

《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》
(报批稿)
编制说明

中国地质大学(北京)

2022 年 9 月

目 次

第一章 工作简况	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 起草单位和起草人分工.....	1
1.3 主要工作过程.....	2
第二章 标准编制原则和确定标准主要内容的论据	5
2.1 标准编制原则.....	5
2.2 确定标准主要内容的论据.....	5
第三章 主要试验分析和技术论证	15
3.1 主要仪器和试剂.....	15
3.2 仪器参考条件.....	17
3.3 样品提取和净化.....	19
3.4 方法性能指标.....	28
3.5 精密度实验.....	31
3.6 正确度实验（实验室间比对）.....	42
第四章 采用国际标准和国外先进标准的程度以及与国际、国内同类标准水平的 对比情况	54
第五章 与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系	54
第六章 重大分歧意见的处理经过和依据	54
第七章 标准作为强制性和推荐性标准的建议	54
第八章 贯彻标准的要求和措施建议	55
第九章 废止现行有关标准的建议	55
第十章 其他应予说明的事项	55
10.1 关于修改标准名称的说明.....	55
10.2 关于专利情况的说明.....	55

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

编制说明

第一章 工作简况

1.1 任务来源

通过“地质调查实验测试方法系列标准研究与修订”工作，可以形成邻苯二甲酸酯类的测定技术标准，从而使测试分析工作更加科学化、规范化，更好的、及时的、有效的为地质调查行业和社会经济发展服务，获得良好的调查成果转化和社会化效益。

2010 年 1 月，中国地质大学（北京）承担了中国地质调查局的“地质调查实验测试方法系列标准研究与修订”工作任务。项目承担单位组织相关技术人员在收集国内外相关资料基础上，根据任务书，编写《土壤中 6 种邻苯二甲酸酯类的测定气相色谱-质谱（GC-MS）法》。

2011 年 12 月，本标准列入标准制修订计划，文件名称：国土资源部办公厅关于印发《2011 年度国土资源行业标准制修订计划的通知》，文号：国土资厅发〔2011〕61 号，标准计划号：2011020。

1.2 起草单位和起草人分工

本标准负责起草单位：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。

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

本标准编制组人员及工作内容见表 1。

表 1 主要编制人员情况

序号	姓名	学历	专业	职称	对本标准的具体贡献
1	罗锡明	博士	环境工程	教授	项目负责人，资料收集、主要方法验证、标准及编制说明编写
2	刘玉龙	博士	环境工程	高级工程师	标准的起草及方法验证
3	刘 菲	博士	水文学与水资源	教授	项目负责人，技术负责，主持项目实施，标准起草
4	李 烨	博士	环境工程	正高级工程师	资料收集、方法的建立
5	马晗宇	硕士	地下水科学与工程	工程师	标准及主要编制说明的编写
6	付佳妮	硕士	环境科学与工程	高级工程师	方法的建立
7	阎 妮	博士	水文学	副教授	方法的建立
8	董洪忠	硕士	地下水科学与工程	高级工程师	方法的建立

参加精密度协作试验的单位：

- (1) 国家标准物质中心（2 组，不同的人员、时间和仪器）
- (2) 中国地质大学（北京）
- (3) 国土资源部地下水矿泉水及环境监测中心
- (4) 国家环境分析测试中心
- (5) 国家地质实验测试中心。

1.3 主要工作过程

1.3.1 标准起草阶段

2010 年 1 月，成立了本标准方法研究工作小组，召开第一次会议，确定了本标准的制订方案和研制计划。

2010 年 2 月-12 月，在对国内外相关分析方法文献、分析方法标准等广泛调研、认真研究的基础上，以美国 EPA 分析方法为指导，追踪国内外最新进展，结合国内地调行业的实情，以国内外现有的土壤/沉积物中邻苯二甲酸酯类分析方法标准为基础，收集整理现有分析方法和有关标准，总结以往工作经验，结合地质调查工作现状和需求，开展了本标准方法验证试验和实验室内方法检出限、正确度、精密度试验，共计 6 家实验室参加本标准方法的实验室协作试验。

2011 年 1 月-6 月，组织相关人员参加标准编写的培训，由专人负责编写分析标准，并由顾问组经验丰富的专家进行指导和监督，起草《土壤中 6 种邻苯二甲酸酯类的测定气相色谱-质谱（GC-MS）法（草案）》。

2011 年 7 月-12 月，修改完善《土壤中 6 种邻苯二甲酸酯类的测定气相色谱-质谱（GC-MS）法（草案）》及编制说明，形成《土壤中 6 种邻苯二甲酸酯类的测定气相色谱-质谱（GC-MS）法（征求意见稿）》及编制说明。

1.3.2 标准征求意见稿阶段

2012 年 1 月-3 月，对《土壤中 6 种邻苯二甲酸酯类的测定气相色谱-质谱（GC-MS）法（征求意见稿）》及编制说明进行广泛征求意见。

2012 年 4 月-8 月，汇总修改意见并修改完善《土壤中 6 种邻苯二甲酸酯类的测定气相色谱-质谱（GC-MS）法（征求意见稿）》及编制说明。

2012 年 9 月，在北京召开论证会，专家建议将标准名称修改为《土壤 6 种邻苯二甲酸酯类的测定 超声提取-气相色谱-质谱法》。

1.3.3 标准送审稿阶段

2012 年 10 月-2015 年 11 月，标准编制组集中精力根据各有关方面的意见对文本进一步完善，最终形成《土壤 6 种邻苯二甲酸酯类的测定 超声提取-气相色谱-质谱法》（送审稿）、编制说明及征求意见汇总处理表。

2015 年 12 月 13 日-14 日，全国国土资源标准化技术委员会地质矿产实验测试分技术委员会（SAC/TC93/SC4）组织委员在西安召开标准审查会，对《土壤 6 种邻苯二甲酸酯类的测定 超声提取-气相色谱-质谱法》（送审稿）进行了审查。专家一致同意通过审查，建议修改完善后作为推荐性行业标准上报。

1.3.4 标准报批稿阶段

2016 年 1 月至 2022 年 8 月，标准编制组依据全国国土资源标准化技术委员会地质矿产实验测试分技术委员会（SAC/TC93/SC4）的审查意见，结合专家所提出建议，对本标准方法送审材料进行了认真的归纳、总结并修改完善形成《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》（报批稿）及相关报批材料。

2022 年 9 月，在系统中进行该标准报批。

第二章 标准编制原则和确定标准主要内容的论据

2.1 标准编制原则

以国内外现有的土壤/沉积物中邻苯二甲酸酯类分析方法标准为基础，淘汰复杂的分析方法和前处理方法，吸纳先进的、成熟的、简便的、易于推广的分析方法和前处理方法。采用文献调研、实验室实验、数理统计分析相结合的方法开展项目工作，编写《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》（报批稿）与编制说明，以适应目前土壤/沉积物测试技术发展的需要，为地质调查的需要提供技术支持。

2.2 确定标准主要内容的论据

2.2.1 样品提取

样品采集和前处理是目前环境分析化学的瓶颈，制约着环境分析化学的发展，而且往往是测定误差的主要来源。有鉴于此，样品前处理技术是目前环境分析化学研究的难点和热点之一。PAEs 虽是环境污染物，但是它在自然环境中含量比较低，对环境中 PAEs 的分析大都涉及痕量检测，故应考虑不同基体和大量共存物等复杂因素，其中前处理技术是关键。

目前，国内外分析邻苯二甲酸酯类化合物的基体主要集中在大气、水体、土壤/沉积物等环境样品及塑料制品，本文件总结了近年来国内外塑料样品基体中 PAEs 的样品前处理方法。首先要提取塑料样品中的待测组分，目前常用的提取方法有索氏提取（SE）、超声波提取（UE）、超临界流体萃取（SFE）、加速溶剂萃取（ASE）以及溶剂直接液液萃取；之后对提取溶液采取合适的方法进行富集或净化，以满足仪器分析的要求。

2.2.1.1 超声波提取

(1) 超声波辅助萃取的原理

超声波是指频率为 20 千赫 ~ 50 兆赫左右的机械波，需要能量载体一介质来进行传播。超声波并不能使样品内的分子产生极化，而是在溶剂和样品之间产生声波空化作用，导致溶液内气泡的形成、增长和爆破压缩，从而使固体样品分散，增大样品与萃取溶剂之间的接触面积，提高目标物从固相转移到液相的传质速率。

我国塑料血袋中邻苯二甲酸酯类环境激素的测定，采用氯仿辅助超声提取 20 分钟，再用氯仿定容，过滤后用气相色谱质谱（GC-MS）测试。《食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定》（GB/T 21928-2008）规定了食品塑料包装材料中 PAEs 的测定方法，采用正己烷辅助超声提取，提取时间 90 分钟，正己烷定容后用气相色谱质谱（GC-MS）测试。《纺织品 邻苯二甲酸酯的测定 四氢呋喃法》（GB/T20388-2006）规定了纺织品中 PAEs 的测定方法，以三氯甲烷为超声辅助提取溶剂，提取时间为 25 分钟。

超声波提取具有操作简单方便，无需高温，能耗小，常压萃取，安全性好，萃取效率高，适用性广等优点，不仅适用于邻苯二甲酸酯类的提取，在农药残留分析的样品前处理中也有广泛的应用，如 EPA 3550 方法。

超声波提取可以有利用超声波清洗器提取，也可采用专门针式提取器。无论是哪种提取设备，都是利用了超声波的“空化”作用。目前实验室使用较多的是超声波清洗器。一般在超声波提取之前，应该将待提取样品置于提取溶剂中浸泡一段时间，使之相互充分地接触、渗透。在超声波提取中，最

好使用混合提取溶剂，分步骤提取，以提高目标物的提取效率。

在使用超声波提取时，对玻璃容器有一定的要求，若玻璃容器的质地不好、有裂隙等，在提取过程中容易破裂，因此在选择玻璃器皿时应特别注意；另外，需注意在整个超声容器中超声波场的分布是不均匀的，类似在波场的分布中有死角，这会使得部分样品的提取效率显著下降，从而导致重现性较差；同时，有机溶剂挥发性会增强，所以要注意提取容器不能密闭，应有一定的空间，且所需要的溶剂量较大，一般都采用分步提取、过滤。

（2）超声波辅助萃取的特点

与常规萃取技术相比，超声波辅助萃取快速、价廉、高效，在某些情况下，甚至优于超临界流体萃取和微波辅助萃取。

与索氏萃取相比，主要优点有：①成穴作用增强了系统的极性，包括萃取剂、分析物和基体，这些都会提高萃取效率，使之达到或超过索氏萃取的效率；②超声萃取允许添加共萃取剂，以进一步增大液相的极性；③适合不耐热的目标成分的萃取，这些成分在索氏萃取的工作条件下要改变状态；④操作时间比索氏萃取短。

与 SFE 相比，在以下两个方面具有优势：①仪器设备简单，萃取成本低得多；②可提取很多化合物，无论其极性如何，因为超声萃取可用任何一种溶剂。SFE 事实上只能用 CO_2 作萃取剂，因此仅适合非极性物质的萃取。

与微波辅助萃取相比，超声萃取的优势体现在：①在某些情况下，比微波辅助萃取速度快；②酸消解中，超声萃取比常规微波辅助萃取安全；③多数情况下，超声萃取操作步骤少，萃取过程简单，不易对萃取物造成污染。

与所有声波一样，超声波在不均匀介质中传播也会发生散射衰减。超声提取时，样品整体作为一种介质是各向异性的，即在各个方向上都不均匀，造成超声波的散射。因此，到达样品内部的超声波能量会有一定程度的衰减，影响提取效果。当样品量大时，到达样品内部的超声波能量衰减越严重，提取效果越差。另一个显而易见的原因是，样品用量多，堆积厚度增大，试剂对样品内部的浸提作用就不充分，同样影响提取效果。

样品粒度对超声提取效率有较大影响。一方面，在较大颗粒的内部，溶剂的浸提作用会明显降低，颗粒细小时，浸提作用会增强；另一方面，超声波不仅在两种介质的界面处发生反射和折射，而且在较粗糙的界面上还发生散射，引起能量的衰减。资料表明，当颗粒直径与超声波长的比值为 1%或更小时，这种散射可以忽略不计；但当比值增大时，散射也增大，造成超声波能量大幅衰减。

对于超声提取来说，提取前样品的浸泡时间、超声波强度、超声波频率及提取时间等也是影响目标成分提取率的重要因素；另外，超声提取对提取瓶放置的位置和提取瓶壁厚要求较高，这两个因素也直接影响提取效果。

将萃取液注射到气相或液相色谱仪中会出现无关的色谱峰，导致分辨率低和柱效的恶化，及检测器灵敏度的下降，并严重地缩短昂贵的色谱柱的寿命。下述技术已应用于萃取液的净化：在不相混溶的溶剂之间的分配；吸附色谱法；凝胶渗透色谱法（GPC）；用酸、碱或氧化剂进行干扰物质的化学破坏；以及蒸馏法。根据共萃取物的性质和范围可以单独地使用或以不同的组合方式使用这些技术。

土壤/沉积物提取液经常需要几个净化方法的组合。例如当分析有机氯农药和 PCBs 时，就有必要使用凝胶渗透色谱除去高沸点物质，使用微型氧化铝柱或硅酸镁载体（Florisil）柱以消除在 GC（ECD）上待测物色谱峰的干扰。美国 EPA 许多测定方法规定了当测定特定分析物时应使用的净化方法（表 1）。例如 EPA 8060 方法（邻苯二甲酸酯的气相色谱法）若干扰物妨碍分析时，推荐使用 EPA 3610 方法（氧化铝柱净化）或 EPA 3620 方法（硅酸镁载体柱净化）。

表 1 美国 EPA 推荐用于各种化合物组的净化技术

分析物组	测试方法	供选择的净化方法
酚类	EPA 8040	EPA 3630、EPA 3640、EPA 3650、 EPA 8040
邻苯二甲酸酯类	EPA 8060	EPA 3610、EPA 3620、EPA 3640
亚硝胺类	EPA 8070	EPA 3610、EPA 3620、EPA 3640
有机氯农药和 PCBs	EPA 8080	EPA 3620、EPA 3640、EPA 3660
硝基芳族类和环酮类	EPA 8090	EPA 3620、EPA 3640
多环芳烃类	EPA 8100	EPA 3611、EPA 3630、EPA 3640
氯化烃类	EPA 8120	EPA 3620、EPA 3640
有机磷农药类	EPA 8140	EPA 3620、EPA 3640
氯化除草类	EPA 8150	EPA 8150
优先考虑的半挥发性污染物	EPA 8250、EPA 8270	EPA 3640、EPA 3650、EPA 3660
石油废弃物	EPA 8250、EPA 8270	EPA 3611、EPA 3650

2.2.1.2 柱层析净化

柱层析分离，也叫柱色谱，是吸附色谱的一种，利用吸附剂对不同物质吸附能力的差异，用溶剂将混合物的组分逐一洗脱分离的一种分离方法，实

实验室常用硅胶或氧化铝作固定相。尽管目前已有各种规格的商品化固相萃取小柱，用于痕量分析或基体复杂样品的富集和净化预处理，但由于固相萃取小柱价格昂贵，不适宜于基层单位的推广应用。对于基层实验室，许多食品样品、环境样品和生物样品的检测分析的预处理，往往依然需要自己动手填装各种层析柱，来满足实际分析工作对样品预处理的需求。

（1）柱层析操作方法的选择

目前，柱色谱分离的操作方式，主要包括常压分离、减压分离和加压分离 3 种模式。常压分离是最简单的分离模式，方便、简单，但是洗脱时间长。减压分离尽管能节省填料的使用量，但是由于大量的空气通过填料会使溶剂挥发，并且有时在柱子外面会有水汽凝结，以及有些易分解的化合物也难以得到，而且还必须同时使用水泵或真空泵抽气。加压分离可以加快淋洗剂的流动速度，缩短样品的洗脱时间，是一种比较好的方法，与常压柱类似，只不过外加压力使淋洗液更快洗脱。压力的提供可以是压缩空气、双连球或者小气泵等。

注意：加正压力或者用真空泵抽气，不得省略净化过程，否则基质会影响被测物的响应以及灵敏度变化。

（2）柱规格的选择

市场上有各种规格的柱层析分离柱。分离柱越长，相应的塔板数越高，分离效果越好。在实际使用时，填料量一般是样品量的 30~40 倍，具体的选择要根据样品的性质和含量进行具体分析。如果所需组分和杂质的分离度较大，就可以减少填料量，使用内径相对较小的柱子。

(3) 装柱

柱层析分离柱的填装主要有湿法和干法两种，湿法相对易于操作，一般用淋洗剂溶解样品，也可以用二氯甲烷、乙酸乙酯等，但溶剂越少越好，不然溶剂就成了淋洗剂了。柱底端的活塞一定不要涂润滑剂，否则会被淋洗剂带到淋洗液中，可以采用聚四氟乙烯材料的阀门。干法和湿法装柱无实质性差别，保证将柱装实即可。装好的分离柱应该紧密适度（太密会导致淋洗剂流速太慢），且要均匀，否则样品就会从一侧斜着流动。同时柱中不能有大气泡，大多数情况下，小气泡加压即可消失，影响不大。但分离柱不得开裂，开裂会影响分离效果，甚至报废。

(4) 溶剂的选择

选择合适的溶剂系统是柱层析分离的关键。在选用柱层析洗脱剂时要考虑 3 个方面的因素；溶解性（Solubility）、亲合性（Affinity）和分离度（Resolution）。溶剂选择依据是价廉、安全、环保，通常可以考虑石油醚、乙酸乙酯、二氯甲烷、乙醚、甲醇和正己烷等，但同时需要注意，乙醚极易挥发，二氯甲烷和甲醇与硅胶的吸附是一个放热过程，易使柱子产生气泡。另外，由于进行的是痕量分析，必须关注淋洗剂的纯度，一般使用农药残留级或 HPLC 级的，如果是分析纯，必须进行精制。同时在过柱后，溶剂最好回收使用，环保的同时也能节省部分经费。

2.2.1.3 氧化铝柱净化

氧化铝是一种高度多孔的粒状物。可在不同 pH 范围（碱性、中性、酸性）应用于柱色谱法中，用于从不同化学极性的干扰化合物中分离出待测物。

(1) 一般应用 (Gordon 和 Ford)

碱性 (B): pH (9 ~ 10)。用途: 碱性和中性化合物, 对于碱、醇类、烃类、自族化合物类、生物碱类、天然颜料等相对稳定; 缺点: 可引起聚合、缩合和脱水反应; 不能用丙酮或乙酸乙酯作为洗脱液。

中性 (N)。用途: 醛类、酮类、醌类、酯类、内酯类、配糖物; 缺点: 比碱性形式活性小很多。

酸性 (A): pH (4 ~ 5)。用途: 酸性颜料 (天然的和合成的)、强酸类 (在不同情况下对中性碱性氧化铝有化学吸附); 活性等级: 酸性、碱性或中性氧化铝根据 Brockmann 标准, 通过向第 I 级中 (在 400 ~ 450 °C 加热至不再失水来制备) 加水可以制备成不同的活性等级 (I ~ V)。

Brockmann 标准 (Gordon 和 Ford, p374):

- ① 加入水量 (重量%); 0、3、6、10、15;
- ② 活性等级; I、II、III、IV、V;
- ③ R_F (对氨基偶氮苯); 0.0、0.13、0.25、0.45、0.55。

(2) 方法

用所需量的吸附剂装填柱, 上部装填吸水剂, 然后负载待分析的样品; 待测物的洗脱用合适的溶剂以实现, 使干扰化合物留于柱上, 然后浓缩洗脱液。

(3) 干扰

在使用此方法之前, 对待测化合物应作试剂空白试验; 使用此方法测定实际样品之前, 干扰物含量必须低于方法检测限。

除本法中所述之外，其它对试剂纯化的方法可能是需要的。

2.2.2 PAEs 仪器分析方法

自 1970 年首次在生物体内发现 PAEs 化合物以来，人们就开始利用各种分析方法对其进行检测。先后出现的 PAEs 的检测方法包括滴定法、比色法、分光光度法、薄层色谱法、气相色谱法 (GC)、气相色谱/质谱法 (GC/MS)、高效液相色谱法 (HPLC)、荧光分析法等。滴定法和比色法灵敏度较差，仅限于 PAEs 总量的测定；分光光度法和薄层色谱法较以上两种方法灵敏且选择性好，可采用紫外 225 nm 波长分光光度法，也可采用阻抑动力学光度法。荧光分析法则利用 PAEs 碱性水解得到钠盐，与 Fenton 试剂反应，产生具有荧光的羟基邻苯二甲酸钠的原理进行分析。

目前，常用 PAEs 测定方法为气相色谱法 (GC)，高效液相色谱法 (HPLC)。美国环保局 (EPA) 的标准方法是气相色谱/电子捕获检测/质谱 (GC/ECD/MS)，我国目前主要参照美国的方法。

随着分析技术的发展，联用技术具有灵敏、准确、选择性强的特点，尤其是固相萃取和高端色谱技术的综合运用，成为分析 PAEs 的主要手段。这些高端的色谱技术，如电喷雾离子化 LC/MS 技术解决了异构体之间低分辨率、保留时间重叠的问题，使得对于 PAEs 的检测限大大降低，精确度显著提高。部分联用分析技术研究 PAEs 的情况如表 2。

表 2 PAEs 色谱联用分析方法

分析方法	PAEs	LOD ($\mu\text{g/L}$)
SPE-HPLC-UV	DMP, DEP, DBP, BBP	0.38 ~ 0.43
DLLME-GC-MS	DMP, DEP, DiBP, DnBP, BBP, DCHP, DEHP	0.02 ~ 0.05

HPLC-MS	DMP, DEP, DiBP, DnOP, BBP, DEHP	0.012 ~ 0.069
SPME-GC-FID	DMP, DEP, DBP, DAP, DnOP, DEHP, DNP, DDP	0.006 ~ 0.084
HS-SPME-GC-MS	DMP, DEH, BBP	0.31 ~ 0.33 ^a
HPLC-ES-MS	DMP, DEH, DBP, BBP	0.6 ~ 3.4
SPME-GC-ECD	DMP, DEH, DBP, BBP, DnOP, DEHP	0.001 ~ 0.050
SPE-HPLC	DnPP, DnBP, DiCP, DnOP	0.019 ~ 0.039
DLLME-HPLC	DMP, DEP, DnBP	0.64 ~ 1.8
ESy-GC-FID	DMP, DEP, DBP, BBP, DnOP, DEHP	0.2 ~ 10
SPE-HPLC-MS	BBP, DBP, DEHP	0.007 ~ 0.016
LLE-GC-FID	DMP, DEH, DBP, BBP, DnOP, DEHP	0.18 ~ 0.39

注：a——单位为 ng/g

编制组以美国 EPA 分析方法为指导，追踪国内外最新进展，结合国内地调行业的实情，以国内外现有的邻苯二甲酸酯类分析方法标准为基础，收集整理现有分析方法和有关标准，总结以往工作经验，结合地质调查工作现状和需求，研制《土壤中 6 种邻苯二甲酸酯类的测定气相色谱-质谱（GC-MS）法（送审稿）》，从而使测试分析工作更加科学化、规范化，更好的、及时的、有效的为地质调查行业和社会经济发展服务，获得良好的调查成果转化和社会化效益。

第三章 主要试验分析和技术论证

3.1 主要仪器和试剂

3.1.1 主要仪器

- (1) Agilent 6890/5975N 气相色谱-质谱仪 (美国安捷伦公司)。
- (2) DB-5ms 毛细管色谱柱 ($30\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$, 美国安捷伦公司)。
- (3) BL22-600C 型超声清洗机 (上海比朗仪器有限公司), 超声波频率: 59KHz。加热功率: 440 W -1000 W; 控温范围: 室温-80℃。
- (4) L-420 型台式低速自动平衡离心机 (湘仪离心机仪器有限公司)。
- (5) XT-NS1 型全自动氮吹仪 (上海新拓分析仪器科技有限公司), 在氮气进口前加装活性炭净化氮气装置。
- (6) 定量浓缩管: 150 mL, 可精确定容至 1.00 mL。
- (7) 层析柱: 500 mm 长 $\times$ 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是很难去污。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。
- (8) 巴氏玻璃吸管: 1.00 mL, 长 230 mm。使用前用正己烷润洗, 于 200 ℃ 烘 4 h 后备用。一次性使用。
- (9) 微量注射器: 10 μL 、50 μL 、100 μL 、250 μL 和 1000 μL 。
- (10) 棕色样品瓶: 60 mL, 具聚四氟乙烯衬垫的线型螺纹瓶盖。
- (11) 棕色样品瓶: 2 mL, 具聚四氟乙烯衬垫的线型螺纹瓶盖。

(12) 铝箔纸：使用前 200 °C 烘 4 h 备用。

3.1.2 主要试剂

(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 小时，冷却后转入广口玻璃试剂瓶中密封备用。

(2) 无水硫酸钠：分析纯。使用前在 450 °C 马弗炉中灼烧 4 小时，冷却后放置干燥器中备用。

(3) 二氯甲烷：农残级，使用前需经空白检查合格。

(4) 正己烷：农残级，使用前需经空白检查合格。

(5) 丙酮：农残级，使用前需经空白检查合格。

(6) 实验用水：millipore 超纯水，使用前需经空白检查合格。

(7) 正己烷中的 6 种 PAEs 标准溶液：PPP-6RPM, Phthalate Esters-Mixture, 100 µg/mL In Hexane (Chem Service, Inc.)。

(8) 邻苯二甲酸酯类标准中间液：取邻苯二甲酸酯类标准溶液，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，存放于冰箱中冷冻 (-18 °C) 保存。有效期限 7 天。

(9) 替代物溶液：CLP-2RPM, Base-Neutrals Surrogate Std Mix-8250/8270/CLP, 1000 µg/mL In Methylene Chloride (Chem Service, Inc.)。

(10) 替代物 (SS) 标准中间液：取替代物标准溶液，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，存放于冰箱中冷冻 (-18 °C) 保存。有效期限 30 天。

(11) EPA 525.5 内标溶液; CDGG-110345-01, Method 525.5 Internal Standard Solution, 1000 $\mu\text{g/mL}$ In Acetone; (o2si, Inc.)。

(12) 内标 (IS) 标准中间液: 取内标标准溶液, 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, 存放于冰箱中冷冻 ($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$) 保存。有效期限 30 天。

(13) 土壤中邻苯二甲酸酯类有证标准物质: CRM136-100, 美国 RTC 公司。

(14) 氦气: 纯度 99.999% (北京华元气体有限公司)。

(15) 氮气: 纯度 99.999% (北京华元气体有限公司)。

3.2 仪器参考条件

(1) GC 条件

载气: He; 柱流速: 恒流模式 1.00 mL/min ; 进样口温度: $270\text{ }^{\circ}\text{C}$; 接口温度: $280\text{ }^{\circ}\text{C}$; 柱温: 初始 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 3min, 以 $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的速度升温至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 再以 $15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的速度升至 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 3min。

(2) MS 条件

EI 离子源, 70 eV; 离子源温度: $230\text{ }^{\circ}\text{C}$; 四极杆温度: $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; 扫描方式: SIM; 溶剂延迟: 6.50 min。

采用 SIM 法对目标化合物进行定性、定量分析, 特征定量离子见表 3, 每一个内标物下为对应的定量化合物。

表 3 6 种 PAEs、内标、替代物的 SIM 定量离子

组 分	主定量离子	辅助定量离子
Acenaphthene-d10 (IS)	164	162

邻苯二甲酸二甲酯（DMP）	163	194
邻苯二甲酸二乙酯（DEP）	149	177, 150
Phenanthrene-d10 (IS)	188	94
邻苯二甲酸二丁酯（DBP）	149	150, 104
p-Terphenyl-d14（SS）	244	122
邻苯二甲酸丁基苄基酯（BBP）	149	91, 206
Chrysene-d12 (IS)	240	120
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯（DEHP）	149	167, 279
邻苯二甲酸二辛酯（DOP）	149	167, 43

参考条件下的 6 种邻苯二甲酸酯及内标和替代物的气相色谱-质谱色谱图见图 1。

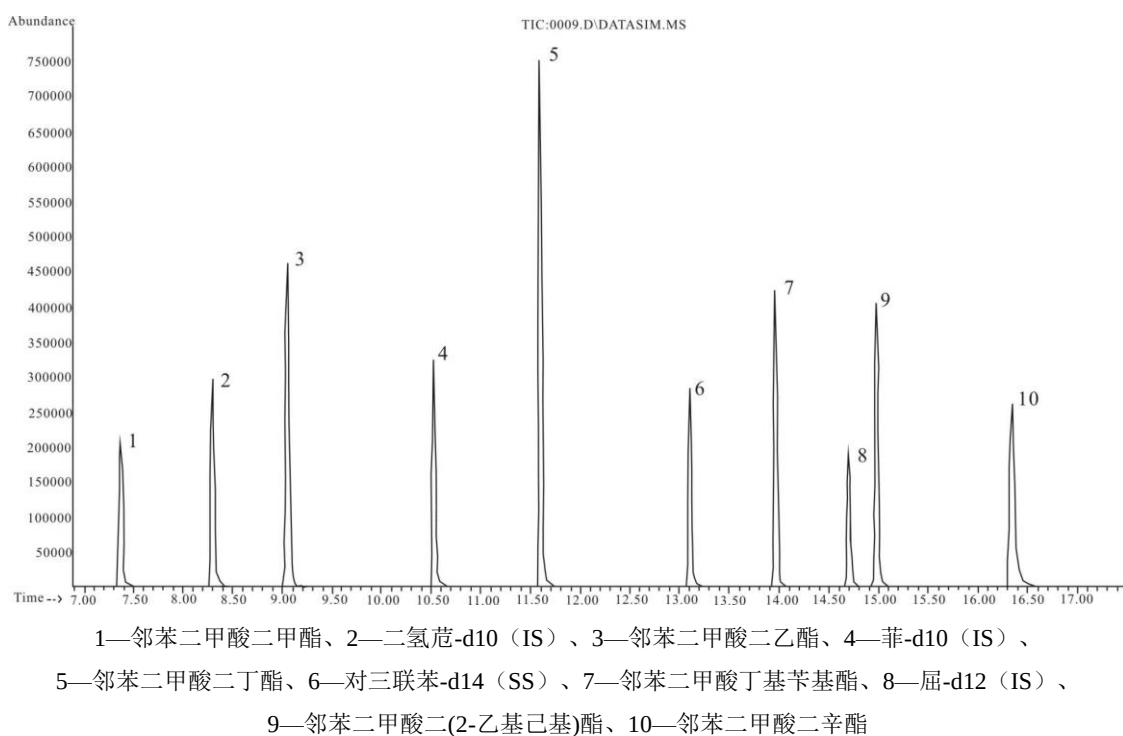


图 1 目标物的总离子流色谱图

3.3 样品提取和净化

3.3.1 净化方法以及洗脱溶剂的选择

超声提取法广泛用于土壤/沉积物中半挥发性有机污染物,如 OCPs、PAHs 的提取,因此本方法不对超声提取的条件进行进一步优化,重点研究 PAEs 的净化和实验室空白的控制。

对于净化方法和洗脱溶剂的选择,进行了两批次的实验,其中第一批为改进 EPA 净化方法进行的中性氧化铝层析柱净化实验,第二批为利用分析化学文献的硅胶和中性氧化铝层析柱复合净化实验。改进 EPA 方法主要是把最终洗脱液进行了改进,由乙醚/正己烷混合液改为丙酮/正己烷混合液(1+4),洗脱量为 140 mL。实验室的复合净化方法主要考察之前发现的 2-氟联苯替代物异常的问题,该方法中要洗脱两次,第一次是 80 mL 二氯甲烷/正己烷(3+7)洗脱,主要洗脱 OCP,第二次为 40mL 丙酮正己烷(1+4)洗脱,主要洗脱 PAEs (表 4)。

表 4 改进的中性氧化铝层析柱净化实验回收率(%)

	DMP	DEP	DBP	p-Terphenyl-d14(SS)	BBP	DEHP	DOP
空白	12.16	2.14	5.39	76.98	6.79	57.91	0.55
样品 1	84.73	83.55	107.21	81.98	117.29	133.48	92.93
样品 2	87.94	86.47	108.67	76.90	120.65	139.64	102.42
样品 3	84.25	84.60	109.53	81.54	125.58	144.29	100.06
样品 4	83.43	84.57	107.73	80.94	123.98	143.37	100.18
样品 5	70.77	73.85	99.01	72.35	114.19	133.12	89.87
样品 6	76.98	82.46	106.84	80.54	128.26	149.13	101.04
平均	83.41	84.06	107.91	79.04	123.60	142.90	99.58

方差	64.43	11.01	5.05	14.00	79.33	161.81	56.60
RSD	4.30	1.77	0.93	4.65	3.22	3.98	3.38

主要问题为三联苯替代物回收率偏高，DEHP 空白值较高，但实际平行样品值相对正常。原因同样在于氮吹浓缩系统的污染，本批次试样的污染引入于样品的浓缩阶段。实验室复合法净化实验洗脱回收率结果如表 5 和表 6 所示。

表 5 硅胶和中性氧化铝层析柱复合净化第一次洗脱回收率（%）

	DMP	DEP	DBP	p-Terphenyl-d14 (SS)	BBP	DEHP	DOP
空白	9.41	0.67	0.39	0.12	1.37	8.02	0.31
样品 1	1.48	0.53	1.40	2.99	0.56	16.39	0.62
样品 2	9.35	2.23	0.54	6.14	1.29	5.48	0.25
样品 3	1.49	2.09	0.74	12.22	0.86	8.96	0.57
样品 4	2.50	2.38	0.66	28.99	1.04	7.03	0.13
样品 5	9.36	4.70	0.78	52.11	1.23	3.28	0.09
样品 6	9.41	2.50	0.62	2.06	0.48	5.77	0.55
平均	5.60	2.41	0.79	17.42	0.91	7.82	0.37

表 6 硅胶和中性氧化铝层析柱复合净化第二次洗脱回收率（%）

	DMP	DEP	DBP	p-Terphenyl-d14 (SS)	BBP	DEHP	DOP
空白	1.28	1.85	7.36	81.30	0.57	177.36	0.00
样品 1	80.87	91.47	107.65	94.43	116.03	112.92	101.59
样品 2	81.99	92.43	110.11	94.10	119.24	113.06	97.06
样品 3	81.29	90.69	111.89	93.02	125.16	126.81	104.88
样品 4	82.11	93.34	109.29	90.21	120.83	116.30	103.40

样品 5	79.29	89.35	107.02	66.45	119.79	112.22	96.91
样品 6	80.55	94.35	114.33	96.11	120.98	112.13	99.70
平均	80.80	91.66	110.20	89.05	120.24	115.43	100.03

第一次洗脱液为二氯甲烷和正己烷混合液，替代物 2-氟联苯主要集中在本次洗脱中；第二次洗脱液为丙酮正己烷混合液，PAEs 和替代物氘代三联苯（p-Terphenyl-d14）主要在本次洗脱中。考虑到项目仅为 PAEs 方法，因此建议还是使用 EPA 改进方法，使替代物和 PAEs 组分同批次出来。实验室复合层析柱净化方案可以作为今后实验室前处理的参考。

另外，本次试验也有 DEHP 空白值过高的问题，但平行样品的值相对可以接受，结合替代物总体回收率在 70%~100%之间，替代物回收正常综合考虑，数据在可接受范围内。

3.3.2 土壤标准物质全流程实验

取 GSS-13 标准土 2 g，加入 100mg/L 的 PAEs 标准物质 100 μ L，最终浓度为 10mg/L，加入 1000mg/L 的替代物 20 μ L，最终浓度为 20 mg/L。净化浓缩后样品稀释 20 倍上机测试，回收率结果见表 7。

表 7 GSS-13 标准土基体加标实验回收率（%）

	DMP	DEP	DBP	p-Terphenyl-d14 (SS)	BBP	DEHP	DOP
空白 1	0.00	0.83	2.41	95.09	3.25	717.70	1.33
空白 2	1.06	1.17	9.78	120.57	3.31	160.45	0.82
空白 3	0.00	0.84	2.08	114.52	15.85	0.65	1.35
空白 4	0.74	0.68	1.66	104.14	5.82	0.34	1.59
样品 1	24.61	50.68	408.77	126.97	60.63	190.72	32.86
样品 2	48.96	59.77	410.59	122.07	47.44	221.28	29.44

样品 3	44.42	48.65	299.20	106.20	38.84	87.80	29.83
样品 4	58.66	45.34	344.96	109.60	42.90	312.06	30.47
样品 5	69.17	48.77	427.40	113.68	68.49	2995.86	40.29
样品 6	35.36	51.18	317.32	101.19	46.45	101.85	18.99
平均	46.86	50.73	368.04	113.29	50.79	651.60	30.32

替代物三联苯-d14 的回收率在 95.1%~127.0%之间, 满足美国 EPA 方法规定的回收率的要求 (70 %~130 %), 证明方法可行; 然而, 比较棘手的是引入污染的控制, 参照数据空白 1~4 可以发现, 比较严重的污染物为 DBP、BBP 和 DEHP, 并且污染呈随机分布, 很难控制在相对稳定的水平上。检查分析的各个环节, 认为氮吹仪是导致污染的关键环节, 采取在氮吹仪氮气终端头包覆铝箔的措施, 将实验室空白控制在可接受的水平。

实验室空白得到控制之后, 再次称取 CRM136 土样标准物质 2 g 进行实际样品测试。加入 1000 mg/L 的替代物 10 μ L, 最终浓度为 10mg/L。净化浓缩后样品稀释 10 倍上机测试, 回收率结果如表 8。

表 8 土样标准物质 CRM136 测试回收率 (%)

	DMP	DEP	DBP	p-Terphenyl-d14 (SS)	BBP	DEHP	DOP
空白 1	0.02	0.01	0.07	0.25	0.00	0.08	0.00
空白 2	0.05	0.01	0.10	0.38	0.00	0.98	0.00
空白 3	0.00	0.01	0.10	0.14	0.00	7.42	0.00
空白 4	0.03	0.01	0.09	0.62	0.00	0.21	0.00
空白 5	0.03	0.01	0.06	0.44	0.00	0.13	0.00
样品 1	89.87	75.19	69.48	39.97	117.29	49.42	44.77
样品 2	97.59	85.52	69.00	50.35	128.79	46.31	41.17
样品 3	91.58	76.83	82.30	9.24	123.79	55.30	46.21

样品 4	84.55	73.78	68.77	38.50	114.48	67.34	47.92
样品 5	96.70	89.04	109.89	74.41	133.37	75.65	87.73
样品 6	81.71	73.00	78.23	38.48	119.89	53.34	62.40
平均	90.33	78.89	79.61	41.83	122.94	57.89	55.03

相比之前的实验，DEHP 的污染得到一定控制，但仍有待提高，目前的措施是包覆铝箔，但空白 2、空白 3 的数据仍异常；三联苯-d14 的数据异常，可能原因是氧化铝放置时间过长，导致三联苯-d14 不能淋洗出来。

DMP、DEP、DBP 和 BBP 的回收率在 69.0 %~133.5 %之间，满足美国 EPA 方法的回收率要求(70%~130%)。而 DEHP 回收率在 46.3 %~75.6 %之间，DOP 回收率在 41.2 %~87.8 %之间，均偏低，原因是这两种物质容易吸附于玻璃表面，可以通过在转移时增加清洗次数提高回收率。

3.3.3 溶剂空白的控制

由于实验室空气及器具可能存在 PAEs 污染，以及不同生产厂商所生产的溶剂也可能存在不同程度的 PAEs 残留，所以在进行实验之前需要先对实验所用到的溶剂进行 PAEs 残留排查。

所有样品经过下列方式浓缩至 1mL，再加入 PAEs 的内标溶液 10 μ L，表 9 列出了相关数据。

A1——每个样品为 100 mL 的 Baker 的正己烷在氮吹仪示数为 1 的压力下浓缩至 1mL；

A2——每个样品为 100 mL 的 Baker 的正己烷在氮吹仪示数为 1 的压力下浓缩至 1mL；

B1——每个样品为 100 mL 的 Baker 的正己烷旋蒸浓缩至 1mL；

B2——每个样品为 100 mL 的 Baker 的正己烷经旋蒸的收集液再氮吹浓缩至 1 mL;

C——每个样品为 100 mL 的 Dikma 的正己烷在氮吹仪示数为 1 的压力下浓缩至 1 mL;

D——每个样品为 100 mL 旋蒸两次的 Baker 的正己烷经氮吹浓缩至 1 mL;

上述氮吹浓缩采用 12 位氮吹仪，上机先后顺序为；第一组 A1，共 5 个样品；第二组 A2、C，共 10 个样品；第三组 D，共 3 个样品。

表 9 溶剂空白检查数据 (μg/L)

样品	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
A1-1	240.06	20.30	395.72	16.97	31338.40	44.30
A1-2	94.12	16.30	100.98	11.96	537.68	3.99
A1-3	140.28	15.02	89.85	13.63	4765.44	8.09
A1-4	119.30	14.21	89.02	23.25	4048.41	23.58
A1-5	191.29	13.12	105.55	15.82	17729.30	8.50
A2-1	52.52	9.08	44.22	6.66	133.87	8.63
A2-2	45.17	12.26	60.15	18.54	167.57	3.94
A2-3	46.39	22.18	67.17	12.89	133.87	3.40
A2-4	26.24	23.18	44.57	15.36	186.14	2.47
A2-5	26.97	16.36	47.67	13.60	169.73	4.63
B1-1	2.33	2.34	29.74	12.47	85.18	6.60
B1-2	1.61	3.60	26.11	24.69	68.90	3.20
B1-3	3.07	1.56	2.78	17.91	80.81	4.36
B1-4	3.64	1.79	11.67	17.96	79.11	2.52
B1-5	2.95	3.03	12.23	7.72	83.40	5.29
B2-1	2.22	2.11	2.25	19.18	17.04	8.17

样品	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
B2-2	ND	1.24	5.83	12.32	16.63	7.97
B2-3	2.11	1.28	4.48	16.89	17.08	11.54
B2-4	2.49	1.08	1.94	15.37	14.82	10.51
B2-5	ND	5.24	7.34	9.70	33.14	22.70
C-1	3.89	4.72	3.31	17.09	18.99	8.61
C-2	1.85	1.88	2.43	11.11	13.93	6.74
C-3	14.92	8.09	70.51	15.35	38.78	2.58
C-4	126.51	4.58	102.53	10.17	115.10	8.53
C-5	102.54	10.18	59.08	13.29	79.00	4.47
D-1	20.91	14.87	94.69	14.70	298.41	8.62
D-2	25.03	2.69	48.16	16.78	250.93	7.09
D-3	ND	2.64	57.01	41.30	324.05	22.07

注：实验中所使用的溶剂均是农残级；ND——未检出。

对于 DEHP，比较 A1 和 A2 可以发现 A1 存在非常严重的 DEHP 的污染，原因可能是氮吹浓缩系统的污染随着氮气与溶剂表面的接触而进入样品中；再比较 A2 和 C，由于两组试样同时进行的实验，但 DEHP 的浓度存在差别，A2 浓度约为 160 $\mu\text{g/L}$ ，而 C 浓度约为 50 $\mu\text{g/L}$ ，同时 C 中 DMP、DEP 和 DBP 的浓度也明显低于 A2，说明 C 所使用的 Dikma 的农残级的正己烷性能优于 J. T. Baker 的同等级别产品，所以在以后的实验中选择使用 Dikma 的农残级正己烷。

比较 A2、B1 和 B2 的数据可以发现，除了 DOP 以外，其他 5 种 PAEs 的指标均为 B2 优于 B1 优于 A2，可能的原因有两个：第一，氮吹浓缩系统可能存在微量其他 PAEs 的污染；第二，在旋蒸浓缩过程中，处于不饱和蒸汽压下的低浓度半挥发性 PAEs 产生了损失，再结合 D 的数据，发现相对于前面 3 组数据，DBP、BBP 和 DEHP 的浓度均有所升高，原因是在整个体系中正己烷相当

于溶剂，旋蒸过程中正己烷有损失，相对而言，6 种 PAEs 的浓度就有所升高，从而可以明确，溶剂的重蒸馏无助于提高溶剂的纯度。

从以上空白实验的控制结果来看，PAEs 极易被污染，且污染的水平呈随机分布，因此建议样品测试至少需要双份实验室全程序空白实验。

3.3.4 优化的样品制备流程

4.1 样品提取

(1) 准确称取 5 g (准确至 0.01 g) 土壤/沉积物样品，置于 60 mL 棕色样品瓶中，加入 2 g 无水硫酸钠，30 mL 丙酮/二氯甲烷 (1+1) 或丙酮/正己烷 (1+1) 混合溶剂。用 10 μ L 的微量注射器准确加入 10 μ L 替代物标准使用液。拧紧瓶盖，摇动样品瓶使土壤/沉积物样品分散到溶剂中。

注意：如果样品浓度偏高，可以提高替代物的添加浓度，并在样品净化后对样品进行稀释。

(2) 将样品瓶置于超声波清洗仪的浴槽中，于 35 $^{\circ}$ 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。

(3) 再向样品瓶中加入 30 mL 丙酮/二氯甲烷 (1+1) 或丙酮/正己烷 (1+1) 混合溶剂，重复提取两次，合并提取液。

(4) 调节氮吹仪温度 35 $^{\circ}$ C，将定量浓缩管置于氮吹仪中氮吹浓缩。在样品浓缩到 2 mL-3 mL 时，用 1 mL 正己烷淋洗浓缩管壁；继续浓缩至 1 mL，取出浓缩管，冷却至室温待净化。

注意：连接活性炭柱至样品浓缩管间的管路不宜使用塑料管，以免带来污染。

4.2 样品净化

(1) 二氯甲烷湿法装柱

用二氯甲烷浸泡氧化铝于 250 mL 试剂瓶中，搅拌至完全润湿。预先在层析柱上标记填充 10 g 氧化铝和 3 g 无水硫酸钠的位置。

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

先装填氧化铝，不断轻敲层析柱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。

注意：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后再调节液面；二氯甲烷可循环使用。

(2) 柱活化

用 40 mL 正己烷淋洗活化层析柱，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。

注意：淋洗过程应检查有无气泡，若有气泡应重新填充层析柱。

(3) 上样

用巴氏玻璃吸管将 1 mL 浓缩提取液转移至层析柱中，另用 1 mL 正己烷分 2-3 次清洗浓缩管使样品全部转移。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。

(4) 洗脱 1

用 38 mL 正己烷淋洗层析柱。弃去洗脱液。

(5) 洗脱 2

用 200 mL 丙酮/正己烷 (1+4) 混合溶液淋洗层析柱，收集洗脱液于 250 mL 氮吹浓缩管中。

(6) 浓缩定容

将洗脱液浓缩 1 mL，取出浓缩管冷却至室温，定容至 1.00 mL，用巴氏玻璃吸管将之全部转移至 2 mL 棕色样品瓶，准确加入 10 μ L 内标 (IS) 标准使用液，摇匀，该样品称为试样。

4.3 空白实验

按照提取和净化步骤，不加入土壤/沉积物样品，随同样品进行双份全程空白实验。

3.4 方法性能指标

3.4.1 标准曲线范围

取 6 个 2 mL 的样品瓶，按表 10 配制工作标准溶液。采用内标法定量，混合标样中的 6 种目标化合物 100 μ g/L ~ 3000 μ g/L 浓度范围内有较好的线性关系，曲线拟合度 $R^2 \geq 0.9996$ (图 2)。

表 10 标准曲线配制表

组分	浓度/ μ g/L					
	100	200	500	1000	2000	3000
中间液体积 (10 μ g/mL) μ L	10	20	50	—	—	—

PAEs标准溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$) μL	-	-	-	10	20	30
IS+SS (100 $\mu\text{g/mL}$) μL	10	10	10	10	10	10
正己烷 μL	980	970	940	980	970	960

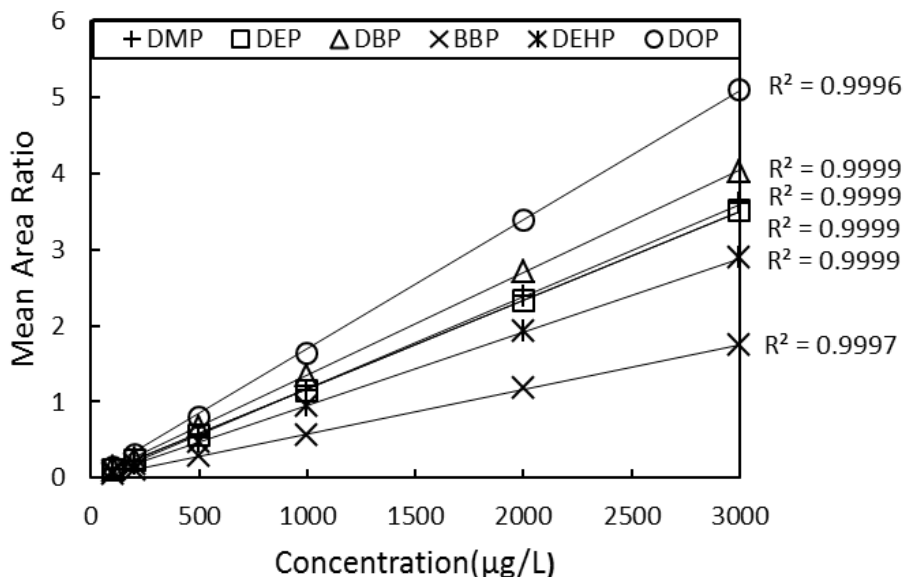


图2 PAEs的工作曲线

3.4.2 方法检出限和定量限

以石英砂代替土壤/沉积物基质进行实验,分析7个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品,要求将这7个样品不连续地分布在72 h内测定,而非连续测定7次。按下式计算方法检出限:

$$\text{MDL} = t(f, 1 - \alpha) \times S$$

式中, $t(f, 1 - \alpha)$ 为置信度为 $1 - \alpha$ 、自由度为 $f = n - 1$ 时的单尾 t 分布值, $t(6, 0.99) = 3.143$; S 为重复测量的标准偏差。

要求加标样品测定的平均值与 MDL 比值在 3-5 之间的化合物数目要大于 50%, 并且小于 1 和大于 20 的化合物数目要小于 10%。对于, 初次加标样品

测定平均值与 MDL 比值不在 3-5 之间的化合物，要增加或减少浓度，重新进行分析，直至比值在 3-5 之间。选择比值在 3-5 之间的 MDL 作为该化合物的 MDL（取样量为 10.00g 计算），方法的检出限和定量限如表 11 所示。定量限（EQL）的估计参照 EPA 8061A 的方法进行，由于土壤/沉积物基质的复杂性，EPA 建议定量限为方法检出限的 670 倍，定量限范围为 600 $\mu\text{g/kg}$ -1070 $\mu\text{g/kg}$ 。本标准采样方法检出限的 4 倍作为定量限，同时要求对基体更为复杂的样品，应根据具体情况确定方法定量限。

表 11 方法最小检出限和定量限

邻苯二甲酸酯 (PAEs)	MDLs ($\mu\text{g/kg}$)	EQL ($\mu\text{g/kg}$)
DMP	1.4	5.6
DEP	0.7	2.8
DBP	1.3	5.2
BBP	0.9	3.6
DEHP	1.6	6.4
DOP	1.0	4.0

3.4.3 方法精密度和回收率

以石英砂代替土壤/沉积物基质进行实验，连续分析三组 7 个空白加标样品，添加量分别为 2 μg 和 20 μg ，方法的精密度和回收率如表 12 所示，所有 6 种 PAEs 的 RSD 均在 10%以内，回收率在 77.7 %-116.7 %。

表 12 方法的精密度、回收率

邻苯二甲酸酯 (PAEs)	RSD/%		回收率范围/%-%	
	2 μg	20 μg	2 μg	20 μg
DMP	3.36	2.70	77.7-84.8	99.2-106.7

DEP	5.69	2.92	93.2-109.5	100.6-109.4
DBP	6.66	4.54	80.7-99.4	102.4-116.7
BBP	2.30	3.07	84.9-92.5	105.0-110.5
DEHP	3.48	6.06	81.6-90.6	91.4-108.0
DOP	3.87	8.65	84.2-94.8	86.5-112.7

3.5 精密度实验

邀请 6 家测试单位按照 4.3.4 节和 4.2 节的实验方法，进行准确度和精密度实验。实验室代码分别是 Lab1、Lab2、Lab3、Lab4、Lab5 和 Lab6。

为了消除实际土壤/沉积物基质的影响，采用 10.00 g 石英砂代替土壤/沉积物样品，按照 4.3.4 节制备基质加标样品。对应样品基质加标浓度分别为基质加标 1: 10 $\mu\text{g/kg}$ 、基质加标 2: 20 $\mu\text{g/kg}$ 、基质加标 3: 50 $\mu\text{g/kg}$ 、基质加标 4: 100 $\mu\text{g/kg}$ 、基质加标 5: 200 $\mu\text{g/kg}$ 、和基质加标 6: 300 $\mu\text{g/kg}$ 。

对各水平的实验结果，分别首先采用柯克伦检验，实验室间发现歧离值，无离群值，不再采用格拉布斯检验对实验室内数据进行离群值剔除。统计 6 个组分各水平的总平均值、实验室间相对标准偏差 (%)、重复性 S_r 、再现性 S_R ，如表 13-表 18 所示；建立重复性 S_r 、再现性 S_R 和 m 的依赖关系，线性回归相关性显著，可用 $S=a+bm$ 来描述（图 3-图 8）。

表 13 DMP 的测量值和重复性 S_r 及再现性 S_R 估计

实验室	基质加标 1 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 2 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 3 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 4 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 5 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 6 ($\mu\text{g/kg}$)
Lab 1	7.879	12.285	28.168	66.562	106.449	204.086
	8.510	14.987	33.801	70.556	131.997	242.863
	9.455	11.425	25.351	86.531	121.352	189.800
	7.407	12.285	29.576	76.546	108.578	208.168
Lab 2	7.397	12.621	29.591	66.875	107.045	206.976
	6.731	15.145	26.928	72.225	98.482	242.162
	9.616	13.252	24.560	74.231	116.679	192.488
	8.136	15.776	29.295	70.219	87.777	217.325
Lab 3	7.574	11.943	30.353	68.358	111.630	207.056
	6.968	13.376	25.193	73.826	103.815	184.279
	7.801	9.554	32.781	85.447	93.769	217.408
	8.937	10.868	26.103	86.814	133.955	188.421
Lab 4	4.062	10.947	20.620	57.692	113.544	155.713
	4.793	10.290	17.321	70.962	111.273	168.170
	4.712	12.260	22.475	58.269	145.336	130.799
	3.615	11.604	17.527	63.462	113.544	124.570
Lab 5	7.664	15.510	40.618	69.946	149.398	213.732
	9.044	15.510	47.524	87.432	167.326	222.281
	6.362	20.164	34.526	56.656	152.386	245.791
	5.902	15.510	41.837	60.853	143.423	226.555
Lab 6	9.024	18.268	52.815	95.454	194.608	294.068
	10.107	19.912	49.646	80.181	243.259	294.068
	12.183	22.287	59.152	119.318	229.637	302.890
	11.281	16.624	66.018	90.681	192.661	347.001
柯克伦 统计值 C	0.277	0.303	0.445	0.413	0.402	0.263

实验室	基质加标 1 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 2 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 3 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 4 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 5 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 6 ($\mu\text{g/kg}$)
总平均值 ($\mu\text{g/kg}$)	7.715	14.267	33.824	75.379	136.580	217.778
实验室间 相对标准 偏差 (%)	26.54	22.20	39.20	15.48	30.86	24.49
重复性 S_r ($\mu\text{g/kg}$)	1.096	1.791	4.432	10.521	16.317	20.159
再现性 S_R ($\mu\text{g/kg}$)	2.256	3.526	13.803	14.804	44.452	56.112

表 14 DEP 的测量值和重复性 S_r 及再现性 S_R 估计

实验室	基质加标 1 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 2 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 3 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 4 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 5 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 6 ($\mu\text{g/kg}$)
Lab 1	7.687	12.826	31.264	72.683	122.520	226.938
	9.685	16.418	28.138	71.956	142.123	229.208
	6.226	10.261	33.453	79.951	124.970	190.628
	9.531	15.007	26.262	79.224	143.348	188.359
Lab 2	7.696	12.854	33.057	72.848	123.408	231.466
	7.004	14.526	26.446	72.120	132.047	215.263
	10.236	13.883	32.066	77.219	133.281	261.556
	10.082	13.754	27.768	61.921	140.686	194.431
Lab 3	7.052	13.063	33.950	78.386	127.806	235.046
	6.629	13.978	42.777	75.250	145.699	267.952
	6.065	10.973	35.647	76.034	127.806	267.952
	8.039	12.149	32.931	94.846	159.757	206.840
Lab 4	4.522	9.928	24.306	65.422	118.854	173.817
	5.245	11.814	23.334	83.741	124.797	172.079
	5.155	9.828	30.869	71.965	112.912	156.436
	4.883	11.814	25.521	72.619	127.174	177.294
Lab 5	7.500	16.776	43.407	95.323	184.228	280.236

实验室	基质加标 1 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 2 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 3 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 4 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 5 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 6 ($\mu\text{g/kg}$)
	7.875	19.628	49.918	107.715	204.493	333.481
	8.250	20.634	47.314	103.902	222.916	330.678
	9.975	20.634	55.995	97.229	226.600	280.236
Lab 6	8.689	15.431	47.853	84.425	168.273	269.546
	6.777	13.580	38.761	73.450	153.128	215.637
	10.166	16.512	53.595	88.646	143.032	266.851
	11.729	18.981	38.761	81.048	218.755	221.028
柯克伦 统计值 C	0.376	0.380	0.401	0.308	0.576*	0.225
总平均值 ($\mu\text{g/kg}$)	7.779	14.386	35.975	80.747	151.192	233.040
实验室间相 对标准偏差 (%)	20.50	20.91	25.67	13.39	21.94	19.39
重复性 S_r ($\mu\text{g/kg}$)	1.407	1.780	4.705	6.801	18.078	25.776
再现性 S_R ($\mu\text{g/kg}$)	2.007	3.381	10.092	12.310	36.684	50.400

注：基质加标 5 的 DEP 存在歧离值，来源于 Lab 6 的测量，数据仍保留。

表 15 DBP 的测量值和重复性 S_r 及再现性 S_R 估计

实验室	基质加标 1 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 2 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 3 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 4 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 5 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 6 ($\mu\text{g/kg}$)
Lab 1	8.292	20.006	41.109	86.733	180.422	289.910
	9.784	25.408	51.386	106.682	182.226	339.195
	8.375	21.807	51.797	99.743	214.702	246.424
	11.111	19.606	49.331	92.804	198.464	310.204
Lab 2	8.527	19.898	43.048	88.384	178.283	297.380
	8.783	23.480	46.061	113.132	192.545	288.459
	10.318	23.082	37.882	102.525	222.853	315.223
	7.760	17.511	49.505	84.849	229.985	264.668

实验室	基质加标 1 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 2 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 3 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 4 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 5 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 6 ($\mu\text{g/kg}$)
Lab 3	7.023	17.872	40.651	90.102	183.188	300.495
	8.357	16.799	38.212	108.122	183.188	252.416
	7.585	22.340	32.521	103.617	192.348	327.540
	8.357	21.625	43.090	102.716	234.481	312.515
Lab 4	4.692	11.837	37.517	87.421	180.993	253.767
	4.739	13.140	34.140	76.056	148.415	243.617
	5.161	12.548	48.397	109.276	204.523	248.692
	4.223	12.666	41.644	83.050	161.084	208.089
Lab 5	10.046	17.242	47.361	78.122	177.715	250.618
	7.836	18.621	56.360	71.091	183.046	240.593
	11.352	20.173	42.625	97.652	188.378	203.001
	12.055	18.104	38.362	78.122	216.812	200.494
Lab 6	7.852	17.591	52.493	90.403	202.037	293.713
	9.344	14.248	46.719	89.499	204.057	276.091
	7.695	19.350	42.519	117.523	208.098	328.959
	5.968	22.164	55.643	99.443	262.648	276.091
柯克伦 统计值 C	0.389	0.312	0.296	0.254	0.263	0.322
总平均值 ($\mu\text{g/kg}$)	8.135	18.630	44.516	94.044	197.104	273.673
实验室间相 对标准偏差 (%)	23.91	17.51	9.68	8.00	7.71	12.20
重复性 S_r ($\mu\text{g/kg}$)	1.215	2.423	5.791	11.620	23.130	28.071
再现性 S_R ($\mu\text{g/kg}$)	2.211	3.878	6.612	12.564	25.142	41.298

表 16 BBP 的测量值和重复性 S_r 及再现性 S_R 估计

实验室	基质加标 1 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 2 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 3 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 4 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 5 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 6 ($\mu\text{g/kg}$)
Lab 1	9.328	18.443	44.400	90.746	203.956	306.462
	9.328	18.812	51.503	90.746	163.164	245.169
	8.116	22.500	48.396	116.155	175.402	318.720
	9.515	23.238	50.171	109.803	226.391	361.625
Lab 2	9.347	18.376	44.480	93.584	202.046	321.023
	11.123	22.970	46.259	89.841	228.312	301.761
	8.879	19.662	43.145	119.788	250.538	337.074
	10.468	21.133	53.821	84.226	167.699	375.596
Lab 3	6.959	15.771	40.283	88.446	201.873	334.378
	7.934	13.090	39.477	84.024	161.498	381.191
	7.655	13.563	35.046	94.637	248.304	367.816
	8.142	19.557	50.354	89.330	167.554	397.910
Lab 4	11.705	19.337	44.477	90.947	205.591	265.834
	15.685	18.177	51.593	96.404	230.262	233.934
	12.992	25.138	40.029	110.955	215.871	271.151
	15.333	16.050	42.698	74.577	217.927	311.026
Lab 5	8.859	18.363	45.099	96.390	184.326	283.381
	7.264	23.137	57.727	123.379	200.915	260.711
	10.897	15.425	57.276	107.957	213.818	325.888
	10.276	14.690	52.766	120.488	160.364	294.716
Lab 6	8.110	15.005	50.413	93.556	199.963	318.455
	7.867	14.705	62.512	115.074	251.954	312.086
	6.164	15.305	43.859	102.912	187.966	356.669
	10.381	18.306	59.487	94.492	209.962	296.163
柯克伦 统计值 C	0.331	0.295	0.354	0.271	0.313	0.361
总平均值	9.680	18.365	48.136	99.102	203.152	315.781

实验室	基质加标 1 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 2 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 3 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 4 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 5 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 6 ($\mu\text{g/kg}$)
($\mu\text{g/kg}$)						
实验室间相对标准偏差 (%)	23.12	12.65	10.24	8.08	5.98	11.01
重复性 S_r ($\mu\text{g/kg}$)	1.352	2.924	5.854	12.370	29.094	32.701
再现性 S_R ($\mu\text{g/kg}$)	2.526	3.436	7.069	13.375	30.178	44.845

表 17 DEHP 的测量值和重复性 S_r 及再现性 S_R 估计

实验室	基质加标 1 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 2 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 3 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 4 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 5 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 6 ($\mu\text{g/kg}$)
Lab 1	12.514	24.893	43.331	90.904	199.350	356.785
	15.393	29.374	51.131	112.721	177.421	324.674
	12.765	22.901	35.965	117.266	175.428	367.488
	13.766	21.906	54.598	81.814	229.252	338.945
Lab 2	12.233	23.067	41.350	86.811	189.041	374.724
	12.722	19.376	50.447	97.228	217.398	340.999
	15.658	21.221	52.928	71.185	155.014	408.449
	10.765	24.220	49.207	82.470	209.836	333.504
Lab 3	12.631	13.056	46.075	95.769	211.093	408.030
	14.778	14.754	51.604	118.754	249.090	440.673
	10.863	15.798	58.055	115.880	177.318	346.826
	13.642	14.362	46.536	94.811	232.203	440.673
Lab 4	8.118	12.177	43.266	67.950	160.237	233.185
	8.199	11.933	46.727	70.668	165.044	214.530
	6.738	12.055	55.813	78.822	203.501	237.849
	6.089	10.472	49.323	77.463	189.080	277.490
Lab 5	8.200	23.092	36.216	76.240	176.066	239.975
	10.496	18.705	36.216	93.013	165.502	211.178

实验室	基质加标 1 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 2 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 3 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 4 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 5 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 6 ($\mu\text{g/kg}$)
	10.168	18.935	32.594	89.201	198.955	208.778
	9.266	27.479	45.270	65.566	146.135	218.377
Lab 6	9.816	19.529	47.124	92.217	213.322	304.481
	12.957	19.138	42.412	82.995	247.454	328.839
	7.656	24.020	39.584	79.307	251.720	264.898
	7.656	17.381	57.492	104.205	204.789	344.063
柯克伦 统计值 C	0.367	0.403	0.283	0.331	0.250	0.350
总平均值 ($\mu\text{g/kg}$)	10.962	19.160	46.386	89.303	197.677	315.226
实验室间相 对标准偏差 (%)	23.17	26.25	9.90	13.75	11.15	23.29
重复性 S_r ($\mu\text{g/kg}$)	1.688	2.663	6.386	12.099	25.255	30.539
再现性 S_R ($\mu\text{g/kg}$)	2.931	5.534	7.188	16.142	31.050	78.030

表 18 DOP 的测量值和重复性 S_r 及再现性 S_R 估计

实验室	基质加标 1 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 2 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 3 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 4 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 5 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 6 ($\mu\text{g/kg}$)
Lab 1	10.491	18.797	43.404	89.675	193.854	285.864
	13.743	20.865	44.706	108.506	203.547	328.743
	9.022	16.354	50.783	102.229	186.100	323.026
	13.638	18.985	42.536	73.533	238.441	283.005
Lab 2	10.288	18.209	41.397	85.065	185.010	298.272
	13.066	16.388	47.193	80.812	162.809	322.134
	11.934	18.391	42.639	108.883	170.209	286.341
	12.963	14.567	36.016	101.227	231.262	345.996
Lab 3	8.178	18.774	45.441	95.120	208.020	333.727
	10.468	20.088	37.261	84.657	166.416	276.993
	7.033	23.467	41.806	80.852	208.020	380.449
	9.650	22.716	44.078	92.267	176.817	273.656
Lab 4	9.183	16.610	40.335	74.899	172.172	241.983
	8.173	19.268	40.738	68.158	179.059	261.342

实验室	基质加标 1 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 2 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 3 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 4 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 5 ($\mu\text{g/kg}$)	基质加标 6 ($\mu\text{g/kg}$)
Lab 5	10.468	13.952	44.771	81.640	220.380	220.205
	12.030	21.261	34.284	63.664	158.398	258.922
	7.617	15.875	39.419	75.670	155.562	233.275
	9.445	20.161	31.929	75.670	175.785	263.601
Lab 6	8.379	20.002	48.091	79.454	154.006	244.939
	9.293	14.922	51.245	88.534	157.118	205.282
	8.163	16.829	38.882	87.786	180.990	278.447
	6.286	14.304	50.546	104.466	182.800	317.430
柯克伦 统计值 C	10.612	16.156	44.714	76.374	200.899	258.956
	9.061	14.473	38.104	86.908	211.759	284.016
	0.339	0.330	0.432	0.345	0.317	0.478
	0.339	0.330	0.432	0.345	0.317	0.478
总平均值 ($\mu\text{g/kg}$)	9.966	17.976	42.513	86.085	186.643	283.609
实验室间相 对标准偏差 (%)	15.85	10.87	4.10	9.92	8.00	12.26
重复性 S_r ($\mu\text{g/kg}$)	1.648	2.259	5.423	10.733	22.253	30.063
再现性 S_R ($\mu\text{g/kg}$)	2.129	2.766	5.807	12.623	24.384	43.426

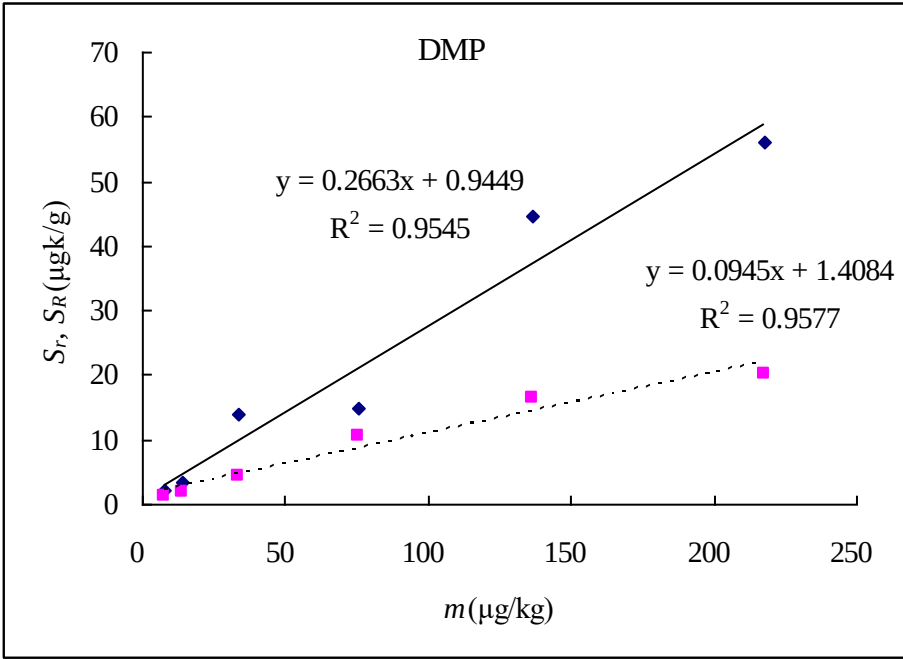


图 3 DMP 的重复性 S_r 、再现性 S_R 和 m 的关系

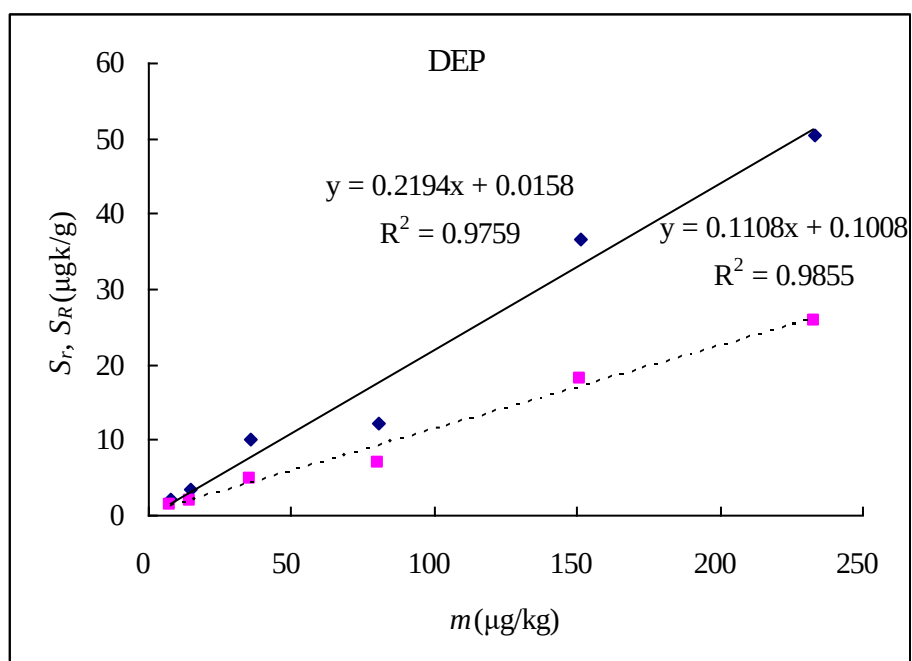


图 4 DEP 的重复性 S_r 、再现性 S_R 和 m 的关系

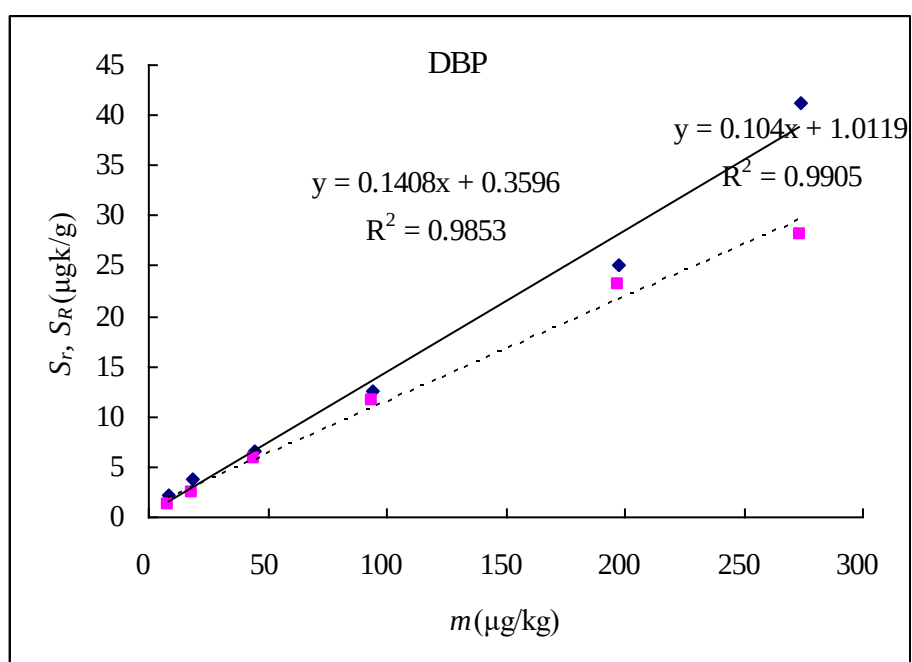


图 5 DBP 的重复性 S_r 、再现性 S_R 和 m 的关系

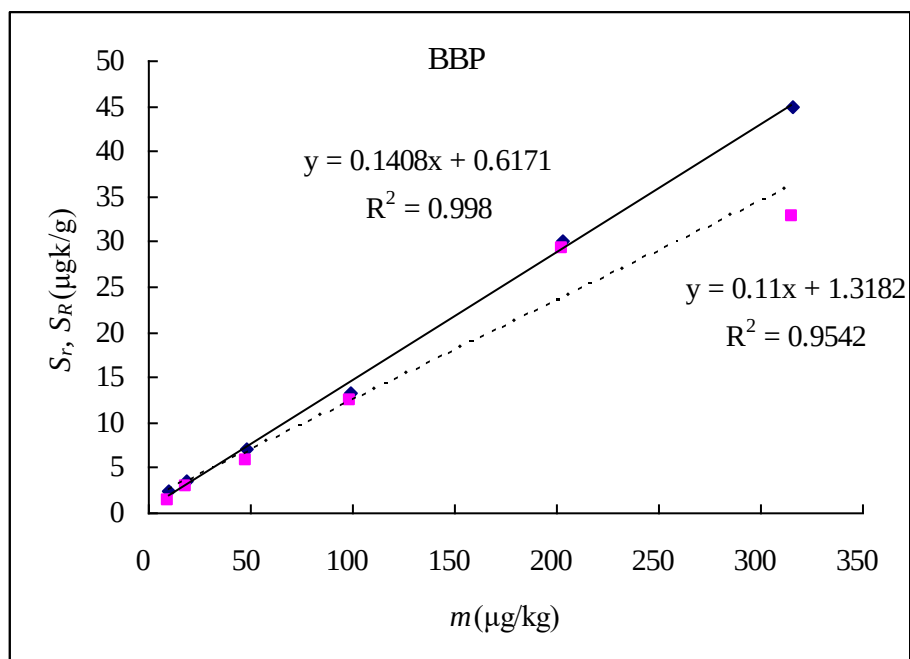


图 6 BBP 的重复性 S_r 、再现性 S_R 和 m 的关系

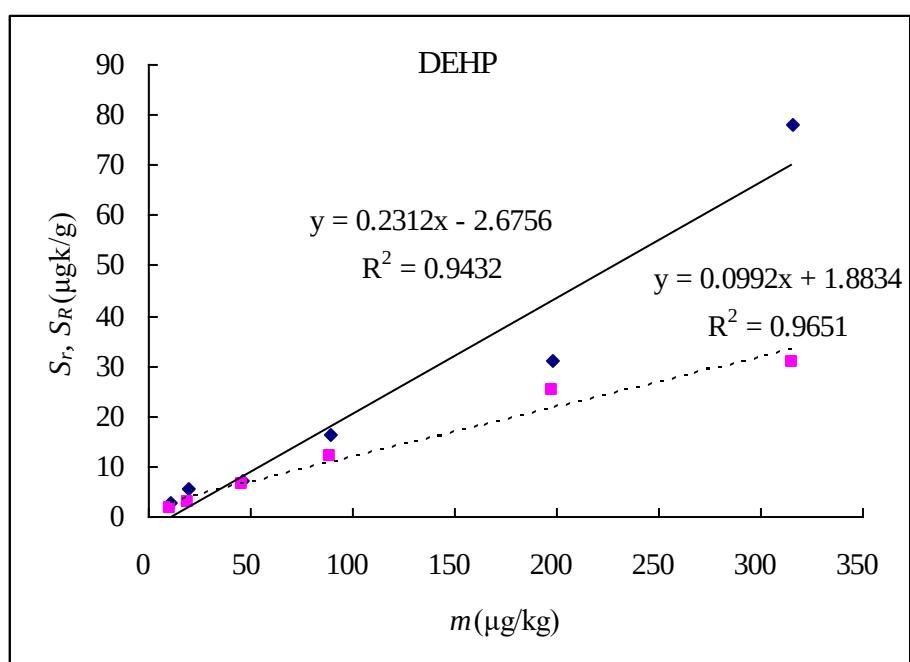


图 7 DEHP 的重复性 S_r 、再现性 S_R 和 m 的关系

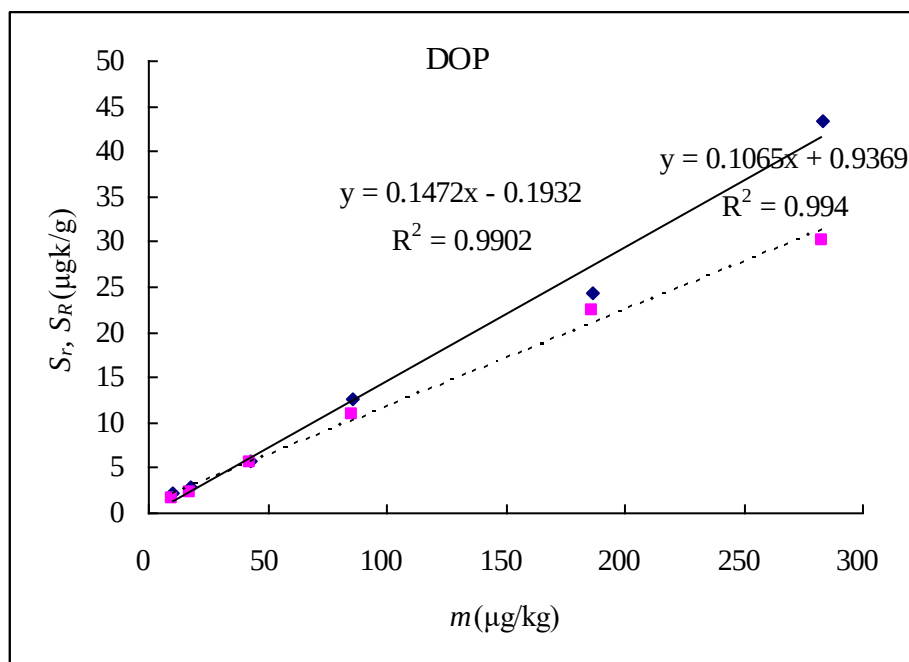


图 8 DOP 的重复性 S_r 、再现性 S_R 和 m 的关系

3.6 正确度实验（实验室间比对）

邀请 6 家测试单位按照 4.3.4 节和 4.2 节的实验方法，进行实验室间比对。单位分别是：Lab1、Lab2、Lab3、Lab4、Lab5 和 Lab6。

标准土壤物质选用 CRM136-100，该标准物质中 6 种 PAEs 浓度见表 19。

表 19 CRM136 土样标准物质中 6 种 PAEs 含量

特性量	认定值 $\mu\text{g/kg}$	S. D.	置信区间 $\mu\text{g/kg}$	预测区间 $\mu\text{g/kg}$
DMP	3130	919	2850–3400	1300–4950
DEP	1470	583	1290–1640	310–2620
DBP	720	261	643–797	203–1240
BBP	7470	2830	6610–8320	1860–13100
DEHP	891	232	821–961	430–1350
DOP	5250	1540	4780–5710	2200–8290

3.6.1 各实验室测试结果分析

(1) Lab1

采用 4.3.4 节和 4.2 节的实验方法对标准土壤样品进行测定，实验结果如表 20 所示，标准土中 PAEs 测定浓度和置信区间如图 9 和图 10 所示，可以看出，6 种 PAEs 的相对标准偏差均较小，样品测定的平行性较好。有机物中达到置信区间的只有 DOP，但均达到可预测变化范围。

表 20 标准土中 PAEs 测定浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
S1	1946.73	1150.76	946.61	8671.18	961.20	4998.17
S2	2197.11	1146.69	889.55	8639.34	971.36	5006.75
S3	2063.84	1155.05	1108.80	8983.81	1081.14	5133.05
S4	2323.43	1367.40	1108.29	8743.20	1024.99	4858.86
平均值	2132.78	1204.97	1013.32	8759.38	1009.67	4999.21
标准偏差	163.15	108.34	112.41	155.80	55.25	112.05

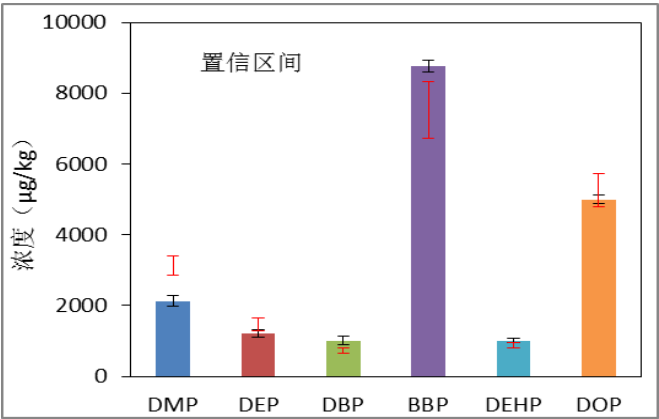


图 9 标准土中 PAEs 测定浓度和置信区间 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

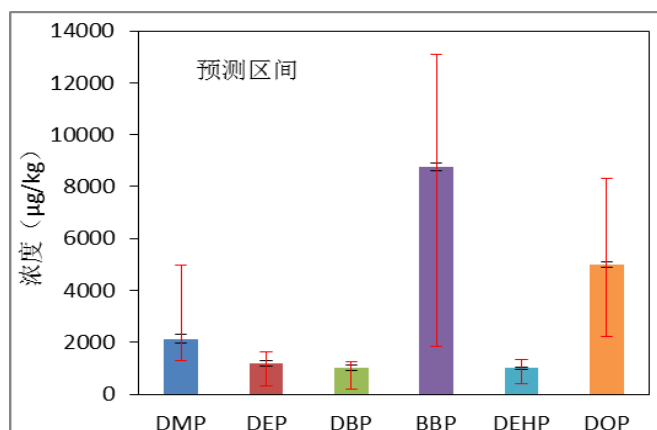


图 10 标准土中 PAEs 测定浓度和预测区间 (µg/kg)

(2) Lab2

采用 4.3.4 节和 4.2 节的实验方法对标准土壤样品进行测定，实验结果如表 21 所示，标准土中 PAEs 测定浓度和置信区间如图 11 和图 12 所示，可以看出，6 种 PAEs 的相对标准偏差均较小，样品测定的平行性较好。有机物中达到置信区间的只有 DOP，但均达到可预测变化范围。

表 21 标准土中 PAEs 测定浓度 (µg/kg)

	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
S1	2014.27	1150.70	908.13	8402.46	945.09	4929.09
S2	2231.31	1200.65	887.14	8812.39	976.74	5004.58
S3	2095.31	1215.47	1095.61	8952.85	1071.90	5076.64
S4	2308.80	1384.61	1125.67	8860.34	1043.35	4947.05
平均值	2162.42	1237.86	1004.14	8757.01	1009.27	4989.34
标准偏差	132.45	101.68	123.88	243.45	58.48	66.51

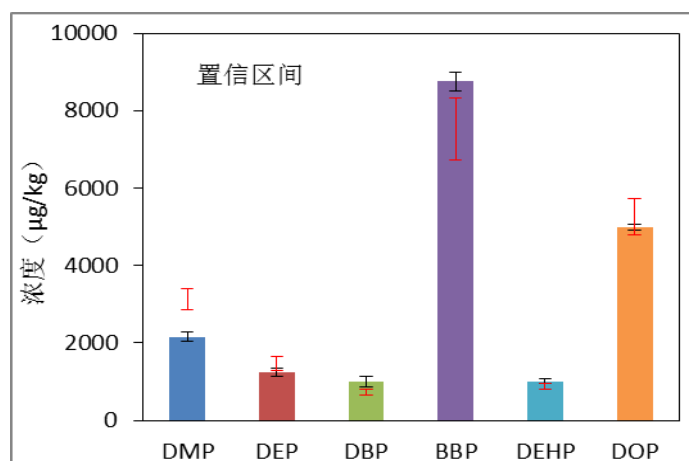


图 11 标准土中 PAEs 测定浓度和置信区间 (µg/kg)

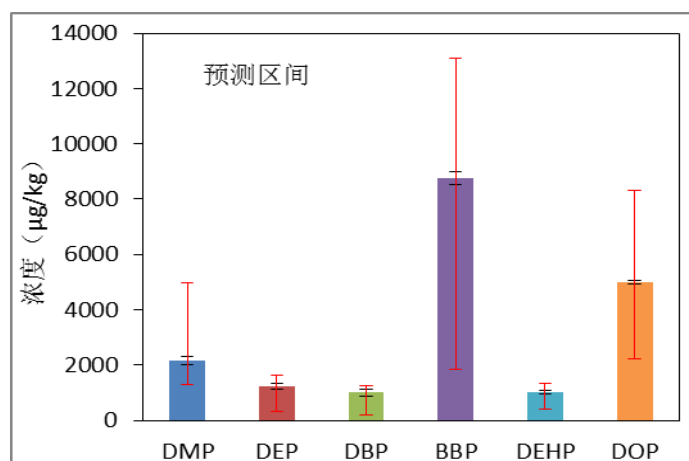


图 12 标准土中 PAEs 测定浓度和预测区间 (µg/kg)

(3) Lab3

采用 4.3.4 节和 4.2 节的实验方法对标准土壤样品进行测定，实验结果如表 22 所示，标准土中 PAEs 测定浓度和置信区间如图 13 和图 14 所示，可以看出，6 种 PAEs 的相对标准偏差均较小，样品测定的平行性较好。有机物中达到置信区间的只有 BBP 和 DOP，但均达到可预测变化范围。

表 22 标准土中 PAEs 测定浓度 (µg/kg)

	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
S1	2009.44	1132.14	748.52	8344.80	941.77	4952.32

S2	2150.28	1076.70	677.70	7976.95	999.36	4815.65
S3	2094.20	1138.00	938.63	8627.95	1064.67	5062.40
S4	2284.76	1283.85	894.88	8326.65	1052.67	4923.40
平均值	2134.67	1157.67	814.93	8319.09	1014.61	4938.44
标准偏差	115.60	88.54	122.39	266.57	56.25	101.43

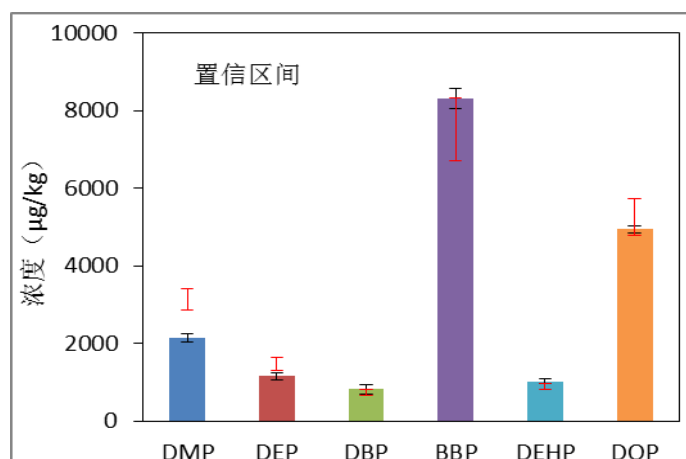


图 13 标准土中 PAEs 测定浓度和置信区间 (µg/kg)

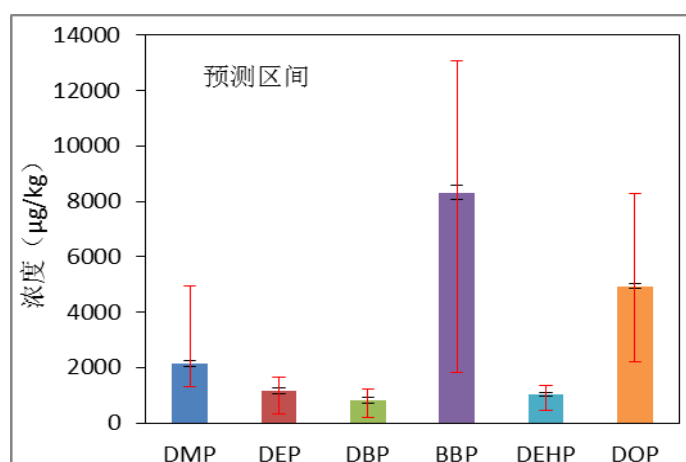


图 14 标准土中 PAEs 测定浓度和预测区间

(4) Lab4

采用 4.3.4 节和 4.2 节的实验方法对标准土壤样品进行测定，对标准土壤进行提取和测定。标准土壤样品测定结果如表 23 所示，标准土中 PAEs 测定浓度和置信区间如图 15 和图 16，可以看出，6 种 PAEs 的相对标准偏差均

较小，样品测定的平行性较好。有机物中达到置信区间的只有 BBP，但均达到可预测变化范围。

表 23 标准土中 PAEs 测定浓度 (μg/kg)

样品	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
S1	1657.80	828.29	811.22	7907.10	1021.20	3799.28
S2	2019.27	1079.82	716.47	7910.75	917.59	3893.67
S3	2228.31	1165.06	817.74	8107.10	1031.20	4145.65
S4	2129.64	1227.80	1619.08	9144.55	1112.26	4143.04
平均值	2008.75	1075.24	991.12	8267.38	1020.56	3995.41
标准偏差	249.06	175.45	421.18	592.20	79.84	176.24

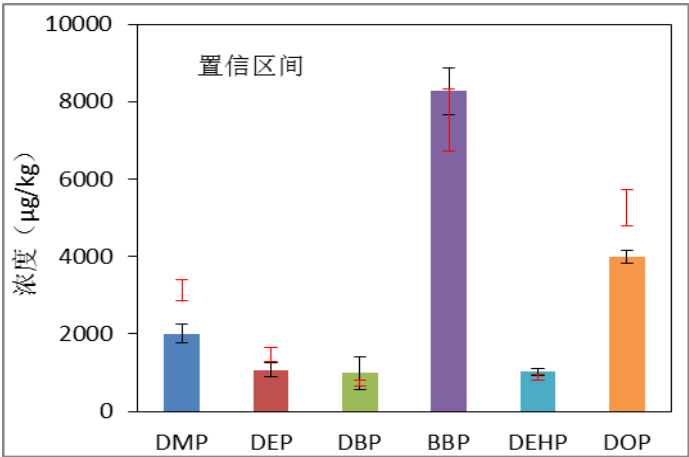


图 15 标准土中 PAEs 测定浓度和置信区间 (μg/kg)

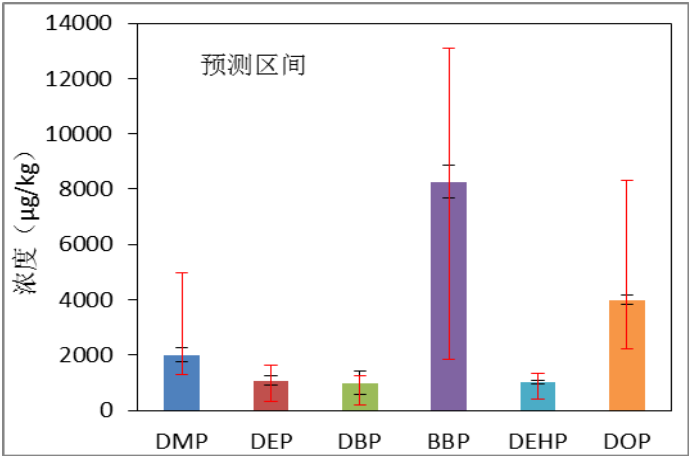


图 16 标准土中 PAEs 测定浓度和预测区间 (μg/kg)

(5) Lab5

采用 4.3.4 节和 4.2 节的实验方法对标准土壤样品进行测定，对标准土壤样品进行测定。实验结果如表 24 所示，标准土中 PAEs 测定浓度和置信区间如图 17 和图 18，可以看出，6 种 PAEs 的相对标准偏差均较小，样品测定的平行性较好。有机物中达到置信区间的只有 DMP、DEP、BBP 和 DEHP，但均达到可预测变化范围。

表 24 标准土中 PAEs 测定浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
S1	3074.65	1388.20	614.20	6839.95	760.25	3990.90
S2	2879.30	1408.40	653.20	6973.90	756.10	4022.95
S3	3009.25	1358.50	650.25	6999.90	797.55	4167.75
S4	3161.20	1561.25	686.05	7052.95	802.65	4179.10
平均值	3031.10	1429.09	650.93	6966.68	779.14	4090.18
标准偏差	118.80	90.46	29.37	90.66	24.35	97.13

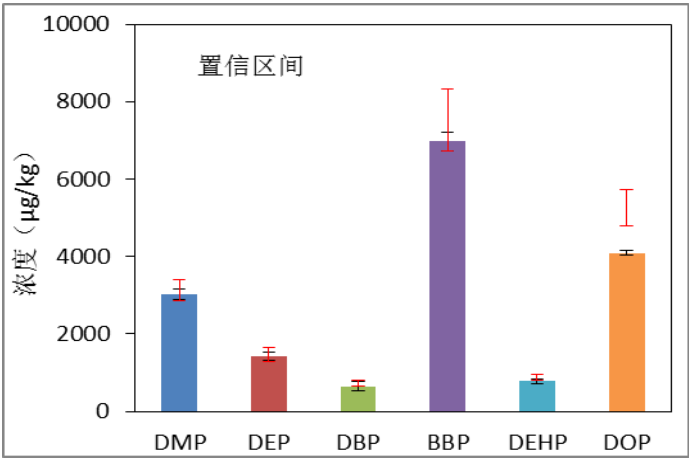


图 17 标准土中 PAEs 测定浓度和置信区间 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

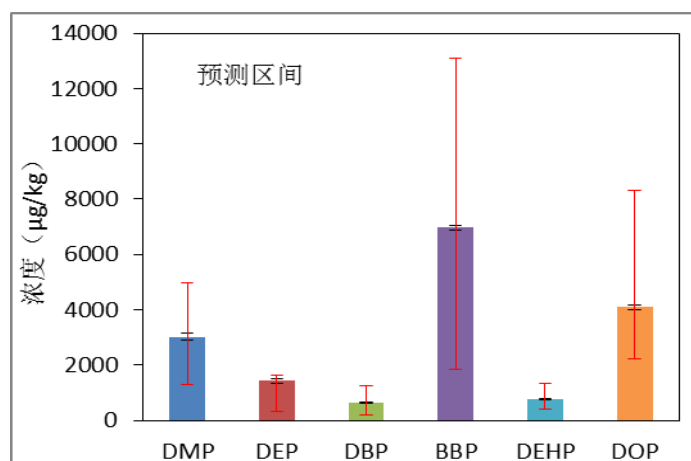


图 18 标准土中 PAEs 测定浓度和预测区间

(6) Lab6

采用 4.3.4 节和 4.2 节的实验方法对标准土壤样品进行测定，对标准土壤样品进行测定。实验结果如表 25 所示，标准土中 PAEs 测定浓度和置信区间如图 19 和图 20，可以看出，6 种 PAEs 的相对标准偏差均较小，样品测定的平行性较好。有机物中达到置信区间的只有 DMP、DEP、BBP 和 DEHP，但均达到可预测变化范围。

表 25 标准土中 PAEs 测定浓度 (μg/kg)

	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
S1	3258.88	1487.78	643.37	8357.76	955.69	4121.61
S2	3316.76	1502.14	666.67	8303.15	900.05	4484.64
S3	3391.22	1304.59	730.49	8460.14	949.32	4473.18
S4	3304.91	1385.48	774.60	8800.07	1004.72	4576.48
平均值	3317.94	1420.00	703.78	8480.28	952.44	4413.97
标准偏差	54.86	92.83	59.87	222.90	42.81	200.32

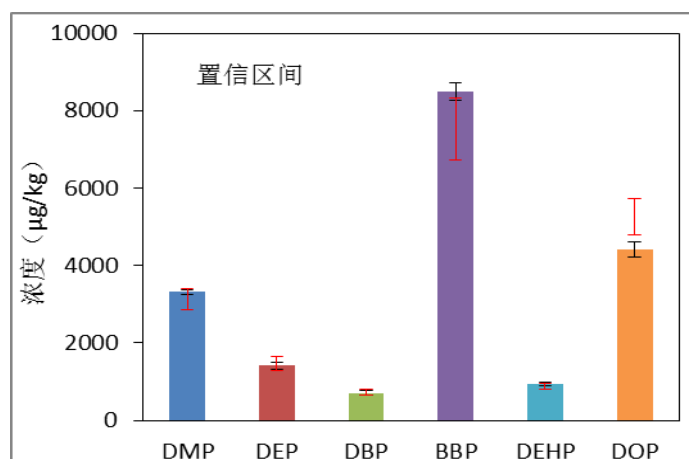


图 19 标准土中 PAEs 测定浓度和置信区间

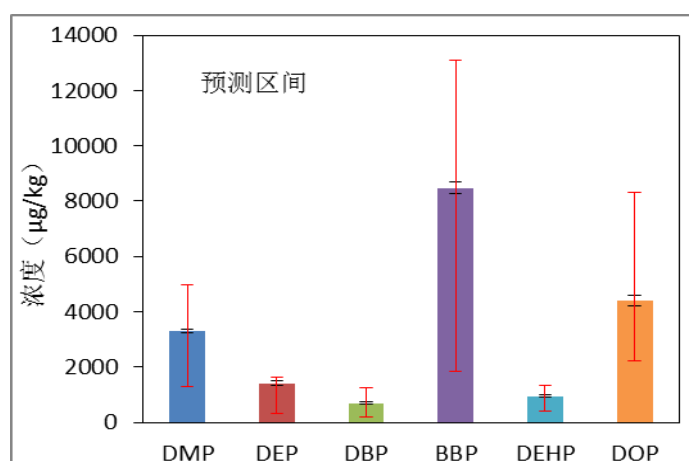


图 20 标准土中 PAEs 测定浓度和预测区间

3.6.2 测量方法偏倚的估计

采用柯克伦 (Cochran) 法检验各实验室间在同一水平下单元方差是否存在异常。计算各水平下的 C 值，结果见表 26。

表 26 柯克伦统计量 C

实验室	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
Lab1	26618.29	11737.62	12635.16	24273.17	3053.05	12556.19
Lab2	17542.48	10339.06	15347.33	59268.61	3420.17	4423.84
Lab3	13363.82	7838.74	14978.91	71057.48	3164.39	10287.39

Lab4	62032.48	30782.47	177396.43	350701.17	6375.15	31062.21
Lab5	14114.43	8183.09	862.71	8219.57	593.11	9433.42
Lab6	3009.66	8617.28	3584.98	49685.86	1832.79	40128.27
C	0.4538	0.3972	0.7891**	0.6227*	0.3457	0.3719

注：a) 检验统计量小于等于 5% 的临界值，则接受检测项目为正确值；

b) 检测统计量大于 5% 的临界值，但小于等于 1% 的临界值，则被检测项目称歧离值，且用单星号 (*) 标出；

c) 检测项目大于 1% 的临界值，则被检测项目称为统计离群值，且用双星号 (**) 标出。

查表可知；测量次数 $n = 4$ ，实验室数 $p = 6$ ，显著水平 $\alpha = 1\%$ ， C 临界值为 0.626； $\alpha = 5\%$ ， C 临界值为 0.532。检查表 26 发现 Lab4 的 BBP 的 C 为歧离值，用单星号 (*) 标出；Lab4 的 DBP 的 C 为统计离群值，用双星号 (**) 标出。

柯克伦检验怀疑 Lab4 的较高的变异是来自某个结果，用格拉布斯来对该单元的数据进行检验。采用格拉布斯 (Grubbs) 法检验同一水平下单元均值是否存在异常，结果见表 27。

表 27 格拉布斯统计量 G_p

实验室		DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
Lab1	s	163.15	108.34	112.41	155.80	55.25	112.05
	$G_{p \max}$	1.1686	1.4993*	0.8495	1.4405	1.2934	1.1944
	$G_{p \min}$	1.1404	0.5380	1.1010	0.7705	0.8773	1.2525
Lab2	s	132.45	101.68	123.88	243.45	58.48	66.51
	$G_{p \max}$	1.1052	1.4432	0.9810	0.8044	1.0709	1.3125
	$G_{p \min}$	1.1186	0.8572	0.9444	1.4564	1.0974	0.9059
Lab3	s	115.60	88.54	122.39	266.57	56.25	101.43
	$G_{p \max}$	1.2983	1.4251	1.0107	1.1587	0.8898	1.2221
	$G_{p \min}$	1.0833	0.9146	1.1213	1.2835	1.2950	1.2106
Lab4	s	249.06	175.45	421.18	592.20	79.84	176.24
	$G_{p \max}$	0.8815	0.8695	1.4909*	1.4812*	1.1484	0.8525

	G_p min	1.4091	1.4075	0.6521	0.6084	1.2897	1.1128
Lab5	s	118.80	90.46	29.37	90.66	24.35	97.13
	G_p max	1.0951	1.4610	1.1959	0.9516	0.9655	0.9156
	G_p min	1.2777	0.7803	1.2503	1.3978	0.9460	1.0221
Lab6	s	54.86	92.83	59.87	222.90	42.81	200.32
	G_p max	1.3357	0.8848	1.1828	1.4347	1.2211	0.8112
	G_p min	1.0766	1.2432	1.0089	0.7947	1.2238	1.4595

注：a) 检验统计量小于等于 5% 的临界值，则接受检测项目为正确值；

b) 检测统计量大于 5% 的临界值，但小于等于 1% 的临界值，则被检测项目称歧离值，且用单星号 (*) 标出；

c) 检测项目大于 1% 的临界值，则被检测项目称为统计离群值，且用双星号 (**) 标出。

查表得测量次数 $n=4$ 时，显著水平 $\alpha=1\%$ ， G_p 临界值为 1.496； $\alpha=5\%$ ， G_p 临界值为 1.481。检查表 27 发现 Lab4 的 DBP 的 $x_{\max}$ 为离群值，用单星号 (**) 标出。删去上述异常数据后，再次采用 Grubbs 检验不存在异常，见表 28。

表 28 格拉布斯修正统计量 G_p

实验室		DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
Lab1	s	163.15	4.18	112.41	155.80	55.25	112.05
	G_p max	1.1686	1.0088	0.8495	1.4405	1.2934	1.1944
	G_p min	1.1404	0.9910	1.1010	0.7705	0.8773	1.2525
Lab2	s	132.45	101.68	123.88	243.45	58.48	66.51
	G_p max	1.1052	1.4432	0.9810	0.8044	1.0709	1.3125
	G_p min	1.1186	0.8572	0.9444	1.4564	1.0974	0.9059
Lab3	s	115.60	88.54	122.39	266.57	56.25	101.43
	G_p max	1.2983	1.4251	1.0107	1.1587	0.8898	1.2221
	G_p min	1.0833	0.9146	1.1213	1.2835	1.2950	1.2106
Lab4	s	249.06	175.45	56.68	114.43	79.84	176.24
	G_p max	0.8815	0.8695	0.6340	1.1546	1.1484	0.8525
	G_p min	1.4091	1.4075	1.1528	0.5932	1.2897	1.1128
Lab5	s	118.80	90.46	29.37	90.66	24.35	97.13
	G_p max	1.0951	1.4610	1.1959	0.9516	0.9655	0.9156
	G_p min	1.2777	0.7803	1.2503	1.3978	0.9460	1.0221
Lab6	s	54.86	92.83	59.87	222.90	42.81	200.32
	G_p max	1.3357	0.8848	1.1828	1.4347	1.2211	0.8112
	G_p min	1.0766	1.2432	1.0089	0.7947	1.2238	1.4595

对格拉布斯检验修正后的数据再采用柯克伦 (Cochran) 检验, 复查各实验室间在同一水平下单元方差, 不存在异常 (表 29)。

表 29 柯克伦修正统计量 C

实验室	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
Lab1	26618.29	11737.62	12635.16	24273.17	3053.05	12556.19
Lab2	17542.48	10339.06	15347.33	59268.61	3420.17	4423.84
Lab3	13363.82	7838.74	14978.91	71057.48	3164.39	10287.39
Lab4	62032.48	30782.47	3212.79	13094.44	6375.15	31062.21
Lab5	14114.43	8183.09	862.71	8219.57	593.11	9433.42
Lab6	3009.66	8617.28	3584.98	49685.86	1832.79	40128.27
SUM	136681.16	77498.27	50621.88	225599.13	18438.65	107891.33
C	0.4538	0.3972	0.0635	0.0580	0.3457	0.3719

通过上述异常值检验, 剔除异常数据后, 整理数据。计算重复性和再现性方差及测量方法偏倚的估计, 结果见表 30。

表 30 重复性与再现性标准差及测量方法偏倚的估计

组分	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
n	4	4	3.28	4	4	4
p	6	6	6	6	6	6
S_r ($\mu\text{g/g}$)	151	114	94	306	55	134
S_R ($\mu\text{g/g}$)	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
$\bar{y}$ ($\mu\text{g/g}$)	2465	1254	830	8258	964	4571
μ ($\mu\text{g/g}$)	3130	1470	720	7470	891	5250
δ ($\mu\text{g/g}$)	-665	-216	110	788	73	-679
$\delta - A * S_R$ ($\mu\text{g/g}$)	-1113	-330	-13	255	-2	-1051
$\delta + A * S_R$ ($\mu\text{g/g}$)	-217	-102	234	1322	149	-307

第四章 采用国际标准和国外先进标准的程度以及与国际、国内同类标准水平的对比情况

【无】

第五章 与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系

本标准与有关的法律法规和强制性标准不矛盾，与相关标准相互协调一致。

第六章 重大分歧意见的处理经过和依据

【无】

第七章 标准作为强制性和推荐性标准的建议

我国标准化法规定：保障人体健康、人身财产安全的标准和法律，行政法规规定强制执行的标准属于强制性标准。

由于本标准不涉及以下几方面的技术要求：

- 1、有关国家安全的技术要求；
- 2、保障人体健康和人身、财产安全的要求；
- 3、产品及产品生产、储运和使用中的安全、卫生、环境保护要求及国家需要控制的工程建设的其他要求；
- 4、工程建设的质量、安全、卫生、环境保护按要求及国家需要控制的工程建设的其他要求；
- 5、污染物排放限值和环境质量要求；
- 6、保护动植物生命安全和健康要求；

- 7、防止欺骗、保护消费者利益的要求；
- 8、国家需要控制的重要产品的技术要求。

因此，建议本标准为推荐性标准。

第八章 贯彻标准的要求和措施建议

本标准发布后，建议由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会制定标准贯彻实施计划。建议标准发布后，3个月内实施。

邻苯二甲酸酯类污染物是一类重要的环境激素，在土壤介质中广泛存在，建议将此标准方法在地质调查项目中进行推广和实施，但实施过程中要特别注意空白的控制和数据质量的评价。

第九章 废止现行有关标准的建议

【无】

第十章 其他应予说明的事项

10.1 关于修改标准名称的说明

原计划标准名称为《土壤中 6 种邻苯二甲酸酯类的测定气相色谱-质谱（GC-MS）法》，现报批标准名称为《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》，更改的原因为：进一步规范标准名称，并与相关标准相一致。此为编辑性修改，不涉及标准范围改动。

10.2 关于专利情况的说明

本标准在编制过程中未识别出涉及专利。