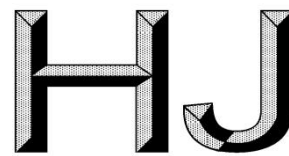


附件 10



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

土壤和沉积物 酞酸酯类的测定 气相色谱-质谱法

Soil and sediment — Determination of Phthalate Esters (PAEs)

— Gas chromatography mass spectrometry

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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.....	5
9 结果计算与表示.....	7
10 精密度和准确度.....	9
11 质量保证和质量控制.....	10
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.....	12
附录 B（资料性附录） 目标物的测定参考参数.....	13
附录 C（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	14

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护生态环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中酞酸酯类的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中酞酸酯类的气相色谱-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。

本标准起草单位：淄博市环境监测站。

本标准验证单位：山东省环境监测中心、天津市生态环境监测中心、青岛市环境监测中心站、泰安市环境保护监测站、山东省环境保护科学研究设计院和新乡市环境保护监测站。

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。

土壤和沉积物 酞酸酯类的测定 气相色谱-质谱法

警告：实验中所用的有机溶剂及标准物质为有毒有害物质，标准溶液配制及样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中酞酸酯类的气相色谱-质谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中邻苯二甲酸二甲酯（DMP）、邻苯二甲酸二乙酯（DEP）、邻苯二甲酸二正丁酯（DBP）、邻苯二甲酸丁苄酯（BBP）、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（DEHP）和邻苯二甲酸二正辛酯（DOP）等 6 种酞酸酯的测定。其他邻苯二甲酸酯通过验证也可用本方法测定。

当取样量为 10.0 g 时，本标准测定酞酸酯的方法检出限为 0.02 mg/kg ~ 0.05 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg ~ 0.20 mg/kg。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。凡是不注日期的引用文件，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

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ 783 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法

HJ 834 土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 方法原理

土壤和沉积物中的酞酸酯类经提取和净化，以乙酸乙酯为溶剂，用气相色谱分离、质谱检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及其丰度定性，内标法定量。

4 干扰和消除

4.1 进样过程中，气相色谱的进样隔垫会对测定结果产生正干扰，此干扰为仪器本身的干扰无法消除。

4.2 样品瓶（6.4）的瓶垫会对测定结果产生干扰，可通过在样品瓶和瓶盖间垫一层铝箔纸（5.17）的方法来消除干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。实验用水为新制备的蒸馏水,用干净玻璃容器盛装。

5.1 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 农残级。

5.2 丙酮 (CH_3COCH_3): 农残级。

5.3 乙酸乙酯 ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$): 农残级。

5.4 邻苯二甲酸酯混标贮备液: $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液,于4℃以下冷藏、避光保存,或参照标准溶液证书进行保存。使用时应恢复至室温并摇匀。

5.5 邻苯二甲酸酯混标中间液: $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

移取1.0 ml 邻苯二甲酸酯混标贮备液(5.4)于10 ml 棕色容量瓶,用乙酸乙酯(5.3)稀释并定容至标线,摇匀,转移至密实瓶(6.12)中于4℃以下冷藏、避光保存。

5.6 邻苯二甲酸酯混标使用液: $\rho=20\text{ mg/L}$ 。

移取2.0 ml 邻苯二甲酸酯混标中间液(5.5)于10 ml 棕色容量瓶,用乙酸乙酯(5.3)稀释并定容至标线,摇匀,转移至密实瓶(6.12)中于4℃以下冷藏、避光保存,保存时间不超过10 d。

5.7 替代物贮备液: $\rho=5000\text{ mg/L}$ 。

选用苯甲酸苄酯(BBZ)作为替代物。可直接购买市售有证标准溶液,于4℃以下冷藏、避光保存,或参照标准溶液证书进行保存。使用时应恢复至室温并摇匀。

5.8 替代物中间液: $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

移取200 μl 替代物贮备液(5.7)于10 ml 棕色容量瓶,用乙酸乙酯(5.3)稀释并定容至标线,摇匀,转移至密实瓶(6.12)中于4℃以下冷藏、避光保存。

5.9 替代物使用液: $\rho=20\text{ mg/L}$ 。

移取2.0 ml 替代物中间液(5.8)于10 ml 棕色容量瓶,用乙酸乙酯(5.3)稀释并定容至标线,摇匀,转移至密实瓶(6.12)中于4℃以下冷藏、避光保存。使用时应恢复至室温并摇匀。

5.10 内标贮备液: $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

选用邻苯二甲酸二戊酯- d_4 (DPP- d_4)和邻苯二甲酸2-乙基己酯- d_4 (DEHP- d_4)作为内标。可直接购买市售有证标准溶液,于4℃以下冷藏、避光保存,或参照标准溶液证书进行保存。使用时应恢复至室温并摇匀。

5.11 内标使用液: $\rho=20\text{ mg/L}$ 。

移取2.0 ml 内标贮备液(5.10)于10 ml 棕色容量瓶,用乙酸乙酯(5.3)稀释并定容至标线,摇匀,转移至密实瓶(6.12)中于4℃以下冷藏、避光保存。使用时应恢复至室温并摇匀。

5.12 十氟三苯基膦 (DFTPP): $\rho=50\text{ mg/L}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液。其他浓度用乙酸乙酯(5.3)稀释成50 mg/L并混匀。

5.13 无水硫酸钠 (Na_2SO_4): 250 μm ~150 μm (60目~100目), 优级纯。

在马弗炉中 400℃烘烤 4 h，冷却后置于干燥器内磨口玻璃瓶中备用。

5.14 玻璃棉。

在马弗炉中 400℃灼烧 4 h，冷却至室温后，贮存于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

5.15 氧化铝 (Al₂O₃): 中性, 粒径 50 μm~200 μm。

在马弗炉中 400℃灼烧 4 h，冷却至室温后密封保存于有盖烧瓶或干燥器中，保存时间不超过 5 d。

5.16 石英砂: 粒径 150 μm~830 μm (100 目~20 目)。

在马弗炉中 400℃烘烤 4 h，冷却后置于干燥器内磨口玻璃瓶中备用。使用前需检验，确认无干扰。

5.17 铝箔纸。

经 400℃灼烧 2h。

5.18 氮气: 纯度 ≥99.9%。

5.19 氦气: 纯度 ≥99.999%。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱-质谱仪: 具毛细管分流/不分流进样口, 具有恒流或恒压功能; 柱温箱可程序升温; 具有电子轰击 (EI) 电离源。

6.2 色谱柱: 石英毛细管柱, 30 m×0.25 mm×0.25 μm, 固定相 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷, 或其他等效毛细管色谱柱。

6.3 提取装置: 水平振荡器、超声波提取仪 (探针式) 或其他同等性能的设备。

6.4 样品瓶: 玻璃材质, 具聚四氟乙烯 (PTFE) 涂层隔垫, 2.0 ml。

6.5 玻璃小柱: 具不锈钢椎体或 Luer 接口的 PTFE 旋塞。

6.6 真空冷冻干燥仪: 空载真空度达 13 Pa 以下。

6.7 离心管: 玻璃/聚四氟乙烯材质, 50 ml。

6.8 锥形瓶: 具塞, 250 ml。

6.9 玻璃管: 具塞, 有刻度, 25 ml。

6.10 进样针: 玻璃材质, 5 μl。

6.11 筛: 孔径为 0.25 mm, 不锈钢材质。

6.12 密实瓶: 棕色, 10 ml。

6.13 离心机: 转速可调。

6.14 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存, 水体沉积物样品按照 HJ 494 的相关要求采集, 海洋沉积物样品按照 GB17378.3 的相关要求采集。样品应于洁净的棕色具塞磨口

玻璃瓶中保存，运输过程应避光、密封、4℃以下冷藏。如不能及时分析，应于4℃以下冷藏、避光和密封保存，保存时间不超过6 d。

7.2 样品的制备

将样品放在洁净的铺有铝箔纸（5.17）的搪瓷盘或不锈钢盘上，除去样品中的异物（石子、叶片等），按照 HJ/T 166 进行四分法粗分。根据样品可能的邻苯二甲酸酯含量水平，称取两份 10 g（精确到 0.01 g）样品。土壤样品一份用于测定干物质含量；另一份样品可采用干燥剂法或冷冻干燥法进行脱水。沉积物样品中若水分含量较高（大于 30%），应先进行离心分离出水相，一份用于测定含水率，另一份参照土壤样品脱水。

方法一：干燥剂法。称取 10 g（精确到 0.01 g）新鲜样品，加入适量无水硫酸钠（5.13），研磨均化成流沙状，全部转移至提取容器中待用。

方法二：冷冻干燥法。称取适量样品，放入真空冷冻干燥仪（6.6）中进行干燥脱水。干燥后的样品直接研磨、过筛（6.11）。然后称取 10 g（精确到 0.01 g）样品，全部转移至提取器中待用。

7.3 水分的测定

土壤样品干物质含量的测定按照 HJ 613 执行，沉积物样品含水率的测定按照 GB 17378.5 执行。

7.4 试样的制备

7.4.1 提取

提取方法可选择水平振荡提取、超声波提取或其他等效提取方法。

a) 水平振荡提取

将样品（7.2）全部转移至锥形瓶（6.8）中，加入 100 μl~200 μl 替代物使用液（5.9），再加入 20.0 ml 乙酸乙酯（5.3），放置 30 min。设置水平振荡器振荡频率为 150 r/min，振幅为 20 mm，提取 20 min。提取完成后将溶液全部转移至离心管（6.7），将离心管移置离心机（6.13），设置转速 2000 r/min，离心 3 min。移取上清液 1.0 ml 至样品瓶（6.4）中，用进样针（6.10）移取 5.0 μl 内标使用液（5.11）加入样品瓶中，混匀后，待测。如需净化，取全部提取液，待净化。

b) 超声波提取

将样品（7.2）全部转移至离心管（6.7）中，加入 100 μl~200 μl 替代物使用液（5.9），再加入 20.0 ml 乙酸乙酯（5.3），放置 30 min。设置超声波提取仪输出功率为 200 W，提取 20 min。超声完成后将离心管移置离心机（6.13），设置转速 2000 r/min，离心 3 min，移取上清液 1.0 ml 至样品瓶（6.4）中，用进样针（6.10）移取 5.0 μl 内标使用液（5.11）加入样品瓶中，混匀后，待测。如需净化，取全部提取液，待净化。

注：提取液保存时间不超过 10 d。

7.4.2 净化

提取液（7.4.1）采用氧化铝小柱净化。其他方法经验证满足要求也可使用。

a) 氧化铝小柱制备

在玻璃小柱（6.5）底部填入玻璃棉（5.14），加入 1 g 氧化铝（5.15），轻敲玻璃小柱柱壁，使氧化铝填充均匀。加入 5 ml 二氯甲烷（5.1）活化，再加入 5 ml 乙酸乙酯（5.3）淋洗，通入氮气（5.18）干燥 2 min，关闭旋塞，用铝箔纸（5.17）包裹氧化铝小柱的顶端和底端后贮存于不锈钢容器密封保存，备用。

b) 氧化铝小柱净化

将全部提取液（7.4.1）通过氧化铝小柱，净化液收集于玻璃管（6.9）中，混匀后，转移 1.0 ml 至样品瓶（6.4）中，用进样针（6.10）移取 5.0 μ l 内标使用液（5.11）加入样品瓶中，混匀后，待测。

注：只有分析时受到来自基质的干扰时才使用净化步骤。

7.5 空白试样的制备

用石英砂（5.16）代替实际样品，按照与试样的制备（7.4）相同步骤制备空白试样。

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：280°C，不分流；

进样量：1.0 μ l，色谱柱流速：1.2 ml/min（恒流）；

色谱柱升温程序：50°C 保持 1.0 min，以 15°C/min 速率升温至 280°C，保持 5 min。

8.1.2 质谱参考条件

离子源：电子轰击源（EI）；

离子源温度：230°C；

传输线温度：280°C；

四极杆温度：150°C；

电子加速电压：70 eV；

质量扫描范围：35 amu ~450 amu；

数据采集方式：全扫描（Scan）模式。

8.2 校准

8.2.1 质谱仪性能检查

每次分析前，应进行质谱自动调谐，再将气相色谱-质谱仪设定到分析方法要求的仪器条件，并处于待机状态，通过气相色谱进样口直接注入 1.0 μ l 十氟三苯基膦（DFTPP）（5.12），

得到十氟三苯基膦质谱图，其质量碎片的离子丰度应全部符合表 1 的要求，否则需清洗质谱仪离子源。

表 1 十氟三苯基膦 (DFTPP) 关键离子及离子丰度评价

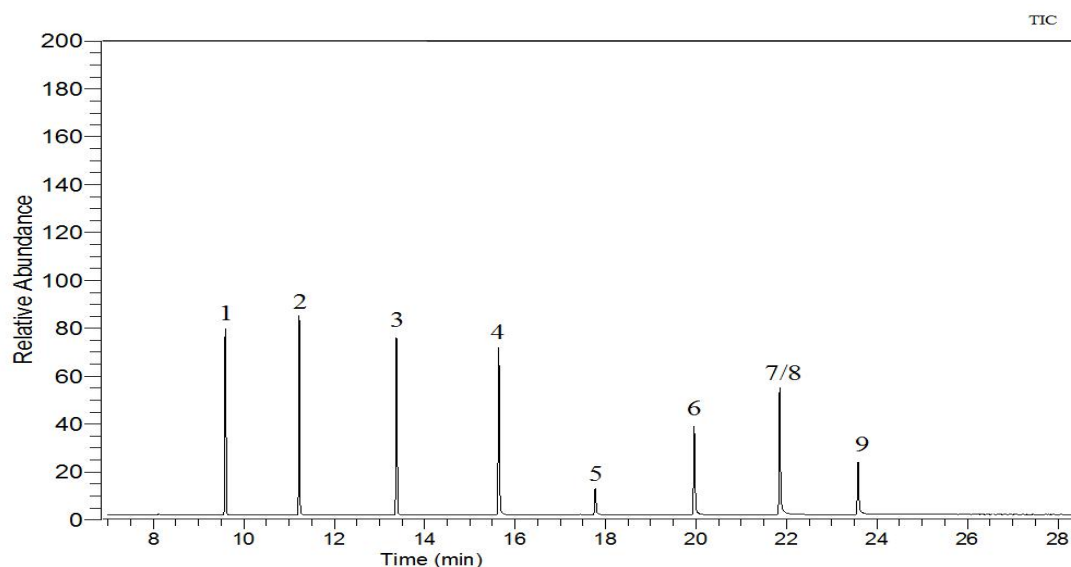
质荷比 (m/z)	相对丰度评价	质荷比 (m/z)	相对丰度评价
51	198 峰 (基峰) 的 30%~60%	199	198 峰的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于基峰的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于 198 峰的 1%	442	基峰或大于 198 峰的 40%
198	基峰, 丰度 100%	443	442 峰的 17%~23%

8.2.2 标准曲线的建立

取 6 个 5 ml 的棕色容量瓶，预先加入 1 ml 乙酸乙酯 (5.3)，分别量取适量的邻苯二甲酸酯混标使用液 (5.6) 和替代物使用液 (5.9)，用乙酸乙酯定容后混匀，配制成 6 个质量浓度点的标准系列，目标物和替代物的质量浓度依次为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ 和 500 $\mu\text{g/L}$ 。添加内标使用液 (5.11)，使其质量浓度均为 100 $\mu\text{g/L}$ 。也可以根据仪器灵敏度或样品中目标物浓度配制其他适合气相色谱-质谱仪分析测试质量浓度水平。

按照仪器参考条件 (8.1)，从低浓度到高浓度依次进样分析。以目标化合物质量浓度为横坐标，以目标化合物与内标化合物定量离子响应值的比值和内标化合物质量浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。

在本标准推荐的仪器参考条件下，目标物的总离子流谱图见图 1。



1. 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP); 2. 邻苯二甲酸二乙酯 (DEP); 3. 苯甲酸苄酯 (BBZ); 4. 邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP); 5. 邻苯二甲酸二戊酯-d₄ (DPP-d₄); 6. 邻苯二甲酸二丁基苄酯 (BBP); 7. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯-d₄ (DEHP-d₄); 8. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP); 9. 邻苯二甲酸二正辛酯 (DOP)

图 1 邻苯二甲酸酯的总离子流图

8.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（8.2.2）相同的仪器分析条件进行试样（7.4）的测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的仪器分析条件进行空白试样（7.5）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

通过样品中目标物与标准系列中目标物的保留时间（RT）、质谱图、碎片离子质荷比及其丰度信息比较，对目标物进行定性。应多次分析标准溶液得到目标物的保留时间均值，以平均保留时间 ± 3 倍的标准偏差为保留时间窗口，样品中目标物的保留时间应在其范围内。

目标化合物标准质谱图中相对丰度高于30%所有离子应在样品质谱图中存在，样品质谱图和标准质谱图中上述特征离子的相对丰度偏差应在 $\pm 30\%$ 之内。如果实际样品存在明显的背景干扰，应扣除背景影响。

9.2 定量分析

在对目标物定性判断的基础上，根据定量离子的峰面积或峰高，采用内标法进行定量。当样品中目标化合物的定量离子有干扰时，可以使用辅助离子定量。定量离子、辅助离子参见附录B。

9.3 结果计算

9.3.1 平均相对响应因子RRF的计算

标准系列第*i*点中目标物化合物的相对响应因子（ RRF_i ），按照公式（1）进行计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{ISi}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中： RRF_i ——校准曲线系列中第*i*点目标化合物的相对响应因子；

A_i ——标准曲线系列中第*i*点目标化合物定量离子峰面积；

A_{ISi} ——标准曲线系列中第*i*点与目标化合物相对应内标化合物定量离子峰面积；

ρ_{ISi} ——标准曲线系列中内标化合物的质量浓度，mg/L；

ρ_i ——标准曲线系列中第*i*点目标化合物的质量浓度，mg/L。

校准曲线系列中目标化合物的平均相对响应因子 \overline{RRF} ，按照公式（2）进行计算。

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

式中： RRF_i ——标准曲线系列中第*i*点目标化合物的相对响应因子；

\overline{RRF} ——标准曲线系列中目标化合物的平均响应因子；

n ——标准曲线系列点数。

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RF_i - \overline{RF})^2}{n-1}} \quad (3)$$

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RF}} \times 100\% \quad (4)$$

公式 (3) (4) 中：SD 为标准偏差，RSD 为相对标准偏差。

9.3.2 土壤样品的结果计算

土壤样品中的目标化合物含量 w (mg/kg)，按照公式 (5) 进行计算。

$$w = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m \times w_{dm}} \quad (5)$$

式中： w ——样品中的目标化合物含量，mg/kg；

A_x ——试样中目标化合物定量离子峰面积；

A_{IS} ——试样中内标化合物定量离子峰面积；

ρ_{IS} ——测试液中内标化合物的质量浓度，mg/L；

\overline{RRF} ——标准曲线系列中目标化合物的平均相对响应因子；

V_x ——试样提取液的体积，ml；

w_{dm} ——样品的干物质含量，%；

m ——样品的称取量，g。

9.3.3 沉积物样品的结果计算

沉积物样品中目标化合物含量 w (mg/kg)，按照公式 (6) 进行计算。

$$w = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m \times (1 - \omega_{H2O})} \quad (6)$$

式中： w ——样品中的目标化合物含量，mg/kg；

A_x ——试样中目标化合物定量离子峰面积；

A_{IS} ——试样中内标化合物定量离子峰面积；

ρ_{IS} ——测试液中内标化合物的质量浓度，mg/L；

\overline{RRF} ——标准曲线系列中目标化合物的平均相对响应因子；

V_x ——试样提取液的体积，ml；

ω_{H2O} ——样品的含水率，%；

m ——样品的称取量，g。

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

六家实验室分别对加标浓度为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg 和 0.80 mg/kg 的石英砂样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：2.0%~25%，1.8%~17%，1.2%~9.2%；实验室间相对标准偏差分别为：7.8%~19%，7.0%~18%，4.9%~18%；重现性限 r 分别为：0.03 mg/kg~0.05 mg/kg，0.06 mg/kg~0.15 mg/kg，0.08 mg/kg~0.14 mg/kg；再现性限 R 分别为：0.04 mg/kg~0.07 mg/kg，0.13 mg/kg~0.26 mg/kg，0.13 mg/kg~0.40 mg/kg。

六家实验室分别对加标浓度为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg、0.80 mg/kg 和 0.10 mg/kg 的湖南红土、淄博褐土、哈尔滨黑土和淄博棕壤土壤样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：2.2%~23%，0.90%~9.4%，1.3%~12%，2.6%~24%；实验室间相对标准偏差分别为：7.8%~27%，6.6%~20%，5.3%~24%，7.5%~29%；重现性限 r 分别为：0.03 mg/kg~0.06 mg/kg，0.07 mg/kg~0.09 mg/kg，0.10 mg/kg~0.20 mg/kg，0.03 mg/kg~0.05 mg/kg；再现性限 R 分别为：0.06 mg/kg~0.10 mg/kg，0.14 mg/kg~0.34 mg/kg，0.18 mg/kg~0.66 mg/kg，0.04 mg/kg~0.09 mg/kg。

六家实验室分别对加标浓度为 0.50 mg/kg 和 0.80 mg/kg 的萌山水库和孝妇河沉积物样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.0%~15%，1.4%~20%；实验室间相对标准偏差分别为：3.6%~29%，6.1%~27%；重现性限 r 分别为：0.07 mg/kg~0.12 mg/kg，0.07 mg/kg~0.29 mg/kg；再现性限 R 分别为：0.13 mg/kg~0.42 mg/kg，0.30 mg/kg~0.50 mg/kg。

精密度数据参见附录 C。

10.2 准确度

六家实验室分别对加标浓度为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg 和 0.80 mg/kg 的石英砂样品进行测定，加标回收率范围分别为：85.7%~140%，66.9%~124%，66.3%~118%；加标回收率最终值分别为： $(103\pm 16.0)\%$ ~ $(115\pm 35.0)\%$ ， $(95.9\pm 28.0)\%$ ~ $(107\pm 27.6)\%$ ， $(94.7\pm 9.4)\%$ ~ $(103\pm 18.2)\%$ 。

六家实验室分别对加标浓度为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg、0.80 mg/kg 和 0.10 mg/kg 的湖南红土、淄博褐土、哈尔滨黑土和淄博棕壤土壤实际样品进行测定，加标回收率范围分别为：66.7%~132%，66.4%~127%，71.9%~137%，60.9%~143%；加标回收率最终值分别为： $(89.7\pm 47.8)\%$ ~ $(106\pm 45.2)\%$ ， $(89.0\pm 28.4)\%$ ~ $(97.8\pm 20.2)\%$ ， $(92.0\pm 27.0)\%$ ~ $(108\pm 27.2)\%$ ， $(96.4\pm 56.2)\%$ ~ $(110\pm 16.4)\%$ 。

六家实验室分别对加标浓度为 0.50 mg/kg 和 0.80 mg/kg 的萌山水库和孝妇河沉积物实际样品进行测定，加标回收率范围分别为：66.2%~146%，60.0%~129%，加标回收率最终值分别为： $(96.1\pm 26.2)\%$ ~ $(109\pm 8.0)\%$ ， $(79.5\pm 43.4)\%$ ~ $(109\pm 23.8)\%$ 。

准确度数据参见附录 C。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）须做一个空白试验，测定结果中目标物浓度应不超过方法检出限。

11.2 校准

标准曲线至少需 5 个浓度系列，目标化合物相对响应因子的相对标准偏差 $RSD \leq 20\%$ ，标准曲线的相关系数应 ≥ 0.990 。

连续分析时，每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）分析一个曲线中间浓度点标准溶液，测定结果与初始曲线在该点测定浓度的相对误差应 $\leq 20\%$ ，否则需重新绘制标准曲线。

11.3 平行样品

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）分析一个平行样，单次平行样品测定结果的相对标准偏差应 $\leq 30\%$ 。

11.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）分析一个加标样品，土壤样品加标回收率范围为 $60\% \sim 140\%$ ，沉积物加标样品的回收率范围为 $60\% \sim 150\%$ 。

11.5 替代物的回收率

实验室应建立替代物加标回收控制图，按同一批样品（10~20 个样品）进行统计，剔除群值，计算替代物的平均回收率 \bar{P} 及相对标准偏差 S_p ，替代物的回收率应控制在 $\bar{P} \pm 2S_p$ 内。

12 废物处理

实验过程中产生的废物应分类收集，并送具有资质的单位集中处理。

13 注意事项

13.1 整个实验过程应避免接触和使用塑料制品（如移液器枪头，橡胶手套等），每个实验环节应进行污染的排除检验。

13.2 尽量避免使用清洁剂等含有增塑剂的物质。

13.3 避免具有塑料封口进样针的使用。

13.4 实验所用试剂使用前必须经过空白检验。

13.5 在用气相色谱-质谱仪分析酞酸酯类物质前，应对仪器进行清洗维护或者更换气相色谱仪的进样隔垫和衬管。对气相色谱仪性能进行空白试验，通过酞酸酯类物质的响应值和

方法检出限进行比较，判断仪器性能，确保酞酸酯类物质的响应值低于方法检出限，否则须对气相色谱-质谱仪进行维护清洗。

13.6 彻底清洗所用的玻璃器皿，以消除干扰物质。非精确定量的玻璃器皿，先用自来水清洗，再用铬酸洗液浸泡 1 h，再用自来水和蒸馏水淋洗，然后烘箱中 130℃ 下烘烤 2 h，在烘箱中自然冷却；精确定量的玻璃器皿，先用自来水清洗，再用铬酸洗液浸泡 2 h，再用自来水和蒸馏水淋洗。清洗干净后，较大玻璃器皿使用相应的瓶塞或铝箔纸封口，较小玻璃器皿贮存于经预处理的不锈钢容器中。临用前用丙酮和乙酸乙酯先后分别进行润洗 2~3 次。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出了目标化合物的出峰顺序、方法检出限和测定下限。

表 A.1 方法检出限和测定下限

出峰顺序	目标物中文名称	目标物英文名称	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
1	邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate	0.02	0.08
2	邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate	0.02	0.08
3	邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate	0.05	0.20
4	邻苯二甲酸丁苄酯	Benzyl butyl phthalate	0.03	0.12
5	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	Di(2-ethylhexyl) phthalate	0.05	0.20
6	邻苯二甲酸二正辛酯	Di-n-octyl phthalate	0.04	0.16

附录 B
(资料性附录)
目标物的测定参考参数

表 B.1 按出峰顺序给出了目标化合物、内标、替代物的中文名称、英文缩写、CAS No.、定量离子和辅助离子等测定参考参数。

表 B.1 目标物的定量参数

序号	中文名称	缩写	CAS No.	定量离子 (m/z)	辅助离子 (m/z)	类型	定量 内标
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	131-11-3	163	77	目标物	内标 1
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	84-66-2	149	177、150	目标物	内标 1
3	苯甲酸苄酯	BBZ	120-51-4	105	91、77	替代标	
4	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-74-2	149	150、223	目标物	内标 1
5	氘代邻苯二甲酸二戊酯- d ₄	DPP-d ₄	358730-89-9	153	154、241	内标 1	
6	邻苯二甲酸丁苄酯	BBP	85-68-7	149	91、206	目标物	内标 2
7	邻苯二甲酸二(2-乙基己 基)酯	DEHP	117-81-7	149	167、57	目标物	内标 2
8	邻苯二甲酸二正辛酯	DOP	117-84-0	149	150、279	目标物	内标 2
9	氘代邻苯二甲酸二(2-乙 基己基)酯- d ₄	DEHP-d ₄	93951-87-2	153	171、71	内标 2	

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 C.1、C.2 给出了方法的精密度和准确度汇总数据。

表 C.1 方法的精密度汇总表

序号	组分名称	样品类型	加标水平 (mg/kg)	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 (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
1	邻苯二甲酸二甲酯	空白	0.10	2.0~11	19	0.03	0.07
			0.50	2.3~7.4	8.0	0.06	0.14
			0.80	1.9~5.1	5.3	0.08	0.14
		土壤	0.10	3.2~12	26	0.03	0.10
			0.50	1.4~6.8	20	0.08	0.34
			0.80	1.3~7.3	24	0.14	0.66
			0.10	2.6~12	25	0.03	0.09
		沉积物	0.50	1.0~7.7	29	0.08	0.42
0.80	2.2~5.9		27	0.08	0.50		
2	邻苯二甲酸二乙酯	空白	0.10	2.2~14	16	0.03	0.06
			0.50	2.5~7.4	13	0.07	0.20
			0.80	1.6~6.3	6.9	0.10	0.18
		土壤	0.10	2.2~16	27	0.03	0.10
			0.50	1.8~5.8	16	0.07	0.26
			0.80	1.6~6.1	19	0.11	0.51
			0.10	4.6~12	29	0.03	0.09
		沉积物	0.50	1.6~8.2	25	0.08	0.36
0.80	1.8~4.8		21	0.07	0.39		
3	邻苯二甲酸二丁酯	空白	0.10	8.8~20	12	0.04	0.06
			0.50	4.9~17	9.7	0.15	0.20
			0.80	1.7~6.9	8.8	0.14	0.24
		土壤	0.10	8.9~23	16	0.06	0.08
			0.50	2.5~7.8	10	0.09	0.20
			0.80	2.2~7.2	5.3	0.11	0.18
			0.10	3.6~24	11	0.05	0.06
		沉积物	0.50	1.4~7.7	12	0.08	0.20
0.80	2.0~6.7		13	0.12	0.32		
4	邻苯二甲酸丁苄酯	空白	0.10	2.4~25	7.8	0.04	0.04
			0.50	1.8~14	15	0.11	0.22
			0.80	1.8~9.2	13	0.11	0.29
		土壤	0.10	3.8~14	16	0.03	0.06
			0.50	0.90~7.8	14	0.07	0.25

序号	组分名称	样品类型	加标水平 (mg/kg)	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 (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
			0.80	1.6~12	13	0.20	0.42
			0.10	4.3~23	11	0.04	0.06
		沉积物	0.50	2.8~7.8	11	0.09	0.19
			0.80	2.5~20	11	0.23	0.34
5	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	空白	0.10	5.3~13	15	0.04	0.06
			0.50	2.4~14	13	0.13	0.23
			0.80	2.2~6.1	12	0.09	0.29
		土壤	0.10	5.8~23	7.8	0.05	0.06
			0.50	2.8~7.6	6.6	0.09	0.14
			0.80	2.1~7.0	5.4	0.12	0.19
		沉积物	0.10	3.2~15	7.5	0.04	0.04
			0.50	3.1~15	3.6	0.12	0.13
0.80	5.8~19	6.1	0.29	0.30			
6	邻苯二甲酸二正辛酯	空白	0.10	4.0~25	19	0.05	0.07
			0.50	2.3~6.2	18	0.06	0.26
			0.80	2.2~8.9	18	0.12	0.40
		土壤	0.10	4.6~15	21	0.04	0.09
			0.50	1.2~7.9	18	0.08	0.33
			0.80	1.6~6.9	15	0.10	0.38
		沉积物	0.10	3.3~17	18	0.04	0.07
			0.50	2.6~7.7	14	0.07	0.20
0.80	2.6~9.0	23	0.12	0.49			
7	苯甲酸卞酯	空白	0.10	3.4~24	16	0.03	0.05
			0.50	2.0~11	7.0	0.09	0.13
			0.80	1.2~6.5	4.9	0.08	0.13
		土壤	0.10	2.4~23	23	0.04	0.08
			0.50	1.3~9.4	14	0.09	0.24
			0.80	1.9~6.4	18	0.13	0.51
		沉积物	0.10	5.1~17	19	0.03	0.06
			0.50	2.5~9.0	22	0.08	0.31
0.80	1.4~8.1	19	0.09	0.37			

表 C.2 方法的准确度汇总表

序号	名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	S_p (%)	$\bar{P} \pm 2 S_p$ (%)
1	邻苯二甲酸二甲酯	空白	0.10	91.9~140	114	21.1	114±42.2
			0.50	92.0~117	106	8.6	106±17.2
			0.80	95.1~109	102	5.4	102±10.8
		土壤	0.10	66.7~129	92.9	24.2	92.9±48.4
			0.50	66.4~119	93.2	18.8	93.2±37.6
			0.80	71.9~137	100	23.5	100±47.0
		沉积物	0.10	63.8~143	104	26.5	104±53.0
			0.50	66.2~146	101	29.1	101±58.2
			0.80	60.0~116	79.5	21.7	79.5±43.4
2	邻苯二甲酸二乙酯	空白	0.10	88.3~138	108	17.0	108±34.0
			0.50	80.0~120	104	13.1	104±26.2
			0.80	91.7~112	100	6.8	100±13.6
		土壤	0.10	67.7~127	89.7	23.9	89.7±47.8
			0.50	70.4~111	89.0	14.2	89.0±28.4
			0.80	76.1~127	97.3	18.2	97.3±36.4
		沉积物	0.10	60.9~141	96.4	28.1	96.4±56.2
			0.50	71.4~138	98.7	24.9	98.7±49.8
			0.80	65.6~111	82.5	17.1	82.5±34.2
3	邻苯二甲酸二丁酯	空白	0.10	90.1~131	109	13.1	109±26.2
			0.50	91.3~118	103	10.0	103±20.0
			0.80	89.8~117	103	9.1	103±18.2
		土壤	0.10	88.6~130	98.9	15.6	98.9±31.2
			0.50	85.0~112	97.8	10.1	97.8±20.2
			0.80	92.6~108	101	5.3	101±10.6
		沉积物	0.10	85.3~117	100	11.3	100±22.6
			0.50	91.0~121	107	12.7	107±25.4
			0.80	80.6~117	102	13.4	102±26.8
4	邻苯二甲酸丁苄酯	空白	0.10	92.8~115	103	8.0	103±16.0
			0.50	69.6~108	95.9	14.0	95.9±28.0
			0.80	75.1~110	94.9	12.1	94.9±24.2
		土壤	0.10	70.0~108	92.1	14.4	92.1±28.8
			0.50	81.6~119	97.2	13.4	97.2±26.8
			0.80	93.1~132	108	13.6	108±27.2
		沉积物	0.10	89.1~120	109	12.3	109±24.6
			0.50	95.3~129	108	12.3	108±24.6
			0.80	93.4~129	109	11.9	109±23.8
5	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	空白	0.10	89.9~138	115	17.5	115±35.0
			0.50	81.7~124	107	13.8	107±27.6
			0.80	80.2~118	101	12.1	101±24.2

序号	名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率 范围 (%)	\bar{P} (%)	S_p (%)	$\bar{P} \pm 2 S_p$ (%)
		土壤	0.10	85.0~104	100	7.7	100±15.4
			0.50	89.9~105	97.8	6.4	97.8±12.8
			0.80	92.0~106	101	5.4	101±10.8
			0.10	97.9~123	110	8.2	110±16.4
		沉积物	0.50	105~115	109	4.0	109±8.0
			0.80	95.9~112	105	6.3	105±12.6
6	邻苯二甲酸二正辛酯	空白	0.10	85.7~131	103	19.2	103±38.4
			0.50	66.9~118	99.2	17.9	99.2±35.8
			0.80	66.3~117	97.3	17.2	97.3±34.4
		土壤	0.10	70.1~132	106	22.6	106±45.2
			0.50	78.6~127	96.5	17.7	96.5±35.4
			0.80	79.0~108	92.0	13.5	92.0±27.0
			0.10	79.3~130	99.2	17.9	99.2±35.8
		沉积物	0.50	80.9~112	96.1	13.1	96.1±26.2
			0.80	62.3~123	93.7	21.1	93.7±42.2
			7	苯甲酸卞酯	空白	0.10	69.3~108
0.50	84.9~103	98.0				6.9	98.0±13.8
0.80	89.5~101	94.7				4.7	94.7±9.4
土壤	0.10	64.0~108			82.3	18.8	82.3±37.6
	0.50	67.8~102			89.2	12.7	89.2±25.4
	0.80	72.9~126			98.9	17.7	98.9±35.4
沉积物	0.10	60.8~104	83.6	16.1	83.6±32.2		
	0.50	68.7~124	95.9	21.3	95.9±42.6		
			0.80	64.6~110	84.7	15.8	84.7±31.6