

水质 酞酸酯类的测定
气相色谱-质谱法

Water quality—Determination of phthalate compounds—
Gas chromatography-mass spectrometry

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

湖北省生态环境厅 发布
湖北省市场监督管理局

目 次

前言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 原理 1

5 干扰和消除 1

6 试剂和材料 2

7 仪器和设备 3

8 样品 3

 8.1 样品的采集与保存 3

 8.2 试样的制备 3

 8.2.1 萃取 3

 8.2.1.1 液液萃取 3

 8.2.1.2 固相萃取 3

 8.2.2 净化 4

 8.2.2.1 弗罗里硅土柱净化 4

 8.2.2.2 硅胶柱净化 4

 8.2.2.3 浓缩 4

 8.3 空白试样制备 4

9 分析步骤 4

 9.1 仪器参考条件 4

 9.1.1 气相色谱参考条件 4

 9.1.2 质谱参考条件 4

 9.2 质谱性能检查 5

 9.3 校准 5

 9.3.1 标准曲线的建立 5

 9.3.2 平均相对响应因子的计算 5

 9.4 试样的测定 6

 9.5 空白试样的测定 6

10 结果计算与表示 6

 10.1 定性分析 6

 10.2 结果计算 6

 10.3 结果表示 7

11 准确度 7

 11.1 精密度 7

11.2 正确度 7

12 质量保证和质量控制 8

12.1 空白试验 8

12.2 校准 8

12.3 基体加标的回收率 8

12.4 替代物的回收率 8

12.5 平行样 8

13 废物处理 8

14 注意事项 9

附录 A（资料性） 目标化合物、替代物和内标定性定量离子 10

附录 B（资料性） 方法精密度和正确度 10

图 1 6 种酞酸酯类化合物总离子流图 5

表 1 十氟三苯基磷关键离子丰度标准 5

表 A.1 目标化合物、替代物和内标的定性定量离子 10

表 B.1 精密度汇总表（液液萃取） 10

表 B.2 精密度汇总表（固相萃取） 10

表 B.3 正确度汇总表（液液萃取） 10

表 B.4 正确度汇总表（固相萃取） 10

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由湖北省生态环境厅提出并归口。

本文件起草单位：武汉市生态环境监控中心、湖北省标准化与质量研究院。

本文件主要起草人：

水质 酞酸酯类的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本文件规定了测定水中 6 种酞酸酯类化合物的气相色谱-质谱法。

本文件适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯、邻苯二甲酸二辛酯共 6 种酞酸酯类化合物的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682	分析实验室用水规格和试验方法
HJ 91.1	污水监测技术规范
HJ 91.2	地表水环境水质监测技术规范
HJ/T 164	地下水环境监测技术规范
HJ 493	水质样品的保存和管理技术规定
HJ 494	水质 采样技术指导
HJ 630	环境监测质量管理技术导则

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

水中的酞酸酯类化合物经萃取、净化、浓缩，用气相色谱-质谱法分离检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及丰度比定性，内标法定量。

5 干扰和消除

5.1 具有相同保留时间的干扰物出峰时，可通过质谱检测辅助定性离子来加以区别。

5.2 采用弗罗里硅土固相柱或硅胶柱净化可去除或减少干扰，详见 8.2.2。

6 试剂和材料

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

6.1 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：农残级。

6.2 正己烷 (C_6H_{14})：农残级。

6.3 丙酮 (CH_3COCH_3)：农残级。

6.4 甲醇 (CH_3OH)：农残级。

6.5 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19\text{ g/ml}$ 。

6.6 氢氧化钠 (NaOH)。

6.7 二氯甲烷-正己烷溶液： $\varphi(\text{CH}_2\text{Cl}_2)=20\%$ 。

用二氯甲烷 (6.1) 和正己烷 (6.2) 按 2: 8 的体积比混合。

6.8 丙酮-正己烷溶液： $\varphi(\text{CH}_3\text{COCH}_3)=10\%$ 。

用丙酮 (6.3) 和正己烷 (6.2) 按 1: 9 的体积比混合。

6.9 盐酸溶液： $\varphi(\text{HCl})=50\%$ 。

盐酸 (6.5) 和水按 1:1 的体积比混合。

6.10 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=0.1\text{mol/L}$ 。

称取 0.4 g 氢氧化钠 (6.6) 纯水溶解后，定容至 100 ml。

6.11 内标贮备液： $\rho=2000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

直接购买市售有证标准溶液，含萘- d_{10} 、菲- d_{10} 、蒽- d_{12} ，按照标准溶液证书要求保存。

6.12 内标使用液： $\rho=200\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

将内标贮备液 (6.11) 用二氯甲烷 (6.1) 稀释为 $200\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。4℃ 以下密封避光保存。

6.13 酞酸酯类标准贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

直接购买市售有证标准溶液，包括邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯和邻苯二甲酸二辛酯等 6 种酞酸酯类的标准溶液。按照标准溶液证书要求保存。

6.14 酞酸酯类标准使用液： $\rho=100\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

将酞酸酯类标准贮备液 (6.13) 用二氯甲烷 (6.1) 稀释为 $100\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。4℃ 以下密封避光保存。

6.15 替代物贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

直接购买市售邻苯二甲酸二苯酯有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

6.16 替代物使用液： $\rho=100\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

将替代物贮备液 (6.15) 用二氯甲烷 (6.1) 稀释为 $100\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。4℃ 以下密封避光保存。

6.17 氯化钠 (NaCl)。

使用前在马弗炉中 450℃ 烘烤 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器内贮存。

6.18 玻璃棉。

使用前在马弗炉中 450℃ 烘烤 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器内贮存。

6.19 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

使用前在马弗炉中 450℃ 烘烤 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器内贮存。

6.20 十氟三苯基膦 (DFTPP) 贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

直接购买市售十氟三苯基膦有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

6.21 十氟三苯基膦（DFTPP）使用液： $\rho=50\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

将十氟三苯基膦贮备液（6.20）用二氯甲烷（6.1）稀释为 $50\text{ }\mu\text{g/ml}$ 备用。4℃以下密封避光保存。

6.22 C18 固相萃取柱：1000 mg/6 ml。

6.23 弗罗里硅土柱：1000 mg/6 ml。

6.24 硅胶柱：1000 mg/6 ml。

6.25 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

7 仪器和设备

7.1 气相色谱-质谱仪：气相色谱具有分流/不分流进样口，具有程序升温功能；质谱仪采用电子轰击（EI）源。

7.2 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m（长） \times 0.25 mm（内径） \times 0.25 μm （膜厚），固定相为 5% 苯基 95% 二甲基聚硅氧烷，或其他等效的低流失色谱柱。

7.3 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。

7.4 固相萃取装置。

7.5 采样容器：1 L 或 2 L 具磨口塞棕色玻璃瓶。

7.6 分液漏斗：2 L。

7.7 一般实验室常用仪器设备。

8 样品

8.1 样品的采集与保存

根据 HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164、HJ 493 和 HJ 494 的相关规定进行样品的采集、运输和保存。至少采集 1 L 样品，水样充满采样瓶，若水样 pH 值不在 6 ~ 8，需用盐酸溶液（6.9）或氢氧化钠溶液（6.10）将水样 pH 值调节至 6 ~ 8。每批样品应至少采集 1 个全程序空白样品，采样结束后与样品一起带回实验室。

采样瓶用铝箔纸封口，4℃以下冷藏、避光保存，5 天内完成试样制备。样品浓缩液在 4℃以下冷藏保存，7 天内完成分析。

8.2 试样的制备

8.2.1 萃取

8.2.1.1 液液萃取

准确量取 1000 ml 水样至 2 L 分液漏斗（7.6）中，依次加入 10.0 g 氯化钠（6.17），50 μl 替代物使用液（6.16）和 50 ml 二氯甲烷（6.1），萃取 3–5 min（注意放气），静置 5–10 min 分层，分离有机相。萃取液经无水硫酸钠（6.19）干燥，浓缩至约为 1.0 ml，加入 5 ml 正己烷（6.2），继续浓缩至约 1.0 ml。

8.2.1.2 固相萃取

取 C18 固相萃取柱（6.22），依次用 5 ml 二氯甲烷（6.1），5 ml 甲醇（6.4）和 10 ml 水活化，流速约为 5 ml/min。准确量取 1000 ml 水样至萃取瓶中，依次加入 10 g 氯化钠、10 ml 甲醇（6.4）和 50 μl 替

代物使用液（6.16），混匀。使水样以5~10 ml/min的流速富集。用10 ml二氯甲烷（6.1）以2 ml/min的速度洗脱样品，洗脱液经过干燥柱，收集洗脱液于浓缩管中。

注 1：活化过程中，应避免固相萃取柱填料上方液面被抽干，否则需重新活化。

注 2：如果样品中悬浮物浓度过高，会出现堵塞固相萃取柱的风险，不适用于固相萃取法，此时建议使用液液萃取法进行样品的提取。

8.2.2 净化

8.2.2.1 弗罗里硅土柱净化

取弗罗里硅土柱（6.23），依次用10 ml丙酮-正己烷混合溶液（6.8）、10 ml正己烷（6.2）预淋洗固相萃取柱，弃去流出液。保持液面稍高于柱床，将浓缩液（8.2.1.1）转移至柱内，用1 ml正己烷（6.2）洗涤浓缩管2次，并转移至柱内，依次用5 ml正己烷（6.2）、10 ml二氯甲烷-正己烷混合溶液（6.7）淋洗固相萃取柱，流出液弃去。用10 ml丙酮-正己烷混合溶液（6.8）洗脱，接收洗脱液。

8.2.2.2 硅胶柱净化

取硅胶柱（6.24），按弗罗里硅土柱净化（8.2.2.1）相同步骤执行。

注 3：对于较为清洁的水体，可省略净化步骤。

注 4：只要能达到本标准规定质量控制要求，亦可采用其他样品净化方式。

8.2.2.3 浓缩

将洗脱液浓缩至约 0.5 ml，加入 10.0 μ l 内标使用液（6.12），用二氯甲烷（6.1）定容至 1.0 ml，混匀，待测。

8.3 空白试样制备

用纯水代替样品，按照和试样的制备（8.2）相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

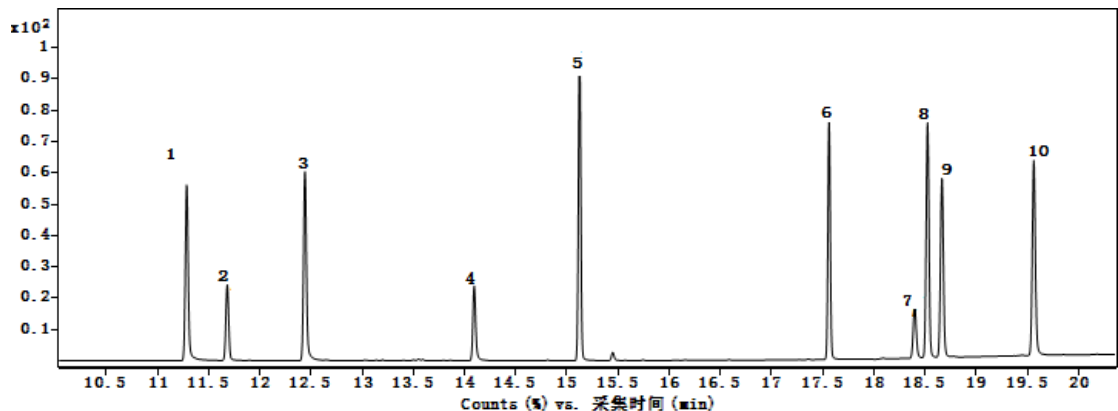
9.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：250℃；进样方式：不分流进样；载气：氦气（6.25）；进样量：1.0 μ l；柱流量：1.0 ml/min（恒流）；升温程序：45℃保持2 min，以15℃/min升温至300℃，保持5 min。

9.1.2 质谱参考条件

传输线温度：280℃；离子源温度：230℃；离子源电子能量：70 eV；数据采集方式：全扫描；扫描质量范围：45u-300u。

在仪器参考条件下，6种酞酸酯类化合物总离子流图见图1。



1—邻苯二甲酸二甲酯；2—苊-*d*₁₀（内标）；3—邻苯二甲酸二乙酯；4—菲-*d*₁₀（内标）；5—邻苯二甲酸二丁酯；6—邻苯二甲酸丁基苯基酯；7—蒽-*d*₁₂（内标）；8—邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯；9—邻苯二甲酸二苯酯；10—邻苯二甲酸二辛酯。

图1 6种酞酸酯类化合物总离子流图

9.2 质谱性能检查

进行校准前，注入1.0 μl十氟三苯基膦使用液（6.21），GC-MS系统得到的十氟三苯基膦关键离子丰度应满足表1的要求；否则需对质谱仪的一些参数进行调整或清洗离子源。

表1 十氟三苯基膦关键离子丰度标准

质量离子 <i>m/z</i>	丰度标准	质量离子 <i>m/z</i>	丰度标准
51	基峰的 30%~60%	199	基峰的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于基峰的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于基峰的 1%	442	大于基峰的 40%
198	基峰，丰度为 100%	443	442 峰的 17%~23%

9.3 校准

9.3.1 标准曲线的建立

用微量注射器分别移取酞酸酯类标准使用液（6.14）和替代物使用液（6.16），用二氯甲烷（6.1）配制浓度分别为1.0 μg/ml、2.0 μg/ml、4.0 μg/ml、8.0 μg/ml、16.0 μg/ml、20.0 μg/ml的标准系列溶液。每1.0 ml标准溶液准确加入10.0 μl内标使用液（6.12）。按仪器参考条件（9.1）进行分析，得到不同浓度标准溶液的质谱图，记录目标化合物和内标的保留时间、目标离子和辅助离子的峰面积。也可根据仪器灵敏度或样品中目标化合物浓度配制成其他气相色谱-质谱仪合适的浓度水平校准系列。

9.3.2 平均相对响应因子的计算

标准系列第*i*点的目标化合物（或替代物）的相对响应因子，按照公式（1）进行计算：

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{IS}}{\rho_i} \dots\dots\dots (1)$$

式中： RRF_i —— 标准系列第 i 点的目标化合物（或替代物）的相对响应因子；

A_i —— 标准系列第 i 点目标化合物（或替代物）的定量离子的响应值；

A_{ISi} —— 标准系列第 i 点目标化合物（或替代物）的相对内标定量离子的响应值；

ρ_{IS} —— 标准系列内标的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

ρ_i —— 标准系列第 i 点目标化合物（或替代物）的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ 。

目标化合物或替代物的平均相对响应因子，按照公式（2）进行计算：

$$\overline{RRF} = \sum_{i=1}^n \frac{RRF_i}{n} \dots\dots\dots (2)$$

式中： \overline{RRF} —— 目标化合物（或替代物）平均相对响应因子；

RRF_i —— 标准系列第 i 点目标化合物（或替代物）的相对响应因子；

n —— 标准系列点数。

9.4 试样的测定

按照与标准曲线（9.3.1）相同的条件进行试样测定。浓度超过标准曲线线性范围，应适当减少取样量或将水样稀释后取样，重新制备样品并测定。

9.5 空白试样的测定

按照与试样测定相同的条件（9.4）进行空白试样的测定。

10 结果计算与表示

10.1 定性分析

通过样品目标化合物与标准系列中的目标化合物的保留时间、质谱图、碎片离子质荷比及其丰度等信息比较，对目标化合物进行定性分析。应多次分析标准溶液得到目标化合物的保留时间均值，以平均保留时间 $\pm 3\%$ 的标准偏差为保留时间窗口，样品中目标化合物的保留时间应在其范围内。目标化合物标准质谱图中相对丰度高于30%的所有离子应在样品质谱图中存在，样品质谱图和标准质谱图中上述特征离子的相对丰度偏差应在 $\pm 30\%$ 之内。

10.2 结果计算

在对目标化合物定性的基础上，根据定量离子的峰面积，采用内标法进行定量。目标化合物的定量离子、内标见附录B。

当目标化合物（或替代物）采用平均相对响应因子进行校准时，样品中目标化合物（或替代物）的质量浓度（ $\mu\text{g/L}$ ），按照公式（3）进行计算：

$$\rho_i = \frac{A_x \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \times \frac{V_{ex}}{V_o} \dots\dots\dots (3)$$

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

A_x —— 目标化合物（或替代物）定量离子的响应值；

ρ_{IS} —— 内标物的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

A_{IS} —— 目标化合物（或替代物）相对应内标定量离子的响应值；

\overline{RRF} —— 目标化合物的平均相对响应因子；

V_{ex} —— 试样体积， ml ；

V_0 —— 取样体积， L ；

10.3 结果表示

测量结果的小数点后位数与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

6家实验室分别对加标浓度为1.80 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 和18.0 $\mu\text{g/L}$ 地表水样品、地下水样品、生活污水样品和工业废水样品进行6次重复测定。

地表水加标样品(液液萃取法)实验室内相对标准偏差分别为：2.2%~9.7%、1.7%~5.2%和3.4%~9.3%；实验室间相对标准偏差分别为：2.0%~9.0%、5.2%~13%和4.6%~11%；重复性限 r 范围分别为：0.30 $\mu\text{g/L}$ ~0.34 $\mu\text{g/L}$ 、0.8 $\mu\text{g/L}$ ~1.1 $\mu\text{g/L}$ 和2.4 $\mu\text{g/L}$ ~3.7 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 范围分别为：0.3 $\mu\text{g/L}$ ~0.5 $\mu\text{g/L}$ 、1.6 $\mu\text{g/L}$ ~3.6 $\mu\text{g/L}$ 和3.3 $\mu\text{g/L}$ ~5.5 $\mu\text{g/L}$ ；

地表水加标样品(固相萃取法)实验室内相对标准偏差分别为：2.1%~9.7%、2.1%~8.5%和2.9%~9.7%；实验室间相对标准偏差分别为：8.8%~14%、5.0%~12%和4.3%~11%；重复性限 r 范围分别为：0.3 $\mu\text{g/L}$ ~0.4 $\mu\text{g/L}$ 、0.8 $\mu\text{g/L}$ ~1.1 $\mu\text{g/L}$ 和2.2 $\mu\text{g/L}$ ~3.3 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 范围分别为：0.5 $\mu\text{g/L}$ ~0.7 $\mu\text{g/L}$ 、1.3 $\mu\text{g/L}$ ~3.2 $\mu\text{g/L}$ 和2.6 $\mu\text{g/L}$ ~5.6 $\mu\text{g/L}$ ；

地下水加标样品(液液萃取法)实验室内相对标准偏差分别为：1.5%~9.6%、1.8%~9.5%和1.5%~9.9%；实验室间相对标准偏差分别为：6.2%~12%、3.9%~8.8%和4.3%~13%；重复性限 r 范围分别为：0.2 $\mu\text{g/L}$ ~0.3 $\mu\text{g/L}$ 、0.8 $\mu\text{g/L}$ ~1.7 $\mu\text{g/L}$ 和1.4 $\mu\text{g/L}$ ~2.3 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 范围分别为：0.3 $\mu\text{g/L}$ ~0.6 $\mu\text{g/L}$ 、1.8 $\mu\text{g/L}$ ~2.4 $\mu\text{g/L}$ 和2.3 $\mu\text{g/L}$ ~6.2 $\mu\text{g/L}$ ；

地下水加标样品(固相萃取法)实验室内相对标准偏差分别为：1.3%~9.1%、2.8%~11%和1.6%~9.4%；实验室间相对标准偏差分别为：7.8%~17%、4.9%~11%和6.2%~13%；重复性限 r 范围分别为：0.2 $\mu\text{g/L}$ ~0.3 $\mu\text{g/L}$ 、0.9 $\mu\text{g/L}$ ~2.1 $\mu\text{g/L}$ 和1.4 $\mu\text{g/L}$ ~2.4 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 范围分别为：0.2 $\mu\text{g/L}$ ~0.7 $\mu\text{g/L}$ 、2.2 $\mu\text{g/L}$ ~3.2 $\mu\text{g/L}$ 和3.4 $\mu\text{g/L}$ ~5.8 $\mu\text{g/L}$ ；

生活污水加标样品(液液萃取法)实验室内相对标准偏差分别为：1.3%~9.3%、1.4%~6.6%和1.6%~9.2%；实验室间相对标准偏差分别为：4.6%~9.9%、5.6%~11%和6.1%~12%；重复性限 r 范围分别为：0.2 $\mu\text{g/L}$ ~0.4 $\mu\text{g/L}$ 、0.6 $\mu\text{g/L}$ ~1.1 $\mu\text{g/L}$ 和2.0 $\mu\text{g/L}$ ~3.3 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 范围分别为：0.4 $\mu\text{g/L}$ ~0.5 $\mu\text{g/L}$ 、1.4 $\mu\text{g/L}$ ~3.2 $\mu\text{g/L}$ 和3.6 $\mu\text{g/L}$ ~6.2 $\mu\text{g/L}$ ；

工业废水加标样品(液液萃取法)实验室内相对标准偏差分别为：1.4%~7.1%、1.3%~9.0%和1.6%~8.2%；实验室间相对标准偏差分别为：8.8%~12%、6.0%~11%和7.7%~11%；重复性限 r 范围分别为：0.1 $\mu\text{g/L}$ ~0.2 $\mu\text{g/L}$ 、0.7 $\mu\text{g/L}$ ~1.2 $\mu\text{g/L}$ 和2.0 $\mu\text{g/L}$ ~2.8 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 范围分别为：0.4 $\mu\text{g/L}$ ~0.6 $\mu\text{g/L}$ 、1.9 $\mu\text{g/L}$ ~2.9 $\mu\text{g/L}$ 和3.8 $\mu\text{g/L}$ ~5.3 $\mu\text{g/L}$ ；

方法精密度汇总数据参见附录B。

11.2 正确度

6家实验室分别对加标浓度为1.80 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 和18.0 $\mu\text{g/L}$ 地表水样品、地下水样品、生活污水样品和工业废水样品进行6次重复测定。

地表水的加标回收率范围（液液萃取法）分别为：80%~107%、72%~115%、75%~105%；加标回收率最终值分别为：87.0 \pm 7.6%~98.4 \pm 17.6%、94.0 \pm 24.8%~98.4 \pm 16.8%、82.9 \pm 9.8%~90.0 \pm 13.0%；

地表水的加标回收率范围（固相萃取法）分别为：69%~108%、67%~110%、66%~99%；加标回收率最终值分别为：79.0 \pm 20.4%~96.3 \pm 22.8%、73.6 \pm 7.4%~97.1 \pm 22.6%、74.3 \pm 14.0%~90.3 \pm 18.6%；

地下水的加标回收率范围（液液萃取法）分别为：71%~108%、77%~107%、73%~111%；加标回收率最终值分别为：85.2 \pm 20.0%~99.8 \pm 21.8%、81.0 \pm 6.2%~93.4 \pm 16.2%、80.8 \pm 7.0%~90.6 \pm 20.8%；

地下水的加标回收率范围（固相萃取法）分别为：65%~110%、70%~110%、68%~103%；加标回收率最终值分别为：76.3 \pm 25.2%~97.7 \pm 15.2%、79.9 \pm 12.4%~93.8 \pm 19.0%、81.7 \pm 12.0%~93.2 \pm 13.0%；

生活水的加标回收率范围（液液萃取法）分别为：78%~108%、76%~112%、75%~108%；加标回收率最终值分别为：86.8 \pm 14.0%~102 \pm 9.2%、79.0 \pm 9.0%~101 \pm 22.2%、82.8 \pm 9.8%~96.3 \pm 11.8%；

工业水的加标回收率范围（液液萃取法）分别为：79%~112%、79%~115%、78%~108%；加标回收率最终值分别为：90.8 \pm 16.0%~97.5 \pm 19.2%、92.5 \pm 20.2%~98.8 \pm 12.2%、87.8 \pm 14.2%~91.7 \pm 17.6%；

方法正确度汇总数据参见附录B。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每批样品至少采集1个全程空白，每20个样品或每批次（ ≤ 20 个）至少做一个实验室空白，测定结果中目标化合物浓度不应超过方法检出限。

12.2 校准

初始标准系列中目标化合物相对响应因子的相对标准偏差应不大于 30%。

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）应测定1个校准曲线中间点浓度的标准溶液，目标化合物的测定结果与标准值的相对误差应在 $\pm 30\%$ 以内。

12.3 基体加标的回收率

每20个样品或每批次（ ≤ 20 个）样品应至少测定1个基体加标样品，目标物加标回收率应在60%~130%之间。

12.4 替代物的回收率

经过提取、净化、浓缩、分析过程，邻苯二甲酸二苯酯回收率控制范围为60%~140%。

12.5 平行样

每20个样品或每批次样品（ ≤ 20 个），至少测定1个平行样。实验室内平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

13 废物处理

实验过程中产生的废物应分类收集，统一保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位处理。

14 注意事项

14.1 酞酸酯类的分析易受各种背景因素的干扰，试验过程中应避免接触和使用塑料制品，并且检查所有溶剂空白，确保溶剂中该类物质未被检出。

14.2 玻璃器具用铬酸清洗后，依次用水、丙酮和正己烷淋洗；长时间放置的玻璃器皿在使用前必须用有机溶剂冲洗表面。

附 录 A
(资料性)
目标化合物、替代物和内标定性定量离子

表A.1 目标化合物、替代物和内标的定性定量离子

序号	化合物名称	CAS号	定量离子	辅助定性离子	化合物类型	定量内标
1	蒎- <i>d</i> ₁₀	15067-26-2	164	162	内标1	
2	邻苯二甲酸二甲酯	131-11-3	163	194、164	目标化合物	内标1
3	邻苯二甲酸二乙酯	84-66-2	149	177、150	目标化合物	内标1
4	菲- <i>d</i> ₁₀	1517-22-2	188	94	内标2	
5	邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	149	150、104	目标化合物	内标2
6	邻苯二甲酸丁基苄基酯	85-68-7	149	150、104	目标化合物	内标2
7	蒎- <i>d</i> ₁₂	1719-03-5	240	241、120	内标3	
8	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	117-81-7	149	167、279	目标化合物	内标3
9	邻苯二甲酸二苯酯	84-62-8	225	226	替代物	内标3
10	邻苯二甲酸二辛酯	117-84-0	149	167、279	目标化合物	内标3

附录 B
(资料性附录)
方法精密度和正确度

表 B.1 精密度汇总表（液液萃取）

目标组分	样品类型	加标浓度 (μg/L)	测定均 值 (μg/L)	实验室内相对 标准偏 差 (%)	实验室内相 对标准偏差 (%)	重复性 限 (μg/L)	再现性 限 (μg/L)
邻苯二甲酸二甲酯	地表水	1.80	1.57	4.2-8.5	4.3	0.3	0.4
		10.0	9.58	1.7-4.2	5.2	0.9	1.6
		18.0	15.4	8.0-9.3	4.6	3.7	3.9
	地下水	1.80	1.58	1.5-5.2	8.5	0.2	0.4
		10.0	8.10	5.3-9.5	3.9	1.7	1.8
		18.0	14.6	1.7-4.8	4.3	1.6	2.3
	生活污水	1.80	1.56	2.7-7.0	8.0	0.2	0.4
		10.0	7.91	1.4-3.5	5.6	0.6	1.4
		18.0	14.9	5.5-9.2	6.1	3.3	4.0
	工业废水	1.80	1.64	3.0-6.5	8.8	0.2	0.5
		10.0	9.25	2.8-5.6	7.1	1.0	2.0
		18.0	16.1	2.6-5.6	8.6	2.1	4.3
邻苯二甲酸二乙酯	地表水	1.80	1.67	4.7-8.9	7.0	0.3	0.5
		10.0	9.84	2.1-3.6	8.6	0.8	2.5
		18.0	15.8	7.3-8.9	7.4	3.7	4.7
	地下水	1.80	1.66	1.9-6.0	11	0.2	0.5
		10.0	8.50	5.8-7.9	6.9	1.6	2.2
		18.0	15.1	2.7-4.4	7.4	1.5	3.4
	生活污水	1.80	1.68	1.3-7.7	9.9	0.3	0.5
		10.0	8.86	2.0-4.6	8.2	0.8	2.2
		18.0	15.7	3.4-7.1	8.3	2.6	4.4
	工业废水	1.80	1.71	3.6-6.2	12	0.2	0.6
		10.0	9.88	1.5-4.2	9.4	0.7	2.7
		18.0	16.5	1.6-5.8	11	2.1	5.3
邻苯二甲酸二丁酯	地表水	1.80	1.74	4.2-9.2	8.6	0.3	0.5
		10.0	9.58	3.0-5.2	10	0.9	2.9
		18.0	14.9	4.9-7.7	5.9	2.4	3.3
	地下水	1.80	1.54	3.5-4.9	12	0.2	0.5
		10.0	8.52	2.5-4.7	7.8	0.8	2.0
		18.0	14.6	1.7-6.4	5.4	1.6	2.6
		1.80	1.73	2.7-6.5	6.5	0.2	0.4

	生活污水	10.0	9.37	1.8-3.0	11	0.7	3.1
		18.0	16.0	1.6-7.3	9.2	2.1	4.6
邻苯二甲酸二丁酯	工业废水	1.80	1.72	1.4-2.8	8.9	0.1	0.4
		10.0	9.24	1.3-4.8	11	0.7	2.9
		18.0	15.4	3.1-8.2	7.7	2.1	3.8
邻苯二甲酸丁基苯基酯	地表水	1.80	1.71	5.2-8.0	4.7	0.3	0.4
		10.0	9.76	2.5-4.6	5.3	1.0	1.7
		18.0	16.2	3.4-6.4	7.0	2.4	3.9
	地下水	1.80	1.63	2.9-5.0	7.3	0.2	0.4
		10.0	9.05	2.3-5.7	6.8	1.1	2.0
		18.0	15.8	1.5-5.1	8.5	1.4	4.0
	生活污水	1.80	1.77	3.7-7.2	7.8	0.3	0.5
		10.0	9.77	2.3-6.6	8.0	1.1	2.4
		18.0	17.1	2.2-6.5	9.8	2.0	5.0
	工业废水	1.80	1.70	2.6-7.1	9.9	0.2	0.5
		10.0	9.65	1.3-9.0	9.2	1.2	2.7
		18.0	16.5	1.8-6.2	9.5	2.0	4.8
邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯	地表水	1.80	1.77	2.2-9.7	9.0	0.3	0.5
		10.0	9.40	2.5-5.1	13	1.1	3.6
		18.0	15.7	4.7-8.9	11	2.8	5.4
	地下水	1.80	1.80	1.5-9.3	11	0.3	0.6
		10.0	9.35	1.9-5.6	8.8	0.9	2.4
		18.0	16.0	3.1-5.8	13	1.9	6.2
	生活污水	1.80	1.84	4.9-9.3	4.6	0.4	0.4
		10.0	10.1	1.9-5.1	11	1.0	3.2
		18.0	17.1	4.1-8.5	12	2.7	6.2
	工业废水	1.80	1.73	1.4-4.9	9.0	0.2	0.5
		10.0	9.55	1.5-5.2	8.4	0.8	2.4
		18.0	15.8	4.1-7.2	8.1	2.6	4.3
邻苯二甲酸二辛酯	地表水	1.80	1.65	4.7-9.6	2.0	0.3	0.3
		10.0	9.61	2.4-4.1	9.2	0.9	2.6
		18.0	16.0	4.0-9.0	11	3.2	5.5
	地下水	1.80	1.71	2.6-5.0	6.2	0.2	0.3

		10.0	9.31	1.8-4.8	8.0	0.9	2.3
		18.0	16.3	1.7-9.9	11	2.3	5.7
	生活污水	1.80	1.81	1.6-6.5	5.4	0.3	0.4
		10.0	9.97	1.9-5.1	5.8	1.0	1.8
		18.0	17.3	2.7-6.1	6.1	2.3	3.6
	工业废水	1.80	1.76	2.2-5.6	9.9	0.2	0.5
		10.0	9.86	1.8-5.6	6.0	1.0	1.9
		18.0	16.4	4.8-7.6	9.0	2.8	4.8

表 B. 2 精密度汇总表（固相萃取）

目标组分	样品类型	加标浓度 (μg/L)	测定均值 (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)
邻苯二甲酸二甲酯	地表水	1.80	1.59	2.1-8.8	8.8	0.3	0.5
		10.0	8.72	3.1-5.5	6.6	1.0	1.9
		18.0	14.7	4.8-9.3	7.3	2.6	3.9
	地下水	1.80	1.53	1.3-8.6	9.8	0.3	0.5
		10.0	8.31	3.9-9.1	7.0	1.9	2.4
		18.0	14.7	2.7-6.8	7.4	1.7	3.4
邻苯二甲酸二乙酯	地表水	1.80	1.69	4.7-8.7	14	0.3	0.7
		10.0	9.16	2.8-5.4	8.7	1.1	2.4
		18.0	15.6	3.8-8.8	11	2.5	5.3
	地下水	1.80	1.64	3.8-9.1	15	0.3	0.7
		10.0	9.14	4.7-9.1	10	2.0	3.2
		18.0	15.2	2.6-8.1	13	1.8	5.8
邻苯二甲酸二丁酯	地表水	1.80	1.67	5.0-9.6	11	0.4	0.6
		10.0	9.05	2.6-4.0	12	0.9	3.2
		18.0	14.8	4.0-9.7	7.1	3.2	4.1
	地下水	1.80	1.56	1.8-7.5	13	0.2	0.6
		10.0	8.70	3.1-5.0	11	0.9	2.7
		18.0	15.1	2.2-9.4	6.2	2.4	3.4
邻苯二甲酸丁基苄基酯	地表水	1.80	1.73	2.6-9.7	12	0.3	0.6

		10.0	9.70	2.5-4.5	11	0.8	3.2
		18.0	16.3	3.8-9.1	10	3.3	5.6
	地下水	1.80	1.76	3.6-6.9	7.8	0.3	0.5
		10.0	9.39	2.8-5.9	10	1.1	2.9
		18.0	16.2	1.8-9.1	9.8	2.2	4.9
	邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯	地表水	1.80	1.49	2.8-8.1	12	0.3
10.0			7.36	3.4-4.3	5.0	0.8	1.3
18.0			13.5	4.1-7.4	4.3	2.2	2.6
地下水		1.80	1.43	2.6-8.6	13	0.2	0.5
		10.0	7.99	5.0-10	7.7	2.0	2.5
		18.0	16.4	1.7-5.1	12	1.4	5.6
邻苯二甲酸二辛酯	地表水	1.80	1.42	2.6-9.4	13	0.3	0.6
		10.0	7.44	2.1-8.5	7.7	0.9	1.8
		18.0	13.4	2.9-8.1	9.4	2.3	4.1
	地下水	1.80	1.37	1.8-6.6	17	0.2	0.2
		10.0	8.39	4.8-11	4.9	2.1	2.2
		18.0	16.8	1.6-5.6	7.0	1.7	3.6

表 B. 3 正确度汇总表（液液萃取）

目标组分	样品类型	加标浓度 (μg/L)	加标回收率均值 (%)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
邻苯二甲酸二甲酯	地表水	1.80	87.0	81.4-93.1	87.0±7.6
		10.0	95.8	90.8-105	95.8±10.0
		18.0	85.5	81.1-92.6	85.5±7.8
	地下水	1.80	87.5	78.1-97.2	87.5±15.0
		10.0	81.0	76.6-86.0	81.0±6.2
		18.0	80.8	76.4-87.0	80.8±7.0
	生活污水	1.80	86.8	77.9-96.7	86.8±14.0
		10.0	79.0	75.6-87.9	79.0±9.0
		18.0	82.8	75.7-90.4	82.8±9.8
	工业废水	1.80	90.8	81.4-101	90.8±16.0
		10.0	92.6	84.2-103	92.6±13.4
		18.0	89.6	78.3-101	89.6±15.2

邻苯二甲酸 二乙酯	地表水	1.80	92.7	84.0-101	92.7±12.8
		10.0	98.4	91.2-115	98.4±16.8
		18.0	87.8	83.1-99.9	87.8±12.8
	地下水	1.80	92.1	80.2-102	92.1±19.8
		10.0	85.0	81.1-96.7	85.0±11.6
		18.0	83.8	78.6-96.2	83.8±12.6
	生活污水	1.80	93.5	81.4-106	93.5±18.6
		10.0	88.6	83.9-103	88.6±14.8
		18.0	87.4	81.1-101	87.4±14.4
	工业废水	1.80	94.7	82.4-111	94.7±22.4
		10.0	98.7	88.8-115	98.7±18.6
		18.0	91.4	83.7-108	91.4±19.6
邻苯二甲酸 二丁酯	地表水	1.80	96.5	79.9-102	96.5±16.8
		10.0	95.9	78.6-109	95.9±20.0
		18.0	82.9	75.4-88.3	82.9±9.8
	地下水	1.80	85.5	71.1-101	85.2±20.0
		10.0	85.2	80.8-98.4	85.2±13.4
		18.0	81.0	76.0-86.9	81.0±8.8
	生活污水	1.80	95.9	87.1-102	95.9±12.4
		10.0	93.7	79.6-112	93.7±21.6
		18.0	88.9	75.4-99.0	88.9±16.6
	工业废水	1.80	95.4	79.4-102	95.4±17.0
		10.0	92.5	78.7-109	92.5±20.2
		18.0	85.4	77.5-95.0	85.4±13.2
邻苯二甲酸 丁基苄基酯	地表水	1.80	94.8	90.4-101	94.8±9.0
		10.0	97.7	91.5-104	97.7±10.6
		18.0	90.0	83.2-98.5	90.0±13.0
	地下水	1.80	90.2	82.6-102	90.2±13.4
		10.0	90.5	82.8-101	90.5±12.2
		18.0	88.1	80.8-99.1	88.1±15.0
	生活污水	1.80	98.0	87.5-108	98.0±15.4
		10.0	97.7	90.4-109	97.7±15.8

	工业废水	18.0	94.9	84.6-106	94.9±18.2
		1.80	94.4	82.3-108	94.4±18.4
		10.0	96.5	85.3-111	96.5±18.0
		18.0	91.7	78.4-102	91.7±17.6
邻苯二甲酸 二（2-乙基 己基）酯	地表水	1.80	98.4	85.4-107	98.4±17.6
		10.0	94.0	72.2-109	94.0±24.8
		18.0	87.1	74.8-104	87.1±19.0
	地下水	1.80	99.8	78.4-108	99.8±21.8
		10.0	93.4	81.7-107	93.4±16.2
		18.0	89.0	73.3-109	89.0±23.6
	生活污水	1.80	102	95.4-107	102±9.2
		10.0	101	79.7-111	101±22.2
		18.0	95.0	76.0-108	95.0±22.8
	工业废水	1.80	96.0	82.6-108	96.0±17.2
		10.0	95.5	81.8-105	95.5±16.0
		18.0	87.8	78.9-96.2	87.8±14.2
邻苯二甲酸 二辛酯	地表水	1.80	91.7	89.4-93.8	91.7±3.6
		10.0	96.1	83.1-110	96.1±17.8
		18.0	88.8	79.7-105	88.8±18.8
	地下水	1.80	94.6	90.1-105	94.6±11.8
		10.0	93.1	85.2-107	93.1±15.2
		18.0	90.6	81.9-111	90.6±20.8
	生活污水	1.80	100	91.0-107	100±10.8
		10.0	99.7	89.9-106	99.7±11.6
		18.0	96.3	88.5-106	96.3±11.8
	工业废水	1.80	97.5	88.5-112	97.5±19.2
		10.0	98.8	89.1-104	98.8±12.2
		18.0	91.3	80.2-102	91.3±16.4

表 B. 4 正确度汇总表（固相萃取）

目标组分	样品类型	加标浓度 (μg/L)	加标回收率均值 (%)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
邻苯二甲酸二甲酯	地表水	1.80	88.3	80.0-101	88.3±15.4
		10.0	87.2	81.5-94.1	87.2±11.4
		18.0	81.7	74.6-89.8	81.7±11.8
	地下水	1.80	84.7	76.2-100	84.7±16.8
		10.0	83.1	77.3-92.6	83.1±11.6
		18.0	81.7	74.3-90.3	81.7±12.0
邻苯二甲酸二乙酯	地表水	1.80	93.7	74.4-108	93.7±26.2
		10.0	91.6	82.6-103	91.6±16.0
		18.0	86.4	76.6-99.2	86.4±18.8
	地下水	1.80	90.8	73.1-107	90.8±27.0
		10.0	91.5	77.8-105	91.5±19.0
		18.0	84.2	68.2-97.5	84.2±22.2
邻苯二甲酸二丁酯	地表水	1.80	92.5	73.4-103	92.5±20.2
		10.0	90.4	76.0-104	90.4±22.2
		18.0	82.1	73.3-88.5	82.1±11.6
	地下水	1.80	86.9	68.0-101	86.9±22.2
		10.0	86.9	74.7-103	86.9±18.2
		18.0	83.8	77.3-91.0	83.8±10.2
邻苯二甲酸丁基苄基酯	地表水	1.80	96.3	80.0-107	96.3±22.8
		10.0	97.1	82.5-110	97.1±22.6
		18.0	90.3	78.7-98.9	90.3±18.6
	地下水	1.80	97.7	87.9-105	97.7±15.2
		10.0	93.8	83.2-110	93.8±19.0
		18.0	90.0	80.5-103	90.0±17.8
邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯	地表水	1.80	82.8	73.4-99.6	82.8±19.4
		10.0	73.6	67.4-77.7	73.6±7.4
		18.0	74.8	70.6-78.5	74.8±6.4
	地下水	1.80	79.2	65.1-89.3	79.2±20.2

		10.0	79.9	70.1-86.6	79.9±12.4
		18.0	90.9	72.0-102	90.9±21.8
邻苯二甲酸 二辛酯	地表水	1.80	79.0	69.4-91.4	79.0±20.4
		10.0	74.4	67.3-82.0	74.4±11.4
		18.0	74.3	65.9-82.8	74.3±14.0
	地下水	1.80	76.3	64.5-93.1	76.3±25.2
		10.0	83.9	79.0-88.2	83.9±8.2
		18.0	93.2	86.2-102	93.2±13.0
