

地下水水质分析方法 第 105 部分：邻苯二甲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

一、工作简况

1.1 任务来源

本课题为国家地质实验测试中心牵头的中国地质调查局地质调查二级项目“水样测试分析质量控制”子项目，所属一级项目为地质灾害隐患和水文地质生态地质调查，所属工程项目是全国地下水动态调查与监测。起止年限从 2019 年到 2021 年。二级项目编号是 DD20190323，子项目名称是《地下水有机检测标准研制》。子项目的总目标是以主要含水层水质调查工程的需要，开展地下水中草甘膦、总石油烃、邻苯二甲酸酯类化合物、挥发性有机物、酚类化合物等地下水有机污染物检测方法研发，提高分析方法灵敏度、准确度和分析效率；开展分析方法标准化研制，建立指标先进、技术合理《地下水水质方法 第 XX 部分：草甘膦测定 液相色谱-质谱法》、《地下水水质分析方法 第 XX 部分：邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》等 5 个有机污染物检测系列标准方法（送审稿），提升地质行业有机分析测试技术能力及标准化水平，强力支撑地质调查工作，为主要含水层水质综合调查提供检测技术和检测质量保证。2022 年列入自然资源行业标准制修订工作计划，文号为自然资

办发〔2022〕39号，其中《地下水水质分析方法 第XX部分：邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》标准计划号为 202213015。

1.2 协作单位

国家地质实验测试中心、河北省地质实验测试中心、中国冶金地质总局山东局测试中心、湖南省地质测试研究院（国土资源部长沙矿产资源监督检测中心）、北京市环境保护科学研究院、国家粮食和物资储备局科学研究院、中国计量科学研究院等单位开展了样品协作验证实验。

1.3 主要过程

1.3.1 标准开题设计审查

根据中国地质调查局地质调查项目实施方案审批意见书（中地调审〔2019〕05075）中的目标任务，国家地质实验测试中心于2019年4月26日在北京组织召开了子项目《地下水有机检测标准研制》标准方法研制的设计审查会。会议邀请国家环境分析测试中心、核工业总公司三所、中国计量研究院等单位专家对项目设计书进行了认真审查，专家组认真听取了项目组汇报，详细审阅了项目组提交的设计书，经过质询、答辩，专家组一致同意子项目通过设计审查。专家组还就设计书存在的问题提出了意见和建议。标准研制组根据专家意见对设计方案进行了修改和补充。

1.3.2 标准研制并形成方法草案

2020年-2021年在文献调研及前期工作基础上，参照现有国内外标准，对测定化合物的种类、浓度范围及分析方法的主要技术参

数进行了对比，最终采用二氯甲烷液液萃取-气相色谱质谱法测定 16 种 PAEs。通过对不同萃取方式、萃取溶剂、pH 值及盐度对萃取效率的影响，确定了可行、准确的前处理方法。优化仪器分析方法中进样口温度、升温程序、载气流速等影响目标组分灵敏度及分离度的主要参数，确定了仪器分析方法。同时对前处理过程中可能引入空白干扰的关键影响因素进行了充分考察，并选取地下水模拟样品进行了不同浓度水平的方法验证。初步形成了方法草案初稿。

1.3.3 实验时间协作实验

2021 年-2022 年开展了协作验证实验。选择有资质经验的实验室进行实验室间协作实验，每家实验室按照作业指导书的要求进行分析测试，分析 5 个浓度水平的样品，每个样品重复分析 3 次，对获得的共同精密度实验数据进行数据汇总及分析整理工作。

1.3.4 形成征求意见稿

2022 年 7 月-10 月，运用相应的软件进行数据统计检验，对标准文本及编制说明再次进行编写完善，并经起草组多次校核，最终形成了《地下水水质分析方法 第 XX 部分：邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》标准方法征求意见稿。

1.3.5 征求意见阶段

2022 年 11 月-2023 年 12 月，标准研制小组向环保、地质、计量院、冶金地质局、粮科院等相关行业的 7 家单位进行了广泛的意见征询。截止目前共收集意见 15 条，15 条采纳并修改。

1.4 标准的主要制订人

潘萌-负责项目设计、实施和标准方法的送审稿、编制说明以及研究报告的编写。负责项目实验及项目数据统计处理。

饶竹-负责项目的总体设计，统筹指导等工作。

佟玲、田芹、宋淑玲-编制说明及研究报告编写。

黄毅-组织验证实验等工作。

秦冲、张蕊、高冉、彭君、赵莉芸、李国傲、宋善军、郭晓彪-开展协作实验。

二、标准编制原则和确定主要内容的论据

2.1 编制原则

本标准（制订）原则是参照国内外水体中 PAEs 测定标准及国内外的最新研究成果，基于国内地下水环境质量标准和管理工作的需要以及已经具备研制标准方法的条件，又兼顾目前行业检测机构工作能力以及我国对地下水水质研究、调查和评价的需要编制了本标准，确保标准方法的科学性、先进性、可行性和可操作性。所建立的标准方法的检出限和测定范围满足相关工作的要求；方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；方法具有普遍适用性，易于推广使用。同时标准编写格式上合乎《标准编写规则》（GB/T 20001.4-2015），所确定标准方法检出限应满足生态地球化学评价样品分析技术要求（DD2005-03）等相关要求。

2.2 标准（制订）依据

地下水中邻苯二甲酸酯一般为痕量或超痕量水平。本标准（制订）方法主要为全国地下水水质调查、监测和污染评价等地质工作服务，为了获得高灵敏度、低检出限、高精度，尽可能多的获取地下水中邻苯二甲酸酯类组分信息，选择了常规分析中半挥发性高灵敏度检测仪器和设备、研制高灵敏、易操作标准分析方法。本标准（制订）主要依据国内外相关标准方法以及国内外水中邻苯二甲酸酯类测定最新研究成果。按照 GB/T 6379.1-2009《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 1 部分总则与定义》和 GB/T 6379.2-2009《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》组织方法验证试验。按照国家标准《标准化工作导则》(GB/T 1.1-2009)、《标准编写规则第四部分：化学分析方法》(GB/T 20001.4-2015)的规定开展标准（制订）流程和标准方法（制订）编写。

2.3 技术路线

根据中国地质调查局地质调查项目实施方案审批意见书中的目标任务开展工作。在充分调研国内外最新研究成果和发展趋势的基础上筛选出地下水中 PAEs 测定的灵敏、准确、稳定分析方法。开展样品仪器分析和样品前处理条件的研究，进一步完善分析方法，确认标准（制订）的分析方法，形成标准分析方法征求意见稿，对形成的标准（制订）分析方法征求意见稿在 7 家实验室进行实验室间方法验证，评价分析方法，并在行业内外广泛征求意见，对不合理部分进一步修改、完善。形成中国地质调查局地质标准（制订）送

审稿。通过技术审查后进一步完善形成标准（制订）报批稿；报批稿再经行政审查后正式公布、实施。技术路线流程图见图 1。

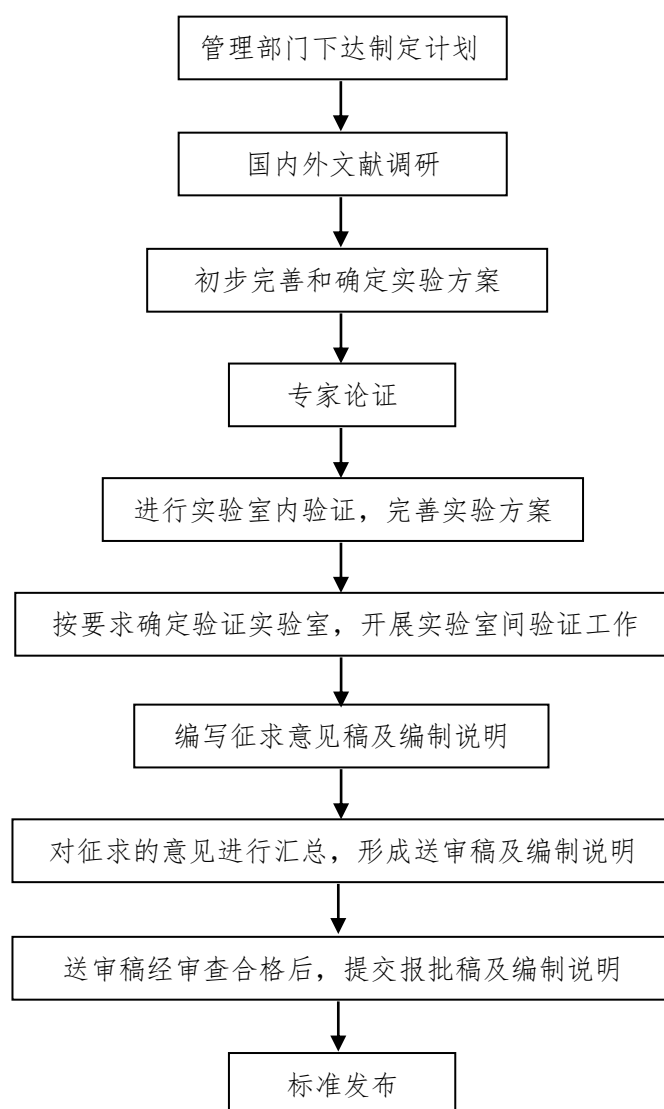


图 1 技术路线流程图

2.4 开展邻苯二甲酸酯类化合物标准分析方法制定的必要性

邻苯二甲酸酯（Phthalate esters, PAEs），又称酞酸酯，是邻苯二甲酸（又名 1,2-苯二甲酸）的二烷基或烷芳基酯；它们是由邻苯二甲酸酐和适当醇类（通常 6-13 个碳原子）反应生成的无色无味液体。邻苯二甲酸酯一般为挥发性很低、稳定性高且无色具有芳香气

味或无气味的粘稠油状液体。在水中溶解度很小，容易溶于多数非极性有机溶剂中。

邻苯二甲酸酯是一类重要的人工合成有机化合物，在工业生产中应用广泛，主要用作塑料的增塑剂，以增大产品的可塑性和强度。PAEs 生产量大，并逐年增加。由于 PAEs 并未与塑料聚合物基质形成稳定的化学键，因而容易从塑料中迁移到外环境，造成大气、水体、土壤、食品污染，并通过环境介质和食物链传递给人类，给人类健康带来潜在危害。研究表明，PAEs 能够对动物和人体产生多种危害作用，具有类雌激素和抗雄性激素作用，能够干扰人体内分泌，引起男性生殖发育障碍，导致女童早熟，具有神经毒性、免疫毒性和“三致”(致癌、致畸、致突变)毒性等。

近年来，PAEs 增塑剂污染的普遍性及其对生态系统和人类健康的危害，已受到全球性关注。鉴于此，世界各国高度重视邻苯二甲酸酯类环境激素污染问题，纷纷立法限制其使用，欧盟 2005/84/EC 指令规定在所有玩具和育儿物品的塑料中，DEHP、DBP 或 BBP 的浓度不得超过 0.1%，在可以入口的玩具和育儿物品的塑料中，DINP、DIDP 和 DNOP 的浓度不得超过 0.1%。如美国国家环保局 (EPA) 将 DEHP、DNOP、BBP、DBP、DEP、DMP 6 种 PAEs 列为优先控制的有毒污染物，中国也将 DEP、DMP 和 DNOP 三种 PAEs 确定为环境优先控制污染物。日本、美国等经济发达国家和地区对饮用水中的邻苯二甲酸酯都制定了严格的控制标准，如美国环保局 (USEPA)《国家饮用水水质标准》、《日本生活饮用水水质标准》、

世界卫生组织（WHO）的《饮用水水质准则》等。我国也制定了一系列限制邻苯二甲酸酯使用的政策、法规，如我国《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）、《生活饮用水卫生规范》（GB5749-2006）、《城市供水水质标准》（CJ/T 206-2005）、我国《污水综合排放标准》（GB 8978-2008）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）、《石油类化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）和《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）等。

人体可通过摄食、呼吸和皮肤接触等多种途径暴露于 PAEs 中，而摄食是主要的暴露途径。地下水作为人们生活饮用水的主要来源，对于人们饮用水安全有着至关重要的作用，因此，围绕地下水中 PAEs 开展相关调查和监测非常必要。而加强地下水样品中 PAEs 的调查、评价和监测就需要有相应的检测标准方法，确保检测数据的准确。

2.5 主要技术内容及适用范围

2.5.1 技术内容

本标准对样品分析中使用的试剂、仪器、样品提取、净化步骤及分析的参数、计算方法、质量保证与质量控制进行了详细说明。

2.5.2 适用范围

本标准主要参考中国优先污染物控制黑名单及美国环保署 EPA 8270 方法中所涉及的 PAEs 以及国内外文献调研和已有工作的基础上进行筛选最终确定了目前研究较多的 16 种 PAEs。因此本标准规定了地下水样品中 16 种 PAEs 的气相色谱-质谱方法。具体化合物信息见表 1。

表 1 16 种 PAEs 信息

序号	中文名	英文名	英文缩写	CAS 号	分子式	分子量	logK _{OW}
1	邻苯二甲酸二甲酯	dimethyl phthalate	DMP	131-11-3	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.18	1.53
2	邻苯二甲酸二乙酯	diethyl phthalate	DEP	84-66-2	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222.24	2.52
3	邻苯二甲酸二异丁酯	di-iso-butyl phthalate	DiBP	84-69-5	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.34	4.40
4	邻苯二甲酸二正丁酯	di-n-butyl phthalate	DnBP	84-74-2	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.34	4.42
5	邻苯二甲酸双(2-甲氧基乙基)酯	bis(2-methoxyethyl) Phthalate	BMEP	117-82-8	C ₁₄ H ₁₈ O ₆	282.29	1.11
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	bis(4-Methyl-2-pentyl) phthalate	BMPP	84-63-9	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334.45	6.43
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基乙基)酯	bis(2-ethoxyethyl) phthalate	BEEP	605-54-9	C ₁₆ H ₂₂ O ₆	310.34	2.10
8	邻苯二甲酸二戊酯	dipentyl phthalate	DPP	131-18-0	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	306.40	5.59
9	邻苯二甲酸二正己酯	di-n-hexyl phthalate	DHXP	84-75-3	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334.45	6.57
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯	butyl benzyl phthalate	BBP	85-68-7	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	312.36	4.84
11	邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯	bis(2-butoxyethyl) phthalate	DBEP	117-83-9	C ₂₀ H ₃₀ O ₆	366.45	4.06
12	邻苯二甲酸二环己酯	dicyclohexyl phthalate	DCHP	84-61-7	C ₂₀ H ₂₆ O ₄	330.42	6.20
13	邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯	di-2-ethylhexyl phthalate	DEHP	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56	8.82
14	邻苯二甲酸二苯酯	diphenyl phthalate	DPHP	84-62-8	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	318.32	4.10
15	邻苯二甲酸二正辛酯	di-n-octyl phthalate	DnOP	117-84-0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56	8.26
16	邻苯二甲酸二正壬酯	dinonyl phthalate	DNP	84-76-4	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	418.61	9.21

三、试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

3.1 试验验证的综述报告

3.1.1 方法研究的目的

研究一种适合定性、定量检测地下水样品中 16 种 PAEs 的气相色谱-质谱方法。推荐采用液液萃取技术，建立快速、准确、灵敏度高的分析方法。方法的适用范围包括环境中污染水平较高、研究较多的 16 种 PAEs。

3.1.2 方法原理

地下水样品中 16 种 PAEs 具有易被正己烷、二氯甲烷等有机溶剂提取的特点。地下水中 PAEs 通过二氯甲烷溶剂提取富集、5%苯基甲基硅氧烷高分辨毛细气相色谱细管柱分离、质谱检测器检测；以样品组分特征离子质谱图、保留时间进行定性分析，以样品色谱峰面积与标准品中待测组分峰面积进行内标法定量分析。

3.1.3 分析方法的确认

一般情况下，地下水中大部分 PAEs 含量为痕量和超痕量水平，因此与其它介质样品相比，地下水样品检测的难点在于如何提高检测灵敏度、降低检测下限和检测结果稳定性。气相色谱-质谱将气相色谱强大的分离能力和质谱准确鉴定能力结合起来，分析灵敏、定性准确度高；再加之气相色谱-质谱分析仪器技术已经非常成熟、稳定，已成为常规实验室基本的配置，利于分析方法的推广和应用，同时与液相色谱-质谱法相比气相色谱-质谱法具有更低的系统本底值，

在分析过程中引入的背景干扰更低。因此本标准选择气相色谱-质谱法作为本标准分析方法。

3.1.4 样品采集与保存

(1) 每批样品数量的规定及采样质量控制的要求

为了加强对检测样品数据质量监控，将样品按批来处理，而且规定每 20 个样品为一批，不足 20 个样品也为一批。每批样品至少采集一个现场空白和一个现场平行样，条件具备可采集现场加标样。通过对现场空白、现场平行样和现场基体加标样的分析评价样品采集是否存在问题，确保样品采集质量，保证检测结果准确性。

(2) 采样前准备

对采集地下水样品的抽水方式、水管材质、抽速、采样条件等作了规定和要求，主要保证地下水中 PAEs 组分不会因采样方法导致污染、损失和存在状态的改变，能真实反映样品存在的原始状态。采用正压泵采集地下水样品。抽水泵排水管带有可控阀门。抽水泵和套管材质为碳钢或不锈钢或聚四氟乙烯，避免管路带来污染。水样取样位置应在储水设施之前，并尽可能靠近水源，原则上与井位距离不超过 30m。采样前应冲洗 0.5h 以上。采样时调节采样管水流流速为 200mL/min ~500mL/min，待水温、pH 值、电导率等水质指标稳定后开始采样。

(3) 采样方法

具体规定了样品采样方法和保存方法，主要是依据 PAEs 组分性质，选择在低温下保存。标准方法统一规范采样行为，保证样品的一致性。具体方法是：旋开 0.25L 样品瓶螺旋盖，将不锈钢管出水

端口伸入瓶底，使水样沿瓶壁缓慢流入瓶中，同时不断提升不锈钢管，直至在瓶口形成一弯月面，迅速旋紧螺旋盖。贴上标签，标明有关信息后迅速放入冷藏设备中。每个样品应同时采集两瓶，一个为样品，一个为备份样。

(4) 样品运输及保存

地下水中 PAEs 组分易受到水中微生物降解，因此通过降低温度和尽快分析来减小样品中半挥发性有机污染物降解。所以要求样品采集后要低温保存和尽快分析，同时也考虑到水在零度以下会结冰导致体积膨胀、玻璃瓶炸裂，水样保存时温度不宜低于 0℃。野外长时间低温保存有一定难度，因此样品到达实验室后或有条件的地方须立即转入 4℃左右冷藏设备中保存直到分析。

(5) 样品处理及保存时间

样品应在 7d 内提取，尽快完成提取液检测，最长时间不得超过 40d。未及时分析的提取液应在 4℃以下低温、避光保存。

3.1.5 检测仪器配置

能满足检测灵敏度的气相色谱-质谱仪，具有分流和不分流进样口，配毛细管进样口，带色谱-质谱工作站。气相色谱可以程序升温。带自动进样器或手动进样。

3.1.6 标准样品

国外有许多资质的标准品生产厂家。目前我国也已有自己研制的标准品。国内外具有标准生产资质的厂家生产的标准品均可以使用，但国内价格显著低于进口标准品价格。可自配标准储备液，也可购买有证标准储备液。如果标准物质纯度大于 96%，无需校准储

备液浓度。无论购买或自配的标准溶液，应经不同来源的标准物质检查合格后使用。标准保存条件以标准制造商要求条件保存，原则上保存温度在-18℃以下保存。储备液、二级储备液浓度一般以100µg/mL、1.0µg/mL为宜。标准、替代物标准等二级标准储备液应由各标准储备液逐级稀释而成。购买的有证标准、替代物标准等储备液的保存和使用应按标准生产厂商推荐的条件保存和使用。自配储备液、稀释的各类标准溶液应在-18℃下避光、密闭保存。所有标准使用前恢复到室温。标准溶液应定期检查，若发现浓度与新购标准偏差大于15%或超过标准供应商推荐的保存期就应及时更换标准。所有试剂、溶剂使用前均应按检测方法使用量进行空白检测，保证其不含待测组分或检出浓度低于方法检出限。

3.1.7 仪器分析

(1) 分析柱

由于16种PAEs组分具有差异较大的 $\log K_{ow}$ 值(1.11~9.21)，因此化合物极性不尽相同。聚硅氧烷柱(5%二苯基/95%二甲基硅氧烷)气相色谱毛细管柱固定相填料为95%二甲基硅氧烷和5%的苯基。95%二甲基硅氧烷为非极性填料保证了不同沸点化合物的分离，同时添加的5%的苯基，既提高了色谱柱的热稳定性、增加了对芳香化合物的选择性，又略微增加了色谱柱的极性，有助于对极性化合物的分析；同时考虑方法的通用性，本方法最终确定聚硅氧烷柱(5%二苯基/95%二甲基硅氧烷)(DB-5MS，规格30 m×0.25 mm，0.25 µm)为标准方法的色谱柱，其他类似色谱柱也可用于该方法的分析柱。

(2) 程序升温的优化

色谱法中的程序升温，一般来说，是指色谱柱的温度根据组分的沸程连续地随时间逐渐升高，低沸点的组分先出峰，高沸点的组分后出峰。

由于本实验涉及 16 种目标化合物，且各目标物理化性质差异较大，为实现 16 种目标化合物同时分析且所有目标物具有好的分离度和灵敏度，需要通过优化程序升温速率，获得良好的分离效果，进而实现对目标组分的准确定性定量分析。升温速率的降低可以达到满意的分离效果，但这也会导致峰形展宽，分析时间延长，灵敏度也会随之下降。为达到较好的分离效果和分析效率，实验最终确定程序升温的条件为起始温度 70 °C，保留 2 min，以 30 °C/min 的速率升至 240 °C，保留 1 min，再以 5 °C/min 的速率升至 270 °C，再以 30 °C/min 的速率升至 310 °C，保留 3min。温度升至 310 °C，保留 3 min，一方面可以使后面较大分子量的组分正常流出，另一方面可以在较高温度下使色谱柱中残留物质充分流出，保护色谱柱。

(3) 进样口温度的优化

目标物在进入气相色谱柱分离和检测之前，需在进样口温度条件下充分汽化。较低的进样口温度会使高沸点的化合物气化不充分，灵敏度降低，而太高的温度会使低沸点组分不能很好的聚焦在柱头，且可能导致部分组分分解，色谱峰展宽，灵敏度下降。本实验对进样口温度分别从 230 °C~280 °C 进行了优化。

实验发现，进样口温度由 230 °C 升高至 280 °C 时，各个组分响应值变化趋势不太明显，部分组分在 270 °C 时响应值相对较高（如

极性较弱的 DCHP、DEHP、DPHP、DnOP、DNP 等)。因此, 实验最终选择进样口温度为 270 °C。

(4) 载气流速的优化

目标物在进入气相色谱柱后经载气载入仪器系统实现分离和测定, 其流速直接影响着目标物的分离度和分析时间。因此通过对载气流速的优化实现对目标物最佳的分离度和分析时间。本实验对比了载气流速分别为 1.0mL/min、1.2mL/min、1.5mL/min 时的目标物出峰情况。

实验发现, 载气流速由 1.0mL/min 升高至 1.5mL/min 时, 各个组分响应值均有明显的增强, 且出峰时间依次提前, 进而缩短了分析时间。因此, 实验最终选择载气流速为 1.5mL/min。

(5) 特征离子的确定

GC-MS 可分为两种扫描模式: 全扫描 (Fullscan) 和选择离子扫描 (SIM)。Fullscan 模式检测离子碎片较多, 定性准确, 但灵敏度较低。SIM 模式, 只对选定的特征离子进行扫描, 一般每种目标物选择三个特征离子, 这样就大大减少了扫描离子, 增加了特征离子扫描速率, 可获得较高的检测灵敏度, 但同时由于目标物质谱信息不完整, 可能造成目标物定性定量的不准确。因而在 SIM 模式下, 特征离子的选择就尤为重要。

一般情况下, 可依据 NIST 谱库选择目标物的特征离子, 但实际情况可能略有差异。可根据以下原则选择特征离子:

- a. 一般选择质量数大、丰度相对较高的离子作为特征离子。

b.对于保留时间相邻的目标物，要注意相同碎片离子对定量的影响。

c.避免选择柱流失和其他离子源污染物的碎片离子，如 71、73、147、191、207 等，以减少干扰。

16 种目标物、内标和替代物标准的特征离子（定量和定性离子）见表 2。

(6) 优化后分析条件

通过以上 GC-MS 分析条件的优化，得到最终的仪器分析条件为：

a.气相色谱条件

色谱柱：DB-5MS 石英毛细管色谱柱，规格 30 m×0.25 mm×0.25 μm；进样量：1 μL；进样方式：不分流进样；柱流量：1.5 mL/ min；进样口温度：270 °C；柱升温程序：起始温度 70 °C，保留 2 min，以 30 °C/min 的速率升至 240 °C，保留 1 min，再以 5 °C/min 的速率升至 270 °C，再以 30 °C/min 的速率升至 310 °C，保留 3min。

b.质谱条件

电子轰击源（EI），电离电压 70 eV；离子源温度：240 °C；GC-MS 接口温度：280 °C；溶剂延迟时间：4min；SIM 模式实现定量定性分析，每种目标物定量离子、定性离子及保留时间见表 2。

表 2 目标物保留时间、定性定量离子、线性回归方程及相关系数 R^2

化合物	组分类型	保留时间 /min	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	线性方程	R^2
2-氟联苯	替代物	6.252	172	171,170		
邻苯二甲酸二甲酯 DMP	目标物	6.59	163	194,133	$Y = 8.102408e-003X - 7.848796e-002$	0.9995
萘-d ₁₀	内标物	6.832	162	164,160		
邻苯二甲酸二乙酯 DEP	目标物	7.185	149	177,176	$Y = 6.800604e-003X - 0.1055936$	0.9988
菲-d ₁₀	内标物	8.12	188	187,189		
邻苯二甲酸二异丁酯 DiBP	目标物	8.287	149	223,205	$Y = 4.500686e-003X - 7.762665e-002$	0.9993
邻苯二甲酸二正丁酯 DnBP	目标物	8.735	149	223,205	$Y = 4.942479e-003X - 9.614721e-002$	0.9992
邻苯二甲酸双(2-甲氧基乙基)酯 BMEP	目标物	8.91	59	207,149	$Y = 1.534836e-003X - 4.080321e-002$	0.9990
邻苯二甲酸双(4-甲基-2-戊基)酯 BMPP	目标物	9.315, 9.333	149	85,167	$Y = 1.13475e-003X - 2.357894e-002$	0.9991
邻苯二甲酸双(2-乙氧基乙基)酯 BEEP	目标物	9.55	149	176,104	$Y = 3.458975e-004X - 1.078405e-002$	0.9987
邻苯二甲酸二正戊酯 DNPP	目标物	9.821	149	150,237	$Y = 4.552021e-003X - 0.1492032$	0.9983
对三联苯-d ₁₄	替代物	10.285	244	243,245		
邻苯二甲酸二正己酯 DNHP	目标物	11.242	149	150,251	$Y = 3.925281e-003X - 9.673472e-002$	0.9984
邻苯二甲酸丁基苄酯 BBP	目标物	11.367	149	91,206	$Y = 1.518674e-003X - 3.06085e-002$	0.9994
邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯 DBEP	目标物	12.367	149	193,101	$Y = 3.891329e-004X - 6.066677e-003$	0.9995
屈-d ₁₂	内标物	12.654	240	236,241		
邻苯二甲酸二环己酯 DCHP	目标物	12.944	149	167,249	$Y = 2.201893e-003X - 2.621529e-002$	0.9996
邻苯二甲酸二-(2-乙基己基)酯 DEHP	目标物	13.011	149	167,279	$Y = 2.113522e-003X - 4.679545e-002$	0.9991
邻苯二甲酸二苯酯 DPP	目标物	13.192	225	197,226	$Y = 3.151041e-003X - 8.997793e-002$	0.9966
邻苯二甲酸二正辛酯 DNOP	目标物	15.106	149	150,279	$Y = 4.342127e-003X - 9.019417e-002$	0.9979
蒽-d ₁₂	内标物	16.781	264	260,265		
邻苯二甲酸二正壬酯 DNNP	目标物	16.969	149	293,150	$Y = 4.173146e-003X - 5.915274e-002$	0.9991

c. 色谱图

在优化后的条件下，选用浓度为 500 $\mu\text{g/L}$ 的目标物标准溶液进行上机，得到选择离子扫描离子流色谱图，见图 2。

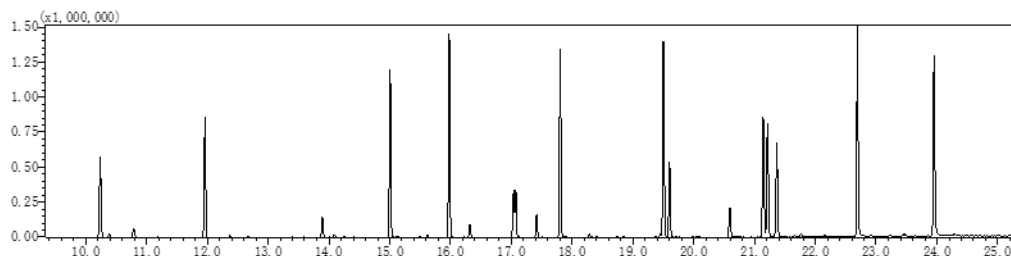


图 2 16 种目标物选择离子扫描色谱图

(7) 标准曲线

本方法采用内标法定量，分别配制浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、250 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$ 和 1000 $\mu\text{g/L}$ 的 16 种混合标准溶液，并加入一定量的内标物和替代物的标准溶液，在优化后的 GC-MS 仪器分析方法条件下上机，建立线性回归方程。目标物在 10 $\mu\text{g/L}$ ~1000 $\mu\text{g/L}$ 范围内具有较好的线性，相关系数 R^2 在 0.9966~0.9996 之间，具体见表 2。

3.1.8 样品提取

量取 250 mL 水样加入适量体积分液漏斗中，用 4mL 丙酮分两次润洗样品瓶内壁后与分液漏斗中样品溶液合并，加入 10 $\mu\text{g/mL}$ EPA 8270 替代物混合标准溶液 20 μL ，混合均匀；加入 10mL 二氯甲烷。

振荡萃取（1）：摇振放气后，放置于振荡器上振荡萃取 8min，静置 10min~20min（视两相分层情况），待两相完全分层后将下层有机相转移至 125mL 平底烧瓶中。

振荡萃取（2）：分液漏斗中再次加入 10mL 二氯甲烷，重复上述振荡萃取（1）萃取步骤后，将下层有机相与第一次收集的有机相合至平底烧瓶中。向装有有机相的平底烧瓶加入适量无水硫酸钠，静置除水，如硫酸钠有结块现象，应补加无水硫酸钠至流沙状；有机

相静置 20min 后过滤除去无水硫酸钠，并用少量二氯甲烷分两次润洗无水硫酸钠并与干燥好的有机相合并。

然后将干燥后的有机相转移至 100mL 玻璃氮吹管中，同时用二氯甲烷淋洗平底烧瓶，淋洗液转移至氮吹管中浓缩至萃取液小于 0.5mL，加入 10 μ L 浓度为 10 μ g/mL 的 EPA8270 内标标准溶液，二氯甲烷定容至 0.5mL，转移至 2.0 mL 进样小瓶，按照优化好的分析条件进行气相色谱质谱法测定。

(1) 萃取剂的选择

实验中考考虑与后续检测器的兼容性，以及 PAEs 本身的理化性质，对常规采用的二氯甲烷和正己烷对目标组分的萃取效果进行了对比。结果显示除 DiBP、DnBP、BMPP、DEHP（试剂空白对结果有一定影响）外其余组分在二氯甲烷条件下均具有更好的萃取效果，且在正己烷中 DMP、BMEP 回收率低于 40%。综上二氯甲烷对目标组分的回收率更优，且萃取时有机相在下层更容易收集有机相，操作简单。因此，本实验采用二氯甲烷作为萃取溶剂。

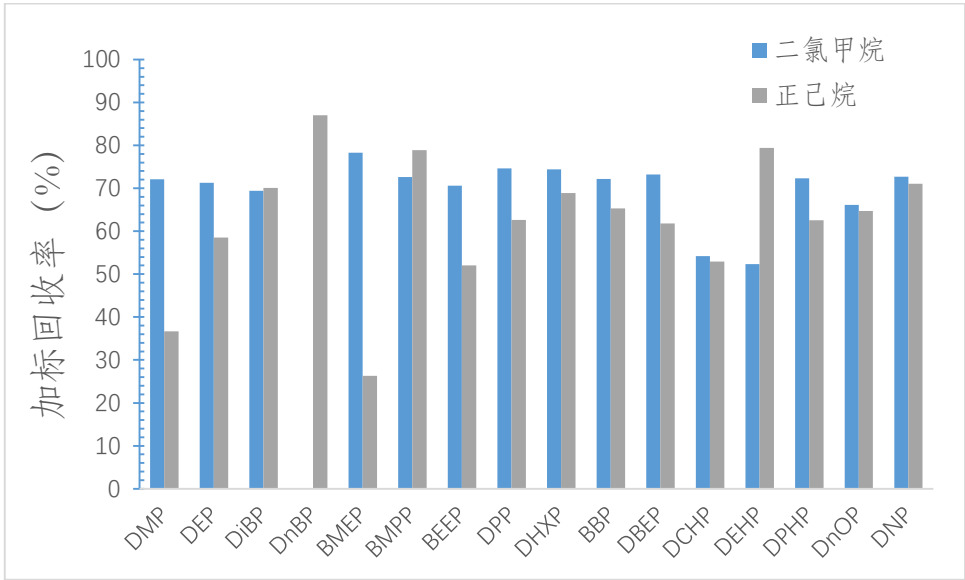


图 3 二氯甲烷与正己烷萃取效果对比图

(2) 空白试剂对照

实验过程中发现不同品牌、不同级别的试剂 DMP、DEP、DIBP、

DBP 和 DEHP 均存在不同程度的空白干扰问题，为避免在萃取过程中引入新的干扰，实验中对市售 5 种二氯甲烷进行了空白值测定，以期通过采用试剂空白值最低的试剂实现对过程空白的控制。结果如表 3。

表 3 不同品牌二氯甲烷空白值

浓度单位：（ng/L）

	品牌 1	品牌 2	品牌 3	品牌 4	品牌 5
DMP	7.37	21.1	71.7	5.21	5.39
DEP	0.00	4.18	8.90	0.00	2.82
DiBP	11.8	12.5	13.8	14.8	7.36
DnBP	769	25.9	36.9	34.3	21.5
DEHP	43.5	23.4	35.8	69.3	19.3

综上，品牌 5 具有更低的试剂空白值，研究中采用该品牌试剂进行加标实验。同时实验中对比了两种不同品牌的试剂水，通过对试剂水中目标组分的测定最终选定了测定值更低的一种作为添加实验中的模拟水样。实际分析中，通过测定试剂中目标组分的背景值，在保证试剂空白不影响测定结果的前提下，可根据实验室情况的不同选择合适的试剂。

(3) pH 优化

实验比较了不同 pH 条件对添加回收率的影响，结果表明，目标组分除在 pH=11 条件下添加回收率相对较低以外其余条件下均达到了 85.0%以上。该结果与酯类化合物在碱性条件下更易水解的化学性质相一致。同时在酸性条件下，DiBP、DnBP、DEHP 添加回收率相对较高，分析可能是调节 pH 时使用的酸性溶液引入了背景干扰。综上结果表明，待考察的目标组分在酸性和中性条件下均能够实现良好的添加回收率，但是考虑到酸性条件下可能会存在背景干扰的引入，故本方法选择在中性条件下完成对待考察组分的提取。

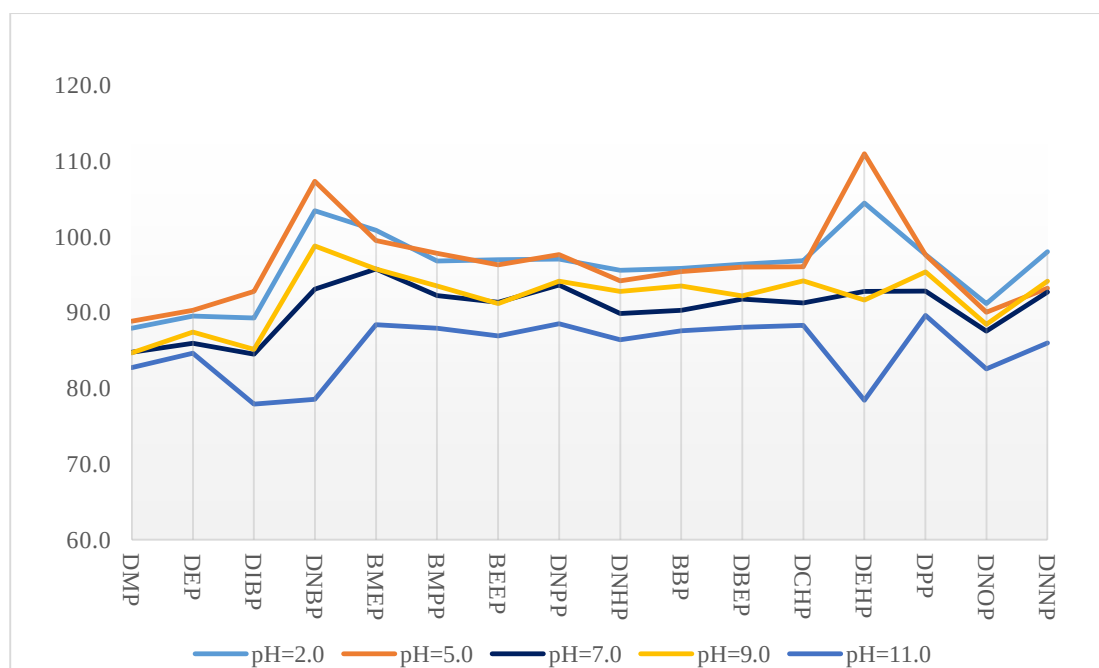
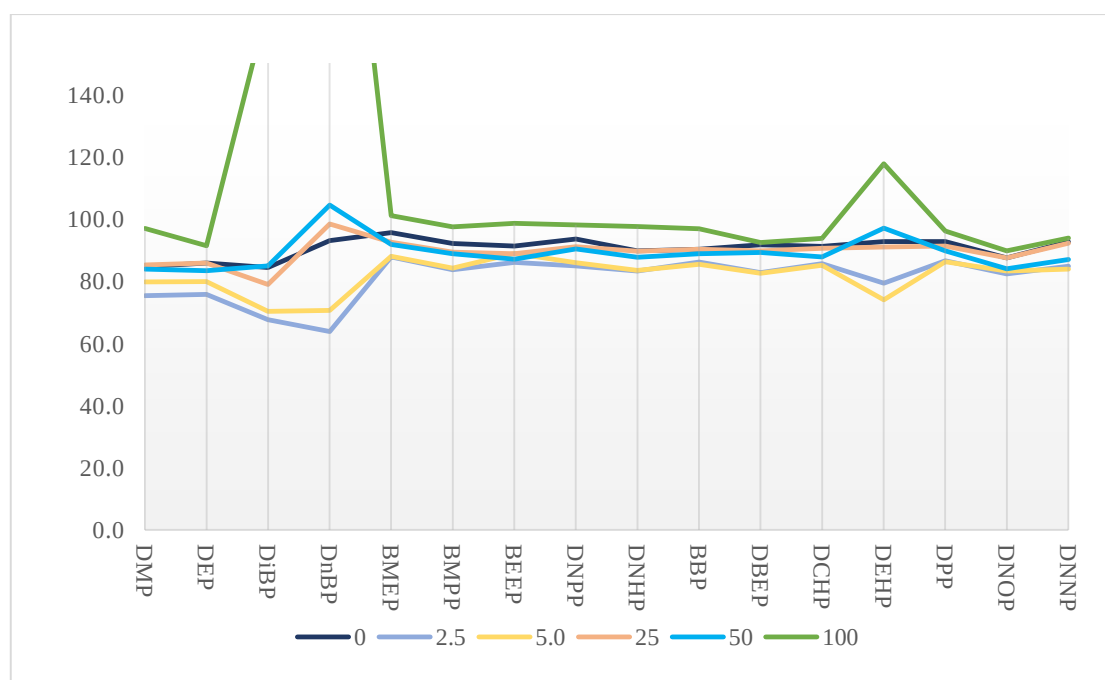


图 4 不同 pH 条件对添加回收率的影响

(4) 盐度的优化

样品中不同程度的离子强度对目标组分在水相和有机相中的分配产生影响，进而对其萃取效果存在一定的影响。实验中通过向 250mL 水样中分别加入 0、2.5、5.0、25、50、100g 具有盐析效应的 NaCl，考察不同盐度条件对各目标物萃取效果的影响。



结果显示除 DIBP、DNBP、DEHP 因背景干扰的原因造成回收

率有所差异外其余组分在不同盐度条件下回收率无明显差异，且萃取剂与样品均能实现较好的分层效果。因此考虑到添加 NaCl 必然会引入一定量的背景干扰，为避免影响测定结果的准确性，本实验选择不添加 NaCl 来完成对待考察组分的提取。

(5) 样品净化

由于邻苯二甲酸酯类物质在实验过程中容易引入不可控干扰，因此为尽可能减少前处理过程中引入空白干扰，同时考虑地下水样品基质简单，背景干扰少的特点，实验中未进行净化处理，提取样品浓缩后直接进行分析。如实际中经过验证可满足分析要求的净化方法也可使用。

3.1.9 样品分析

(1) 初始校准

以配制的 5 个质量浓度水平标准系列为校准标准，按照推荐仪器分析条件进行测定，得到各组分不同浓度的色谱图。利用色谱工作站或 Excel 软件，以标准组分峰面积与其内标峰面积比为纵坐标，组分与其内标质量浓度比为横坐标对标准系列进行线性回归，建立线性回归方程。校准曲线线性相关系数应满足 $R^2 \geq 0.995$ 。

(2) 持续校正

配制一个或多个混合标准溶液样品（推荐标准曲线的中等质量浓度）作为确证标准。至少每 10 个样品，或分析结束时，应用确证标准校准标准曲线，如果确证标准与初始标准的相对标准偏差超过 20 % 时，应重新配制标准曲线，在正常标准与超差标准之间所测样品应在新标准曲线下重测。

(3) 样品分析

分析前应将样品和标准样品恢复到 20 ℃ 左右的室温。初始校准合格后开始样品分析。样品应与标准样品分析条件一致。检查各组

分色谱图和分析灵敏度，要求色谱峰峰形对称、峰锐、无明显拖尾现象。

3.1.10 定性与定量分析

(1) 定性分析

采用与标准物质保留时间和定性离子相一致的定性原则。采用保留时间、碎片离子质荷比及其强度与标准物质中组分比对进行测试样品中各目标化合物的定性分析。

(2) 定量分析

采用标样与样品同分析条件进样；根据峰面积进行内标法定量分析。利用色谱工作站对标准、内标、替代物、样品等色谱峰峰面积（峰高）自动积分，并逐个检查各峰基线、分离度，对不合理基线、分离度进行手动修正。利用色谱工作站或计算机软件对校准系列中待测物的响应值（峰面积或峰高）与内标物的响应值（峰面积或峰高）比值和其浓度的比值进行线性回归，得到线性回归方程，计算样品含量。校准曲线线性相关系数应满足 $R^2 \geq 0.995$ 。对检出浓度接近检出限的样品宜采用接近检出限浓度的标准单点校正。

(3) 结果计算

a. 样品仪器测定浓度

测定标准系列，建立标准曲线线性回归方程，计算样品测定浓度 ρ_i ，参见公式（1）。

$$\rho_i = k x_i + b \dots\dots\dots (1)$$

式中：

x_i ——待测目标物定量离子峰面积（或峰高）与内标物定量离子峰面积（或峰高）之比。

ρ_i ——试样测定浓度，单位 ng/mL。

b—回归方程截距，表示标准系列空白与理论值的偏差。

k—回归系数，单位峰面积（峰高）所含目标物浓度大小，反映了方法灵敏度。

b. 样品质量体积浓度

由试样定容体积、试样体积、定容试样稀释倍数及样品试样测定浓度 ρ_i 计算出试样质量浓度。计算参见公式（2）。

$$W_i = \frac{\rho_i \times V_i \times D}{V} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

W_i —试样质量浓度，单位 ng/L，或 $\mu\text{g/L}$ 。

ρ_i —试样测定浓度，单位 ng/mL。

V_i —试样定容体积，单位 mL。

V —试样体积，单位 L。

D —定容溶液稀释倍数，无量纲。

若样品质量浓度 $< 10\text{ng/L}$ ，或 $\mu\text{g/L}$ ，计算结果表示到小数点后两位；若 10ng/L ，或 $\mu\text{g/L} \leq$ 样品质量浓度 $< 100\text{ng/L}$ ，或 $\mu\text{g/L}$ 之间，计算结果表示到小数点后一位；若样品质量浓度 $\geq 100\text{ng/L}$ ，或 $\mu\text{g/L}$ ，计算结果表示到整数位。

3.1.11 标准（制订）方法性能指标

（1）方法检出限和测定下限

方法检出限(MDL)，是指某一方法在给定的置信水平上可以检出被测物质的最小浓度或最小量，称为这种方法对该物质的检出限。通过分析地下水空白样品中加入可测定出浓度的测定值来确定方法检出限。向每份地下水空白样品（250mL）中加入 $5\mu\text{L}$ （或 $25\mu\text{L}$ ）浓度为 $2\mu\text{g/mL}$ 的 16 种 PAEs 混合标准溶液，即加标后样品浓度为 $0.02\mu\text{g/L}$ （或 $0.10\mu\text{L}$ ），共进行 7 组平行，即 $n=7$ 。计算 7 次测定的

标准偏差 S ，按照美国环保署 EPA 检出限公式 $MDL=S \times t(n-1, 1-\alpha)$ ，计算方法检出限，其中 $n=7$ 时， $t=3.143$ 。方法定量限（MQL）或测定下限为 10 倍标准偏差 S 。方法检出限、方法定量限如下表 4。

表 4 方法检出限、方法定量限

化合物	样品空白 值(ng /L)	测定结果(ng /L)							平均值 (ng /L)	S (ng /L)	MDL (ng /L)	MQL (ng /L)
		1	2	3	4	5	6	7				
邻苯二甲酸二甲酯	21.3	97.5	99.9	99.1	97.0	99.9	101.4	101.0	99.4	1.6	5.2	16.5
邻苯二甲酸二乙酯	1.2	16.2	15.6	15.6	16.8	17.7	17.7	15.8	16.5	0.9	2.9	9.3
邻苯二甲酸二异丁酯	62.4	152.1	146.4	142.4	139.4	160.0	160.8	162.4	151.9	9.4	29.6	94.0
邻苯二甲酸二正丁酯	141.4	247.5	242.7	228.5	229.9	231.8	233.0	234.4	235.4	7.1	22.2	70.6
邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯	N.D	17.0	16.4	17.5	20.0	17.6	17.2	18.2	17.7	1.1	3.6	11.4
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	N.D	19.3	18.6	19.1	19.9	19.3	18.8	20.0	19.3	0.5	1.6	5.0
邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯	N.D	18.9	18.3	17.4	17.9	18.4	17.4	17.9	18.0	0.5	1.7	5.3
邻苯二甲酸二戊酯	N.D	19.4	19.1	19.7	20.6	20.7	20.1	19.2	19.8	0.6	2.0	6.5
邻苯二甲酸二己酯	N.D	20.4	19.8	21.5	21.2	20.9	20.0	21.5	20.8	0.7	2.1	6.8
邻苯二甲酸丁基苄酯	N.D	15.6	17.4	16.4	16.5	18.2	17.6	16.5	16.9	0.9	2.8	8.8
邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯	N.D	17.9	19.0	19.8	17.0	19.8	16.3	19.5	18.5	1.4	4.5	14.4
邻苯二甲酸二环己酯	N.D	18.1	17.6	18.4	18.8	17.5	17.6	17.7	18.0	0.5	1.5	4.8
邻苯二甲酸二-(2-乙基己基)酯	115.4	264.7	264.7	248.7	244.9	261.3	255.5	262.7	257.5	8.0	25.2	80.2
邻苯二甲酸二苯酯	N.D	20.0	20.6	21.8	22.5	21.2	19.7	21.5	21.0	1.0	3.1	10.0
邻苯二甲酸二正辛酯	N.D	18.8	19.1	18.1	19.2	17.9	19.4	17.8	18.6	0.7	2.0	6.5
邻苯二甲酸二正壬酯	N.D	15.9	14.6	15.5	17.3	16.5	16.6	16.7	16.2	0.9	2.8	8.9

(2) 测定上限

由于响应结果与仪器的灵敏度有很大关系，同时样品含量不同绘制的校准曲线范围也可不同，只要在仪器响应范围内线性相关系数达到要求即可。因此本方法不宜规定方法的测定上限。若试样浓度超过方法的线性范围，可以采用正己烷稀释后重新测定。

(3) 方法的准确度及精密度

开展了方法准确度及精密度实验，分别选取了低、中、高三个浓度水平，每个浓度水平 6 个平行样品进行地下水加标实验室。分别将适量的 16 种 PAEs 标准溶液添加到 250mL 地下水中，分别配成 100ng/L、1000ng/L、4000ng/L 三个浓度水平地下水基体加标样品，并按照《地下水水质分析方法 第 105 部分：邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》（征求意见稿）推荐的分析条件进行液液萃取-气相色谱质谱法测定，计算检测结果。由于不能获取完全合适的有证标准物质，因此本次实验采用考察实际样品加标回收率的方式进行准确度的验证。加标回收率按照下面公式计算，公式为加标回收率（%）=（加标样品测得值-样品空白值）*100 / 加标值。3 个浓度水平的基体加标回收率分别在 75.7 % ~ 128 %之间，方法精密度在 0.55 % ~13.2 %之间。表明方法准确度高、稳定性好。方法的准确度结果分别见表 5~表 7，精密度结果见表 8~表 10。

表 5 添加浓度为 0.10μg/L 的加标回收率数据

化合物	样品空白 值(ng/L)	测定结果 (%)						平均值	RSD
		1	2	3	4	5	6	(%, n=6)	(%, n=6)
邻苯二甲酸二甲酯	21.3	76.2	78.6	77.9	75.7	78.6	80.1	77.9	2.10
邻苯二甲酸二乙酯	1.2	80.0	82.6	79.5	78.4	81.5	81.8	80.6	1.99
邻苯二甲酸二异丁酯	62.4	89.8	84.0	80.1	77.1	97.6	98.5	87.8	10.2
邻苯二甲酸二正丁酯	141.4	106	101	87.1	88.5	90.4	91.6	94.2	8.20
邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯	N.D	93.0	94.3	90.5	90.0	83.3	83.1	89.0	5.40
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	N.D	97.4	95.1	94.2	95.5	88.3	88.4	93.1	4.14
邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯	N.D	91.9	92.5	89.9	86.1	84.7	81.7	87.8	4.91
邻苯二甲酸二戊酯	N.D	91.4	92.2	87.9	87.8	81.5	81.6	87.1	5.34
邻苯二甲酸二己酯	N.D	95.9	95.8	92.7	89.4	90.2	88.2	92.0	3.59
邻苯二甲酸丁基苄酯	N.D	97.0	88.0	86.8	88.0	86.0	79.7	87.6	6.33
邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯	N.D	85.0	89.0	98.2	85.1	78.4	78.4	85.7	8.62
邻苯二甲酸二环己酯	N.D	94.9	94.5	90.8	86.3	86.8	88.4	90.3	4.20
邻苯二甲酸二-(2-乙基己基)酯	115.4	128	128	112	108	124	119	120	7.03
邻苯二甲酸二苯酯	N.D	89.6	90.7	82.9	81.3	80.9	80.3	84.3	5.51
邻苯二甲酸二正辛酯	N.D	86.6	85.7	80.6	81.8	84.5	80.8	83.3	3.14
邻苯二甲酸二正壬酯	N.D	82.0	91.9	86.0	82.1	82.3	79.8	84.0	5.16

表 6 添加浓度为 1.00µg/L 的加标回收率数据

化合物	样品空白 值(ng /L)	测定结果 (%)						平均值	RSD
		1	2	3	4	5	6	(%, n=6)	(%, n=6)
邻苯二甲酸二甲酯	21.3	95.4	94.1	83.8	97.0	93.2	83.8	91.2	6.47
邻苯二甲酸二乙酯	1.2	94.6	93.0	83.8	96.0	90.8	83.8	90.3	5.93
邻苯二甲酸二异丁酯	62.4	91.8	90.9	86.0	95.3	101.3	86.0	91.9	6.37
邻苯二甲酸二正丁酯	141.4	83.9	87.6	85.3	103	113	85.3	93.2	13.2
邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯	N.D	101	101	88.4	103	98.1	88.4	96.7	6.82
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	N.D	99.1	101	89.9	102	98.1	89.9	96.6	5.56
邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯	N.D	101	100	88.5	104	95.2	88.5	96.3	6.95
邻苯二甲酸二戊酯	N.D	98.3	98.3	87.5	99.0	95.6	87.5	94.4	5.77
邻苯二甲酸二己酯	N.D	95.0	95.8	89.6	102	101	89.6	95.6	5.73
邻苯二甲酸丁基苄酯	N.D	94.5	99.7	86.9	101	101	86.9	95.0	7.05
邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯	N.D	101	100	92.5	103	100	92.5	98.3	4.71
邻苯二甲酸二环己酯	N.D	98.6	98.3	87.0	98.5	98.9	87.0	94.7	6.33
邻苯二甲酸二-(2-乙基己基)酯	115.4	88.1	91.1	93.2	89.6	91.4	93.2	91.1	2.23
邻苯二甲酸二苯酯	N.D	97.2	95.5	85.5	97.1	96.8	85.5	93.0	6.23
邻苯二甲酸二正辛酯	N.D	99.3	96.2	86.8	98.1	96.7	86.8	94.0	6.04
邻苯二甲酸二正壬酯	N.D	103	96.8	88.9	99.8	99.6	88.9	96.2	6.16

表 7 添加浓度为 4.00µg/L 的加标回收率数据

化合物	样品空白 值(ng /L)	测定结果 (%)						平均值	RSD
		1	2	3	4	5	6	(%, n=6)	(%, n=6)
邻苯二甲酸二甲酯	21.3	85.3	89.4	87.0	87.2	87.3	84.6	86.8	1.96
邻苯二甲酸二乙酯	1.2	85.9	90.9	87.6	87.9	88.5	84.5	87.5	2.53
邻苯二甲酸二异丁酯	62.4	88.4	87.4	87.4	87.0	87.8	87.7	87.6	0.55
邻苯二甲酸二正丁酯	141.4	91.7	89.5	90.9	88.6	90.7	91.7	90.5	1.37
邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯	N.D	91.5	99.5	92.7	93.7	95.7	91.8	94.2	3.22
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	N.D	99.7	107	99.1	101	103	99.7	102	2.97
邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯	N.D	95.3	104	97.0	97.3	100	95.3	98.2	3.47
邻苯二甲酸二戊酯	N.D	94.5	99.9	94.4	95.9	98.3	95.0	96.3	2.34
邻苯二甲酸二己酯	N.D	95.5	101	98.0	95.8	101	94.8	97.7	2.81
邻苯二甲酸丁基苄酯	N.D	94.2	102	96.3	97.0	98.9	96.3	97.4	2.69
邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯	N.D	97.9	104	99.9	98.1	103	98.0	100	2.67
邻苯二甲酸二环己酯	N.D	93.8	99.6	96.4	94.8	99.1	95.0	96.5	2.48
邻苯二甲酸二-(2-乙基己基)酯	115.4	92.8	96.4	95.8	93.3	98.2	92.4	94.8	2.46
邻苯二甲酸二苯酯	N.D	90.5	95.0	93.6	90.5	95.4	91.8	92.8	2.38
邻苯二甲酸二正辛酯	N.D	91.4	101	92.9	94.4	99.9	96.3	96.0	4.03
邻苯二甲酸二正壬酯	N.D	98.8	106	97.6	99.4	104	101	101	3.31

表 8 添加浓度为 0.10μg/L 的精密度数据

化合物	样品空白 值(ng /L)	测定结果 (ng /L)						平均值	RSD
		1	2	3	4	5	6	(%, n=6)	(%, n=6)
邻苯二甲酸二甲酯	21.3	97.5	99.9	99.1	97.0	99.9	101.4	99.1	1.65
邻苯二甲酸二乙酯	1.2	81.2	83.8	80.7	79.6	82.7	83.0	81.8	1.96
邻苯二甲酸二异丁酯	62.4	152.1	146.4	142.4	139.4	160.0	160.8	150.2	6.0
邻苯二甲酸二正丁酯	141.4	247.5	242.7	228.5	229.9	231.8	233.0	235.6	3.28
邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯	N.D	93.0	94.3	90.5	90.0	83.3	83.1	89.0	5.40
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	N.D	97.4	95.1	94.2	95.5	88.3	88.4	93.1	4.14
邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯	N.D	91.9	92.5	89.9	86.1	84.7	81.7	87.8	4.91
邻苯二甲酸二戊酯	N.D	91.4	92.2	87.9	87.8	81.5	81.6	87.1	5.34
邻苯二甲酸二己酯	N.D	95.9	95.8	92.7	89.4	90.2	88.2	92.0	3.59
邻苯二甲酸丁基苄酯	N.D	97.0	88.0	86.8	88.0	86.0	79.7	87.6	6.33
邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯	N.D	85.0	89.0	98.2	85.1	78.4	78.4	85.7	8.62
邻苯二甲酸二环己酯	N.D	94.9	94.5	90.8	86.3	86.8	88.4	90.3	4.20
邻苯二甲酸二-(2-乙基己基)酯	115.4	264.7	264.7	248.7	244.9	261.3	255.5	256.6	3.28
邻苯二甲酸二苯酯	N.D	89.6	90.7	82.9	81.3	80.9	80.3	84.3	5.51
邻苯二甲酸二正辛酯	N.D	86.6	85.7	80.6	81.8	84.5	80.8	83.3	3.14
邻苯二甲酸二正壬酯	N.D	82.0	91.9	86.0	82.1	82.3	79.8	84.0	5.16

表 9 添加浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 的精密度数据

化合物	样品空白 值(ng /L)	测定结果 (ng /L)						平均值	RSD
		1	2	3	4	5	6	(%, n=6)	(%, n=6)
邻苯二甲酸二甲酯	21.3	975	962	859	992	954	859	933	6.32
邻苯二甲酸二乙酯	1.2	947	931	839	961	909	839	904	5.92
邻苯二甲酸二异丁酯	62.4	980	971	922	1016	1075	922	981	5.96
邻苯二甲酸二正丁酯	141.4	980	1017	995	1174	1276	995	1073	11.5
邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯	N.D	1009	1011	884	1030	981	884	967	6.82
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	N.D	991	1007	899	1021	981	899	966	5.56
邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯	N.D	1014	1004	885	1039	952	885	963	6.95
邻苯二甲酸二戊酯	N.D	983	983	875	990	956	875	944	5.77
邻苯二甲酸二己酯	N.D	950	958	896	1022	1013	896	956	5.73
邻苯二甲酸丁基苄酯	N.D	945	997	869	1010	1009	869	950	7.05
邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯	N.D	1012	1002	925	1031	1001	925	983	4.71
邻苯二甲酸二环己酯	N.D	986	983	870	985	989	870	947	6.33
邻苯二甲酸二-(2-乙基己基)酯	115.4	996	1027	1048	1011	1029	1048	1026	1.98
邻苯二甲酸二苯酯	N.D	972	955	855	971	968	855	930	6.23
邻苯二甲酸二正辛酯	N.D	993	962	868	981	967	868	940	6.04
邻苯二甲酸二正壬酯	N.D	1029	968	889	998	996	889	962	6.16

表 10 添加浓度为 4.00μg/L 的精密度数据

化合物	样品空白 值(ng/L)	测定结果 (ng/L)						平均值	RSD
		1	2	3	4	5	6	(%, n=6)	(%, n=6)
邻苯二甲酸二甲酯	21.3	3433	3597	3503	3510	3514	3404	3494	1.95
邻苯二甲酸二乙酯	1.2	3437	3638	3504	3519	3540	3379	3503	2.53
邻苯二甲酸二异丁酯	62.4	3600	3557	3558	3544	3576	3569	3567	0.54
邻苯二甲酸二正丁酯	141.4	3810	3721	3777	3687	3769	3811	3762	1.32
邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯	N.D	3661	3982	3706	3747	3826	3674	3766	3.22
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	N.D	3990	4280	3965	4052	4140	3990	4069	2.97
邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯	N.D	3813	4165	3881	3891	4009	3812	3928	3.47
邻苯二甲酸二戊酯	N.D	3778	3994	3777	3838	3931	3798	3853	2.34
邻苯二甲酸二己酯	N.D	3821	4042	3920	3834	4033	3792	3907	2.81
邻苯二甲酸丁基苄酯	N.D	3769	4073	3854	3880	3958	3853	3898	2.69
邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯	N.D	3916	4140	3998	3926	4136	3920	4006	2.67
邻苯二甲酸二环己酯	N.D	3751	3984	3857	3793	3963	3801	3858	2.48
邻苯二甲酸二-(2-乙基己基)酯	115.4	3826	3971	3947	3846	4044	3813	3908	2.39
邻苯二甲酸二苯酯	N.D	3619	3801	3742	3619	3817	3671	3712	2.38
邻苯二甲酸二正辛酯	N.D	3655	4045	3716	3774	3994	3851	3839	4.03
邻苯二甲酸二正壬酯	N.D	3951	4248	3902	3974	4165	4058	4050	3.31

3.1.12 质量保证与控制

质量保证和控制是确保检测结果准确最重要的措施。标准质量控制内容主要包括全流程空白、实验室空白加标、样品基体加标、平行样、仪器的初始校正、持续校正等。

(1) 实验室试剂空白

在分析任何样品之前，必须确认所有玻璃器皿、试剂引起的干扰处于误差允许的范围之内。每次改变试剂时，均需重新分析试剂空白。

(2) 实验室初始检测能力确认

在开展本检测项目前，需要对实验室初始检测能力确认。对每一待测目标物，选择具有代表性加标浓度（大约 10 倍于检出限浓度）加到空白水中，按样品分析步骤分析，至少进行 5~7 个平行样分析。如果添加标准回收率在 70 %~130 %，相对标准偏差（RSD） $\leq 25\%$ ，即认为实验室有能力开展检测工作。如待测目标物回收率、精密度超过上述指标，即认为实验室不具备从事该项检测的能力，需查找问题原因并加以解决，直至满足上述标准。

(3) 实验室空白

每批样品或至多 20 个样品要进行一次实验室空白分析，以监测分析流程中玻璃器皿、试剂、溶剂和其他硬件带来的污染。

(4) 实验室空白加标

每批样品或至多 20 个样品要进行一次实验室空白加标分析，每种待测目标物添加浓度至少是检出限的 10 倍。按回收率百分数确认准确度。假如目标物回收率不在 70 %~130 %、与初始校准的相对偏差的绝对值 $>20\%$ 即认为分析失控，必须查找原因并加以解决，否则不能继续样品分析。

(5) 实验室基体加标

每批样品或至多 20 个常规分析样品要进行一个样品基体加标。

加标浓度应在 10 倍检出限。假如任何一种组分的回收率不在 70 %~130 %，与初始校准的相对偏差的绝对值 $>20\%$ ，表明该样品可能存在问题，需要查找原因；如果样品和分析系统不存在问题，应重新分析样品；若分析结果仍超出控制限，表明实验室分析系统处于受控，回收率问题是由样品基体引起的，不是分析系统故障造成的。因此，样品分析结果可以报出，但必须注明：基体干扰，以告诉数据使用者检测过程存在基体干扰，检测结果供参考。对于没有备份样的样品，样品分析结果可以报出，但在检测结果中予以说明。

(6) 实验室平行样

每批样品或至多 20 个样品至少进行一个实验室平行样，以评价前处理、测定等分析过程中存在的问题。

(7) 初始校准

仪器调试正常后开始测定标准系列，对仪器初始校正。

(8) 持续校准

当分析超过 8 h 或每分析 10 个样品后，应用确证标准持续校准仪器，评价仪器工作状态。

3.1.13 方法验证

(1) 共同精密度实验方案

分析方法实验室内准确性、稳定性、可靠性考察以后，在满足地下水中半挥发性有机物分析要求条件下，开展实验室间分析方法验证和并广泛征求标准方法意见。本标准方法按照 GB/T6379.1-2004/ISO5725-2:2009 及 GB/T6379.2-2004/ISO5725-2:2009 的要求设计共同精密度实验方案。

(2) 协同实验室的征集

本制订的标准分析方法采用气相色谱-质谱法测定，其仪器设备

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/558122070001006137>