

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T XXXXX—XXXX

地球化学土壤样品 6种邻苯二甲酸酯类
的测定 超声提取-气相色谱-质谱法

Geochemical soil samples determination of six phthalate esters ultrasonic
extraction-gas chromatography-mass spectrometry

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(报批稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国自然资源部 发布

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 符号和缩略语	1
5 方法原理	2
6 试剂	2
7 仪器与设备	2
8 样品	3
8.1 样品采集	3
8.2 样品保存	3
8.3 样品制备	3
8.4 样品提取	3
8.5 样品净化	3
8.6 空白试样	4
8.7 质量控制样品制备	4
8.8 样品含水率测定	4
9 分析步骤	4
9.1 仪器参考条件	4
9.2 校准	5
9.3 测定	7
9.4 空白实验	7
10 结果计算	7
10.1 试样中目标物（或替代物）质量浓度 ρ_i 的计算	7
10.2 样品中目标物含量的计算	7
10.3 结果表示	7
11 精密度与正确度	8
11.1 精密度	8
11.2 正确度	8
12 质量保证和质量控制	8
13 注意事项	10

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分 试验方法标准》的规定起草。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（SAC/TC93）归口。

本文件起草单位：中国地质大学（北京）、中国石油集团安全环保技术研究院有限公司、国家地质实验测试中心。

本文件主要起草人：罗锡明、刘玉龙、刘菲、李焯、马晗宇、付佳妮、阎妮、董洪忠。

地球化学土壤样品 6种邻苯二甲酸酯类的测定 超声提取-气相色谱-质谱法

警示——实验中使用的标准物质和有机溶剂为有毒有害物质，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 范围

本文件规定了地球化学土壤样品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、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯和邻苯二甲酸二辛酯等6种邻苯二甲酸酯类物质含量的超声波提取-气相色谱-质谱测定方法。若通过验证，本文件也可适用于沉积物样品，也可适用于其他邻苯二甲酸酯类物质含量的测定。

本文件适用于地球化学土壤样品中上述6种邻苯二甲酸酯类的测定。当取样量为5.00 g时，上述目标化合物的方法检出限为0.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，方法定量限为0.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~6.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，见表1。如果样品基质更为复杂，应根据具体情况确定方法定量限。

表1 方法检出限及方法定量限

组分	方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	方法定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
邻苯二甲酸二甲酯	1.4	5.6
邻苯二甲酸二乙酯	0.7	2.8
邻苯二甲酸二丁酯	1.3	4.2
邻苯二甲酸丁基苄基酯	0.9	3.6
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	1.6	6.4
邻苯二甲酸二辛酯	1.0	4.0

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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。

GB/T6379.2-2004 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6379.4 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 符号和缩略语

下列缩略语适用于本文件。

DFTPP 十氟三苯基磷 decafluorotriphenylphosphine

EI 电子轰击 electron impact

GC-MS 气相色谱-质谱联用仪 gas chromatography-mass spectrometry

SIM 选择离子检测扫描 selected ion monitoring

5 方法原理

对土壤样品中的邻苯二甲酸酯类进行超声波提取，采用中性氧化铝层析柱净化，氮吹浓缩后采用GC-MS测定，采用特征选择离子监测扫描模式（SIM），以保留时间和碎片的丰度比定性，通过内标法定量，计算土壤样品中邻苯二甲酸酯类的含量。

6 试剂

- 6.1 中性氧化铝：农残级，层析用。使用前在 400 °C 马弗炉中灼烧 16 h，冷却后转入广口玻璃试剂瓶中密封备用。
- 6.2 无水硫酸钠：分析纯。使用前在 450 °C 马弗炉中灼烧 4 h，冷却后放置干燥器中备用。
- 6.3 二氯甲烷：农残级。
- 6.4 正己烷：农残级。
- 6.5 丙酮：农残级。
- 6.6 空白试剂水：在欲测定化合物的方法检测限内检测不到待测组分的水。
- 6.7 邻苯二甲酸酯类标准贮备液： $\rho=100\text{ mg/L}\sim 5000\text{ mg/L}$ 。可直接购买市售有证待测组分混合标准物质。
- 6.8 邻苯二甲酸酯类标准使用液： $\rho=10\text{ mg/L}$ 。取邻苯二甲酸酯类标准贮备液（6.7），采用体积稀释法稀释至 10 mg/L。用衬聚四氟乙烯垫的密封盖密封，冷冻（-18 °C）保存。有效期限 7 d。
- 6.9 替代物标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}\sim 5000\text{ mg/L}$ 。可直接购买市售的对三联苯-d14 有证标准物质。
- 6.10 替代物标准使用液： $\rho=100\text{ mg/L}$ 。取替代物标准贮备液（6.9），采用体积稀释法稀释至 100 mg/L。用衬聚四氟乙烯垫的密封盖密封，冷冻（-18 °C）保存。有效期限 30 d。
- 6.11 内标标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}\sim 5000\text{ mg/L}$ 。可直接购买市售二氢萘-d10、菲-d10 和屈-d12 的有证混合标准物质。
- 6.12 内标标准使用液： $\rho=100\text{ mg/L}$ 。取内标标准贮备液（6.11），采用体积稀释法稀释至 100 mg/L。用衬聚四氟乙烯垫的密封盖密封，冷冻（-18 °C）保存。有效期限 30 d。
- 6.13 土壤中邻苯二甲酸酯类有证标准物质：可购买土壤中邻苯二甲酸酯类有证标准物质，目标污染物浓度在方法的定量限以上。
- 6.14 十氟三苯基磷（DFTPP）调谐标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}\sim 5000\text{ mg/L}$ 。可直接购买市售十氟三苯基磷（DFTPP）有证标准物质。
- 6.15 十氟三苯基磷（DFTPP）调谐标准使用液： $\rho=50\text{ mg/L}$ 。取调谐标准贮备液（6.14），采用体积稀释法稀释至 50 mg/L。用衬聚四氟乙烯垫的密封盖密封，冷冻（-18 °C）保存。有效期限 30 d。
- 6.16 氦气：纯度大于 99.995 %。
- 6.17 氮气：纯度大于 99.99 %。

7 仪器与设备

- 7.1 气相色谱仪：具分流/不分流进样口，能对载气进行电子压力控制，可程序升温。
- 7.2 质谱仪：电子轰击（EI）电离源。具标准质谱图库、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。
- 7.3 色谱柱：超高惰性石英毛细管色谱柱，规格为 30 m（长） \times 0.25 mm（内径） \times 0.25 μm （膜厚）或 30 m（长） \times 0.32 mm（内径） \times 0.25 μm （膜厚），固定相为 5 % 苯基-95 % 二甲基聚硅氧烷。或其它等效毛细管柱。
- 7.4 分析天平：精度为 0.01 g 和 0.1 mg。
- 7.5 研磨设备：用于土壤样品的粉碎，可为玻璃或玛瑙研钵，或无污染样品加工设备。
- 7.6 超声波提取仪：采用超声波清洗器进行超声提取，频率 59 KHz。功率可调，最小功率不低于 500 W。可加热控温。
- 7.7 离心机：转速可达 2000 转每分钟。

- 7.8 氮吹仪：必要时在氮气进口前加装活性炭净化氮气装置。
- 7.9 定量浓缩管：250 mL 或其他规格，可精确定容至 1.00 mL。
- 7.10 层析柱：500 mm 长×10 mm 内径，底部有硬质玻璃棉和聚四氟乙烯活塞。
注：烧结的玻璃圆盘在通过严重污染的提取物之后很难去污。可购买无烧结盘柱，用硬质玻璃棉小垫来保持承托吸附剂。在使用吸附剂填充柱之前，先用50 mL 丙酮，然后用50 mL 的洗脱溶剂预洗玻璃棉垫。
- 7.11 巴氏玻璃吸管：1.00 mL，长 150 mm~230 mm。使用前用正己烷（6.4）润洗，于 200 °C 烘 4 h 后备用。一次性使用。
- 7.12 微量注射器：10 μL、50 μL、100 μL、250 μL 和 1000 μL。
- 7.13 土壤采样瓶：棕色，250 mL。瓶盖材质为聚丙烯或酚醛树脂，带聚四氟乙烯涂层垫片。
- 7.14 60 mL 棕色样品瓶：60 mL，具聚四氟乙烯衬垫的线型螺纹瓶盖。
- 7.15 2 mL 棕色样品瓶：2 mL，具聚四氟乙烯衬垫的线型螺纹瓶盖。
- 7.16 铝箔纸：使用前 200 °C 烘 4 h 备用。
- 7.17 药匙：不锈钢或陶瓷药匙。

8 样品

8.1 样品采集

取土壤样品于土壤采样瓶（7.13）中，尽量加满，迅速拧盖。所采样品冷藏运输至实验室。

8.2 样品保存

采集的土壤样品于4 °C冷藏保存，有效期14 d。

8.3 样品制备

剔除土壤样品中的异物如树枝、树叶和石块等，将样品摊在铝箔纸（7.16）上风干，研磨加工至粒度小于0.097 mm（160目），混匀。

8.4 样品提取

8.4.1 准确称取 5 g（准确至 0.01 g）土壤样品，置于 60 mL 棕色样品瓶（7.14）中，加入 2 g 无水硫酸钠（6.2），30 mL 丙酮（5.5）-二氯甲烷（6.3）（1+1）或丙酮（6.5）-正己烷（6.4）（1+1）混合溶剂。用 10 μL 的微量注射器（7.12）准确加入 10 μL 替代物标准使用液（6.10）。拧紧瓶盖，摇动样品瓶使土壤样品分散到溶剂中。

注：如果样品浓度偏高，可以提高替代物的添加浓度，并在样品净化后进行稀释。

8.4.2 将 60 mL 棕色样品瓶（7.14）置于超声波提取仪（7.6）的浴槽中，于 35 °C 超声萃取 15 min。以 2000 rpm 离心 10 min，分离上部提取液，收集于定量浓缩管（6.9）。

8.4.3 再向 60 mL 棕色样品瓶（7.14）中加入 30 mL 丙酮（6.5）-二氯甲烷（6.3）（1+1）或丙酮（5.5）-正己烷（6.4）（1+1）混合溶剂，重复 8.4.2 步骤。重复提取两次，合并提取液。

8.4.4 调节氮吹仪（7.8）温度至 35 °C，将定量浓缩管（7.9）置于氮吹仪（7.8）中氮吹浓缩。在样品浓缩到 2 mL~3 mL 时，用 1 mL 正己烷（6.4）淋洗浓缩管壁；继续浓缩至 1 mL，取出浓缩管，冷却至室温待净化。

注：连接活性炭柱至样品浓缩管间的管路不得使用塑料管，以免带来污染。

8.5 样品净化

8.5.1 二氯甲烷湿法装柱

用二氯甲烷（6.3）浸泡中性氧化铝（6.1）于 250 mL 玻璃烧杯中，搅拌至完全润湿。预先在层析柱（7.10）上标记填充 10 g 中性氧化铝（6.1）和 3 g 无水硫酸钠（6.2）的位置。

用 10 mL 二氯甲烷（6.3）淋洗层析柱（7.10），弃此淋洗液；再加入 10 mL 二氯甲烷（6.3），关闭活塞。

先装填中性氧化铝（6.1），不断轻敲层析柱（7.10），使填充层紧密无气泡，填实到氧化铝层的标

记处，再将无水硫酸钠（6.2）填实到无水硫酸钠层的标记处。调节二氯甲烷液面，使其正好处于无水硫酸钠层之上层面，关闭活塞备用。

注：装柱过程中，需反复使二氯甲烷以适当的流速不断地流出且不得断柱；层析柱壁不得粘有固体颗粒，否则需用二氯甲烷冲洗干净再调节液面；二氯甲烷可循环使用。

8.5.2 柱活化

用 40 mL 正己烷（6.4）淋洗活化层析柱（7.10），控制淋洗速度约为 2 mL/min，在硫酸钠层刚要暴露于空气之前，关闭活塞。弃去预淋洗液。

注：淋洗过程应检查有无气泡，若有气泡应重新填充层析柱。

8.5.3 上样

用巴氏玻璃吸管（7.11）将 1 mL 浓缩提取液（8.4.4）转移至层析柱（7.10）中，另用 1 mL 正己烷（6.4）分 2 次~3 次清洗定量浓缩管（6.9），使样品全部转移。打开活塞，使样品流入柱内，在硫酸钠层下层刚好暴露于空气之前，关闭活塞，使样品与氧化铝层充分接触 5 min。弃去流出液。

8.5.4 洗脱 1

用 38 mL 正己烷（6.4）淋洗层析柱（7.10）。弃去洗脱液。

8.5.5 洗脱 2

用 200 mL 丙酮（6.5）-正己烷（6.4）（1+4）混合溶液淋洗层析柱（7.10），收集洗脱液于定量浓缩管（6.9）中。

8.5.6 浓缩定容

按照 7.4.4 步骤将洗脱液浓缩至低于 1 mL，取出定量浓缩管（7.9）冷却至室温，定容至 1.00 mL，用巴氏玻璃吸管（7.11）将之全部转移至 2 mL 棕色样品瓶（7.15），准确加入 10 μL 内标标准使用液（6.12），摇匀，该样品称为试样。

8.6 空白试样

按照 8.4 和 8.5 步骤，不加入土壤样品，随同样品进行双份全程序空白实验。

8.7 质量控制样品制备

准确称取 5 g（精确至 0.01 g）土壤中邻苯二甲酸酯类有证标准物质（6.13），以下操作同 8.4 和 8.5。

8.8 样品含水率测定

称取 8.3 制备的土壤样品 5 g（精确至 0.01 g）在 105 °C ± 5 °C 下干燥至少 6 h 至恒重，以烘干前后样品质量差值除以烘干前样品的质量再乘以 100，计算样品含水率（%），精确至 0.1 %。

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_0)} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

式中：

$w_{\text{H}_2\text{O}}$ ——土壤样品中水分的质量分数，单位为%；

m_1 ——带盖容器及阴干土壤试样或带盖容器及新鲜土壤试样的总质量，单位为g；

m_2 ——带盖容器及烘干土壤的总质量，单位为g；

m_0 ——带盖容器的质量，单位为g。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 GC 条件

进样口温度：270 °C；不分流；柱流量：1.00 mL/min；载气：氦气（6.16）；升温程序：初始 80 °C 保持 3.00 min，以 20 °C/min 升温至 150 °C，再以 15 °C/min 升至 270 °C 保持 3 min。MS 接口温度：280 °C。

9.1.2 MS 条件

EI 离子源，70 eV；离子源温度：230 °C；四极杆温度：150 °C；扫描方式：SIM。目标物的 CAS 号、保留时间、特征离子参数等见表 2。

表2 化合物的测量参数

中文名称	英文名称	CAS号	保留时间min	主定量离子	辅助定量离子
二氢茚-d10（内标物）	Acenaphthene-d10	15067-26-2	8.309	164	162, 160
菲-d10（内标物）	Phenanthrene-d10	1517-22-2	10.530	188	94, 80
屈-d12（内标物）	Chrysene-d12	1719-03-5	14.703	240	120, 236
对三联苯-d14（替代物）	<i>p</i> -Terphenyl-d14	1718-51-0	13.106	244	122, 212
邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate	131-11-3	8.008	163	194
邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate	84-66-2	9.057	149	177, 150
邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate	84-74-2	11.603	149	150, 104
邻苯二甲酸丁基苄基酯	Butyl benzyl phthalate	85-68-7	13.968	149	91, 206
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	14.984	149	167, 279
邻苯二甲酸二辛酯	Dioctyl phthalate	117-84-0	16.348	149	167, 43

9.2 校准

9.2.1 仪器性能检查（DFTPP 调谐）

用微量注射器移取 1 μL 的 DFTPP 调谐标准使用液（6.15），从 GC 进样口导入至质谱仪，在全扫描模式下进行检测，提取 DFTPP 的各个特征离子丰度并与 DFTPP 调谐验证标准（表 3）比较，要求所有项都满足规定。

表3 十氟三苯基磷（DFTPP）关键离子丰度标准

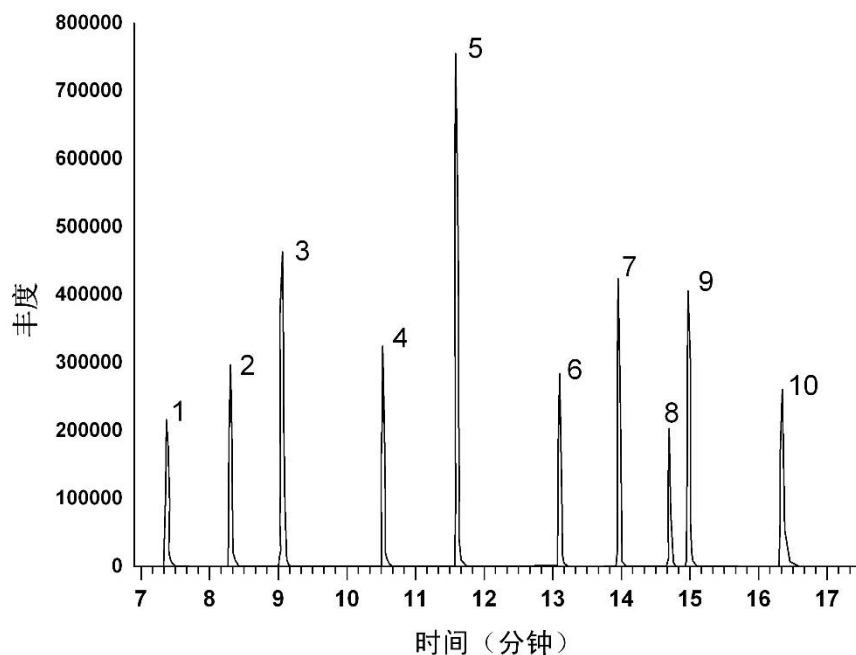
质荷比（m/z）	离子丰度标准	质荷比（m/z）	离子丰度标准
51	198 峰的 30%~60%	199	198 峰的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	198 峰的 10%~30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于 198 峰的 1%
127	198 峰的 40%~60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于 198 峰的 1%	442	大于 198 峰的 40%
198	基峰，相对丰度 100%	443	442 峰的 17%~23%

9.2.2 校准系列的配制

取邻苯二甲酸酯类标准使用液（6.8）、替代物标准使用液（6.10）和内标标准使用液（6.12），配制标准溶液系列于 2 mL 棕色样品瓶（7.15）中，摇匀。标准系列中 6 种 PAEs 的浓度分别为 100 μg/L、200 μg/L、500 μg/L、1000 μg/L、2000 μg/L、3000 μg/L；替代物和内标物的浓度均为 1000 μg/L。

9.2.3 校准曲线的绘制

将配制好的标准系列，由低浓度到高浓度依次放入液体自动进样器，按照仪器参考条件（9.1）进行测定，记录标准系列目标物及相对应内标的保留时间、定量离子的响应值。图 1 为在本文件规定的仪器条件下，目标物的总离子流色谱图。



1—二氢萘-d10 (内标物)、2—邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、3—邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、4—菲-d10 (内标物)、5—邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、6—对三联苯-d14 (替代物)、7—邻苯二甲酸丁基苯基酯 (BBP)、8—屈-d12 (内标物)、9—邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)、10—邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)

图1 目标物的总离子流色谱图

9.2.3.1 用平均相对响应因子绘制校准曲线

标准系列第*i*点中目标物(或替代物)的相对响应因子(RRF_i),按照公式(2)进行计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{IS,i}} \times \frac{\rho_{IS,i}}{\rho_i} \dots \dots \dots (2)$$

式中:

RRF_i ——标准系列中第*i*点目标物的相对响应因子;

A_i ——标准系列中第*i*点目标物定量离子的响应值;

$A_{IS,i}$ ——标准系列中第*i*点与目标物相对应内标物定量离子的响应值;

$\rho_{IS,i}$ ——标准系列中内标物的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_i ——标准系列中第*i*点目标物的质量浓度, $\mu\text{g/L}$ 。

目标物(或替代物)的平均相对响应因子 \overline{RRF} ,按照公式(3)进行计算。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \dots \dots \dots (3)$$

式中:

\overline{RRF} ——目标物(或替代物)的平均相对响应因子;

RRF_i ——标准系列中第*i*点目标物(或替代物)的相对响应因子;

n ——标准系列点数。

RRF 的相对标准偏差(RSD),按照公式(4)进行计算。

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - \overline{RRF})^2}{n-1}} \times 100\% \dots \dots \dots (4)$$

标准系列目标物(或替代物)相对响应因子(RRF)的相对标准偏差(RSD)应小于等于20%。

9.2.3.2 用线性回归绘制校准曲线

若标准系列中某个目标物相对响应因子（RRF）的相对标准偏差（RSD）大于20%，则此目标物需用线性回归校准曲线进行校准。即以目标物和相对应内标的响应值比为纵坐标，浓度比为横坐标绘制校准曲线，校准曲线相关系数 r 大于等于0.99。

9.3 测定

将试样（8.6）按照仪器参考条件（9.1）进行测定，记录保留时间和色谱峰高（或峰面积）。

9.3.1 定性分析

根据邻苯二甲酸酯类标准色谱图的保留时间和定量离子的匹配度进行定性。

9.3.2 定量分析

用内标法定量计算样品中的邻苯二甲酸酯类浓度。

9.4 空白实验

将空白试样（8.6）按照仪器参考条件（9.1）进行测定。

10 结果计算

10.1 试样中目标物（或替代物）质量浓度 ρ_i 的计算

10.1.1 用平均相对响应因子计算

当目标物（或替代物）采用平均相对响应因子进行校准时，试样中目标物的质量浓度 ρ_i 按照公式（5）进行计算。

$$\rho_i = \frac{A_i \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times RRF} \dots \dots \dots (5)$$

式中：

- ρ_i ——试样中目标物（或替代物）的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
- A_i ——目标物（或替代物）定量离子的响应值；
- ρ_{IS} ——内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
- A_{IS} ——与目标物（或替代物）相对应内标物定量离子的响应值；
- RRF ——目标物（或替代物）的平均相对响应因子。

10.1.2 用线性回归校准曲线计算

当目标物采用线性回归校准曲线进行校准时，试样中目标物质量浓度 ρ_i 通过相应的校准曲线计算。

10.2 样品中目标物含量的计算

样品中目标物含量（ $\mu\text{g/kg}$ ）按照公式（6）进行计算。

$$W = \frac{\rho_i \times V \times K}{m \times (1 - w_{H_2O})} \dots \dots \dots (6)$$

式中：

- w ——样品中目标物的含量， $\mu\text{g/kg}$ ；
- ρ_i ——试样中目标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
- V ——提取液净化浓缩后的定容体积， mL ；
- K ——提取液的稀释倍数；
- m ——试样质量， g ；
- w_{H_2O} ——试样含水率， $\%$ 。

10.3 结果表示

当测定结果小于100 μg/kg时，保留小数点后1位；当测定结果大于等于100 μg/kg时，保留3位有效数字。

11 精密度与正确度

11.1 精密度

按GB/T 6379.2-2004规定的方法，得到气相色谱-质谱（GC-MS）法测定土壤中6种邻苯二甲酸酯类的重复性和再现性即方法精密度数据统计结果见表4相关部分。

在重复性条件下，在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过重复性限（ r ），超过重复性限（ r ）的情况不超过5%，重复性限（ r ）按表5所列方程式计算。

在再现性条件下，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值的范围内，其绝对差值不超过再现性限（ R ），超过再现性限（ R ）的情况不超过5%，再现性限（ R ）按表5所列方程式计算。

表4 土壤中6种邻苯二甲酸酯类含量范围及重复性和再现性方程

组分	水平范围（μg/g）	重复性限 r	再现性限 R
邻苯二甲酸二甲酯	10 ~ 300	$r=0.0945m+1.4084$	$R=0.2663m+0.9449$
邻苯二甲酸二乙酯	10 ~ 300	$r=0.1108m+0.1008$	$R=0.2194m+0.0158$
邻苯二甲酸二丁酯	10 ~ 300	$r=0.1040m+1.0119$	$R=0.1408m+0.3596$
邻苯二甲酸丁基苄基酯	10 ~ 300	$r=0.1100m+1.3182$	$R=0.1408m+0.6171$
邻苯二甲酸（2-乙基己基）酯	10 ~ 300	$r=0.0992m+1.8834$	$R=0.2312m-2.6756$
邻苯二甲酸二辛酯	10 ~ 300	$r=0.1065m+0.9369$	$r=0.1472m-0.1932$

11.2 正确度

按GB/T 6379.4规定的方法，6家实验室分别对土壤中半挥发性有机污染物标准物质CRM136-100进行了测定，正确度结果见表5。

表5 重复性与再现性标准差及测量方法偏倚的估计

组分	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（2-乙基己基）酯	邻苯二甲酸二辛酯
n	4	4	3.28	4	4	4
p	6	6	6	6	6	6
S_r (μg/g)	151	114	94	306	55	134
S_R (μg/g)	575	174	174	717	106	479
r	3.81	1.53	1.86	2.34	1.90	4
A	0.78	0.66	0.71	0.74	0.71	1
\bar{y} (μg/g)	2465	1254	830	8258	964	4571
μ (μg/g)	3130	1470	720	7470	891	5250
δ (μg/g)	-665	-216	110	788	73	-679
$\delta-A*S_R$ (μg/g)	-1113	-330	-13	255	-2	-1051
$\delta+A*S_R$ (μg/g)	-217	-102	234	1322	149	-307

12 质量保证和质量控制

12.1 目标物定性

12.1.1 当使用相对保留时间定性时，样品中目标物相对保留时间（ RRT ）与校准曲线中该目标物相对保留时间（ RRT ）的差值应在 0.06 以内。目标物的相对保留时间（ RRT ）按照公式（7）进行计算。

$$RRT = \frac{RT_X}{RT_{IS}} \dots \dots \dots (7)$$

式中：

RRT——目标物的相对保留时间；

RT_x——目标物的保留时间，min；

RT_{IS}——与目标物相对应内标的保留时间，min。

12.1.2 扣除谱图背景后，将实际样品的质谱图与校准确认标准溶液的质谱图比较，实际样品中目标物质特征离子的相对丰度变化应在校准确认标准溶液的±30%之内。

注：特征离子指目标物质质谱图中三个相对丰度大的离子，若质谱图中没有三个相对离子时，则指相对丰度超过30%的所有离子。

12.2 仪器性能检查

12.2.1 每批样品分析之前或24 h之内，需进行仪器性能检查，测定连续校准标准溶液和空白试验样品。

12.2.2 每12 h需要进行DFTPP调谐验证。

12.3 校准要求

12.3.1 初始校准

12.3.1.1 当采用平均响应因子定量时，要求所要定量的目标物相对响应因子（RRF）的相对标准偏差（RSD）小于等于20%；当采用线性回归校准时，要求线性回归的相关系数大于等于0.99。

12.3.1.2 在仪器维修、换柱、连续校准不合格时，需要重新进行初始校准。

12.3.2 连续校准

12.3.2.1 采用校准曲线的中间浓度点进行连续校准，要求目标物的测定值与加入浓度值的比值在85%~115%之间。

12.3.2.2 每12 h和分析结束时，应作连续校准。与初始校准相比，内标物和替代物定量离子的峰面积变化在50%~200%之间，保留时间的变化不超过10 s。如果超出此标准，说明仪器的性能明显下降，需对仪器进行维护和/或重新进行初始校准。

12.4 质量控制样品

12.4.1 实验室空白

每一批分析样品（最多20个）必须首先测试一个实验室空白。目标物浓度应低于方法检出限。替代物回收率为70%~130%。

12.4.2 实验室空白加标

每一批样品（最多20个）应进行一个实验室空白加标分析。目标物加标回收率均应在70%~130%之间。替代物回收率为70%~130%。

12.4.3 实验室平行样

每一批样品（最多20个）应选择一个样品进行平行分析，平行样的分析间隔可随机确定或大于5个样品间隔，应避免连续分析。

平行样的替代物回收率应在70%~130%之间。否则应确认是否存在基体效应，以确定是否需要重复分析。

样品中目标化合物浓度在5倍方法检出限或以下，平行样相对偏差≤75%；在5倍方法检测限以上20倍方法检测限（含）以下，平行样相对偏差≤50%；在20倍方法检测限以上，平行样相对偏差≤20%。平行样相对偏差按式（8）计算：

$$RD = \frac{|A-B|}{|A+B|} \times 100\% \dots\dots\dots (8)$$

式中：

RD——平行样相对偏差；

A、B分别为两个平行样对应的目标化合物浓度。

12.4.4 实验室基体加标

每一批样品（最多20个）应选择一个样品进行基体加标分析。所有样品中替代物回收率均应在70%~130%之间，否则应重新分析该样品。若重新测定替代物回收率仍不合格，说明样品存在基体效应。

12.4.5 实验室质量控制样品

每一批样品（最多20个）应进行一个实验室质量控制样品分析。目标物回收率均应在70%~130%。替代物回收率为70%~130%。

12.4.6 样品替代物回收率

样品的替代物回收率应在70%~130%之间，否则应重复分析以确认是否存在基体效应。

13 注意事项

13.1 高浓度样品与低浓度样品交替分析会造成干扰，当分析高浓度样品后应分析一个空白以防止交叉污染。

13.2 邻苯二甲酸酯类物质极易污染。实验室分析应避免接触和使用塑料或橡胶器具，若不具备无塑条件，实验室分析应避免接触和使用塑料或橡胶器具，选用的有机溶剂使用前应做空白检查。
