

附件 3

《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（征求意见稿）》 编制说明

《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》

标准编制组

二〇一九年十二月

项目名称：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

项目统一编号：2014-39

承担单位：江苏省环境监测中心、黑龙江省环境监测中心站

编制组主要成员：张蓓蓓、孙慧婧、史震宇、王荟、赵永刚、
章勇、魏庆彬、赵雨峰、赵永哲、姚常浩

环境标准研究所技术管理负责人：张虞、裴淑玮

生态环境监测司项目负责人：孙娟

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析.....	2
2.1	被测对象（污染物项目）的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	5
3	国内外相关分析方法研究.....	9
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	9
3.2	国内相关分析方法研究.....	10
3.3	水体邻苯二甲酸酯类监测分析技术和监测方法标准发展趋势.....	12
3.4	上述方法与本标准方法的关系.....	12
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	13
4.1	标准制（修）订的基本原则.....	13
4.2	标准的适用范围和主要技术内容.....	13
4.3	标准制修订的技术路线.....	13
5	方法研究报告.....	14
5.1	方法研究的目标.....	14
5.2	方法原理.....	15
5.3	目标物和内标物的选择.....	15
5.4	试剂和材料.....	16
5.5	样品采集与保存.....	16
5.6	仪器分析.....	17
5.7	乙腈液液萃取法及条件优化.....	27
5.8	正己烷液液萃取法（地表水、地下水中 DBP 和 DEHP 的方法优化）.....	35
5.9	直接进样法.....	38
5.10	大体积样品液液萃取法.....	40
5.11	结果计算与表示.....	42
5.12	质量控制与保证.....	43
6	方法验证.....	45
6.1	方法验证方案.....	45
6.2	方法验证过程.....	48
6.3	方法验证数据的取舍.....	48
7	与开题报告差异说明.....	48
8	标准征求意见情况.....	48
9	标准技术审查情况.....	48
10	参考文献.....	48
附	方法验证报告.....	51

《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》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据《关于开展 2014 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2014〕411 号），按照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（环保总局公告 2006 年第 41 号）的有关要求，江苏省环境监测中心、黑龙江省环境监测中心站承担《水质 邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱/质谱法》标准制修订任务。项目编号为 2014-39。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制小组

2014 年 5 月，江苏省环境监测中心接到国家环保部下发的《关于开展 2014 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2014〕411 号）的任务以后，成立了标准编制小组，由江苏省环境监测中心和黑龙江省环境监测中心从事样品前处理、色谱分析的人员承担本课题。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2014 年 5~9 月，根据国家环保标准制修订工作管理办法的相关规定，查阅了中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议论文全文数据库，检索了国际标准化组织、我国排放标准及分析方法标准、美国 EPA 等国外标准分析方法，在此基础上初步确定了标准制订原则和技术路线。

1.2.3 开题汇报，确定标准制订技术路线，制订原则

2015 年 3 月，编写开题报告并进行汇报。开题会议上，编制组向专家委员会汇报了前期开展研究的过程，主要研究了邻苯二甲酸酯类化合物在前处理及色谱分析过程中存在的空白干扰问题。论证委员会听取了标准主编单位所作的标准草案和标准开题论证报告内容介绍，提出如下修改意见和建议：标准名称修改为《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》；完善主要地区和主要国家的分析方法技术参数；通过文献调研确定典型水体中化合物的种类、浓度范围，确定目标化合物和分析方法的测定范围；补充样品前处理方法确定的依据；方法研究应充分考虑各操作步骤引入的空白影响，研究总量和可溶态邻苯二甲酸酯的结果区别；补充多家实验室方法验证方案，应包括代表性样品（地表水、废水）及不同测定浓度，参加验证的实验室仪器应包含目前主要品牌和型号液相色谱-三重四极杆质谱联用仪。

2018 年 9 月 28 日，编制组召开了标准研讨会。会上编制组汇报了已完成的实验情况和存在的实验困难，经专家组提问并讨论，最终提出主要意见如下：1、适用范围中增加海水。在现有基础上进一步增加水样的富集倍数，降低检出限，进一步考察不同萃取溶剂、pH 值对萃取效率的影响，补充样品保存条件实验；2、选取有代表性的地表水、地下水、生活污水、海水、废水，根据各种类型水样进行不

同浓度水平的方法验证。

1.2.4 编写完成标准文本草案

2015年4月至2018年4月,本标准编制组经过大量文献调研和基础实验,考察了不同前处理方法的优劣性,建立了小体积液液萃取-液相色谱-三重四极杆质谱法测定水中邻苯二甲酸酯类化合物的方法,编制完成了“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”标准方法文本及编制说明的征求意见稿初稿。

2018年10月至2019年4月,编制组根据研讨会意见,开展了补充实验,针对地表水和地下水中邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯的测定建立了磁力搅拌液液萃取法,该方法检出限最终可以满足《地表水环境质量标准》和《地下水环境质量标准》相关要求。

1.2.5 方法验证工作

2019年8月-10月,组织了六家有资质的实验室进行方法验证,于2019年11月收回了全部的验证报告,在此基础上进行了数据的汇总和分析整理工作,并编写完成了《水质 邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆串联质谱法》验证汇总报告。

1.2.6 编写标准征求意见稿和编制说明

2019年11月,编写《水质 邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆串联质谱法》的标准文本征求意见稿及编制说明。

1.2.7 召开征求意见稿技术审查会

2019年12月6日,环境标准所组织召开《水质 邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆串联质谱法》征求意见稿技术审查会。会上专家听取了编制组的汇报,充分肯定了编制组的工作成果,一致同意通过技术审查。同时提出以下意见:1、编制说明中完善目标物确定的依据,补充正己烷萃取的绝对回收率数据。补充空白加标精密度和准确度数据,实际样品不是统一样品,不能用于统计重复性限、再现性限、加标回收率最终值。补充海水方面的相关标准方法。2、文本中完善干扰和消除的内容,增加注意事项。完善标准谱图。完善精密度和准确度汇总数据。3、按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2010)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 被测对象(污染物项目)的环境危害

2.1.1 污染物项目的基本理化性质

邻苯二甲酸酯(Phthalate esters, PAEs),又称酞酸酯,是邻苯二甲酸(又名1,2-苯二甲酸)的二烷基或烷芳基酯;它们是由邻苯二甲酸酐和适当醇类(通常6-13个碳原子)反应生成的无色无味液体。邻苯二甲酸酯一般为挥发性很低、稳定性高且无色具有芳香气味或无气味的粘稠油状液体。在水中溶解度很小,容易溶于多数非极性有机溶剂中。

将邻苯二甲酸酯加入塑料中会形成长聚乙烯醇分子以防止彼此滑动。19世纪60年代以来,邻苯二

甲酸酯和其他分子赋予极性聚合物增塑性的机理一直是研究热点。这个机理是邻苯二甲酸酯分子极性中心（C=O 官能团）和碳-氯键中碳原子上的乙烯链正电荷区域间的一种极性相互作用。为了建立这种联系，需要在塑化剂存在时加热聚合物，先超过聚合物的玻璃转化温度然后进入融化状态，使聚合物与塑化剂亲密混合，以便发生这些相互作用。冷却时，这些相互作用依然存在且 PVC 链网络无法重组，邻苯二甲酸酯的烷基链与 PVC 链也相互掩藏。

邻苯二甲酸酯类化合物的母体结构化学结构式为：

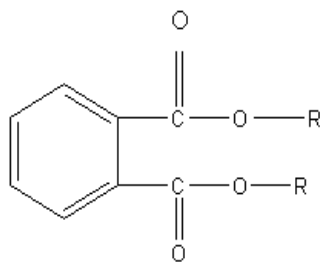
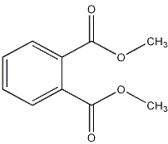
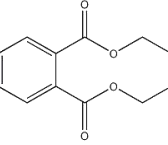
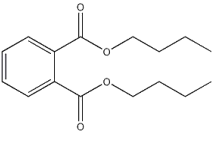
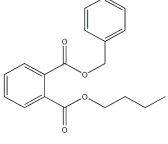
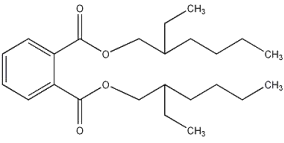
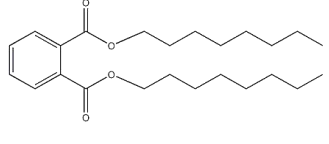


表 1 目标化合物基本信息

化合物	英文缩写	CAS 号	分子量	分子式	结构式	理化性质
邻苯二甲酸二甲酯	DMP	131-11-3	194.19	C ₁₀ H ₁₀ O ₄		无色透明微黄色油状液体，稍有芳香味，沸点为 283.7℃。微溶于水和矿物油，与乙醇、乙醚、氯仿混溶，溶于苯、丙酮等多种有机溶剂。
邻苯二甲酸二乙酯	DEP	84-66-2	222.24	C ₁₂ H ₁₄ O ₄		无色、无臭、透明、微具有芳香性的液体，沸点（常压）：295-299℃；（1.6KPa）：172℃。不溶于水，溶于乙醇、乙醚、丙酮等有机溶剂
邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-74-2	278.34	C ₁₆ H ₂₂ O ₄		无色油状液体，可燃，有芳香气味。熔点-35℃，沸点 340℃，溶于普通有机溶剂和烃类；25℃时在水中溶解度 0.03%，水在该品中的溶解度 0.4%。易溶于醇、醚、丙酮和苯。
邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	85-68-7	312.36	C ₁₉ H ₂₀ O ₄		无色透明油状液体。微具芳香味，熔点为-35℃，沸点（常压）：370℃。不溶于水，溶于有机溶剂和烃类。
邻苯二甲酸（2-乙基己基）酯	DEHP	117-81-7	390.56	C ₂₄ H ₃₈ O ₄		无色或淡黄色粘稠液体，微有气味，熔点为-55℃，沸点（常压）：384℃。不溶于水，能与一般有机溶剂混溶。对乙酰醋酸纤维素、硝酸纤维素、聚甲基丙烯酸甲酯、合成橡胶、达玛树脂、香豆酮树脂、苯乙烯-氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和氯乙烯等都有很强的溶解能力。聚乙酸乙烯酯和虫胶则难溶解。
邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	117-84-0	390.56	C ₂₄ H ₃₈ O ₄		无色无臭黏度高的液体，熔点为 25℃，沸点（0.67KPa）：231℃。难溶于水，对乙酰醋酸纤维素、硝酸纤维素、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、氯乙烯 乙酸乙烯酯共聚物、聚氯乙烯、石蜡油、达玛树脂、香豆酮树脂等有很强的溶解能力。聚乙酸乙烯酯和虫胶难以溶解，醋酸纤维素则不溶。

2.2.2 污染物项目的环境危害

PAEs 作为增塑剂广泛应用于塑料工业，尤其是 PVC 材料中。由于 PVC 材料在生产建筑材料、包装材料、电子材料、日用消费品、玩具、纺织品、汽车部件和医用制品中广泛应用，而邻苯二甲酸酯在塑料中并非以化学键结合于聚合物中，很容易溶出并迁移到环境中。目前多项研究表明：PAEs 已普遍存在于大气飘尘、工业废水、地表水和土壤、固废中，食品、玩具、饮用水、人体体液中也检测到该类物质^[1-3]。

邻苯二甲酸酯被归类为内分泌破坏性物质，分子结构大多与生物内源性雌激素有一定的相似性。进入人体后与相应的激素受体结合，产生与激素相同的作用，干扰体内激素正常水平并表现出生物累积性，可改变人体荷尔蒙中的雌激素水平，影响生物体内激素的正常分泌，导致细胞突变、致畸和癌症、生殖及发育损害等，从而导致严重的健康问题^[4-7]。

1982 年，美国国家癌症研究所对 DNOP、DEHP 的致癌性进行了生物鉴定，认为 DNOP 和 DEHP 能使啮类动物的肝脏致癌^[8]。国际癌症研究所（IARC）根据 DEHP 为过氧化物酶体增殖剂，已将其列为人类可疑的促癌剂，美国环保署（EPA）也将 DEHP 列为 B2 类致癌物质。欧盟在 2007 年 1 月 16 日开始执行关于邻苯二甲酸酯的新标准（第 2005/84/EC）。根据标准要求，DBP、BBP 和 DEHP 被限制在所有的儿童玩具、服装、PVC 材料及所有可能被放入口中的物品中使用。目前，越来越多的研究证明，PAEs 与睾丸 Leydig 细胞、Sertoli 细胞、Germ 细胞等作用，干扰雄激素合成，具有类雌性激素作用和抗雄激素作用，导致生殖发育系统异常。许多权威科学家和国际研究小组已认定，过去几十年来男性精子数量持续减少、生育能力下降与吸收越来越多的邻苯二甲酸酯密切相关。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 环境质量标准与污染物排放（控制）标准对污染物监测要求

目前，PAEs 引起的环境污染已受到全球性关注，如美国国家环保局（EPA）将 DEHP、DNOP、BBP、DBP、DEP、DMP 6 种 PAEs 列为优先控制的有毒污染物，中国也将 DEP、DMP 和 DNOP 三种 PAEs 确定为环境优先控制污染物。日本、美国等经济发达国家和地区对饮用水中的邻苯二甲酸酯都制定了严格的控制标准。与邻苯二甲酸酯相关的国内外水质标准如下：我国《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）、《生活饮用水卫生规范》（GB5749-2006）、《城市供水水质标准》（CJ/T 206-2005）、美国环保局（USEPA）《国家饮用水水质标准》、《日本生活饮用水水质标准》、世界卫生组织（WHO）的《饮用水水质准则》、我国《污水综合排放标准》（GB 8978-2008）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）、《石油类化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）和《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）。

我国以及世界各国对邻苯二甲酸酯类化合物的部分组分均有相应的浓度限值和排放标准，见表 2。

表 2 各国对该类污染物的控制标准

单位: mg/L

标准名称		DEP	DBP	DEHP
《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)		-	0.003	0.008
《生活饮用水卫生规范》(GB 5749-2006)		0.3	0.003	0.008
《城市供水水质标准》(CJ/T 206-2005)		-	-	0.008
美国环保局 (USEPA) 《国家饮用水水质标准》		-	-	0.006
《日本生活饮用水水质标准》		-	-	0.06
世界卫生组织 (WHO) 《饮用水水质准则》		-	-	0.008
《污水综合排放标准》 (GB 8978-2008)	一级标准	-	0.2	0.3
	二级标准	-	0.4	0.6
	三级标准	-	2	2
《城镇污水处理厂污染物排放标准》 (GB 18918-2002)		-	日均 0.1	日均 0.1
《石油类化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)		3	0.1	0.1
《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)	I 类			≤0.003
	II 类			≤0.003
	III 类			≤0.008
	IV 类			≤0.3
	V 类			>0.3

邻苯二甲酸酯类作为塑化剂在使用,许多国家和地区对其在商品中的使用都有严格标准,相关规定限制见表 3。

表 3 各国家和地区对邻苯二甲酸酯的使用限制

国家	限制条件限量		
欧盟 REACH 法规	邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)	适应于 3 岁以下不可放入口中所有儿童玩具或儿童护理品: DEHP+DBP+BBP≤0.1%	
	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)		
	邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)		
	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	可被放入口中的所有玩具或儿童护理品: DEHP+DIDP+DNOP≤0.1%	
	邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)		
	邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)		
欧盟 食品接触塑料及容器 (EU) No 10/2011	限值要求		
		含量 (%)	迁移量 (mg/kg)
	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	0.05%	0.3
	邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)	0.10%	30
	邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)	0.10%	1.5
	邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	0.10%	Total<9
	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	0.10%	
邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)	-	N.D(DL=0.01)	

表 3 各国家和地区对邻苯二甲酸酯的使用限制（续表）

国家	限制条件限量			
美国 CPSIA/HR4040 《消费品安全加强法》		<12 岁且不能放入的玩具	<12 岁且能放入口的玩具	儿童护理品
	邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)	0.1%	0.1%	0.1%
	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	0.1%	0.1%	0.1%
	邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)	0.1%	0.1%	0.1%
	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	-	0.1%	0.1%
	邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	-	0.1%	0.1%
	邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)	-	0.1%	0.1%
美国加利福尼亚 Proposition 65 号提案	邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)	每种含量不得超过 0.1%		
	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)			
	邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)			
	邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)			
	邻苯二甲酸正二己酯(DnHP)			
美国 加利福利亚洲 AB1108 法案		所有玩具或儿童护理品	3 岁以下儿童并且可被放入口中的所有玩具或儿童护理品	
	邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)	总和不得超过 0.1%	总和不得超过 0.1%	
	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)			
	邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)			
	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	-		
	邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	-		
	邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)	-		
加拿大 CHPA		乙烯基玩具和儿童护理用品		
	邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)	0.1%	-	
	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	0.1%	-	
	邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)	0.1%	-	
	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	-	0.1%	
	邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	-	0.1%	
	邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)	-	0.1%	
澳大利亚 消费者保护法令	邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)	永久性禁止在适合 36 个月内儿童使用的产品或可接触的物品上使用 DEHP, 其浓度含量不得超过 1%		
阿根廷		所有玩具或儿童护理品	所有可被放入口中的玩具或儿童护理品	
	邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)	总和不得超过 0.1%	总和不得超过 0.1%	
	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)			
	邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)			
	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	-		
	邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	-		
邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)	-			

表 3 各国家和地区对邻苯二甲酸酯的使用限制（续表）

国家	限制条件限量		
巴西		所有乙烯基材料的玩具	适用于 3 岁以下儿童的所有乙烯基材料的玩具
	邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)	0.1%	0.1%
	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	0.1%	0.1%
	邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)	0.1%	0.1%
	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	-	0.1%
	邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	-	0.1%
	邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)	-	0.1%
日本		玩具中的可塑性材料	玩具可塑性材料中意图放入口中的部件
	邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)	0.1%	-
	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	0.1%	-
	邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)	0.1%	-
	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	-	0.1%
	邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	-	0.1%
	邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)	-	0.1%
中国 《玩具用涂层中有害物质限量》	邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)	总和不超过 0.1%	
	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)		
	邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)		
	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	总和不超过 0.1%	
	邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)		
	邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)		
中国台湾	邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)	适用于 14 岁以下儿童的所有儿童玩具或儿童护理品： DEHP+DBP+BBP+DINP+DIDP+DNOP ≤ 0.1%	
	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)		
	邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)		
	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)		
	邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)		
	邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)		
新加坡 消费者保护法规		玩具和儿童护理品的可塑性材料	玩具和儿童护理品的可被放入口中的塑料材料
	邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)	0.1%	-
	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	0.1%	-
	邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)	0.1%	-
	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	-	0.1%
	邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	-	0.1%
	邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)	-	0.1%

2.2.2 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在的问题

我国 HJ/T 72-2001（水质 邻苯二甲酸二甲（二丁、二辛）酯的测定 液相色谱法）规定了测定水和废水中 DMP、DBP、DNOP 的液相色谱法。当样品体积为 100ml 时，最低检出限分别为 DMP: 0.1 μ g/L, DBP: 0.1 μ g/L, DNOP: 0.2 μ g/L。符合我国各类水质质量控制标准。但是本方法所用的仪器为正相色谱，而目前液相色谱多为反相色谱，且正相色谱流动相为非极性溶剂，实施起来较为困难，是该方法无法推广的重要原因。同时该标准未包含我国《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）、《生活饮用水卫生规范》（GB5749-2006）、《城市供水水质标准》（CJ/T 206-2005）中均控制的 DEHP 指标。标准中亦未提及邻苯二甲酸酯类化合物前处理过程中存在的空白干扰问题。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

国际上针对水中邻苯二甲酸酯类化合物的测定大多都使用 GC-ECD 或 GC-MS 法，如 US EPA 8270C: 1996《半挥发性有机物的气相色谱-质谱法（GC-MS）》中包括了 6 种邻苯二甲酸酯类的测定；US EPA 606 规定了测定城市和工业废水中 6 种苯二甲酸酯类的标准方法，该方法规定水样用二氯甲烷萃取，浓缩后将溶剂换为正己烷，硅酸镁柱或氧化铝柱净化后气相色谱-电子捕获检测器法（GC-ECD）分离检测；US EPA 8061 利用气相色谱-电子捕获检测器（GC-ECD）测定水、土壤和沉积物中的 6 种邻苯二甲酸酯类物质；ISO 18856:2004《水质-特定邻苯二甲酸酯类的气相色谱-质谱联用法（GC-MS）》规定了适用于最大浓度为 0.02mg/L~0.15mg/L 的地表水、地下水、废水和饮用水的邻苯二甲酸酯类检测方法。由于 GC-ECD 或 GC-MS 灵敏度的局限性，水样均需进行前处理浓缩过程，这也就无可避免的引入了前处理污染问题。此外，邻苯二甲酸酯主要作为塑化剂广泛使用，针对其它类型的样品中邻苯二甲酸酯类的测定，各国也存在很多行业标准，如欧盟标准 EN 14372-2004《儿童用品和儿童护理用品-餐具盒喂养器具-安全要求及其测试》以索氏提取，采用 GC-MS 分析样品溶液的方法用于测定 PVC 中的 6 种增塑剂。BS EN 15777-2009《纺织品邻苯二甲酸酯的测定方法》中规定了纺织品中 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定方法。主要国家、地区及国际组织关于邻苯二甲酸酯类化合物的标准方法见表 4。

目前，国际上尚无采用液相色谱-质谱联用技术测定水中邻苯二甲酸酯类化合物的标准通用方法。

表 4 各国邻苯二甲酸酯类标准检测方法

方法名称	标准制定年份	适用样品	前处理方法	溶剂	检测器	目标物及检出限
US EPA 606	1984	城市和工业废水	液液萃取	二氯甲烷	GC-ECD	DBP(0.36μg/L)、 BBP(0.34μg/L)、 DEHP(2.0μg/L)、 DMP(0.29μg/L)、 DEP(0.49μg/L)、 DNOP(3.0μg/L)
US EPA 8061	1996	水、土壤和沉积物	氧化铝或氟罗里硅土进行净化		GC-ECD	DBP (0.33μg/L)、BBP (0.042μg/L)、DEHP (0.27μg/L)、DMP(0.64μg/L)、 DEP (0.25μg/L)、DNOP (0.049μg/L)
US EPA 8270	1998	水	液液萃取	二氯甲烷	GC-MS	6 种
ISO 18856:2004 《水质-特定邻苯二甲酸酯类的气相色谱-质谱联用法 (GC-MS)》	2004	地表水、地下水、废水和饮用水	固相萃取	乙酸乙酯	GC-MS	DMP、DEP、DPP、DiBP、DBP、 BBzP、DCHP、DEHP、DOP、 DDcP、DUP 0.02μg/L -0.15μg/L
欧盟标准 EN 14372-2004 《儿童用品和儿童护理用品—餐具盒喂养器具—安全要求及其测试》	2004	PVC	索氏提取	正己烷	GC-MS	DBP、BBP、DEHP、DNOP、 DINP、DIDP
欧盟标准 BS EN 15777-2009 《纺织品邻苯二甲酸酯的测定方法》	2009	纺织品涂层	索氏提取	正己烷	GC-MS	DBP、BBP、DEHP、DNOP、 DINP、DIDP

3.2 国内相关分析方法研究

我国目前在环境、纺织品、儿童用品等领域均有相应的行业检测标准方法（见表 5）。其中：

《水质 邻苯二甲酸二甲（二丁、二辛）酯的测定 液相色谱法》（HJ/T 72-2001）规定了测定水和废水中 DMP、DBP、DNOP 的液相色谱法。100ml 水样经过正己烷萃取后进入正相液相色谱分析，最低检出限分别为 DMP：0.1μg/L，DBP：0.1μg/L，DNOP：0.2μg/L。但该标准未包含我国《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）、《生活饮用水卫生规范》（GB5749-2006）、《城市供水水质标准》（CJ/T 206-2005）中均控制的 DEHP 指标。标准中未提及邻苯二甲酸酯类化合物测定中存在的空白干扰问题。

环境行业标准《水质 酞酸酯类的测定 液液萃取或固相萃取/气相色谱-质谱法》（项目编号 911）正在积极研究过程中。

《海洋环境中邻苯二甲酸酯类的测定 气相色谱-质谱法》（HY/T 179-2015）标准中规定了海水、沉积物和生物体中 16 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定，其中海水样品采用固相萃取法，水样体积为 500ml，

各目标物的检出限均为 ng/L 水平。但该标准中未提及空白控制要求，结果计算采用空白扣除方式。

《皮革和毛皮化学试验增塑剂的测定》（GB/T 22931-2008）规定：样品经三氯甲烷超声波常温萃取，浓缩萃取液，并以正己烷溶解残渣；萃取液经氧化铝层析柱，采用丙酮/正己烷体积比 1：10 混合溶液洗脱净化，再次浓缩后以正己烷定容，用 GC-MS 测定，外标法定量。

《纺织品 邻苯二甲酸酯的测定 四氢呋喃法》（GB/T 20388-2016）采用 GC-MS 技术测定纺织品中 13 种邻苯二甲酯类增塑剂的含量，该方法适用于含聚氯乙烯材料的纺织产品。该标准规定的检测方法是：将样品经四氢呋喃超声提取，提取液经定容后，以 GC-MS 检测，外标法定量分析。

《PVC 玩具和儿童用品中 6 种邻苯二甲酸酯的测定气相色谱-质谱法》（SN/T 2078-2008）规定了 PVC 玩具和儿童用品中 6 种邻苯二甲酸酯的 GC-MS 检测方法。该标准规定样品用乙酸乙酯为提取剂，经 100℃微波萃取 30min，提取液定容后，用 GC-MS 测定，以邻苯二甲酸二正己酯 DHP 为内标物，内标法定量。

《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》（GB5009.271-2016）对于液态试样（如饮料、酱油、食醋、白酒等）采用将试样用纯水稀释后，正己烷液液萃取，GC/MS 分析测定。

GB/T 20388-2016、SN/T 2078-2008、GB5009.271-2016 标准都是采用了萃取后直接测定的方式，尽可能简化前处理步骤，减少外来污染的引入。

表 5 我国邻苯二甲酸酯类标准检测方法

方法名称	适用样品	前处理方法	溶剂	仪器	目标物及检出限
HJ/T 72-2001 《水质 邻苯二甲酸二甲（二丁、二辛）酯的测定 液相色谱法》	水和废水	液液萃取	正己烷	正相 HPLC-UV	DMP 0.1 μg/L, DBP 0.1 μg/L、DNOP 0.2 μg/L
GB/T 20388-2016《纺织品 邻苯二甲酸酯的测定 四氢呋喃法》	纺织品	超声萃取	四氢呋喃	GC-MS	13 种, DBP、BBP、DEHP、DNOP、DIBP、DPP 为 40 μg/g, DINP、DIDP、DIHP、DMEP 为 200 μg/g
GB/T 22931-2008 《皮革和毛皮化学试验增塑剂的测定》	皮革和毛皮	超声	正己烷	GC-MS	DBP、BBP、DEHP 和 DNOP 为 20 mg/kg, DINP 和 DIDP 为 100 mg/kg。
SN/T 2078-2008 《PVC 玩具和儿童用品中 6 种邻苯二甲酸酯的测定气相色谱-质谱法》	PVC 玩具和儿童用品	微波萃取	乙酸乙酯	GC-MS	DBP、BBP、DEHP 和 DNOP 为 50 mg/kg, DINP 和 DIDP 为 100 mg/kg
GB5009.271-2016 《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》	食品	液液萃取（液态试样）	正己烷	GC-MS	18 种, DBP 为 0.3 mg/kg, 其他为 0.5 mg/kg
HY/T 179-2015 《海洋环境中邻苯二甲酸酯类的测定 气相色谱-质谱法》	海水、沉积物、生物体	固相萃取（海水）	正己烷	GC-MS	16 种, 500ml 海水样品经固相萃取富集浓缩后, 检出限水平为 0.06-5.17ng/L

3.3 水体邻苯二甲酸酯类监测分析技术和监测方法标准发展趋势

目前关于邻苯二甲酸酯类化合物检测的文献报道很多,涉及的样品范围也很广,包括食品、包装材料、水、土壤、环境、玩具、皮革、药品、化妆品、纺织品、酒类、植物等。主要采用气相色谱、气相色谱质谱联用、液相色谱和液相色谱质谱联用等仪器方法^[9]。

气质联用方法是早期比较经典的用于检测邻苯二甲酸酯的方法,至今仍有沿用。李俊等^[10]用正己烷提取白酒中 16 种邻苯二甲酸酯(DMP、DEP、DIBP、DBP、DMEP、BMPP、DEEP、DPP、DHXP、BBP、DHP、DBEP、DCHP、DEHP、DNOP),GC-MS/MS 测定。检出限为 0.1~10.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 0.4~34.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。Zhao 等^[11]利用新型的竹炭固相微萃取环境水体中的 11 种邻苯二甲酸酯(DIBP, DBP, BMPP, DPP, DHXP, BBP, DCHP, DEHP, DIPP, DNOP, DINP),气质联用(GC-MS)测定,检出限为 0.004~0.023 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。Hu 等^[12]利用乙酸乙酯萃取土壤和大气中的 5 种邻苯二甲酸酯(DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP),GC-FID 测定,检出限为 0.625 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

近些年来,随着液相技术的发展和越来越普及,利用高效液相色谱(HPLC)、超高效液相色谱(UPLC)和超高效液相色谱-质谱检测联用(UPLC-MS)等技术对邻苯二甲酸酯类化合物进行检测的报道越来越多。黄珂等^[13]利用甲醇饱和的正己烷超声萃取水中 7 种邻苯二甲酸酯(DMP、DEP、DBP、DNOP、DPP、DHXP、DNP),液质联用测定,最低检出限为 0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$,但文中未提及前处理空白干扰及仪器空白干扰问题。王芹等^[14]以乙酸乙酯为溶剂溶解压敏胶,甲醇沉淀高聚物,9 种邻苯二甲酸酯(DMP、DEP、DIDP、DINP、BBP、DBP、DIBP、DEHP、DNOP)离心定容后,用 HPLC-MS 测定,该方法应用于材料检测,检出限较高。李拥军等^[15]利用乙酸乙酯提取罗非鱼中 9 种邻苯二甲酸(DMEP、DEP、BBP、DBEP、DPP、BMPP、DHXP、DEHP、DNOP),经 LC-Si 固相萃取柱净化, HPLC-MS /MS 测定,但该方法不包括 DBP 检测。刘杰等^[16]用甲醇提取饮料中的 16 种邻苯二甲酸酯(DIBP、DBP、DMEP、BMPP、DEEP、DPP-1、DHXP、BBP、DBEP、DCHP、DEHP、DPP-2、DNOP、DNP),液质联用检测,方法检出限为 0.005~0.051 mg/kg 。杨荣静等^[17]利用正己烷超声萃取食物接触材料中 17 种邻苯二甲酸酯(DMEP、DMP、DEEP、DEP、Diphenyl phthalate、DIBP、BBP、DBP、DBEP、DPP、DCHP、BMPP、DHXP、DEHP、DNOP、DINP 和 DNP),高效液相色谱-串联质谱分析,该方法未提及空白干扰问题。Xie 等^[18]利用乙腈通过液液萃取对可食用油中的邻苯二甲酸酯(DEP, DIBP, DBP, BBP)进行前处理,高效液相测定检出限为 6-9 ng/g 。

3.4 上述方法与本标准方法的关系

目前,国内外环境分析领域均没有关于 LC-MS/MS 法测定邻苯二甲酸酯类化合物的标准方法,但近几年文献^[13-17]中有大量应用报道。由于液相色谱-串联质谱法具有更高的灵敏度和更好的抗干扰能力,在环境复杂基质中邻苯二甲酸酯类化合物的测定中具有明显优势,尤其是水质检测,一定条件下可以实现直接进样,无需前处理分析,免去了不必要的空白干扰引入。但是液质法测定邻苯二甲酸酯类存在系统干扰问题,因为液相色谱管路大多为 peek 材质,这种材质中会有邻苯二甲酸酯类的渗出,从而造成仪器系统干扰。而绝大多数文献均未提到液质系统干扰问题,也没有关于前处理引入干扰问题的讨论。

本课题组在实验之初拟采用直接进样法-液质法分析水中邻苯二甲酸酯类,但在实验过程中发现,由于邻苯二甲酸类具有较强疏水性,水样直接进样液质法灵敏度较低,经过方法改进提高灵敏度后,DBP 的检出限仍然无法满足《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)的要求。另外直接进样法水样

需经过过滤后分析，对于水体中颗粒物吸附的邻苯二甲酸酯类则无法检测。因此，鉴于直接进样法存在的以上两点问题，最终本标准未采纳。（实验数据详见 5.8）

本课题组还曾经尝试采用国内外标准中常用的液液萃取法，虽然采用液液萃取法具有一定的富集倍数，各目标物尤其是 DBP 的灵敏度得到一定程度的提高，但是这也丧失了液质法区别于气质法的优势，另外液液萃取法不可避免的引入了前处理过程的干扰，空白样品经富集浓缩后 DBP 和 DEHP 本实验室水平达到 100 $\mu\text{g/L}$ 左右，液质的测定浓度范围一般为 1~500 $\mu\text{g/L}$ ，液液萃取法产生的 DBP 和 DEHP 空白干扰已经达到液质测定的中高浓度水平，严重干扰了实际样品的定量分析，最终本标准未采纳该方法。（实验数据详见 5.9）

参照《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》（GB5009.271-2016）对于液态试样采用的前处理技术，本标准组进行了尝试小体积样品液液萃取法。经过实验研究发现，小体积样品液液萃取法实验过程简单，无需转换溶剂，分析过程中引入干扰较小，且经过方法调整优化，各目标物检出限基本能满足相关质量标准和排放标准要求。对于地表水中 DBP 和 DEHP 的测定，经方法研究最终采用 100ml 水样 2ml 正己烷萃取，既提高富集倍数，又无需浓缩转换溶剂，从而达到满足《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）的要求；对于地表水中其他 4 种目标物（BBP、DEP、DMP 和 DNOP）和其他类型水体中所有 6 种目标物的测定，采用了 10ml 水样 5ml 乙腈液液萃取法，可满足实验室分析要求。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制（修）订的基本原则

（1）环境监测分析方法标准的制(修)订应符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T 168-2010）；

（2）本标准进行了方法的适用性研究，结果表明方法的各项指标满足各类水体的要求。

（3）方法具有普遍适用性，易于推广使用

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

（1）本标准适用于地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水中 DEHP、DBP、DMP、DEP、BBP、DNOP 共 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定。

（2）本标准采用液液萃取法-液相色谱-三重四极杆质谱分析水样。地表水、地下水中 DBP 和 DEHP 测定时，100ml 水样加入一定量的氯化钠，采用 2ml 正己烷采用磁力搅拌萃取，静置后取上层有机相，液相色谱-三重四极杆质谱法分析，内标法定量；地表水、地下水中其他 4 种目标物（BBP、DEP、DMP 和 DNOP）和其他类型水体中 6 种目标物的测定时，10ml 水样经氯化钠饱和后，采用 5ml 乙腈涡旋萃取，静置取上层有机相，液相色谱-三重四极杆质谱法分析，内标法定量。

4.3 标准制修订的技术路线

（1）本课题组在开题报告之前解决了液相色谱系统的空白干扰问题。在前处理的选择方面，课题组尝试了直接进样、大体积样品液液萃取法及小体积样品液液萃取法。经过研究发现，直接进样法灵敏度较低，尤其是 DBP，无法达到《地表水质量标准》中 3 $\mu\text{g/L}$ 的限值要求，且直接进样法测定的仅为

可溶态邻苯二甲酸酯类。液液萃取法虽然富集倍数较大，但操作复杂，引入的空白干扰多，实验空白样品富集浓缩后 DBP 和 DEHP 的浓度都在几十到一百多 ppb 级别，对于液质而言这种浓度水平的空白干扰将影响实际样品的定量分析。小体积样品液液萃取法过程简单，且无需溶剂转换，实验结果表明，萃取回收率高，且空白干扰程度较小，各目标物的检出限也可以满足各项质量标准和排放标准的要求。因此课题组最终采纳小体积液液萃取法作为标准方法。

(2) 小体积液液萃取法操作简单，无需复杂仪器设备，各分析实验室均能满足实验要求。液相色谱-三重四极杆质谱目前在环境监测领域也很普及，标准应用前景方面不存在问题。在液相色谱系统干扰排除方面，需要在输液泵和进样阀之间加装一根捕集柱，这套设备安装简单易行，且可以直接购买商品化捕集柱，便于推广使用。

(3) 技术路线图

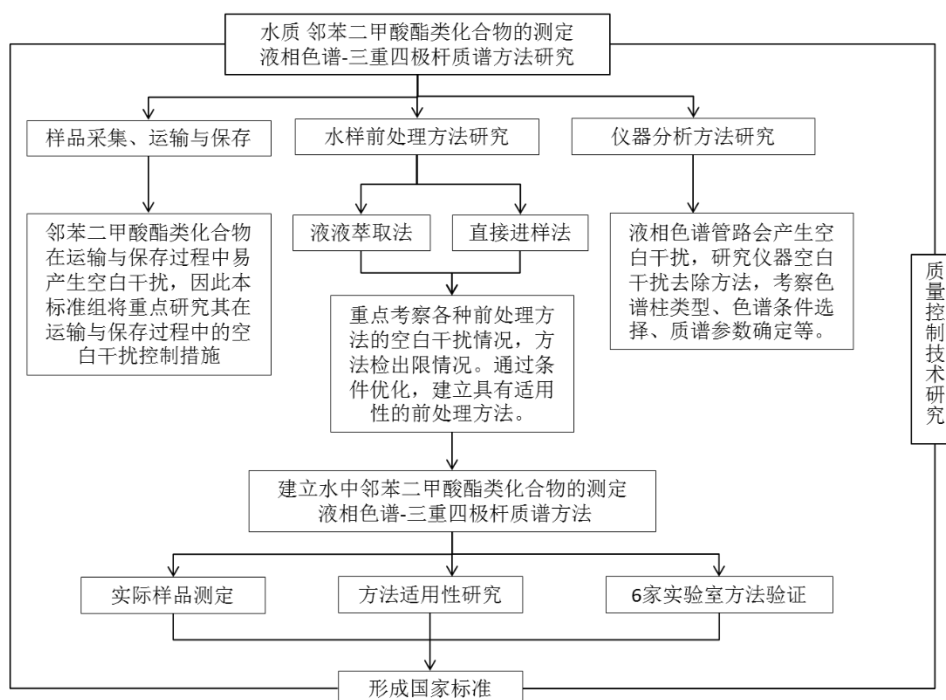


图 1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

建立适用于地表水、地下水、废水、生活污水和海水等不同基体中 6 种邻苯二甲酸酯类化合物测定的液相色谱-三重四极杆质谱法。

(1) 研究建立适用于地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水中的 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定方法，确定方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等参数。

(2) 进行方法验证，确定方法的可行性和适用性。

(3) 依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）要求编写标准文本。

5.2 方法原理

水中邻苯二甲酸酯类化合物通过液液萃取法富集后，采用液相色谱-三重四极杆质谱法分离检测，根据保留时间和特征离子峰定性，内标法定量。

5.3 目标物和内标物的选择

1982年，权威机构美国国家癌症研究所对DNOP、DEHP的致癌性进行了生物鉴定，认为DNOP和DEHP可引发啮齿类动物的肝脏癌症。国际癌症研究所（IARC）已将DEHP列为潜在促癌剂，美国环保署也将DEHP列为致癌物（第2B类）。2011年2月，欧盟将DEHP、BBP和DBP 3种邻苯二甲酸酯类增塑剂作为首批通过的REACH需授权物质正式纳入REACH法规授权名单，其判定依据是上述物质具有生殖毒性（第1B类）。

美国国家环保局(EPA)将DEHP、DNOP、BBP、DBP、DEP、DMP 6种PAEs列为优先控制的有毒污染物，中国也将DEP、DMP和DNOP三种PAEs确定为环境优先控制污染物。根据我国《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）、《生活饮用水卫生规范》（GB5749-2006）、《城市供水水质标准》（CJ/T 206-2005）和我国《污水综合排放标准》（GB 8978-2008）和《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）中对邻苯二甲酸酯类指标的要求，主要控制的邻苯二甲酸酯类化合物为DEHP、DBP和DEP。

另外表6为文献资料调研所报道的我国邻苯二甲酸酯类化合物的污染状况，水质中邻苯二甲酸酯类检出较多，浓度水平较高的种类为DEHP、DBP、DMP、DEP、BBP、DNOP。

综上所述，结合我国邻苯二甲酸酯类标准控制要求、邻苯二甲酸酯类化合物的生物毒性特点及我国水质污染状况，本标准最终选定DEHP、DBP、DMP、DEP、BBP、DNOP共6种化合物为目标物。这6种物质完全覆盖我国各类排放标准，能够满足环境管理的需求。

表6 文献报道我国PAEs污染状况统计

目标物浓度 (μg/L) 地区	DMP	DEP	DBP	DEHP	BBP	DNOP	文献
重庆主城区水域	ND-1.47	ND-4.16	0.15-60.70	0.26-34.19	-	-	19
珠江三角洲流域	-	0.028-0.217	0.227-1.461	0.023-0.617	-	-	20
京津地区流域	ND	ND-1.53	0.41-4.78	ND-2.77	-	-	21
贵州贵阳市	ND	ND-4.5	3.1-13.9	14.8-235	-	-	22
北京昆明湖	ND	ND	1390	2220	-	-	23
桂林漓江	43-207	66-405	ND-1657	-	-	-	24
北京地区废水	-	ND-59.17	ND-800.2	ND-49.56	ND-60.11	-	25
北京地区地表水	-	ND	ND-51.19	ND-28.61	ND-10.93	-	25
合肥市饮用水源地水和饮用水	-	-	3.27-7.25	1.13-3.05	-	ND	26
南通市地表水	-	-	1.27-6.27	-	-	1.28-6.75	27
宁夏饮用水	ND-3.673	0.621-3.181	0.181-3.656	ND-7.675	-	-	28
乌鲁木齐源头水和饮用水	检出	检出	检出	检出	-	检出	29
湖南湘江水	17.83-19.67	2.63-3.55	1.37-3.41	-	0.82-3.63	-	30

在液相色谱-质谱法定量分析过程中，采用 ESI 离子源时会出现基质效应，即复杂的基质会使得目标物的响应受到共流物的影响而显著增强或降低，从而无法准确定量。解决基质效应可以通过样品净化、色谱分离优化、减少进样量或使用同位素内标等方式来加以解决。然而，由于环境样品基质的不确定性，很难通过净化或色谱分离优化的方式来满足所有样品基质的去除，因此同位素内标的加入成为解决不同来源样品基质效应的最佳手段。同位素内标和目标化合物本身具有相同的化学结构和相同的色谱质谱行为，因此共流物对于目标化合物和同位素内标物的影响是相同的，从而可以通过同位素内标物的校正来消除基质对目标物的影响。因此，考虑到环境样本来源的复杂性和不确定性，本标准分别采用 6 种目标物对应的同位素内标物来参与定量过程，一方面消除 ESI 源的基质影响，另一方面同位素内标物和目标物具有相同的提取效率，从而能够更加准确的获得定量结果。

5.4 试剂和材料

5.4.1 乙腈、甲醇、二氯甲烷、丙酮、正己烷：色谱纯

5.4.2 甲酸：色谱纯

5.4.3 实验用水：参照 EPA 8061A、ISO18856 均采用去离子水。亦可购买 LC-MS/MS 级纯水，玻璃瓶包装。

5.4.4 氯化钠（分析纯）：玻璃瓶包装。称取一定量的氯化钠放入坩埚中，置于马弗炉中 450℃烘烤 4 小时，冷却后装入磨口玻璃瓶中并铝箔纸封口，置于干燥器内贮存。保存期不应超过两周。（参照 EPA 8061A、ISO18856）

5.4.5 无水硫酸钠（分析纯）：玻璃瓶包装。称取一定量的无水硫酸钠放入坩埚中，置于马弗炉中 450℃烘烤 4 小时，冷却后装入磨口玻璃瓶中并铝箔纸封口，置于干燥器内贮存。保存期不应超过两周。（参照 EPA 8061A、ISO18856）

5.4.6 玻璃棉：置于马弗炉 450℃烘烤 4h，冷却后立即使用。保存期不应超过两周。（参照 EPA 8061A、ISO18856）

5.4.7 针式滤头：聚偏二氟乙烯材质或聚丙烯材质，使用前应用乙腈或正己烷清洗 3-5 次，清洗完毕后立即使用。

5.4.8 聚四氟乙烯磁性转子：使用前应用乙腈或正己烷清洗 3-5 次，清洗完毕后立即使用。

5.5 样品采集与保存

参照 EPA 8061A、ISO18856 及 EPA 606 方法中的相关内容，规定样品采集与保存条件。

5.5.1 采样器皿的洗涤

长期未使用的干净玻璃瓶在采样前，应用乙腈、正己烷有机溶剂荡洗晾干后使用。

5.5.2 水样的采集

采用不锈钢容器或玻璃容器进行采样。水样充满采样瓶。为了避免污染，所有过程应不接触塑料制品。如果某些部件不可避免的使用塑料材质，采用水样冲洗这些部位至少五次。

5.5.3 水样的保存

邻苯二甲酸酯类在 $\text{pH} < 5$ 或 $\text{pH} > 7$ 时会发生水解，因此在水样采集后，应立即测定水样 pH 值，如果水样 $\text{pH} < 5$ 或 $\text{pH} > 7$ 时，可采用氢氧化钠溶液或盐酸溶液将水样 pH 值调节至 5-7 之间。样品采集后应尽快处理分析。样品可于 4℃ 避光保存不超过 7 天。

编制组开展了样品保存条件试验。配制 6 种邻苯二甲酸酯类化合物浓度为 3.0 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标水样避光储存在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱，于 0 天、1 天、3 天、5 天、7 天分别取出一定量水样，按 5.6.1 的步骤分析 BBP、DEP、DMP、DNOP 共 4 种目标物，按 5.7.1 的步骤分析 DBP 和 DEHP 共 2 种目标物，考察样品稳定性。实验结果表明，低浓度水样在 7 天内回收率均稳定在 80%-120% 之间。

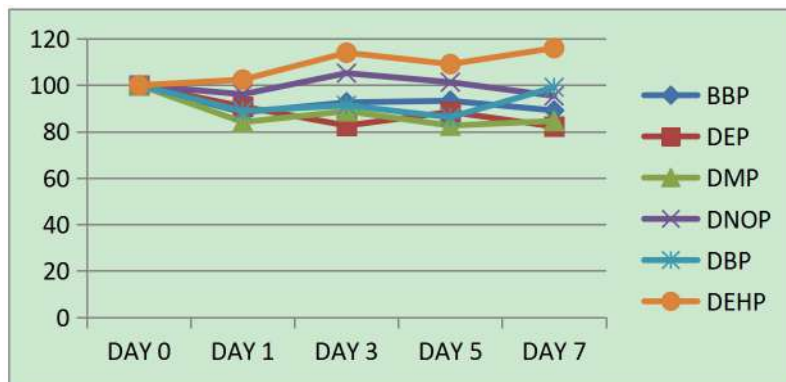


图 2 样品稳定性试验 (n=3)

5.6 仪器分析

5.6.1 色谱条件

本实验最终采用的色谱柱为 ODS 液相色谱柱 (waters, BEH C18, 2.1 \times 50mm, 1.7 μm)，捕集柱为 (waters, 2.1 \times 50mm)。流动相：0.2%甲酸-水 (A 相) 和甲醇 (B 相)，流速：0.4ml/min；柱温：40 $^{\circ}\text{C}$ ；内标法定量。

采用乙腈液液萃取法时，进样体积为 5 μL ；采用正己烷取法，进样体积为 10 μL 。

表 7 液相色谱梯度条件

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

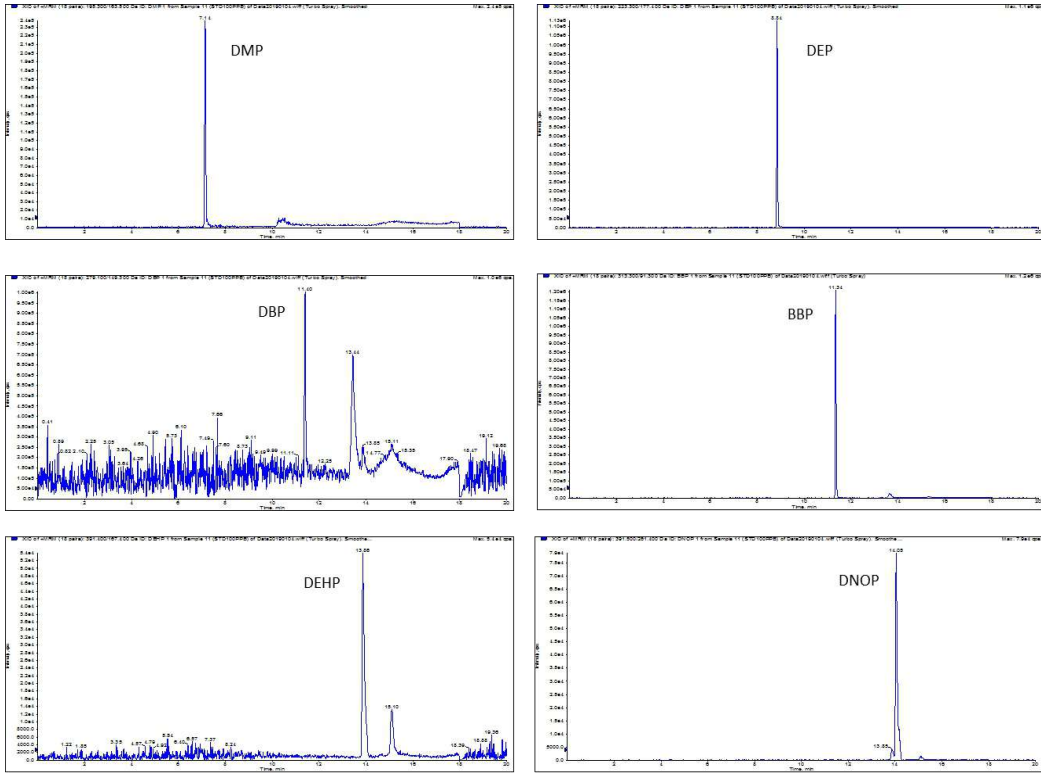


图 3-1 正己烷液液萃取法-邻苯二甲酸酯类标准色谱图

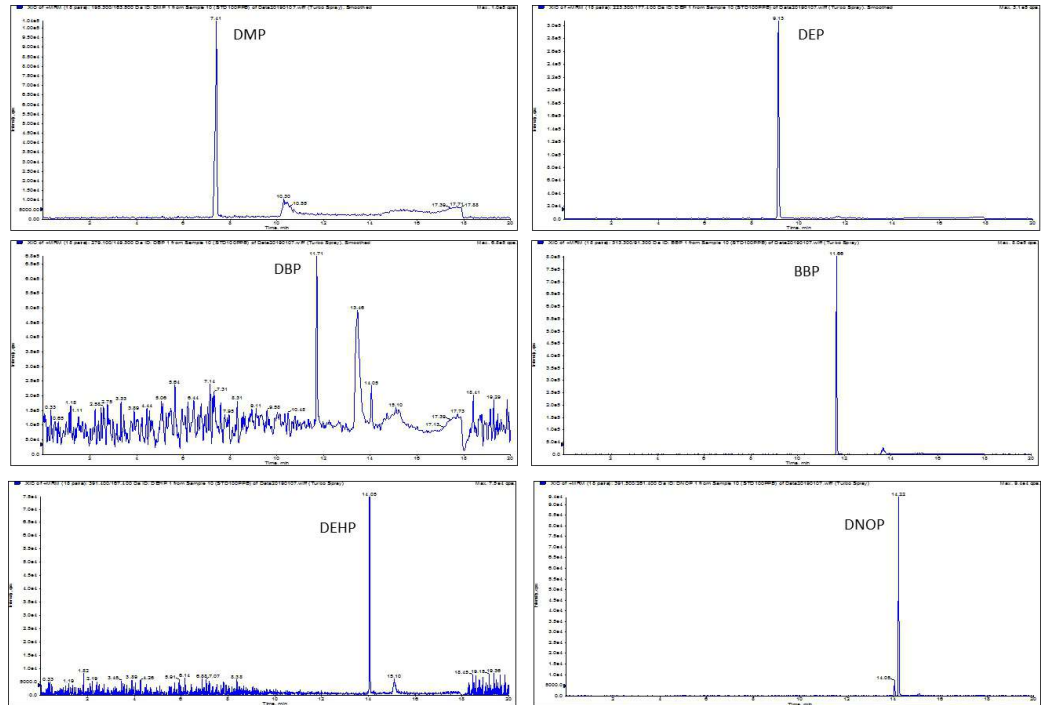


图 3-2 乙腈液液萃取法-邻苯二甲酸酯类标准色谱图

5.6.1.1 流动相的选择

在色谱条件的选择方面，由于质谱采用正离子监测模式，我们比较了甲醇-水和甲醇-水(0.2%甲酸)

对各目标物色谱峰响应的影响。结果表明，加入一定量的酸，对各物质的保留时间和峰形没有显著改变，但对部分目标物的响应会产生增强（见表 8）。因此最终统一采用甲醇-水（0.2%甲酸）为流动相体系。

另外，由于目标物质谱监测为[M+H]⁺离子，因此流动相中添加甲酸可确保 H⁺的充足和稳定，有利于目标物[M+H]⁺离子的监测稳定性。

表 8 流动相添加甲酸对目标物灵敏度的影响 (n=3)

浓度 (μg/L)	目标物峰面积 _{甲醇-水 (0.2%甲酸)} / 目标物峰面积 _{甲醇-水}			
	BBP	DEP	DMP	DNOP
5	2.0	2.0	2.0	5.0
10	2.5	2.8	2.7	4.9
20	2.3	3.3	1.9	4.4
30	1.7	2.4	2.8	5.8
50	1.7	2.6	2.6	4.6

编制组同时考察了甲醇和乙腈作为有机相对目标物色谱分析的影响。在乙腈液液萃取法中，经实验表明不管是采用甲醇还是乙腈作为流动相，各目标物的响应值略有变化，但变化不显著，分离度方面也没有显著改变。在正己烷液液萃取法中，实验发现当采用乙腈作为有机相时，DEHP 和 DNOP 的色谱峰形明显变差，不满足正常色谱峰正态分布的要求，而改用甲醇作为有机相时，2 个目标物的峰形正常。因此，为统一方法，最终采用甲醇作为流动相有机相，两种萃取方法中均能获得较好的色谱峰形和分离度。

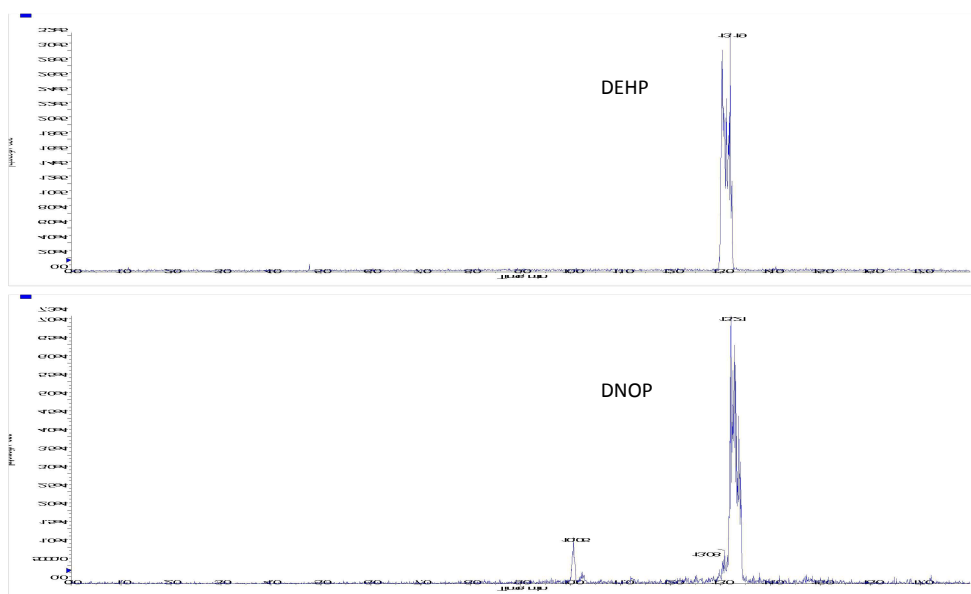


图 3-3 采用乙腈-水（0.2%甲酸）流动相体系，DEHP 和 DNOP 色谱图（浓度 300 μg/L）

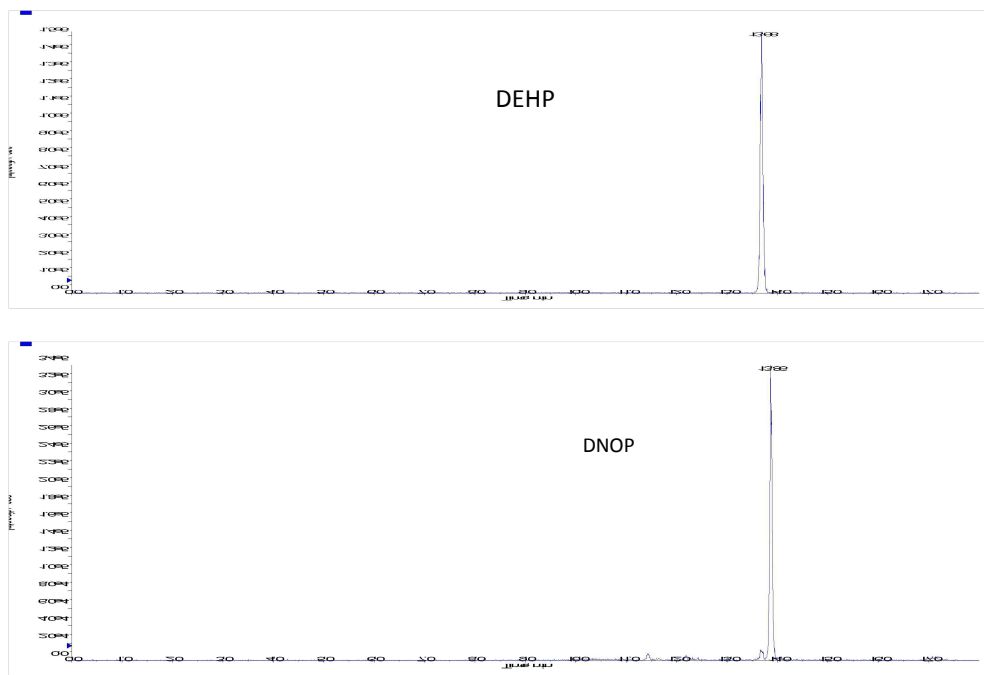


图 3-4 采用甲醇-水（0.2%甲酸）流动相体系，DEHP 和 DNOP 色谱图（浓度 300 $\mu\text{g/L}$ ）

5.6.1.2 进样体积的影响

纯有机溶剂溶样样品采用大体积进样时，出峰较早的目标物易产生二次溶剂效应。使用乙腈作为进样溶剂时，如图 4 所示，DMP 和 DEP 在进样体积为 10 μL 时，峰形前沿比较严重，其他出峰较晚的目标物则峰形对称。而进样体积降低为 5 μL 时，DMP 和 DEP 的峰形得到明显改善。因此采用乙腈进行液液萃取的样品最终确定进样体积为 5 μL 。

对于地表水中 DBP、DEHP 的测定，最终进样溶剂为正己烷，经实验当进样体积为 10 μL 时候，峰形和灵敏度都不受影响（图 3-1）。考虑到《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）中对这两种目标物的限值很低，为保证灵敏度确定进样体积为 10 μL 。

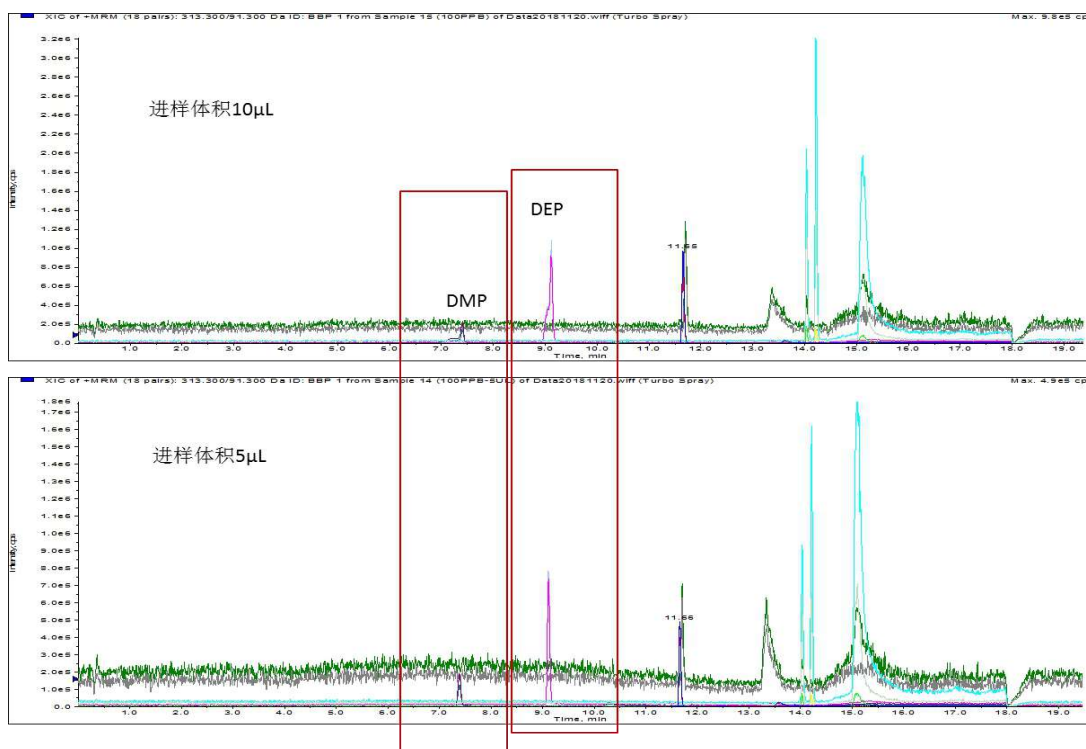


图 4 乙腈液液萃取法-不同进样体积对各目标物色谱峰形的影响

5.6.2 质谱条件优化和参数确定

采用流动注射泵连续进样,对 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的质谱条件进行优化。选择电喷雾离子源,比较了 6 种目标物在正、负离子扫描模式下的响应。结果表明, 6 种目标物在正离子模式下有更好的响应,基峰均为 $[M+H]^+$ 。最终确定采用 ESI 源正离子模式。

选定 $[M+H]^+$ 为母离子,进行二级质谱扫描(见图 5),寻找子离子碎片,二级质谱裂解规律见图 6。经确定后,对锥孔电压、碰撞电压、驻留时间等重要质谱参数进行了一系列的优化,最终确定的质谱条件见表 9。

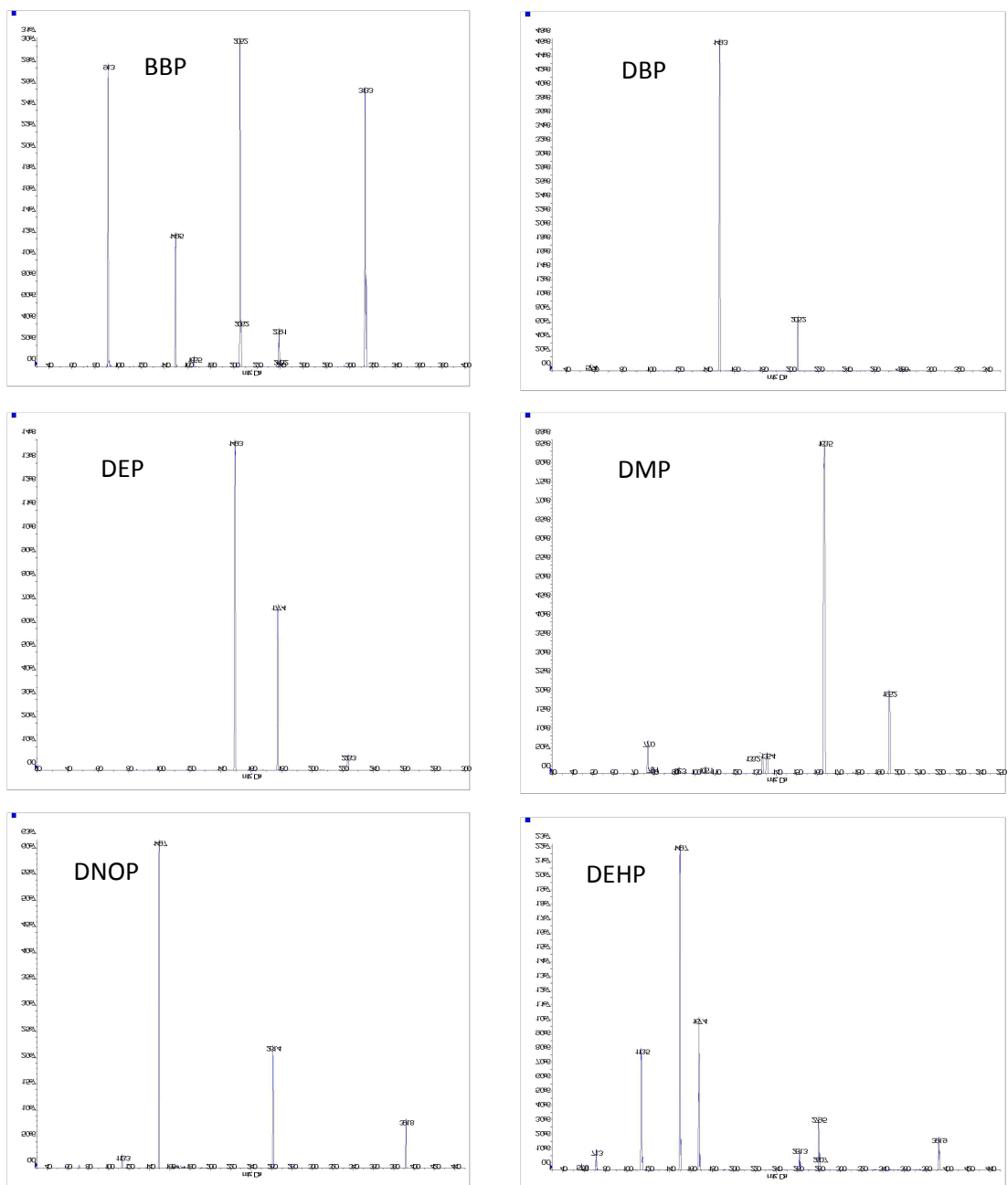


图5 6种邻苯二甲酸酯类目标物二级质谱扫描图

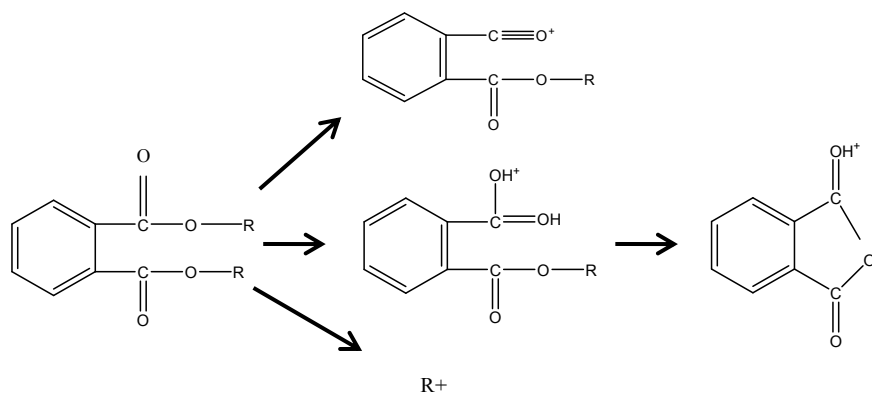


图6 邻苯二甲酸酯类化合物二级质谱裂解途径

在各目标物定量离子对选择方面，DNOP 和 DEHP 具有相同的母离子 m/z 391.5，而它们的二级碎片离子中 m/z 149 均为响应最高的离子。如果选择 m/z 391.5 m/z 149 为定量离子对，DNOP 和 DEHP 在质谱通道上是无法实现分离的，而且它们在色谱分离中的效果会随着色谱柱柱效的下降而变差，有时会未能达到完全分离，从而在定量上会产生较大的影响。因此 DNOP 和 DEHP 重新各自选择一个离子对通道，可实现质谱上的分离，从而弥补色谱分离的不足，很好地解决定量问题，虽然灵敏度有一定损失，但也能满足检测要求。（见图 7）

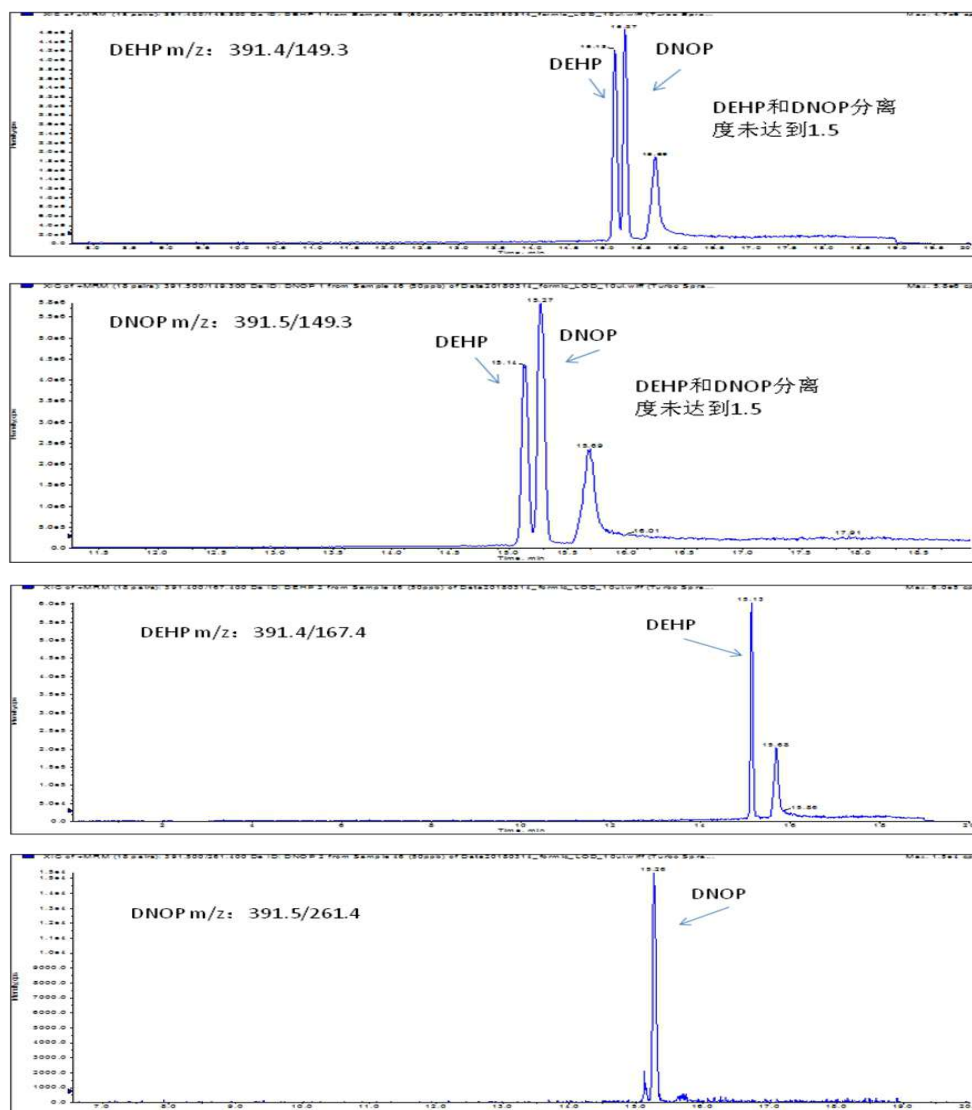


图 7 不同定量通道对 DNOP 和 DEHP 定量的影响

最终确定的质谱方法参考条件：ESI 正离子模式，离子化电压：5500 V，离子源加热气体温度：550 °C，喷雾气压力：50 psi，辅助加热气压力：50 psi，气帘气压力：25 psi，碰撞气压力：6 psi，多离子反应监测方式（MRM），具体条件见下表。

表 9 6 种目标化合物各离子对质谱参数

目标物	母离子	子离子	DP	CE	使用内标
DMP	195.3	163.0*	40	12	DMP-D4
	195.3	77.1	40	46	
DEP	223.1	177.4*	50	25	DEP-D4
	223.1	149.3	50	12	
BBP	313.3	91.3*	68	27	BBP-D4
	313.3	205.2	68	12	
DBP	279.1	149.3*	72	20	DBP-D4
	279.1	205.2	72	12	
DEHP	391.1	167.0*	84	18	DEHP-D4
	391.1	149.0	84	32	
DNOP	391.3	261.1*	60	10	DNOP-D4
	391.3	149.0	60	20	
DEP-D4	199.2	167.2*	50	12	
DMP-D4	227.2	181.2*	40	12	
BBP-D4	317.3	91.3*	68	25	
DBP-D4	283.3	153.1*	72	18	
DEHP-D4	395.1	171.4*	84	18	
DNOP-D4	395.1	265.4*	60	10	

注：带*的为定量离子对，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

5.6.3 空白干扰排除（仪器部分）

5.5.3.1 液相色谱流动相管道空白干扰排除

在实验过程中，我们发现采用液质联用色谱系统分析邻苯二甲酸酯类化合物时，DEHP、及 DBP 的分析存在较大的系统空白干扰（图 8）。图 9 是采用液质联用系统测定浓度为 10ppb 的邻苯二甲酸酯类标准样品。由两张图中的响应值可看出，空白干扰峰的响应值很大，尤其是 DEHP，10ppb 的 DEHP 已完全被干扰覆盖，可见液质联用系统分析邻苯二甲酸酯类化合物时，系统中存在的干扰已严重影响部分邻苯二甲酸酯类化合物的低浓度定量。

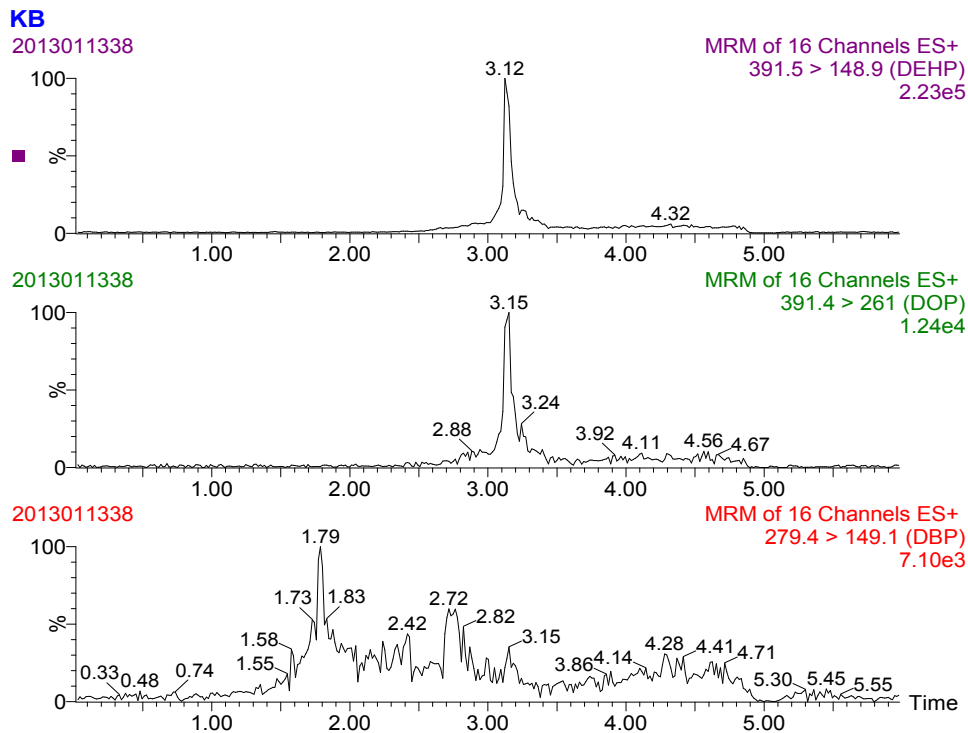


图8 液质联用系统分析空白样品色谱图

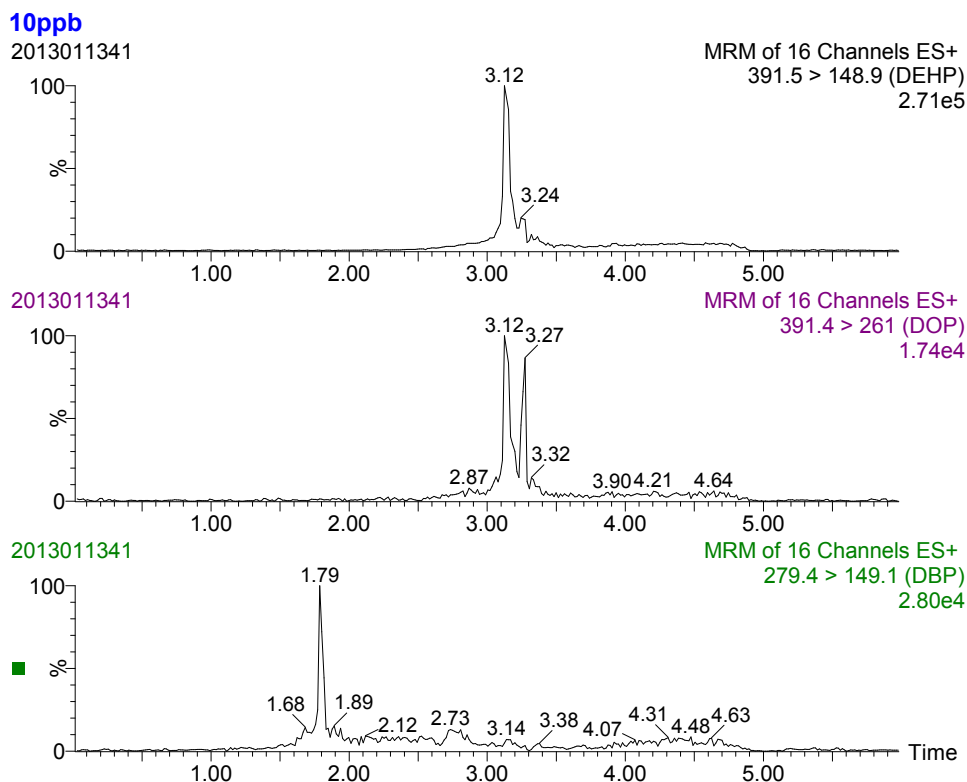


图9 液质联用系统分析标准样品色谱图 (浓度: 10.0 $\mu\text{g/L}$)

我们在液相色谱系统中增加一根捕集柱可很好的解决空白干扰。图 10A 可见，自动进样器取样，将样品注入定量环中，此时流动相经过本装置直接流入色谱柱。图 10B，通过六通阀切换，流动相经过

该捕集柱后，进入定量环，将定量环中样品带入色谱柱进行分离分析。此时，由液相色谱系统产生的干扰首先经过该捕集柱，系统干扰被该捕集柱进行了短暂的吸附保留后，在再进入色谱柱进行吸附保留，而定量环中样品则直接经过色谱柱被吸附保留，系统干扰经历了二次吸附保留，样品仅被色谱柱吸附保留一次，从而产生了出峰的时间差。利用该技术手段，我们很好的解决了液相色谱系统中存在的邻苯二甲酸酯类化合物空白干扰问题，标准样品色谱图见图 11。

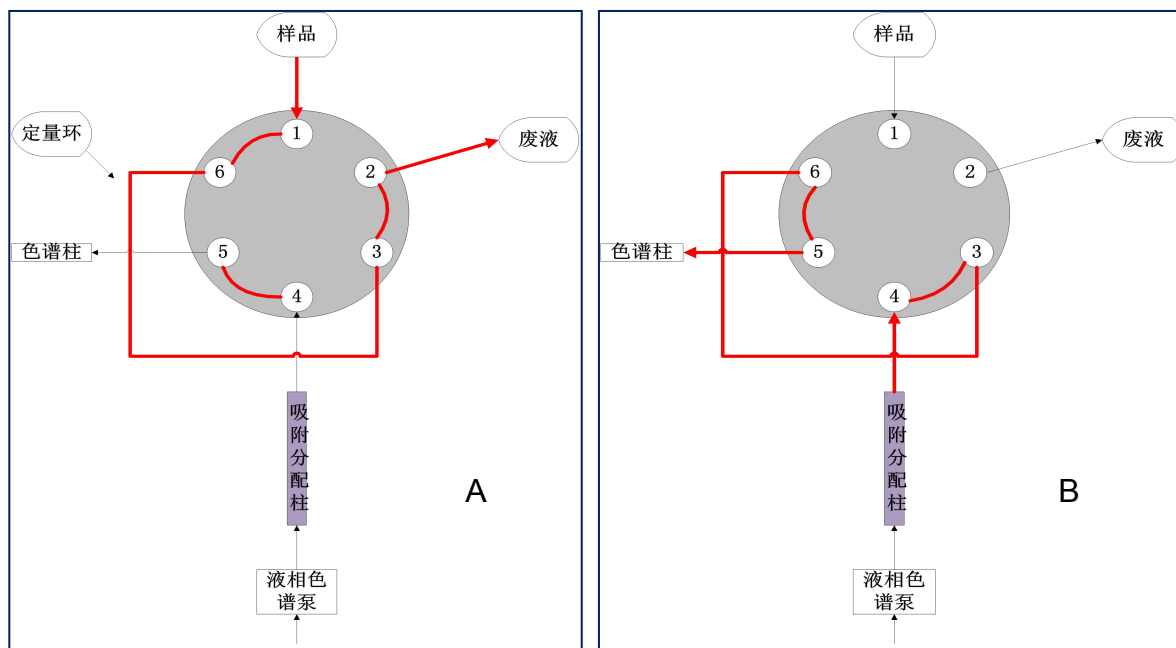


图10 液质联用系统邻苯二甲酸酯类化合物空白干扰消除装置示意图

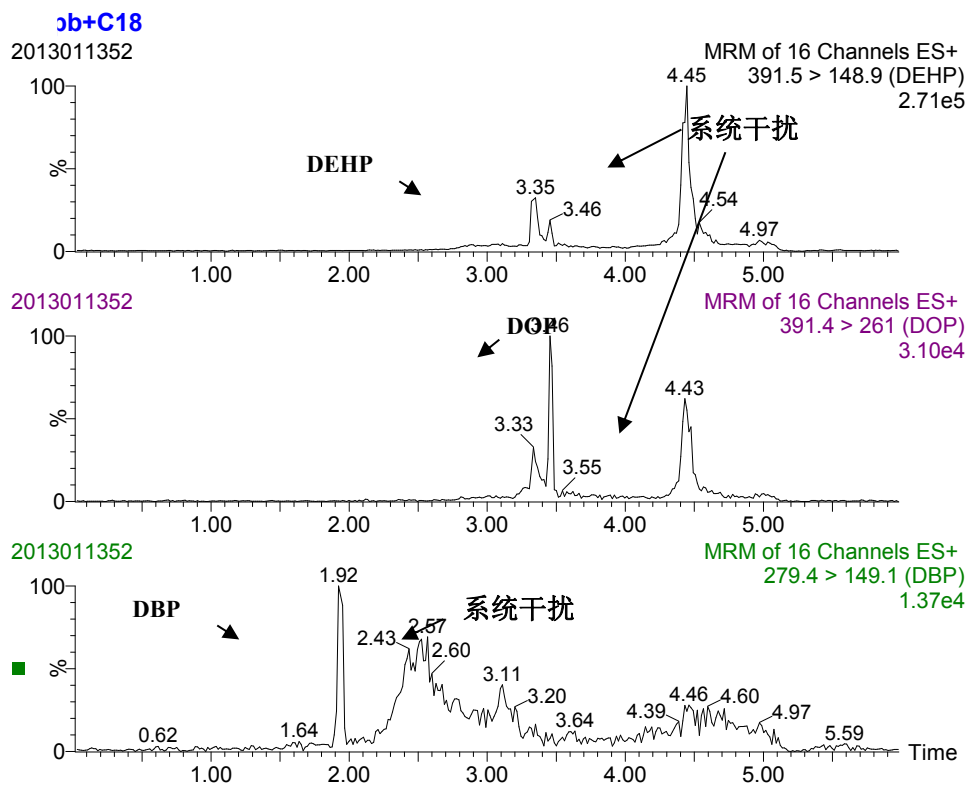


图11 经空白干扰排除装置后标准样品色谱图 (浓度: 10.0 $\mu\text{g/L}$)

5.6.3.2 进样残留

采用常规强洗针液（水：甲醇=10:90）时，在高浓度样品后分析空白样品，发现 DBP、DEHP 这两种物质有明显进样残留。强洗针液中加入 20%异丙醇（异丙醇：水：甲醇=20：10：70）后，DBP、DEHP 残留量明显改善，不影响之后的样品分析。

5.6.4 同分异构体干扰试验

DIBP 和 DBP 为同分异构体，两者具有相同的母离子和子离子，因此在质谱通道中无法分离，只能通过色谱条件优化实现色谱分离。在本实验色谱条件下，DIBP 与 DBP 实现了基本分离，见图 12。

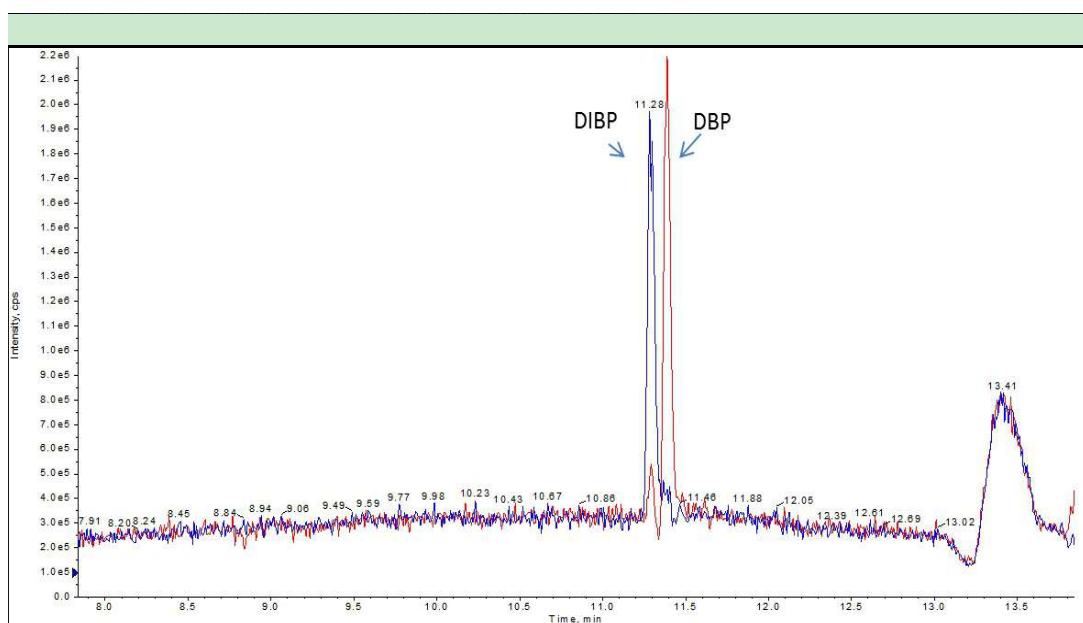


图 12 DIBP 和 DBP 色谱分离效果图(浓度：200 μ g/L)

5.7 乙腈液液萃取法及条件优化

5.7.1 试样的制备

取混匀后的水样 10.0 ml 于 25 ml 玻璃离心管中，加入邻苯二甲酸酯类内标溶液使其水样浓度为 50 μ g/L，然后加入 4.0 g 烘干后的 NaCl，混匀。精密移取 5.0 ml 乙腈溶液于玻璃离心管，涡旋 1min，静置 5min，取上层清液 1.0ml 过 0.22 μ m 滤膜后装入进样小瓶，待分析。在移取溶液过程中均应使用玻璃器皿。

5.7.2 不同萃取条件考察

5.7.2.1 盐类对萃取效果影响

向水中添加盐类，使溶液中形成强的离子氛围，可以有效促进有机物从水中萃取进入有机相，并且促进有机相与水相的有效分层。本实验中选用了氯化钠，考虑其廉价及容易购买，可作为促进盐析效应的试剂。经过马弗炉 450 $^{\circ}$ C 烘干 4h 后。向 10ml 水中分别投加 1g、2g、4g、6g 氯化钠，考察不同浓度氯化钠对各目标物绝对萃取效果（外标定量法）的影响。结果表明，添加不同浓度的氯化钠对绝对萃取

效率并无明显影响，并且均能达到较好分层效果。考虑到氯化钠在水中饱和溶解度是常温（25℃）下每100g 水可溶解氯化钠约 36.2g。因此选择了添加 4.0g 氯化钠作为本实验的添加量。

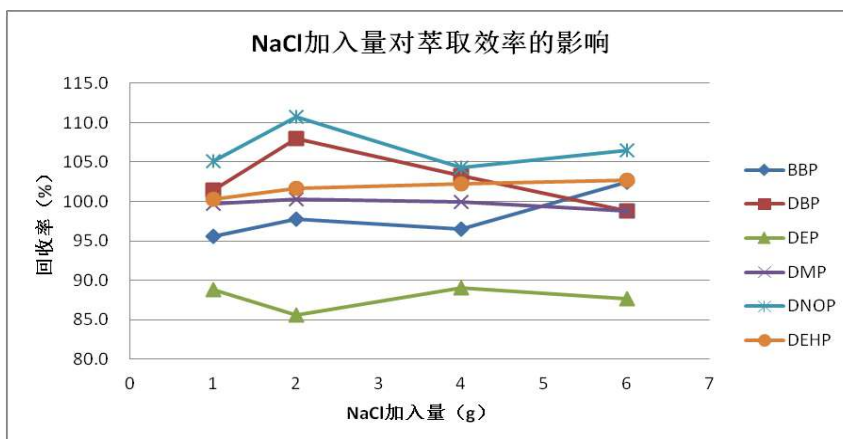


图 13 氯化钠添加量对回收率的影响（目标物萃取浓度 50 μg/L，n=6）

5.7.2.2 萃取剂的选择和用量

本实验考虑与后续检测器的兼容性，以及本身邻苯二甲酸酯类在环境中的特点，并没有选取常规的萃取剂，如二氯甲烷、正己烷等，由于这些有机萃取剂不能直接进入液相，需进行氮吹后溶剂转换，本编制组研究发现引入此操作过程，会造成实验空白变高，引入正干扰。综合上述分析，选择了乙腈作为萃取剂，可减少实验过程中操作带来的其他干扰，也利于与仪器相兼容。对于乙腈的加入量，实验中考察了3种加入量：2.0ml、2.5ml、5.0ml。从图可知，加入萃取剂乙腈5ml，6种邻苯二甲酸酯类的绝对回收率均更优，且分层更清晰，满足实验要求。最终本试验确定选取5ml乙腈进行萃取。

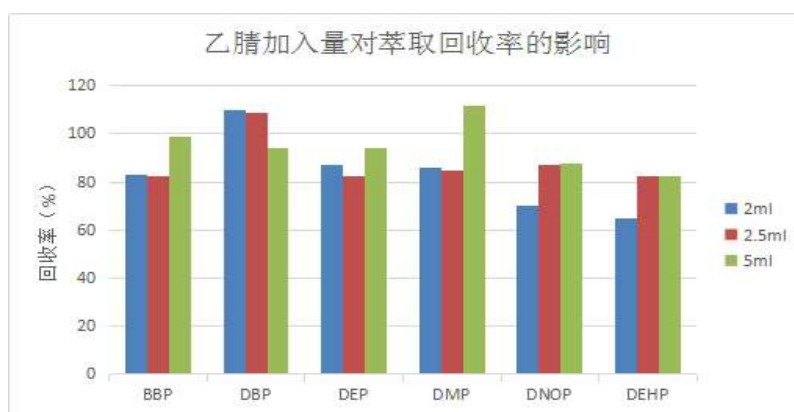


图 14 不同乙腈体积对萃取效果的影响（目标物萃取浓度 50 μg/L，n=6）

5.7.2.3 pH 值的影响

实验比较了溶液 pH 值对萃取效率的影响，结果表明，溶液呈酸性时，DBP 的绝对回收率低于 70%，溶液呈碱性时，BBP、DBP、DEP、DMP 四种组分的绝对回收率均有显著性降低，尤其在 pH 值为 10 时，四种目标物的绝对回收率均低于 40%，该结论与邻苯二甲酸酯类在碱性溶液中水解的理化性质相

一致。结果表明，当 pH=7 时，各组分的绝对回收率均大于 80%，满足实验分析要求。

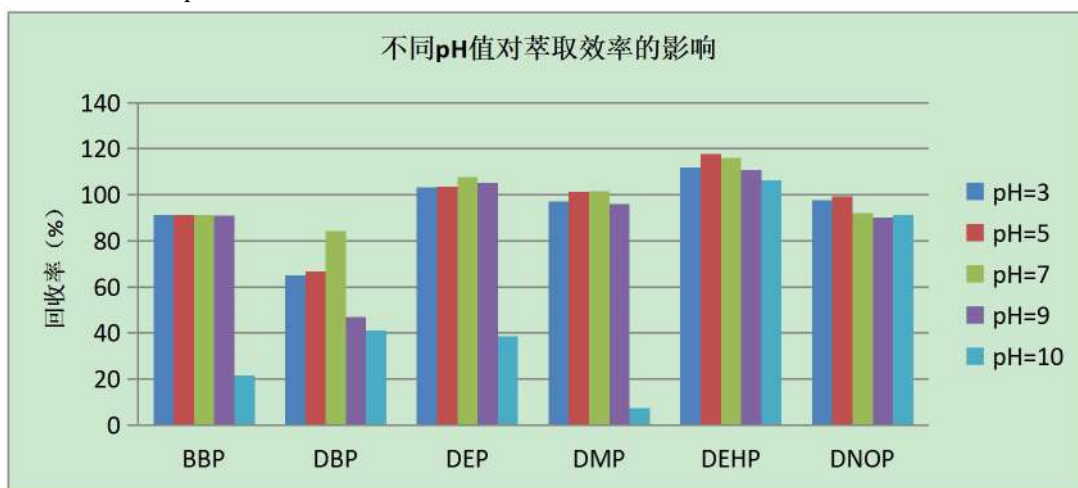


图 15 不同 pH 对萃取效果的影响 (目标物萃取浓度 50 $\mu\text{g/L}$, $n=6$)

5.7.3 空白实验

实验过程中发现 DBP 和 DEHP 两种目标物存在明显的空白干扰问题，经过 7 次空白平行样的分析可见经乙腈萃取前处理后 DBP 的空白浓度水平为 0.20-0.77 $\mu\text{g/L}$ ，DEHP 的空白浓度水平为 0.28-0.96 $\mu\text{g/L}$ 。

表 10 乙腈液液萃取法空白干扰情况

目标物	测定浓度 ($\mu\text{g/L}$)							平均浓度 ($\mu\text{g/L}$)	相对偏差 ($\mu\text{g/L}$)	RSD(%)
	1	2	3	4	5	6	7			
DBP	0.70	0.34	0.67	0.27	0.77	0.20	0.21	0.45	0.25	55.6
DEHP	0.79	0.28	0.95	0.73	0.35	0.68	0.96	0.68	0.27	39.8

5.7.4 滤膜影响

编制组考察了不同材质滤膜过滤对邻苯二甲酸酯类产生的干扰问题。配制乙腈溶剂样品、乙腈样品过滤亲水性聚丙烯滤膜(GHP)、乙腈样品过滤尼龙滤膜(NY)、乙腈样品过滤聚四氟乙烯滤膜(PTFE)、乙腈样品过滤聚偏二乙烯滤膜(PVDF)及乙腈样品过滤混合纤维素亲水型滤膜(MCM)各 6 份，进样分析。结果表明纯乙腈样品直接进样时仅 DEHP 略有检出，其余组分均未检出。而乙腈过膜样品，邻苯二甲酸酯类化合物干扰均有增加，其中 MCM 膜增加最多，且检出浓度也较高。GHP 膜和 PVDF 膜干扰虽有一定增加，但检出浓度较小。编制组选取这两种干扰程度较轻的 GHP 膜和 PVDF 膜，分别将滤膜使用乙腈溶剂清洗 3 次后，再配制乙腈过膜样品，经检测后发现，所有干扰均去除。

因此，编制组建议可采用 GHP 膜和 PVDF 膜对萃取溶剂进行过滤，且滤膜在使用前应使用乙腈清洗 5 次。

表 11 未清洗滤膜产生的邻苯二甲酸酯类干扰实验 (n=6)

目标物	测定浓度 (µg/L)					
	未过滤乙腈	过 GHP 膜乙腈	过 NY 膜乙腈	过 PTFE 膜乙腈	过 PVDF 膜乙腈	过 MCM 膜乙腈
BBP	0	0	0	0	0	0
DBP	0	0	0	0	0	13.6
DEP	0	0.915	14.1	38.1	1.17	2.76
DMP	0	0	3.42	0	0.93	20.6
DNOP	0	0	0	0	0	0
DEHP	0.061	0.644	1.27	0.622	0.721	0.892

5.7.5 乙腈液液萃取法绝对回收率情况

配制高、中、低三种浓度的空白水加标样各 6 份，按照 5.6.1 试样制备步骤进行全过程分析。内标法定量计算加标样的校准回收率，外标法定量计算加标样的绝对回收率。试验结果表明，采用乙腈液液萃取法，不同浓度加标样中各目标物的绝对回收率均较高且稳定，校准回收率与绝对回收率数值接近。

表 12 空白水样加标后乙腈液液萃取法校准回收率和绝对回收率情况表 (n=6)

加标情况		低浓度加标 (5.0µg/L)	中浓度加标 (50.0µg/L)	高浓度加标 (100µg/L)
BBP	校正回收率 (%)	107	107	108
	绝对回收率 (%)	91.6	108	110
DBP	校正回收率 (%)	-	110	102
	绝对回收率 (%)	-	108	105
DEHP	校正回收率 (%)	-	101	104
	绝对回收率 (%)	-	80.9	83.7
DEP	校正回收率 (%)	84.9	108	94.9
	绝对回收率 (%)	68.6	81.1	81.7
DMP	校正回收率 (%)	105	98.1	101
	绝对回收率 (%)	83.8	82.5	77.7
DNOP	校正回收率 (%)	105	102	111
	绝对回收率 (%)	80.2	82.5	107

5.7.6 标准曲线

以乙腈为稀释溶剂，分别精密移取一定体积邻苯二甲酸酯类化合物储备液，配制标准曲线系列，使各目标物的浓度为 2.0µg/L、5.0µg/L、10.0µg/L、30.0µg/L、50µg/L、80µg/L、100µg/L、200µg/L、300µg/L，接着加入内标物使其浓度为 100µg/L。

表 13 4 种目标物标准系列曲线

目标物	线性范围	线性方程	相关系数
BBP	2.0µg/L~300µg/L	Y=0.0219X+0.0333	0.9993
DEP	2.0µg/L~300µg/L	Y=0.0131X-0.0035	0.9990
DMP	2.0µg/L~300µg/L	Y=0.0064X-0.0101	0.9978
DNOP	2.0µg/L~300µg/L	Y=0.0030X+0.0085	0.9966
DBP	30µg/L~300µg/L	Y=0.0232X+0.151	0.9959
DEHP	30µg/L~300µg/L	Y=0.0029X+0.0059	0.9990

5.7.7 实验室内检出限

空白实验表明采用乙腈液液萃取法空白样品中有检出的 DBP 和 DEHP 测定值变化波动较大，无法按照 HJ168-2010 中空白样品有检出的情况来计算方法检出限。因此，编制组采用空白样品加入低浓度标样情况，获得稳定的低浓度样品，来计算方法检出限。

根据仪器灵敏度情况，配制 7 份水样经过液液萃取后进样分析，数据结果见表 14。检出限的确定方法及结果满足 HJ/T 168-2010 要求。

表 14 乙腈液液萃取方法检出限计算结果 (n=7)

化合物	进样体积 (µL)	添加浓度 (µg/L)	测定值(µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
			1	2	3	4	5	6	7				
BBP	5	2	1.93	2.00	1.93	2.10	1.86	1.85	2.00	1.95	0.09	0.3	1.2
DBP	5	25	25.3	27.0	23.4	30.2	26.2	25.6	23.0	25.8	2.42	7.7	30.8
DEP	5	2	2.04	2.02	1.92	1.80	1.82	1.96	2.04	1.94	0.10	0.4	1.6
DMP	5	2	1.75	1.84	1.66	1.29	2.08	2.00	2.02	1.81	0.27	0.9	3.6
DNOP	5	2	1.83	1.55	1.69	1.62	1.13	1.03	1.24	1.44	0.31	1.0	4.0
DEHP	5	25	26.55	26.05	23.25	26.3	24.7	22.6	26.95	25.2	1.71	5.4	21.6

5.7.8 方法的精密度

方法的精密度是对高、中、低三个浓度水平邻苯二甲酸酯类空白加标水样经过液液萃取后进样分析 (表 15-1~15-3)，每个浓度水平配制 6 份平行样品。空白水样经分析各目标组分浓度值均低于方法检出限。从表中可以看出，不同浓度的空白加标水样，测试的相对标准偏差为 3.2%~11.1%，说明本方法的精密度良好。

表 15-1 乙腈液液萃取法低浓度空白基体加标测定精密度数据 (n=6)

化合物	添加浓度 (µg/L)	测定值(µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6			
BBP	2.0	1.92	1.83	1.74	1.88	2.05	1.96	1.90	0.11	5.6
DBP	30	33.2	36.1	28.6	38.2	31.0	35.4	33.8	3.5	10.5
DEP	2.0	2.06	1.83	1.92	1.76	1.71	1.89	1.86	0.12	6.7
DMP	2.0	1.75	1.91	1.82	1.89	2.08	2.05	1.92	0.13	6.7
DNOP	2.0	1.93	1.75	1.71	1.85	1.66	1.78	1.78	0.10	5.5
DEHP	30	28.6	29.1	27.6	33.9	35.5	27.9	30.4	3.4	11.1

表 15-2 乙腈液液萃取法中浓度空白基体加标测定精密度数据 (n=6)

化合物	添加浓度 (µg/L)	测定值(µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6			
BBP	50	45.5	42.3	47.8	47.0	41.3	52.0	46.0	3.9	8.5
DBP	80	85.3	76.8	83.2	74.4	86.4	81.6	81.3	4.8	5.9
DEP	50	46.5	52.5	47.0	44.8	48.3	48.0	47.8	2.6	5.4
DMP	50	46.3	44.3	48.0	46.5	49.8	45.5	46.7	1.9	4.1
DNOP	50	47.8	43.3	42.0	44.5	43.0	46.8	44.5	2.3	5.1
DEHP	80	92.0	89.6	85.3	87.7	79.7	89.6	87.3	4.4	5.0

表 15-3 乙腈液液萃取法高浓度空白基体加标测定精密度数据 (n=6)

化合物	添加浓度 (µg/L)	测定值(µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6			
BBP	80	71.5	73.6	67.7	76.3	77.3	70.4	72.8	3.6	5.0
DBP	150	156	144	152	136	129	139	143	10	7.1
DEP	80	83.2	76.8	81.1	72.5	68.8	74.1	76.1	5.4	7.1
DMP	80	77.9	70.4	67.7	73.6	65.6	78.9	72.4	5.4	7.5
DNOP	80	80.5	76.3	73.1	73.6	70.4	78.4	75.4	3.7	5.0
DEHP	150	155	149	122	137	153	129	141	14	9.7

5.7.9 方法的准确度

本实验对高、中、低三个浓度水平邻苯二甲酸酯类空白加标水样采用液液萃取后进样分析,进行了准确度测试(表 16-1~16-3),每个浓度水平配制 6 份平行样品。空白水样经分析各目标组分浓度值均低于方法检出限。从表中可以看出,不同浓度的空白加标水样,测试的回收率为 89.0%~111%,说明本方法的准确度良好。

表 16-1 乙腈液液萃取法低浓度空白基体加标测定准确度数据 (n=6)

化合物	测定值(µg/L)						平均值 (µg/L)	添加浓度 (µg/L)	回收率(%)
	1	2	3	4	5	6			
BBP	1.92	1.83	1.74	1.88	2.05	1.96	1.90	2	94.8
DBP	33.2	36.1	28.6	38.2	31.0	35.4	33.8	30	113
DEP	2.06	1.83	1.92	1.76	1.71	1.89	1.86	2	93.1
DMP	1.75	1.91	1.82	1.89	2.08	2.05	1.92	2	95.8
DNOP	1.93	1.75	1.71	1.85	1.66	1.78	1.78	2	89.0
DEHP	28.6	29.1	27.6	33.9	35.5	27.9	30.4	30	102

表 16-2 乙腈液液萃取法中浓度空白基体加标测定准确度数据 (n=6)

化合物	测定值(μg/L)						平均值 (μg/L)	添加浓度 (μg/L)	回收率(%)
	1	2	3	4	5	6			
BBP	45.5	42.3	47.8	47.0	41.3	52.0	46.0	50	92.0
DBP	85.3	76.8	83.2	74.4	86.4	81.6	81.3	80	102
DEP	46.5	52.5	47.0	44.8	48.3	48.0	47.9	50	95.7
DMP	46.3	44.3	48.0	46.5	49.8	45.5	46.7	50	93.5
DNOP	47.8	43.3	42.0	44.5	43.0	46.8	44.6	50	89.1
DEHP	92.0	89.6	85.3	87.7	79.7	89.6	87.3	50	109

表 16-3 乙腈液液萃取法高浓度空白基体加标测定准确度数据 (n=6)

化合物	测定值(μg/L)						平均值 (μg/L)	添加浓度 (μg/L)	回收率(%)
	1	2	3	4	5	6			
BBP	71.5	73.6	67.7	76.3	77.3	70.4	72.8	80	91.0
DBP	156	144	152	136	129	139	143	150	95.1
DEP	83.2	76.8	81.1	72.5	68.8	74.1	76.1	80	95.1
DMP	77.9	70.4	67.7	73.6	65.6	78.9	72.4	80	90.4
DNOP	80.5	76.3	73.1	73.6	70.4	78.4	75.4	80	94.2
DEHP	155	149	122	137	153	129	141	150	93.9

5.7.10 方法的适用性

本课题组采集了无锡太湖流域地表水、南京某小区生活污水，某污水处理厂废水，盐城黄海近岸海水作为不同基质，以研究本方法的适用性。

水样经过乙腈液液萃取前处理进样，对这三种基质实际样品进行了邻苯二甲酸酯类的浓度测定。地表水、生活污水和海水中各目标物的测定结果均小于方法检出限。工业废水中 DEHP 有检出。

对两个浓度水平的地表水、生活污水、总排口废水及海水加标样品进行回收率测定，每个添加水平平行配制 6 份样，其相对标准偏差值及加标回收率分析结果见表 17-1~17-8。从表中看出，各添加浓度样品的平均加标回收率在 75.2%~122%之间，相对标准偏差在 3.0%~10.0%之间，说明方法的适用性能达到要求。

表 17-1 地表水加标（浓度 1）测定精密度和准确度数据

化合物	实际样品测定值(μg/L)	添加浓度(μg/L)	测定值(μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差(μg/L)	相对标准偏差(%)	加标回收率(%)
			1	2	3	4	5	6				
BBP	0.3L	2	1.88	1.62	1.73	1.57	1.56	1.71	1.68	0.12	7.2	83.9
DEP	0.4L	2	1.59	1.83	1.78	1.72	1.66	1.84	1.74	0.10	5.7	86.8
DMP	0.9L	2	1.82	1.73	1.86	2.01	1.97	1.78	1.86	0.11	5.9	93.1
DNOP	1.0L	2	1.72	1.99	1.95	1.76	1.62	1.78	1.80	0.14	7.8	90.2

表 17-2 地表水加标（浓度 2）测定精密度和准确度数据

化合物	实际样品测定值(μg/L)	添加浓度(μg/L)	测定值(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差(μg/L)	相对标准偏差(%)	加标回收率(%)
			1	2	3	4	5	6				
BBP	0.3L	50	43.2	45.9	45.2	43.1	42.4	46.1	44.3	1.6	3.6	88.6
DBP	7.7L	50	47.0	48.1	43.6	44.9	47.1	48.9	46.6	2.0	4.3	92.3
DEP	0.4L	50	48.2	44.1	43.8	42.2	44.4	37.9	43.4	3.4	7.7	86.9
DMP	0.9L	50	43.6	40.6	40.9	44.1	42.2	45.1	42.8	1.8	4.2	85.5
DNOP	1.0L	50	38.9	43.2	42.9	37.9	45.1	43.8	42.0	2.9	6.9	83.9
DEHP	5.4L	50	49.3	47.6	50.5	48.7	45.1	47.2	48.1	1.9	3.9	93.9

表 17-3 生活污水加标（浓度 1）测定精密度和准确度数据

化合物	实际样品测定值(μg/L)	添加浓度(μg/L)	测定值(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差(μg/L)	相对标准偏差(%)	加标回收率(%)
			1	2	3	4	5	6				
BBP	0.3L	2	1.61	1.76	1.49	1.57	1.51	1.73	1.61	0.11	7.0	80.6
DBP	7.7L	30	30.6	27.6	29.9	36.2	34.4	30.5	31.5	3.2	10.0	105
DEP	0.4L	2	1.81	1.62	1.78	1.94	1.66	1.76	1.76	0.11	6.5	88.1
DMP	0.9L	2	1.76	1.79	1.67	1.83	1.75	1.71	1.75	0.06	3.2	87.6
DNOP	1.0L	2	1.83	1.94	1.96	1.72	1.79	1.93	1.86	0.10	5.2	93.1
DEHP	5.4L	30	35.0	31.0	34.3	36.6	34.6	36.4	34.6	2.0	5.9	116

表 17-4 生活污水加标（浓度 2）测定精密度和准确度数据

化合物	实际样品测定值(μg/L)	添加浓度(μg/L)	测定值(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差(μg/L)	相对标准偏差(%)	加标回收率(%)
			1	2	3	4	5	6				
BBP	0.3L	50	43.9	42.0	40.1	45.1	43.8	40.8	42.6	1.9	4.6	85.3
DBP	7.7L	50	45.0	40.1	41.2	45.0	39.0	43.9	42.4	2.6	6.1	83.3
DEP	0.4L	50	46.9	47.4	44.6	40.7	45.1	43.8	44.8	2.4	5.4	89.5
DMP	0.9L	50	41.6	45.0	39.3	43.8	46.9	47.3	44.0	3.1	7.0	88.0
DNOP	1.0L	50	43.8	45.3	43.4	46.7	47.4	46.1	45.4	1.6	3.5	90.9
DEHP	5.4L	50	45.1	48.0	46.6	47.6	43.9	45.0	46.0	1.6	3.5	90.1

表 17-5 废水加标（浓度 1）测定精密度和准确度数据

化合物	实际样品测定值(μg/L)	添加浓度(μg/L)	测定值(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差(μg/L)	相对标准偏差(%)	加标回收率(%)
			1	2	3	4	5	6				
BBP	0.3L	2	1.68	1.72	1.53	1.69	1.76	1.55	1.66	0.09	5.7	82.8
DBP	7.7L	50	64.0	60.8	64.4	64.2	61.0	51.8	61.0	4.8	7.9	122
DEP	0.4L	2	1.82	1.66	1.89	1.61	1.97	1.82	1.80	0.14	7.6	89.8
DMP	0.9L	2	1.98	1.91	1.73	1.86	1.78	1.72	1.83	0.10	5.7	91.5
DNOP	1.0L	2	1.79	1.67	1.63	1.69	1.72	1.66	1.69	0.06	3.3	84.7
DEHP	8.6	50	74.0	70.4	74.6	62.0	58.6	66.8	67.7	6.5	9.6	118

表 17-6 废水加标（浓度 2）测定精密度和准确度数据

化合物	实际样品测定值(μg/L)	添加浓度(μg/L)	测定值(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差(μg/L)	相对标准偏差(%)	加标回收率(%)
			1	2	3	4	5	6				
BBP	0.3L	80	69.3	73.6	66.1	67.2	76.3	74.7	71.2	4.2	5.9	89.1
DBP	7.7L	150	139	133	147	131	129	121	133	9	6.8	86.7
DEP	0.4L	80	74.1	70.9	78.4	69.9	68.8	64.5	71.1	4.7	6.7	88.9
DMP	0.9L	80	70.9	61.3	75.7	73.1	70.9	74.1	71.0	5.1	7.2	88.8
DNOP	1.0L	80	67.2	60.8	66.1	70.9	69.3	61.3	66.0	4.1	6.3	82.4
DEHP	8.6	150	152	154	153	139	145	146	148	6	4.0	92.9

表 17-7 海水加标（浓度 1）测定精密度和准确度数据

化合物	实际样品测定值(μg/L)	添加浓度(μg/L)	测定值(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差(μg/L)	相对标准偏差(%)	加标回收率(%)
			1	2	3	4	5	6				
BBP	0.3L	2	1.52	1.55	1.92	1.87	1.78	1.85	1.7	0.17	9.8	87.4
DBP	7.7L	30	33.2	36.7	28.1	29.3	25.5	34.6	31.2	4.28	13.7	104
DEP	0.4L	2	1.88	2.13	1.62	1.53	1.77	1.84	1.8	0.21	11.8	89.8
DMP	0.9L	2	1.53	1.9	1.68	1.82	1.61	1.99	1.8	0.18	10.1	87.8
DNOP	1.0L	2	1.96	2.13	2.11	2.24	2.06	1.98	2.1	0.10	5.0	104
DEHP	5.4L	30	31.8	35.2	32.3	36.7	27.9	33.8	33.0	3.07	9.3	110

表 17-8 海水加标（浓度 2）测定精密度和准确度数据

化合物	实际样品测定值(μg/L)	添加浓度(μg/L)	测定值(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差(μg/L)	相对标准偏差(%)	加标回收率(%)
			1	2	3	4	5	6				
BBP	0.3L	50	51.1	45.7	49.2	48.6	45.5	43.9	47.3	2.72	5.8	94.7
DBP	7.7L	50	55.2	53.6	48.8	54.1	50.7	51.2	52.3	2.42	4.6	105
DEP	0.4L	50	46.2	48.8	43.9	47.1	42.1	44.4	45.4	2.42	5.3	90.8
DMP	0.9L	50	41.1	46.2	43.6	44.9	41.8	40.8	43.1	2.19	5.1	86.1
DNOP	1.0L	50	45.6	49.2	48.8	52.2	51.9	54.7	50.4	3.19	6.3	101
DEHP	5.4L	50	55.6	53.1	56.8	58.8	54.9	55.3	55.8	1.92	3.4	112

5.8 正己烷液液萃取法（地表水、地下水中 DBP 和 DEHP 的方法优化）

根据 5.6 乙腈液液萃取的实验结果可知，DBP 和 DEHP 的方法检出限分别为 7.7μg/L 和 5.4μg/L，不能满足《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）和《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）中的限值要求。由于乙腈与水互溶性较好，无法通过加大水样量增大富集倍数来提高方法检出限，因此课题组采用正己烷液液萃取法对地表水和地下水中 DBP 和 DEHP 的测定进行优化，采用 2ml 正己烷液液萃取 100ml 水样，通过增加富集倍数来提高方法灵敏度。

5.8.1 试样的制备

取混匀后的水样 100 ml 于 100ml 玻璃容量瓶中，加入邻苯二甲酸酯类内标溶液（DBP-D4 和

DEHP-D4)使其水样浓度为4.0 $\mu\text{g/L}$,然后加入5.0g NaCl,混匀。精密移取2.0ml正己烷溶液于玻璃容量瓶中,放入磁力转子。容量瓶置于电磁搅拌器中充分搅拌15min,静置15min后取上层清液过0.22 μm 滤膜后装入进样小瓶,待分析。在移取溶液过程中均应使用玻璃器皿。

5.8.2 滤膜的影响

根据5.6.4试验结论,编制组使用亲水性聚丙烯膜(GHP)、聚偏氟乙烯滤膜(PVDF)对正己烷配制的样品进行过滤,考察膜产生的空白干扰及其是否对样品产生吸附。两种滤膜均用正己烷清洗滤膜5次后,DBP和DEHP没有空白残留。

用正己烷配制浓度为100 $\mu\text{g/L}$ 的标准样品6份、其中3份直接进样,另外各3份用清洗过的GHP滤膜、PVDF滤膜过滤后进样,结果表明,两种滤膜对目标物没有吸附。

表18 邻苯二甲酸酯滤膜样品吸附试验(n=3)

目标物	测定浓度($\mu\text{g/L}$)		
	未经膜过滤样品	过GHP膜样品	过PVDF膜样品
DBP	100	111	105
DEHP	100	96.0	112

5.8.3 前处理空白情况

配制空白样品7份,按照5.7.1试样制备步骤进行全过程分析。结果显示空白样品经正己烷前处理后计算DBP浓度范围约为0.036-0.091 $\mu\text{g/L}$,DEHP浓度范围约为0.028-0.061 $\mu\text{g/L}$ 。

表19 正己烷液液萃取法空白干扰情况

目标物	测定浓度($\mu\text{g/L}$)							平均浓度($\mu\text{g/L}$)	相对偏差($\mu\text{g/L}$)	RSD(%)
	1	2	3	4	5	6	7			
DBP	0.053	0.047	0.074	0.054	0.079	0.091	0.036	0.062	0.020	32.0
DEHP	0.060	0.051	0.028	0.061	0.033	0.042	0.052	0.047	0.013	27.5

5.8.4 正己烷液液萃取绝对回收率情况

配制高、中、低三种浓度的空白水加标样各6份,按照5.7.1试样制备步骤进行全过程分析。内标法定量计算加标样的校准回收率,外标法定量计算加标样的绝对回收率。试验结果表明,采用正己烷液液萃取法,DMP的绝对回收率小于20%,即使采用内标法校正,由于其回收率太低,会导致校正结果误差较大的现象。BBP和DBP的绝对回收率均较高,其与校准回收率的数值基本接近。DEHP、DNOP和DEP的绝对回收率范围在50%~80%,高、中、低浓度的绝对回收率均稳定,通过内标校正后,准确度进一步提升。

综上所述,采用正己烷液液萃取法提取水中DBP和DEHP,不同浓度萃取绝对回收率稳定,内标法定量结果满足分析要求。但由于DMP的绝对回收率太低,该方法不建议分析DMP。因此,正己烷液液萃取法可作为乙腈液液萃取法的补充方法,其目的主要是解决DBP和DEHP低浓度样品的分析。

表 20 空白水样加标后正己烷液液萃取法校准回收率和绝对回收率情况表 (n=6)

加标情况		低浓度加标 (1.6µg/L)	中浓度加标 (3.2µg/L)	高浓度加标 (9.0µg/L)
BBP	校准回收率 (%)	109	105	97.4
	绝对回收率 (%)	92.5	89.1	86.1
DBP	校准回收率 (%)	95.4	91.2	90.8
	绝对回收率 (%)	88.8	81.3	85.2
DEHP	校准回收率 (%)	96.1	106	90.9
	绝对回收率 (%)	69.3	67.5	62.5
DEP	校准回收率 (%)	97.8	94.6	81.3
	绝对回收率 (%)	66.0	64.7	50.6
DMP	校准回收率 (%)	122	124	75.6
	绝对回收率 (%)	15.7	17.5	13.2
DNOP	校准回收率 (%)	127	104	86.3
	绝对回收率 (%)	73.1	79.7	63.5

注：由于线性范围较窄，DBP、DNOP 高浓度点采用单点校正方式计算浓度

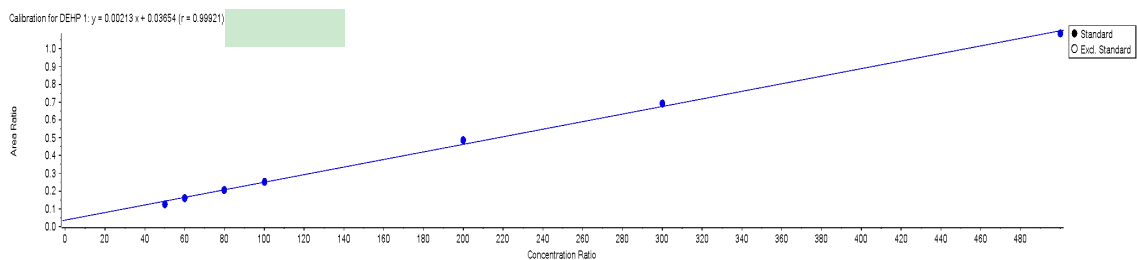
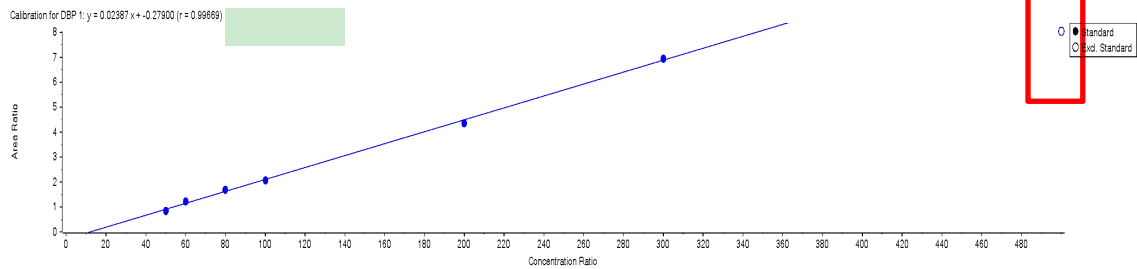
5.8.5 标准曲线

以正己烷为稀释溶剂，分别精密移取一定体积邻苯二甲酸酯类化合物储备液，配制标准曲线系列，使各目标物的浓度为 30.0µg/L、50.0µg/L、60.0µg/L、80.0µg/L、100µg/L、200µg/L、300µg/L、500µg/L，加入内标溶液（DBP-D4 和 DEHP-D4）使其浓度为 200µg/L。

表 21 标准曲线线性方程及相关系数

目标物	线性范围	线性方程	相关系数
DBP	30µg/L~300µg/L	$Y=0.0238X-0.325$	0.9983
DEHP	30µg/L~500µg/L	$Y=0.0024X+0.0221$	0.9990

多次实验过程发现，DBP 在 30µg/L~300µg/L 之间有较好的线性关系，浓度到达 500µg/L 时，响应值会有所下降，从而导致线性变差。因此，DBP 的线性范围确定为 30µg/L~300µg/L。



5.8.6 实验室内检出限

空白实验表明采用正己烷液液萃取法空白样品中有检出的 DBP 和 DEHP 测定值变化波动亦较大，无法按照 HJ168-2010 中空白样品有检出的情况来计算方法检出限。因此，编制组采用空白样品加入低浓度标样情况，获得稳定的低浓度样品，来计算方法检出限。

根据仪器灵敏度情况，配制 7 份水样经过液液萃取后进样分析，数据结果见表 22。检出限的确定方法及结果满足 HJ/T 168-2010 要求。

表 22 正己烷液液萃取方法检出限计算结果 (n=7)

化合物	进样体积 (μL)	添加浓度 (μg/L)	测定值(ng/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限(μg/L)
			1	2	3	4	5	6	7				
DBP	10	0.60	0.63	0.66	0.50	0.71	0.70	0.72	0.59	0.65	0.08	0.3	1.2
DEHP	10	0.60	0.53	0.50	0.81	0.69	0.60	0.64	0.62	0.62	0.09	0.3	1.2

5.8.7 方法的适用性

本课题组采集了无锡太湖流域地表水研究本方法的适用性。

水样经过正己烷液液萃取后进样分析，该地表水中 DBP 和 DEHP 的测定结果均小于方法检出限。

对两个浓度水平的地表水加标样品进行回收率测定，每个添加水平平行配制 6 份样，其相对标准偏差值及加标回收率分析结果见表 23-1~23-2。从表中看出，各添加浓度样品的平均加标回收率在 89.1%~107%之间，相对标准偏差在 7.9%~15.9% 之间，说明方法的适用性能达到要求。

表 23-1 地表水加标（低浓度）测定精密度和准确度数据

化合物	实际样品测定值(μg/L)	添加浓度 (μg/L)	测定值(μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差(μg/L)	相对标准偏差 (%)	加标回收率(%)
			1	2	3	4	5	6				
DBP	0.3L	1.6	1.84	1.79	1.49	1.32	1.28	1.76	1.58	0.25	15.9	98.8
DEHP	0.3L	1.6	1.97	1.76	1.54	1.84	1.46	1.66	1.70	0.19	11.0	107

表 23-2 地表水加标（高浓度）测定精密度和准确度数据

化合物	实际样品测定值(μg/L)	添加浓度 (μg/L)	测定值(μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差(μg/L)	相对标准偏差 (%)	加标回收率(%)
			1	2	3	4	5	6				
DBP	0.3L	3.2	2.87	2.88	3.17	2.81	2.94	2.43	2.85	0.24	8.4	89.1
DEHP	0.3L	3.2	2.82	2.57	2.91	2.74	2.87	3.25	2.86	0.23	7.9	89.3

5.9 直接进样法

5.9.1 进样溶剂的影响

实验发现，采用纯水配制邻苯二甲酸酯类化合物标样和采用有机溶剂配制标样时，在分析灵敏度上有较大差异。如图 16，采用乙腈配制的标样（10μg/L）DBP 的信噪比为 21.4，而采用纯水配制的标样（10μg/L）DBP 的信噪比仅为 4.3，可见水样直接进样灵敏度损失很大。这可能是与邻苯二甲酸酯类具

有一定疏水性有关。为了提高灵敏度，我们采用 0.5ml 水样（10 μ g/L）与 0.5ml 乙腈混匀的方式，DBP 的信噪比可提高至 8.5。

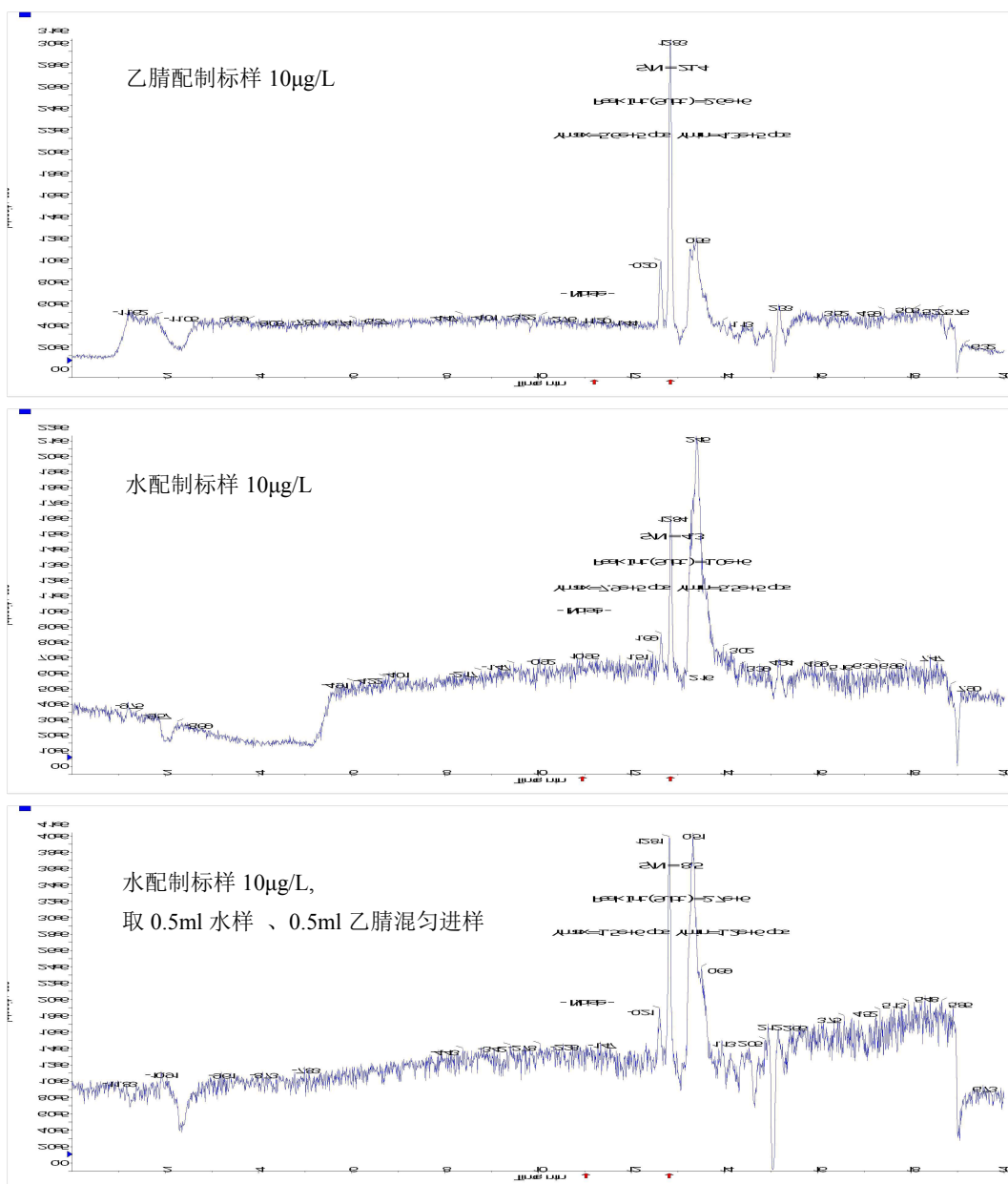


图 16 进样溶剂对直接进样法 DBP 响应的影响

5.9.2 实验室内检出限

本实验采用的色谱柱为苯基液相色谱柱（waters, Xbridge phenyl, 4.6 \times 150mm, 3 μ m），捕集柱为（waters, Xbridge phenyl, 4.6 \times 50mm, 3 μ m），进样体积为 25 μ L。配制 7 份水样，取 0.5ml 水样和 0.5ml 乙腈混匀后进样分析。数据结果见表 24。检出限的确定方法及结果满足 HJ/T 168-2010 要求。

表 24 直接进样法检出限计算结果 (n=7)

化合物	添加浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
		1	2	3	4	5	6	7				
BBP	2.0	1.98	2.27	1.95	2.10	2.39	2.07	2.18	2.13	0.16	0.5	2.0
DBP	10.0	10.0	13.2	13.5	10.7	12.4	11.6	10.6	11.7	1.37	4.3	17.2
DEP	2.0	2.03	1.92	2.17	2.17	2.28	2.19	2.26	2.15	0.13	0.4	1.6
DMP	2.0	1.92	1.65	1.41	1.78	1.48	1.82	1.91	1.71	0.20	0.7	2.8
DNOP	2.0	1.97	2.22	2.55	2.31	1.96	2.10	2.43	2.22	0.23	0.7	2.8
DEHP	10.0	12.1	11.7	11.8	10.5	9.82	10.5	9.37	10.8	1.05	3.3	13.2

如上表结果所示, 采用直接进样法时 DBP 的检出限为 $4.3\mu\text{g/L}$, 大于《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) 中 $3\mu\text{g/L}$ 的要求, 无法满足环境管理要求。同时, 直接进样法需要将水样过滤后进仪器分析, 对于颗粒态目标物无法进行检测。而邻苯二甲酸酯类化合物为疏水性化合物, 容易被水中悬浮颗粒物吸附, 对于无机矿物表面具有较强的吸附亲和性。如果采用直接进样法, 势必会损失颗粒态目标物的含量。鉴于以上两种原因, 编制组最终未采用直接进样法。

5.10 大体积样品液液萃取法

5.10.1 试样的制备

水样恢复至室温并摇匀后, 取 250ml 水样于 500ml 分液漏斗中。先加入 20ml 二氯甲烷: 丙酮(1+1)振荡萃取 5min, 静置分层 5min 后转移出有机相, 并经无水硫酸钠除水, 重复 1 次上述萃取步骤。再加入 20ml 正己烷继续振荡萃取, 同样萃取 2 次, 合并 4 次萃取液于浓缩管中。将上述萃取液浓缩至 0.5ml (注意保持液面微微波动), 转换溶剂为甲醇并定容到 1ml, 加入内标使用液 $10.0\mu\text{L}$, 混匀后经滤膜过滤, 置于 2ml 样品瓶中, 待测。

5.10.2 液液萃取溶剂的选择

分别比较了二氯甲烷、正己烷、二氯甲烷: 丙酮=1:1、正己烷: 丙酮=1:1、二氯甲烷: 丙酮: 正己烷=1:1:1 等不同性质萃取溶剂对邻苯二甲酸酯类化合物的萃取效率的影响, 结果表明采用二氯甲烷或正己烷萃取时, DEP 和 DMP 的回收率均低于 60%, 而二氯甲烷溶液中加入丙酮溶液改性后, DEP 和 DMP 的回收率得到了较大的提高, 但 DEHP 和 DNOP 的回收率下降较多。尝试采用二氯甲烷: 丙酮: 正己烷=1:1:1 进行萃取, DEP、DMP、DNOP 回收率均没有明显改善。6 种邻苯二甲酸酯类化合物的极性存在一定差异, 综合上述实验结果, 最终采用二氯甲烷: 丙酮=1:1 萃取 2 次, 再用正己烷萃取 2 次, 合并萃取液后进行分析测定, 结果表明最终各目标物回收率范围在 88.0%~117%之间, 均满足实验室分析要求。

表 25 6 种邻苯二甲酸酯类化合物不同溶剂萃取的回收率 (%) (n=6)

萃取溶剂	BBP	DBP	DEP	DMP	DEHP	DNOP
二氯甲烷 (CH ₂ Cl ₂ 萃取 3 次)	104.7	110	55.8	36.3	116.8	95.5
正己烷 (C ₆ H ₁₄ 萃取 3 次)	98.2	86.2	59.2	41.5	83	96.2
二氯甲烷: 丙酮 (CH ₂ Cl ₂ : CH ₃ COCH ₃) = 1:1 萃取 3 次	105.2	80.4	96.1	109.2	61.6	52.3
C ₆ H ₁₄ : CH ₃ COCH ₃ = 1:1 萃取 3 次	105.7	90.1	68.1	34.5	83.3	72.1
CH ₂ Cl ₂ : CH ₃ COCH ₃ : C ₆ H ₁₄ = 1:1:1 萃取 3 次	105.6	69.4	64.5	73.9	81.2	54.1
CH ₂ Cl ₂ : CH ₃ COCH ₃ = 1:1 萃取 2 次后, 再用 C ₆ H ₁₄ 萃取 2 次	117.3	104	88	95.3	90.9	89.8

注: DBP 和 DEHP 回收率为加标水样值减去同批次空白水样值后计算得出。

5.10.3 液液萃取空白实验 (前处理部分)

实验过程中, 试剂、杂质、仪器、环境、操作不规范等都可能引入邻苯二甲酸酯类空白干扰。本实验重点考察了经过液液萃取前处理过程后, 邻苯二甲酸酯类空白干扰的浓度水平。

取 250ml Millipore 纯水, 按照最终优化的萃取溶剂进行萃取, 萃取液经氮吹后转换溶剂为甲醇并定容至 1.0ml, 加内标 10μL 后涡旋, 然后过滤膜装瓶用液质联用检测器进行检测。每天做空白试验样品 6 份, 连续做 3 天, 考察不同批次空白干扰水平。结果表明, DBP 和 DEHP 存在空白干扰问题, 3 天空白数据见表 26, 其中空白水样经前处理后 DBP 浓度水平为 0.50μg/L-0.93μg/L, DEHP 浓度水平为 0.26μg/L-0.51μg/L。

表 26 液液萃取法空白干扰的浓度范围

目标物	空白浓度 (μg/L)			萃取液浓缩至 1.0ml 后浓度 (μg/L)		
	Day1	Day2	Day3	Day1	Day2	Day3
DBP	0.72	0.93	0.50	180	232	125
DEHP	0.51	0.26	0.31	128	65.0	77.5

考虑到 Millipore 纯水机制水过程中不可避免接触到塑料管路, 我们又购买了 Honeywell LC-MS 级纯水和 Thermofisher LC-MS 级纯水, 考察这两种纯水的空白干扰情况。实验结果见表 27。结果可见, 这两种 LC-MS 级纯水经过液液萃取后所测空白干扰水平平均比 Millipore 纯水略好。

表 27 LC-MS/MS 级纯水测定空白干扰水平

目标物	纯水来源	测定浓度 (μg/L)						平均值 (μg/L)	相对偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)	萃取液浓缩至 1.0ml 后浓度 (μg/L)
		1	2	3	4	5	6				
DBP	Honeywell	0.73	0.45	0.52	0.62	0.42	0.52	0.54	0.11	20.8	135
	Thermofisher	0.57	0.72	0.53	0.45	0.66	0.47	0.57	0.11	18.7	143
DEHP	Honeywell	0.44	0.23	0.21	0.33	0.30	0.23	0.29	0.09	30.2	72.5
	Thermofisher	0.39	0.31	0.32	0.36	0.29	0.34	0.33	0.04	10.6	82.5

由上表可知，经过液液萃取后，DBP 和 DEHP 的空白样品值浓度均达到了 100μg/L 左右，这个浓度水平对于液质测定而言，已经是较高的测定浓度水平，因此如果测定实际样品，DBP 和 DEHP 的空白干扰将会严重干扰实际样品的定量。考虑到液液萃取法过程复杂，引入干扰途径较多，且最终干扰浓度较大，因此编制组最终未采纳液液萃取法。

5.11 结果计算与表示

5.11.1 定性分析

目标化合物定性确证方法参考欧盟指令 2002/657/EC。每种被测组分选择 1 个母离子和 2 个子离子进行监测。在相同的实验条件下，试样中待测组分的保留时间与标准样品中目标组分的保留时间比较，相对标准偏差的绝对值应小于 2.5%；且待测样品谱图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谱图中对应的定性离子相对丰度（ K_{std} ）进行比较，偏差不超过表 28 规定的范围，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 28 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

单位：%

标准样品中某组分的定性离子的相对离子丰度 (K_{std})	$K_{std} > 50$	$20 < K_{std} \leq 50$	$10 < K_{std} \leq 20$	$K_{std} \leq 10$
样品中某组分的定性离子的相对离子丰度 (K_{Sam}) 允许的最大偏差	±20	±25	±30	±50

5.11.2 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，用标准曲线法定量。

根据样品中邻苯二甲酸酯类化合物的峰面积及对应的内标物峰面积和内标物浓度，按公式（1）计算样品中邻苯二甲酸酯类化合物的质量浓度：

$$\rho_i = \frac{\rho_{li} \times V_1}{V} \quad (1)$$

式中： ρ_i ——样品中目标物 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_{li} ——从标准曲线上查得的试样中目标物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_1 ——试样的体积， ml ；

V ——水样体积， ml 。

5.12 质量控制与保证

5.12.1 空白分析

每次分析至少做一个实验室空白和全程序空白，空白中检出每个目标化合物的浓度不得超过方法的检出限。

5.12.2 初始校准

经 6 家实验室验证，本标准 2 种方法测定水中邻苯二甲酸酯类化合物时，在一定浓度线性范围内，目标物标准曲线的相关系数均 ≥ 0.995 。

表 29 参与验证实验室标准曲线相关系数范围

使用方法	目标物	6 家实验室标曲相关系数
乙腈液液萃取法	DMP	0.9983~0.9995
	DEP	0.9979~0.9996
	BBP	0.9991~0.9998
	DBP	0.9951~0.9990
	DEHP	0.9965~0.9993
	DNOP	0.9981~0.9993
正己烷液液萃取法	DMP	0.9988~0.9996
	DEP	0.9982~0.9994
	BBP	0.9989~0.9996
	DBP	0.9982~0.9993
	DEHP	0.9971~0.9992
	DNOP	0.9985~0.9996

5.12.3 连续校准

每 24 h 分析一次标准系列中间浓度点，进行校准确认。目标组分测定结果与标准值间的相对误差在 $\pm 20\%$ ，否则应查找原因或重新绘制校准曲线。

5.12.4 平行样的测定

每 20 个样品或每批次（ ≤ 20 个/批）应至少测定一个平行双样。根据 6 家实验室精密度测试结果，选择每家实验室每份实际样品加标平行样测定值的最大值和最小值计算相对偏差，统计结果见表 30-表 31。结果表明，平行双样测定结果的相对偏差范围在 0.8%~25%，最终方法确定平行双样相对偏差质控

要求应为≤30%。

表 30 参与验证实验室平行双样相对偏差值（乙腈液液萃取法）

目标物	实验室序号	平行样相对偏差 (%)							
		地表水		海水		生活污水		废水	
		低浓度加标	高浓度加标	低浓度加标	高浓度加标	低浓度加标	高浓度加标	低浓度加标	高浓度加标
DMP	1	15.3	8.8	9.2	5.5	8.7	7.2	9.9	7.3
	2	12.4	2.8	16.4	8.8	15.4	7.0	7.2	6.4
	3	6.7	3.7	7.7	6.9	4.9	6.5	8.0	4.1
	4	5.8	7.3	7.6	9.9	5.0	8.4	6.4	7.2
	5	18.3	5.2	10.6	9.9	9.8	1.0	3.1	7.5
	6	16.4	6.2	9.1	13.6	7.0	10.2	18.7	9.0
DEP	1	12.4	10.7	9.2	8.4	10.2	4.3	10.1	7.8
	2	13.6	3.0	25.0	15.4	10.6	16.0	8.8	10.7
	3	17.5	7.2	9.8	16.0	13.5	8.6	13.9	9.0
	4	16.7	4.3	14.2	5.0	4.5	5.0	6.2	6.7
	5	18.4	8.3	12.2	16.3	7.8	0.8	3.8	1.8
	6	16.2	8.1	5.1	10.4	7.1	8.4	11.2	14.5
BBP	1	10.0	11.2	6.4	8.3	12.5	6.9	5.0	8.0
	2	7.5	1.1	17.4	20.4	4.0	9.6	4.2	16.2
	3	13.4	20.1	15.6	13.6	11.6	8.3	15.6	9.0
	4	5.9	8.2	3.3	10.9	10.9	7.6	7.7	5.9
	5	10.8	12.6	9.9	6.7	5.5	2.9	5.6	4.3
	6	2.4	8.4	12.1	6.3	4.8	7.5	4.7	3.2
DBP	1	16.0	7.7	16.0	11.7	11.5	5.1	7.1	10.2
	2	13.8	10.2	8.5	7.1	15.4	10.9	20.5	8.9
	3	16.2	14.7	14.5	11.0	10.2	10.6	11.7	15.4
	4	9.5	5.0	11.3	11.0	5.5	2.0	12.7	7.8
	5	3.6	7.7	17.5	13.7	10.3	8.4	11.8	2.1
	6	16.6	7.1	13.9	12.4	22.1	6.0	13.6	14.2
DEHP	1	7.9	7.4	7.9	12.8	12.0	4.2	7.4	4.3
	2	10.7	3.8	9.0	8.6	18.4	14.0	18.5	19.1
	3	13.6	20.5	14.1	16.2	15.2	16.2	14.1	14.4
	4	9.3	6.3	13.0	11.8	11.5	3.6	11.8	2.7
	5	8.2	11.1	19.7	11.4	17.3	9.7	10.3	4.2
	6	19.9	3.0	19.8	15.4	12.0	18.4	6.6	10.8
DNOP	1	17.7	7.0	8.2	6.9	9.4	5.2	7.4	4.4
	2	8.7	7.0	12.5	21.9	2.9	18.1	3.7	10.9
	3	17.7	16.7	10.8	12.2	14.6	14.2	11.0	7.7
	4	6.7	7.2	10.0	7.2	5.4	7.2	5.3	7.9
	5	10.0	9.2	7.2	1.8	9.5	5.8	4.8	3.0
	6	9.9	6.0	6.5	8.9	17.4	18.3	7.7	7.5

表 31 参与验证实验室平行双样相对偏差值（正己烷液液萃取法）

目标物	实验室序号	平行样相对偏差（%）			
		地表水		地下水	
		低浓度加标	高浓度加标	低浓度加标	高浓度加标
DBP	1	12.6	9.2	8.7	10.9
	2	18.0	11.9	9.3	7.3
	3	13.4	16.8	7.2	5.6
	4	5.9	3.7	6.3	4.8
	5	18.5	6.8	21.5	6.4
	6	18.9	14.3	16.9	11.1
DEHP	1	10.4	9.5	19.9	10.5
	2	11.8	8.6	14.7	3.7
	3	8.4	10.5	10.8	12.9
	4	3.7	9.2	7.0	11.8
	5	18.3	14.2	14.5	9.3
	6	11.7	18.0	18.3	11.0

5.12.5 基体加标

6 家实验室验证结果表明，对不同浓度不同基质水样进行加标测定，乙腈液液萃取法各实验室加标回收率范围为 73.9%~125%。正己烷液液萃取法两个目标化合物的加标回收率范围为 75.5%~ 130%。最终方法确定基体加标回收率质控要求应为 70%~140%之间。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T168)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函[2009]10 号)的要求，组织六家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度、标准物质准确度以及实际样品加标回收率等。

本标准编制组选取了有资质方法验证单位齐齐哈尔市环境监测中心、佳木斯市环境保护监测站、浙江省环境监测中心、杭州市环境监测站、江苏省食品药品监督检验研究院、黑龙江东方学院进行了方法验证，分别要求六家实验室按如下要求实验。

本标准编制组向六家验证单位提供了统一的邻苯二甲酸酯类化合物及内标物标准储备液。由于环境中邻苯二甲酸酯的干扰来源较复杂，如果编制组提供统一实际样品，很难确保水样在长时间远距离运输过程中不会引入空白干扰，因实际样品的异地运输和保存存在较大难度，加标回收率中所需地表水、地下水和废水及海水样品均由各验证单位自行准备。

6.1.1 乙腈液液萃取法

(1) 方法检出限测定：配制低浓度空白水加标样（参考浓度见表 32）进行全过程分析测定，将上述 7 次测定结果计算其标准偏差 S，此时检出限 $MDL = S \times 3.143$ 。各实验室可按照本实验室实际情况，

按照 HJ 168 相关要求，调整检出限加标浓度。

方法的测定下限：参照 HJ168，以 4 倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

表 32 乙腈液液萃取法检出限测定空白水加标浓度

目标物	添加浓度(μg/L)
BBP	2.0
DBP	25
DEP	2.0
DMP	2.0
DNOP	2.0
DEHP	25

(2) 方法精密度和准确度测定：

平行配制低、中、高浓度空白水加标样（参考浓度见表 33-1）各 6 份进行全过程分析测定，将 6 次测定结果，分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率等。

表 33-1 乙腈液液萃取法中空白水样加标测定

目标物	低浓度(μg/L)	中浓度(μg/L)	高浓度(μg/L)
BBP	4.0	40	120
DBP	40	80	120
DEP	4.0	40	120
DMP	4.0	40	120
DNOP	4.0	40	120
DEHP	40	80	120

选取 1 个地表水样品、1 个生活污水样品、1 个废水样品和 1 个海水样品，每一个样品经全过程分析平行测定 6 次取其平均值作为样品原始浓度；再将实际样品中加入一定量邻苯二甲酸酯类化合物标准使用液，配制两个浓度水平（见表 33-2~表 33-3）加标样品，平行配制 6 份，经全过程分析测定，后将 6 次测定结果，分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率等。

表 33-2 乙腈液液萃取法中地表水和海水加标测定

目标物	浓度 1(μg/L)	浓度 2(μg/L)
BBP	5.0	50
DBP	-	50
DEP	5.0	50
DMP	5.0	50
DNOP	5.0	50
DEHP	-	50

33-3 乙腈液液萃取法中生活污水和工业废水加标测定

目标物	浓度 1(μg/L)	浓度 2(μg/L)
BBP	5.0	80
DBP	-	80
DEP	5.0	80
DMP	5.0	80
DNOP	5.0	80
DEHP	-	80

(3) 按 168 要求提供实验人员(两人以上)、试剂、仪器及实验室信息和方法验证数据报告。

6.1.2 正己烷液液萃取法(地表水和地下水中 DBP 和 DEHP)

(1) 方法检出限测定: 配制低浓度空白水加标样(参考浓度见表 34)进行全过程分析测定, 将上述 7 次测定结果计算其标准偏差 S, 此时检出限 $MDL=S \times 3.143$ 。各实验室可按照本实验室实际情况, 按照 HJ 168 相关要求, 调整检出限加标浓度。

方法的测定下限: 参照 HJ168, 以 4 倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

表 34 正己烷液液萃取法检出限测定空白水加标浓度

目标物	添加浓度(μg/L)
DBP	0.6
DEHP	0.6

(2) 方法精密度和准确度测定:

平行配制低、中、高浓度空白水加标样(参考浓度见表 35-1)各 6 份进行全过程分析测定, 将 6 次测定结果, 分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率等。

表 35-1 正己烷液液萃取法中空白水样加标测定

目标物	低浓度(μg/L)	中浓度(μg/L)	高浓度(μg/L)
DBP	1.6	3.2	4.8
DEHP	1.6	4.8	8.0

选取 1 个地表水和 1 个地下水样品, 经全过程分析平行测定 6 次取其平均值作为样品原始浓度; 再将实际样品中加入一定量邻苯二甲酸酯类化合物标准使用液, 配制为两个浓度水平(表 35-2)加标样品, 平行配制 6 份, 经全过程分析测定, 后将 6 次测定结果, 分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率等。

表 35-2 正己烷液液萃取法中地表水和地下水加标测定

目标物	浓度 1(μg/L)	浓度 2(μg/L)
DBP	1.6	4
DEHP	1.6	8

(3) 按 168 要求提供实验人员(两人以上)、试剂、仪器及实验室信息和方法验证数据报告。

6.2 方法验证过程

通过筛选确定有资质方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，确保参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

6.3 方法验证数据的取舍

(1) 检出限：由于不同品牌、不同型号液相色谱/串联质谱仪灵敏度可能会有差异，本标准在进行方法验证时，尽可能选择了覆盖市场的不同品牌液质联用仪，包括 WATERS、AGILTEN、THERMO，获得的数据能够全面反映各种品牌型号仪器的检出限水平。

(2) 以本方法确定的 4 倍检出限为目标物的测定下限。

(3) 本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

(4) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

7 与开题报告差异说明

无

8 标准征求意见情况

9 标准技术审查情况

10 参考文献

[1] 王瑞元，金青哲，安骏. 塑化剂与粮油制品的安全[J]. 粮食与食品工业，2013, 20(1): 1-4.

[2] 陈荣圻. 高度关注物质及其毒性，用途与影响(一)[J]. 上海染料，2010, 38(5): 17-22.

[3] Heudorf U, Sundermann V M. Phthalates: toxicology and exposure[J]. Int J Environ Health, 2007, 210(5): 623-634.

[4] 王小逸，林光桃，容慧明等. 北京地区家庭中邻苯二甲酸酯类环境污染物的调查[J]. 环境与健康杂志，2007, 24(10): 820-821.

[5] Hurst C H, Waxman D J. Activation of PPAR alpha and PPAR gamma by environmental phthalate monoesters[J]. Toxicol Sci, 2003, 74: 29-308.

[6] Hotchkiss A K, Parks S L G, Ostby J S, et al. A mixture of the “antiandrogens” linuron and butyl benzylphthalate alters sexual differentiation of the male rat in accumulative fashion[J]. Biol Reprod, 2004, 71: 1852-161.

- [7] Matsumoto M, Koizumi M H, Ema M. Protentional adverse effects of phthalic acid esters on human health: a review of recent studies on reproduction[J]. Regul Toxicol Pharm, 2008, 50(1): 37-49.
- [8] Dees J H, Gazouli M, Papadopoulos V. Effect of monoethylhexyl phthalate on MA-10 leydig tunlor cells[J]. Reproductive Toxicology, 2001,15(2): 171-18.
- [9] 肖乃玉, 陆杏春, 郭清兵等. 塑料食品包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移研究进展[J].bao 包装工程, 2010, 31(11): 123-127.
- [10] 李俊, 郭晓关, 杜楠. 白酒中邻苯二甲酸酯类物质三重四级杆气相色谱质谱法测定[J].
- [11] Ru-Song Zha, Yan-Long Liu, Jia-Bin Zhou, et al. Bamboo charcoal as a novel solid-phase microextraction coating material for enrichment and determination of eleven phthalate esters in environmental water samples[J]. Anal Bioanal Chem, 2013, 405: 4993–4996.
- [12] Tian-yu Hu, Yang Liu, Hua-jun Hu, et al. Simultaneous Determination of Five Phthalic Acid Esters (PAEs) in Soil and Air[J]. 2014.
- [13] 黄珂, 赵东豪, 黎智广等. 高效液相色谱—串联质谱法测定水中邻苯二甲酸酯[J]. 海洋环境科学, 2011, 30(4): 590-593.
- [14] 王芹, 叶曦雯, 牛增元等. 高效液相色谱—质谱法测定压敏胶及其制品中 9 种邻苯二甲酸酯[J]. 分析测试学报, 2011, 30(7): 720-726.
- [15] 李拥军, 熊文明, 陈坚文等. 固相萃取/高效液相色谱—串联质谱法测定罗非鱼中 9 种邻苯二甲酸酯[J]. 分析测试学报, 2012, 31(3): 278-283.
- [16] 刘杰, 郁宏燕, 鲍立杰等. 液相色谱-串联质谱法测定饮料中 16 种邻苯二甲酸酯[J]. 食品科学, 2012, 33(18): 211-215.
- [17] 杨荣静, 卫碧文, 高欢等. 高效液相色谱-串联质谱法检测食品接触材料中的 17 种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 环境化学, 2012, 31(6): 925-929.
- [18] Qilong Xie, Shuhui Liu, Yingying Fan, et al. Determination of phthalate esters in edible oils by use of QuEChERS coupled with ionic-liquid-based dispersive liquid–liquid microextraction before high-performance liquid chromatography[J]. Anal Bioanal Chem, 2014, 406: 4563–4569.
- [19] 李平. 重庆主城区水域邻苯二甲酸酯类有机污染物污染水平及生态风险评价[D]. 重庆大学硕士学位论文. 2009.5.
- [20] 陈丽璇. 珠江流域水环境中邻苯二甲酸酯类有机污染物的研究[D]. 中山大学硕士学位论文. 2005. 6.
- [21] 隋苗苗. 邻苯二甲酸酯类物质在北运河及潮白河中污染水平的研究[D]. 大连理工大学硕士学位论文论

文. 2008. 6.

[22] 高庚申. 环境介质中邻苯二甲酸酯类环境激素的调查与评价[D]. 贵州师范大学硕士学位论文. 2008. 4.

[23] 安胜姬, 郑松志, 毛世忠等. 北京昆明湖水中有机污染物的分析及去除[J]. 环境化学, 2000, 19(3): 284-288.

[24] 李桂祥, 黄跃武. 漓江桂林段酞酸酯类污染调查[J]. 环境监测管理与技术, 1995, 7(5):20-21.

[25] 林兴桃. 北京地区水中邻苯二甲酸酯类环境激素的研究[D]. 北京工业大学硕士学位论文. 2003.5.

[26] 张付海, 张敏, 朱余等. 合肥市饮用水和水源水中邻苯二甲酸酯的污染现状调查[J]. 环境监测管理与技术, 2008,20(2):22-24.

[27] 王春, 李晓东, 史玉坤, 等. 南通市地表水中邻苯二甲酸酯类污染状况研究[J]. 南通大学学报(医学版), 2007,27(3): 167-170.

[28] 李玲, 田晓梅, 张霞等. 宁夏地区饮用水中 4 种邻苯二甲酸酯类污染现状研究[J]. 环境与健康杂志, 2010,27(11):984-986.

[29] 田艳. 气相色谱-质谱法测定乌鲁木齐市生活饮用水中痕量邻苯二甲酸酯类物质的研究[D]. 新疆医科大学, 2012.4.

[30] 汤斌, 李科林, 肖剑波. 湘江水中邻苯二甲酸酯类环境激素的研究[J]. 精细化工中间体, 2010,40(2):67-72.

附

方法验证报告

方法名称：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

项目承担单位：江苏省环境监测中心

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

项目负责人及职称：张蓓蓓（高级工程师）

通讯地址及电话：江苏省南京市中和路 100 号 电话：025- 69586363

报告编写人及职称：张蓓蓓（高级工程师）

报告日期：2019 年 11 月 28 日

目 录

1 原始测试数据.....	53
1.1 实验室基本情况.....	53
1.2 方法检出限、测定下限测试数据.....	54
1.2.1 乙腈液液萃取法的方法检出限、测定下限测试原始数据.....	54
1.2.2 正己烷液液萃取法的方法检出限、测定下限测试原始数据.....	56
1.3 方法精密度测试数据.....	56
1.3.1 乙腈液液萃取法的方法精密度测试数据.....	56
1.3.2 正己烷液液萃取的方法精密度测试数据.....	68
1.4 方法准确度测试数据.....	71
1.4.1 乙腈液液萃取方法准确度测试数据.....	71
1.4.2 正己烷液液萃取方法准确度测试数据.....	83
2 方法验证数据汇总.....	86
2.1 乙腈液液萃取法.....	86
2.1.1 方法检出限、测定下限数据汇总.....	86
2.1.2 方法精密度数据汇总.....	86
2.1.3 方法准确度数据汇总.....	89
2.2 正己烷液液萃取法.....	91
2.2.1 方法检出限数据汇总.....	91
2.2.2 方法精密度数据汇总.....	91
2.2.3 方法准确度数据汇总.....	92
3 方法验证结论.....	92

1 原始测试数据

本方法的 6 家验证实验室依次为：1、杭州市环境监测站 2、黑龙江东方学院 3、浙江省环境监测中心 4、江苏省食品药品监督检验研究院 5、佳木斯市环境保护监测站 6、齐齐哈尔市环境监测中心。对《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》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

1.1 实验室基本情况

表1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
陈峰	男	36	高级工程师	环境科学	11	杭州市环境监测中心站
王奕奕	女	37	高级工程师	环境工程	12	杭州市环境监测中心站
何平	女	38	高级工程师	环境工程	11	杭州市环境监测中心站
姚常浩	男	36	副教授	环境科学	8	黑龙江东方学院
张颖智	女	33	副教授	药物分析学	4	黑龙江东方学院
何士冲	男	34	工程师	环境科学	2	浙江省环境监测中心
赵雨峰	男	37	高级工程师	应用化学	15	佳木斯市环境保护监测站
刘婧祎	女	35	工程师	环境科学	13	佳木斯市环境保护监测站
徐春祥	男	49	研究员级高工	化学工程	24	江苏省食品药品监督检验研究院
林慧	女	35	高级工程师	药物分析	10	江苏省食品药品监督检验研究院
赵永哲	男	48	高级工程师	工业分析	25	齐齐哈尔市环境监测中心站
程卉	女	48	研究员级高工	工业分析	25	齐齐哈尔市环境监测中心站

表1-2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	验证单位
液质联用系统	Agilent 1290-6470	SG1839G104	良好	杭州市环境监测中心站
液相色谱-三重串联四极杆质谱	Agilent-6495	ALN6628	良好	黑龙江东方学院
高效液相色谱-三重四极杆质谱	AB 6500	-	合格	浙江省环境监测中心
液相色谱串联质谱	AB-API 5500Q	WAA688	合格	佳木斯市环境保护监测站
液质联用仪	Thermo TSQ QUANTIS	TSQ-Q-10382	合格	江苏省食品药品监督检验研究院
液相色谱质谱仪	Waters TQ Detector	QBB 1416	合格	齐齐哈尔市环境监测中心站
MilliPoreII 超纯水仪			合格	齐齐哈尔市环境监测中心站

表1-3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注	验证单位
甲醇	Merck/质谱级	-	-	杭州市环境监测中心站
纯水	Merck/质谱级	-	-	杭州市环境监测中心站
正己烷	Sigma/色谱级	-	-	杭州市环境监测中心站
丙酮	Sigma/色谱级	-	-	杭州市环境监测中心站
甲酸	CNW/质谱级	-	-	杭州市环境监测中心站
乙腈	CNW 4L/HPLC	-	-	黑龙江东方学院
甲醇	CNW 4L/HPLC	-	-	黑龙江东方学院
正己烷	CNW 4L/HPLC	-	-	黑龙江东方学院
乙腈	FISHER/质谱级	-	-	浙江省环境监测中心
甲醇	FISHER/质谱级	-	-	浙江省环境监测中心
甲酸	FISHER/质谱级	-	-	浙江省环境监测中心
正己烷	天地/农残级	-	-	浙江省环境监测中心
二氯甲烷	天地/农残级	-	-	浙江省环境监测中心
丙酮	天地/农残级	-	-	浙江省环境监测中心
乙腈	CNW4L/HPLC	-	-	佳木斯市环境保护监测站
甲醇	CNW4L/HPLC	-	-	佳木斯市环境保护监测站
正己烷	CNW4L/HPLC	-	-	佳木斯市环境保护监测站
乙腈	MERCK4L/色谱纯	-	-	江苏省食品药品监督检验研究院
甲醇	MERCK4L/色谱纯	-	-	江苏省食品药品监督检验研究院
正己烷	MERCK4L/色谱纯	-	-	江苏省食品药品监督检验研究院
乙腈	Dikma 试剂 4L/HPLC 级	-	-	齐齐哈尔市环境监测中心站
正己烷	Dikma 试剂 4L/HPLC 级	-	-	齐齐哈尔市环境监测中心站

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

1.2.1 乙腈液液萃取法的方法检出限、测定下限测试原始数据

表 1-4 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定水中邻苯二甲酸酯类目标化合物检出限的原始测试数据。

表 1-4 方法检出限测试原始数据表（乙腈液液萃取法）

目标物	实验室序号	平行样/($\mu\text{g/L}$)							平均值/($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 S/($\mu\text{g/L}$)	检出限/($\mu\text{g/L}$)	测定下限/($\mu\text{g/L}$)
		1	2	3	4	5	6	7				
DMP	1	2.23	2.32	2.32	2.45	2.53	2.36	2.53	2.39	0.11	0.4	1.6
	2	2.64	2.22	2.43	1.95	2.64	2.18	2.63	2.38	0.27	0.9	3.6
	3	2.27	2.16	2.20	2.14	2.35	2.40	2.33	2.26	0.10	0.4	1.6
	4	2.64	2.22	2.43	1.95	2.64	2.18	2.63	2.38	0.27	0.9	3.6
	5	2.51	2.47	2.54	2.26	2.01	2.62	1.93	2.33	0.27	0.9	3.6
	6	2.42	2.33	1.83	1.92	2.08	2.50	2.00	2.15	0.26	0.8	3.2
DEP	1	2.14	2.24	2.08	2.33	2.32	2.31	2.09	2.22	0.11	1	4.0
	2	2.19	2.34	2.06	1.87	2.28	2.14	2.25	2.16	0.16	0.5	2.0
	3	2.22	2.2	2.24	2.14	2.21	2.22	2.04	2.18	0.07	0.3	1.2
	4	2.19	2.34	2.06	1.87	2.28	2.14	2.25	2.16	0.16	0.5	2.0
	5	2.50	2.39	2.03	2.44	2.19	2.46	2.13	2.31	0.19	0.6	2.4
	6	2.53	2.20	1.87	1.98	2.42	1.87	1.87	2.11	0.28	0.9	3.6
BBP	1	2.02	1.98	1.89	2.02	1.98	1.88	1.87	1.95	0.07	0.2	0.8
	2	2.36	2.71	2.54	2.35	2.11	2.27	2.84	2.45	0.26	0.8	3.2
	3	2.38	2.2	2.09	2.28	2.18	2.09	1.99	2.17	0.13	0.5	2.0
	4	2.36	2.71	2.54	2.35	2.11	2.27	2.84	2.45	0.26	0.8	3.2
	5	2.20	2.66	2.35	2.02	2.50	2.26	2.25	2.32	0.21	0.7	2.8
	6	2.09	2.53	2.20	2.31	2.53	2.31	2.42	2.34	0.16	0.5	2.0
DBP	1	25.7	28.8	26.5	29.8	24.6	21.3	22.6	25.6	3.09	6	24
	2	24.3	30.6	25.2	26.1	23.9	25.5	23.5	25.6	2.39	8	32
	3	16.9	15.9	18.8	18.1	20.8	17.9	22.4	18.7	2.25	8	32
	4	24.3	30.6	25.2	26.1	23.9	25.5	23.5	25.6	2.39	8	32
	5	26.5	26.3	27.4	24.7	22.5	23.4	24.2	25.0	1.81	6	24
	6	26.5	28.5	24.5	28.0	26.5	28.5	20.5	26.14	2.87	9	36
DEHP	1	22.8	25.4	29.9	25.9	28.8	26.4	29.4	26.9	2.55	4	16
	2	27.2	24.5	24.3	26.9	21.8	23.9	22.7	24.5	2.00	7	28
	3	22.0	25.1	26.1	27.2	26.3	25.2	27.5	25.6	1.84	6	24
	4	27.2	24.5	24.3	26.9	21.8	23.9	22.7	24.5	2.00	7	28
	5	26.7	24.8	24.5	20.5	23.8	25.5	23.2	24.1	1.95	7	28
	6	27.0	23.5	29.5	26.9	27.5	26.2	24.5	26.4	1.98	7	28
DNOP	1	2.05	1.89	1.86	1.96	2.11	1.79	1.96	1.95	0.11	0.7	2.8
	2	2.45	2.36	2.55	2.87	2.43	2.67	2.84	2.60	0.20	0.6	2.4
	3	2.63	2.32	2.5	2.42	2.18	2.69	2.06	2.40	0.23	0.8	3.2
	4	2.45	2.36	2.55	2.87	2.43	2.67	2.84	2.60	0.20	0.6	2.4
	5	2.64	2.18	1.95	2.19	2.68	2.42	2.57	2.38	0.28	0.9	3.6
	6	2.35	2.05	2.25	2.20	2.25	1.8	2.05	2.14	0.18	0.6	2.4

1.2.2 正己烷液液萃取法的方法检出限、测定下限测试原始数据

表 1-5 为 6 家实验室采用正己烷液液萃取法测定水中邻苯二甲酸酯类目标化合物检出限的原始测试数据。

表 1-5 方法检出限测试原始数据表（正己烷液液萃取法）

目标物	平行样/($\mu\text{g/L}$)							平均值 /($\mu\text{g/L}$)	标准偏 差 /($\mu\text{g/L}$)	检出限 /($\mu\text{g/L}$)	测定下 限 /($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6	7				
DBP	0.62	0.63	0.72	0.61	0.74	0.62	0.75	0.70	0.06	0.2	0.8
	0.75	0.67	0.65	0.71	0.73	0.70	0.62	0.69	0.05	0.2	0.8
	0.76	0.62	0.77	0.7	0.67	0.76	0.72	0.72	0.05	0.2	0.8
	0.75	0.67	0.65	0.71	0.73	0.7	0.62	0.69	0.05	0.2	0.8
	0.71	0.83	0.90	0.74	0.67	0.77	0.62	0.75	0.1	0.3	1.2
	1.65	1.44	1.77	1.62	1.67	1.57	1.51	1.60	0.11	0.4	1.6
DEHP	0.55	0.55	0.67	0.59	0.69	0.52	0.52	0.58	0.07	0.2	0.8
	0.64	0.61	0.59	0.68	0.65	0.71	0.72	0.66	0.05	0.2	0.8
	0.65	0.63	0.67	0.59	0.76	0.83	0.59	0.67	0.09	0.3	1.2
	0.64	0.61	0.59	0.68	0.65	0.71	0.72	0.66	0.05	0.2	0.8
	0.73	0.67	0.68	0.86	0.74	0.74	0.81	0.75	0.07	0.3	1.2
	1.53	1.66	1.59	1.67	1.53	1.74	1.47	1.60	0.1	0.3	1.2

1.3 方法精密度测试数据

1.3.1 乙腈液液萃取法的方法精密度测试数据

表 1-6 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定空白水样加标低浓度目标物的精密度原始测试数据。

表 1-6 空白水样加标低浓度目标物的精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样/($\mu\text{g/L}$)						平均值 /($\mu\text{g/L}$)	标准偏 差 /($\mu\text{g/L}$)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6			
DMP	1	4.11	4.45	3.88	3.97	3.62	4.39	4.07	0.32	7.7
	2	4.39	3.79	4.07	4.12	4.21	4.55	4.19	0.26	6.3
	3	4.83	4.24	5.09	4.03	4.37	5.08	4.61	0.45	9.9
	4	4.05	3.88	3.59	3.17	3.28	3.64	3.60	0.34	9.4
	5	4.89	4.55	4.48	4.11	3.82	4.82	4.45	0.41	9.3
	6	3.88	3.43	3.07	3.98	4.12	3.55	3.67	0.39	10.7
DEP	1	3.42	3.89	3.37	3.32	3.91	3.07	3.50	0.33	9.6
	2	3.92	3.44	4.05	4.09	3.62	3.78	3.82	0.25	6.6
	3	4.54	4.85	4.55	4.89	4.21	4.95	4.67	0.28	6.1
	4	4.10	3.08	3.17	3.33	3.04	3.62	3.39	0.41	12.0
	5	3.27	3.59	3.08	2.73	2.87	3.26	3.13	0.31	9.9
	6	4.14	4.75	3.29	4.62	4.46	4.28	4.26	0.52	12.3
BBP	1	3.88	3.49	3.32	3.96	4.11	3.55	3.72	0.31	8.3
	2	4.07	4.83	4.39	4.71	4.88	4.27	4.53	0.33	7.3
	3	3.46	3.54	3.33	3.19	3.61	3.72	3.48	0.19	5.5
	4	4.27	4.03	4.11	3.86	3.49	3.37	3.86	0.36	9.3
	5	4.66	5.08	4.52	4.14	3.91	4.41	4.45	0.41	9.2
	6	3.59	4.88	4.96	4.62	4.09	4.73	4.48	0.53	11.9
DBP	1	43.5	41.9	44.8	39.2	50.1	48.9	44.7	4.16	9.3
	2	38.2	49.3	34.7	38.2	41.6	43.7	41.0	5.14	12.5
	3	54.2	49.3	51.9	52.0	51.6	47.1	51.0	2.47	4.8
	4	42.6	40.7	45.1	34.7	37.4	35.8	39.4	4.09	10.4
	5	41.8	33.7	39.8	32.5	30.6	35.2	35.6	4.35	12.2
	6	46.2	51.7	45.9	41.1	46.8	49.2	46.8	3.56	7.6
DEHP	1	46.8	45.5	49.7	51.3	51.8	45.2	48.4	2.93	6.1
	2	45.1	44.9	40.8	42.0	46.9	44.3	44.0	2.23	5.1
	3	53.9	47.1	43.9	52.2	47.0	55.9	50.0	4.68	9.4
	4	45.7	40.9	38.8	39.6	41.3	45.3	41.9	2.9	6.9
	5	38.3	35.1	36.9	43.6	40.8	35.2	38.3	3.35	8.7
	6	41.6	47.9	51.2	45.8	44.8	45.7	46.2	3.2	6.9
DNOP	1	4.11	4.65	3.86	3.72	3.91	4.56	4.14	0.39	9.3
	2	3.54	3.45	3.03	4.06	3.87	3.49	3.57	0.36	10.0
	3	4.18	4.05	4.27	3.86	4.51	4.35	4.20	0.23	5.4
	4	3.18	3.14	3.65	3.19	2.86	2.95	3.16	0.27	8.7
	5	3.21	3.47	3.44	2.87	2.36	3.28	3.11	0.42	13.6
	6	3.54	3.12	3.72	3.44	3.18	3.69	3.45	0.25	7.3

表 1-7 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定空白水样加标中浓度目标物的精密度原始测试数据。

表 1-7 空白水样加标中浓度目标物的精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样/($\mu\text{g/L}$)						平均值 /($\mu\text{g/L}$)	标准偏 差 /($\mu\text{g/L}$)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6			
DMP	1	35.2	32.9	37.3	34.6	41.3	38.8	36.7	3.1	8.4
	2	35.9	41.1	43.7	43.8	36.1	34.2	39.1	4.3	10.9
	3	33.4	32.1	35.6	34.9	36.8	34.7	34.6	1.7	4.8
	4	36.5	41.7	40.4	43.8	38.2	41.0	40.3	2.6	6.4
	5	49.2	44.7	37.5	43.2	45.8	38.0	43.1	4.6	10.6
	6	35.8	32.9	38.3	32.1	34.3	36.2	34.9	2.3	6.6
DEP	1	35.1	32.2	31.9	30.2	37.5	37.3	34.0	3.0	9.0
	2	36.7	34.1	39.8	41.1	34.2	36.8	37.1	2.9	7.7
	3	35.5	37.2	43.3	41.9	43.8	45.6	41.2	4.0	9.7
	4	44.7	47.2	43.5	40.7	38.6	41.4	42.7	3.1	7.2
	5	37.6	34.1	35.5	32.8	31.5	34.7	34.4	2.1	6.2
	6	37.7	39.6	34.5	33.3	37.2	32.9	35.9	2.7	7.5
BBP	1	35.5	41.8	34.5	36.9	34.7	34.2	36.3	2.9	7.9
	2	42.1	40.6	45.5	42.3	38.8	36.9	41.0	3.0	7.3
	3	34.7	39.2	31.8	36.8	35.9	35.6	35.7	2.4	6.8
	4	39.6	34.3	37.7	35.1	37.9	38.2	37.1	2.0	5.4
	5	35.8	34.1	40.8	37.2	33.9	35.6	36.2	2.5	7.0
	6	46.1	47.2	48.3	44.7	41.9	34.7	43.8	5.0	11.4
DBP	1	80.8	75.2	71.6	77.8	81.7	85.4	78.8	4.9	6.3
	2	85.5	90.3	82.2	88.4	83.6	89.2	86.5	3.3	3.8
	3	88.2	85.8	73.6	91.8	84.2	83.8	84.6	6.1	7.3
	4	71.5	79.8	64.4	62.9	77.3	80.5	72.7	7.7	10.6
	5	83.5	81.9	88.8	84.5	89.2	91.3	86.5	3.7	4.3
	6	86.0	88.4	82.5	89.4	80.8	81.9	84.8	3.6	4.3
DEHP	1	83.7	78.6	79.1	75.2	78.8	84.1	79.9	3.4	4.3
	2	81.8	88.6	86.5	84.5	89.2	80.8	85.2	3.5	4.1
	3	88.5	93.1	86.3	82.9	87.5	90.9	88.2	3.6	4.0
	4	87.2	81.8	84.4	85.9	82.9	88.7	85.2	2.6	3.1
	5	78.8	76.2	80.9	75.5	74.8	79.3	77.6	2.4	3.1
	6	76.2	74.3	78.6	75.4	82.3	78.0	77.5	2.9	3.7
DNOP	1	35.9	32.8	39.1	34.4	37.1	38.2	36.3	2.4	6.5
	2	35.9	44.8	42.6	45.1	39.3	41.5	41.5	3.5	8.4
	3	32.7	35.5	31.7	37.5	37.8	37.2	35.4	2.6	7.4
	4	35.6	38.9	32.7	37.1	34.5	34.8	35.6	2.2	6.1
	5	42.3	33.8	35.6	31.7	34.8	33.9	35.4	3.6	10.3
	6	36.1	36.7	32.8	39.3	37.8	36.2	36.5	2.2	5.9

表 1-8 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定空白水样加标高浓度目标物的精密度原始测试数据。

表 1-8 空白水样加标高浓度目标物的精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样/($\mu\text{g/L}$)						平均值 /($\mu\text{g/L}$)	标准偏 差 /($\mu\text{g/L}$)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6			
DMP	1	108	102	117	109	115	114	111	5.6	5.0
	2	110	106	105	98.7	107	106	105	3.7	3.5
	3	116	124	127	112	119	110	118	6.7	5.6
	4	122	138	125	134	119	126	127	7.3	5.7
	5	129	135	129	133	125	134	131	3.8	2.9
	6	118	118	106	104	116	111	112	6.1	5.5
DEP	1	115	102	109	107	107	105	108	4.4	4.1
	2	99.2	107	103	102	103	109	104	3.5	3.4
	3	118	112	110	112	117	113	114	3.1	2.8
	4	122	126	112	113	116	108	116	6.7	5.8
	5	115	117	103	119	114	114	114	5.6	4.9
	6	106	109	102	106	117	107	108	5.0	4.7
BBP	1	118	126	113	122	124	116	120	5.0	4.2
	2	114	105	116	120	116	113	114	5.0	4.4
	3	117	123	128	121	129	115	122	5.7	4.6
	4	129	123	128	126	137	126	128	4.8	3.7
	5	112	108	104	109	102	107	107	3.6	3.3
	6	135	129	122	141	134	132	132	6.4	4.8
DBP	1	127	122	134	119	128	115	124	6.9	5.5
	2	113	119	109	116	112	111	113	3.6	3.2
	3	109	112	131	132	125	122	122	9.6	7.9
	4	128	139	131	127	129	133	131	4.4	3.4
	5	109	103	117	112	115	108	111	5.1	4.6
	6	125	122	129	137	125	129	128	5.2	4.1
DEHP	1	128	120	114	117	129	121	122	6.0	4.9
	2	131	138	133	123	127	121	129	6.4	5.0
	3	125	115	117	112	111	113	116	5.1	4.4
	4	133	125	134	129	129	131	130	3.3	2.5
	5	125	121	123	112	116	112	118	5.6	4.8
	6	129	119	116	118	112	111	118	6.5	5.5
DNOP	1	115	105	109	102	114	119	111	6.5	5.8
	2	123	112	108	106	112	127	115	8.4	7.4
	3	132	139	122	124	125	127	128	6.3	4.9
	4	113	126	114	118	109	113	116	5.9	5.1
	5	107	105	115	114	117	105	111	5.4	4.9
	6	108	114	121	122	117	113	116	5.3	4.5

表 1-9 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定地表水加标样（浓度 1）的精密度原始测试数据。

表 1-9 地表水加标样（浓度 1）的精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样/($\mu\text{g/L}$)						平均值 /($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 /($\mu\text{g/L}$)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6			
DMP	1	5.38	6.88	6.42	5.18	5.05	5.38	5.72	0.75	13.1
	2	4.87	5.32	5.47	5.05	4.93	5.42	5.18	0.26	5.0
	3	4.38	4.02	3.83	4.15	4.37	4.35	4.18	0.22	5.4
	4	4.87	5.32	5.47	5.05	4.93	5.42	5.18	0.26	5.0
	5	6.41	6.11	6.51	4.5	5.23	4.82	5.51	0.82	14.8
	6	5.18	4.31	4.41	6.00	5.28	5.18	5.06	0.62	12.3
DEP	1	7.37	8.60	6.97	7.23	6.70	7.12	7.33	0.66	9.0
	2	5.47	4.48	4.95	6.27	4.60	6.02	5.30	0.74	14.0
	3	5.53	4.37	6.07	5.13	5.20	6.22	5.42	0.68	12.5
	4	5.47	4.48	4.95	6.27	4.60	6.02	5.3	0.74	14.0
	5	5.92	6.35	6.42	5.77	4.49	6.52	5.78	0.77	13.4
	6	4.10	4.72	4.97	5.69	5.49	4.15	4.85	0.66	13.7
BBP	1	5.42	5.92	6.27	5.13	5.85	5.35	5.66	0.42	7.5
	2	5.22	5.43	5.33	5.30	5.63	5.87	5.46	0.24	4.5
	3	5.02	6.02	6.17	5.95	5.93	6.57	5.94	0.51	8.6
	4	5.22	5.43	5.33	5.30	5.63	5.87	5.46	0.24	4.5
	5	5.72	5.63	5.96	5.01	6.22	5.59	5.59	0.45	8.1
	6	5.44	5.33	5.23	5.44	5.18	5.28	5.32	0.11	2.0
DNOP	1	7.25	6.38	7.55	5.28	5.35	5.73	6.26	0.97	15.5
	2	5.58	5.73	5.78	6.38	5.88	5.92	5.88	0.27	4.6
	3	6.77	5.75	4.73	5.43	5.87	6.15	5.78	0.68	11.8
	4	5.58	5.73	5.78	6.38	5.88	5.92	5.88	0.27	4.6
	5	5.19	6.01	6.34	6.14	5.67	6.19	5.79	0.52	9.0
	6	5.13	4.31	5.03	4.77	4.92	4.21	4.73	0.38	8.1

表 1-10 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定地表水加标样（浓度 2）的精密度原始测试数据。

表 1-10 地表水加标样（浓度 2）的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样/($\mu\text{g/L}$)						平均值 /($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 /($\mu\text{g/L}$)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6			
DMP	1	45.6	47.8	50.8	51.2	44.3	52.8	48.8	3.4	6.9
	2	42.5	42.9	47.6	44.5	41.1	43.8	43.7	2.2	5.1
	3	49.8	48.2	50.7	51.9	50.2	51.8	50.4	1.4	2.7
	4	42.5	42.9	47.6	44.5	41.1	43.8	43.7	2.2	5.1
	5	55.8	56.4	58.9	58.1	57.4	53.1	55.7	3.1	5.6
	6	46.2	50.0	48.8	52.3	48.5	51.4	49.5	2.2	4.4
DEP	1	50.4	49.6	44.6	52.9	55.3	51.8	50.8	3.6	7.1
	2	45.1	44.6	45.9	48.6	47.8	44.8	46.1	1.7	3.6
	3	53.3	57.0	50.8	58.7	56.3	53.0	54.8	3.0	5.4
	4	45.1	44.6	45.9	48.6	47.8	44.8	46.1	1.7	3.6
	5	52.1	58.8	49.8	55.5	56.5	51.5	53.5	3.5	6.5
	6	55.7	53.6	51.3	50.3	57.8	49.1	53.0	3.4	6.3
BBP	1	50.6	54.5	55.8	48.2	44.6	52.7	51.1	4.2	8.2
	2	52.2	55.9	48.2	53.2	56.8	53.8	53.4	3.1	5.7
	3	40.4	53.6	60.7	56.8	54.9	45.9	52.0	7.5	14.4
	4	52.2	55.9	48.2	53.2	56.8	53.8	53.4	3.1	5.7
	5	52.6	56.0	58.4	56.0	45.3	45.5	52.0	5.2	10.1
	6	47.7	51.1	46.9	48.6	55.5	48.2	49.7	3.2	6.4
DBP	1	43.5	49.5	44.1	45.7	42.8	49.9	45.9	3.1	6.7
	2	44.1	47.3	43.7	45.6	42.8	45.9	44.9	1.7	3.7
	3	47.8	54.0	58.6	43.6	54.8	51.8	51.8	5.4	10.4
	4	44.1	47.3	43.7	45.6	42.8	45.9	44.9	1.7	3.7
	5	52.4	50.4	56.4	58.8	58.0	56.8	54.7	3.7	6.7
	6	53.3	57.8	50.1	53.6	51.6	55.2	53.6	2.7	5.0
DEHP	1	46.3	47.4	50.2	43.3	47.9	46.8	47.0	2.3	4.8
	2	47.5	46.8	41.9	45.3	46.8	42.4	45.1	2.4	5.3
	3	44.7	47.8	43.9	55.8	36.8	53.8	47.1	7.0	14.8
	4	47.5	46.8	41.9	45.3	46.8	42.4	45.1	2.4	5.3
	5	48.4	56.0	56.7	60.5	52.0	59.3	54.7	4.6	8.5
	6	53.4	54.4	55.6	56.7	53.9	55.8	55.0	1.3	2.3
DNOP	1	45.4	45.7	50.7	47.2	51.3	44.6	47.5	2.9	6.0
	2	45.3	41.6	40.9	46.8	47.2	42.8	44.1	2.7	6.1
	3	44.9	45.6	57.0	62.9	56.6	62.8	55.0	8.0	14.5
	4	45.3	41.6	40.9	46.8	47.2	42.8	44.1	2.7	6.1
	5	48.1	53.2	52.5	55.1	50.7	45.8	50.8	3.2	6.2
	6	51.0	53.4	50.1	55.7	56.3	49.9	52.7	2.8	5.4

表 1-11 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定海水加标样（浓度 1）的精密度原始测试数据。

表 1-11 海水加标样（浓度 1）的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样/($\mu\text{g/L}$)						平均值/($\mu\text{g/L}$)	标准偏差/($\mu\text{g/L}$)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6			
DMP	1	5.20	4.78	5.75	5.22	5.38	5.02	5.23	0.33	6.3
	2	4.75	4.87	4.92	4.77	5.32	5.53	5.03	0.32	6.4
	3	4.48	4.03	4.53	3.88	3.98	4.15	4.18	0.27	6.5
	4	4.75	4.87	4.92	4.77	5.32	5.53	5.03	0.32	6.4
	5	5.19	6.42	6.11	5.63	5.52	6.11	5.71	0.52	9.2
	6	5.09	5.89	5.14	5.03	5.09	4.91	5.19	0.35	6.8
DEP	1	5.20	4.78	5.75	5.22	5.38	5.02	5.23	0.33	6.3
	2	5.07	4.58	4.95	5.30	6.10	5.93	5.32	0.59	11.0
	3	5.08	5.67	6.18	5.15	6.03	6.17	5.71	0.50	8.7
	4	5.07	4.58	4.95	5.30	6.10	5.93	5.32	0.59	11.0
	5	4.48	5.63	4.73	5.44	5.63	5.72	5.23	0.49	9.5
	6	5.03	5.57	5.19	5.41	5.24	5.24	5.28	0.19	3.5
BBP	1	4.47	4.87	4.62	5.08	4.80	4.93	4.79	0.22	4.6
	2	5.63	5.43	5.33	5.63	5.27	5.55	5.48	0.16	2.8
	3	4.18	5.30	5.57	4.07	5.07	4.40	4.76	0.63	13.2
	4	5.63	5.43	5.33	5.63	5.27	5.55	5.48	0.16	2.8
	5	4.31	5.26	5.26	5.09	4.66	4.65	4.89	0.36	7.3
	6	5.06	5.06	5.24	4.20	4.11	4.16	4.64	0.53	11.5
DNOP	1	5.68	4.82	5.20	5.22	5.35	5.07	5.22	0.29	5.5
	2	5.70	5.85	5.78	6.62	6.13	5.42	5.92	0.41	7.0
	3	5.27	5.77	6.40	5.52	6.08	6.55	5.93	0.50	8.5
	4	5.70	5.85	5.78	6.62	6.13	5.42	5.92	0.41	7.0
	5	5.37	5.11	4.72	4.65	5.12	5.37	5.05	0.28	5.6
	6	5.17	5.07	5.62	5.07	5.17	5.77	5.31	0.30	5.70

表 1-12 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定海水加标样（浓度 2）的精密度原始测试数据。

表 1-12 海水加标样（浓度 2）的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样/($\mu\text{g/L}$)						平均值/($\mu\text{g/L}$)	标准偏差/($\mu\text{g/L}$)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6			
DMP	1	48.2	45.7	49.3	46.8	50.1	44.9	47.5	2.1	4.3
	2	56.4	51.3	55.9	46.2	48.7	53.9	52.1	4.1	7.8
	3	54.0	52.2	55.9	52.1	51.3	48.7	52.4	2.4	4.6
	4	56.4	51.3	55.9	46.2	48.7	53.9	52.1	4.1	7.8
	5	55.7	56.0	54.8	45.9	55.7	46.4	52.1	4.5	8.7
	6	50.1	54.7	52.6	41.6	42.9	45.2	47.9	5.4	11.3
DEP	1	51.1	50.2	48.3	45.9	44.9	53.1	48.9	3.2	6.4
	2	44.2	43.8	46.1	41.7	45.3	43.6	44.1	1.5	3.4
	3	65.3	49.1	60.8	51.8	50.3	47.3	54.1	7.3	13.4
	4	44.2	43.8	46.1	41.7	45.3	43.6	44.1	1.5	3.4
	5	52.5	42.9	56.5	59.6	52.2	56.5	52.9	5.5	10.4
	6	48.4	48.0	58.2	51.4	47.2	49.5	50.5	4.1	8.1
BBP	1	47.2	44.3	41.8	46.2	49.4	44.4	45.6	2.6	5.8
	2	52.9	43.2	44.3	42.5	44.6	42.8	45.1	3.9	8.7
	3	47.8	59.5	51.9	52.2	52.5	62.8	54.5	5.5	10.2
	4	52.9	43.2	44.3	42.5	44.6	42.8	45.1	3.9	8.7
	5	51.2	55.7	50.0	54.3	57.2	53.2	53.1	2.8	5.3
	6	44.0	45.5	47.4	42.7	48.4	47.5	45.9	2.2	4.9
DBP	1	52.1	43.9	55.3	53.8	46.1	43.7	49.2	5.2	10.6
	2	44.1	46.2	47.2	51.9	41.6	46.8	33.1	3.5	10.4
	3	48.4	50.9	43.3	46.3	50.5	54.0	48.9	3.8	7.8
	4	44.1	46.2	47.2	51.9	41.6	46.8	46.3	4.5	9.7
	5	48.1	57.4	43.6	56.4	47.8	49.3	50.4	4.9	9.7
	6	45.9	53.5	45.2	46.4	41.7	45.8	46.4	3.9	8.3
DEHP	1	51.1	45.8	59.2	55.3	57.1	50.8	53.2	4.9	9.2
	2	53.9	58.7	52.1	46.3	50.8	57.2	53.2	4.5	8.5
	3	45.0	54.0	46.2	60.0	51.3	43.3	50.0	6.3	12.7
	4	53.9	58.7	52.1	46.3	50.8	57.2	53.2	4.5	8.5
	5	44.3	45.1	45.5	54.8	54.4	55.7	50.0	5.0	10.1
	6	48.4	45.4	43.9	40.7	35.5	36.3	41.7	5.1	12.3
DNOP	1	49.2	42.9	44.8	49.3	46.2	44.3	46.1	2.7	5.7
	2	43.2	45.7	42.3	46.3	47.5	41.1	44.4	2.5	5.7
	3	56.6	51.8	52.7	60.6	66.2	52.1	56.7	5.8	10.2
	4	43.2	45.7	42.3	46.3	47.5	41.1	44.4	2.5	5.7
	5	49.4	50.1	50.1	49.2	48.7	50.5	49.7	0.6	1.3
	6	51.6	51.4	52.5	51.9	61.0	61.4	55.0	4.8	8.8

表 1-13 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定生活污水加标样（浓度 1）的精密度原始测试数据。

表 1-13 生活污水加标样（浓度 1）的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样/($\mu\text{g/L}$)						平均值/($\mu\text{g/L}$)	标准偏差/($\mu\text{g/L}$)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6			
DMP	1	4.94	4.32	4.37	4.62	5.14	4.77	4.69	0.32	6.8
	2	3.79	3.88	3.98	3.72	4.06	4.11	3.90	0.15	3.9
	3	4.31	4.36	4.07	4.08	3.95	4.29	4.18	0.17	4.0
	4	3.79	3.88	3.98	3.72	4.06	4.11	3.90	0.15	3.9
	5	6.16	5.16	6.02	5.63	5.19	5.06	5.46	0.48	8.7
	6	5.71	5.83	5.89	5.94	6.46	6.57	6.07	0.36	5.9
DEP	1	5.72	6.42	5.23	5.83	5.52	6.11	5.81	0.42	7.3
	2	3.89	3.96	4.16	4.22	3.87	3.86	4.00	0.16	3.9
	3	4.25	4.02	4.80	4.74	5.28	4.80	4.65	0.45	9.6
	4	3.89	3.96	4.16	4.22	3.87	3.86	4.00	0.16	3.9
	5	6.05	5.64	5.17	5.86	5.33	5.39	5.49	0.38	6.9
	6	5.57	5.41	5.30	5.57	6.11	6.00	5.66	0.32	5.7
BBP	1	5.37	5.15	4.86	5.57	4.33	5.09	5.06	0.43	8.6
	2	4.29	4.33	4.87	3.91	4.29	4.18	4.30	0.31	7.3
	3	4.08	4.28	3.45	3.39	3.53	3.42	3.69	0.39	10.4
	4	4.29	4.33	4.87	3.91	4.29	4.18	4.30	0.31	7.3
	5	5.37	5.66	5.91	6.00	5.72	5.39	5.58	0.35	6.2
	6	5.02	4.85	4.89	5.11	4.68	5.15	4.95	0.18	3.6
DNOP	1	5.35	4.93	4.83	4.71	5.69	5.25	5.13	0.37	7.2
	2	4.27	3.96	4.16	4.25	4.41	4.32	4.20	0.16	3.7
	3	4.36	4.90	5.40	5.31	5.85	4.97	5.13	0.51	10.0
	4	4.27	3.96	4.16	4.25	4.41	4.32	4.20	0.16	3.7
	5	6.08	5.71	5.25	5.68	5.03	5.50	5.46	0.40	7.2
	6	6.02	6.22	5.02	4.38	4.58	5.27	5.25	0.75	14.2

表 1-14 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定生活污水加标样（浓度 2）的精密度原始测试数据。

表 1-14 生活污水加标样（浓度 2）的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样/($\mu\text{g/L}$)						平均值/($\mu\text{g/L}$)	标准偏差/($\mu\text{g/L}$)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6			
DMP	1	83.4	78.9	76.8	81.1	72.3	83.5	79.3	4.3	5.4
	2	82.9	88.4	89.1	80.6	75.3	86.6	83.8	5.3	6.3
	3	67.1	70.8	74.1	69.3	71.8	76.5	71.6	3.4	4.7
	4	82.9	88.4	89.1	80.6	75.3	86.6	83.8	5.3	6.3
	5	81.3	82.9	81.2	82.3	82.6	82.9	81.9	1.1	1.3
	6	77.3	79.1	89.7	80.4	90.1	73.4	81.7	6.8	8.3
DEP	1	84.5	86.6	87.9	84.2	82.7	80.6	84.4	2.6	3.1
	2	78.2	75.6	82.1	75.7	79.1	74.3	77.5	2.9	3.7
	3	79.1	79.8	75.1	75.2	67.1	78.5	75.8	4.7	6.2
	4	78.2	75.6	82.1	75.7	79.1	74.3	77.5	2.9	3.7
	5	86.5	85.8	85.1	86.1	86.5	85.2	85.0	2.3	2.7
	6	94.5	88.3	82.3	92.3	84.5	97.3	89.9	5.9	6.5
BBP	1	84.6	79.7	83.4	75.3	86.5	81.2	81.8	4.0	4.9
	2	72.1	73.5	70.9	78.5	75.3	82.5	75.5	4.4	5.8
	3	79.9	70.8	73.6	68.2	67.6	77.4	72.9	5.0	6.8
	4	72.1	73.5	70.9	78.5	75.3	82.5	75.5	4.4	5.8
	5	77.8	74.6	75.3	78.3	75.2	79.1	77.2	2.1	2.8
	6	90.1	89.2	81.3	77.6	81.4	78.9	83.1	5.3	6.4
DBP	1	88.9	87.7	86.8	90.2	93.9	84.8	88.7	3.1	3.5
	2	71.6	72.8	70.1	71.3	72.9	72.1	71.8	1.1	1.5
	3	73.6	74.4	79.4	66.5	79.9	82.2	76.0	5.7	7.5
	4	71.6	72.8	70.1	71.3	72.9	72.1	71.8	1.1	1.5
	5	77.8	85.9	87.5	84.3	84.3	74.0	82.0	4.9	5.9
	6	90.0	88.2	84.3	92.2	81.8	86.4	87.2	3.8	4.4
DEHP	1	85.8	90.7	89.5	92.5	93.2	85.7	89.6	3.2	3.6
	2	68.3	69.1	70.4	72.6	68.4	67.5	69.4	1.9	2.7
	3	78.5	76.7	61.5	71.9	75.4	85.2	74.9	7.9	10.5
	4	68.3	69.1	70.4	72.6	68.4	67.5	69.4	1.9	2.7
	5	79.8	84.1	88.0	84.4	85.1	72.5	82.0	5.1	6.2
	6	74.9	77.6	88.0	81.1	61.2	88.8	78.6	10.2	12.9
DNOP	1	83.4	79.6	79.8	88.3	85.2	80.1	82.7	3.5	4.3
	2	82.9	71.8	71.9	73.3	72.4	72.1	74.1	4.4	5.9
	3	85.0	76.8	71.4	85.0	83.1	95.0	82.7	8.0	9.7
	4	82.9	71.8	71.9	73.3	72.4	72.1	74.1	4.4	5.9
	5	84.3	76.8	82.3	86.2	77.5	78.1	80.7	3.6	4.5
	6	83.5	79.3	63.5	57.7	79.6	73.1	72.8	10.2	14.0

表 1-15 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定废水加标样（浓度 1）的精密度原始测试数据。

表 1-15 废水加标样（浓度 1）的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样/($\mu\text{g/L}$)						平均值/($\mu\text{g/L}$)	标准偏差/($\mu\text{g/L}$)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6			
DMP	1	4.76	5.43	4.45	4.55	5.13	5.25	4.93	0.40	8.1
	2	3.91	4.15	4.06	3.84	4.22	3.71	4.00	0.20	4.9
	3	3.86	3.78	4.44	4.15	3.84	3.90	3.99	0.25	6.3
	4	3.91	4.15	4.06	3.84	4.22	3.71	4.00	0.20	4.9
	5	5.33	5.42	5.58	5.67	5.42	5.58	5.43	0.22	4.1
	6	5.20	4.86	7.09	5.60	5.43	5.03	5.54	0.81	14.6
DEP	1	6.33	5.35	5.23	6.41	5.98	5.63	5.82	0.50	8.6
	2	4.06	4.38	3.99	4.19	3.87	4.25	4.10	0.19	4.5
	3	4.66	6.10	5.46	4.61	5.13	5.44	5.23	0.56	10.7
	4	4.06	4.38	3.99	4.19	3.87	4.25	4.10	0.19	4.5
	5	4.85	5.23	5.23	5.08	5.08	5.23	5.10	0.15	2.9
	6	4.97	5.46	5.62	5.03	6.22	5.30	5.43	0.46	8.4
BBP	1	4.56	4.55	4.98	4.67	4.92	4.51	4.70	0.20	4.3
	2	4.25	4.17	4.41	3.78	3.85	3.96	4.10	0.25	6.0
	3	5.37	6.80	6.48	5.82	4.96	5.29	5.78	0.72	12.5
	4	4.25	4.17	4.41	3.78	3.85	3.96	4.10	0.25	6.0
	5	4.71	4.57	4.50	4.36	4.43	4.21	4.54	0.26	5.7
	6	4.72	4.85	5.19	4.72	4.85	4.85	4.86	0.17	3.5
DNOP	1	4.99	4.67	5.32	5.13	4.59	4.74	4.91	0.29	5.8
	2	4.19	3.87	3.92	3.77	3.91	4.06	4.00	0.15	3.8
	3	5.84	4.82	4.72	5.72	4.68	4.95	5.12	0.52	10.2
	4	4.19	3.87	3.92	3.77	3.91	4.06	4.00	0.15	3.8
	5	5.25	4.92	4.92	5.33	5.08	5.42	5.13	0.20	4.0
	6	4.88	4.83	4.18	4.78	4.88	4.48	4.67	0.28	6.1

表 1-16 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定废水加标样（浓度 2）的精密度原始测试数据。

表 1-16 废水加标样（浓度 2）的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样/($\mu\text{g/L}$)						平均值/($\mu\text{g/L}$)	标准偏差/($\mu\text{g/L}$)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6			
DMP	1	69.3	74.5	75.5	68.2	78.9	71.3	73.0	4.1	5.6
	2	73.3	70.6	71.5	81.6	80.7	72.9	75.1	4.8	6.4
	3	71.8	67.3	66.5	71.7	68.0	72.2	69.6	2.6	3.7
	4	73.3	70.6	71.5	81.6	80.7	72.9	75.1	4.8	6.4
	5	80.5	87.8	76.0	81.3	75.5	78.8	80.0	4.1	5.1
	6	69.4	74.2	79.2	83.1	78.9	80.1	77.5	4.9	6.3
DEP	1	78.7	74.5	79.7	70.2	76.9	82.1	77.0	4.2	5.5
	2	89.5	87.4	86.3	78.2	80.7	86.9	84.8	4.4	5.2
	3	72.1	74.2	86.3	75.4	74.5	79.3	77.0	5.1	6.7
	4	89.5	87.4	86.3	78.2	80.7	86.9	84.8	4.4	5.2
	5	83.5	82.4	85.5	84.9	84.1	82.5	83.3	1.8	2.2
	6	79.5	85.8	90.4	67.5	84.1	74.2	80.3	8.3	10.4
BBP	1	66.7	69.8	70.5	78.3	67.9	75.2	71.4	4.5	6.3
	2	72.6	70.5	68.7	68.2	64.5	70.4	69.2	2.8	4.0
	3	82.1	68.6	69.2	74.9	79.1	73.9	74.7	5.3	7.2
	4	72.6	70.5	68.7	68.2	64.5	70.4	69.2	2.8	4.0
	5	85.0	87.5	90.2	85.2	90.7	92.7	87.3	4.3	5.0
	6	82.2	83.9	84.6	84.0	87.6	85.6	84.7	1.8	2.2
DBP	1	84.5	83.5	90.7	81.7	73.9	88.4	83.8	5.9	7.0
	2	87.1	85.3	89.2	86.3	81.5	76.3	84.3	4.7	5.5
	3	76.6	56.2	62.0	74.0	65.3	74.6	68.1	8.2	12.0
	4	87.1	85.3	89.2	86.3	81.5	76.3	84.3	4.7	5.5
	5	83.3	86.8	86.6	84.3	86.0	85.0	84.6	2.4	2.8
	6	67.4	89.8	77.6	68.4	83.7	73.6	76.8	8.8	11.5
DEHP	1	95.5	87.8	88.7	92.5	87.7	95.4	91.3	3.7	4.0
	2	72.8	76.5	74.5	76.8	75.5	74.1	75.0	1.5	2.0
	3	71.5	65.5	74.3	82.0	61.4	66.8	70.3	7.3	10.4
	4	72.8	76.5	74.5	76.8	75.5	74.1	75.0	1.5	2.0
	5	74.9	71.3	75.2	72.3	69.2	70.8	73.4	3.6	4.9
	6	79.8	99.2	83.3	90.3	89.5	91.2	88.9	6.8	7.6
DNOP	1	74.5	69.7	69.9	68.2	71.3	72.9	71.1	2.3	3.2
	2	74.5	78.2	78.3	74.1	82.9	70.8	76.5	4.2	5.5
	3	82.9	85.8	94.8	94.2	85.0	81.2	87.3	5.8	6.6
	4	74.5	78.2	78.3	74.1	82.9	70.8	76.5	4.2	5.5
	5	82.8	84.1	84.1	82.9	85.5	88.0	83.9	2.5	3.0
	6	76.0	80.5	82.6	81.1	87.8	88.4	82.7	4.7	5.7

1.3.2 正己烷液液萃取的方法精密度测试数据

表 1-17 为 6 家实验室采用正己烷液液萃取法测定空白水样加标低浓度目标物的精密度原始测试数据。

表 1-17 空白水样加标低浓度目标物的精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样/($\mu\text{g/L}$)						平均值 /($\mu\text{g/L}$)	标准偏 差 /($\mu\text{g/L}$)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6			
DBP	1	1.77	1.63	1.54	1.78	1.88	1.53	1.69	0.14	8.5
	2	2.03	2.07	1.88	1.71	1.69	1.92	1.88	0.16	8.4
	3	1.68	1.43	1.69	1.77	1.71	1.64	1.65	0.12	7.1
	4	1.53	1.49	1.64	1.31	1.31	1.45	1.46	0.13	8.9
	5	1.39	1.56	1.27	1.71	1.60	1.63	1.53	0.16	10.8
	6	1.55	1.81	1.88	1.73	1.66	1.57	1.70	0.13	7.7
DEHP	1	1.86	1.93	1.61	1.75	1.66	1.82	1.77	0.12	6.9
	2	1.69	1.61	1.73	1.52	1.87	1.74	1.69	0.12	7.1
	3	1.82	1.91	1.77	1.84	2.05	1.63	1.84	0.14	7.6
	4	1.66	1.52	1.60	1.57	1.44	1.40	1.53	0.10	6.4
	5	1.72	1.89	2.08	1.96	2.02	2.08	1.96	0.14	7.0
	6	1.81	1.93	1.62	1.45	1.46	1.51	1.63	0.20	12.2

表 1-18 为 6 家实验室采用正己烷液液萃取法测定空白水样加标中浓度目标物的精密度原始测试数据。

表 1-18 空白水样加标中浓度目标物的精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样/($\mu\text{g/L}$)						平均值 /($\mu\text{g/L}$)	标准偏 差 /($\mu\text{g/L}$)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6			
DBP	1	3.03	2.66	2.95	3.11	3.09	2.85	2.95	0.17	5.8
	2	3.41	3.07	3.19	3.02	3.41	3.22	3.22	0.16	5.1
	3	3.24	2.88	2.67	3.05	3.19	3.11	3.02	0.21	7.1
	4	3.09	3.37	3.13	3.46	3.44	3.37	3.31	0.16	4.8
	5	3.22	3.59	3.46	3.51	3.39	3.21	3.40	0.16	4.6
	6	3.58	3.25	3.28	3.39	3.32	3.26	3.35	0.13	3.7
DEHP	1	4.92	4.88	5.38	5.12	5.56	5.47	5.22	0.29	5.5
	2	4.56	4.53	4.32	4.14	4.89	4.97	4.57	0.32	7.0
	3	4.11	4.38	4.31	4.69	4.87	4.33	4.45	0.28	6.3
	4	4.56	4.88	4.93	4.44	5.17	5.09	4.85	0.29	6.0
	5	4.78	4.32	4.38	4.61	4.55	4.37	4.50	0.18	3.9
	6	5.18	5.03	5.11	4.92	4.78	4.99	5.00	0.14	2.8

表 1-19 为 6 家实验室采用正己烷液液萃取法测定空白水样加标高浓度目标物的精密度原始测试数据。

表 1-19 空白水样加标高浓度目标物的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样/($\mu\text{g/L}$)						平均值/($\mu\text{g/L}$)	标准偏差/($\mu\text{g/L}$)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6			
DBP	1	4.55	4.31	4.88	4.93	4.42	4.61	4.62	0.25	5.3
	2	4.95	5.17	5.24	4.58	5.06	4.89	4.98	0.24	4.7
	3	4.63	4.42	4.91	4.55	4.38	4.69	4.60	0.19	4.2
	4	4.52	4.48	4.29	4.61	4.33	4.59	4.47	0.13	3.0
	5	4.88	4.67	5.11	5.09	5.23	5.17	5.03	0.21	4.2
	6	4.39	4.66	4.37	4.51	4.44	4.37	4.46	0.11	2.5
DEHP	1	8.51	8.12	8.77	8.35	8.33	8.17	8.38	0.24	2.8
	2	8.33	8.21	8.23	8.76	8.55	8.47	8.43	0.21	2.5
	3	8.09	7.83	7.88	7.46	7.71	8.02	7.83	0.23	2.9
	4	7.42	7.11	7.49	7.83	7.39	7.52	7.46	0.23	3.1
	5	7.89	7.62	6.78	6.93	7.15	7.34	7.29	0.42	5.8
	6	7.64	7.18	7.12	7.62	7.55	7.39	7.42	0.23	3.0

表 1-20 为 6 家实验室采用正己烷液液萃取法测定地表水加标样（浓度 1）的精密度原始测试数据。

表 1-20 地表水加标样（浓度 1）的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样/($\mu\text{g/L}$)						平均值/($\mu\text{g/L}$)	标准偏差/($\mu\text{g/L}$)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6			
DBP	1	1.89	2.15	1.79	1.88	1.67	1.83	1.87	0.16	8.5
	2	1.87	1.68	1.81	1.66	1.75	1.85	1.77	0.09	4.9
	3	1.8	1.55	1.96	1.84	2.03	1.87	1.84	0.17	9.1
	4	1.87	1.68	1.81	1.66	1.75	1.85	1.77	0.09	4.9
	5	1.89	1.52	1.3	1.63	1.78	1.67	1.63	0.19	11.6
	6	1.75	1.36	1.32	1.64	1.29	1.89	1.54	0.23	15.2
DEHP	1	2.02	2.12	1.88	1.81	1.72	1.93	1.91	0.14	7.5
	2	1.73	1.67	1.79	1.69	1.8	1.74	1.73	0.05	2.9
	3	2.5	2.35	2.48	2.52	2.39	2.78	2.51	0.15	6.0
	4	1.73	1.67	1.79	1.69	1.8	1.74	1.73	0.05	2.9
	5	1.41	1.89	2.04	1.89	1.41	1.56	1.68	0.25	15
	6	1.55	1.67	1.82	1.89	1.73	1.96	1.77	0.15	8.6

表 1-21 为 6 家实验室采用正己烷液液萃取法测定地表水加标样（浓度 2）的精密度原始测试数据。

表 1-21 地表水加标样（浓度 2）的精密度测试数据

目标物	实验 室序 号	平行样/($\mu\text{g/L}$)						平均值 /($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 /($\mu\text{g/L}$)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6			
DBP	1	4.04	4.31	3.59	3.74	4.01	3.91	3.93	0.25	6.4
	2	3.53	3.47	3.66	3.72	3.57	3.74	3.61	0.11	3.0
	3	4.81	4.41	3.43	3.48	4.13	3.59	3.97	0.57	14.3
	4	4.41	4.34	4.58	4.65	4.46	4.68	4.52	0.14	3.0
	5	4.13	4.26	3.75	4.16	4.21	4.30	4.14	0.20	4.8
	6	4.09	4.34	3.25	4.34	3.41	3.66	3.85	0.47	12.3
DEHP	1	7.90	8.88	7.48	9.05	8.55	8.23	8.35	0.60	7.2
	2	7.00	7.08	8.33	8.08	8.33	8.25	7.84	0.63	8.0
	3	11.6	11.0	10.3	11.5	12.7	10.5	11.2	0.87	7.7
	4	10.13	10.55	9.30	8.78	9.65	9.88	9.71	0.62	6.4
	5	8.25	7.68	6.88	8.25	7.23	6.20	7.41	0.81	10.9
	6	8.28	7.20	9.05	6.55	6.93	9.43	7.90	1.19	15.0

表 1-22 为 6 家实验室采用正己烷液液萃取法测定地下水加标样（浓度 1）的精密度原始测试数据。

表 1-22 地下水加标样（浓度 1）的精密度测试数据

目标物	实验 室序 号	平行样/($\mu\text{g/L}$)						平均值 /($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 /($\mu\text{g/L}$)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6			
DBP	1	1.88	1.67	1.58	1.73	1.66	1.69	1.7	0.1	5.9
	2	1.75	1.94	1.71	1.93	1.9	1.81	1.84	0.1	5.4
	3	1.56	1.6	1.56	1.49	1.72	1.67	1.6	0.08	5.2
	4	1.75	1.94	1.71	1.93	1.9	1.81	1.84	0.1	5.4
	5	1.85	1.89	1.7	1.63	1.22	1.66	1.65	0.22	13.2
	6	1.84	1.85	1.45	1.78	1.99	2.04	1.82	0.21	11.5
DEHP	1	2.41	2.18	1.87	1.69	1.77	1.61	1.92	0.31	16.2
	2	1.76	1.84	1.66	1.6	1.62	1.64	1.68	0.09	5.6
	3	2.02	2.14	2.21	2.06	1.89	2.35	2.11	0.16	7.5
	4	1.76	1.84	1.66	1.6	1.62	1.64	1.68	0.09	5.6
	5	1.48	1.33	1.3	1.63	1.74	1.42	1.5	0.16	10.9
	6	2.03	1.54	2.23	2.03	2.11	1.74	1.95	0.27	13.7

表 1-23 为 6 家实验室采用正己烷液液萃取法测定地下水加标样（浓度 2）的精密度原始测试数据。

表 1-23 地下水加标样（浓度 2）的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样/($\mu\text{g/L}$)						平均值/($\mu\text{g/L}$)	标准偏差/($\mu\text{g/L}$)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6			
DBP	1	3.76	4.65	3.74	4.45	3.93	4.54	4.18	0.41	9.9
	2	3.04	2.87	3.09	2.95	3.16	3.01	3.02	0.1	3.4
	3	3.95	3.58	3.63	3.71	4.00	3.74	3.77	0.17	4.6
	4	3.80	3.59	3.86	3.69	3.95	3.76	3.78	0.13	3.4
	5	3.66	3.48	3.80	3.70	3.51	3.95	3.68	0.18	4.8
	6	4.08	3.86	3.64	4.08	3.31	3.26	3.70	0.36	9.8
DEHP	1	8.58	10.1	8.20	9.73	8.55	8.48	8.94	0.78	8.8
	2	7.50	7.50	7.40	7.88	7.60	7.98	7.64	0.23	3.0
	3	12.5	11.2	11.0	10.8	10.9	9.65	11.0	0.91	8.3
	4	9.45	9.10	8.95	8.70	8.18	7.45	8.64	0.72	8.3
	5	9.25	8.25	8.53	8.53	7.68	8.55	8.46	0.51	6.0
	6	8.03	9.10	9.28	8.40	10.0	8.40	8.87	0.73	8.2

1.4 方法准确度测试数据

1.4.1 乙腈液液萃取方法准确度测试数据

表 1-23 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定空白水样加标低浓度目标物的准确度原始测试数据。

表 1-23 空白水样加标低浓度目标物的准确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
DMP	4	1	4.11	4.45	3.88	3.97	3.62	4.39	4.07	0	102
		2	4.39	3.79	4.07	4.12	4.21	4.55	4.19	0	105
		3	4.83	4.24	5.09	4.03	4.37	5.08	4.61	0	115
		4	4.05	3.88	3.59	3.17	3.28	3.64	3.60	0	90.0
		5	4.89	4.55	4.48	4.11	3.82	4.82	4.45	0	111
		6	3.88	3.43	3.07	3.98	4.12	3.55	3.67	0	91.8
DEP	4	1	3.42	3.89	3.37	3.32	3.91	3.07	3.50	0	87.4
		2	3.92	3.44	4.05	4.09	3.62	3.78	3.82	0	95.4
		3	4.54	4.85	4.55	4.89	4.21	4.95	4.67	0	117
		4	4.10	3.08	3.17	3.33	3.04	3.62	3.39	0	84.8
		5	3.77	3.59	4.08	4.11	4.17	4.26	4.00	0	99.9
		6	4.14	4.75	3.29	4.62	4.46	4.28	4.26	0	106
BBP	4	1	3.88	3.49	3.32	3.96	4.11	3.55	3.72	0	93.0
		2	4.07	4.83	4.39	4.71	4.88	4.27	4.53	0	113
		3	3.46	3.54	3.33	3.19	3.61	3.72	3.48	0	86.9
		4	4.27	4.03	4.11	3.86	3.49	3.37	3.86	0	96.4
		5	4.66	5.08	4.52	4.14	3.91	4.41	4.45	0	111
		6	3.59	4.88	4.96	4.62	4.09	4.73	4.48	0	112
DBP	40	1	43.5	41.9	44.8	39.2	50.1	48.9	44.7	0	112
		2	38.2	49.3	34.7	38.2	41.6	43.7	41.0	0	102
		3	54.2	49.3	51.9	52.0	51.6	47.1	51.0	0	128
		4	42.6	40.7	45.1	34.7	37.4	35.8	39.4	0	98.5
		5	41.8	33.7	39.8	32.5	30.6	35.2	35.6	0	89.0
		6	46.2	51.7	45.9	41.1	46.8	49.2	46.8	0	117
DEHP	40	1	46.8	45.5	49.7	51.3	51.8	45.2	48.4	0	121
		2	45.1	44.9	40.8	42.0	46.9	44.3	44.0	0	110
		3	53.9	47.1	43.9	52.2	47.0	55.9	50.0	0	125
		4	45.7	40.9	38.8	39.6	41.3	45.3	41.9	0	105
		5	38.3	35.1	36.9	43.6	40.8	35.2	38.3	0	95.8
		6	41.6	37.9	35.2	39.8	44.8	45.7	40.8	0	102
DNOP	4	1	4.11	4.65	3.86	3.72	3.91	4.56	4.14	0	103
		2	3.54	3.45	3.03	4.06	3.87	3.49	3.57	0	89.3
		3	3.21	3.47	4.04	3.57	3.36	3.28	3.49	0	87.2
		4	3.88	3.14	3.65	4.19	4.06	4.05	3.83	0	95.7
		5	4.18	4.05	4.27	3.86	4.51	4.35	4.20	0	105
		6	3.54	3.12	3.72	3.44	3.18	3.69	3.45	0	86.2

表 1-24 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定空白水样加标中浓度目标物的准确度原始测试数据。

表 1-24 空白水样加标中浓度目标物的准确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
DMP	40	1	35.2	32.9	37.3	34.6	41.3	38.8	36.7	0	91.7
		2	35.9	41.1	43.7	43.8	36.1	34.2	39.1	0	97.8
		3	33.4	32.1	35.6	34.9	36.8	34.7	34.6	0	86.5
		4	36.5	41.7	40.4	43.8	38.2	41.0	40.3	0	101
		5	49.2	44.7	37.5	43.2	45.8	38.0	43.1	0	108
		6	35.8	32.9	38.3	32.1	34.3	36.2	34.9	0	87.3
DEP	40	1	35.1	32.2	31.9	30.2	37.5	37.3	34.0	0	85.1
		2	36.7	34.1	39.8	41.1	34.2	36.8	37.1	0	92.8
		3	35.5	37.2	43.3	41.9	43.8	45.6	41.2	0	103
		4	44.7	47.2	43.5	40.7	38.6	41.4	42.7	0	107
		5	37.6	34.1	35.5	32.8	31.5	34.7	34.4	0	85.9
		6	37.7	39.6	34.5	33.3	37.2	32.9	35.9	0	89.7
BBP	40	1	35.5	41.8	34.5	36.9	34.7	34.2	36.3	0	90.7
		2	42.1	40.6	45.5	42.3	38.8	36.9	41.0	0	103
		3	34.7	39.2	31.8	36.8	35.9	35.6	35.7	0	89.2
		4	39.6	34.3	37.7	35.1	37.9	38.2	37.1	0	92.8
		5	35.8	34.1	40.8	37.2	33.9	35.6	36.2	0	90.6
		6	46.1	47.2	48.3	44.7	41.9	34.7	43.8	0	110.0
DBP	80	1	80.8	75.2	71.6	77.8	81.7	85.4	78.8	0	98.4
		2	85.5	90.3	82.2	88.4	83.6	89.2	86.5	0	108
		3	88.2	85.8	73.6	91.8	84.2	83.8	84.6	0	106
		4	71.5	79.8	64.4	62.9	77.3	80.5	72.7	0	90.9
		5	83.5	81.9	88.8	84.5	89.2	91.3	86.5	0	108
		6	86.0	88.4	82.5	89.4	80.8	81.9	84.8	0	106
DEHP	80	1	83.7	78.6	79.1	75.2	78.8	84.1	79.9	0	99.9
		2	81.8	88.6	86.5	84.5	89.2	80.8	85.2	0	107
		3	88.5	93.1	86.3	82.9	87.5	90.9	88.2	0	110
		4	87.2	81.8	84.4	85.9	82.9	88.7	85.2	0	106
		5	78.8	76.2	80.9	75.5	74.8	79.3	77.6	0	97.0
		6	76.2	74.3	78.6	75.4	82.3	78.0	77.5	0	96.8
DNOP	40	1	35.9	32.8	39.1	34.4	37.1	38.2	36.3	0	90.6
		2	35.9	44.8	42.6	45.1	39.3	41.5	41.5	0	104
		3	32.7	35.5	31.7	37.5	37.8	37.2	35.4	0	88.5
		4	35.6	38.9	32.7	37.1	34.5	34.8	35.6	0	89.0
		5	42.3	33.8	35.6	31.7	34.8	33.9	35.4	0	88.4
		6	36.1	36.7	32.8	39.3	37.8	36.2	36.5	0	91.2

表 1-25 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定空白水样加标高浓度目标物的准确度原始测试数据。

表 1-25 空白水样加标高浓度目标物的准确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
DMP	120	1	108	102	117	109	115	114	111	0	92.4
		2	110	106	105	99	107	106	105	0	87.9
		3	116	124	127	112	119	110	118	0	98.3
		4	122	138	125	134	119	126	127	0	106
		5	129	135	129	133	125	134	131	0	109
		6	118	118	106	104	116	111	112	0	93.5
DEP	120	1	115	102	109	107	107	105	108	0	89.6
		2	99	107	103	102	103	109	104	0	86.6
		3	118	112	110	112	117	113	114	0	94.7
		4	122	126	112	113	116	108	116	0	96.8
		5	115	117	103	119	114	114	114	0	94.7
		6	106	109	102	106	117	107	108	0	89.9
BBP	120	1	118	126	113	122	124	116	120	0	99.9
		2	114	105	116	120	116	113	114	0	95.0
		3	117	123	128	121	129	115	122	0	102
		4	129	123	128	126	137	126	128	0	107
		5	112	108	104	109	102	107	107	0	89.2
		6	135	129	122	141	134	132	132	0	110
DBP	120	1	127	122	134	119	128	115	124	0	103
		2	113	119	109	116	112	111	113	0	94.4
		3	109	112	131	132	125	122	122	0	102
		4	128	139	131	127	129	133	131	0	109
		5	109	103	117	112	115	108	111	0	92.2
		6	125	122	129	137	125	129	128	0	107
DEHP	120	1	128	120	114	117	129	121	122	0	101
		2	131	138	133	123	127	121	129	0	107
		3	125	115	117	112	111	113	116	0	96.3
		4	133	125	134	129	129	131	130	0	108
		5	125	121	123	112	116	112	118	0	98.5
		6	129	119	116	118	112	111	118	0	97.9
DNOP	120	1	115	105	109	102	114	119	111	0	92.2
		2	123	112	108	106	112	127	115	0	95.6
		3	132	139	122	124	125	127	128	0	107
		4	113	126	114	118	109	113	116	0	96.3
		5	107	105	115	114	117	105	111	0	92.1
		6	108	114	121	122	117	113	116	0	96.5

表 1-26 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定地表水加标样（浓度 1）的准确度原始测试数据。

表 1-26 地表水加标样（浓度 1）的准确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率(%)
			1	2	3	4	5	6			
DMP	5	1	5.38	6.88	6.42	5.18	5.05	5.38	5.72	0	114
		2	4.87	5.32	5.47	5.05	4.93	5.42	5.18	0	113
		3	4.38	4.02	3.83	4.15	4.37	4.35	4.18	0	83.7
		4	4.87	5.32	5.47	5.05	4.93	5.42	5.18	0	104
		5	6.41	6.11	6.51	4.5	5.23	4.82	5.51	0	112
		6	5.18	4.31	4.41	6	5.28	5.18	5.06	0	101
DEP	5	1	7.37	8.6	6.97	7.23	6.7	7.12	7.33	1.1	125
		2	5.47	4.48	4.95	6.27	4.6	6.02	5.3	0	99.7
		3	5.53	4.37	6.07	5.13	5.2	6.22	5.42	0	108
		4	5.47	4.48	4.95	6.27	4.6	6.02	5.3	0	106
		5	5.92	6.35	6.42	5.77	4.49	6.52	5.78	0	118
		6	4.1	4.72	4.97	5.69	5.49	4.15	4.85	0	97.1
BBP	5	1	5.42	5.92	6.27	5.13	5.85	5.35	5.66	0	113
		2	5.22	5.43	5.33	5.3	5.63	5.87	5.46	0	113
		3	5.02	6.02	6.17	5.95	5.93	6.57	5.94	0	119
		4	5.22	5.43	5.33	5.3	5.63	5.87	5.46	0	109
		5	5.72	5.63	5.96	5.01	6.22	5.59	5.59	0	114
		6	5.44	5.33	5.23	5.44	5.18	5.28	5.32	0	106
DNOP	5	1	7.25	6.38	7.55	5.28	5.35	5.73	6.26	0	125
		2	5.58	5.73	5.78	6.38	5.88	5.92	5.88	0	107
		3	6.77	5.75	4.73	5.43	5.87	6.15	5.78	0	116
		4	5.58	5.73	5.78	6.38	5.88	5.92	5.88	0	118
		5	5.19	6.01	6.34	6.14	5.67	6.19	5.79	0	118
		6	5.13	4.31	5.03	4.77	4.92	4.21	4.73	0	94.6

表 1-27 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定地表水加标样（浓度 2）的准确度原始测试数据。

表 1-27 地表水加标样（浓度 2）的准确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率(%)
			1	2	3	4	5	6			
DMP	50	1	45.6	47.8	50.8	51.2	44.3	52.8	48.8	0	97.5
		2	42.5	42.9	47.6	44.5	41.1	43.8	43.7	0	111
		3	49.8	48.2	50.7	51.9	50.2	51.8	50.4	0	101
		4	42.5	42.9	47.6	44.5	41.1	43.8	43.7	0	87.5
		5	55.8	56.4	58.9	58.1	57.4	53.1	55.7	0	113
		6	46.2	50.0	48.8	52.3	48.5	51.4	49.5	0	99.1
DEP	50	1	50.4	49.6	44.6	52.9	55.3	51.8	50.8	1.1	99.3
		2	45.1	44.6	45.9	48.6	47.8	44.8	46.1	0	110
		3	53.3	57.0	50.8	58.7	56.3	53.0	54.8	0	110
		4	45.1	44.6	45.9	48.6	47.8	44.8	46.1	0	92.3
		5	52.1	58.8	49.8	55.5	56.5	51.5	53.5	0	108
		6	55.7	53.6	51.3	50.3	57.8	49.1	53.0	0	106
BBP	50	1	50.6	54.5	55.8	48.2	44.6	52.7	51.1	0	102
		2	52.2	55.9	48.2	53.2	56.8	53.8	53.4	0	114
		3	40.4	53.6	60.7	56.8	54.9	45.9	52.0	0	104
		4	52.2	55.9	48.2	53.2	56.8	53.8	53.4	0	107
		5	52.6	56.0	58.4	56.0	45.3	45.5	52.0	0	105
		6	47.7	51.1	46.9	48.6	55.5	48.2	49.7	0	99.3
DBP	50	1	43.5	49.5	44.1	45.7	42.8	49.9	45.9	0	91.8
		2	44.1	47.3	43.7	45.6	42.8	45.9	44.9	0	107
		3	47.8	54.0	58.6	43.6	54.8	51.8	51.8	0	104
		4	44.1	47.3	43.7	45.6	42.8	45.9	44.9	0	89.8
		5	52.4	50.4	56.4	58.8	58.0	56.8	54.7	0	111
		6	53.3	57.8	50.1	53.6	51.6	55.2	53.6	0	107
DEHP	50	1	46.3	47.4	50.2	43.3	47.9	46.8	47.0	0	94
		2	47.5	46.8	41.9	45.3	46.8	42.4	45.1	0	110
		3	44.7	47.8	43.9	55.8	36.8	53.8	47.1	0	94.2
		4	47.5	46.8	41.9	45.3	46.8	42.4	45.1	0	90.2
		5	48.4	56.0	56.7	60.5	52.0	59.3	54.7	0	111
		6	53.4	54.4	55.6	56.7	53.9	55.8	55.0	0	110
DNOP	50	1	45.4	45.7	50.7	47.2	51.3	44.6	47.5	0	95
		2	45.3	41.6	40.9	46.8	47.2	42.8	44.1	0	103
		3	44.9	45.6	57.0	62.9	56.6	62.8	55.0	0	110
		4	45.3	41.6	40.9	46.8	47.2	42.8	44.1	0	88.2
		5	48.1	53.2	52.5	55.1	50.7	45.8	50.8	0	102
		6	51.0	53.4	50.1	55.7	56.3	49.9	52.7	0	105

表 1-28 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定海水加标样（浓度 1）的准确度原始测试数据。

表 1-28 海水加标样（浓度 1）的准确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率(%)
			1	2	3	4	5	6			
DMP	5	1	5.20	4.78	5.75	5.22	5.38	5.02	5.23	0	105
		2	4.75	4.87	4.92	4.77	5.32	5.53	5.03	0	97.2
		3	4.48	4.03	4.53	3.88	3.98	4.15	4.18	0	83.5
		4	4.75	4.87	4.92	4.77	5.32	5.53	5.03	0	101
		5	5.19	6.42	6.11	5.63	5.52	6.11	5.71	0	117
		6	5.09	5.89	5.14	5.03	5.09	4.91	5.19	0	104
DEP	5	1	5.20	4.78	5.75	5.22	5.38	5.02	5.23	0	105
		2	5.07	4.58	4.95	5.30	6.10	5.93	5.32	0	101
		3	5.08	5.67	6.18	5.15	6.03	6.17	5.71	0	114
		4	5.07	4.58	4.95	5.30	6.10	5.93	5.32	0	106
		5	4.48	5.63	4.73	5.44	5.63	5.72	5.23	0	105
		6	5.03	5.57	5.19	5.41	5.24	5.24	5.28	0	106
BBP	5	1	4.47	4.87	4.62	5.08	4.80	4.93	4.79	0	95.9
		2	5.63	5.43	5.33	5.63	5.27	5.55	5.48	0	103
		3	4.18	5.30	5.57	4.07	5.07	4.40	4.76	0	95.3
		4	5.63	5.43	5.33	5.63	5.27	5.55	5.48	0	109
		5	4.31	5.26	5.26	5.09	4.66	4.65	4.89	0	97.4
		6	5.06	5.06	5.24	4.20	4.11	4.16	4.64	0	92.8
DNOP	5	1	5.68	4.82	5.20	5.22	5.35	5.07	5.22	0	104
		2	5.70	5.85	5.78	6.62	6.13	5.42	5.92	0	98.3
		3	5.27	5.77	6.40	5.52	6.08	6.55	5.93	0	119
		4	5.70	5.85	5.78	6.62	6.13	5.42	5.92	0	118
		5	5.37	5.11	4.72	4.65	5.12	5.37	5.05	0	101
		6	5.17	5.07	5.62	5.07	5.17	5.77	5.31	0	106

表 1-29 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定海水加标样（浓度 2）的准确度原始测试数据。

表 1-29 海水加标样（浓度 2）的准确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率(%)
			1	2	3	4	5	6			
DMP	50	1	48.2	45.7	49.3	46.8	50.1	44.9	47.5	0	95
		2	56.4	51.3	55.9	46.2	48.7	53.9	52.1	0	114
		3	54.0	52.2	55.9	52.1	51.3	48.7	52.4	0	105
		4	56.4	51.3	55.9	46.2	48.7	53.9	52.1	0	104
		5	55.7	56.0	54.8	45.9	55.7	46.4	52.1	0	105
		6	50.1	54.7	52.6	41.6	42.9	45.2	47.9	0	95.7
DEP	50	1	51.1	50.2	48.3	45.9	44.9	53.1	48.9	0	97.8
		2	44.2	43.8	46.1	41.7	45.3	43.6	44.1	0	101
		3	65.3	49.1	60.8	51.8	50.3	47.3	54.1	0	108
		4	44.2	43.8	46.1	41.7	45.3	43.6	44.1	0	88.2
		5	52.5	42.9	56.5	59.6	52.2	56.5	52.9	0	107
		6	48.4	48.0	58.2	51.4	47.2	49.5	50.5	0	101
BBP	50	1	47.2	44.3	41.8	46.2	49.4	44.4	45.6	0	91.1
		2	52.9	43.2	44.3	42.5	44.6	42.8	45.1	0	92.9
		3	47.8	59.5	51.9	52.2	52.5	62.8	54.5	0	109
		4	52.9	43.2	44.3	42.5	44.6	42.8	45.1	0	90.1
		5	51.2	55.7	50.0	54.3	57.2	53.2	53.1	0	107
		6	44.0	45.5	47.4	42.7	48.4	47.5	45.9	0	91.8
DBP	50	1	52.1	43.9	55.3	53.8	46.1	43.7	49.2	0	98.3
		2	44.1	46.2	47.2	51.9	41.6	46.8	33.1	0	107
		3	48.4	50.9	43.3	46.3	50.5	54.0	48.9	0	97.8
		4	44.1	46.2	47.2	51.9	41.6	46.8	46.3	0	92.6
		5	48.1	57.4	43.6	56.4	47.8	49.3	50.4	0	101
		6	45.9	53.5	45.2	46.4	41.7	45.8	46.4	0	92.8
DEHP	50	1	51.1	45.8	59.2	55.3	57.1	50.8	53.2	0	106
		2	53.9	58.7	52.1	46.3	50.8	57.2	53.2	0	107
		3	45.0	54.0	46.2	60.0	51.3	43.3	50.0	0	100
		4	53.9	58.7	52.1	46.3	50.8	57.2	53.2	0	106
		5	44.3	45.1	45.5	54.8	54.4	55.7	50.0	0	100
		6	48.4	45.4	43.9	40.7	35.5	36.3	41.7	0	83.4
DNOP	50	1	49.2	42.9	44.8	49.3	46.2	44.3	46.1	0	92.2
		2	43.2	45.7	42.3	46.3	47.5	41.1	44.4	0	114
		3	56.6	51.8	52.7	60.6	66.2	52.1	56.7	0	113
		4	43.2	45.7	42.3	46.3	47.5	41.1	44.4	0	88.7
		5	49.4	50.1	50.1	49.2	48.7	50.5	49.7	0	99.3
		6	51.6	51.4	52.5	51.9	61.0	61.4	55.0	0	110

表 1-30 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定生活污水加标样（浓度 1）的准确度原始测试数据。

表 1-30 生活污水加标样（浓度 1）的准确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率(%)
			1	2	3	4	5	6			
DMP	5	1	4.94	4.32	4.37	4.62	5.14	4.77	4.69	0	93.9
		2	3.79	3.88	3.98	3.72	4.06	4.11	3.90	0	119
		3	4.31	4.36	4.07	4.08	3.95	4.29	4.18	0	83.6
		4	3.79	3.88	3.98	3.72	4.06	4.11	3.90	0	78.5
		5	6.16	5.16	6.02	5.63	5.19	5.06	5.46	0	111
		6	5.71	5.83	5.89	5.94	6.46	6.57	6.07	0	121
DEP	5	1	5.72	6.42	5.23	5.83	5.52	6.11	5.81	0	116
		2	3.89	3.96	4.16	4.22	3.87	3.86	4.00	0	106
		3	4.25	4.02	4.80	4.74	5.28	4.80	4.65	0.77	77.6
		4	3.89	3.96	4.16	4.22	3.87	3.86	4.00	0	79.9
		5	6.05	5.64	5.17	5.86	5.33	5.39	5.49	0	111
		6	5.57	5.41	5.30	5.57	6.11	6.00	5.66	0	113
BBP	5	1	5.37	5.15	4.86	5.57	4.33	5.09	5.06	0	101
		2	4.29	4.33	4.87	3.91	4.29	4.18	4.30	0	109
		3	4.08	4.28	3.45	3.39	3.53	3.42	3.69	0	73.9
		4	4.29	4.33	4.87	3.91	4.29	4.18	4.30	0	86.2
		5	5.37	5.66	5.91	6.00	5.72	5.39	5.58	0	114
		6	5.02	4.85	4.89	5.11	4.68	5.15	4.95	0	99
DNOP	5	1	5.35	4.93	4.83	4.71	5.69	5.25	5.13	0	103
		2	4.27	3.96	4.16	4.25	4.41	4.32	4.20	0.79	100
		3	4.36	4.90	5.40	5.31	5.85	4.97	5.13	0	103
		4	4.27	3.96	4.16	4.25	4.41	4.32	4.20	0	84.6
		5	6.08	5.71	5.25	5.68	5.03	5.50	5.46	0	111
		6	6.02	6.22	5.02	4.38	4.58	5.27	5.25	0	105

表 1-31 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定生活污水加标样（浓度 2）的准确度原始测试数据。

表 1-31 生活污水加标样（浓度 2）的准确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率(%)
			1	2	3	4	5	6			
DMP	80	1	83.4	78.9	76.8	81.1	72.3	83.5	79.3	0	99.2
		2	82.9	88.4	89.1	80.6	75.3	86.6	83.8	0	88.5
		3	67.1	70.8	74.1	69.3	71.8	76.5	71.6	0	89.5
		4	82.9	88.4	89.1	80.6	75.3	86.6	83.8	0	105
		5	81.3	82.9	81.2	82.3	82.6	82.9	81.9	0	103
		6	77.3	79.1	89.7	80.4	90.1	73.4	81.7	0	102
DEP	80	1	84.5	86.6	87.9	84.2	82.7	80.6	84.4	0	106
		2	78.2	75.6	82.1	75.7	79.1	74.3	77.5	0	106
		3	79.1	79.8	75.1	75.2	67.1	78.5	75.8	0.77	93.8
		4	78.2	75.6	82.1	75.7	79.1	74.3	77.5	0	96.9
		5	86.5	85.8	85.1	86.1	86.5	85.2	85.0	0	107
		6	94.5	88.3	82.3	92.3	84.5	97.3	89.9	0	112
BBP	80	1	84.6	79.7	83.4	75.3	86.5	81.2	81.8	0	102
		2	72.1	73.5	70.9	78.5	75.3	82.5	75.5	0	98.2
		3	79.9	70.8	73.6	68.2	67.6	77.4	72.9	0	91.1
		4	72.1	73.5	70.9	78.5	75.3	82.5	75.5	0	94.3
		5	77.8	74.6	75.3	78.3	75.2	79.1	77.2	0	95.9
		6	90.1	89.2	81.3	77.6	81.4	78.9	83.1	0	104
DBP	80	1	88.9	87.7	86.8	90.2	93.9	84.8	88.7	6.43	103
		2	71.6	72.8	70.1	71.3	72.9	72.1	71.8	8.8	100
		3	73.6	74.4	79.4	66.5	79.9	82.2	76.0	0	95
		4	71.6	72.8	70.1	71.3	72.9	72.1	71.8	0	89.8
		5	77.8	85.9	87.5	84.3	84.3	74.0	82.0	0	103
		6	90.0	88.2	84.3	92.2	81.8	86.4	87.2	0	109
DEHP	80	1	85.8	90.7	89.5	92.5	93.2	85.7	89.6	6.95	103
		2	68.3	69.1	70.4	72.6	68.4	67.5	69.4	9.5	102
		3	78.5	76.7	61.5	71.9	75.4	85.2	74.9	0	93.6
		4	68.3	69.1	70.4	72.6	68.4	67.5	69.4	0	86.7
		5	79.8	84.1	88.0	84.4	85.1	72.5	82.0	0	103
		6	74.9	77.6	88.0	81.1	61.2	88.8	78.6	0	98.3
DNOP	80	1	83.4	79.6	79.8	88.3	85.2	80.1	82.7	0	103
		2	82.9	71.8	71.9	73.3	72.4	72.1	74.1	0.79	110
		3	85.0	76.8	71.4	85.0	83.1	95.0	82.7	0	103
		4	82.9	71.8	71.9	73.3	72.4	72.1	74.1	0	92.6
		5	84.3	76.8	82.3	86.2	77.5	78.1	80.7	0	101
		6	83.5	79.3	63.5	57.7	79.6	73.1	72.8	0	91

表 1-32 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定废水加标样（浓度 1）的准确度原始测试数据。

表 1-32 废水加标样（浓度 1）的准确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率(%)
			1	2	3	4	5	6			
DMP	5	1	4.76	5.43	4.45	4.55	5.13	5.25	4.93	0	98.6
		2	3.91	4.15	4.06	3.84	4.22	3.71	4.00	0	99.3
		3	3.86	3.78	4.44	4.15	3.84	3.90	3.99	0	79.9
		4	3.91	4.15	4.06	3.84	4.22	3.71	4.00	0	79.6
		5	5.33	5.42	5.58	5.67	5.42	5.58	5.43	0	110
		6	5.20	4.86	7.09	5.60	5.43	5.03	5.54	0	111
DEP	5	1	6.33	5.35	5.23	6.41	5.98	5.63	5.82	1.2	92.4
		2	4.06	4.38	3.99	4.19	3.87	4.25	4.10	0	89.3
		3	4.66	6.10	5.46	4.61	5.13	5.44	5.23	0.87	87.3
		4	4.06	4.38	3.99	4.19	3.87	4.25	4.10	0	82.5
		5	4.85	5.23	5.23	5.08	5.08	5.23	5.10	0	102
		6	4.97	5.46	5.62	5.03	6.22	5.30	5.43	0	109
BBP	5	1	4.56	4.55	4.98	4.67	4.92	4.51	4.70	0	94
		2	4.25	4.17	4.41	3.78	3.85	3.96	4.10	0	97.8
		3	5.37	6.80	6.48	5.82	4.96	5.29	5.78	1.01	95.6
		4	4.25	4.17	4.41	3.78	3.85	3.96	4.10	0	81.4
		5	4.71	4.57	4.50	4.36	4.43	4.21	4.54	0	89.3
		6	4.72	4.85	5.19	4.72	4.85	4.85	4.86	0	97.3
DNOP	5	1	4.99	4.67	5.32	5.13	4.59	4.74	4.91	0	98.1
		2	4.19	3.87	3.92	3.77	3.91	4.06	4.00	0	101
		3	5.84	4.82	4.72	5.72	4.68	4.95	5.12	0	102
		4	4.19	3.87	3.92	3.77	3.91	4.06	4.00	0	79.1
		5	5.25	4.92	4.92	5.33	5.08	5.42	5.13	0	103
		6	4.88	4.83	4.18	4.78	4.88	4.48	4.67	0	93.4

表 1-33 为 6 家实验室采用乙腈液液萃取法测定废水加标样（浓度 2）的准确度原始测试数据。

表 1-33 废水加标样（浓度 2）的准确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率(%)
			1	2	3	4	5	6			
DMP	80	1	69.3	74.5	75.5	68.2	78.9	71.3	73.0	0	91.2
		2	73.3	70.6	71.5	81.6	80.7	72.9	75.1	0	94.5
		3	71.8	67.3	66.5	71.7	68.0	72.2	69.6	0	87
		4	73.3	70.6	71.5	81.6	80.7	72.9	75.1	0	93.9
		5	80.5	87.8	76.0	81.3	75.5	78.8	80.0	0	100
		6	69.4	74.2	79.2	83.1	78.9	80.1	77.5	0	96.9
DEP	80	1	78.7	74.5	79.7	70.2	76.9	82.1	77.0	1.2	94.8
		2	89.5	87.4	86.3	78.2	80.7	86.9	84.8	0	101
		3	72.1	74.2	86.3	75.4	74.5	79.3	77.0	0.87	95.1
		4	89.5	87.4	86.3	78.2	80.7	86.9	84.8	0	106
		5	83.5	82.4	85.5	84.9	84.1	82.5	83.3	0	105
		6	79.5	85.8	90.4	67.5	84.1	74.2	80.3	0	100
BBP	80	1	66.7	69.8	70.5	78.3	67.9	75.2	71.4	0	89.3
		2	72.6	70.5	68.7	68.2	64.5	70.4	69.2	0	99
		3	82.1	68.6	69.2	74.9	79.1	73.9	74.7	1.01	92.1
		4	72.6	70.5	68.7	68.2	64.5	70.4	69.2	0	86.4
		5	85.0	87.5	90.2	85.2	90.7	92.7	87.3	0	111
		6	82.2	83.9	84.6	84.0	87.6	85.6	84.7	0	106
DBP	80	1	84.5	83.5	90.7	81.7	73.9	88.4	83.8	8.78	93.8
		2	87.1	85.3	89.2	86.3	81.5	76.3	84.3	0	112
		3	76.6	56.2	62.0	74.0	65.3	74.6	68.1	0	85.1
		4	87.1	85.3	89.2	86.3	81.5	76.3	84.3	0	105
		5	83.3	86.8	86.6	84.3	86.0	85.0	84.6	0	107
		6	67.4	89.8	77.6	68.4	83.7	73.6	76.8	0	95.9
DEHP	80	1	95.5	87.8	88.7	92.5	87.7	95.4	91.3	10.4	101
		2	72.8	76.5	74.5	76.8	75.5	74.1	75.0	13.2	84
		3	71.5	65.5	74.3	82.0	61.4	66.8	70.3	0	87.8
		4	72.8	76.5	74.5	76.8	75.5	74.1	75.0	0	93.8
		5	74.9	71.3	75.2	72.3	69.2	70.8	73.4	0	90.4
		6	79.8	99.2	83.3	90.3	89.5	91.2	88.9	0	111
DNOP	80	1	74.5	69.7	69.9	68.2	71.3	72.9	71.1	0	88.9
		2	74.5	78.2	78.3	74.1	82.9	70.8	76.5	0	82.9
		3	82.9	85.8	94.8	94.2	85.0	81.2	87.3	0	109
		4	74.5	78.2	78.3	74.1	82.9	70.8	76.5	0	95.6
		5	82.8	84.1	84.1	82.9	85.5	88.0	83.9	0	106
		6	76.0	80.5	82.6	81.1	87.8	88.4	82.7	0	103

1.4.2 正己烷液液萃取方法准确度测试数据

表 1-34 为 6 家实验室采用正己烷液液萃取法测定空白水样加标低浓度目标物的准确度原始测试数据。

表 1-34 空白水样加标低浓度目标物的准确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
DBP	1.6	1	1.77	1.63	1.54	1.78	1.88	1.53	1.69	0	106
		2	2.03	2.07	1.88	1.71	1.69	1.92	1.88	0	118
		3	1.68	1.43	1.69	1.77	1.71	1.64	1.65	0	103
		4	1.53	1.49	1.64	1.31	1.31	1.45	1.46	0	90.9
		5	1.39	1.56	1.27	1.71	1.60	1.63	1.53	0	95.4
		6	1.55	1.81	1.88	1.73	1.66	1.57	1.70	0	106
DEHP	1.6	1	1.86	1.93	1.61	1.75	1.66	1.82	1.77	0	111
		2	1.69	1.61	1.73	1.52	1.87	1.74	1.69	0	106
		3	1.82	1.91	1.77	1.84	2.05	1.63	1.84	0	115
		4	1.66	1.52	1.60	1.57	1.44	1.40	1.53	0	95.7
		5	1.72	1.89	2.08	1.96	2.02	2.08	1.96	0	122
		6	1.81	1.93	1.62	1.45	1.46	1.51	1.63	0	102

表 1-35 为 6 家实验室采用正己烷液液萃取法测定空白水样加标中浓度目标物的准确度原始测试数据。

表 1-35 空白水样加标中浓度目标物的准确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
DBP	3.2	1	3.03	2.66	2.95	3.11	3.09	2.85	2.95	0	92.1
		2	3.41	3.07	3.19	3.02	3.41	3.22	3.22	0	101
		3	3.24	2.88	2.67	3.05	3.19	3.11	3.02	0	94.5
		4	3.09	3.37	3.13	3.46	3.44	3.37	3.31	0	103
		5	3.22	3.59	3.46	3.51	3.39	3.21	3.40	0	106
		6	3.58	3.25	3.28	3.39	3.32	3.26	3.35	0	105
DEHP	4.8	1	4.92	4.88	5.38	5.12	5.56	5.47	5.22	0	109
		2	4.56	4.53	4.32	4.14	4.89	4.97	4.57	0	95.2
		3	4.11	4.38	4.31	4.69	4.87	4.33	4.45	0	92.7
		4	4.56	4.88	4.93	4.44	5.17	5.09	4.85	0	101
		5	4.78	4.32	4.38	4.61	4.55	4.37	4.50	0	93.8
		6	5.18	5.03	5.11	4.92	4.78	4.99	5.00	0	104

表 1-36 为 6 家实验室采用正己烷液液萃取法测定空白水样加标高浓度目标物的准确度原始测试数据。

表 1-36 空白水样加标高浓度目标物的准确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
DBP	4.8	1	4.55	4.31	4.88	4.93	4.42	4.61	4.62	0	96.2
		2	4.95	5.17	5.24	4.58	5.06	4.89	4.98	0	104
		3	4.63	4.42	4.91	4.55	4.38	4.69	4.60	0	95.8
		4	4.52	4.48	4.29	4.61	4.33	4.59	4.47	0	93.1
		5	4.88	4.67	5.11	5.09	5.23	5.17	5.03	0	105
		6	4.39	4.66	4.37	4.51	4.44	4.37	4.46	0	92.8
DEHP	8	1	8.51	8.12	8.77	8.35	8.33	8.17	8.38	0	105
		2	8.33	8.21	8.23	8.76	8.55	8.47	8.43	0	105
		3	8.09	7.83	7.88	7.46	7.71	8.02	7.83	0	97.9
		4	7.42	7.11	7.49	7.83	7.39	7.52	7.46	0	93.3
		5	7.89	7.62	6.78	6.93	7.15	7.34	7.29	0	91.1
		6	7.64	7.18	7.12	7.62	7.55	7.39	7.42	0	92.7

表 1-37 为 6 家实验室采用正己烷液液萃取法测定地表水加标样（浓度 1）的准确度原始测试数据。

表 1-37 地表水加标样（浓度 1）的准确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
DBP	1.6	1	1.89	2.15	1.79	1.88	1.67	1.83	1.87	0.5	85.7
		2	1.87	1.68	1.81	1.66	1.75	1.85	1.77	0	116
		3	1.8	1.55	1.96	1.84	2.03	1.87	1.84	0.4	90.3
		4	1.87	1.68	1.81	1.66	1.75	1.85	1.77	0	111
		5	1.89	1.52	1.3	1.63	1.78	1.67	1.63	0	102
		6	1.75	1.36	1.32	1.64	1.29	1.89	1.54	0	96.4
DEHP	1.6	1	2.02	2.12	1.88	1.81	1.72	1.93	1.91	0.31	100
		2	1.73	1.67	1.79	1.69	1.8	1.74	1.73	0	111
		3	2.5	2.35	2.48	2.52	2.39	2.78	2.51	0.93	98.7
		4	1.73	1.67	1.79	1.69	1.8	1.74	1.73	0	109
		5	1.41	1.89	2.04	1.89	1.41	1.56	1.68	0	106
		6	1.55	1.67	1.82	1.89	1.73	1.96	1.77	0	111

表 1-38 为 6 家实验室采用正己烷液液萃取法测定地表水加标样（浓度 2）的准确度原始测试数据。

表 1-38 地表水加标样（浓度 2）的准确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率(%)
			1	2	3	4	5	6			
DBP	4	1	4.04	4.31	3.59	3.74	4.01	3.91	3.93	0.5	85.8
		2	3.53	3.47	3.66	3.72	3.57	3.74	3.61	0	90
		3	4.81	4.41	3.43	3.48	4.13	3.59	3.97	0.4	89.3
		4	4.41	4.34	4.58	4.65	4.46	4.68	4.52	0	113
		5	4.13	4.26	3.75	4.16	4.21	4.30	4.14	0	103
		6	4.09	4.34	3.25	4.34	3.41	3.66	3.85	0	96.2
DEHP	8	1	7.90	8.88	7.48	9.05	8.55	8.23	8.35	0.31	100
		2	7.00	7.08	8.33	8.08	8.33	8.25	7.84	0	98.0
		3	11.6	11.0	10.3	11.5	12.7	10.5	11.2	0.93	129
		4	10.13	10.55	9.30	8.78	9.65	9.88	9.71	0	121
		5	8.25	7.68	6.88	8.25	7.23	6.20	7.41	0	92.7
		6	8.28	7.20	9.05	6.55	6.93	9.43	7.90	0	98.8

表 1-39 为 6 家实验室采用正己烷液液萃取法测定地下水加标样（浓度 1）的准确度原始测试数据。

表 1-39 地下水加标样（浓度 1）的准确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率(%)
			1	2	3	4	5	6			
DBP	1.6	1	1.88	1.67	1.58	1.73	1.66	1.69	1.70	0	106
		2	1.75	1.94	1.71	1.93	1.90	1.81	1.84	0	103
		3	1.56	1.60	1.56	1.49	1.72	1.67	1.60	0.37	77.2
		4	1.75	1.94	1.71	1.93	1.90	1.81	1.84	0	115
		5	1.85	1.89	1.70	1.63	1.22	1.66	1.65	0	104
		6	1.84	1.85	1.45	1.78	1.99	2.04	1.82	0	114
DEHP	1.6	1	2.41	2.18	1.87	1.69	1.77	1.61	1.92	0	120
		2	1.76	1.84	1.66	1.6	1.62	1.64	1.68	0	98.6
		3	2.02	2.14	2.21	2.06	1.89	2.35	2.11	0.63	92.6
		4	1.76	1.84	1.66	1.60	1.62	1.64	1.68	0	105
		5	1.48	1.33	1.30	1.63	1.74	1.42	1.50	0	92.7
		6	2.03	1.54	2.23	2.03	2.11	1.74	1.95	0	122

表 1-40 为 6 家实验室采用正己烷液液萃取法测定地下水加标样（浓度 2）的准确度原始测试数据。

表 1-40 地下水加标样（浓度 2）的准确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率(%)
			1	2	3	4	5	6			
DBP	4	1	3.76	4.65	3.74	4.45	3.93	4.54	4.18	0	104
		2	3.04	2.87	3.09	2.95	3.16	3.01	3.02	0	76
		3	3.95	3.58	3.63	3.71	4.00	3.74	3.77	0.37	84.9
		4	3.80	3.59	3.86	3.69	3.95	3.76	3.78	0	94.4
		5	3.66	3.48	3.80	3.70	3.51	3.95	3.68	0	92.1
		6	4.08	3.86	3.64	4.08	3.31	3.26	3.70	0	92.6
DEHP	8	1	8.58	10.13	8.20	9.73	8.55	8.48	8.94	0	112
		2	7.50	7.50	7.40	7.88	7.60	7.98	7.64	0	95.5
		3	12.50	11.23	10.98	10.83	10.93	9.65	11.02	0.63	130
		4	9.45	9.10	8.95	8.70	8.18	7.45	8.64	0	108
		5	9.25	8.25	8.53	8.53	7.68	8.55	8.46	0	106
		6	8.03	9.10	9.28	8.40	10.00	8.40	8.87	0	111

2 方法验证数据汇总

2.1 乙腈液液萃取法

2.1.1 方法检出限、测定下限数据汇总

表 2-1 为对 6 家实验室乙腈液液萃取法方法验证结果中检出限的统计分析，选择 6 家实验室测定的最大检出限作为本方法检出限，结果如下：

表 2-1 检出限汇总表（乙腈液液萃取法）

化合物名称	检出限($\mu\text{g/L}$)	测定下限($\mu\text{g/L}$)
DMP	0.9	3.6
DEP	1	4
BBP	0.8	3.2
DBP	9	36
DEHP	7	28
DNOP	0.9	3.6

2.1.2 方法精密度数据汇总

表 2-2 为对 6 家实验室乙腈液液萃取法方法验证结果中空白水样加标精密度的统计分析，其结果如下：

表 2-2 空白样品加标测定的精密度汇总表（乙腈液液萃取法）

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)
DMP	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	12.4
	120	117	2.9-5.7	8.5	15.9	31.4
DEP	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	12.7
	120	110	2.8-5.8	4.3	13.7	18.2
BBP	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	12.2
	120	121	3.3-4.8	7.6	14.4	28.9
DBP	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
DEHP	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
DNOP	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	17.9	24.4

表 2-3 为对 6 家实验室乙腈液液萃取法方法验证结果中实际样品加标的精密度统计分析，其结果如下：

表 2-3 实际样品加标的精密度汇总表（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 (%)
DMP	地表水	5.00	5.0~14.8
		50.0	2.7~6.9
	海水	5.00	6.3~9.2
		50.0	4.3~11.3
	生活污水	5.00	3.9~8.7
		80.0	1.3~8.3
	废水	5.00	4.1~14.6
		80.0	3.7~6.4
DEP	地表水	5.00	9.0~13.7
		50.0	3.6~7.1
	海水	5.00	3.5~11.0
		50.0	3.4~13.4
	生活污水	5.00	3.9~9.6
		80.0	2.7~6.5
	废水	5.00	2.9~10.7
		80.0	2.2~10.4
BBP	地表水	5.00	2.0~8.6
		50.0	5.7~14.4
	海水	5.00	2.8~13.2
		50.0	4.9~10.2
	生活污水	5.00	3.4~10.4
		80.0	2.8~6.9
	废水	5.00	3.0~12.5
		80.0	2.2~7.2
DBP	地表水	50.0	3.7~10.4
	海水	50.0	7.8~10.6
	生活污水	80.0	1.5~7.5
	废水	80.0	2.8~12
DEHP	地表水	50.0	2.3~14.8
	海水	50.0	8.5~12.7
	生活污水	80.0	2.7~12.9
	废水	80.0	2.0~15.2
DNOP	地表水	5.00	4.6~15.5
		50.0	5.4~14.5
	海水	5.00	5.5~8.5
		50.0	1.3~10.2
	生活污水	5.00	3.7~14.2
		80.0	4.3~14
	废水	5.00	2.6~10.2
		80.0	3.0~6.6

2.1.3 方法准确度数据汇总

表 2-4 为对 6 家实验室乙腈液液萃取法方法验证结果中空白水样加标准确度的统计分析，其结果如下：

表 2-4 空白样品加标测定的准确度汇总表（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 (%)	$\bar{p}\% \pm 2S_p$
DMP	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
DEP	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
BBP	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
DBP	40	43	89.0~128	108±28.0
	80	83	90.9~108	103±13.8
	120	122	92.2~109	101±13.4
DEHP	40	45	95.8~125	110±22.6
	80	82	96.8~110	103±11.3
	120	122	96.3~108	102±10.3
DNOP	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 2-5 为对 6 家实验室乙腈液液萃取法方法验证结果中实际样品加标准确度的统计分析，其结果如下：

表 2-5 实际样品加标准确度汇总表（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 (%)
DMP	地表水	0	5.00	83.7~114
			50.0	87.5~113
	海水	0	5.00	83.5~117
			50.0	95~114
	生活污水	0	5.00	78.5~121
			80.0	88.5~105
	废水	0	5.00	79.6~111
			80.0	87~100
DEP	地表水	0~1.1	5.00	97.1~125
			50.0	92.3~110
	海水	0	5.00	78.7~114
			50.0	88.2~108
	生活污水	0~0.8	5.00	77.6~116
			80.0	93.8~112
	废水	0~1.2	5.00	82.5~109
			80.0	94.8~106
BBP	地表水	0	5.00	106~119
			50.0	99.3~114
	海水	0	5.00	92.8~109
			50.0	90.1~109
	生活污水	0	5.00	73.9~114
			80.0	91.1~104
	废水	0~1.0	5.00	81.4~97.8
			80.0	86.4~111
DBP	地表水	0	50.0	89.8~111
	海水	0	50.0	92.6~107
	生活污水	0~8.8	80.0	89.8~109
	废水	0~8.8	80.0	85.1~112
DEHP	地表水	0	50.0	81.4~111
	海水	0	50.0	83.4~107
	生活污水	0~9.5	80.0	86.7~103
	废水	0~13.2	80.0	84~111
DNOP	地表水	0	5.00	94.6~125
			50.0	88.2~110
	海水	0	5.00	98.3~119
			50.0	88.7~114
	生活污水	0~0.8	5.00	84.6~111
			80.0	91~110
	废水	0	5.00	79.1~103
			80.0	82.9~109

2.2 正己烷液液萃取法

2.2.1 方法检出限数据汇总

表 2-6 为对 6 家实验室正己烷液液萃取法方法验证结果中检出限的统计分析，选择 6 家实验室测定的最大检出限作为本方法检出限，结果如下：

表 2-6 检出限汇总表（正己烷液液萃取法）

化合物名称	检出限(μg/L)	测定下限(μg/L)
DBP	0.4	1.6
DEHP	0.3	1.2

2.2.2 方法精密度数据汇总

表 2-7 为对 6 家实验室正己烷液液萃取法方法验证结果中空白水样加标精密度的统计分析，其结果如下：

表 2-7 空白样品加标测定的精密度汇总表（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)
DBP	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
DEHP	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 2-8 为对 6 家实验室正己烷液液萃取法方法验证结果中实际样品加标精密度的统计分析，其结果如下：

表 2-8 实际样品加标精密度汇总表（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 (%)
DBP	地表水	1.6	4.9~15.2
		4	3.0~14.3
	地下水	1.6	5.2~13.2
		4	3.4~9.9
DEHP	地表水	1.6	2.9~15
		8	6.4~15
	地下水	1.6	5.6~16.2
		8	3.0~8.8

2.2.3 方法准确度数据汇总

表 2-9 为对 6 家实验室正己烷液液萃取法方法验证结果中空白样品加标准确度的统计分析，其结果如下：

表 2-9 空白样品加标准确度测试数据汇总表（正己烷液液萃取法）

目标化合物	加标浓度(μg/L)	平均值(μg/L)	回收率范围 (%)	$\overline{p}\% \pm 2S_{\overline{p}}$
DBP	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
DEHP	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 2-10 为对 6 家实验室正己烷液液萃取法方法验证结果中实际样品加标准确度的统计分析，其结果如下：

表 2-10 实际样品加标准确度汇总表（正己烷液液萃取法）

目标物	样品类型	原样浓度(μg/L)	加标浓度(μg/L)	回收率范围 (%)
DBP	地表水	0~0.5	1.6	85.7~116
			4.0	85.8~113
	地下水	0~0.4	1.6	77.2~115
			4.0	75.5~104
DEHP	地表水	0~0.9	1.6	98.7~111
			8.0	92.7~129
	地下水	0~0.6	1.6	92.6~122
			8.0	95.5~130

3 方法验证结论

(1) 本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

(2) 本次验证中空白加标样用于统计重复性限、再现性限、加标回收率最终值。实际样品不是统一样品，因此不用于统计重复性限、再现性限、加标回收率最终值。

(3) 6 家实验室验证结果表明，乙腈液液萃取法目标化合物的方法检出限为 0.8μg/L~9μg/L，测定下限为 3.2~36μg/L。对空白水样进行加标测定，方法具有较好的重复性和再现性，实验室间重复性限为：0.9μg/L~17.9μg/L；再现性限为：1.5μg/L~31.4μg/L，加标回收率范围为 86.5%~128%；对实际水样进行加标测定，各实验室内精密度范围为 1.3%~15.5%，各实验室内回收率范围为 73.9%~125%。正己烷液液萃取法两个目标化合物的方法检出限为 0.4μg/L 和 0.3μg/L，测定下限为 1.6μg/L 和 1.2μg/L。对空白水样进行加标测定，方法具有较好的重复性和再现性，实验室间重复性限为：0.4μg/L~0.8μg/L；再现性限为：0.6μg/L~1.6μg/L。其加标回收率范围为 90.0%~122%；对实际水样进行加标测定，各实验室内精密度范围为 2.9%~16.2%，各实验室内回收率范围为 75.5%~130%。

(4) 从方法验证结果可以看出, 方法的各项特性指标能达到预期要求, 其中正己烷液液萃取法测定 DBP 和 DEHP 两种目标物的方法检出限均远低于《地表水环境质量标准》(GB3838~2002) 和《地下水环境质量标准》(GB/T 14848~2017) 中的限值要求, 能够满足其评价需求。