

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 869—2017

固定污染源废气 酞酸酯类的测定 气相色谱法

Stationary source emission—Determination of phthalate esters
—Gas chromatography
(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	6
10 精密度和准确度	7
11 质量保证和质量控制	7
12 废物处理	8
13 注意事项	8
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限	9
附录 B（资料性附录） 方法的精密度和准确度	10
附录 C（资料性附录） 标准色谱图	12

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，规范固定污染源废气中酞酸酯类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中酞酸酯类化合物的气相色谱法。

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。

固定污染源废气 酞酸酯类的测定 气相色谱法

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

本标准规定了测定固定污染源有组织排放废气中酞酸酯类化合物的气相色谱法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气中邻苯二甲酸二甲酯、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共 6 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的测定。

当采样体积为 1 m^3 （标准状态下干采样体积）时，方法的检出限为 $0.4\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3\sim 0.8\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $1.6\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3\sim 3.2\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。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/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 48 烟尘采样器技术条件

HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

3 方法原理

以等速采样方式，使固定污染源排气依次通过加热的采样管、冷却装置和树脂柱，颗粒物和气相中的酞酸酯类分别被收集到玻璃（或石英）纤维滤膜（或滤筒）和 XAD-2 树脂上，同时冷凝液被收集。滤膜（或滤筒）和 XAD-2 树脂用乙醚-正己烷混合溶液提取，冷凝液用正己烷提取，提取液经浓缩、净化后，用具有氢火焰离子化检测器的气相色谱分离检测，根据保留时间定性，内标法或外标法定量。

4 干扰和消除

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纯水。

- 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 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$): 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): 使用前在马弗炉中于 450 °C 烘烤 4 h, 冷却, 于磨口玻璃瓶中密封保存。
- 5.6 乙醚-正己烷混合溶液: 1+9, 临用现配。
- 5.7 乙醚-正己烷混合溶液: 2+8, 临用现配。
- 5.8 丙酮-正己烷混合溶液: 1+9, 临用现配。
- 5.9 二氯甲烷-正己烷混合溶液: 2+8, 临用现配。
- 5.10 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, 亦可使用其他类似物。
- 5.11 替代物贮备液: $\rho=2000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。
称取邻苯二甲酸二苯酯 (5.10) 0.1 g (准确至 0.1 mg), 于 50 ml 容量瓶中, 加入少许丙酮 (5.4) 溶解并用正己烷 (5.2) 定容, 混匀。4 °C 以下密封保存。
- 5.12 替代物使用液: $\rho=80.0\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。
移取 1.00 ml 替代物贮备液 (5.11) 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。
- 5.13 苯甲酸苄酯 ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$): 纯度 98% 以上。
内标, 亦可使用其他类似物。
- 5.14 内标使用液: $\rho=2000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。
称取苯甲酸苄酯 (5.13) 0.1 g (准确至 0.1 mg), 于 50 ml 容量瓶中, 加入少许二氯甲烷 (5.1) 溶解并用正己烷 (5.2) 定容, 混匀。4 °C 以下密封保存。
- 5.15 酞酸酯类标准贮备液: $\rho=2000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。
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, 溶剂为正己烷, 4 °C 以下密封保存, 或参考标准溶液证书保存。
- 5.16 酞酸酯类混合标准使用液: $\rho=80.0\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。
分别移取酞酸酯类标准贮备液 (5.15) 和替代物贮备液 (5.11) 1.00 ml 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。
- 5.17 硅酸镁: 150 μm ~250 μm (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 后使用。
- 5.18 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硅酸镁固相萃取柱。
- 5.19 玻璃(或石英)纤维滤膜(或无胶滤筒): 对 0.3 μm 标准粒子的截留效率不低于 99%。
使用前在马弗炉中于 500 °C 加热 6 h 以上, 冷却, 避免与塑料直接接触, 密封保存, 使用前保证没

有折痕。

5.20 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，更换二氯甲烷继续回流提取 16 h，再用乙醚-正己烷混合溶液（5.6）回流提取 16 h，室温下真空干燥 2 h~3 h，于玻璃瓶中密封保存。

5.21 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.22 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。

5.23 变色硅胶：1180 μm ~3350 μm （16 目~6 目）。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪：具有分流/不分流进样口、程序升温功能和氢火焰离子化检测器。

6.2 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m（长） $\times$ 0.25 mm（内径） $\times$ 0.25 μm （膜厚），固定相为 5%苯基 95%二甲基聚硅氧烷、35%苯基 65%二甲基聚硅氧烷或 14%氰丙基苯基 86%二甲基聚硅氧烷，或其他等效色谱柱。

6.3 采样设备：包括组合采样管、滤膜（或滤筒）托架、冷却装置、树脂柱和冷凝液接收瓶、流量计量和控制装置及采样泵等部分，见图 1。测定固定污染源排气颗粒物中的酞酸酯类，应采用符合 HJ/T 48 的烟尘采样器。

6.3.1 组合采样管：包括采样管、S型皮托管和热电阻（或热电偶）。采样管带有加热装置，加热温度为105 $^{\circ}\text{C}$ ~125 $^{\circ}\text{C}$ 。如果排气温度超过500 $^{\circ}\text{C}$ ，应使用带冷却水套的采样管。采样管外管材质为不锈钢，内管材质为硼硅酸盐玻璃、石英玻璃或钛合金金属，内表面平滑。

6.3.2 滤膜(或滤筒)托架:材质为聚四氟乙烯、不锈钢或钛合金等,带有加热装置,加热温度为105 $^{\circ}\text{C}$ ~125 $^{\circ}\text{C}$ 。

6.3.3 冷却装置、树脂柱和冷凝液接收瓶：冷却装置包括冷凝器（具有冷却水循环泵或电子冷却装置）和冷却水箱。冷凝器用于冷凝进入XAD-2树脂柱的高温气体，冷凝器材质为玻璃或石英等不吸附有机物的材料；冷却水循环泵可提供冰水流经冷凝器和树脂柱水套，维持气体进入树脂柱之前温度低于30 $^{\circ}\text{C}$ ；冷却水为冰水或由制冷机提供；冷却水箱内冲击瓶容积为500 ml，冲击瓶a和b装有100 ml水，冲击瓶c为缓冲瓶；树脂柱一般内径为30 mm~50 mm、长为70 mm~200 mm，可装填XAD-2树脂（5.20）10 g~40 g；冷凝液接收瓶为1 L棕色玻璃瓶。

6.3.4 流量计量和控制装置：具有能够实时监测动压、静压的S型皮托管，能够指示和控制采样流速的装置，带有实时监测和显示温度的传感器，流量计同时监测和显示流量、计前温度、计前压力等参数。流量计为具有自动进行温度和压力校正功能的累积流量计，在采样前应对流量计进行校准。

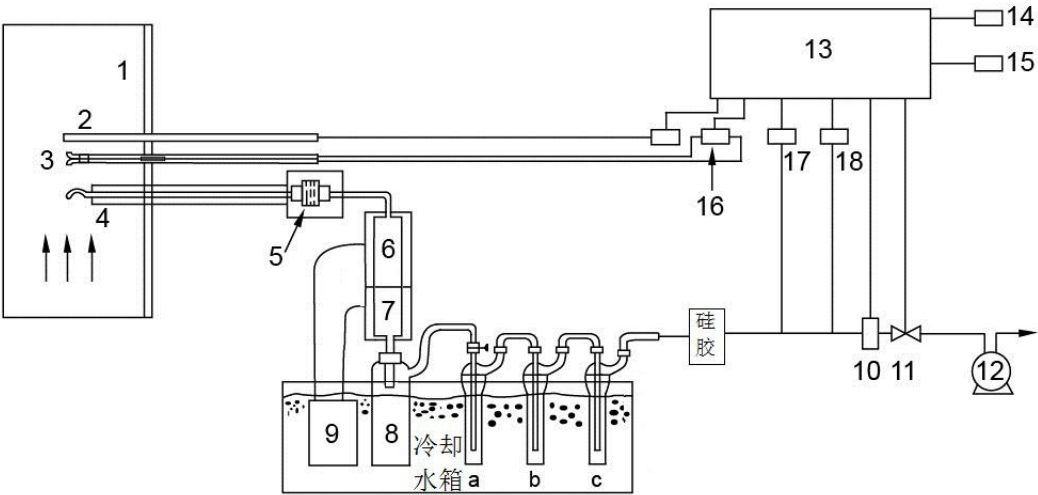
6.3.5 采样泵：抽气能力应能克服排气筒负压及采样系统阻力，当采样系统负载阻力为20 kPa时，流量应不低于30 L/min。

6.4 索氏提取器：500 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：旋转蒸发仪、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—排气筒；2—热电偶或热电阻；3—S 型皮托管；4—采样管；5—滤膜（或滤筒）托架；6—冷凝器；7—XAD-2 树脂柱；8—冷凝液接收瓶；9—循环泵；10—流量传感器；11—流量调节装置；12—采样泵；13—微处理系统；14—微型打印机或接口；15—显示器；16—微压传感器；17—压力传感器；18—温度传感器。

图 1 采样装置示意图

7 样品

7.1 样品的采集

7.1.1 采样前准备工作

采样前进行资料收集和现场调查，确认采样现场符合采样基本要求。采样管、滤膜（或滤筒）托架、冷凝管和冷凝液接收瓶等依次用丙酮、正己烷冲洗干净，密封保存带至现场。

7.1.2 采样步骤

按照 HJ/T 397 要求选取采样位置、开设采样孔，确定采样点位置和数目。将采样管插入排气筒，测定排气参数，选择合适的采样嘴。

安装采样嘴，按图 1 连接采样装置，按照 GB/T 16157 进行采样系统气密性检查。

设定每个采样点的采样时间，将采样管插入排气筒，密封采样孔，使采样嘴及皮托管全压测孔正对气流，位于第一个采样点。开启采样管、滤膜（或滤筒）加热功能和循环泵制冷功能，到达所需温度，启动采样泵，开始采样。第一点采样结束，移至第二个采样点继续，顺序在各点采样。采样过程中应保持等速采样。

采样结束，抽出采样管，取出滤膜，尘面向内，用铝箔包好；滤筒取出后，滤筒口向内折叠，用铝

箔包好后垂直放入样品箱内。将 XAD-2 树脂柱两端密封，放入专用容器内保存；冷凝液转移至棕色玻璃瓶保存。记录排气参数（温度、动压、静压等）、累计采样时间和累计标干采样体积。

注：如果由于被测工况流速不稳或采样点处产生涡流等原因不适合等速跟踪采样时，以 20 L/min~30 L/min 恒流方式采样。

7.2 样品的保存

样品采集后应于 4℃ 以下密封冷藏，7 d 内完成提取；样品提取液在 4℃ 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（或滤筒）、树脂柱中的 XAD-2 树脂转移至提取杯套管，用一定量乙醚-正己烷混合溶液（5.6）淋洗树脂柱，淋洗液转移至提取器底瓶内。树脂表面用玻璃棉（5.22）覆盖，添加 250 µl 替代物使用液（5.12），加入适量乙醚-正己烷混合溶液（5.6），回流提取 16 h 以上，每小时回流不少于 4 次。提取完毕，冷却至室温，取出底瓶，清洗提取器及接口处，将清洗液一并转移至底瓶。提取液加入无水硫酸钠（5.5）至硫酸钠颗粒可自由流动，放置 30 min 脱水干燥。

固定源排气的冷凝液转移至分液漏斗中，用正己烷冲洗冷凝液保存瓶，一并转移至分液漏斗，按照每升冷凝液加入 50 ml 正己烷（5.2）的比例萃取 2 次~3 次，萃取液脱水后与滤膜（或滤筒）和 XAD-2 树脂的提取液合并。

注 1：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。

注 2：如果 XAD-2 树脂含有水分，用丙酮冲洗转移至提取杯；如果水分含量较高，提取液转移至分液漏斗，加入实验用水，振荡 3 min，静置分层，有机相加入无水硫酸钠（5.5）脱水干燥。

7.3.2 样品浓缩

将样品提取液转移至浓缩装置中，在 45℃ 以下浓缩至 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）底部填塞玻璃棉（5.22），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（5.17），排出气泡，上部加入 1 cm~2 cm 无水硫酸钠。用 40 ml 正己烷预淋洗层析柱，控制流速 2 ml/min，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（5.7）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 ml 以下，用正己烷定容至 1.0 ml。如果采用内标法定量，加入 10.0 µl 内标使用液（5.14），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（5.18），依次用 10 ml 丙酮-正己烷混合溶液（5.8）、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、10 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶液（5.9）淋洗固相萃取柱，弃去流出液。

用 10 ml 丙酮-正己烷混合溶液（5.8）洗脱，接收洗脱液。洗脱液按（7.3.2）浓缩，用正己烷（5.2）定容至 1.0 ml。如果采用内标法定量，加入 10.0 μ l 内标使用液（5.14），转移至样品瓶中待分析。

注：净化过程保持液面不低于柱床；每批活化的硅酸镁均需进行加标实验确定洗脱溶剂用量；只要能达到本标准规定的质量控制要求，亦可采用其他样品净化方式。

7.4 空白试样的制备

取与采样同批的 XAD-2 树脂、滤膜（或滤筒）以及与冷凝液相同体积的实验用水，按照与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

进样口温度：250 $^{\circ}$ C；进样方式：分流进样，分流比 5: 1；进样量：1.0 μ l；柱温：50 $^{\circ}$ C 保持 1 min，以 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 270 $^{\circ}$ C，保持 1 min，以 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 300 $^{\circ}$ C，保持 1 min；载气：氮气（5.21），流量：1.0 ml/min；氢火焰离子化检测器（FID）温度：300 $^{\circ}$ C；氢气流速：30 ml/min；空气流速：450 ml/min；尾吹气：60 ml/min。

8.2 标准曲线的绘制

移取一定量酞酸酯类标准使用液（5.16），用正己烷（5.2）稀释，制备至少 5 个浓度水平的标准系列，质量浓度依次为 2.0 μ g/ml、5.0 μ g/ml、10.0 μ g/ml、20.0 μ g/ml 和 40.0 μ g/ml。如果采用内标法定量，每 1.0 ml 标准溶液准确加入 10.0 μ l 内标使用液（5.14）。由低浓度至高浓度注入气相色谱仪，按仪器参考条件（8.1）进行分析，得到不同浓度目标化合物的色谱图，记录保留时间、峰面积（或峰高）。

以目标化合物质量浓度（或与内标化合物浓度的比值）为横坐标，对应目标化合物峰面积或峰高（或与内标化合物峰面积或峰高比值）为纵坐标，用最小二乘法绘制标准曲线。

酞酸酯类标准色谱图见附录 C。

8.3 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，记录色谱峰的保留时间和峰面积（或峰高）。

8.4 空白试验

按照与试样测定相同的仪器条件进行空白试样（7.4）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据保留时间定性，基质复杂的样品用气相色谱—质谱法进行确认或采用另一根不同极性的毛细管

色谱柱进行辅助定性。

9.2 定量分析

根据峰面积或峰高，采用内标法或外标法定量。

9.3 结果计算

按公式（1）计算固定污染源废气中目标化合物的质量浓度（ ρ ）。

$$\rho = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V}{V_{nd}} \quad (1)$$

式中：

ρ ——固定污染源废气中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ_i ——由标准曲线所得试样中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，取双空白的平均值， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

V ——试样的浓缩定容体积， ml ；

V_{nd} ——标准状况下（101.325 kPa，273 K）干采样体积， m^3 。

9.4 结果表示

当固定污染源废气中目标化合物的浓度大于等于 $10.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，结果保留三位有效数字；小于 $10.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，结果保留至小数点后一位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别重复测定 6 次空白加标量为 $4.0 \mu\text{g}$ 、 $20.0 \mu\text{g}$ 和 $36.0 \mu\text{g}$ 的样品（相当于废气浓度 $4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $20.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $36.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ），实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~18%、3.1%~12%和 4.2%~10%，实验室间相对标准偏差分别为 3.9%~14%、3.4%~7.8%和 3.5%~6.6%；重复性限分别为 $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $3.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $5.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $6.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，再现性限分别为 $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $3.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $5.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $6.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $8.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。详见表 B.1。

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 6 次加标回收率测定，加标量为 $10.0 \mu\text{g}$ （相当于废气浓度 $10.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ），加标回收率范围为 70.2%~129%，加标回收率最终值为 $83.9\% \pm 22.2\%$ ~ $112\% \pm 23\%$ 。详见表 B.2。

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 个实验室空白，空白中酞酸酯类化合物含量不超过测定下限。空

白平行双样的相对偏差不超过 30%。

11.2 校准

11.2.1 初始校准

标准曲线的相关系数 ≥ 0.995 ，否则，重新绘制标准曲线。

11.2.2 连续校准

样品测定期间每 24 h 至少测定 1 次曲线中间点浓度的标准溶液，目标化合物的测定值和标准值的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内，否则，绘制新的标准曲线。

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，峰面积或峰高变化 $-50\% \sim 100\%$ 。

11.4 替代物回收率

经过提取、净化、浓缩和分析过程，替代物回收率的控制范围为 60%~150%。

11.5 采样质量控制

11.5.1 定期对流量计、皮托管、温度传感器等进行校准。

11.5.2 采样嘴背向气流方向插入排气管道，采样时对准气流方向，角度偏差应小于 10° 。

11.5.3 等速采样的跟踪率要求达到 1.0 ± 0.1 ；采用固定流量采样时，采样后应重复测定废气流速，采样前后流速变化应在 $\pm 20\%$ 以内。

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

13.1 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。玻璃器具使用前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、滤膜（或滤筒）须经高温烘烤后使用；采样前树脂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。

13.2 如果是间断性排放废气，且排放时间大于等于 1 h，或者是连续排放废气，采样时间不少于 1 h；如果是间断性排放废气，且排放时间小于 1 h，在排放时段内连续采样。

13.3 采样装置连接管的材质为聚四氟乙烯或氟橡胶。采样前对皮托管、采样系统进行气密性检查，如果系统漏气，应分段检查、堵漏或重新安装采样系统，直到检查合格。

13.4 如果样品中酞酸酯类含量较高，可减少浓缩倍数进行分析，必要时增加替代物的加入量。

附 录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

当采样体积为1 m³ (标准状态下干采样体积)，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，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 (μg/m ³)	方法测定下限 (μg/m ³)
1	邻苯二甲酸二甲酯	0.8	3.2
2	邻苯二甲酸二乙酯	0.5	2.0
3	邻苯二甲酸二丁酯	0.5	2.0
4	邻苯二甲酸丁苄酯	0.4	1.6
5	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.7	2.8
6	邻苯二甲酸二正辛酯	0.7	2.8

附 录 B
(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 B.1，方法准确度见表 B.2。

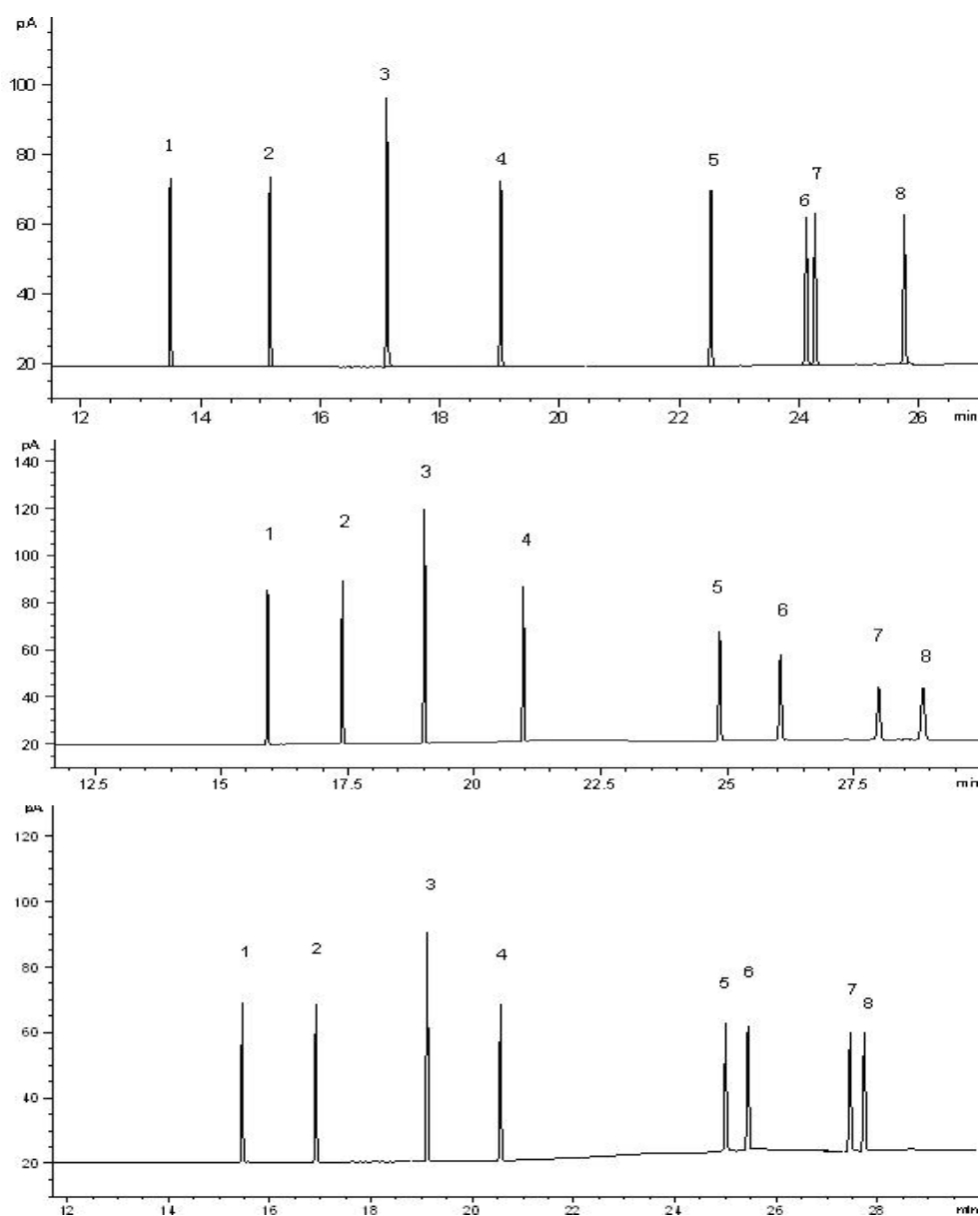
表 B.1 方法精密度汇总表 (n=6)

序号	化合物名称	加入量 (μg)	测定均值(相当 于废气浓度) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	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	6.6~18	14	1.3	1.8
		20.0	17.4	5.2~12	7.1	3.3	4.6
		36.0	30.3	6.5~8.9	3.5	6.5	6.7
2	邻苯二甲酸二乙酯	4.0	3.5	1.4~13	10	0.7	1.2
		20.0	17.5	4.0~12	5.3	3.2	3.9
		36.0	30.1	6.1~10	4.5	6.3	6.9
3	邻苯二甲酸二丁酯	4.0	3.7	2.8~16	7.8	0.8	1.1
		20.0	18.0	3.5~8.2	4.5	2.8	3.4
		36.0	32.2	4.9~9.9	6.1	6.3	7.9
4	邻苯二甲酸丁苄酯	4.0	3.9	4.3~9.7	4.0	0.7	0.7
		20.0	19.9	3.4~9.9	7.8	3.3	5.3
		36.0	35.2	5.0~6.5	6.6	5.8	8.4
5	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	4.0	4.4	5.4~9.4	4.1	0.9	1.0
		20.0	18.6	3.3~10	4.2	3.4	3.8
		36.0	32.1	4.7~9.5	3.6	5.8	6.2
6	邻苯二甲酸二正辛酯	4.0	4.1	3.6~11	3.9	0.9	0.9
		20.0	18.8	3.1~12	3.4	3.3	3.5
		36.0	32.7	4.2~10	4.5	5.9	6.8

表 B.2 方法准确度汇总表 (n=6)

序号	化合物名称	实际样品含量 (μg)	相当于废气样品 浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	实际样品加标	
				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	13.4~19.5	13.4~19.5	72.0~102	83.9±22.2
2	邻苯二甲酸二乙酯	2.0~4.3	2.0~4.3	96.4~122	112±18
3	邻苯二甲酸二丁酯	8.7~13.0	8.7~13.0	75.7~110	92.0±24.8
4	邻苯二甲酸丁苄酯	2.3~4.1	2.3~4.1	101~129	112±23
5	邻苯二甲酸二(2-乙基己基) 酯	5.4~29.9	5.4~29.9	70.2~111	94.0±29.4
6	邻苯二甲酸二正辛酯	未检出	未检出	72.7~111	91.0±27.8

附录 C
(资料性附录)
标准色谱图



1—邻苯二甲酸二甲酯；2—邻苯二甲酸二乙酯；3—苯甲酸苄酯（内标）；4—邻苯二甲酸二丁酯；
5—邻苯二甲酸丁苄酯；6—邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯；7—邻苯二甲酸二苯酯（替代物）；
8—邻苯二甲酸二辛酯。

上图—色谱柱固定相为 5%苯基 95%二甲基聚硅氧烷；中图—色谱柱固定相为 14%氰丙基苯基 86%
二甲基聚硅氧烷；下图—色谱柱固定相为 35%苯基 65%二甲基聚硅氧烷。

图 C.1 酞酸酯类标准色谱图