酯	400	355	361	355	344	341	352	351	7.5	2.1
己二酸二异丁酯	400	467	325	323	328	315	336	349	58.2	17
己二酸二丁酯	400	357	363	353	353	355	363	357	4.6	1.3
癸二酸二丁酯	400	405	367	372	415	403	411	396	20.6	5.2
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	452	409	412	456	441	461	439	22.7	5.2
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	477	415	425	481	455	480	456	29.3	6.4
己二酸二辛酯	400	388	367	372	391	385	395	383	11.1	2.9
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	325	336	337	325	332	328	331	5.3	1.6
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	48.1	47.0	50.3	49.9	46.6	51.7	49.0	2.0	4.1

附表 3-1-4 液液萃取法空白加标测试数据

验证单位：深圳市环境科学研究院

测试日期：2023.1.5-1.6

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	16.3	16.8	18.4	17.8	16.1	17.9	17.2	0.93	5.5
己二酸二乙酯	20.0	17.3	17.3	19.7	18.6	17.1	18.5	18.1	1.02	5.7
壬二酸二甲酯	20.0	19.1	18.0	20.2	19.3	18.5	20.3	19.2	0.92	4.8
己二酸二丙酯	20.0	18.5	18.2	19.4	19.0	18.2	19.7	18.8	0.65	3.5
己二酸二异丁酯	20.0	19.4	18.1	20.3	19.3	20.0	20.7	19.6	0.91	4.7
己二酸二丁酯	20.0	19.2	18.3	21.0	20.0	20.1	20.4	19.8	0.97	4.9
癸二酸二丁酯	20.0	19.9	20.2	20.4	20.8	19.4	21.4	20.3	0.69	3.4
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	18.5	16.3	20.4	19.7	17.8	20.6	18.9	1.68	8.9
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	21.3	20.4	21.9	21.3	21.0	20.9	21.1	0.50	2.4
己二酸二辛酯	20.0	20.5	19.0	20.8	20.7	20.3	21.2	20.4	0.76	3.8
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	21.3	20.8	22.0	21.9	21.9	21.9	21.6	0.48	2.3
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	48.7	46.4	55.6	51.0	52.4	53.9	51.3	3.38	6.6
己二酸二甲酯	100	80.4	80.2	80.6	81.2	84.7	80.1	81.2	1.75	2.2
己二酸二乙酯	100	81.5	83.9	82.4	88.0	90.2	85.0	85.2	3.34	4.0

化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
壬二酸二甲酯	100	88.3	91.8	88.0	92.1	92.1	86.4	89.8	2.52	2.8
己二酸二丙酯	100	88.1	91.7	87.6	93.9	92.3	86.7	90.0	2.96	3.3
己二酸二异丁酯	100	89.2	94.9	87.6	98.1	93.7	88.8	92.0	4.13	4.4
己二酸二丁酯	100	89.6	95.1	87.6	99.6	94.6	88.9	92.6	4.59	5.0
癸二酸二丁酯	100	91.0	94.9	94.6	97.5	94.3	81.6	92.3	5.65	6.2
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	91.0	94.5	91.0	97.3	92.7	88.1	92.4	3.18	3.5
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	93.6	99.8	95.6	101.3	95.7	89.0	95.8	4.41	4.6
己二酸二辛酯	100	91.5	98.9	94.8	101.0	96.0	89.2	95.2	4.41	4.7
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	95.7	99.9	98.8	102.0	97.6	92.1	97.7	3.46	3.6
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	43.5	45.8	42.4	46.9	45.9	43.4	44.7	1.78	4.0
己二酸二甲酯	400	347	328	335	334	324	338	334	8.13	2.5
己二酸二乙酯	400	354	348	356	349	363	358	355	5.72	1.7
壬二酸二甲酯	400	382	377	375	384	388	386	382	5.06	1.4
己二酸二丙酯	400	380	373	373	382	388	383	380	5.95	1.6
己二酸二异丁酯	400	388	379	378	391	397	391	387	7.44	2.0
己二酸二丁酯	400	395	386	382	403	401	391	393	8.39	2.2
癸二酸二丁酯	400	389	392	391	391	372	404	390	10.2	2.7
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	379	380	370	363	373	395	377	11.1	3.0
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	391	389	378	377	386	402	387	9.14	2.4
己二酸二辛酯	400	412	413	402	410	406	423	411	7.13	1.8
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	410	401	402	407	406	415	407	5.23	1.3
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	46.7	45.6	45.8	48.4	47.4	46.8	46.8	1.02	2.2

附表 3-1-5 液液萃取法空白加标测试数据

验证单位：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
测试日期：2023.4.25

化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	13.1	14.0	15.3	13.3	14.2	15.4	14.2	0.97	6.9

化合物 名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二乙酯	20.0	14.1	15.4	16.5	14.5	15.6	16.7	15.5	1.04	6.8
壬二酸二甲酯	20.0	15.8	17.0	18.7	16.2	17.0	18.7	17.2	1.23	7.2
己二酸二丙酯	20.0	16.0	17.3	18.8	16.4	17.6	18.8	17.5	1.17	6.8
己二酸二异丁酯	20.0	17.5	19.4	20.6	18.3	19.6	20.8	19.4	1.28	6.7
己二酸二丁酯	20.0	17.5	19.2	20.3	18.0	19.5	20.5	19.2	1.21	6.4
癸二酸二丁酯	20.0	18.7	20.1	20.2	19.7	20.3	20.7	20.0	0.69	3.5
己二酸二(2-丁 氧基乙基)酯	20.0	20.6	20.6	22.4	22.1	21.9	21.2	21.5	0.78	3.7
己二酸二(2-乙 基己基)酯	20.0	22.4	22.9	21.5	20.7	22.4	24.3	22.4	1.23	5.5
己二酸二辛酯	20.0	22.7	24.0	22.6	21.2	22	22.4	22.4	0.92	4.1
癸二酸二(2-乙 基己基)酯	20.0	19.2	21.9	19.8	21.2	21.4	22.5	21.0	1.26	6.0
邻苯二甲酸二丁酯- $d_4(\text{SS})$	50.0	34.6	35.5	36.8	34.8	34.5	37.1	35.6	1.14	3.3
己二酸二甲酯	100	62.0	71.3	73.9	67.1	65.9	74.9	69.1	5.02	7.3
己二酸二乙酯	100	76.5	73.5	68.4	77.6	73.3	72.1	73.6	3.28	4.5
壬二酸二甲酯	100	76.0	66.0	77.8	78.5	66.2	83.6	74.7	7.11	9.6
己二酸二丙酯	100	66.5	66.4	72.7	68.8	69.9	81.9	71.0	5.81	8.2
己二酸二异丁酯	100	79.0	76.6	84.2	82.6	77.8	82.6	80.5	3.07	3.9
己二酸二丁酯	100	94.9	96.9	92.6	95.4	91.7	97.6	94.9	2.33	2.5
癸二酸二丁酯	100	99.3	101	105	107	92.2	107	102	5.71	5.7
己二酸二(2-丁氧基 乙基)酯	100	102	106	105	104	99.0	103	103	2.48	2.5
己二酸二(2-乙基己 基)酯	100	105	113	106	103	112	105	107	4.13	3.9
己二酸二辛酯	100	110	101	112	113	117	117	112	5.92	5.3
癸二酸二(2-乙基己 基)酯	100	107	107	114	109	119	117	112	5.23	4.7
邻苯二甲酸二丁酯- $d_4(\text{SS})$	50.0	34.7	37.1	37.7	36.9	37.7	37.7	37.0	1.16	3.2
己二酸二甲酯	400	284	269	268	288	269	293	279	11.2	4.1
己二酸二乙酯	400	313	299	282	316	296	294	300	12.7	4.3
壬二酸二甲酯	400	318	308	308	318	307	317	313	5.50	1.8
己二酸二丙酯	400	355	334	322	353	340	343	341	12.29	3.6
己二酸二异丁酯	400	330	319	349	334	323	334	332	10.48	3.2
己二酸二丁酯	400	315	334	319	328	338	324	326	8.78	2.7
癸二酸二丁酯	400	290	287	306	285	279	268	286	12.6	4.4

化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准 偏差 (µg/L)	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	353	341	340	353	335	364	348	10.8	3.2
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	334	331	296	320	319	315	319	13.5	4.3
己二酸二辛酯	400	338	323	325	334	324	309	326	10.1	3.1
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	350	336	330	343	328	304	332	15.9	4.8
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	38.3	38.4	38.6	37.9	38.3	36.9	38.1	0.62	1.7

附表 3-1-6 液液萃取法空白加标测试数据

验证单位: 天津实朴检测技术服务有限公司

测试日期: 2023.1.14

化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准 偏差 (µg/L)	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	16.9	17.4	16.8	17.3	16.7	17.4	17.1	0.3209	1.9
己二酸二乙酯	20.0	17.8	18.7	18.0	18.2	18.0	18.5	18.2	0.3298	1.8
壬二酸二甲酯	20.0	17.4	18.2	17.3	18.1	17.6	18.1	17.8	0.3790	2.1
己二酸二丙酯	20.0	18.3	19.2	18.4	18.7	18.7	19.2	18.7	0.3971	2.1
己二酸二异丁酯	20.0	19.4	20.4	19.3	19.8	19.6	20.3	19.8	0.4845	2.5
己二酸二丁酯	20.0	18.5	19.5	18.6	19.1	18.8	19.5	19.0	0.4250	2.2
癸二酸二丁酯	20.0	18.0	19.1	18.4	18.3	18.5	18.9	18.5	0.3975	2.1
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	19.3	19.5	20.4	20.7	19.6	20.6	20.0	0.6237	3.1
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	20.5	21.6	21.0	20.3	20.8	21.5	20.9	0.5231	2.5
己二酸二辛酯	20.0	16.3	17.7	17.5	16.6	16.9	18.1	17.2	0.6810	4.0
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	17.3	18.2	18.9	17.6	18.2	18.7	18.1	0.6154	3.4
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	10.0	9.6	10.0	9.7	9.6	9.7	10.1	9.8	0.2137	2.2
己二酸二甲酯	100	73.1	72.4	71.8	74.5	75.9	72.6	73.4	1.5321	2.1
己二酸二乙酯	100	73.4	72.3	72.4	75.9	76.3	73.1	73.9	1.7614	2.4
壬二酸二甲酯	100	81.5	82.5	82.5	87.4	87.5	84.5	84.3	2.6039	3.1
己二酸二丙酯	100	84.5	83.9	84.9	88.6	89.0	85.6	86.1	2.1600	2.5
己二酸二异丁酯	100	75.0	74.0	74.9	78.3	77.7	74.9	75.8	1.7426	2.3
己二酸二丁酯	100	86.5	87.2	88.1	92.4	92.5	89.2	89.3	2.6023	2.9

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
癸二酸二丁酯	100	98.5	100	101	95.2	100	98.4	98.8	2.0228	2.0
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	74.7	74.4	76.7	77.5	79.0	77.1	76.5	1.7363	2.3
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	79.0	79.5	80.5	85.4	84.4	81.0	81.6	2.6297	3.2
己二酸二辛酯	100	74.5	74.7	75.4	77.5	81.1	76.8	76.6	2.4841	3.2
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	97.4	101	98.9	103	104	95.3	99.9	3.3357	3.3
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10.0	8.84	9.04	8.93	9.46	9.48	9.14	9.1	0.2699	3.0
己二酸二甲酯	400	400	391	452	383	403	387	403	25.335	6.3
己二酸二乙酯	400	392	377	413	348	356	395	380	24.766	6.5
壬二酸二甲酯	400	433	427	488	420	421	421	435	26.435	6.1
己二酸二丙酯	400	424	416	479	412	411	417	426	26.129	6.1
己二酸二异丁酯	400	379	364	441	368	367	371	382	29.514	7.7
己二酸二丁酯	400	332	327	381	326	315	326	335	23.450	7.0
癸二酸二丁酯	400	463	464	401	408	355	393	414	42.492	11
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	365	361	385	379	363	339	365	16.071	4.4
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	392	379	436	372	355	367	384	28.515	7.4
己二酸二辛酯	400	444	441	504	428	380	427	437	39.958	9.1
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	393	452	395	387	429	424	413	25.680	6.2
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10	6.72	6.57	7.62	6.53	6.97	7.21	6.9	0.422	6.1

附表 3-2-1 固相萃取法空白加标测试数据

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2023.2.17~2.28

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	19.05	18.70	19.00	18.90	19.80	17.95	18.9	0.60	3.2
己二酸二乙酯	20.0	17.90	17.60	18.10	18.05	18.95	17.00	17.9	0.64	3.6
壬二酸二甲酯	20.0	17.70	17.65	18.15	18.20	19.25	17.20	18.0	0.70	3.9
己二酸二丙酯	20.0	16.85	16.85	16.95	16.90	18.00	15.85	16.9	0.68	4.0
己二酸二异丁酯	20.0	15.75	15.40	15.75	15.80	16.65	14.75	15.7	0.62	3.9

化合物 名称	加标 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二丁酯	20.0	13.90	13.55	14.15	14.10	16.35	12.80	14.1	1.19	8.4
癸二酸二丁酯	20.0	16.00	15.45	16.15	16.70	15.30	15.75	15.9	0.51	3.2
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	13.10	13.45	14.10	12.95	13.50	12.70	13.3	0.49	3.7
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	15.05	14.35	14.15	14.80	16.60	14.60	14.9	0.88	5.9
己二酸二辛酯	20.0	13.85	13.85	14.05	14.20	15.70	13.90	14.3	0.72	5.0
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	14.41	14.19	14.3	14.36	16.72	14.19	14.7	1.00	6.8
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10.0	7.94	7.45	7.71	7.69	7.78	8.71	7.88	0.44	5.5
己二酸二甲酯	100	101.07	94.28	95.99	96.84	95.40	108.27	98.6	5.26	5.4
己二酸二乙酯	100	103.50	97.83	99.72	100.62	97.65	113.22	102	5.86	5.8
壬二酸二甲酯	100	104.40	100.35	102.56	102.83	100.35	108.90	103	3.18	3.1
己二酸二丙酯	100	110.25	104.36	108.00	106.65	105.12	107.78	107	2.14	2.0
己二酸二异丁酯	100	94.88	97.52	100.48	100.32	98.32	99.96	98.6	2.16	2.2
己二酸二丁酯	100	103.36	97.52	102.40	101.32	98.56	88.52	98.6	5.43	5.5
癸二酸二丁酯	100	99.84	82.56	98.12	95.64	94.88	89.60	93.4	6.37	6.9
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	74.20	80.50	84.25	87.15	81.50	87.90	82.6	5.05	6.2
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	92.96	86.72	95.92	97.48	102.44	94.64	95.0	5.20	5.5
己二酸二辛酯	100	80.65	80.55	84.60	87.05	81.70	89.70	84.0	3.76	4.5
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	83.05	80.85	81.70	84.90	79.60	85.50	82.6	2.31	2.8
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10.0	10.05	9.54	9.84	9.58	9.54	8.81	9.56	0.42	4.4
己二酸二甲酯	400	394.55	377.00	372.80	408.85	373.20	340.55	378	23.15	6.1
己二酸二乙酯	400	413.65	399.50	391.70	418.75	385.95	362.50	395	20.40	5.2
壬二酸二甲酯	400	423.50	406.40	403.25	438.00	392.20	369.90	406	23.79	5.9
己二酸二丙酯	400	430.40	414.50	407.25	439.30	405.65	380.15	413	20.80	5.0
己二酸二异丁酯	400	440.90	420.90	420.50	433.65	401.40	386.85	417	20.14	4.8
己二酸二丁酯	400	444.00	423.95	428.05	445.75	398.90	392.40	422	22.35	5.3
癸二酸二丁酯	400	394.90	422.60	419.40	436.20	409.40	399.15	414	15.50	3.7
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	297.15	312.15	310.55	334.60	321.30	295.55	312	14.77	4.7
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	379.40	390.45	390.80	414.05	388.45	361.90	388	17.01	4.4
己二酸二辛酯	400	298.10	308.15	308.25	342.75	330.65	292.40	313	19.43	6.2
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	268.30	286.75	281.60	308.55	297.85	267.40	285	16.27	5.7

化合物 名称	加标 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10.0	9.00	8.82	8.76	9.39	8.61	8.15	8.79	0.41	4.7

附表 3-2-2 固相萃取法空白加标测试数据

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2023.11.20~11.29

化合物 名称	加标 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	21.4	21.2	22.2	22.0	21.9	21.9	21.8	0.383	1.8
己二酸二乙酯	20.0	22.2	20.9	19.0	18.6	19.3	20.8	20.1	1.39	6.9
壬二酸二甲酯	20.0	21.4	19.9	21.7	21.3	21.5	22.1	21.3	0.749	3.5
己二酸二丙酯	20.0	20.7	21.8	19.5	20.6	20.8	19.9	20.6	0.797	3.9
己二酸二异丁酯	20.0	21.9	18.8	20.9	21.0	19.2	21.4	20.5	1.25	6.1
己二酸二丁酯	20.0	19.6	21.1	19.2	21.1	20.9	21.5	20.6	0.933	4.5
癸二酸二丁酯	20.0	19.1	19.5	19.6	19.9	19.9	20.4	19.7	0.441	2.2
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	20.0	19.7	21.2	20.4	21.0	20.8	20.5	0.588	2.9
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	16.2	16.9	16.4	16.6	16.9	17.1	16.7	0.343	2.1
己二酸二辛酯	20.0	18.4	18.8	19.1	19.3	19.7	19.8	19.2	0.534	2.8
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	19.2	18.0	18.1	20.1	18.9	18.9	18.9	0.76	4.1
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	37.2	37.5	37.8	35.9	37.2	35.9	36.9	0.818	2.2
己二酸二甲酯	100	105	107	100	102	105	102	104	2.47	2.4
己二酸二乙酯	100	108	110	104	106	109	106	107	2.30	2.1
壬二酸二甲酯	100	93.1	94.8	89.1	89.8	94.9	91.5	92.2	2.48	2.7
己二酸二丙酯	100	74.4	76.3	80.6	71.2	75.1	71.8	74.9	3.41	4.5
己二酸二异丁酯	100	80.3	81.5	74.9	76.1	79.9	75.0	78.0	2.95	3.8
己二酸二丁酯	100	82.3	82.9	74.1	75.3	82.8	74.1	78.6	4.50	5.7
癸二酸二丁酯	100	74.1	71.1	80.5	80.6	73.0	83.9	77.2	5.13	6.7
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	87.6	86.9	79.7	76.4	90.8	77.6	83.2	6.01	7.2
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	71.9	77.5	77.8	72.6	75.1	73.5	74.7	2.50	3.3
己二酸二辛酯	100	76.1	71.4	81.4	80.3	84.0	81.8	79.2	4.61	5.8

化合物 名称	加标 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	79.0	78.1	79.5	79.5	80.3	78.0	79.1	0.891	1.1
邻苯二甲酸二丁酯- $d_4(\text{SS})$	50.0	45.3	45.5	36.1	32.7	46.4	38.9	40.8	5.75	14
己二酸二甲酯	400	322	299	291	281	301	316	302	15.3	5.1
己二酸二乙酯	400	295	312	337	292	296	338	312	21.2	6.8
壬二酸二甲酯	400	292	288	296	286	292	291	291	3.49	1.2
己二酸二丙酯	400	299	301	284	303	283	283	292	9.77	3.3
己二酸二异丁酯	400	286	302	316	296	299	307	301	10.2	3.4
己二酸二丁酯	400	292	304	300	298	289	297	297	5.43	1.8
癸二酸二丁酯	400	292	295	311	298	300	298	299	6.51	2.2
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	309	293	305	289	329	293	303	14.9	4.9
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	288	293	305	297	293	302	296	6.31	2.1
己二酸二辛酯	400	292	286	286	303	295	296	293	6.51	2.2
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	283	299	304	289	282	303	293	9.93	3.4
邻苯二甲酸二丁酯- $d_4(\text{SS})$	50.0	37.8	49.5	43.1	56.8	50.7	41.4	46.6	7.01	15

附表 3-2-3 固相萃取法空白加标测试数据

验证单位: 江苏省南京环境监测中心

测试日期: 2023.6.1-6.4

化合物 名称	加标 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	17.3	16.3	17.3	17.6	17.5	17.6	17.3	0.5	2.9
己二酸二乙酯	20.0	16.3	15.1	15.2	14.4	14.5	14.7	15.0	0.7	4.6
壬二酸二甲酯	20.0	16.0	15.7	16.7	16.5	16.6	16.5	16.3	0.4	2.4
己二酸二丙酯	20.0	16.0	16.3	16.7	16.4	16.3	16.2	16.3	0.2	1.4
己二酸二异丁酯	20.0	15.4	15.9	15.8	15.5	16.0	15.5	15.7	0.2	1.6
己二酸二丁酯	20.0	16.4	16.9	17.4	16.8	17.0	16.9	16.9	0.3	1.9
癸二酸二丁酯	20.0	17.0	18.0	19.1	17.7	17.7	17.4	17.8	0.7	4.0
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	16.6	18.0	22.0	17.1	17.2	17.9	18.1	2.0	11
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	13.6	14.2	16.6	13.3	13.8	13.5	14.2	1.2	8.7

化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二辛酯	20.0	13.3	14.0	16.3	13.8	13.9	13.8	14.2	1.1	7.5
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	14.3	14.0	15.1	14.0	14.2	13.2	14.1	0.6	4.3
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	46.2	35.4	31.0	35.6	30.8	41.2	36.7	6.0	16.4
己二酸二甲酯	100	83.0	82.6	89.7	88.3	88.2	83.0	85.8	3.3	3.8
己二酸二乙酯	100	86.9	87.0	94.0	93.4	93.3	87.4	90.3	3.6	3.9
壬二酸二甲酯	100	85.6	85.8	91.3	90.0	90.6	85.5	88.1	2.8	3.1
己二酸二丙酯	100	76.8	79.8	80.9	80.7	80.5	76.7	79.2	2.0	2.5
己二酸二异丁酯	100	70.8	71.1	74.4	74.2	74.6	71.1	72.7	1.9	2.6
己二酸二丁酯	100	72.6	73.6	77.8	77.7	77.1	73.1	75.3	2.5	3.3
癸二酸二丁酯	100	69.0	69.1	70.5	70.0	69.6	67.9	69.4	0.9	1.3
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	117	116	117	116	117	104	114.5	5.2	4.5
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	80.1	80.3	80.2	79.7	79.8	80.5	80.1	0.3	0.4
己二酸二辛酯	100	73.0	72.6	72.8	71.9	71.9	72.1	72.4	0.5	0.7
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	72.1	70.7	69.8	68.9	67.6	69.6	69.8	1.5	2.2
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	46.4	42.4	46.4	42.9	39.3	40.7	43.0	2.9	6.8
己二酸二甲酯	400	321	343	313	311	329	329	324	11.9	3.7
己二酸二乙酯	400	320	333	305	308	316	315	316	9.9	3.1
壬二酸二甲酯	400	345	355	332	335	340	339	341	8.2	2.4
己二酸二丙酯	400	308	315	295	301	296	297	302	7.9	2.6
己二酸二异丁酯	400	291	296	272	279	272	271	280	10.8	3.9
己二酸二丁酯	400	321	324	305	309	308	307	312	8.0	2.6
癸二酸二丁酯	400	295	304	292	291	295	300	296	5.0	1.7
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	457	457	437	432	433	431	441	12.4	2.8
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	372	380	352	357	360	356	363	10.8	3.0
己二酸二辛酯	400	324	332	319	321	328	328	325	4.9	1.5
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	312	320	319	316	329	328	321	6.7	2.1
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	400	38.9	40.0	52.1	46.5	53.7	55.0	47.7	7.0	14.7

附表 3-2-4 液液萃取法空白加标测试数据

验证单位：深圳市环境科学研究院

测试日期：2023.3.15-3.16

化合物 名称	加标 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	23.7	22.8	22.1	22.7	22.5	22.5	22.7	0.54	2.4
己二酸二乙酯	20.0	22.7	22.4	22.3	22.3	21.6	21.8	22.2	0.42	1.9
壬二酸二甲酯	20.0	23.8	23.9	23.7	23.7	23.4	23.2	23.6	0.27	1.2
己二酸二丙酯	20.0	22.9	23.0	22.5	23.4	22.2	22.9	22.8	0.40	1.8
己二酸二异丁酯	20.0	23.5	23.2	22.4	22.0	21.7	21.5	22.4	0.83	3.7
己二酸二丁酯	20.0	21.5	21.3	20.6	22.7	22.1	21.1	21.5	0.75	3.9
癸二酸二丁酯	20.0	14.3	14.1	15.4	17.6	15.0	14.6	15.2	1.29	8.6
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	19.4	20.4	22.7	21.6	21.5	21.5	21.2	1.12	5.4
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	17.7	18.2	20.5	20.5	19.9	20.0	19.5	1.22	6.3
己二酸二辛酯	20.0	18.5	18.9	20.8	20.4	20.2	20.7	19.9	0.96	4.9
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	18.2	18.6	20.1	20.6	20.5	21.1	19.9	1.18	6.0
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	56.9	55.8	56.1	55.2	52.4	52.4	54.8	1.93	3.6
己二酸二甲酯	100	97.0	98.1	96.9	95.2	104	105	99.4	4.11	4.2
己二酸二乙酯	100	95.3	96.1	93.2	93.4	105	107	98.4	6.19	6.3
壬二酸二甲酯	100	103	103	104	104	114	109	106	4.23	4.0
己二酸二丙酯	100	103	104	105	105	113	110	107	3.89	3.7
己二酸二异丁酯	100	97.9	99.8	101	101	113	110	104	6.10	5.9
己二酸二丁酯	100	100	100	101	103	107	103	103	2.65	2.6
癸二酸二丁酯	100	74.6	76.4	71.0	70.3	70.9	71.8	72.5	2.45	3.4
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	90.9	94.9	89.7	87.1	104	106	95.4	7.84	8.3
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	71.9	73.8	72.6	71.6	79.9	80.8	75.1	4.15	5.6
己二酸二辛酯	100	71.1	70.9	71.8	70.4	81.2	80.9	74.4	5.18	7.0
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	75.5	77.4	77.4	77.5	85.0	82.5	79.2	3.69	4.7
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	48.2	48.9	50.5	50.2	55.4	51.5	50.8	2.57	5.1
己二酸二甲酯	400	438	437	422	377	412	408	416	22.4	5.4
己二酸二乙酯	400	450	451	432	393	388	394	418	29.9	7.2
壬二酸二甲酯	400	464	468	470	441	421	424	448	22.2	5.0
己二酸二丙酯	400	455	455	473	440	417	425	444	21.0	4.8
己二酸二异丁酯	400	458	457	451	418	390	401	429	30.0	7.0
己二酸二丁酯	400	430	427	455	438	411	416	429	15.7	3.7
癸二酸二丁酯	400	368	372	401	384	405	391	387	15.2	4.0

化合物名称	加标浓度 (μg/L)	测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	452	454	392	386	378	362	404	39.3	9.8
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	383	384	371	356	355	355	367	14.0	3.9
己二酸二辛酯	400	395	397	385	376	371	372	382	11.5	3.0
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	401	401	417	412	408	409	408	6.24	1.6
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	52.9	52.0	53.2	53.9	47.1	48.3	51.2	2.82	5.6

附表 3-2-5 固相萃取法空白加标测试数据

验证单位：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
测试日期：2023.4.25

化合物名称	加标浓度 (μg/L)	测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	15.0	16.5	15.6	16.1	16.9	15.7	16.0	0.68	4.3
己二酸二乙酯	20.0	14.7	14.8	15.6	16.5	15.5	16.0	15.5	0.69	4.5
壬二酸二甲酯	20.0	16.9	16.1	16.6	15.6	16.5	16.9	16.4	0.50	3.1
己二酸二丙酯	20.0	16.4	15.9	15.7	16.8	16.4	16.1	16.2	0.40	2.5
己二酸二异丁酯	20.0	15.7	16.1	15.0	16.8	16.6	16.5	16.1	0.67	4.2
己二酸二丁酯	20.0	16.3	16.9	15.7	17.2	17.8	15.6	16.6	0.87	5.3
癸二酸二丁酯	20.0	14.8	15.7	15.5	17.9	16.4	15.1	15.9	1.12	7.1
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	18.7	18.2	18.8	19.0	20.4	19.9	19.2	0.82	4.3
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	15.5	16.5	15.4	14.8	17.1	16.7	16.0	0.89	5.6
己二酸二辛酯	20.0	13.6	16.1	14.7	16.0	15.2	15.6	15.2	0.94	6.2
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	14.1	13.1	14.5	13.8	15.7	13.9	14.2	0.87	6.2
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	32.9	45.4	34.6	37.6	39.4	34.8	37.4	4.53	13
己二酸二甲酯	100	67.0	65.9	68.9	74.4	66.7	69.6	68.8	3.10	4.6
己二酸二乙酯	100	72.3	71.6	75.7	63.7	68.5	65.8	69.6	4.45	6.4
壬二酸二甲酯	100	99.2	90.7	83.2	98.9	88.9	92.2	92.2	6.13	6.7
己二酸二丙酯	100	82.4	71.6	78.4	85.3	67.7	81.4	77.8	6.80	8.8
己二酸二异丁酯	100	83.5	72.5	80.5	84.9	69.6	74.9	77.7	6.23	8.1
己二酸二丁酯	100	85.1	80.6	81.6	86.0	78.3	74.4	81.0	4.32	5.4
癸二酸二丁酯	100	72.8	93.0	89.8	96.9	89.7	82.6	87.5	8.59	9.9

化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	102.0	101.0	101.0	104.0	103.0	92.5	101	4.13	4.1
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	84.8	88.0	74.9	73.5	82.2	88.5	82.0	6.46	7.9
己二酸二辛酯	100	90.1	92.1	90.2	99.3	81.3	82.6	89.3	6.61	7.4
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	86.1	91.6	84.3	94.5	92.7	85.8	89.2	4.27	4.8
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	38.6	37.6	36.7	39.1	38.2	41.0	38.5	1.48	3.9
己二酸二甲酯	400	247	262	289	260	242	244	257	17.6	6.9
己二酸二乙酯	400	312	312	335	312	307	309	315	10.4	3.4
壬二酸二甲酯	400	273	271	285	292	294	273	281	10.3	3.7
己二酸二丙酯	400	302	307	325	305	304	293	306	10.5	3.4
己二酸二异丁酯	400	299	302	335	294	295	305	305	15.3	5.1
己二酸二丁酯	400	286	286	280	287	287	288	286	2.88	1.2
癸二酸二丁酯	400	312	302	320	272	307	290	301	17.2	5.8
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	336	318	309	334	320	321	323	10.2	3.2
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	313	373	348	339	325	357	343	21.7	6.4
己二酸二辛酯	400	301	338	328	345	314	319	324	16.2	5.0
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	341	306	307	325	330	312	320	14.1	4.5
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	33.3	33.5	31.5	32.9	33.8	35.4	33.4	1.27	3.8

附表 3-2-6 固相萃取法空白加标测试数据

验证单位: 天津实朴检测技术服务有限公司

测试日期: 2023.1.16-17

化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	17.0	17.4	16.8	16.0	16.6	16.3	16.7	0.5089	3.1
己二酸二乙酯	20.0	17.5	18.5	18.5	17.5	17.9	17.6	17.9	0.4665	2.6
壬二酸二甲酯	20.0	17.1	17.8	18.0	16.9	17.5	17.0	17.4	0.4468	2.6
己二酸二丙酯	20.0	18.5	18.9	19.0	17.8	18.6	18.3	18.5	0.4506	2.4
己二酸二异丁酯	20.0	19.1	19.8	19.8	18.8	19.5	19.3	19.4	0.3937	2.0
己二酸二丁酯	20.0	18.3	18.8	19.0	17.9	18.5	18.4	18.5	0.4070	2.2

化合物 名称	加标 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
癸二酸二丁酯	20.0	15.9	17.7	18.4	17.1	18.0	17.5	17.4	0.8529	4.9
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	15.9	18.1	17.2	16.3	15.5	16.6	16.6	0.9222	5.6
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	16.7	16.8	16.2	15.2	16.4	17.4	16.4	0.7333	4.5
己二酸二辛酯	20.0	13.9	15.9	16.3	15.0	14.6	15.3	15.1	0.8714	5.8
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	13.7	14.6	15.0	13.6	14.8	14.2	14.3	0.5672	4.0
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10.0	9.4	9.6	9.7	8.9	9.0	9.6	9.4	0.3441	3.7
己二酸二甲酯	100	75.2	73.7	71.4	77.6	71.6	70.5	73.3	2.6813	3.7
己二酸二乙酯	100	73.9	72.0	70.5	77.3	70.7	70.3	72.4	2.7158	3.7
壬二酸二甲酯	100	83.1	82.3	80.1	89.2	81.3	81.4	82.9	3.2349	3.9
己二酸二丙酯	100	85.5	84.9	81.5	91.5	83.0	82.8	84.8	3.5746	4.2
己二酸二异丁酯	100	74.2	73.2	70.8	79.3	72.0	71.1	73.4	3.1284	4.3
己二酸二丁酯	100	88.4	88.6	85.8	96.3	87.0	86.5	88.7	3.8319	4.3
癸二酸二丁酯	100	96.9	95.8	102	97.4	101	96.0	98.0	2.4234	2.5
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	74.1	76.6	73.6	79.4	74.8	74.1	75.4	2.2157	2.9
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	76.6	79.0	77.6	85.9	76.3	76.9	78.7	3.6452	4.6
己二酸二辛酯	100	73.4	75.3	73.0	80.1	74.0	73.9	74.9	2.6195	3.5
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	78.9	89.8	80.0	88.2	85.8	87.3	85.0	4.4927	5.3
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10.0	8.71	8.91	8.60	9.53	8.74	8.68	8.9	0.3450	3.9
己二酸二甲酯	400	401	337	359	335	388	339	360	28.499	7.9
己二酸二乙酯	400	361	305	327	348	344	307	332	22.891	6.9
壬二酸二甲酯	400	447	373	393	368	424	377	397	31.818	8.0
己二酸二丙酯	400	435	364	389	361	420	371	390	30.997	7.9
己二酸二异丁酯	400	401	337	359	335	388	339	360	28.499	7.9
己二酸二丁酯	400	361	305	327	348	344	307	332	22.891	6.9
癸二酸二丁酯	400	447	373	393	368	424	377	397	31.818	8.0
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	435	364	389	361	420	371	390	30.997	7.9
二(2-乙基己基)己二酸酯	400	353	300	316	373	345	299	331	30.509	9.2
己二酸二辛酯	400	452	384	409	381	439	385	408	30.761	7.5
二(2-乙基己基)癸二酸酯	400	385	357	387	352	392	354	371	18.649	5.0
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10.0	9.9	8.3	8.9	8.3	7.9	8.0	8.5	0.749	8.8

1.3.2 实际样品加标精密度测试数据

6家实验室按照《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》中样品分析的全部步骤进行处理和测定,11种目标物在地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水等实际样品中加标浓度分别为20.0 μg/L、100 μg/L、300 μg/L,平行测定6次,液液萃取法精密度结果见附表3-3-1~3-3-6,固相萃取法精密度结果见附表3-4-1~3-4-6。

附表 3-3-1 液液萃取法加标测试数据表

验证单位: 浙江省生态环境监测中心

测试日期: 2023.2.18-2.24

化合物名称	加标浓度(μg/L)	地表水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差	相对标准偏差
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	21.45	17.55	19.45	19.05	18.00	18.50	19.0	1.38	7.3
己二酸二乙酯	20.0	22.75	18.30	20.65	20.00	19.35	19.65	20.1	1.51	7.5
壬二酸二甲酯	20.0	23.50	19.25	21.20	20.90	19.95	20.25	20.8	1.47	7.1
己二酸二丙酯	20.0	22.40	17.50	19.75	19.15	18.60	18.60	19.3	1.68	8.7
己二酸二异丁酯	20.0	20.95	16.05	18.50	17.80	16.95	17.10	17.9	1.71	9.6
己二酸二丁酯	20.0	21.20	15.65	18.15	17.20	16.70	16.75	17.6	1.94	11
癸二酸二丁酯	20.0	19.80	13.50	15.95	14.80	14.40	14.40	15.5	2.26	15
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	19.65	16.05	17.30	16.70	16.05	15.75	16.9	1.45	8.6
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	20.50	14.60	17.35	16.05	15.65	16.00	16.7	2.06	13
己二酸二辛酯	20.0	22.30	18.40	19.65	19.00	18.75	18.80	19.5	1.44	7.4
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	20.35	16.30	17.95	17.05	16.65	16.70	17.5	1.51	8.6
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	10.0	10.56	7.68	9.15	8.79	8.38	8.38	8.82	0.98	12
化合物名称	加标浓度(μg/L)	地下水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差	相对标准偏差
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	105.66	102.42	96.12	109.22	113.04	104.18	105	5.81	5.5
己二酸二乙酯	100	109.53	106.38	100.35	114.84	112.10	108.45	109	5.00	4.6
壬二酸二甲酯	100	100.40	98.12	91.20	96.64	98.20	100.00	97.4	3.34	3.4
己二酸二丙酯	100	94.92	101.08	94.12	99.80	101.00	102.92	99.0	3.60	3.6
己二酸二异丁酯	100	101.76	98.52	98.64	94.48	96.96	99.96	98.4	2.50	2.5
己二酸二丁酯	100	89.84	100.08	102.04	94.68	96.44	93.76	96.1	4.43	4.6
癸二酸二丁酯	100	105.84	98.91	115.11	108.50	113.58	113.76	109	6.21	5.7

己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	93.60	94.70	92.85	101.05	105.00	98.60	97.6	4.79	4.9
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	107.37	111.96	109.26	108.09	101.57	116.01	109	4.83	4.4
己二酸二辛酯	100	96.70	97.50	97.05	103.20	108.70	100.95	101	4.69	4.7
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	93.00	93.35	92.55	98.35	105.10	97.90	96.7	4.83	5.0
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	10.0	9.51	9.40	9.71	9.95	10.30	9.60	9.75	0.33	3.4
化合物名称	加标浓度 (μg/L)	海水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差	相对标准偏差
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	18.88	15.52	16.8	16.8	17.16	16.52	16.9	1.10	6.5
己二酸二乙酯	20.0	22.65	18.30	20.45	20.20	20.55	19.90	20.3	1.40	6.9
壬二酸二甲酯	20.0	23.65	19.05	21.20	20.70	21.20	20.35	21.0	1.51	7.2
己二酸二丙酯	20.0	22.45	17.35	19.55	19.30	20.10	19.15	19.7	1.66	8.4
己二酸二异丁酯	20.0	21.15	15.95	18.45	17.85	18.70	17.75	18.3	1.69	9.2
己二酸二丁酯	20.0	20.95	14.85	17.80	17.30	18.15	16.80	17.6	1.99	12
癸二酸二丁酯	20.0	16.45	12.50	14.80	14.65	15.95	14.90	14.9	1.37	9.2
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	18.55	15.20	16.85	16.55	17.20	16.50	16.8	1.09	6.5
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	20.70	14.70	17.00	16.85	17.65	16.95	17.3	1.94	12
己二酸二辛酯	20.0	21.15	17.50	19.05	18.65	19.55	18.80	19.1	1.20	6.3
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	19.10	19.00	16.95	16.65	17.15	16.50	17.6	1.18	6.7
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	10.0	10.98	7.70	9.28	8.94	9.33	8.75	9.16	1.07	12
化合物名称	加标浓度 (μg/L)	生活污水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差	相对标准偏差
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	93.02	107.24	107.24	106.74	106.83	101.88	104	5.68	5.5
己二酸二乙酯	100	96.21	112.41	111.78	109.89	109.76	105.53	108	6.08	5.6
壬二酸二甲酯	100	99.27	116.24	115.88	114.84	114.84	109.76	112	6.57	5.9
己二酸二丙酯	100	102.87	105.66	104.00	96.26	104.94	113.81	105	5.64	5.4
己二酸二异丁酯	100	107.01	110.48	112.95	101.43	114.17	108.77	109	4.60	4.2
己二酸二丁酯	100	111.69	115.79	113.85	101.93	116.06	114.12	112	5.29	4.7
癸二酸二丁酯	100	107.33	112.19	109.85	107.46	99.23	112.91	108	4.95	4.6
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	85.00	100.90	101.00	100.85	100.40	96.80	97.5	6.33	6.5
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	101.21	112.28	87.08	99.18	116.33	112.32	105	10.99	11
己二酸二辛酯	100	88.65	104.25	105.25	103.40	102.45	99.90	101	6.16	6.1

癸二酸二（2-乙基己基）酯	100	86.30	99.80	100.20	100.10	99.60	96.85	97.1	5.46	5.6
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10.0	9.33	9.09	9.38	9.65	9.68	10.17	9.55	0.37	3.9
化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	工业废水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差	相对标准偏差
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	233.51	293.81	270.59	238.28	229.55	257.99	254	25.06	9.9
己二酸二乙酯	300	243.86	311.49	287.51	253.58	245.39	277.29	270	26.98	10
壬二酸二甲酯	300	257.31	319.95	299.57	261.68	258.21	285.62	280	25.83	9.2
己二酸二丙酯	300	267.48	327.02	304.88	271.8	267.39	295.34	289	24.35	8.4
己二酸二异丁酯	300	271.71	337.28	316.44	282.2	272.75	305.19	298	26.50	8.9
己二酸二丁酯	300	280.04	344.39	323.19	288.63	279.45	316.76	305	26.70	8.7
癸二酸二丁酯	300	329.18	344.34	325.8	290.12	284.54	311.22	314	23.39	7.4
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	300	262.80	286.95	265.05	236.05	226.75	252.85	255	21.65	8.5
己二酸二（2-乙基己基）酯	300	471.05	445.70	479.85	465.75	454.20	478.35	466	13.57	2.9
己二酸二辛酯	300	264.15	292.15	267.60	244.15	232.15	259.10	260	20.67	8.0
癸二酸二（2-乙基己基）酯	300	302.20	314.85	330.50	325.70	339.95	336.00	325	14.13	4.3
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10.0	8.30	10.22	9.64	8.64	8.40	9.37	9.10	0.77	8.5

附表 3-3-2 液液萃取法加标测试数据表

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2023. 11. 13-11. 19

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	地表水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	18.9	19.5	19.5	19.7	18.9	20.1	19.4	0.468	2.4
己二酸二乙酯	20.0	20.8	20.4	20.6	20.7	20.2	20.8	20.6	0.240	1.2
壬二酸二甲酯	20.0	19.4	19.3	20.2	19.6	19.8	20.0	19.7	0.349	1.8
己二酸二丙酯	20.0	17.8	17.7	18.2	18.1	18.1	17.9	18.0	0.197	1.1
己二酸二异丁酯	20.0	18.8	21.7	21.3	21.8	18.3	21.9	20.6	1.63	7.9
己二酸二丁酯	20.0	19.2	19.2	19.8	19.7	19.7	19.7	19.6	0.274	1.4
癸二酸二丁酯	20.0	18.6	21.2	19.7	20.8	19.7	20.4	20.1	0.933	4.6
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	20.0	18.9	19.8	19.1	22.2	19.2	20.8	20.0	1.28	6.4
己二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	18.2	21.4	19.2	22.6	19.2	21.7	20.4	1.75	8.6
己二酸二辛酯	20.0	17.2	14.4	17.7	14.5	17.6	15.2	16.1	1.57	9.7

癸二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	20.7	22.5	22.5	20.2	22.7	21.2	21.6	1.07	5.0
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	38.0	57.4	37.5	56.9	38.3	55.2	47.2	10.2	22
化合物名称	加标浓度 (μg/L)	地下水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	81.4	86.7	81.0	86.0	80.7	84.8	83.4	2.71	3.2
己二酸二乙酯	100	90.7	95.2	90.2	92.9	89.7	91.7	91.7	2.05	2.2
壬二酸二甲酯	100	77.9	79.5	77.6	79.3	77.5	77.6	78.2	0.916	1.2
己二酸二丙酯	100	80.1	79.7	75.0	75.4	72.4	76.3	76.5	2.95	3.9
己二酸二异丁酯	100	73.9	75.0	72.8	72.2	71.1	72.0	72.8	1.41	1.9
己二酸二丁酯	100	73.0	73.1	71.1	72.0	70.6	70.6	71.7	1.14	1.6
癸二酸二丁酯	100	79.0	81.8	81.7	86.2	80.9	85.6	82.5	2.80	3.4
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	100	82.7	88.2	92.6	88.1	84.5	88.9	87.5	3.49	4.0
己二酸二（2-乙基己基）酯	100	71.9	70.7	79.0	82.3	79.2	71.5	75.8	4.98	6.6
己二酸二辛酯	100	70.3	79.9	70.2	80.2	79.4	79.3	76.6	4.89	6.4
癸二酸二（2-乙基己基）酯	100	90.7	97.1	93.9	97.7	93.0	97.8	95.0	2.94	3.1
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	41.9	44.4	43.4	45.7	42.7	45.4	43.9	1.51	3.4
化合物名称	加标浓度 (μg/L)	海水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	20.0	20.9	20.3	21.0	20.2	21.1	20.6	0.471	2.3
己二酸二乙酯	20.0	21.3	21.0	18.9	20.0	19.0	20.3	20.1	0.995	5.0
壬二酸二甲酯	20.0	20.7	20.8	21.1	20.9	21.0	20.9	20.9	0.141	0.7
己二酸二丙酯	20.0	18.6	19.1	19.2	19.0	19.2	19.0	19.0	0.223	1.2
己二酸二异丁酯	20.0	21.1	18.7	18.7	20.7	18.9	20.4	19.8	1.10	5.6
己二酸二丁酯	20.0	20.9	20.3	21.0	20.5	20.8	20.6	20.7	0.264	1.3
癸二酸二丁酯	20.0	20.7	22.5	21.7	20.3	21.9	21.3	21.4	0.807	3.8
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	20.0	20.2	20.8	21.1	22.1	20.9	24.6	21.6	1.59	7.3
己二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	20.2	20.1	21.0	22.6	21.0	20.1	20.8	0.97	4.6
己二酸二辛酯	20.0	19.3	16.2	19.5	16.8	19.4	16.5	18.0	1.60	8.9
癸二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	19.6	19.0	19.4	21.7	19.7	22.6	20.3	1.46	7.2
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	37.0	45.8	36.8	47.1	37.5	47.0	41.9	5.25	12
化合物名称	加标浓度 (μg/L)	生活污水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			

己二酸二甲酯	100	109	105	108	104	107	104	106	2.14	2.0
己二酸二乙酯	100	104	110	104	110	99	108	106	4.31	4.1
壬二酸二甲酯	100	96.3	94.1	94.7	93.0	93.8	91.8	94.0	1.53	1.6
己二酸二丙酯	100	77.0	75.4	76.3	74.8	75.9	74.2	75.6	1.02	1.3
己二酸二异丁酯	100	83.4	81.1	82.1	79.2	81.6	79.8	81.2	1.54	1.9
己二酸二丁酯	100	82.8	82.2	82.7	80.1	82.5	79.7	81.7	1.39	1.7
癸二酸二丁酯	100	107	99.3	105	101	106	102	104	3.01	2.9
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	114	106	112	108	111	110	110	2.86	2.6
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	86.0	79.4	84.3	79.4	86.7	83.8	83.3	3.18	3.8
己二酸二辛酯	100	83.6	84.0	79.5	83.3	80.0	84.5	82.5	2.16	2.6
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	96.5	103	105	103	107	101	103	3.68	3.6
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	55.5	50.7	54.8	51.5	54.5	52.7	53.3	1.94	3.6
化合物名称	加标浓度(μg/L)	工业废水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	223	213	235	220	237	212	223	10.7	4.8
己二酸二乙酯	300	230	213	223	214	231	226	223	7.78	3.5
壬二酸二甲酯	300	214	219	230	215	224	212	219	6.87	3.1
己二酸二丙酯	300	217	219	224	213	217	217	218	3.60	1.7
己二酸二异丁酯	300	224	215	212	218	230	218	220	6.50	3.0
己二酸二丁酯	300	212	222	250	216	225	222	225	13.4	5.9
癸二酸二丁酯	300	237	218	244	213	239	210	227	14.8	6.5
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	300	283	243	269	235	265	235	255	20.1	7.9
己二酸二(2-乙基己基)酯	300	221	228	225	215	214	229	222	6.45	2.9
己二酸二辛酯	300	210	214	214	233	246	216	222	14.2	6.4
癸二酸二(2-乙基己基)酯	300	243	221	255	221	251	224	236	15.7	6.6
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	58.0	57.4	57.9	56.9	55.6	53.5	56.6	1.73	3.1

附表 3-3-3 液液萃取法加标测试数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2023. 5. 22

化合物名称	加标浓度(μg/L)	地表水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6			

己二酸二甲酯	20.0	15.2	16.1	16.2	16.2	15.3	15.1	15.7	0.5	3.4
己二酸二乙酯	20.0	16.4	18.1	16.0	17.3	16.8	16.4	16.8	0.8	4.5
壬二酸二甲酯	20.0	13.5	16.3	16.8	17.0	13.8	13.4	15.1	1.7	11
己二酸二丙酯	20.0	12.2	13.8	13.4	13.3	12.9	12.1	13.0	0.7	5.3
己二酸二异丁酯	20.0	12.1	14.0	14.0	14.0	12.0	12.8	13.2	1.0	7.4
己二酸二丁酯	20.0	12.4	15.7	15.8	15.6	12.4	12.1	14.0	1.9	13
癸二酸二丁酯	20.0	14.6	16.7	16.7	16.4	15.4	14.9	15.8	0.9	5.9
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	12.2	14.5	15.8	15.2	12.9	12.0	13.8	1.6	12
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	12.9	13.2	13.1	12.8	12.7	12.6	12.9	0.2	1.8
己二酸二辛酯	20.0	15.4	15.4	15.5	15.6	14.9	14.9	15.3	0.3	2.0
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	16.0	16.6	16.3	16.0	16.0	15.8	16.1	0.3	1.8
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	45.2	41.3	41.9	41.5	46.7	45.0	43.6	2.3	5.3
化合物名称	加标浓度(μg/L)	地下水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	65.4	86.3	85.0	64.0	65.5	85.7	75.3	11.4	15
己二酸二乙酯	100	52.9	77.4	79.0	63.6	64.1	78.3	69.2	10.7	15
壬二酸二甲酯	100	64.3	74.0	77.6	65.1	65.0	77.3	70.6	6.4	9.1
己二酸二丙酯	100	67.6	78.6	80.7	68.2	68.2	79.6	73.8	6.4	8.7
己二酸二异丁酯	100	76.3	81.7	84.4	66.1	76.1	83.1	78.0	6.8	8.7
己二酸二丁酯	100	67.0	79.1	77.3	67.9	68.1	78.1	72.9	5.8	7.9
癸二酸二丁酯	100	74.3	79.4	77.8	75.6	76.2	79.8	77.2	2.2	2.8
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	71.0	71.5	71.3	74.3	71.9	72.4	72.1	1.2	1.7
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	82.2	82.7	81.8	82.2	82.2	82.4	82.3	0.3	0.4
己二酸二辛酯	100	82.4	77.4	77.1	83.3	83.5	78.1	80.3	3.1	3.8
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	85.0	68.8	69.8	87.1	87.3	70.4	78.1	9.3	12
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	36.9	33.3	34.1	36.5	37.6	34.1	35.4	1.8	5.1
化合物名称	加标浓度(μg/L)	海水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	17.1	14.0	15.8	16.3	14.3	14.3	15.3	1.3	8.4
己二酸二乙酯	20.0	15.2	13.6	15.7	15.0	13.1	13.6	14.4	1.1	7.4
壬二酸二甲酯	20.0	15.2	13.2	15.4	15.0	12.4	12.8	14.0	1.3	9.6
己二酸二丙酯	20.0	13.5	12.4	13.3	13.4	12.3	12.1	12.8	0.6	4.9
己二酸二异丁酯	20.0	14.6	12.9	15.2	15.1	12.5	12.5	13.8	1.3	9.4

己二酸二丁酯	20.0	14.4	12.1	14.3	14.0	12.2	12.7	13.3	1.1	8.0
癸二酸二丁酯	20.0	16.1	15.1	16.7	16.4	14.4	14.4	15.5	1.0	6.6
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	13.8	13.2	14.0	14.2	13.1	12.7	13.5	0.6	4.3
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	13.8	13.1	14.0	14.1	13.2	13.1	13.6	0.5	3.5
己二酸二辛酯	20.0	14.4	14.1	14.8	13.3	14.0	14.1	14.1	0.5	3.5
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	16.0	15.8	16.3	16.1	15.6	15.7	15.9	0.3	1.7
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	39.2	30.0	40.4	40.7	30.0	30.0	35.1	5.6	15.8
化合物名称	加标浓度(μg/L)	生活污水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	68.9	70.2	68.0	68.5	67.0	67.9	68.4	1.1	1.6
己二酸二乙酯	100	66.0	63.6	65.5	65.4	64.6	64.4	64.9	0.9	1.4
壬二酸二甲酯	100	65.5	64.0	66.1	66.2	64.4	64.6	65.1	1.0	1.5
己二酸二丙酯	100	69.2	67.9	69.6	70.2	68.2	67.6	68.8	1.1	1.5
己二酸二异丁酯	100	71.5	69.5	71.4	72.5	70.6	69.7	70.9	1.2	1.6
己二酸二丁酯	100	60.2	69.5	60.4	64.0	69.8	69.3	65.5	4.6	7.0
癸二酸二丁酯	100	73.0	73.5	74.2	74.7	74.2	74.7	74.1	0.7	0.9
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	69.3	72.0	70.7	72.4	72.5	71.8	71.5	1.2	1.7
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	80.5	80.1	81.0	81.0	80.4	80.2	80.5	0.4	0.5
己二酸二辛酯	100	81.8	80.3	83.1	82.2	81.0	81.1	81.6	1.0	1.2
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	84.1	81.1	86.6	85.1	82.6	82.3	83.6	2.0	2.4
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	36.3	34.3	35.9	37.3	35.0	34.8	35.6	1.1	3.1
化合物名称	加标浓度(μg/L)	工业废水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	228	221	230	233	220	221	226	5.5	2.5
己二酸二乙酯	300	251	226	253	253	224	222	238	15.6	6.5
壬二酸二甲酯	300	230	192	232	232	192	190	211	21.9	11
己二酸二丙酯	300	247	206	246	246	205	204	226	22.7	10
己二酸二异丁酯	300	273	243	274	271	240	238	257	17.8	6.9
己二酸二丁酯	300	263	246	262	263	244	242	253	10.3	4.1
癸二酸二丁酯	300	275	262	274	272	261	262	268	6.7	2.5
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	300	220	205	217	215	203	210	212	6.8	3.2
己二酸二(2-乙基己基)酯	300	316	283	307	302	278	281	295	15.9	5.4

己二酸二辛酯	300	222	210	217	220	214	215	216	4.3	2.0
癸二酸二（2-乙基己基）酯	300	263	273	269	269	276	277	271	5.2	1.9
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	36.3	35.8	35.5	35.1	35.1	35.2	35.5	0.5	1.3

附表 3-3-4 液液萃取法加标测试数据表

验证单位：深圳市环境科学研究院

测试日期：2023. 1. 6-2. 10

化合物名称	加标浓度 (μg/L)	地表水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	16.3	16.6	16.9	17.1	16.2	16.0	16.5	0.40	2.5
己二酸二乙酯	20.0	16.0	16.3	16.7	16.9	16.0	16.3	16.4	0.34	2.1
壬二酸二甲酯	20.0	17.2	17.0	16.7	17.0	16.5	17.1	16.9	0.27	1.7
己二酸二丙酯	20.0	16.8	16.1	16.1	16.0	17.0	16.8	16.5	0.43	2.7
己二酸二异丁酯	20.0	17.6	16.9	16.8	16.6	17.1	17.3	17.1	0.36	2.2
己二酸二丁酯	20.0	17.9	17.2	17.5	17.7	17.4	17.7	17.6	0.25	1.5
癸二酸二丁酯	20.0	16.6	16.2	16.6	17.4	17.7	16.2	16.8	0.62	3.8
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	20.0	16.1	16.1	16.4	16.1	16.2	16.5	16.2	0.18	1.1
己二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	19.2	18.3	17.7	18.5	18.8	18.9	18.6	0.52	2.8
己二酸二辛酯	20.0	17.8	17.1	17.7	17.5	18.0	17.8	17.7	0.32	1.8
癸二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	18.7	18.5	18.5	18.9	19.1	18.9	18.8	0.22	1.2
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	48.0	44.5	46.9	44.6	46.8	45.3	46.0	1.44	3.2
化合物名称	加标浓度 (μg/L)	地下水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	91.1	94.4	94.2	95.5	92.6	98.3	94.3	2.47	2.7
己二酸二乙酯	100	98.1	99.5	104	95.9	102	99.7	99.8	2.78	2.8
壬二酸二甲酯	100	99.5	102	108	97.2	107	99.0	102	4.43	4.4
己二酸二丙酯	100	103	105	113	100	111	100	105	5.47	5.2
己二酸二异丁酯	100	103	105	114	101	112	101	106	5.59	5.3
己二酸二丁酯	100	104	105	115	99.2	110	97.9	105	6.36	6.1
癸二酸二丁酯	100	101	99.1	105	104	102	99.7	102	2.45	2.4
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	100	95.6	99.8	101	95.1	105	92.2	98.2	4.70	4.8
己二酸二（2-乙基己基）酯	100	104	103	108	101	108	99.8	104	3.47	3.4

己二酸二辛酯	100	99.6	99.5	104	95.4	105	95.2	99.8	4.11	4.2
癸二酸二（2-乙基己基）酯	100	96.8	99.1	106	92.1	108	94.1	99.3	6.32	6.4
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	54.5	55.7	59.9	48.2	60.0	47.7	54.3	5.41	10
化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	海水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	17.6	18.1	16.9	16.3	17.2	17.2	17.2	0.60	3.5
己二酸二乙酯	20.0	16.2	17.2	18.0	17.5	16.5	17.8	17.2	0.72	4.2
壬二酸二甲酯	20.0	16.8	17.4	17.3	17.5	17.3	18.1	17.4	0.41	2.4
己二酸二丙酯	20.0	16.3	17.0	16.7	17.5	17.3	17.8	17.1	0.54	3.2
己二酸二异丁酯	20.0	16.3	16.8	17.7	17.9	17.5	18.4	17.5	0.76	4.4
己二酸二丁酯	20.0	16.5	16.5	17.1	17.5	17.6	17.2	17.1	0.48	2.9
癸二酸二丁酯	20.0	18.7	20.4	18.2	18.0	18.4	16.7	18.4	1.19	6.5
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	20.0	16.8	17.8	19.3	19.8	17.5	19.2	18.4	1.21	6.6
己二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	18.9	19.3	19.2	19.4	18.6	18.8	19.0	0.33	1.8
己二酸二辛酯	20.0	18.0	18.6	18.7	18.7	18.1	19.2	18.5	0.45	2.5
癸二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	17.9	18.7	18.3	18.8	18.4	20.0	18.7	0.72	3.9
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	40.6	46.1	41.3	45.0	42.0	48.3	43.9	3.05	7.0
化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	生活污水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	81.9	81.4	80.5	88.1	80.7	80.5	82.2	2.95	3.6
己二酸二乙酯	100	92.0	87.5	89.3	92.4	88.4	90.0	89.9	1.95	2.2
壬二酸二甲酯	100	95.5	95.0	97.4	94.2	92.8	97.4	95.4	1.80	1.9
己二酸二丙酯	100	96.6	96.6	99.9	95.0	94.9	100	97.2	2.30	2.4
己二酸二异丁酯	100	99.4	96.6	102	96.9	95.2	102	98.7	2.97	3.1
己二酸二丁酯	100	102	100	104	96.6	98.1	106	101	3.45	3.5
癸二酸二丁酯	100	90.6	98.0	90.9	96.4	101	94.7	95.3	4.08	4.3
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	100	95.0	97.4	97.3	101	99.4	98.2	98.1	2.18	2.3
己二酸二（2-乙基己基）酯	100	99.8	104	103	102	107	104	103	2.64	2.6
己二酸二辛酯	100	96.6	102	102	96.0	102	102	100	3.04	3.1
癸二酸二（2-乙基己基）酯	100	96.6	103	105	93.7	103	105	101	4.92	4.9
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	56.6	55.0	58.9	49.7	51.6	58.1	55.0	3.66	6.7
化合物	加标	工业废水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值	标准	相对

名称	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	1	2	3	4	5	6	($\mu\text{g/L}$)	偏差	标准 偏差 (%)
己二酸二甲酯	300	211	256	213	223	212	216	222	17.2	7.8
己二酸二乙酯	300	243	274	230	240	242	234	244	15.5	6.4
壬二酸二甲酯	300	255	274	255	253	267	250	259	9.43	3.7
己二酸二丙酯	300	256	276	261	255	272	254	262	9.39	3.6
己二酸二异丁酯	300	263	281	262	256	274	262	267	9.11	3.5
己二酸二丁酯	300	256	271	265	252	266	254	261	7.58	3.0
癸二酸二丁酯	300	255	285	251	285	307	256	273	22.5	8.3
己二酸二(2-丁 氧基乙基)酯	300	255	267	246	264	280	253	261	12.0	4.7
己二酸二(2-乙 基己基)酯	300	284	301	276	294	308	278	290	12.8	4.5
己二酸二辛酯	300	260	277	260	262	274	248	263	10.6	4.1
癸二酸二(2-乙 基己基)酯	300	311	327	320	300	317	285	310	15.3	5.0
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	50.1	50.0	53.4	45.1	47.7	48.5	49.1	2.76	5.7

附表 3-3-5 液液萃取法加标测试数据表

验证单位：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

测试日期：2023.4.28-29

化合物 名称	加标 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	地表水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	14.3	15.5	15.6	13.6	14.4	15.6	14.8	0.85	5.8
己二酸二乙酯	20.0	16.0	17.0	17.0	14.4	15.8	16.9	16.2	1.02	6.4
壬二酸二甲酯	20.0	17.3	18.3	18.7	15.8	17.1	18.6	17.6	1.12	6.4
己二酸二丙酯	20.0	17.4	18.1	18.7	15.8	17.2	18.6	17.6	1.09	6.2
己二酸二异丁酯	20.0	19.8	20.1	21.1	17.7	19.4	20.9	19.8	1.23	6.2
己二酸二丁酯	20.0	19.6	20.2	20.6	17.4	19.5	20.6	19.7	1.20	6.1
癸二酸二丁酯	20.0	16.4	15	15.7	17.6	17.4	17.7	16.6	1.12	6.8
己二酸二(2-丁 氧基乙基)酯	20.0	18.2	17	17.2	15.8	17.8	15.8	17.0	1.00	5.9
己二酸二(2-乙 基己基)酯	20.0	16.3	16	15.9	17.4	17.5	17.9	16.8	0.87	5.2
己二酸二辛酯	20.0	19.0	17.9	17	16.7	18.6	18.2	17.9	0.90	5.1
癸二酸二(2-乙 基己基)酯	20.0	15.9	16.1	17.3	17.8	17.4	17.6	17.0	0.81	4.8
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	35.7	38.9	37.6	35.5	35.9	37.0	36.8	1.33	3.7

化合物名称	加标浓度 (µg/L)	地下水加标测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	78.8	91.8	78.0	84.7	85.0	78.4	82.8	5.45	6.6
己二酸二乙酯	100	73.5	81.6	89.6	83.4	89.6	84.4	83.7	5.98	7.2
壬二酸二甲酯	100	76.6	73.1	82.4	74.2	74.6	86.7	77.9	5.42	7.0
己二酸二丙酯	100	81.0	68.8	95.2	75.1	77.3	100.1	82.9	12.2	15
己二酸二异丁酯	100	80.7	78.9	92.1	72.5	73.5	81.4	79.9	7.05	8.9
己二酸二丁酯	100	85.8	82.5	91.5	93.0	84.3	90.3	87.9	4.27	4.9
癸二酸二丁酯	100	92.5	99.1	103	104	99.9	97.5	99.3	4.14	4.2
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	89.7	96.6	100	98.8	101	101	97.9	4.32	4.5
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	92.2	96.4	96.2	99.7	103	93.3	96.8	4.02	4.2
己二酸二辛酯	100	104	105	93.7	100	108	103	102	4.95	4.9
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	97.6	94.0	101	94.0	107	105	99.8	5.52	5.6
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	35.1	38.2	38.4	38.0	36.9	36.9	37.3	1.24	3.4
化合物名称	加标浓度 (µg/L)	海水加标测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	13.5	14.4	15.5	13.5	14.3	15.7	14.5	0.95	6.6
己二酸二乙酯	20.0	14.4	15.5	16.9	14.6	16.0	17.1	15.8	1.13	7.2
壬二酸二甲酯	20.0	16.0	17.1	18.5	16.3	17.4	18.7	17.3	1.10	6.4
己二酸二丙酯	20.0	16.0	17.1	18.5	16.2	17.4	18.7	17.3	1.13	6.6
己二酸二异丁酯	20.0	17.8	19.2	20.7	18.2	19.7	21.2	19.5	1.34	6.9
己二酸二丁酯	20.0	17.6	19.3	20.1	18.0	19.4	21.0	19.2	1.27	6.7
癸二酸二丁酯	20.0	19.1	20.7	19.4	18.5	20.0	19.4	19.5	0.76	3.9
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	22.1	21.6	21.0	21.0	21.9	20.1	21.3	0.74	3.5
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	22.1	20.2	21.5	21.0	20.6	21.0	21.1	0.67	3.2
己二酸二辛酯	20.0	20.8	21.7	22.5	22.0	20.5	21.9	21.6	0.76	3.6
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	20.2	20.7	21.6	20.6	22.5	22.3	21.3	0.96	4.5
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	34.7	35.6	37.4	35.4	35.4	37.2	36.0	1.09	3.1
化合物名称	加标浓度 (µg/L)	生活污水加标测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	67.6	72.4	69.7	76.4	82.7	81.1	75.0	6.13	8.2

己二酸二乙酯	100	70.1	75.7	83.4	75.2	83.0	85.4	78.8	6.01	7.7
壬二酸二甲酯	100	76.0	73.1	86.9	79.4	75.9	88.8	80.0	6.42	8.1
己二酸二丙酯	100	66.0	73.6	84.4	70.2	68.1	84.3	74.4	8.08	11
己二酸二异丁酯	100	79.9	78.0	84.6	84.7	74.4	85.2	81.1	4.43	5.5
己二酸二丁酯	100	96.9	99.5	92.6	98.5	100	94.6	97.0	2.92	3.1
癸二酸二丁酯	100	101	107	104	101	103	110	104	3.56	3.5
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	88.3	105	98.4	102	111	110	102	8.41	8.3
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	104	106	117	103	114	106	108	5.75	5.4
己二酸二辛酯	100	109	111	116	110	112	116	112	3.01	2.7
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	107	119	110	108	114	115	112	4.62	4.2
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	34.3	37.4	37.4	37.0	36.8	38.1	36.8	1.32	3.6
化合物 名称	加标 浓度 (μg/L)	工业废水加标测定结果(μg/L)						平均值 (μg/L)	标准 偏差	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	209	197	192	216	200	204	203	8.63	4.3
己二酸二乙酯	300	230	214	213	240	224	200	220	14.1	6.5
壬二酸二甲酯	300	216	203	209	222	216	199	211	8.75	4.2
己二酸二丙酯	300	238	219	242	246	233	221	233	11.1	4.8
己二酸二异丁酯	300	222	245	209	231	220	215	224	12.8	5.8
己二酸二丁酯	300	232	249	252	239	230	223	238	11.3	4.8
癸二酸二丁酯	300	227	209	221	221	212	202	215	9.27	4.3
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	300	277	257	284	276	261	260	269	11.2	4.2
己二酸二(2-乙基己基)酯	300	317	309	306	321	314	323	315	6.66	2.2
己二酸二辛酯	300	262	245	241	260	248	248	251	8.43	3.4
癸二酸二(2-乙基己基)酯	300	316	308	322	314	314	301	313	7.20	2.4
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	38.9	37.7	39	38.6	38.2	37	38.2	0.77	2.1

附表 3-3-6 液液萃取法加标测试数据表

验证单位：天津市实朴检测技术服务有限公司

测试日期：2023.1.13-14

化合物 名称	加标 浓度 (μg/L)	地表水加标测定结果(μg/L)						平均值 (μg/L)	标准 偏差	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	17.9	16.4	16.4	16.6	15.2	15.2	16.3	1.02	6.2
己二酸二乙酯	20.0	18.5	17.2	17.1	17.4	15.9	16.2	17.0	0.946	5.6

壬二酸二甲酯	20.0	17.7	16.6	16.6	16.8	15.4	15.3	16.4	0.917	5.6
己二酸二丙酯	20.0	18.7	17.5	17.5	17.8	16.2	16.0	17.3	1.01	5.9
己二酸二异丁酯	20.0	19.5	18.2	18.2	18.7	17.2	17.0	18.1	0.923	5.1
己二酸二丁酯	20.0	18.3	17.3	17.1	17.5	16.0	15.9	17.0	0.941	5.5
癸二酸二丁酯	20.0	17.0	15.9	16.1	16.1	15.1	15.3	15.9	0.668	4.2
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	19.3	17.7	17.7	17.1	17.7	17.5	17.8	0.742	4.2
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	19.3	18.1	18.0	18.3	16.5	16.6	17.8	1.07	6.0
己二酸二辛酯	20.0	16.1	16.3	15.7	16.0	15.8	15.7	15.9	0.256	1.6
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	15.7	15.4	15.5	16.1	15.6	15.9	15.7	0.269	1.7
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	10.0	9.9	9.1	9.1	9.3	8.7	8.6	9.1	0.477	5.2
化合物名称	加标浓度(μg/L)	地下水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	86.8	81.0	81.1	80.9	81.4	80.4	81.9	2.42	3.0
己二酸二乙酯	100	89.8	85.1	85.5	86.0	86.6	84.8	86.3	1.84	2.1
壬二酸二甲酯	100	90.0	86.3	85.5	86.6	86.6	85.8	86.8	1.64	1.9
己二酸二丙酯	100	91.4	87.4	87.4	89.0	88.4	87.4	88.5	1.58	1.8
己二酸二异丁酯	100	91.7	88.4	88.2	89.6	89.0	87.9	89.1	1.39	1.6
己二酸二丁酯	100	93.4	89.5	89.5	90.6	89.4	88.5	90.2	1.73	1.9
癸二酸二丁酯	100	94.0	93.1	91.3	93.5	92.3	90.7	92.5	1.31	1.4
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	99.4	97.3	96.5	100	97.3	95.6	97.7	1.71	1.7
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	98.3	95.4	95.5	98.4	95.5	94.1	96.2	1.74	1.8
己二酸二辛酯	100	92.7	86.5	88.6	89.4	87.0	88.5	88.8	2.19	2.5
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	85.3	83.6	82.4	84.8	82.6	80.7	83.2	1.68	2.0
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	10.0	9.1	8.8	8.9	9.0	8.9	8.8	8.9	0.114	1.3
化合物名称	加标浓度(μg/L)	海水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	14.8	15.3	16.9	17.6	17.0	17.3	16.5	1.14	6.9
己二酸二乙酯	20.0	15.6	16.2	17.9	18.6	17.9	18.3	17.4	1.21	7.0
壬二酸二甲酯	20.0	15.0	15.7	17.1	17.8	17.1	17.3	16.6	1.08	6.5
己二酸二丙酯	20.0	15.8	16.6	18.2	18.8	18.1	18.4	17.6	1.20	6.8

己二酸二异丁酯	20.0	16.6	17.5	19.4	19.9	19.3	19.4	18.7	1.32	7.1
己二酸二丁酯	20.0	15.7	16.6	18.2	18.6	18.3	18.1	17.6	1.16	6.6
癸二酸二丁酯	20.0	17.2	15.1	17.1	17.5	17.0	17.1	16.8	0.853	5.1
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	20.0	15.8	17.3	17.2	17.9	16.8	17.6	17.1	0.751	4.4
己二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	16.9	17.3	19.6	20.0	19.4	19.1	18.7	1.29	6.9
己二酸二辛酯	20.0	14.0	15.3	15.6	15.8	15.4	16.0	15.3	0.704	4.6
癸二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	16.5	15.8	15.4	16.4	15.8	15.7	15.9	0.410	2.6
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10.0	8.7	9.1	9.9	10.2	9.8	9.7	9.6	0.573	6.0
化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	生活污水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	89.8	85.3	81.5	81.6	83.3	81.9	83.9	3.24	3.9
己二酸二乙酯	100	92.4	90.0	87.0	85.2	88.5	87.2	88.4	2.53	2.9
壬二酸二甲酯	100	90.3	91.2	86.5	86.6	89.8	89.5	88.9	1.98	2.2
己二酸二丙酯	100	89.8	92.5	87.9	88.6	91.5	90.1	90.0	1.73	1.9
己二酸二异丁酯	100	90.9	92.9	88.6	88.9	91.7	90.7	90.6	1.64	1.8
己二酸二丁酯	100	89.5	94.1	89.2	89.4	92.8	93.2	91.4	2.25	2.5
癸二酸二丁酯	100	90.6	99.1	96.2	96.4	98.8	99.9	96.8	3.42	3.5
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	100	92.8	99.5	97.8	98.4	99.2	99.0	97.8	2.53	2.6
己二酸二（2-乙基己基）酯	100	93.2	100	96.8	99.2	99.8	99.9	98.1	2.71	2.8
己二酸二辛酯	100	85.6	94.0	91.4	92.5	95.5	95.8	92.4	3.78	4.1
癸二酸二（2-乙基己基）酯	100	87.7	91.5	90.8	89.6	94.4	95.0	91.5	2.79	3.1
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10.0	9.2	9.7	9.1	9.2	9.7	9.5	9.4	0.266	2.8
化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	工业废水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	219	216	230	232	222	226	224	6.17	2.8
己二酸二乙酯	300	210	208	216	218	210	212	212	3.80	1.8
壬二酸二甲酯	300	224	224	235	238	231	232	231	5.84	2.5
己二酸二丙酯	300	210	209	217	220	215	218	215	4.19	2.0
己二酸二异丁酯	300	207	219	208	213	205	215	211	5.36	2.5
己二酸二丁酯	300	215	216	226	227	221	223	221	5.11	2.3
癸二酸二丁酯	300	247	244	264	266	257	262	257	9.22	3.6
己二酸二（2-丁	300	209	207	216	214	211	214	212	3.48	1.6

氧基乙基)酯										
己二酸二(2-乙基己基)酯	300	222	222	239	235	233	236	231	7.36	3.2
己二酸二辛酯	300	227	228	242	241	232	235	234	6.33	2.7
癸二酸二(2-乙基己基)酯	300	275	276	314	314	301	310	298	18.3	6.1
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	10.0	9.1	9.2	9.6	9.9	9.5	9.7	9.5	0.311	3.3

附表 3-4-1 固相萃取法加标测试数据表

验证单位: 浙江省生态环境监测中心

测试日期: 2023.2.18-2.28

化合物名称	加标浓度 (µg/L)	地表水加标测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差	相对标准偏差
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	22.65	19.75	20.05	18.60	20.70	20.05	20.3	1.34	6.6
己二酸二乙酯	20.0	22.10	19.10	19.05	17.80	19.75	19.30	19.5	1.42	7.3
壬二酸二甲酯	20.0	22.80	19.35	19.85	18.45	20.60	20.00	20.2	1.47	7.3
己二酸二丙酯	20.0	21.75	18.15	18.60	17.10	19.05	18.80	18.9	1.55	8.2
己二酸二异丁酯	20.0	20.40	16.70	17.05	15.55	17.85	17.15	17.5	1.63	9.3
己二酸二丁酯	20.0	16.55	16.55	16.70	15.15	17.40	16.35	16.5	0.73	4.5
癸二酸二丁酯	20.0	15.00	14.75	14.40	12.50	15.35	14.20	14.4	1.00	7.0
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	15.90	14.20	14.15	13.55	14.30	14.30	14.4	0.79	5.5
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	18.40	15.75	15.75	14.10	16.85	16.45	16.2	1.42	8.8
己二酸二辛酯	20.0	17.75	16.20	16.05	15.30	16.30	16.20	16.3	0.80	4.9
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	15.90	14.40	14.25	13.50	14.55	14.20	14.5	0.79	5.5
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	10.0	10.15	8.10	8.33	7.37	8.86	8.50	8.55	0.93	11
化合物名称	加标浓度 (µg/L)	地下水加标测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差	相对标准偏差
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	92.80	93.76	98.72	90.08	82.76	88.72	91.1	5.37	5.9
己二酸二乙酯	100	95.72	98.16	101.84	93.96	85.56	92.72	94.7	5.51	5.9
壬二酸二甲酯	100	97.76	102.20	95.24	98.60	89.00	96.48	96.5	4.39	4.6
己二酸二丙酯	100	90.00	88.60	89.72	100.24	91.40	99.64	93.3	5.25	5.7
己二酸二异丁酯	100	100.40	98.32	101.64	97.16	95.56	103.04	99.4	2.83	2.9
己二酸二丁酯	100	101.24	96.36	100.28	101.60	99.96	98.08	99.6	2.00	2.1
癸二酸二丁酯	100	99.04	88.24	96.56	98.52	90.80	94.52	94.6	4.33	4.6
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	84.60	90.50	96.00	91.90	84.30	87.40	89.1	4.55	5.2

己二酸二（2-乙基己基）酯	100	94.60	94.68	91.36	94.84	99.76	100.48	96.0	3.49	3.7
己二酸二辛酯	100	84.85	91.70	98.15	93.25	86.50	89.70	90.7	4.81	5.3
癸二酸二（2-乙基己基）酯	100	82.70	87.70	94.60	89.40	82.85	86.40	87.3	4.46	5.1
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	10.0	9.32	9.22	8.81	9.62	8.90	9.65	9.25	0.35	3.8
化合物名称	加标浓度 (μg/L)	海水加标测定结果（μg/L）						平均值 (μg/L)	标准偏差	相对标准偏差
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	22.65	20.75	19.90	20.55	20.35	20.30	20.8	0.97	4.7
己二酸二乙酯	20.0	21.90	20.10	18.85	19.90	19.45	19.55	20.0	1.04	5.2
壬二酸二甲酯	20.0	22.87	20.45	19.40	20.30	19.90	20.35	20.5	1.20	5.9
己二酸二丙酯	20.0	21.70	19.50	18.20	19.10	19.05	18.95	19.4	1.20	6.2
己二酸二异丁酯	20.0	20.45	17.90	16.90	17.75	17.80	17.45	18.0	1.23	6.8
己二酸二丁酯	20.0	20.40	17.40	15.90	17.05	17.00	16.65	17.4	1.56	8.9
癸二酸二丁酯	20.0	16.20	14.95	14.50	14.30	13.95	13.65	14.6	0.91	6.2
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	20.0	15.45	14.65	13.65	14.45	14.30	13.80	14.4	0.65	4.5
己二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	20.75	17.40	17.10	17.05	16.50	16.60	17.6	1.59	9.1
己二酸二辛酯	20.0	17.50	16.45	15.90	16.20	16.15	16.15	16.4	0.57	3.5
癸二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	15.85	14.65	14.00	14.35	14.10	14.05	14.5	0.70	4.9
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	10.0	10.63	8.95	8.21	8.83	8.79	8.68	9.02	0.83	9.2
化合物名称	加标浓度 (μg/L)	生活污水加标测定结果（μg/L）						平均值 (μg/L)	标准偏差	相对标准偏差
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	89.55	98.64	99.96	98.05	97.24	98.60	97.0	3.76	3.9
己二酸二乙酯	100	92.83	102.85	103.49	102.85	102.81	103.23	101	4.18	4.2
壬二酸二甲酯	100	96.05	102.04	107.95	107.74	106.29	108.5	105	4.87	4.7
己二酸二丙酯	100	99.15	96.18	99.49	98.35	108.76	99.03	100	4.38	4.4
己二酸二异丁酯	100	104.51	100.73	106.68	106.8	98.81	107.48	104	3.60	3.7
己二酸二丁酯	100	108.67	103.7	105.91	96.86	108.33	107.23	105	4.43	4.3
癸二酸二丁酯	100	103.62	95.84	105.83	99.45	103.19	101.62	102	3.53	3.5
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	100	86.15	92.1	92.45	92.35	88.95	93.80	91.0	2.85	3.2
己二酸二（2-乙基己基）酯	100	109.99	96.82	100.09	100.6	109.23	99.15	103	5.55	5.5
己二酸二辛酯	100	87.80	96.15	93.65	94.95	90.95	96.05	93.3	3.30	3.5
癸二酸二（2-乙基己基）酯	100	86.15	93.45	90.95	93.45	89.20	93.05	91.0	2.93	3.2
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	10.0	9.04	9.14	9.16	8.99	8.79	9.22	9.06	0.15	1.7

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	工业废水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差	相对标准偏差
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	258.10	290.60	256.55	289.15	271.90	271.35	273	14.6	5.4
己二酸二乙酯	300	243.54	277.56	248.09	273.96	269.73	265.01	263	14.0	5.4
壬二酸二甲酯	300	254.70	282.38	261.59	283.59	275.40	267.57	271	11.6	4.3
己二酸二丙酯	300	266.27	287.37	269.42	289.71	298.44	270.63	280	13.2	4.8
己二酸二异丁酯	300	273.11	289.67	279.41	296.55	317.43	271.85	288	17.3	6.1
己二酸二丁酯	300	279.05	293.40	290.48	299.61	311.76	269.46	291	15.0	5.2
癸二酸二丁酯	300	297.63	276.21	299.52	305.96	281.52	319.10	297	15.8	5.4
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	300	216.05	253.70	215.35	221.35	265.65	223.05	233	21.6	9.3
己二酸二(2-乙基己基)酯	300	470.20	467.85	430.05	456.85	436.40	470.15	455	17.9	3.9
己二酸二辛酯	300	215.80	251.35	217.45	221.10	197.80	225.70	222	17.4	7.9
癸二酸二(2-乙基己基)酯	300	315.95	273.35	283.95	292.55	278.60	293.30	290	15.1	5.2
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10.0	8.21	8.70	8.62	8.73	9.14	7.52	8.49	0.560	6.6

附表 3-4-2 固相萃取法加标测试数据表

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2023. 11. 20-11. 29

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	地表水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	21.6	22.3	22.2	21.0	22.4	21.7	21.9	0.535	2.4
己二酸二乙酯	20.0	22.6	21.3	22.4	21.5	20.0	20.7	21.4	0.991	4.6
壬二酸二甲酯	20.0	21.5	19.7	21.9	21.4	19.1	21.8	20.9	1.19	5.7
己二酸二丙酯	20.0	19.7	18.6	19.6	20.2	19.9	21.4	19.9	0.912	4.6
己二酸二异丁酯	20.0	21.1	19.3	21.1	20.2	20.0	20.8	20.4	0.714	3.5
己二酸二丁酯	20.0	19.0	20.7	19.0	19.2	19.6	20.2	19.6	0.700	3.6
癸二酸二丁酯	20.0	19.5	16.6	20.1	17.1	20.5	17.6	18.6	1.67	9.0
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	16.2	18.0	16.8	18.8	17.3	19.4	17.8	1.22	6.8
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	15.9	14.8	15.1	14.7	15.7	15.2	15.2	0.480	3.2
己二酸二辛酯	20.0	15.3	15.2	16.5	15.7	16.9	15.9	15.9	0.671	4.2
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	15.9	19.9	16.5	20.6	16.9	21.8	18.6	2.47	13
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	36.6	38.3	35.8	37.3	35.5	35.8	36.6	1.08	3.0

化合物名称	加标浓度 (µg/L)	地下水加标测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	74.5	80.8	85.1	75.4	80.3	86.1	80.4	4.79	6.0
己二酸二乙酯	100	81.6	86.1	90.2	82.7	86.6	89.9	86.2	3.56	4.1
壬二酸二甲酯	100	71.6	73.9	74.3	70.8	74.5	74.7	73.3	1.67	2.3
己二酸二丙酯	100	78.2	76.5	85.0	80.4	79.4	75.1	79.1	3.47	4.4
己二酸二异丁酯	100	87.0	70.5	76.2	81.3	85.1	77.3	79.6	6.13	7.7
己二酸二丁酯	100	71.0	73.4	70.0	77.4	78.2	72.4	73.7	3.37	4.6
癸二酸二丁酯	100	79.2	85.9	74.9	78.5	84.8	73.3	79.4	5.09	6.4
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	75.4	83.4	78.3	86.0	82.6	78.2	80.7	3.98	4.9
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	72.8	74.0	70.5	82.9	73.3	75.0	74.8	4.27	5.7
己二酸二辛酯	100	75.4	75.2	71.0	79.1	81.4	75.3	76.2	3.60	4.7
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	92.1	100.5	84.3	93.5	99.4	80.8	91.8	7.92	8.6
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	45.1	47.9	44.0	45.8	47.4	43.9	45.7	1.69	3.7
化合物名称	加标浓度 (µg/L)	海水加标测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	19.8	20.0	21.3	22.4	22.2	21.4	21.2	1.09	5.1
己二酸二乙酯	20.0	22.5	20.5	19.4	19.8	20.4	20.9	20.6	1.08	5.2
壬二酸二甲酯	20.0	20.1	20.8	21.2	20.5	19.3	20.3	20.4	0.65	3.2
己二酸二丙酯	20.0	21.4	21.4	20.1	21.5	20.3	21.4	21.0	0.637	3.0
己二酸二异丁酯	20.0	19.7	19.0	19.2	19.2	21.4	19.0	19.6	0.926	4.7
己二酸二丁酯	20.0	20.1	21.5	20.7	21.2	19.3	20.0	20.5	0.821	4.0
癸二酸二丁酯	20.0	21.5	18.4	21.5	18.9	22.2	19.3	20.3	1.62	8.0
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	19.3	17.8	20.0	18.8	20.3	19.0	19.2	0.897	4.7
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	15.7	15.0	15.7	15.2	16.1	15.6	15.6	0.394	2.5
己二酸二辛酯	20.0	16.1	16.7	16.4	17.3	16.7	17.1	16.7	0.440	2.6
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	19.3	20.4	19.7	22.1	20.5	22.0	20.7	1.16	5.6
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	39.3	37.6	38.0	38.1	37.7	37.8	38.1	0.624	1.6
化合物名称	加标浓度 (µg/L)	生活污水加标测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	102	98.2	102	99.8	99.7	97.8	100	1.92	1.9

己二酸二乙酯	100	106	103	104	102	103	99.2	103	2.06	2.0
壬二酸二甲酯	100	91.2	88.0	90.6	86.9	89.2	85.8	88.6	2.11	2.4
己二酸二丙酯	100	73.5	70.9	72.7	70.2	71.1	83.9	73.7	5.14	7.0
己二酸二异丁酯	100	80.1	78.1	78.3	76.4	77.5	74.4	77.5	1.93	2.5
己二酸二丁酯	100	79.7	77.6	78.3	76.7	79.4	74.5	77.7	1.92	2.5
癸二酸二丁酯	100	107	101	106	105	104	103	104	2.13	2.0
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	101	99.4	101	103	98.4	101	101	1.55	1.5
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	87.2	82.1	88.8	82.7	85.6	83.0	84.9	2.73	3.2
己二酸二辛酯	100	78.7	81.0	77.0	81.7	75.0	80.3	79.0	2.57	3.3
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	109	104	111	105	106	100	106	3.75	3.5
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	55.8	52.5	55.2	53.5	53.1	53.1	53.9	1.32	2.4
化合物名称	加标浓度 (μg/L)	工业废水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	214	225	235	236	231	227	228	8.10	3.6
己二酸二乙酯	300	221	212	227	239	224	226	225	8.80	3.9
壬二酸二甲酯	300	233	246	251	221	210	216	230	16.6	7.2
己二酸二丙酯	300	225	218	218	228	223	240	225	8.19	3.6
己二酸二异丁酯	300	225	219	231	219	222	231	225	5.51	2.4
己二酸二丁酯	300	221	214	246	241	220	219	227	13.2	5.8
癸二酸二丁酯	300	217	215	232	223	216	231	222	7.63	3.4
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	300	219	213	245	218	218	230	224	11.8	5.3
己二酸二(2-乙基己基)酯	300	219	219	240	242	221	210	225	12.9	5.7
己二酸二辛酯	300	214	220	237	223	238	221	226	9.77	4.3
癸二酸二(2-乙基己基)酯	300	213	211	226	223	220	211	217	6.53	3.0
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	53.4	57.3	55.2	52.7	56.2	53.5	54.7	1.81	3.3

附表 3-4-3 固相萃取法加标测试数据表

验证单位: 江苏省南京环境监测中心

测试日期: 2023. 6. 1-6. 4

化合物名称	加标浓度 (μg/L)	地表水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	14.3	14.1	13.0	12.7	12.4	14.2	13.5	0.8	6.2

己二酸二乙酯	20.0	16.2	15.6	13.7	14.9	14.6	15.3	15.0	0.8	5.6
壬二酸二甲酯	20.0	16.7	16.9	16.1	15.7	16.3	17.0	16.4	0.5	3.1
己二酸二丙酯	20.0	16.4	16.9	15.6	15.4	15.6	16.3	16.0	0.6	3.6
己二酸二异丁酯	20.0	18.5	18.4	17.9	17.4	18.1	18.5	18.1	0.4	2.5
己二酸二丁酯	20.0	20.5	20.5	19.9	19.6	19.7	20.5	20.1	0.4	2.2
癸二酸二丁酯	20.0	18.6	19.1	16.0	15.7	16.0	19.1	17.4	1.7	9.5
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	20.5	21.2	21.1	22.6	22.1	20.6	21.4	0.8	3.8
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	18.7	15.4	15.2	15.4	19.7	19.1	17.3	2.1	13
己二酸二辛酯	20.0	22.1	19.9	19.8	19.4	23.9	22.9	21.3	1.9	8.8
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	20.8	18.7	18.7	18.1	23.2	22.3	20.3	2.1	11
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	46.7	50.0	49.8	48.7	47.3	50.1	48.8	1.5	3.0
化合物名称	加标浓度(μg/L)	地下水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	69.1	70.2	74.5	75.0	75.7	69.6	72.4	3.0	4.2
己二酸二乙酯	100	74.7	74.8	77.3	77.8	78.4	75.0	76.3	1.7	2.2
壬二酸二甲酯	100	74.0	74.0	72.5	71.5	71.8	74.7	73.1	1.3	1.8
己二酸二丙酯	100	68.6	69.5	67.3	67.7	67.5	69.0	68.3	0.9	1.3
己二酸二异丁酯	100	73.9	74.3	74.4	75.1	75.1	74.2	74.5	0.5	0.7
己二酸二丁酯	100	62.7	63.0	67.0	67.8	67.8	63.1	65.2	2.5	3.9
癸二酸二丁酯	100	62.4	61.9	68.7	70.2	69.5	62.0	65.8	4.1	6.2
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	104	103	108	105	101	102	104	2.5	2.4
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	72.7	72.5	84.2	84.5	84.4	72.3	78.4	6.5	8.3
己二酸二辛酯	100	63.2	62.8	72.4	72.7	72.3	62.5	67.7	5.3	7.8
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	62.3	62.0	73.8	74.3	73.4	61.9	68.0	6.4	9.5
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	31.8	30.0	40.8	41.9	38.6	38.6	37.0	4.9	14
化合物名称	加标浓度(μg/L)	海水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	13.1	14.0	13.1	13.3	14.3	14.6	13.7	0.7	4.8
己二酸二乙酯	20.0	12.2	12.7	12.6	12.9	12.9	12.7	12.7	0.3	2.0
壬二酸二甲酯	20.0	13.7	13.8	14.0	14.0	13.9	13.9	13.9	0.1	0.8
己二酸二丙酯	20.0	13.1	13.4	13.6	13.7	14.3	13.5	13.6	0.4	2.9
己二酸二异丁酯	20.0	16.7	16.7	16.7	16.6	16.7	16.8	16.7	0.1	0.4
己二酸二丁酯	20.0	18.5	18.8	18.6	18.8	18.8	19.1	18.8	0.2	1.1

癸二酸二丁酯	20.0	19.1	19.8	17.5	17.4	17.8	19.7	18.6	1.1	6.0
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	20.0	22.2	22.1	20.9	21.7	24.2	22.8	22.3	1.1	5.0
己二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	18.7	18.7	15.1	15.1	15.6	18.8	17.0	1.9	12
己二酸二辛酯	20.0	21.2	21.4	18.7	18.7	19.1	21.6	20.1	1.4	7.1
癸二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	19.1	19.2	16.8	16.9	17.0	19.5	18.1	1.3	7.2
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	32.9	34.1	35.4	37.2	36.9	33.9	35.1	1.7	4.9
化合物名称	加标浓度(μg/L)	生活污水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	66.8	75.6	74.7	67.8	75.0	68.7	71.4	4.1	5.7
己二酸二乙酯	100	71.5	79.0	78.9	71.3	78.4	71.6	75.1	4.0	5.3
壬二酸二甲酯	100	72.5	77.4	76.6	75.2	77.0	75.1	75.6	1.8	2.4
己二酸二丙酯	100	69.5	69.7	70.3	70.1	70.3	67.3	69.5	1.1	1.6
己二酸二异丁酯	100	66.6	60.0	68.4	67.5	68.3	67.2	66.3	3.2	4.8
己二酸二丁酯	100	72.2	63.3	63.9	73.7	63.6	74.7	68.6	5.5	8.0
癸二酸二丁酯	100	64.4	65.5	66.2	65.0	65.4	64.6	65.2	0.7	1.0
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	100	104	113	116	108	112	114	111	4.4	4.0
己二酸二（2-乙基己基）酯	100	80.9	80.7	80.7	81.8	80.2	80.8	80.9	0.5	0.6
己二酸二辛酯	100	69.2	72.6	72.4	69.9	71.5	68.7	70.7	1.7	2.4
癸二酸二（2-乙基己基）酯	100	73.1	74.6	74.1	73.3	73.1	71.9	73.4	0.9	1.3
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	40.8	33.8	33.4	40.6	33.2	39.1	36.8	3.7	11
化合物名称	加标浓度(μg/L)	工业废水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	257	244	250	251	240	242	247	6.4	2.6
己二酸二乙酯	300	249	242	240	243	233	237	241	5.5	2.3
壬二酸二甲酯	300	268	260	259	260	253	256	259	5.0	1.9
己二酸二丙酯	300	240	230	226	230	221	226	229	6.4	2.8
己二酸二异丁酯	300	217	214	204	209	201	207	209	6.0	2.9
己二酸二丁酯	300	239	236	229	231	229	234	233	4.0	1.7
癸二酸二丁酯	300	200	212	194	196	207	209	203	7.4	3.6
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	300	288	290	271	278	273	275	279	8.0	2.9
己二酸二（2-乙基己基）酯	300	256	275	237	241	251	262	254	14.0	5.5
己二酸二辛酯	300	218	250	221	221	243	246	233	14.4	6.2

癸二酸二（2-乙基己基）酯	300	227	241	229	230	243	243	236	7.6	3.2
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	41.3	51.4	47.6	42.2	48.2	42.6	45.6	4.1	9.0

附表 3-4-4 液液萃取法加标测试数据表

验证单位：深圳市环境科学研究院

测试日期：2023. 4. 7-4. 11

化合物名称	加标浓度 (μg/L)	地表水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	18.3	17.7	18.9	18.0	18.8	18.0	18.3	0.50	2.8
己二酸二乙酯	20.0	20.9	19.2	19.8	19.0	19.6	18.9	19.6	0.74	3.8
壬二酸二甲酯	20.0	19.5	19.0	19.3	20.8	20.0	18.9	19.6	0.71	3.7
己二酸二丙酯	20.0	19.6	18.3	18.7	19.6	19.8	18.3	19.0	0.67	3.6
己二酸二异丁酯	20.0	19.2	17.9	18.3	18.5	18.3	17.8	18.3	0.52	2.9
己二酸二丁酯	20.0	18.4	17.9	17.4	18.6	18.6	18.0	18.2	0.47	2.6
癸二酸二丁酯	20.0	14.6	14.6	14.7	15.3	15.6	15.5	15.0	0.44	3.0
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	20.0	19.5	18.2	20.2	17.5	18.5	18.1	18.7	0.97	5.2
己二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	18.5	18.7	18.1	18.3	18.4	17.9	18.3	0.30	1.7
己二酸二辛酯	20.0	19.4	17.6	18.8	18.5	19.1	19.0	18.7	0.64	3.5
癸二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	18.8	16.6	17.4	18.8	18.2	18.7	18.1	0.93	5.2
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	50.4	43.5	46.7	49.4	48.5	46.8	47.5	2.47	5.2
化合物名称	加标浓度 (μg/L)	地下水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	109	93.2	103	104	95.3	99.5	101	5.86	5.9
己二酸二乙酯	100	111	94.0	108	110	98.8	108	105	6.92	6.6
壬二酸二甲酯	100	112	96.2	113	113	98.2	113	108	8.09	7.6
己二酸二丙酯	100	112	96.9	112	114	97.7	112	107	7.76	7.3
己二酸二异丁酯	100	107	93.6	109	113	94.4	109	104	8.12	7.8
己二酸二丁酯	100	104	91.4	105	108	90.7	105	101	7.57	7.6
癸二酸二丁酯	100	92.1	73.4	81.9	85.8	80.6	81.6	82.6	6.18	7.5
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	100	106	88.9	103	104	99.5	101	100	6.11	6.1
己二酸二（2-乙	100	102	78.9	96.2	99.6	82.8	95.0	92.4	9.32	11

基己基)酯										
己二酸二辛酯	100	93.2	75.5	90.5	95.9	78.0	90.8	87.3	8.44	9.7
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	88.1	73.3	88.2	95.0	71.2	91.8	84.6	9.92	12
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	54.3	48.7	59.1	57.5	45.3	59.6	54.1	5.90	11
化合物 名称	加标 浓度 (μg/L)	海水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准 偏差	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	18.5	17.3	18.5	18.8	18.0	18.3	18.2	0.52	2.9
己二酸二乙酯	20.0	19.6	18.9	18.5	19.3	18.7	18.6	18.9	0.44	2.4
壬二酸二甲酯	20.0	20.0	19.1	18.9	20.5	18.8	19.3	19.4	0.66	3.4
己二酸二丙酯	20.0	19.7	18.9	18.5	20.2	18.2	18.8	19.0	0.74	3.9
己二酸二异丁酯	20.0	18.5	17.9	17.4	18.6	17.1	18.2	17.9	0.62	3.5
己二酸二丁酯	20.0	18.7	18.2	17.7	19.0	17.5	18.2	18.2	0.56	3.1
癸二酸二丁酯	20.0	15.6	14.3	15.8	15.1	15.7	14.5	15.2	0.66	4.4
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	19.3	16.5	17.8	17.7	17.3	17.2	17.6	0.94	5.4
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	18.7	18.1	18.3	18.1	18.0	18.5	18.3	0.28	1.6
己二酸二辛酯	20.0	19.3	17.7	18.5	18.9	18.9	18.5	18.6	0.55	3.0
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	18.2	18.7	18.1	18.8	18.9	19.5	18.7	0.51	2.8
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	47.8	49.0	44.3	49.0	44.5	47.1	46.9	2.09	4.5
化合物 名称	加标 浓度 (μg/L)	生活污水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准 偏差	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	83.3	88.9	85.9	96.5	94.1	96.3	90.8	5.62	6.2
己二酸二乙酯	100	88.9	96.5	93.0	101.3	97.1	97.9	95.8	4.29	4.5
壬二酸二甲酯	100	92.8	96.9	96.4	103.7	100.6	102.7	98.9	4.20	4.3
己二酸二丙酯	100	93.6	97.7	98.3	105.2	101.7	102.4	99.8	4.10	4.2
己二酸二异丁酯	100	92.1	99.5	93.5	101.5	100.7	101.4	98.1	4.21	4.3
己二酸二丁酯	100	90.1	91.9	92.9	99.7	99.5	99.5	95.6	4.42	4.7
癸二酸二丁酯	100	72.6	70.5	74.3	73.1	75.2	73.6	73.2	1.62	2.3
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	78.6	88.2	82.4	91.9	88.4	87.3	86.1	4.81	5.6
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	79.3	89.3	89.2	79.7	88.4	80.9	84.4	4.98	5.9
己二酸二辛酯	100	78.0	89.8	89.3	74.9	84.2	78.7	82.5	6.23	7.6
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	75.1	90.5	90.5	75.1	89.3	83.8	84.0	7.34	8.8

邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	48.3	51.0	48.6	48.6	55.3	53.0	50.8	2.87	5.7
化合物 名称	加标 浓度 (μg/L)	工业废水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准 偏差	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	278	267	252	272	265	257	265	9.35	3.6
己二酸二乙酯	300	286	285	274	289	285	280	283	5.41	2.0
壬二酸二甲酯	300	286	285	285	299	290	287	289	5.44	1.9
己二酸二丙酯	300	289	284	286	296	291	284	288	4.51	1.6
己二酸二异丁酯	300	268	265	273	287	273	273	273	7.54	2.8
己二酸二丁酯	300	264	261	270	280	274	269	270	6.80	2.6
癸二酸二丁酯	300	272	266	242	237	264	241	254	15.1	6.0
己二酸二(2-丁 氧基乙基)酯	300	273	272	267	268	271	262	269	4.07	1.6
己二酸二(2-乙 基己基)酯	300	326	314	301	318	316	299	312	10.7	3.5
己二酸二辛酯	300	279	271	269	286	273	266	274	7.40	2.7
癸二酸二(2-乙 基己基)酯	300	318	301	301	328	304	297	308	12.1	4.0
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	38.2	37.9	40.9	43.4	39.7	40.7	40.1	2.04	5.1

附表 3-4-5 固相萃取法加标测试数据表

验证单位：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
测试日期：2023.4.28-29

化合物 名称	加标 浓度 (μg/L)	地表水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准 偏差	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	16.0	14.6	14.9	13.7	15.8	14.9	15.0	0.84	5.6
己二酸二乙酯	20.0	15.1	14.9	15.4	14.6	14.6	15.2	15.0	0.33	2.2
壬二酸二甲酯	20.0	16.1	15.2	15.8	16.3	15.5	15.7	15.8	0.40	2.6
己二酸二丙酯	20.0	15.1	14.0	15.0	14.5	15.0	14.6	14.7	0.42	2.9
己二酸二异丁酯	20.0	16.3	13.4	14.5	15.1	15.7	14.2	14.9	1.05	7.1
己二酸二丁酯	20.0	16.7	13.8	15.0	15.8	16.3	14.6	15.4	1.10	7.2
癸二酸二丁酯	20.0	15.4	16.0	14.3	14.3	15.1	14.8	15.0	0.66	4.5
己二酸二(2-丁 氧基乙基)酯	20.0	21.8	20.3	22.0	18.3	21.1	22.0	20.9	1.44	6.9
己二酸二(2-乙 基己基)酯	20.0	15.1	14.0	16.8	15.0	15.6	15.0	15.3	0.92	6.1
己二酸二辛酯	20.0	15.5	16.9	15.8	16.1	16.4	15.5	16.0	0.55	3.5
癸二酸二(2-乙 基己基)酯	20.0	14.3	13.3	14.9	15.2	14.9	14.1	14.5	0.70	4.9

邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	35.6	32.3	30.4	32.3	33.8	30.4	32.5	2.01	6.2
化合物 名称	加标 浓度 (μg/L)	地下水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准 偏差	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	69.2	66.4	68.6	66.0	70.2	75.6	69.3	3.47	5.1
己二酸二乙酯	100	70.6	77.3	75.8	68.8	63.5	76.9	72.2	5.49	7.7
壬二酸二甲酯	100	90.2	82.0	88.2	86.9	81.7	79.1	84.7	4.36	5.2
己二酸二丙酯	100	76.3	63.7	83.2	78.1	64.2	75.0	73.4	7.85	11
己二酸二异丁酯	100	79.8	75.1	77.4	78.7	74.4	68.6	75.7	4.03	5.4
己二酸二丁酯	100	88.1	80.9	86.7	85.7	78.7	81.0	83.5	3.80	4.6
癸二酸二丁酯	100	72.4	81.0	76.9	83.8	71.9	75.5	76.9	4.73	6.2
己二酸二(2-丁 氧基乙基)酯	100	94.0	87.7	91.4	93.5	97.0	94.5	93.0	3.17	3.4
己二酸二(2-乙 基己基)酯	100	76.3	87.6	85.4	79.8	74.4	84.4	81.3	5.31	6.6
己二酸二辛酯	100	83.3	76.5	86.5	79.7	83.0	77.2	81.0	3.90	4.9
癸二酸二(2-乙 基己基)酯	100	89.9	71.2	83.2	92.2	80.6	82.0	83.2	7.46	9.0
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	37.2	36.4	34.4	36.0	35.5	36.6	36.0	0.96	2.7
化合物 名称	加标 浓度 (μg/L)	海水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准 偏差	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	14.5	15.7	14.6	14.6	15.8	14.8	15.0	0.59	4.0
己二酸二乙酯	20.0	13.4	15.0	15.5	14.4	14.6	15.1	14.7	0.73	5.0
壬二酸二甲酯	20.0	14.8	15.7	15.8	15.7	15.7	15.5	15.5	0.37	2.4
己二酸二丙酯	20.0	13.3	15.4	14.9	14.0	15.0	14.9	14.6	0.78	5.4
己二酸二异丁酯	20.0	14.9	16.1	14.5	15.2	15.6	14.3	15.1	0.68	4.5
己二酸二丁酯	20.0	14.2	16.8	15.1	14.9	16.7	15.0	15.5	1.06	6.9
癸二酸二丁酯	20.0	13.7	15.5	13.6	13.9	15.2	13.8	14.3	0.84	5.9
己二酸二(2-丁 氧基乙基)酯	20.0	19.7	21.4	20.8	18.5	22.0	19.6	20.3	1.30	6.4
己二酸二(2-乙 基己基)酯	20.0	14.4	16.3	16.0	14.6	15.5	15.0	15.3	0.76	5.0
己二酸二辛酯	20.0	16.3	16.0	15.9	15.5	15.6	16.3	15.9	0.34	2.2
癸二酸二(2-乙 基己基)酯	20.0	14.9	13.1	15.9	15.8	13.5	14.8	14.7	1.16	7.9
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	27.6	32.8	29.6	27.5	33.0	29.7	36.0	2.89	8.1
化合物 名称	加标 浓度 (μg/L)	生活污水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准 偏差	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	61.7	66.8	72.7	64.2	67.6	80.4	68.9	6.73	9.8

己二酸二乙酯	100	75.6	68.6	70.1	75.6	67.0	74.5	71.9	3.80	5.3
壬二酸二甲酯	100	91.0	83.0	79.0	90.2	82.8	80.5	84.4	5.02	6.0
己二酸二丙酯	100	75.6	66.1	76.8	76.7	75.7	74.4	74.2	4.07	5.5
己二酸二异丁酯	100	79.0	69.7	77.3	77.3	66.0	75.6	74.2	5.13	7.0
己二酸二丁酯	100	86.5	83.0	74.9	86.3	81.5	83.4	82.6	4.25	5.2
癸二酸二丁酯	100	84.5	78.1	79.3	69.4	72.4	76.2	76.7	5.32	7.0
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	94.4	98.2	94.5	103.0	94.8	96.9	97.0	3.33	3.5
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	76.9	78.0	70.9	68.0	76.3	71.5	73.6	4.01	5.5
己二酸二辛酯	100	85.7	89.2	79.6	81.0	77.9	76.2	81.6	4.94	6.1
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	82.8	80.6	74.9	79.3	85.2	80.1	80.5	3.47	4.4
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	32.7	32.1	30.4	32.6	31.9	32.6	32.1	0.87	2.8
化合物名称	加标浓度(μg/L)	工业废水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	214	215	228	220	224	213	219	6.07	2.8
己二酸二乙酯	300	220	215	223	220	232	212	220	6.95	3.2
壬二酸二甲酯	300	204	205	209	205	220	212	209	6.11	3.0
己二酸二丙酯	300	224	227	219	228	226	230	226	3.83	1.7
己二酸二异丁酯	300	221	223	221	227	240	239	229	8.80	3.9
己二酸二丁酯	300	220	215	207	220	217	223	217	5.62	2.6
癸二酸二丁酯	300	204	228	214	219	214	210	215	8.16	3.8
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	300	260	242	259	257	258	245	254	7.87	3.1
己二酸二(2-乙基己基)酯	300	296	299	313	313	302	293	303	8.55	2.9
己二酸二辛酯	300	238	241	238	241	233	226	236	5.78	2.5
癸二酸二(2-乙基己基)酯	300	320	313	309	326	300	302	312	10.13	3.3
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	32.9	33.1	32.4	33.3	33.5	34.4	33.3	0.67	2.1

附表 3-4-6 固相萃取法加标测试数据表

验证单位：天津市实朴检测技术服务有限公司

测试日期：2023.1.15-16

化合物名称	加标浓度(μg/L)	地表水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	15.8	17.3	16.7	16.1	16.1	17.9	16.6	0.790	4.8

己二酸二乙酯	20.0	16.5	18.1	17.4	17.2	17.2	18.7	17.5	0.768	4.4
壬二酸二甲酯	20.0	16.1	17.4	16.7	16.5	16.7	18.0	16.9	0.698	4.1
己二酸二丙酯	20.0	17.1	18.6	18.0	17.5	17.7	18.8	17.9	0.653	3.6
己二酸二异丁酯	20.0	17.6	19.4	18.9	18.3	18.6	19.8	18.7	0.787	4.2
己二酸二丁酯	20.0	16.6	18.2	17.8	17.4	17.7	19.0	17.8	0.796	4.5
癸二酸二丁酯	20.0	14.4	16.2	16.2	16.3	16.5	18.4	16.3	1.27	7.8
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	16.0	17.9	17.0	17.9	18.9	21.0	18.1	1.73	9.6
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	15.9	18.4	18.3	18.2	16.5	17.0	17.4	1.07	6.2
己二酸二辛酯	20.0	12.7	14.5	14.6	15.3	15.8	16.2	14.8	1.24	8.4
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	12.2	12.5	13.1	14.7	14.9	15.4	13.8	1.37	9.9
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	10.0	8.7	9.8	9.6	8.7	8.9	9.6	9.2	0.520	5.6
化合物 名称	加标 浓度 (μg/L)	地下水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准 偏差	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	77.6	77.7	76.9	79.6	73.5	75.4	76.8	2.12	2.8
己二酸二乙酯	100	79.8	82.0	81.1	83.2	80.3	82.0	81.4	1.26	1.5
壬二酸二甲酯	100	82.9	84.2	84.2	86.5	83.5	84.3	84.2	1.22	1.4
己二酸二丙酯	100	81.5	83.7	82.8	85.9	82.9	85.2	83.6	1.62	1.9
己二酸二异丁酯	100	77.6	81.8	80.6	82.4	80.1	83.8	81.0	2.15	2.7
己二酸二丁酯	100	82.9	86.5	85.8	86.9	84.7	87.1	85.6	1.62	1.9
癸二酸二丁酯	100	90.3	95.6	94.1	95.3	90.5	93.3	93.2	2.32	2.5
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	88.2	89.4	92.1	92.3	86.3	92.9	90.2	2.64	2.9
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	85.9	90.7	82.7	81.6	86.5	79.4	84.5	4.05	4.8
己二酸二辛酯	100	80.5	86.2	73.7	74.9	77.3	76.0	78.1	4.60	5.9
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	88.1	83.3	77.3	76.5	83.4	79.1	81.3	4.44	5.5
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	10.0	8.3	8.8	8.7	8.7	8.5	8.8	8.6	0.193	2.2
化合物 名称	加标 浓度 (μg/L)	海水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准 偏差	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	16.5	17.1	16.4	17.4	16.7	17.3	16.9	0.446	2.6
己二酸二乙酯	20.0	17.3	18.1	17.1	18.4	18.1	18.8	18.0	0.636	3.5
壬二酸二甲酯	20.0	16.8	17.3	16.7	18.1	17.3	17.9	17.3	0.554	3.2
己二酸二丙酯	20.0	17.9	18.7	17.6	19.0	18.6	19.1	18.5	0.595	3.2
己二酸二异丁酯	20.0	18.7	19.4	18.6	19.9	19.6	20.2	19.4	0.652	3.4
己二酸二丁酯	20.0	17.8	18.4	17.6	19.0	18.6	19.3	18.4	0.674	3.7

癸二酸二丁酯	20.0	15.9	16.7	15.7	17.7	17.9	18.4	17.0	1.12	6.6
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	16.9	17.7	17.0	19.0	18.4	17.7	17.8	0.805	4.5
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	17.6	18.4	17.5	16.2	17.3	18.0	17.5	0.745	4.3
己二酸二辛酯	20.0	15.0	15.4	15.3	16.0	16.4	17.0	15.8	0.758	4.8
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	13.8	13.6	14.3	16.0	16.6	16.8	15.2	1.44	9.5
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	10.0	9.2	9.7	9.2	9.6	9.5	9.9	9.5	0.269	9.2
化合物 名称	加标 浓度 (μg/L)	生活污水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准 偏差	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	78.8	75.7	77.0	79.7	81.3	78.6	78.5	1.97	2.5
己二酸二乙酯	100	82.8	82.7	81.1	84.4	84.3	83.1	83.0	1.21	1.5
壬二酸二甲酯	100	84.4	85.1	83.8	87.8	88.3	86.6	86.0	1.84	2.1
己二酸二丙酯	100	84.3	84.6	83.3	87.7	87.7	86.1	85.6	1.86	2.2
己二酸二异丁酯	100	83.6	82.7	82.6	86.1	85.7	85.1	84.3	1.55	1.8
己二酸二丁酯	100	85.7	86.4	86.1	90.6	90.9	89.9	88.2	2.43	2.8
癸二酸二丁酯	100	92.6	95.5	97.3	101	101	100	97.9	3.40	3.5
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	86.8	90.1	84.1	91.1	92.7	98.8	90.6	5.08	5.6
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	87.4	85.1	82.3	80.4	78.7	79.6	82.2	3.41	4.2
己二酸二辛酯	100	76.3	78.3	78.2	75.3	71.9	74.6	75.8	2.41	3.2
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	86.1	83.1	70.2	85.7	81.1	81.4	81.2	5.82	7.2
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	10.0	8.7	9.0	8.8	9.4	9.4	9.3	9.1	0.298	3.3
化合物 名称	加标 浓度 (μg/L)	工业废水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准 偏差	相对 标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	203	215	223	202	224	206	212	9.98	4.7
己二酸二乙酯	300	198	206	220	206	228	205	211	11.1	5.3
壬二酸二甲酯	300	219	220	230	220	236	216	224	7.67	3.4
己二酸二丙酯	300	203	209	219	207	221	203	210	7.76	3.7
己二酸二异丁酯	300	207	204	221	214	211	207	211	6.10	2.9
己二酸二丁酯	300	203	214	225	215	231	206	215	11.0	5.1
癸二酸二丁酯	300	244	249	264	255	273	244	255	11.7	4.6
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	300	198	209	208	207	232	225	213	12.8	6.0
己二酸二(2-乙基己基)酯	300	195	191	221	198	217	200	204	12.4	6.1
己二酸二辛酯	300	221	210	228	226	245	210	223	13.1	5.9

癸二酸二(2-乙基己基)酯	300	279	300	244	251	264	251	265	21.4	8.1
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	10.0	9.6	8.7	9.4	9.8	9.6	9.5	9.4	0.386	4.1

1.4 方法正确度测试数据

1.4.1 空白加标正确度测试数据

6家实验室按照《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》中样品分析的全部步骤进行处理和测定,11种目标物在空白水样中加标浓度分别为20.0 μg/L、100 μg/L、400 μg/L,平行测定6次,液液萃取法正确度结果见附表4-1-1~4-1-6,固相萃取法正确度结果见附表4-2-1~4-2-6。

附表4-1-1 液液萃取法空白加标测试数据

验证单位: 浙江省生态环境监测中心

测试日期: 2023.2.17~2.24

化合物名称	加标浓度(μg/L)	测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	19.65	21.85	19.50	18.40	19.45	20.30	19.9	ND	99.5
己二酸二乙酯	20.0	18.25	20.85	18.50	17.65	18.30	19.45	18.8	ND	94.0
壬二酸二甲酯	20.0	18.40	21.15	18.90	18.10	19.05	19.80	19.2	ND	96.0
己二酸二丙酯	20.0	17.45	19.90	17.75	16.70	17.75	18.55	18.0	ND	90.0
己二酸二异丁酯	20.0	16.05	18.60	15.95	15.20	16.20	17.00	16.5	ND	82.5
己二酸二丁酯	20.0	14.95	17.30	15.05	14.20	15.00	16.05	15.4	ND	77.0
癸二酸二丁酯	20.0	12.55	14.55	12.80	12.60	13.00	12.95	13.1	ND	65.5
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	15.05	16.70	15.65	15.25	15.35	15.75	15.6	ND	78.0
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	16.05	18.25	16.10	15.40	16.15	15.80	16.3	ND	81.5
己二酸二辛酯	20.0	18.00	19.35	18.45	18.05	18.40	18.20	18.4	ND	92.0
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	16.15	17.45	16.30	16.00	16.25	16.07	16.4	ND	82.0
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	10.0	7.86	9.29	7.85	7.27	7.87	8.33	8.08	/	80.8
己二酸二甲酯	100	90.55	88.70	86.60	91.05	101.80	88.40	91.2	ND	91.2
己二酸二乙酯	100	95.35	92.30	90.05	95.25	107.25	90.55	95.1	ND	95.1
壬二酸二甲酯	100	97.00	94.35	93.20	98.55	103.45	94.50	96.8	ND	96.8
己二酸二丙酯	100	102.60	99.30	97.05	102.60	103.30	97.80	100.4	ND	100
己二酸二异丁酯	100	109.45	107.10	102.75	107.50	91.50	103.75	103.7	ND	104
己二酸二丁酯	100	100.20	107.55	104.90	88.80	90.65	106.95	99.8	ND	99.8
癸二酸二丁酯	100	101.90	97.70	101.10	97.20	91.40	107.60	99.5	ND	99.5
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	89.80	87.65	89.05	98.05	102.20	94.80	93.6	ND	93.6

化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	样品 浓度 (µg/L)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	104.75	99.60	96.60	100.20	101.15	104.50	101.1	ND	101
己二酸二辛酯	100	93.00	91.30	90.50	100.85	104.35	97.95	96.3	ND	96.3
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	91.35	87.40	87.90	96.75	101.45	94.15	93.2	ND	93.2
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	10.0	10.08	9.90	9.61	9.91	9.48	9.88	9.81	/	98.1
己二酸二甲酯	400	394.75	401.95	438.55	408.85	353.50	372.50	395	ND	98.8
己二酸二乙酯	400	414.95	421.55	452.95	426.75	371.35	393.95	414	ND	104
壬二酸二甲酯	400	425.75	437.95	464.85	436.45	385.45	406.65	426	ND	106
己二酸二丙酯	400	404.25	416.95	444.00	414.15	362.05	385.05	404	ND	101
己二酸二异丁酯	400	404.15	411.55	438.55	414.90	368.15	384.70	404	ND	101
己二酸二丁酯	400	416.20	421.55	451.05	420.40	376.25	392.85	413	ND	103
癸二酸二丁酯	400	409.00	439.05	447.40	431.90	389.90	408.95	421	ND	105
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	325.95	354.70	374.05	359.50	307.90	332.60	342	ND	85.5
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	389.40	413.40	426.20	407.90	355.75	383.35	396	ND	99.0
己二酸二辛酯	400	333.35	368.10	388.90	366.95	307.75	339.30	351	ND	87.8
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	301.80	331.00	357.70	333.95	283.35	311.70	320	ND	80.0
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	10.0	8.94	9.22	10.09	9.35	8.29	8.81	9.12	/	91.2

附表 4-1-2 液液萃取法空白加标测试数据

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2023.11.13-11.19

化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	样品 浓度 (µg/L)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	17.3	16.0	18.5	17.7	17.4	17.8	17.5	ND	87.5
己二酸二乙酯	20.0	20.4	19.3	20.9	20.3	19.1	19.4	19.9	ND	100
壬二酸二甲酯	20.0	17.0	15.8	17.2	16.3	15.6	15.8	16.3	ND	81.5
己二酸二丙酯	20.0	15.7	15.5	16.2	15.2	14.8	14.9	15.4	ND	77.0
己二酸二异丁酯	20.0	19.2	19.7	20.3	19.3	19.2	19.4	19.5	ND	97.5
己二酸二丁酯	20.0	16.9	17.4	18.1	17.2	17.3	17.5	17.4	ND	87.0
癸二酸二丁酯	20.0	15.4	16.3	16.6	16.7	15.5	15.7	16.0	ND	80.0
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	16.2	16.2	16.7	16.6	16.5	15.5	16.3	ND	81.5
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	15.0	15.4	16.0	16.1	14.6	15.1	15.4	ND	77.0

化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	样品浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二辛酯	20.0	14.9	15.1	16.2	16.1	14.7	14.7	15.3	ND	76.5
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	16.0	16.9	17.5	17.8	16.2	16.7	16.9	ND	84.5
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	34.2	34.5	34.8	40.8	39.7	36.5	36.8	/	73.6
己二酸二甲酯	100	72.5	71.2	77.0	91.2	72.5	73.1	76.3	ND	76.3
己二酸二乙酯	100	81.3	72.8	82.5	100.3	81.0	80.5	83.1	ND	83.1
壬二酸二甲酯	100	70.1	75.8	71.8	88.7	70.9	70.3	74.6	ND	74.6
己二酸二丙酯	100	72.5	72.0	74.4	71.5	74.9	71.3	72.8	ND	72.8
己二酸二异丁酯	100	80.0	75.8	73.3	77.2	81.8	79.3	77.9	ND	77.9
己二酸二丁酯	100	78.1	78.3	71.7	81.2	76.8	76.7	77.1	ND	77.1
癸二酸二丁酯	100	73.0	73.3	76.6	89.9	74.8	73.7	76.9	ND	76.9
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	76.2	75.4	77.5	93.6	75.7	75.8	79.0	ND	79.0
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	73.7	71.3	74.5	77.1	71.3	71.3	73.2	ND	73.2
己二酸二辛酯	100	68.0	68.4	70.8	81.5	68.1	67.5	70.7	ND	70.7
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	80.8	80.7	82.8	96.6	80.3	79.4	83.4	ND	83.4
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	38.9	39.0	45.4	43.2	38.6	38.0	40.5	/	81.0
己二酸二甲酯	400	300	326	286	310	323	288	306	ND	76.5
己二酸二乙酯	400	280	306	305	294	317	290	299	ND	74.8
壬二酸二甲酯	400	293	284	319	318	314	298	304	ND	76.0
己二酸二丙酯	400	281	292	304	306	305	288	296	ND	74.0
己二酸二异丁酯	400	293	291	286	282	308	289	292	ND	73.0
己二酸二丁酯	400	308	287	313	318	328	280	306	ND	76.5
癸二酸二丁酯	400	283	305	282	283	286	297	289	ND	72.3
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	292	306	296	327	331	341	316	ND	79.0
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	284	301	306	326	318	304	307	ND	76.8
己二酸二辛酯	400	285	309	300	303	330	333	310	ND	77.5
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	292	323	300	287	291	304	300	ND	75.0
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	45.6	57.2	46.7	55.3	57.4	52.6	52.5	/	105

附表 4-1-3 液液萃取法空白加标测试数据

验证单位: 江苏省南京环境监测中心

测试日期: 2023.5.22

化合物 名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	样品 浓度 (µg/L)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	17.5	20.5	16.4	20.4	16.0	20.2	18.5	ND	92.5
己二酸二乙酯	20.0	18.1	20.1	16.9	20.5	16.7	19.4	18.6	ND	93.1
壬二酸二甲酯	20.0	16.5	20.3	16.9	19.5	16.4	20.0	18.3	ND	91.3
己二酸二丙酯	20.0	17.0	20.9	17.3	19.8	16.9	20.2	18.7	ND	93.4
己二酸二异丁酯	20.0	16.6	20.8	17.6	19.9	17.4	19.9	18.7	ND	93.5
己二酸二丁酯	20.0	16.3	19.8	17.4	18.7	17.1	18.7	18.0	ND	90.0
癸二酸二丁酯	20.0	17.4	18.3	17.5	18.7	17.5	18.9	18.0	ND	90.1
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	14.7	16.4	16.1	16.0	16.2	16.5	16.0	ND	79.8
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	17.8	18.7	18.4	18.3	18.3	18.4	18.3	ND	91.5
己二酸二辛酯	20.0	18.2	18.2	18.9	18.1	18.8	18.2	18.4	ND	92.0
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	18.1	18.8	19.9	18.2	19.7	18.4	18.9	ND	94.3
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	45.6	51.0	42.1	27.9	43.0	29.4	39.8	/	79.7
己二酸二甲酯	100	88.8	94.8	96.6	95.5	91.7	93.6	93.5	ND	93.5
己二酸二乙酯	100	85.7	92.1	93.1	98.8	85.2	97.3	92.0	ND	92.0
壬二酸二甲酯	100	84.7	96.2	93.5	99.6	84.5	99.6	93.0	ND	93.0
己二酸二丙酯	100	89.5	101	97.4	107	88.8	110	99.0	ND	99.0
己二酸二异丁酯	100	88.7	100	96.7	108	87.5	110	98.5	ND	98.5
己二酸二丁酯	100	86.9	97.2	92.6	105	84.4	110	96.1	ND	96.1
癸二酸二丁酯	100	95.5	105	105	101	97.4	101	101	ND	101
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	82.1	89.8	87.9	87.3	82.8	88.4	86.4	ND	86.4
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	97.0	103	102	101	96.8	101	100	ND	100
己二酸二辛酯	100	93.9	101	97.8	102	93.0	104	98.6	ND	98.6
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	89.3	93.6	88.0	105	87.6	111	95.7	ND	95.7
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	46.7	40.9	39.1	45.5	46.1	40.0	43.1	/	86.1
己二酸二甲酯	400	316	328	331	313	343	319	325	ND	81.3
己二酸二乙酯	400	335	345	337	333	333	340	337	ND	84.3
壬二酸二甲酯	400	381	393	384	379	380	388	384	ND	96.0
己二酸二丙酯	400	355	361	355	344	341	352	351	ND	87.8
己二酸二异丁酯	400	467	325	323	328	315	336	349	ND	87.3
己二酸二丁酯	400	357	363	353	353	355	363	357	ND	89.3

化合物名称	加标浓度 (μg/L)	测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	样品浓度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
癸二酸二丁酯	400	405	367	372	415	403	411	396	ND	98.9
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	452	409	412	456	441	461	439	ND	110
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	477	415	425	481	455	480	456	ND	114
己二酸二辛酯	400	388	367	372	391	385	395	383	ND	95.8
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	325	336	337	325	332	328	331	ND	82.6
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	48.1	47.0	50.3	49.9	46.6	51.7	49.0	/	97.8

附表 4-1-4 液液萃取法空白加标测试数据

验证单位: 深圳市环境科学研究院

测试日期: 2023.1.5-1.6

化合物名称	加标浓度 (μg/L)	测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	样品浓度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	16.3	16.8	18.4	17.8	16.1	17.9	17.2	ND	86.2
己二酸二乙酯	20.0	17.3	17.3	19.7	18.6	17.1	18.5	18.1	ND	90.3
壬二酸二甲酯	20.0	19.1	18.0	20.2	19.3	18.5	20.3	19.2	ND	96.1
己二酸二丙酯	20.0	18.5	18.2	19.4	19.0	18.2	19.7	18.8	ND	94.1
己二酸二异丁酯	20.0	19.4	18.1	20.3	19.3	20.0	20.7	19.6	ND	98.2
己二酸二丁酯	20.0	19.2	18.3	21.0	20.0	20.1	20.4	19.8	ND	99.2
癸二酸二丁酯	20.0	19.9	20.2	20.4	20.8	19.4	21.4	20.3	ND	102
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	18.5	16.3	20.4	19.7	17.8	20.6	18.9	ND	94.4
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	21.3	20.4	21.9	21.3	21.0	20.9	21.1	ND	106
己二酸二辛酯	20.0	20.5	19.0	20.8	20.7	20.3	21.2	20.4	ND	102
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	21.3	20.8	22.0	21.9	21.9	21.9	21.6	ND	108
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	48.7	46.4	55.6	51.0	52.4	53.9	51.3	/	103
己二酸二甲酯	100	80.4	80.2	80.6	81.2	84.7	80.1	81.2	ND	81.2
己二酸二乙酯	100	81.5	83.9	82.4	88.0	90.2	85.0	85.2	ND	85.2
壬二酸二甲酯	100	88.3	91.8	88.0	92.1	92.1	86.4	89.8	ND	89.8
己二酸二丙酯	100	88.1	91.7	87.6	93.9	92.3	86.7	90.0	ND	90.0
己二酸二异丁酯	100	89.2	94.9	87.6	98.1	93.7	88.8	92.0	ND	92.0

化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	样品 浓度 (µg/L)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二丁酯	100	89.6	95.1	87.6	99.6	94.6	88.9	92.6	ND	92.6
癸二酸二丁酯	100	91.0	94.9	94.6	97.5	94.3	81.6	92.3	ND	92.3
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	91.0	94.5	91.0	97.3	92.7	88.1	92.4	ND	92.4
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	93.6	99.8	95.6	101	95.7	89.0	95.8	ND	95.8
己二酸二辛酯	100	91.5	98.9	94.8	101	96.0	89.2	95.2	ND	95.2
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	95.7	99.9	98.8	102.0	97.6	92.1	97.7	ND	97.7
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	43.5	45.8	42.4	46.9	45.9	43.4	44.7	/	89.3
己二酸二甲酯	400	347	328	335	334	324	338	334	ND	83.5
己二酸二乙酯	400	354	348	356	349	363	358	355	ND	88.6
壬二酸二甲酯	400	382	377	375	384	388	386	382	ND	95.5
己二酸二丙酯	400	380	373	373	382	388	383	380	ND	95.0
己二酸二异丁酯	400	388	379	378	391	397	391	387	ND	96.8
己二酸二丁酯	400	395	386	382	403	401	391	393	ND	98.3
癸二酸二丁酯	400	389	392	391	391	372	404	390	ND	97.4
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	379	380	370	363	373	395	377	ND	94.2
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	391	389	378	377	386	402	387	ND	96.7
己二酸二辛酯	400	412	413	402	410	406	423	411	ND	103
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	410	401	402	407	406	415	407	ND	102
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	46.7	45.6	45.8	48.4	47.4	46.8	46.8	/	93.6

附表 4-1-5 液液萃取法空白加标测试数据

验证单位：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
测试日期：2023.4.25

化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	样品 浓度 (µg/L)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	13.1	14.0	15.3	13.3	14.2	15.4	14.2	ND	71.1
己二酸二乙酯	20.0	14.1	15.4	16.5	14.5	15.6	16.7	15.5	ND	77.3
壬二酸二甲酯	20.0	15.8	17.0	18.7	16.2	17.0	18.7	17.2	ND	86.2
己二酸二丙酯	20.0	16.0	17.3	18.8	16.4	17.6	18.8	17.5	ND	87.4

化合物 名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二异丁酯	20.0	17.5	19.4	20.6	18.3	19.6	20.8	19.4	ND	96.8
己二酸二丁酯	20.0	17.5	19.2	20.3	18.0	19.5	20.5	19.2	ND	95.8
癸二酸二丁酯	20.0	18.7	20.1	20.2	19.7	20.3	20.7	20.0	ND	99.8
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	20.6	20.6	22.4	22.1	21.9	21.2	21.5	ND	107
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	22.4	22.9	21.5	20.7	22.4	24.3	22.4	ND	112
己二酸二辛酯	20.0	22.7	24.0	22.6	21.2	22.0	22.4	22.4	ND	112
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	19.2	21.9	19.8	21.2	21.4	22.5	21.0	ND	105
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	34.6	35.5	36.8	34.8	34.5	37.1	35.6	/	71.1
己二酸二甲酯	100	62.0	71.3	73.9	67.1	65.9	74.9	69.1	ND	69.2
己二酸二乙酯	100	76.5	73.5	68.4	77.6	73.3	72.1	73.6	ND	73.6
壬二酸二甲酯	100	76.0	66.0	77.8	78.5	66.2	83.6	74.7	ND	74.7
己二酸二丙酯	100	66.5	66.4	72.7	68.8	69.9	81.9	71.0	ND	71.0
己二酸二异丁酯	100	79.0	76.6	84.2	82.6	77.8	82.6	80.5	ND	80.5
己二酸二丁酯	100	94.9	96.9	92.6	95.4	91.7	97.6	94.9	ND	94.9
癸二酸二丁酯	100	99.3	101	105	107	92.2	107	102	ND	102
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	102	106	105	104	99.0	103	103	ND	103
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	105	113	106	103	112	105	107	ND	107
己二酸二辛酯	100	110	101	112	113	117	117	112	ND	112
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	107	107	114	109	119	117	112	ND	112
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	34.7	37.1	37.7	36.9	37.7	37.7	37.0	/	73.9
己二酸二甲酯	400	284	269	268	288	269	293	279	ND	69.6
己二酸二乙酯	400	313	299	282	316	296	294	300	ND	75.0
壬二酸二甲酯	400	318	308	308	318	307	317	313	ND	78.2
己二酸二丙酯	400	355	334	322	353	340	343	341	ND	85.3
己二酸二异丁酯	400	330	319	349	334	323	334	332	ND	82.9
己二酸二丁酯	400	315	334	319	328	338	324	326	ND	81.6
癸二酸二丁酯	400	290	287	306	285	279	268	286	ND	71.5
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	353	341	340	353	335	364	348	ND	86.9
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	334	331	296	320	319	315	319	ND	79.8
己二酸二辛酯	400	338	323	325	334	324	309	326	ND	81.4

化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	样品浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	350	336	330	343	328	304	332	ND	83.0
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	38.3	38.4	38.6	37.9	38.3	36.9	38.1	/	76.1

附表 4-1-6 液液萃取法空白加标测试数据

验证单位: 天津市实朴检测技术服务有限公司

测试日期: 2023.1.14-1.15

化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	样品浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	16.9	17.4	16.8	17.3	16.7	17.4	17.1	ND	85.3
己二酸二乙酯	20.0	17.8	18.7	18.0	18.2	18.0	18.5	18.2	ND	90.9
壬二酸二甲酯	20.0	17.4	18.2	17.3	18.1	17.6	18.1	17.8	ND	88.8
己二酸二丙酯	20.0	18.3	19.2	18.4	18.7	18.7	19.2	18.7	ND	93.7
己二酸二异丁酯	20.0	19.4	20.4	19.3	19.8	19.6	20.3	19.8	ND	98.9
己二酸二丁酯	20.0	18.5	19.5	18.6	19.1	18.8	19.5	19.0	ND	94.9
癸二酸二丁酯	20.0	18.0	19.1	18.4	18.3	18.5	18.9	18.5	ND	92.5
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	19.3	19.5	20.4	20.7	19.6	20.6	20.0	ND	100
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	20.5	21.6	21.0	20.3	20.8	21.5	20.9	ND	105
己二酸二辛酯	20.0	16.3	17.7	17.5	16.6	16.9	18.1	17.2	ND	85.9
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	17.3	18.2	18.9	17.6	18.2	18.7	18.1	ND	90.6
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	10.0	9.6	10.0	9.7	9.6	9.7	10.1	9.8	/	98.0
己二酸二甲酯	100	73.1	72.4	71.8	74.5	75.9	72.6	73.4	ND	73.4
己二酸二乙酯	100	73.4	72.3	72.4	75.9	76.3	73.1	73.9	ND	73.9
壬二酸二甲酯	100	81.5	82.5	82.5	87.4	87.5	84.5	84.3	ND	84.3
己二酸二丙酯	100	84.5	83.9	84.9	88.6	89.0	85.6	86.1	ND	86.1
己二酸二异丁酯	100	75.0	74.0	74.9	78.3	77.7	74.9	75.8	ND	75.8
己二酸二丁酯	100	86.5	87.2	88.1	92.4	92.5	89.2	89.3	ND	89.3
癸二酸二丁酯	100	98.5	101	101	95.2	100	98.4	98.8	ND	98.8
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	74.7	74.4	76.7	77.5	79.0	77.1	76.5	ND	76.5
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	79.0	79.5	80.5	85.4	84.4	81.0	81.6	ND	81.6

己二酸二辛酯	100	74.5	74.7	75.4	77.5	81.1	76.8	76.6	ND	76.6
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	97.4	102	98.9	103	104	95.3	99.9	ND	99.9
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	10.0	8.84	9.04	8.93	9.46	9.48	9.14	9.1	/	73.4
己二酸二甲酯	400	400	391	452	383	403	387	402	ND	101
己二酸二乙酯	400	392	377	413	348	356	395	380	ND	95.0
壬二酸二甲酯	400	433	427	488	420	421	421	435	ND	109
己二酸二丙酯	400	424	416	479	412	411	417	426	ND	107
己二酸二异丁酯	400	379	364	441	368	367	371	382	ND	95.4
己二酸二丁酯	400	332	327	381	326	315	326	335	ND	83.6
癸二酸二丁酯	400	463	464	401	408	355	393	414	ND	104
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	365	361	385	379	363	339	365	ND	91.3
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	392	379	436	372	355	367	384	ND	95.8
己二酸二辛酯	400	444	441	504	428	380	427	437	ND	109
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	393	452	395	387	429	424	413	ND	103
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	10.0	6.72	6.57	7.62	6.53	6.97	7.21	6.9	/	101

附表 4-2-1 固相萃取法空白加标测试数据

验证单位: 浙江省生态环境监测中心

测试日期: 2023.2.17~2.28

化合物名称	加标浓度(μg/L)	测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	19.05	18.70	19.00	18.90	19.80	17.95	18.9	ND	94.5
己二酸二乙酯	20.0	17.90	17.60	18.10	18.05	18.95	17.00	17.9	ND	89.5
壬二酸二甲酯	20.0	17.70	17.65	18.15	18.20	19.25	17.20	18.0	ND	90.0
己二酸二丙酯	20.0	16.85	16.85	16.95	16.90	18.00	15.85	16.9	ND	84.5
己二酸二异丁酯	20.0	15.75	15.40	15.75	15.80	16.65	14.75	15.7	ND	78.5
己二酸二丁酯	20.0	13.90	13.55	14.15	14.10	16.35	12.80	14.1	ND	70.5
癸二酸二丁酯	20.0	16.00	15.45	16.15	16.70	15.30	15.75	15.9	ND	79.5
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	13.10	13.45	14.10	12.95	13.50	12.70	13.3	ND	66.5
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	15.05	14.35	14.15	14.80	16.60	14.60	14.9	ND	74.5
己二酸二辛酯	20.0	13.85	13.85	14.05	14.20	15.70	13.90	14.3	ND	71.5
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	14.41	14.19	14.30	14.36	16.72	14.19	14.7	ND	73.5
邻苯二甲酸二丁酯-	10.0	7.94	7.45	7.71	7.69	7.78	8.71	7.88	/	78.8

化合物 名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	样品 浓度 (µg/L)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
<i>d</i> ₄ (SS)										
己二酸二甲酯	100	101.07	94.28	95.99	96.84	95.40	108.27	98.6	ND	98.6
己二酸二乙酯	100	103.50	97.83	99.72	100.62	97.65	113.22	102	ND	102
壬二酸二甲酯	100	104.40	100.35	102.56	102.83	100.35	108.90	103	ND	103
己二酸二丙酯	100	110.25	104.36	108.00	106.65	105.12	107.78	107	ND	107
己二酸二异丁酯	100	94.88	97.52	100.48	100.32	98.32	99.96	98.6	ND	98.6
己二酸二丁酯	100	103.36	97.52	102.40	101.32	98.56	88.52	98.6	ND	98.6
癸二酸二丁酯	100	99.84	82.56	98.12	95.64	94.88	89.60	93.4	ND	93.4
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	74.20	80.50	84.25	87.15	81.50	87.90	82.6	ND	82.6
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	92.96	86.72	95.92	97.48	102.44	94.64	95.0	ND	95.0
己二酸二辛酯	100	80.65	80.55	84.60	87.05	81.70	89.70	84.0	ND	84.0
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	83.05	80.85	81.70	84.90	79.60	85.50	82.6	ND	82.6
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	10.0	10.05	9.54	9.84	9.58	9.54	8.81	9.56	/	95.6
己二酸二甲酯	400	394.55	377.00	372.80	408.85	373.20	340.55	378	ND	94.5
己二酸二乙酯	400	413.65	399.50	391.70	418.75	385.95	362.50	395	ND	98.8
壬二酸二甲酯	400	423.50	406.40	403.25	438.00	392.20	369.90	406	ND	102
己二酸二丙酯	400	430.40	414.50	407.25	439.30	405.65	380.15	413	ND	103
己二酸二异丁酯	400	440.90	420.90	420.50	433.65	401.40	386.85	417	ND	104
己二酸二丁酯	400	444.00	423.95	428.05	445.75	398.90	392.40	422	ND	106
癸二酸二丁酯	400	394.90	422.60	419.40	436.20	409.40	399.15	414	ND	104
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	297.15	312.15	310.55	334.60	321.30	295.55	312	ND	78.0
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	379.40	390.45	390.80	414.05	388.45	361.90	388	ND	97.0
己二酸二辛酯	400	298.10	308.15	308.25	342.75	330.65	292.40	313	ND	78.3
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	268.30	286.75	281.60	308.55	297.85	267.40	285	ND	71.3
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	10.0	9.00	8.82	8.76	9.39	8.61	8.15	8.79	/	87.9

附表 4-2-2 固相萃取法空白加标测试数据

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2023.11.20-11.29

化合物 名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	样品 浓度 (µg/L)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	21.4	21.2	22.2	22.0	21.9	21.9	21.8	ND	109
己二酸二乙酯	20.0	22.2	20.9	19.0	18.6	19.3	20.8	20.1	ND	101
壬二酸二甲酯	20.0	21.4	19.9	21.7	21.3	21.5	22.1	21.3	ND	107
己二酸二丙酯	20.0	20.7	21.8	19.5	20.6	20.8	19.9	20.6	ND	103
己二酸二异丁酯	20.0	21.9	18.8	20.9	21.0	19.2	21.4	20.5	ND	103
己二酸二丁酯	20.0	19.6	21.1	19.2	21.1	20.9	21.5	20.6	ND	103
癸二酸二丁酯	20.0	19.1	19.5	19.6	19.9	19.9	20.4	19.7	ND	98.5
己二酸二(2-丁 氧基乙基)酯	20.0	20.0	19.7	21.2	20.4	21.0	20.8	20.5	ND	103
己二酸二(2-乙 基己基)酯	20.0	16.2	16.9	16.4	16.6	16.9	17.1	16.7	ND	83.5
己二酸二辛酯	20.0	18.4	18.8	19.1	19.3	19.7	19.8	19.2	ND	96.0
癸二酸二(2-乙 基己基)酯	20.0	19.2	18.0	18.1	20.1	18.9	18.9	18.9	ND	94.3
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	37.2	37.5	37.8	35.9	37.2	35.9	36.9	/	73.8
己二酸二甲酯	100	105	107	100	102	105	102	104	ND	104
己二酸二乙酯	100	108	110	104	106	109	106	107	ND	107
壬二酸二甲酯	100	93.1	94.8	89.1	89.8	94.9	91.5	92.2	ND	92.2
己二酸二丙酯	100	74.4	76.3	80.6	71.2	75.1	71.8	74.9	ND	74.9
己二酸二异丁酯	100	80.3	81.5	74.9	76.1	79.9	75.0	78.0	ND	78.0
己二酸二丁酯	100	82.3	82.9	74.1	75.3	82.8	74.1	78.6	ND	78.6
癸二酸二丁酯	100	74.1	71.1	80.5	80.6	73.0	83.9	77.2	ND	77.2
己二酸二(2-丁氧基 乙基)酯	100	87.6	86.9	79.7	76.4	90.8	77.6	83.2	ND	83.2
己二酸二(2-乙基己 基)酯	100	71.9	77.5	77.8	72.6	75.1	73.5	74.7	ND	74.7
己二酸二辛酯	100	76.1	71.4	81.4	80.3	84.0	81.8	79.2	ND	79.2
癸二酸二(2-乙基己 基)酯	100	79.0	78.1	79.5	79.5	80.3	78.0	79.1	ND	79.1
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	45.3	45.5	36.1	32.7	46.4	38.9	40.8	/	81.6
己二酸二甲酯	400	322	299	291	281	301	316	302	ND	75.5
己二酸二乙酯	400	295	312	337	292	296	338	312	ND	78.0
壬二酸二甲酯	400	292	288	296	286	292	291	291	ND	72.8
己二酸二丙酯	400	299	301	284	303	283	283	292	ND	73.0
己二酸二异丁酯	400	286	302	316	296	299	307	301	ND	75.3
己二酸二丁酯	400	292	304	300	298	289	297	297	ND	74.3
癸二酸二丁酯	400	292	295	311	298	300	298	299	ND	74.8

化合物 名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	样品 浓度 (µg/L)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	309	293	305	289	329	293	303	ND	75.8
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	288	293	305	297	293	302	296	ND	74.0
己二酸二辛酯	400	292	286	286	303	295	296	293	ND	73.3
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	283	299	304	289	282	303	293	ND	73.3
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	37.8	49.5	43.1	56.8	50.7	41.4	46.6	/	93.2

附表 4-2-3 固相萃取法空白加标测试数据

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2023.5.22

化合物 名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	样品 浓度 (µg/L)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	17.3	16.3	17.3	17.6	17.5	17.6	17.3	ND	86.4
己二酸二乙酯	20.0	16.3	15.1	15.2	14.4	14.5	14.7	15.0	ND	75.2
壬二酸二甲酯	20.0	16.0	15.7	16.7	16.5	16.6	16.5	16.3	ND	81.7
己二酸二丙酯	20.0	16.0	16.3	16.7	16.4	16.3	16.2	16.3	ND	81.6
己二酸二异丁酯	20.0	15.4	15.9	15.8	15.5	16.0	15.5	15.7	ND	78.4
己二酸二丁酯	20.0	16.4	16.9	17.4	16.8	17.0	16.9	16.9	ND	84.5
癸二酸二丁酯	20.0	17.0	18.0	19.1	17.7	17.7	17.4	17.8	ND	89.1
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	16.6	18.0	22.0	17.1	17.2	17.9	18.1	ND	90.7
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	13.6	14.2	16.6	13.3	13.8	13.5	14.2	ND	70.9
己二酸二辛酯	20.0	13.3	14.0	16.3	13.8	13.9	13.8	14.2	ND	70.8
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	14.3	14.0	15.1	14.0	14.2	13.2	14.1	ND	70.6
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	46.2	35.4	31.0	35.6	30.8	41.2	36.7	/	79.7
己二酸二甲酯	100	83.0	82.6	89.7	88.3	88.2	83.0	85.8	ND	85.8
己二酸二乙酯	100	86.9	87.0	94.0	93.4	93.3	87.4	90.3	ND	90.3
壬二酸二甲酯	100	85.6	85.8	91.3	90.0	90.6	85.5	88.1	ND	88.1
己二酸二丙酯	100	76.8	79.8	80.9	80.7	80.5	76.7	79.2	ND	79.2
己二酸二异丁酯	100	70.8	71.1	74.4	74.2	74.6	71.1	72.7	ND	72.7
己二酸二丁酯	100	72.6	73.6	77.8	77.7	77.1	73.1	75.3	ND	75.3
癸二酸二丁酯	100	69.0	69.1	70.5	70.0	69.6	67.9	69.4	ND	69.4
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	117	116	117	116	117	104	114.5	ND	114.5

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	80.1	80.3	80.2	79.7	79.8	80.5	80.1	ND	80.1
己二酸二辛酯	100	73.0	72.6	72.8	71.9	71.9	72.1	72.4	ND	72.4
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	72.1	70.7	69.8	68.9	67.6	69.6	69.8	ND	69.8
邻苯二甲酸二丁酯- $d_4(\text{SS})$	50.0	46.4	42.4	46.4	42.9	39.3	40.7	43.0	/	86.0
己二酸二甲酯	400	321	343	313	311	329	329	324	ND	81.1
己二酸二乙酯	400	320	333	305	308	316	315	316	ND	79.1
壬二酸二甲酯	400	345	355	332	335	340	339	341	ND	85.2
己二酸二丙酯	400	308	315	295	301	296	297	302	ND	75.5
己二酸二异丁酯	400	291	296	272	279	272	271	280	ND	70.0
己二酸二丁酯	400	321	324	305	309	308	307	312	ND	78.1
癸二酸二丁酯	400	295	304	292	291	295	300	296	ND	74.0
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	457	457	437	432	433	431	441	ND	110
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	372	380	352	357	360	356	363	ND	90.7
己二酸二辛酯	400	324	332	319	321	328	328	325	ND	81.3
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	312	320	319	316	329	328	321	ND	80.2
邻苯二甲酸二丁酯- $d_4(\text{SS})$	50.0	38.9	40.0	52.1	46.5	53.7	55.0	47.7	/	95.4

附表 4-2-4 固相萃取法空白加标测试数据

验证单位：深圳市环境科学研究院

测试日期：2023.3.15-3.16

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	23.7	22.8	22.1	22.7	22.5	22.5	22.7	ND	113
己二酸二乙酯	20.0	22.7	22.4	22.3	22.3	21.6	21.8	22.2	ND	111
壬二酸二甲酯	20.0	23.8	23.9	23.7	23.7	23.4	23.2	23.6	ND	118
己二酸二丙酯	20.0	22.9	23.0	22.5	23.4	22.2	22.9	22.8	ND	114
己二酸二异丁酯	20.0	23.5	23.2	22.4	22.0	21.7	21.5	22.4	ND	112
己二酸二丁酯	20.0	21.5	21.3	20.6	22.7	22.1	21.1	21.5	ND	108
癸二酸二丁酯	20.0	14.3	14.1	15.4	17.6	15.0	14.6	15.2	ND	75.8
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	19.4	20.4	22.7	21.6	21.5	21.5	21.2	ND	106

化合物 名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	17.7	18.2	20.5	20.5	19.9	20.0	19.5	ND	97.3
己二酸二辛酯	20.0	18.5	18.9	20.8	20.4	20.2	20.7	19.9	ND	99.6
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	18.2	18.6	20.1	20.6	20.5	21.1	19.9	ND	99.3
邻苯二甲酸二丁酯- $d_4(\text{SS})$	50.0	56.9	55.8	56.1	55.2	52.4	52.4	54.8	/	110
己二酸二甲酯	100	97.0	98.1	96.9	95.2	104	105	99.4	ND	99.4
己二酸二乙酯	100	95.3	96.1	93.2	93.4	105	107	98.4	ND	98.4
壬二酸二甲酯	100	103	103	104	104	114	109	106	ND	106
己二酸二丙酯	100	103	104	105	105	113	110	107	ND	107
己二酸二异丁酯	100	97.9	99.8	101	101	113	110	104	ND	104
己二酸二丁酯	100	100	100	101	103	107	103	103	ND	103
癸二酸二丁酯	100	74.6	76.4	71.0	70.3	70.9	71.8	72.5	ND	72.5
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	90.9	94.9	89.7	87.1	104	106	95.4	ND	95.4
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	71.9	73.8	72.6	71.6	79.9	80.8	75.1	ND	75.1
己二酸二辛酯	100	71.1	70.9	71.8	70.4	81.2	80.9	74.4	ND	74.4
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	75.5	77.4	77.4	77.5	85.0	82.5	79.2	ND	79.2
邻苯二甲酸二丁酯- $d_4(\text{SS})$	50.0	48.2	48.9	50.5	50.2	55.4	51.5	50.8	/	102
己二酸二甲酯	400	438	437	422	377	412	408	416	ND	104
己二酸二乙酯	400	450	451	432	393	388	394	418	ND	105
壬二酸二甲酯	400	464	468	470	441	421	424	448	ND	112
己二酸二丙酯	400	455	455	473	440	417	425	444	ND	111
己二酸二异丁酯	400	458	457	451	418	390	401	429	ND	107
己二酸二丁酯	400	430	427	455	438	411	416	429	ND	107
癸二酸二丁酯	400	368	372	401	384	405	391	387	ND	96.7
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	452	454	392	386	378	362	404	ND	101
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	383	384	371	356	355	355	367	ND	91.9
己二酸二辛酯	400	395	397	385	376	371	372	382	ND	95.6
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	401	401	417	412	408	409	408	ND	102
邻苯二甲酸二丁酯- $d_4(\text{SS})$	50.0	52.9	52.0	53.2	53.9	47.1	48.3	51.2	/	102

附表 4-2-5 固相萃取法空白加标测试数据

验证单位：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
测试日期：2023.4.25

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	15.0	16.5	15.6	16.1	16.9	15.7	16.0	ND	79.8
己二酸二乙酯	20.0	14.7	14.8	15.6	16.5	15.5	16.0	15.5	ND	77.6
壬二酸二甲酯	20.0	16.9	16.1	16.6	15.6	16.5	16.9	16.4	ND	82.2
己二酸二丙酯	20.0	16.4	15.9	15.7	16.8	16.4	16.1	16.2	ND	81.0
己二酸二异丁酯	20.0	15.7	16.1	15.0	16.8	16.6	16.5	16.1	ND	80.6
己二酸二丁酯	20.0	16.3	16.9	15.7	17.2	17.8	15.6	16.6	ND	82.9
癸二酸二丁酯	20.0	14.8	15.7	15.5	17.9	16.4	15.1	15.9	ND	79.5
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	18.7	18.2	18.8	19.0	20.4	19.9	19.2	ND	95.8
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	15.5	16.5	15.4	14.8	17.1	16.7	16.0	ND	80.0
己二酸二辛酯	20.0	13.6	16.1	14.7	16.0	15.2	15.6	15.2	ND	76.0
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	14.1	13.1	14.5	13.8	15.7	13.9	14.2	ND	70.9
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	32.9	45.4	34.6	37.6	39.4	34.8	37.4	/	74.8
己二酸二甲酯	100	67.0	65.9	68.9	74.4	66.7	69.6	68.8	ND	68.7
己二酸二乙酯	100	72.3	71.6	75.7	63.7	68.5	65.8	69.6	ND	69.6
壬二酸二甲酯	100	99.2	90.7	83.2	98.9	88.9	92.2	92.2	ND	92.2
己二酸二丙酯	100	82.4	71.6	78.4	85.3	67.7	81.4	77.8	ND	77.8
己二酸二异丁酯	100	83.5	72.5	80.5	84.9	69.6	74.9	77.7	ND	77.6
己二酸二丁酯	100	85.1	80.6	81.6	86.0	78.3	74.4	81.0	ND	81.0
癸二酸二丁酯	100	72.8	93.0	89.8	96.9	89.7	82.6	87.5	ND	87.5
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	102	101	101	104	103	92.5	101	ND	100.6
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	84.8	88.0	74.9	73.5	82.2	88.5	82.0	ND	82.0
己二酸二辛酯	100	90.1	92.1	90.2	99.3	81.3	82.6	89.3	ND	89.3
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	86.1	91.6	84.3	94.5	92.7	85.8	89.2	ND	89.2
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	38.6	37.6	36.7	39.1	38.2	41.0	38.5	/	77.1
己二酸二甲酯	400	247	262	289	260	242	244	257	ND	64.3
己二酸二乙酯	400	312	312	335	312	307	309	315	ND	78.7
壬二酸二甲酯	400	273	271	285	292	294	273	281	ND	70.3

化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	样品浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二丙酯	400	302	307	325	305	304	293	306	ND	76.5
己二酸二异丁酯	400	299	302	335	294	295	305	305	ND	76.3
己二酸二丁酯	400	286	286	280	287	287	288	286	ND	71.4
癸二酸二丁酯	400	312	302	320	272	307	290	301	ND	75.2
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	336	318	309	334	320	321	323	ND	80.8
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	313	373	348	339	325	357	343	ND	85.6
己二酸二辛酯	400	301	338	328	345	314	319	324	ND	81.0
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	341	306	307	325	330	312	320	ND	80.0
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	33.3	33.5	31.5	32.9	33.8	35.4	33.4	/	66.8

附表 4-2-6 固相萃取法空白加标测试数据

验证单位：天津市实朴检测技术服务有限公司

测试日期：2023.1.16.-1.17

化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	样品浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	17.0	17.4	16.8	16.0	16.6	16.3	16.7	ND	83.3
己二酸二乙酯	20.0	17.5	18.5	18.5	17.5	17.9	17.6	17.9	ND	89.4
壬二酸二甲酯	20.0	17.1	17.8	18.0	16.9	17.5	17.0	17.4	ND	86.8
己二酸二丙酯	20.0	18.5	18.9	19.0	17.8	18.6	18.3	18.5	ND	92.5
己二酸二异丁酯	20.0	19.1	19.8	19.8	18.8	19.5	19.3	19.4	ND	96.8
己二酸二丁酯	20.0	18.3	18.8	19.0	17.9	18.5	18.4	18.5	ND	92.3
癸二酸二丁酯	20.0	15.9	17.7	18.4	17.1	18.0	17.5	17.4	ND	87.0
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	15.9	18.1	17.2	16.3	15.5	16.6	16.6	ND	83.0
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	16.7	16.8	16.2	15.2	16.4	17.4	16.4	ND	82.1
己二酸二辛酯	20.0	13.9	15.9	16.3	15.0	14.6	15.3	15.1	ND	75.7
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	13.7	14.6	15.0	13.6	14.8	14.2	14.3	ND	71.4
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	10.0	9.4	9.6	9.7	8.9	9.0	9.6	9.4	/	83.3
己二酸二甲酯	100	75.2	73.7	71.4	77.6	71.6	70.5	73.3	ND	73.3
己二酸二乙酯	100	73.9	72.0	70.5	77.3	70.7	70.3	72.4	ND	72.4
壬二酸二甲酯	100	83.1	82.3	80.1	89.2	81.3	81.4	82.9	ND	82.9

化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	样品浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二丙酯	100	85.5	84.9	81.5	91.5	83.0	82.8	84.8	ND	84.8
己二酸二异丁酯	100	74.2	73.2	70.8	79.3	72.0	71.1	73.4	ND	73.4
己二酸二丁酯	100	88.4	88.6	85.8	96.3	87.0	86.5	88.7	ND	88.7
癸二酸二丁酯	100	96.9	95.8	102	97.4	101	96.0	98.0	ND	98.0
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	74.1	76.6	73.6	79.4	74.8	74.1	75.4	ND	75.4
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	76.6	79.0	77.6	85.9	76.3	76.9	78.7	ND	78.7
己二酸二辛酯	100	73.4	75.3	73.0	80.1	74.0	73.9	74.9	ND	74.9
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	78.9	89.8	80.0	88.2	85.8	87.3	85.0	ND	85.0
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	10.0	8.71	8.91	8.60	9.53	8.74	8.68	8.9	/	73.3
己二酸二甲酯	400	401	337	359	335	388	339	360	ND	89.9
己二酸二乙酯	400	361	305	327	348	344	307	332	ND	83.0
壬二酸二甲酯	400	447	373	393	368	424	377	397	ND	99.3
己二酸二丙酯	400	435	364	389	361	420	371	390	ND	97.5
己二酸二异丁酯	400	401	337	359	335	388	339	360	ND	89.9
己二酸二丁酯	400	361	305	327	348	344	307	332	ND	83.0
癸二酸二丁酯	400	447	373	393	368	424	377	397	ND	99.3
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	400	435	364	389	361	420	371	390	ND	97.5
己二酸二(2-乙基己基)酯	400	353	300	316	373	345	299	331	ND	82.8
己二酸二辛酯	400	452	384	409	381	439	385	408	ND	102
癸二酸二(2-乙基己基)酯	400	9.9	8.3	8.9	8.3	392	354	371	ND	92.8
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	10.0	9.9	8.3	8.9	8.3	7.9	8.0	8.5	/	85.4

1.4.2 实际样品加标正确度测试数据

6家实验室按照《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》中样品分析的全部步骤进行处理和测定,11种目标物在地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水等实际样品中加标浓度分别为20.0 µg/L、100 µg/L、300 µg/L,平行测定6次,液液萃取法正确度结果见附表4-3-1~4-3-6,固相萃取法正确度结果见附表4-4-1~4-4-6。

附表4-3-1 液液萃取法加标测试数据表

验证单位: 浙江省生态环境监测中心

测试日期：2023. 2. 18-2. 24

化合物名称	加标浓度(μg/L)	地表水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	21.45	17.55	19.45	19.05	18.00	18.50	19.0	ND	95.0
己二酸二乙酯	20.0	22.75	18.30	20.65	20.00	19.35	19.65	20.1	ND	100
壬二酸二甲酯	20.0	23.50	19.25	21.20	20.90	19.95	20.25	20.8	ND	104
己二酸二丙酯	20.0	22.40	17.50	19.75	19.15	18.60	18.60	19.3	ND	96.5
己二酸二异丁酯	20.0	20.95	16.05	18.50	17.80	16.95	17.10	17.9	ND	89.5
己二酸二丁酯	20.0	21.20	15.65	18.15	17.20	16.70	16.75	17.6	ND	88.0
癸二酸二丁酯	20.0	19.80	13.50	15.95	14.80	14.40	14.40	15.5	ND	77.5
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	19.65	16.05	17.30	16.70	16.05	15.75	16.9	ND	84.5
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	20.50	14.60	17.35	16.05	15.65	16.00	16.7	ND	83.5
己二酸二辛酯	20.0	22.30	18.40	19.65	19.00	18.75	18.80	19.5	ND	97.5
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	20.35	16.30	17.95	17.05	16.65	16.70	17.5	ND	87.5
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	10.0	10.56	7.68	9.15	8.79	8.38	8.38	8.82	/	88.2
化合物名称	加标浓度(μg/L)	地下水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	105.66	102.42	96.12	109.22	113.04	104.18	105	ND	105
己二酸二乙酯	100	109.53	106.38	100.35	114.84	112.10	108.45	109	ND	109
壬二酸二甲酯	100	100.40	98.12	91.20	96.64	98.20	100.00	97.4	ND	97.4
己二酸二丙酯	100	94.92	101.08	94.12	99.80	101.00	102.92	99.0	ND	99.0
己二酸二异丁酯	100	101.76	98.52	98.64	94.48	96.96	99.96	98.4	ND	98.4
己二酸二丁酯	100	89.84	100.08	102.04	94.68	96.44	93.76	96.1	ND	96.1
癸二酸二丁酯	100	105.84	98.91	115.11	108.50	113.58	113.76	109	ND	109
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	93.60	94.70	92.85	101.05	105.00	98.60	97.6	ND	97.6
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	107.37	111.96	109.26	108.09	101.57	116.01	109	ND	109
己二酸二辛酯	100	96.70	97.50	97.05	103.20	108.70	100.95	101	ND	101
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	93.00	93.35	92.55	98.35	105.10	97.90	96.7	ND	96.7
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	10.0	9.51	9.40	9.71	9.95	10.30	9.60	9.75	/	97.5
化合物名称	加标浓度(μg/L)	海水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	18.88	15.52	16.80	16.80	17.16	16.52	16.9	ND	84.7
己二酸二乙酯	20.0	22.65	18.30	20.45	20.20	20.55	19.90	20.3	ND	102

壬二酸二甲酯	20.0	23.65	19.05	21.20	20.70	21.20	20.35	21.0	ND	105
己二酸二丙酯	20.0	22.45	17.35	19.55	19.30	20.10	19.15	19.7	ND	98.5
己二酸二异丁酯	20.0	21.15	15.95	18.45	17.85	18.70	17.75	18.3	ND	91.5
己二酸二丁酯	20.0	20.95	14.85	17.80	17.30	18.15	16.80	17.6	ND	88.0
癸二酸二丁酯	20.0	16.45	12.50	14.80	14.65	15.95	14.90	14.9	ND	74.5
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	18.55	15.20	16.85	16.55	17.20	16.50	16.8	ND	84.0
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	20.70	14.70	17.00	16.85	17.65	16.95	17.3	ND	86.5
己二酸二辛酯	20.0	21.15	17.50	19.05	18.65	19.55	18.80	19.1	ND	95.5
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	19.10	19.00	16.95	16.65	17.15	16.50	17.6	ND	88.0
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	10.0	10.98	7.70	9.28	8.94	9.33	8.75	9.16	/	91.6
化合物名称	加标浓度(μg/L)	生活污水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	93.02	107.24	107.24	106.74	106.83	101.88	104	ND	104
己二酸二乙酯	100	96.21	112.41	111.78	109.89	109.76	105.53	108	ND	108
壬二酸二甲酯	100	99.27	116.24	115.88	114.84	114.84	109.76	112	ND	112
己二酸二丙酯	100	102.87	105.66	104.00	96.26	104.94	113.81	105	ND	105
己二酸二异丁酯	100	107.01	110.48	112.95	101.43	114.17	108.77	109	ND	109
己二酸二丁酯	100	111.69	115.79	113.85	101.93	116.06	114.12	112	ND	112
癸二酸二丁酯	100	107.33	112.19	109.85	107.46	99.23	112.91	108	ND	108
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	85.00	100.90	101.00	100.85	100.40	96.80	97.5	ND	97.5
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	101.21	112.28	87.08	99.18	116.33	112.32	105	ND	105
己二酸二辛酯	100	88.65	104.25	105.25	103.40	102.45	99.90	101	ND	101
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	86.30	99.80	100.20	100.10	99.60	96.85	97.1	ND	97.1
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	10.0	9.33	9.09	9.38	9.65	9.68	10.17	9.55	/	95.5
化合物名称	加标浓度(μg/L)	工业废水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	233.51	293.81	270.59	238.28	229.55	257.99	254	ND	84.7
己二酸二乙酯	300	243.86	311.49	287.51	253.58	245.39	277.29	270	ND	90.0
壬二酸二甲酯	300	257.31	319.95	299.57	261.68	258.21	285.62	280	ND	93.5
己二酸二丙酯	300	267.48	327.02	304.88	271.80	267.39	295.34	289	ND	96.3
己二酸二异丁酯	300	271.71	337.28	316.44	282.20	272.75	305.19	298	ND	99.2
己二酸二丁酯	300	280.04	344.39	323.19	288.63	279.45	316.76	305	ND	102
癸二酸二丁酯	300	329.18	344.34	325.80	290.12	284.54	311.22	314	ND	105
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	300	262.80	286.95	265.05	236.05	226.75	252.85	255	ND	85.0

己二酸二（2-乙基己基）酯	300	471.05	445.70	479.85	465.75	454.20	478.35	466	165	100
己二酸二辛酯	300	264.15	292.15	267.60	244.15	232.15	259.10	260	ND	86.7
癸二酸二（2-乙基己基）酯	300	302.20	314.85	330.50	325.70	339.95	336.00	325	70.1	85.0
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10.0	8.30	10.22	9.64	8.64	8.40	9.37	9.10	/	91.0

附表 4-3-2 液液萃取法加标测试数据表

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2023. 11. 13-11. 19

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	地表水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	18.9	19.5	19.5	19.7	18.9	20.1	19.4	ND	97.0
己二酸二乙酯	20.0	20.8	20.4	20.6	20.7	20.2	20.8	20.6	ND	103
壬二酸二甲酯	20.0	19.4	19.3	20.2	19.6	19.8	20.0	19.7	ND	98.5
己二酸二丙酯	20.0	17.8	17.7	18.2	18.1	18.1	17.9	18.0	ND	90.0
己二酸二异丁酯	20.0	18.8	21.7	21.3	21.8	18.3	21.9	20.6	ND	103
己二酸二丁酯	20.0	19.2	19.2	19.8	19.7	19.7	19.7	19.6	ND	98.0
癸二酸二丁酯	20.0	18.6	21.2	19.7	20.8	19.7	20.4	20.1	ND	101
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	20.0	18.9	19.8	19.1	22.2	19.2	20.8	20.0	ND	100
己二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	18.2	21.4	19.2	22.6	19.2	21.7	20.4	ND	102
己二酸二辛酯	20.0	17.2	14.4	17.7	14.5	17.6	15.2	16.1	ND	80.5
癸二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	20.7	22.5	22.5	20.2	22.7	21.2	21.6	ND	108
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	38.0	57.4	37.5	56.9	38.3	55.2	47.2	/	94.4
化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	地下水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	81.4	86.7	81.0	86.0	80.7	84.8	83.4	ND	83.4
己二酸二乙酯	100	90.7	95.2	90.2	92.9	89.7	91.7	91.7	ND	91.7
壬二酸二甲酯	100	77.9	79.5	77.6	79.3	77.5	77.6	78.2	ND	78.2
己二酸二丙酯	100	80.1	79.7	75.0	75.4	72.4	76.3	76.5	ND	76.5
己二酸二异丁酯	100	73.9	75.0	72.8	72.2	71.1	72.0	72.8	ND	72.8
己二酸二丁酯	100	73.0	73.1	71.1	72.0	70.6	70.6	71.7	ND	71.7
癸二酸二丁酯	100	79.0	81.8	81.7	86.2	80.9	85.6	82.5	ND	82.5
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	100	82.7	88.2	92.6	88.1	84.5	88.9	87.5	ND	87.5
己二酸二（2-乙基己基）酯	100	71.9	70.7	79.0	82.3	79.2	71.5	75.8	ND	75.8

己二酸二辛酯	100	70.3	79.9	70.2	80.2	79.4	79.3	76.6	ND	76.6
癸二酸二（2-乙基己基）酯	100	90.7	97.1	93.9	97.7	93.0	97.8	95.0	ND	95.0
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	41.9	44.4	43.4	45.7	42.7	45.4	43.9	/	87.8
化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	海水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	20.0	20.9	20.3	21.0	20.2	21.1	20.6	ND	103
己二酸二乙酯	20.0	21.3	21.0	18.9	20.0	19.0	20.3	20.1	ND	101
壬二酸二甲酯	20.0	20.7	20.8	21.1	20.9	21.0	20.9	20.9	ND	105
己二酸二丙酯	20.0	18.6	19.1	19.2	19.0	19.2	19.0	19.0	ND	95.0
己二酸二异丁酯	20.0	21.1	18.7	18.7	20.7	18.9	20.4	19.8	ND	99.0
己二酸二丁酯	20.0	20.9	20.3	21.0	20.5	20.8	20.6	20.7	ND	104
癸二酸二丁酯	20.0	20.7	22.5	21.7	20.3	21.9	21.3	21.4	ND	107
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	20.0	20.2	20.8	21.1	22.1	20.9	24.6	21.6	ND	108
己二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	20.2	20.1	21.0	22.6	21.0	20.1	20.8	ND	104
己二酸二辛酯	20.0	19.3	16.2	19.5	16.8	19.4	16.5	18.0	ND	90.0
癸二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	19.6	19.0	19.4	21.7	19.7	22.6	20.3	ND	102
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	37.0	45.8	36.8	47.1	37.5	47.0	41.9	/	83.8
化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	生活污水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	109	105	108	104	107	104	106	ND	106
己二酸二乙酯	100	104	110	104	110	99	108	106	ND	106
壬二酸二甲酯	100	96.3	94.1	94.7	93.0	93.8	91.8	94.0	ND	94.0
己二酸二丙酯	100	77.0	75.4	76.3	74.8	75.9	74.2	75.6	ND	75.6
己二酸二异丁酯	100	83.4	81.1	82.1	79.2	81.6	79.8	81.2	ND	81.2
己二酸二丁酯	100	82.8	82.2	82.7	80.1	82.5	79.7	81.7	ND	81.7
癸二酸二丁酯	100	107	99.3	105	101	106	102	104	ND	104
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	100	114	106	112	108	111	110	110	ND	110
己二酸二（2-乙基己基）酯	100	86.0	79.4	84.3	79.4	86.7	83.8	83.3	ND	83.3
己二酸二辛酯	100	83.6	84.0	79.5	83.3	80.0	84.5	82.5	ND	82.5
癸二酸二（2-乙基己基）酯	100	96.5	103	105	103	107	101	103	ND	103
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	55.5	50.7	54.8	51.5	54.5	52.7	53.3	/	107
化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	工业废水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	223	213	235	220	237	212	223	ND	74.3

己二酸二乙酯	300	230	213	223	214	231	226	223	ND	74.3
壬二酸二甲酯	300	214	219	230	215	224	212	219	ND	73.0
己二酸二丙酯	300	217	219	224	213	217	217	218	ND	72.7
己二酸二异丁酯	300	224	215	212	218	230	218	220	ND	73.3
己二酸二丁酯	300	212	222	250	216	225	222	225	ND	75.0
癸二酸二丁酯	300	237	218	244	213	239	210	227	ND	75.7
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	300	283	243	269	235	265	235	255	ND	85.0
己二酸二(2-乙基己基)酯	300	221	228	225	215	214	229	222	ND	74.0
己二酸二辛酯	300	210	214	214	233	246	216	222	ND	74.0
癸二酸二(2-乙基己基)酯	300	243	221	255	221	251	224	236	ND	78.7
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	58.0	57.4	57.9	56.9	55.6	53.5	56.6	/	113

附表 4-3-3 液液萃取法加标测试数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2023. 5. 22

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	地表水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	15.2	16.1	16.2	16.2	15.3	15.1	15.7	ND	78.5
己二酸二乙酯	20.0	16.4	18.1	16.0	17.3	16.8	16.4	16.8	ND	84.1
壬二酸二甲酯	20.0	13.5	16.3	16.8	17.0	13.8	13.4	15.1	ND	75.7
己二酸二丙酯	20.0	12.2	13.8	13.4	13.3	12.9	12.1	13.0	ND	64.8
己二酸二异丁酯	20.0	12.1	14.0	14.0	14.0	12.0	12.8	13.2	ND	65.8
己二酸二丁酯	20.0	12.4	15.7	15.8	15.6	12.4	12.1	14.0	ND	70.0
癸二酸二丁酯	20.0	14.6	16.7	16.7	16.4	15.4	14.9	15.8	ND	78.9
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	12.2	14.5	15.8	15.2	12.9	12.0	13.8	ND	68.8
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	12.9	13.2	13.1	12.8	12.7	12.6	12.9	ND	64.4
己二酸二辛酯	20.0	15.4	15.4	15.5	15.6	14.9	14.9	15.3	ND	76.3
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	16.0	16.6	16.3	16.0	16.0	15.8	16.1	ND	80.5
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	45.2	41.3	41.9	41.5	46.7	45.0	43.6	/	87.2
化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	地下水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	65.4	86.3	85.0	64.0	65.5	85.7	75.3	ND	75.3
己二酸二乙酯	100	52.9	77.4	79.0	63.6	64.1	78.3	69.2	ND	69.2

壬二酸二甲酯	100	64.3	74.0	77.6	65.1	65.0	77.3	70.6	ND	70.6
己二酸二丙酯	100	67.6	78.6	80.7	68.2	68.2	79.6	73.8	ND	73.8
己二酸二异丁酯	100	76.3	81.7	84.4	66.1	76.1	83.1	78.0	ND	78.0
己二酸二丁酯	100	67.0	79.1	77.3	67.9	68.1	78.1	72.9	ND	72.9
癸二酸二丁酯	100	74.3	79.4	77.8	75.6	76.2	79.8	77.2	ND	77.2
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	71.0	71.5	71.3	74.3	71.9	72.4	72.1	ND	72.1
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	82.2	82.7	81.8	82.2	82.2	82.4	82.3	ND	82.3
己二酸二辛酯	100	82.4	77.4	77.1	83.3	83.5	78.1	80.3	ND	80.3
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	85.0	68.8	69.8	87.1	87.3	70.4	78.1	ND	78.1
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	36.9	33.3	34.1	36.5	37.6	34.1	35.4	/	70.8
化合物 名称	加标 浓度 (μg/L)	海水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	样品 浓度 (μg/L)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	17.1	14.0	15.8	16.3	14.3	14.3	15.3	ND	76.5
己二酸二乙酯	20.0	15.2	13.6	15.7	15.0	13.1	13.6	14.4	ND	71.8
壬二酸二甲酯	20.0	15.2	13.2	15.4	15.0	12.4	12.8	14.0	ND	70.0
己二酸二丙酯	20.0	13.5	12.4	13.3	13.4	12.3	12.1	12.8	ND	64.2
己二酸二异丁酯	20.0	14.6	12.9	15.2	15.1	12.5	12.5	13.8	ND	69.0
己二酸二丁酯	20.0	14.4	12.1	14.3	14.0	12.2	12.7	13.3	ND	66.4
癸二酸二丁酯	20.0	16.1	15.1	16.7	16.4	14.4	14.4	15.5	ND	77.6
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	13.8	13.2	14.0	14.2	13.1	12.7	13.5	ND	67.5
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	13.8	13.1	14.0	14.1	13.2	13.1	13.6	ND	67.8
己二酸二辛酯	20.0	14.4	14.1	14.8	13.3	14.0	14.1	14.1	ND	70.6
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	16.0	15.8	16.3	16.1	15.6	15.7	15.9	ND	79.6
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	39.2	30.0	40.4	40.7	30.0	30.0	35.1	/	70.1
化合物 名称	加标 浓度 (μg/L)	生活污水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	样品 浓度 (μg/L)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	68.9	70.2	68.0	68.5	67.0	67.9	68.4	ND	68.4
己二酸二乙酯	100	66.0	63.6	65.5	65.4	64.6	64.4	64.9	ND	64.9
壬二酸二甲酯	100	65.5	64.0	66.1	66.2	64.4	64.6	65.1	ND	65.1
己二酸二丙酯	100	69.2	67.9	69.6	70.2	68.2	67.6	68.8	ND	68.8
己二酸二异丁酯	100	71.5	69.5	71.4	72.5	70.6	69.7	70.9	ND	70.9
己二酸二丁酯	100	60.2	69.5	60.4	64.0	69.8	69.3	65.5	ND	65.5
癸二酸二丁酯	100	73.0	73.5	74.2	74.7	74.2	74.7	74.1	ND	74.1
己二酸二(2-丁	100	69.3	72.0	70.7	72.4	72.5	71.8	71.5	ND	71.5

氧基乙基)酯										
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	80.5	80.1	81.0	81.0	80.4	80.2	80.5	ND	80.5
己二酸二辛酯	100	81.8	80.3	83.1	82.2	81.0	81.1	81.6	ND	81.6
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	84.1	81.1	86.6	85.1	82.6	82.3	83.6	ND	83.6
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	36.3	34.3	35.9	37.3	35.0	34.8	35.6	/	71.2
化合物名称	加标浓度(μg/L)	工业废水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	228	221	230	233	220	221	226	ND	75.2
己二酸二乙酯	300	251	226	253	253	224	222	238	ND	79.4
壬二酸二甲酯	300	230	192	232	232	192	190	211	ND	70.4
己二酸二丙酯	300	247	206	246	246	205	204	226	ND	75.2
己二酸二异丁酯	300	273	243	274	271	240	238	257	ND	85.5
己二酸二丁酯	300	263	246	262	263	244	242	253	ND	84.4
癸二酸二丁酯	300	275	262	274	272	261	262	268	7.7	89.2
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	300	220	205	217	215	203	210	212	43.0	70.6
己二酸二(2-乙基己基)酯	300	316	283	307	302	278	281	295	37.3	98.2
己二酸二辛酯	300	222	210	217	220	214	215	216	51.4	72.1
癸二酸二(2-乙基己基)酯	300	263	273	269	269	276	277	271	27.2	90.4
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	36.3	35.8	35.5	35.1	35.1	35.2	35.5	/	71.0

附表 4-3-4 液液萃取法加标测试数据表

验证单位: 深圳市环境科学研究院

测试日期: 2023. 1. 6-2. 9

化合物名称	加标浓度(μg/L)	地表水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	16.3	16.6	16.9	17.1	16.2	16.0	16.5	ND	82.6
己二酸二乙酯	20.0	16.0	16.3	16.7	16.9	16.0	16.3	16.4	ND	81.8
壬二酸二甲酯	20.0	17.2	17.0	16.7	17.0	16.5	17.1	16.9	ND	84.5
己二酸二丙酯	20.0	16.8	16.1	16.1	16.0	17.0	16.8	16.5	ND	82.4
己二酸二异丁酯	20.0	17.6	16.9	16.8	16.6	17.1	17.3	17.1	ND	85.4
己二酸二丁酯	20.0	17.9	17.2	17.5	17.7	17.4	17.7	17.6	ND	87.8
癸二酸二丁酯	20.0	16.6	16.2	16.6	17.4	17.7	16.2	16.8	ND	83.9
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	16.1	16.1	16.4	16.1	16.2	16.5	16.2	ND	81.2
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	19.2	18.3	17.7	18.5	18.8	18.9	18.6	ND	92.8

己二酸二辛酯	20.0	17.8	17.1	17.7	17.5	18.0	17.8	17.7	ND	88.3
癸二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	18.7	18.5	18.5	18.9	19.1	18.9	18.8	ND	93.8
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	48.0	44.5	46.9	44.6	46.8	45.3	46.0	/	92.0
化合物 名称	加标 浓度 (μg/L)	地下水加标测定结果（μg/L）						平均值 (μg/L)	样品 浓度 (μg/L)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	91.1	94.4	94.2	95.5	92.6	98.3	94.3	ND	94.3
己二酸二乙酯	100	98.1	99.5	104	95.9	102	99.7	99.8	ND	99.8
壬二酸二甲酯	100	99.5	102	108	97.2	107	99.0	102	ND	102
己二酸二丙酯	100	103	105	113	100	111	100	105	ND	105
己二酸二异丁酯	100	103	105	114	101	112	101	106	ND	106
己二酸二丁酯	100	104	105	115	99.2	110	97.9	105	ND	105
癸二酸二丁酯	100	101	99.1	105	104	102	99.7	102	ND	102
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	100	95.6	99.8	101	95.1	105	92.2	98.2	ND	98.2
己二酸二（2-乙基己基）酯	100	104	103	108	101	108	99.8	104	ND	104
己二酸二辛酯	100	99.6	99.5	104	95.4	105	95.2	99.8	ND	99.8
癸二酸二（2-乙基己基）酯	100	96.8	99.1	106	92.1	108	94.1	99.3	ND	99.3
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	54.5	55.7	59.9	48.2	60.0	47.7	54.3	/	109
化合物 名称	加标 浓度 (μg/L)	海水加标测定结果（μg/L）						平均值 (μg/L)	样品 浓度 (μg/L)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	17.6	18.1	16.9	16.3	17.2	17.2	17.2	ND	86.1
己二酸二乙酯	20.0	16.2	17.2	18.0	17.5	16.5	17.8	17.2	ND	86.1
壬二酸二甲酯	20.0	16.8	17.4	17.3	17.5	17.3	18.1	17.4	ND	87.0
己二酸二丙酯	20.0	16.3	17.0	16.7	17.5	17.3	17.8	17.1	ND	85.5
己二酸二异丁酯	20.0	16.3	16.8	17.7	17.9	17.5	18.4	17.5	ND	87.3
己二酸二丁酯	20.0	16.5	16.5	17.1	17.5	17.6	17.2	17.1	ND	85.3
癸二酸二丁酯	20.0	18.7	20.4	18.2	18.0	18.4	16.7	18.4	ND	92.0
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	20.0	16.8	17.8	19.3	19.8	17.5	19.2	18.4	ND	91.9
己二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	18.9	19.3	19.2	19.4	18.6	18.8	19.0	ND	95.1
己二酸二辛酯	20.0	18.0	18.6	18.7	18.7	18.1	19.2	18.5	ND	92.7
癸二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	17.9	18.7	18.3	18.8	18.4	20.0	18.7	ND	93.3
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	40.6	46.1	41.3	45.0	42.0	48.3	43.9	/	87.8

化合物名称	加标浓度 (µg/L)	生活污水加标测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	样品浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	81.9	81.4	80.5	88.1	80.7	80.5	82.2	ND	82.2
己二酸二乙酯	100	92.0	87.5	89.3	92.4	88.4	90.0	89.9	ND	89.9
壬二酸二甲酯	100	95.5	95.0	97.4	94.2	92.8	97.4	95.4	ND	95.4
己二酸二丙酯	100	96.6	96.6	99.9	95.0	94.9	100	97.2	ND	97.2
己二酸二异丁酯	100	99.4	96.6	102	96.9	95.2	102	98.7	ND	98.7
己二酸二丁酯	100	102	100	104	96.6	98.1	106	101	ND	101
癸二酸二丁酯	100	90.6	98.0	90.9	96.4	101	94.7	95.3	ND	95.3
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	95.0	97.4	97.3	101	99.4	98.2	98.1	ND	98.1
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	99.8	104	103	102	107	104	103	ND	103
己二酸二辛酯	100	96.6	102	102	96.0	102	102	100	ND	100
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	96.6	103	105	93.7	103	105	101	ND	101
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	56.6	55.0	58.9	49.7	51.6	58.1	55.0	/	110
化合物名称	加标浓度 (µg/L)	工业废水加标测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	样品浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	211	256	213	223	212	216	222	ND	73.9
己二酸二乙酯	300	243	274	230	240	242	234	244	ND	81.3
壬二酸二甲酯	300	255	274	255	253	267	250	259	ND	86.3
己二酸二丙酯	300	256	276	261	255	272	254	262	ND	87.4
己二酸二异丁酯	300	263	281	262	256	274	262	267	ND	88.8
己二酸二丁酯	300	256	271	265	252	266	254	261	ND	86.9
癸二酸二丁酯	300	255	285	251	285	307	256	273	ND	91.0
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	300	255	267	246	264	280	253	261	ND	86.9
己二酸二(2-乙基己基)酯	300	284	301	276	294	308	278	290	37.2	82.9
己二酸二辛酯	300	260	277	260	262	274	248	263	ND	87.8
癸二酸二(2-乙基己基)酯	300	311	327	320	300	317	285	310	38.9	88.5
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	50.1	50.0	53.4	45.1	47.7	48.5	49.1	/	98.3

附表 4-3-5 液液萃取法加标测试数据表

验证单位：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
测试日期：2023.4.28-29

	加标	地表水加标测定结果 (µg/L)	平均值	样品	加标
--	----	------------------	-----	----	----

化合物名称	浓度(μg/L)	1	2	3	4	5	6	(μg/L)	浓度(μg/L)	回收率(%)
己二酸二甲酯	20.0	14.3	15.5	15.6	13.6	14.4	15.6	14.8	ND	74.2
己二酸二乙酯	20.0	16.0	17.0	17.0	14.4	15.8	16.9	16.2	ND	80.9
壬二酸二甲酯	20.0	17.3	18.3	18.7	15.8	17.1	18.6	17.6	ND	88.2
己二酸二丙酯	20.0	17.4	18.1	18.7	15.8	17.2	18.6	17.6	ND	88.2
己二酸二异丁酯	20.0	19.8	20.1	21.1	17.7	19.4	20.9	19.8	ND	99.2
己二酸二丁酯	20.0	19.6	20.2	20.6	17.4	19.5	20.6	19.7	ND	98.3
癸二酸二丁酯	20.0	16.4	15.0	15.7	17.6	17.4	17.7	16.6	ND	83.1
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	18.2	17.0	17.2	15.8	17.8	15.8	17.0	ND	84.9
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	16.3	16.0	15.9	17.4	17.5	17.9	16.8	ND	84.2
己二酸二辛酯	20.0	19.0	17.9	17.0	16.7	18.6	18.2	17.9	ND	89.5
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	15.9	16.1	17.3	17.8	17.4	17.6	17.0	ND	85.1
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	35.7	38.9	37.6	35.5	35.9	37.0	36.8	/	73.5
化合物名称	加标浓度(μg/L)	地下水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	78.8	91.8	78.0	84.7	85.0	78.4	82.8	ND	82.8
己二酸二乙酯	100	73.5	81.6	89.6	83.4	89.6	84.4	83.7	ND	83.7
壬二酸二甲酯	100	76.6	73.1	82.4	74.2	74.6	86.7	77.9	ND	77.9
己二酸二丙酯	100	81.0	68.8	95.2	75.1	77.3	100.1	82.9	ND	82.9
己二酸二异丁酯	100	80.7	78.9	92.1	72.5	73.5	81.4	79.9	ND	79.9
己二酸二丁酯	100	85.8	82.5	91.5	93.0	84.3	90.3	87.9	ND	87.9
癸二酸二丁酯	100	92.5	99.1	103	104	99.9	97.5	99.3	ND	99.3
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	89.7	96.6	100	98.8	101	101	97.9	ND	97.9
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	92.2	96.4	96.2	99.7	103	93.3	96.8	ND	96.8
己二酸二辛酯	100	104	105	93.7	100	108	103	102	ND	102
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	97.6	94.0	101	94.0	107	105	99.8	ND	99.8
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	35.1	38.2	38.4	38.0	36.9	36.9	37.3	/	74.5
化合物名称	加标浓度(μg/L)	海水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	13.5	14.4	15.5	13.5	14.3	15.7	14.5	ND	72.4
己二酸二乙酯	20.0	14.4	15.5	16.9	14.6	16.0	17.1	15.8	ND	78.8
壬二酸二甲酯	20.0	16.0	17.1	18.5	16.3	17.4	18.7	17.3	ND	86.7
己二酸二丙酯	20.0	16.0	17.1	18.5	16.2	17.4	18.7	17.3	ND	86.6

己二酸二异丁酯	20.0	17.8	19.2	20.7	18.2	19.7	21.2	19.5	ND	97.3
己二酸二丁酯	20.0	17.6	19.3	20.1	18.0	19.4	21.0	19.2	ND	96.2
癸二酸二丁酯	20.0	19.1	20.7	19.4	18.5	20.0	19.4	19.5	ND	97.6
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	22.1	21.6	21.0	21.0	21.9	20.1	21.3	ND	106
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	22.1	20.2	21.5	21.0	20.6	21.0	21.1	ND	105
己二酸二辛酯	20.0	20.8	21.7	22.5	22.0	20.5	21.9	21.6	ND	108
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	20.2	20.7	21.6	20.6	22.5	22.3	21.3	ND	107
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	34.7	35.6	37.4	35.4	35.4	37.2	36.0	/	71.9
化合物名称	加标浓度(μg/L)	生活污水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	67.6	72.4	69.7	76.4	82.7	81.1	75.0	ND	75.0
己二酸二乙酯	100	70.1	75.7	83.4	75.2	83.0	85.4	78.8	ND	78.8
壬二酸二甲酯	100	76.0	73.1	86.9	79.4	75.9	88.8	80.0	ND	80.0
己二酸二丙酯	100	66.0	73.6	84.4	70.2	68.1	84.3	74.4	ND	74.4
己二酸二异丁酯	100	79.9	78.0	84.6	84.7	74.4	85.2	81.1	ND	81.1
己二酸二丁酯	100	96.9	99.5	92.6	98.5	100	94.6	97.0	ND	97.0
癸二酸二丁酯	100	101	107	104	101	103	110	104	ND	104
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	88.3	105	98.4	102	111	110	102	ND	102
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	104	106	117	103	114	106	108	ND	108
己二酸二辛酯	100	109	111	116	110	112	116	112	ND	112
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	107	119	110	108	114	115	112	ND	112
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	34.3	37.4	37.4	37.0	36.8	38.1	36.8	/	73.7
化合物名称	加标浓度(μg/L)	工业废水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	209	197	192	216	200	204	203	ND	67.6
己二酸二乙酯	300	230	214	213	240	224	200	220	ND	73.4
壬二酸二甲酯	300	216	203	209	222	216	199	211	ND	70.3
己二酸二丙酯	300	238	219	242	246	233	221	233	ND	77.7
己二酸二异丁酯	300	222	245	209	231	220	215	224	ND	74.5
己二酸二丁酯	300	232	249	252	239	230	223	237	ND	79.2
癸二酸二丁酯	300	227	209	221	221	212	202	215	ND	71.7
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	300	277	257	284	276	261	260	269	ND	89.7
己二酸二(2-乙基己基)酯	300	317	309	306	321	314	323	315	38.5	105.0
己二酸二辛酯	300	262	245	241	260	248	248	250	ND	83.5

癸二酸二（2-乙基己基）酯	300	316	308	322	314	314	301	313	36.8	104
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	38.9	37.7	39.0	38.6	38.2	37.0	38.2	/	76.5

附表 4-3-6 液液萃取法加标测试数据表

验证单位：天津市实朴检测技术服务有限公司

测试日期：2023.1.13-1.14

化合物名称	加标浓度 (μg/L)	地表水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	样品浓度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	17.9	16.4	16.4	16.6	15.2	15.2	16.3	ND	81.3
己二酸二乙酯	20.0	18.5	17.2	17.1	17.4	15.9	16.2	17.0	ND	85.1
壬二酸二甲酯	20.0	17.7	16.6	16.6	16.8	15.4	15.3	16.4	ND	81.8
己二酸二丙酯	20.0	18.7	17.5	17.5	17.8	16.2	16.0	17.3	ND	86.3
己二酸二异丁酯	20.0	19.5	18.2	18.2	18.7	17.2	17.0	18.1	ND	90.5
己二酸二丁酯	20.0	18.3	17.3	17.1	17.5	16.0	15.9	17.0	ND	84.9
癸二酸二丁酯	20.0	17.0	15.9	16.1	16.1	15.1	15.3	15.9	ND	79.4
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	20.0	19.3	17.7	17.7	17.1	17.7	17.5	17.8	ND	89.0
己二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	19.3	18.1	18.0	18.3	16.5	16.6	17.8	ND	88.8
己二酸二辛酯	20.0	16.1	16.3	15.7	16.0	15.8	15.7	15.9	ND	79.5
癸二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	15.7	15.4	15.5	16.1	15.6	15.9	15.7	ND	78.3
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	10.0	9.9	9.1	9.1	9.3	8.7	8.6	9.1	/	91.0
化合物名称	加标浓度 (μg/L)	地下水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	样品浓度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	86.8	81.0	81.1	80.9	81.4	80.4	81.9	ND	81.9
己二酸二乙酯	100	89.8	85.1	85.5	86.0	86.6	84.8	86.3	ND	86.3
壬二酸二甲酯	100	90.0	86.3	85.5	86.6	86.6	85.8	86.8	ND	86.8
己二酸二丙酯	100	91.4	87.4	87.4	89.0	88.4	87.4	88.5	ND	88.5
己二酸二异丁酯	100	91.7	88.4	88.2	89.6	89.0	87.9	89.1	ND	89.1
己二酸二丁酯	100	93.4	89.5	89.5	90.6	89.4	88.5	90.2	ND	90.2
癸二酸二丁酯	100	94.0	93.1	91.3	93.5	92.3	90.7	92.5	ND	92.5
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	100	99.4	97.3	96.5	100	97.3	95.6	97.7	ND	97.7
己二酸二（2-乙基己基）酯	100	98.3	95.4	95.5	98.4	95.5	94.1	96.2	ND	96.2
己二酸二辛酯	100	92.7	86.5	88.6	89.4	87.0	88.5	88.8	ND	88.8
癸二酸二（2-乙基己基）酯	100	85.3	83.6	82.4	84.8	82.6	80.7	83.2	ND	83.2
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	10.0	9.1	8.8	8.9	9.0	8.9	8.8	8.9	/	89.0

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	海水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	14.8	15.3	16.9	17.6	17.0	17.3	16.5	ND	82.4
己二酸二乙酯	20.0	15.6	16.2	17.9	18.6	17.9	18.3	17.4	ND	86.9
壬二酸二甲酯	20.0	15.0	15.7	17.1	17.8	17.1	17.3	16.6	ND	83.2
己二酸二丙酯	20.0	15.8	16.6	18.2	18.8	18.1	18.4	17.6	ND	88.2
己二酸二异丁酯	20.0	16.6	17.5	19.4	19.9	19.3	19.4	18.7	ND	93.3
己二酸二丁酯	20.0	15.7	16.6	18.2	18.6	18.3	18.1	17.6	ND	87.8
癸二酸二丁酯	20.0	17.2	15.1	17.1	17.5	17.0	17.1	16.8	ND	84.0
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	15.8	17.3	17.2	17.9	16.8	17.6	17.1	ND	85.3
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	16.9	17.3	19.6	20.0	19.4	19.1	18.7	ND	93.5
己二酸二辛酯	20.0	14.0	15.3	15.6	15.8	15.4	16.0	15.3	ND	76.7
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	16.5	15.8	15.4	16.4	15.8	15.7	15.9	ND	79.5
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10.0	8.7	9.1	9.9	10.2	9.8	9.7	9.6	/	96.0
化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	生活污水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	89.8	85.3	81.5	81.6	83.3	81.9	83.9	ND	83.9
己二酸二乙酯	100	92.4	90.0	87.0	85.2	88.5	87.2	88.4	ND	88.4
壬二酸二甲酯	100	90.3	91.2	86.5	86.6	89.8	89.5	88.9	ND	88.9
己二酸二丙酯	100	89.8	92.5	87.9	88.6	91.5	90.1	90.0	ND	90.0
己二酸二异丁酯	100	90.9	92.9	88.6	88.9	91.7	90.7	90.6	ND	90.6
己二酸二丁酯	100	89.5	94.1	89.2	89.4	92.8	93.2	91.4	ND	91.4
癸二酸二丁酯	100	90.6	99.1	96.2	96.4	98.8	99.9	96.8	ND	96.8
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	92.8	99.5	97.8	98.4	99.2	99.0	97.8	ND	97.8
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	93.2	100	96.8	99.2	99.8	99.9	98.1	ND	98.1
己二酸二辛酯	100	85.6	94.0	91.4	92.5	95.5	95.8	92.4	ND	92.4
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	87.7	91.5	90.8	89.6	94.4	95.0	91.5	ND	91.5
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10.0	9.2	9.7	9.1	9.2	9.7	9.5	9.4	/	94.0
化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	工业废水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	219	216	230	232	222	226	224	ND	74.7
己二酸二乙酯	300	210	208	216	218	210	212	212	ND	70.7
壬二酸二甲酯	300	224	224	235	238	231	232	231	ND	76.9
己二酸二丙酯	300	210	209	217	220	215	218	215	ND	71.6

己二酸二异丁酯	300	207	219	208	213	205	215	211	ND	70.3
己二酸二丁酯	300	215	216	226	227	221	223	221	ND	73.8
癸二酸二丁酯	300	247	244	264	266	257	262	257	ND	85.6
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	300	209	207	216	214	211	214	212	ND	70.6
己二酸二（2-乙基己基）酯	300	222	222	239	235	233	236	232	35.3	77.2
己二酸二辛酯	300	227	228	242	241	232	235	234	ND	78.1
癸二酸二（2-乙基己基）酯	300	275	276	314	314	301	310	298	33.9	99.5
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	10.0	9.1	9.2	9.6	9.9	9.5	9.7	9.5	/	95.0

附表 4-4-1 固相萃取法加标测试数据表

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2023.2.18-2.28

化合物名称	加标浓度 (μg/L)	地表水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	样品浓度 (μg/L)	加标回收率
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	22.65	19.75	20.05	18.60	20.70	20.05	20.3	ND	102
己二酸二乙酯	20.0	22.10	19.10	19.05	17.80	19.75	19.30	19.5	ND	97.5
壬二酸二甲酯	20.0	22.80	19.35	19.85	18.45	20.60	20.00	20.2	ND	101
己二酸二丙酯	20.0	21.75	18.15	18.60	17.10	19.05	18.80	18.9	ND	94.5
己二酸二异丁酯	20.0	20.40	16.70	17.05	15.55	17.85	17.15	17.5	ND	87.5
己二酸二丁酯	20.0	16.55	16.55	16.70	15.15	17.40	16.35	16.5	ND	82.5
癸二酸二丁酯	20.0	15.00	14.75	14.40	12.50	15.35	14.20	14.4	ND	72.0
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	20.0	15.90	14.20	14.15	13.55	14.30	14.30	14.4	ND	72.0
己二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	18.40	15.75	15.75	14.10	16.85	16.45	16.2	ND	81.0
己二酸二辛酯	20.0	17.75	16.20	16.05	15.30	16.30	16.20	16.3	ND	81.5
癸二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	15.90	14.40	14.25	13.50	14.55	14.20	14.5	ND	72.5
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	10.0	10.15	8.10	8.33	7.37	8.86	8.50	8.55	/	85.5
化合物名称	加标浓度 (μg/L)	地下水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	样品浓度 (μg/L)	加标回收率
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	92.80	93.76	98.72	90.08	82.76	88.72	91.1	ND	91.0
己二酸二乙酯	100	95.72	98.16	101.84	93.96	85.56	92.72	94.7	ND	94.7
壬二酸二甲酯	100	97.76	102.20	95.24	98.60	89.00	96.48	96.5	ND	96.5
己二酸二丙酯	100	90.00	88.60	89.72	100.24	91.40	99.64	93.3	ND	93.3
己二酸二异丁酯	100	100.40	98.32	101.64	97.16	95.56	103.04	99.4	ND	99.4
己二酸二丁酯	100	101.24	96.36	100.28	101.60	99.96	98.08	99.6	ND	99.6
癸二酸二丁酯	100	99.04	88.24	96.56	98.52	90.80	94.52	94.6	ND	94.6

己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	100	84.60	90.50	96.00	91.90	84.30	87.40	89.1	ND	89.1
己二酸二（2-乙基己基）酯	100	94.60	94.68	91.36	94.84	99.76	100.48	96.0	ND	96.0
己二酸二辛酯	100	84.85	91.70	98.15	93.25	86.50	89.70	90.7	ND	90.7
癸二酸二（2-乙基己基）酯	100	82.70	87.70	94.60	89.40	82.85	86.40	87.3	ND	87.3
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10.0	9.32	9.22	8.81	9.62	8.90	9.65	9.25	/	92.5
化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	海水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	22.65	20.75	19.90	20.55	20.35	20.30	20.8	ND	104
己二酸二乙酯	20.0	21.90	20.10	18.85	19.90	19.45	19.55	20.0	ND	100
壬二酸二甲酯	20.0	22.87	20.45	19.40	20.30	19.90	20.35	20.5	ND	102
己二酸二丙酯	20.0	21.70	19.50	18.20	19.10	19.05	18.95	19.4	ND	97.0
己二酸二异丁酯	20.0	20.45	17.90	16.90	17.75	17.80	17.45	18.0	ND	90.0
己二酸二丁酯	20.0	20.40	17.40	15.90	17.05	17.00	16.65	17.4	ND	87.0
癸二酸二丁酯	20.0	16.20	14.95	14.50	14.30	13.95	13.65	14.6	ND	73.0
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	20.0	15.45	14.65	13.65	14.45	14.30	13.80	14.4	ND	72.0
己二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	20.75	17.40	17.10	17.05	16.50	16.60	17.6	ND	88.0
己二酸二辛酯	20.0	17.50	16.45	15.90	16.20	16.15	16.15	16.4	ND	82.0
癸二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	15.85	14.65	14.00	14.35	14.10	14.05	14.5	ND	72.5
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10.0	10.63	8.95	8.21	8.83	8.79	8.68	9.02	/	90.2
化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	生活污水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	89.55	98.64	99.96	98.05	97.24	98.60	97.0	ND	97.0
己二酸二乙酯	100	92.83	102.85	103.49	102.85	102.81	103.23	101	ND	101
壬二酸二甲酯	100	96.05	102.04	107.95	107.74	106.29	108.50	105	ND	105
己二酸二丙酯	100	99.15	96.18	99.49	98.35	108.76	99.03	100	ND	100
己二酸二异丁酯	100	104.51	100.73	106.68	106.80	98.81	107.48	104	ND	104
己二酸二丁酯	100	108.67	103.70	105.91	96.86	108.33	107.23	105	ND	105
癸二酸二丁酯	100	103.62	95.84	105.83	99.45	103.19	101.62	102	ND	102
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	100	86.15	92.10	92.45	92.35	88.95	93.80	91.0	ND	91.0
己二酸二（2-乙基己基）酯	100	109.99	96.82	100.09	100.60	109.23	99.15	103	ND	103
己二酸二辛酯	100	87.80	96.15	93.65	94.95	90.95	96.05	93.3	ND	93.3

癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	86.15	93.45	90.95	93.45	89.20	93.05	91.0	ND	91.0
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	10.0	9.04	9.14	9.16	8.99	8.79	9.22	9.06	/	90.6
化合物名称	加标浓度(μg/L)	工业废水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	258.10	290.60	256.55	289.15	271.90	271.35	273	ND	91.0
己二酸二乙酯	300	243.54	277.56	248.09	273.96	269.73	265.01	263	ND	87.7
壬二酸二甲酯	300	254.70	282.38	261.59	283.59	275.40	267.57	271	ND	90.3
己二酸二丙酯	300	266.27	287.37	269.42	289.71	298.44	270.63	280	ND	93.4
己二酸二异丁酯	300	273.11	289.67	279.41	296.55	317.43	271.85	288	ND	96.0
己二酸二丁酯	300	279.05	293.40	290.48	299.61	311.76	269.46	291	ND	96.9
癸二酸二丁酯	300	297.63	276.21	299.52	305.96	281.52	319.10	297	ND	98.9
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	300	216.05	253.70	215.35	221.35	265.65	223.05	233	ND	77.7
己二酸二(2-乙基己基)酯	300	470.20	467.85	430.05	456.85	436.40	470.15	455	169	95.3
己二酸二辛酯	300	215.80	251.35	217.45	221.10	197.80	225.70	222	ND	74.0
癸二酸二(2-乙基己基)酯	300	315.95	273.35	283.95	292.55	278.60	293.30	290	47.8	80.7
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	10.0	8.21	8.70	8.62	8.73	9.14	7.52	8.49	/	84.9

附表 4-4-2 固相萃取法加标测试数据表

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2023.11.20-11.29

化合物名称	加标浓度(μg/L)	地表水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	21.6	22.3	22.2	21.0	22.4	21.7	21.9	ND	110
己二酸二乙酯	20.0	22.6	21.3	22.4	21.5	20.0	20.7	21.4	ND	107
壬二酸二甲酯	20.0	21.5	19.7	21.9	21.4	19.1	21.8	20.9	ND	105
己二酸二丙酯	20.0	19.7	18.6	19.6	20.2	19.9	21.4	19.9	ND	100
己二酸二异丁酯	20.0	21.1	19.3	21.1	20.2	20.0	20.8	20.4	ND	102
己二酸二丁酯	20.0	19.0	20.7	19.0	19.2	19.6	20.2	19.6	ND	98.0
癸二酸二丁酯	20.0	19.5	16.6	20.1	17.1	20.5	17.6	18.6	ND	93.0
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	16.2	18.0	16.8	18.8	17.3	19.4	17.8	ND	89.0
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	15.9	14.8	15.1	14.7	15.7	15.2	15.2	ND	76.0
己二酸二辛酯	20.0	15.3	15.2	16.5	15.7	16.9	15.9	15.9	ND	79.5

癸二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	15.9	19.9	16.5	20.6	16.9	21.8	18.6	ND	93.0
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	36.6	38.3	35.8	37.3	35.5	35.8	36.6	/	73.2
化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	地下水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	74.5	80.8	85.1	75.4	80.3	86.1	80.4	ND	80.4
己二酸二乙酯	100	81.6	86.1	90.2	82.7	86.6	89.9	86.2	ND	86.2
壬二酸二甲酯	100	71.6	73.9	74.3	70.8	74.5	74.7	73.3	ND	73.3
己二酸二丙酯	100	78.2	76.5	85.0	80.4	79.4	75.1	79.1	ND	79.1
己二酸二异丁酯	100	87.0	70.5	76.2	81.3	85.1	77.3	79.6	ND	79.6
己二酸二丁酯	100	71.0	73.4	70.0	77.4	78.2	72.4	73.7	ND	73.7
癸二酸二丁酯	100	79.2	85.9	74.9	78.5	84.8	73.3	79.4	ND	79.4
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	100	75.4	83.4	78.3	86.0	82.6	78.2	80.7	ND	80.7
己二酸二（2-乙基己基）酯	100	72.8	74.0	70.5	82.9	73.3	75.0	74.8	ND	74.8
己二酸二辛酯	100	75.4	75.2	71.0	79.1	81.4	75.3	76.2	ND	76.2
癸二酸二（2-乙基己基）酯	100	92.1	100.5	84.3	93.5	99.4	80.8	91.8	ND	91.8
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	45.1	47.9	44.0	45.8	47.4	43.9	45.7	/	91.4
化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	海水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	19.8	20.0	21.3	22.4	22.2	21.4	21.2	ND	106
己二酸二乙酯	20.0	22.5	20.5	19.4	19.8	20.4	20.9	20.6	ND	103
壬二酸二甲酯	20.0	20.1	20.8	21.2	20.5	19.3	20.3	20.4	ND	102
己二酸二丙酯	20.0	21.4	21.4	20.1	21.5	20.3	21.4	21.0	ND	105
己二酸二异丁酯	20.0	19.7	19.0	19.2	19.2	21.4	19.0	19.6	ND	98.0
己二酸二丁酯	20.0	20.1	21.5	20.7	21.2	19.3	20.0	20.5	ND	103
癸二酸二丁酯	20.0	21.5	18.4	21.5	18.9	22.2	19.3	20.3	ND	102
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	20.0	19.3	17.8	20.0	18.8	20.3	19.0	19.2	ND	96.0
己二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	15.7	15.0	15.7	15.2	16.1	15.6	15.6	ND	78.0
己二酸二辛酯	20.0	16.1	16.7	16.4	17.3	16.7	17.1	16.7	ND	83.5
癸二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	19.3	20.4	19.7	22.1	20.5	22.0	20.7	ND	104
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	39.3	37.6	38.0	38.1	37.7	37.8	38.1	/	76.2
化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	生活污水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	102	98.2	102	99.8	99.7	97.8	100	ND	100

己二酸二乙酯	100	106	103	104	102	103	99.2	103	ND	103
壬二酸二甲酯	100	91.2	88.0	90.6	86.9	89.2	85.8	88.6	ND	88.6
己二酸二丙酯	100	73.5	70.9	72.7	70.2	71.1	83.9	73.7	ND	73.7
己二酸二异丁酯	100	80.1	78.1	78.3	76.4	77.5	74.4	77.5	ND	77.5
己二酸二丁酯	100	79.7	77.6	78.3	76.7	79.4	74.5	77.7	ND	77.7
癸二酸二丁酯	100	107	101	106	105	104	103	104	ND	104
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	101	99.4	101	103	98.4	101	101	ND	101
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	87.2	82.1	88.8	82.7	85.6	83.0	84.9	ND	84.9
己二酸二辛酯	100	78.7	81.0	77.0	81.7	75.0	80.3	79.0	ND	79.0
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	109	104	111	105	106	100	106	ND	106
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	55.8	52.5	55.2	53.5	53.1	53.1	53.9	/	108
化合物名称	加标浓度(μg/L)	工业废水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	214	225	235	236	231	227	228	ND	76.0
己二酸二乙酯	300	221	212	227	239	224	226	225	ND	75.0
壬二酸二甲酯	300	233	246	251	221	210	216	230	ND	76.7
己二酸二丙酯	300	225	218	218	228	223	240	225	ND	75.0
己二酸二异丁酯	300	225	219	231	219	222	231	225	ND	75.0
己二酸二丁酯	300	221	214	246	241	220	219	227	ND	75.7
癸二酸二丁酯	300	217	215	232	223	216	231	222	ND	74.0
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	300	219	213	245	218	218	230	224	ND	74.7
己二酸二(2-乙基己基)酯	300	219	219	240	242	221	210	225	ND	75.0
己二酸二辛酯	300	214	220	237	223	238	221	226	ND	75.3
癸二酸二(2-乙基己基)酯	300	213	211	226	223	220	211	217	ND	72.3
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	53.4	57.3	55.2	52.7	56.2	53.5	54.7	/	109

附表 4-4-3 固相萃取法加标测试数据表

验证单位: 江苏省南京环境监测中心

测试日期: 2023. 6. 1-6. 4

化合物名称	加标浓度(μg/L)	地表水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	14.3	14.1	13.0	12.7	12.4	14.2	13.5	ND	67.3
己二酸二乙酯	20.0	16.2	15.6	13.7	14.9	14.6	15.3	15.0	ND	75.2
壬二酸二甲酯	20.0	16.7	16.9	16.1	15.7	16.3	17.0	16.4	ND	82.2

己二酸二丙酯	20.0	16.4	16.9	15.6	15.4	15.6	16.3	16.0	ND	80.1
己二酸二异丁酯	20.0	18.5	18.4	17.9	17.4	18.1	18.5	18.1	ND	90.7
己二酸二丁酯	20.0	20.5	20.5	19.9	19.6	19.7	20.5	20.1	ND	101
癸二酸二丁酯	20.0	18.6	19.1	16.0	15.7	16.0	19.1	17.4	ND	87.1
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	20.5	21.2	21.1	22.6	22.1	20.6	21.4	ND	107
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	18.7	15.4	15.2	15.4	19.7	19.1	17.3	ND	86.3
己二酸二辛酯	20.0	22.1	19.9	19.8	19.4	23.9	22.9	21.3	ND	107
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	20.8	18.7	18.7	18.1	23.2	22.3	20.3	ND	101
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	46.7	50.0	49.8	48.7	47.3	50.1	48.8	/	97.5
化合物名称	加标浓度(μg/L)	地下水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	69.1	70.2	74.5	75.0	75.7	69.6	72.4	ND	72.4
己二酸二乙酯	100	74.7	74.8	77.3	77.8	78.4	75.0	76.3	ND	76.3
壬二酸二甲酯	100	74.0	74.0	72.5	71.5	71.8	74.7	73.1	ND	73.1
己二酸二丙酯	100	68.6	69.5	67.3	67.7	67.5	69.0	68.3	ND	68.3
己二酸二异丁酯	100	73.9	74.3	74.4	75.1	75.1	74.2	74.5	ND	74.5
己二酸二丁酯	100	62.7	63.0	67.0	67.8	67.8	63.1	65.2	ND	65.2
癸二酸二丁酯	100	62.4	61.9	68.7	70.2	69.5	62.0	65.8	ND	65.8
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	104	103	108	105	101	102	104	ND	104
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	72.7	72.5	84.2	84.5	84.4	72.3	78.4	ND	78.4
己二酸二辛酯	100	63.2	62.8	72.4	72.7	72.3	62.5	67.7	ND	67.7
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	62.3	62.0	73.8	74.3	73.4	61.9	68.0	ND	68.0
邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> ₄ (SS)	50.0	31.8	30.0	40.8	41.9	38.6	38.6	37.0	/	73.9
化合物名称	加标浓度(μg/L)	海水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	13.1	14.0	13.1	13.3	14.3	14.6	13.7	ND	68.7
己二酸二乙酯	20.0	12.2	12.7	12.6	12.9	12.9	12.7	12.7	ND	63.3
壬二酸二甲酯	20.0	13.7	13.8	14.0	14.0	13.9	13.9	13.9	ND	69.4
己二酸二丙酯	20.0	13.1	13.4	13.6	13.7	14.3	13.5	13.6	ND	68.0
己二酸二异丁酯	20.0	16.7	16.7	16.7	16.6	16.7	16.8	16.7	ND	83.5
己二酸二丁酯	20.0	18.5	18.8	18.6	18.8	18.8	19.1	18.8	ND	93.8
癸二酸二丁酯	20.0	19.1	19.8	17.5	17.4	17.8	19.7	18.6	ND	92.8
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	22.2	22.1	20.9	21.7	24.2	22.8	22.3	ND	112
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	18.7	18.7	15.1	15.1	15.6	18.8	17.0	ND	85.0

己二酸二辛酯	20.0	21.2	21.4	18.7	18.7	19.1	21.6	20.1	ND	101
癸二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	19.1	19.2	16.8	16.9	17.0	19.5	18.1	ND	90.4
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	32.9	34.1	35.4	37.2	36.9	33.9	35.1	/	70.1
化合物 名称	加标 浓度 (μg/L)	生活污水加标测定结果（μg/L）						平均值 (μg/L)	样品 浓度 (μg/L)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	66.8	75.6	74.7	67.8	75.0	68.7	71.4	ND	71.4
己二酸二乙酯	100	71.5	79.0	78.9	71.3	78.4	71.6	75.1	ND	75.1
壬二酸二甲酯	100	72.5	77.4	76.6	75.2	77.0	75.1	75.6	ND	75.6
己二酸二丙酯	100	69.5	69.7	70.3	70.1	70.3	67.3	69.5	ND	69.5
己二酸二异丁酯	100	66.6	60.0	68.4	67.5	68.3	67.2	66.3	ND	66.3
己二酸二丁酯	100	72.2	63.3	63.9	73.7	63.6	74.7	68.6	ND	68.6
癸二酸二丁酯	100	64.4	65.5	66.2	65.0	65.4	64.6	65.2	ND	65.2
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	100	104	113	116	108	112	114	111	ND	111
己二酸二（2-乙基己基）酯	100	80.9	80.7	80.7	81.8	80.2	80.8	80.9	ND	80.9
己二酸二辛酯	100	69.2	72.6	72.4	69.9	71.5	68.7	70.7	ND	70.7
癸二酸二（2-乙基己基）酯	100	73.1	74.6	74.1	73.3	73.1	71.9	73.4	ND	73.4
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	40.8	33.8	33.4	40.6	33.2	39.1	36.8	/	73.6
化合物 名称	加标 浓度 (μg/L)	工业废水加标测定结果（μg/L）						平均值 (μg/L)	样品 浓度 (μg/L)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	257	244	250	251	240	242	247	ND	82.4
己二酸二乙酯	300	249	242	240	243	233	237	241	ND	80.2
壬二酸二甲酯	300	268	260	259	260	253	256	259	ND	86.4
己二酸二丙酯	300	240	230	226	230	221	226	229	ND	76.3
己二酸二异丁酯	300	217	214	204	209	201	207	209	ND	69.6
己二酸二丁酯	300	239	236	229	231	229	234	233	ND	77.7
癸二酸二丁酯	300	200	212	194	196	207	209	203	7.7	67.7
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	300	288	290	271	278	273	275	279	43.0	93.1
己二酸二（2-乙基己基）酯	300	256	275	237	241	251	262	254	37.3	84.6
己二酸二辛酯	300	218	250	221	221	243	246	233	51.4	77.7
癸二酸二（2-乙基己基）酯	300	227	241	229	230	243	243	235.5	27.2	78.5
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	50.0	41.3	51.4	47.6	42.2	48.2	42.6	45.6	/	91.1

附表 4-4-4 固相萃取法加标测试数据表

验证单位：深圳市环境科学研究院

测试日期：2023.1.6-2.9

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	地表水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	18.3	17.7	18.9	18.0	18.8	18.0	18.3	ND	91.4
己二酸二乙酯	20.0	20.9	19.2	19.8	19.0	19.6	18.9	19.6	ND	97.8
壬二酸二甲酯	20.0	19.5	19.0	19.3	20.8	20.0	18.9	19.6	ND	97.9
己二酸二丙酯	20.0	19.6	18.3	18.7	19.6	19.8	18.3	19.0	ND	95.2
己二酸二异丁酯	20.0	19.2	17.9	18.3	18.5	18.3	17.8	18.3	ND	91.7
己二酸二丁酯	20.0	18.4	17.9	17.4	18.6	18.6	18.0	18.2	ND	90.8
癸二酸二丁酯	20.0	14.6	14.6	14.7	15.3	15.6	15.5	15.0	ND	75.2
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	19.5	18.2	20.2	17.5	18.5	18.1	18.7	ND	93.4
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	18.5	18.7	18.1	18.3	18.4	17.9	18.3	ND	91.7
己二酸二辛酯	20.0	19.4	17.6	18.8	18.5	19.1	19.0	18.7	ND	93.7
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	18.8	16.6	17.4	18.8	18.2	18.7	18.1	ND	90.3
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	50.4	43.5	46.7	49.4	48.5	46.8	47.5	/	95.1
化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	地下水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	109	93.2	103	104	95.3	99.5	101	ND	101
己二酸二乙酯	100	111	94.0	108	110	98.8	108	105	ND	105
壬二酸二甲酯	100	112	96.2	113	113	98.2	113	108	ND	108
己二酸二丙酯	100	112	96.9	112	114	97.7	112	107	ND	107
己二酸二异丁酯	100	107	93.6	109	113	94.4	109	104	ND	104
己二酸二丁酯	100	104	91.4	105	108	90.7	105	101	ND	101
癸二酸二丁酯	100	92.1	73.4	81.9	85.8	80.6	81.6	82.6	ND	82.6
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	106	88.9	103	104	99.5	101	100	ND	100
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	102	78.9	96.2	99.6	82.8	95.0	92.4	ND	92.4
己二酸二辛酯	100	93.2	75.5	90.5	95.9	78.0	90.8	87.3	ND	87.3
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	88.1	73.3	88.2	95.0	71.2	91.8	84.6	ND	84.6
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	54.3	48.7	59.1	57.5	45.3	59.6	54.1	/	108
化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	海水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	18.5	17.3	18.5	18.8	18.0	18.3	18.2	ND	91.2

己二酸二乙酯	20.0	19.6	18.9	18.5	19.3	18.7	18.6	18.9	ND	94.6
壬二酸二甲酯	20.0	20.0	19.1	18.9	20.5	18.8	19.3	19.4	ND	97.2
己二酸二丙酯	20.0	19.7	18.9	18.5	20.2	18.2	18.8	19.0	ND	95.2
己二酸二异丁酯	20.0	18.5	17.9	17.4	18.6	17.1	18.2	17.9	ND	89.7
己二酸二丁酯	20.0	18.7	18.2	17.7	19.0	17.5	18.2	18.2	ND	91.0
癸二酸二丁酯	20.0	15.6	14.3	15.8	15.1	15.7	14.5	15.2	ND	76.0
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	19.3	16.5	17.8	17.7	17.3	17.2	17.6	ND	88.2
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	18.7	18.1	18.3	18.1	18.0	18.5	18.3	ND	91.4
己二酸二辛酯	20.0	19.3	17.7	18.5	18.9	18.9	18.5	18.6	ND	93.2
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	18.2	18.7	18.1	18.8	18.9	19.5	18.7	ND	93.5
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	47.8	49.0	44.3	49.0	44.5	47.1	46.9	/	93.9
化合物名称	加标浓度(μg/L)	生活污水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	83.3	88.9	85.9	96.5	94.1	96.3	90.8	ND	90.8
己二酸二乙酯	100	88.9	96.5	93.0	101.3	97.1	97.9	95.8	ND	95.8
壬二酸二甲酯	100	92.8	96.9	96.4	103.7	100.6	102.7	98.9	ND	98.9
己二酸二丙酯	100	93.6	97.7	98.3	105.2	101.7	102.4	99.8	ND	99.8
己二酸二异丁酯	100	92.1	99.5	93.5	101.5	100.7	101.4	98.1	ND	98.1
己二酸二丁酯	100	90.1	91.9	92.9	99.7	99.5	99.5	95.6	ND	95.6
癸二酸二丁酯	100	72.6	70.5	74.3	73.1	75.2	73.6	73.2	ND	73.2
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	78.6	88.2	82.4	91.9	88.4	87.3	86.1	ND	86.1
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	79.3	89.3	89.2	79.7	88.4	80.9	84.4	ND	84.4
己二酸二辛酯	100	78.0	89.8	89.3	74.9	84.2	78.7	82.5	ND	82.5
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	75.1	90.5	90.5	75.1	89.3	83.8	84.0	ND	84.0
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	48.3	51.0	48.6	48.6	55.3	53.0	50.8	/	102
化合物名称	加标浓度(μg/L)	工业废水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	278	267	252	272	265	257	265	ND	88.4
己二酸二乙酯	300	286	285	274	289	285	280	283	ND	94.3
壬二酸二甲酯	300	286	285	285	299	290	287	289	ND	96.2
己二酸二丙酯	300	289	284	286	296	291	284	288	ND	96.1
己二酸二异丁酯	300	268	265	273	287	273	273	273	ND	91.1
己二酸二丁酯	300	264	261	270	280	274	269	270	ND	89.9
癸二酸二丁酯	300	272	266	242	237	264	241	254	ND	84.6

己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	300	273	272	267	268	271	262	269	ND	89.6
己二酸二（2-乙基己基）酯	300	326	314	301	318	316	299	312	37.6	104
己二酸二辛酯	300	279	271	269	286	273	266	274	ND	91.3
癸二酸二（2-乙基己基）酯	300	318	301	301	328	304	297	308	41.3	103
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	38.2	37.9	40.9	43.4	39.7	40.7	40.1	/	80.2

附表 4-4-5 固相萃取法加标测试数据表

验证单位：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

测试日期：2023.4.28-29

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	地表水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	16.0	14.6	14.9	13.7	15.8	14.9	15.0	ND	74.9
己二酸二乙酯	20.0	15.1	14.9	15.4	14.6	14.6	15.2	15.0	ND	74.9
壬二酸二甲酯	20.0	16.1	15.2	15.8	16.3	15.5	15.7	15.8	ND	78.9
己二酸二丙酯	20.0	15.1	14.0	15.0	14.5	15.0	14.6	14.7	ND	73.6
己二酸二异丁酯	20.0	16.3	13.4	14.5	15.1	15.7	14.2	14.9	ND	74.4
己二酸二丁酯	20.0	16.7	13.8	15.0	15.8	16.3	14.6	15.4	ND	76.9
癸二酸二丁酯	20.0	15.4	16.0	14.3	14.3	15.1	14.8	15.0	ND	74.8
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	20.0	21.8	20.3	22.0	18.3	21.1	22.0	20.9	ND	105
己二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	15.1	14.0	16.8	15.0	15.6	15.0	15.3	ND	76.3
己二酸二辛酯	20.0	15.5	16.9	15.8	16.1	16.4	15.5	16.0	ND	80.2
癸二酸二（2-乙基己基）酯	20.0	14.3	13.3	14.9	15.2	14.9	14.1	14.5	ND	72.3
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	50.0	35.6	32.3	30.4	32.3	33.8	30.4	32.5	/	64.9
化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	地下水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	69.2	66.4	68.6	66.0	70.2	75.6	69.3	ND	69.3
己二酸二乙酯	100	70.6	77.3	75.8	68.8	63.5	76.9	72.1	ND	72.1
壬二酸二甲酯	100	90.2	82.0	88.2	86.9	81.7	79.1	84.7	ND	84.7
己二酸二丙酯	100	76.3	63.7	83.2	78.1	64.2	75.0	73.4	ND	73.4
己二酸二异丁酯	100	79.8	75.1	77.4	78.7	74.4	68.6	75.7	ND	75.7
己二酸二丁酯	100	88.1	80.9	86.7	85.7	78.7	81.0	83.5	ND	83.5
癸二酸二丁酯	100	72.4	81.0	76.9	83.8	71.9	75.5	76.9	ND	76.9
己二酸二（2-丁	100	94.0	87.7	91.4	93.5	97.0	94.5	93.0	ND	93.0

氧基乙基)酯										
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	76.3	87.6	85.4	79.8	74.4	84.4	81.3	ND	81.3
己二酸二辛酯	100	83.3	76.5	86.5	79.7	83.0	77.2	81.0	ND	81.0
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	89.9	71.2	83.2	92.2	80.6	82.0	83.2	ND	83.2
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	37.2	36.4	34.4	36.0	35.5	36.6	36.0	/	72.1
化合物名称	加标浓度(μg/L)	海水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	14.5	15.7	14.6	14.6	15.8	14.8	15.0	ND	75.1
己二酸二乙酯	20.0	13.4	15.0	15.5	14.4	14.6	15.1	14.7	ND	73.4
壬二酸二甲酯	20.0	14.8	15.7	15.8	15.7	15.7	15.5	15.5	ND	77.7
己二酸二丙酯	20.0	13.3	15.4	14.9	14.0	15.0	14.9	14.6	ND	72.9
己二酸二异丁酯	20.0	14.9	16.1	14.5	15.2	15.6	14.3	15.1	ND	75.5
己二酸二丁酯	20.0	14.2	16.8	15.1	14.9	16.7	15.0	15.4	ND	77.2
癸二酸二丁酯	20.0	13.7	15.5	13.6	13.9	15.2	13.8	14.3	ND	71.4
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	19.7	21.4	20.8	18.5	22.0	19.6	20.3	ND	102
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	14.4	16.3	16.0	14.6	15.5	15.0	15.3	ND	76.5
己二酸二辛酯	20.0	16.3	16.0	15.9	15.5	15.6	16.3	15.9	ND	79.7
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	14.9	13.1	15.9	15.8	13.5	14.8	14.7	ND	73.3
邻苯二甲酸二丁酯-d ₄ (SS)	50.0	33.1	39.4	35.5	33.0	39.6	35.6	36.0	/	72.1
化合物名称	加标浓度(μg/L)	生活污水加标测定结果(μg/L)						平均值(μg/L)	样品浓度(μg/L)	加标回收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	61.7	66.8	72.7	64.2	67.6	80.4	68.9	ND	68.9
己二酸二乙酯	100	75.6	68.6	70.1	75.6	67.0	74.5	71.9	ND	71.9
壬二酸二甲酯	100	91.0	83.0	79.0	90.2	82.8	80.5	84.4	ND	84.4
己二酸二丙酯	100	75.6	66.1	76.8	76.7	75.7	74.4	74.2	ND	74.2
己二酸二异丁酯	100	79.0	69.7	77.3	77.3	66.0	75.6	74.2	ND	74.1
己二酸二丁酯	100	86.5	83.0	74.9	86.3	81.5	83.4	82.6	ND	82.6
癸二酸二丁酯	100	84.5	78.1	79.3	69.4	72.4	76.2	76.7	ND	76.7
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	94.4	98.2	94.5	103.0	94.8	96.9	97.0	ND	97.0
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	76.9	78.0	70.9	68.0	76.3	71.5	73.6	ND	73.6
己二酸二辛酯	100	85.7	89.2	79.6	81.0	77.9	76.2	81.6	ND	81.6
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	82.8	80.6	74.9	79.3	85.2	80.1	80.5	ND	80.5
邻苯二甲酸二丁酯-	50.0	32.7	32.1	30.4	32.6	31.9	32.6	32.1	/	64.1

$d_4(SS)$										
化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	工业废水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	214	215	228	220	224	213	219	ND	73.0
己二酸二乙酯	300	220	215	223	220	232	212	220	ND	73.5
壬二酸二甲酯	300	204	205	209	205	220	212	209	ND	69.8
己二酸二丙酯	300	224	227	219	228	226	230	225	ND	75.2
己二酸二异丁酯	300	221	223	221	227	240	239	229	ND	76.2
己二酸二丁酯	300	220	215	207	220	217	223	217	ND	72.3
癸二酸二丁酯	300	204	228	214	219	214	210	215	ND	71.6
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	300	260	242	259	257	258	245	253	ND	84.4
己二酸二(2-乙基己基)酯	300	296	299	313	313	302	293	303	33.8	101
己二酸二辛酯	300	238	241	238	241	233	226	236	ND	78.7
癸二酸二(2-乙基己基)酯	300	320	313	309	326	300	302	312	35.8	104
邻苯二甲酸二丁酯- $d_4(SS)$	50.0	32.9	33.1	32.4	33.3	33.5	34.4	33.3	/	66.5

附表 4-4-6 液液萃取法加标测试数据表

验证单位：天津市实朴检测技术服务有限公司

测试日期：2023.1.14-1.15

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	地表水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	15.8	17.3	16.7	16.1	16.1	17.9	16.6	ND	83.1
己二酸二乙酯	20.0	16.5	18.1	17.4	17.2	17.2	18.7	17.5	ND	87.4
壬二酸二甲酯	20.0	16.1	17.4	16.7	16.5	16.7	18.0	16.9	ND	84.3
己二酸二丙酯	20.0	17.1	18.6	18.0	17.5	17.7	18.8	17.9	ND	89.7
己二酸二异丁酯	20.0	17.6	19.4	18.9	18.3	18.6	19.8	18.7	ND	93.7
己二酸二丁酯	20.0	16.6	18.2	17.8	17.4	17.7	19.0	17.8	ND	88.8
癸二酸二丁酯	20.0	14.4	16.2	16.2	16.3	16.5	18.4	16.3	ND	81.5
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	16.0	17.9	17.0	17.9	18.9	21.0	18.1	ND	90.4
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	15.9	18.4	18.3	18.2	16.5	17.0	17.4	ND	86.8
己二酸二辛酯	20.0	12.7	14.5	14.6	15.3	15.8	16.2	14.8	ND	74.1
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	12.2	12.5	13.1	14.7	14.9	15.4	13.8	ND	68.9
邻苯二甲酸二丁酯- $d_4(SS)$	10.0	8.7	9.8	9.6	8.7	8.9	9.6	9.2	/	92.0
化合物	加标	地下水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值	样品	加标

名称	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	1	2	3	4	5	6	($\mu\text{g/L}$)	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
己二酸二甲酯	100	77.6	77.7	76.9	79.6	73.5	75.4	76.8	ND	76.8
己二酸二乙酯	100	79.8	82.0	81.1	83.2	80.3	82.0	81.4	ND	81.4
壬二酸二甲酯	100	82.9	84.2	84.2	86.5	83.5	84.3	84.2	ND	84.2
己二酸二丙酯	100	81.5	83.7	82.8	85.9	82.9	85.2	83.6	ND	83.6
己二酸二异丁酯	100	77.6	81.8	80.6	82.4	80.1	83.8	81.0	ND	81.0
己二酸二丁酯	100	82.9	86.5	85.8	86.9	84.7	87.1	85.6	ND	85.6
癸二酸二丁酯	100	90.3	95.6	94.1	95.3	90.5	93.3	93.2	ND	93.2
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	88.2	89.4	92.1	92.3	86.3	92.9	90.2	ND	90.2
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	85.9	90.7	82.7	81.6	86.5	79.4	84.5	ND	84.5
己二酸二辛酯	100	80.5	86.2	73.7	74.9	77.3	76.0	78.1	ND	78.1
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	88.1	83.3	77.3	76.5	83.4	79.1	81.3	ND	81.3
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10.0	8.3	8.8	8.7	8.7	8.5	8.8	8.6	/	86.0
化合物 名称	加标 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	海水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	20.0	16.5	17.1	16.4	17.4	16.7	17.3	16.9	ND	84.3
己二酸二乙酯	20.0	17.3	18.1	17.1	18.4	18.1	18.8	18.0	ND	89.8
壬二酸二甲酯	20.0	16.8	17.3	16.7	18.1	17.3	17.9	17.3	ND	86.6
己二酸二丙酯	20.0	17.9	18.7	17.6	19.0	18.6	19.1	18.5	ND	92.3
己二酸二异丁酯	20.0	18.7	19.4	18.6	19.9	19.6	20.2	19.4	ND	96.9
己二酸二丁酯	20.0	17.8	18.4	17.6	19.0	18.6	19.3	18.4	ND	92.2
癸二酸二丁酯	20.0	15.9	16.7	15.7	17.7	17.9	18.4	17.0	ND	85.1
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	20.0	16.9	17.7	17.0	19.0	18.4	17.7	17.8	ND	88.8
己二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	17.6	18.4	17.5	16.2	17.3	18.0	17.5	ND	87.4
己二酸二辛酯	20.0	15.0	15.4	15.3	16.0	16.4	17.0	15.8	ND	79.0
癸二酸二(2-乙基己基)酯	20.0	13.8	13.6	14.3	16.0	16.6	16.8	15.2	ND	75.8
邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (SS)	10.0	9.2	9.7	9.2	9.6	9.5	9.9	9.5	/	95.0
化合物 名称	加标 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	生活污水加标测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	样品 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标 回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	100	78.8	75.7	77.0	79.7	81.3	78.6	78.5	ND	78.5
己二酸二乙酯	100	82.8	82.7	81.1	84.4	84.3	83.1	83.0	ND	83.0
壬二酸二甲酯	100	84.4	85.1	83.8	87.8	88.3	86.6	86.0	ND	86.0
己二酸二丙酯	100	84.3	84.6	83.3	87.7	87.7	86.1	85.6	ND	85.6
己二酸二异丁酯	100	83.6	82.7	82.6	86.1	85.7	85.1	84.3	ND	84.3

己二酸二丁酯	100	85.7	86.4	86.1	90.6	90.9	89.9	88.2	ND	88.2
癸二酸二丁酯	100	92.6	95.5	97.3	101	101	100	97.9	ND	97.9
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	100	86.8	90.1	84.1	91.1	92.7	98.8	90.6	ND	90.6
己二酸二(2-乙基己基)酯	100	87.4	85.1	82.3	80.4	78.7	79.6	82.2	ND	82.2
己二酸二辛酯	100	76.3	78.3	78.2	75.3	71.9	74.6	75.8	ND	75.8
癸二酸二(2-乙基己基)酯	100	86.1	83.1	70.2	85.7	81.1	81.4	81.2	ND	81.2
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	10.0	8.7	9.0	8.8	9.4	9.4	9.3	9.1	/	91.0
化合物名称	加标浓度 (μg/L)	工业废水加标测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	样品浓度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
己二酸二甲酯	300	203	215	223	202	224	206	212	ND	70.7
己二酸二乙酯	300	198	206	220	206	228	205	211	ND	70.2
壬二酸二甲酯	300	219	220	230	220	236	216	224	ND	74.5
己二酸二丙酯	300	203	209	219	207	221	203	210	ND	70.1
己二酸二异丁酯	300	207	204	221	214	211	207	211	ND	70.2
己二酸二丁酯	300	203	214	225	215	231	206	215	ND	71.8
癸二酸二丁酯	300	244	249	264	255	273	244	255	ND	84.9
己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	300	198	209	208	207	232	225	213	ND	71.1
己二酸二(2-乙基己基)酯	300	195	191	221	198	217	200	204	31.5	67.9
己二酸二辛酯	300	221	210	228	226	245	210	223	ND	74.4
癸二酸二(2-乙基己基)酯	300	279	300	244	251	264	251	265	32.6	88.3
邻苯二甲酸二丁酯- d ₄ (SS)	10.0	9.6	8.7	9.4	9.8	9.6	9.5	9.4	/	94.0

1.5 其他需要说明的问题

测试中的无异常或意外情况。

对方法适用性、分析步骤、干扰消除等方面无意见和建议。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

6家实验室对加标浓度分别为1.0、2.0、5.0和10.0 μg/L的空白水样按照《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》(标准草案)中样品分析的全部步骤进行处理和测定,计算 $n=7$ 次平行测定的标准偏差,当自由度为6,置信度为99%时, t 值为3.143,按HJ 168-2020中检出限的验证要求,6家实验室对方法检出限和测定下限进行了验证,方法检出限和测定下限的汇总情况见附表5-1~5-2。结果满足50%的被分析物样品浓度在3~5倍计算出的方法检出限的范围内,至少90%的被分析物样品浓度在1~10

倍计算出的方法检出限范围内的要求。其中，实验室编号 1 为浙江省生态环境监测中心、编号 2 为四川省生态环境监测总站、编号 3 为江苏省南京环境监测中心、编号 4 为深圳市环境科学研究院、编号 5 为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、编号 6 为天津实朴检测技术服务有限公司。

附表 5-1 液液萃取法检出限测试数据汇总表

单位：μg/L

化合物名称	实验室编号												汇总结果	
	1		2		3		4		5		6			
	检出限	测定 下限	检出限	测定 下限	检出限	测定 下限	检出限	测定 下限	检出限	测定 下限	检出限	测定 下限	检出限	测定 下限
己二酸二甲酯	0.5	2.0	1.5	6.0	2.9	11.6	0.23	0.92	1.12	4.88	1.8	7.2	3	12
己二酸二乙酯	0.6	2.4	2.2	8.8	3.6	14.4	0.17	0.68	1.06	4.24	2.1	8.4	4	16
壬二酸二甲酯	0.8	3.2	1.8	7.2	2.7	10.8	0.19	0.76	1.17	4.68	2.0	8.0	3	12
己二酸二丙酯	0.5	2.0	1.5	6.0	2.6	10.4	0.20	0.80	1.01	4.04	1.8	7.2	3	12
己二酸二异丁酯	0.5	2.0	2.3	9.2	1.9	7.6	0.18	0.72	1.17	4.68	1.9	7.6	3	12
己二酸二丁酯	0.7	2.8	1.7	6.8	2.1	8.4	0.19	0.76	1.13	4.52	2.1	8.4	3	12
癸二酸二丁酯	0.8	3.2	2.1	8.4	1.6	6.4	0.16	0.64	1.26	5.04	2.1	8.4	3	12
己二酸二（2-丁氧基乙基）酯	1.4	5.6	2.0	8.0	1.3	5.2	0.17	0.68	1.34	5.36	2.8	11.2	3	12
己二酸二（2-乙基己基）酯	0.8	3.2	1.6	6.4	1.8	7.2	0.19	0.76	1.07	4.28	2.5	10	3	12
己二酸二辛酯	0.7	2.8	2.5	10.0	1.5	6.0	0.20	0.80	1.07	4.28	2.9	11.6	3	12
癸二酸二（2-乙基己基）酯	0.5	2.0	1.9	7.6	1.6	6.4	0.21	0.84	1.03	4.12	3.2	12.8	4	16

附表 5-2 固相萃取法检出限测试数据汇总表

单位：μg/L

化合物名称	实验室编号												汇总结果	
	1		2		3		4		5		6			
	检出限	测定 下限	检出限	测定 下限	检出限	测定 下限	检出限	测定 下限	检出限	测定 下限	检出限	测定 下限	检出限	测定 下限
己二酸二甲酯	0.5	2.0	1.6	6.4	1.4	5.6	0.92	3.68	1.07	4.28	2.1	8.4	3	12
己二酸二乙酯	0.7	2.8	1.7	6.8	2.0	8	0.70	2.80	1.17	4.68	2.1	8.4	3	12
壬二酸二甲酯	1.3	5.2	2.2	8.8	1.7	6.8	0.76	3.04	1.56	6.24	2.1	8.4	3	12
己二酸二丙酯	0.8	3.2	3.0	12	2.3	9.2	0.78	3.12	1.23	4.92	2.0	8.0	3	12
己二酸二异丁酯	0.8	3.2	3.6	14	2.1	8.4	0.71	2.84	1.25	5.00	2.4	9.6	4	16
己二酸二丁酯	1.1	4.4	3.9	16	2.5	10	0.77	3.08	1.57	6.28	1.9	7.6	4	16
癸二酸二丁酯	0.8	3.2	3.3	13	2.3	9.2	0.63	2.52	1.62	6.48	1.7	6.8	4	16
己二酸二（2-丁氧 基乙基）酯	1.5	6.0	2.2	8.8	2.2	8.8	0.69	2.76	1.39	5.56	2.3	9.2	3	12
己二酸二（2-乙基	0.8	2.8	1.1	4.4	2.2	8.8	0.75	3.00	1.07	4.28	2.0	8.0	3	12

化合物名称	实验室编号												汇总结果	
	1		2		3		4		5		6			
	检出限	测定 下限	检出限	测定 下限	检出限	测定 下限	检出限	测定 下限	检出限	测定 下限	检出限	测定 下限	检出限	测定 下限
己基)酯														
己二酸二辛酯	1.4	5.6	1.1	4.4	1.7	6.8	0.82	3.28	1.56	6.24	2.3	9.2	3	12
癸二酸二(2-乙基 己基)酯	1.5	6.0	2.2	8.8	1.9	7.6	0.85	3.40	1.09	4.36	2.2	8.8	3	12

结论：6家实验室按照《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》（标准草案）中样品分析的全部步骤进行处理和测定，按 HJ 168-2020 中检出限的计算公式得出方法检出限和测定下限。该标准的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。所有加标样品测定平均值与 MDL 比值均在 3~5 之间。

当取样量为 200 mL，定容体积为 1.0 mL 时，液液萃取方法检出限为 3 µg/L~4 µg/L，测定下限为 12 µg/L~16 µg/L；固相萃取方法检出限为 3 µg/L~4 µg/L，测定下限为 12 µg/L~16 µg/L。

2.2 方法精密度汇总

6 家实验室对加标浓度分别为 20 µg/L、100 µg/L、300 µg/L 和 400 µg/L 的空白样品和实际样品液液萃取和固相萃取精密度统计分析，结果见附表 6-1 和表 6-2。

附表 6-1 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 (µg/L)	测量均值 (µg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
1	己二酸二甲酯	空白样品	20	17	4.8~12	11	3.3	6.1
			100	81	2.2~10	12	12.8	29.9
			400	340	2.4~7.5	14	52.7	146
		地表水	20	17	2.5~7.3	15	2.4	5.6
		地下水	100	87	2.7~16	12	16.6	33.6
		海水	20	17	2.3~8.4	14	2.7	6.4
		生活污水	100	87	1.6~5.5	18	11.1	43.9
		工业废水	300	219	2.5~9.9	10	39.4	58.3
2	己二酸二乙酯	空白样品	20	18	3.7~8.8	8.0	3.0	4.9
			100	84	4.0~11	11	15.4	28.7
			400	348	1.4~6.8	13	48.4	134
		地表水	20	17	1.2~7.5	16	2.5	6.0
		地下水	100	90	2.3~16	15	15.8	40.8
		海水	20	18	4.2~7.4	13	3.1	7.1
		生活污水	100	89	1.4~5.7	18	11.6	46.7
		工业废水	300	228	3.5~10	11	44.2	71.3
3	壬二酸二甲酯	空白样品	20	18	4.2~11	6.4	3.2	4.3
			100	86	2.8~9.7	11	15.2	29.7
			400	374	1.4~6.5	15	47.9	161
		地表水	20	18	1.6~12	12	3.1	6.6
		地下水	100	85	1.2~9.2	14	11.7	35.9
		海水	20	18	0.7~9.6	15	3.0	8.0
		生活污水	100	89	1.5~5.9	18	11.1	45.2
		工业废水	300	235	3.2~11	12	42.7	88.7
4	己二酸二丙酯	空白样品	20	18	3.4~9.7	7.3	3.0	4.5
			100	87	2.1~8.9	15	13.2	37.2
		空白样品	400	367	1.6~7.0	13	48.9	139
		地表水	20	17	1.1~8.7	13	2.7	6.5
		地下水	100	88	3.7~15	14	17.9	38.3

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 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
4	己二酸二丙酯	海水	20	17	1.2~8.5	14	2.8	7.2
		生活污水	100	85	1.4~11	17	11.8	41.4
		工业废水	300	240	1.7~11	12	42.0	90.1
5	己二酸二异丁酯	空白样品	20	19	2.2~9.2	6.6	3.1	4.5
			100	88	4.0~9.6	13	14.9	35.4
			400	357	2.0~17	12	81.8	138
		地表水	20	18	2.2~9.6	15	3.4	8.0
		地下水	100	86	2.0~8.7	16	13.4	38.1
		海水	20	18	4.4~9.5	12	3.6	6.9
		生活污水	100	89	1.7~4.3	16	8.5	39.4
		工业废水	300	246	3.0~9.0	14	41.9	101
6	己二酸二丁酯	空白样品	20	18	2.3~7.2	8.8	2.7	5.1
			100	92	4.1~11	8.7	16.7	27.0
			400	355	1.3~6.3	12	47.5	123
		地表水	20	18	1.4~14	12	3.6	6.7
		地下水	100	86	1.6~8.0	17	12.4	38.2
		海水	20	18	1.3~12	14	3.3	7.6
		生活污水	100	91	1.7~7.0	18	10.0	46.4
		工业废水	300	251	3.0~8.8	12	39.8	94.2
7	癸二酸二丁酯	空白样品	20	18	3.5~5.7	15	1.8	7.7
		空白样品	100	95	3.9~8.5	10	14.3	29.7
		空白样品	400	366	2.7~11	17	63.3	183
		地表水	20	16	3.8~15	14	3.4	5.7
		地下水	100	94	2.3~5.7	13	9.9	35.3
		海水	20	18	3.8~9.2	16	2.9	7.4
		生活污水	100	97	1.0~4.6	13	9.9	35.5
		工业废水	300	259	2.5~8.3	14	44.1	107
8	己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	空白样品	20	18	2.7~8.9	14	2.5	7.2
			100	88	3.5~9.1	11	12.2	29.9
			400	364	2.9~7.2	11	51.4	126
		地表水	20	17	1.1~12	12	3.2	6.4
		地下水	100	92	1.7~5.0	11	10.2	30.9
		海水	20	18	4.4~7.4	17	2.9	8.9
		生活污水	100	96	1.8~6.5	14	13.1	38.3
		工业废水	300	244	3.3~8.5	10	39.7	79.9

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 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
9	己二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	20	19	1.6~6.2	15	2.1	8.2
			100	93	2.7~4.6	14	9.2	37.3
			400	375	2.4~6.5	15	60.4	162
		地表水	20	17	1.8~13	15	3.5	7.7
		地下水	100	94	0.4~6.6	14	10.2	36.8
		海水	20	18	1.7~12	15	3.1	8.2
		生活污水	100	96	0.5~11	12	15.2	35.3
		工业废水	300	276	3.0~5.4	14	31.2	113
10	己二酸二辛酯	空白样品	20	19	2.0~4.5	13	1.9	7.1
			100	92	4.6~7.7	17	13.6	44.5
			400	370	1.8~8.4	13	63.4	151
		地表水	20	17	1.8~9.8	14	2.7	5.1
		地下水	100	91	3.9~6.4	12	11.5	33.0
		海水	20	18	2.4~8.9	15	2.7	8.0
		生活污水	100	95	1.3~6.1	12	9.9	34.2
		工业废水	300	241	2.0~8.0	8.2	33.7	63.3
11	癸二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	20	19	2.3~4.2	11	2.2	6.3
			100	97	3.6~11	10	17.0	30.4
			400	350	1.3~8.3	14	49.0	141
		地表水	20	17	1.3~8.6	16	2.4	6.4
		地下水	100	92	3.1~12	10	15.8	29.4
		海水	20	18	1.7~7.2	12	2.6	6.7
		生活污水	100	98	2.5~5.7	10	11.4	29.3
		工业废水	300	280	2.0~6.7	11	37.8	94.4

附表 6-2 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 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
1	己二酸二甲酯	空白水样	20	18	1.8~3.2	18	1.5	7.9
			100	88	2.5~5.4	17	10.1	42.4
			400	340	3.7~6.2	17	57.8	168
		地表水	20	18	2.5~6.7	18	2.4	9.2
		地下水	100	82	4.2~6.0	15	12.1	35.5
		海水	20	18	2.9~5.2	17	2.1	8.7

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 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
1	己二酸二甲酯	生活污水	100	84	1.8~6.2	16	12.2	38.9
		工业废水	300	241	2.6~5.4	10	26.7	74.2
2	己二酸二乙酯	空白水样	20	18	1.9~7.0	17	2.2	7.9
			100	90	2.1~6.2	17	12.3	45.4
			400	348	3.2~7.1	13	57.0	140
		地表水	20	18	3.8~7.3	15	2.6	7.7
		地下水	100	86	2.2~6.6	14	12.8	36.1
		海水	20	17	2.1~5.3	18	2.1	9.0
		生活污水	100	88	2.2~5.4	15	9.8	38.9
		工业废水	300	240	1.9~5.4	12	25.7	80.9
3	壬二酸二甲酯	空白水样	20	19	1.2~4.0	17	1.5	8.4
			100	94	2.7~4.2	9.4	11.0	26.8
			400	361	1.2~5.9	19	54.2	194
		地表水	20	18	3.1~7.3	12	2.6	6.6
		地下水	100	87	1.9~7.5	16	12.0	39.6
		海水	20	18	0.9~5.9	15	1.9	7.8
		生活污水	100	90	2.4~4.7	12	10.1	30.8
		工业废水	300	247	1.9~7.3	12	27.1	89.6
4	己二酸二丙酯	空白水样	20	18	1.5~4.1	18	1.5	7.6
			100	88	2.0~4.6	17	11.1	42.5
			400	358	2.6~5.1	18	52.3	190
		地表水	20	18	3.7~8.3	11	2.5	6.0
		地下水	100	84	1.4~11	17	14.8	41.8
		海水	20	18	3.0~6.2	17	2.1	8.4
		生活污水	100	84	1.7~7.0	16	10.5	39.2
		工业废水	300	243	1.7~4.8	13	22.3	93.7
5	己二酸二异丁酯	空白水样	20	18	1.6~6.1	16	2.1	8.3
			100	84	2.2~6.0	16	11.6	39.6
			400	349	3.4~7.1	18	58.1	185
		地表水	20	18	2.4~9.4	10	2.6	5.6
		地下水	100	86	0.7~8.0	15	13.3	37.6
		海水	20	18	0.4~6.9	10	2.2	5.1
		生活污水	100	84	2.5~4.8	17	9.8	41.7
		工业废水	300	239	2.5~6.1	14	26.6	96.5

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 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
6	己二酸二丁酯	空白水样	20	18	2.0~8.5	15	2.2	8.0
			100	88	2.6~5.8	13	11.2	33.2
			400	346	1.9~5.3	18	42.5	182
		地表水	20	18	2.2~4.5	10	2.1	5.4
		地下水	100	85	2.1~7.6	17	11.2	40.7
		海水	20	18	1.1~9.0	9.2	2.6	5.2
		生活污水	100	86	2.5~8.1	15	11.3	37.9
		工业废水	300	242	1.8~5.9	13	28.2	90.6
7	癸二酸二丁酯	空白水样	20	17	2.3~8.5	10	2.5	5.2
			100	83	1.3~6.9	14	14.2	35.2
			400	349	1.8~3.9	16	48.9	163
		地表水	20	16	3.2~9.7	10	3.4	5.5
		地下水	100	82	4.6~7.5	13.1	12.9	32.4
		海水	20	17	4.3~8.0	14	3.0	7.3
		生活污水	100	86	1.1~3.5	19	8.9	47.4
		工业废水	300	241	3.5~6.1	14	32.3	101
8	己二酸二(2- 丁氧基乙基) 酯	空白水样	20	19	2.9~11	18	3.1	8.6
			100	92	4.6~8.3	16	15.0	42.5
			400	362	2.9~9.8	16	64.7	171
		地表水	20	19	4.0~6.9	14	3.4	7.7
		地下水	100	93	2.4~6.1	8.9	11.2	25.3
		海水	20	19	4.5~5.4	15	2.7	8.0
		生活污水	100	96	1.6~5.6	9.4	10.8	27.2
		工业废水	300	245	1.6~9.3	11	34.4	79.7
9	己二酸二(2- 乙基己基)酯	空白水样	20	16	2.1~8.7	14	2.6	5.7
			100	81	0.4~5.6	9.2	11.7	23.5
			400	348	2.2~4.4	9.3	51.8	102
		地表水	20	17	1.6~13	7.6	3.4	4.7
		地下水	100	85	3.7~11	9.7	16.4	27.4
		海水	20	17	1.5~12	7.0	3.1	4.4
		生活污水	100	85	0.7~5.9	11	10.9	28.8
		工业废水	300	264	3.4~5.8	17	36.3	126
10	己二酸二辛酯	空白水样	20	16	2.8~7.6	17	2.4	7.5
			100	79	0.7~7.0	8.2	12.2	21.4

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 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
			400	341	1.6~6.3	13	48.1	132
		地表水	20	17	3.4~8.9	14	3.0	7.2
		地下水	100	80	4.8~9.7	10.3	15.0	26.8
		海水	20	17	2.7~7.1	10	2.1	5.2
		生活污水	100	80	2.4~7.6	9.4	10.8	23.5
		工业废水	300	236	2.7~7.9	8.3	33.8	62.9
11	癸二酸二(2-乙基己基)酯	空白水样	20	16	4.1~6.8	18	2.4	7.7
			100	81	1.2~4.7	8.2	8.9	20.2
			400	333	1.6~5.8	14	36.1	137
		地表水	20	17	5.0~14	16	4.3	8.6
		地下水	100	83	5.2~12	9.8	19.7	28.9
		海水	20	17	2.8~7.3	15	3.1	7.7
		生活污水	100	86	1.3~8.8	13	12.8	33.8
		工业废水	300	263	3.1~5.2	15	36.5	115

结论:

6家实验室对空白加标浓度分别为20 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行了6次平行测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为1.6%~12%、2.1%~11%、1.3%~17%；实验室间相对标准偏差分别为6.4%~16%、8.7%~17%、12%~17%；重复性限(r)分别为1.8 $\mu\text{g/L}$ ~3.3 $\mu\text{g/L}$ 、9.2 $\mu\text{g/L}$ ~17.0 $\mu\text{g/L}$ 、47.5 $\mu\text{g/L}$ ~81.8 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限(R)分别为4.3 $\mu\text{g/L}$ ~8.2 $\mu\text{g/L}$ 、27.0 $\mu\text{g/L}$ ~44.5 $\mu\text{g/L}$ 、123 $\mu\text{g/L}$ ~183 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室对地表水、海水、地下水、生活污水和工业废水等实际样品中加标浓度分别为20 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和300 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行了6次平行测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为0.7%~15%、0.4%~16%、1.7%~11%；实验室间相对标准偏差分别为12%~17%、9.9%~19%、8.2%~15%；重复性限(r)分别为2.4 $\mu\text{g/L}$ ~3.6 $\mu\text{g/L}$ 、8.5 $\mu\text{g/L}$ ~17.9 $\mu\text{g/L}$ 、31.2 $\mu\text{g/L}$ ~44.2 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限(R)分别为5.1 $\mu\text{g/L}$ ~8.9 $\mu\text{g/L}$ 、29.3 $\mu\text{g/L}$ ~46.7 $\mu\text{g/L}$ 、58.3 $\mu\text{g/L}$ ~113 $\mu\text{g/L}$ 。

(2) 固相萃取法:

6家实验室对空白加标浓度分别为20 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行了6次平行测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为1.2%~11%、0.4%~8.3%、1.2%~9.8%；实验室间相对标准偏差分别为9.8%~19%、8.2%~18%、9.3%~17%；重复性限(r)分别为1.5 $\mu\text{g/L}$ ~3.1 $\mu\text{g/L}$ 、8.9 $\mu\text{g/L}$ ~15.0 $\mu\text{g/L}$ 、36.1 $\mu\text{g/L}$ ~64.7 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限(R)分别为5.2 $\mu\text{g/L}$ ~8.6 $\mu\text{g/L}$ 、20.2 $\mu\text{g/L}$ ~45.4 $\mu\text{g/L}$ 、102 $\mu\text{g/L}$ ~194 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室对地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水等实际样品中加标浓度分别为20 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行了6次平行测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为0.4%~14%、0.7%~12%、1.6%~9.3%；实验室间相对标准偏差分别为

7.0%~19%、6.8%~21%、8.3%~17%；重复性限分别为 1.9 μg/L~4.3 μg/L、8.9 μg/L~19.7 μg/L、22.3 μg/L~36.5 μg/L；再现性限分别为 4.4 μg/L~9.2 μg/L、23.5 μg/L~50.7 μg/L、62.9 μg/L~126 μg/L。

2.3 方法正确度汇总

6 家实验室对加标浓度分别为 20.0 μg/L、100 μg/L、300 μg/L 和 400 μg/L 的空白样品和实际样品液液萃取和固相萃取正确度统计分析，结果见附表 7-1 和表 7-2。

附表 7-1 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 (mg/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	71.0~100	86.6	86.6±25.2
		空白样品	400	74.0~107	91.6	91.6±23.5

序号	化合物 名称	样品 类型	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		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
			100	75.8~104	88.1	88.1±23.3
			400	73.0~100.9	89.4	89.4±20.8
		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
			100	77.1~99.8	91.6	91.6±15.9
			400	76.5~103	88.8	88.8±20.6
		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±20.9
		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

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
8	己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	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
		地表水	20.0	64.4~102	86.0	86.0±25.1
		地下水	100	75.8~109	94.0	94.0±25.4
		海水	20.0	67.8~105	92.0	92.0±27.7
		生活污水	100	80.5~108	96.3	96.3±23.2
		工业废水	300	74.0~105	89.6	89.6±25.9
10	己二酸二辛酯	空白样品	20.0	76.5~112	93.4	93.4±24.7
			100	70.7~112	91.6	91.6±30.5
			400	77.5~109	92.5	92.5±24.8
		地表水	20.0	76.3~97.5	85.3	85.3±23.3
		地下水	100	76.6~102	91.4	91.4±22.3
		海水	20.0	70.6~108	88.9	88.9±27.0
		生活污水	100	81.6~112	94.9	94.9±23.5
		工业废水	300	72.1~87.8	80.4	80.4±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±21.2
			100	83.4~112	97.0	97.0±18.7
			400	75.0~103	87.7	87.7±23.8
		地表水	20.0	78.3~108	88.9	88.9±27.7
		地下水	100	78.1~99.8	92.0	92.0±18.3
		海水	20.0	79.5~107	91.6	91.6±22.4
		生活污水	100	83.6~112	98.0	98.0±19.6
		工业废水	300	78.7~104	91.0	91.0±20.9

附表 7-2 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 (mg/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±33.2
			100	68.7~104	88.3	88.3±29.5
			400	64.3~104	84.9	84.9±28.4
		地表水	20.0	67.3~110	88.0	88.0±31.9

序号	化合物 名称	样品 类型	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	己二酸二甲酯	地下水	100	69.3~101	81.8	81.8±24.1
		海水	20.0	68.7~106	88.2	88.2±30.2
		生活污水	100	68.9~100	84.4	84.4±26.6
		工业废水	300	70.7~91.0	80.3	80.3±16.7
2	己二酸二乙酯	空白样品	20.0	75.2~111	90.6	90.6±30.6
			100	69.6~107	90.0	90.0±31.4
			400	78.0~105	87.1	87.1±23.2
		地表水	20.0	74.9~107	90.0	90.0±26.4
		地下水	100	72.1~105	86.0	86.0±24.4
		海水	20.0	63.3~103	87.4	87.4±31.4
		生活污水	100	71.9~103	88.4	88.4±27.0
		工业废水	300	70.2~94.3	80.1	80.1±18.4
3	壬二酸二甲酯	空白样品	20.0	81.7~118	94.3	94.3±32.5
			100	82.9~106	94.1	94.1±17.7
			400	70.3~112	90.2	90.2±33.6
		地表水	20.0	78.9~105	91.6	91.6±21.9
		地下水	100	73.1~108	86.6	86.6±27.2
		海水	20.0	69.4~102	89.2	89.2±27.3
		生活污水	100	75.6~105	89.7	89.7±21.0
		工业废水	300	69.8~96.2	82.3	82.3±20.5
4	己二酸二丙酯	空白样品	20.0	81.0~114	92.8	92.8±32.8
			100	74.9~107	88.5	88.5±29.5
			400	73.0~111	89.5	89.5±32.9
		地表水	20.0	73.6~100	88.9	88.9±19.9
		地下水	100	68.3~107	84.1	84.1±28.3
		海水	20.0	68.0~105	88.4	88.4±29.2
		生活污水	100	69.5~100	83.8	83.8±27.2
		工业废水	300	70.1~96.1	81.0	81.0±21.8
5	己二酸二异丁酯	空白样品	20.0	78.4~112	91.6	91.6±28.7
			100	72.7~104	84.1	84.1±27.3
			400	70.0~107	87.1	87.1±31.7
		地表水	20.0	74.4~102	90.0	90.0±18.1
		地下水	100	74.5~104	85.7	85.7±25.4
		海水	20.0	75.5~98.0	88.9	88.9±16.9

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		生活污水	100	66.3~104	84.1	84.1±29.1
		工业废水	300	69.6~96.0	79.7	79.7±22.2
6	己二酸二丁酯	空白样品	20.0	70.5~108	90.2	90.2±27.5
			100	75.3~103	87.5	87.5±22.5
			400	71.4~107	86.5	86.5±31.7
		地表水	20.0	76.9~101	89.7	89.7±18.0
		地下水	100	65.2~101	84.8	84.8±28.1
		海水	20.0	77.2~103	90.7	90.7±16.7
		生活污水	100	68.6~105	86.3	86.3±26.0
		工业废水	300	71.8~96.9	80.7	80.7±20.7
7	癸二酸二丁酯	空白样品	20.0	75.8~98.5	84.9	84.9±16.6
			100	69.4~98.0	83.0	83.0±23.4
			400	74.0~104	87.2	87.2±27.9
		地表水	20.0	72.0~93.0	80.6	80.6±16.4
		地下水	100	65.8~94.6	82.1	82.1±21.5
		海水	20.0	71.4~102	83.4	83.4±24.1
		生活污水	100	65.2~104	86.4	86.4±33.4
		工业废水	300	67.7~98.9	80.3	80.3±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	90.8±34.3
			100	75.4~114	91.9	91.9±28.7
			400	75.8~110	90.6	90.6±28.6
		地表水	20.0	72.0~107	92.7	92.7±25.2
		地下水	100	80.7~104	92.8	92.8±16.5
		海水	20.0	72.0~112	93.0	93.0±27.0
		生活污水	100	86.1~111	96.1	96.1±18.1
		工业废水	300	71.1~93.1	81.8	81.8±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±21.8
			100	74.7~95.0	80.9	80.9±14.9
			400	74.0~97.0	87.0	87.0±16.1
		地表水	20.0	76.0~91.7	83.0	83.0±12.6
		地下水	100	74.8~96.0	84.6	84.6±16.4
		海水	20.0	76.5~91.4	84.4	84.4±11.9
		生活污水	100	73.6~103	84.8	84.8±19.3
		工业废水	300	67.9~104	87.9	87.9±29.1
10	己二酸二辛酯	空白样品	20.0	70.8~99.6	81.6	81.6±28.1

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
			100	72.4~89.3	79.0	79.0±13.0
		空白样品	400	73.3~102	85.3	85.3±22.2
		地表水	20.0	74.1~107	86.0	86.0±23.9
		地下水	100	67.7~90.7	80.2	80.2±16.5
		海水	20.0	79.0~101	86.3	86.3±17.3
		生活污水	100	70.7~93.3	80.5	80.5±15.2
		工业废水	300	74.0~91.3	78.6	78.6±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±28.6
			100	69.8~89.2	80.8	80.8±13.2
			400	71.3~102	83.3	83.3±23.8
		地表水	20.0	68.9~101	83.0	83.0±27.1
		地下水	100	68.0~91.8	82.7	82.7±16.2
		海水	20.0	72.5~104	84.9	84.9±25.6
		生活污水	100	73.4~106	86.0	86.0±22.7
		工业废水	300	72.3~104	87.8	87.8±26.1

结论：

(1) 液液萃取法：6家实验室对空白加标浓度分别为 20 µg/L、100 µg/L、400 µg/L 的样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 65.5%~112%、69.2%~112%、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%、85.0%±24.6%~93.5%±27.6%。

(2) 液液萃取法：6家实验室对地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水等实际样品中加标浓度分别为 20 µg/L、100 µg/L、300 µg/L 的样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 64.2%~108%、64.9%~112%、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%、78.4%±19.0%~89.6%±25.9%。

(3) 固相萃取法：6家实验室对空白加标浓度分别为 20 µg/L、100 µg/L、400 µg/L 的样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 66.5%~118%、68.7%~115%、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%、83.3%±23.8%~90.6%±28.6%。

(4) 固相萃取法：6家实验室对地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水等实际样品中加标浓度分别为 20 µg/L、100 µg/L、300 µg/L 的样品进行了 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%、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%、78.6%±13.1%~87.8%±26.1%。

2.4 校准控制指标汇总表

6 家实验室根据各自仪器选择不同的定量方法，其校准控制指标结果见下表 8-1。

附表 8-1 校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	相对响应因子相对标准偏差	中间点浓度测定偏差
1	0.998~0.9999	—	-11%~7.1%
2	—	1.8~17	0.3%~1.1%
3	—	10~19	0.7%~6.9%
4	0.9993~1.000	—	-5.3%~1.6%
5	—	6.8~11	1.9%~9.4%
6	—	0.1~7.4	-8.0%~9.0%

结论：6 家实验室 11 种目标物相对响应因子相对标准偏差均 $\leq 20\%$ ，校准曲线相关系数均 ≥ 0.995 ，中间点浓度测定偏差均 $\leq 20\%$ 。

2.5 替代物回收率汇总表

六家实验室均以邻苯二甲酸二丁酯- d_4 为替代物，根据各自仪器响应情况选择合适的替代物加标量，分别使用液液萃取法和固相萃取法测定，加标回收情况见下表 9-1 和 9-2。

附表 9-1 液液萃取法替代物回收率

样品类型			空白水样	空白水样	空白水样	地表水	地下水	海水	生活污水	工业废水
实验室编号	1	加标量 (μg)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
		回收率均值 (%)	80.8	98.1	91.2	88.2	97.5	91.6	95.5	91.0
	2	加标量 (μg)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
		回收率均值 (%)	73.6	81.0	105.0	94.4	87.8	83.8	107.0	113.0
	3	加标量 (μg)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
		回收率均值 (%)	79.7	86.1	97.8	87.2	70.8	70.1	71.2	71.0
	4	加标量 (μg)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
		回收率均值 (%)	103.0	89.3	93.6	92.0	109.0	87.8	110.0	98.3
	5	加标量 (μg)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
		回收率均值 (%)	71.1	73.9	76.1	73.5	74.5	71.9	73.7	76.5
	6	加标量 (μg)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
		回收率均值 (%)	98.0	91.0	101.0	91.0	89.0	96.0	94.0	95.0

回收率 (%)	$\bar{P}$	68.5	67.1	71.5	66.0	71.0	65.6	72.7	72.9
	回收率范围	71.1~103	73.9~98.1	76.1~105	73.5~94.4	70.8~109	70.1~96	71.2~110	71~113
	$\bar{P} \pm 2 S_p$	84.4±26.2	86.6±16.8	94.1±20.3	87.7±14.9	88.1±28.4	83.5±21.1	91.9±32.7	90.8±30.5

附表 9-2 固相萃取法替代物回收率

样品类型			空白水样	空白水样	空白水样	地表水	地下水	海水	生活污水	工业废水
实验室编号	1	加标量 (μg)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
		回收率均值 (%)	78.8	95.6	87.9	85.5	92.5	90.2	90.6	84.9
	2	加标量 (μg)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
		回收率均值 (%)	73.8	81.6	93.2	73.2	91.4	76.2	108.0	109
	3	加标量 (μg)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
		回收率均值 (%)	73.4	86.0	95.4	97.5	73.9	70.1	73.6	91.1
	4	加标量 (μg)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
		回收率均值 (%)	110.0	102.0	102.0	95.1	108.0	93.9	102.0	80.2
	5	加标量 (μg)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
		回收率均值 (%)	74.8	77.1	66.8	64.9	72.1	72.1	64.1	66.5
	6	加标量 (μg)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
		回收率均值 (%)	83.3	73.3	85.4	92.0	86.0	95.0	91.0	94.0
回收率 (%)	$\bar{P}$		70.7	68.5	67.7	65.6	70.7	65.4	69.8	69.9
	回收率范围		73.4~110	73.3~102	66.8~102	64.9~97.5	72.1~108	70.1~95.0	64.1~108	66.5~109
	$\bar{P} \pm 2 S_p$		82.4±28.1	85.9±22.1	88.5±24.2	84.7±26.1	87.3±26.6	82.9±22.7	88.2±33.3	87.6±28.5

结论：

(1) 液液萃取法：6 家实验室对空白水、地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水中邻苯二甲酸二甲酯- d_4 加标浓度为 10.0 μg 和 50.0 μg 的样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围为 70.1%~113%；加标回收率最终值为 83.5%±21.1%~91.9%±32.7%。

(2) 固相萃取法：6 家实验室对空白水、地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水中邻苯二甲酸二甲酯- d_4 加标浓度为 10.0 μg 和 50.0 μg 的样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围为 64.1%~109%；加标回收率最终值为 82.4%±28.1%~88.5%±24.2%。

3 方法验证结论

6家实验室按照《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》(标准草案)中样品分析的全部步骤进行处理和测定。

验证过程中6家验证实验室无报告异常值的情况。

3.1 方法检出限验证结论:

按HJ 168-2020中检出限的计算公式得出方法检出限和测定下限。该标准的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。所有加标样品测定平均值与MDL比值均在3~5之间。

当取样量为200 mL,定容体积为1.0 mL时,液液萃取方法检出限为3 µg/L~4 µg/L,测定下限为12 µg/L~16 µg/L;固相萃取方法检出限为3 µg/L~4 µg/L,测定下限为12 µg/L~16 µg/L。

3.2 精密度验证结论:

(1) 液液萃取法:

6家实验室对空白加标浓度分别为20 µg/L、100 µg/L、400 µg/L的样品进行了6次平行测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为1.6%~12%、2.1%~11%、1.3%~17%;实验室间相对标准偏差分别为6.4%~16%、8.7%~17%、12%~17%;重复性限(r)分别为1.8 µg/L~3.3 µg/L、9.2 µg/L~17.0 µg/L、47.5 µg/L~81.8 µg/L;再现性限(R)分别为4.3 µg/L~8.2 µg/L、27.0 µg/L~44.5 µg/L、123 µg/L~183 µg/L。

6家实验室对地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水等实际样品中加标浓度分别为20 µg/L、100 µg/L、300 µg/L的样品进行了6次平行测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为0.7%~15%、0.4%~16%、1.7%~11%;实验室间相对标准偏差分别为12%~17%、9.9%~19%、8.2%~15%;重复性限(r)分别为2.4 µg/L~3.6 µg/L、8.5 µg/L~17.9 µg/L、31.2 µg/L~44.2 µg/L;再现性限(R)分别为5.1 µg/L~8.9 µg/L、29.3 µg/L~46.7 µg/L、58.3 µg/L~113 µg/L。

(2) 固相萃取法:

6家实验室对空白加标浓度分别为20 µg/L、100 µg/L、400 µg/L的样品进行了6次平行测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为1.2%~11%、0.4%~8.3%、1.2%~9.8%;实验室间相对标准偏差分别为9.8%~19%、8.2%~18%、9.3%~17%;重复性限(r)分别为1.5 µg/L~3.1 µg/L、8.9 µg/L~15.0 µg/L、36.1 µg/L~64.7 µg/L;再现性限(R)分别为5.2 µg/L~8.6 µg/L、20.2 µg/L~45.4 µg/L、102 µg/L~194 µg/L。

6家实验室对地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水等实际样品中加标浓度分别为20 µg/L、100 µg/L、300 µg/L的样品进行了6次平行测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为0.4%~14%、0.7%~12%、1.6%~9.3%;实验室间相对标准偏差分别为7.0%~19%、6.8%~21%、8.3%~17%;重复性限分别为1.9 µg/L~4.3 µg/L、8.9 µg/L~19.7 µg/L、22.3 µg/L~36.5 µg/L;再现性限分别为4.4 µg/L~9.2 µg/L、23.5 µg/L~50.7 µg/L、62.9 µg/L~126 µg/L。

3.3 正确度验证结论

(1) 液液萃取法

6家实验室对空白加标浓度分别为 20 µg/L、100 µg/L、400 µg/L 的样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 65.5%~112%、69.2%~112%、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%、85.0%±24.6%~93.5%±27.6%。

6家实验室对地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水等实际样品中加标浓度分别为 20 µg/L、100 µg/L、300 µg/L 的样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 64.2%~108%、64.9%~112%、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%、78.4%±19.0%~89.6%±25.9%。

(2) 固相萃取法

6家实验室对空白加标浓度分别为 20 µg/L、100 µg/L、400 µg/L 的样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 66.5%~118%、68.7%~115%、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%、83.3%±23.8%~90.6%±28.6%。

6家实验室对地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水等实际样品中加标浓度分别为 20 µg/L、100 µg/L、300 µg/L 的样品进行了 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%、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%、78.6%±13.1%~87.8%±26.1%。

3.4 替代物回收率

(1) 液液萃取法：6家实验室对空白水、地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水中邻苯二甲酸二甲酯-*d*₄加标浓度为 10.0 µg 和 50.0 µg 的样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围为 70.1%~113%；加标回收率最终值为 83.5%±21.1%~91.9%±32.7%。

(2) 固相萃取法：6家实验室对空白水、地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水中邻苯二甲酸二甲酯-*d*₄加标浓度为 10.0 µg 和 50.0 µg 的样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围为 64.1%~109%；加标回收率最终值为 82.4%±28.1%~88.5%±24.2%。

3.5 液液萃取和固相萃取比较

不同类型样品加标回收率结果可见，液液萃取回收率范围为 75.1%~98.0%，相对标准偏差为 6.3%~18%；固相萃取回收率范围为 78.6%~96.1%，相对标准偏差为 7.0%~19%。两种萃取方法测定结果未发现明显差异。

3.6 方法各项特征指标达到预期要求

6家实验室校准曲线相关系数均≥0.995 或相对响应因子相对标准偏差均≤20%，中间点浓度测定偏差均≤20%。