

# 中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1471—2026

## 水质 11种脂肪族二元酸酯类 化合物的测定 气相色谱-质谱法

Water quality—Determination of 11 aliphatic dicarboxylate esters  
—Gas chromatography-mass spectrometry

本电子版为正式标准文件，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2026-05-15发布

2026-08-15实施

生态环境部 发布

## 目 次

前言 .....	II
1 适用范围 .....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理 .....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	3
6 样品 .....	3
7 分析步骤 .....	4
8 结果计算与表示.....	6
9 准确度 .....	7
10 质量保证和质量控制.....	8
11 注意事项.....	9
附录A（规范性附录） 方法检出限和测定下限.....	10
附录B（资料性附录） 目标化合物的测定参数 .....	11
附录C（资料性附录） 方法的准确度 .....	12

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国生态环境法典》和《生态环境监测条例》等法律法规的规定，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中脂肪族二元酸酯类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 11 种脂肪族二元酸酯类化合物的气相色谱-质谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：天津市生态环境监测中心、中国环境科学研究院。

本标准验证单位：浙江省生态环境监测中心、四川省生态环境监测总站、江苏省南京环境监测中心、生态环境部海河流域北海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心、深圳市环境科学研究院和天津实朴检测技术服务有限公司。

本标准生态环境部 2026年5月15日批准。

本标准自 2026年8月15日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 水质 11种脂肪族二元酸酯类化合物的测定

## 气相色谱-质谱法

警告：实验中使用的有机溶剂及标准物质具有一定毒性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内操作，按要求佩戴防护器具，避免吸入或接触皮肤和衣物。

### 1 适用范围

本标准规定了测定水中脂肪族二元酸酯类化合物的气相色谱-质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中己二酸二(2-乙基己基)酯(DEHA)、己二酸二甲酯(DMA)、己二酸二乙酯(DEA)、壬二酸二甲酯(DMAz)、己二酸二正丙酯(DPA)、己二酸二异丁酯(DIBA)、己二酸二正丁酯(DBA)、癸二酸二正丁酯(DBS)、己二酸双(2-丁氧基乙基)酯(BBOEA)、己二酸二正辛酯(DOA)和癸二酸二(2-乙基己基)酯(DEHS)等11种脂肪族二元酸酯类化合物的测定。

取样体积为200 mL，定容体积为1.0 mL时，方法检出限为3 μg/L~4 μg/L，测定下限为12 μg/L~16 μg/L。详见附录A。

### 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

- GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输
- HJ 91.1 污水监测技术规范
- HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范
- HJ 164 地下水环境监测技术规范
- HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

### 3 方法原理

样品中的脂肪族二元酸酯类化合物，用液液萃取法或固相萃取法提取，萃取液经脱水、净化、浓缩、定容后，用气相色谱分离，质谱检测。根据保留时间和特征离子丰度比定性，内标法定量。

### 4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备不含目标化合物的纯水。

- 4.1 盐酸(HCl)： $\rho=1.18\text{ g/mL}$ ， $w\in[36.0\%, 38.0\%]$ 。
- 4.2 氢氧化钠(NaOH)：优级纯。
- 4.3 硫代硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )。

4.4 氯化钠 (NaCl)。

于 450℃灼烧 4 h, 稍冷后转移至干燥器中, 待冷却至室温后, 装入玻璃试剂瓶中, 于干燥器中密封保存。

4.5 无水硫酸钠 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。

于 450℃灼烧 4 h, 稍冷后转移至干燥器中, 待冷却至室温后, 装入玻璃试剂瓶中, 于干燥器中密封保存。

4.6 二氯甲烷 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 色谱纯。

4.7 甲醇 (CH<sub>3</sub>OH): 色谱纯。

4.8 丙酮 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O): 色谱纯。

4.9 正己烷 (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>): 色谱纯。

4.10 乙酸乙酯 (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>): 色谱纯。

4.11 盐酸溶液。

量取 50 mL 盐酸 (4.1), 缓慢加入到 50 mL 实验用水中。

4.12 氢氧化钠溶液:  $\rho(\text{NaOH})=0.4 \text{ g/mL}$ 。

称取 40 g 氢氧化钠 (4.2) 溶于 100 mL 实验用水中。

4.13 二氯甲烷-正己烷混合溶液。

量取 200 mL 二氯甲烷 (4.6), 加入到 200 mL 正己烷 (4.9) 中。

4.14 乙酸乙酯-正己烷混合溶液。

量取 100 mL 乙酸乙酯 (4.10), 加入到 400 mL 正己烷 (4.9) 中。

4.15 脂肪族二元酸酯类化合物标准贮备液:  $\rho=10.00 \text{ mg/mL}$ 。

可用标准物质配制, 标准物质纯度 $\geq 96\%$ , 用丙酮 (4.8) 溶解, 于 4℃以下冷藏、避光保存, 保存期为 1 a。也可直接购买市售有证标准样品, 参照产品说明书保存。

4.16 脂肪族二元酸酯类化合物标准使用液:  $\rho=1\ 000 \text{ mg/L}$ 。

用正己烷 (4.9) 稀释脂肪族二元酸酯类化合物标准贮备液 (4.15), 于 4℃以下冷藏、避光保存, 保存期为 180 d。

4.17 内标标准贮备液:  $\rho=10.00 \text{ mg/mL}$ 。

推荐内标物为邻苯二甲酸二甲酯-*d*<sub>4</sub> (DMP-*d*<sub>4</sub>) 和邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯-*d*<sub>4</sub> (DEHP-*d*<sub>4</sub>), 纯度 $\geq 96\%$ , 用丙酮 (4.8) 溶解, 于 4℃以下冷藏、避光保存, 保存期为 1 a。也可直接购买市售有证标准溶液, 参照产品说明书保存。

4.18 内标标准使用液:  $\rho=1\ 000 \text{ mg/L}$ 。

用正己烷 (4.9) 稀释内标标准贮备液 (4.17), 于 4℃以下冷藏、避光保存, 保存期为 180 d。

4.19 替代物标准贮备液:  $\rho=10.00 \text{ mg/mL}$ 。

推荐使用邻苯二甲酸二丁酯-*d*<sub>4</sub> (DBP-*d*<sub>4</sub>) 作为替代物, 纯度 $\geq 96\%$ , 用丙酮 (4.8) 溶解, 于 4℃以下冷藏、避光保存, 保存期为 1 a。也可直接购买市售有证标准溶液, 参照产品说明书保存。

4.20 替代物标准使用液:  $\rho=1\ 000 \text{ mg/L}$ 。

用丙酮 (4.8) 稀释替代物标准贮备液 (4.19), 于 4℃以下冷藏、避光保存, 保存期为 180 d。

4.21 十氟三苯基膦 (DFTPP) 溶液:  $\rho=50.0 \text{ mg/L}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液。其他浓度用乙酸乙酯 (4.10) 稀释成 50.0 mg/L 并混匀。

4.22 固相萃取柱: 500 mg/6 mL, 反相 C<sub>18</sub>、二乙烯苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物, 或其他等效固相萃取柱。

4.23 固相萃取膜/盘:  $\phi 47 \text{ mm}$  或与膜式固相萃取装置相匹配的其他规格, 反相 C<sub>18</sub>、二乙烯苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物, 或其他等效固相萃取膜/盘。

4.24 净化柱: 1 g/6 mL, 弗罗里硅土柱、硅胶柱或氧化铝柱, 亦可选择其他等效净化柱。

4.25 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.26 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

## 5 仪器和设备

5.1 采样瓶：250 mL、500 mL 或 1 000 mL，棕色玻璃瓶，具聚四氟乙烯内衬旋盖或磨口塞。

5.2 气相色谱-质谱仪：色谱部分具分流/不分流进样口，柱温箱可程序升温。质谱部分具 70 eV 电子轰击离子（EI）源。

5.3 色谱柱：30 m（长） $\times$ 0.25 mm（内径） $\times$ 0.25  $\mu$ m（膜厚），固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷，或其他等效毛细管色谱柱。

5.4 萃取装置：液液萃取装置、自动液液萃取仪、固相萃取装置或自动固相萃取仪。

5.5 浓缩装置：氮吹仪、旋转蒸发仪或其他性能相当的可控温浓缩设备。

5.6 马弗炉。

5.7 分液漏斗：500 mL，聚四氟乙烯活塞（不涂润滑油）。

5.8 一般实验室常用仪器和设备。

## 6 样品

### 6.1 样品采集和保存

按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关要求采集和运输样品。若样品 pH 值不在 5~7 之间，应用盐酸溶液（4.11）或氢氧化钠溶液（4.12）调整样品 pH 值为 5~7，若有余氯，每升样品中加入 80 mg 硫代硫酸钠（4.3）。样品应于 4℃ 以下冷藏、避光保存，7 d 内完成样品前处理。萃取液应于 4℃ 以下冷藏、避光保存，14 d 内完成分析。

每批次样品应同时采集至少 1 个全程序空白样品，将实验用水密封带到采样现场，用采样瓶（5.1）按照与实际样品一致的方法采集，随样品运回实验室。

### 6.2 试样的制备

#### 6.2.1 萃取

##### 6.2.1.1 液液萃取

摇匀样品，量取 200 mL 样品至分液漏斗（5.7）中，加入 2.0 mL 丙酮（4.8），摇匀。加入至少 3.0 g 氯化钠（4.4），振摇使其完全溶解。加入 10.0  $\mu$ L 替代物标准使用液（4.20），混匀。加入 20 mL 二氯甲烷（4.6），萃取 10 min，静置分层，有机相通过无水硫酸钠（4.5）脱水后收集于浓缩瓶中。重复上述操作 2~3 次，合并萃取液，再用少量二氯甲烷（4.6）冲洗无水硫酸钠，全部收集至浓缩瓶中，待浓缩。

注：若样品中目标化合物浓度超过标准系列最高浓度点，可减少取样量；海水样品萃取时可不加氯化钠；用二氯甲烷萃取时注意放气；若萃取时出现乳化现象，可采用盐析、搅动、离心、冷冻或用玻璃棉过滤等方法破乳。

##### 6.2.1.2 固相萃取

依次用 5 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶液（4.13）、5 mL 甲醇（4.7）、5 mL 水清洗并活化固相萃取柱（4.22）或固相萃取膜/盘（4.23），活化时保持液面不低于填料顶部。取 200 mL 样品，加入 10.0  $\mu$ L 替代物标准使用液（4.20），混匀，调节流量，以 5 mL/min~10 mL/min 的流速通过固相萃取柱，或

以约50 mL/min的流速通过固相萃取膜/盘。待固相萃取填料刚要暴露于空气之前，用10 mL实验用水冲洗上样瓶和管路，抽干填料上残留的水。用5 mL二氯甲烷-正己烷混合溶液(4.13)，以2 mL/min~3 mL/min的流速洗脱，收集洗脱液，待浓缩。

注：对于颗粒物含量较多、影响上样的样品不适于采用固相萃取的方法富集，宜采用液液萃取法；若样品中目标化合物浓度超过标准系列最高浓度点，可减少取样量；固相萃取膜/盘萃取条件可根据仪器说明书以及萃取膜/盘特性，选择经验证的固相萃取条件参数。

## 6.2.2 浓缩

用浓缩装置(5.5)在35℃~40℃条件下，将萃取液(6.2.1)浓缩至约0.5 mL，若无需净化，加入10.0 μL内标标准使用液(4.18)，用正己烷(4.9)定容至1.0 mL，混匀，转移至样品瓶中，待测；若需净化，将萃取浓缩液转换溶剂为正己烷(4.9)，待净化。

## 6.2.3 净化

对于清洁的地表水、地下水、海水等样品，可不净化。样品中含有干扰目标化合物测定的有机物时，宜通过一种或者多种净化填料组合的方式去除干扰。

依次用5 mL乙酸乙酯-正己烷混合溶液(4.14)和5 mL正己烷(4.9)冲洗活化净化柱(4.24)，弃去流出液，保持液面不低于填料顶部，将浓缩液(6.2.2)转移至柱内，用2 mL~3 mL正己烷(4.9)洗涤浓缩瓶2~3次，并转移至柱内，打开控制阀，控制流速2 mL/min~3 mL/min，收集流出液，用5 mL乙酸乙酯-正己烷混合溶液(4.14)洗脱，合并收集流出液。用浓缩装置(5.5)在40℃~50℃条件下，浓缩至约0.5 mL，加入10.0 μL内标标准使用液(4.18)，用正己烷(4.9)定容至1.0 mL，混匀，转移至样品瓶中，待测。

## 6.3 空白试样的制备

### 6.3.1 实验室空白

用实验用水代替样品，按照与试样的制备(6.2)相同操作步骤，制备实验室空白试样。

### 6.3.2 全程序空白

全程序空白样品(6.1)，按照与试样的制备(6.2)相同操作步骤，制备全程序空白试样。

## 7 分析步骤

### 7.1 仪器参考条件

#### 7.1.1 气相色谱条件

进样口温度：280℃；不分流进样；载气流速：1.0 mL/min；进样体积：1.0 μL；程序升温：100℃保持1 min，以15℃/min升至200℃，再以30℃/min升至280℃，保持5 min。

#### 7.1.2 质谱条件

离子源：电子轰击离子(EI)源；离子化能量：70 eV；离子源温度：230℃；接口温度：280℃；四极杆温度：150℃；溶剂延迟时间：4 min；数据采集方式：全扫描(Scan)模式；扫描范围：35 u~450 u。

## 7.2 校准

### 7.2.1 仪器性能检查

用微量注射器移取 1.0  $\mu\text{L}$  十氟三苯基膦 (DFTPP) 溶液 (4.21), 注入气相色谱-质谱仪进样口, 按照仪器参考条件 (7.1) 进行分析, 得到的 DFTPP 关键离子丰度应符合表 1 中规定的标准, 否则应对质谱仪的参数进行调整或者考虑清洗离子源。

表 1 DFTPP 关键离子及离子丰度标准

质荷比 ( $m/z$ )	相对丰度评价	质荷比 ( $m/z$ )	相对丰度评价
51	198 峰 (基峰) 的 30%~60%	199	基峰的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于基峰的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于基峰的 1%	442	基峰或大于 198 峰的 40%
198	基峰或大于 442 峰的 50%	443	442 峰的 17%~23%

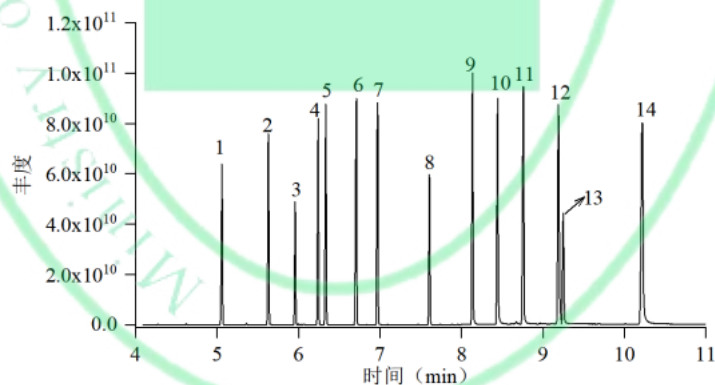
### 7.2.2 标准系列的配制与测定

分别移取适量脂肪族二元酸酯类化合物标准使用液 (4.16)、内标标准使用液 (4.18) 和替代物标准使用液 (4.20), 以正己烷 (4.9) 为溶剂, 配制成目标化合物和替代物质量浓度均分别为 4.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L 和 100 mg/L, 内标物质量浓度均为 10.0 mg/L 的标准系列, 标准系列浓度为参考浓度。

按照仪器参考条件 (7.1), 从低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样分析。记录各目标化合物的保留时间和定量离子质谱峰的峰面积。

### 7.2.3 标准参考谱图

目标化合物、替代物和内标物的总离子流色谱图见图 1。



1——己二酸二甲酯 (DMA); 2——己二酸二乙酯 (DEA); 3——邻苯二甲酸二甲酯- $d_4$  (DMP- $d_4$ , 内标); 4——壬二酸二甲酯 (DMAz); 5——己二酸二正丙酯 (DPA); 6——己二酸二异丁酯 (DIBA); 7——己二酸二正丁酯 (DBA); 8——邻苯二甲酸二丁酯- $d_4$  (DBP- $d_4$ , 替代物); 9——癸二酸二正丁酯 (DBS); 10——己二酸双(2-丁氧基乙基)酯 (BBOEA); 11——己二酸二(2-乙基己基)酯 (DEHA); 12——己二酸二正辛酯 (DOA); 13——邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯- $d_4$  (DEHP- $d_4$ , 内标); 14——癸二酸二(2-乙基己基)酯 (DEHS)。

图 1 目标化合物的总离子流色谱图 ( $\rho=50.0$  mg/L)

### 7.3 试样测定

按照与标准系列的测定（7.2.2）相同的仪器条件进行试样（6.2）的测定。

### 7.4 空白试验

按照与试样测定（7.3）相同的仪器条件进行空白试样（6.3）的测定。

## 8 结果计算与表示

### 8.1 定性分析

根据样品中目标化合物的保留时间和特征离子（包括定量离子和辅助离子，见附录 B）与标准系列比较进行定性。

样品中目标化合物的保留时间应控制在  $t \pm 3S$  以内，其中  $t$  为标准曲线建立时各浓度级别目标化合物的保留时间均值， $S$  为标准曲线建立时各浓度级别目标化合物保留时间的标准偏差。

目标化合物的定量离子和辅助离子应均在样品质谱图中存在，当样品中目标化合物浓度高于测定下限时，样品中辅助离子与定量离子的丰度比与标准系列中该丰度比的相对偏差应在  $\pm 30\%$  以内。

### 8.2 定量分析

#### 8.2.1 标准曲线法

以目标化合物（或替代物）质量浓度为横坐标，目标化合物（或替代物）与对应内标物定量离子峰面积的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。试样中目标化合物（或替代物）浓度通过相应的标准曲线计算。

#### 8.2.2 平均相对响应因子法

标准系列第  $j$  点中目标化合物（或替代物） $i$  的相对响应因子（ $\text{RRF}_{ij}$ ），按照式（1）计算。

$$\text{RRF}_{ij} = \frac{A_{ij}}{A_{\text{IS},ij}} \times \frac{\rho_{\text{IS},ij}}{\rho_{ij}} \quad (1)$$

式中： $\text{RRF}_{ij}$ ——标准系列中第  $j$  点目标化合物（或替代物） $i$  的相对响应因子；

$A_{ij}$  ——标准系列中第  $j$  点目标化合物（或替代物） $i$  定量离子的峰面积；

$\rho_{\text{IS},ij}$  ——标准系列中目标化合物（或替代物） $i$  对应内标物的质量浓度， $\text{mg/L}$ ；

$A_{\text{IS},ij}$  ——标准系列中第  $j$  点目标化合物（或替代物） $i$  对应内标物定量离子的峰面积；

$\rho_{ij}$  ——标准系列中第  $j$  点目标化合物（或替代物） $i$  的质量浓度， $\text{mg/L}$ 。

标准系列中目标化合物（或替代物） $i$  的平均相对响应因子（ $\overline{\text{RRF}}_i$ ），按照公式（2）计算。

$$\overline{\text{RRF}}_i = \frac{\sum_{j=1}^n \text{RRF}_{ij}}{n} \quad (2)$$

式中： $\overline{\text{RRF}}_i$  ——标准系列中目标化合物（或替代物） $i$  的平均相对响应因子；

$\text{RRF}_{ij}$  ——标准系列中第  $j$  点目标化合物（或替代物） $i$  的相对响应因子；

$n$  ——标准系列点数。

试样中目标化合物的质量浓度（ $\rho_{x,i}$ ）按照公式（3）计算。

$$\rho_{x,i} = \frac{A_{x,i}}{A_{IS,i}} \times \frac{\rho_{IS,i}}{RRF_i} \quad (3)$$

式中： $\rho_{x,i}$  ——试样中目标化合物（或替代物） $i$  的质量浓度，mg/L；

$A_{x,i}$  ——试样中目标化合物（或替代物） $i$  定量离子的峰面积；

$A_{IS,i}$  ——试样中目标化合物（或替代物） $i$  对应内标物定量离子的峰面积；

$\rho_{IS,i}$  ——试样中目标化合物（或替代物） $i$  对应内标物的质量浓度，mg/L。

注：当样品中目标化合物的定量离子有干扰时，可使用辅助离子定量。

### 8.3 结果计算

样品中目标化合物（或替代物）的质量浓度（ $\rho_i$ ）按照公式（4）计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{x,i} \times V_2}{V_1} \times 1000 \quad (4)$$

式中： $\rho_i$  ——样品中目标化合物（或替代物） $i$  的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_{x,i}$  ——试样中目标化合物（或替代物） $i$  的质量浓度，mg/L；

$V_1$  ——样品体积，mL；

$V_2$  ——试样定容体积，mL。

### 8.4 结果表示

测定结果小数点后的位数与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

## 9 准确度

### 9.1 精密度

#### 9.1.1 液液萃取法

6 家实验室对加标浓度分别为 20  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$  和 400  $\mu\text{g/L}$  的空白样品重复测定 6 次。实验室内相对标准偏差分别为 1.6%~12%、2.1%~11%和 1.3%~17%；重复性限分别为 2  $\mu\text{g/L}$ ~3  $\mu\text{g/L}$ 、9  $\mu\text{g/L}$ ~17  $\mu\text{g/L}$  和 48  $\mu\text{g/L}$ ~82  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 4  $\mu\text{g/L}$ ~8  $\mu\text{g/L}$ 、27  $\mu\text{g/L}$ ~44  $\mu\text{g/L}$  和 123  $\mu\text{g/L}$ ~183  $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对加标浓度分别为 20  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ 、300  $\mu\text{g/L}$  的地表水、海水、地下水、生活污水和工业废水实际样品重复测定 6 次。实验室内相对标准偏差分别为 0.7%~15%、0.4%~16%和 1.7%~11%；重复性限分别为 2  $\mu\text{g/L}$ ~4  $\mu\text{g/L}$ 、9  $\mu\text{g/L}$ ~18  $\mu\text{g/L}$  和 31  $\mu\text{g/L}$ ~44  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 5  $\mu\text{g/L}$ ~9  $\mu\text{g/L}$ 、29  $\mu\text{g/L}$ ~47  $\mu\text{g/L}$  和 58  $\mu\text{g/L}$ ~113  $\mu\text{g/L}$ 。

液液萃取方法精密度数据参见附录 C 中表 C.1。

#### 9.1.2 固相萃取法

6 家实验室对加标浓度分别为 20  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ 、400  $\mu\text{g/L}$  的空白样品重复测定 6 次。实验室内相对标准偏差分别为 1.2%~11%、0.4%~8.3%和 1.2%~9.8%；重复性限分别为 1  $\mu\text{g/L}$ ~3  $\mu\text{g/L}$ 、9  $\mu\text{g/L}$ ~15  $\mu\text{g/L}$  和 36  $\mu\text{g/L}$ ~65  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 5  $\mu\text{g/L}$ ~9  $\mu\text{g/L}$ 、20  $\mu\text{g/L}$ ~45  $\mu\text{g/L}$  和 102  $\mu\text{g/L}$ ~194  $\mu\text{g/L}$ 。6 家实验室对加标浓度分别为 20  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ 、300  $\mu\text{g/L}$  的地表水、海水、地下水、生活污水和工业废水实际样品重复测定 6 次。实验室内相对标准偏差分别为 0.4%~14%、0.7%~12%和 1.6%~9.3%；重复性限分别为 2  $\mu\text{g/L}$ ~4  $\mu\text{g/L}$ 、9  $\mu\text{g/L}$ ~20  $\mu\text{g/L}$  和 22  $\mu\text{g/L}$ ~37  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 4  $\mu\text{g/L}$ ~9  $\mu\text{g/L}$ 、

23  $\mu\text{g/L}$ ~47  $\mu\text{g/L}$  和 63  $\mu\text{g/L}$ ~126  $\mu\text{g/L}$ 。

固相萃取方法精密度数据参见附录 C 中表 C.2。

## 9.2 正确度

### 9.2.1 液液萃取法

6 家实验室对加标浓度分别为 20  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ 、400  $\mu\text{g/L}$  的空白样品重复测定 6 次。加标回收率范围分别为 65.5%~112%、69.2%~112%和 66.5%~114%；加标回收率最终值分别为  $87.0\% \pm 18.9\%$ ~ $95.5\% \pm 28.4\%$ 、 $80.8\% \pm 19.6\%$ ~ $97.0\% \pm 18.7\%$ 和  $85.0\% \pm 24.6\%$ ~ $93.7\% \pm 27.3\%$ 。

6 家实验室对加标浓度分别为 20  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ 、300  $\mu\text{g/L}$  的地表水、海水、地下水、生活污水和工业废水实际样品重复测定 6 次。加标回收率范围分别为 64.2%~108%、64.9%~112%和 67.6%~105%；加标回收率最终值分别为  $84.0\% \pm 22.6\%$ ~ $92.0\% \pm 27.7\%$ 、 $85.1\% \pm 28.6\%$ ~ $98.0\% \pm 19.6\%$ 和  $75.1\% \pm 14.9\%$ ~ $91.0\% \pm 20.9\%$ 。

液液萃取法正确度结果统计参见附录 C 中表 C.3。

### 9.2.2 固相萃取法

6 家实验室对加标浓度分别为 20  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ 、400  $\mu\text{g/L}$  的空白样品重复测定 6 次。加标回收率范围分别为 66.5%~118%、68.7%~115%和 64.3%~112%；加标回收率最终值分别为  $80.0\% \pm 28.6\%$ ~ $94.6\% \pm 34.3\%$ 、 $79.0\% \pm 13.0\%$ ~ $94.1\% \pm 17.7\%$ 和  $83.3\% \pm 23.8\%$ ~ $90.6\% \pm 28.6\%$ 。

6 家实验室对加标浓度分别为 20  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ 、300  $\mu\text{g/L}$  的地表水、海水、地下水、生活污水和工业废水实际样品重复 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 63.3%~112%、65.2%~114%和 67.7%~104%；加标回收率最终值分别为  $80.6\% \pm 16.4\%$ ~ $93.0\% \pm 27.0\%$ 、 $80.2\% \pm 16.5\%$ ~ $96.1\% \pm 18.1\%$ 和  $78.6\% \pm 13.1\%$ ~ $87.9\% \pm 29.1\%$ 。

固相萃取法正确度结果统计参见附录 C 中表 C.4。

## 10 质量保证和质量控制

### 10.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个）应至少分析 1 个全程序空白和 1 个实验室空白，测定结果应低于方法检出限。

### 10.2 校准

标准系列应至少包含 5 个浓度点，标准曲线的相关系数 $\geq 0.995$ 或标准系列各目标化合物相对响应因子的相对标准偏差 $\leq 20\%$ 。

连续分析时，每 20 个样品或每批次（少于 20 个）应分析 1 个标准系列中间浓度点标准溶液，测定结果与标准系列该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 之间，否则需重新绘制标准曲线。

### 10.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个）应分析 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

### 10.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个）应分析 1 个基体加标样品，回收率应在 50%~130%之间。

替代物的回收率应在 50%~130%之间。

## 11 注意事项

11.1 采样设备、样品瓶、实验室溶剂、试剂、玻璃器皿和其他用于前处理的仪器设备对 11 种脂肪族二元酸酯类化合物分析产生的干扰物，可以通过全程序空白和实验室空白检验。若发现实验室分析过程确实存在对样品的干扰，应仔细查找干扰源，及时消除，确认空白试验目标化合物的响应值低于方法检出限后，方可继续进样分析。

11.2 高浓度样品和低浓度样品连续分析时，可能产生交叉污染。为了减少交叉污染，可在用正己烷洗针前增加用二氯甲烷洗针，并确认试剂测试结果低于检出限后，方可继续进样分析。

11.3 使用固相萃取法制备试样时，实验室需要验证采用的固相萃取柱（4.22）或固相萃取膜/盘（4.23）性能满足方法的加标回收率要求，否则应更换固相萃取柱或固相萃取膜/盘。

附 录 A  
(规范性附录)  
方法检出限和测定下限

表 A.1 给出了分别用液液萃取法和固相萃取法萃取，取样体积为 200 mL，定容体积为 1.0 mL，进样体积为 1.0  $\mu$ L 时，11 种脂肪族二元酸酯类化合物的方法检出限和测定下限。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文名称	英文缩写	CAS No.	液液萃取法		固相萃取法	
					检出限 ( $\mu$ g/L)	测定下限 ( $\mu$ g/L)	检出限 ( $\mu$ g/L)	测定下限 ( $\mu$ g/L)
1	己二酸二甲酯	Dimethyl adipate	DMA	627-93-0	3	12	3	12
2	己二酸二乙酯	Diethyl adipate	DEA	141-28-6	4	16	3	12
3	壬二酸二甲酯	Dimethyl azelate	DMAz	1732-10-1	3	12	3	12
4	己二酸二正丙酯	Dipropyl adipate	DPA	106-19-4	3	12	3	12
5	己二酸二异丁酯	Diisobutyl adipate	DIBA	141-04-8	3	12	4	16
6	己二酸二正丁酯	Dibutyl adipate	DBA	105-99-7	3	12	4	16
7	癸二酸二正丁酯	Dibutyl sebacate	DBS	109-43-3	3	12	4	16
8	己二酸双(2-丁氧基乙基)酯	Bis(2-butoxyethyl) adipate	BBOEA	141-18-4	3	12	3	12
9	己二酸二(2-乙基己基)酯	Di(2-ethylhexyl) adipate	DEHA	103-23-1	3	12	3	12
10	己二酸二正辛酯	Diocetyl adipate	DOA	123-79-5	3	12	3	12
11	癸二酸二(2-乙基己基)酯	Di(2-ethylhexyl) sebacate	DEHS	122-62-3	4	16	3	12
12	邻苯二甲酸二甲酯- $d_4$ (内标物 1)	Dimethyl phthalate- $d_4$ (IS1)	DMP- $d_4$	93951-89-4	-	-	-	-
13	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯- $d_4$ (内标物 2)	Di(2-ethylhexyl) phthalate- $d_4$ (IS2)	DEHP- $d_4$	93951-87-2	-	-	-	-
14	邻苯二甲酸二丁酯- $d_4$ (替代物)	Dibutyl phthalate- $d_4$ (SS)	DBP- $d_4$	93952-11-5	-	-	-	-

附 录 B  
(资料性附录)  
目标化合物的测定参数

表 B.1 按出峰顺序给出了目标化合物、内标、替代物的分子式、分子量、定量离子和辅助离子等测定参考参数。

表 B.1 目标化合物的定量参数

序号	化合物名称	分子式	分子量 (g/mol)	定量离子 ( <i>m/z</i> )	辅助离子 ( <i>m/z</i> )	定量 内标
1	己二酸二甲酯	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	174.2	114	112, 143	内标物 1
2	己二酸二乙酯	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	202.2	111	157, 128	内标物 1
3	壬二酸二甲酯	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	216.3	152	55, 74	内标物 1
4	己二酸二正丙酯	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	230.3	171	129, 111	内标物 1
5	己二酸二异丁酯	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	258.4	129	57, 185	内标物 1
6	己二酸二正丁酯	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	258.4	185	129, 41	内标物 1
7	癸二酸二正丁酯	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	314.5	241	185, 56	内标物 2
8	己二酸双(2-丁氧基乙基)酯	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>6</sub>	346.5	57	155, 173	内标物 2
9	己二酸二(2-乙基己基)酯	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	370.6	129	147, 57	内标物 2
10	己二酸二正辛酯	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	370.6	129	241, 55	内标物 2
11	癸二酸二(2-乙基己基)酯	C <sub>26</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub>	426.7	185	57, 70	内标物 2
12	邻苯二甲酸二甲酯- <i>d</i> <sub>4</sub> (内标物 1)	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> D <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	198.2	167	198, 137	-
13	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯- <i>d</i> <sub>4</sub> (内标物 2)	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> D <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	394.6	153	171, 283	-
14	邻苯二甲酸二丁酯- <i>d</i> <sub>4</sub> (替代物)	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> D <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	282.4	153	227, 209	内标物 1 或 内标物 2

附 录 C  
(资料性附录)  
方法的准确度

表 C.1~C.2 和表 C.3~C.4 分别给出了 11 种目标化合物在液液萃取和固相萃取两种不同前处理条件下的精密度和正确度汇总数据。

表 C.1 液液萃取法的精密度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (μg/L)	测量均值 (μg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	重复性限 (μg/L)	再现性限 (μg/L)
1	己二酸二甲酯	空白样品	20	17	4.8~12	3	6
			100	81	2.2~10	13	30
			400	340	2.4~7.5	53	146
		地表水	20	17	2.5~7.3	2	6
		海水	20	17	2.3~8.4	3	6
		地下水	100	87	2.7~16	17	34
		工业废水	300	219	2.5~9.9	39	58
2	己二酸二乙酯	空白样品	20	18	3.7~8.8	3	5
			100	84	4.0~11	15	29
			400	348	1.4~6.8	48	134
		地表水	20	17	1.2~7.5	3	6
		海水	20	18	4.2~7.4	3	7
		地下水	100	90	2.3~16	16	41
		工业废水	300	228	3.5~10	44	71
3	壬二酸二甲酯	空白样品	20	18	4.2~11	3	4
			100	86	2.8~9.7	15	30
			400	374	1.4~6.5	48	161
		地表水	20	18	1.6~12	3	7
		海水	20	18	0.7~9.6	3	8
		地下水	100	85	1.2~9.2	12	36
		工业废水	300	235	3.2~11	43	89
4	己二酸二正丙酯	空白样品	20	18	3.4~9.7	3	5
			100	87	2.1~8.9	13	37
			400	367	1.6~7.0	49	139
		地表水	20	17	1.1~8.7	3	7
		海水	20	17	1.2~8.5	3	7
		地下水	100	88	3.7~15	18	38
		工业废水	300	240	1.7~11	42	90

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测量均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	实验室内 相对标准 偏差 (%)	重复性限 ( $\mu\text{g/L}$ )	再现性限 ( $\mu\text{g/L}$ )
5	己二酸二异丁酯	空白样品	20	19	2.2~9.2	3	4
			100	88	4.0~9.6	15	35
			400	357	2.0~17	82	138
		地表水	20	18	2.2~9.6	3	8
		海水	20	18	4.4~9.5	4	7
		地下水	100	86	2.0~8.7	13	38
		生活污水	100	89	1.7~4.3	9	39
工业废水	300	246	3.0~9.0	42	101		
6	己二酸二正丁酯	空白样品	20	18	2.3~7.2	3	5
			100	92	4.1~11	17	27
			400	355	1.3~6.3	48	123
		地表水	20	18	1.4~14	4	7
		海水	20	18	1.3~12	3	8
		地下水	100	86	1.6~8.0	12	38
		生活污水	100	91	1.7~7.0	10	46
工业废水	300	251	3.0~8.8	40	94		
7	癸二酸二正丁酯	空白样品	20	18	3.5~5.7	2	8
			100	95	3.9~8.5	14	30
			400	366	2.7~11	63	183
		地表水	20	16	3.8~15	3	6
		海水	20	18	3.8~9.2	3	7
		地下水	100	94	2.3~5.7	10	35
		生活污水	100	97	1.0~4.6	10	36
工业废水	300	259	2.5~8.3	44	107		
8	己二酸双(2-丁氧基乙基)酯	空白样品	20	18	2.7~8.9	2	7
			100	88	3.5~9.1	12	30
			400	364	2.9~7.2	51	126
		地表水	20	17	1.1~12	3	6
		海水	20	18	4.4~7.4	3	9
		地下水	100	92	1.7~5.0	10	31
		生活污水	100	96	1.8~6.5	13	38
工业废水	300	244	3.3~8.5	40	80		
9	己二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	20	19	1.6~6.2	2	8
			100	93	2.7~4.6	9	37
			400	375	2.4~6.5	60	162
		地表水	20	17	1.8~13	4	8
		海水	20	18	1.7~12	3	8
		地下水	100	94	0.4~6.6	10	37
		生活污水	100	96	0.5~11	15	35
工业废水	300	276	3.0~5.4	31	113		

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测量均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	实验室内 相对标准 偏差 (%)	重复性限 ( $\mu\text{g/L}$ )	再现性限 ( $\mu\text{g/L}$ )
10	己二酸二正辛酯	空白样品	20	19	2.0~4.5	2	7
			100	92	4.6~7.7	14	44
			400	370	1.8~8.4	63	151
		地表水	20	17	1.8~9.8	3	5
		海水	20	18	2.4~8.9	3	8
		地下水	100	91	3.9~6.4	12	33
		生活污水	100	95	1.3~6.1	10	34
工业废水	300	241	2.0~8.0	34	63		
11	癸二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	20	19	2.3~4.2	2	6
			100	97	3.6~11	17	30
			400	350	1.3~8.3	49	141
		地表水	20	17	1.3~8.6	2	6
		海水	20	18	1.7~7.2	3	7
		地下水	100	92	3.1~12	16	29
		生活污水	100	98	2.5~5.7	11	29
		工业废水	300	280	2.0~6.7	38	94

表 C.2 固相萃取法的精密度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测量均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	实验室内 相对标准 偏差 (%)	重复性限 ( $\mu\text{g/L}$ )	再现性限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	己二酸二甲酯	空白样品	20	18	1.8~3.2	2	8
			100	88	2.5~5.4	10	42
			400	340	3.7~6.2	58	168
		地表水	20	18	2.5~6.7	2	9
		海水	20	18	2.9~5.2	2	9
		地下水	100	82	4.2~6.0	12	36
		生活污水	100	84	1.8~6.2	12	39
工业废水	300	241	2.6~5.4	27	74		
2	己二酸二乙酯	空白样品	20	18	1.9~7.0	2	8
			100	90	2.1~6.2	12	45
			400	348	3.2~7.1	57	140
		地表水	20	18	3.8~7.3	3	8
		海水	20	17	2.1~5.3	2	9
		地下水	100	86	2.2~6.6	13	36
		生活污水	100	88	2.2~5.4	10	39
工业废水	300	240	1.9~5.4	26	81		
3	壬二酸二甲酯	空白样品	20	19	1.2~4.0	2	8
			100	94	2.7~4.2	11	27
			400	361	1.2~5.9	54	194

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测量均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	实验室内 相对标准 偏差 (%)	重复性限 ( $\mu\text{g/L}$ )	再现性限 ( $\mu\text{g/L}$ )
3	壬二酸二甲酯	地表水	20	18	3.1~7.3	3	7
		海水	20	18	0.9~5.9	2	8
		地下水	100	87	1.9~7.5	12	40
		生活污水	100	90	2.4~4.7	10	31
		工业废水	300	247	1.9~7.3	27	90
4	己二酸二正丙酯	空白样品	20	18	1.5~4.1	1	8
			100	88	2.0~4.6	11	42
			400	358	2.6~5.1	52	190
		地表水	20	18	3.7~8.3	2	6
		海水	20	18	3.0~6.2	2	8
		地下水	100	84	1.4~11	15	42
		生活污水	100	84	1.7~7.0	10	39
		工业废水	300	243	1.7~4.8	22	94
5	己二酸二异丁酯	空白样品	20	18	1.6~6.1	2	8
			100	84	2.2~6.0	12	40
			400	349	3.4~7.1	58	185
		地表水	20	18	2.4~9.4	3	6
		海水	20	18	0.4~6.9	2	5
		地下水	100	86	0.7~8.0	13	38
		生活污水	100	84	2.5~4.8	10	42
		工业废水	300	239	2.5~6.1	27	97
6	己二酸二正丁酯	空白样品	20	18	2.0~8.5	2	8
			100	88	2.6~5.8	11	33
			400	346	1.9~5.3	42	181
		地表水	20	18	2.2~4.5	2	5
		海水	20	18	1.1~9.0	3	5
		地下水	100	85	2.1~7.6	11	41
		生活污水	100	86	2.5~8.1	11	38
		工业废水	300	242	1.8~5.9	28	91
7	癸二酸二正丁酯	空白样品	20	17	2.3~8.5	2	5
			100	83	1.3~6.9	14	35
			400	349	1.8~3.9	49	163
		地表水	20	16	3.2~9.7	3	6
		海水	20	17	4.3~8.0	3	7
		地下水	100	82	4.6~7.5	13	32
		生活污水	100	86	1.1~3.5	9	47
		工业废水	300	241	3.5~6.1	32	101
8	己二酸双(2-丁氧基乙基)酯	空白样品	20	19	2.9~11	3	9
			100	92	4.6~8.3	15	43
			400	362	2.9~9.8	65	171
		地表水	20	19	4.0~6.9	3	8
		海水	20	19	4.5~5.4	3	8

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (μg/L)	测量均值 (μg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	重复性限 (μg/L)	再现性限 (μg/L)
8	己二酸双(2-丁氧基乙基)酯	地下水	100	93	2.4~6.1	11	25
		生活污水	100	96	1.6~5.6	11	27
		工业废水	300	245	1.6~9.3	34	80
9	己二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	20	16	2.1~8.7	3	6
			100	81	0.4~5.6	12	23
		空白样品	400	348	2.2~4.4	52	102
		地表水	20	17	1.6~13	3	5
		海水	20	17	1.5~12	3	4
		地下水	100	85	3.7~11	16	27
		生活污水	100	85	0.7~5.9	11	29
		工业废水	300	264	3.4~5.8	36	126
10	己二酸二正辛酯	空白样品	20	16	2.8~7.6	2	7
			100	79	0.7~7.0	12	21
			400	341	1.6~6.3	48	132
		地表水	20	17	3.4~8.9	3	7
		海水	20	17	2.7~7.1	2	5
		地下水	100	80	4.8~9.7	15	27
		生活污水	100	80	2.4~7.6	11	23
		工业废水	300	236	2.7~7.9	34	63
11	癸二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	20	16	4.1~6.8	2	8
			100	81	1.2~4.7	9	20
			400	333	1.6~5.8	36	137
		地表水	20	17	5.0~14	4	9
		海水	20	17	2.8~7.3	3	8
		地下水	100	83	5.2~12	20	29
		生活污水	100	86	1.3~8.8	13	34
		工业废水	300	263	3.1~5.2	37	115

表 C.3 液液萃取法的正确度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (μg/L)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	己二酸二甲酯	空白样品	20	71.1~99.5	87.0	87.0±18.9
			100	69.2~93.5	80.8	80.8±19.6
			400	69.6~101	85.0	85.0±24.6
		地表水	20	74.2~97.0	84.8	84.8±24.2
		海水	20	72.4~103	84.2	84.2±23.7
		地下水	100	75.3~105	87.1	87.1±21.4
		生活污水	100	68.4~106	86.6	86.6±30.5
工业废水	300	67.6~84.7	75.1	75.1±14.9		

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	
2	己二酸二乙酯	空白样品	20	77.3~100	90.9	90.9 $\pm$ 14.6	
			100	73.6~95.1	83.8	83.8 $\pm$ 17.9	
			400	74.8~104	86.9	86.9 $\pm$ 22.7	
		地表水	20	80.9~103	89.2	89.2 $\pm$ 28.2	
			海水	20	71.8~102	87.7	87.7 $\pm$ 23.4
				100	69.2~109	89.9	89.9 $\pm$ 27.3
			生活污水	100	64.9~108	89.3	89.3 $\pm$ 32.5
			工业废水	300	70.7~90.0	78.2	78.2 $\pm$ 16.9
3	壬二酸二甲酯	空白样品	20	81.5~96.1	90.0	90.0 $\pm$ 11.4	
			100	74.6~96.8	85.5	85.5 $\pm$ 18.8	
			400	76.0~109	93.5	93.5 $\pm$ 27.6	
		地表水	20	75.7~104	88.8	88.8 $\pm$ 21.2	
			海水	20	70.0~105	89.5	89.5 $\pm$ 26.9
		地下水		100	70.6~102	85.5	85.5 $\pm$ 24.5
		生活污水	100	65.1~112	89.2	89.2 $\pm$ 31.4	
		工业废水	300	70.3~93.5	78.4	78.4 $\pm$ 19.0	
4	己二酸二正丙酯	空白样品	20	77.0~94.1	89.3	89.3 $\pm$ 13.0	
			100	71.0~100	86.6	86.6 $\pm$ 25.2	
			400	72.8~107	91.6	89.5 $\pm$ 28.0	
		地表水	20	64.8~96.5	84.7	84.7 $\pm$ 21.6	
			海水	20	64.2~98.5	86.3	86.3 $\pm$ 24.0
		地下水		100	73.8~105	87.6	87.6 $\pm$ 24.8
		生活污水	100	68.8~105	85.1	85.1 $\pm$ 28.6	
		工业废水	300	71.6~96.3	80.2	80.2 $\pm$ 19.4	
5	己二酸二异丁酯	空白样品	20	82.5~98.9	94.6	94.6 $\pm$ 12.4	
			100	75.8~104	88.1	88.1 $\pm$ 23.3	
			400	70.5~101	89.4	87.3 $\pm$ 25.7	
		地表水	20	65.8~103	88.9	88.9 $\pm$ 26.1	
			海水	20	69.0~99.0	89.6	89.6 $\pm$ 21.9
		地下水		100	72.8~106	87.4	87.4 $\pm$ 28.3
		生活污水	100	70.9~109	88.6	88.6 $\pm$ 27.6	
		工业废水	300	70.3~99.2	81.9	81.9 $\pm$ 22.3	
6	己二酸二正丁酯	空白样品	20	77.0~99.2	90.7	90.7 $\pm$ 15.9	
			100	77.1~99.8	91.6	91.6 $\pm$ 15.9	
			400	66.5~103	88.8	86.7 $\pm$ 25.9	
		地表水	20	70.0~98.3	87.8	87.8 $\pm$ 20.8	
			海水	20	66.4~104	88.0	88.0 $\pm$ 24.9
		地下水		100	71.7~105	87.3	87.3 $\pm$ 29.4
		生活污水	100	65.5~112	91.5	91.5 $\pm$ 32.5	
		工业废水	300	73.8~102	83.5	83.5 $\pm$ 20.7	
7	癸二酸二正丁酯	空白样品	20	65.5~102	88.3	88.3 $\pm$ 27.0	
			100	76.9~102	95.1	95.1 $\pm$ 19.1	
			400	71.5~105	91.5	91.5 $\pm$ 30.9	

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (μg/L)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
7	癸二酸二正丁酯	地表水	20	77.5~101	84.0	84.0±22.6
		海水	20	74.5~107	88.8	88.8±27.9
		地下水	100	77.2~109	93.8	93.8±24.4
		生活污水	100	74.1~108	97.1	97.1±24.5
		工业废水	300	71.7~105	86.3	86.3±23.6
8	己二酸双(2-丁氧基乙基)酯	空白样品	20	78.0~107	90.1	90.1±24.4
			100	76.5~103	88.5	88.5±19.8
			400	79.0~110	91.1	91.1±21.0
		地表水	20	68.8~100	84.7	84.7±20.4
		海水	20	67.5~108	90.5	90.5±30.5
		地下水	100	72.1~98.2	91.8	91.8±21.1
		生活污水	100	71.5~110	96.1	96.1±26.0
工业废水	300	70.6~89.7	81.3	81.3±16.9		
9	己二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	20	77.0~112	95.5	95.5±28.4
			100	73.2~107	93.1	93.1±25.9
			400	76.8~114	93.7	93.7±27.3
		地表水	20	64.4~102	86.0	86.0±25.1
		海水	20	67.8~105	92.0	92.0±27.7
		地下水	100	75.8~109	94.0	96.0±32.1
		生活污水	100	80.5~108	96.3	96.3±23.2
工业废水	300	74.0~105	89.6	89.6±25.9		
10	己二酸二正辛酯	空白样品	20	76.5~112	93.4	93.4±24.7
			100	70.7~112	91.6	91.6±30.5
			400	77.5~109	92.5	92.5±24.8
		地表水	20	76.3~97.5	85.3	85.3±23.3
		海水	20	70.6~108	88.9	88.9±27.0
		地下水	100	76.6~102	91.4	91.4±22.3
		生活污水	100	81.6~112	94.9	94.9±23.5
工业废水	300	72.1~87.8	80.4	80.4±13.2		
11	癸二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	20	82.0~108	94.1	94.1±21.2
			100	83.4~112	97.0	97.0±18.7
			400	75.0~103	87.7	87.7±23.8
		地表水	20	78.3~108	88.9	88.9±27.7
		海水	20	79.5~107	91.6	91.6±22.4
		地下水	100	78.1~99.8	92.0	92.0±18.3
		生活污水	100	83.6~112	98.0	98.0±19.6
工业废水	300	78.7~104	91.0	91.0±20.9		

表 C.4 固相萃取法的正确度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (μg/L)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
1	己二酸二甲酯	空白样品	20	79.8~113	94.3	94.3 ± 33.2
			100	68.7~104	88.3	88.3 ± 29.5
			400	64.3~104	84.9	84.9 ± 28.4
		地表水	20	67.3~110	88.0	88.0 ± 31.9
		海水	20	68.7~106	88.2	88.2 ± 30.2
		地下水	100	69.3~101	81.8	81.8 ± 24.1
		生活污水	100	68.9~114	87.3	87.3 ± 35.3
工业废水	300	70.7~91.0	80.3	80.3 ± 16.7		
2	己二酸二乙酯	空白样品	20	75.2~111	90.6	90.6 ± 30.6
			100	69.6~107	90.0	90.0 ± 31.4
			400	78.0~105	87.1	87.1 ± 23.2
		地表水	20	74.9~107	90.0	90.0 ± 26.4
		海水	20	63.3~103	87.4	87.4 ± 31.4
		地下水	100	72.1~105	86.0	86.0 ± 24.4
		生活污水	100	71.9~103	88.4	91.3 ± 36.1
工业废水	300	70.2~94.3	80.1	80.1 ± 18.4		
3	壬二酸二甲酯	空白样品	20	81.7~118	94.3	94.3 ± 32.5
			100	82.9~106	94.1	94.1 ± 17.7
			400	70.3~112	90.2	90.2 ± 33.6
		地表水	20	78.9~105	91.6	91.6 ± 21.9
		海水	20	69.4~103	89.2	89.2 ± 27.3
		地下水	100	73.1~108	86.6	86.6 ± 27.2
		生活污水	100	75.6~105	89.7	92.8 ± 33.2
工业废水	300	69.8~96.2	82.3	82.3 ± 20.5		
4	己二酸二正丙酯	空白样品	20	81.0~114	92.8	92.8 ± 32.8
			100	74.9~107	88.5	88.5 ± 29.5
			400	73.0~111	89.5	89.5 ± 32.9
		地表水	20	73.6~100	88.9	88.9 ± 19.9
		海水	20	68.0~105	88.4	88.4 ± 29.2
		地下水	100	68.3~107	84.1	84.1 ± 28.3
		生活污水	100	69.5~100	83.8	83.8 ± 27.2
工业废水	300	70.1~96.1	81.0	81.0 ± 21.8		
5	己二酸二异丁酯	空白样品	20	78.4~112	91.6	91.6 ± 28.7
			100	72.7~104	84.1	84.1 ± 27.3
			400	70.0~107	87.1	87.1 ± 31.7
		地表水	20	74.4~102	90.0	90.0 ± 18.1
		海水	20	75.5~98.0	88.9	88.9 ± 16.9
		地下水	100	74.5~104	85.7	85.7 ± 25.4
		生活污水	100	66.3~104	84.1	84.1 ± 29.1
工业废水	300	69.6~96.0	79.7	79.7 ± 22.2		

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
6	己二酸二正丁酯	空白样品	20	70.5~108	90.2	90.2 $\pm$ 27.5
			100	75.3~103	87.5	87.5 $\pm$ 22.5
			400	71.4~107	86.5	86.5 $\pm$ 31.7
		地表水	20	76.9~101	89.7	89.7 $\pm$ 18.0
		海水	20	77.2~103	90.7	90.7 $\pm$ 16.7
		地下水	100	65.2~101	84.8	84.8 $\pm$ 28.1
		生活污水	100	68.6~105	86.3	86.3 $\pm$ 26.0
		工业废水	300	71.8~96.9	80.7	80.7 $\pm$ 20.7
7	癸二酸二正丁酯	空白样品	20	75.8~98.5	84.9	84.9 $\pm$ 16.6
			100	69.4~98.0	83.0	83.0 $\pm$ 23.4
			400	74.0~104	87.2	87.2 $\pm$ 27.9
		地表水	20	72.0~93.0	80.6	80.6 $\pm$ 16.4
		海水	20	71.4~102	83.4	83.4 $\pm$ 24.1
		地下水	100	65.8~94.6	82.1	82.1 $\pm$ 21.5
		生活污水	100	65.2~104	86.4	86.4 $\pm$ 33.4
		工业废水	300	67.7~98.9	80.3	80.3 $\pm$ 23.0
8	己二酸双(2-丁氧基乙基)酯	空白样品	20	66.5~106	90.8	94.6 $\pm$ 34.3
			100	75.4~115	91.9	91.9 $\pm$ 28.7
			400	75.8~110	90.6	90.6 $\pm$ 28.6
		地表水	20	72.0~107	92.7	92.7 $\pm$ 25.2
		海水	20	72.0~112	93.0	93.0 $\pm$ 27.0
		地下水	100	80.7~104	92.8	92.8 $\pm$ 16.5
		生活污水	100	86.1~111	96.1	96.1 $\pm$ 18.1
		工业废水	300	71.1~93.1	81.8	81.8 $\pm$ 17.4
9	己二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	20	70.9~97.3	81.4	81.4 $\pm$ 21.8
			100	74.7~95.0	80.9	80.9 $\pm$ 14.9
			400	74.0~97.0	87.0	87.0 $\pm$ 16.1
		地表水	20	76.0~91.7	83.0	83.0 $\pm$ 12.6
		海水	20	76.5~91.4	84.4	84.4 $\pm$ 11.9
		地下水	100	74.8~96.0	84.6	84.6 $\pm$ 16.4
		生活污水	100	73.6~103	84.8	84.8 $\pm$ 19.3
		工业废水	300	67.9~104	87.9	87.9 $\pm$ 29.1
10	己二酸二正辛酯	空白样品	20	70.8~99.6	81.6	81.6 $\pm$ 28.1
			100	72.4~89.3	79.0	79.0 $\pm$ 13.0
			400	73.3~102	85.3	85.3 $\pm$ 22.2
		地表水	20	74.1~107	86.0	86.0 $\pm$ 23.9
		海水	20	79.0~101	86.3	86.3 $\pm$ 17.3
		地下水	100	67.7~90.7	80.2	80.2 $\pm$ 16.5
		生活污水	100	70.7~93.3	80.5	80.5 $\pm$ 15.2
		工业废水	300	74.0~91.3	78.6	78.6 $\pm$ 13.1

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
11	癸二酸二(2-乙基己基)酯	空白样品	20	70.6~99.3	80.0	$80.0 \pm 28.6$
			100	69.8~89.2	80.8	$80.8 \pm 13.2$
			400	71.3~102	83.3	$83.3 \pm 23.8$
		地表水	20	68.9~101	83.0	$83.0 \pm 27.1$
		海水	20	72.5~104	84.9	$84.9 \pm 25.6$
		地下水	100	68.0~91.8	82.7	$82.7 \pm 16.2$
		生活污水	100	73.4~106	86.0	$86.0 \pm 22.7$
		工业废水	300	72.3~104	87.8	$87.8 \pm 26.1$