

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□—201□

环境空气 气相和颗粒物中酞酸酯类的测定 高效液相色谱法

Ambient Air—Determination of gas and particle-phase phthalate esters—High performance liquid chromatography

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	459
1 适用范围.....	460
2 规范性引用文件.....	460
3 方法原理.....	460
4 干扰及消除.....	460
5 试剂和材料.....	461
6 仪器和设备.....	462
7 样品.....	463
8 分析步骤.....	465
9 结果计算与表示.....	466
10 精密度和准确度.....	466
11 质量控制和质量保证.....	466
12 废物处理.....	467
附录 A（规范性附录）方法的检出限和测定下限.....	468
附录 B（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	469
附录 C（资料性附录）酞酸酯类物理化学常数.....	471

前 言

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

本标准规定了测定环境空气中的酞酸酯类化合物的高效液相色谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：沈阳市环境监测中心站。

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

本标准由环境保护部于 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 气相和颗粒物中酞酸酯类的测定

高效液相色谱法

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

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中的七种酞酸酯类（PAEs）的高效液相色谱测定方法。

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

当以 100 L/min 采集环境空气 24 h 时，方法的检出限为 0.004~0.007 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限 0.016~0.028 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。可根据监测需要，适当增加采样体积降低检出限。本方法检出限详见附表 A。

2 规范性引用文件

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

HJ 691 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则

3 方法原理

环境空气中气相和颗粒物中的酞酸酯类化合物分别收集于采样筒与玻璃（或石英）纤维滤膜，采样筒和滤膜用 1+9（V/V）乙醚/正己烷的混合溶剂提取，提取液经过浓缩、弗罗里硅土层析柱或固相柱等方式净化后，用具有紫外检测器的高效液相色谱仪分离检测。根据保留时间定性，外标法定量。

4 干扰及消除

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

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

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂。实验用水为新制备的蒸馏水。

5.1 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 色谱纯。

5.2 正己烷 (C_6H_{14}): 色谱纯。

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

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

5.5 乙腈 (CH_3CN): 色谱纯。

5.6 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)

使用前在马弗炉中于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤 2 h, 冷却后, 贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

5.7 样品提取液: 1+9 (V/V) 乙醚/正己烷混合溶液, 现用现配。

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

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

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

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

邻苯二甲酸二苯酯 (Diphenyl phthalate), 纯度: 98%以上。可直接购买市售有证标准溶液。在样品提取前加入, 用于跟踪样品前处理、分析过程的回收率。

称取邻苯二甲酸二苯酯 0.1000 g, 准确到 0.1 mg, 于 50 ml 容量瓶中, 用乙腈溶解并稀释至刻度。

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

移取 1.00 ml 替代物贮备溶液 (5.11) 于 25 ml 容量瓶中, 用乙腈稀释至刻度。

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

直接购买市售有证标准溶液, 包括邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二正辛酯的甲醇溶液, $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下、密封保存, 或参考生产商推荐的保存条件。

直接购买邻苯二甲酸二异丁酯市售有证标准溶液, 或称取邻苯二甲酸二异丁酯标准物质 0.1000 g, 准确到 0.1 mg, 于 50 ml 容量瓶中, 用乙腈溶解并稀释至刻度。

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

分别移取 1.00 ml 酞酸酯类标准贮备液 (5.13) 和 1.00 ml 替代物贮备液 (5.11) 于 25 ml 容量瓶中, 用乙腈稀释至刻度, 混匀。溶液转移至具有聚四氟乙烯衬垫的棕色螺口玻璃瓶内。

注 1: 所有溶液 (5.9) (5.10) 均转移至具有聚四氟乙烯衬垫的螺口玻璃瓶内, $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏。

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

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

5.17 超细玻璃纤维滤膜 (或石英纤维滤膜)

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

5.18 吸附树脂：XAD-2 树脂，苯乙烯-二乙烯基苯聚合物

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

5.19 聚氨酯泡沫(PUF)

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

亦可使用快速溶剂萃取（ASE）、自动索氏提取等其他方式提取。

5.20 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.21 玻璃棉

使用前用二氯甲烷回流提取，挥去溶剂，密封保存。

6 仪器和设备

6.1 液相色谱仪（HPLC）：具有可调波长紫外检测器和梯度洗脱功能。色谱柱： C_{18} 柱，4.60 mm \times 250 mm，填料粒径为 5.0 μm 的反相色谱柱或其他性能相近的色谱柱。

6.2 采样装置

采样装置由采样头、采样泵和流量计组成。

6.2.1 大流量采样器：具有自动累计流量，自动定时，断电再启功能。正常采样情况下，大流量采样器负载可以达到 225 L/min 以上，中流量采样器负载可以达到 100 L/min 以上。能够将环境空气抽吸到玻璃纤维滤膜（5.17）及其后面的吸附套筒内的吸附材料上，在连续 24h 期间至少能够采集到 144 m^3 的空气样品。

6.2.2 采样头

采样头由滤膜夹和吸附剂套筒两部分组成，详见图 1。采样头配备不同的切割器可采集 TSP、 PM_{10} 或 $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒物。

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

吸附剂套筒外筒由聚四氟乙烯或不锈钢材料制成，内部装有玻璃采样筒，玻璃采样筒底部由玻璃筛板或不锈钢筛网支持，玻璃采样筒内为 PUF（5.19）。玻璃采样筒密封固定在滤膜架和抽气泵之间。采样时吸附剂套筒进气口与滤膜固定架连接，出气口与抽气泵端连接。采

样后玻璃采样筒也可直接放入索氏提取器中回流提取。采样前、后将采样筒用铝箔纸包好，放于保存盒内，保证玻璃采样筒及其里面的吸附剂在采样前和采样后不受沾污。

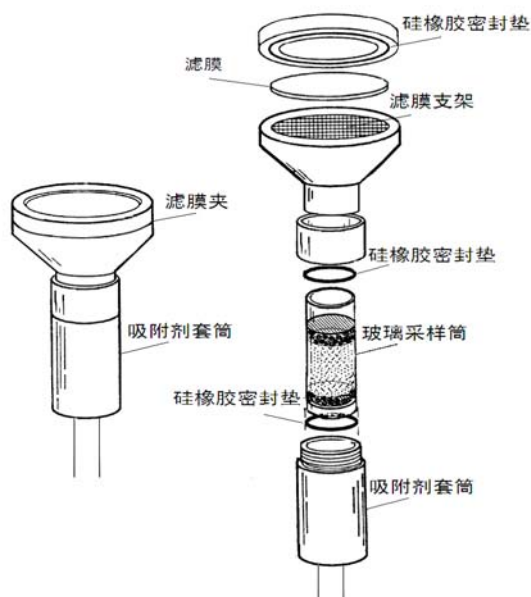


图 1 采样头示意图

6.2.3 流量计

设定流量不低于 100 L/min，采样前用标准流量计对采样流量进行校准。

6.3 索氏提取器：2000 ml 的 1~2 个，用于吸附剂的净化；500 或 1000 ml 的若干个，用于提取样品。亦可采用其他性能相当的提取装置。

6.4 恒温水浴：控制温度精度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

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

6.6 固相萃取净化装置。

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

6.8 微量注射器：50 μl 、100 μl 、250 μl 。

6.9 气密注射器：500 μl 、1000 μl 。

6.10 容量瓶：A 级，5 ml、10 ml、25 ml、50 ml。

6.11 其他实验室常用仪器设备。

7 样品

7.1 样品的采集

邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯主要存在于气相，邻苯二甲二异丁酯、邻苯二甲二丁酯在气相和颗粒物两相中存在，邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二正辛酯主要在颗粒物相中存在，可根据需要决定样品采集方法。

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

中密封。采样后进行流量校正。

样品的采集应符合 HJ 691 的要求。

7.2 样品的保存

样品采集后应于 4 °C 以下冷藏，7 日内完成提取。

7.3 试样的制备

7.3.1 提取

将玻璃纤维滤膜、装有树脂和 PUF 的玻璃采样筒放入索氏提取器中并于树脂上添加 250 μ l 替代物使用液 (5.12)，加入适量 1+9 (V/V) 乙醚/正己烷提取液 (5.7)，以每小时回流不少于 4 次的速度提取 16 h。回流完毕，冷却至室温，取出底瓶，清洗提取器及接口处，将清洗液一并转移入底瓶，于提取液中加入少许无水硫酸钠 (5.6) 至硫酸钠颗粒可自由流动，放置 30 min，脱水干燥。

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

7.3.2 浓缩

提取液转移入浓缩瓶中，温度控制在 45 °C 以下，氮气流下浓缩至 5.0 ml 以下，加入 5-10 ml 正己烷 (5.2) 冲洗浓缩瓶壁，继续浓缩，将溶剂完全转为正己烷，浓缩至 1.0 ml，待净化。如不需净化，浓缩至 1.0 ml 左右，加入少许乙腈 (5.5)，继续浓缩，将溶剂转换为乙腈，定容至 1.0 ml 待测。

7.3.3 净化

7.3.3.1 弗罗里硅土层析柱净化

玻璃层析柱 (6.7) 依次填入玻璃棉 (5.21)、2 cm 高度无水硫酸钠 (5.6)，以正己烷 (5.2) 为溶剂湿法填充 10 g 弗罗里硅土 (5.15)，顶部加入 1~2 cm 无水硫酸钠 (5.6)。用 40 ml 正己烷 (5.2) 冲洗柱床，控制流速 2 ml/min 左右，待液面距离硫酸钠表层 1mm 左右关闭活塞。将浓缩后的样品提取液转移至柱内，另加 2.0 ml 正己烷 (5.2) 洗涤装样品瓶，并转移到层析柱内，打开旋塞，弃去流出液。用 40 ml 正己烷洗脱层析柱，弃去流出液。用 200 ml 2+8 (V/V) 乙醚/正己烷淋洗液 (5.8) 洗脱层析柱，以 2~5 ml/min 流速接收流出液。洗脱液转移至浓缩瓶中，浓缩至 1.0 ml 左右，加入少许乙腈 (5.5)，继续浓缩，将溶剂转换为乙腈，定容至 1.0 ml 待测。

7.3.3.2 弗罗里硅土固相萃取柱净化

取 1g 弗罗里硅土固相萃取柱 (5.12)，将其固定在固相萃取净化装置 (6.6) 上。先用 10 ml 1+9 (V/V) 丙酮/正己烷淋洗液 (5.9) 冲洗柱床，再用 10 ml 正己烷平衡净化柱，待柱内充满正己烷后关闭流速控制阀浸润 5 min，打开控制阀，弃去流出液。待溶剂流干前，关闭控制阀。将浓缩后的样品提取溶液转移至柱内，用约 2.0 ml 的正己烷洗涤样品瓶并转移，依次用 5 ml 正己烷 (5.2)、10 ml 2+8 (V/V) 二氯甲烷/正己烷淋洗液 (5.10) 冲洗固相柱，弃去流出液。用 10 ml 1+9 (V/V) 丙酮/正己烷淋洗液 (5.9) 洗脱，接收淋洗液，待淋洗液流过柱床后关闭流速控制阀，浸润 5 min，再打开控制阀，继续接收洗脱液至完全流出。洗脱液按 7.3.2 浓缩至 1.0 ml 左右，加入少许乙腈 (5.5)，继续浓缩，将溶剂转换为乙腈，定容 1.0 ml，待测。

注 3: 制备的样品在 4℃ 以下冷藏保存, 30 日内完成分析。

注 4: 净化过程中柱内液体不能流干。

注 5: 只要能达到本标准规定质量控制要求, 亦可采用其他样品净化方式。

7.4 空白样品的制备

7.4.1 运输空白

每采集一批样品, 至少保证 2 个运输空白。将采样筒和滤膜带到采样现场后, 不打开包装, 之后随样品运回实验室, 按照 7.3 相同的操作步骤制备空白试样。

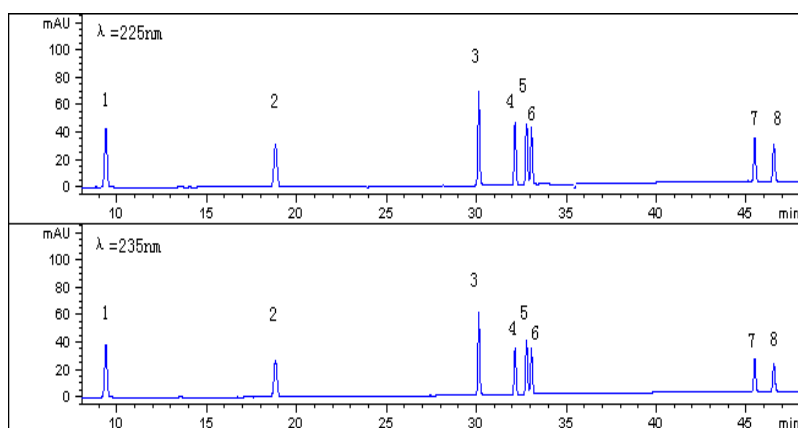
7.4.2 实验室空白

同批采样筒和滤膜按照 7.3 相同的步骤制备实验室空白试样双平行。

8 分析步骤

8.1 参考色谱条件

梯度洗脱程序: 35%乙腈+65%水, 15min 后达到 45%乙腈+55%水, 40min 后达到 100%乙腈, 保持至出峰完毕; 流动相流速: 1.0ml/min; 柱温箱温度: 30℃; 推荐紫外检测器的波长: 225nm、235nm。



1.邻苯二甲酸二甲酯, 2.邻苯二甲酸二乙酯, 3.邻苯二甲酸二苯酯 (surr), 4.邻苯二甲酸丁基苄基酯, 5.邻苯二甲酸二异丁酯, 6.邻苯二甲酸二丁酯, 7.邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯, 8.邻苯二甲酸二正辛酯

图 2 酞酸酯类标准谱图

8.2 校准

8.2.1 标准系列的制备

移取一定量酞酸酯标准使用液 (5.10.2) 于乙腈中, 制备至少 5 个浓度点的标准系列, 酞酸酯类质量浓度分别为 2.0、5.0、10.0、20.0、40.0 $\mu\text{g/ml}$ 。

8.2.2 标准曲线

将标准系列注入液相色谱, 得到各不同浓度的酞酸酯的色谱图。以峰高或峰面积为纵坐标, 浓度为横坐标, 绘制标准曲线。标准曲线的相关系数 ≥ 0.999 , 否则重新绘制标准曲线。酞酸酯标准谱图见图 2。

8.3 样品的测定

将处理好的并放至室温的待测样品注入高效液相色谱仪中，按照（8.1）的条件进行测定，记录色谱峰的保留时间和峰高（或峰面积）。

8.3.1 定性分析

以保留时间来定性。

8.3.2 定量分析

按参考条件进行分析，得到酞酸酯色谱图，根据各化合物的峰高或峰面积，采用外标法定量。

8.4 空白试验

空白试样（7.4）按照（8.1）的色谱条件进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

按公式（1）计算样品中目标化合物的质量浓度（ ρ ）。

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

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

ρ_i ——从标准曲线得到提取液中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

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

V ——样品的浓缩体积， ml ；

V_s ——标准状况下的采样总体积， m^3 。

9.2 结果表示

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

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六个实验室分别测定加标量为 $4\mu\text{g}$ 、 $10\mu\text{g}$ 和 $36\mu\text{g}$ 的酞酸酯类样品（ $n=6$ ），实验室内相对标准偏差为 1.5~14.0%、2.2~16.5%、1.0~15.0%，实验室间相对标准偏差为 3.3~12.7%、3.2~8.4%、3.2~5.8%；重复限性分别为 $0.5\sim 0.9\mu\text{g}$ 、 $2.4\sim 4.8\mu\text{g}$ 、 $3.1\sim 6.1\mu\text{g}$ ，再现性限分别为 $0.6\sim 1.6\mu\text{g}$ 、 $2.8\sim 6.2\mu\text{g}$ 、 $4.8\sim 6.7\mu\text{g}$ 。实际样品加标 $10\mu\text{g}$ ，实验室内相对标准偏差 0.4~20.7%，实验室间相对标准偏差为 5.9~16.5%，重复限 $2.3\sim 4.4\mu\text{g}$ ，再现性限 $2.7\sim 4.7\mu\text{g}$ 。参见附表 B.1。

10.2 准确度

经过六家实验室验证，实际样品加标 $10\mu\text{g}$ 的酞酸酯，加标回收率范围为 68.0%~117%。参见附表 B.2。

11 质量控制和质量保证

11.1 空白

11.1.1 采样筒空白：聚氨酯泡沫 PUF+XAD-2 树脂和玻璃纤维滤膜空白中酞酸酯类化合物含量

不超过定量下限，平行双样的相对偏差不超过 30%。

11.1.2 每次采样至少带 2 个运输空白和 2 个实验室空白，空白要求同（11.1.1）。

11.2 标准曲线核查

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

11.3 替代物回收率：经过提取、净化、浓缩、分析过程，回收率控制范围为 70~130%。

11.4 空白加标：各组分的回收率一般控制在 75~125% ，但不得超出 50~150%范围。

12 废物处理

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

附录A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

附表A是以100 L/min采集环境空气24 h计，测得的方法检出限和测定下限。

附表 A 方法检出限和测定下限

化合物名称	方法检出量 (μg)	方法测定量下限 (μg)	方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	方法测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
邻苯二甲酸二甲酯	0.5	2.0	0.004	0.016
邻苯二甲酸二乙酯	0.8	3.2	0.006	0.024
邻苯二甲酸二异丁酯	0.6	2.4	0.005	0.020
邻苯二甲酸二丁酯	1.0	4.0	0.007	0.028
邻苯二甲酸丁基苄基酯	0.7	2.8	0.005	0.020
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.9	3.6	0.007	0.028
邻苯二甲酸二正辛酯	0.5	2.0	0.004	0.016

附录B
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

附表 B.1 给出测定酞酸酯类方法重复性、再现性的精密度指标。附表 B.2 给出测定酞酸酯类方法加标回收率的准确度指标，加标回收率的测定不包括采样过程。

附表 B.1 测定酞酸酯类方法的精密度

化合物名称	样品类型	加入量 (μg)	测定均值 (μg)	实验室内 RSD (%)	实验室间 RSD (%)	重复性限r (μg)	再现性限R (μg)
邻苯二甲酸二甲酯	空白加标	4.0	3.2	2.4~14.0	8.3	0.8	1.1
		20	16.4	4.6~16.5	8.4	4.8	5.8
		36	28.7	3.8~13.6	5.8	5.3	6.7
	实际样品加标	10	8.03	11.9~20.7	9.4	3.8	4.1
邻苯二甲酸二乙酯	空白加标	4.0	3.4	3.9~10.9	12.7	0.7	1.4
		20	16.8	3.0~14.4	7.6	3.7	4.9
		36	29.3	3.2~12.8	4.6	4.3	5.5
	实际样品加标	10	8.32	0.4~1.5	6.5	2.9	3.1
邻苯二甲酸二异丁酯	空白加标	4.0	3.84	1.5~13.3	6.6	0.5	0.9
		20	19.2	2.7~5.4	3.4	2.4	2.8
		36	31.5	2.1~5.5	5.8	3.1	5.9
	实际样品加标	10	8.54	1.2~2.9	8.6	3.9	4.2
邻苯二甲酸二丁酯	空白加标	4.0	4.3	4.1~8.4	12.0	0.8	1.6
		20	19.6	2.8~12.6	6.1	3.5	4.6
		36	33.0	1.0~8.7	4.7	3.9	5.6
	实际样品加标	10	8.67	1.1~2.2	8.4	4.4	4.5
邻苯二甲酸丁基苯基酯	空白加标	4.0	4.0	3.4~8.1	7.6	0.6	1.0
		20	20.7	5.0~11.4	7.9	4.6	6.2
		36	34.8	2.7~15.0	3.4	6.1	6.5
	实际样品加标	10	9.49	0.5~1.3	5.9	2.4	2.7
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	空白加标	4.0	4.1	3.5~4.8	10.3	0.9	1.4
		20	19.0	2.2~10.4	3.3	3.1	3.3
		36	33.9	1.3~7.8	3.2	4.1	4.8
	实际样品加标	10	9.66	0.8~2.1	9.4	4.0	4.5
邻苯二甲酸二正辛酯	空白加标	4.0	3.5	3.3~8.6	3.3	0.5	0.6
		20	18.3	2.6~8.0	3.2	2.8	3.0
		36	32.8	1.0~7.5	3.5	3.9	4.8
	实际样品加标	10	9.16	0.5~1.3	16.5	2.3	4.7

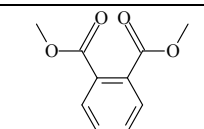
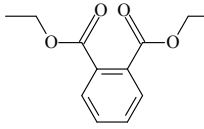
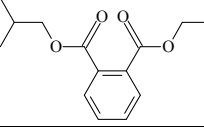
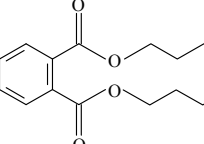
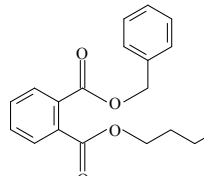
四台大气采样器平行采集 4 个样品，采集二天为一组，样品提取后浓缩至 1.0 ml，混合均匀作为统一样品，供 1 家实验室验证使用。分别移取 1.0 ml 提取液加到 XAD-2 树脂，选用其中 1 个样品为本底，另外 6 个在样品提取前加入 10 μg 酞酸酯。附表 B.2 给出测定酞酸酯类方法加标回收率的准确度指标，加标回收率的测定不包括采样过程。

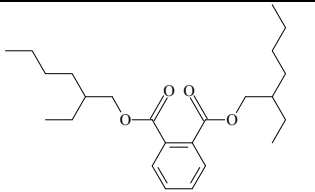
附表 B.2 测定酞酸酯类方法的准确度指标

化合物名称	实际样品含量 (μg)	实际样品加标回收率结果 (加标量 $10\mu\text{g}$)	
		加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
邻苯二甲酸二甲酯	19.6~22.5	68.0~91.0	80.3 \pm 15.0
邻苯二甲酸二乙酯	1.56~6.71	75.7~91.2	83.2 \pm 10.8
邻苯二甲酸二异丁酯	18.6~23.9	83.9~96.1	89.5 \pm 9.7
邻苯二甲酸二丁酯	21.0~34.3	79.0~98.7	86.7 \pm 15.0
邻苯二甲酸丁基苄基酯	3.04~6.68	89.5~106	94.9 \pm 11.2
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	8.34~28.2	80.2~105	96.6 \pm 18.2
邻苯二甲酸二正辛酯	未检出	73.1~117	91.6 \pm 30.2

附录C
(资料性附录)
酞酸酯类物理化学常数

附表 C 酞酸酯类物理化学常数一览表

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

邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.6	0.34	7.50	2.0×10 ⁹	1.0×10 ⁻⁷	1.73266	
邻苯二甲酸二正辛酯	Di-n-octyl phthalate (DnOP)	117-84-0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.6	0.09	8.06	3.6×10 ⁹	1.0×10 ⁻⁷	10.43648	