

《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》

（征求意见稿）

编制说明

《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》标准编制组

二〇一五年九月

项目名称：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

项目统一编号：1207.8

承担单位：沈阳市环境监测中心站

编制组主要成员：李晶、曲健、韩艳玉、付丹丹

标准所技术管理负责人：谭玉菲

标准处项目管理负责人：张 朔

目 录

1. 项目背景.....	476
1.1 任务来源.....	476
1.2 工作过程.....	476
2. 标准制修订的必要性分析.....	477
2.1 酞酸酯类化合物的环境危害.....	477
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	481
3. 国内外相关分析方法研究.....	482
3.1 酞酸酯类化合物的分析方法.....	482
3.2 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	484
3.3 国内相关分析方法研究.....	485
3.4 与本方法标准的关系.....	485
4. 标准制修订的基本原则和技术路线.....	486
4.1 标准制订的基本原则.....	486
4.2 标准制修订的技术路线.....	486
5. 方法研究报告.....	488
5.1 方法研究目标.....	488
5.2 方法原理.....	489
5.3 试剂和材料.....	489
5.4 仪器和设备.....	490
5.5 样品.....	491
5.6 分析步骤.....	497
5.7 结果计算与表示.....	499
5.8 质量控制指标.....	500
6. 方法验证.....	500
6.1 方法验证方案.....	500
6.2 方法验证过程.....	501
7. 与开题报告的差异说明.....	503
8. 标准实施建议.....	504
9. 参考文献.....	504
附一方法验证报告.....	506

《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》

编制说明

1. 项目背景

1.1 任务来源

2008 年 1 月，国家环境保护总局下发了《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2008]44 号），向沈阳市环境监测中心站下达了编制《环境空气 酞酸酯类的测定 高效液相色谱法》的项目计划，项目统一编号 1207.8。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制组

2008 年 5 月，沈阳市环境监测中心站接到编制《环境空气 酞酸酯类的测定 高效液相色谱法》的任务以后，成立了标准编制组。

（2）工作调研及资料查询

2008 年 6-12 月，根据国家环保标准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、美国 EPA 等标准分析方法，在此基础上初步确定了标准修订原则和技术路线。

（3）实验室内方法研究，形成标准草案和开题报告，组织标准开题专家论证会

2009 年 1 月-2009 年 8 月，课题组进行部分实验，初步形成了标准分析方法草案和开题报告。

2009 年 9 月，环境保护部科技标准司召开开题论证会，提出了以下具体修改意见和建议：

- 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T 168）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）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；
- 将项目名称改为《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》；
- 在现有的“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、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯”6 种目标化合物的基础上适当增加目标化合物数量；
- 根据各实验室验证结果确定空白值的控制指标，并细化降低空白的注意事项；
- 在质量控制部分增加对采样标的要求；
- 验证采用统一的实际样品。

（4）购置实验设备，完善实验方案，补充实验

2009 年 10 月~2011 年 12 月，购置自动索氏提取器、快速溶剂萃取仪、有机物大流量采样器，

补充实验。

(5) 组织方法验证, 编写方法验证报告

2012 年 1 月~2012 年 12 月, 准备方法验证统一样品。

2013 年 1 月~2013 年 8 月, 进行方法验证, 汇总数据。

(6) 编写标准征求意见稿和编制说明 (含方法验证报告)

2013 年 5 月~2013 年 8 月, 完善方法文本, 并编写方法编制说明, 形成了《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》文本和编制说明征求意见稿。

(7) 征求意见稿专家函审

2013 年 12 月标准文本和编制说明征求意见稿专家函审, 根据专家意见修改。

2. 标准制修订的必要性分析

2.1 酞酸酯类化合物的环境危害

2.1.1 酞酸酯类化合物的使用情况

增塑剂是用来提高塑料可塑性能的添加剂。目前使用的增塑剂主要是酞酸酯类化合物。2009 年全球增塑剂的消费量为 910 万吨, 其中酞酸酯类增塑剂占 88%。

我国增塑剂生产以邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (欧美称 DEHP, 我国称 DOP) 和邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 为主, 2009 年我国增塑剂产量 196 万吨, 其中酞酸酯类增塑剂占 86%, 而邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯占 77.4%。

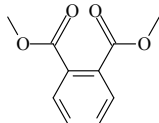
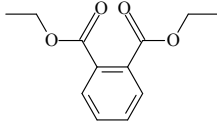
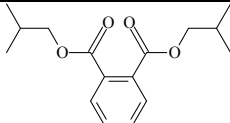
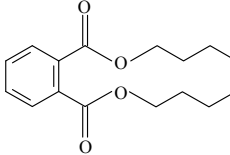
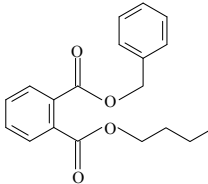
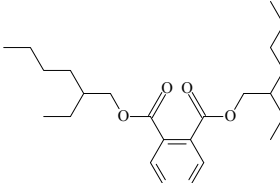
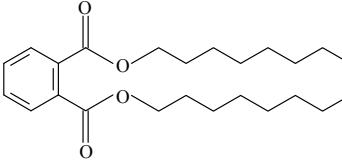
2.1.2 酞酸酯类化合物的理化性质

常见酞酸酯类化合物的物理化学参数见表 1。

2.1.3 酞酸酯类化合物的环境危害

酞酸酯对农作物、动物和人类都具有一定程度的毒害。对农作物的危害主要表现为阻碍生长发育导致的品质降低和产量下降。自然条件下, 土壤、灌溉用水以及大气干湿沉降中的酞酸酯可对农作物产生一定的影响, 这种影响随农作物品种的不同和生长时期的不同而变化。有研究发现, 酞酸酯对蔬菜的危害最为突出^[1]。蔡玉棋等^[2]发现, DBP 能明显影响蔬菜幼苗的生长, 其敏感度顺序为瓜类>白菜类>绿叶类>根菜类>茄果类。粮食作物中, 敏感度顺序为大豆>绿豆>大米。含有 DBP 的土壤中的蔬菜, 可食部分受污染程度为茎类>叶菜类>茄果类。与 DEHP 相比, DBP 对蔬菜生长的障碍影响更为明显^[3]。DBP 对不同蔬菜的产量有一定的影响, 减产幅度在 12.8~60%。Overcash 等^[4]发现土壤中 DBP 含量达 200μg/kg 时就会影响大豆的发芽。DBP、DEHP 还使部分品种蔬菜可食部位 Vc 含量减少, 导致蔬菜品质的降低, 可能是酞酸酯对绿色植物光合作用的破坏所致。蔡玉琪等人^[5]的研究证明了这一点, 它们将 DBP 喷洒到辣椒、黄瓜叶片上, 发现酞酸酯可使植物叶绿体解体, 导致叶绿素功能发生障碍。

表 1 常见酞酸酯类化合物的物理化学参数

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	

注：S-----化合物在水中的溶解度（25℃），mg/L；KOW----辛醇-水分配系数；KOC----沉积物-水分配系数；PV-----蒸气压（25℃），mmHg；Kb-----亨利常数，Pa·m³/mol

酞酸酯类对动物和人类的毒害主要表现为急性毒性、慢性毒性、致突变性、生殖和发育毒性。其危害途径主要为饮水、进食、皮肤接触和呼吸等。动物毒理学研究表明^[6]，用加有不同剂量 DEHP 的饲料喂饲小鼠，其存活率降低，平均体重增加减慢。通过对哺乳动物大剂量投食试验证实酞酸酯有致畸作用和致癌作用。美国国家毒理规划署（National Toxicology Program, NTP）的研究表明，通过食物长期吸收 DEHP 可引发大白鼠和小白鼠肝癌。导致肝癌发生可能有两种原因，一是过氧化酶体增值剂导致亲电子自由基的产生，另外一种促进肝细胞增值剂及抑制细胞凋亡，或两者联合起来作用^[7]。Agarwal 等^[8]研究发现，小鼠经 DEHP 处理后表现出显性致死或致突变作用。小鼠接触 5000 mg/kg·d 剂量的 DOP，精子畸形率明显增加，说明 DOP 对生殖细胞有诱变作用。Robert^[9]研究发现 DBP 具有发育毒性，256 mg/kg·d 剂量的 DBP 能使活的仔鼠体重明显降低。

鉴于酞酸酯类的毒性和危害，美国国家环保局早在 1977 年就将 6 种酞酸酯列为优先控制污染物^[10]，世界野生动物基金会（WWF）于 1997 年筛选出 8 种酞酸酯类环境激素物质^[11]，美国人类生殖危害评估中心（CERHR）于 1999 年提出了与人类健康密切相关的 7 种酞酸酯^[12]。此外，德国将 DBP 和 DAIP 列为水中酞酸酯类有害物质^[10]，我国也将 DMP、DEP、DnOP 三种酞酸酯列入中国环境优先控制污染物“黑名单”^[10]。国际上重点关注的酞酸酯类化合物名单见表 2^[13]。

表 2 国际上重点关注的酞酸酯类化合物名单

序号	化合物	缩写	筛选部门	序号	化合物	缩写	筛选部门
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	I .IV	7	邻苯二甲酸二环己酯。	DCHP	II .III.V
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	I . II .III.IV	8	邻苯二甲酸二异辛酯	DEHP	I . II .III.V
3	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	I . II .III.V.VI	9	邻苯二甲酸二正辛酯	DOP	I .III.IV.V
4	邻苯二甲酸二正戊酯	DnPP	II .III	10	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	V
5	邻苯二甲酸二己酯	DHP	II .V	11	邻苯二甲酸二丙酯	DPP	II .III
6	邻苯二甲酸丁卞酯	BBP	I . II .III.V	12	邻苯二甲酸二烯丙基酯	DAIP	VI

注：I 代表美国环保局的重点控制污染物；II 代表世界野生动物基金会筛选的酞酸酯类环境激素化合物；III 代表日本的重点调查物质；IV 代表中国的优先污染物；V 代表美国人类生殖危害评估中心评定的与人类密切相关的酞酸酯；VI 代表德国公布的酞酸酯类有害物质。

2.1.4 酞酸酯类化合物的主要来源

空气中酞酸酯类的来源主要有自然源和人为源。自然界产生酞酸酯的途径很广泛，如木头中常常含有正邻苯二甲酸酯，在木质素的氧化产物中也有该类化合物，而且它容易作为萘及其衍生物的化学氧化和生物氧化产物而出现在环境中。烟叶、葡萄、芒果、芙蓉红、氧化玉米油等许多植物组织中都或多或少地含有这类物质。微生物也有合成邻苯二甲酸酯的能力，在亚热带城市土壤的腐殖酸中，酞酸酯的含量占 16%^[15]。

酞酸酯类物质是目前世界上生产量最大、应用面最广的人工合成有机化合物之一，主要用作塑料和橡胶的增塑剂，以提高产品的可塑性和延展性，它在塑料中的含量仅次于高聚体，占塑料总量的百分之几十。人为源产生的邻苯二甲酸酯主要有喷涂涂料、焚烧塑料垃圾、以及塑料制品生产过程中和丢弃后所释放出的增塑剂。2006 年全球塑料的消耗量为 6650 千吨，其中 25%消耗在中国，中国是全世界消耗塑料最多的国家。目前在中国使用最普遍的增塑剂主要有 DEHP、DBP，除此之外还有其它 50 种 SVOCs，如 DIDP、DINP、对苯甲酸酯类、氯化石蜡、烷基磺酸苯甲酸酯类、二元脂肪酸酯类、环氧酯类、苯三

甲酸、磷酸盐类等。邻苯二甲酸酯类也可用作农药载体、驱虫剂、粘合剂、涂料、高分子助剂、印刷油墨用软化剂、电容器油、化妆品、香味品、润滑剂和去泡剂等的生产原料。安太成^[16]等研究发现珠江三角洲地区酞酸酯污染已较严重,一方面是由于珠江三角地区塑料制品工业比较发达,而另一方面,则是因为珠江三角洲地区酸雨频率较高,在酸性条件下导致塑料制品中的酞酸酯从塑料中析出从而进入大气。国伟林等^[17]对济南市城区大气和塑料大棚中空气同时进行测定,发现塑料大棚空气中的 PAEs 浓度远远高于济南市区大气总的 PAEs 浓度,从而推测是塑料大棚所用塑料薄膜中含有的大量 PAEs 不断释放到外界环境中造成的结果。仝青^[18]等人的研究表明空气中酞酸二甲酯(DMP)主要来自燃煤,DBP 和 DEHP 主要来自塑料制品工业及其各种污染源的排放。

2.1.5 酞酸酯类化合物的大气污染水平

空气中的酞酸酯类(PAEs)吸附在颗粒物表面,或呈气溶胶状态,主要来自污染源排放的废气和塑料制品的释放。由于塑料在工农业生产和日常生活中的广泛使用,酞酸酯的产量不断增加,也增加了邻苯二甲酸酯类进入大气的机会,致使邻苯二甲酸酯类已成为全球性的最为普遍的一类污染物。有关 PAEs 对环境污染的问题上世纪 70 年代世界各主要工业国家都不断有报告发表。2011 年 M.Salapasidou 等^[19]在希腊萨洛尼卡市的大气中监测到了酞酸二甲酯(DMP)、酞酸二乙酯(DEP)、酞酸二丁酯(DBP)、酞酸二丁基苄基酯(BBP)、酞酸二乙基己基酯(DEHP)、酞酸二正辛酯(DNOP)六种 PAEs。

我国对大气中 PAEs 的研究开展较晚。最早见于 1982 年,赵振华等从北京市大气飘尘中提取出了 DNBP 和 DEHP。随后各地学者开始了对大气中 PAEs 的研究。吴仁铭等证实了兰州大气中 PAEs 的存在;全文熠等^[20]对北京市数十个大气飘尘样品中进行检测发现,DBP 和 DEHP 几乎都可检出,DBP 为 $20.7\sim 49.3\text{ng/m}^3$,DEHP 为 $22.3\sim 107\text{ng/m}^3$,与国外大城市中酞酸酯的浓度接近。Wang 等^[21]于 2005 年 4 月、7 月、11 月、2006 年 1 月每月连续十天采集南京市地面 1.5 米高处大气样品,并以距市区 12km 处的大气作为背景值,得到 PAEs 样品浓度如下: DMP 10.1ng/m^3 、DEP 3.4ng/m^3 、DBP 58.8ng/m^3 、BBP 3.2ng/m^3 、DEHP 20.3ng/m^3 、DNOP 1.2ng/m^3 。2005 年曾鸣^[22]等对北京市夏季大气中酞酸酯类污染物进行了定性定量分析,监测到酞酸酯类污染物共 15 种。并就 DMP、DEP、DBP 三个组分与 2001 年进行了比较,表明 DBP 水平有所降低,却仍高于前几年济南、呼和浩特和杭州市的平均水平,但北京市大气中 DEHP 含量明显低于济南、杭州和呼和浩特市。史坚等^[23]采集了杭州市 1 月份和 7 月份不同功能区大气中的 TSP,分析其中的酞酸酯类含量,结果检测出 DMP、DBP 和 DEHP,其中 1 月份 DBP 含量最高,7 月份 DEHP 含量最高。王平等^[24]2003 年对南京市工业区、交通区、文化区、商业区、园林风景区和居民区,春夏秋冬四个季节空气中的 PAEs 进行监测,结果表明南京市六大功能区大气气溶胶样品中均检出 DMP、DBP 和 DEHP,其中 DBP 含量最高,区域分布是工业区>居民区>交通区>商业区>文化区>园林区。高庚申^[9]对贵阳市 5 个不同功能区大气样品进行分析,五个采样点均有 DEHP 检出,其含量范围为 $10.41\sim 27.70\text{ng/m}^3$,平均含量为 17.34ng/m^3 。DBP 在 4 个采样点检出,检出率为 80%,最高含量为 33.36ng/m^3 。其他四种增塑剂均未检出。

朱媛媛等^[25]的研究结果表明,鞍山市空气颗粒物中酞酸酯浓度季节变化差异显著,夏季明显高于冬季,夏季,各采样点 15 种酞酸酯总含量(ΣPAEs)在 $98.2\sim 300.1\text{ng/m}^3$ 之间,平均浓度为 219.6ng/m^3 ;

冬季，ΣPAEs 浓度在 27.9~112.7ng/m³ 之间，平均浓度为 57.4ng/m³。天津市各采样点空气颗粒物中 15 种酞酸酯总含量（ΣPAEs）在 90.87~1355.70 ng/m³，其中居住区、工业区与对照点 ΣPAEs 平均分别为 304.75、1080.55、90.87 ng/m³，工业区各采样点 ΣPAEs 浓度明显高于居民区和对照点，说明工业废气排放是空气颗粒物中 ΣPAEs 的主要污染源^[14]。

从时间上看，大气中的邻苯二甲酸酯浓度有逐年升高趋势。以日本某城市为例，1976 年在离地面 30~100m 的大气中，DEHP 和 DNBP 的浓度分别为 25~60ng/m³ 和 27~36ng/m³(Yamasaki and Kuwata, 1977)，1985 年上升至 38~790ng/m³ 和 17~370ng/m³，(Environment Agence of Japan, 1956)，1991-1992 年，上升至 21~5300ng/m³ 和 14~79ng/m³^[26]。

目前国内外关于大气中 PAEs 的报道还不是很全面，多集中于 DMP、DBP 和 DEHP。尤其是国内的数据，时间跨度较大，不连续而且监测的范围还较小，从这些数据还无法获知 PAEs 的准确污染状况。表 3 列出了世界各主要城市大气中 DBP、DEHP 浓度，表明 PAEs 污染已相当普遍。

表3 世界各地大气中DBP、DEHP浓度（ng/m³）

地区	时间*	DBP	DEHP	参考文献
北京	1980 年	980	223	[27]
	1982 年	20.7-49.3	22.3-107.0	
	1983 年	2.51-114	13.3-107.7	
	2005 年	172.47	41.82	[28]
呼和浩特	1992	925-1325	1010-1855	[27]
	1996 年	55.0~94.2(1 月)	13.8~32.6(1 月)	
	1996 年	98.5~253.5(7 月)	20.3~31.2(7 月)	
济南	1995 年	224±26(冬季)	56±10（冬季）	[17]
	1994 年	172±24(夏季)	68±19(夏季)	
天津	2008 年	9.39~1000.22	41.36~530.05	
鞍山	2008 年	25.6~118.7(夏季)	40.6~195.6(夏季)	
	2009 年	4.3~24.2(冬季)	7.0~44.4(冬季)	
杭州	2000 年	283.2(1月)	90.8(1月)	[27]
	2000 年	28.2(7月)	215.2(7月)	
南京	2002 年	89.12	21.06	[24]
美国德克萨斯大学	1980 年	3.8	2.4	[26]
纽约	1978 年	3.28-5.69	10.2-16.8	[26]
瑞典	1990 年	37.7	50	[30]
哈密尔顿市（加拿大）	1973 年	700	300	[26]
波利维亚拉巴斯无人区	1977 年	19-36	17-20	[26]
巴黎（法国）	2005 年	22.2	18.9	[29]
墨西哥湾	1976 年	0.3-1.3	0.4-1.2	[26]
北太平洋	1980 年	1.0	2.9	
安特卫普（比利时）	1978 年	55-79	21-24	
日本大阪	1977 年	25-60	27-36	

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

截至目前，我国还没有出台关于环境空气中酞酸酯类物质的环境标准，只有工作场所邻苯二甲酸二丁酯的职业接触限值——《工作场所有害因素职业接触限值化学有害因素》（GBZ 2.1-2007），其中规定邻苯二甲酸二丁酯时间加权平均容许浓度 2.5mg/m³。

中国(GB3838-2002)《地表水环境质量标准》集中式饮用水源地地表水源地特定项目标准限值邻苯二甲酸二丁酯 0.003mg/L, 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 0.008mg/L。

中国(GB8978-1996)《污水综合排放标准》邻苯二甲酸二丁酯一级: 0.2mg/L, 二级: 0.4mg/L, 三级: 2.0mg/L; 邻苯二甲酸二正辛酯 0.3mg/L, 二级: 0.6mg/L, 三级: 2.0mg/L。

中国(GB18918-2002)《城镇污水处理厂污染物排放标准》邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二正辛酯 0.1mg/L。

美国政府及工业卫生协会和职业安全与健康管理局也规定了工业场所的限值, 详见表 4。

表 4 美国酞酸酯的卫生标准

发布机构	主要指标	DEHP	DBP
美国政府职业卫生工作者协会 (ACGIH)	时间加权平均阈限值TLV-TWA	5 mg/m ³	5 mg/m ³
美国职业安全卫生研究所 (NOSH)	立即威胁生命和健康浓度IDLH 建议浓度限值 REL(10-hour TWA) 短期暴露极限值STEL(15-minute TWA)	5000 mg/m ³ 5 mg/m ³ 10 mg/m ³	4000 mg/m ³ 5 mg/m ³
美国劳工部职业安全卫生管理局 (OSHA)	允许暴露限制PEL (8-hour TWA)	5 mg/m ³	5mg/m ³
美国NH州	职业接触水平OEL	5 mg/m ³	5mg/m ³

源自 Toxicological Profile, ATSDR[EB/OL].<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/>, 2012-05-24/2012-06-24

欧盟指令 2005/84/EC 和美国消费品安全法对消费品中的邻苯二甲酸酯类含量进行了限制。我国 GB9685-2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》新标准, 制定了塑料包装材料添加剂的技术指标限制, 其中规定了食品容器、包装材料用添加剂——八种邻苯二甲酸酯类的使用原则、允许使用的添加剂品种、使用范围、最大使用量、最大残留量等。

综上所述, 酞酸酯类的污染已经进入人们的视线, 越来越引起人们的重视, 从发展趋势来看需要进行技术贮备, 建立标准方法, 研究其在大气中的污染状况。

3. 国内外相关分析方法研究

3.1 酞酸酯类化合物的分析方法

3.1.1 空气和废气中酞酸酯类的采集技术

在空气和废气中, 酞酸酯在气相和颗粒相都有存在, 因此采集样品时, 宜根据实际需要, 选择合适的采集方法。根据吸附剂存在形态的不同, 采集方法分为液体(溶剂)吸收法和固体吸附法, 其中固体吸附法更为常用。

液体吸收法通常选用某种可以与酞酸酯互溶的有机溶剂, 如甲醇、二氯甲烷和正己烷等作为吸收液。该方法可用于采集空气中的气态或蒸气态的酞酸酯, 也可采集部分与其共存的气溶胶, 操作简单方便, 但采样效率不高, 选用的吸收溶剂(如二氯甲烷)一般易挥发, 在采样过程中容易损失, 并具有一定的毒性, 不利于长时间的采样。

固体吸附法常用的吸附剂有颗粒状吸附剂、纤维状滤料等。不同吸附剂对空气和废气中酞酸酯的吸

附效率不同,因此,吸附剂的选择十分重要。一般要求吸附剂具有收集效率高,吸附容量大,在采样、贮存及提取过程中化学性质稳定,空白值低,亲水性弱,有机物回收率高等特点。常使用的吸附剂主要有玻璃(石英)纤维滤膜、PUF(氨基甲酸酯泡膜)、XAD-2、活性炭和聚苯乙烯等。

玻璃纤维滤膜能耐 400~500℃的高温,因此,可通过加热去除滤膜上存在的有机杂质,减少对酞酸酯采集和分析的干扰,并且具有通气阻力小,采样效率高,能用有机溶剂浸泡的方法来提取被测物质等特点,因此被广泛采用^[29]。该方法主要用于采集空气颗粒物上的酞酸酯,采样速率大,时间短,但会造成蒸汽压高于 $13 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 的酞酸酯的挥发损失^[31]。玻璃纤维滤膜使用前必须进行严格的处理,通常在 400℃马福炉中灼烧 6h,以减少干扰。

PUF 由于具有密度小、强度好、吸附性强、价格便宜、空白值低、处理容易、采样阻力小等特点,成为采集空气和废气中半挥发性有机污染物的理想吸附剂,可同时采集酞酸酯、多环芳烃、有机氯农药、多氯联苯、二噁英等多种有机物。美国 EPA 标准(TO-4a)中推荐采用 PUF 采集空气中有毒有机物、杀虫剂等污染物。PUF 的净化方法参见本指南第四章第二节。实验证明^[18],PUF 在用有机溶剂提取前用沸水、冷水、去离子水清洗,净化效果会更好。

固相吸附离子交换树脂如 XAD-2 层主要用于富集挥发性高的有机物,是有效的采集半挥发性气态有机物的方法,但使用 XAD-2 层吸附剂最大的缺点是增加了采样泵的阻力,因此,宜在滤膜末端连接 XAD-2 以采集到大气或废气中总的酞酸酯。XAD-2 的净化方法参见本指南第四章第二节。

活性炭管和聚苯乙烯(PS)小柱可采集大气中气相和吸附在颗粒物中的酞酸酯。Otake 等^[32]使用串联的活性炭管对室内空气中的酞酸酯进行采样,采样速率为 1L/min,采样时间为 3d。Toda^[33]采用聚苯乙烯(PS)小柱采样室内空气样品,采样速率为 2L/min,时间为 1d 左右。

3.1.2 样品的前处理与净化方法

由于对气相和颗粒相上存在的酞酸酯的采集方法不同,样品前处理方法也不同,但大气或废气中酞酸酯类环境激素样品前处理的一般方法为:先用索氏提取仪(SE)、超声波提取仪(UE)、微波辅助萃取仪(MAE)或是加速溶剂萃取仪(ASE)等,对采样介质(溶剂吸收法采样除外)进行提取,浓缩后利用层析柱对提取液进行分离净化,收集洗脱液后再进行浓缩。

目前常用于洗脱和萃取酞酸酯的溶剂有甲醇、丙酮、乙醚、二氯甲烷、正己烷、四氯化碳等^[34]。Toda 等^[33]比较了丙酮、二氯甲烷、正己烷和四氯化碳四种萃取溶剂对酞酸酯的提取效果,结果表明丙酮的萃取效果最好。

冯沈迎等^[35]用索氏提取法提取,然后用硅胶层析柱预分离,GC-FID 法分析测定了呼和浩特市大气中酞酸酯。这种预分离方法使用的是大粒径填料的单层析柱,常用填料为硅胶和氧化铝等,但单柱法柱效低、分离效果差,不能有效去除干扰成分。为改善预分离效果,王西奎等^[36]分别用氧化铝柱和硅胶柱分离大气样品中的酞酸酯,建立了双柱层析预分离、反相 UV-HPLC 测定法。王平等^[37]以正己烷/丙酮(1:1)为提取剂,用索氏提取仪提取样品,分析了南京塑胶跑道体育场、新轿车内部、塑料大棚内等特定大气环境下颗粒物中酞酸酯的浓度。陈晓秋等^[38]用超声萃取方式提取了石英滤膜所采集的 PM_{2.5} 样品。史坚^[39]等人采用超声提取-微型硅胶柱层析预分离,反相 UV-HPLC 法测定了杭州市大气总悬浮颗

颗粒物中的酞酸酯。

3.1.3 样品的分析方法

早期分析酞酸酯的方法有比色法、滴定法和分光光度法等,但这些方法灵敏度低、选择性差,仅能测定酞酸酯的总量。目前,常用的方法主要气相色谱法(GC)、高效液相色谱法(HPLC)和气相色谱-质谱联用法(GC-MS)。色谱法不但能够对各种酞酸酯实现完全分离,而且灵敏度高、选择性好,其中应用最为普遍的是带有火焰离子化检测器(FID)、电子捕获检测器(ECD)、和质谱检测器(MSD)的气相色谱法。美国 EPA 方法 606 和 8061A 采用 GC-ECD 法测定酞酸酯类;方法 8270 规定用 GC-MS 法测定半挥发性有机物,其中包括了六种酞酸酯类。日本采用 GC-MS 和 HPLC 法测定酞酸酯。

气相色谱法与过去的方法相比,具有分离效率高、速度快、可以采用多种检测器、方便与其它方法联用的优点。气相色谱法对大多数酞酸酯类化合物有较好的分离效果,能够满足分析的要求,但对于碳原子数较多的异构体化合物,如 DINP、DIDP 等,则分离效果较差,峰形可能重叠,检出限较高,影响了准确的定性和定量。此外, ECD 检测器虽然灵敏度高,但容易受污染,灵敏度波动较大,因此使用 ECD 检测器时,定量关系应经常校正。另外,由于酞酸酯类沸点高,不容易汽化,可能会在气相色谱的进样口、色谱柱或检测器中滞留,影响测试的精密度和准确度,所以,应尽量选择稳定性好的进样垫、衬管和低流失的色谱柱,以便提高色谱系统的温度。

高效液相色谱具有分离效能高、分析速度快,样品用量少等优点,同时又没有气相色谱容易受待测样品沸点、挥发性和热不稳定性限制的缺点,因此特别适用于沸点高、极性高、热稳定性差的化合物的测定。用液相色谱分离邻苯二甲酸酯类,可以采用正相柱,也可以采用反相柱。戴天有^[40]建立了正相液相色谱测定水中 6 种酞酸酯的方法,该方法采用氰基柱(Zorbax-CN 柱, 250cm×4.6mm; 流动相为含 3% 异丙醇的正己烷。王玉平等^[39]建立了测定环境空气中气相和颗粒物中痕量酞酸酯类的反相液相色谱法。考虑到反相色谱柱比正相色谱柱使用方便、易于维护,在实际工作中应用比较广泛的特点,推荐使用反相键合相色谱分离酞酸酯。

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)是目前国内外分离鉴定酞酸酯的主要方法,该方法结合了定性和定量的双重功能,采用选择离子方式(SIM)更是提高了灵敏度,降低了检出限。谭君^[40]以 17 种酞酸酯为研究对象,初步解析了 PAEs 和内标物的电子轰击离子源质谱谱图,确定了选择离子检测方式的特征碎片离子,建立了同时分析 17 种酞酸酯的 GC-EI-MS 分析方法,并应用于水生植物海白菜样品的分析。朱媛媛等^{[25][41]}以 15 种酞酸酯为目标物,选择了萘-d₁₀、菲-d₁₀、屈-d₁₂和芘-d₁₂为内标,以 DEP-d₄为替代物,采用 GC-EI-MS 方法,选择离子扫描(SIM)方式,内标法定量,测定了空气颗粒物中 15 种酞酸酯的浓度。

3.2 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

我国《工作场所空气有毒物质测定芳香族酯类化合物》(GBZ/T 160.66—2004)标准中规定用硅胶管采集工作场所空气中的邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯,甲醇解吸后进样,经色谱柱分离,液相色谱紫外检测器检测,该法的检出限为 0.07μg/ml,最低检出浓度为 0.05mg/m³(以采集 3L 空气样品

计);测定范围为 0.07~10 $\mu\text{g/ml}$,邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二正辛酯相对标准偏差分别为 1.8%~7%和 4.4%~7.2%。平均采样效率>99%;200mg 硅胶的穿透容量分别为 1.4mg 和 0.7mg。平均解吸效率分别为 97.5%和 98.2%。标准还规定了空气中的气溶胶态邻苯二甲酸二丁酯用微孔滤膜采集,二硫化碳洗脱后,经色谱柱分离,氢焰离子化检测器检测,方法的检出限为 12 $\mu\text{g/ml}$,最低检出浓度为 0.16 mg/m^3 (以采集 75L 空气样品计);测定范围为 12~700 $\mu\text{g/ml}$,相对标准偏差为 3.1%~6.2%。

《空气和废气监测分析方法》中在推荐使用 GDX-502 吸附树脂采样,用液相色谱法分离测定空气和废气中六种邻苯二甲酸酯。

对于空气中邻苯二甲酸酯类的测定,国际标准化组织(ISO)和美国 EPA 还没有建立相应的标准方法。但在美国 EPA 公布的方法中有两种涉及到测定空气中邻苯二甲酸酯类。一种是借鉴了 EPA TO 10A(空气中的杀虫剂和聚乙烯苯的采样及分析方法)来测定空气中气态和气溶胶中的邻苯二甲酸酯类,另一种是在测定空气颗粒物上所吸附的邻苯二甲酸酯类时,采用美国国家职业安全卫生研究所 NIOSH 5020 方法,利用纤维滤膜进行颗粒物采样,二硫化碳溶剂超声波提取净化,气相色谱检测。欧盟关于邻苯二甲酸酯类的采样及分析检测方法与美国的 EPA 方法大致相似。

美国 EPA 可借鉴的酞酸酯类的分析方法包括:

(1) 方法 606: 该方法规定了测定城市和工业废水中六种邻苯二甲酸酯类的标准方法。水样用二氯甲烷萃取, K-D 浓缩后将溶剂换为正己烷,硅酸镁柱或氧化铝柱净化,正己烷/乙醚(1+4)淋洗,填充柱气相色谱-电子捕获检测器法分离检测。

(2) 方法 8061A: 利用气相色谱-电子捕获检测器测定水、土壤和沉积物中的六种酞酸酯类。方法采用氧化铝或弗罗里硅土净化,以苯甲酸苄酯为内标,推荐三种可选择的酞酸酯类作为替代物,采用 DB-5 和 DB-1701 双柱进行分离检测。

(3) 方法 8270: 半挥发性有机物中包括了六种酞酸酯类的气相色谱质谱法,方法中采用氘代多环芳烃为内标,氘代对三联苯等为替代物,采用全扫描的方式进行气相色谱质谱分析。

(4) 美国合同实验室方法 CLP-2: 将环境空气气相和颗粒物中的酞酸酯收集在超细玻璃纤维滤膜和两断装有 PUF 的 XAD-2 树脂上,利用 GC-MS 全扫描方式进行分析。

3.3 国内相关分析方法研究

国内还没有相关的标准分析方法分析环境空气中的酞酸酯类,上述方法对于我国环境空气中酞酸酯类的监测分析方法的标准化具有借鉴作用。

3.4 与本方法标准的关系

本标准采样介质参考了美国合同实验室方法 (CLP-2),采样介质同样选用超细玻璃纤维滤膜和两端装有 PUF 的 XAD-2 树脂;净化方法参考了美国 EPA 方法 606、8061A 中推荐的方法,本标准中进行了细化,具有更佳的净化效果;本标准分析方法采用气相色谱氢焰离子化检测器,内标和替代物参考

了方法 8061A 推荐的化合物，美国 EPA 系列方法均未采用液相色谱法进行检测。美国 EPA 的方法主要是针对水和废水、固体废弃物中酞酸酯的测定，检测方法与本标准完全不同。

本次制订的酞酸酯类三项标准，气相色谱法用于固定源废气酞酸酯的测定；气相色谱质谱和液相色谱法都是用于环境空气酞酸酯的测定，是测定对象完全相同、却采用不同测试手段的两种方法。

4. 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

(1) 环境监测分析方法标准的制定符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境检测分析方法标准制定技术导则》(HJ/T168) 的要求。

(2) 方法的检出限和测定范围必须满足相关环保标准和环保工作的要求。

(3) 制定的方法必须准确可靠，能够满足各项方法特性指标的要求。

(4) 制定的方法具有普遍适用性、可操作型，易于推广使用。

方法制订过程中，采样方法采用国际通用的半挥发性有机物采样方法——玻璃纤维滤膜+XAD-2 树脂 (PUF 固定)，100-255 L/min 以上的流速采样，采用合适的净化方法，分析技术采用高效液相色谱法，反相柱 ODS-C₁₈，25 cm×0.46 mm 或其它性能相近的色谱柱分离，紫外检测器 225nm 235nm 处检测，替代物选用邻苯二甲酸二苯酯，外标法定量。

4.2 标准制修订的技术路线

4.2.1 标准的技术方案

通过查阅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、美国等标准分析方法，确定我国环境空气中酞酸酯类化合物分析方法的总体思路。

(1) 查阅国外标准、查阅国内期刊及学术论文。

(2) 确定方法框架：

- 采样方式——采样装置由装有玻璃纤维滤膜（或石英纤维滤膜）的采样夹、PUF 和 XAD-2 采样筒和采样器组成，中、大流量连续采样。
- 样品提取——提取溶剂、提取时间、提取效率
- 样品净化——florisil 净化
- 仪器分析——高效液相色谱法

7 种酞酸酯类化合物——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、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯、邻苯二甲酸二正辛酯。

(3) 编写开题报告，形成标准草案，组织专家论证。

(4) 按方法框架要求进行条件试验，修改完善标准文本草案，进行方法验证，形成标准征求意见稿。

4.2.2 标准的应用前景

由于酞酸酯类污染物对人类健康具有潜在的危害，酞酸酯类在人类日常生活中大量使用，对生态环境的影响日益严重，有关环境中酞酸酯类化合物的研究。因此开展空气中酞酸酯类污染物的监测势在必行。另外，随着近年来国家对环境保护工作的重视，多数市级以上监测机构都具有较强的监测能力，只需再采购采样设备就可以开展酞酸酯的分析。因此，本标准方法将会在环境监测工作中有非常好的发展前景。

4.2.3 技术路线

技术路线详见图 1。

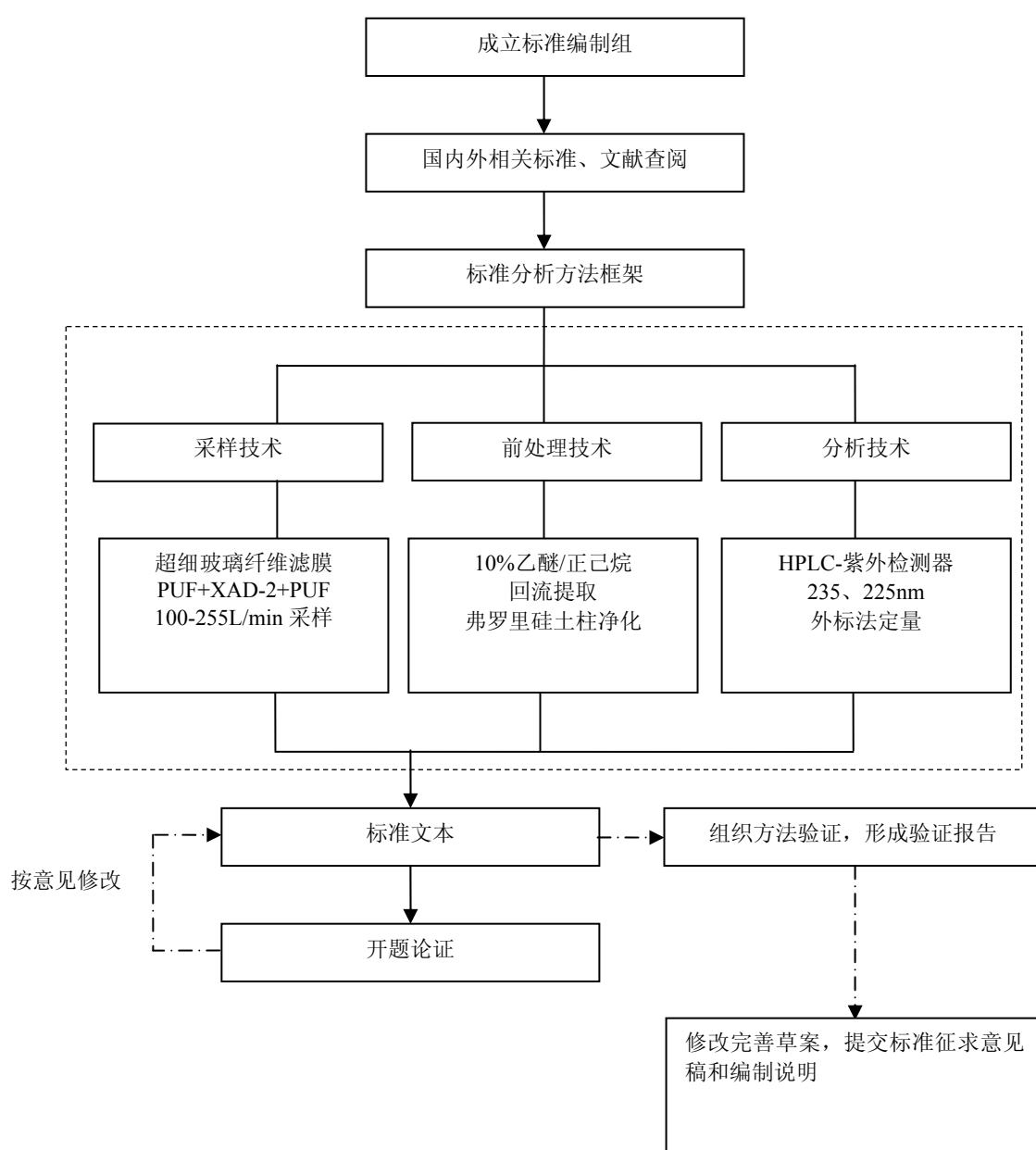


图1 技术路线图

5. 方法研究报告

5.1 方法研究目标

5.1.1 方法的适用范围

本标准规定了环境空气中气相和颗粒物中的七种酞酸酯类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七种酞酸酯类的测定。七种酞酸酯类包括邻苯二甲酸二甲酯、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、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯、邻苯二甲酸二正辛酯。若通过验证本标准也适用于其他酞酸酯类的测定。

当以 100L/min 采集环境空气 24h 时，方法的检出限为 0.004~0.007 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 0.016~0.028 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

其他种类的酞酸酯类经过方法性能测试后可以参照执行。

表5 目标化合物一览表

化合物名称	英文名称	化学登记号	分子式	分子量
替代物				
邻苯二甲酸二苯酯	Diphenyl phthalate	84-62-8	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$	318.32
目标化合物				
邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate	131-11-3	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$	194.19
邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate	84-66-2	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$	222.24
邻苯二甲酸二异丁酯	Diisobutyl phthalate	84-69-5	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	278.34
邻苯二甲酸二丁酯	Di-n-butyl phthalate	84-74-2	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	278.34
邻苯二甲酸丁基、苄基酯	Butyl benzyl phthalate	85-68-7	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$	312.36
邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	117-81-7	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$	390.55
邻苯二甲酸二正辛酯	Di-n-octyl phthalate	117-84-0	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$	390.55

我国酞酸酯类增塑剂主要包括邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯，考虑到 DMP、DEP、DNOP 三种酞酸酯是我国环境优先控制污染物“黑名单”化合物，以及考虑到国内外经常监测的酞酸酯类我们确定邻苯二甲酸二甲酯、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、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯、邻苯二甲酸二正辛酯六种酞酸酯类化合物。同时邻苯二甲酸二异丁酯在环境空气中的含量较高，检出频次也较大，增加该组分作为目标化合物。

5.1.2 方法拟达到的性能指标

文献报道显示，环境空气中酞酸酯类化合物的含量通常为 ng/m^3 以上，一般为几百 ng/m^3 ，方法的检出限要求能够达到此要求。

方法的实验室间和实验室内相对标准偏差小于 25%，加标回收率 60%~130%，邻苯二甲酸二甲酯回

收率可能会偏低。

5.2 方法原理

气相和颗粒物中的酞酸酯类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 10/90（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。

5.3 试剂和材料

5.3.1 有机试剂：丙酮(C_3H_6O)、正己烷(C_6H_{14})、乙醚(C_2H_6O)均为色谱纯试剂。

5.3.2 无水硫酸钠(Na_2SO_4)，分析纯或优级纯。如有干扰物，在马福炉中于 450℃烘烤 2h，稍冷，贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

5.3.3 样品提取液：1+9（V/V）乙醚/正己烷混合溶液，临用现配。

5.3.4 淋洗液：

5.3.4.1 淋洗液 1：2+8（V/V）乙醚/正己烷混合溶液，现用现配。

5.3.4.2 淋洗液 2：1+9（V/V）丙酮/正己烷混合溶液，现用现配。

5.3.4.3 淋洗液 3：2+8（V/V）二氯甲烷/正己烷混合溶液，临用现配。

5.3.5 替代物

邻苯二甲酸二苯酯，纯度：99%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。

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

称取邻苯二甲酸二苯酯 0.1000g，准确到 1mg，于 50ml 容量瓶中，加入少许乙腈溶解并定容。

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

取 1.00ml 替代物贮备溶液（5.3.5.1）于 25 ml 容量瓶中，用乙腈稀释至刻度。

5.3.6 标准溶液

5.3.6.1 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的甲醇溶液，4℃以下、密封、避光保存，或参考生产商推荐的保存条件。

5.3.6.2 酞酸酯类使用液： $\rho=80\text{mg/L}$

分别取酞酸酯类标准贮备液（5.3.6.1）和（5.3.5.1）1.00ml，用乙腈稀释至 25ml，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：所有溶液均转移至具有聚四氟乙烯衬垫的螺口玻璃瓶内，4℃以下避光冷藏。

5.3.7 弗罗里硅土，层析用，PR 级，60-100 目。使用前，称取 $100 \pm 10\text{g}$ 放入 500ml 烧杯中，于 140°C 加热 16h，趁热转移至 500ml 磨口试剂瓶中，加盖冷却至室温后，加入 $3 \pm 0.1\text{ml}$ 蒸馏水，密封，充分振摇混合 10min，静置 2h。

5.3.8 弗罗里硅土固相柱： $1000\text{mg}/6\text{ml}$ ，亦可根据杂质含量选择适宜容量的商业化固相柱。

5.3.9 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 $0.3\mu\text{m}$ 标准粒子的截留效率不低于 99%，在气流速度为 0.45m/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 5h，每平方厘米的失重不大于 0.012mg 。使用前在马福炉中于 400°C 加热 5h 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。

5.3.10 XAD-2 树脂（苯乙烯-二乙烯基苯聚合物）。

使用前用二氯甲烷回流提取 16 小时后，更换二氯甲烷继续回流提取 16 小时，再用乙醚/正己烷提取液回流提取 16 小时，然后放置在通风橱中将溶剂挥干（亦可采用 50°C 真空干燥 8h）。贮存于干净广口玻璃瓶中密封保存。

5.3.11 聚氨酯泡沫(PUF)

聚醚型，密度为 $22 \sim 25 \text{ mg}/\text{cm}^3$ ，切割成长 $10\text{mm} \sim 20\text{mm}$ 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，用丙酮清洗三次，放入索氏提取器，依次用丙酮回流提取 16h，乙醚/正己烷提取液回流提取 16h，更换 2~3 次乙醚/正己烷提取液回流，每次回流提取 16h。然后取出，将溶剂挥干或氮气吹干（亦可采用 50°C 真空干燥 8h）。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 恢复原形，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。

注 1：净化后，使用量 PUF、XAD-2 树脂和滤筒空白中单个酞酸酯类不超过 $1.0\mu\text{g}$ ；提取方式可以采用自动索氏提取和快速溶剂萃取。

5.4 仪器和设备

5.4.1 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， $4.60\text{mm} \times 250\text{mm}$ ，填料粒径为 $5.0\mu\text{m}$ 的反相色谱柱或其他性能相近的色谱柱。

5.4.2 环境空气采样设备

采样装置由采样头、采样泵和流量计组成。

5.4.2.1 采样泵：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 $225\text{L}/\text{min}$ 以上，中流量采样器负载可以达到 $100\text{L}/\text{min}$ 以上。能够将环境空气抽吸到玻璃纤维滤膜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 144m^3 的空气样品。

5.4.2.2 采样头

采样头由滤膜夹和吸附剂套筒两部分组成，详见图 2。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玻璃纤维/石英滤膜。

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，玻璃采样筒内上下两层为厚度至少为 1cm 的 PUF，中间装有高度为 5cm 左右的 XAD-2 大孔树脂。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。

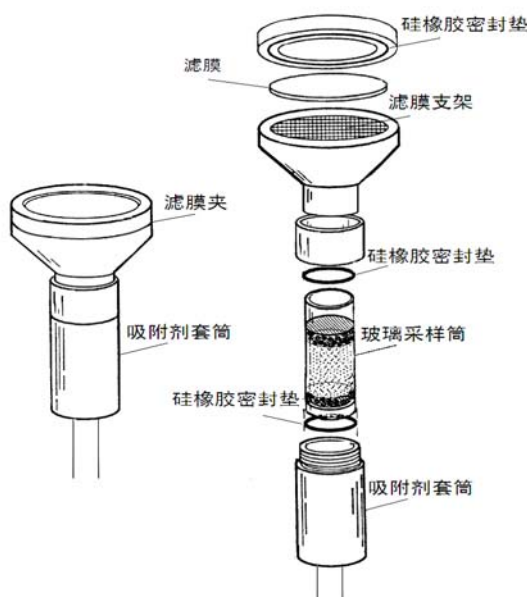


图 2 采样头示意图

5.4.2.3 流量计

可设定流量不低于 100 L/min，采样前用标准流量计对采样流量进行校准。

5.4.3 索氏提取器：500 ml、1000ml、 2000 ml。亦可采用其他性能相当的提取装置。

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

5.4.5 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。

5.4.6 固相萃取净化装置。

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

5.5 样品

5.5.1 样品的采集

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，放入原来的盒中密封。采样后进行流量校正。

实验室采用气相色谱-质谱联机法对采样过程加标回收率进行了测定。在一定空间同时放置三台环

境空气半挥发性有机物采样器,其中两台在玻璃纤维滤膜上滴加酞酸酯标准混合溶液,加标量为 20.0 μg ,放置 1h,待溶剂挥干后,同时启动三台采样器,以 225L/min 流量连续采集环境空气 18h。分别测滤膜和树脂中酞酸酯的含量,计算加标回收率。结果见表 6 和表 7。由表 6 可见邻苯二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二乙酯主要存在于气相中,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存在于颗粒物中。由表 7 可见,邻苯二甲酸二甲酯的回收率只有 52.8%,邻苯二甲酸二乙酯为 80.8%,而另外四种酞酸酯的回收率达到 98%以上。

表 6 动态加标回收率

化合物名称	环境本底 (μg)		加标样品 1 (μg)		加标样品 2 (μg)	
	滤膜	树脂	滤膜	树脂	滤膜	树脂
邻苯二甲酸二甲酯	未检出	12.5	未检出	23.8	3.33	19.0
邻苯二甲酸二乙酯	未检出	未检出	未检出	17.0	0.51	14.8
邻苯二甲酸二丁酯	10.2	4.19	24.7	10.8	25.8	8.1
邻苯二甲酸丁基、苄基酯	未检出	未检出	18.1	未检出	21.1	未检出
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	17.5	4.77	34.4	9.89	47.9	未检出
邻苯二甲酸二正辛酯	未检出	未检出	22.4	未检出	20.9	未检出

表 7 各种酞酸酯在滤膜和 XAD-2 树脂上的动态加标回收率(%)

化合物名称	加标样品 1			加标样品 2			平均回收率 (%)
	滤膜	树脂	滤膜+树脂	滤膜	树脂	滤膜+树脂	
邻苯二甲酸二甲酯	—	56.5	56.5	16.6	32.5	49.1	52.8
邻苯二甲酸二乙酯	—	85.0	85.0	2.6	74.0	76.6	80.8
邻苯二甲酸二丁酯	72.5	10.8	83.3	78.0	19.6	97.6	102
邻苯二甲酸丁基、苄基酯	90.5	—	90.5	106	—	106	98.0
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	84.5	25.6	110	128	—	128	119
邻苯二甲酸二正辛酯	112	—	112	104	—	104	108

5.5.2 样品的保存

美国 EPA 方法 TO-4A 中规定样品采集后应 4℃ 以下冷藏，采样 7 日内完成提取；制备完毕的样品 4℃ 以下冷藏保存，提取后 40 日内完成气质联机分析。

美国 EPA 规定用于半挥发性有机物测定的水样应该在 4℃ 冷藏，7 日内完成提取；固体样品应该在 4℃ 冷藏，14 日内完成提取；制备完毕的样品 4℃ 以下冷藏保存，提取后 40 日内完成分析。

酞酸酯类属于半挥发性有机物，固定源废气中的酞酸酯类被捕集后，样品的稳定性应该与固体样品类似，但本标准规定更严格。

本方法规定样品密封保存，4℃ 以下冷藏，7 日内完成提取；或在 -15℃ 以下保存，30 日内完成提取。制备完毕的样品 4℃ 以下冷藏保存，30 日内完成液相分析。

5.5.3 试样的制备

5.5.3.1 样品提取方法

(1) 自动索氏提取和经典索氏提取

将滤筒/膜、玻璃采样筒内的树脂和聚氨酯泡沫转移到提取器中，添加 0.25ml 替代物溶液（邻苯二甲酸二苯酯，80mg/L），加入适量乙醚/正己烷提取液（V/V，10/90）回流提取。如果采用自动索氏提取装置，加入 200ml 溶剂，回流提取 40 个循环；如果采用经典索氏提取法，根据提取器的规格加入足够量试剂，需要回流提取 16h，每小时 3~4 次循环。回流提取完毕，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。加入少许无水硫酸钠，放置 30min 脱水干燥。

提取液转移入浓缩瓶中，温度控制在 45℃ 左右浓缩至 5.0ml 以下，加入少许正己烷冲洗浓缩瓶壁，继续浓缩。如不需净化，浓缩至 1.0ml 以下定容至 1.0ml，装瓶以备分析。

(2) 快速溶剂萃取

a. 温度的选择

快速溶剂萃取是在高温高压下进行，树脂在此条件下容易被破坏，产生粉末，给树脂的重复利用带来不便，在保证提取效率的前提下，尽可能降低温度获得最佳的实验条件。其他条件不变，分别在 75℃ 和 100℃ 进行提取，加标 40μg 的测定结果表明，75℃ 提取效率为 70% 以上，而 100℃ 提取效率与自动索氏提取法基本一致，75℃ 提取效率稍差于 100℃。

b. 溶剂的选择

分别采用乙醚/正己烷（V/V，10/90）、丙酮/正己烷（V/V，10/90）、丙酮/正己烷（V/V，50/50）提取可获得基本一致的提取效率，但是丙酮和乙醚均属于易燃有机溶剂，建议使用低比例为宜。

提取溶剂最好不选择二氯甲烷，主要由于二氯甲烷对各种有机物均有较高的提取效率，会带来更多的基质干扰；另外二氯甲烷对环境危害也较大。

c. 提取的循环次数

快速溶剂提取的循环次数并非多多益善，通常提取 1~2 次即可，提取 1 次平均回收率即可达到 95% 以上，提取 3 次时会造成样品提取的重现性变差，主要由于淋洗体积一般为 60% 萃取池体积，提取次数太多造成接受瓶内溶剂的体积大，溶剂被喷溅容易造成损失，尤其是相对低沸点的邻苯二甲酸二甲酯

和邻苯二甲酸二乙酯。

本方法并不限定提取方式，只要能够达到本方法的质控要求，也可采用其他提取方法。

(3) 不同提取方法的比较

将采样量空白树脂和 PUF 放入提取器，加入 0.25ml 替代物溶液，加入 4.0μg、20.0μg、36.0μg 酞酸酯标准品，提取效率（包括浓缩）为 80.8%~108%，变异系数小于 12%。提取效率结果见表 8。

表 8 不同提取方法的加标回收率

化合物名称	自动索氏提取法 (n=6)						快速溶剂萃取法 加标量 40.0μg (n=6)			
	加标量 4.0μg		加标量 20.0μg		加标量 36.0μg		丙酮/正己烷 (10/90)		丙酮/正己烷 (50/50)	
	回收率 (%)	CV %	回收率 (%)	CV %	回收率 (%)	CV %	回收 率(%)	CV %	回收 率(%)	CV %
邻苯二甲酸二甲酯	85.3	10.0	92.0	4.3	83.6	6.9	88.1	1.8	93.3	2.7
邻苯二甲酸二乙酯	80.8	8.7	90.4	4.0	83.3	5.6	90.9	1.9	87.1	7.3
邻苯二甲酸二丁酯	90.3	11.8	92.8	2.7	91.2	4.8	88.3	2.6	91.6	3.3
邻苯二甲酸丁基苄基 酯	90.1	6.0	98.7	1.9	96.4	4.0	90.8	4.7	99.6	2.2
邻苯二甲酸二(2-乙基 己基)酯	100	6.9	98.6	1.4	97.4	3.6	92.1	4.0	95.9	2.8
邻苯二甲酸二苯酯	92.8	8.0	97.8	2.8	98.0	2.6	87.2	6.6	108	2.9
邻苯二甲酸二正辛酯	91.7	6.7	100	0.9	94.9	3.6	94.2	2.4	91.8	3.9

注：上述数据为气相色谱的测定结果。

使用经典索氏提取需要的溶剂量多达数百毫升，采用 1L 提取器需要 600~700ml 溶剂，采用 500ml 提取器需要约 300ml 溶剂，大量溶剂导致浓缩时间延长，导致相对易挥发的邻苯二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二乙酯提取效率略有降低。通常 600~700ml 溶剂邻苯二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二乙酯回收约为 75%左右，300ml 以下溶剂的回收率为 80%以上，而其他几种酞酸酯提取回收率为 85%~110%。

自动索氏提取法需要的溶剂量一般在 150ml 左右，提取时间 3~4h，平均回收率为 90%以上。

快速溶剂萃取法需要的溶剂量也较少，提取的时间短，提取效率高，但是萃取池需要在高温高压下工作，XAD-2 树脂颗粒容易变成粉末状。

本标准未限制样品提取方式，只要能达到本标准规定质量控制要求即可。自动索氏提取采用上述提取液回流提取 40 个循环即可达到满意的结果。快速溶剂萃取提取的参考条件：温度 70℃，压力 1500~2000Psi，静态萃取时间 5min，淋洗体积 60%池体积，氮气吹扫 60s，静态萃取次数 2 次。

5.5.3.2 样品浓缩方法

样品净化后进行样品浓缩，在此过程中将正己烷溶剂更换为乙腈。控制水浴温度 45℃~50℃，在样品浓缩至近 1ml 时加入 2ml 乙腈，适当混合，继续在氮吹下浓缩至 1ml。由于乙腈和正己烷不互溶，有明显的分层，可以通过肉眼观察是否更换完全，一般更换 1 次溶剂即可将溶剂更换完全。实验室分别在

45℃、50℃、55℃更换溶剂 1~3 次，结果表明，在此条件下均能获得较好的回收率，但是，更换次数过多会导致精密度变差。详见表 9。

表 9 溶剂更换温度、次数及回收率

化合物名称	45℃（1 次）		55℃（1 次）		45℃（3 次）		50℃（3 次）		55℃（3 次）	
	回收率（%）	RSD（%）	回收率（%）	RSD（%）	回收率（%）	RSD（%）	回收率（%）	RSD（%）	回收率（%）	RSD（%）
邻苯二甲酸二甲酯	108	1.3	111	1.3	93.5	4.7	102	4.2	103	3.7
邻苯二甲酸二乙酯	102	1.7	106	1.6	89.0	4.3	96.0	3.9	98.0	3.8
邻苯二甲酸二苯酯	104	1.9	106	1.7	97.0	2.2	105	5.4	103	2.7
邻苯二甲酸丁基苄酯	105	4.4	111	1.6	102	2.1	108	4.1	108	2.8
邻苯二甲酸二丁酯	105	1.8	109	1.6	96.5	1.6	102	4.2	103	3.4
邻苯二甲酸二（2-乙基-己基）酯	106	2.5	108	1.8	100	2.2	106	3.8	106	3.0
邻苯二甲酸二正辛酯	106	2.2	108	1.8	100	2.2	107	4.0	106	2.9

5.5.3.3 样品的净化方法

（1）弗罗里硅土层析柱净化

a. 弗罗里硅土去活：称取农残级弗罗里硅土 60~80 目 100±10g 放入 500ml 烧杯中，于 140℃加热 16h，趁热转移至 500ml 磨口试剂瓶中，加盖冷却至室温后，加入 3±0.1ml 蒸馏水，密封，充分振摇混合 10min，静置 2h。

b. 弗罗里硅土柱的填装及预处理：内径 15mm，长 200mm 玻璃层析柱，底部具有聚四氟旋塞。玻璃层析柱下端用玻璃纤维膜/玻璃棉塞好，将 10g 弗罗里硅土用正己烷湿法装入柱内，注意排出气泡，弗罗里硅土填好后，顶部加入 1~2cm 无水硫酸钠。用 40ml 正己烷冲洗装填好的弗罗里硅土柱床，控制流速 2ml/min 左右，待液面距离硫酸钠层 1mm 左右旋紧旋塞。

c. 样品净化过程：将 1.0ml 样品浓缩液转移至弗罗里硅土柱内，打开旋塞，待液面接近硫酸钠层时，另加 1~2ml 正己烷洗涤样品瓶并转移至柱内，待液面接近硫酸钠层时，加入 40ml 正己烷继续洗脱柱子，弃去正己烷洗脱液。用 200ml 乙醚/正己烷（2+8，V/V）洗脱，接收洗脱液。

测定结果表明，流出顺序依次为邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二苯酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二甲酯，前五种组分洗脱液接收 120ml 即可。邻苯二甲酸二乙酯和邻苯二甲酸二甲酯分别在洗脱液 70ml 和 90ml 开始流出，分别在 130ml 和 180ml 完全流出。洗脱液用量与弗罗里硅土用量、玻璃层析柱规格、层析柱装填松散程度等因素相关，不同实验室需要根据自身情况进行流出实验，确保邻苯二甲酸二乙酯和邻苯二甲酸二甲酯完全流出。

测定结果显示，净化回收率大于 90%，相对标准偏差低于 5%。详见表 10。

（2）弗罗里硅土商品小柱净化

取 1g 弗罗里硅土固相萃取柱，依次用 10ml 丙酮/正己烷（1+9，V/V）、10ml 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 5min，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 1.0ml 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 5ml 正己烷、10ml 二氯甲烷/正己烷（2+8，V/V）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 10ml 丙酮/正己烷（1+9，V/V）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 5min，再打开控制阀，继续接收淋洗液至完全流出。再用氮吹仪浓缩至 1.0ml 以下，定容，然后进行分析。

测定结果表明，酞酸酯类主要集中在 3.0~7.0ml 接收液中，采用 10.0ml 洗脱液进行洗脱，可以将酞酸酯类洗脱完全。酞酸酯类的洗脱顺序与玻璃层析柱类似，也是邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯、邻苯二甲酸二正辛酯先流出，邻苯二甲酸二甲酯最后流出。

测定结果显示，净化回收率大于 90%，相对标准偏差低于 5%。详见表 10。

表 10 不同净化方法的回收率

序号	化合物名称	加标量（μg）	玻璃层析柱净化		固相柱净化	
			平均回收率（n=4）（%）	相对标准偏差（%）	平均回收率（n=6）（%）	相对标准偏差（%）
1	邻苯二甲酸二甲酯	36~40	92.5	1.1	92.3	1.2
2	邻苯二甲酸二乙酯	36~40	97.5	3.2	91.8	1.3
3	邻苯二甲酸二丁酯	36~40	95.0	0.9	97.0	1.9
4	邻苯二甲酸丁基、苄基酯	36~40	92.2	1.5	98.9	2.2
5	邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯	36~40	93.1	1.4	99.5	2.0
6	邻苯二甲酸二正辛酯	36~40	92.8	1.5	99.6	2.2

（3）实际样品的净化效果

使用弗罗里硅土固相柱净化时，上样后依次用 5ml 正己烷、10ml 二氯甲烷/正己烷（V/V，20/80）冲洗固相柱，流出液均弃去，再用 10ml 丙酮/正己烷（V/V，10/90）洗脱，接收洗脱液，此过程非极性和弱极性物质被弃去，强极性物质保留在弗罗里硅土固相柱内，从而去除了干扰。色谱图 3 是实际样品加标在净化过程中未经洗脱除干扰的谱图，色谱图 4 是实际样品加标在净化过程中经 5ml 正己烷洗脱除干扰的谱图，波长 225nm 的谱图可以看出出去了部分干扰，色谱图 5 是实际样品加标在净化过程中依次经过 5ml 正己烷、10ml 二氯甲烷/正己烷（V/V，20/80）洗脱的谱图，可以看出杂峰明显减少，干扰去除效果非常理想。

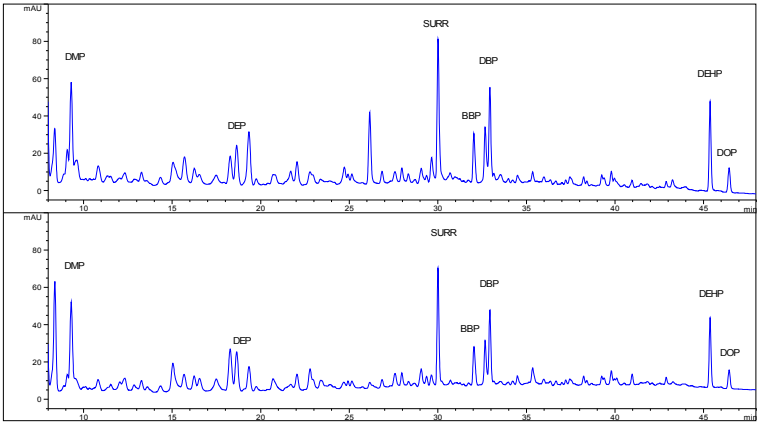


图 3 实际样品加标未经溶剂洗脱除杂质的色谱图（上图波长 225nm，下图波长 235nm）

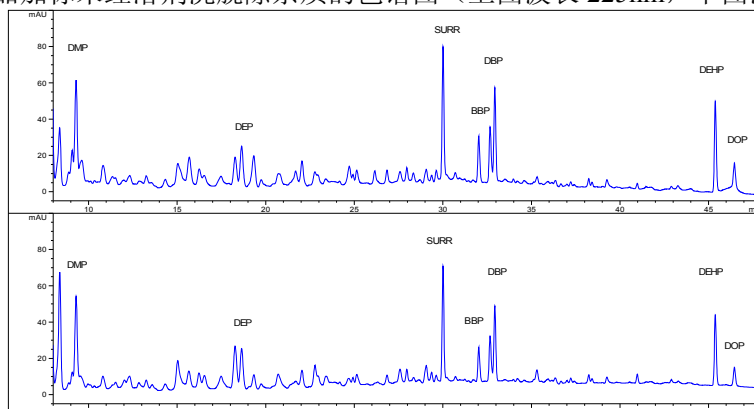


图 4 实际样品加标经正己烷洗脱除杂质的色谱图（上图波长 225nm，下图波长 235nm）

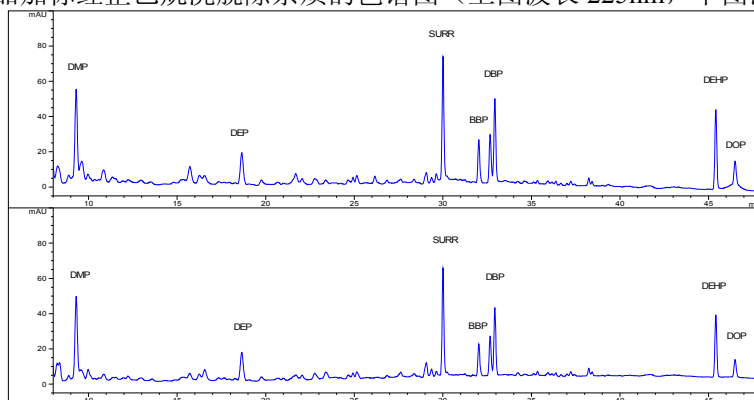


图 5 实际样品加标经正己烷、二氯甲烷/正己烷（V/V，20/80）洗脱除杂质的色谱图（上图波长 225nm，下图波长 235nm）

5.6 分析步骤

5.6.1 仪器条件

5.6.1.1 推荐的色谱柱和色谱条件：

ODS-C18 柱，4.6 mmID×250 mm（5μm）或其它性能相近的色谱柱。

液相色谱仪，具有紫外检测器，推荐使用 235nm 为检测波长，225nm 为参考波长

流动相：乙腈/水梯度淋洗，35%乙腈+65%水，在 15min 后达到 45%乙腈+55%水，40min 后达到 100%乙腈，流速为 1.0ml/min。

进样量 10.0μl

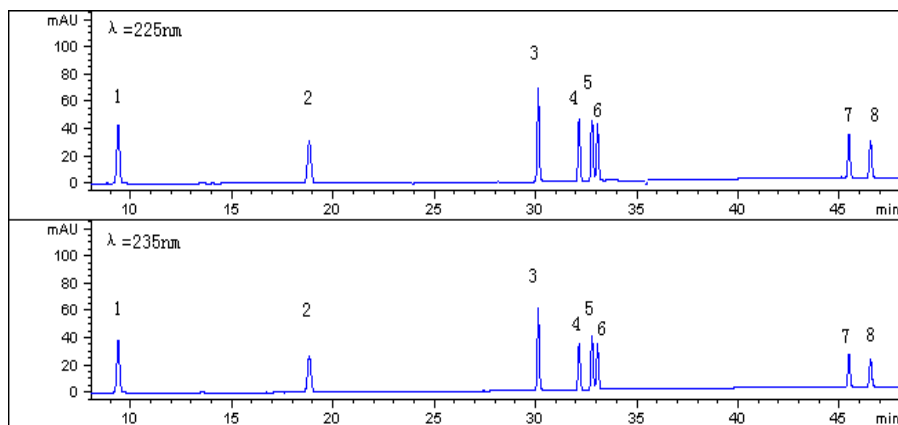


图 6 酞酸酯标准谱图

图中：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

5.6.1.2 色谱条件的优化

（1） 色谱柱的选择

用液相色谱分离邻苯二甲酸酯类，可以用正相键合相色谱，也可以用反相键合相色谱，戴天有曾建立过用氰基柱（Zorbax-CN 柱）分离邻苯二甲酸酯类液相色谱分离系统^[40]，沈阳市环境监测站也曾建立过用醇基柱分离测定六种邻苯二甲酸酯类的分析方法^[41]在全国推荐使用，上述两种方法用的都是正相色谱分离系统。考虑到反向色谱柱比正相色谱柱使用方便、易于维护，在实际工作中应用比较广泛，更容易推广使用，本标准推荐使用反相键合相色谱柱(ODS-C₁₈，4.6 mm×250mm)作为分离邻苯二甲酸酯类色谱柱。

（2） 流动相的选择

对于反相键合相色谱，流动相的主体为水，甲醇和乙腈都是常用的优选溶剂，甲醇的紫外截止波长为 210 nm，乙腈紫外截止波长 190 nm。待测的六种邻苯二甲酸酯类在 225 nm、235nm 处均有最大吸收峰，因此检测波长选在了 225nm 和 235nm。甲醇的紫外截止波长距离检测波长较近，低浓度时基线波动较大，影响方法检出限。所以选用乙腈/水二元混合溶剂作为流动相。

（3） 流动相配比的确定

在 ODS-C₁₈ 和乙腈/水二元混合溶剂组成的色谱体系中，七种邻苯二甲酸酯类及加入的标准替代物共八种化合物很容易实现基线分离。

在含乙腈 95%的乙腈-水混合溶剂中，邻苯二甲酸二异丁酯和邻苯二甲酸二丁酯无法分离，其他几种酞酸酯可以完全分离，最后一个化合物的出峰时间仅为 14.05min。在样品采集、提取等操作过程中样品中难免存在一些杂质，实验室空气、有机溶剂、玻璃器皿、特别是吸附剂都难免会沾污，这些杂质虽然不都是邻苯二甲酸酯类，但却可能在紫外检测器上出峰，所以在基线分离的基础上进一步改善各组分分离度，对于避开杂质的干扰是非常必要的。

随着水的比例增加，分离度越来越大，保留时间也越来越长，当乙腈含量降到 87%时，最后一个

化合物的出峰时间已延迟到 36min，而且峰加宽，峰高明显变低。采用梯度淋洗后，不仅前面几个组分的分离度变得更好，而且最后两个色谱峰的保留时间提前，峰形变得尖锐。当乙腈浓度从 60%在 20 分钟内增加到 100%时，各目标化合物流出时间间隔已达到 1~4min，在空白加标（包括吸附剂的回流提取、浓缩，样品净化、浓缩）过程中可以完全避开杂质峰的干扰，但在实际环境空气样品中仍然发现有一个浓度相当高的干扰组分与邻苯二甲酸二甲酯同时出峰。将乙腈在 35%开始梯度淋洗时，可以使干扰组分与目标化合物分离，有效避开其干扰，该条件为最佳条件，即乙腈 35%开始，15min 达 45%，30min 达 100%，保持 5min。图 6 是最佳条件下标准样品的色谱图，图 3~图 5 是最佳条件下的实际样品加标的色谱图。

5.6.2 化合物的定性定量方法

根据各组分的相对保留时间、不同波长下的吸收比及样品组分的紫外光谱与标准样品的紫外光谱比较定性，外标法定量。

取一定量校准标准储备溶液和标准替代物溶液于乙腈中，制备 5 个浓度点的标准系列，浓度分别为 2.0, 5.0, 10, 20, 40 $\mu\text{g/ml}$ ，贮存在棕色小瓶中于冷暗处存放。

标准曲线的相关系数 ≥ 0.999 。每个工作日应测定曲线中间点溶液，来检验标准曲线。

推荐使用邻苯二甲酸二苯酯（Diphenyl phthalate）作替代物，替代物含量为 20 $\mu\text{g/ml}$ 。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 结果计算

样品中目标化合物的结果计算：

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

式中：

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

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

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， $\mu\text{g/ml}$ ；

V ——样品的浓缩体积，ml；

V_s ——标准状况下的采样总体积， m^3 ；

5.7.2 结果表示

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

5.8 质量控制指标

5.8.1 空白

5.8.1.1 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低于本方法定量下限。

一般方法对空白的要求是小于方法检出限但在《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 639-2012)给出了这样的要求：空白中目标化合物浓度应小于下列条件的最大值（1）方法检出限；（2）相关环保标准限值的 5%；（3）样品分析结果的 5%。

由于酞酸酯类在环境中广泛存在，我国还没有相关的控制标准，空白很难达到上述要求。经过长期空白跟踪，建议实验室如果能获得稳定的空白，且不超过定量下限时，能从样品中扣除。空白相对稳定通过空白平行双样的相对偏差不超过 30%来衡量。

5.8.1.2 考虑酞酸酯类广泛存在要求，每次采样至少带 2 个运输空白和实验室空白，空白要求同上。

5.8.2 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。按公式（3）计算 ρ_c 与初始校准曲线 ρ_i 的相对偏差（RD）：

$$RD = \frac{\rho_c - \rho_i}{\rho_i} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

RD —— ρ_c 与校准点 ρ_i 的相对偏差，%；

ρ_i ——校准点的质量浓度（例如 1.0 $\mu\text{g/ml}$ ）；

ρ_c ——测定的该校准点的质量浓度。

如果 $RD \leq \pm 20\%$ ，则初始标准曲线仍能继续使用；如果任何一个化合物的 $RD > \pm 20\%$ ，应重新绘制新的标准曲线。

5.8.3 替代物回收率：方法验证结果显示，实际样品替代物的回收率为 $105\% \pm 11.4\%$ ，本方法规定经过提取、净化、浓缩、分析过程，回收率控制范围为 70~130%。

5.8.4 空白加标：方法验证结果显示，酞酸酯空白加标的平均回收率为 91.9%，但是邻苯二甲酸二甲酯的空白加标回收为 $79.9\% \pm 13.2\%$ ，所以，本标准规定各组分的回收率一般控制在 75~125%，但不得超出 50~150%范围。

6. 方法验证

6.1 方法验证方案

参加验证的实验室及验证人员情况见表 11。

表 11 参加验证单位及验证人员一览表

单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析工作年限
辽宁省环境监测实验中心	徐天赐	男	26	助理工程师	分析化学	2
沈阳疾病预防控制中心	迂君	女	42	主任技师	分析化学	21
大连市环境监测中心	张理扬	男	36	工程师	国际卫生	8
鞍山市环境监测中心站	丁岚	女	29	工程师	分析化学	4
	钟岩	女	29	副科	环境科学	4
沈阳市环境保护局铁西分局环境监测站	付丹丹	女	34	工程师	工业分析	7
抚顺市环境监测中心站	费金岩	女	31	工程师	环境科学	6
	初兆娴	女	31	工程师	微生物	5

按照 HJ/T168—2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》的规定，组织 6 家实验室进行验证。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，编制方法验证方案，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按要求完成方法验证报告。验证内容包括：

- 检出限：空白采样套筒加标 1.0 μg 酞酸酯，按照样品前处理所述方法进行提取、弗罗里硅土小柱净化和上机分析，七次测定结果的标准偏差与 99%置信水平的 t_f 值之积为方法检出限。
- 精密度：空白采样套筒加标 4.0 μg 、20 μg 和 36 μg 酞酸酯，按照样品前处理所述方法进行提取、弗罗里硅土小柱净化和上机分析，每个实验室平行测定 6 次。
- 准确度：将四台大气半挥发性有机物采样器放置在同一地点，同时启动以 225L/min 流速采集环境空气样品 18h，连续采集 2 天，共得到 8 个样品，分别将样品提取液浓缩至 1.0ml 后混合均匀供一个实验室使用。分别将浓缩后的提取液，转移至装有空白 XAD-2 树脂的采样筒中，其中 6 个样品额外添加酞酸酯类标准品 10 μg ，再经过提取、净化、浓缩和上机分析。

6.2 方法验证过程

6.2.1 验证工作过程

组织验证实验室开会，详细介绍方法过程，以及方法验证方案的主要内容，对个别实验室人员进行培训；发放验证统一样品，开展协作验证；汇总实验数据，给出验证结论。

6.2.2 结论

6.2.2.1 检出限和测定下限

当以 100L/min 采集环境空气 24h 时，酞酸酯类的检出限为 0.004~0.007 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限 0.016~0.028 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，详见表 12。

表 12 方法检出限测定下限结果表

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

6.2.2.2 酞酸酯类测定的精密度

六家实验室分别测定空白加标量为 4.0 μg 、20.0 μg 和 36.0 μg 的酞酸酯样品 (n=6)，实验室内相对标准偏差为 1.5~14%、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%；重复限分别为 0.5~0.9 μg 、2.4~4.8 μg 、3.1~6.1 μg ，再现性限分别为 0.6~1.6 μg 、2.8~6.2 μg 、4.8~6.7 μg 。实际样品加标 10 μg ，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 2.3~4.4 μg ，再现性限 2.7~4.7 μg 。详见表 13。

表 13 方法精密度验证结果

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
		4.0	4.0	3.4~8.1	7.6	0.6	1.0

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)
		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

6.2.2.3 酞酸酯类测定的准确度

四台大气采样器平行采集 4 个样品，采集二天为一组，八个样品提取后浓缩至 1.0ml，混合均匀作为统一样品，供 1 家实验室验证使用。方法验证从样品提取开始，取 1.0ml 提取液加到 XAD-2 树脂，选用其中 1 个样品为本底，另外 6 个在样品提取前加标 10 μg 。经过六家实验室验证，实际样品加标 10 μg 的酞酸酯，加标回收率分别为 68.0%~117%。加标回收率的最终值详见表 14。

表 14 准确度验证结果

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 μg)	
	含量范围	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

6.2.3 《方法验证总结报告》见附件。

7. 与开题报告的差异说明

(1) 根据开题专家的意见，标准名称修改为《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》。

(2) 根据我国酞酸酯类增塑剂的使用情况、优先控制情况和环境中酞酸酯类的存在情况, 目标化合物除开题报告中提及的邻苯二甲酸二甲酯、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、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二正辛酯外, 增加了邻苯二甲酸二异丁酯。

(2) 开题时要求在质量控制和质量保证部分增加对采样标的要求。本标准未采纳, 主要原因是液相色谱的分离功能有限, 酞酸酯的氘代类似物与相应的酞酸酯不能分离, 且《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》HJ 691 已经发布, 对采样效率提出明确要求, 本标准研究过程表明采样效率满足 HJ 691 的要求。

8. 标准实施建议

无

9. 参考文献

- [1] Yin R., Lin X.G., Wang S.G., Zhang H.Y. Effect of DBP/DEHP in vegetable planted soil on the quality of capsicum fruit. *Chemosphere*, 2003, 50(6):801-805
- [2] 蔡玉棋, 汤国才, 王珊龄, 等. 邻苯二甲酸酯对蔬菜幼苗的影响. *农业环境保护*, 1994, 13(4): 163-166
- [3] 安琼, 靳伟, 李勇, 等. 酞酸酯类增塑剂对土壤-作物系统的影响. *土壤学报*, 1999, 36(1): 118-126
- [4] 安琼. 塑料对农田生态系的污染及其防治. *农村生态环境*, 1996, 12(2): 44-47
- [5] 蔡玉琪, 钱晓晴. 植物对酞酸酯的敏感性. *农村生态环境*, 1994, 10(1): 29-32
- [6] David R M, Moore M R, Finney D C, et al. Chronic toxicity of di-(2-ethylhexyl) phthalate in mice. *Toxicological Science*, 2000, 58(2):377-385
- [7] 赵文红, 历曙光, 蔡智鸣. 酞酸酯类增塑剂毒理研究进展. *环境与职业医学*, 2003, 20(2): 135-138
- [8] Agarwal D K, Lawrence W H, Autian J, Antifertility and mutagenic effects in mice from parenteral administration of Di-2-ethylhexyl phthalate(DEHP). *Toxicology and Environmental Health*, 1985, 16(1):71-84
- [9] 高庚申. 环境介质中邻苯二甲酸类环境激素的调查与评价. 贵州师范大学硕士学位论文.
- [10] 周文敏. 环境优先污染物. 北京: 中国环境科学出版社. 1989. 12, 272-273
- [11] 齐文启, 孙宗光等. 痕量有机污染物的监测. 北京: 化学工业出版社, 2001, 5-9
- [12] Booker S M. NTP center reports on phthalate concerns. *Environmental Health Perspectives*, 2001, 109(6):A260-261
- [13] 沈婷, 王小逸, 林兴桃, 等. 空气中邻苯二甲酸酯类分析方法的研究进展. *环境与健康杂志*. 2008, 25(9)
- [14] 朱媛媛. 典型城市空气和土壤中酞酸酯污染特征研究:[清华大学工程硕士专业学位论文]. 北京: 清华大学环境科学与工程系, 2009.
- [15] Distribution of phthalate esters in urban soils of subtropical city, Guangzhou, China. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 164, Issues 2-3, 30 May 2009, Pages 1171-1178. Feng Zeng, et al.
- [16] 安太成, 陈嘉鑫等. 珠三角地区 POPs 农药的污染现状及控制对策. *生态环境*, 2005, 14 (6): 981-986.
- [17] 国伟林, 王西奎. 城区大气和塑料大棚空气中酞酸酯的分析[J]. *环境化学*, 1997, 16 (4): 382-385.
- [18] 仝青等. 大气环境中气相和颗粒相上酞酸酯的分析[J]. *环境化学*, 1992, 13 (5): 78-81.
- [19] M. Salapavidou, C. Samara, et al. Endocrine disrupting compounds in the atmosphere of the urban area of Thessaloniki, Greece[J]. *Atmospheric Environment*. 2011, 45(22):3720-3729.
- [20] 全文熠, 许征帆等. 大气飘尘和水中邻苯二甲酸酯的测定[J]. *分析测试通报*, 1986, 5 (6): 41-43.

- [21] P.Wang,S.L.Wang,et al.Atmospheric distribution of particulate-and gas-phase phthalic esters(PAEs) in a metropolitan City,Nanjing,East China[J].Chemosphere.2008,72 (10): 1567-1572.
- [22] 曾鸣等.夏季大气中酞酸酯类污染物分析及污染源探讨[J].安徽大学学报.2006, 30 (4): 88-90
- [23] 史坚等.杭州市大气中总悬浮颗粒物中酞酸酯的污染[J].环境污染与防治.2000, 22 (6): 44-45.
- [24] 王平, 陈文亮等.南京市大气气溶胶中酞酸酯的分布特征[J].环境化学, 2004, 23 (4): 447-450
- [25] 朱媛媛, 田靖, 吴国平等. 鞍山市空气颗粒物中酞酸酯的季节变化与功能区差异.中国环境监测.2010.8,26(4):9-11
- [26] 夏凤毅, 邻苯二甲酸酯生物降解性研究, 浙江大学博士论文, 2002年。
- [27] 胡晓宇, 张克荣等. 中国环境中邻苯二甲酸酯类化合物污染的研究[J]. 中国卫生检验杂志. 2003, 13 (1): 9-14。
- [28] 曾鸣, 吕喆, 解淑艳. 夏季大气中酞酸酯类污染物分析及污染源探讨. 安徽大学学报(自然科学版), 2006. 30(4): 88-90
- [29] Teil M J, Blanchard M, Chevreuil M. Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France). Science of Total Environment, 2005, 354(2006):212-223
- [30] Thuren A, Larsson P. Phthalate esters in the Swedish atmosphere. Environmental Science & Technology, 1990, 24(4):554-559
- [31] 沈婷, 王小逸, 林兴桃, 等. 空气中邻苯二甲酸酯类分析方法的研究进展. 环境与健康杂志. 2008, 25 (9)
- [32] Otake T, Yoshinaga J, Yanagisawa Y. Analysis of Organic Esters of Plasticizer in indoor air by GC-MS and GC-FPD. Environmental Science & Technology. 2001, 35
- [33] Toda H, Sako K, Yagome Y, et al. Simultaneous determination of phosphate esters and phthalate esters in clean room air and indoor air by gas chromatography-mass spectrometry. Analytica Chimica Acta. 2004, 519(2)
- [34] 龙成生, 王正萍, 贺静. 超声提取-气相色谱法测定底质中的邻苯二甲酸酯. 光谱实验室. 2008, 25 (4)
- [35] 冯沈迎, 阮玉英, 高春梅. 呼和浩特市大气中酞酸酯的初步研究. 上海环境科学. 1995, 14 (6)
- [36] 王西奎, 王筱梅, 徐广遥, 等. 大气样品中酞酸酯的分离与测定研究. 环境科学研究. 1995, 8 (6)
- [37] 王平, 王文斌, 吴翔. 特定环境下大气颗粒物中酞酸酯的分析与研究. 中国环境监测. 2005, 21 (4)
- [38] 陈晓秋, 俞是聃, 傅彦斌. 气溶胶PM_{2.5}中内分泌干扰物酞酸酯类的研究. 中国环境监测. 2007, 23 (4)
- [39] 史坚, 徐鸿. 杭州大气总悬浮颗粒物中酞酸酯的污染. 环境污染与防治. 2000, 22 (6)
- [40] 戴天有, 周文敏. 水和废水中酞酸酯的测定. 中国环境科学, 1994,14(2)
- [41]王玉平, 苏娜. 气相和颗粒物中邻苯二甲酸酯的采样与检测技术. 中国环境监测. 2007, 23 (4)
- [42] 谭君, 林竹光. 17种酞酸酯类环境激素GC-EI-MS分析方法的建立. 分析实验室. 2008, 27 (9)
- [43]朱媛媛, 田靖, 杨洪彪等. 空气和土壤中酞酸酯的污染及其相关性分析. 环境污染与防治. 2010, 32 (2)

方法验证报告

方法名称：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

项目主编单位： 沈阳市环境监测中心站

项目负责人及职称： 李晶 高级工程师

通讯地址： 沈阳市沈河区长青街 68 号 电话： 024-23935012

报告编写人及职称： 李晶 高级工程师

报告日期： 2013 年 7 月 20 日

按照HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》的规定，组织6家有资质的实验室进行验证。参加验证的实验室包括：（1）辽宁省环境监测实验中心（2）鞍山市环境监测中心站（3）大连市环境监测中心（4）抚顺市环境监测中心站（5）沈阳疾病预防控制中心（6）沈阳市环保局铁西分局环境监测站。

1. 实验室基本情况

附表1 参加验证单位及验证人员一览表

单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析工作年限
辽宁省环境监测中心	徐天赐	男	26	助理工程师	分析化学	2
鞍山市环境监测中心站	丁岚	女	29	副科	环境科学	4
	钟岩	女	29	工程师	分析化学	4
大连市环境监测中心	张理扬	男	36	工程师	国际卫生	8
抚顺市环境监测中心站	费金岩	女	31	工程师	环境科学	6
	初兆娴	女	31	工程师	微生物	5
沈阳疾病预防控制中心	迂君	女	42	主任技师	分析化学	21
沈阳市环保局铁西分局环境监测站	付丹丹	女	34	副站长、工程师	工业分析	7

附表2 仪器使用情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
液相色谱仪	Summit HPLC	C2095410423YS	良好	
液相色谱仪	岛津 LC-20AT	L20154300902CD	良好	
液相色谱仪	安捷伦 1200 系列	DE62960484/DE60556350/DE64761444/DE63062339/DE71358709	良好	
液相色谱仪	安捷伦 1200	G1314B	良好	
液相色谱仪	HP 1100	DE74603152	良好	
液相色谱仪	Agilent 1200 series	DE71363894	良好	

附表3 使用试剂登记表

名称	规格	纯化处理	备注
正己烷	进口色谱纯、农残级	无	
丙酮	进口色谱纯	无	
乙醚	国产色谱纯	无	
乙腈	进口色谱纯	无	
二氯甲烷	进口色谱纯	无	

2. 方法检出限、测定下限汇总

附表4 方法检出限测定下限汇总表

名称	实验室 编号	各实验室测定结果 (μg)		方法最终结果 (μg)		方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	方法测定下 限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		检出量	测定量下限	检出量	测定量下限		
邻苯二甲酸二甲酯	1	0.478	1.91	0.5	2.0	0.004	0.016
	2	0.318	1.27				
	3	0.266	1.07				
	4	0.135	0.539				
	5	0.237	0.948				
	6	0.283	1.13				
邻苯二甲酸二乙酯	1	0.412	1.65	0.8	3.2	0.006	0.024
	2	0.770	3.08				
	3	0.773	3.09				
	4	0.464	1.86				
	5	0.243	0.973				
	6	0.157	0.627				
邻苯二甲酸二异丁酯	1	0.211	0.844	0.6	2.4	0.005	0.020
	2	0.506	2.02				
	3	0.541	2.16				
	4	0.302	1.21				
	5	0.271	1.08				
	6	0.263	1.05				
邻苯二甲酸二丁酯	1	0.253	1.01	1.0	4.0	0.007	0.028
	2	0.221	0.884				
	3	0.259	1.04				
	4	0.871	3.48				
	5	0.917	3.67				
	6	0.832	3.33				
邻苯二甲酸丁基苄基酯	1	0.543	2.17	0.7	2.8	0.005	0.020
	2	0.388	1.55				
	3	0.679	2.72				
	4	0.064	0.255				
	5	0.266	1.06				
	6	0.167	0.669				
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	1	0.773	3.09	0.9	3.6	0.007	0.028
	2	0.509	2.03				
	3	0.661	2.64				
	4	0.808	3.23				
	5	0.570	2.28				
	6	0.194	0.776				
邻苯二甲酸二正辛酯	1	0.221	0.885	0.5	2.0	0.004	0.016
	2	0.279	1.11				
	3	0.417	1.67				
	4	0.133	0.531				
	5	0.334	1.33				
	6	0.335	1.34				

附表 5 方法检出限测定下限结果表

序号	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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	邻苯二甲酸二甲酯	0.5	2.0	0.004	0.016
2	邻苯二甲酸二乙酯	0.8	3.2	0.006	0.024
3	邻苯二甲酸二异丁酯	0.6	2.4	0.005	0.020
4	邻苯二甲酸二丁酯	1.0	4.0	0.007	0.028
5	邻苯二甲酸丁基、苄基酯	0.7	2.8	0.005	0.020
6	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.9	3.6	0.007	0.028
7	邻苯二甲酸二正辛酯	0.5	2.0	0.004	0.016

注：环境空气以 100L/min 采集 24h，样品浓缩至 1.0ml，计算环境空气样品中酞酸酯类的检出限和测定下限。

结论：将 $1.0\mu\text{g}$ 酞酸酯类加于采样用 XAD-2，按照样品前处理所述方法进行提取、净化、分析，计算七次 (n) 平行测定的标准偏差 (S)，按公式 (1) 计算方法检出量 (MDL)，当采样体积 144m^3 时，计算方法的检出限和测定下限。

$$MDL=t_{(n-1,0.99)}\times S\ldots\ldots\ldots (1)$$

式中：t——自由度为 n-1，置信度为 0.99 时的 t 分布（单侧）。当 n=7 时， $t_{(n-1,0.99)}$ 为 3.143。

高效液相色谱法测定环境空气中的酞酸酯类的检出量为 $0.5\sim 1.0\mu\text{g}/1\text{ml}$ 。当以 100L/min 采集环境空气 24h 时，检出限为 $0.004\sim 0.007\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.016\sim 0.028\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

3. 方法精密度数据汇总

附表 6 酞酸酯类方法精密度数据汇总表

邻苯二甲酸二甲酯

实验室号	空白加标 4.0μg 结果 (μg)			空白加标 20μg 结果 (μg)			空白加标 36μg 结果 (μg)		
	$\bar{x}_i$	S_i	$RSDi\%$	$\bar{x}_i$	S_i	$RSDi\%$	$\bar{x}_i$	S_i	$RSDi\%$
1	3.09	0.32	10.4	16.3	0.8	4.6	27.1	1.9	7.1
2	3.49	0.08	2.4	18.1	2.0	11.2	27.5	3.7	13.6
3	3.45	0.37	10.8	15.4	1.4	9.2	30.1	1.1	3.8
4	3.00	0.41	13.5	15.0	2.5	16.5	27.1	1.3	5.0
5	3.32	0.20	6.0	18.1	2.0	11.2	29.4	1.6	5.5
6	2.83	0.40	14.0	15.6	1.5	9.7	30.9	1.5	5.0
$\bar{x}(ng)$	3.19			16.4			28.7		
$S'(\mu g)$	0.26			1.4			1.7		
$RSD'(\%)$	8.3			8.4			5.8		
重复性限 $r(\mu g)$	0.8			4.8			5.3		
再现性现 $R(\mu g)$	1.1			5.8			6.7		

邻苯二甲酸二乙酯

实验室号	空白加标 4.0μg 结果 (μg)			空白加标 20μg 结果 (μg)			空白加标 36μg 结果 (μg)		
	$\bar{x}_i$	S_i	$RSDi\%$	$\bar{x}_i$	S_i	$RSDi\%$	$\bar{x}_i$	S_i	$RSDi\%$
1	3.35	0.35	10.5	17.2	0.8	4.5	28.5	1.2	4.3
2	3.85	0.15	3.9	18.9	2.1	11.0	28.2	3.6	12.8
3	3.92	0.34	8.6	16.1	1.1	6.7	31.0	1.0	3.2
4	3.13	0.27	8.5	15.5	2.2	14.4	27.8	0.9	3.1
5	3.17	0.16	5.1	17.4	0.5	3.0	29.4	1.4	4.7
6	2.83	0.31	10.9	15.8	1.1	7.2	30.8	1.1	3.7
$\bar{x}(ng)$	3.37			16.8			29.3		
$S'(\mu g)$	0.43			1.3			1.4		
$RSD'(\%)$	12.7			7.6			4.6		
重复性限 $r(\mu g)$	0.7			3.7			4.3		
再现性现 $R(\mu g)$	1.4			4.9			5.5		

邻苯二甲酸二异丁酯

实验室号	空白加标 4.0μg 结果 (μg)			空白加标 20μg 结果 (μg)			空白加标 36μg 结果 (μg)		
	$\bar{x}_i$	S_i	$RSDi\%$	$\bar{x}_i$	S_i	$RSDi\%$	$\bar{x}_i$	S_i	$RSDi\%$
1	3.77	0.50	13.3	18.9	0.8	4.1	32.6	1.4	4.3
2	3.74	0.05	1.5	20.1	1.0	4.9	33.1	1.1	3.5
3	3.42	0.17	5.0	19.6	1.0	5.0	29.0	0.7	2.5
4	3.98	0.16	4.1	18.6	0.8	4.1	33.5	1.8	5.5
5	4.10	0.17	4.1	18.5	1.0	5.4	30.0	0.9	3.0
6	4.05	0.10	2.4	19.6	0.5	2.7	30.8	0.7	2.1
$\bar{x}(ng)$	3.84			19.2			31.5		
$S'(\mu g)$	0.25			0.6			1.8		
$RSD'(\%)$	6.6			3.4			5.8		
重复性限 $r(\mu g)$	0.5			2.4			3.1		
再现性现 $R(\mu g)$	0.9			2.8			5.9		

邻苯二甲酸二丁酯

实验室号	空白加标 4.0 μg 结果 (μg)			空白加标 20 μg 结果 (μg)			空白加标 36 μg 结果 (μg)		
	$\bar{x}_i$	S_i	$RSD_i\%$	$\bar{x}_i$	S_i	$RSD_i\%$	$\bar{x}_i$	S_i	$RSD_i\%$
1	3.96	0.24	6.2	19.0	0.7	3.5	34.5	0.4	1.0
2	3.96	0.24	6.0	20.0	0.9	4.7	32.8	2.3	6.9
3	3.61	0.25	6.9	18.8	1.1	6.0	33.2	1.2	3.5
4	4.55	0.19	4.1	18.6	2.3	12.6	32.7	0.6	1.8
5	5.03	0.42	8.4	21.8	0.6	2.8	30.2	2.6	8.7
6	4.41	0.33	7.6	19.4	1.7	8.9	34.3	1.3	3.9
$\bar{x}(ng)$	4.25			19.6			33.0		
$S'(\mu\text{g})$	0.51			1.2			1.5		
$RSD'(\%)$	12.0			6.1			4.7		
重复性限 $r(\mu\text{g})$	0.8			3.5			3.9		
再现性限 $R(\mu\text{g})$	1.6			4.6			5.6		

邻苯二甲酸丁基苯基酯

实验室号	空白加标 4.0 μg 结果 (μg)			空白加标 20 μg 结果 (μg)			空白加标 36 μg 结果 (μg)		
	$\bar{x}_i$	S_i	$RSD_i\%$	$\bar{x}_i$	S_i	$RSD_i\%$	$\bar{x}_i$	S_i	$RSD_i\%$
1	3.94	0.32	8.1	20.6	2.3	11.0	34.7	0.9	2.7
2	4.31	0.15	3.4	23.6	1.2	5.0	36.6	5.5	15.0
3	4.38	0.38	8.7	21.3	2.4	11.4	36.0	1.6	4.4
4	3.69	0.13	3.5	19.1	1.6	8.6	34.1	1.3	3.7
5	3.78	0.16	4.2	20.2	1.1	5.5	33.5	2.6	7.7
6	3.73	0.17	4.4	19.6	1.2	6.1	34.2	1.3	3.7
$\bar{x}(ng)$	3.97			20.7			34.8		
$S'(\mu\text{g})$	0.30			1.6			1.2		
$RSD'(\%)$	7.6			7.9			3.4		
重复性限 $r(\mu\text{g})$	0.6			4.6			6.1		
再现性限 $R(\mu\text{g})$	1.0			6.2			6.5		

邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯

实验室号	空白加标 4.0 μg 结果 (μg)			空白加标 20 μg 结果 (μg)			空白加标 36 μg 结果 (μg)		
	$\bar{x}_i$	S_i	$RSD_i\%$	$\bar{x}_i$	S_i	$RSD_i\%$	$\bar{x}_i$	S_i	$RSD_i\%$
1	4.39	0.47	9.8	19.0	0.4	2.2	33.5	0.5	1.3
2	3.47	0.16	4.7	19.7	1.0	5.1	32.9	2.6	7.8
3	4.06	0.51	12.6	19.2	2.0	10.4	34.0	1.2	3.5
4	4.17	0.26	6.1	19.2	1.2	6.1	34.4	1.2	3.3
5	4.06	0.18	4.5	19.0	0.8	4.4	32.5	2.1	6.3
6	4.29	0.26	6.0	17.8	1.2	7.0	34.2	1.3	3.9
$\bar{x}(ng)$	4.14			19.0			33.9		
$S'(\mu\text{g})$	0.43			0.6			1.1		
$RSD'(\%)$	10.3			3.3			3.2		
重复性限 $r(\mu\text{g})$	0.9			3.1			4.1		
再现性限 $R(\mu\text{g})$	1.4			3.3			4.8		

邻苯二甲酸二正辛酯

实验室号	空白加标 4.0 μg 结果 (μg)			空白加标 20 μg 结果 (μg)			空白加标 36 μg 结果 (μg)		
	$\bar{x}_i$	S_i	$RSD_i\%$	$\bar{x}_i$	S_i	$RSD_i\%$	$\bar{x}_i$	S_i	$RSD_i\%$
1	3.30	0.28	8.6	18.4	0.5	2.6	34.6	0.4	1.0
2	3.53	0.19	5.4	19.4	0.9	4.8	32.2	2.4	7.5
3	3.56	0.21	5.9	18.3	1.4	7.5	33.2	1.1	3.3
4	3.58	0.14	4.0	17.8	1.0	5.5	33.2	1.3	3.8
5	3.59	0.15	4.1	18.0	0.8	4.4	31.2	2.0	6.3
6	3.43	0.11	3.3	17.8	1.4	8.0	32.7	1.2	3.8
$\bar{x}(ng)$	3.50			18.3			32.8		
$S'(\mu\text{g})$	0.11			0.6			1.1		
$RSD'(\%)$	3.3			3.2			3.5		
重复性限 $r(\mu\text{g})$	0.5			2.8			3.9		
再现性限 $R(\mu\text{g})$	0.6			3.0			4.8		

附表 7 酞酸酯类方法精密度结果表

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、苄基酯	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

结论：六家实验室分别测定空白加标量为4.0 μg 、20.0 μg 和36.0 μg 的酞酸酯样品（ $n=6$ ），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%；重复限分别为0.5~0.9 μg 、2.4~4.8 μg 、3.1~6.1 μg ，再现性限分别为0.6~1.6 μg 、2.8~6.2 μg 、4.8~6.7 μg 。实际样品加标10 μg ，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2.3~4.4 μg ，再现性限2.7~4.7 μg 。

4. 方法准确度数据汇总

附表 8 方法准确度数据汇总表

化合物名称	实验室编号	样品 1		
		样品含量 (μg)	加标量 (μg)	平均回收率 Pi (%)
邻苯二甲酸二甲酯	1	22.1	10	78.3
	2	20.1	10	81.3
	3	20.6	10	83.7
	4	21.6	10	79.3
	5	22.5	10	91.0
	6	19.6	10	68.0
	$\overline{p} (ng)$	80.3		
	$S_{\overline{p}}(ng)$	15.0		
化合物名称	实验室编号	样品 1		
		样品含量 (μg)	加标量 (μg)	平均回收率 Pi (%)
邻苯二甲酸二乙酯	1	1.61	10	80.9
	2	1.91	10	75.7
	3	1.56	10	83.5
	4	1.75	10	87.2
	5	1.91	10	91.2
	6	6.71	10	81.1
	$\overline{p} (ng)$	83.2		
	$S_{\overline{p}}(ng)$	10.8		
化合物名称	实验室编号	样品 1		
		样品含量 (μg)	加标量 (μg)	平均回收率 Pi (%)
邻苯二甲酸二异丁酯	1	18.6	10	83.9
	2	20.7	10	87.5
	3	23.9	10	96.1
	4	19.2	10	86.4
	5	21.6	10	88.6
	6	20.3	10	94.8
	$\overline{p} (ng)$	89.5		
	$S_{\overline{p}}(ng)$	9.7		

化合物名称	实验室编号	样品 1		
		样品含量 (μg)	加标量 (μg)	平均回收率 Pi(%)
邻苯二甲酸二丁酯	1	21.0	10	83.3
	2	26.1	10	88.8
	3	32.5	10	79.0
	4	23.0	10	79.8
	5	28.0	10	90.7
	6	34.3	10	98.7
	$\overline{p} (ng)$	86.7		
	$S_{\overline{p}}(ng)$	15.0		
化合物名称	实验室编号	样品 1		
		样品含量 (μg)	加标量 (μg)	平均回收率 Pi(%)
邻苯二甲酸丁基苄基酯	1	3.80	10	89.5
	2	3.04	10	93.6
	3	4.37	10	94.8
	4	4.24	10	92.6
	5	4.57	10	93.1
	6	6.68	10	106
	$\overline{p} (ng)$	94.9		
	$S_{\overline{p}}(ng)$	11.2		
化合物名称	实验室编号	样品 1		
		样品含量 (μg)	加标量 (μg)	平均回收率 Pi(%)
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	1	8.34	10	101
	2	13.1	10	92.3
	3	26.4	10	101
	4	9.07	10	99.0
	5	14.0	10	80.2
	6	28.2	10	105
	$\overline{p} (ng)$	96.6		
	$S_{\overline{p}}(ng)$	18.2		

化合物名称	实验室编号	样品 1		
		样品含量 (μg)	加标量 (μg)	平均回收率 P_i (%)
邻苯二甲酸二正辛酯	1	0.0	10	91.9
	2	0.0	10	80.0
	3	0.0	10	97.3
	4	0.0	10	91.0
	5	0.0	10	73.1
	6	0.0	10	117
	$\bar{p} (ng)$	91.6		
	$S_{\bar{p}}(ng)$	30.2		

附表 9 方法准确度结果表

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10μg)	
	含量范围	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±15.0
邻苯二甲酸二乙酯	1.56~6.71	75.7~91.2	83.2±10.8
邻苯二甲酸二异丁酯	18.6~23.9	83.9~96.1	89.5±9.7
邻苯二甲酸二丁酯	21.0~34.3	79.0~98.7	86.7±15.0
邻苯二甲酸丁基、苄基酯	3.04~6.68	89.5~106	94.9±11.2
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	8.34~28.2	80.2~105	96.6±18.2
邻苯二甲酸二正辛酯	未检出	73.1~117	91.6±30.2

结论：四台大气采样器平行采集 4 个样品，采集二天为一组，八个样品提取后浓缩至 1.0ml，混合均匀作为统一样品，供 1 家实验室验证使用。方法验证从样品提取开始，取 1.0ml 提取液加到 XAD-2 树脂，选用其中 1 个样品为本底，另外 6 个在样品提取前加标 10μg。经过六家实验室验证，实际样品加标 10μg 的酞酸酯，加标回收率分别为 68.0%~117%。

5. 方法验证结论

方法《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》方法的检出限、精密度和准确度是评价方法水平的主要技术指标，经方法验证，结果如下：

(1) 共6家单位参加了方法验证工作，所得数据基本能满足方法要求。

(2) 方法检出限和测定下限：高效液相色谱法测定环境空气中的酞酸酯类的检出量为0.5~1.0μg/1ml。当以100L/min采集环境空气24h时，检出限为0.004~0.007μg/m³，测定下限为0.016~0.028μg/m³。详见

附表5。

（3）方法精密度：精密度通常采用标准偏差或相对标准偏差来表示，方法验证所得实验室内相对标准偏差，均低于20%；实验室间相对标准偏差均在20%以下。六家实验室分别测定空白加标量为4.0 μg 、20.0 μg 和36.0 μg 的酞酸酯样品（n=6），实验室内相对标准偏差为1.5~14%、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%；重复限分别为0.5~0.9 μg 、2.4~4.8 μg 、3.1~6.1 μg ，再现性限分别为0.6~1.6 μg 、2.8~6.2 μg 、4.8~6.7 μg 。实际样品加标10 μg ，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2.3~4.4 μg ，再现性限2.7~4.7 μg 。详见附表7。

（4）方法准确度：主要用加标回收率表示，经过六家实验室验证，实际样品加标回收率在60%以上，经过六家实验室验证，实际样品加标10 μg 的酞酸酯，加标回收率为68.0%~117%。详见附表9。