

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1242—2022

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

Water quality—Determination of 6 phthalate esters (PAEs) —Liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2022-04-15 发布

2022-11-01 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	1
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	3
7 样品	3
8 分析步骤	4
9 结果计算与表示.....	7
10 准确度	8
11 质量保证和质量控制.....	10
12 废物处置	10
13 注意事项	10
附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限.....	11
附录 B（资料性附录） 方法的准确度	12
附录 C（资料性附录） 捕集柱安装示意图	18

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中邻苯二甲酸酯类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江苏省环境监测中心、黑龙江省生态环境监测中心。

本标准验证单位：浙江省生态环境监测中心、浙江省杭州生态环境监测中心、江苏省食品药品监督检验研究院、黑龙江省齐齐哈尔生态环境监测中心、黑龙江省佳木斯生态环境监测中心、黑龙江东方学院。

本标准生态环境部 2022 年 4 月 15 日批准。

本标准自 2022 年 11 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

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

警告：本方法所使用的试剂和标准溶液具有一定的毒性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱中进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中邻苯二甲酸二甲酯（DMP）、邻苯二甲酸二乙酯（DEP）、邻苯二甲酸丁基苄基酯（BBP）、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（DEHP）、邻苯二甲酸二正辛酯（DNOP）共 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定。

乙腈萃取：当取样体积为 10.0 ml，萃取液体积为 5.0 ml，进样体积为 5 μ l 时，6 种目标化合物的方法检出限为 0.8 μ g/L~9 μ g/L，测定下限为 3.2 μ g/L~36 μ g/L，详见附录 A。

正己烷萃取：该方法仅适用于地表水和地下水中 DBP 和 DEHP 的测定。当取样体积为 100 ml，萃取液体积为 2.0 ml，进样体积为 10 μ l 时，DBP 和 DEHP 的方法检出限分别为 0.4 μ g/L 和 0.3 μ g/L，测定下限分别为 1.6 μ g/L 和 1.2 μ g/L，详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB 17378.3	海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输
GB 21749	教学仪器设备安全要求 玻璃仪器及连接部件
HJ 91.1	污水监测技术规范
HJ 91.2	地表水环境质量监测技术规范
HJ 164	地下水环境监测技术规范
HJ 442.3	近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 方法原理

以乙腈或正己烷为溶剂萃取水中邻苯二甲酸酯类化合物，用液相色谱-三重四极杆质谱分离检测。根据保留时间和特征离子定性，内标法定量。

4 干扰和消除

邻苯二甲酸二丁酯（DBP）和邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP）为同分异构体，且色谱保留时间较为接近，可采用加标法排除 DIBP 干扰。

5 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，实验用水为新制备的不含目标化合物的纯水。

5.1 乙腈 (CH_3CN): 色谱纯。

5.2 甲醇 (CH_3OH): 色谱纯。

5.3 丙酮 (CH_3COCH_3): 色谱纯。

5.4 正己烷 (C_6H_{14}): 色谱纯。

5.5 异丙醇 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$): 色谱纯。

5.6 甲酸 (HCOOH): 色谱纯。

5.7 氢氧化钠 (NaOH): 优级纯。

5.8 盐酸 (HCl): $\rho=1.19\text{ g/ml}$, 优级纯。

5.9 氯化钠 (NaCl)。

使用前应置于马弗炉中于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中并用铝箔纸封口, 置于干燥器内贮存。保存期不应超过 2 周。

5.10 甲酸溶液。

移取 2 ml 甲酸 (5.6) 于预先加入适量实验用水的 1 L 容量瓶中, 用实验用水定容。

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

称取 40 g 氢氧化钠 (5.7) 溶于 100 ml 实验用水中。

5.12 盐酸溶液。

用盐酸 (5.8) 和水按 1:1 的体积比进行混合。

5.13 邻苯二甲酸酯类化合物标准贮备液: $\rho=100\text{ mg/L}\sim 1000\text{ mg/L}$ 。

可购买有证标准溶液, 目标化合物包括邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二正辛酯, 溶剂为甲醇。贮备液参照产品说明书保存。

5.14 邻苯二甲酸酯类化合物标准中间液: $\rho=20.0\text{ mg/L}$ 。

取适量邻苯二甲酸酯类化合物贮备液 (5.13) 用丙酮 (5.3) 稀释。标准中间液于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏、密封、避光保存, 保存期为 2 个月。

5.15 邻苯二甲酸酯类化合物标准使用液: $\rho=2.00\text{ mg/L}$ 。

取适量邻苯二甲酸酯类化合物中间液 (5.14) 用丙酮 (5.3) 稀释。标准使用液于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏、密封、避光保存, 保存期为 2 个月。

5.16 内标贮备液: $\rho=100\text{ mg/L}\sim 1000\text{ mg/L}$ 。

可购买有证标准溶液, 内标物为邻苯二甲酸二甲酯- d_4 (DMP- d_4)、邻苯二甲酸二乙酯- d_4 (DEP- d_4)、邻苯二甲酸丁基苄基酯- d_4 (BBP- d_4)、邻苯二甲酸二丁酯- d_4 (DBP- d_4)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯- d_4 (DEHP- d_4) 和邻苯二甲酸二正辛酯- d_4 (DNOP- d_4), 溶剂为甲醇。贮备液参照产品说明书保存。

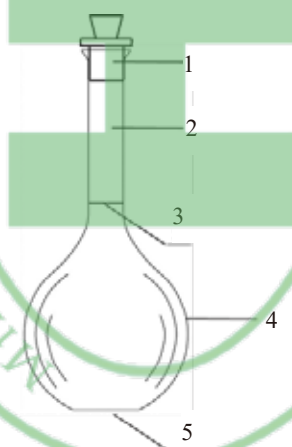
5.17 内标使用液: $\rho=10.0\text{ mg/L}$ 。

取适量内标贮备液 (5.16) 用丙酮 (5.3) 稀释。内标使用液于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏、密封、避光保存, 保存期为 2 个月。

5.18 针式过滤器: 滤膜为 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 聚偏二氟乙烯、聚丙烯或聚四氟乙烯材质。

6 仪器和设备

- 6.1 采样瓶：250 ml 或 500 ml、1000 ml 具塞磨口棕色玻璃瓶。
- 6.2 液相色谱-三重四极杆质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI），具备流动相梯度洗脱和质谱多反应监测功能。
- 6.3 色谱柱：柱长 50 mm，内径 2.1 mm，填料粒径为 1.7 μm 的反相 C_{18} 色谱柱或其他性能相近的色谱柱。
- 6.4 捕集柱：柱长 50 mm，内径 2.1 mm，填料粒径为 3 μm ~5 μm 的反相 C_{18} 色谱柱或其他性能相近的色谱柱。
- 6.5 旋涡混匀器：转动频次 0~3000 r/min。
- 6.6 磁力搅拌器：搅拌速度 0~2500 r/min。
- 6.7 磁力搅拌子：聚四氟乙烯材质，尺寸规格为 2.5 cm~3.0 cm。
- 6.8 玻璃注射器：2 ml，全玻璃注射器。
- 6.9 微量注射器：10 μl 、50 μl 、250 μl 、1000 μl ，玻璃材质、金属推杆。
- 6.10 金属镊子。
- 6.11 细口长颈梨形平底瓶：具塞磨砂口，玻璃材质，长颈下部刻标记线，标记线以下体积 100 ml $\pm$ 0.5 ml，标记线以上体积应 $\geq$ 12 ml，见图 1。标记线应尽可能在长颈靠下部位，利于磁力搅拌时正己烷和水相的充分混匀，同时又确保在长颈处能观察到正己烷和水相的分层液面。细口长颈梨形平底瓶理化性能、外观要求应符合 GB 21749 相关规定。
- 6.12 一般实验室常用仪器和设备。



1——具塞磨砂口和瓶塞；2——细口长颈；3——100 ml $\pm$ 0.5 ml 标记线；4——梨形瓶肚；5——平底。

图 1 细口长颈梨形平底瓶示意图

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定采集与运输水样。

水样充满采样瓶(6.1)，如果水样 pH 值不在 5~7 之间，应用氢氧化钠溶液(5.11)或盐酸溶液(5.12)

将水样 pH 值调节至 5~7，采样瓶（6.1）瓶口塞紧后用铝箔纸封口，4℃以下冷藏、避光保存，5 d 内完成萃取。萃取液应于 4℃以下冷藏、避光保存，14 d 内完成分析。

采集样品时应同时采集全程序空白样品。用干净的 1 L 具塞磨口棕色玻璃瓶装满实验用水带至采样现场。采样时，将实验用水转移至采样瓶（6.1）中，充满采样瓶（6.1），作为全程序空白样品，随实际样品一起保存并运输至实验室。

7.2 试样的制备

7.2.1 乙腈萃取

取混匀后的 10.0 ml 样品（7.1）于 25 ml 玻璃离心管中，加入内标使用液（5.17）50 µl，然后加入 4 g 氯化钠（5.9），混匀。移取 5.00 ml 乙腈（5.1）于玻璃离心管中，涡旋混匀 1 min，静置 5 min。用玻璃注射器（6.8）取上层清液约 1.0 ml 经针式过滤器（5.18）过滤后，置于进样瓶中待测。

7.2.2 正己烷萃取

取混匀后的 100 ml 样品（7.1）于细口长颈梨形平底瓶（6.11）中，加入内标使用液（5.17）40 µl，然后加入 5 g 氯化钠（5.9），混匀。移取 2.00 ml 正己烷（5.4）于细口长颈梨形平底瓶（6.11）中，用金属镊子（6.10）将磁力搅拌子（6.7）缓慢夹入瓶中。将细口长颈梨形平底瓶（6.11）置于磁力搅拌器（6.6）上，缓慢加快转子搅拌速度，直至正己烷相与水相达到充分搅拌状态，并持续搅拌 15 min，静置 15 min。用玻璃注射器（6.8）取上清液约 1.0 ml 经针式过滤器（5.18）过滤后，置于进样瓶中待测。

7.3 空白试样的制备

以实验用水代替样品，按照与试样制备（7.2）相同操作步骤，制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 液相色谱参考条件

流动相 A：甲酸溶液（5.10），流动相 B：甲醇（5.2），梯度洗脱程序见表 1；

流速：0.4 ml/min；

柱温：40℃；

进样体积：采用乙腈萃取时，进样体积为 5 µl；采用正己烷萃取时，进样体积为 10 µl。

表 1 液相色谱流动相梯度洗脱程序

时间（min）	流动相 A（%）	流动相 B（%）
0	90	10
2.0	90	10
13.0	5	95
16.0	5	95
16.2	90	10
18.0	90	10

注：13 min~16 min 为柱清洗过程，可根据实际样品情况适当增加清洗时间。

8.1.2 质谱参考条件

离子源：电喷雾离子源（ESI），正离子模式；

监测方式：多反应监测（MRM）。

其它仪器条件如下：

- a) 离子化电压：5500 V；
- b) 离子源温度：550 °C；
- c) 雾化气压力： 3.45×10^5 Pa（50 psi）；
- d) 辅助加热气压力： 3.45×10^5 Pa（50 psi）；
- e) 气帘气压力： 1.72×10^5 Pa（25 psi）；
- f) 碰撞气压力： 4.14×10^4 Pa（6 psi）；
- g) 目标化合物的多反应监测条件见表 2。

表 2 目标化合物的多反应离子监测条件

序号	化合物	母离子	子离子	锥孔电压 (V)	碰撞电压 (V)	驻留时间 (s)	定量内标
1	邻苯二甲酸二甲酯	195.3	163.0*	40	12	0.03	邻苯二甲酸二甲酯- d_4
		195.3	77.1	40	46	0.03	
2	邻苯二甲酸二乙酯	223.1	177.4*	50	12	0.03	邻苯二甲酸二乙酯- d_4
		223.1	149.3	50	25	0.03	
3	邻苯二甲酸丁基苄基酯	313.3	91.3*	68	27	0.03	邻苯二甲酸丁基苄基酯- d_4
		313.3	205.2	68	12	0.03	
4	邻苯二甲酸二丁酯	279.1	149.3*	72	20	0.03	邻苯二甲酸二丁酯- d_4
		279.1	205.2	72	12	0.03	
5	邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯	391.1	167.0*	84	18	0.03	邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯- d_4
		391.1	149.0	84	32	0.03	
6	邻苯二甲酸二正辛酯	391.3	261.1*	60	10	0.03	邻苯二甲酸二正辛酯- d_4
		391.3	149.0	60	20	0.03	
7	邻苯二甲酸二甲酯- d_4	199.2	167.2*	60	14	0.03	—
8	邻苯二甲酸二乙酯- d_4	227.2	181.2*	50	12	0.03	—
9	邻苯二甲酸丁基苄基酯- d_4	317.3	91.3*	68	25	0.03	—
10	邻苯二甲酸二丁酯- d_4	283.3	153.1*	72	18	0.03	—
11	邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯- d_4	395.1	171.4*	84	19	0.03	—
12	邻苯二甲酸二正辛酯- d_4	395.1	265.4*	60	10	0.03	—
注：对于不同质谱仪器，参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。							
*为定量离子。							

8.1.3 仪器调谐

按照仪器使用说明书在规定时间和频次内校正液相色谱-三重四极杆质谱仪的质量数和分辨率，以确保仪器处于最佳测试状态。

8.2 校准

8.2.1 标准曲线的建立

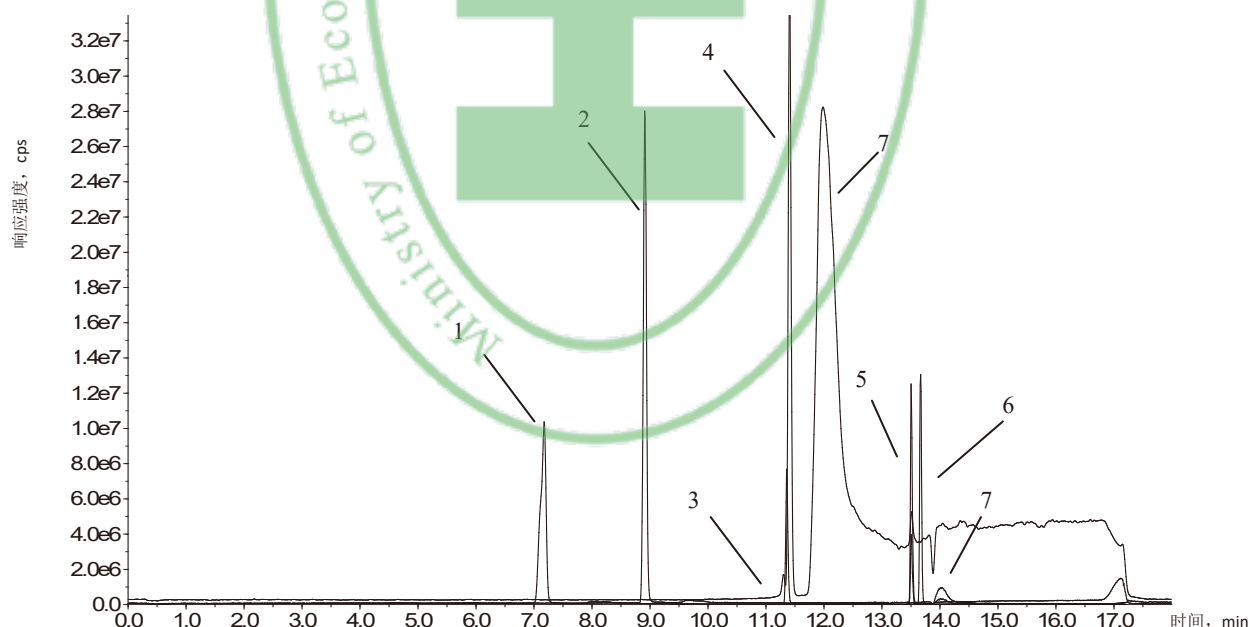
乙腈萃取：用微量注射器（6.9）移取一定量邻苯二甲酸酯类化合物标准使用液（5.15）和内标使用液（5.17），用乙腈（5.1）稀释，配制至少 5 个浓度点的标准系列，标准溶液中邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯和邻苯二甲酸二正辛酯的质量浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 300 $\mu\text{g/L}$ ，邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯的质量浓度为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、80.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 和 300 $\mu\text{g/L}$ （此为参考浓度），内标物质量浓度均为 100 $\mu\text{g/L}$ 。分别取适量制备好的标准系列贮存在进样瓶中，待测。

正己烷萃取：用微量注射器（6.9）移取一定量邻苯二甲酸酯类化合物标准使用液（5.15）和内标使用液（5.17），用正己烷（5.4）稀释，配制至少 5 个浓度点的标准系列，标准溶液中邻苯二甲酸二丁酯的质量浓度为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、80.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 和 300 $\mu\text{g/L}$ ，邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯的质量浓度为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、80.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 和 500 $\mu\text{g/L}$ （此为参考浓度），内标物质量浓度均为 200 $\mu\text{g/L}$ 。分别取适量制备好的标准系列贮存在进样瓶中，待测。

按照从低浓度到高浓度的顺序，依次测定标准系列溶液，以目标化合物的质量浓度为横坐标，以其对应响应值与内标物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。

8.2.2 标准参考谱图

在本标准推荐的仪器参考条件下，采用乙腈萃取时，6 种目标化合物的总离子色谱图见图 2；采用正己烷萃取时，2 种目标化合物的总离子色谱图见图 3。



1——DMP、DMP- d_4 ；2——DEP、DEP- d_4 ；3——BBP、BBP- d_4 ；4——DBP、DBP- d_4 ；5——DEHP、DEHP- d_4 ；6——DNOP、DNOP- d_4 ；7——仪器分析系统干扰峰。

图2 乙腈萃取 6 种邻苯二甲酸酯类化合物和 6 种内标物总离子色谱图
(目标化合物浓度 $\rho=200 \mu\text{g/L}$ ，内标物浓度为 $\rho=100 \mu\text{g/L}$)

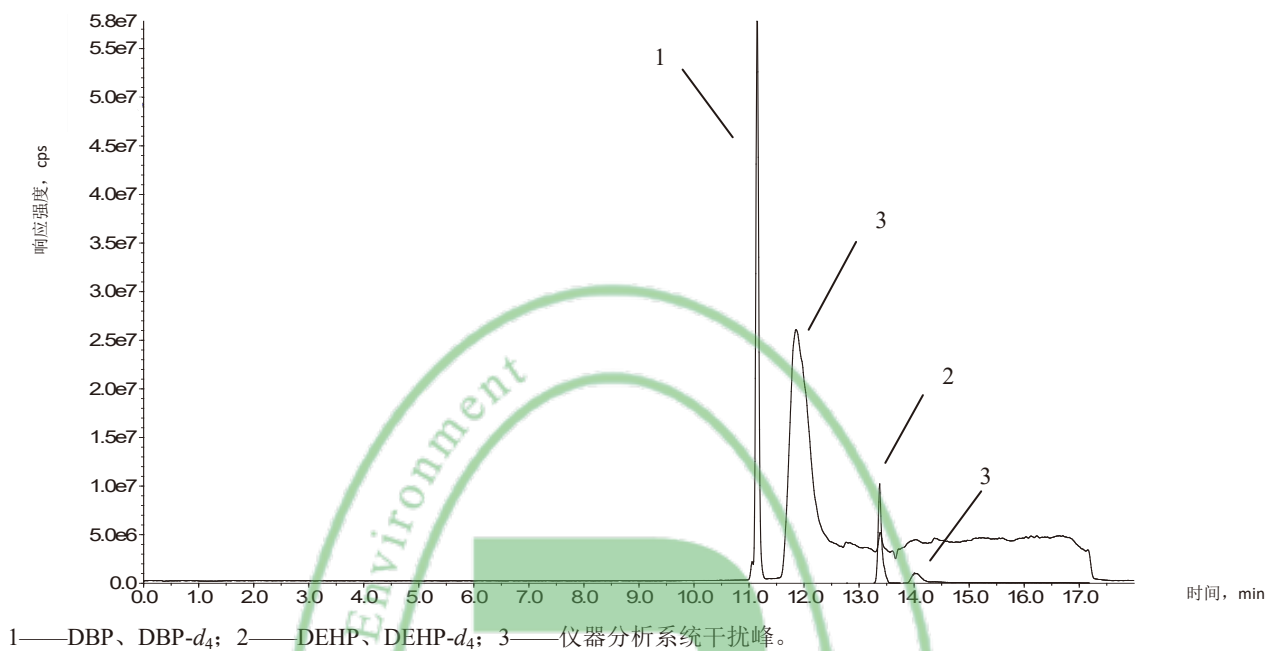


图3 正己烷萃取2种邻苯二甲酸酯类化合物和2种内标物总离子色谱图
(目标化合物浓度为 $\rho=200\text{ }\mu\text{g/L}$, 内标物浓度为 $\rho=200\text{ }\mu\text{g/L}$)

8.3 试样测定

按照与标准曲线测定相同的仪器参考条件(8.1)进行试样(7.2)的测定。浓度超过标准曲线线性范围时,应适当将水样稀释后取样,按照试样的制备(7.2)重新制备样品并测定。

8.4 空白试验

按与试样测定相同的仪器参考条件(8.1)进行空白试样(7.3)的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

按照质谱参考条件(8.1.2)中确定的母离子与子离子进行监测,试样中目标化合物的保留时间与标准样品中该目标化合物的保留时间的相对偏差的绝对值应小于2.5%;且对待测样品中各目标化合物定性离子的相对丰度(K_{sam})与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子相对丰度(K_{std})进行比较,所得偏差在表3规定的最大允许偏差范围内,则可判定为样品中存在对应的目标化合物。 K_{sam} 按照公式(1)计算。

$$K_{\text{sam}} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \tag{1}$$

式中: K_{sam} ——试样中某目标化合物定性离子的相对丰度,%;
 A_2 ——试样中某目标化合物定性离子对的峰面积(或峰高);
 A_1 ——试样中某目标化合物定量离子对的峰面积(或峰高)。

K_{std} 按照公式 (2) 计算。

$$K_{\text{std}} = \frac{A_{\text{std2}}}{A_{\text{std1}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： K_{std} ——标准样品中某目标化合物定性离子的相对丰度，%；

A_{std2} ——标准样品中某目标化合物定性离子对的峰面积（或峰高）；

A_{std1} ——标准样品中某目标化合物定量离子对的峰面积（或峰高）。

表 3 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

K_{std} (%)	K_{sam} 最大允许偏差 (%)
$K_{\text{std}} > 50$	± 20
$20 < K_{\text{std}} \leq 50$	± 25
$10 < K_{\text{std}} \leq 20$	± 30
$K_{\text{std}} \leq 10$	± 50

9.2 结果计算

样品中目标化合物的质量浓度按照公式 (3) 计算：

$$\rho_i = \frac{\rho_l \times V_1}{V} \times D \quad (3)$$

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

ρ_l ——从标准曲线上计算得到的试样中目标化合物 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_1 ——萃取溶剂体积， ml ；

V ——水样取样体积， ml ；

D ——水样稀释倍数。

9.3 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

10.1.1 乙腈萃取

6 家实验室对邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二正辛酯加标浓度为 $4.00 \mu\text{g/L}$ 、 $40.0 \mu\text{g/L}$ 和 $120 \mu\text{g/L}$ ，邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯加标浓度为 $40.0 \mu\text{g/L}$ 、 $80.0 \mu\text{g/L}$ 和 $120 \mu\text{g/L}$ 的统一空白加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 $4.5\% \sim 14\%$ 、 $3.1\% \sim 11\%$ 和 $2.5\% \sim 7.9\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $9.6\% \sim 16\%$ 、 $5.5\% \sim 9.6\%$ 和 $4.3\% \sim 8.5\%$ ；重复性限分别为 $0.9 \mu\text{g/L} \sim 11 \mu\text{g/L}$ 、 $7.9 \mu\text{g/L} \sim 14 \mu\text{g/L}$ 和 $14 \mu\text{g/L} \sim 18 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 $1.5 \mu\text{g/L} \sim 19 \mu\text{g/L}$ 、 $9.8 \mu\text{g/L} \sim 20 \mu\text{g/L}$ 和 $18 \mu\text{g/L} \sim 31 \mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二正辛

酯加标浓度为 5.00 µg/L 和 50.0 µg/L，邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯加标浓度为 50.0 µg/L 的地表水和海水加标样品进行了 6 次重复测定：地表水加标样实验室内相对标准偏差分别为 2.0%~16%和 2.3%~15%；海水加标样实验室内相对标准偏差分别为 2.8%~13%和 1.3%~13%。

6 家实验室对邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二正辛酯加标浓度为 5.00 µg/L 和 80.0 µg/L，邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯加标浓度为 80.0 µg/L 的生活污水和工业废水加标样品进行了 6 次重复测定：生活污水加标样实验室内相对标准偏差分别为 3.4%~14%和 1.3%~14%；工业废水加标样实验室内相对标准偏差分别为 2.6%~15%和 2.0%~15%。

10.1.2 正己烷萃取

6 家实验室分别对邻苯二甲酸二丁酯加标浓度为 1.60 µg/L、3.20 µg/L、4.80 µg/L 和邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯加标浓度为 1.60 µg/L、4.80 µg/L、8.00 µg/L 的统一空白加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 6.4%~13%、2.8%~7.1%和 2.5%~5.8%；实验室间相对标准偏差分别为 8.8%~9.1%、5.7%~6.5%和 5.3%~6.4%；重复性限分别为 0.4 µg/L、0.5 µg/L~0.7 µg/L 和 0.5 µg/L~0.8 µg/L；再现性限分别为 0.6 µg/L、0.7 µg/L~1.1 µg/L 和 0.9 µg/L~1.6 µg/L。

6 家实验室分别对邻苯二甲酸二丁酯加标浓度为 1.60 µg/L、4.00 µg/L 和邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯加标浓度为 1.60 µg/L、8.00 µg/L 的地表水和地下水加标样品进行了 6 次重复测定：地表水加标样实验室内相对标准偏差分别为 2.9%~15%和 3.0%~15%；地下水加标样实验室内相对标准偏差分别为 5.2%~16%和 3.0%~9.9%。

精密度结果统计参见附录 B。

10.2 正确度

10.2.1 乙腈萃取

6 家实验室分别对邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二正辛酯加标浓度为 4.00 µg/L、40.0 µg/L、120 µg/L 和邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯加标浓度为 40.0 µg/L、80.0 µg/L、120 µg/L 的统一空白加标样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 84%~128%、85%~110%和 86%~110%，加标回收率最终值分别为 95%±17%~110%±23%，94%±18%~104%±12%，92%±8%~102%±11%。

6 家实验室分别对邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二正辛酯加标浓度为 5.00 µg/L、50.0 µg/L 和邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯加标浓度为 50.0 µg/L 的地表水和海水加标样品进行了 6 次重复测定：地表水加标样品实验室内加标回收率范围分别为 83%~125%和 81%~114%；海水加标样品实验室内加标回收率范围分别为 78%~119%和 83%~114%；对邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二正辛酯加标浓度为 5.00 µg/L、80.0 µg/L 和邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯加标浓度为 80.0 µg/L 的生活污水和工业废水加标样品进行了 6 次重复测定：生活污水加标样品实验室内加标回收率范围分别为 73%~121%和 86%~112%；工业废水加标样品实验室内加标回收率范围分别为 79%~111%和 82%~112%。

10.2.2 正己烷萃取

6 家实验室分别对邻苯二甲酸二丁酯加标浓度为 1.60 µg/L、3.20 µg/L 和 4.80 µg/L 和邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯加标浓度为 1.60 µg/L、4.80 µg/L 和 8.00 µg/L 的统一空白加标样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 90%~122%、92%~109%和 91%~105%，加标回收率最终值分别为

103%±19%~108%±19%，99%±13%~100%±12%，98%±11%~98%±13%。

6家实验室分别对邻苯二甲酸二丁酯加标浓度为1.60 µg/L、4.00 µg/L和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯加标浓度为1.60 µg/L、8.00 µg/L的地表水和地下水加标样品进行了6次重复测定：地表水加标样品实验室内加标回收率范围分别85%~116%和85%~129%；地下水加标样品实验室内加标回收率范围分别77%~122%和75%~130%。

正确度结果统计参见附录B。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白分析

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）至少测定1个实验室空白和全程序空白样品，其测定结果应低于方法检出限。

11.2 校准

每批样品应建立标准曲线，线性相关系数应 ≥ 0.995 ，否则重新建立标准曲线。

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）应测定1个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内，否则应重新建立标准曲线。

11.3 平行样

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）至少测定1个平行样，当测定结果大于等于测定下限时，平行双样测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

11.4 基体加标

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）至少测定1个基体加标样。基体加标回收率应在70%~130%之间。

12 废物处置

实验过程中产生的废弃物应分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法委托有资质单位进行处置。

13 注意事项

13.1 邻苯二甲酸酯类化合物在测定过程中存在本底干扰，因此样品采集和保存、样品分析过程中均应注意全程避免接触或使用塑料制品。

13.2 液相色谱应安装捕集柱或对液相色谱系统进行改造，以避免液相色谱系统中邻苯二甲酸酯类物质的干扰。

13.3 进样针的洗针液中应加入20%以上的异丙醇，以消除高浓度样品测试后的进样针残留。

13.4 采样瓶采用重铬酸钾洗液浸润3~5次后用自来水、蒸馏水分别冲洗，然后吹干玻璃瓶，用玻璃塞或铝箔纸密封好，采样前用相应萃取溶剂清洗3~5次，清洗完毕晾干后立即使用。实验过程中使用的实验材料和玻璃器皿，在使用前均用相应萃取溶剂清洗3~5次，清洗完毕晾干后立即使用。

附 录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

表 A.1 给出了本方法中目标化合物的方法检出限和测定下限，乙腈萃取以 10 ml 水样计，正己烷萃取以 100 ml 水样计。

表A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文简称	CAS No.	乙腈萃取		正己烷萃取	
				方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	131-11-3	0.9	3.6	—	—
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	84-66-2	1	4	—	—
3	邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	85-68-7	0.8	3.2	—	—
4	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-74-2	9	36	0.4	1.6
5	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	DEHP	117-81-7	7	28	0.3	1.2
6	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	117-84-0	0.9	3.6	—	—
注：“—”表示目标化合物未采用正己烷萃取法分析。							

附 录 B
(资料性附录)
方法的准确度

表 B.1 给出了空白水样加标测定时, 乙腈萃取方法的精密度指标。

表B.1 空白水样加标测定精密度汇总表(乙腈萃取)

序号	目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)
1	邻苯二甲酸二甲酯	4.00	4.1	4.5~11	9.9	1.0	1.5
		40.0	38.1	4.8~11	8.7	9.1	12
		120	117	2.9~5.7	8.5	16	31
2	邻苯二甲酸二乙酯	4.00	3.8	6.1~12	16	1	2
		40.0	37.5	6.2~9.7	9.6	9	13
		120	110	2.8~5.8	4.3	14	18
3	邻苯二甲酸丁基苄基酯	4.00	4.1	5.5~12	12	1.0	1.6
		40.0	38.4	5.4~9.7	8.6	8.8	12
		120	121	3.3~4.8	7.6	14	29
4	邻苯二甲酸二丁酯	40.0	43	4.8~12	13	11	19
		80.0	82	3.8~7.3	6.7	14	20
		120	122	3.2~7.9	6.6	17	27
5	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	40.0	45	5.1~9.4	9.6	9	15
		80.0	82	3.1~4.3	5.5	9	15
		120	122	2.5~5.5	5.1	16	22
6	邻苯二甲酸二正辛酯	4.00	3.6	5.4~14	14	0.9	1.6
		40.0	36.8	5.9~11	6.5	7.9	9.8
		120	116	4.5~7.4	5.6	18	24

表 B.2 给出了实际水样加标测定时，乙腈萃取方法的实验室内精密度指标。

表B.2 实际水样加标测定精密度汇总表（乙腈萃取）

序号	目标物	水样类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对标准偏差 (%)
1	邻苯二甲酸二甲酯	地表水	5.00	5.0~15
			50.0	2.7~6.9
		海水	5.00	6.3~9.2
			50.0	4.3~11
		生活污水	5.00	3.9~8.7
			80.0	1.3~8.3
		工业废水	5.00	4.1~15
			80.0	3.7~6.4
2	邻苯二甲酸二乙酯	地表水	5.00	9.0~14
			50.0	3.6~7.1
		海水	5.00	3.5~11
			50.0	3.4~13
		生活污水	5.00	3.9~9.6
			80.0	2.7~6.5
		工业废水	5.00	2.9~11
			80.0	2.2~10
3	邻苯二甲酸丁基苄基酯	地表水	5.00	2.0~8.6
			50.0	5.7~14
		海水	5.00	2.8~13
			50.0	4.9~10
		生活污水	5.00	3.4~10
			80.0	2.8~6.9
		工业废水	5.00	3.0~13
			80.0	2.2~7.2
4	邻苯二甲酸二丁酯	地表水	50.0	3.7~10
		海水	50.0	7.8~11
		生活污水	80.0	1.5~7.5
		工业废水	80.0	2.8~12
5	邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯	地表水	50.0	2.3~15
		海水	50.0	8.5~13
		生活污水	80.0	2.7~13
		工业废水	80.0	2.0~15
6	邻苯二甲酸二正辛酯	地表水	5.00	4.6~16
			50.0	5.4~15
		海水	5.00	5.5~8.5
			50.0	1.3~10
		生活污水	5.00	3.7~14
			80.0	4.3~14
		工业废水	5.00	2.6~10
			80.0	3.0~6.6

表 B.3 给出了空白水样加标测定时，乙腈萃取方法的正确度指标。

表B.3 空白水样加标测定正确度汇总表（乙腈萃取）

序号	目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	邻苯二甲酸二甲酯	4.00	4.0	90~115	102 $\pm$ 21
		40.0	37.7	86~108	95 $\pm$ 17
		120	117	87~109	98 $\pm$ 17
2	邻苯二甲酸二乙酯	4.00	3.8	84~117	98 $\pm$ 24
		40.0	37.5	85~107	94 $\pm$ 18
		120	110	86~96.8	92 $\pm$ 8
3	邻苯二甲酸丁基苄基酯	4.00	4.1	86~113	102 $\pm$ 23
		40.0	37.5	89~110	96 $\pm$ 17
		120	121	89~110	100 $\pm$ 16
4	邻苯二甲酸二丁酯	40.0	43	89~128	108 $\pm$ 28
		80.0	83	90~108	103 $\pm$ 14
		120	122	92~109	101 $\pm$ 14
5	邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯	40.0	45	95~125	110 $\pm$ 23
		80.0	82	96~110	103 $\pm$ 12
		120	122	96~108	102 $\pm$ 11
6	邻苯二甲酸二正辛酯	4.00	3.6	86~105	95 $\pm$ 17
		40.0	36.8	88~104	104 $\pm$ 12
		120	116	92~107	97 $\pm$ 11

表 B.4 给出了实际水样加标测定时，乙腈萃取方法的各实验室内正确度指标。

表B. 4 实际水样加标测定正确度汇总表（乙腈萃取）

序号	目标物	水样类型	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)
1	邻苯二甲酸二甲酯	地表水	ND	5.00	83~114
				50.0	87~113
		海水	ND	5.00	83~117
				50.0	95~114
		生活污水	ND	5.00	78~121
				80.0	88~105
2	邻苯二甲酸二乙酯	地表水	ND~1.1	5.00	97~125
				50.0	92~110
		海水	ND	5.00	78~114
				50.0	88~108
		生活污水	ND~0.8	5.00	77~116
				80.0	93~112
3	邻苯二甲酸丁基苄基酯	地表水	ND	5.00	106~119
				50.0	99~114
		海水	ND	5.00	92~109
				50.0	90~109
		生活污水	ND	5.00	73~114
				80.0	91~104
4	邻苯二甲酸二丁酯	地表水	ND	5.00	81~98
				80.0	86~111
		海水	ND	5.00	89~111
				50.0	92~107
		生活污水	ND~9	80.0	89~109
				80.0	85~112
5	邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯	地表水	ND	50.0	81~111
		海水	ND	50.0	83~107
		生活污水	ND~10	80.0	86~103
		工业废水	ND~13	80.0	84~111
6	邻苯二甲酸二正辛酯	地表水	ND	5.00	94~125
				50.0	88~110
		海水	ND	5.00	98~119
				50.0	88~114
		生活污水	ND~0.8	5.00	84~111
				80.0	91~110
		工业废水	ND	5.00	79~103
				80.0	82~109

注：ND 表示未检出。

表 B.5 给出了空白水样加标测定时，正己烷萃取方法的精密度指标。

表B.5 空白水样加标测定精密度汇总表（正己烷萃取）

序号	目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)
1	邻苯二甲酸二丁酯	1.60	1.7	7.1~11	9.1	0.4	0.6
		3.20	3.2	3.7~7.1	5.7	0.5	0.7
		4.80	4.7	2.5~5.3	5.3	0.5	0.9
2	邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯	1.60	1.7	6.4~13	8.8	0.4	0.6
		4.80	4.8	2.8~7.0	6.5	0.7	1.1
		8.00	7.8	2.5~5.8	6.4	0.8	1.6

表 B.6 给出了实际水样加标测定时，正己烷萃取方法的各实验室内精密度指标。

表B.6 实际水样加标测定精密度汇总表（正己烷萃取）

序号	目标物	水样类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对标准偏差 (%)
1	邻苯二甲酸二丁酯	地表水	1.6	4.9~15
			4.0	3.0~14
		地下水	1.6	5.2~13
			4.0	3.4~9.9
2	邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯	地表水	1.6	2.9~15
			8.0	6.4~15
		地下水	1.6	5.6~16
			8.0	3.0~8.8

表 B.7 给出了空白水样加标测定时，正己烷萃取方法的正确度指标。

表B.7 空白水样加标样的正确度汇总表（正己烷萃取）

序号	目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	邻苯二甲酸二丁酯	1.6	1.7	90~118	103 $\pm$ 19
		3.2	3.2	92~106	100 $\pm$ 12
		4.8	4.7	92~105	98 $\pm$ 11
2	邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯	1.6	1.7	95~122	108 $\pm$ 19
		4.8	4.8	92~109	99 $\pm$ 13
		8	7.8	91~105	98 $\pm$ 13

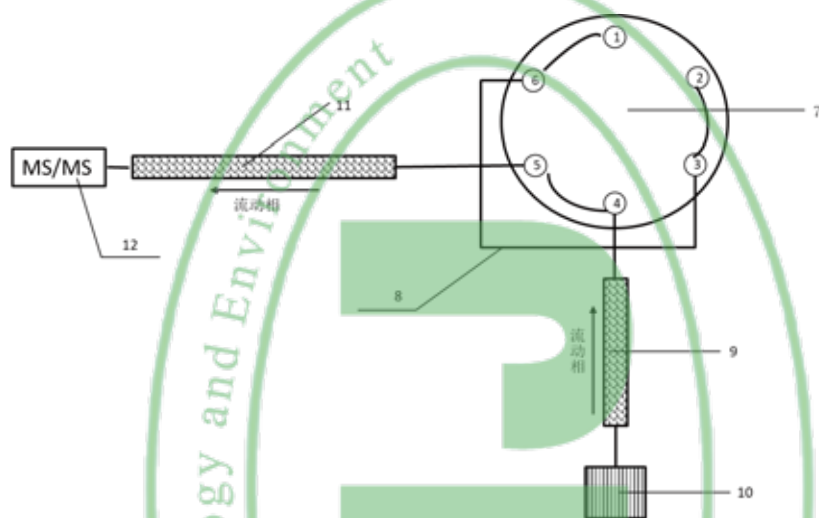
表 B.8 给出了实际水样加标测定时，正己烷萃取方法的各实验室内正确度指标。

表B.8 实际样品加标的正确度汇总表（正己烷萃取）

序号	目标化合物	样品类型	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)
1	邻苯二甲酸二丁酯	地表水	ND~0.5	1.6	85~116
				4.0	85~113
		地下水	ND~0.4	1.6	77~115
				4.0	75~104
2	邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯	地表水	ND~0.9	1.6	98~111
				8.0	92~129
		地下水	ND~0.6	1.6	92~122
				8.0	95~130
注：ND 表示未检出。					

附录 C
(资料性附录)
捕集柱安装示意图

捕集柱安装在液相色谱输液泵和六通进样阀之间，见图 C.1。



1——样品入口；2——废液出口；3——定量环出口；4——流动相入口；5——流动相出口；6——定量环入口；7——进样六通阀；8——定量环；9——捕集柱；10——液相色谱输液泵出口；11——液相色谱柱；12——三重四极杆质谱仪。

图 C.1 捕集柱安装示意图