

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 867—2017

---

## 环境空气 酞酸酯类的测定 气相色谱—质谱法

**Ambient air — Determination of phthalate esters  
—Gas chromatography/mass spectrometry**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2017—11—28 发布

2018—01—01 实施

---

环 境 保 护 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	1
6 仪器和设备	3
7 样品	4
8 分析步骤	6
9 结果计算与表示	8
10 精密度和准确度	9
11 质量保证和质量控制	9
12 废物处理	10
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） 目标化合物、内标和替代物的定性定量离子	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酞酸酯类化合物的气相色谱—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。

本标准由环境保护部环境监测司和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。

本标准环境保护部于 2017 年 11 月 28 日批准。

本标准自 2018 年 1 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 环境空气 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具有一定毒性，样品前处理过程应在通风橱中进行，并按规定佩戴防护用具，避免接触皮肤和衣物。

## 1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中酞酸酯类化合物的气相色谱—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、邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯和邻苯二甲酸二正辛酯共7种酞酸酯的测定。若通过验证，本标准也适用于其他酞酸酯类化合物的测定。

当采样体积为 144 m<sup>3</sup>（标准状态下），浓缩定容体积为 1.0 ml，采用全扫描方式，方法的检出限为 0.003 μg/m<sup>3</sup>~0.004 μg/m<sup>3</sup>，测定下限为 0.012 μg/m<sup>3</sup>~0.016 μg/m<sup>3</sup>。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。

HJ 691 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则

## 3 方法原理

用中流量或大流量采样器将环境空气中的酞酸酯类采集到玻璃（或石英）纤维滤膜、聚氨酯泡沫（PUF）和 XAD-2 树脂上，用乙醚-正己烷混合溶液提取，提取液经浓缩、净化后，用气相色谱—质谱仪分离检测。根据保留时间和特征离子丰度比定性，内标法定量。

## 4 干扰和消除

4.1 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。

4.2 采用硅酸镁柱净化可去除或减少干扰，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的分析纯化学试剂。实验用水为新鲜制备的超纯水。

5.1 二氯甲烷（CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>）：色谱纯。

5.2 正己烷（C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>）：色谱纯。

5.3 乙醚（C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O）：色谱纯。

5.4 丙酮（C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O）：色谱纯。

5.5 无水硫酸钠（Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）

使用前在马弗炉中于 450 °C 烘烤 4 h，冷却，贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

5.6 十氟三苯基膦 (DFTPP):  $\rho=50 \mu\text{g/ml}$ , 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 乙醚-正己烷混合溶液: 1+9, 临用现配。

5.8 乙醚-正己烷混合溶液: 2+8, 临用现配。

5.9 丙酮-正己烷混合溶液: 1+9, 临用现配。

5.10 二氯甲烷-正己烷混合溶液: 2+8, 临用现配。

5.11 邻苯二甲酸二苯酯 ( $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ ): 纯度 98%以上。

替代物, 亦可采用其他类似物。

5.12 替代物贮备液:  $\rho=2000 \mu\text{g/ml}$ 。

称取邻苯二甲酸二苯酯 (5.11) 约 0.1 g, 准确至 0.1 mg, 于 50 ml 容量瓶中, 用少量丙酮溶解后, 用正己烷 (5.2) 定容, 混匀。4 °C 以下密封保存。亦可直接购买市售有证标准溶液。

5.13 替代物使用液:  $\rho=80.0 \mu\text{g/ml}$ 。

移取 1.00ml 替代物贮备液 (5.12) 于 25 ml 容量瓶中, 用正己烷 (5.2) 定容, 混匀。4 °C 以下密封保存。

5.14 内标贮备液:  $\rho=4000 \mu\text{g/ml}$ 。

直接购买市售有证标准溶液, 含萘-D<sub>10</sub>、菲-D<sub>10</sub>、蒽-D<sub>12</sub>, 参照标准溶液证书保存。

5.15 内标使用液:  $\rho=1000 \mu\text{g/ml}$ 。

将内标贮备液 (5.14) 用二氯甲烷 (5.1) 稀释为 1000  $\mu\text{g/ml}$  备用。4 °C 以下密封避光保存。

5.16 邻苯二甲酸二异丁酯标准物质: 纯度 98%以上。

5.17 邻苯二甲酸二异丁酯贮备液:  $\rho=2000 \mu\text{g/ml}$ 。

称取邻苯二甲酸二异丁酯标准物质 (5.16) 0.1 g, 准确至 0.1 mg, 于 50 ml 容量瓶中, 用正己烷 (5.2) 溶解并定容, 混匀。4 °C 以下密封保存。亦可直接购买市售有证标准溶液。

5.18 6 种酞酸酯类标准贮备液:  $\rho=2000 \mu\text{g/ml}$ 。

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、邻苯二甲酸丁苄酯、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类的正己烷溶液。4 °C 以下保存, 或参照标准溶液证书保存。

5.19 8 种酞酸酯类标准使用液:  $\rho=80.0 \mu\text{g/ml}$ 。

分别移取酞酸酯类标准贮备液 (5.17)、(5.18) 和替代物贮备液 (5.12) 各 1.00 ml, 于 25 ml 容量瓶用正己烷 (5.2) 定容, 混匀。4 °C 以下密封保存。

5.20 硅酸镁: 150  $\mu\text{m}$ ~250  $\mu\text{m}$  (100 目~60 目)。使用前, 称取 100 g $\pm$ 10 g 放入蒸发皿中, 于 140 °C 加热 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 ml $\pm$ 0.1 ml 实验用水, 密封, 充分振摇混合 10 min, 静置 2 h。

5.21 硅酸镁固相萃取柱: 1000 mg/6 ml。亦可根据杂质含量选择适宜容量的商业化固相萃取柱。

5.22 玻璃(或石英)纤维滤膜: 根据采样头选择相应规格的滤膜。滤膜对 0.3  $\mu\text{m}$  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。

使用前在马弗炉中于 400 °C 加热 5 h 以上，冷却，用铝箔包好，保存于滤膜盒，避免与塑料直接接触，保证滤膜在采样前和采样后不被沾污，并在采样前处于平展不受折状态。

5.23 XAD-2 树脂（苯乙烯-二乙烯基苯聚合物）：250 μm~840 μm（60 目~20 目）。

使用前用二氯甲烷（5.1）回流提取 16 h 后，更换二氯甲烷（5.1）继续回流提取 16 h，再用乙醚-正己烷混合溶液（5.7）回流提取 16 h，室温下真空干燥 2 h~3 h。在干净的玻璃瓶中密封保存。

5.24 聚氨酯泡沫（PUF）：聚醚型，密度为 22 mg/cm<sup>3</sup>~25 mg/cm<sup>3</sup>，切割成长 25 mm 和 50 mm，直径为 45 mm~65 mm 的圆柱形（长度、直径根据玻璃采样筒的规格确定）。

使用前用实验用水清洗，沥干水分，用丙酮（5.4）清洗三次，放入索氏提取器（6.4），依次用丙酮（5.4）、乙醚-正己烷混合溶液（5.7）回流提取 16 h，期间更换 2 次~3 次新鲜的乙醚-正己烷混合溶液（5.7）。室温下真空干燥 2 h~3 h（也可氮气（5.25）吹干）。用铝箔包好，放于合适的容器内密封保存。

5.25 氮气：纯度 ≥99.999%。

5.26 氦气：纯度 ≥99.999%。

5.27 玻璃棉：使用前用二氯甲烷（5.1）回流提取 2 h~4 h，干燥后密封保存。

## 6 仪器和设备

6.1 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电离源。

6.2 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m（长）×0.25 mm（内径）×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。

6.3 环境空气采样装置：满足 HJ 691 要求。

6.3.1 采样器：具有自动累积采样体积、自动换算累积标准采样体积功能，并具有自动定时、断电再启功能和自动补偿由于电压波动和阻力变化引起的流量变化的功能。正常采样情况下，大流量采样器工作点流量为 225 L/min，中流量采样器工作点流量为 100 L/min。

6.3.2 采样头：由滤膜夹和采样筒套筒两部分组成，详见图 1。采样头的材质选用不锈钢或聚四氟乙烯等不吸附有机物的材料。滤膜夹包括滤膜上压环、滤膜和滤膜支架。采样筒套筒内部为玻璃采样筒，玻璃采样筒内上下两层为厚度至少为 50 mm 和 25 mm 的 PUF（5.24），中间装有至少 10 g XAD-2 树脂（5.23），底部由不锈钢筛网支撑。玻璃采样筒用硅橡胶密封圈密封固定在滤膜夹和抽气泵之间。

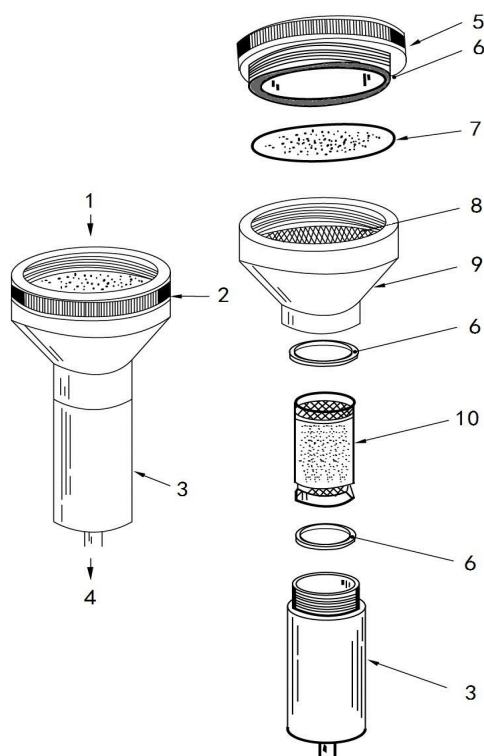
6.4 索氏提取器：1000 ml。亦可采用其他性能相当的提取装置。

6.5 玻璃层析柱：长 350 mm，内径 20 mm，底部具有聚四氟乙烯活塞的玻璃柱。

6.6 浓缩装置：旋转蒸发器、氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。

6.7 固相萃取装置。

6.8 一般实验室常用仪器设备。



1—气流入口；2—滤膜夹；3—采样筒套筒；4—气流出口；5—滤膜上压环；6—硅橡胶密封圈；7—滤膜；8—不锈钢筛网；9—滤膜支架；10—玻璃采样筒。

图 1 采样头示意图

## 7 样品

### 7.1 样品的采集

样品采集符合 HJ 691 的要求。

环境空气中的酞酸酯类存在于气相、颗粒物或两相同时存在，必须同时用玻璃（或石英）纤维滤膜、XAD-2 树脂和聚氨酯泡沫采集。

现场采样前将滤膜和玻璃采样筒安装在滤膜夹和采样筒套筒中，连接采样器，调节采样流量，开始采样。采样结束后取下滤膜，采样尘面向里对折，取出玻璃采样筒，与对折的滤膜一同用铝箔纸包好，放入原盒中密封。

样品采集前采集现场空白，将密封保存的玻璃采样筒和滤膜带到采样现场，安装在采样头上不进行采样，之后取下玻璃采样筒和滤膜，与样品一样包装密封保存，随样品运回实验室。

### 7.2 样品的保存

样品采集后在 4 °C 以下冷藏，7 d 内提取完毕。样品提取液在 4 °C 以下冷藏保存，40 d 内完成分

析。

### 7.3 试样的制备

#### 7.3.1 样品提取

将滤膜和玻璃采样筒放入索氏提取器（6.4），于 XAD-2 树脂上添加 250  $\mu$ l 替代物使用液（5.13），加入 500 ml 乙醚-正己烷混合溶液（5.7），回流提取 16 h 以上，每小时回流不少于 3 次~4 次。提取完毕，冷却至室温，取出底瓶，冲洗提取杯接口，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：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。

#### 7.3.2 样品浓缩

将样品提取液转移至浓缩瓶中，在 45  $^{\circ}$ C 以下浓缩，将溶剂置换为正己烷，浓缩至 1 ml 左右，待净化。

#### 7.3.3 样品净化

##### 7.3.3.1 硅酸镁层析柱

玻璃层析柱（6.5）底部填充玻璃棉（5.27），加入 2 cm 无水硫酸钠（5.5），以正己烷（5.2）为溶剂湿法填充 10 g 硅酸镁（5.20），排出气泡，上部加入 1 cm~2 cm 无水硫酸钠（5.5）。用 40 ml 正己烷（5.2）预淋洗层析柱，控制流速 2 ml/min 左右，保持液面稍高于柱床，将提取浓缩液（7.3.2）转移至层析柱，用 1 ml 正己烷洗涤样品瓶 2 次，并转移至层析柱内。用 40 ml 正己烷淋洗层析柱，弃去流出液。用 200 ml 乙醚-正己烷混合溶液（5.8）洗脱层析柱，洗脱速度 2 ml/min~5 ml/min，接收洗脱液。

洗脱液按 7.3.2 浓缩至 1.0 ml 以下，定容至 1.0 ml，加入 10.0  $\mu$ l 内标使用液（5.15），转移至样品瓶中待分析。

##### 7.3.3.2 硅酸镁固相萃取柱

取固相萃取柱（5.21），依次用 10 ml 丙酮-正己烷混合溶液（5.9）、10 ml 正己烷（5.2）预淋洗固相萃取柱，弃去流出液。保持液面稍高于柱床，将提取浓缩液（7.3.2）转移至柱内，用 1 ml 正己烷（5.2）洗涤样品瓶 2 次，并转移至柱内，依次用 5 ml 正己烷（5.2）、10 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶液（5.10）淋洗固相萃取柱，流出液弃去。用 10 ml 丙酮-正己烷混合溶液（5.9）洗脱，接收洗脱液。

洗脱液按 7.3.2 浓缩至 1.0 ml 以下，定容至 1.0 ml，加入 10.0  $\mu$ l 内标使用液（5.15），转移至样品瓶中待分析。

注：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，不同规格固相柱和不同批号的硅酸镁洗脱溶剂用量可能不同，使用前需进行条件实验。

### 7.4 空白试样的制备

#### 7.4.1 现场空白

现场空白（7.1）按照试样制备相同的操作步骤（7.3）制备现场空白试样。

#### 7.4.2 实验室空白



同批玻璃采样筒和滤膜按照试样制备相同的操作步骤（7.3）制备实验室空白试样。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器参考条件

#### 8.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：250 °C；进样方式：分流进样，分流比 10:1；进样量：1.0 µl；柱温：45 °C 保持 2 min，以 10 °C/min 升温至 320 °C，保持 5.5 min；载气：氦气（5.26），流量：1.0 ml/min。

#### 8.1.2 质谱参考条件

传输线温度：280 °C；离子源温度：250 °C；离子源电子能量：70 eV；质量范围：35 amu~500 amu；扫描方式：全扫描；溶剂延迟时间：10 min；电子倍增器电压：与调谐电压一致；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

进行校准前，注入 1.0 µl DFTPP 溶液（5.6），GC-MS 系统得到的 DFTPP 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。

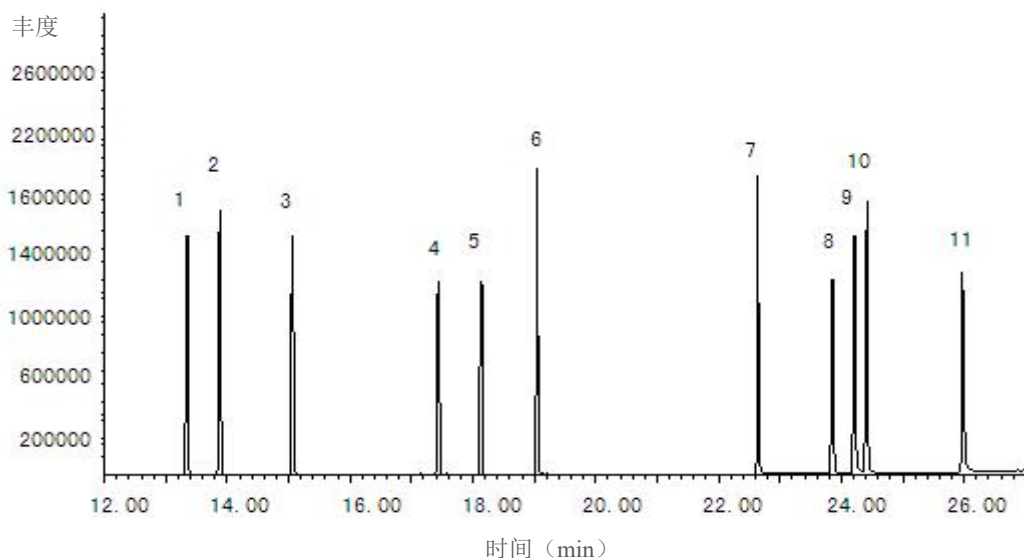
表 1 DFTPP 关键离子丰度标准

质量离子 $m/z$	丰度标准	质量离子 $m/z$	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%

### 8.3 校准

#### 8.3.1 标准系列的测定

移取一定量标准使用液（5.19），用正己烷（5.2）稀释，配制浓度分别为 2.0 µg/ml、5.0 µg/ml、10.0 µg/ml、20.0 µg/ml、40.0 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（5.15）。按仪器参考条件（8.1）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、内标和替代物的保留时间和定量离子峰面积。酞酸酯类化合物的总离子流图见图 2。



1—邻苯二甲酸二甲酯；2—苊-D<sub>10</sub>（内标）；3—邻苯二甲酸二乙酯；4—菲-D<sub>10</sub>（内标）；5—邻苯二甲酸二异丁酯；6—邻苯二甲酸二丁酯；7—邻苯二甲酸丁苯酯；8—蒽-D<sub>12</sub>（内标）；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

### 8.3.2 平均相对响应因子的计算

按公式（1）、公式（2）计算不同浓度目标化合物定量离子的相对响应因子和平均相对响应因子，并计算相对响应因子的相对标准偏差。

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（ $\overline{RRF}_i$ ）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；

$A_s$ ——标准溶液中目标化合物定量离子的峰面积；

$\rho_{is}$ ——内标的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

$A_{is}$ ——内标定量离子的峰面积；

$\rho_s$ ——标准溶液中目标化合物的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

$\overline{RRF}_i$ ——平均相对响应因子。

### 8.3.3 标准曲线的建立

以目标化合物浓度与内标化合物浓度的比值为横坐标,目标化合物和内标化合物定量离子峰面积比值为纵坐标,用最小二乘法绘制标准曲线。也可采用非线性拟合曲线进行校准,但至少应有6个浓度点。

### 8.4 试样的测定

按照与标准曲线绘制相同的仪器条件进行试样的测定,记录定量离子的峰面积和保留时间。

### 8.5 空白试验

按照与样品测定相同的仪器条件进行空白样品(7.4)的测定。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 定性分析

以全扫描方式采集数据,以样品中目标化合物相对保留时间( $RRT$ )、辅助定性离子和定量离子峰面积比值( $Q$ )定性。样品中目标化合物的相对保留时间与标准曲线中间点该化合物的相对保留时间的差值应在 $\pm 0.03$ 以内。样品中目标化合物的 $Q$ 值与标准曲线中间点该化合物 $Q$ 值的差值控制在 $\pm 30\%$ 以内。

按公式(3)计算相对保留时间( $RRT$ )。

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

式中:

$RT_i$  ——待测化合物的保留时间, min;

$RT_{is}$  ——内标的保留时间, min。

按公式(4)计算辅助定性离子和定量离子峰面积比值( $Q$ )。

$$Q = \frac{A_q}{A_i} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

$A_q$  ——辅助定性离子峰面积;

$A_i$  ——定量离子峰面积。

### 9.2 定量分析

根据定量离子的峰面积,采用内标法定量。定量离子、目标化合物的内标见附录B。

### 9.3 结果计算

环境空气中目标化合物的质量浓度( $\rho$ )按公式(5)计算,利用平均相对响应因子计算的试样中酞酸酯类的质量浓度( $\rho_i$ )按公式(6)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：

$\rho$  ——环境空气中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$\rho_i$  ——由平均相对响应因子或标准曲线所得试样中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

$\rho_0$  ——实验室空白中目标化合物的质量浓度，取双空白的平均值， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

$V$  ——试样的浓缩定容体积， $\text{ml}$ ；

$V_s$  ——标准状态下（101.325 kPa，273 K）的采样总体积， $\text{m}^3$ ；

$A_i$  ——试样中目标化合物的定量离子峰面积。

#### 9.4 结果表示

当环境空气中酞酸酯类的浓度大于等于  $1.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$  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

6家实验室分别对空白加标量为  $4.0 \mu\text{g}$ 、 $20.0 \mu\text{g}$  和  $36.0 \mu\text{g}$  的统一样品（相当于空气样品  $0.028 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.139 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $0.250 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）进行重复测定（ $n=6$ ），实验室内相对标准偏差为  $2.0\% \sim 14\%$ 、 $2.6\% \sim 13\%$  和  $2.9\% \sim 12\%$ ；实验室间相对标准偏差为  $3.0\% \sim 16\%$ 、 $3.3\% \sim 7.9\%$  和  $4.4\% \sim 12\%$ ；重复性限分别为  $0.003 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.007 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.017 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.025 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $0.035 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.046 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为  $0.004 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.012 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.024 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.037 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $0.042 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.083 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。详见附录 C。

#### 10.2 准确度

6家实验室以实际样品提取浓缩液为统一样品，进行加标回收率测定（ $n=6$ ），加标量为  $10.0 \mu\text{g}$ （相当于空气样品  $0.069 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ），加标回收率测定范围为  $66.9\% \sim 113\%$ ，加标回收率最终值为  $73.8\% \pm 7.6\% \sim 106\% \pm 19\%$ 。详见附录 C。

### 11 质量保证和质量控制

#### 11.1 空白

每批样品不超过 20 个，至少带 2 个现场空白和 2 个实验室空白，空白中酞酸酯类化合物含量不超过测定下限，平行双样的相对偏差不得超过 30%。否则，重新进行样品采集。

#### 11.2 校准

##### 11.2.1 初始校准

采用 8.3.2 的平均相对响应因子进行校准时，标准系列各点相对响应因子的相对标准偏差 $\leq 20\%$ ；利用 8.3.3 建立的标准曲线的相关系数 $\geq 0.995$ 。否则，重新进行初始校准。

#### 11.2.2 连续校准

样品测定期间每日至少测定 1 次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 $\pm 20\%$ 以内。

#### 11.3 内标

样品的内标、连续校准的内标与曲线中间点的内标比较，保留时间变化不超过 10 s，峰面积变化 $-50\% \sim 100\%$ 。

#### 11.4 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 $60\% \sim 130\%$ 。

#### 11.5 采样效率

按照 HJ 691 的要求进行采样效率测定，除邻苯二甲酸二甲酯外，采样效率的动态保留效率一般控制在 $50\% \sim 150\%$ 。

#### 11.6 平行样

平行采集 2 个样品，当测定结果大于测定下限时相对偏差不超过 30%。

### 12 废物处理

实验室产生的废物应分类存放，集中保管，委托有资质单位进行处置。

### 13 注意事项

实验过程应避免使用塑料材质和其它易产生干扰的实验材料和器皿；玻璃器具在铬酸洗液中浸泡不少于 6 h，并依次用水、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；无水硫酸钠和滤膜须经高温烘烤后使用；采样前 XAD-2 树脂和 PUF 按照规定进行提取净化，如果无法保证在洁净环境中保存，避免在实验室长时间存放。

附 录 A  
(规范性附录)  
方法的检出限和测定下限

当环境空气采样体积为144 m<sup>3</sup> (标准状态下), 采用索氏提取或自动索氏提取和硅酸镁固相萃取柱净化, 浓缩定容体积为1.0 ml时, 采用全扫描方式测定的方法检出限和测定下限见表A.1。

表 A. 1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	方法检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	方法测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	邻苯二甲酸二甲酯	0.003	0.012
2	邻苯二甲酸二乙酯	0.003	0.012
3	邻苯二甲酸二异丁酯	0.004	0.016
4	邻苯二甲酸二丁酯	0.004	0.016
5	邻苯二甲酸丁苄酯	0.003	0.012
6	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.003	0.012
7	邻苯二甲酸二正辛酯	0.003	0.012

附 录 B  
(资料性附录)  
目标化合物、内标和替代物的定性定量离子

表 B.1 给出目标化合物、内标和替代物的定量离子、辅助定性离子等参数。

表 B.1 目标化合物、内标和替代物的定性定量离子

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	蒎-D <sub>10</sub>	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 <sub>10</sub>	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	邻苯二甲酸丁苄酯	149	91, 206	目标化合物	内标3
8	蒎-D <sub>12</sub>	240	241, 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

采用索氏提取或自动索氏提取和硅酸镁固相萃取柱净化，测定 3 种不同浓度空白加标样品的精密度；以实际样品提取浓缩液为统一样品，测定加标回收率表示准确度。方法精密度见表 C.1，方法准确度见表 C.2。

表 C.1 方法的精密度汇总 (n=6)

序号	化合物名称	加入量 ( $\mu\text{g}$ )	测定均值 ( $\mu\text{g}$ )	相当于空气 样品浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 $r/$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	再现性限 $R/$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	邻苯二甲酸二甲酯	4.0	3.4	0.024	2.6~8.1	3.0	0.003	0.004
		20.0	17.8	0.124	3.5~9.5	6.0	0.019	0.027
		36.0	26.6	0.185	3.9~11	4.4	0.038	0.042
2	邻苯二甲酸二乙酯	4.0	3.4	0.024	2.0~12	8.5	0.004	0.007
		20.0	18.0	0.125	3.4~7.5	5.3	0.017	0.024
		36.0	28.4	0.197	4.5~11	5.7	0.044	0.051
3	邻苯二甲酸二异丁酯	4.0	3.4	0.024	5.9~13	6.3	0.006	0.007
		20.0	18.1	0.126	3.5~13	6.3	0.025	0.032
		36.0	34.4	0.239	2.9~12	4.5	0.043	0.049
4	邻苯二甲酸二丁酯	4.0	3.8	0.026	3.7~13	7.7	0.007	0.008
		20.0	20.4	0.142	2.6~11	3.3	0.025	0.026
		36.0	34.3	0.238	3.5~9.6	7.3	0.046	0.064
5	邻苯二甲酸丁苄酯	4.0	3.6	0.025	4.5~9.7	16	0.006	0.012
		20.0	20.7	0.144	3.5~10	6.1	0.022	0.031
		36.0	32.0	0.222	3.2~10	12	0.035	0.083
6	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	4.0	3.6	0.025	3.9~14	3.8	0.006	0.006
		20.0	20.4	0.142	4.3~11	5.9	0.024	0.032
		36.0	35.8	0.249	3.5~8.9	5.8	0.040	0.055
7	邻苯二甲酸二正辛酯	4.0	3.6	0.025	4.3~12	8.5	0.005	0.008
		20.0	20.1	0.140	3.0~12	7.9	0.022	0.037
		36.0	35.3	0.245	3.1~8.6	6.3	0.035	0.054



表 C.2 方法的准确度汇总 (n=6)

序号	化合物名称	实际样品		加标量相当于空气样品浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	实际样品加标	
		含量范围 ( $\mu\text{g}$ )	样品浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	邻苯二甲酸二甲酯	8.3~10.2	0.058~0.071	0.069	66.9~78.3	73.8 $\pm$ 7.6
2	邻苯二甲酸二乙酯	0.4~1.2	0.003~0.008	0.069	78.1~83.9	80.0 $\pm$ 4.4
3	邻苯二甲酸二异丁酯	5.1~8.6	0.035~0.060	0.069	86.3~96.9	91.3 $\pm$ 7.2
4	邻苯二甲酸二丁酯	4.8~7.9	0.033~0.055	0.069	92.5~113	102 $\pm$ 16
5	邻苯二甲酸丁苄酯	未检出	未检出	0.069	97.7~104	102 $\pm$ 5
6	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	9.1~10.4	0.063~0.072	0.069	90.9~112	106 $\pm$ 19
7	邻苯二甲酸二正辛酯	未检出	未检出	0.069	90.3~101	97.0 $\pm$ 8.0