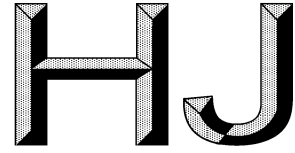


附件 2



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□□-20□□

水质 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 phthalate compounds—Liquid
chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	11
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.....	6
10 精密度和准确度.....	7
11 质量保证和控制.....	9
12 废物的处理.....	9
13 注意事项.....	10
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限.....	11
附录 B（资料性附录） 质谱参考条件.....	12
附录 C（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	13

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，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、工业废水、生活污水和海水中 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~附录 C 为资料性附录。

本标准首次发布。

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、黑龙江省环境监测中心站。

本标准方法验证单位：浙江省环境监测中心、杭州市环境监测中心站、江苏省食品药品监督检验研究院、齐齐哈尔市环境监测中心站、佳木斯市环境保护监测站和黑龙江东方学院。

本标准生态环境部 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 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腐蚀性或毒性，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高效液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水、生活污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（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。

采用乙腈萃取，当取样量为 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 0.8~9 μ g/L，测定下限为 3.2~36 μ g/L，详见附录 A。

采用正己烷萃取，当取样量为 100 ml，萃取液体积为 2.0 ml，进样体积为 10 μ l 时，测定 DBP 和 DEHP 的检出限分别为 0.4 μ g/L 和 0.3 μ g/L，测定下限为 1.6 μ g/L 和 1.2 μ g/L。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范第 3 部分：样品采集、贮存与运输

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

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

4 干扰和消除

4.1 液相色谱仪的流动相管路会产生邻苯二甲酸酯类干扰物，通过在液相色谱输液泵和进样阀之间安装捕集柱，延长干扰物的保留时间，从而使管路中的干扰物与样品中邻苯二甲酸酯类目标化合物实现分离。

4.2 当样品存在基质干扰时，可通过优化色谱条件、减少进样体积、稀释样品或对样品进行预处理等方式降低或消除基质影响。

4.3 当样品中存在目标化合物的同分异构体干扰测定时，可通过改变色谱条件提高分离度或选择不同的二级质谱子离子定量来消除干扰。

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纯水。

5.1 乙腈 (CH₃CN)：色谱纯。

5.2 甲醇 (CH₃OH)：色谱纯。

5.3 丙酮 (CH₃COCH₃)：色谱纯。

5.4 正己烷 (C₆H₁₄)：色谱纯。

5.5 甲酸 (HCOOH)：色谱纯。

5.6 氢氧化钠 (NaOH)：优级纯。

5.7 盐酸： ρ (HCl) = 1.19 g/ml，优级纯。

5.8 甲酸溶液： ρ (HCOOH) = 0.2 %。

移取 2 ml 甲酸 (5.5) 于预先加入适量纯水的 1 L 容量瓶中，用纯水定容。

5.9 氢氧化钠溶液： ρ (NaOH) = 0.4 g/ml。

称取 40 g 氢氧化钠 (5.6) 溶于 100 ml 纯水中。

5.10 盐酸溶液：1+1。

量取 100 ml 盐酸 (5.7)，缓慢加入到 100 ml 纯水中。

5.11 氯化钠 (NaCl)：玻璃瓶包装。

氯化钠放入坩埚，置于马弗炉中于 450℃ 灼烧 4 小时，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。保存期不应超过两周。

5.12 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)：玻璃瓶包装。

无水硫酸钠放入坩埚，置于马弗炉中于 450℃ 灼烧 4 小时，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。保存期不应超过两周。

5.13 邻苯二甲酸酯类化合物标准贮备液： ρ = 100 mg/L ~ 1000 mg/L。

可购买有证标准溶液，组分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 (2-乙基己基) 酯、邻苯二甲酸二正辛酯。贮备液参照制造商的产品说明书保存。

5.14 邻苯二甲酸酯类化合物标准使用液： ρ = 2.0 mg/L (参考浓度)。

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。使用液于 4℃ 以下冷藏密封避光保存，保存期为 2 个月。

5.15 内标贮备液： ρ = 100 mg/L ~ 1000 mg/L。

可购买有证标准溶液，内标物为邻苯二甲酸二甲酯-d₄、邻苯二甲酸二乙酯-d₄、邻苯二甲酸丁基苄基酯-d₄、邻苯二甲酸二丁酯-d₄、邻苯二甲酸 (2-乙基己基) 酯-d₄ 和邻苯二甲酸二正辛酯-d₄。贮备液参照制造商的产品说明书保存。

5.16 内标使用液： ρ = 10 mg/L (参考浓度)。

取适量内标贮备液 (5.15) 用丙酮 (5.3) 稀释。使用液于 4℃ 以下冷藏密封避光保存。

5.17 玻璃棉。

置于马弗炉 450℃ 灼烧 4 h，冷却后立即使用。保存期不应超过两周。

5.18 针式过滤器：滤膜为 0.22 μ m 聚偏二氟乙烯或聚丙烯材质。

使用前应用相应的萃取溶剂清洗 3~5 次，清洗完毕晾干后立即使用。

5.19 注射针管：2 ml，玻璃材质，使用前应用相应的萃取溶剂清洗 3~5 次，清洗完毕晾干后立即使用。

5.20 质谱雾化气：氮气，纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.21 质谱碰撞气：氮气或氩气，纯度 $\geq 99.999\%$

6 仪器和设备

6.1 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。

6.2 色谱柱：填料粒径为 1.7 μm ，柱长 50 mm，内径 2.1 mm 的反相 C₁₈ 色谱柱或其他性能相近的色谱柱。

6.3 捕集柱：填料粒径为 3~5 μm ，柱长 50 mm，内径 2.1 mm 的反相 C₁₈ 色谱柱或其他性能相近的色谱柱。捕集柱安装在液相色谱输液泵和六通进样阀之间。

6.4 旋涡混匀器：转动频次 0 rpm ~3000 rpm。

6.5 磁力搅拌器：搅拌速度 0 rpm~2500 rpm。

6.6 聚四氟乙烯磁性转子：使用前应用相应萃取溶剂清洗 3~5 次，清洗完毕晾干后立即使用。

6.7 微量注射器：10 μl 、50 μl 、250 μl 、1000 μl 。

6.8 金属镊子：使用前用相应萃取溶剂超声清洗 5 min，清洗完毕晾干后立即使用。

6.9 采样瓶：100 ml 或 250 ml 磨口棕色玻璃瓶。采样前应用相应萃取溶剂清洗 3~5 次，清洗完毕晾干后立即使用。

6.10 一般实验室常用仪器和设备：实验过程中使用的玻璃器皿如离心管、容量瓶等，在使用前均应应用相应萃取溶剂清洗 3~5 次，清洗完毕晾干后立即使用。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 91、HJ/T 164 和 GB 17378.3 的相关规定进行水样的采集与保存。

水样充满采样瓶（6.9），如果水样 pH 值不在 5~7 之间，需用氢氧化钠溶液（5.9）或盐酸溶液（5.10）将水样 pH 值调节至 5~7，采样瓶用铝箔纸封口，4℃以下冷藏、避光保存，7 天内完成分析。

7.2 试样的制备

7.2.1 乙腈液液萃取法

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（5.16）50 μl ，然后加入 4 g NaCl（5.11），混匀。移取 5.00 ml 乙腈（5.1）溶液于玻璃离心管中，涡旋混匀 1 min，静置 5 min，取上层清液 1.0 ml 过滤膜（5.18）后，置于进样瓶中待测。

7.2.2 正己烷液液萃取法

取混匀后的 100 ml 样品 (7.1) 于 100 ml 玻璃容量瓶中, 加入内标使用液 (5.16) 40 μ l, 然后加入 5 g NaCl (5.11), 混匀。移取 2.00 ml 正己烷 (5.4) 溶液于玻璃容量瓶中, 用金属镊子 (6.8) 将磁力转子 (6.6) 缓慢夹入容量瓶中。将容量瓶置于磁力搅拌器 (6.5) 上, 缓慢加大转子搅拌速度, 充分搅拌 15 min。静置 15 min 后取上层有机相用滤膜 (5.18) 过滤, 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 高效液相色谱仪参考条件

流动相 A: 甲酸溶液 (5.8), 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 $^{\circ}$ C;

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

表 1 液相色谱流动相梯度洗脱程序

时间 (min)	A (%)	B (%)
0	90	10
2	90	10
13	0	100
16	0	100
16.2	60	10
18	60	10

8.1.2 质谱仪参考条件

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)。

其余条件参见附录 B。

8.1.3 仪器调谐

不同厂家的仪器调谐参数存在一定差异, 应按照仪器使用说明书在规定时间和频次内对液相色谱-三重四极杆质谱仪进行仪器质量数和分辨率校正, 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

乙腈液液萃取法：取一定量邻苯二甲酸酯类化合物标准使用液（5.14），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丁酯和邻苯二甲酸（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 $\mu\text{g/L}$ ，其余目标化合物的质量浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、30.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 300 $\mu\text{g/L}$ （此为参考浓度）。分别取 990 μl 制备好的标准系列，加入内标使用液（5.16）10.0 μl ，混匀后贮存在进样瓶中，待测。

正己烷液液萃取法：取一定量邻苯二甲酸酯类化合物标准使用液（5.14），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（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）。分别取 980 μl 制备好的标准系列，加入内标使用液（5.16）20.0 μl ，混匀后贮存在进样瓶中，待测。

由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样，以目标化合物的质量浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）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，采用乙腈液液萃取法时，6 种目标化合物的多反应监测色谱图见图 1；采用正己烷液液萃取法时，2 种目标化合物的定量离子通道色谱图见图 2。

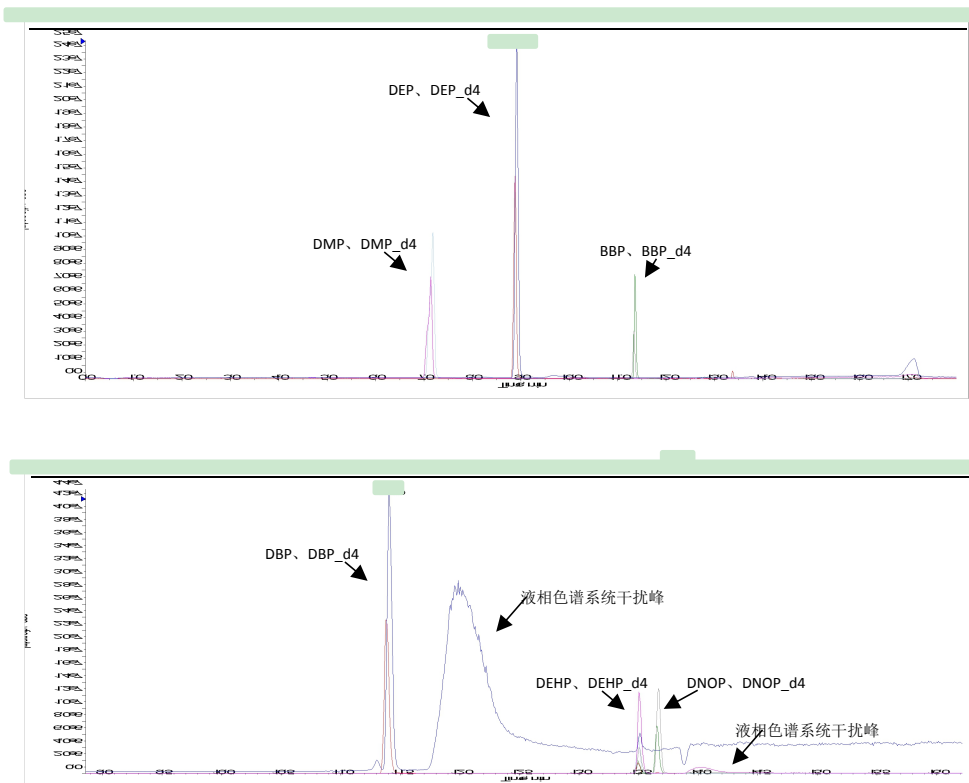


图 1 乙腈萃取 6 种邻苯二甲酸酯类化合物和 6 种内标物色谱图

（目标化合物浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ ，内标物浓度浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ ）

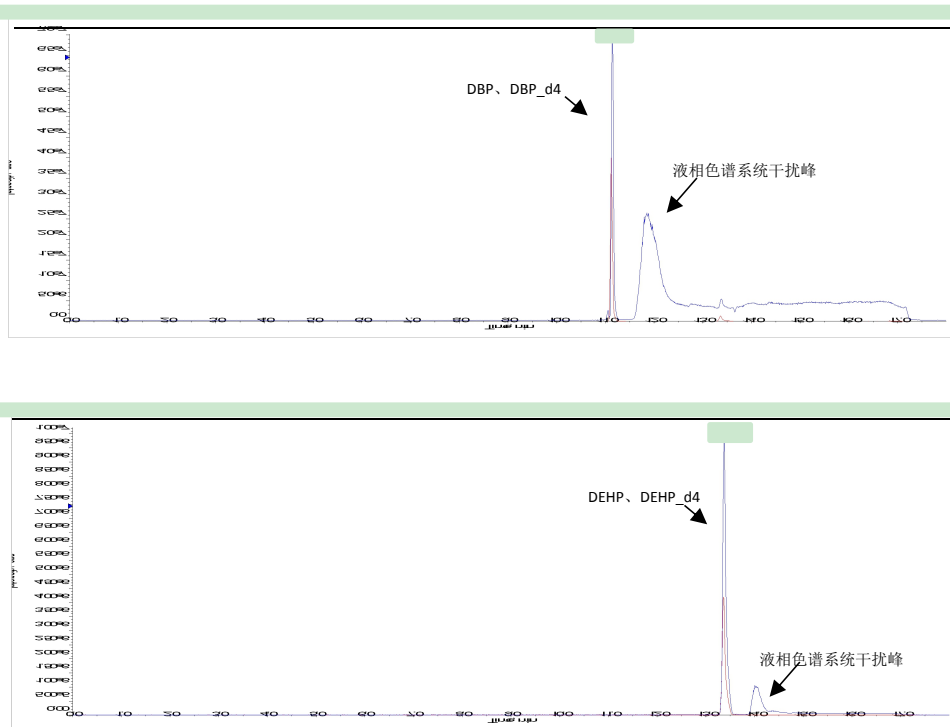


图2 正己烷萃取2种邻苯二甲酸酯类化合物和2种内标物色谱图
 (目标化合物浓度为 200 μg/L, 内标物浓度浓度为 100 μg/L)

8.3 试样测定

取待测试样 (7.2), 按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。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, 按照 (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

按照表 2 中确定的母离子与子离子进行监测, 试样中目标组分的保留时间与标准样品中该组分的保留时间的相对偏差的绝对值应小于 2.5%; 且对待测样品中各组分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 5 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待测物。

$$K_{sam} = \frac{A_2}{A_1} \quad (1)$$

式中： K_{sam} ——样品中某组分定性离子的相对丰度，%
 A_2 ——样品中某组分定性离子对的峰面积（或峰高）
 A_1 ——样品中某组分定量离子对的峰面积（或峰高）

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \quad (2)$$

式中： K_{std} ——标准样品中某组分定性离子的相对丰度，%
 A_{std2} ——标准样品中某组分定性离子对的峰面积（或峰高）
 A_{std1} ——标准样品中某组分定量离子对的峰面积（或峰高）

表 5 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/%
$K_{std} > 50$	± 20
$20 < K_{std} \leq 50$	± 25
$10 < K_{std} \leq 20$	± 30
$K_{std} \leq 10$	± 50

9.2 定量分析

目标化合物经定性鉴别后，根据定量离子的峰面积，用内标法定量。

9.3 结果计算

样品中的目标化合物的质量浓度按公式（3）：

$$\rho_i = \frac{\rho_{1i} \times V_1}{V} \times D \quad (3)$$

式中： ρ_i ——样品中目标化合物 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 ρ_{1i} ——从标准曲线上查得的试样中目标化合物 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 V_1 ——试样的体积，ml；
 V ——水样体积，ml；
 D ——水样稀释倍数。

9.4 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

10.1.1 乙腈液液萃取法

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 4.0 µg/L、40.0 µg/L、120 µg/L，邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸（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：实验室内相对标准偏差分别为 4.5%~13.6%、4.8%~10.9%和 2.5%~7.9%；实验室间相对标准偏差分别为 9.6%~15%、5.5%~9.6%和 4.3%~8.5%；重复性限分别为 0.9 µg/L~11 µg/L、7.9 µg/L~14 µg/L 和 14 µg/L~18 µg/L；再现性限分别为 1.5 µg/L~19 µg/L、9.8 µg/L~20 µg/L 和 18 µg/L~31 µg/L。

6 家实验室对邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸丁基苜基酯、邻苯二甲酸二正辛酯加标浓度为 5.0 µg/L、50.0 µg/L，邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸（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%、2.3%~15%；海水加标样实验室内相对标准偏差分别为 2.8%~13%、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、邻苯二甲酸丁基苜基酯、邻苯二甲酸二正辛酯加标浓度为 5.0 µg/L、80.0 µg/L 和邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸（2-乙基己基）酯加标浓度为 80.0 µg/L 的生活污水和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%、1.3%~14%；废水加标样实验室内相对标准偏差分别为 2.6%~13%、2.0%~15%。

10.1.2 正己烷液液萃取法

6 家实验室分别对邻苯二甲酸二丁酯加标浓度为 1.6 µg/L、3.2 µg/L、4.8 µg/L 和邻苯二甲酸（2-乙基己基）酯加标浓度为 1.6 µg/L、4.8 µg/L、8.0 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%~12%、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 1.6 µg/L、4.0 µg/L 和邻苯二甲酸（2-乙基己基）酯加标浓度为 1.6 µg/L、8.0 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%、3.0%~14%和 6.4%~15%；地下水加标样实验室内相对标准偏差分别为 5.2%~16%、3.4%~9.9%和 3.0%~8.8%。

精密度结果统计参见附录 C。

10.2 准确度

10.2.1 乙腈液液萃取法

6 家实验室分别对邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸丁基苜基酯、邻苯二甲酸二正辛酯加标浓度为 4.0 µg/L、40.0 µg/L、120 µg/L 和邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸（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 84.8%~128%、85.1%~110%和 86.6%~110%。

6 家实验室分别对邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸丁基苜基酯、邻苯二甲酸二正辛酯加标浓度为 5.0 µg/L、50.0 µg/L 和邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸（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加标回收率范围分别为 83.7%~125%、81.4%~114%；海水加标样实验室内加标回收率范围分别为 78.7%~119%、83.4%~114%；对邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸丁基苜基酯、邻苯二甲酸二正辛酯加标浓度为 5.0 µg/L、80.0 µg/L 和邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸（2-乙基己基）酯加标浓度为

80.0 µg/L 的生活污水和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加标回收率范围分别为 73.9%~121%、86.7%~112%；废水加标样实验室内加标回收率范围分别为 79.1%~111%、82.9%~112%。

10.2.2 正己烷液液萃取法

6 家实验室分别对邻苯二甲酸二丁酯加标浓度为 1.6 µg/L、3.2 µg/L、4.8 µg/L 和邻苯二甲酸（2-乙基己基）酯加标浓度为 1.6 µg/L、4.8 µg/L、8.0 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 90.9%~122%、92.1%~109%和 91.1%~105%

6 家实验室分别对邻苯二甲酸二丁酯加标浓度为 1.6 µg/L、4.0 µg/L 和邻苯二甲酸（2-乙基己基）酯加标浓度为 1.6 µg/L、8.0 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加标回收率范围分别 85.7%~116%，85.8%~113%和 92.7%~129%；地下水加标样实验室内加标回收率范围分别 77.2%~122%，75.5%~104%和 95.5%~130%。

准确度结果统计参见附录 C。

11 质量保证和控制

11.1 空白分析

每 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）至少测定一个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。每批样品进样前应分析一个溶剂空白，确保目标物出峰位置无干扰。

11.2 校准

每批样品应绘制标准曲线，相关系数应≥0.995，否则重新绘制标准曲线。

每 20 个样品或每批次样品（≤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±20%以内，否则，须重新绘制标准曲线。

11.3 平行样

每 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）至少测定 1 个平行样，平行双样测定结果的相对偏差应≤30%。

11.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（≤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%~140% 之间。

12 废物的处理

实验过程中产生的废液和废物应分类收集和保管，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

13 注意事项

13.1 为了避免样品被污染，采样过程和分析过程中均应使用玻璃器皿，避免接触塑料制品。

13.2 仪器分析时，进样针洗针液中应加入 20%以上的异丙醇溶液，以消除高浓度样品进样后的进样针残留。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

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

表A.1 方法的检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文简称	CAS号	乙腈液液微萃取法		正己烷液液萃取法	
				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	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(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	-	-

附录 B
(资料性附录)
质谱参考条件

- 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 (25psi);
- f) 碰撞气压力: 4.14×10^4 Pa (6psi)
- g) 目标化合物的多反应监测条件见表 B.1

表 B.1 目标化合物的多反应离子监测条件

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
邻苯二甲酸二甲酯	195.3	163.0*	40	12	0.03	邻苯二甲酸二甲酯 -d4
	195.3	77.1	40	46	0.03	
邻苯二甲酸二乙酯	223.1	177.4*	50	12	0.03	邻苯二甲酸二乙酯 -d4
	223.1	149.3	50	25	0.03	
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- d4
	313.3	205.2	68	12	0.03	
邻苯二甲酸二丁酯	279.1	149.3*	72	20	0.03	邻苯二甲酸二丁酯 -d4
	279.1	205.2	72	12	0.03	
邻苯二甲酸(2-乙基己基) 酯	391.1	167.0*	84	18	0.03	邻苯二甲酸(2-乙 基己基)酯-d4
	391.1	149.0	84	32	0.03	
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- d4
	391.3	149.0	60	20	0.03	
邻苯二甲酸二甲酯-d4	199.2	167.2*	60	14	0.03	-
邻苯二甲酸二乙酯-d4	227.2	181.2*	50	12	0.03	-
邻苯二甲酸丁基苄基酯- d4	317.3	91.3*	68	25	0.03	-
邻苯二甲酸二丁酯-d4	283.3	153.1*	72	18	0.03	-
邻苯二甲酸(2-乙基己基) 酯-d4	395.1	171.4*	84	19	0.03	-
邻苯二甲酸二正辛酯- d4	395.1	265.4*	60	10	0.03	-

注 1: 带*的为定量离子, 另一个为定性离子。

注 2: 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。

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 C.1 给出了空白水样加标测定时，乙腈萃取法方法的精密度指标。

表C.1 空白水样加标测定精密度汇总表（乙腈液液萃取法）

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 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
邻苯二甲酸二甲酯	4.0	4.1	4.5~10.7	9.9	1.0	1.5
	40.0	38.1	4.8~10.9	8.7	9.1	12
	120	117	2.9~5.7	8.5	16	31
邻苯二甲酸二乙酯	4.0	3.8	6.1~12.0	15.2	1.0	1.9
	40.0	37.5	6.2~9.7	9.6	8.4	13
	120	110	2.8~5.8	4.3	14	18
邻苯二甲酸丁基苄基酯	4.0	4.1	5.5~11.9	11.2	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
邻苯二甲酸二丁酯	40	43	4.8~12.2	12.9	11	19
	80	82	3.8~7.3	6.7	14	20
	120	122	3.2~7.9	6.6	17	27
邻苯二甲酸（2-乙基己基）酯	40	45	5.1~9.4	9.6	9	15
	80	82	3.1~4.3	5.5	9	15
	120	122	2.5~5.5	5.1	16	22
邻苯二甲酸二正辛酯	4.0	3.6	5.4~13.6	13.1	0.9	1.6
	40.0	36.8	5.9~10.3	6.5	7.9	9.8
	120	116	4.5~7.4	5.6	18	24

表 C.2 给出了实际水样加标测定时，乙腈萃取法方法的实验室内精密度指标。

表C. 2实际水样加标测定精密度汇总表（乙腈液液萃取法）

目标物	水样类型	加标浓度 (µg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)
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
	废水	5.00	4.1~15
		80.0	3.7~6.4
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
	废水	5.00	2.9~11
		80.0	2.2~10
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
	废水	5.00	3.0~13
		80.0	2.2~7.2
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
	废水	80.0	2.8~12
邻苯二甲酸(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
	废水	80.0	2.0~15
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
	废水	5.00	2.6~10
		80.0	3.0~6.6

表 C.3 给出了空白水样加标测定时，乙腈萃取法方法的准确度指标。

表C. 3空白水样加标测定准确度汇总表（乙腈液液萃取法）

目标化合物	加标浓度 (μg/L)	平均值 (μg/L)	回收率范围 (%)	$\overline{p\%} \pm 2S_p$
邻苯二甲酸二甲酯	4.0	4.0	90.0~115	102±20.1
	40.0	37.7	86.5~108	95.3±16.8
	120	117	87.9~109	97.9±16.5
邻苯二甲酸二乙酯	4.0	3.8	84.8~117	98.0±23.9
	40.0	37.5	85.1~107	93.9±18.1
	120	110	86.6~96.8	92.0±7.9
邻苯二甲酸丁基苄基酯	4.0	4.1	86.9~113	102±22.8
	40.0	37.5	89.2~110	96.0±16.8
	120	121	89.2~110	100±15.3
邻苯二甲酸二丁酯	40	43	89.0~128	108±28.0
	80	83	90.9~108	103±13.8
	120	122	92.2~109	101±13.4
邻苯二甲酸（2-乙基己基）酯	40	45	95.8~125	110±22.6
	80	82	96.8~110	103±11.3
	120	122	96.3~108	102±10.3
邻苯二甲酸二正辛酯	4.0	3.6	86.2~105	94.5±16.5
	40.0	36.8	88.4~104	104±11.9
	120	116	92.1~107	96.6±10.8

表 C.4 给出了实际水样加标测定时，乙腈萃取法方法的各实验室内的准确度指标。

表C.4实际水样加标测定准确度汇总表（乙腈液液萃取法）

目标物	水样类型	原样浓度 (µg/L)	加标浓度 (µg/L)	回收率范围 (%)
邻苯二甲酸二甲酯	地表水	ND	5.00	83.7~114
			50.0	87.5~113
	海水	ND	5.00	83.5~117
			50.0	95~114
	生活污水	ND	5.00	78.5~121
			80.0	88.5~105
	废水	ND	5.00	79.6~111
			80.0	87~100
邻苯二甲酸二乙酯	地表水	ND~1.1	5.00	97.1~125
			50.0	92.3~110
	海水	ND	5.00	78.7~114
			50.0	88.2~108
	生活污水	ND~0.8	5.00	77.6~116
			80.0	93.8~112
	废水	ND~1.2	5.00	82.5~109
			80.0	94.8~106
邻苯二甲酸丁基苄基酯	地表水	ND	5.00	106~119
			50.0	99.3~114
	海水	ND	5.00	92.8~109
			50.0	90.1~109
	生活污水	ND	5.00	73.9~114
			80.0	91.1~104
	废水	ND~1.0	5.00	81.4~97.8
			80.0	86.4~111
邻苯二甲酸二丁酯	地表水	ND	50.0	89.8~111
	海水	ND	50.0	92.6~107
	生活污水	ND~9	80.0	89.8~109
	废水	ND~9	80.0	85.1~112
邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯	地表水	ND	50.0	81.4~111
	海水	ND	50.0	83.4~107
	生活污水	ND~10	80.0	86.7~103
	废水	ND~13	80.0	84~111
邻苯二甲酸二正辛酯	地表水	ND	5.00	94.6~125
			50.0	88.2~110
	海水	ND	5.00	98.3~119
			50.0	88.7~114
	生活污水	ND~0.8	5.00	84.6~111
			80.0	91~110
	废水	ND	5.00	79.1~103
			80.0	82.9~109

注：ND 表示未检出

表 C.5 给出了空白水样加标测定时，正己烷萃取法方法的精密度指标。

表C. 5空白水样加标测定精密度汇总表（正己烷液液萃取法）

目标化合物	加标浓度 (μg/L)	总均值 (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 r (μg/L)	再现性限 R (μg/L)
邻苯二甲酸二丁酯	1.6	1.7	7.1~10.8	9.1	0.4	0.6
	3.2	3.2	3.7~7.1	5.7	0.5	0.7
	4.8	4.7	2.5~5.3	5.3	0.5	0.9
邻苯二甲酸（2-乙基己基）酯	1.6	1.7	6.4~12.2	8.8	0.4	0.6
	4.8	4.8	2.8~7.0	6.5	0.7	1.1
	8	7.8	2.5~5.8	6.4	0.8	1.6

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

表C. 6实际水样加标测定精密度汇总表（正己烷液液萃取法）

目标物	水样类型	加标浓度 (μg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)
邻苯二甲酸二丁酯	地表水	1.6	4.9~15
		4	3.0~14
	地下水	1.6	5.2~13
		4	3.4~9.9
邻苯二甲酸（2-乙基己基）酯	地表水	1.6	2.9~15
		8	6.4~15
	地下水	1.6	5.6~16
		8	3.0~8.8

表 C.7 给出了空白水样加标测定时，正己烷萃取法方法的准确度指标。

表C. 7空白水样加标样的准确度汇总表（正己烷液液萃取法）

目标化合物	加标浓度 (μg/L)	总均值 (μg/L)	回收率范围 (%)	$\overline{p}\% \pm 2S_p$
邻苯二甲酸二丁酯	1.6	1.7	90.9~118	103±18.7
	3.2	3.2	92.1~106	100±11.4
	4.8	4.7	92.8~105	97.7±10.4
邻苯二甲酸（2-乙基己基）酯	1.6	1.7	95.7~122	108±18.8
	4.8	4.8	92.7~109	99.3±12.8
	8	7.8	91.1~105	97.5±12.6

表 C.8 给出了实际水样加标测定时，正己烷萃取法方法的各实验室内准确度指标。

表C. 8实际样品加标的准确度汇总表（正己烷液液萃取法）

目标化合物	样品类型	原样浓度 (µg/L)	加标浓度 (µg/L)	回收率范围 (%)
邻苯二甲酸二丁酯	地表水	ND ~0.5	1.6	85.7~116
			4.0	85.8~113
	地下水	ND ~0.4	1.6	77.2~115
			4.0	75.5~104
邻苯二甲酸（2-乙基己基）酯	地表水	ND ~0.9	1.6	98.7~111
			8.0	92.7~129
	地下水	ND ~0.6	1.6	92.6~122
			8.0	95.5~130

注：ND 表示未检出