

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□—201□

环境空气 气相和颗粒物中 酞酸酯类的测定 气相色谱-质谱法

Ambient air — Determination of gas and particle-phase phthalate esters—Gas chromatographic/mass spectrometry

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	392
1 适用范围.....	393
2 规范性引用文件.....	393
3 方法原理.....	393
4 干扰及消除.....	393
5 试剂和材料.....	394
6 仪器和设备.....	395
7 样品.....	397
8 分析步骤.....	398
9 结果计算与表示.....	401
10 精密度和准确度.....	402
11 质量控制和质量保证.....	402
12 废物处理.....	403
附录 A（规范性附录）方法的检出限和测定下限.....	404
附录 B（资料性附录）目标化合物、内标、替代物定性定量离子.....	405
附录 C（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	406
附录 D（资料性附录）酞酸酯类物理化学常数.....	408

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气中酞酸酯类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中的酞酸酯类化合物的气相色谱-质谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B~附录 D 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：沈阳市环境监测中心站。

本标准验证单位：辽宁省环境监测实验中心、大连市环境监测中心、鞍山市环境监测中心站、抚顺市环境监测中心站、沈阳市疾病预防控制中心和沈阳市环境保护局铁西分局环境监测站。

本标准由环境保护部于 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 气相和颗粒物中酞酸酯类的测定

气相色谱-质谱法

警告：本方法所用的溶剂和试剂都具有一定的毒性，对健康具有潜在的危害，请尽量减少与这些化学品的直接接触。样品前处理过程请在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。所用试剂及分析后的样品需回收并安全处理。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中七种酞酸酯类（PAEs）化合物的气相色谱-质谱法。

本标准适用于环境空气中气相和颗粒物中邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基苄酯、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯、邻苯二甲酸二正辛酯共七种酞酸酯类的测定。若通过验证本标准也适用于其他酞酸酯类化合物的测定。

当以 100 L/min 采集环境空气 24h 时，采用全扫描测定方式，方法的检出限为 0.003~0.005 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 0.012~0.020 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；可根据监测需要，适当增加采样体积降低检出限。本方法检出限详见附表 A.1。

2 规范性引用文件

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

HJ 691 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则

3 方法原理

环境空气中气相和颗粒物中的酞酸酯类化合物分别收集于采样筒与玻璃（或石英）纤维滤膜，采样筒和滤膜用 1/9（v/v）乙醚/正己烷的混合溶液提取，提取液经过浓缩、弗罗里硅土柱等方式净化后，进行气相色谱-质谱联机（GC/MS）检测，根据保留时间、质谱图或特征离子进行定性，内标法定量。

4 干扰及消除

4.1 聚氯乙烯和塑料制品中含有酞酸酯类增塑剂，使用的实验材料和器皿避免与其接触。玻璃器具在铬酸洗液中浸泡数小时后，用水、丙酮、正己烷顺序洗涤；无水硫酸钠须在高温下烘烤，冷却装于玻璃瓶中备用。

4.2 样品中同时采集的其他有机物可能会干扰测定，采用弗罗里硅土层析柱或固相柱去除其干扰。详见（7.3.3）。

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化学试剂。实验用水为新制备的蒸馏水。

5.1 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 色谱纯。

5.2 正己烷 (C_6H_{14}): 色谱纯。

5.3 乙醚 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$): 色谱纯。

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

5.5 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)

如有干扰物，在马弗炉中于 450°C 烘烤 2h，稍冷，贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

5.6 十氟三苯基膦 (DFPTT): $50\ \mu\text{g}/\text{ml}$ (二氯甲烷溶剂)，可直接购买市售有证标准溶液，或用高浓度标准溶液配制。

5.7 样品提取液: 1+9 (V/V) 乙醚/正己烷混合溶液，现用现配。

5.8 层析柱淋洗液: 2+8 (V/V) 乙醚/正己烷混合溶液。现用现配。

5.9 固相柱淋洗液 1: 1+9 (V/V) 丙酮/正己烷混合溶液。现用现配。

5.10 固相柱淋洗液 2: 2+8 (V/V) 二氯甲烷/正己烷混合溶液，现用现配。

5.11 替代物贮备溶液: $\rho=2000\ \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

邻苯二甲酸二苯酯 (Diphenyl phthalate)，纯度: 98%以上。在样品提取前加入，用于跟踪样品前处理、分析过程的回收率。

称取邻苯二甲酸二苯酯 $0.1000\ \text{g}$ ，准确到 $0.1\ \text{mg}$ ，于 $50\ \text{ml}$ 容量瓶中，用少量丙酮溶解后，用正己烷溶解并稀释至刻度。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.12 替代物使用溶液: $\rho=80\ \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

移取 $1.00\ \text{ml}$ 替代物贮备溶液 (5.11) 于 $25\ \text{ml}$ 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度。

5.13 分析内标贮备溶液: $\rho=4000\ \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

直接购买市售有证标准溶液，含萘- d_{10} 、菲- d_{10} 、 \square - d_{12} 。

5.14 分析内标使用溶液: $\rho=1000\ \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

将分析内标贮备溶液 (5.13) 用二氯甲烷稀释为 $1000\ \mu\text{g}/\text{ml}$ 备用。

5.15 酞酸酯标准贮备液: $\rho=2000\ \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

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)酯和邻苯二甲酸二正辛酯的六种酞酸酯的正己烷溶液， 4°C 以下、密封、避光保存，或参考生产商推荐的保存条件。

直接购买邻苯二甲酸二异丁酯市售有证标准溶液，或称取邻苯二甲酸二异丁酯标准物质 $0.1000\ \text{g}$ ，准确到 $0.1\ \text{mg}$ ，于 $50\ \text{ml}$ 容量瓶中，用正己烷溶解并稀释至刻度。

5.16 酞酸酯标准使用液, $\rho=80\ \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

分别移取酞酸酯标准贮备液 (5.15) 和替代物贮备液 (5.11) 各 $1.00\ \text{ml}$ ，用正己烷稀释至 $25\ \text{ml}$ ，混匀，溶液转移至具有聚四氟乙烯衬垫的棕色螺口玻璃瓶内， 4°C 以下、密封保存。

注 1: 所有溶液 (5.9~5.16) 均转移至具有聚四氟乙烯衬垫的螺口玻璃瓶内， 4°C 以下冷藏。溶液 (5.13、5.14) 4°C 以下、密封避光保存。

5.17 弗罗里硅土：农残级，60~80目。使用前，称取 100 ± 10 g放入500 ml烧杯中， $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘烤活化16 h，趁热转移至500 ml磨口试剂瓶中，加盖冷却至室温后，加入 3.0 ± 0.1 ml蒸馏水，密封，充分振摇混合10 min，静置2 h。

5.18 弗罗里硅土柱：1000 mg/6 ml，亦可根据杂质含量选择适宜容量的商业化弗罗里硅土固相柱。

5.19 超细玻璃纤维滤膜（或石英纤维滤膜）

根据采样流量选择相应规格的滤膜。滤膜对 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 标准粒子的截留效率不低于99%，在气流速度为 0.45 m/s 时，单张滤膜阻力不大于 3.5 KPa ，在此气流速度下，抽取经高效过滤器净化的空气5 h，每平方厘米的失重不大于 0.012 mg 。使用前在马弗炉中于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热5 h以上，冷却，用铝箔包好，保存于滤膜盒，避免与塑料接触保证滤膜在采样前和采样后不受沾污，并在采样前处于平展不受折状态。

5.20 吸附树脂：XAD-2树脂，苯乙烯-二乙烯基苯聚合物

使用前处理方法：用二氯甲烷（5.1）回流提取16 h后，更换二氯甲烷继续回流提取16 h，再用1+9（v/v）乙醚/正己烷（5.7）回流提取16 h，然后放置在通风橱中将溶剂挥干（亦可采用室温下真空干燥2~3 h）。贮存于干净广口玻璃瓶中密封保存。

5.21 聚氨酯泡沫(PUF)

聚醚型，密度为 $22\sim 25\text{ mg/cm}^3$ ，切割成长 $10\sim 20\text{ mm}$ 的圆柱形（直径根据玻璃采样筒的规格确定）。首次使用前用蒸馏水清洗，沥干水分，用丙酮（5.4）置换清洗三次，放入索氏提取器，依次用丙酮（5.4）回流提取16 h，1+9的乙醚/正己烷混合溶液（5.7）回流提取16 h，更换新鲜的1+9乙醚/正己烷混合溶液（5.7）回流2~3次，每次回流提取16 h。然后取出，将溶剂挥干或氮气吹干（亦可采用室温下真空干燥2~3 h）。用铝箔包好放于合适的容器内密封保存。必要时，用丙酮使PUF回型，再挥干溶剂。可购买市售经预处理的PUF。

亦可使用快速溶剂萃取（ASE）、自动索氏提取等其他方式提取。

5.22 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.23 玻璃棉

使用前用二氯甲烷浸洗，挥去溶剂，密封保存。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱质谱联机：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电离源。

6.1.1 色谱柱：石英毛细管色谱柱， 30 m （长） $\times 0.25\text{ mm}$ （内径） $\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ （膜厚），固定相为5%苯基甲基聚硅氧烷，或其它等效的色谱柱。

6.1.2 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6.2 环境空气采样设备

采样装置由采样头、采样泵和流量计组成。

6.2.1 采样泵：具有自动累计流量，自动定时，断电再启功能。正常采样情况下，大流量采样器负载可以达到 225 L/min 以上，中流量采样器负载可以达到 100 L/min 以上。能够将环境

空气抽吸到玻璃纤维滤膜（5.14）及其后面的吸附套筒内的吸附材料上，在连续 24 h 期间至少能够采集到 144 m³ 的空气样品。

6.2.2 采样头

采样头由滤膜夹和吸附剂套筒两部分组成，详见图 1。采样头配备不同的切割器可采集 TSP、PM₁₀ 或 PM_{2.5} 颗粒物。

滤膜夹包括滤膜固定架、滤膜、不锈钢筛网组成。滤膜固定架由金属材料制成，并能够通过一个不锈钢筛网支撑架固定玻璃纤维/石英滤膜。

吸附剂套筒外筒由聚四氟乙烯或不锈钢材料制成，内部装有玻璃采样筒，玻璃采样筒底部由玻璃筛板或不锈钢筛网支持，玻璃采样筒内上下两层为厚度至少为 1 cm 的 PUF（5.21），中间装有高度为 5cm 左右的 XAD-2 大孔树脂（5.20）。玻璃采样筒密封固定在滤膜架和抽气泵之间。采样时吸附剂套筒进气口与滤膜固定架连接，出气口与抽气泵端连接。采样后玻璃采样筒也可直接放入索氏提取器中回流提取。采样前、后将采样筒用铝箔纸包好，放于保存盒内，保证玻璃采样筒及其里面的吸附剂在采样前和采样后不受沾污。

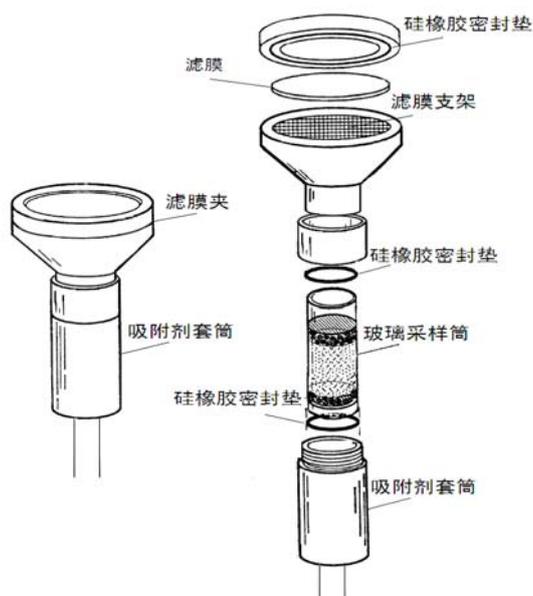


图 1 采样头示意图

6.2.3 流量计

可设定不低于 100 L/min 流量，流量计在采样泵正常使用状态下按照标准流量计进行校准。推荐使用具有温度、压力校正功能的累积流量计。

6.3 索氏提取器：500 ml、1000 ml、2000 ml。亦可采用其他性能相当的提取装置。

6.4 恒温水浴：控制温度精度在±5℃。

6.5 浓缩装置：旋转蒸发装置，也可使用 K-D 浓缩器、有机样品浓缩仪等性能相当的设备。

6.6 固相萃取净化装置。

6.7 玻璃层析柱：长 350 mm，内径 20 mm，底部具 PTFE 活塞的玻璃柱。

- 6.8 微量注射器：10 μl 、50 μl 、100 μl 、250 μl 。
- 6.9 气密注射器：500 μl 、1000 μl 。
- 6.10 容量瓶：A 级，5 ml、10 ml、25 ml、50 ml。
- 6.11 其他实验室常用仪器设备。

7 样品

7.1 样品的采集

邻苯二甲酸丁基苜基酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二正辛酯主要存在于颗粒物中，可用玻璃纤维(石英)滤膜采集；邻苯二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二乙酯主要存在于气相，可以穿过玻璃纤维(石英)滤膜，可用 XAD-2 树脂和聚氨酯泡沫(PUF)采集；邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯在两相同时存在，必须同时用玻璃纤维(石英)滤膜、树脂和聚氨酯泡沫采集样品。

现场采样前要对采样器的流量进行校正，依次安装好滤膜夹、吸附剂套筒，连接于采样器，调节采样流量，开始采样。采样结束后打开采样头上的滤膜夹，用镊子轻轻取下滤膜，采样面向里对折，从吸附剂套筒中取出采样筒，与对折的滤膜一同用铝箔纸包好，放入原来的盒中密封。采样后进行流量校正。

样品的采集应符合 HJ 691 的要求。如果采样体积超过 350 m^3 ，采样前需要进行采样效率评价(11.2)。

7.2 样品的保存

样品采集后在 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏，7 日内提取完毕。

7.3 试样的制备

7.3.1 提取

将滤膜和玻璃采样筒直接放在索氏提取器中(如果玻璃采样筒内的树脂和 PUF 转移到索氏提取器中，用一定量乙醚/正己烷提取液(5.7)冲洗玻璃采样筒，冲洗液转移到底瓶内)，于树脂上添加 250 μl 替代物使用液(5.12)，加入适量乙醚/正己烷提取液(5.7)，回流提取 16 h 以上，每小时回流不少于 3~4 次。提取完毕，冷却至室温，取出底瓶，清洗提取器及接口处，将清洗液一并转移入底瓶。加入少许无水硫酸钠(5.5)至硫酸钠颗粒可自由流动，放置 30 min 脱水干燥。

注 2：只要能达到本标准规定质量控制要求，亦可采用其他样品提取方式。自动索氏提取采用上述提取液(5.7)回流提取 40 个循环；快速溶剂萃取参考条件：温度 75 $^{\circ}\text{C}$ ，压力 1500~2000 Psi，静态萃取时间 5 min，淋洗体积 60%池体积，氮气吹扫 60 s，静态萃取次数 2 次。

7.3.2 浓缩

提取液转移入浓缩瓶中，温度控制在 45 $^{\circ}\text{C}$ 以下浓缩至 5.0 ml 以下，加入 5-10 ml 正己烷(5.2)，继续浓缩，将溶剂完全转换为正己烷，浓缩至 1.0 ml 以下，待净化。如不需净化，加入 10.0 μl 内标(5.10.2)，定容至 1.0 ml，待测。

7.3.3 净化

7.3.3.1 弗罗里硅土层析柱净化

玻璃层析柱(6.7)依次填入玻璃棉(5.18)或玻璃纤维滤膜、2 cm 高度无水硫酸钠(5.5),以正己烷(5.2)为溶剂湿法填充 10 g 活化弗罗里硅土(5.12),注意排出气泡,弗罗里硅土填好后,顶部加入 1~2cm 高无水硫酸钠(5.5)。用 40 ml 正己烷(5.2)冲洗装填好的弗罗里硅土柱床,控制流速 2 ml/min 左右,待液面距离硫酸钠表层 1 mm 左右关闭活塞。将浓缩后的样品提取液转移至柱内,用 1.0 ml 正己烷清洗提取液瓶,并转移到层析柱内,流出液弃去。用 40 ml 正己烷洗脱层析柱,弃去流出液。用 200 ml 2+8 (V/V) 乙醚/正己烷淋洗液(5.8)洗脱层析柱,以 2-5 ml/min 流速接收流出液。洗脱液转移至浓缩瓶中,于浓缩仪中浓缩,溶剂换为正己烷,浓缩至 1.0 ml 以下,加入 10.0 μ l 内标(5.14),定容至 1.0 ml,待测。

7.3.3.2 弗罗里硅土固相萃取柱净化

取 1g 弗罗里硅土固相萃取柱(5.18),将其固定在固相萃取净化装置(6.6)上。依次用 10 ml 1+9 (V/V) 丙酮/正己烷(5.9)、10 ml 正己烷冲洗柱床,待柱内充满正己烷后关闭流速控制阀浸润 5 min,打开控制阀,弃去流出液。在溶剂流干之前,关闭控制阀。将浓缩后的样品提取液加入到柱内,用约 2.0 ml 的正己烷洗涤装样品的浓缩瓶,将洗涤液转移到柱内,依次用 5 ml 正己烷(5.2)、10 ml 2+8 (V/V) 二氯甲烷/正己烷淋洗液(5.10)冲洗固相柱,所有流出液均弃去。用 10 ml 1+9 (V/V) 丙酮/正己烷淋洗液(5.9)洗脱,接收洗脱液,待淋洗液流过柱床后关闭流速控制阀,浸润 5 min,再打开控制阀,继续接收洗脱液至完全流出。洗脱液转移至浓缩瓶中,于浓缩仪中浓缩,溶剂换为正己烷,浓缩至 1.0 ml 以下,加入 10.0 μ l 内标(5.14),定容至 1.0 ml,待测。

注 3: 制备的样品在 4 $^{\circ}$ C 以下冷藏保存,30 日内完成分析。

注 4: 净化过程中柱内液体不能流干。

注 5: 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。

7.4 空白样品的制备

7.4.1 运输空白

每批样品,至少保证 2 个运输空白。将采样筒和滤膜带到采样现场后,不打开包装,之后随样品运回实验室,按照 7.3 相同的操作步骤制备空白试样。

7.4.2 实验室空白

同批采样筒和滤膜按照 7.3 相同的步骤制备实验室空白试样双份。

8 分析步骤

8.1 仪器的参考条件

8.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度: 250 $^{\circ}$ C; 进样方式: 分流进样,分流比 10:1; 程序升温: 45 $^{\circ}$ C(2min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 320 $^{\circ}$ C(5.5 min); 载气: 氦气(6.1.2),流量: 1.0 ml/min。进样量: 1.0 μ l

8.1.2 质谱参考条件

离子源：EI 源；离子源温度 230 °C；离子化能量：70 eV；扫描方式：全扫描；扫描范围：m/z 35-500 amu；溶剂延迟时间：10 min；电子倍增器电压：与调谐电压一致；传输线温度：280 °C；其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

8.2 仪器的性能检查

每天分析之前，GC/MS 系统必须进行仪器性能检查。1 μL DFTPP 溶液（5.6），GC/MS 系统得到的 DFTPP 关键离子丰度应满足附表 A.2 的规定标准；否则需对质谱仪的一些参数进行调整或清洗离子源。

8.3 校准

8.3.1 标准系列的配制

移取一定量酞酸酯标准使用液（5.16）于正己烷中，制备至少 5 个浓度点的标准系列，酞酸酯类质量浓度分别为 2.0、5.0、10.0、20.0、40.0 μg/ml。每 1.0ml 标准溶液准确加入 10 μL 内标使用溶液（5.14），配制浓度分别为 2.0、5.0、10.0、20.0、40.0 μg/ml 标准系列。

8.3.2 平均相对响应因子的计算

按（8.1）条件进行分析，得到不同浓度的酞酸酯标准溶液的质量色谱图，按公式（1）、（2）计算不同浓度的待测物定量离子的相对响应因子及平均相对响应因子，并计算相对标准偏差，如果各浓度化合物相对响应因子的相对标准偏差不大于 30%，利用平均相对响应因子进行结果计算。

相对响应因子（ RRF_i ）按公式（1）计算：

$$RRF_i = \frac{A_s \rho_{is}}{A_{is} \rho_s} \quad (1)$$

平均相对响应因子（ \overline{RRF} ）按公式（2）计算：

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

式中： RRF_i ——相对响应因子

\overline{RRF}_i ——平均相对响应因子

A_s ——标准溶液中待测化合物的定量离子的峰面积

A_{is} ——内标化合物定量离子的峰面积

ρ_s ——标准溶液中酞酸酯的浓度（μg/ml）

ρ_{is} ——内标化合物的浓度（μg/ml）

8.3.3 标准曲线的建立

以（ $\frac{A_s \rho_{is}}{A_{is}}$ ）为纵坐标，酞酸酯标准溶液浓度（ ρ_s ）为横坐标，用最小二乘法建立标准

曲线，标准曲线的相关系数 ≥ 0.990 。若标准曲线的相关系数小于 0.990，也可采用非线性拟合

曲线进行校准，但是应至少采用 6 个浓度点。

8.4 样品的测定

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注入气相色谱-质谱仪，按照仪器参考条件（8.1）进行样品测定。根据目标化合物和内标定量离子的峰面积计算样品中目标化合物的浓度。

当样品浓度超出标准曲线的线性范围时，将样品稀释至校准曲线线性范围内，适当补加内标量保持与标准曲线一致，再进行测定。

8.5 定性分析

以全扫描方式采集数据，以样品中相对保留时间（RRT）、辅助定性离子和目标离子峰面积比（Q）与标准溶液中的变化范围来定性。样品中目标化合物的相对保留时间与标准曲线该化合物的相对保留时间的差值应在 ± 0.03 内。样品中目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积比（ $Q_{\text{样品}}$ ）与标准曲线目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积比（ $Q_{\text{标准}}$ ）相对偏差控制在 $\pm 30\%$ 以内。

注 6：不同仪器的 Q 值会有差异，以相同分析条件下样品和标准溶液中的酞酸酯的 Q 值做比较按公式（3）计算相对保留时间 RRT

$$RRT = \frac{RT_c}{RT_{is}} \quad (3)$$

式中： RT_c ——目标化合物的保留时间，min

RT_{is} ——内标物的保留时间，min

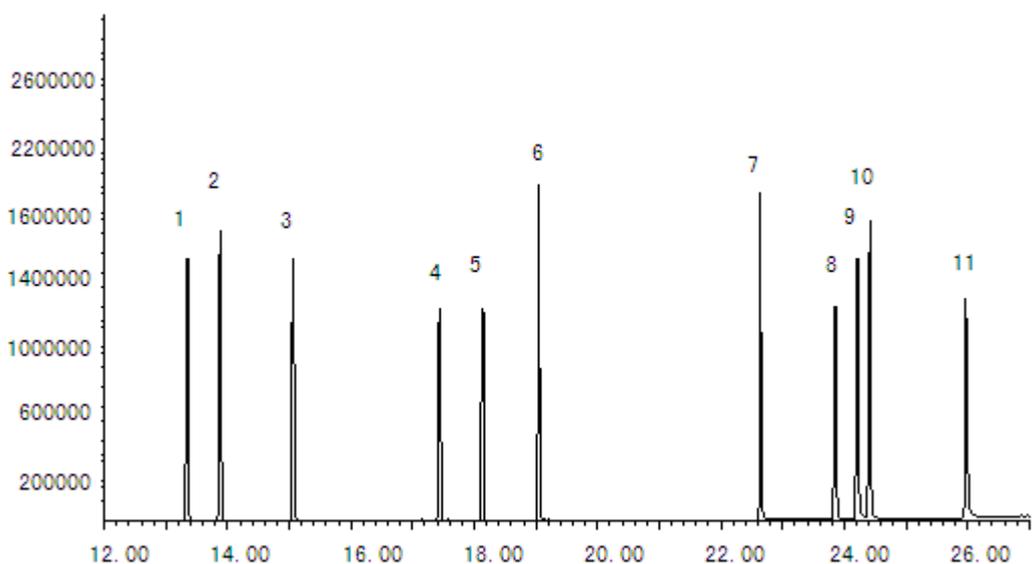
平均相对保留时间（ \overline{RRT} ）：标准系列中同一目标化合物的相对保留时间平均值

按公式（4）计算辅助定性离子和定量离子峰面积比（Q）

$$Q = \frac{A_q}{A_t} \quad (4)$$

式中： A_q ——目标离子峰面积

A_t ——辅助定性离子峰面积



1、邻苯二甲酸二甲酯；2、苊-d₁₀（内标）；3、邻苯二甲酸二乙酯；4、菲-d₁₂（内标）；5、邻苯二甲酸二异丁酯；6、邻苯二甲酸二丁酯；7、邻苯二甲酸丁基苄基酯；8、□-d₁₂；9、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯；10、邻苯二甲酸二苯酯（替代物）；11、邻苯二甲酸二正辛酯

图2 酞酸酯类化合物总离子流图

8.6 定量分析

按条件进行分析，得到酞酸酯的质量色谱图，根据定量离子的峰面积，采用内标法定量。酞酸酯的标准谱图见图2，定量离子、各目标化合物的内标见附表B。

8.7 空白试验

空白试样（7.4）按照（8.1）的色谱条件进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中目标化合物的质量浓度（ ρ ）按公式（5）计算。

$$\rho = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V}{V_s} \quad (5)$$

$$\rho_i = \frac{\rho_{is} \times A_i}{RRF_i \times A_{is}} \quad (6)$$

式中： ρ ——样品中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ_i ——从平均相对响应因子或标准曲线得到目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

ρ_0 ——实验室空白中目标化合物的质量浓度，双空白的平均值， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

A_i ——目标化合物的定量离子峰面积；

V ——样品的浓缩体积， ml ；

V_s ——标准状况下的采样总体积， m^3 。

9.2 结果表示

当样品大于等于 $1.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，结果保留三位有效数字；小于 $1.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，结果保留至小数点后三位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六个实验室分别测定加标量为 $4.0 \mu\text{g}$ 、 $20 \mu\text{g}$ 和 $36 \mu\text{g}$ 的酞酸酯类样品 ($n=6$)，实验室内相对标准偏差为 2.0~14.2%、2.6~13.1%、2.9~11.5%，实验室间相对标准偏差为 3.0~15.9%、3.3~7.9%、4.4~12.2%；重复限分别为 $0.5\sim 1.0 \mu\text{g}$ 、 $2.4\sim 3.6 \mu\text{g}$ 、 $5.1\sim 6.6 \mu\text{g}$ ，再现性限分别为 $0.6\sim 1.7 \mu\text{g}$ 、 $3.5\sim 5.3 \mu\text{g}$ 、 $6.0\sim 11.9 \mu\text{g}$ 。实际样品实验室内相对标准偏差 2.2~15.3%，实验室间相对标准偏差为 2.7~7.7%，重复限 $1.5\sim 2.4 \mu\text{g}$ ，再现性限 $1.5\sim 3.1 \mu\text{g}$ 。精密度数据参见附表 C.1。

10.2 准确度

经过六家实验室验证，实际样品加标 $10 \mu\text{g}$ 的酞酸酯，加标回收率范围为 66.9%~112%。准确度数据参见附表 C.2。

11 质量控制和质量保证

11.1 仪器的性能检查

进行分析前注入 DFTPP 进行质谱性能检查，离子丰度满足符合附表 A.2 要求，并且每日检查一次，详见 8.2。

11.2 空白

11.2.1 采样筒空白：聚氨酯泡沫 PUF+XAD-2 树脂和玻璃纤维滤膜空白中酞酸酯类化合物含量不超过定量下限，平行双样的相对偏差不超过 30%。

11.2.2 每次采样至少带 2 个运输空白和 2 个实验室空白，空白要求同 (11.2.1)。

11.3 标准曲线核查

每日进行样品分析前进行标准曲线核查，标准曲线核查的浓度为曲线中间点。目标化合物的测定值和标准值的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内，否则，绘制新的标准曲线。

11.4 分析内标

标准曲线检查的内标与曲线中间点的内标比较，样品的内标与同批标准曲线核查的内标比较，保留时间变化不超过 10s，峰面积变化 -50%~100%。

11.5 分析替代物的控制范围

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 70~130%。

11.6 空白加标

各组分的回收率一般控制在 75~125% (邻苯二甲酸二甲酯除外)，但不得超出 50~150% 范围。

12 废物处理

实验室应遵守各级管理部门的废物管理法律规定，避免废物排放对周边环境的污染。含酞酸酯类的废液统一收集，送交有资质单位进行处理。

附录A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

附表A.1是环境空气以100 L/min采集环境空气24h计，采用全扫描方式测得的方法检出限和测定下限。

附表A.2是DFTPP关键离子丰度评价表。

附表 A.1 方法检出限和测定下限

化合物名称	方法检出量 (μg)	方法测定量下限 (μg)	方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	方法测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
邻苯二甲酸二甲酯	0.7	2.8	0.005	0.020
邻苯二甲酸二乙酯	0.6	2.4	0.005	0.020
邻苯二甲酸二异丁酯	0.6	2.4	0.005	0.020
邻苯二甲酸二丁酯	0.6	2.4	0.005	0.020
邻苯二甲酸丁基、苄基酯	0.4	1.6	0.003	0.012
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.7	2.8	0.005	0.020
邻苯二甲酸二正辛酯	0.5	2.0	0.004	0.016

附表 A.2 DFTPP 关键离子丰度评价表

质量离子 m/z	丰度评价	质量离子 m/z	丰度评价
51	强度为 198 碎片的 30~60%	199	强度为 198 碎片的 5~9%
68	强度小于 69 碎片的 2%	275	强度为 198 碎片的 10~30%
70	强度小于 69 碎片的 2%	365	强度大于 198 碎片的 1%
127	强度为 198 碎片的 40~60%	441	存在但不超过 443 碎片的强度
197	强度小于 198 碎片的 <1%	442	强度大于 198 碎片的 40%
198	基峰，相对强度 100%	443	强度为 442 碎片的 17~23%

附录 B
(资料性附录)
目标化合物、内标、替代物定性定量离子

附表 B 目标化合物、内标和替代物定性定量离子

序号	化合物名称	定量离子 (目标离子)	辅助定性离子	化合物类型	定量内标
1	苊-d ₁₀	164	162	内标 1	
2	邻苯二甲酸二甲酯	163	194,164	目标化合物	内标1
3	邻苯二甲酸二乙酯	149	177,150	目标化合物	内标1
4	菲-d ₁₀	188	94	内标 2	
5	邻苯二甲酸二异丁酯	149	150,104	目标化合物	内标2
6	邻苯二甲酸二丁酯	149	150,104	目标化合物	内标2
7	邻苯二甲酸丁基苄基酯	149	91, 206	目标化合物	内标3
8	□-d ₁₂	240	236, 120	内标 3	
9	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	149	167, 279	目标化合物	内标3
10	邻苯二甲酸二苯酯	225	226	替代物	内标3
11	邻苯二甲酸二正辛酯	149	167, 279	目标化合物	内标3

附录C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

附表 C.1 给出测定酞酸酯类方法重复性、再现性的精密度指标。

附表 C.1 测定酞酸酯类精密度指标

化合物名称	样品类型	加入量 (μg)	测定均值 (μg)	实验室内 RSD (%)	实验室间 RSD (%)	重复性限r (μg)	再现性限R (μg)
邻苯二甲酸二甲酯	空白加标	4.0	3.40	2.6~8.1	3.0	0.5	0.6
		20	17.8	3.5~9.5	6.0	2.7	3.9
		36	26.6	3.9~11.4	4.4	5.5	6.0
	实际样品加标	10	7.38	8.0~12.9	5.1	2.1	2.2
邻苯二甲酸二乙酯	空白加标	4.0	3.40	2.0~11.9	8.5	0.6	1.0
		20	18.0	3.4~7.5	5.3	2.4	3.5
		36	28.4	4.5~11.3	5.7	6.3	7.3
	实际样品加标	10	8.00	4.4~9.9	2.8	1.5	1.5
邻苯二甲酸二异丁酯	空白加标	4.0	3.43	5.9~12.9	6.3	0.9	1.0
		20	18.1	3.5~13.1	6.3	3.6	4.6
		36	34.4	2.9~11.5	4.5	6.2	7.1
	实际样品加标	10	9.13	2.5~12.2	3.9	1.5	1.7
邻苯二甲酸二丁酯	空白加标	4.0	3.82	3.7~13.0	7.7	1.0	1.2
		20	20.4	2.6~11.5	3.3	3.6	3.7
		36	34.3	3.5~9.6	7.3	6.6	9.2
	实际样品加标	10	10.2	6.7~11.2	7.7	2.3	3.1
邻苯二甲酸丁基苯基酯	空白加标	4.0	3.59	4.5~9.7	15.9	0.8	1.7
		20	20.7	3.5~10.1	6.1	3.1	4.5
		36	32.0	3.2~10.0	12.2	5.1	11.9
	实际样品加标	10	10.2	2.2~11.0	2.7	1.7	1.8
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	空白加标	4.0	3.57	3.9~14.2	3.8	0.8	0.8
		20	20.4	4.3~11.3	5.9	3.5	4.6
		36	35.8	3.5~8.9	5.8	5.8	7.9
	实际样品加标	10	10.7	6.0~15.3	7.1	2.4	3.0
邻苯二甲酸二正辛酯	空白加标	4.0	3.63	4.3~12.0	8.5	0.7	1.1
		20	20.1	3.0~11.8	7.9	3.1	5.3
		36	35.3	3.1~8.6	6.3	5.1	7.8
	实际样品加标	10	9.70	3.8~13.4	4.1	2.1	2.2

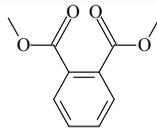
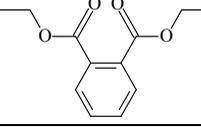
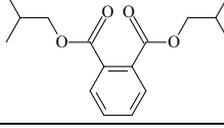
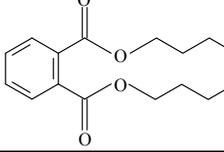
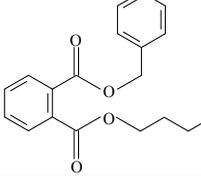
四台大气采样器平行采集 4 个样品，采集二天为一组，样品提取后浓缩至 1.0ml，混合均匀作为统一样品，供 1 家实验室验证使用。分别移取 1.0ml 提取液加到 XAD-2 树脂，选用其中 1 个样品为本底，另外 6 个在样品提取前加入 10 μg 酞酸酯。附表 C.2 给出测定酞酸酯类方法加标回收率的准确度指标，加标回收率的测定不包括采样过程。

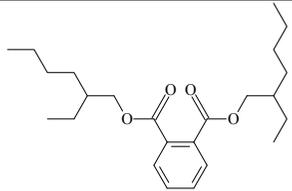
附表 C.2 方法的准确度指标

化合物名称	实际样品含量 (μg)		实际样品加标回收率结果 (加标量10μg)	
	含量范围	平均值	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
邻苯二甲酸二甲酯	8.3~10.2	9.3	66.9~78.3	73.8±7.6
邻苯二甲酸二乙酯	0.4~1.2	0.8	78.1~83.9	80.0±4.5
邻苯二甲酸二异丁酯	5.1~8.6	6.8	86.3~96.9	91.3±7.1
邻苯二甲酸二丁酯	4.8~7.9	6.3	92.5~112	101±15.8
邻苯二甲酸丁基苄基酯	未检出	-	97.7~104	102±5.5
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	9.1~10.4	9.8	96.8~111	106±15.1
邻苯二甲酸二正辛酯	未检出	-	90.3~100	97.0±8.0

附录D
(资料性附录)
酞酸酯类物理化学常数

附表 D 酞酸酯类物理化学常数一览表

化合物名称	英文名称	CAS号	分子式	分子量	S	logK _{ow}	logK _{oc}	P _v	K _b	结构式
邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate (DMP)	131-11-3	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.2	4000	1.61	17.4	2.0×10 ⁻³	0.01236	
邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate (DEP)	84-66-2	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222.2	1080	2.38	142	1.0×10 ⁻³	0.02695	
邻苯二甲酸二异丁酯	Diisobutyl phthalate (DiBP)	84-69-5	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.4	—	4.11	—	5.8×10 ⁻⁴	0.01854	
邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate (DBP)	84-74-2	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.4	11.2	4.45	1.7×10 ⁵	2.7×10 ⁻⁵	0.08947	
邻苯二甲酸丁基苄基酯	Benzyl butyl phthalate (BBP)	85-68-7	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	312.4	2.69	4.59	1.7×10 ³	5.0×10 ⁻⁶	0.07711	

化合物名称	英文名称	CAS号	分子式	分子量	S	logK _{ow}	logK _{oc}	P _v	K _b	结构式
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.6	0.34	7.50	2.0×10 ⁹	1.0×10 ⁻⁷	1.73266	
邻苯二甲酸二正辛酯	Di-n-octyl phthalate (DnOP)	117-84-0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.6	0.09	8.06	3.6×10 ⁹	1.0×10 ⁻⁷	10.43648	