

ICS 13.000.01
Z 50

SL

中华人民共和国水利行业标准

SL 464—2009

气相色谱法测定水中酞酸酯类化合物

**Determination of phthalates in water
by gas chromatography**

2010-01-14 发布

2010-04-14 实施

中华人民共和国水利部 发布

https://www.sizjxx.com
水利造价信息网

中华人民共和国水利部
关于批准发布水利行业标准的公告

2010 年第 3 号

中华人民共和国水利部批准《气相色谱法测定水中酚类化合物》(SL 463—2009) 等 5 项标准为水利行业标准，现予以公布。

序号	标准名称	标准编号	替代标准号	发布日期	实施日期
1	气相色谱法测定水中酚类化合物	SL 463—2009		2010.1.14	2010.4.14
2	气相色谱法测定水中酞酸酯类化合物	SL 464—2009		2010.1.14	2010.4.14
3	高效液相色谱法测定水中多环芳烃类化合物	SL 465—2009		2010.1.14	2010.4.14
4	冰封期冰体采样与前处理规程	SL 466—2009		2010.1.14	2010.4.14
5	生态风险评价导则	SL/Z 467—2009		2010.1.14	2010.4.14

二〇一〇年一月十四日

目 次

前言	4
1 范围	5
2 规范性引用文件	5
3 术语和定义	5
4 方法概述	6
5 空白控制	6
6 装置及设备	6
7 试剂	7
8 样品采集与保存	7
9 样品前处理	8
10 气相色谱分析	9
11 校准与数据处理	9
12 质量控制与质量保证	10
13 方法的精密度、准确度和检出限	11
14 注意事项	12

前 言

为满足我国当前水质监测的需要，按照国家技术监督局发布的 **GB/T 1.1—2009** 《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》和 **GB/T 20001.4—2001** 《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》，编制本标准。

本标准包括以下内容：

- 范围；
- 规范性引用文件；
- 术语和定义；
- 方法概述；
- 空白控制；
- 装置及设备；
- 试剂；
- 样品采集与保存；
- 样品前处理；
- 气相色谱分析；
- 校准与数据处理；
- 质量控制与质量保证；
- 方法的精密度、准确度与检出限；
- 注意事项。

本标准批准部门：中华人民共和国水利部。

本标准主持机构：水利部水文局。

本标准解释单位：水利部水文局。

本标准主编单位：水利部水环境监测评价研究中心。

本标准出版、发行单位：中国水利水电出版社。

本标准主要起草人：周怀东、陆瑾、刘晓茹、高继军、刘玲花、郝红、赵高峰、万晓红、高博、袁浩、卓海华、刘来胜、王永华。

本标准审查会议技术负责人：齐文启。

本标准体例格式审查人：乐枚。

气相色谱法测定水中酞酸酯类化合物

1 范围

本标准规定了水中酞酸酯类（同时也称为邻苯二甲酸酯类）化合物的气相色谱测定方法。本标准适用于地表水、地下水和生活饮用水中酞酸酯类化合物的测定。本标准可检测的酞酸酯类化合物见表 1。

表 1 本标准可检测的酞酸酯类化合物

化合物中文名称	英文名称	化学文摘登记号
邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl Phthalate	131—11—3
邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl Phthalate	84—66—2
邻苯二甲酸二正丁酯	Di-n-butyl Phthalate	81—74—2
邻苯二甲酸丁苄酯	Butyl Benzyl Phthalate	85—68—7
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	Bis (2-Ethylhexyl) Phthalate	117—81—7
邻苯二甲酸二正辛酯	Di-n-octyl Phthalate	117—84—0

2 规范性引用文件

下列文件对本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

SL/Z 390 水环境监测实验室安全技术导则

SL 391 有机分析样品前处理方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

现场空白 field reagent blank (FRB)

按水样采集的步骤、采用相同的装置和试剂，在采样现场，用高纯水充满采样瓶，密封后随样品一起运回实验室，运送、保存及分析方法与水样一致。

3.2

实验室试剂空白 laboratory reagent blank (LRB)

把一份高纯水或其他空白基体按照样品的程序进行前处理和测定。

3.3

实验室加标空白 laboratory fortified blank (LFB)

在一份高纯水或其他空白基体中加入已知量的待测物，按照样品分析步骤进行前处理和测定。

3.4

实验室样品基质加标 laboratory fortified sample Matrix (LFM)

在实测样品中加入已知量的待测物，按照样品分析步骤进行前处理和测定，基质加标实验用来检查样品基质中是否含有干扰物质。

3.5

现场平行样 field duplicates (FD)

同一时段，同一采样地点，在同等的采样和保存条件下，采集平行双样送实验室，按照相同的分

析步骤进行前处理和测定。

3.6

回收率指示物 surrogate (SUR)

在样品萃取前加入已知量的纯物质到样品中,并按照分析样品其他组分的程序进行处理和分析。

4 方法概述

取 1L 水样 (水样体积视待测物的浓度而定),加入回收率指示物,用液液萃取法或固相萃取法对水样进行萃取富集,萃取液经无水硫酸钠脱水,浓缩定容,溶剂置换为正己烷后,用毛细管柱气相色谱仪分析测定,经定性、定量分析最终求出各目标化合物的浓度。

5 空白控制

5.1 方法干扰物可能由溶剂、试剂、玻璃器皿和其他样品处理仪器中的污染物所致,因此,溶剂、试剂 (包括高纯水)、玻璃容器、固相萃取柱及处理样品所用其他器皿均采用全程序空白,确保污染物不会干扰待测物的定性和定量分析。

5.2 在采样及前处理过程中,应使用玻璃器皿,尽量避免使用塑料制品,塑料中普遍含有酞酸酯类污染物,对测定结果产生干扰。特别是萃取柱应由惰性、无泄漏材料构成,例如聚丙烯或玻璃等,在萃取和洗脱过程中不应产生泄漏,以免对检测结果造成干扰。

5.3 样品处理过程中所用的玻璃棉,在使用前,应在 400℃ 下烘烤 4h。

5.4 实验所用的硫酸钠应是玻璃包装的 (塑料包装可能会引起酞酸酯污染),使用前应先在 500℃ 下烘烤 4h 进行纯化。为了避免重复污染,净化好的硫酸钠应保存在带有玻璃塞的玻璃瓶中,或者是保存在玻璃瓶中,再用铝箔密封好,净化好的硫酸钠保存时间不宜超过 2 周。

5.5 所有玻璃器皿应认真清洗。首先用重铬酸钾洗液清洗,然后依次用自来水、高纯水冲洗,最后用有机溶剂淋洗。非定量用玻璃器皿宜在马弗炉中 400℃ 加热 2h 代替有机溶剂淋洗 (定量用的玻璃器皿不要在超过 120℃ 条件下加热),冷却,铝箔封口,避免沾污。

5.6 高浓度、低浓度样品穿插分析时,也可能造成沾污,因此,当高浓度样品分析结束后,应一次或多次注射正己烷溶剂,分析试剂空白,证明没有干扰后,方可分析下一个样品,以确保样品分析的准确性。

6 装置及设备

6.1 采样瓶: 1L、2.5 L 或 5L, 带聚四氟乙烯内衬螺旋盖的棕色玻璃瓶或棕色磨口玻璃瓶。若使用无色玻璃瓶,应用铝箔包于瓶外,避免阳光照射。

6.2 2mL 棕色玻璃小瓶,配有带聚四氟乙烯内衬的螺旋盖,用于盛装标准溶液和洗脱液。

6.3 分液漏斗: 2L, 带聚四氟乙烯旋塞,玻璃或聚四氟乙烯盖子。

6.4 容量瓶: A 级, 2mL、10mL。

6.5 微量注射器: 10μL、50μL、100μL。

6.6 移液管: A 级, 5mL、10mL。

6.7 层析柱: 300mm×10mm (ID) 玻璃管,配有聚四氟乙烯旋塞阀,底端不配玻璃滤盘。

6.8 玻璃试管: 用于收集萃取柱的流出液。

6.9 烧瓶: 200mL。

6.10 K-D 浓缩瓶: 25mL 梨形瓶下部连接有 1mL 刻度浓缩管,刻度必须进行标定。

6.11 量筒: 1000 mL、5 mL。

6.12 过滤装置: 包括真空泵、板式过滤器、抽滤瓶、0.45 μm 的玻璃纤维或聚四氟乙烯微孔滤膜。

6.13 固相萃取装置: 包括真空泵、萃取缸及聚四氟乙烯管线。

6.14 固相萃取柱：**1g**，内装 **C18** 吸附剂或 **HLB**（为由亲脂性二乙烯苯和亲水性 **N**-乙烯基吡咯烷酮两种单体按一定比例聚合而成的大孔共聚物吸附剂）。

6.15 旋转蒸发器和氮吹仪。

6.16 天平：万分之一天平。

6.17 带电子捕获检测器（**ECD**）的气相色谱仪（**GC**）。

7 试剂

7.1 高纯水

不含有机物的二次蒸馏水，将碱性高锰酸钾溶液加入水中再蒸馏，在再蒸馏的过程中应始终保持水中高锰酸钾的紫红色不得消退，否则应及时补加高锰酸钾。蒸馏过程在全石英或玻璃容其中进行，承接冷凝水的容器也应用玻璃瓶。

7.2 无水硫酸钠

在 **500℃** 加热 **4h**，冷至 **100℃** 左右，放入干燥器中备用，最好是硫酸干燥器。

7.3 盐酸

优级纯，**6mol/L**。

7.4 硫代硫酸钠

分析纯。

7.5 有机溶剂

农残级，包括正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯等。

7.6 氮气

99.999 %。

7.7 标准储备液（**1000mg/L**）

准确称取各化合物纯品 **0.1g**（准确至 **0.1mg**），用正己烷定容至 **100mL**，储存在棕色玻璃瓶中，**4℃** 以下避光保存。

7.8 回收率指示物标准溶液（**500mg/L**）

准确称取 **0.05g**（准确至 **0.1mg**）邻苯二甲酸二苯酯（或邻苯二甲酸二苯甲酯），用正己烷溶解，定容于 **100mL** 容量瓶中，并转移至带聚四氟乙烯内衬垫的旋盖样品瓶中，**4℃** 以下避光保存。

7.9 标准工作液

用正己烷溶剂稀释标准储备液（见 **7.7**），每种化合物需要至少五种不同的浓度，标准溶液应有一个浓度接近并高于方法检出限，其他的浓度应包括实际样品中化合物的预计浓度范围。推荐的标准曲线工作液浓度如下：**0.05 μg/mL**、**0.1 μg/mL**、**0.5 μg/mL**、**1.0 μg/mL**、**2.0 μg/mL** 和 **5.0 μg/mL**。向每个标准工作溶液中加入回收率指示物，使得每个标准工作溶液中回收率指示物的浓度均为 **2.0 μg/mL**。将这些溶液储存在棕色玻璃瓶中，**4℃** 以下避光保存。

8 样品采集与保存

8.1 若采集自来水，打开水龙头，让水流出至水温稳定（通常需要 **3~5 min**）后，调整流速至大约 **500 mL/min**，采集水样至满瓶。

8.2 若从开放水体采集水样，选择有代表性的区域采集水样至采样瓶中。若用采样器采集样品，采样器与水接触部分必须是惰性材料，如不锈钢或聚四氟乙烯材料等，不得含有塑料管、橡胶垫片等。采样器及样品瓶应在使用前清洗干净备用，采样时不应用水样淋洗瓶子。

8.3 如果水样中含余氯等氧化性物质，应先往每升水样中加 **50mg** 硫代硫酸钠，待完全溶解后，向水样中加入数滴 **6mol/L** 盐酸，使水样的 **pH<2**，防止某些待测组分的生物降解。

8.4 采集完的样品，在富集之前应保持样品瓶密封，并在 **4℃** 以下避光冷藏保存。所有样品必须在

采集后 7d 内完成富集萃取，并在 40d 内完成最终的分析。

8.5 现场空白样和现场平行样：每批水样应至少采集一个现场空白样，并采集约 10% 的现场平行样。若要向采集的样品中加入硫代硫酸钠和盐酸，空白样品和并行样品中也应按相同的步骤操作。

9 样品前处理

9.1 样品处理前平衡至室温，根据需要，选择液液萃取或固相萃取法进行前处理。

9.2 液液萃取

9.2.1 样品萃取

先于样品瓶外壁上做好水样体积测定的标记，然后将水样转至 2L 的分液漏斗中，向样品中加入 4 μ L 回收率指示物（见 7.8），混匀。

向样品瓶中加入 60mL 二氯甲烷，密封，振摇 30 s 后转移至分液漏斗中，振摇分液漏斗 2 min，振摇过程中注意放气，静置（10~30）min 分层，分层后将二氯甲烷有机层转移至 250mL 锥形烧瓶中，然后再继续重复两次上述萃取步骤，最后将萃取液混合收集至 250mL 锥形烧瓶中。

9.2.2 萃取液脱水

萃取液中含有水分，在浓缩前应进行干燥脱水。在层析柱底部放置少许玻璃棉，然后填入（8~12）cm 高的无水硫酸钠，用二氯甲烷预淋洗无水硫酸钠柱，弃去这部分溶液，在干燥柱下方放置干净烧瓶，将萃取液加入干燥柱中，然后用（20~30）mL 二氯甲烷分三次清洗锥形烧瓶和干燥柱，收集这部分溶液。

9.2.3 浓缩定容

将干燥的样品萃取液（见 9.2.2）用旋转蒸发器蒸发至约 2mL，用 10mL 正己烷分三次定量转移至 K-D 浓缩瓶中。将盛装洗脱液的 K-D 浓缩瓶放在不高于 30℃ 的水浴锅上，用氮气缓慢地吹脱浓缩至约 0.7 mL（不要将提取液浓缩至 0.5 mL 以下，这样会影响部分目标化合物的回收率），用正己烷定容至 1mL，立即将其转移至 2mL 样品瓶中密封，放置冰箱中低温下保存。

完成上述处理步骤后，即可上机分析。如果样品存在较多干扰分析的杂质，应进行相应的净化处理，净化方法应符合 SL 391 的规定。

9.2.4 水样体积测量

向样品瓶中加入水至所做标记处，用量筒测量所用样品的体积，水样体积精确到 5mL。

9.3 固相萃取法

9.3.1 水样的预处理

若水样中的悬浮物较多，则先用微孔滤膜（见 6.12）过滤水样，再用约 10mL 甲醇清洗样品瓶内壁和滤膜，并将清洗液合并到过滤后的水样中。

用量筒测量过滤后水样的体积（准确至 5mL），重新转移至样品瓶中，向样品中加入 4 μ L 回收率指示物，混匀，用铝薄纸密封。

9.3.2 固相萃取柱的清洗

将固相萃取柱（C18 柱或 HLB 柱）安装在固相萃取装置上，分别向每个萃取柱中加入 5mL 二氯甲烷，不要启动真空泵，让二氯甲烷自然流出。再用二氯甲烷重复上述清洗过程 2 次，清洗结束后，放掉所有的溶剂。

9.3.3 固相萃取柱的活化

向每个萃取柱中加入 5mL 甲醇，让甲醇浸泡柱中吸附剂 30s，打开出口阀，让甲醇慢慢流出，在吸附剂上方暴露于空气之前，用甲醇重复上述活化步骤 3 次，接着再用高纯水重复上述活化步骤 2 次。活化结束后，加入 3/4 柱体积的高纯水，关闭出口阀，准备开始上样富集。从萃取柱的活化开始直到样品萃取结束，不要让萃取柱变干，即萃取柱中要始终充满溶液。（对于 C18 柱，萃取柱的活化过程非常重要，会对方法的精密度和准确度产生很大影响。如果在活化的过程中萃取柱变干，应重新

进行活化。而对 HLB 柱，可略去活化步骤。)

9.3.4 样品的吸附萃取

通过聚四氟乙烯管线将水样（见 9.3.1）与萃取柱（见 9.3.3）相连，聚四氟乙烯管线带重物端放入样品瓶底部。打开真空泵，调节水样的流出速度约为 10mL/min。当所有的样品穿过萃取柱后，加入 10mL 高纯水到每个样品瓶中洗涤内壁，继续抽吸 10min，至柱子干燥后，关闭真空泵。

9.3.5 萃取柱的洗脱

保持连接管线相连，打开真空歧管装置的顶部，将收集用的试管或收集瓶放在萃取缸中。加 5mL 二氯甲烷到样品瓶中，摇晃样品瓶，清洗瓶子内壁，打开真空泵，让二氯甲烷流过聚四氟乙烯连接管线，并让二氯甲烷浸泡萃取柱中的吸附剂 30s。控制真空度，让洗脱液慢慢滴流至收集管中，接着再用 5mL 二氯甲烷清洗瓶子内壁，收集洗脱液，然后去掉连接管线，用二氯甲烷和乙酸乙酯（1:1, V/V）混合溶液清洗萃取柱两次，每次 3mL，洗脱液一同进入收集管。

9.3.6 萃取液脱水

在层析柱底部放置少许玻璃棉，然后填入（5~10）cm 高的无水硫酸钠，分两次各用 10mL 二氯甲烷预淋洗无水硫酸钠干燥柱，弃去这部分溶液。在干燥柱下方放置 K-D 浓缩瓶，将萃取柱洗脱液（见 9.3.5）加入干燥柱中，然后用 4mL 二氯甲烷清洗干燥柱两次，一并收集洗脱液至 K-D 浓缩瓶中。

9.3.7 浓缩定容

将盛装洗脱液的 K-D 浓缩瓶（见 9.3.6）放在不高于 30℃ 的水浴锅上，用氮气缓慢吹脱浓缩至 1mL 以下，然后加入 3mL 正己烷，混匀后继续用氮气吹脱到 0.7 mL 左右，最后用正己烷定容到 1mL。将浓缩后的洗脱液转移到带聚四氟乙烯内衬螺旋盖的棕色小瓶中，4℃ 或以下温度保存待测。

完成上述处理步骤后，即可上机分析，如果样品存在较多干扰分析的杂质，应进行相应的净化处理，具体方法应符合 SL 391 的规定。

10 气相色谱分析

10.1 毛细管色谱柱

10.1.1 毛细管色谱柱宜使用 2 根毛细管色谱柱。柱 1 作为首选的分析柱，柱 2 作为辅助柱用于样品未知色谱峰的再证实。

10.1.2 柱 1（分析柱）固定相为（5% 苯基）—甲基聚硅氧烷，膜厚 0.25 μm，内径 0.32 mm，长 30m 的熔融二氧化硅毛细管气相色谱柱或相当物。

10.1.3 柱 2（辅助柱）固定相为 100% 聚二甲基硅氧烷，膜厚 0.25 μm，内径 0.32 mm，长 30m 的熔融二氧化硅毛细管气相色谱柱或相当物。

10.2 分析条件

载气：氮气。

柱流速：1.0 mL/min。

进样量：1 μL。

进样方式：无分流进样。

进样口温度：250℃。

色谱柱升温程序：初温 150℃，保持 1min，然后以 5℃/min 程序升温至 275℃，保持 4min。

检测器温度：300℃。

11 校准与数据处理

11.1 将各个浓度的标准工作液分别进样 1μL 于 GC 中，用各测定物质的峰面积（峰高）制作各待测组分的标准曲线。

11.2 图 1 为酞酸酯类化合物的气相色谱图，色谱分析条件见第 10 章。通过比较样品的保留时间和参考谱图中的保留时间，来确定样品中的组分。

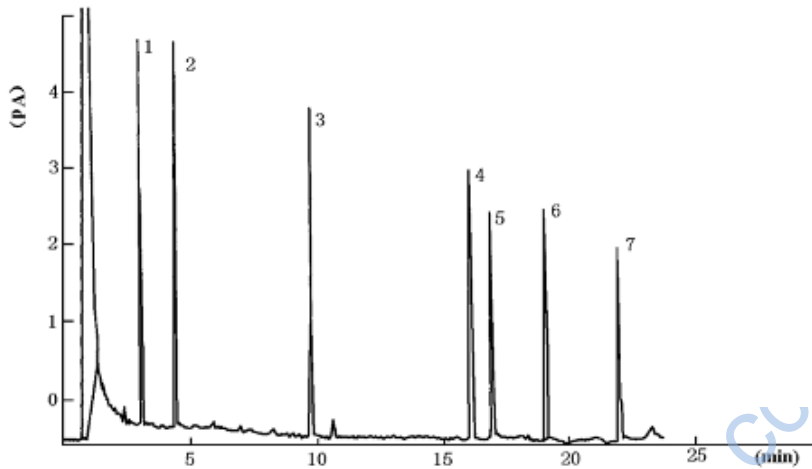


图1 酞酸酯类化合物的气相色谱图

1—邻苯二甲酸二甲酯； 2—邻苯二甲酸二乙酯； 3—邻苯二甲酸二正丁酯； 4—邻苯二甲酸丁酯苄酯；
5—己二酸二(2-乙基己基)酯； 6—邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯； 7—邻苯二甲酸二正辛酯

11.3 对某化合物的检出有疑问时，宜使用双柱定性，或利用其他合适的技术帮助峰的鉴定。

11.4 绘制标准曲线工作液中各组分浓度 (B_i) 对该组分峰面积或峰高 (A_i) 的标准曲线，用线性回归方程得出的标准曲线方程进行定量计算，得到样品中目标化合物的上机检测浓度 (Q_i)，若线性达不到 0.999 以上，宜使用两点校准方法进行定量分析。

则样品中酞酸酯类化合物的原始浓度 (X_i) 按式 (1) 计算：

$$X_i = Q_i \times q / (Q \times 1000) \quad (1)$$

式中：

X_i ——水样中组分 i 的浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；

Q_i ——萃取浓缩液中组分 i 的检出浓度，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；

q ——萃取液浓缩后定容体积，单位为毫升 (mL)；

Q ——萃取用水样体积，单位为升 (L)。

12 质量控制与质量保证

12.1 质量控制样品

12.1.1 实验室质量控制的要求是首先证明实验室的分析能力，并在实验室例行检验中进行现场空白、实验室试剂空白、实验室加标空白、实验室样品基质加标、现场重复样和质量控制样分析，空白分析要采用平行双样测定。对于每一种目标化合物都要测定回收率、相对标准偏差 ($RSD\%$) 和最低方法检出限 (MDL)，验证方法的准确度、精密度和灵敏度，并且对所获得数据应做数据质量文档记录。

12.1.2 每批样品应有一个现场空白，以确定样品在采样、运输、保存及分析的过程中是否受到沾污。现场空白分析值应低于方法检出限。如果测定结果表明有不可忽略的沾污，应查明污染源进行消除，重新采样。

12.1.3 在处理样品之前，应做试剂空白，确保分析系统和玻璃器皿没有污染，每处理一批样品或更换试剂，都应进行试剂空白分析，如果试剂空白在待测物的保留时间附近出现杂峰，影响了待测物的分析，在分析之前，应找出污染原因，进行消除。

12.1.4 每批样品分析的中间应做实验室加标空白，待测物回收率应为60%~130%。如果测量结果达不到应有的回收率，检查整个分析步骤，找出问题所在，重新进行实验室加标空白测定。

12.1.5 每批不同来源样品都应做基质加标实验。计算每一种加标化合物的回收率，按式(2)计算：

$$R\% = (A - B) / C \times 100 \quad (2)$$

式中：

A——加标样品检出浓度，单位为微克每升(μg/L)；

B——样品背景浓度，单位为微克每升(μg/L)；

C——加标浓度，单位为微克每升(μg/L)。

回收率结果可能表明分析结果会受到样品基质的影响，样品计算结果对真值的偏离应在±35%的范围内，如果回收率不能满足要求，而实验室空白加标实验又表明实验室在控，则说明样品基质对目标化合物回收率有干扰。

12.1.6 每批样品(不宜超过20个，若超过20个，则每20个采一个现场平行样)采样时应至少采一个现场平行样，用来检查与采样和实验室分析有关的精度。现场重复样(*FD1*, *FD2*)分析结果相对偏差(*RD*)的计算，按式(3)计算：

$$RD = (FD1 - FD2) / (FD1 + FD2) \times 100 \quad (3)$$

相对偏差计算结果应在±30%范围内。对痕量或基质复杂样品可适当放宽要求。

12.2 标准曲线校准

每天分析样品前，选取标准曲线的中间浓度点，进行标准曲线校核，用于评价仪器的灵敏度和线性，确认标准曲线的适用性，校核结果要符合初始标准曲线的允许标准，否则要重新绘制标准曲线。

13 方法的精密度、准确度和检出限

13.1 方法检出限(*MDL*)：每种化合物均准备和分析5~7个加标平行空白样，其浓度*C*大概在校准曲线的低点范围，加标水平大概是噪音信号的3~5倍，按水样的操作步骤进行萃取、脱水和浓缩等前处理后，进行GC-ECD分析。最低检出限按式(4)计算：

$$MDL = S_{(n-1, 1-\alpha=0.99)} \quad (4)$$

式中：

$S_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$ ——自由度为*n*-1，置信度为99%时的*t*-分布的单边临界值(单边*t*值)；

n——重复分析的数目；

S——重复分析的标准偏差。

计算得到的各目标化合物方法检测限应满足下列条件：

$$\frac{1}{10} C < MDL < C \quad (5)$$

式中：

C——加标浓度，单位为微克每升(μg/L)。

各目标化合物方法检出限应满足式(5)要求，若不满足，说明加标浓度不合适，应重新选择加标浓度，再进行平行空白实验，以得到方法检出限。方法检出限数据见表2。

表2 方法检出限

单位：μg/L

化合物名称	加标浓度	液液萃取法	固相萃取法—C18	固相萃取法—HPLC
邻苯二甲酸二甲酯	0.5	0.27	0.23	0.06
邻苯二甲酸二乙酯	0.5	0.36	0.21	0.10
邻苯二甲酸二正丁酯	1.0	0.59	0.92	0.24
邻苯二甲酸丁酯苯酯	0.5	0.33	0.30	0.15

表 2 (续)

化合物名称	加标浓度	液液萃取法	固相萃取法—C18	固相萃取法—HLB
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	1.0	0.82	0.82	0.11
邻苯二甲酸二正辛酯	0.5	0.44	0.39	0.07

注:上述浓度水平下,回收率为 77%~125%, RSD 为 0.9%~37%

13.2 精密度和准确度: 制备和分析 5~7 个加标平行空白样品,其浓度大概在校准曲线的中间范围内。计算每个组分的测定浓度、平均浓度、精密度的(相对标准偏差 RSD,%)和准确度(回收率,%)。方法的精密度和准确度数据见表 3。

表 3 方法的精密度和准确度

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	液液萃取法		固相萃取法—C18		固相萃取法—HLB	
		回收率 (%)	精密度 RSD (%)	回收率 (%)	精密度 RSD (%)	回收率 (%)	精密度 RSD (%)
邻苯二甲酸二甲酯	5.0	75.9~103.4	8.6~15.4	74.3~110.2	6.2~18.3	92.8	1.6
邻苯二甲酸二乙酯	5.0	77.9~107.6	9.4~17.8	80.1~111.5	5.5~12.45	92.8	1.4
邻苯二甲酸二正丁酯	5.0	89.3~115.8	6.8~15.6	84.8~105.1	5.2~19.7	89.3	2.0
邻苯二甲酸丁酯苯酯	5.0	73.5~95.9	7.9~16.9	72.1~94.0	6.7~14.7	96.9	5.7
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	5.0	78.2~93.4	4.9~20.7	69.2~101.9	4.5~17.9	61.9	4.2
邻苯二甲酸二正辛酯	5.0	72.1~84.9	13.4~20.5	75.8~95.0	5.3~19.7	82.1	4.0

13.3 组织了多个实验室开展方法验证工作,不同浓度下,方法的精密度和准确度和检出限数据分别见表 2 和表 3。各实验室的方法验证结果很大程度上取决于检测人员素质、环境条件和所使用的色谱系统的特性(比如说,柱子的种类,使用寿命,检测器条件,进样器的模式和条件等),分析者应通过对加标的样品进行方法验证,来证明此方法在本实验室的可行性。

14 注意事项

14.1 酞酸酯类化合物及实验中所用的各种试剂均具有毒性或潜在致癌性,试验人员必须尽可能减少对这些化合物的暴露,使用适当的防护设备(如通风橱、防护服、抗溶剂手套等),以确保试验人员安全。

14.1 实验室日常防护应符合 SL/Z 390 的规定。