

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□—201□

固定污染源废气 酞酸酯类的测定 气相色谱法

Stationary source emission—Determination of phthalate esters—Gas chromatography
(征求意见稿)

201XX—XX—发布

201XX—XX—实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	520
1 适用范围.....	521
2 规范性引用文件.....	521
3 方法原理.....	521
4 干扰及消除.....	521
5 试剂和材料.....	521
6 仪器和设备.....	523
7 样品.....	524
8 分析步骤.....	526
9 结果计算与表示.....	527
10 精密度和准确度.....	528
11 质量控制和质量保证.....	528
12 废物处理.....	529
附录 A（规范性附录）方法的检出限和测定下限.....	530
附录 B（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	531
附录 C（资料性附录）标准谱图.....	533
附录 D（资料性附录）酞酸酯类物理化学常数.....	534

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范固定污染源废气中酞酸酯类的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中的酞酸酯类的气相色谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B~附录 D 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。

固定污染源废气 酞酸酯类的测定

气相色谱法

警告：本方法所用的溶剂和试剂都具有一定的毒性，对健康具有潜在的危害，请尽量减少与这些化学品的直接接触。样品前处理过程请在通风橱中进行，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，进行安全处理。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源有组织排放废气中六种酞酸酯类的气相色谱法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气中邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基苄酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二正辛酯共六种酞酸酯类的测定。若通过验证，本标准也适用于其他酞酸酯类的测定。

当固定污染源废气采样体积为 1m^3 时，方法的检出限为 $0.5\sim 0.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限 $2.0\sim 2.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。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

HJ/T 48 烟尘采样器技术条件

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 365 危险废物焚烧（含医疗废物）处置设施二恶英排放监测技术规范

3 方法原理

固定污染源废气排放管道中的气相和颗粒物中的酞酸酯利用等速采样器采集于 XAD-2 大孔树脂采样筒与玻璃纤维（或石英）滤筒，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，用具有氢火焰离子化检测器的气相色谱检测，根据保留时间进行定性，内标法定量。

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的分析纯化学试剂。实验用水为新制备的蒸

馏水。

5.1 二氯甲烷 (CH₂Cl₂): 色谱纯。

5.2 正己烷 (C₆H₁₄): 色谱纯。

5.3 乙醚 (C₂H₆O): 色谱纯。

5.4 丙酮(C₃H₆O): 色谱纯。

5.5 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)

如有干扰物, 在马弗炉中于 450 °C 烘烤 2h, 冷却, 贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

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

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

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

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

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

邻苯二甲酸二苯酯, 纯度: 98%以上。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, 加入少许丙酮溶解并用正己烷定容。

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

移取 1.00 ml 替代物贮备溶液 (5.10) 于 25 ml 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度。

5.12 内标溶液

邻苯二甲酸二苄酯, 纯度: 98%以上。称取苯甲酸苄酯 0.1000 g, 准确到 0.1 mg, 于 50 ml 容量瓶中, 加入少许二氯甲烷溶解并用正己烷定容。

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

直接购买市售有证标准溶液, 包括邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、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, 4 °C 以下、密封、避光保存, 或参考生产商推荐的保存条件。

5.14 酞酸酯类使用液: $\rho=80 \mu\text{g/ml}$

分别移取酞酸酯类标准贮备液 (5.13) 和 (5.10) 1.00 ml, 用二氯甲烷稀释至 25 ml, 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 (5.8~5.14) 均转移至具有聚四氟乙烯衬垫的螺口玻璃瓶内, 4 °C 以下避光冷藏。

5.15 弗罗里硅土, 层析用, 农残级, 60-80 目。使用前, 称取 100±10 g 放入 500 ml 烧杯中, 于 140 °C 加热 16 h, 趁热转移至 500 ml 磨口试剂瓶中, 加盖冷却至室温后, 加入 3.0±0.1 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 玻璃纤维滤筒 (石英滤筒)

对 0.5 μm 标准粒子的截留效率不低于 99.9%, 使用前在马弗炉中于 600 °C 加热 6 h 以上, 冷却, 用铝箔密封包好, 保证滤筒没有折痕。必要时依次用丙酮、二氯甲烷回流提取, 溶剂

挥干后封存备用。

5.18 吸附树脂：XAD-2 树脂，苯乙烯-二乙烯基苯聚合物。

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/正己烷提取液（5.6）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/cm³，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（5.6）回流提取 16 h，更换新鲜的乙醚/正己烷混合溶液（5.6）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，用丙酮使 PUF 回型，再挥干溶剂。也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≥99.999%。

5.21 玻璃棉

使用前用二氯甲烷浸洗，挥去溶剂，密封保存。

6 仪器和设备

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

6.2 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m（长）×0.25 mm（内径）×0.25 μm（膜厚），固定相为（5%-苯基）甲基聚硅氧烷、（35%-苯基）甲基聚硅氧烷或（14%氰丙基-苯基）甲基聚硅氧烷，或其它等效色谱柱。

6.3 固定污染源排气采样设备

采样装置可选用 HJ/T 365 中推荐的仪器，其构成包括采样管、滤筒（或滤膜）、气相吸附单元、冷凝装置、流量计量和控制装置等部分，见图 2。

如果测定固定污染源排气颗粒物中的酞酸酯，可以采用符合 HJ/T 48 的烟尘采样器。

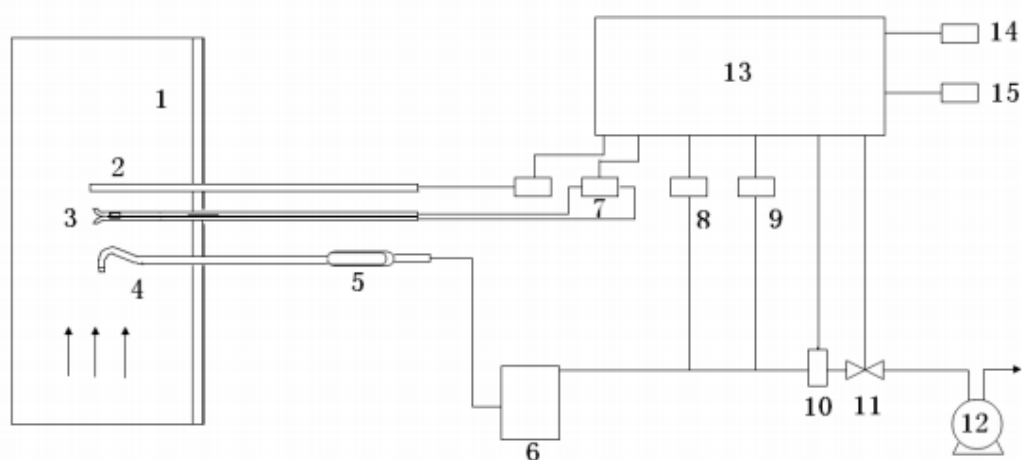
6.3.1 滤筒（或滤膜）托架：滤筒（或滤膜）托架用硼硅酸盐玻璃或石英玻璃制成，尺寸要与滤筒（或滤膜）相匹配，应便于滤筒（或滤膜）的取放，接口处密封良好。

6.3.2 带有冷凝装置的气相吸附单元：冷凝装置用于分离、贮存废气中冷凝下来的水，贮存冷凝水容器的容积应不小于 1L。气相吸附单元是吸附柱，吸附柱一般是内径 30 mm~50 mm、长 70 mm~200 mm、可装填 20 g~40 g XAD-2 和 PUF。

6.3.3 流量计量和控制装置：用于指示和控制采样流量的装置，能够在线监测动压、静压、计前温度、计前压力、流量等参数。流量计应具有自动进行温度和压力校正的累积流量计，采样流量在采样前应使用标准流量计进行校准。

6.3.4 采样泵：泵的空载抽气流量应不少于 6 L/min，当采样系统负载阻力为 20 kPa 时，流量应不低于 30 L/min。

- 6.4 索氏提取器：500 ml、1000 ml、2000 ml。亦可采用其他性能相当的提取装置。
- 6.5 恒温水浴：控制温度精度在 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.6 旋转蒸发装置，也可使用 K-D 浓缩器、有机样品浓缩仪等性能相当的设备。
- 6.7 固相萃取净化装置。
- 6.8 玻璃层析柱：长 350 mm，内径 20 mm，底部具 PTFE 活塞的玻璃柱。
- 6.9 微量注射器：50 μl 、100 μl 、250 μl 。
- 6.10 气密注射器：500 μl 、1000 μl 。
- 6.11 容量瓶：A 级，5 ml、10 ml、25 ml、50 ml。
- 6.12 其他实验室常用仪器设备。



1—烟道；2—热电偶或热电阻温度计；3—皮托管；4—采样管；5—滤筒（或滤膜）；6—带有冷凝装置的气相吸附单元；7—微压传感器；8—压力传感器；9—温度传感器；10—流量传感器；11—流量调节装置；12—采样泵；13—微处理系统；14—微型打印机或接口；15—显示器

图 2 废气采样装置示意图

7 样品

7.1 样品的采集

安装好滤筒（5.14）和带有冷凝装置的气相吸附单元（6.3.2），连接好仪器，采样管由采样孔插入烟道，使采样嘴置于测点上，正对气流，开动采样泵，调整采样嘴吸气速度与测点处气流速度相等（其相对误差控制在 10% 内），每隔 60 min 对等速采样流量作必要的调整，若滤筒阻力增大至无法保持等速采样，更换新的滤筒后继续采样。达到所需采样量后，迅速抽出采样管，同时停止采样泵，记录起止时间或采样体积等参数。

只采集固定源排气的颗粒物时，按照 GB/T 16157 进行采样。

7.2 样品的保存

样品采集后应避光于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏，7 日内提取完毕；或在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下保存，30 日内完成提取。

7.3 试样的制备

7.3.1 提取

将滤膜/筒和玻璃采样筒内的树脂和 PUF 转移到索氏提取器中, 添加 250 μl 替代物使用溶液 (5.7.2), 加入适量 1+9 乙醚/正己烷提取液 (5.6), 以每小时回流 4 次的速度提取 16 h 以上。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。于提取液加入少许无水硫酸钠 (5.5), 放置 30 min 脱水干燥。固定源排气的冷凝水转移到分液漏斗中, 用正己烷冲洗冷凝水收集瓶, 一并转移到分液漏斗中, 加入正己烷 (5.2) 萃取, 萃取液与上述底瓶内提取液合并。

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 (5.6) 提取 40 个循环; 快速溶剂萃取参考条件: 温度 75 $^{\circ}\text{C}$, 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, 放入浓缩装置, 温度控制在 45 $^{\circ}\text{C}$ 以下, 氮气流下浓缩至 5.0 ml 以下, 加入少许正己烷冲洗浓缩瓶壁, 继续浓缩, 将溶剂完全转为正己烷, 最后浓缩至 1.0 ml, 待净化。如不需净化, 浓缩至 1.0 ml 以下, 加入 10.0 μl 内标 (5.9), 定容至 1.0 ml, 装瓶以备分析。制备的样品在 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏保存, 30 日内完成分析。

7.3.3 净化

7.3.3.1 弗罗里硅土层析柱净化

玻璃层析柱 (6.8) 依次填入玻璃棉 (5.18) 或玻璃纤维滤膜、2 cm 高度无水硫酸钠 (5.5), 以正己烷 (5.2) 为溶剂湿法填充 10 g 弗罗里硅土 (5.11), 注意排出气泡, 弗罗里硅土填好后, 顶部加入 1~2 cm 无水硫酸钠 (5.5)。用 40 ml 正己烷 (5.2) 冲洗装填好的弗罗里硅土柱床, 控制流速 2 ml/min 左右, 待液面距离硫酸钠表层 1 mm 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) 洗涤装样品的浓缩瓶, 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 (5.7.1) 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 以下, 加入 10.0 μl 内标 (5.9), 定容至 1.0 ml, 装瓶以备分析。制备的样品在 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏保存, 30 日内完成分析。

7.3.3.2 弗罗里硅土固相柱净化

取 1g 弗罗里硅土固相萃取柱, 依次用 10 ml 1+9 丙酮/正己烷 (5.7.2)、10 ml 正己烷冲洗柱床, 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。在溶剂流干之前, 关闭控制阀。将浓缩后的样品提取溶液 0.5~1.0 ml 加入到柱内, 打开控制阀, 用约 1.0 ml 的正己烷洗涤装样品的浓缩瓶, 将洗涤液转移到固相柱, 依次用 5 ml 正己烷、10 ml 2+8 二氯甲烷/正己烷 (5.7.3) 冲洗固相柱, 所有流出液均弃去。在溶剂流干之前, 关闭控制阀, 用 10 ml 1+9 丙酮/正己烷 (5.7.2) 洗脱, 接收洗脱液, 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, 继续接收淋洗液至完全流出。

取 1 g 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 (6.7) 上。先用 10

ml 1+9 (V/V) 丙酮/正己烷淋洗液 (5.7.2) 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加入到柱内, 用约 2.0 ml 的正己烷洗涤装样品的浓缩瓶, 将洗涤液转移到柱内, 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 (5.7.3) 冲洗固相柱, 所有流出液均弃去。用 10 ml 1+9 (V/V) 丙酮/正己烷淋洗液 (5.7.2) 洗脱, 接收洗脱液, 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。洗脱液转移至浓缩瓶中, 浓缩至 1.0 ml 以下, 加入 10.0 μ l 内标 (5.9), 定容至 1.0 ml, 装瓶以备分析。

注 3: 制备的样品在 4 $^{\circ}$ C 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份。

8 分析步骤

8.1 参考色谱条件

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

8.2 校准

8.2.1 标准系列的配制

移取一定量酞酸酯标准使用液 (5.10.2) 于正己烷中, 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 μ g/ml。每 1.0ml 标准溶液准确加入 10 μ L 内标使用溶液 (5.9), 配制浓度分别为 2.0、5.0、10.0、20.0、40.0 μ g/ml 标准系列。

8.2.2 平均相对响应因子的计算方法

按 (8.1) 条件进行分析, 得到不同浓度的酞酸酯标准溶液的质量色谱图, 按式 (1)、式 (2) 计算不同浓度的待测物定量离子的相对响应因子及平均相对响应因子, 并计算相对标准偏差, 如果各浓度化合物相对响应因子的相对标准偏差不大于 30%。

相对响应因子 (RRF_i) 按公式 (1) 计算:

$$RRF_i = \frac{A_s \rho_{is}}{A_{is} \rho_s} \quad (1)$$

平均相对响应因子 (\overline{RRF}) 按公式 (2) 计算:

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

式中: RRF_i —— 相对响应因子

\overline{RRF}_i —— 平均相对响应因子

A_s —— 标准溶液中待测化合物的定量离子的峰面积

A_{is} —— 内标化合物定量离子的峰面积

ρ_s —— 标准溶液中目标化合物的浓度 ($\mu\text{g/ml}$)

ρ_{is} —— 内标化合物的浓度 ($\mu\text{g/ml}$)

8.2.3 标准曲线

以 ($\frac{A_s \rho_{is}}{A_{is}}$) 为纵坐标, 标准溶液浓度 (ρ_s) 为横坐标, 用最小二乘法建立标准曲线,

标准曲线的相关系数 ≥ 0.995 。若标准曲线的相关系数小于 0.995, 也可采用非线性拟合曲线进行校准, 但是应至少采用 6 个浓度点。

8.3 样品的测定

将处理好的并放至室温的样品注入气相色谱仪进行样品测定, 按照 (8.1) 的条件进行测定, 记录色谱峰面积和保留时间。

当样品浓度超出标准曲线的线性范围时, 将样品稀释至校准曲线线性范围内, 适当补加内标量保持与标准曲线一致, 再进行测定。

8.4 定性定量分析

依据目标化合物的绝对保留时间进行定性, 曲线各点中对应化合物的绝对保留时间与标准曲线中间保留时间相比变化不超过 ± 0.05 min; 样品中对应化合物的绝对保留时间与曲线核查点相比变化不超过 ± 0.05 min。复杂样品应用气相色谱质谱法进行确认或采用另一种极性的毛细管色谱柱进行确认。

根据峰面积, 采用内标法定量。

8.5 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

样品中目标化合物的质量浓度 (ρ) 按公式 (3) 计算公式:

$$\rho = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V}{V_s} \quad (3)$$

式中： ρ ——样品中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；
 ρ_i ——从平均相对响应因子或标准曲线得到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，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

当固定源废气样品大于等于 $10.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，结果保留三位有效数字；小于 $10.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，结果保留至小数点后一位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六个实验室分别测定加标量为 $4.0 \mu\text{g}$ 、 $10 \mu\text{g}$ 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 $1.4\sim 17.6\%$ 、 $3.1\sim 12.2\%$ 、 $4.2\sim 10.3\%$ ，实验室间相对标准偏差为 $3.9\sim 13.6\%$ 、 $3.4\sim 7.8\%$ 、 $3.5\sim 6.6\%$ ；重复性限分别为 $0.7\sim 1.3 \mu\text{g}$ 、 $2.8\sim 3.4 \mu\text{g}$ 、 $5.8\sim 6.5 \mu\text{g}$ ，再现性限分别为 $0.7\sim 1.8 \mu\text{g}$ 、 $3.4\sim 5.3 \mu\text{g}$ 、 $6.2\sim 8.4 \mu\text{g}$ 。实际样品加标 $10 \mu\text{g}$ ，实验室内相对标准偏差 $3.6\sim 20.3\%$ ，实验室间相对标准偏差为 $8.0\sim 15.6\%$ ，重复限 $2.6\sim 4.0 \mu\text{g}$ ，再现性限 $4.0\sim 5.5 \mu\text{g}$ 。精密度参见附表 B。

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 $70.2\%\sim 128$ 。准确度数据详见附表 B。

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 $70\sim 130\%$ 。

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是采集固定源废气1 m³计，采用全扫描方式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)	定量下限 (μg)	固定源废气 (以1m ³ 计)	
			方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
邻苯二甲酸二甲酯	0.7	2.8	0.7	2.8
邻苯二甲酸二乙酯	0.6	2.4	0.6	2.4
邻苯二甲酸二丁酯	0.6	2.4	0.6	2.4
邻苯二甲酸丁基、苄基酯	0.5	2.0	0.5	2.0
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.7	2.8	0.7	2.8
邻苯二甲酸二正辛酯	0.5	2.0	0.5	2.0

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。

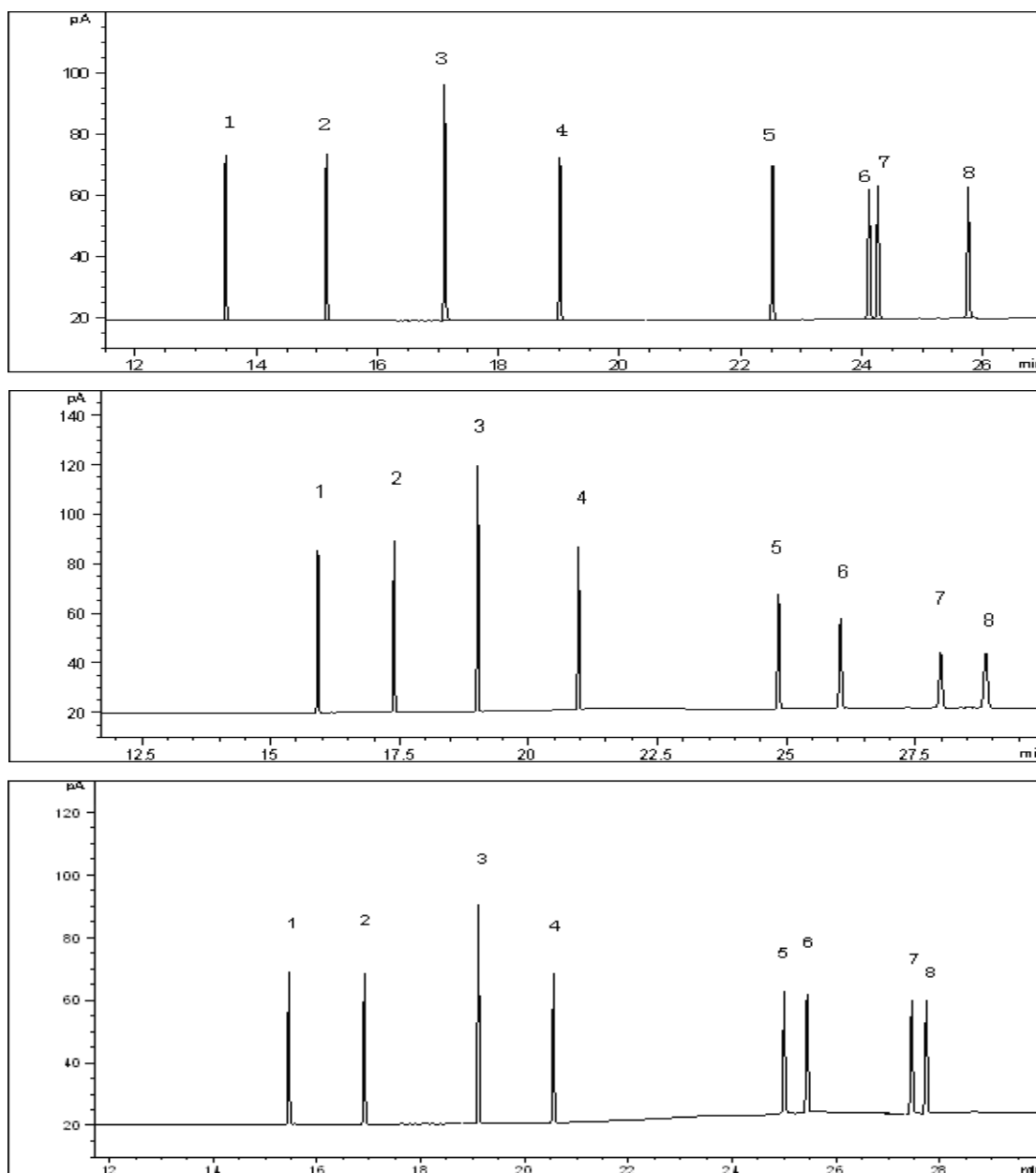
附表 B.1 测定酞酸酯类方法的精密度

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	3.45	6.6~17.6	13.6	1.3	1.8
		20	17.4	5.2~11.9	7.1	3.3	4.6
		36	30.3	6.5~8.9	3.5	6.5	6.7
	实际样品加标	10	8.39	8.6~20.3	13.3	3.2	4.3
邻苯二甲酸二乙酯	空白加标	4.0	3.54	1.4~13.2	10.1	0.7	1.2
		20	17.5	4.0~12.2	5.3	3.2	3.9
		36	30.1	6.1~10.3	4.5	6.3	6.9
	实际样品加标	10	11.2	3.6~15.2	8.0	3.6	4.1
邻苯二甲酸二丁酯	空白加标	4.0	3.73	2.8~15.6	7.8	0.8	1.1
		20	18.0	3.5~8.2	4.5	2.8	3.4
		36	32.2	4.9~9.9	6.1	6.3	7.9
	实际样品加标	10	9.20	8.4~19.4	13.4	3.0	4.4
邻苯二甲酸丁基苄基酯	空白加标	4.0	3.87	4.3~9.7	4.0	0.7	0.7
		20	19.9	3.4~9.9	7.8	3.3	5.3
		36	35.2	5.0~6.5	6.6	5.8	8.4
	实际样品加标	10	11.2	5.2~14.9	10.4	2.6	4.0
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	空白加标	4.0	4.45	5.4~9.4	4.1	0.9	1.0
		20	18.6	3.3~10.1	4.2	3.4	3.8
		36	32.1	4.7~9.5	3.6	5.8	6.2
	实际样品加标	10	9.40	11.1~20.1	15.6	4.0	5.5
邻苯二甲酸二正辛酯	空白加标	4.0	4.10	3.6~11.1	3.9	0.9	0.9
		20	18.8	3.1~11.5	3.4	3.3	3.5
		36	32.7	4.2~10.2	4.5	5.9	6.8
	实际样品加标	10	9.10	5.3~16.5	15.2	2.1	4.3

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	13.4~19.5	72.0~102	83.9 \pm 22.3
邻苯二甲酸二乙酯	2.01~4.27	96.4~122	112 \pm 17.9
邻苯二甲酸二丁酯	8.69~13.0	75.7~110	92.0 \pm 24.7
邻苯二甲酸丁基苄基酯	2.34~4.12	101~128	112 \pm 23.4
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	5.40~29.9	70.2~111	94.0 \pm 29.4
邻苯二甲酸二正辛酯	未检出	72.7~111	91.0 \pm 27.7

附录 C
(资料性附录)
标准谱图

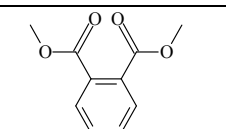
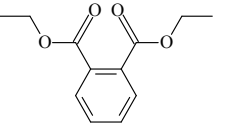
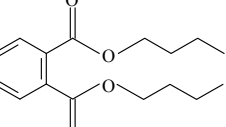
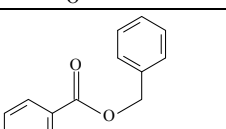
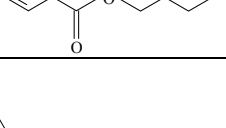


1、邻苯二甲酸二甲酯；2、邻苯二甲酸二乙酯；3、苯甲酸苄酯（内标）；4、邻苯二甲酸二丁酯；5、邻苯二甲酸丁基苄基酯；6、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯；7、邻苯二甲酸二苯酯（替代物）；8、邻苯二甲酸二辛酯
上图色谱柱固定相为（5%-苯基）甲基聚硅氧烷，中图色谱柱固定相为（14%氰丙基-苯基）甲基聚硅氧烷与下图色谱柱固定相为（35%-苯基）甲基聚硅氧烷

附图 C 酞酸酯类标准谱图

附录D
(资料性附录)
酞酸酯类物理化学常数

附表 D 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	

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	