

附件 11

《土壤和沉积物 酞酸酯类的测定
气相色谱-质谱法（征求意见稿）》
编制说明

《土壤和沉积物 酞酸酯类的测定 气相色谱-质谱法》

标准编制组

二〇一八年九月

项目名称：《土壤和沉积物 酞酸酯类的测定 气相色谱-质谱法》

项目统一编号：2016-8

承担单位：淄博市环境监测站

编制组主要成员：宋娟梅、刁振凤、成翔、刘学剑、姜雪松

标准所技术管理负责人：朱静

监测司项目负责人：李江

目 录

| | | |
|-----|---------------------------|----|
| 1 | 项目背景..... | 1 |
| 1.1 | 任务来源..... | 1 |
| 1.2 | 工作过程..... | 1 |
| 2 | 标准制（修）订的必要性分析..... | 2 |
| 2.1 | 酞酸酯的环境危害..... | 2 |
| 2.2 | 相关环保标准和环保工作的需要..... | 6 |
| 3 | 国内外相关分析方法研究..... | 7 |
| 3.1 | 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究..... | 7 |
| 3.2 | 国内相关分析方法研究..... | 11 |
| 3.3 | 与本标准的关系..... | 20 |
| 4 | 标准制订的基本原则和技术路线..... | 20 |
| 4.1 | 标准制定的基本原则..... | 20 |
| 4.2 | 标准制定的技术路线..... | 21 |
| 5 | 方法研究报告..... | 21 |
| 5.1 | 方法研究的目标..... | 21 |
| 5.2 | 目标化合物的选择..... | 22 |
| 5.3 | 方法原理..... | 22 |
| 5.4 | 试剂及材料..... | 22 |
| 5.5 | 仪器和设备..... | 24 |
| 5.6 | 样品..... | 32 |
| 5.7 | 分析步骤..... | 38 |
| 5.8 | 结果计算..... | 51 |
| 5.9 | 注意事项..... | 53 |
| 6 | 方法验证..... | 53 |
| 6.1 | 方法验证方案..... | 53 |
| 6.2 | 方法验证过程..... | 55 |
| 7 | 与开题报告的差异说明..... | 55 |
| 8 | 参考文献..... | 55 |
| 附 | 方法验证报告..... | 58 |

《土壤和沉积物 酞酸酯类的测定 气相色谱-质谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2016年7月，原环境保护部办公厅发布了《关于开展2016年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办科技函〔2016〕633号），下达了《土壤和沉积物 酞酸酯类的测定 气相色谱-质谱法》标准制修订项目，项目统一编号为2016-8。

标准承担单位为淄博市环境监测站，协作单位为北京师范大学。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

淄博市环境监测站接到此任务后，于2016年7月成立了标准编制组，小组成员包括多名监测技术骨干人员。

1.2.2 编写开题报告和标准草案

编制组查阅大量资料，包括国内外相关文献资料，查阅的相关文献主要集中在酞酸酯的基本理化性质、环境危害、国内外相关分析方法、环境质量标准及污染物排放标准等方面，重点调研了气相色谱-质谱法测定酞酸酯类物质的应用情况。在广泛阅读、认真研究相关资料的基础上，结合实际工作中遇到的问题和总结的相关经验，制定了工作方案，开展了实验室内酞酸酯类有机物的萃取、浓缩及净化等内容的研究和条件试验。同时，编写了开题报告和标准草案。

1.2.3 召开标准开题论证会

2017年2月原环境保护部环境监测司在北京组织召开了标准的开题论证会，论证委员会通过了该标准的开题论证，并提出了如下修改意见：1、进一步优化样品提取方式和提取液的净化条件，注意与其他相关标准的衔接；2、用有代表性的土壤和沉积物样品进行实验室间方法验证；3、通过实验明确干扰消除方法。会后标准编制组根据开题论证会的意见，对开题报告进行了进一步的修改完善。2017年3月，本站邀请三位专家通过网络视频方式再次对标准进行了充分研讨，三位专家肯定了标准编制组一个月的努力，并提出了具体的意见和建议：1、鉴于酞酸酯类化合物测定过程中空白值高的特殊性，样品前处理的提取方法建议采用ISO的方法即用乙酸乙酯进行提取，尽量避免使用丙酮/二氯甲烷的提取体系，这样可减少净化的压力，达到降低空白的目的；2、提取方式建议以振荡法萃取为主，超声萃取、索氏提取和加压流体萃取方法作为辅助的提取方法；3、提取液净化建议用中性氧化铝柱和弗洛里硅土柱；4、土壤和沉积物样品取样量建议根据目标物含量规定范围5.0~20.0g；5、采用Scan方式进行全谱扫描定量，方法的检出限低于我国相关土壤质量控制标准十分之一。编制组按照专家的建议补充完善了开题报告中的实验数据。

1.2.4 方法验证

2017年11月至12月，组织6家实验室进行本标准方法验证。首先就本标准方法内容进行了实验室培训和讲解，并提出了验证的要求。编制组对6家实验室的验证数据进行了统

计，编写完成了本标准方法的验证报告。

1.2.5 编写标准征求意见稿及编制说明

2018年4月完成了《土壤和沉积物 酞酸酯类的测定 气相色谱-质谱法》征求意见稿及编制说明的编写。

1.2.6 召开征求意见稿技术审查会

2018年5月31日生态环境保护部环境监测司在北京组织召开了标准的征求意见稿技术审查会，审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：1、编制说明中增加空白试验及实际样品谱图；细化试验条件确定的依据，增加标准文本中的质控指标的证实数据；补充说明本标准与国内相关标准方法的关系。2、标准文本中删去7.4.1中c)和d)，修改并补充干扰消除的内容，强调实验室用水及实验室氛围和仪器条件对空白的影响，根据实验室内和实验室间数据重新核算检出限、平行双样的标准偏差范围。3、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2 标准制(修)订的必要性分析

2.1 酞酸酯的环境危害

2.1.1 酞酸酯的基本理化性质

酞酸酯，又称邻苯二甲酸酯，缩写PAEs(phthalate esters)，是邻苯二甲酸形成的酯的统称，一般指的是邻苯二甲酸与4~15个碳的醇形成的酯，其化学结构图见图1。邻苯二甲酸酯多为无色油状粘稠液体，难溶于水，不易挥发，其比重与水相近，凝固点较低，易溶于有机溶剂和类酯。主要用作增塑剂，邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)产量最大，占塑化剂产量四分之三，其次是邻苯二甲酸二丁酯(DBP)，有毒PAEs共有23种，其中16种使用最频繁(见表1)，产量较大。



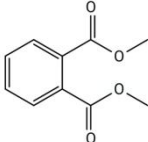
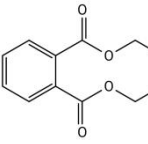
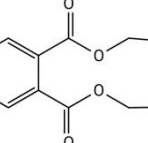
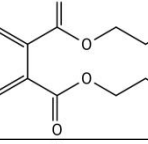
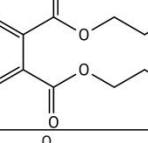
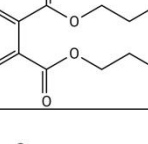
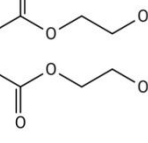
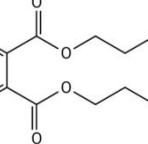
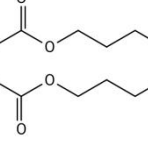
图1 邻苯二甲酸酯化学结构图

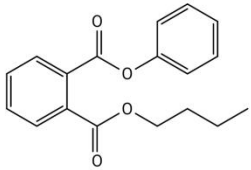
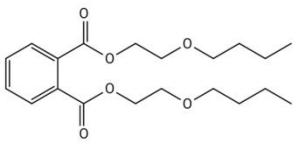
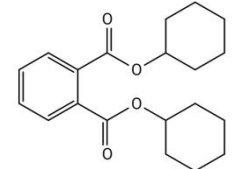
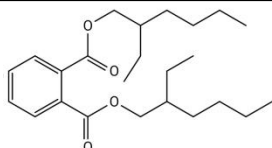
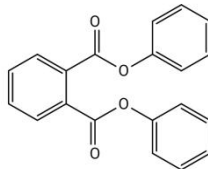
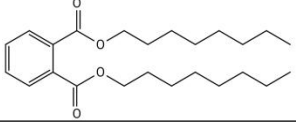
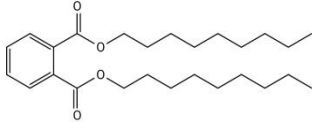
表1 常见的16种PAEs结构式、CAS号等信息

| 序号 | 中文名称 | 英文名称 | 缩写 | 化学式 | 分子量 | CAS NO. |
|----|--------------------|----------------------------------|------|--|-------|----------|
| 1 | 邻苯二甲酸二甲酯 | Dimethyl phthalate | DMP | C ₁₀ H ₁₀ O ₄ | 194.2 | 131-11-3 |
| 2 | 邻苯二甲酸二乙酯 | Diethyl phthalate | DEP | C ₁₂ H ₁₄ O ₄ | 222.2 | 84-66-2 |
| 3 | 邻苯二甲酸二异丁酯 | Diisobutyl phthalate | DIBP | C ₁₆ H ₂₂ O ₄ | 278.4 | 84-69-5 |
| 4 | 邻苯二甲酸二丁酯 | Dibutyl phthalate | DBP | C ₁₆ H ₂₀ O ₄ | 278.4 | 84-74-2 |
| 5 | 邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯 | Bis(2-methoxyethyl) phthalate | DMEP | C ₁₄ H ₁₈ O ₆ | 282.3 | 117-82-8 |
| 6 | 邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯 | Bis(2-methyl-2-pentyl) phthalate | BMPP | C ₂₀ H ₃₀ O ₄ | 334.4 | 146-50-9 |
| 7 | 邻苯二甲酸二(2-乙氧基)酯 | Bis(2-ethoxyethyl) phthalate | DEEP | C ₁₆ H ₂₂ O ₆ | 310.3 | 605-54-9 |
| 8 | 邻苯二甲酸二戊酯 | Dipentyl phthalate | DPP | C ₁₈ H ₂₆ O ₄ | 306.4 | 131-18-0 |
| 9 | 邻苯二甲酸二己酯 | di-n-Hexyl phthalate | DHXP | C ₂₀ H ₃₀ O ₄ | 334.5 | 84-75-3 |
| 10 | 邻苯二甲酸丁苄酯 | Benzyl butyl phthalate | BBP | C ₁₉ H ₂₀ O ₄ | 312.4 | 85-68-7 |

| | | | | | | |
|----|-----------------|--------------------------------|------|--|-------|----------|
| 11 | 邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯 | Bis(2-n-butoxyethyl) phthalate | DBEP | C ₂₀ H ₃₀ O ₆ | 312.4 | 117-83-9 |
| 12 | 邻苯二甲酸二环己酯 | Dicyclohexyl phthalate | DCP | C ₂₀ H ₂₆ O ₄ | 330.4 | 84-61-7 |
| 13 | 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 | Bis(2-ethylhexyl) phthalate | DEHP | C ₂₄ H ₃₈ O ₄ | 390.6 | 117-81-7 |
| 14 | 邻苯二甲酸二苯酯 | Diphenyl phthalate | DPHP | C ₂₀ H ₁₄ O ₄ | 318.3 | 84-62-8 |
| 15 | 邻苯二甲酸二正辛酯 | Di-n-octyl phthalate | DOP | C ₂₄ H ₃₈ O ₄ | 390.6 | 117-84-0 |
| 16 | 邻苯二甲酸二壬酯 | Dinonyl phthalate | DNP | C ₂₆ H ₄₂ O ₄ | 418.6 | 84-76-4 |

表 2 常见的 16 种 PAEs 的结构式和理化性质

| 序号 | 名称 | 结构式 | 熔点 (°C) | 沸点 (°C) | 相对密度 | 水溶性 |
|----|------|---|---------|---------|-------|-----|
| 1 | DMP |  | 2 | 282 | 1.192 | 不溶 |
| 2 | DEP |  | -40.5 | 302 | 1.117 | 不溶 |
| 3 | DIBP |  | -50 | 327 | 1.040 | 不溶 |
| 4 | DBP |  | -35 | 340 | 1.042 | 不溶 |
| 5 | DMEP |  | -50 | 386 | 0.986 | 不溶 |
| 6 | BMPP |  | ---- | ---- | ---- | 不溶 |
| 7 | DEEP |  | 34 | 345 | 1.121 | 不溶 |
| 8 | DPP |  | 70 | 225 | 1.572 | 不溶 |
| 9 | DHXP |  | -58 | 350 | 1.010 | 不溶 |

| 序号 | 名称 | 结构式 | 熔点 (°C) | 沸点 (°C) | 相对密度 | 水溶性 |
|----|---------|---|---------|---------|-------|-----|
| 10 | BBP |  | -45 | 370 | 1.115 | 不溶 |
| 11 | DBEP |  | ---- | 270 | 1.060 | 不溶 |
| 12 | DCP |  | 65 | 218 | 1.148 | 不溶 |
| 13 | DEHP |  | -50 | 386 | 0.986 | 不溶 |
| 14 | DP P |  | 70 | 225 | 1.572 | 不溶 |
| 15 | DOP |  | -40 | 340 | 0.978 | 不溶 |
| 16 | DNP |  | -52 | 246 | 0.979 | 微溶 |

2.1.2 酞酸酯的环境危害

PAEs 是环境雌性激素类物质之一，可影响生物体内分泌，具有致畸、致癌和致突变效应。PAEs 主要用作增塑剂，可以提高塑料的可塑性和强度，其含量有时可达高聚合物本身的 50%。这些 PAEs 与塑料分子的相容性很好，它们之间以氢键或范德华力联结，各自保留相对独立的化学性质。随着使用时间的推移，PAEs 可由塑料转移到外环境，造成对空气、水、土壤的污染。近年来，随着工业生产和塑料制品的使用，PAEs 不断进入环境，普遍存在于土壤、底泥、生物等环境样品中，并通过饮水、进食、皮肤接触和呼吸等途径进入人体，影响人体内分泌，产生慢性危害。由于 PAEs 的大量使用对生态环境和生物健康造成了污染，其已被列为优先控制污染物，并被称作“第二个全球性多氯联苯 (PCBs) 污染物”。2005 年 6 月 5 日欧洲会议投票表决，在玩具和育儿物品中永久禁止关于六种 PAEs 的使用。美国 EPA 也将下列 6 种列入“优先监测污染物名单”，分别是：邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)、

邻苯二甲酸二正辛酯(DOP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)。我国将其中的 DMP、DBP 和 DOP 列入优先控制污染物黑名单,并在食品安全领域制定了 16 种 PAEs 的测定方法。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 环境质量标准与污染物排放(控制)标准对酞酸酯的监测要求

美国 EPA 对土壤中 6 种 PAEs 制定了控制标准,见表 3。

表 3 EPA 土壤中 PAEs 的控制标准

| 化合物 | 控制标准 (mg/kg) | 推荐土壤治理标准 (mg/kg) |
|------|-----------------|---------------------|
| DMP | 0.020 | 2.0 |
| DEP | 0.071 | 7.1 |
| DBP | 0.081 | 8.1 |
| BBP | 1.215 | 50.0 |
| DEHP | 4.35 | 50.0 |
| DOP | 1.200 | 50.0 |

《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险筛管控制标准(试行)》(GB 36600-2018)中给出了邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸苄丁酯(BBP)和邻苯二甲酸二正辛酯(DOP) 3 种 PAEs 在不同类型的土壤中的指导值,详见表 4。

表 4 建设用地土壤污染风险筛选值和管制值

| 污染项目 | 筛选值 | | 管制值 | | CAS 编号 |
|------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------|
| | 第一类用地 (mg/kg) | 第二类用地 (mg/kg) | 第一类用地 (mg/kg) | 第二类用地 (mg/kg) | |
| DEHP | 42 | 121 | 420 | 1210 | 117-81-7 |
| BBP | 312 | 900 | 3120 | 9000 | 85-68-7 |
| DOP | 390 | 2812 | 800 | 5700 | 117-84-0 |

《农用地土壤污染风险筛选值和管制值》(GB 16518)(第三次征求意见稿)中 6 种 PAEs 的总量限值为 10 mg/kg。6 种 PAEs 分别为:邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DOP)、邻苯二甲酸双 2-乙基己酯(DEHP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)。在《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 16518-2018)中对 6 种 PAEs 的限值再次进行修订,最后取消了酞酸酯类物质的限值。

2.2.2 环境保护重点工作涉及的酞酸酯的监测要求

2016 年 5 月 31 日,国发〔2016〕31 号国务院关于印发土壤污染防治行动计划的通知,明确要求“适时修订污染物排放标准”,进一步明确污染物特别排放限值要求。完善土壤中污染物分析测试方法,研制土壤环境标准样品。原环境保护部也在制定关于土壤中有机物污染的详查方案。

由于土壤和沉积物基质复杂,其中 PAEs 的浓度范围宽,监测技术难点多,如前处理过程中极易引起交叉污染,目前发布的土壤监测规范方法标准中关于 PAEs 的标准监测方法还未建立,与之相关的监测管理非常缺乏,极大地制约了我国对土壤环境中 PAEs 的大规模调查和日常监督管理。本项目建立的土壤和沉积物中 PAEs 的环境监测技术规范,能够完善相关监测技术和分析方法体系,实现 PAEs 监测技术标准化,为 PAEs 环境监测技术规范和监

测质量管理体系提供基础数据,提高我国环境监测技术和监测质量管理水平,对于国家履约、保护环境、保障人民健康,均具有重大意义。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

有关土壤和沉积物中 PAEs 的分析方法主要是国际标准化组织 ISO13913: 2014 方法和美国环保署 US EPA Method 8061A、8270D、3540C 方法,下面分别进行介绍和评述。

3.1.1 国际标准化组织 ISO13913: 2014 方法

2014 年 2 月国际标准化组织 (the International Organization for Standardization, ISO) 颁布了《土壤质量-毛细管柱气相色谱质谱法测定部分邻苯二甲酸酯》(ISO 13913: 2014, 共 24 页)。该标准草案由“ISO/TC 190 土壤质量”技术委员会“SC 3 化学方法和土壤质量”分委员会负责制定。

ISO13913: 2014 适用范围为: 污泥、生物废物和土壤; 采用 GC-MS 方法测定 DMP、DEP、DPP、DIBP、DBP、BBP、DCHP、DEHP、DOP、DDP 和 DUP 共 11 种物质。电离方式采用电子轰击源 (EI) 模式。邻苯二甲酸酯测定范围为 0.1 mg/kg~0.5 mg/kg (干重)。其他 PAEs 若通过验证也适用本标准。

表 5 ISO 13913: 2014 可测定的 PAEs

| 序号 | 名称 | 化学式 | 缩写 | 摩尔质量 g/mol | CAS-RN ^a |
|----|-----------------|--|------|---------------|---------------------|
| 1 | 邻苯二甲酸二甲酯 | C ₁₀ H ₁₀ O ₄ | DMP | 194.2 | 131-11-3 |
| 2 | 邻苯二甲酸二乙酯 | C ₁₂ H ₁₄ O ₄ | DEP | 222.2 | 84-66-2 |
| 3 | 邻苯二甲酸二丙酯 | C ₁₄ H ₁₈ O ₄ | DPP | 250.3 | 131-16-8 |
| 4 | 邻苯二甲酸二(2-甲基丙)酯 | C ₁₆ H ₂₂ O ₄ | DIBP | 278.4 | 84-69-5 |
| 5 | 邻苯二甲酸二丁酯 | C ₁₉ H ₂₀ O ₄ | DBP | 278.4 | 84-74-2 |
| 6 | 邻苯二甲酸丁苄酯 | C ₁₀ H ₁₀ O ₄ | BBP | 312.4 | 85-68-7 |
| 7 | 邻苯二甲酸二环己酯 | C ₂₀ H ₂₆ O ₄ | DCHP | 330.4 | 84-61-7 |
| 8 | 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 | C ₂₄ H ₃₈ O ₄ | DEHP | 390.6 | 117-81-7 |
| 9 | 邻苯二甲酸二正辛酯 | C ₂₄ H ₃₈ O ₄ | DOP | 390.6 | 117-84-0 |
| 10 | 邻苯二甲酸二癸酯 | C ₂₈ H ₄₆ O ₄ | DDP | 446.7 | 84-77-5 |
| 11 | 邻苯二甲酸二十一酯 | C ₃₀ H ₅₀ O ₄ | DUP | 474.4 | 3648-20-2 |

^a CAS 登记号

注意事项: 由于 PAEs 被用作增塑剂而广泛存在, 其来源非常多样, 需要特别注意实验室污染的问题, 应对其干扰进行检查与消除, 如不要使用塑料制品; 应尽可能减少实验室中的塑料制品的使用; 在分析过程中尽量避免使用清洁剂类物质; 另外 PAEs 可能从进样器的隔垫中渗出并进入气相色谱仪中, 因此使用隔垫可能污染系统; 进样针和仪器的一些配件以及采样瓶的隔垫也有可能含有 PAEs; 所有试剂要做空白样品实验进行确认; 如有必要, 增加净化步骤。

表 6 ISO 13913: 2014 PAEs 的典型选择离子

| 序号 | 化合物 | 简写 | 选择离子 | | |
|------------------------------|-------------------|----------|-------------|-------------|-------------|
| | | | 目标离子 M1% | 定性离子 M2% | 定性离子 M3% |
| 1 | 邻苯二甲酸二甲酯 | DMP | 163 (100) | 194 (7.8) | 135 (4.5) |
| 2 | 邻苯二甲酸二乙酯 | DEP | 149 (100) | 177 (23) | 222 (1.6) |
| 3 | 邻苯二甲酸二丙酯 | DPP | 149 (100) | 209 (5.9) | 191 (6.9) |
| 4 | 邻苯二甲酸二(2-甲基丙)酯 | DIBP | 149 (100) | 223 (7.4) | 205 (1.9) |
| 5 | 邻苯二甲酸二丁酯 | DBP | 149 (100) | 223 (5.6) | 278 (1.0) |
| 6 | 邻苯二甲酸丁苄酯 | BBP | 149 (100) | 206 (22) | 312 (1.0) |
| 7 | 邻苯二甲酸二环己酯 | DCHP | 149 (100) | 167 (32) | 249 (5.5) |
| 8 | 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 | DEHP | 149 (100) | 167 (34) | 279 (8.8) |
| 9 | 邻苯二甲酸二正辛酯 | DOP | 149 (100) | 279 (6.6) | 207 (4.4) |
| 10 | 邻苯二甲酸二癸酯 | DDP | 149 (100) | 307 (6.4) | - |
| 11 | 邻苯二甲酸二十一酯 | DUP | 149 (100) | 321 (5.4) | - |
| 内标 | | | | | |
| 12 | 氘代邻苯二甲酸二丁酯 | DBP- D4 | 153 (100) | 227 (5.7) | - |
| 13 | 氘代邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 | DEHP- D4 | 153 (100) | 171 (31) | 283 (14) |
| 14 | 氘代邻苯二甲酸二正辛酯 | DOP- D4 | 153 (100) | 283 (17) | - |
| 注 1 各离子根据使用调谐条件的不同可能不同。 | | | | | |
| 注 2 当邻苯二甲酸酯浓度较小时，定性离子可能无法检出。 | | | | | |
| M1 用来定量；M2 和 M3 可用来定性。 | | | | | |

ISO13913: 2014 方法样品的提取推荐使用振荡法，是因为索氏提取或加速溶剂提取 (ASE) 有可能带来污染。转移 1~10 g (根据干物质含量和可能的 PAEs 含量而定) 样品和硫酸钠的混合物或冷冻干燥样品到 250 ml 锥形瓶中，加入 20 ml 含内标的乙酸乙酯。如 PAEs 含量可能较高，提取溶剂量可加倍或更多倍 (见表 8)。由于空白样品中 PAEs 含量未知，应避免稀释样品提取液。使用瓶塞对锥形瓶封口，并用金属夹固定瓶塞。

使用振荡设备提取样品至少 30 min，需确保样品与溶剂的充分混合。提取后，使用移液管移取大约 1 ml 样品到 GC 进样瓶中；当需要进一步净化时移取 3 ml。在样品瓶和瓶盖间垫一层经加热处理的铝箔纸以避免来自隔垫的邻苯二甲酸酯污染。提取液可直接进行 GC-MS 分析。

表 7 ISO 13913: 2014 目标物标准曲线 L1-L10 各物质浓度

浓度单位: pg/μl

| 序号 | 化合物 | L1 | L2 | L3 | L4 | L5 | L6 | L7 | L8 | L9 | L10 |
|----|----------------------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| 1 | DMP | 2.5 | 5.0 | 10 | 20 | 40 | 50 | 100 | 150 | 300 | 450 |
| 2 | DEP | 2.5 | 5.0 | 10 | 20 | 40 | 50 | 100 | 150 | 300 | 450 |
| 3 | DPP | 2.5 | 5.0 | 10 | 20 | 40 | 50 | 100 | 150 | 300 | 450 |
| 4 | DIBP | 2.5 | 5.0 | 10 | 20 | 40 | 50 | 100 | 150 | 300 | 450 |
| 5 | DBP | 2.5 | 5.0 | 10 | 20 | 40 | 50 | 100 | 150 | 300 | 450 |
| 6 | BBP | 5.0 | 10.0 | 20 | 40 | 80 | 100 | 200 | 300 | 600 | 900 |
| 7 | DCHP | 2.5 | 5.0 | 10 | 20 | 40 | 50 | 100 | 150 | 300 | 450 |
| 8 | DEHP | 2.5 | 5.0 | 10 | 20 | 40 | 50 | 100 | 150 | 300 | 450 |
| 9 | DOP | 5.0 | 10.0 | 20 | 40 | 80 | 100 | 200 | 300 | 600 | 900 |
| 10 | DDP | 12.5 | 25.0 | 50 | 50 | 200 | 250 | 500 | 750 | 1500 | 2250 |
| 11 | DUP | 12.5 | 25.0 | 50 | 50 | 200 | 250 | 500 | 750 | 1500 | 2250 |
| 内标 | | | | | | | | | | | |
| | DBP- d ₄ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | DEHP- d ₄ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | DOP- d ₄ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

表 8 ISO 13913: 2014 取样量和干物质/溶剂量示例

| 基质 | 取样量 g | 干物质/溶剂比例 | 备注 |
|---------|-------|----------|---------------|
| 污泥(污水) | 1-10 | <1:80 | DEHP 含量可能较高 |
| 沉积物/悬浮物 | 2-10 | <2:20 | DEHP 可能存在 |
| 堆肥 | 2-10 | <2:20 | 低含量到高含量的 DEHP |
| 土壤 | 2-10 | <2:20 | 低含量到高含量的 DEHP |

ISO13913: 2014 方法特意指出少用净化步骤, 只有 GC-MS 分析时受到来自基质的干扰才使用净化步骤, 否则由于可能增加污染的可能应尽量避免使用净化步骤。提取后, 使用移液管移取大约 3 ml 提取液并使用氧化铝净化提取液。同时, 该方法也明确了净化步骤: (1) 取 1 g 活化的氧化铝置于小柱的两个 PTFE 隔板间。(2) 使用 1 个小柱体积的乙酸乙酯清洗氧化铝。(3) 使用氮气干燥 1 min。(4) 使用不锈钢旋塞固定经清洗的小柱并置于真空装置上。(5) 使提取液通过小柱并收集于玻璃管中。(6) 转移提取液至 GC 小瓶中, 在样品瓶和瓶盖间垫一层铝箔纸以避免来自隔垫的 PAEs 污染。

ISO13913: 2014 采用内标法定量, 使用 DBP- d₄ 作为 DMP 至 BBP 的内标, 使用 DEHP- d₄ 作为 DEHP 和 DCHP 的内标, 使用 DOP- d₄ 作为 DOP 至 DUP 的内标。

总之: ISO13913: 2014 方法对交叉污染对分析结果的影响做了详尽的说明, 由于邻苯二甲酸酯的广泛使用, 在分析净化步骤尽量少用或者不用。

3.1.2 美国环保署 US EPA Method 8061A 方法

1996 年 12 月美国国家环保局 (United States, Environmental Protection Agency) 颁布了《邻苯二甲酸酯类的测定 气相色谱法》(EPA Method 8061A, 共 18 页)。EPA 8061 方法使用范围包括水质、渗滤液、土壤、污泥和沉积物。

Method 8061A 方法采用气相色谱法, 电子捕获 (ECD) 检测器分析 DMP、DEP、DIBP、DBP、BMPP、DMEP、DPP、DEEP、HEHP、DHP、BBP、DBEP、DEHP、DCP、DOP 和 DNP 共 16 种物质。色谱条件为: 载气流速 6ml/min, 进样口温度 250℃, 检测器温度 320℃。

土壤样品通过加入二氯甲烷/丙酮（1:1）或己烷/丙酮（1:1）用 3500 系列提取方法，提取时加入替代标，低浓度的土壤用超声提取，GPC 净化；高浓度土壤用超声提取不用净化。净化方法指出用 3600 系列方法，提取液过氧化铝或者硅酸净化柱。提取和净化过程 DEHP 特别容易受到污染。表 10 为 EPA8061A 市政土壤、砂质污泥和河流沉积物中 PAEs 的准确度和精密度数据。

表 9 EPA 8061A 中 PAEs 的保留时间和检出限

| 序号 | 物质名称 | CAS 号 | 保留时间 | | 检出限 (ng/L) |
|------|------|------------|-------|-------|---------------|
| | | | 色谱柱 1 | 色谱柱 2 | |
| 1 | DMP | 131-11-3 | 7.06 | 6.37 | 640 |
| 2 | DEP | 84-66-2 | 9.30 | 8.45 | 250 |
| 3 | DIBP | 84-69-5 | 14.44 | 12.91 | 120 |
| 4 | DBP | 84-74-2 | 16.26 | 14.66 | 330 |
| 5 | BMPP | 146-50-9 | 18.77 | 16.27 | 370 |
| 6 | DMEP | 117-82-8 | 17.02 | 16.41 | 510 |
| 7 | DPP | 131-18-0 | 20.25 | 18.08 | 110 |
| 8 | DEEP | 605-54-9 | 19.43 | 18.21 | 270 |
| 9 | HEHP | 75673-16-4 | 21.07 | 18.97 | 130 |
| 10 | DHP | 84-75-3 | 24.57 | 21.85 | 68 |
| 11 | BBP | 85-68-7 | 24.86 | 23.08 | 42 |
| 12 | DBEP | 117-83-9 | 27.56 | 25.24 | 84 |
| 13 | DEHP | 117-81-7 | 29.23 | 25.67 | 270 |
| 14 | DCP | 84-61-7 | 28.88 | 26.35 | 22 |
| 15 | DOP | 117-84-0 | 33.33 | 29.83 | 49 |
| 16 | DNP | 84-76-4 | 38.80 | 33.84 | 22 |
| IS | BBZ | 120-51-4 | 12.71 | 11.07 | c |
| SU-1 | DPHP | 84-62-8 | 29.46 | 28.32 | c |
| SU-2 | DPIP | 744-45-6 | 32.99 | 31.37 | c |
| SU-3 | DBZP | 523-31-9 | 34.40 | 32.65 | c |

注：色谱柱 1：DB-5；色谱柱 2：DB-1701。

表 10 EPA 8061A 市政土壤、砂质污泥和河流沉积物中 PAEs 的准确度和精密度

| Compound | Spike Concentration (1 mg/kg) | | | Spike Concentration (3 µg/g) | | |
|----------------------------------|----------------------------------|----------------------|-------------------|---------------------------------|----------------------|-------------------|
| | Municipal Sediment | Sandy Loam Sludge | Estuarine Soil | Municipal Sediment | Sandy Loam Sludge | Estuarine Soil |
| Dimethyl phthalate | 77.9 (42.8) | 52.1 (35.5) | ° | 136 (9.6) | 64.8 (11.5) | 70.2 (2.0) |
| Diethyl phthalate | 68.4 (1.7) | 68.6 (9.1) | 54.7 (6.2) | 60.2 (12.5) | 72.8 (10.0) | 67.0 (15.1) |
| Diisobutyl phthalate | 103 (3.1) | 106 (5.3) | 70.3 (3.7) | 74.8 (6.0) | 84.0 (4.6) | 79.2 (0.1) |
| Di-n-butyl phthalate | 121 (25.8) | 86.3 (17.7) | 72.6 (3.7) | 74.6 (3.9) | 113 (5.8) | 70.9 (5.5) |
| Bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate | 108 (57.4) | 97.3 (7.4) | ° | 104 (1.5) | 150 (6.1) | 83.9 (11.8) |
| Bis(2-methoxyethyl) phthalate | 26.6 (26.8) | 72.7 (8.3) | 0 | 19.5 (14.8) | 59.9 (5.4) | 0 |
| Diamyl phthalate | 95.0 (10.2) | 81.9 (7.1) | 81.9 (15.9) | 77.3 (4.0) | 116 (3.7) | 82.1 (15.5) |
| Bis(2-ethoxyethyl) phthalate | ° | 66.6 (4.9) | ° | 21.7 (22.8) | 57.5 (9.2) | 84.7 (8.5) |
| Hexyl 2-ethylhexyl phthalate | ° | 114 (10.5) | 57.7 (2.8) | 72.7 (11.3) | 26.6 (47.6) | 28.4 (4.3) |
| Dihexyl phthalate | 103 (3.6) | 96.4 (10.7) | 77.9 (2.4) | 75.5 (6.8) | 80.3 (4.7) | 79.5 (2.7) |
| Benzyl butyl phthalate | 113 (12.8) | 82.8 (7.8) | 56.5 (5.1) | 72.9 (3.4) | 76.8 (10.3) | 67.3 (3.8) |
| Bis(2-n-butoxyethyl) phthalate | 114 (21.1) | 74.0 (15.6) | ° | 38.3 (25.1) | 98.0 (6.4) | 62.0 (3.4) |
| Bis(2-ethylhexyl) phthalate | ° | 76.6 (10.6) | 99.2 (25.3) | 59.5 (18.3) | 85.8 (6.4) | 65.4 (2.8) |
| Dicyclohexyl phthalate | 36.6 (48.8) | 65.8 (15.7) | 92.8 (35.9) | 33.9 (66.1) | 68.5 (9.6) | 62.2 (19.1) |
| Di-n-octyl phthalate | ° | 93.3 (14.6) | 84.7 (9.3) | 36.8 (16.4) | 88.4 (7.4) | 115 (29.2) |
| Dinonyl phthalate | ° | 80.0 (41.1) | 64.2 (17.2) | ° | 156 (8.6) | 115 (13.2) |

3.1.3 美国环保署 US EPA Method 8270D 方法

1998 年 10 月美国国家环保局 (United States, Environmental Protection Agency) 颁布了《半挥发性有机物测定 气相色谱质谱法》(EPA Method 8270D, 共 62 页)。EPA 8270 方法适用范围包括水质、气体和土壤介质中的半挥发有机物, 里面包含有 PAEs 类物质的前处理和分析方法, PAEs 物质的样品的制备参照 EPA 3540、3541、3545、3550、3560 和 3561 方法, 提取和净化使用 EPA3610、3620 和 3640 方法。

3.1.4 国外文献报道分析方法

1996 年 Chee, K. (新加坡) 等人对土壤和海洋沉积物中 PAEs 进行研究分析, 对样品进行微波萃取, 用 GC-MS 分析^[13], 文中考察的目标物为 DMP、DEP、DBP、BEHP、BBP 和 DAP 六种酞酸酯, 通过萃取溶剂、提取温度以及提取时间的筛选考察, 六种物质的回收率在 70.1%-91.0%。2001 年 Mcdowell, D. C. (加拿大) 等人就沉积物中 PAEs 的提取净化过程, 重点研究用超临界流体萃取法提取沉积物中的酞酸酯能有效减少分析过程中高背景污染干扰^[14]。2003 年 Lin, Z.-P. (加拿大) 等人就沉积物和生物体中 PAEs 用 LC-MS 进行测定分析^[15], 研究重点是对于酞酸酯类物质的分析中内标物和替代物的选用, DMP-d₄、DOP-d₄、DBP-d₄ 作为内标物, DEP-d₄ 和 BBP-d₄ 作为替代标。2005 年 Gibson, R. (英国) 等人就土壤和生物体中的 6 种 PAEs (DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP 和 DOP) 通过索氏提取方式进行 GC-MS 解析^[16]。2006 年 Mackintosh, C. E. (加拿大) 等人, 主要用 C18 柱富集海水, 用弗洛里硅土柱净化, 用 GC-MS 方法对海洋沉积物中 8 种 PAEs 的吸附性进行研究分析^[17]。2009 年 Blair, J. D. (加拿大) 等人利用同位素跟踪法对海水、沉积物和生物体中 PAEs 的分布, 通过 LC-MS 进行分析研究^[20]。2015 年 Selvaraj, K. K. (印度) 等人对水体和河水沉积物中 PAEs 的环境水平和毒理进行 GC-MS 分析^[27], 采用超声波提取法, 提取剂选用乙酸乙酯, 硅胶玻璃柱净化。2016 年 Škrbić, B. D. (塞尔维亚) 等人对土壤和街道扬尘中的 PAEs 对人体的影响, 通过索氏抽提萃取目标物, 借助 GC-MS 分析^[28]。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 标准方法

河南省环境监测站承担的《土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 834-2017)^[33]标准中建议采用合适的萃取方法提取 PAEs, 提取液经硅酸镁净化浓缩后定容加入内标, 进行 GC-MS 分析, 并按照组分的酸碱度推荐了内标 (表 11), 给出了几种 PAEs 的检出限和测定下限 (表 12)。该方法适用于土壤和沉积物中包括 6 种 PAEs 在内的 70 种半挥发性有机化合物的筛选鉴定和定量分析, 但是对于特定类别的化合物, 应在此筛

选基础上选用专属的分析方法测定。

表 11 推荐内标和替代指示物名单

| 碱-中性提取组分 | | 酸性提取组分 | |
|------------------------|-------------|--------------------------|----------|
| 化合物 | 定量离子 | 化合物 | 定量离子 |
| 1,4-二氯苯-d ₄ | 152、150 | 苯酚-d ₆ | 99、42、71 |
| 奈-d ₈ | 136 | 2-氟苯酚 | 112、64 |
| 二氢茚-d ₁₀ | 164、162 | 2,4,6-二氯苯-d ₄ | 330、332 |
| 菲-d ₁₀ | 188 | 奈-d ₈ | 136 |
| 蒾 | 240、120、236 | 1,4-二氯苯-d ₄ | 152、150 |
| 芘-d ₁₂ | 264、260、265 | 二氢茚-d ₁₀ | 164、162 |
| 硝基苯-d ₅ | 82、128 | 菲-d ₁₀ | 188 |
| 二氟联苯 | 172、171 | 对三联苯-d ₁₄ | 244 |

表 12 目标化合物及其方法检出限和测定下限

| 序号 | 名称 | CAS 号 | 检出限 (mg/kg) | 测定下限 (mg/kg) |
|----|------------------------|----------|----------------|-----------------|
| 1 | 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) | 131-11-3 | 0.07 | 0.28 |
| 2 | 邻苯二甲酸二乙酯 (DEP) | 86-73-7 | 0.3 | 1.2 |
| 3 | 邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP) | 84-74-2 | 0.1 | 0.4 |
| 4 | 邻苯二甲酸丁基苯酯 (BBP) | 85-68-7 | 0.2 | 0.8 |
| 5 | 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP) | 117-81-7 | 0.1 | 0.4 |
| 6 | 邻苯二甲酸二正辛酯 (DOP) | 117-84-0 | 0.2 | 0.8 |

《食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定》(GB/T 21928-2008)给出了 16 种 PAEs (表 13) 的测定方法, 测定方法为 GC-MS, 标准中各 PAEs 化合物的检出限为 0.05 mg/kg。《食品中邻苯二甲酸酯的测定》(GB/T 21911-2008)给出的也是 16 种 PAEs 的 GC-MS 测定, 各 PAEs 的检出限: 含油酯的样品为 1.5 mg/kg, 不含油酯样品 0.05 mg/kg。《食品接触材料及制品 邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定》(GB 31604.30-2016)标准中规定了 18 种 PAEs, 其中包括 GB/T 21928-2008 给出的 16 种, 另外增加邻苯二甲酸二烯丙酯 (DAP) 和邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP), 给出了方法测定定量限 DINP 为 50.0 mg/kg, 其他 17 种 PAEs(DAP) 均为 5.00 mg/kg。同时给出了迁移量定量限 DAP 为 0.01 mg/kg, 其他 17 种 PAEs 均为 0.1 mg/kg。

表 13 GB/T 21928-2008 测定的酞酸酯信息

| 序号 | 中文名称 | 英文名称 | 英文缩写 | CAS 号 | 化学分子式 |
|----|--------------------|----------------------------------|------|----------|--|
| 1 | 邻苯二甲酸二甲酯 | Dimethyl phthalate | DMP | 131-11-3 | C ₁₀ H ₁₀ O ₄ |
| 2 | 邻苯二甲酸二乙酯 | Diethyl phthalate | DEP | 84-66-2 | C ₁₂ H ₁₄ O ₄ |
| 3 | 邻苯二甲酸二异丁酯 | Diisobutyl phthalate | DIBP | 84-69-5 | C ₁₆ H ₂₂ O ₄ |
| 4 | 邻苯二甲酸二丁酯 | Dibutyl phthalate | DBP | 84-74-2 | C ₁₆ H ₂₀ O ₄ |
| 5 | 邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯 | Bis(2-methoxyethyl) phthalate | DMEP | 117-82-8 | C ₁₄ H ₁₈ O ₆ |
| 6 | 邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯 | Bis(2-methyl-2-pentyl) phthalate | BMPP | 146-50-9 | C ₂₀ H ₃₀ O ₄ |
| 7 | 邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯 | Bis(2-ethoxyethyl) phthalate | DEEP | 605-54-9 | C ₁₆ H ₂₂ O ₆ |
| 8 | 邻苯二甲酸二戊酯 | Dipentyl phthalate | DPP | 131-18-0 | C ₁₈ H ₂₆ O ₄ |

| | | | | | |
|----|-----------------|--------------------------------|------|----------|--|
| 9 | 邻苯二甲酸二己酯 | di-n-Hexyl phthalate | DHP | 84-75-3 | C ₂₀ H ₃₀ O ₄ |
| 10 | 邻苯二甲酸丁基苄基酯 | Benzyl butyl phthalate | BBP | 85-68-7 | C ₁₉ H ₂₀ O ₄ |
| 11 | 邻苯二甲酸二(2-丁氧基)酯 | Bis(2-n-butoxyethyl) phthalate | DBEP | 117-83-9 | C ₂₀ H ₃₀ O ₆ |
| 12 | 邻苯二甲酸二环己酯 | Dicyclohexyl phthalate | DCP | 84-61-7 | C ₂₀ H ₂₆ O ₄ |
| 13 | 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 |
| 14 | 邻苯二甲酸二苯酯 | Diphenyl phthalate | DPHP | 84-62-8 | C ₂₀ H ₁₄ O ₄ |
| 15 | 邻苯二甲酸二正辛酯 | Di-n-octyl phthalate | DOP | 117-84-0 | C ₂₄ H ₃₈ O ₄ |
| 16 | 邻苯二甲酸二壬酯 | Dinonyl phthalate | DNP | 84-76-4 | C ₂₆ H ₄₂ O ₄ |

3.2.2 其他文献和报道分析方法

通过文献资料查阅，我国有关土壤和沉积物中酞酸酯测定的文献和报道方法如表 14 所示。

表 14 文献和报道方法

| 年份 | 作者资料 | 文献题目 | 测定方法 | 前处理方法 | 目标化合物 | 检出限 | 精密度 (R) 和准确度 (P) |
|------|--------------------|---|--------|--|----------------------------------|--|--------------------------------|
| 1996 | 长春、吉林农业大学土化系 | 气相色谱法测定土壤和植物中酞酸酯 ^[1] | GC/FID | 风干土用二氯甲烷, 鲜土用体积比 1:1 的二氯甲烷-丙酮试剂加无水 Na ₂ SO ₄ , 浸泡振荡提取后, 脱水, 换溶剂浓缩, 直接进行测定。 | DMP、DEP、DBP、DEHP 和 DOP 共 5 种 | 1.24×10 ⁻² ~2.54×10 ⁻² (ng) | P: 90.1%~95.8%、R<10% |
| 2005 | 武汉、中南民族大学化学与生命科学学院 | 酞酸酯类化合物在土壤中的残留测定及降解 ^[2] | GC-FID | 风干土用二氯甲烷, 鲜土用体积比 1:1 的二氯甲烷-丙酮溶剂加无水 Na ₂ SO ₄ , 浸泡振荡提取后, 脱水, 浓缩, 净化后直接进行 GC 测定。 | DMP、DEP、DBP、DEHP 和 DOP 共 5 种 | 1.26~7.15 (g) | P: 90.0%~95.8% R: 1.6%~6.5% |
| 2007 | 长沙、湖南省环境监测中心站 | GC-MS 测定土壤中酞酸酯类化合物 ^[3] | GC/MS | 用丙酮和二氯甲烷 (体积比 1:1) 对样品进行快速萃取后, 将萃取液氮吹浓缩到 1-2 ml, 加入 15-20 ml 正己烷进行溶剂转换, 再氮吹浓缩至 2-3 ml。将待净化液过层析柱 (已用正己烷和甲醇活化的), 先用 25 ml 正己烷淋洗, 接着用 40ml 正己烷和丙酮混合溶剂 (体积比 9:1) 淋洗, 将淋洗液氮吹浓缩到 0.8ml 后用正己烷定容到 1 ml, 待测定。 | DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP 和 DOP 共 6 种 | | P: 76.7%~110% R: 2.5%~4.5% |
| 2008 | 昆明、云南省环境监测中心站 | 加速溶剂萃取法 (ASE) 测定土壤中酞酸酯类有机物 ^[4] | GC-MS | 用硅藻土干燥土壤样品并将样品分散, 以二氯甲烷为萃取剂, 溶剂被泵入填充有样品的萃取池, 加温、加压, 15 min 即可完成整个萃取过程, 萃取物从萃取池中输送到收集瓶中, 经净化、脱水、浓缩处理, 供色谱分析用。本实验经过多次尝试确定二氯甲烷为测定土壤中酞酸酯类有机物的最佳溶剂。 | DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP 和 DOP 共 6 种 | | P: 76%~113% R: 1.35%~9.45% |
| 2009 | 郑州、河南省环境 | 土壤介质中酞酸酯 | GC/MS | 采用加速溶剂萃取, 使用前必须将萃取池拆开清洗干净, 样 | DMP、DEP、DBP、 | | P: 45.2%~103.4% |

| 年份 | 作者资料 | 文献题目 | 测定方法 | 前处理方法 | 目标化合物 | 检出限 | 精密度 (R) 和准确度 (P) |
|------|-------------------|--|-------|--|--|----------------------|--------------------------------|
| | 监测中心站 | 类污染物分析方法研究 ^[5] | | 品瓶用铬酸洗液处理。提取溶剂可选择二氯甲烷/丙酮 (1:1) 或正己烷/丙酮 (1:1)。氮吹或快速浓缩将提取样品浓缩至 1 ml, 如果样品呈黄色则继续进行 GPC (凝胶色谱仪) 净化, 否则可直接进样分析。 | BBP、DEHP 和 DOP 共 6 种 | | R: 8%~23% |
| 2009 | 北京、清华大学环境化学科学与工程系 | 土壤中 15 种酞酸酯类化合物测定 ^[6] | GC/MS | 将新鲜土壤样品和适量无水硫酸钠用净化后的滤筒包好, 加入适当浓度替代物标液, 以 1:1 正己烷-丙酮为萃取溶剂索式提取 16 h。提取液旋转蒸发至 2 ml, 加入 50 ml 正己烷进行溶剂转换, 再旋转蒸发至 2 ml 后, 氮吹至 1 ml, 加入净化柱用 10ml 二氯甲烷洗脱, 将洗脱液氮吹至 0.1 ml, 添加内标液后用正己烷定容至 1 ml, 移入自动进样瓶中闭光低温保存。 | DMP、DEP、DIBP、DBP、DMEP、BMPP、DEEP、DPP、DHP、BBP、DBEP、DCHP、DEHP、DOP 和 DNP 共 15 种 | 0.01~0.09 (mg/kg) | P: 74.8%~121% R: 8.3%~13.9% |
| 2010 | 哈尔滨、哈尔滨市环境监测中心站 | 沉积物中酞酸酯类的测定 ^[7] | GC-MS | 用丙酮和正己烷 (体积比 1:1) 对样品进行快速压力溶剂萃取后, 将萃取液氮吹浓缩到 1-2 ml, 加入 10 ml 正己烷进行溶剂转换, 再氮吹浓缩至 1-2 ml。将待净化液过已活化的弗罗里柱, 先用 4 ml 正己烷淋洗, 上样, 接着用 8 ml 正己烷和乙醚混合溶剂 (体积比 9:1) 淋洗, 将淋洗液氮吹浓缩到 0.8 ml 后用正己烷定容到 1 ml, 待 GC/MS 测定。 | DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP 和 DOP 共 6 种 | 0.03~0.11 (ng/g) | P: 89.3%~101% R: 1.6%~6.4% |
| 2010 | 南京、南京市环境监测中心站 | 加速溶剂萃取-气相色谱质谱法分析土壤中的酞酸酯 ^[8] | GC-MS | 准确称取土壤样品, 加入适量无水硫酸钠, 于玛瑙研钵中充分研磨后全部转移至 250 ml 三角瓶中, 用体积比 1:1 的二氯甲烷和丙酮的混合溶剂浸泡 12 h, 用超声波探头超声两次, 每次 5 min, 有机相过装有无水硫酸钠的玻璃漏斗, 用 20 ml 正己烷, 分两次洗涤三角瓶, 收集所有有机相, 浓缩、定容、加内标。 | DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP 和 DOP 共 6 种 | 5~15 (ng) | P: 88%~123% R: <14.2% |
| 2010 | 南京、江苏省环境 | 微波萃取-高效液相 | HPLC | 用微波萃取专用萃取筒称取制备好的样品加入 30 ml 己烷- | DMP、DEP、DBP、 | 1.0 (μg/kg) | P: 80.4%~105% |

| 年份 | 作者资料 | 文献题目 | 测定方法 | 前处理方法 | 目标化合物 | 检出限 | 精密度 (R) 和准确度 (P) |
|------|-------------------|---|--------|---|----------------------------------|------------------|---------------------------------|
| | 监测中心站 | 色谱法测定土壤中的酞酸酯类化合物 ^[9] | | 丙酮混合溶剂 (1:1), 萃取温度 90℃, 萃提时间 20 min。加入无水硫酸钠干燥后转移至浓缩管中并用己烷-丙酮混合溶剂洗涤三次, 转入浓缩管中氮吹至近干后用正己烷定容约 1 ml。用弗罗里柱净化后浓缩至 1 ml。 | DEHP 和 DOP 共 5 种 | | R: <2% |
| 2011 | 南宁、广西壮族自治区环境监测中心站 | 加速溶剂萃取-气相色谱-质谱法测定土壤中酞酸酯类有机物 ^[10] | GC-MS | 用二氯甲烷对样品进行加速溶剂萃取两次, 萃取液经无水硫酸钠除水, 将萃取液氮吹浓缩到 1-2 ml, 将待净化液过已活化的弗罗里柱净化, 净化时, 在二氯甲烷相尚未完全通过柱时, 加入 30 ml 20%乙腈-二氯甲烷 (V/V), 并用浓缩样品瓶收集洗脱液, 于 32℃水浴中将二者合并液浓缩至 8-10 ml 左右, 用二氯甲烷 2 ml 左右淋洗瓶壁, 浓缩至 2ml 时重复该步骤, 直至浓缩至 0.5 ml, 并用二氯甲烷淋洗瓶壁, 定容至 1.0 ml, 待 GC-MS 测定。 | DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP 和 DOP 共 6 种 | 0.01~0.09 (ng/g) | P: 89.5%~106% R: 1.5%~5.8% |
| 2011 | 乌鲁木齐、新疆农业科学院中心实验室 | 气相色谱法测定土壤中的 6 种酞酸酯 ^[11] | GC-FID | 称取土壤样品用体积比 1:1 的二氯甲烷和丙酮 50 ml 超声波提取 15 min, 过滤后取滤液 25 ml, 用旋转蒸发器浓缩至 2 ml 后, 用弗罗里硅土固相萃取小柱净化, 用体积比 1:1 的丙酮和正己烷 25 ml 淋洗, 将收集液浓缩近干后用正己烷定容 1.0 ml 后, 上机测定。 | DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP 和 DOP 共 6 种 | | P: 98.0%~102.5% R: 4.6%~7.2% |

| 年份 | 作者资料 | 文献题目 | 测定方法 | 前处理方法 | 目标化合物 | 检出限 | 精密度 (R) 和准确度 (P) |
|------|-----------------|---|-------|---|----------------------------------|--------------|-------------------------------|
| 2012 | 昆明、云南省环境监测中心站 | ASE-GC-MS 法测定土壤中酞酸酯类有机物质量控制指标探索 ^[12] | GC-MS | 用硅藻土干燥土壤样品并将样品分散，以二氯甲烷为萃取剂，用加速溶剂萃取法 (ASE) 对土壤样品进行萃取后，用无水硫酸钠对萃取液干燥脱水，再用经过正己烷活化的弗罗里硅土玻璃柱净化 (洗脱液为二氯甲烷/乙腈，体积比 4:1)，然后用浓缩工作站将其溶剂完全转化为二氯甲烷并浓缩至 1 ml，以菲-d ₁₀ 作为内标物，以选择离子法并设置溶剂延迟时间 4.5 min。 | DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP 和 DOP 共 6 种 | 8~26 (μg/kg) | P: 64%~115% R: 12.0%~15.8% |
| 2008 | 北京、中国科学院 | Occurrence and degradation characteristics of dibutyl phthalate (DBP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in typical agricultural soils of China ^[18] | GC-MS | 用体积比 1:1 的二氯己烷/丙酮对干土壤样品萃取三次并超声 15 min，将萃取物浓缩至少于 2 ml 加入无水硫酸钠，氮吹至约 1 ml。 | DBP 和 DEHP 共 2 种 | 0.01 (mg/kg) | P: 97%、98.7% |
| 2008 | 广东、中山大学化学与化学工程学 | Phthalate esters (PAEs): Emerging | GC-MS | 将土壤样品和拟标准品掺杂在一起用二氯甲烷索氏提取 48 h，让萃取物通过无水硫酸钠，用正己烷进行转化，氮吹浓 | DMP、DEP、DIBP、DBP、DMGP、DMPP、 | | P: 70.9%~111% R: <11.3% |

| 年份 | 作者资料 | 文献题目 | 测定方法 | 前处理方法 | 目标化合物 | 检出限 | 精密度 (R) 和准确度 (P) |
|------|------------------|---|----------|---|--|-------------|-------------------------------|
| | 院 | organic contaminants in agricultural soils in peri-urban areas around Guangzhou, China ^[19] | | 缩至 1 ml。浓缩液用氧化铝-硅胶双柱进行分馏, 分别用 20 ml 己烷和 70 ml 体积比 3:7 的二氯甲烷/正己烷冲洗柱子, 然后用 40 ml 体积比 2:8 的丙酮/正己烷洗脱, 氮吹至 0.1ml。 | DEEP、DAP、DHP、BBP、HEHP、DBEP、DCHP、DEHP、DNP 和 DOP 共 16 种 | | |
| 2009 | 广东、中山大学化学与化学工程学院 | Distribution of phthalate esters in urban soils of subtropical city, Guangzhou, China ^[21] | GC-MS | 先将样品和拟似标准品掺杂在一起, 用二氯甲烷在索氏提取器中萃取 48 h, 加入活化铜粒去除硫元素, 将收集的萃取物过无水硫酸钠, 用正己烷转化, 旋蒸至大约 1 ml。浓缩的萃取液用铝硅玻璃柱净化分馏, 柱子用 20 ml 己烷和 70 ml 体积比 3:7 的二氯甲烷/正己烷冲洗, 酞酸酯用 40 ml 体积比 2:8 的丙酮/正己烷进行洗脱, 最后将洗脱液氮吹至 0.1 ml。 | DMP、DEP、DIBP、DBP、DMGP、DMPP、DEEP、DAP、DHP、BBP、HEHP、DBEP、DCHP、DEHP、DNP 和 DOP 共 16 种 | | P: 74.2%~99.8% |
| 2010 | 武汉、华中师范大学 | Determination of Phthalate Esters in Soil Samples by Microwave Assisted Extraction and High Performance Liquid Chromatography ^[22] | MAE-HPLC | 在 MAE 浸提器中加入 5 ml 乙腈和土壤样品, 100℃萃取 30 min, 萃取完成后冷却至室温, 过 0.45 μm 滤膜, 残留物用少量乙腈冲洗 3 次, 随后将所有的乙腈萃取液低温蒸干, 再将残留物溶于 300 μl 乙腈用作随后分析。 | DMP、DEP、BBP、DBP、DOP 和 DEHP 共 6 种 | 0.01 (μg/g) | P: 84%~115% R: 3.12%~7.73% |
| 2010 | 武汉、中国地质大学 | Distribution of phthalate esters in alluvial sediment: A case study at JiangHan Plain, | GC-FID | 先将样品和拟似标准品掺杂在一起, 用二氯甲烷在索氏提取器中萃取 48 h, 加入活化铜粒去除硫元素, 将收集的萃取物过无水硫酸钠, 用正己烷转化, 旋蒸至大约 1 ml。浓缩的萃取液用铝硅玻璃柱净化分馏, 加入浓缩的萃取液后用 40 ml 己烷冲洗柱子, 酞酸酯用 40 ml 体积比 2:8 的丙酮/正己烷进 | DMP、DEP、DIBP、DBP、BBP、DCHP、DOP、DNP、DEHP、BMEP、BMPP、DAP、BEEP、HEHP、DHP | 0.01 (μg/g) | P: 61.9%~97.8% R: <12.34% |

| 年份 | 作者资料 | 文献题目 | 测定方法 | 前处理方法 | 目标化合物 | 检出限 | 精密度 (R) 和准确度 (P) |
|------|--------------------|--|-------|---|--|--------------------|----------------------------------|
| | | Central China ^[23] | | 行洗脱, 最后将洗脱液氮吹至 0.2 ml。 | 和 BBEP 共 16 种 | | |
| 2011 | 北京、北京师范大学环境学院 | Levels, Distribution, and Health Risk of Phthalate Esters in Urban Soils of Beijing, China ^[24] | GC-MS | 土壤样品在 100 °C, 10342.5kPa 条件下用体积比 1:1 的正己烷/丙酮萃取 5 min, 重复两次, 然后用萃取剂清洗土壤 1 min, 用 10 ml 正己烷将混合的萃取液转移出来并旋蒸至大约 2 ml。净化过程在氧化铝-硅胶双柱中进行, 浓缩液加入柱子里用 15 ml 己烷, 70 ml 体积比 3:7 的己烷/二氯甲烷和 40 ml 体积比 2:8 的丙酮/正己烷洗脱, 收集的洗脱液旋蒸浓缩, 用 10 ml 己烷转移两次去除里面的二氯甲烷和丙酮, 最后氮吹至约 2 ml。 | DMP、DEP、DBP、DEHP 和 DOP 共 5 种 | 0.143~2.857 (ng/g) | P: 87%~108.9% R: 6.43%~11.39% |
| 2012 | 天津、南开大学环境科学与工程学院 | Diversities of phthalate esters in suburban agricultural soils and wasteland soil appeared with urbanization in China ^[25] | GC-MS | 5 g 土壤样品中加入 15 ml 二氯甲烷萃取 15 min, 重复三次, 将萃取液氮吹至约 5 ml, 然后用旋蒸仪和氮吹仪浓缩至 2 ml, 加入相应的内标物待测。 | DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP 和 DOP 共 6 种 | | P: 79.78%~113.96% |
| 2013 | 浙江、浙江理工大学生物与环境工程学院 | Occurrence of phthalate esters in sediments in Qiantang River, China and inference with urbanization and river flow regime ^[26] | GC-MS | 先将样品和拟似标准品掺杂在一起, 用二氯甲烷在索氏提取器中萃取 48 h, 加入活化铜粒去除硫元素, 将收集的萃取物过无水硫酸钠, 用正己烷转化, 旋蒸至大约 1 ml。浓缩的萃取液用铝硅玻璃柱净化分馏, 柱子用 20 ml 己烷, 70ml 体积比 3:7 的二氯甲烷/正己烷和 40 ml 体积比 1:4 的丙酮/正己烷洗脱, 收集洗脱液, 最后将洗脱液氮吹至 0.5 ml。 | DMP、DEP、DIBP、DBP、DMGP、DMPP、DEEP、DAP、DHP、BBP、HEHP、DBEP、DCHP、DEHP、DOP 和 DNP 共 16 种 | 0.44~55.0 (ng/g) | P: 77.2%~109.3% R: 8.5%~11.7% |

3.3 与本标准的关系

本标准主要借鉴以下方法的试验条件：1、《土壤质量-毛细管柱气相色谱质谱法测定部分邻苯二甲酸酯》（国际标准化组织 ISO13913：2014），其方法中试样的提取方法为振荡萃取，提取剂为乙酸乙酯，建议尽量减少净化步骤；2、《邻苯二甲酸酯类的测定 气相色谱法》（美国国家环保局 EPA Method 8061A），其方法中试样提取时加入替代标，低浓度的土壤用超声提取，提取液过氧化铝或者硅酸净化柱；高浓度土壤用超声提取不用净化。3、河南省环境监测站承担的《土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 834-2017）方法中建议采用合适的萃取方法提取 PAEs，提取液经硅酸镁净化浓缩后定容加入内标，进行 GC-MS 分析。4、根据《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险筛管控制标准（试行）》（GB 36600-2018）和《农用地土壤污染风险筛选值和管制值》（GB 16518）（第三次征求意见稿）确定 DMP、DEP、DBP、DEHP、BBP 和 DOP 共 6 种酞酸酯作为目标物。

本标准编制组根据国内外检测分析方法的文献检索、实验室系统的试验研究以及专家建议制定合理的技术路线。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制定的基本原则

4.1.1 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求

本方法中邻苯二甲酸二甲酯（DMP）、邻苯二甲酸二乙酯（DEP）、邻苯二甲酸二正丁酯（DBP）、邻苯二甲酸丁基苄基酯（BBP）、邻苯二甲酸双 2-乙基己酯（DEHP）和邻苯二甲酸二正辛酯（DOP）6 种 PAEs 的方法检出限分别为：0.02 mg/kg、0.02 mg/kg、0.05 mg/kg、0.03 mg/kg、0.05 mg/kg、0.04 mg/kg，能够满足《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险筛管控制标准（试行）》（GB 36600-2018）等标准的测定需求。

4.1.2 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求

本方法的相对标准偏差在 30%以内，加标回收率范围在 60%~150%之间，精密度和准确度指标良好，能够满足各项方法特性指标的要求。

4.1.3 方法具有普遍适用性，易于推广使用

本方法所需的分析仪器在全国范围内的地市级环境监测部门、高校、科研院所等非常普遍，且灵敏度高、检出限低，满足标准限值的要求，故该标准分析方法在全国范围内具备良好的普适性。

4.2 标准制定的技术路线

本标准的技术路线图见图 2。

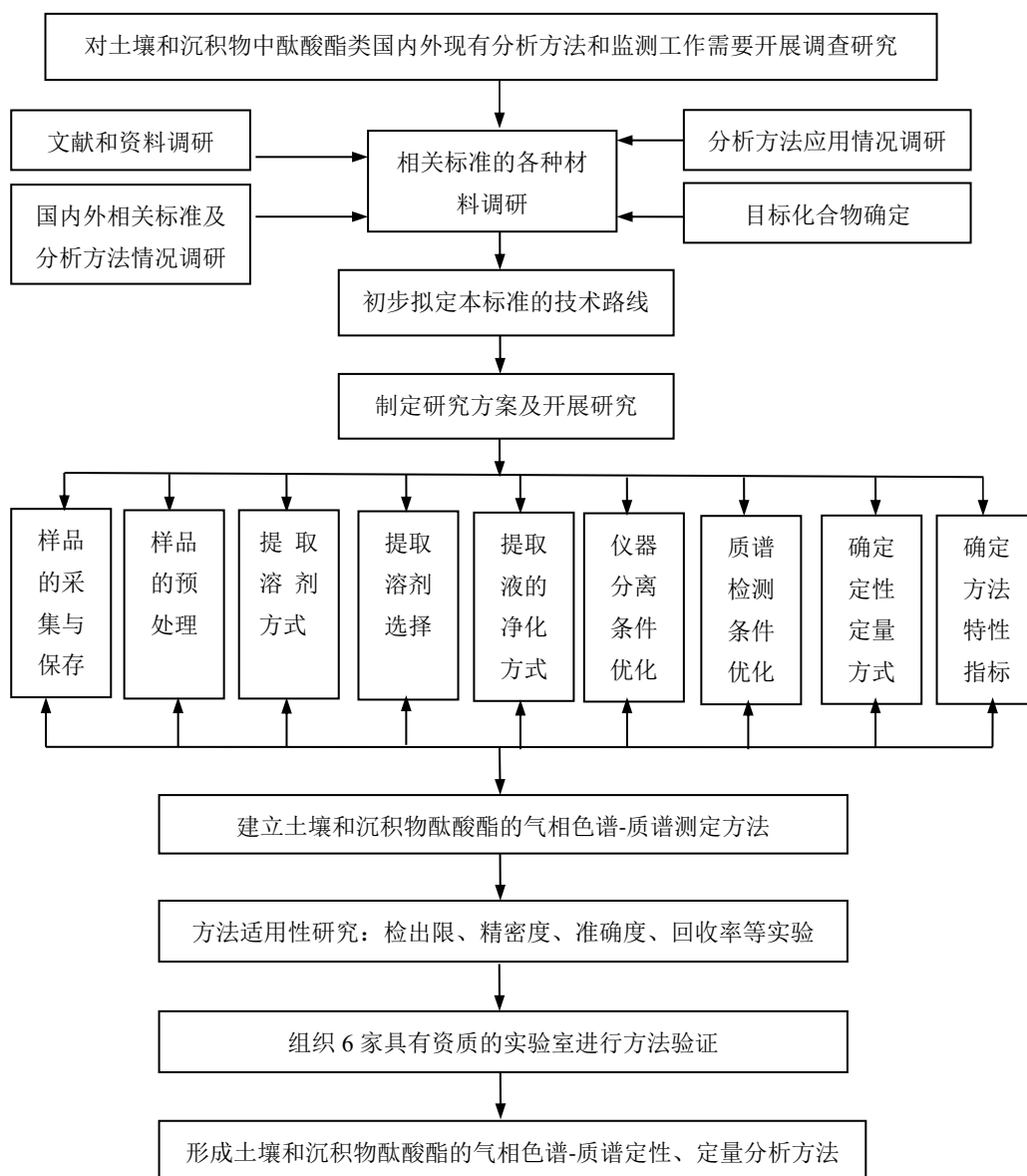


图 2 本标准制定的技术路线

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

建立适用于土壤和沉积物中酞酸酯类的气相色谱-质谱测定方法。

本标准拟达到的特性指标：方法检出限、精密度、准确度等指标满足《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险筛管标准（试行）》（GB 36600-2018）对酞酸酯类的测定要求。

5.2 目标化合物的选择

虽然 ISO13913:2014 方法中选择的目标化合物包括 DMP、DEP、DBP、DOP、DEHP 和 BBP 等共 11 种 PAEs, 美国 EPA8061A 方法选择的目标化合物包括 DMP、DEP、DBP、DOP、DEHP 和 BBP 等 16 种 PAEs。但是在国内外 PAEs 的土壤环境质量标准与污染物排放(控制)标准中仅给出 6 种 PAEs 的限值要求。EPA 给出了 6 种 PAEs 控制标准值; 我国的《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险筛管控制标准(试行)》(GB 36600-2018)给出了 DEHP、BBP 和 DOP 共 3 种物质的污染风险指导值; 《农用地土壤污染风险筛选值和管制值》(GB 16518)(第三次征求意见稿)给出了 DMP、DEP、DBP、DOP、DEHP 和 BBP 共 6 种 PAEs 的总量限值, 但在《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 16518-2018)中对 6 种 PAEs 的限值再次进行修订, 最后取消了酞酸酯类物质的限值。所以结合我国 PAEs 的用途及产量, 本方法选定 6 种 PAEs 为目标物, 分别是 DMP、DEP、DBP、DOP、DEHP 和 BBP 共 6 种。

5.3 方法原理

土壤和沉积物中的酞酸酯类经提取和净化, 以乙酸乙酯为溶剂, 用气相色谱分离、质谱检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及其丰度定性, 内标法定量。

5.4 试剂及材料

5.4.1 酞酸酯标准溶液

购买市售有证标准邻苯二甲酸酯溶液($\rho=1000\text{ mg/L}$)作为贮备液, 于 4°C 以下冷藏、避光保存, 或参照标准溶液证书进行保存, 使用时应恢复至室温并摇匀。邻苯二甲酸酯混标使用液($\rho=20\text{ mg/L}$)的配制: 准确移取 $200\text{ }\mu\text{l}$ 邻苯二甲酸酯标准贮备液于 10 ml 棕色容量瓶, 用乙酸乙酯稀释并定容至标线, 摇匀, 转移至密实瓶中于 4°C 以下冷藏、避光保存。课题组分析了当天以及在上述保存条件下放置了 3 d 、 7 d 、 10 d 和 14 d 的邻苯二甲酸酯混标使用液, 并用该使用液配成 $100\text{ }\mu\text{g/L}$ 的溶液上机测试, 其浓度变化见表 15。由表 15 可知, 浓度在 10 d 内变化不明显, 故标准使用液的存放时间设置为 10 d 。

表 15 标准使用液衰减测试数据统计表

| 配制浓度 | 100 $\mu\text{g/L}$ | | | | | |
|-----------------------|---------------------|-----|------|------|------|------|
| | 测试时间 | 当天 | 3 d | 7 d | 10 d | 14 d |
| 目标测试浓度 | | | | | | |
| 邻苯二甲酸二甲酯(DMP) | | 123 | 109 | 93.1 | 85.5 | 62.9 |
| 邻苯二甲酸二乙酯(DEP) | | 122 | 102 | 88.1 | 84.6 | 67.6 |
| 邻苯二甲酸二正丁酯(DBP) | | 102 | 93.1 | 92.6 | 84.8 | 63.2 |
| 邻苯二甲酸丁苯酯(BBP) | | 103 | 96.2 | 90.9 | 84.8 | 60.8 |
| 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP) | | 102 | 92.6 | 86.3 | 76.0 | 69.9 |
| 邻苯二甲酸二正辛酯(DOP) | | 106 | 90.9 | 85.5 | 78.0 | 61.3 |

5.4.2 内标物和替代标的选择

内标法是结合了峰面积归一法和外标法优点的一种方法, 在加入内标物后, 按照峰面积

归一法的分析方法进行分析，这就避免了进样过程和样品歧视效应导致的偶然误差，分析精密度比较高，在气相色谱-质谱法中是一种理想的定量分析方法。内标物与待测组分在样品制备、色谱分离及质谱检测的全过程中具有相似的行为，受基体效应的影响也一致，因此内标法也是补偿基体效应最理想的方法。但是在内标法中最为重要的是内标物的选择。课题组根据国内外相关文献标准以及实验室试验选择邻苯二甲酸二戊酯- d_4 (DPP- d_4) 和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯- d_4 (DEHP- d_4)作为本标准的内标物，由于酞酸酯混标使用过多在质谱检测器容易引起污染，所以选取苯甲酸苄酯 (BBZ) 作为替代标。

5.4.3 提取溶剂的选择

通过溶剂筛选实验的开题研究，实验结果见表 16，发现丙酮/二氯甲烷(1:1)和乙酸乙酯土壤中低、中、高三浓度加标回收率范围看基本都在 70%~140%，提取效率相当，但是用丙酮/二氯甲烷(1:1)体系提取样品时的空白干扰较大。根据开题论证后的专家意见标准编制组进一步完善实验条件，开题论证整改视频会议专家提出：鉴于酞酸酯类化合物测定过程中空白值高的特殊性，样品前处理的提取方法建议采用《土壤质量-毛细管柱气相色谱质谱法测定部分邻苯二甲酸酯》(ISO 13913-2014)的方法，提取试剂选用乙酸乙酯，尽量避免使用丙酮/二氯甲烷的提取体系，这样可减少净化压力，达到降低空白的目的。所以选用乙酸乙酯作为本标准的提取溶剂。

表 16 不同提取剂对土壤中酞酸酯类回收率的影响试验

| 提取剂 | 目标物 | 加标水平 (mg/kg) | 样品本底浓度 (mg/kg) | 加标后测定浓度 (mg/kg) | 加标回收 率 (%) | 回收率范 围 (%) |
|------------------|------|-----------------|-------------------|--------------------|---------------|---------------|
| 丙酮/二氯 甲烷(1:1) | DMP | 0.10 | 0.00 | 0.09 | 90.0 | 70.0-140 |
| | DEP | 0.10 | 0.00 | 0.07 | 70.0 | |
| | DBP | 0.10 | 0.00 | 0.11 | 110 | |
| | BBP | 0.10 | 0.00 | 0.1 | 100 | |
| | DEHP | 0.10 | 0.00 | 0.14 | 140 | |
| | DOP | 0.10 | 0.00 | 0.08 | 80.0 | |
| 丙酮/二氯 甲烷(1:1) | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.52 | 104 | 82.0-124 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.46 | 92.0 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.62 | 124 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.44 | 88.0 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.59 | 118 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.41 | 82.0 | |
| 丙酮/二氯 甲烷(1:1) | DMP | 0.80 | 0.00 | 0.74 | 92.5 | 91.3-115 |
| | DEP | 0.80 | 0.00 | 0.73 | 91.3 | |
| | DBP | 0.80 | 0.00 | 0.92 | 115 | |
| | BBP | 0.80 | 0.00 | 0.76 | 95.0 | |
| | DEHP | 0.80 | 0.00 | 0.87 | 109 | |
| | DOP | 0.80 | 0.00 | 0.76 | 95.0 | |

| 提取剂 | 目标物 | 加标水平 (mg/kg) | 样品本底浓度 (mg/kg) | 加标后测定浓度 (mg/kg) | 加标回收率 (%) | 回收率范围 (%) |
|------|------|-----------------|-------------------|--------------------|-----------|-----------|
| 乙酸乙酯 | DMP | 0.10 | 0.00 | 0.07 | 70.0 | 70.0-130 |
| | DEP | 0.10 | 0.00 | 0.09 | 90.0 | |
| | DBP | 0.10 | 0.00 | 0.12 | 120 | |
| | BBP | 0.10 | 0.00 | 0.08 | 80.0 | |
| | DEHP | 0.10 | 0.00 | 0.13 | 130 | |
| | DOP | 0.10 | 0.00 | 0.09 | 90.0 | |
| 乙酸乙酯 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.46 | 92.0 | 92.0-110 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.51 | 102 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.54 | 108 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.49 | 98.0 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.55 | 110 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.46 | 92.0 | |
| 乙酸乙酯 | DMP | 0.80 | 0.00 | 0.72 | 90.0 | 90.0-109 |
| | DEP | 0.80 | 0.00 | 0.77 | 96.3 | |
| | DBP | 0.80 | 0.00 | 0.86 | 108 | |
| | BBP | 0.80 | 0.00 | 0.76 | 95.0 | |
| | DEHP | 0.80 | 0.00 | 0.87 | 109 | |
| | DOP | 0.80 | 0.00 | 0.81 | 101 | |

5.4.4 实验药品及样品基质

无水硫酸钠，石英砂：在 400℃ 温度下处理 4 h，冷却后置于干燥器内磨口玻璃瓶中备用。氧化铝，Al₂O₃，中性，粒径 50 μm 至 200 μm，在马弗炉中 400℃ 灼烧 4 h。冷却至室温后密封保存于有盖烧瓶或干燥器中。

通过试验发现，试验过程中选用聚四氟乙烯材质的离心管对分析结果基本无干扰。

5.5 仪器和设备

5.5.1 气相色谱-质谱仪

具毛细管分流/不分流进样口，具有恒流或恒压功能；柱温箱可程序升温；具有 EI 源。

根据开题论证专家意见，选择采用 Scan 方式进行全谱扫描定量。

5.5.2 石英毛细管柱

30 m × 0.25 mm × 0.25 μm，固定相 5% 苯基-95% 甲基聚硅氧烷。也可使用其他等效毛细管色谱柱。

5.5.3 提取装置

编制组考察了振荡提取、超声波萃取、索氏提取和加压流体萃取方法提取方法，根据开题论证专家意见采用提取方式建议以振荡法萃取为主，超声萃取、索氏提取和加压流体萃取方法作为辅助的提取方法，提取液净化建议用中性氧化铝柱和弗洛里硅土柱。

5.5.3.1 水平振荡器

水平振荡器振荡频率及振荡时间的长短对土壤和沉积物中酞酸酯类的回收率会产生一定的影响。本标准进行了水平振荡器不同振荡频率及不同振荡时间条件下的土壤和沉积物中酞酸酯的回收率试验，具体结果见表 17，18。

表 17 振荡频率（水平振荡时间相同）对酞酸酯类回收率的影响试验

| 振荡频率 (r/min) | 目标物 | 加标水平 (mg/kg) | 样品本底浓度 (mg/kg) | 加标后测定浓度 (mg/kg) | 加标回收 率 (%) | 回收率范 围 (%) |
|-----------------|------|-----------------|-------------------|--------------------|---------------|---------------|
| 50 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.17 | 34.0 | 34.0-50.0 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.18 | 36.0 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.25 | 50.0 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.19 | 38.0 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.23 | 46.0 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.18 | 36.0 | |
| 80 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.43 | 86.0 | 76.0-86.0 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.42 | 84.0 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.42 | 84.0 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.42 | 84.0 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.38 | 76.0 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.39 | 78.0 | |
| 100 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.44 | 88.0 | 86.0-98.0 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.46 | 92.0 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.49 | 98.0 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.48 | 96.0 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.43 | 86.0 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.48 | 96.0 | |
| 150 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.47 | 94.0 | 90.0-114 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.49 | 98.0 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.57 | 114 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.50 | 100 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.45 | 90.0 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.52 | 104 | |
| 200 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.47 | 94.0 | 92.0-104 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.50 | 100 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.50 | 100 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.52 | 104 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.46 | 92.0 | |

| 振荡频率 (r/min) | 目标物 | 加标水平 (mg/kg) | 样品本底浓度 (mg/kg) | 加标后测定浓度 (mg/kg) | 加标回收 率 (%) | 回收率范 围 (%) |
|-----------------|-----|-----------------|-------------------|--------------------|---------------|---------------|
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.51 | 102 | |

表 18 水平振荡时间（振荡频率为 150 r/min）对酞酸酯类回收率的影响试验

| 水平振荡 时间 (min) | 目标物 | 加标水平 (mg/kg) | 样品本底浓度 (mg/kg) | 加标后测定浓度 (mg/kg) | 加标回收 率 (%) | 回收率范 围 (%) |
|---------------------|------|-----------------|-------------------|--------------------|---------------|---------------|
| 5 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.15 | 30.0 | 26.0-52.0 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.16 | 32.0 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.22 | 44.0 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.13 | 26.0 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.23 | 46.0 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.26 | 52.0 | |
| 10 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.42 | 84.0 | 64.0-92.0 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.32 | 64.0 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.46 | 92.0 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.40 | 80.0 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.33 | 66.0 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.33 | 66.0 | |
| 15 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.43 | 86.0 | 76.0-86.0 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.43 | 86.0 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.41 | 82.0 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.39 | 78.0 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.40 | 80.0 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.38 | 76.0 | |
| 20 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.45 | 90.0 | 90.0-104 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.46 | 92.0 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.50 | 100 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.52 | 104 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.47 | 94.0 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.52 | 104 | |
| 25 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.47 | 94.0 | 90.0-114 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.49 | 98.0 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.57 | 114 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.50 | 100 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.45 | 90.0 | |

| 水平振荡时间 (min) | 目标物 | 加标水平 (mg/kg) | 样品本底浓度 (mg/kg) | 加标后测定浓度 (mg/kg) | 加标回收率 (%) | 回收率范围 (%) |
|--------------|-----|--------------|----------------|-----------------|-----------|-----------|
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.52 | 104 | |

由表 17 可知, 在水平振荡时间相同的条件下, 水平振荡器振荡频率超过 150 r/min 时, 酞酸酯的回收率基本都在 90%以上, 可以满足实验要求。因此, 本标准规定振荡器的水平振荡频率为不低于 150 r/min。

由表 18 可知, 在保持水平振荡器振荡频率为 150 r/min 的条件下, 当振荡时间在 20 min 以上时, 酞酸酯的加标回收率基本达到 90%以上, 能够满足实验要求。因此本标准规定水平振荡时间为 20 min。

5.5.3.2 超声波提取仪

超声波提取时超声波功率及超声时间长短均对土壤和沉积物中酞酸酯的回收率产生一定的影响。本标准进行了不同功率超声波及不同超声时间条件下的土壤和沉积物中酞酸酯类的回收率试验, 具体结果见表 19, 20。

表 19 超声波功率 (超声时间相同) 对酞酸酯类回收率的影响试验

| 超声波功率 (W) | 目标物 | 加标水平 (mg/kg) | 样品本底浓度 (mg/kg) | 加标后测定浓度 (mg/kg) | 加标回收率 (%) | 回收率范围 (%) |
|-----------|------|--------------|----------------|-----------------|-----------|-----------|
| 50 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.16 | 32.0 | 32.0-46.0 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.18 | 36.0 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.22 | 44.0 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.18 | 36.0 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.23 | 46.0 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.20 | 40.0 | |
| 100 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.42 | 84.0 | 74.0-94.0 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.39 | 78.0 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.41 | 82.0 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.42 | 84.0 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.37 | 74.0 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.47 | 94.0 | |
| 150 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.46 | 92.0 | 78.0-94.0 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.44 | 88.0 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.39 | 78.0 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.44 | 88.0 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.46 | 92.0 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.47 | 94.0 | |
| 200 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.48 | 96.0 | 96.0-112 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.50 | 100 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.50 | 100 | |

| 超声波功率 (W) | 目标物 | 加标水平 (mg/kg) | 样品本底浓度 (mg/kg) | 加标后测定浓度 (mg/kg) | 加标回收率 (%) | 回收率范围 (%) |
|-----------|------|--------------|----------------|-----------------|-----------|-----------|
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.50 | 100 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.56 | 112 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.51 | 102 | |
| 250 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.48 | 96.0 | 96.0-108 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.49 | 98.0 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.50 | 100 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.49 | 98.0 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.54 | 108 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.49 | 98.0 | |

表 20 超声时间（超声波功率 200W）对酞酸酯类回收率的影响试验

| 超声时间 (min) | 目标物 | 加标水平 (mg/kg) | 样品本底浓度 (mg/kg) | 加标后测定浓度 (mg/kg) | 加标回收率 (%) | 回收率范围 (%) |
|------------|------|--------------|----------------|-----------------|-----------|-----------|
| 5 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.17 | 34.0 | 34.0-48.0 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.19 | 38.0 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.21 | 42.0 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.20 | 40.0 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.24 | 48.0 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.20 | 40.0 | |
| 10 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.42 | 84.0 | 74.0-94.0 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.39 | 78.0 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.41 | 82.0 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.42 | 84.0 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.37 | 74.0 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.47 | 94.0 | |
| 15 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.41 | 82.0 | 82.0-102 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.46 | 92.0 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.44 | 88.0 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.47 | 94.0 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.50 | 100 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.51 | 102 | |
| 20 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.48 | 96.0 | 96.0-112 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.50 | 100 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.50 | 100 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.50 | 100 | |

| 超声时间 (min) | 目标物 | 加标水平 (mg/kg) | 样品本底浓度 (mg/kg) | 加标后测定浓度 (mg/kg) | 加标回收率 (%) | 回收率范围 (%) |
|---------------|------|-----------------|-------------------|--------------------|--------------|--------------|
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.56 | 112 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.51 | 102 | |
| 25 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.49 | 98.0 | 98.0-112 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.50 | 100 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.50 | 100 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.49 | 98.0 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.56 | 112 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.52 | 104 | |

由表 19 可知，超声时间相同的条件下，当超声功率超过 200 W 时，酞酸酯的回收率基本在 95% 以上；当超声波功率继续增加时，回收率变化不明显，均能满足实验要求。因此，本标准规定超声萃取仪的输出功率为不小于 200 W。

由表 20 可知，超声波功率在 200 W 不变的情况下，当超声时间在 20 min 以上时，酞酸酯的加标回收率基本在 95% 以上，能够满足实验要求，且 20 min 以后随着时间增加，加标回收率没有明显的变化。因此，本标准规定超声波萃取仪的超声时间为 20 min。

5.5.3.3 索氏提取和加压流体萃取 (ASE)

索氏提取条件参照《土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 834-2017)；加压流体萃取 (ASE) 提取条件参考《土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》(HJ 783-2016)。

污染排除：首先更换检验合格的提取溶剂和清洗萃取池，进行 2~3 个空白样品的处理，对加压流体萃取仪的管路管线进行系统清洗，进行仪器本身管路管线带来的污染排除。提取液进行浓缩时，排除溶剂和浓缩仪管线带来的污染，考察所用的浓缩仪是否有塑料管线或者塑料垫片，通过空白样品分析，或者改装管线，或更换垫片的方式，以避免污染。

5.5.4 空白试验

由于人们的生活已经离不开塑料制品，在实验室内大量的塑料制品和清洁剂的使用，都能给 PAEs 测定带来正干扰，所以在每一步分析前均须进行空白的检验。

5.5.4.1 仪器空白试验

用气相色谱-质谱仪分析 PAEs 物质前，应对仪器进行清洗维护或者更换气相色谱仪的进样隔垫和衬管等性能检查。通过空白试验检验 GC-MS 仪性能，通过酞酸酯类物质的响应值和方法检出限进行比较，判断仪器性能，确保 PAEs 物质的响应值低于方法检出限，否则须对气相色谱-质谱仪进行维护清洗。另外气相色谱的进样隔垫会对测定结果引起正干扰，常见的干扰物质为 DBP 和 DEHP，此干扰为仪器本身的干扰无法消除，且随着含有 PAEs 物质的样品分析量增加干扰增大，可以通过及时更换隔垫和衬管，控制在要求范围内。标准编制组对仪器空白的控制情况见图 3。图 3 为对 GC-MS 仪进行离子源清洗、隔垫和衬管更换等各项仪器性能维护后，进行仪器空白全扫描，从色谱图看出基本没有酞酸酯类物质检出；图 4 和图 5 为受干扰的仪器空白全扫描色谱图。

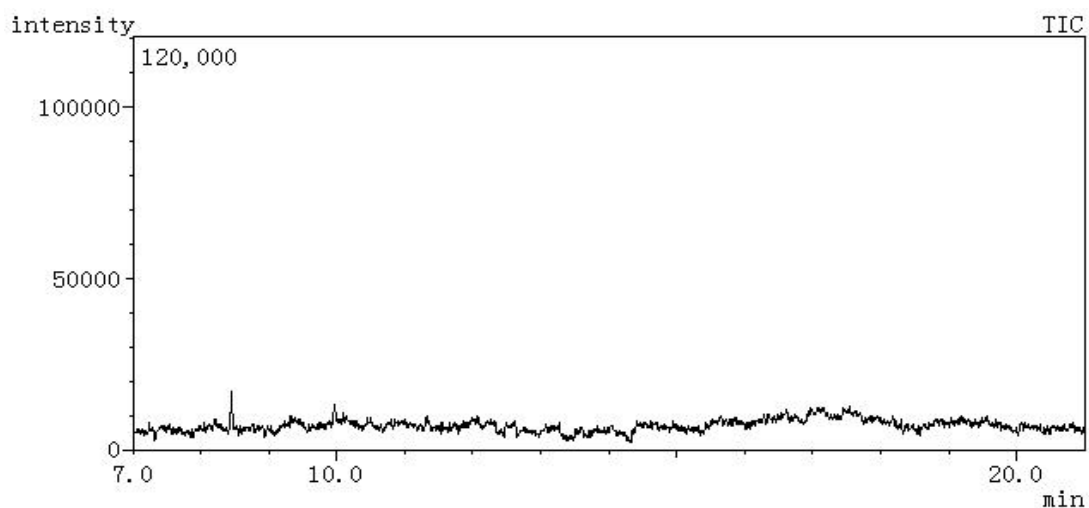


图 3 仪器空白全扫描色谱图

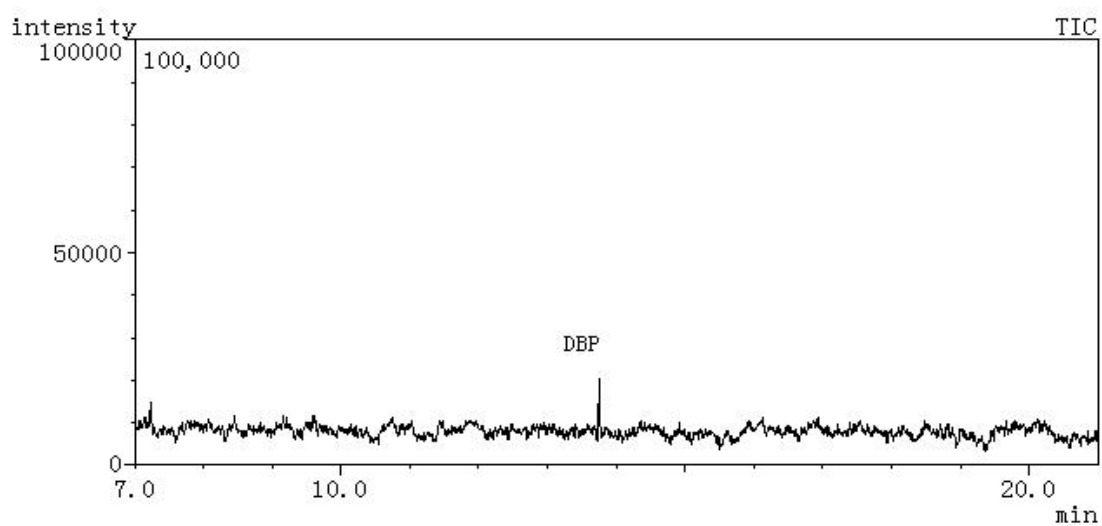


图 4 仪器空白全扫描色谱图 (BDP 干扰)

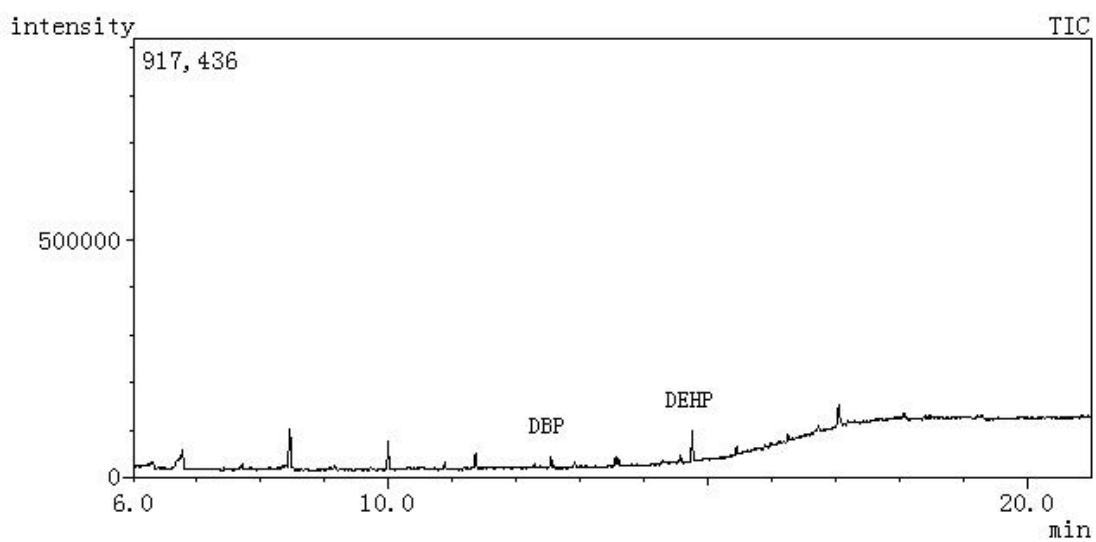


图 5 仪器空白全扫描色谱图 (BDP、DEHP 干扰)

5.5.4.2 试剂空白试验

在确保仪器本身 PAEs 物质的响应值低于检出限的情况下，应对所使用有机溶剂进行空白验证。每一瓶试剂启用前，必须上机分析检验，确定无 PAEs 物质干扰的情况下方可使用。另外，有机溶剂放置一段时间，再次使用前也须检验，确保无 PAEs 物质的干扰。图 6 为编制组对新开启的乙酸乙酯试剂的检验色谱图，表明此试剂没有受到污染。

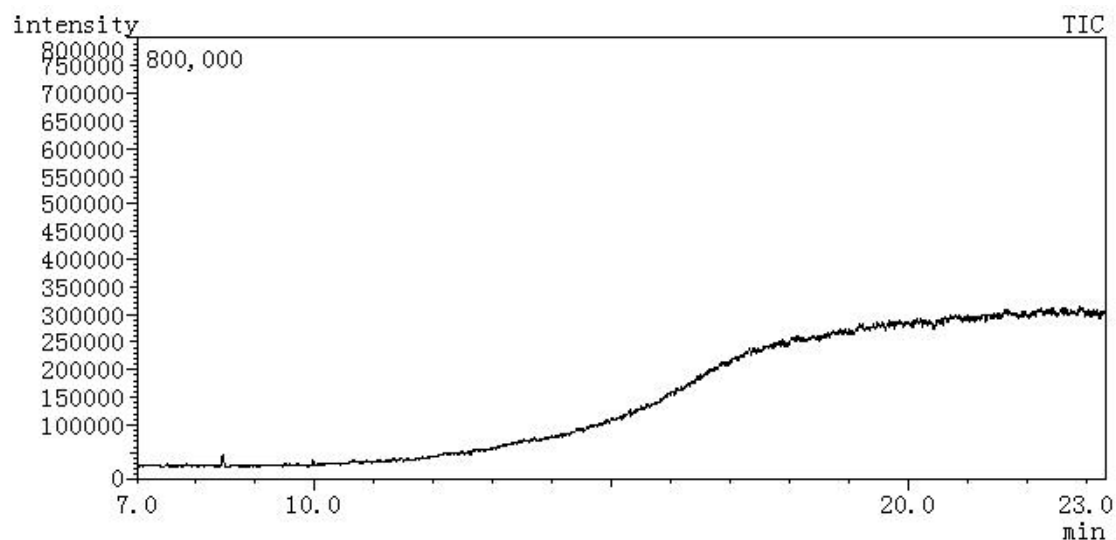


图 6 试剂空白全扫描色谱图

5.5.4.3 氮吹空白试验

本标准编制组考察了 4 种氮吹仪，由于氮吹仪内部的管线和固定件多为硅胶或者橡胶等塑料材质，进行氮吹时，容易引入酞酸酯类化合物的干扰，主要干扰物为 DBP、DEHP、DOP（图 7），在样品处理过程中应尽量避免氮吹过程。若必须使用，则需排除对氮吹管线和内部预埋管线的干扰，本编制组考察了把氮气用钢管和聚四氟乙烯材质的管线从钢瓶直接导出使用，此部分干扰可消除。

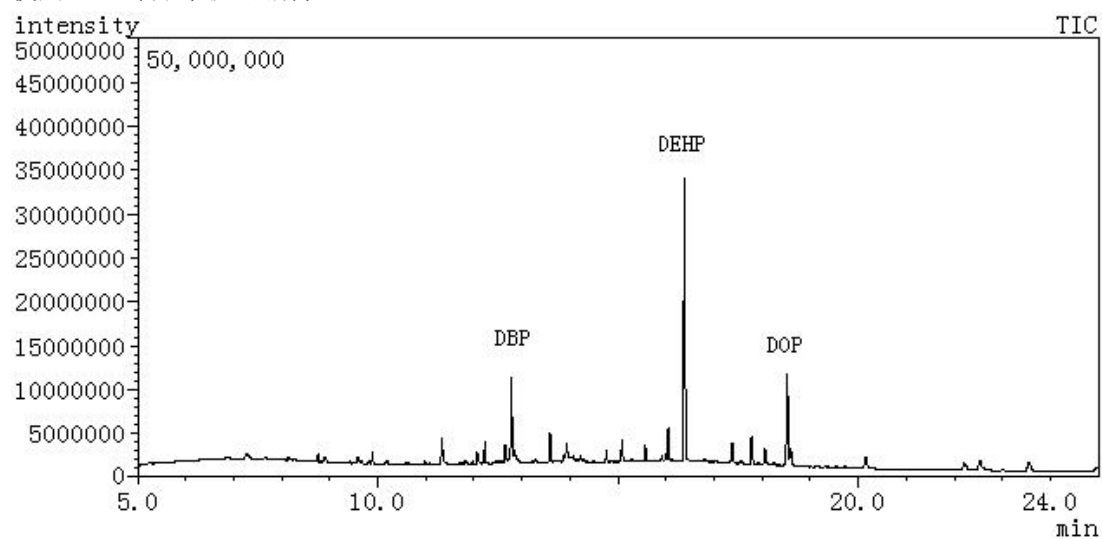


图 7 氮吹仪空白全扫描色谱图

5.5.4.4 全程序空白试验

在仪器空白、试剂空白检验满足要求的条件下,进行样品的分析前,须做 2~3 个全程序空白样品的测定,再次对整个实验过程引起的干扰进行确认和排除。标准编制组以石英砂为空白进行全程序空白样品的制备,图 8 为合格的全程序空白的测定色谱图。

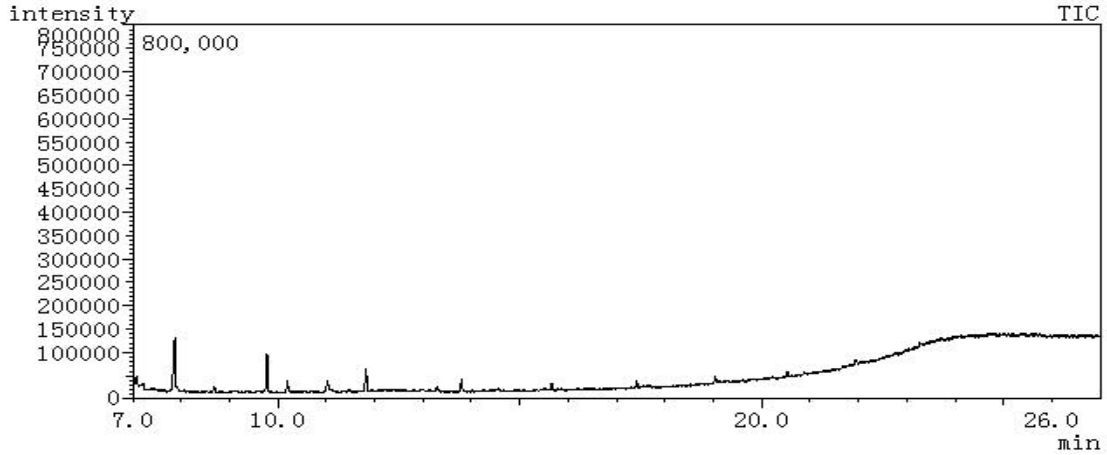


图 8 全程序空白全扫描色谱图

5.6 样品

5.6.1 样品的采集和保存

本标准按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)的相关要求采集和保存土壤样品,按照《水质 采样技术指导》(HJ 494)的相关要求采集水体沉积物样品,按照《海洋监测规范 第 3 部分:样品采集、贮存与运输》(GB17378.3-2007)的相关要求采集海洋沉积物样品。样品应于洁净的棕色磨口玻璃瓶中保存,运输过程应避光、密封、冷藏。如不能及时分析,应于 4℃ 以下冷藏、避光和密封保存,保存时间不超过 6 d。

1) 考虑到 PAEs 的污染性,采样时采用金属制工具进行采掘,棕色玻璃瓶,瓶口用处理过的锡箔纸进行封装,而避免塑料制品对样品造成污染。

2) 实验室进行了样品的保存条件和保存时间的实验。按照标准规范的样品采集方式采集淄博当地的黄棕型土壤和孝妇河底泥,各均分成 2 份,其中一份加入酞酸酯混标,分别在常温下和 4℃ 保存,每天进行分析测定,计算每天的衰减率。具体实验结果见表 21~24。

表 21 土壤样品常温保存随时间变化衰减测试数据统计表

| 测试时间 目标物衰减率 (%) | 测试时间 | | | | | | | | | |
|------------------------|------|------|----|----|----|----|----|----|----|--|
| | 6h | 1d | 2d | 3d | 4d | 5d | 6d | 7d | 8d | |
| 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) | 19.9 | 48.8 | | | | | | | | |
| 邻苯二甲酸二乙酯 (DEP) | 14.3 | 44.7 | | | | | | | | |
| 邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP) | 21.4 | 49.7 | | | | | | | | |
| 邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP) | 21.5 | 47.9 | | | | | | | | |
| 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP) | 18.1 | 48.4 | | | | | | | | |
| 邻苯二甲酸二正辛酯 (DOP) | 20.0 | 47.8 | | | | | | | | |

表 22 土壤样品 4℃以下保存随时间变化衰减测试数据统计表

| 测试时间 目标物衰减率 (%) | 测试时间 | | | | | | | | |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 6h | 1d | 2d | 3d | 4d | 5d | 6d | 7d | 8d |
| 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) | 2.00 | 2.60 | 4.1 | 1.20 | 9.44 | 13.5 | 17.0 | 20.6 | 25.2 |
| 邻苯二甲酸二乙酯 (DEP) | 7.30 | 7.70 | 10.3 | 8.70 | 5.76 | 13.6 | 13.9 | 18.7 | 21.4 |
| 邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP) | 5.90 | 2.60 | 0.00 | 0.90 | 0.84 | 9.10 | 11.9 | 16.5 | 19.1 |
| 邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP) | 0.20 | 5.06 | 0.10 | 1.30 | 17.0 | 16.0 | 16.4 | 8.20 | 20.0 |
| 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP) | 0.60 | 2.70 | 3.00 | 4.90 | 2.12 | 15.0 | 7.50 | 13.7 | 25.0 |
| 邻苯二甲酸二正辛酯 (DOP) | 0.30 | 6.10 | 1.80 | 2.80 | 8.12 | 6.6 | 20.4 | 24.3 | 25.2 |

表 23 沉积物样品常温保存随时间变化衰减测试数据统计表

| 测试时间 目标物衰减率 (%) | 测试时间 | | | | | | | | |
|------------------------|------|------|----|----|----|----|----|----|----|
| | 6h | 1d | 2d | 3d | 4d | 5d | 6d | 7d | 8d |
| 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) | 17.0 | 48.4 | | | | | | | |
| 邻苯二甲酸二乙酯 (DEP) | 12.3 | 45.0 | | | | | | | |
| 邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP) | 17.3 | 50.4 | | | | | | | |
| 邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP) | 15.2 | 49.4 | | | | | | | |
| 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP) | 16.8 | 50.1 | | | | | | | |
| 邻苯二甲酸二正辛酯 (DOP) | 21.2 | 50.9 | | | | | | | |

表 24 沉积物样品 4℃以下保存随时间变化衰减测试数据统计表

| 测试时间 目标物衰减率 (%) | 测试时间 | | | | | | | | |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 6h | 1d | 2d | 3d | 4d | 5d | 6d | 7d | 8d |
| 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) | 2.5 | 0.70 | 4.28 | 6.92 | 10.1 | 11.1 | 16.6 | 19.5 | 26.5 |
| 邻苯二甲酸二乙酯 (DEP) | 9.0 | 7.80 | 2.28 | 2.96 | 1.08 | 3.0 | 5.72 | 15.7 | 20.5 |
| 邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP) | 0.3 | 2.60 | 12.7 | 15.7 | 7.64 | 2.5 | 10.8 | 5.12 | 8.6 |
| 邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP) | 5.4 | 6.40 | 5.28 | 4.00 | 2.52 | 5.3 | 5.44 | 21.9 | 33.4 |
| 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP) | 3.6 | 2.20 | 14.0 | 19.5 | 13.0 | 3.7 | 17.4 | 19.6 | 13.9 |
| 邻苯二甲酸二正辛酯 (DOP) | 0.7 | 0.30 | 15.1 | 5.95 | 4.38 | 0.5 | 11.9 | 17.7 | 27.5 |

由表 21~24 的统计数据可得出，室温条件下保存，6 h 后酞酸酯类的衰减率在 20% 左右，不能满足实验需要；在低温 4℃ 以下保存时，降低了酞酸酯类物质的挥发，6 d 之内酞酸酯类的衰减率均基本低于 20%，可以满足实验室要求。因此，样品的保存条件定为“采集后的样品应置于 4℃ 以下保存，保存时间不超过 6 d。”

5.6.2 提取液保存条件实验

通过第一批验证实验室的方法验证，发现上机液随保存时间会有衰减，随后课题编制组补做实验室内的制备液和上机液的目标物的衰减实验，进而补充验证方案。课题编制组分析了当天以及在上述保存条件下放置了 3d、7d、10d、14d 的酞酸酯的提取液 (100 μg/L)，其浓度变化见表 25。浓度在 10d 内变化不明显，故提取液的保存时间不超过 10d。

表 25 提取液衰减测试数据统计表

| 配制浓度 测试时间 目标测试浓度 | 100 µg/L | | | | |
|------------------------|----------|------|-------|------|------|
| | 当天 | 3d | 7d | 10d | 14d |
| 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) | 122 | 97.9 | 86.5 | 86.5 | 63.7 |
| 邻苯二甲酸二乙酯 (DEP) | 116 | 88.0 | 86.4 | 83.0 | 65.6 |
| 邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP) | 111 | 76.5 | 109.1 | 79.4 | 45.4 |
| 邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP) | 99.6 | 84.6 | 84.0 | 74.8 | 64.3 |
| 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP) | 96.9 | 83.5 | 115 | 73.5 | 48.1 |
| 邻苯二甲酸二正辛酯 (DOP) | 97.2 | 88.6 | 106.6 | 73.9 | 59.9 |

5.6.3 样品的制备

根据水分含量和基质的不同，使用无水硫酸钠 (Na_2SO_4) 或冷冻干燥干燥样品。

干物质含量 > 80% 的样品（如土壤）可以用无水硫酸钠（或者硅藻土）干燥。

如果土壤或沉积物样品中水分含量较高（大于 30%），应先进行离心分离出水相，再选择冷冻方式进行干燥处理。若对样品进行冷冻干燥，则冻干后直接研磨。

冷冻干燥：将混匀样品的一部分或样品中具有代表性的一部分冷冻至 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ ，之后在 5 kPa 的压力下冻干至样品重量恒定。使用玛瑙研钵混匀冻干样品。

使用无水硫酸钠干燥：根据样品可能的酞酸酯含量水平，称取 10.0 g 湿样置于烧杯中并加入足够多的无水硫酸钠直至形成可流动的混合物，将混合物在玛瑙研钵中混匀。当形成可流动的混合物时，水分已被固定。同时，测定样品的干物质含量。

5.6.4 试样的制备

5.6.4.1 提取

经查阅文献标准，土壤和沉积物中的酞酸酯类物质的提取方法主要有振荡提取法 [1,2,25,26,37]、超声提取法 [8,11,18]、索氏提取法 [6,9,21~23,26] 和加压快速溶剂萃取 (ASE) 法 [3~5,7,10,12]。

因此本标准编制组考察了四种提取方式：振荡提取法、超声提取法、索氏提取法和加压快速溶剂萃取 (ASE) 法等。

5.6.4.1.1 水平振荡提取

将样品全部转移至锥形瓶中，加入 100 µl~200 µl 替代物使用液，再加入 20.0 ml 乙酸乙酯，放置 30 min。设置水平振荡器振荡频率为 150 r/min，振幅为 20 mm，提取 20 min。提取完成后将溶液全部转移至离心管，将离心管移置离心机，设置转速 2000 r/min，离心 3 min。移取上清液 1.0 ml 至样品瓶中，用进样针移取 5.0 µl 内标使用液加入样品瓶中，混匀后，待测。如需净化，取全部提取液，待净化。

5.6.4.1.2 超声波提取

将样品全部转移至离心管中，加入 100 µl~200 µl 替代物使用液，再加入 20.0 ml 乙酸乙酯，放置 30 min。设置超声波提取仪输出功率为 200 W，提取 20 min。超声完成后将离心管移置离心机，设置转速 2000 r/min，离心 3 min，移取上清液 1.0 ml 至样品瓶中，用进样针移取 5.0 µl 内标使用液加入样品瓶中，混匀后，待测。如需净化，取全部提取液，待净化。

5.6.4.1.3 索氏提取

索氏提取条件参照《土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 834-2017), 将制备好的土壤或沉积物样品全部转移至套筒, 加入曲线中间点以上浓度的替代物中间液, 小心置于索氏提取器回流管中, 在圆底溶剂瓶中加入 100.0 ml 乙酸乙酯溶液, 提取 16 h~18 h, 回流速度控制在每小时 4 次~6 次。然后停止加热回流, 取出圆底溶剂瓶, 待浓缩, 浓缩过程做好污染的排除。

5.6.4.1.4 加压流体萃取 (ASE)

加压流体萃取 (ASE) 提取条件参考《土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》(HJ 783-2016)。

表 26 淄博的棕壤不同前处理方法的加标回收率

| 提取方式 | 目标物 | 加标水平 (mg/kg) | 样品本底浓度 (mg/kg) | 加标后测定浓度 (mg/kg) | 加标回收率 (%) | 加标回收率范围 (%) |
|--------|------|-----------------|-------------------|--------------------|--------------|----------------|
| 振荡提取 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.48 | 96.0 | 84.0-114 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.51 | 102 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.56 | 112 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.47 | 94.0 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.57 | 114 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.57 | 114 | |
| | BBZ | 0.50 | 0.00 | 0.42 | 84.0 | |
| 超声波萃取 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.47 | 94.0 | 84.0-118 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.55 | 110 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.47 | 94.0 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.59 | 118 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.59 | 118 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.47 | 94.0 | |
| | BBZ | 0.50 | 0.00 | 0.42 | 84.0 | |
| 加压流体萃取 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.45 | 90.0 | 90.0-128 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.49 | 98.0 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.54 | 108 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.48 | 96.0 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.56 | 112. | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.64 | 128 | |
| | BBZ | 0.50 | 0.00 | 0.45 | 90.0 | |
| 索氏提取 | DMP | 0.50 | 0.00 | 0.43 | 86.0 | 78.0-132 |
| | DEP | 0.50 | 0.00 | 0.47 | 94.0 | |
| | DBP | 0.50 | 0.00 | 0.55 | 110 | |
| | BBP | 0.50 | 0.00 | 0.49 | 98.0 | |
| | DEHP | 0.50 | 0.00 | 0.57 | 114 | |
| | DOP | 0.50 | 0.00 | 0.66 | 132 | |
| | BBZ | 0.50 | 0.00 | 0.39 | 78.0 | |

由表 26 可知, 振荡提取法和超声提取法的加标回收率基本相当, 满足实验要求且方法简单, 溶剂用量少, 交叉污染比较好控制。另外振荡提取仪价格便宜, 易普及, 且一次能处

理多个样品；超声提取仪价格较贵，一次只能处理一个样品。索氏提取和加压流体萃取的加标回收率也能满足实验要求。但是编制组通过大量的试验验证索氏提取法在浓缩过程比较容易带来干扰，需做好干扰的排除；加压流体萃取法提取样品时，目前国内所使用的加压流体萃取仪基本都是塑料管线，前期排除交叉污染的实验条件工作比较繁琐，且上机分析前需要浓缩和定容，易带来交叉污染，需严格控制实验条件，做好干扰的排除。

根据前期实验研究并结合开题论证专家意见，本标准的方法验证前处理方式为以水平振荡法萃取为主，超声萃取方法作为辅助的提取方法。且振荡提取法操作简单，对设备要求不高，具有普遍适用性，可以在全国范围内推广。

5.6.4.2 土壤和沉积物类型分析

由于中国幅员辽阔，各个地区土壤和沉积物的性质不同，鉴于此种情况，本标准选取具有代表性的湖南红土、东北黑钙土、山东棕壤以及山东褐土等四种类型作为土壤代表；选用山东萌山水库底泥和山东孝妇河底泥作为沉积物的代表，采用振荡提取为主导的提取的前处理方式，进行土壤和沉积物中酞酸酯类的测定以及加标回收率实验，由于频繁使用酞酸酯混标容易引起仪器的干扰，所以此过程通过加入替代标苯甲酸苄酯（BBZ）进行实验验证。

表 27 四种类型土壤的加标回收率

| 土壤类型 | 前处理方式 | 加标水平 (mg/kg) | 样品本底浓 度 (mg/kg) | 加标后测定 浓度 (mg/kg) | 加标回收率 (%) | 加标回收率 范围 (%) |
|-------|--------|-----------------|--------------------|------------------------|--------------|-----------------|
| 湖南红土 | 振荡提取 | 0.10 | 0.00 | 0.07 | 70.0 | 70.0-80.0 |
| | 超声提取 | 0.10 | 0.00 | 0.08 | 80.0 | |
| | 加压流体萃取 | 0.10 | 0.00 | 0.07 | 70.0 | |
| | 索氏提取 | 0.10 | 0.00 | 0.07 | 70.0 | |
| 淄博棕壤 | 振荡提取 | 0.50 | 0.00 | 0.45 | 90.0 | 78.0-94.0 |
| | 超声提取 | 0.50 | 0.00 | 0.47 | 94.0 | |
| | 加压流体萃取 | 0.50 | 0.00 | 0.45 | 90.0 | |
| | 索氏提取 | 0.50 | 0.00 | 0.39 | 78.0 | |
| 淄博褐土 | 振荡提取 | 0.50 | 0.00 | 0.45 | 90.0 | 68.0-90.0 |
| | 超声提取 | 0.50 | 0.00 | 0.45 | 90.0 | |
| | 加压流体萃取 | 0.50 | 0.00 | 0.44 | 88.0 | |
| | 索氏提取 | 0.50 | 0.00 | 0.34 | 68.0 | |
| 哈尔滨黑土 | 振荡提取 | 0.80 | 0.00 | 0.77 | 96.3 | 92.5-96.3 |
| | 超声提取 | 0.80 | 0.00 | 0.76 | 95.0 | |
| | 加压流体萃取 | 0.80 | 0.00 | 0.76 | 95.0 | |
| | 索氏提取 | 0.80 | 0.00 | 0.74 | 92.5 | |

表 28 两种类型沉积物的加标回收率

| 土壤类型 | 前处理方式 | 加标水平 (mg/kg) | 样品本底浓 度 (mg/kg) | 加标后测定 浓度 (mg/kg) | 加标回收率 (%) | 加标回收率 范围 (%) |
|--------------|-------|-----------------|--------------------|------------------------|--------------|-----------------|
| 淄博萌山水 库底泥 | 振荡提取 | 0.50 | 0.00 | 0.47 | 94.0 | 86.0-94.0 |
| | 超声提取 | 0.50 | 0.00 | 0.46 | 92.0 | |

| | | | | | | |
|---------|--------|------|------|------|------|----------|
| | 加压流体萃取 | 0.50 | 0.00 | 0.44 | 88.0 | |
| | 索氏提取 | 0.50 | 0.00 | 0.43 | 86.0 | |
| 淄博孝妇河底泥 | 振荡提取 | 0.80 | 0.00 | 0.84 | 105 | 83.8-105 |
| | 超声提取 | 0.80 | 0.00 | 0.84 | 105 | |
| | 加压流体萃取 | 0.80 | 0.00 | 0.72 | 90.0 | |
| | 索氏提取 | 0.80 | 0.00 | 0.67 | 83.8 | |
| | | | | | | |

由表 27 可知，分别对加标浓度为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg、0.50 mg/kg 和 0.80 mg/kg 的湖南红土、淄博棕壤、淄博褐土和哈尔滨黑土进行替代物 BBZ 的加标回收率的试验，加标回收率范围在 68.0%~96.3%，能满足方法的要求。

由表 28 可知，分别对加标浓度为 0.50 mg/kg 和 0.80 mg/kg 的淄博萌山水库底泥和淄博孝妇河底泥进行替代物 BBZ 的加标回收率的试验，加标回收率范围在 83.8%~105%，能满足方法的要求。

5.6.4.3 提取液的净化

土壤和沉积物样品组成较复杂，萃取液中含有相当量的腐殖酸、脂肪或其他杂质，只有 GC-MS 分析时受到来自基质的干扰才使用净化步骤，否则由于增加污染的可能应尽量避免使用净化步骤。采用氧化铝净化柱，其它与氧化铝具有类似分离能力和性质的材料（如硅酸镁）经验证后也可使用。

编制组采用内径 1.5 cm 的玻璃柱，均装填 1 g 处理过的氧化铝，用二氯甲烷活化后加入乙酸乙酯进行淋洗，然后用氮气吹干备用；加入 0.50 mg/kg PAEs 混标的提取液，每 1.0 ml 洗脱液收集一个样品，加入内标物，进行 GC-MS 分析，分析结果见表 29。从表 29 看出酞酸酯类物质在氧化铝净化柱上不保留，基本洗脱完全，所以为了降低污染的可能，本方法选择直接将提取液过净化柱收集净化液上机分析。

表 29 洗脱剂用量优化统计表

| 序号 | 化合物 | 分析结果 (0.50 mg/kg) | | | | | |
|----|------|-------------------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | DMP | 0.12 | 0.26 | 0.45 | 0.44 | 0.44 | 0.42 |
| 2 | DEP | 0.10 | 0.27 | 0.44 | 0.45 | 0.44 | 0.43 |
| 3 | DBP | 0.10 | 0.25 | 0.52 | 0.51 | 0.50 | 0.49 |
| 4 | BBP | 0.07 | 0.22 | 0.50 | 0.50 | 0.51 | 0.48 |
| 5 | DEHP | 0.09 | 0.22 | 0.46 | 0.48 | 0.48 | 0.46 |
| 6 | DOP | 0.09 | 0.22 | 0.54 | 0.53 | 0.55 | 0.53 |
| 7 | BBZ | 0.11 | 0.23 | 0.48 | 0.48 | 0.47 | 0.45 |

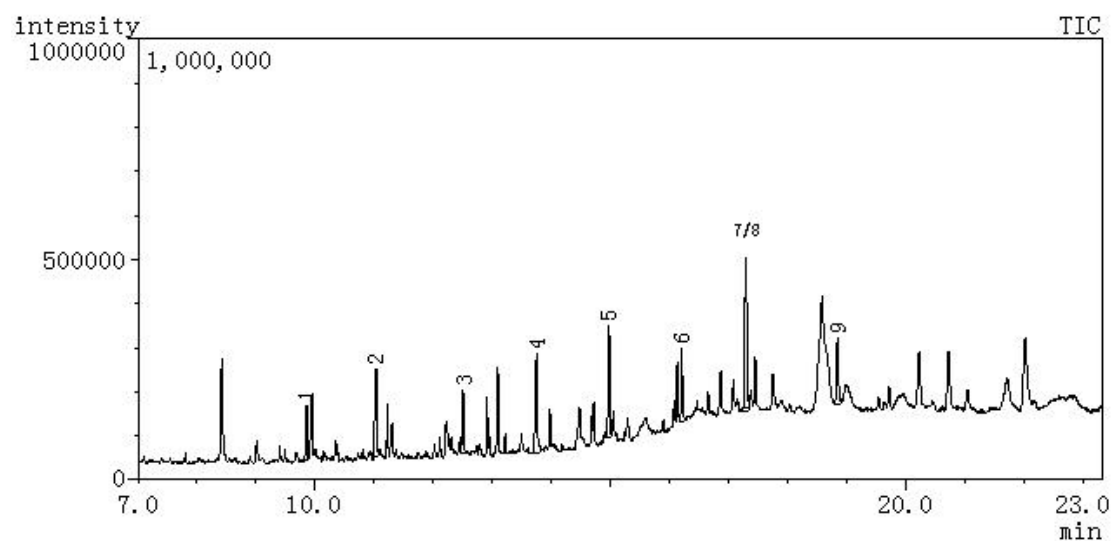
本标准的提取液的净化步骤为：

首先，进行氧化铝小柱制备。在玻璃小柱底部填入玻璃棉，加入 1 g 氧化铝，轻敲玻璃小柱柱壁，使氧化铝填充均匀。加入 5 ml 二氯甲烷活化，再加入 5 ml 乙酸乙酯溶液淋洗，通入氮气干燥 2 min，关闭旋塞，用铝箔纸包裹氧化铝小柱的顶端和底端后贮存于不锈钢容器密封保存，备用。

其次，提取液进行净化。将全部提取液通过氧化铝小柱，净化液收集于玻璃管中，混匀

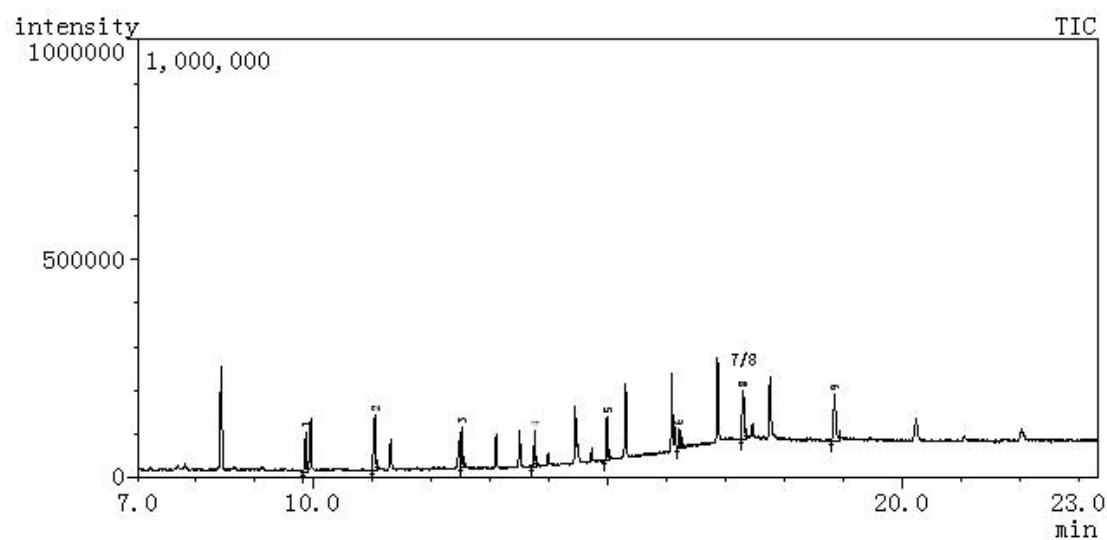
后, 转移 1.0 ml 至样品瓶中, 用进样针移取 5.0 μ l 内标使用液加入样品瓶中, 混匀后, 待测。

根据以上净化步骤, 标准编制组对土壤和沉积物样品分别进行样品提取和净化, 从图 9, 10 可以看出净化效率良好。



1. 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) 2. 邻苯二甲酸二乙酯 (DEP) 3. 苯甲酸苄酯(BBZ) 4. 邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP) 5. 邻苯二甲酸二戊酯-d₄ (DPP-d₄) 6. 邻苯二甲酸二丁基苄酯 (BBP) 7. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯-d₄ (DEHP-d₄) 8. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP) 9. 邻苯二甲酸二正辛酯 (DOP)

图 9 沉积物样品提取液净化前色谱图



1. 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) 2. 邻苯二甲酸二乙酯 (DEP) 3. 苯甲酸苄酯(BBZ) 4. 邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP) 5. 邻苯二甲酸二戊酯-d₄ (DPP-d₄) 6. 邻苯二甲酸二丁基苄酯 (BBP) 7. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯-d₄ (DEHP-d₄) 8. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP) 9. 邻苯二甲酸二正辛酯 (DOP)

图 10 沉积物样品提取液净化后色谱图

5.7 分析步骤

5.7.1 仪器参考条件

5.7.1.1 气相色谱参考条件

色谱条件优化主要依据 ISO13913-2014 方法，标准编制组进一步细化实验条件。

PAEs 具有一定的热不稳定性。进样口温度设置太高，PAEs 会在衬管内分解；设置太低，PAEs 气化不完全或汽化缓慢；基于实验与资料查阅，PAEs 在 300°C 以内化学性质稳定，且在 280°C 可保证充分汽化，进样温度设为 280°C。使用液体进样，通用型衬管在进样量为 1 μl 时未达到体积饱和，且能稳定检出较低浓度待测物，故将进样体积设为 1 μl ，进样时间为 1 min。选择不分流衬管，并具玻璃纤维以辅助样品汽化。

色谱柱升温程序：50°C (1.0 min) $\xrightarrow{15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 280°C (5 min) 进样模式：不分流进样，进样口温度：280 °C，进样体积：1.0 μl 。色谱柱流速：1.2 ml/min。

5.7.1.2 质谱仪参考条件

1) 硬件参数设定：为了提高仪器灵敏度和定量准确性，参考离子数应当设置大于或等于 2 个，m/z 数应精确到小数点后至少 1 位，具体数值根据实验室仪器类型、调谐结果和标准溶液的全扫描结果确定。离子源、四级杆温度同色谱端进样及分离最高温度保持一致，采用 280°C。调谐方式采用常用于半挥发物测定的 DFTPP 调谐。

2) 全扫描及定性设置：在色谱段方法稳定后，以中等浓度 0.20 mg/L 混标进样进行 35 amu-450 amu 全扫描分析，来确定化合物保留时间及离子丰度。

5.7.2 仪器校准

5.7.2.1 仪器性能检查

样品分析前，用 1.0 μl (50 ng) 十氟三苯基磷 (DFTPP 溶液) 对气相色谱-质谱仪进行仪器性能检查，所得质量离子的丰度应满足表 30 的要求。

表 30 DFTPP 关键离子及离子丰度评价

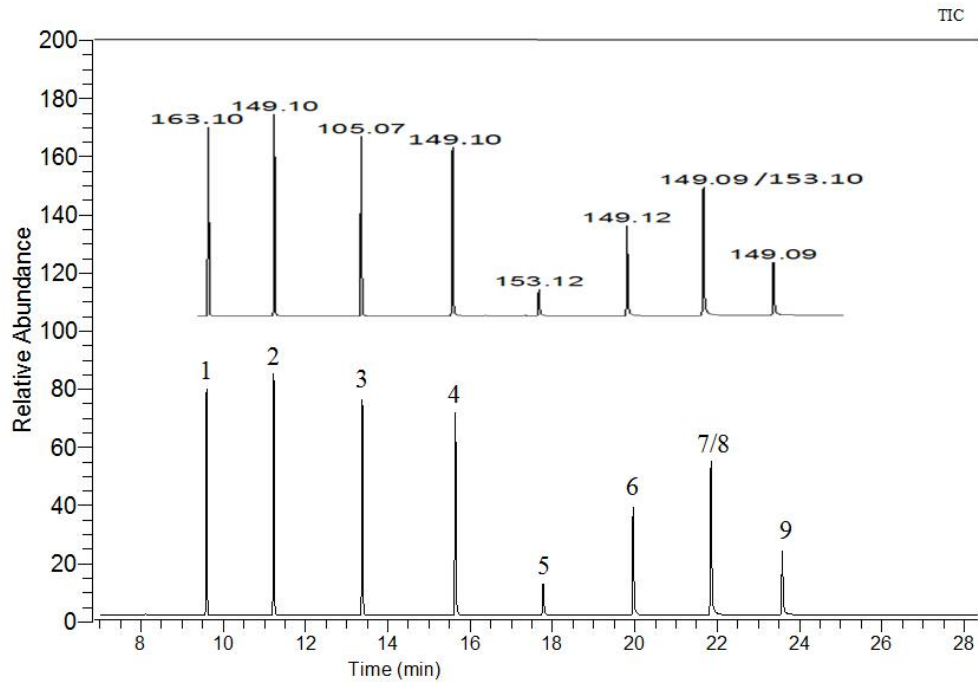
| 质荷比 (m/z) | 相对丰度评价 | 质荷比 (m/z) | 相对丰度评价 |
|-----------|----------------------|-----------|------------------|
| 51 | 198 峰 (基峰) 的 30%-60% | 199 | 198 峰的 5%-9% |
| 68 | 小于 69 峰的 2% | 275 | 基峰的 10%-30% |
| 70 | 小于 69 峰的 2% | 365 | 大于基峰的 1% |
| 127 | 基峰的 40%-60% | 441 | 存在且小于 443 峰 |
| 197 | 小于 198 峰的 1% | 442 | 基峰或大于 198 峰的 40% |
| 198 | 基峰, 丰度 100% | 443 | 442 峰的 17%-23% |

5.7.2.2 标准曲线绘制

用邻苯二甲酸酯标准使用液配制成 6 个质量浓度点的标准系列，如样品分析时采用了替代物指示全程回收率则同步加入替代物标准使用液。目标物和替代物的质量浓度依次为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ 和 500 $\mu\text{g/L}$ 。添加内标使用液，使其质量浓度均为 100 $\mu\text{g/L}$ 。也可以根据仪器灵敏度或样品中目标物浓度配制成其他适合气相色谱-质谱仪分析测试质量浓度水平。

按照仪器参考条件，从低浓度到高浓度依次进样分析。以目标化合物质量浓度为横坐标，以目标化合物与内标化合物定量离子响应值的比值和内标化合物质量浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。

5.7.2.3 邻苯二甲酸酯化合物标准全扫描色谱图及选择离子色谱图



1.邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) 2. 邻苯二甲酸二乙酯 (DEP) 3. 苯甲酸苄酯(BBZ) 4.邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP) 5. 邻苯二甲酸二戊酯- d_4 (DPP- d_4) 6. 邻苯二甲酸二丁基苄酯 (BBP) 7.邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯- d_4 (DEHP- d_4) 8. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP) 9. 邻苯二甲酸二正辛酯 (DOP)

图 11 PAEs 的全扫描色谱图及定量离子谱图

5.7.2.4 邻苯二甲酸酯组分的保留时间和特征离子

邻苯二甲酸酯化合物的保留时间和特征离子，见表31。

表 31 PAEs 的检测离子

| 序号 | 化合物 | 缩写 | 保留时间 | 定量离子 (m/z) | 辅助离子 (m/z) | |
|----|------------------------|-------------|-------|---------------|---------------|-----|
| 1 | 邻苯二甲酸二甲酯 | DMP | 9.59 | 163 | 77 | |
| 2 | 邻苯二甲酸二乙酯 | DEP | 11.23 | 149 | 177 | 150 |
| 3 | 苯甲酸苄酯 | BBZ | 13.38 | 105 | 91 | 77 |
| 4 | 邻苯二甲酸二丁酯 | DBP | 15.64 | 149 | 150 | 223 |
| 5 | 邻苯二甲酸二戊酯- d_4 | DPP- d_4 | 17.77 | 153 | 154 | 241 |
| 6 | 邻苯二甲酸丁苄酯 | BBP | 19.96 | 149 | 91 | 206 |
| 7 | 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯- d_4 | DEHP | 21.84 | 153 | 171 | 71 |
| 8 | 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 | DEHP- d_4 | 21.84 | 149 | 167 | 57 |
| 9 | 邻苯二甲酸二正辛酯 | DOP | 23.58 | 149 | 150 | 279 |

5.7.3 分析测定

5.7.3.1 定性分析

通过样品中目标物与标准系列中目标物的保留时间、质谱图、碎片离子质荷比及其丰度等信息比较，对目标物进行定性。应多次分析标准溶液得到目标物的保留时间均值，以平均保留时间 ± 3 倍的标准偏差为保留时间窗口，样品中目标物的保留时间应在其范围内。

目标物标准质谱图中相对丰度高于 30% 的所有离子应在样品质谱图中存在，样品质谱图和标准质谱图中上述特征离子的相对丰度偏差要在±30%之内。

5.7.3.2 定量分析

在对目标物定性判断的基础上，以全谱扫描方式采集数据，根据定量离子的峰面积，采用内标法进行定量。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。定量离子、辅助离子参见表 31。取待测试样，按照与绘制标准曲线相同的分析步骤进行测定。

5.7.3.3 实验室内方法检出限和测定下限的测定

按照本标准中样品分析的全过程步骤，根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）^[38]的要求确定方法的检出限和测定下限。

考虑到 PAEs 存在于环境介质中的毒性，结合本方法采用的前处理方法及检测方法，取样量为 10.0 g，提取后净化，本方法待测物检出限介于 0.02 mg/kg ~ 0.03 mg/kg 之间，实验室内方法的检出限和测定下限满足拟定检出限和测定下限的要求。

人类活动中塑化剂频繁使用，以及 PAEs 的物理化学特性，随着时间的推移，PAEs 可由塑料转移到外环境，造成对空气、水、土壤的污染。由于土壤和沉积物中 PAEs 含量适中，且 PAEs 的测定过程中高空白性的特殊性，因此对浓度值（含量）为估计方法检出限 2~5 倍的样品进行 7 次平行测定，计算 7 个平行样结果的标准偏差，按公式 1 计算方法检出限，以 4 倍检出限作为测定下限。

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

式中，MDL ——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 n-1，置信度为 99% 时 t 分布；

S ——n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 n-1，置信度为 99% 时的 t 值参考表 32。

表 32 n=7 的 t 值表

| 平行测定次数 (n) | 自由度 (n-1) | $t_{(n-1, 0.99)}$ |
|------------|-----------|-------------------|
| 7 | 6 | 3.143 |

标准编制组以 10.0 g 处理好的石英砂作为空白基质，萃取前添加目标物混标绝对量为 400 ng，得到质量分数为 0.040 mg/kg 的样品，按照样品分析的全部步骤，测定 7 个平行样品的质量分数后计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。具体结果见表 33。

标准编制组选取 1 个土壤样品，准确称取 10.0 g，萃取前添加目标物混标绝对量为 400 ng，得到质量分数为 0.040 mg/kg 的样品，按照样品分析的全部步骤，测定 7 个平行样品的质量分数后计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。具体结果见表 34。

表 33 实验室内方法检出限和测定下限（石英砂空白 振荡提取法）

| 平行样 编号 | 酞酸酯质量分数测定结果(mg/kg) | | | | | | |
|-----------|--------------------|-----|-----|-----|------|-----|-----|
| | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |

| | | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 0.036 | 0.035 | 0.027 | 0.048 | 0.054 | 0.042 | 0.043 |
| 2 | 0.044 | 0.043 | 0.026 | 0.056 | 0.048 | 0.036 | 0.041 |
| 3 | 0.040 | 0.040 | 0.027 | 0.046 | 0.045 | 0.043 | 0.039 |
| 4 | 0.042 | 0.045 | 0.029 | 0.046 | 0.043 | 0.040 | 0.044 |
| 5 | 0.043 | 0.043 | 0.035 | 0.046 | 0.048 | 0.045 | 0.043 |
| 6 | 0.041 | 0.035 | 0.024 | 0.044 | 0.048 | 0.041 | 0.045 |
| 7 | 0.047 | 0.041 | 0.028 | 0.048 | 0.046 | 0.037 | 0.044 |
| 平均值 (mg/kg) | 0.042 | 0.040 | 0.028 | 0.048 | 0.047 | 0.041 | 0.043 |
| 标准偏差 S(mg/kg) | 0.003 | 0.004 | 0.003 | 0.004 | 0.004 | 0.003 | 0.002 |
| t 值 | 3.143 | | | | | | |
| 检出限 (mg/kg) | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 |
| 测定下限 (mg/kg) | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.04 |

表 34 实验室内方法检出限和测定下限（实际土壤 振荡提取法）

| 平行样 编号 | 酞酸酯质量分数测定结果(mg/kg) | | | | | | |
|------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
| 1 | 0.034 | 0.053 | 0.055 | 0.036 | 0.065 | 0.047 | 0.036 |
| 2 | 0.032 | 0.050 | 0.053 | 0.045 | 0.058 | 0.030 | 0.040 |
| 3 | 0.043 | 0.053 | 0.053 | 0.049 | 0.048 | 0.039 | 0.040 |
| 4 | 0.036 | 0.048 | 0.047 | 0.043 | 0.038 | 0.037 | 0.036 |
| 5 | 0.037 | 0.051 | 0.067 | 0.065 | 0.051 | 0.038 | 0.033 |
| 6 | 0.034 | 0.047 | 0.048 | 0.051 | 0.049 | 0.055 | 0.037 |
| 7 | 0.036 | 0.039 | 0.042 | 0.056 | 0.041 | 0.046 | 0.044 |
| 平均值 (mg/kg) | 0.036 | 0.049 | 0.052 | 0.049 | 0.050 | 0.042 | 0.038 |
| 标准偏差 S(mg/kg) | 0.004 | 0.005 | 0.008 | 0.009 | 0.009 | 0.008 | 0.004 |
| t 值 | 3.143 | | | | | | |
| 检出限 (mg/kg) | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.02 |
| 测定下限 (mg/kg) | 0.08 | 0.08 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.08 |

由表 33, 34 可知, 当取样量为 10.0 g 时, 以石英砂为空白方法的检出限比实际土壤加标的方法检出限整体偏低, 标准编制组取两种基质中检出限最大值确定为实验室内方法检出限, 本方法 6 种酞酸酯和替代物检出限分别为 0.02、0.02、0.03、0.03、0.03、0.03、0.02 mg/kg, 4 倍检出限即为测定下限, 测定下限分别为 0.08、0.08、0.12、0.12、0.12、0.12、0.08 mg/kg, 本标准的检出限和测定下限均能满足当前相关环境质量标准的要求。

5.7.3.4 实验室内精密度和准确度的测定

5.7.3.4.1 精密度的测定

标准编制组对实验室内酞酸酯低、中、高含量浓度为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg、0.80 mg/kg 的空白加标以及土壤和沉积物实际样品进行测定，计算平均值、标准偏差及相对标准偏差。测定结果见表 35~37。由表 35~37 分析结果可知，以 10.0 g 石英砂为空白，加标浓度分别为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg 和 0.80 mg/kg 的空白样品分别进行 6 次测定，相对标准偏差范围分别为：5.9%~14%，2.1%~12%，3.8%~12%；加标浓度分别为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg、0.80 mg/kg 和 0.10 mg/kg 的湖南红土，淄博褐土，黑龙江黑土和淄博棕壤样品分别进行 6 次测定，相对标准偏差范围分别为：5.0%~8.6%，5.5%~15%，2.6%~14%，4.4%~18%；加标浓度分别为 0.50 mg/kg 和 0.80 mg/kg 的萌山水库底泥和孝妇河底泥样品分别进行 6 次测定，相对标准偏差范围分别为：3.9%~9.2%，3.2%~8.1%。

表 35 空白加标精密度数据表

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.10 mg/kg | 1 | 0.10 | 0.13 | 0.14 | 0.10 | 0.09 | 0.08 | 0.09 |
| | 2 | 0.10 | 0.14 | 0.12 | 0.12 | 0.09 | 0.09 | 0.08 |
| | 3 | 0.10 | 0.12 | 0.12 | 0.09 | 0.11 | 0.08 | 0.08 |
| | 4 | 0.09 | 0.13 | 0.12 | 0.09 | 0.09 | 0.07 | 0.09 |
| | 5 | 0.100 | 0.12 | 0.12 | 0.10 | 0.09 | 0.07 | 0.09 |
| | 6 | 0.08 | 0.16 | 0.12 | 0.12 | 0.07 | 0.10 | 0.10 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.09 | 0.13 | 0.12 | 0.10 | 0.09 | 0.08 | 0.09 |
| 标准偏差 S (mg/kg) | | 0.009 | 0.014 | 0.008 | 0.014 | 0.013 | 0.011 | 0.005 |
| 相对标准偏差 RSD (%) | | 9.7 | 11 | 6.2 | 13 | 14 | 14 | 5.9 |
| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
| 0.50 mg/kg | 1 | 0.48 | 0.58 | 0.50 | 0.45 | 0.54 | 0.48 | 0.48 |
| | 2 | 0.56 | 0.61 | 0.54 | 0.50 | 0.55 | 0.56 | 0.54 |
| | 3 | 0.55 | 0.60 | 0.54 | 0.51 | 0.54 | 0.46 | 0.55 |
| | 4 | 0.51 | 0.59 | 0.53 | 0.48 | 0.49 | 0.48 | 0.50 |
| | 5 | 0.52 | 0.59 | 0.48 | 0.48 | 0.57 | 0.41 | 0.50 |
| | 6 | 0.50 | 0.59 | 0.50 | 0.49 | 0.49 | 0.40 | 0.51 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.52 | 0.59 | 0.51 | 0.48 | 0.53 | 0.47 | 0.51 |
| 标准偏差 S (mg/kg) | | 0.03 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.04 | 0.06 | 0.03 |
| 相对标准偏差 RSD (%) | | 5.7 | 2.1 | 5.2 | 4.3 | 6.6 | 12 | 5.2 |
| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
| 0.80 mg/kg | 1 | 0.92 | 0.88 | 0.84 | 0.74 | 0.86 | 0.62 | 0.92 |
| | 2 | 0.82 | 0.85 | 0.76 | 0.74 | 0.78 | 0.52 | 0.85 |
| | 3 | 0.87 | 0.88 | 0.79 | 0.82 | 0.89 | 0.67 | 0.88 |
| | 4 | 0.84 | 0.87 | 0.81 | 0.80 | 0.72 | 0.70 | 0.90 |
| | 5 | 0.80 | 0.80 | 0.75 | 0.72 | 0.77 | 0.72 | 0.83 |
| | 6 | 0.88 | 0.88 | 0.82 | 0.80 | 0.84 | 0.60 | 0.90 |

| | | | | | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.85 | 0.86 | 0.80 | 0.77 | 0.81 | 0.64 | 0.88 |
| 标准偏差 S (mg/kg) | 0.044 | 0.033 | 0.035 | 0.039 | 0.063 | 0.074 | 0.035 |
| 相对标准偏差 RSD (%) | 5.2 | 3.8 | 4.4 | 5.1 | 7.8 | 12 | 3.9 |

表 36 土壤中精密度数据表

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 湖南红土加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.11 | 0.10 | 0.17 | 0.16 | 0.13 | 0.12 | 0.10 |
| | 2 | 0.10 | 0.10 | 0.160 | 0.12 | 0.13 | 0.12 | 0.10 |
| | 3 | 0.10 | 0.11 | 0.17 | 0.13 | 0.14 | 0.13 | 0.10 |
| | 4 | 0.10 | 0.09 | 0.16 | 0.15 | 0.12 | 0.12 | 0.09 |
| | 5 | 0.10 | 0.10 | 0.18 | 0.15 | 0.12 | 0.12 | 0.10 |
| | 6 | 0.10 | 0.10 | 0.17 | 0.14 | 0.13 | 0.14 | 0.09 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.10 | 0.10 | 0.17 | 0.14 | 0.13 | 0.12 | 0.10 |
| 标准偏差 S (mg/kg) | | 0.005 | 0.005 | 0.008 | 0.012 | 0.008 | 0.008 | 0.007 |
| 相对标准偏差 RSD (%) | | 5.3 | 5.0 | 5.0 | 8.6 | 6.1 | 6.8 | 7.1 |
| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
| 淄博褐土加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.57 | 0.61 | 0.68 | 0.65 | 0.59 | 0.64 | 0.63 |
| | 2 | 0.57 | 0.56 | 0.66 | 0.63 | 0.58 | 0.68 | 0.61 |
| | 3 | 0.55 | 0.56 | 0.63 | 0.62 | 0.62 | 0.70 | 0.56 |
| | 4 | 0.56 | 0.57 | 0.64 | 0.63 | 0.60 | 0.67 | 0.60 |
| | 5 | 0.41 | 0.39 | 0.48 | 0.48 | 0.44 | 0.61 | 0.42 |
| | 6 | 0.56 | 0.55 | 0.63 | 0.64 | 0.61 | 0.70 | 0.60 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.54 | 0.54 | 0.62 | 0.61 | 0.58 | 0.67 | 0.57 |
| 标准偏差 S (mg/kg) | | 0.063 | 0.078 | 0.070 | 0.065 | 0.066 | 0.037 | 0.075 |
| 相对标准偏差 RSD (%) | | 12 | 15 | 11 | 11 | 11 | 5.5 | 13 |
| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
| 黑龙江黑土加标 0.80 mg/kg | 1 | 0.93 | 0.94 | 0.972 | 0.89 | 0.99 | 1.04 | 0.98 |
| | 2 | 0.98 | 1.00 | 0.980 | 0.96 | 1.05 | 1.21 | 0.97 |
| | 3 | 0.99 | 1.02 | 1.038 | 0.94 | 1.37 | 1.16 | 0.94 |
| | 4 | 0.91 | 0.92 | 0.973 | 0.95 | 1.01 | 1.14 | 0.93 |
| | 5 | 0.94 | 1.00 | 0.993 | 0.94 | 1.13 | 1.32 | 0.93 |
| | 6 | 0.88 | 0.90 | 0.934 | 0.92 | 0.96 | 1.16 | 0.90 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.94 | 0.96 | 0.982 | 0.93 | 1.08 | 1.17 | 0.94 |
| 标准偏差 S (mg/kg) | | 0.042 | 0.050 | 0.034 | 0.024 | 0.15 | 0.095 | 0.029 |
| 相对标准偏差 RSD (%) | | 4.5 | 5.2 | 3.5 | 2.6 | 14 | 8.1 | 3.0 |
| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
| 淄博棕壤加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.13 | 0.11 | 0.10 | 0.08 | 0.10 | 0.10 | 0.12 |
| | 2 | 0.13 | 0.11 | 0.10 | 0.11 | 0.09 | 0.09 | 0.11 |
| | 3 | 0.10 | 0.10 | 0.09 | 0.10 | 0.09 | 0.10 | 0.09 |

| | | | | | | | | |
|-------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 4 | 0.10 | 0.10 | 0.09 | 0.08 | 0.11 | 0.10 | 0.09 |
| | 5 | 0.11 | 0.10 | 0.10 | 0.12 | 0.12 | 0.09 | 0.10 |
| | 6 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.09 | 0.14 | 0.09 | 0.09 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.12 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.11 | 0.10 | 0.10 |
| 标准偏差 S (mg/kg) | | 0.012 | 0.007 | 0.007 | 0.016 | 0.020 | 0.004 | 0.010 |
| 相对标准偏差 RSD (%) | | 11 | 6.8 | 7.2 | 16 | 18 | 4.4 | 9.7 |

表 37 沉积物中精密度数据表

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 萌山水库底泥加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.45 | 0.47 | 0.50 | 0.42 | 0.49 | 0.54 | 0.44 |
| | 2 | 0.40 | 0.42 | 0.47 | 0.39 | 0.50 | 0.54 | 0.46 |
| | 3 | 0.38 | 0.41 | 0.48 | 0.38 | 0.54 | 0.60 | 0.46 |
| | 4 | 0.36 | 0.38 | 0.43 | 0.35 | 0.50 | 0.55 | 0.45 |
| | 5 | 0.36 | 0.39 | 0.46 | 0.35 | 0.48 | 0.59 | 0.49 |
| | 6 | 0.37 | 0.38 | 0.46 | 0.36 | 0.49 | 0.60 | 0.50 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.39 | 0.41 | 0.47 | 0.37 | 0.50 | 0.57 | 0.47 |
| 标准偏差 S (mg/kg) | | 0.036 | 0.034 | 0.024 | 0.027 | 0.019 | 0.031 | 0.021 |
| 相对标准偏差 RSD (%) | | 9.2 | 8.4 | 5.0 | 7.2 | 3.9 | 5.4 | 4.6 |
| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
| 孝妇河底泥加标 0.80 mg/kg | 1 | 0.58 | 0.65 | 0.752 | 0.54 | 0.78 | 0.93 | 0.78 |
| | 2 | 0.56 | 0.61 | 0.661 | 0.56 | 0.82 | 0.98 | 0.84 |
| | 3 | 0.56 | 0.61 | 0.746 | 0.51 | 0.89 | 0.90 | 0.84 |
| | 4 | 0.57 | 0.63 | 0.716 | 0.56 | 0.80 | 0.99 | 0.86 |
| | 5 | 0.55 | 0.61 | 0.839 | 0.52 | 0.78 | 0.93 | 0.88 |
| | 6 | 0.53 | 0.60 | 0.788 | 0.51 | 0.81 | 1.04 | 0.87 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.56 | 0.62 | 0.75 | 0.53 | 0.81 | 0.96 | 0.84 |
| 标准偏差 S (mg/kg) | | 0.019 | 0.020 | 0.061 | 0.022 | 0.040 | 0.052 | 0.037 |
| 相对标准偏差 RSD (%) | | 3.4 | 3.2 | 8.1 | 4.1 | 4.9 | 5.4 | 4.4 |

5.7.3.4.2 准确度的测定

标准编制组对实验室内酞酸酯低、中、高含量浓度为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg、0.80 mg/kg 的空白加标以及土壤和沉积物实际样品再次进行分析测定, 根据实际样品测定值确定加标量, 计算平均值、相对误差偏差及加标回收率。测定结果见表 38~40。由表 38~40 分析结果可知, 以 10.0 g 石英砂为空白, 加标浓度分别为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg 和 0.80 mg/kg 的空白样品分别进行 6 次测定, 加标回收率范围分别为: 80.0%~132%, 93.4%~119%, 80.0%~110%; 加标浓度分别为 0.10mg/kg、0.50mg/kg、0.80mg/kg 和 0.10mg/kg 的湖南红土, 淄博褐土, 黑龙江黑土和淄博棕壤样品分别进行 6 次测定, 加标回收率范围分别为: 75.7%~129%, 84.8%~105%, 95.3%~120%, 87.4%~106%; 加标浓度分别为 0.50 mg/kg 和 0.80 mg/kg 的萌山水库底泥和孝妇河底泥样品分别进行 6 次测定, 加标回收率范围分别为: 74.6%~114%, 66.6%~120%。

表 38 空白加标土壤准确度数据表

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.10 | 0.13 | 0.14 | 0.10 | 0.09 | 0.08 | 0.09 |
| | 2 | 0.10 | 0.14 | 0.12 | 0.12 | 0.09 | 0.09 | 0.08 |
| | 3 | 0.10 | 0.12 | 0.12 | 0.09 | 0.11 | 0.08 | 0.08 |
| | 4 | 0.09 | 0.13 | 0.12 | 0.09 | 0.09 | 0.07 | 0.09 |
| | 5 | 0.10 | 0.12 | 0.12 | 0.10 | 0.09 | 0.07 | 0.09 |
| | 6 | 0.08 | 0.16 | 0.12 | 0.12 | 0.07 | 0.10 | 0.10 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.09 | 0.132 | 0.12 | 0.10 | 0.09 | 0.08 | 0.09 |
| 加标回收率(%) | | 94.2 | 132 | 124 | 103 | 89.8 | 80.0 | 88.6 |
| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.48 | 0.58 | 0.50 | 0.45 | 0.54 | 0.48 | 0.48 |
| | 2 | 0.56 | 0.61 | 0.54 | 0.50 | 0.55 | 0.56 | 0.54 |
| | 3 | 0.55 | 0.60 | 0.54 | 0.51 | 0.54 | 0.46 | 0.55 |
| | 4 | 0.51 | 0.59 | 0.53 | 0.48 | 0.49 | 0.48 | 0.50 |
| | 5 | 0.52 | 0.59 | 0.48 | 0.48 | 0.57 | 0.41 | 0.50 |
| | 6 | 0.50 | 0.59 | 0.50 | 0.49 | 0.49 | 0.40 | 0.51 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.52 | 0.59 | 0.512 | 0.484 | 0.531 | 0.47 | 0.51 |
| 加标回收率(%) | | 104 | 119 | 102 | 96.8 | 106 | 93.4 | 103 |
| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.80 mg/kg | 1 | 0.92 | 0.88 | 0.84 | 0.75 | 0.86 | 0.62 | 0.92 |
| | 2 | 0.82 | 0.85 | 0.76 | 0.75 | 0.78 | 0.52 | 0.85 |
| | 3 | 0.87 | 0.88 | 0.79 | 0.82 | 0.89 | 0.67 | 0.88 |
| | 4 | 0.84 | 0.87 | 0.81 | 0.81 | 0.72 | 0.70 | 0.90 |
| | 5 | 0.80 | 0.80 | 0.75 | 0.72 | 0.77 | 0.72 | 0.83 |

| | | | | | | | | |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| | 6 | 0.88 | 0.89 | 0.82 | 0.80 | 0.84 | 0.61 | 0.90 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.85 | 0.86 | 0.80 | 0.77 | 0.81 | 0.64 | 0.88 |
| 加标回收率(%) | | 107 | 108 | 99.5 | 96.5 | 101 | 80.0 | 110 |

表 39 土壤加标准准确度数据表

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 湖南红土加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.11 | 0.10 | 0.17 | 0.16 | 0.13 | 0.12 | 0.10 |
| | 2 | 0.10 | 0.10 | 0.16 | 0.13 | 0.13 | 0.12 | 0.11 |
| | 3 | 0.10 | 0.11 | 0.17 | 0.13 | 0.14 | 0.13 | 0.10 |
| | 4 | 0.10 | 0.09 | 0.16 | 0.15 | 0.12 | 0.12 | 0.09 |
| | 5 | 0.10 | 0.11 | 0.19 | 0.15 | 0.12 | 0.12 | 0.10 |
| | 6 | 0.10 | 0.10 | 0.17 | 0.14 | 0.13 | 0.14 | 0.09 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.10 | 0.10 | 0.17 | 0.14 | 0.13 | 0.12 | 0.10 |
| 加标回收率(%) | | 75.7 | 76.6 | 129 | 106 | 95.8 | 93.4 | 73.9 |
| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 淄博褐土加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.57 | 0.61 | 0.68 | 0.65 | 0.59 | 0.64 | 0.63 |
| | 2 | 0.57 | 0.56 | 0.66 | 0.63 | 0.58 | 0.68 | 0.61 |
| | 3 | 0.55 | 0.57 | 0.63 | 0.62 | 0.62 | 0.70 | 0.56 |
| | 4 | 0.56 | 0.57 | 0.64 | 0.63 | 0.60 | 0.67 | 0.60 |
| | 5 | 0.41 | 0.39 | 0.48 | 0.48 | 0.44 | 0.61 | 0.42 |
| | 6 | 0.56 | 0.55 | 0.63 | 0.64 | 0.61 | 0.70 | 0.60 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.54 | 0.54 | 0.62 | 0.61 | 0.58 | 0.67 | 0.57 |
| 加标回收率(%) | | 84.8 | 85.4 | 98.1 | 96.2 | 90.9 | 105 | 90.1 |
| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 黑龙江黑土加标 | 1 | 0.93 | 0.94 | 0.97 | 0.89 | 0.99 | 1.04 | 0.98 |

| | | | | | | | | |
|-------------------------|---|-------|------|------|------|------|------|------|
| 0.80 mg/kg | 2 | 0.98 | 1.00 | 0.98 | 0.96 | 1.05 | 1.21 | 0.97 |
| | 3 | 0.99 | 1.02 | 1.04 | 0.94 | 1.37 | 1.16 | 0.94 |
| | 4 | 0.91 | 0.92 | 0.97 | 0.95 | 1.01 | 1.14 | 0.93 |
| | 5 | 0.94 | 1.00 | 0.99 | 0.94 | 1.13 | 1.32 | 0.93 |
| | 6 | 0.88 | 0.90 | 0.93 | 0.92 | 0.96 | 1.17 | 0.90 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.94 | 0.96 | 0.98 | 0.93 | 1.08 | 1.17 | 0.94 |
| 加标回收率(%) | | 95.9 | 98.6 | 100 | 95.3 | 111 | 120 | 96.5 |
| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 淄博棕壤加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.13 | 0.11 | 0.11 | 0.08 | 0.10 | 0.10 | 0.12 |
| | 2 | 0.13 | 0.11 | 0.10 | 0.11 | 0.09 | 0.09 | 0.11 |
| | 3 | 0.11 | 0.10 | 0.09 | 0.10 | 0.09 | 0.10 | 0.09 |
| | 4 | 0.11 | 0.10 | 0.09 | 0.08 | 0.11 | 0.10 | 0.09 |
| | 5 | 0.11 | 0.10 | 0.10 | 0.12 | 0.12 | 0.09 | 0.10 |
| | 6 | 0.11 | 0.10 | 0.10 | 0.09 | 0.14 | 0.09 | 0.09 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.112 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.11 | 0.10 | 0.10 |
| 加标回收率(%) | | 106 | 94.9 | 89.8 | 87.6 | 100 | 87.4 | 91.6 |

表 40 沉积物加标准确度数据表

| | | | | | | | | |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.13 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.11 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.14 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.13 | 0.00 | 0.00 |
| 萌山水库底泥 加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.45 | 0.47 | 0.50 | 0.42 | 0.62 | 0.54 | 0.45 |
| | 2 | 0.40 | 0.42 | 0.47 | 0.39 | 0.63 | 0.54 | 0.46 |
| | 3 | 0.39 | 0.41 | 0.48 | 0.38 | 0.67 | 0.60 | 0.46 |
| | 4 | 0.36 | 0.38 | 0.43 | 0.35 | 0.63 | 0.55 | 0.45 |
| | 5 | 0.37 | 0.39 | 0.46 | 0.35 | 0.61 | 0.59 | 0.49 |
| | 6 | 0.37 | 0.38 | 0.47 | 0.36 | 0.62 | 0.60 | 0.50 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.39 | 0.41 | 0.47 | 0.37 | 0.50 | 0.57 | 0.47 |
| 加标回收率(%) | | 77.7 | 81.8 | 93.5 | 74.6 | 100 | 114 | 93.4 |
| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.22 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.24 | 0.00 | 0.00 |

| | | | | | | | | |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.21 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.22 | 0.00 | 0.00 |
| 孝妇河底泥 加标 0.80 mg/kg | 1 | 0.59 | 0.65 | 0.80 | 0.54 | 1.00 | 0.93 | 0.78 |
| | 2 | 0.56 | 0.61 | 0.71 | 0.56 | 1.04 | 0.98 | 0.84 |
| | 3 | 0.56 | 0.61 | 0.80 | 0.51 | 1.11 | 0.90 | 0.84 |
| | 4 | 0.57 | 0.63 | 0.77 | 0.56 | 1.03 | 0.99 | 0.86 |
| | 5 | 0.55 | 0.61 | 0.89 | 0.52 | 1.01 | 0.93 | 0.88 |
| | 6 | 0.53 | 0.60 | 0.84 | 0.51 | 1.03 | 1.04 | 0.87 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.56 | 0.62 | 0.75 | 0.53 | 0.81 | 0.96 | 0.84 |
| 加标回收率(%) | | 69.6 | 77.2 | 93.8 | 66.6 | 102 | 120 | 106 |

编制组对各种类型的土壤和沉积物本底提取液进行全扫描，其中褐土、棕壤、红土和黑土本底 PAEs 物质均未检出；萌山水库底泥本底液中有 DEHP 检出（测定结果见表 40）；孝妇河底泥本底液中有一定量 DBP 和 DEHP 检出（测定结果见表 40）；另外编制组特选取农耕地大棚内土壤本底液进行全扫描发现一定量 DBP 和 DEHP 检出，DBP 浓度为 0.13mg/kg，DEHP 浓度为 0.08mg/kg。各种类型的土壤和沉积物本底提取液的全扫描色谱图见图 12~18。

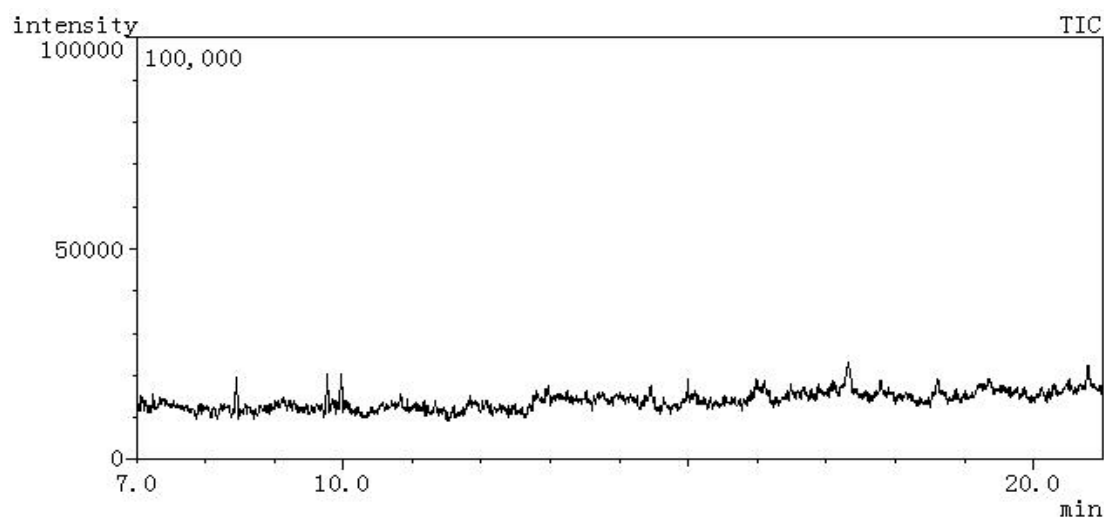


图 12 淄博褐土本底提取液中 PAEs 的全扫描色谱图

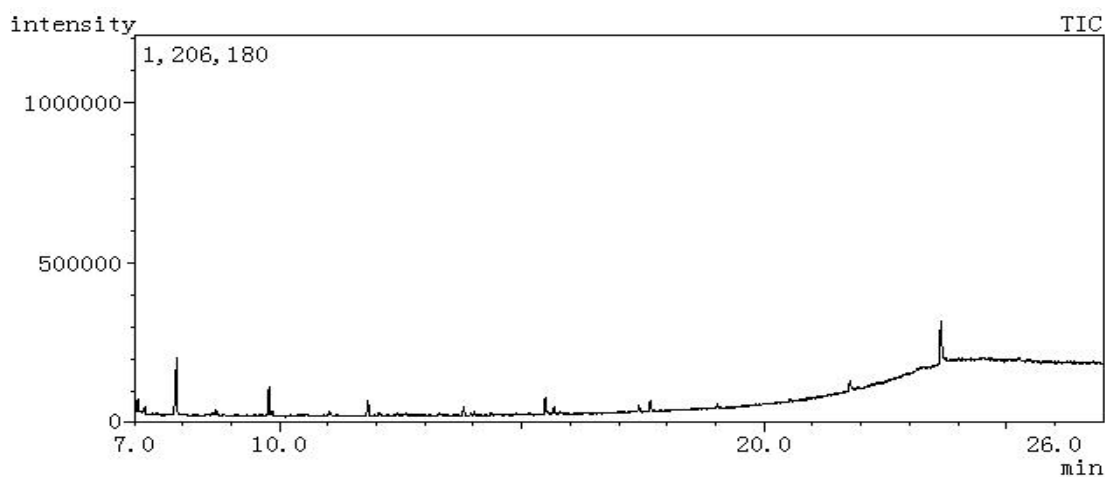


图 13 淄博棕壤本底提取液中 PAEs 的全扫描色谱图

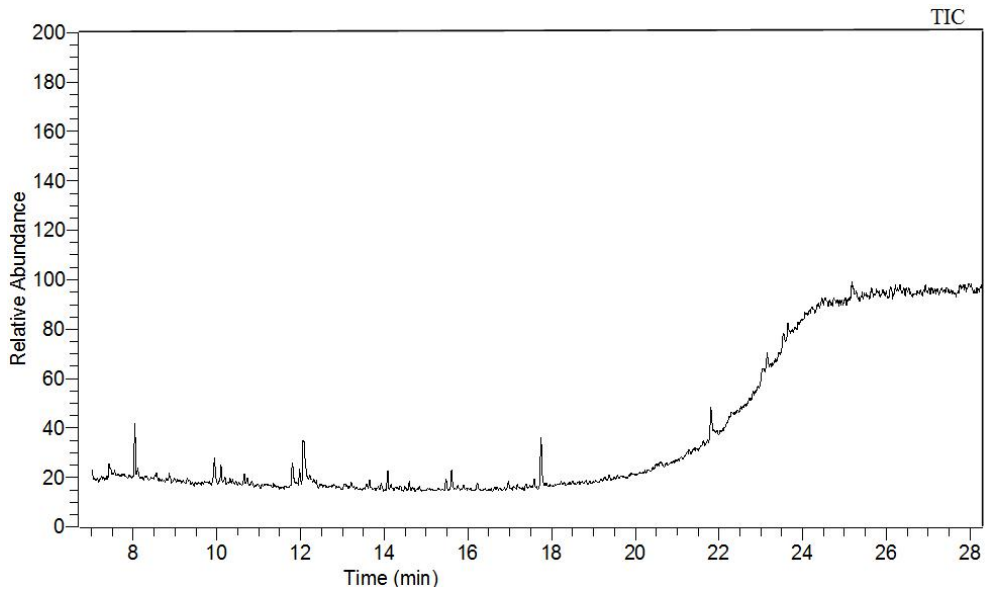


图 14 黑龙江黑土本底提取液中 PAEs 的全扫描色谱图

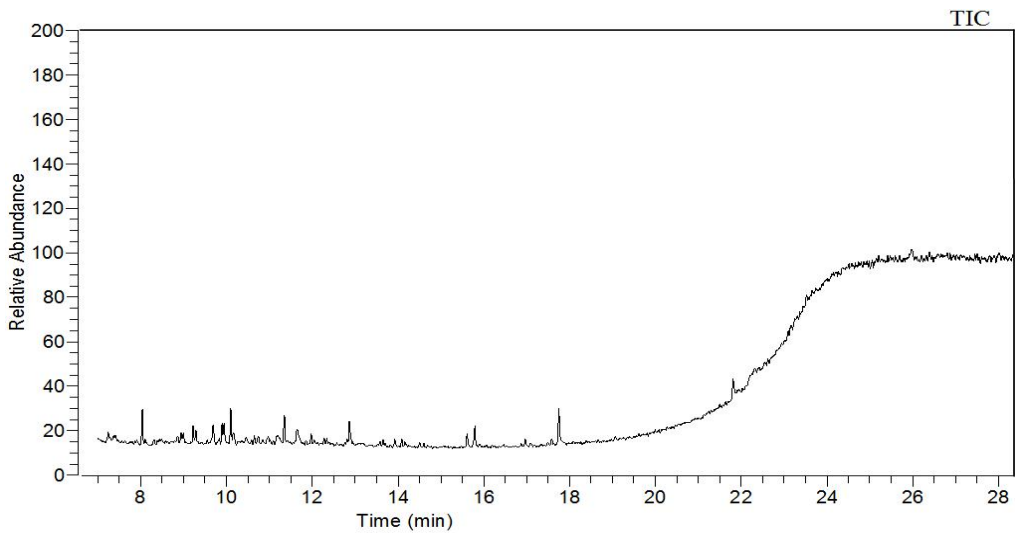


图 15 湖南红土本底提取液中 PAEs 的全扫描色谱图

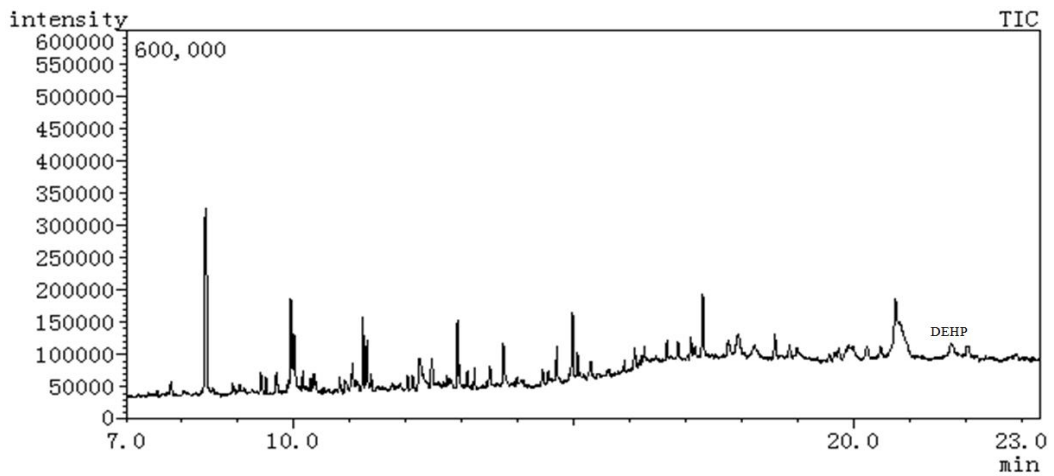


图 16 萌山水库底泥本底提取液中 PAEs 的全扫描色谱图

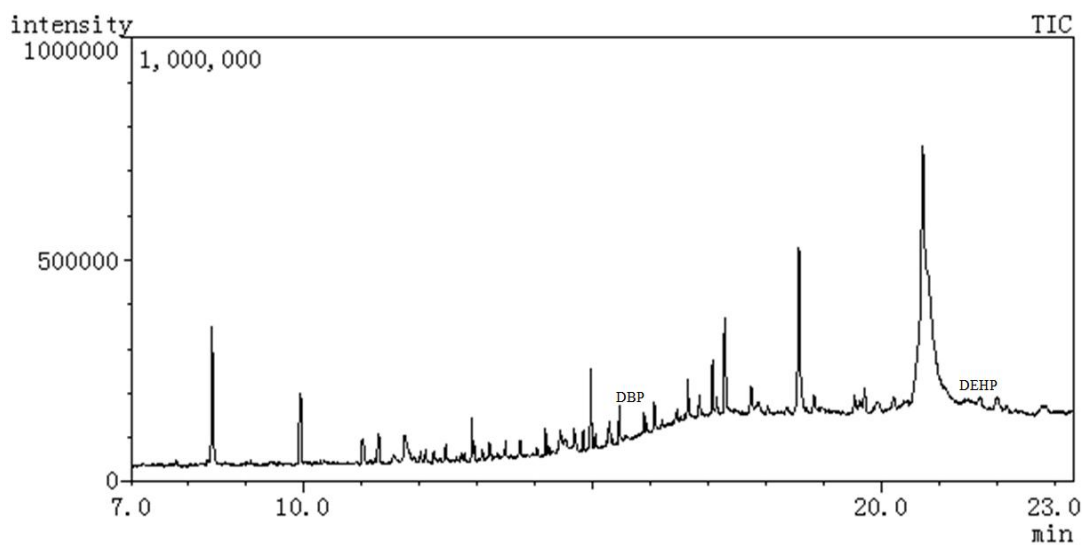


图 17 孝妇河底泥本底提取液中 PAEs 的全扫描色谱图

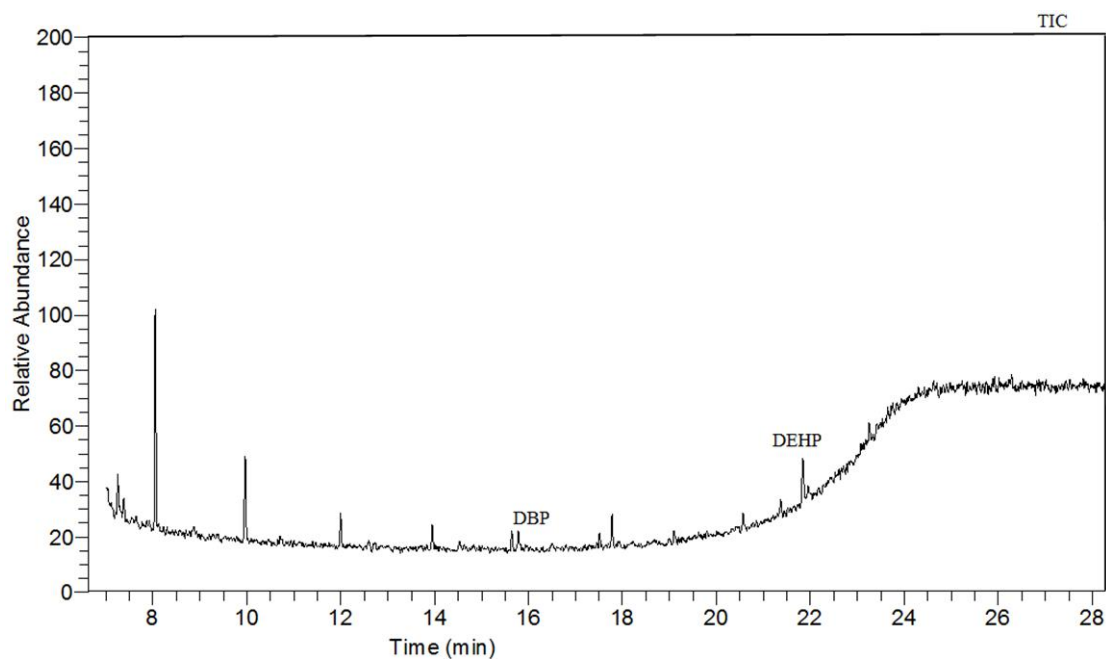


图 18 农耕地土壤本底提取液中 PAEs 的全扫描色谱图

5.8 结果计算

本标准方法给出了内标法定量土壤和沉积物中酞酸酯类的有关计算公式,包括最终结果计算、相对响应因子和平均相对响应因子及偏差的计算公式。

相对响应因子 RRF_i 和平均相对响应因子 \overline{RRF} , 分别按照公式 (2) 和 (3) 进行计算。

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

式中: RRF_i ——校准曲线系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子;

A_i ——标准曲线系列中第 i 点目标化合物定量离子峰面积；
 A_{ISi} ——标准曲线系列中第 i 点与目标化合物相对应内标化合物定量离子峰面积；
 ρ_{ISi} ——标准曲线系列中内标化合物的质量浓度，mg/L；
 ρ_i ——标准曲线系列中第 i 点目标化合物的质量浓度，mg/L。

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

式中： $RRFi$ ——标准曲线系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；
 \overline{RRF} ——标准曲线系列中目标化合物的平均响应因子；
 n ——标准曲线系列点数。

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RF_i - \overline{RF})^2}{n - 1}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RF}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式 (4) (5) 中： SD 为标准偏差， RSD 为相对标准偏差。

5.8.1 土壤样品的结果计算

土壤中的目标化合物含量 w (mg/kg)，按照公式 (6) 进行计算。

$$w = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m \times W_{dm}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中： w ——样品中的目标化合物含量，mg/kg；
 A_x ——试样中目标化合物定量离子峰面积；
 A_{IS} ——试样中内标化合物定量离子峰面积；
 ρ_{IS} ——测试液中内标化合物的质量浓度，mg/L；
 \overline{RRF} ——标准曲线系列中目标化合物的平均相对响应因子；
 V_x ——试样提取液的体积，ml；
 w_{dm} ——样品的干物质含量，%；
 m ——样品的称取量，g。

5.8.2 沉积物样品的结果计算

沉积物中目标化合物含量 w (mg/kg)，按照公式 (7) 进行计算。

$$w = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m \times (1 - \omega_{H2O})} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中： w ——样品中的目标化合物含量，mg/kg；
 A_x ——试样中目标化合物定量离子峰面积；
 A_{IS} ——试样中内标化合物定量离子峰面积；
 ρ_{IS} ——测试液中内标化合物的质量浓度，mg/L；
 \overline{RRF} ——标准曲线系列中目标化合物的平均相对响应因子；
 V_x ——试样提取液的体积，ml；

ω_{H_2O} ——样品的含水率，%；

m ——样品的称取量，g。

5.8.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

5.9 注意事项

1) 整个实验过程应避免接触和使用塑料制品（如移液器枪头，橡胶手套等），每个实验环节应进行污染的排除检验。

2) 尽量避免使用清洁剂等含有增塑剂的物质。

3) 避免具有塑料封口进样针的使用。

4) 实验所用试剂使用前必须经过空白检验。

5) 在用气相色谱-质谱仪分析酞酸酯类物质前，应对仪器进行清洗维护或者更换气相色谱仪的进样隔垫和衬管。对气相色谱仪器性能进行空白试验，通过酞酸酯类物质的响应值和方法检出限进行比较，判断仪器性能，确保酞酸酯类物质的响应值低于方法检出限，否则须对气相色谱-质谱仪进行维护清洗。

6) 彻底清洗所用的玻璃器皿，以消除干扰物质。非精确定量的玻璃器皿，先用自来水清洗，再用铬酸洗液浸泡 1 h，再用自来水和蒸馏水淋洗，然后烘箱中 130℃ 下烘烤 2 h，在烘箱中自然冷却；精确定量的玻璃器皿，先用自来水清洗，再用铬酸洗液浸泡 2 h，再用自来水和蒸馏水淋洗。清洗干净后，较大玻璃器皿使用相应的瓶塞或铝箔纸封口，较小玻璃器皿贮存于经预处理的不锈钢容器中。临用前用丙酮和乙酸乙酯先后分别进行润洗 2~3 次。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与验证的实验室和验证人员基本情况

邀请六家有实验室资质认证资格的单位参加方法验证工作，验证单位基本情况见表 41。

表 41 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

| 单位 | 姓名 | 性别 | 年龄 | 职称 | 所学专业 | 工作年限 |
|----------------|-----|----|----|-------|---------|------|
| 山东省环境监测中心 | 颜涛 | 男 | 37 | 工程师 | 微生物学 | 4 |
| 天津市生态环境监测中心 | 张肇元 | 男 | 28 | 工程师 | 化学工程与工艺 | 6 |
| | 赵志强 | 男 | 25 | 助理工程师 | 环境科学 | 2 |
| 青岛市环境监测中心站 | 蒋海威 | 男 | 46 | 高级工程师 | 化学 | 23 |
| 泰安市环境保护监测站 | 刘敏 | 女 | 45 | 高级工程师 | 环境科学 | 18 |
| | 崔然 | 女 | 31 | 工程师 | 预防兽医学 | 4 |
| 山东省环境保护科学研究设计院 | 程婷婷 | 女 | 28 | 助理工程师 | 化学工程与技术 | 2 |

| | | | | | | |
|------------|-----|---|----|-------|------|----|
| 新乡市环境保护监测站 | 贾双庆 | 男 | 48 | 高级工程师 | 环境工程 | 27 |
| | 周速 | 男 | 42 | 高级工程师 | 环境监测 | 18 |
| | 程远 | 女 | 32 | 助理工程师 | 分析化学 | 8 |

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,组织6家有资质的实验室,开展方法检出限、测定下限、精密度和准确性等参数的验证,编制《土壤和沉积物 酞酸酯类的测定 气相色谱-质谱法》方法验证报告。

首先,编制“土壤和沉积物 酞酸酯的测定 气相色谱-质谱法”方法验证方案。然后组织6家实验室进行实验时间方法验证。按照“土壤和沉积物 酞酸酯的测定 气相色谱-质谱法”的方法验证方案准备实验用品,与验证单位确定验证时间。在方法验证前,对参加验证的人员进行方法原理、操作步骤及流程的培训,使其了解并掌握了方法原理、操作步骤及流程。然后,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,编制方法验证报告,验证的主要技术指标包括检出限、测定下限、精密度以及准确度等指标。

6.1.2.1 标准溶液的配制

酞酸酯标准物质贮备液: $\rho=1000 \text{ mg/l}$ 。购买市售有证标准溶液,于4℃以下冷藏、避光保存,或参照标准溶液证书进行保存。使用时应恢复至室温并摇匀。

酞酸酯标准使用液: $\rho=20 \text{ mg/l}$ 。移取200 μl 邻苯二甲酸酯标准贮备液于10 ml棕色容量瓶,用乙酸乙酯稀释并定容至标线,摇匀,转移至密实瓶中于4℃以下冷藏、避光保存。

用气相色谱进样针准确移取酞酸酯标准使用液,分别配制0.02、0.05、0.10、0.20、0.40、0.50 mg/L的标准溶液,溶剂为乙酸乙酯,在仪器最佳条件下进行测定,从低浓度到高浓度依次进样分析。以目标化合物质量浓度为横坐标,以目标化合物与内标化合物定量离子响应值的比值和内标化合物质量浓度的乘积为纵坐标,建立标准曲线。

6.1.2.2 试样的提取和分析

6.1.2.2.1 样品的提取

将将研磨均匀的土壤和沉积物样品,准确称取10.0 g全部转移至锥形瓶中,加入100 μl ~200 μl 替代物使用液,再加入20.0 ml乙酸乙酯,放置30 min。设置水平振荡器振荡频率为150 r/min,振幅为20 mm,提取20 min。提取完成后将溶液全部转移至离心管,将离心管移置离心机,设置转速2000 r/min,离心3 min。移取上清液1.0 ml至样品瓶中,用进样针移取5.0 μl 内标使用液加入样品瓶中,混匀后,待测。如需净化,取全部提取液,待净化。

6.1.2.2.2 提取液净化

首先,进行氧化铝小柱制备。在玻璃小柱底部填入玻璃棉,加入1 g氧化铝,轻敲玻璃小柱柱壁,使氧化铝填充均匀。加入5 ml二氯甲烷活化,再加入5 ml乙酸乙酯溶液淋洗,通入氮气干燥2 min,关闭旋塞,用铝箔纸包裹氧化铝小柱的顶端和底端后贮存于不锈钢容器密封保存,备用。

其次,提取液进行净化。将全部提取液通过氧化铝小柱,净化液收集于玻璃管中,混匀后,转移1.0 ml至样品瓶中,用进样针移取5.0 μl 内标使用液加入样品瓶中,混匀后,待测。

6.1.2.3 检出限和测定下限

本方法以振荡法萃取为主，超声萃取、索氏提取和加压流体萃取方法作为辅助的提取方法，净化方法采用氧化铝玻璃柱。本次验证，6家实验室统一使用振荡萃取法、净化方法采用氧化铝玻璃柱净化。

检出限：准确称取 10.0 g 石英砂和 1 个土壤样品置于 7 个 250 ml 碘量瓶中，然后向石英砂中加入 20 mg/L 的酞酸酯混合标准溶液 20 μ l (酞酸酯的最终浓度为 0.04 mg/kg) 混匀，放置 30 min，然后按样品的处理步骤进行样品处理和净化。最后用标准曲线计算测定值，计算 7 次测定值的标准偏差 S，方法检出限 MDL = $S \times 3.143$ 。测定下限：参照 HJ 168-2010，以 4 倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

6.1.2.4 精密度

各实验室对酞酸酯低、中、高含量浓度为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg、0.80 mg/kg 的空白加标以及土壤和沉积物实际样品进行 6 次重复测定，其中空白土壤和沉积物取自当地未受污染的土壤和沉积物。对各实验室的验证数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重现性 r 和再现性限 R。

6.1.2.5 准确度

各实验室对酞酸酯低、中、高含量浓度为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg、0.80 mg/kg 的空白加标以及土壤和沉积物实际样品进行再次分析测定，其中空白土壤和沉积物取自当地未受污染的土壤和沉积物，在验证实验室进行现场加标，实际土壤样品样品分别为湖南的红壤、东北的黑钙土、山东的棕壤以及山东的褐壤；实际沉积物样品分别为山东萌山水库底泥和山东孝妇河底泥，在各验证实验室进行加标。根据实际样品测定值确定各实验室加标量，计算平均值、相对误差及加标回收率。对各实验室的验证数据进行汇总统计分析，计算加标回收率。

6.2 方法验证过程

通过筛选确定方法验证单位，按照方法验证方案由编制单位统一准备实验用品。与验证单位确定验证时间。在方法验证前，组织参加验证的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

6.2.1 方法验证过程遇到的问题

1) 酞酸酯分析过程中高背景污染的特殊性，分析前首先检验仪器空白，尤其重视对 DBP、DEHP 干扰，发现干扰比较严重，应清洗离子源或者更换新的色谱柱。

2) 由于乙酸乙酯的挥发性比较强，样品的提取液随放置时间的增长衰减，会降低个别化合物的响应值。

6.2.2 《方法验证报告》见附件 1。

7 与开题报告的差异说明

本标准与开题报告无差异。

8 参考文献

[1] 李香丹,康立娟,赵成爱. 气相色谱法测定土壤和植物中酞酸酯[J]. 吉林农业大学学报,1996,03:66-70.

- [2]李立忠,崔龙哲,孙杰,刘子元. 酞酸酯类化合物在土壤中的残留测定及降解[J]. 环境科学与技术,2005,04:54-55+60-118.
- [3]王盛才,胡华勇,罗岳平,陈一清,何婧琳. GC-MS 测定土壤中酞酸酯类化合物[J]. 中国环境监测,2007,04:23-25.
- [4]皮仙宏. 加速溶剂萃取法(ASE)测定土壤中酞酸酯类有机物[J]. 环境科学导刊,2008,06:98-100.
- [5]王玲玲,王潇磊,刘丹,李斐,申进朝. 土壤介质中酞酸酯类污染物分析方法研究[J]. 中国环境监测, 2009,04:4-7.
- [6]朱媛媛,田靖,王伟,杨洪彪,余刚,魏复盛. 土壤中 15 种酞酸酯类化合物测定[J]. 中国环境监测, 2009,02:79-83.
- [7]高荣威. 沉积物中酞酸酯类的测定[J]. 科技致富向导,2010,21:308.
- [8]胡恩宇,母应锋,王美飞,王丽媛,杨丽莉. 加速溶剂萃取-气相色谱/质谱法分析土壤中的酞酸酯[J]. 现代科学仪器,2010,06:123-126.
- [9]李娟,赵永刚. 微波萃取-高效液相色谱法测定土壤中的酞酸酯类化合物[J]. 科技资讯,2010,31:210+212.
- [10]廖平德,滕云梅,白海强,吕保玉,许桂苹. 加速溶剂萃取—气相色谱—质谱法测定土壤中酞酸酯类有机物[J]. 广州化学,2011,03:7-12
- [11]周晓龙,刘河疆,钱宗耀,王建梅. 气相色谱法测定土壤中的 6 种酞酸酯[J]. 现代科学仪器, 2011,06:136-137+140.
- [12] 皮仙宏. ASE-GC-MS 法测定土壤中酞酸酯类有机物质量控制指标探索[J]. 中国环境监测, 2012,02:38-40.
- [13]Chee, K. K.; Wong, M. K.; Lee, H. K., Microwave extraction of phthalate esters from marine sediment and soil. *Chromatographia* 1996, 42, (7), 378-384.
- [14]McDowell, D. C.; Metcalfe, C. D., Phthalate Esters in Sediments Near a Sewage Treatment Plant Outflow in Hamilton Harbour, Ontario: SFE Extraction and Environmental Distribution. *Journal of Great Lakes Research* 2001, 27, (1), 3-9.
- [15]Lin, Z.-P.; Ikononou, M. G.; Jing, H.; Mackintosh, C.; Gobas, F. A. P. C., Determination of Phthalate Ester Congeners and Mixtures by LC/ESI-MS in Sediments and Biota of an Urbanized Marine Inlet. *Environmental Science & Technology* 2003, 37, (10), 2100-2108.
- [16]Gibson, R.; Wang, M.-J.; Padgett, E.; Beck, A. J., Analysis of 4-nonylphenols, phthalates, and polychlorinated biphenyls in soils and biosolids. *Chemosphere* 2005, 61, (9), 1336-1344.
- [17]Mackintosh, C. E.; Maldonado, J. A.; Ikononou, M. G.; Gobas, F. A. P. C., Sorption of Phthalate Esters and PCBs in a Marine Ecosystem. *Environmental Science & Technology* 2006, 40, (11), 3481-3488.
- [18]Xu, G.; Li, F.; Wang, Q., Occurrence and degradation characteristics of dibutyl phthalate (DBP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in typical agricultural soils of China. *Science of The Total Environment* 2008, 393, (2-3), 333-340.
- [19] Zeng, F.; Cui, K.; Xie, Z.; Wu, L.; Liu, M.; Sun, G.; Lin, Y.; Luo, D.; Zeng, Z., Phthalate esters (PAEs): Emerging organic contaminants in agricultural soils in peri-urban areas around Guangzhou, China. *Environmental Pollution* 2008, 156, (2), 425-434.
- [20]Blair, J. D.; Ikononou, M. G.; Kelly, B. C.; Surridge, B.; Gobas, F. A. P. C., Ultra-Trace Determination of Phthalate Ester Metabolites in Seawater, Sediments, and Biota from an Urbanized Marine Inlet by LC/ESI-MS/MS. *Environmental Science & Technology* 2009, 43, (16), 6262-6268.

- [21] Zeng, F.; Cui, K.; Xie, Z.; Wu, L.; Luo, D.; Chen, L.; Lin, Y.; Liu, M.; Sun, G., Distribution of phthalate esters in urban soils of subtropical city, Guangzhou, China. *Journal of Hazardous Materials* 2009, 164, (2–3), 1171-1178.
- [22] Liang, P.; Zhang, L.; Peng, L.; Li, Q.; Zhao, E., Determination of Phthalate Esters in Soil Samples by Microwave Assisted Extraction and High Performance Liquid Chromatography. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 2010, 85, (2), 147-151.
- [23] Liu, H.; Liang, H.; Liang, Y.; Zhang, D.; Wang, C.; Cai, H.; Shvartsev, S. L., Distribution of phthalate esters in alluvial sediment: A case study at JiangHan Plain, Central China. *Chemosphere* 2010, 78, (4), 382-388.
- [24] Xia, X.; Yang, L.; Bu, Q.; Liu, R., Levels, Distribution, and Health Risk of Phthalate Esters in Urban Soils of Beijing, China. *Journal of Environmental Quality* 2011, 40, (5), 1643-1651.
- [25] Kong, S.; Ji, Y.; Liu, L.; Chen, L.; Zhao, X.; Wang, J.; Bai, Z.; Sun, Z., Diversities of phthalate esters in suburban agricultural soils and wasteland soil appeared with urbanization in China. *Environmental Pollution* 2012, 170, 161-168.
- [26] Sun, J.; Huang, J.; Zhang, A.; Liu, W.; Cheng, W., Occurrence of phthalate esters in sediments in Qiantang River, China and inference with urbanization and river flow regime. *Journal of Hazardous Materials* 2013, 248–249, 142-149.
- [27] Selvaraj, K. K.; Sundaramoorthy, G.; Ravichandran, P. K.; Girijan, G. K.; Sampath, S.; Ramaswamy, B. R., Phthalate esters in water and sediments of the Kaveri River, India: environmental levels and ecotoxicological evaluations. *Environmental Geochemistry and Health* 2015, 37, (1), 83-96.
- [28] Škrbić, B. D.; Ji, Y.; Đurišić-Mladenović, N.; Zhao, J., Occurrence of the phthalate esters in soil and street dust samples from the Novi Sad city area, Serbia, and the influence on the children's and adults' exposure. *Journal of Hazardous Materials* 2016, 312, 272-279.
- [29] 夏新,多克辛,王伟,赵晓军,张建辉. 土壤中酞酸酯类化合物监测方法和加标回收率分析[J]. 土壤通报,2013,03:748-751.
- [30] 美国环保局标准.U. S. EPA 3540C, SOXHLET EXTRACTION
- [31] 美国环保局标准.U. S. EPA 8270D, SEMIVOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY (GC/MS)
- [32] 美国环保局标准.U. S. EPA 8061A, PHTHALATE ESTERS BY GAS CHROMATOGRAPHY WITH ELECTRON CAPTURE DETECTION (GC/ECD)
- [33] 中华人民共和国国家环境保护标准.HJ 834-2017,土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法
- [34] 中华人民共和国国家环境保护标准.GB/T21911-2008, 食品中邻苯二甲酸酯的测定
- [35] 中华人民共和国国家环境保护标准.GB/T21928-2008, 食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定
- [36] 中华人民共和国国家环境保护标准.GB/T31604.30-2016, 食品接触材料及制品 邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的确定
- [37] 国际标准化组织. ISO 13913-2014, Soil quality. Determination of selected phthalates using capillary.
- [38] 中华人民共和国国家环境保护标准.HJ168-2010, 环境监测 分析方法标准制修订技术导则.

附

方法验证报告

方法名称：土壤和沉积物 酞酸酯类的测定 气相色谱-质谱法

项目编制单位：淄博市环境监测站

验证单位：山东省环境监测中心、青岛市环境监测中心站、新乡市环境保护监测站、泰安市环境保护监测站、天津市生态环境监测中心、山东省环境保护科学研究设计院

项目负责人及职称：张杰 工程师

通讯地址：淄博市张店区柳泉路 222 号 电话：0533-3163367

报告编写人及职称：宋娟梅 工程师 刁振凤 工程师

报告日期：2018 年 3 月 19 日

1 原始测试数据

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2012)规定,组织六家以上有资质的实验室进行验证。根据影响方法精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证报告。参加验证的实验室有:山东省环境监测中心、天津市生态环境监测中心、青岛市环境监测中心站、泰安市环境保护监测站、山东省环境保护科学研究设计院、新乡市环境保护监测站。

1.1 实验室基本情况

表 1.1-1 参加验证的人员情况登记表

| 单位 | 姓名 | 性别 | 年龄 | 职称 | 所学专业 | 工作年限 |
|----------------|-----|----|----|-------|---------|------|
| 山东省环境监测中心 | 颜涛 | 男 | 37 | 工程师 | 微生物学 | 4 |
| 天津市生态环境监测中心 | 张肇元 | 男 | 28 | 工程师 | 化学工程与工艺 | 6 |
| | 赵志强 | 男 | 25 | 助理工程师 | 环境科学 | 2 |
| 青岛市环境监测中心站 | 蒋海威 | 男 | 46 | 高级工程师 | 化学 | 23 |
| 泰安市环境保护监测站 | 刘敏 | 女 | 45 | 高级工程师 | 环境科学 | 18 |
| | 崔然 | 女 | 31 | 工程师 | 预防兽医学 | 4 |
| 山东省环境保护科学研究设计院 | 程婷婷 | 女 | 28 | 助理工程师 | 化学工程与技术 | 2 |
| 新乡市环境保护监测站 | 贾双庆 | 男 | 48 | 高级工程师 | 环境工程 | 27 |
| | 周速 | 男 | 42 | 高级工程师 | 环境监测 | 18 |
| | 程远 | 女 | 32 | 助理工程师 | 分析化学 | 8 |

表 1.1-2 使用仪器情况登记表

| 单位名称 | 仪器名称 | 仪器型号 | 仪器编号 | 性能状况 |
|----------------|------------|-----------------------------|-----------------------|------|
| 山东省环境监测中心 | 三重四极杆气质联用仪 | 安捷伦 7890A/7000B | y00097 | 已检定 |
| | 振荡器 | HY-2 | 018 | 良好 |
| | 离心机 | LD4-2A | 0704024 | 良好 |
| 天津市生态环境监测中心 | 气相色谱-质谱联用仪 | 安捷伦 7890B/5977B | US1613M028 | 已检定 |
| | 振荡器 | HY-2 | 018 | 良好 |
| | 离心机 | LD4-2A | 0704024 | 良好 |
| 青岛市环境监测中心站 | 气相色谱-质谱联用仪 | 7890A-5975C | US80648479/CN11805042 | 已检定 |
| | 振荡器 | HY-2 | 018 | 良好 |
| | 离心机 | LD4-2A | 0704024 | 良好 |
| 泰安市环境保护监测站 | 气相色谱-质谱联用仪 | 岛津 GCMS-QP2010 | YQ219 | 已检定 |
| | 振荡器 | HY-2 | 018 | 良好 |
| | 离心机 | LD4-2A | 0704024 | 良好 |
| 山东省环境保护科学研究设计院 | 气相色谱-质谱联用仪 | GC-MSQP2020 | YQ0410 | 已检定 |
| | 振荡器 | HY-2 | 018 | 良好 |
| | 离心机 | LD4-2A | 0704024 | 良好 |
| 新乡市环境保护监测站 | 气相色谱-质谱联用仪 | Thermo TRACE 1300/ISQ QD | ISQ1708533 | 已检定 |
| | 振荡器 | HY-2 | 018 | 良好 |
| | 离心机 | LD4-2A | 0704024 | 良好 |

表 1.1-3 使用试剂及溶剂情况登记表

| 单位名称 | 试剂名称 | 厂家、规格 | 纯化处理方法 |
|-------------|-------|-----------------------------------|------------|
| 山东省环境监测中心 | 乙酸乙酯 | 默克, 农残级, 4L | -- |
| | 二氯甲烷 | 默克, 农残级, 4L | -- |
| | 丙酮 | 默克, 农残级, 4L | -- |
| | 石英砂 | 天津市津科精细化工研究所, 分析纯, 500g | 400 °C, 4h |
| | 无水硫酸钠 | 烟台市双双化工有限公司, 分析纯, 500g | 400 °C, 4h |
| | 氧化铝 | Alfa Aesar, 粒径 50 μm~200 μm, 500g | 400 °C, 4h |
| 天津市生态环境监测中心 | 乙酸乙酯 | 默克, 农残级, 4L | -- |
| | 二氯甲烷 | 默克, 农残级, 4L | -- |
| | 石英砂 | 天津市津科精细化工研究所, 分析纯, 500g | 400 °C, 4h |
| | 无水硫酸钠 | 烟台市双双化工有限公司, 分析纯, 500g | 400 °C, 4h |

| | | | |
|----------------|-------|---------------------------------------|------------|
| | 氧化铝 | Alfa Aesar, 粒径 50 μm~200 μm , 500g | 400 °C, 4h |
| 青岛市环境监测中心站 | 乙酸乙酯 | 默克, 农残级, 4L | -- |
| | 二氯甲烷 | 默克, 农残级, 4L | -- |
| | 丙酮 | 默克, 农残级, 4L | -- |
| | 石英砂 | 天津市津科精细化工研究所, 分析 纯, 500g | 400 °C, 4h |
| | 无水硫酸钠 | 烟台市双双化工有限公司, 分析纯, 500g | 400 °C, 4h |
| | 氧化铝 | Alfa Aesar, 粒径 50 μm~200 μm , 500g | 400 °C, 4h |
| 泰安市环境保护监测站 | 乙酸乙酯 | 默克, 农残级, 4L | -- |
| | 二氯甲烷 | 默克, 农残级, 4L | -- |
| | 丙酮 | 默克, 农残级, 4L | -- |
| | 石英砂 | 天津市津科精细化工研究所, 分析 纯, 500g | 400 °C, 4h |
| | 无水硫酸钠 | 烟台市双双化工有限公司, 分析纯, 500g | 400 °C, 4h |
| | 氧化铝 | Alfa Aesar, 粒径 50 μm~200 μm , 500g | 400 °C, 4h |
| 山东省环境保护科学研究设计院 | 乙酸乙酯 | 默克, 农残级, 4L | -- |
| | 丙酮 | 默克, 农残级, 4L | -- |
| | 二氯甲烷 | 默克, 农残级, 4L | -- |
| | 石英砂 | 天津市津科精细化工研究所, 分析 纯, 500g | 400 °C, 4h |
| | 无水硫酸钠 | 烟台市双双化工有限公司, 分析纯, 500g | 400 °C, 4h |
| | 氧化铝 | Alfa Aesar, 粒径 50 μm~200 μm , 500g | 400 °C, 4h |
| 新乡市环境保护监测站 | 乙酸乙酯 | 默克, 农残级, 4L | -- |
| | 二氯甲烷 | 默克, 农残级, 4L | -- |
| | 丙酮 | 默克, 农残级, 4L | -- |
| | 石英砂 | 天津市津科精细化工研究所, 分析 纯, 500g | 400 °C, 4h |
| | 无水硫酸钠 | 烟台市双双化工有限公司, 分析纯, 500g | 400 °C, 4h |
| | 氧化铝 | Alfa Aesar, 粒径 50 μm~200 μm , 500g | 400 °C, 4h |

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1.2-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：山东省环境监测中心

验证日期：2017 年 12 月 5 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.03 |
| | 2 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.03 |
| | 3 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.03 |
| | 4 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.02 |
| | 5 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.02 |
| | 6 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.05 | 0.03 | 0.03 |
| | 7 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.03 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | |
| 标准偏差 S (mg/kg) | 0.003 | 0.004 | 0.003 | 0.008 | 0.005 | 0.003 | 0.005 | |
| t 值 | 3.14 | | | | | | | |
| 检出限 (mg/kg) | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | |
| 测定下限 (mg/kg) | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.12 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | |

表 1.2-2 方法检出限、测定下限测试数据表（土壤）

验证单位：山东省环境监测中心

验证日期：2017 年 12 月 5 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.01 |
| | 2 | 0.03 | 0.03 | 0.06 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.02 |
| | 3 | 0.03 | 0.03 | 0.06 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.03 |
| | 4 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.06 | 0.03 |
| | 5 | 0.03 | 0.03 | 0.06 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.02 |
| | 6 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.02 |
| | 7 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.03 | 0.04 | 0.06 | 0.03 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.02 | |
| 标准偏差 S (mg/kg) | 0.003 | 0.003 | 0.005 | 0.007 | 0.004 | 0.011 | 0.005 | |
| t 值 | 3.14 | | | | | | | |
| 检出限 (mg/kg) | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.04 | 0.02 | |
| 测定下限 (mg/kg) | 0.04 | 0.08 | 0.08 | 0.12 | 0.08 | 0.16 | 0.08 | |

表 1.2-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.05 | 0.06 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.03 |
| | 2 | 0.06 | 0.06 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 0.02 |
| | 3 | 0.06 | 0.06 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.03 |
| | 4 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.02 |
| | 5 | 0.05 | 0.07 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.03 |
| | 6 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.03 |
| | 7 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.03 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.05 | 0.06 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.03 | |
| 标准偏差 S (mg/kg) | 0.006 | 0.005 | 0.005 | 0.006 | 0.005 | 0.005 | 0.003 | |
| t 值 | 3.14 | | | | | | | |
| 检出限(mg/kg) | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | |
| 测定下限(mg/kg) | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | |

表 1.2-4 方法检出限、测定下限测试数据表（土壤）

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.06 | 0.06 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| | 2 | 0.07 | 0.07 | 0.05 | 0.03 | 0.06 | 0.05 | 0.05 |
| | 3 | 0.07 | 0.06 | 0.04 | 0.03 | 0.06 | 0.05 | 0.05 |
| | 4 | 0.06 | 0.06 | 0.04 | 0.03 | 0.06 | 0.06 | 0.04 |
| | 5 | 0.08 | 0.07 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.04 |
| | 6 | 0.07 | 0.07 | 0.05 | 0.03 | 0.05 | 0.04 | 0.05 |
| | 7 | 0.07 | 0.06 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.04 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.07 | 0.06 | 0.04 | 0.03 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | |
| 标准偏差 S (mg/kg) | 0.005 | 0.005 | 0.006 | 0.003 | 0.005 | 0.006 | 0.005 | |
| t 值 | 3.14 | | | | | | | |
| 检出限(mg/kg) | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | |
| 测定下限(mg/kg) | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | |

表 1.2-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：青岛市环境监测中心站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.02 |
| | 2 | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.02 |
| | 3 | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.02 |
| | 4 | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.02 |
| | 5 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.02 |
| | 6 | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.02 |
| | 7 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.05 | 0.03 | 0.04 | 0.02 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.020 | 0.02 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.02 | |
| 标准偏差 S (mg/kg) | 0.001 | 0.002 | 0.002 | 0.004 | 0.003 | 0.003 | 0.001 | |
| t 值 | 3.14 | | | | | | | |
| 检出限(mg/kg) | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | |
| 测定下限(mg/kg) | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.04 | |

表 1.2-6 方法检出限、测定下限测试数据表（土壤）

验证单位：青岛市环境监测中心站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 |
| | 2 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.02 |
| | 3 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.01 |
| | 4 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 |
| | 5 | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.03 |
| | 6 | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.03 |
| | 7 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.03 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | |
| 标准偏差 S (mg/kg) | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.004 | 0.001 | 0.005 | 0.008 | |
| t 值 | 3.14 | | | | | | | |
| 检出限(mg/kg) | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | |
| 测定下限(mg/kg) | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.08 | 0.04 | 0.08 | 0.12 | |

表 1.2-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：泰安市环境保护监测站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.04 | 0.03 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.02 |
| | 2 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.01 |
| | 3 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.02 |
| | 4 | 0.04 | 0.04 | 0.08 | 0.04 | 0.08 | 0.03 | 0.02 |
| | 5 | 0.04 | 0.04 | 0.07 | 0.04 | 0.07 | 0.03 | 0.02 |
| | 6 | 0.04 | 0.03 | 0.05 | 0.04 | 0.06 | 0.03 | 0.02 |
| | 7 | 0.04 | 0.04 | 0.06 | 0.03 | 0.06 | 0.04 | 0.01 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.04 | 0.04 | 0.06 | 0.04 | 0.06 | 0.03 | 0.02 | |
| 标准偏差 S (mg/kg) | 0.001 | 0.003 | 0.012 | 0.003 | 0.015 | 0.004 | 0.003 | |
| t 值 | 3.14 | | | | | | | |
| 检出限(mg/kg) | 0.01 | 0.02 | 0.04 | 0.01 | 0.05 | 0.02 | 0.01 | |
| 测定下限(mg/kg) | 0.04 | 0.08 | 0.16 | 0.04 | 0.20 | 0.08 | 0.04 | |

表 1.2-8 方法检出限、测定下限测试数据表（土壤）

验证单位：泰安市环境保护监测站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| | 2 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.03 | 0.04 | 0.04 |
| | 3 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.03 |
| | 4 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| | 5 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.04 |
| | 6 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.03 |
| | 7 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.02 | 0.03 | 0.02 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | |
| 标准偏差 S (mg/kg) | 0.003 | 0.004 | 0.003 | 0.007 | 0.006 | 0.003 | 0.009 | |
| t 值 | 3.14 | | | | | | | |
| 检出限(mg/kg) | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.03 | |
| 测定下限(mg/kg) | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.12 | 0.08 | 0.04 | 0.12 | |

表 1.2-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：山东省环境保护科学研究设计院

验证日期：2017年12月05日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.06 | 0.05 | 0.04 |
| | 2 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.06 | 0.05 | 0.04 |
| | 3 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.08 | 0.05 | 0.03 |
| | 4 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.07 | 0.05 | 0.04 |
| | 5 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.06 | 0.05 | 0.03 |
| | 6 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.07 | 0.05 | 0.03 |
| | 7 | 0.05 | 0.04 | 0.03 | 0.05 | 0.06 | 0.05 | 0.04 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.07 | 0.05 | 0.04 | |
| 标准偏差 S (mg/kg) | 0.002 | 0.004 | 0.004 | 0.003 | 0.006 | 0.002 | 0.005 | |
| t 值 | 3.14 | | | | | | | |
| 检出限(mg/kg) | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | |
| 测定下限(mg/kg) | 0.04 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.04 | 0.08 | |

表 1.2-10 方法检出限、测定下限测试数据表 (土壤)

验证单位：山东省环境保护科学研究设计院

验证日期：2017年12月05日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 0.05 |
| | 2 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.04 |
| | 3 | 0.05 | 0.06 | 0.04 | 0.06 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| | 4 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.04 |
| | 5 | 0.06 | 0.06 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 0.04 |
| | 6 | 0.05 | 0.06 | 0.04 | 0.05 | 0.06 | 0.05 | 0.05 |
| | 7 | 0.05 | 0.06 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.04 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.05 | 0.06 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | |
| 标准偏差 S (mg/kg) | 0.002 | 0.005 | 0.005 | 0.004 | 0.005 | 0.003 | 0.005 | |
| t 值 | 3.14 | | | | | | | |
| 检出限(mg/kg) | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | |
| 测定下限(mg/kg) | 0.04 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.04 | 0.08 | |

表 1.2-11 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：新乡市环境保护监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.03 | 0.03 | 0.02 |
| | 2 | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.05 | 0.03 | 0.02 | 0.02 |
| | 3 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.05 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| | 4 | 0.03 | 0.03 | 0.06 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| | 5 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.02 |
| | 6 | 0.03 | 0.03 | 0.06 | 0.05 | 0.03 | 0.02 | 0.02 |
| | 7 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.02 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | |
| 标准偏差 S (mg/kg) | 0.001 | 0.002 | 0.012 | 0.004 | 0.003 | 0.004 | 0.002 | |
| t 值 | 3.14 | | | | | | | |
| 检出限(mg/kg) | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | |
| 测定下限(mg/kg) | 0.04 | 0.04 | 0.16 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.04 | |

表 1.2-12 方法检出限、测定下限测试数据表（土壤）

验证单位：新乡市环境保护监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 0.03 | 0.03 | 0.06 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.03 |
| | 2 | 0.03 | 0.03 | 0.06 | 0.04 | 0.04 | 0.02 | 0.02 |
| | 3 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.01 | 0.02 |
| | 4 | 0.04 | 0.03 | 0.06 | 0.03 | 0.04 | 0.02 | 0.02 |
| | 5 | 0.04 | 0.03 | 0.08 | 0.04 | 0.05 | 0.03 | 0.02 |
| | 6 | 0.03 | 0.03 | 0.07 | 0.04 | 0.06 | 0.02 | 0.02 |
| | 7 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.01 | 0.02 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.03 | 0.03 | 0.06 | 0.04 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | |
| 标准偏差 S (mg/kg) | 0.003 | 0.003 | 0.014 | 0.003 | 0.009 | 0.008 | 0.003 | |
| t 值 | 3.14 | | | | | | | |
| 检出限(mg/kg) | 0.01 | 0.01 | 0.05 | 0.01 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | |
| 测定下限(mg/kg) | 0.04 | 0.04 | 0.20 | 0.04 | 0.12 | 0.12 | 0.08 | |

1.3 方法精密度测试数据

表 1.3-1 空白加标低浓度精密度数据

验证单位：山东省环境监测中心

验证日期：2017 年 12 月 5 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.10 mg/kg | 1 | 0.13 | 0.12 | 0.11 | 0.11 | 0.10 | 0.06 | 0.10 |
| | 2 | 0.14 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.11 | 0.11 | 0.11 |
| | 3 | 0.13 | 0.09 | 0.11 | 0.11 | 0.10 | 0.08 | 0.11 |
| | 4 | 0.15 | 0.09 | 0.12 | 0.09 | 0.11 | 0.09 | 0.11 |
| | 5 | 0.14 | 0.08 | 0.09 | 0.12 | 0.11 | 0.10 | 0.11 |
| | 6 | 0.14 | 0.11 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.08 | 0.11 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.14 | 0.10 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.09 | 0.11 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.008 | 0.014 | 0.009 | 0.010 | 0.007 | 0.018 | 0.004 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 5.5 | 14 | 8.8 | 9.8 | 6.4 | 21 | 4.1 | |

表 1.3-2 空白加标低浓度精密度数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.10 mg/kg | 1 | 0.12 | 0.13 | 0.12 | 0.13 | 0.12 | 0.10 | 0.07 |
| | 2 | 0.16 | 0.14 | 0.16 | 0.12 | 0.12 | 0.14 | 0.05 |
| | 3 | 0.16 | 0.13 | 0.13 | 0.08 | 0.14 | 0.19 | 0.08 |
| | 4 | 0.12 | 0.15 | 0.12 | 0.11 | 0.10 | 0.15 | 0.05 |
| | 5 | 0.15 | 0.13 | 0.13 | 0.08 | 0.12 | 0.11 | 0.08 |
| | 6 | 0.14 | 0.14 | 0.12 | 0.07 | 0.13 | 0.10 | 0.08 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.14 | 0.14 | 0.13 | 0.10 | 0.12 | 0.13 | 0.07 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.016 | 0.010 | 0.013 | 0.024 | 0.012 | 0.032 | 0.016 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 12 | 7.5 | 10 | 25 | 10 | 25 | 24 | |

表 1.3-3 空白加标低浓度精密度数据

验证单位：青岛市环境监测中心站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.10 mg/kg | 1 | 0.09 | 0.09 | 0.10 | 0.11 | 0.11 | 0.13 | 0.07 |
| | 2 | 0.10 | 0.09 | 0.16 | 0.12 | 0.10 | 0.12 | 0.09 |
| | 3 | 0.09 | 0.11 | 0.10 | 0.11 | 0.10 | 0.12 | 0.08 |
| | 4 | 0.09 | 0.11 | 0.10 | 0.11 | 0.13 | 0.12 | 0.07 |
| | 5 | 0.10 | 0.11 | 0.10 | 0.12 | 0.10 | 0.11 | 0.08 |
| | 6 | 0.09 | 0.11 | 0.10 | 0.12 | 0.10 | 0.12 | 0.09 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.09 | 0.10 | 0.11 | 0.12 | 0.11 | 0.12 | 0.08 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.003 | 0.010 | 0.022 | 0.003 | 0.012 | 0.005 | 0.007 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 3.4 | 9.9 | 20 | 2.4 | 11 | 4.0 | 9.3 | |

表 1.3-4 空白加标低浓度精密度数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.10 mg/kg | 1 | 0.14 | 0.15 | 0.11 | 0.09 | 0.15 | 0.10 |
| | 2 | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.10 | 0.13 | 0.11 |
| | 3 | 0.11 | 0.10 | 0.11 | 0.09 | 0.13 | 0.09 |
| | 4 | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.09 | 0.12 | 0.09 |
| | 5 | 0.11 | 0.12 | 0.13 | 0.09 | 0.14 | 0.06 |
| | 6 | 0.12 | 0.12 | 0.10 | 0.10 | 0.17 | 0.06 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.09 | 0.14 | 0.09 | 0.09 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.011 | 0.016 | 0.011 | 0.003 | 0.018 | 0.019 | 0.009 |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 9.6 | 14 | 9.5 | 3.4 | 13 | 22 | 11 |

表 1.3-5 空白加标低浓度精密度数据

验证单位：山东省环境保护科学研究设计院

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.10 mg/kg | 1 | 0.11 | 0.10 | 0.11 | 0.12 | 0.13 | 0.12 |
| | 2 | 0.11 | 0.11 | 0.07 | 0.11 | 0.12 | 0.11 |
| | 3 | 0.11 | 0.11 | 0.09 | 0.11 | 0.13 | 0.11 |
| | 4 | 0.10 | 0.11 | 0.08 | 0.10 | 0.14 | 0.11 |
| | 5 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.13 | 0.10 |
| | 6 | 0.11 | 0.11 | 0.09 | 0.11 | 0.13 | 0.11 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.10 | 0.11 | 0.09 | 0.11 | 0.13 | 0.11 | 0.10 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.002 | 0.003 | 0.012 | 0.008 | 0.007 | 0.005 | 0.006 |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 2.0 | 3.1 | 13 | 7.6 | 5.3 | 4.4 | 6.7 |

表 1.3-6 空白加标低浓度精密度数据

验证单位：新乡市环境保护监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.10 mg/kg | 1 | 0.10 | 0.09 | 0.12 | 0.11 | 0.10 | 0.09 |
| | 2 | 0.10 | 0.09 | 0.09 | 0.10 | 0.09 | 0.08 |
| | 3 | 0.09 | 0.09 | 0.10 | 0.10 | 0.09 | 0.09 |
| | 4 | 0.09 | 0.09 | 0.10 | 0.10 | 0.09 | 0.08 |
| | 5 | 0.09 | 0.09 | 0.11 | 0.10 | 0.09 | 0.09 |
| | 6 | 0.09 | 0.09 | 0.11 | 0.10 | 0.09 | 0.08 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.09 | 0.09 | 0.10 | 0.10 | 0.09 | 0.09 | 0.08 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.004 | 0.002 | 0.010 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.003 |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 4.0 | 2.2 | 9.5 | 4.7 | 5.9 | 5.3 | 3.4 |

表 1.3-7 空白加标中浓度精密度数据

验证单位：山东省环境监测中心
验证日期：2017 年 12 月 5 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.50 mg/kg | 1 | 0.58 | 0.54 | 0.58 | 0.57 | 0.55 | 0.47 | 0.49 |
| | 2 | 0.58 | 0.54 | 0.57 | 0.57 | 0.56 | 0.48 | 0.51 |
| | 3 | 0.56 | 0.49 | 0.46 | 0.52 | 0.51 | 0.48 | 0.49 |
| | 4 | 0.63 | 0.59 | 0.53 | 0.53 | 0.47 | 0.47 | 0.54 |
| | 5 | 0.57 | 0.51 | 0.50 | 0.45 | 0.52 | 0.48 | 0.50 |
| | 6 | 0.59 | 0.54 | 0.52 | 0.38 | 0.57 | 0.53 | 0.49 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.58 | 0.53 | 0.53 | 0.50 | 0.53 | 0.48 | 0.50 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.025 | 0.034 | 0.045 | 0.073 | 0.040 | 0.022 | 0.018 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 4.3 | 6.4 | 8.6 | 14 | 7.5 | 4.5 | 3.6 | |

表 1.3-8 空白加标中浓度精密度数据

验证单位：天津市生态环境监测中心
验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.50 mg/kg | 1 | 0.58 | 0.54 | 0.46 | 0.39 | 0.38 | 0.33 | 0.46 |
| | 2 | 0.56 | 0.52 | 0.44 | 0.31 | 0.43 | 0.33 | 0.40 |
| | 3 | 0.57 | 0.53 | 0.45 | 0.32 | 0.39 | 0.34 | 0.44 |
| | 4 | 0.56 | 0.52 | 0.43 | 0.34 | 0.37 | 0.32 | 0.45 |
| | 5 | 0.56 | 0.51 | 0.44 | 0.34 | 0.41 | 0.34 | 0.38 |
| | 6 | 0.54 | 0.54 | 0.55 | 0.39 | 0.47 | 0.35 | 0.41 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.56 | 0.52 | 0.46 | 0.35 | 0.41 | 0.33 | 0.42 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.013 | 0.013 | 0.043 | 0.032 | 0.035 | 0.010 | 0.033 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 2.3 | 2.5 | 9.3 | 9.3 | 8.6 | 3.0 | 7.8 | |

表 1.3-9 空白加标中浓度精密度数据

验证单位：青岛市环境监测中心站
验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.50 mg/kg | 1 | 0.48 | 0.41 | 0.48 | 0.53 | 0.59 | 0.61 | 0.57 |
| | 2 | 0.40 | 0.36 | 0.40 | 0.43 | 0.50 | 0.53 | 0.45 |
| | 3 | 0.48 | 0.43 | 0.46 | 0.48 | 0.57 | 0.58 | 0.56 |
| | 4 | 0.44 | 0.37 | 0.47 | 0.52 | 0.63 | 0.63 | 0.53 |
| | 5 | 0.49 | 0.40 | 0.45 | 0.52 | 0.76 | 0.62 | 0.43 |
| | 6 | 0.47 | 0.43 | 0.48 | 0.49 | 0.66 | 0.58 | 0.52 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.46 | 0.40 | 0.46 | 0.50 | 0.62 | 0.59 | 0.51 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.034 | 0.030 | 0.030 | 0.037 | 0.088 | 0.037 | 0.058 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 7.4 | 7.4 | 6.6 | 7.5 | 14 | 6.2 | 11 | |

表 1.3-10 空白加标中浓度精密度数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.50 mg/kg | 1 | 0.54 | 0.53 | 0.52 | 0.45 | 0.55 | 0.50 | 0.51 |
| | 2 | 0.55 | 0.54 | 0.55 | 0.48 | 0.53 | 0.50 | 0.52 |
| | 3 | 0.51 | 0.51 | 0.49 | 0.44 | 0.57 | 0.50 | 0.47 |
| | 4 | 0.54 | 0.57 | 0.55 | 0.47 | 0.56 | 0.47 | 0.52 |
| | 5 | 0.52 | 0.52 | 0.68 | 0.47 | 0.58 | 0.46 | 0.50 |
| | 6 | 0.52 | 0.53 | 0.75 | 0.47 | 0.61 | 0.48 | 0.50 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.53 | 0.53 | 0.59 | 0.46 | 0.57 | 0.48 | 0.50 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.015 | 0.020 | 0.101 | 0.015 | 0.027 | 0.019 | 0.019 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 2.8 | 3.8 | 17 | 3.2 | 4.8 | 3.9 | 3.7 | |

表 1.3-11 空白加标中浓度精密度数据

验证单位：山东省环境保护科学设计院监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.50 mg/kg | 1 | 0.55 | 0.62 | 0.59 | 0.54 | 0.56 | 0.57 | 0.52 |
| | 2 | 0.54 | 0.60 | 0.55 | 0.54 | 0.54 | 0.56 | 0.52 |
| | 3 | 0.54 | 0.59 | 0.53 | 0.52 | 0.53 | 0.54 | 0.51 |
| | 4 | 0.57 | 0.62 | 0.55 | 0.53 | 0.55 | 0.57 | 0.53 |
| | 5 | 0.54 | 0.59 | 0.52 | 0.53 | 0.53 | 0.56 | 0.51 |
| | 6 | 0.52 | 0.58 | 0.51 | 0.52 | 0.53 | 0.55 | 0.50 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.54 | 0.60 | 0.54 | 0.53 | 0.54 | 0.56 | 0.52 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.016 | 0.017 | 0.026 | 0.010 | 0.013 | 0.013 | 0.010 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 2.9 | 2.8 | 4.9 | 1.8 | 2.4 | 2.3 | 2.0 | |

表 1.3-12 空白加标中浓度精密度数据

验证单位：新乡市环境保护监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.50 mg/kg | 1 | 0.53 | 0.53 | 0.57 | 0.55 | 0.55 | 0.53 | 0.49 |
| | 2 | 0.52 | 0.51 | 0.54 | 0.54 | 0.53 | 0.52 | 0.49 |
| | 3 | 0.53 | 0.53 | 0.52 | 0.55 | 0.57 | 0.54 | 0.49 |
| | 4 | 0.51 | 0.53 | 0.52 | 0.56 | 0.54 | 0.53 | 0.50 |
| | 5 | 0.51 | 0.52 | 0.49 | 0.52 | 0.52 | 0.50 | 0.47 |
| | 6 | 0.50 | 0.49 | 0.48 | 0.51 | 0.52 | 0.51 | 0.45 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.52 | 0.52 | 0.52 | 0.54 | 0.54 | 0.52 | 0.48 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.012 | 0.016 | 0.032 | 0.020 | 0.017 | 0.012 | 0.019 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 2.3 | 3.1 | 6.2 | 3.7 | 3.2 | 2.4 | 4.0 | |

表 1.3-13 空白加标高浓度精密度数据

验证单位：山东省环境监测中心

验证日期：2017 年 12 月 5 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.80 mg/kg | 1 | 0.82 | 0.79 | 0.87 | 0.78 | 0.87 | 0.89 | 0.79 |
| | 2 | 0.81 | 0.79 | 0.84 | 0.81 | 0.83 | 0.81 | 0.76 |
| | 3 | 0.86 | 0.83 | 0.87 | 0.74 | 0.76 | 0.72 | 0.83 |
| | 4 | 0.81 | 0.81 | 0.85 | 0.68 | 0.74 | 0.71 | 0.78 |
| | 5 | 0.84 | 0.83 | 0.98 | 0.74 | 0.80 | 0.77 | 0.81 |
| | 6 | 0.74 | 0.73 | 0.78 | 0.63 | 0.77 | 0.72 | 0.71 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.81 | 0.80 | 0.86 | 0.73 | 0.79 | 0.77 | 0.78 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.041 | 0.036 | 0.066 | 0.067 | 0.049 | 0.068 | 0.043 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 5.1 | 4.5 | 7.7 | 9.2 | 6.1 | 8.9 | 5.5 | |

表 1.3-14 空白加标高浓度精密度数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.80 mg/kg | 1 | 0.83 | 0.77 | 0.71 | 0.65 | 0.63 | 0.52 | 0.68 |
| | 2 | 0.87 | 0.79 | 0.68 | 0.60 | 0.64 | 0.53 | 0.75 |
| | 3 | 0.85 | 0.81 | 0.74 | 0.64 | 0.67 | 0.51 | 0.73 |
| | 4 | 0.83 | 0.76 | 0.69 | 0.55 | 0.63 | 0.53 | 0.72 |
| | 5 | 0.87 | 0.83 | 0.73 | 0.59 | 0.67 | 0.58 | 0.74 |
| | 6 | 0.80 | 0.77 | 0.77 | 0.57 | 0.62 | 0.51 | 0.68 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.84 | 0.79 | 0.72 | 0.60 | 0.64 | 0.53 | 0.72 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.026 | 0.026 | 0.034 | 0.039 | 0.023 | 0.024 | 0.027 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 3.1 | 3.3 | 4.8 | 6.5 | 3.6 | 4.6 | 3.8 | |

表 1.3-15 空白加标高浓度精密度数据

验证单位：青岛市环境监测中心站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.80 mg/kg | 1 | 0.86 | 0.77 | 0.78 | 0.82 | 0.98 | 0.98 | 0.89 |
| | 2 | 0.86 | 0.70 | 0.77 | 0.78 | 0.92 | 0.90 | 0.87 |
| | 3 | 0.90 | 0.78 | 0.77 | 0.80 | 0.93 | 0.93 | 0.94 |
| | 4 | 0.85 | 0.70 | 0.84 | 0.79 | 0.95 | 0.98 | 1.02 |
| | 5 | 0.87 | 0.73 | 0.89 | 0.79 | 0.93 | 0.90 | 0.89 |
| | 6 | 0.90 | 0.73 | 0.75 | 0.76 | 0.94 | 0.91 | 0.87 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.87 | 0.73 | 0.80 | 0.79 | 0.94 | 0.94 | 0.92 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.020 | 0.033 | 0.053 | 0.021 | 0.021 | 0.036 | 0.060 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 2.3 | 4.4 | 6.7 | 2.6 | 2.2 | 3.9 | 6.5 | |

表 1.3-16 空白加标高浓度精密度数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.80 mg/kg | 1 | 0.78 | 0.80 | 0.93 | 0.70 | 0.88 | 0.78 | 0.79 |
| | 2 | 0.74 | 0.79 | 0.93 | 0.74 | 0.80 | 0.74 | 0.78 |
| | 3 | 0.78 | 0.79 | 0.91 | 0.73 | 0.84 | 0.72 | 0.80 |
| | 4 | 0.80 | 0.83 | 0.95 | 0.75 | 0.85 | 0.76 | 0.79 |
| | 5 | 0.79 | 0.79 | 0.94 | 0.73 | 0.85 | 0.77 | 0.77 |
| | 6 | 0.78 | 0.80 | 0.96 | 0.72 | 0.82 | 0.75 | 0.77 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.78 | 0.80 | 0.94 | 0.73 | 0.84 | 0.75 | 0.78 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.019 | 0.013 | 0.016 | 0.017 | 0.027 | 0.021 | 0.014 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 2.5 | 1.6 | 1.7 | 2.4 | 3.2 | 2.8 | 1.8 | |

表 1.3-17 空白加标高浓度精密度数据

验证单位：山东省环境保护科学设计院监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.80 mg/kg | 1 | 0.83 | 0.88 | 0.81 | 0.80 | 0.82 | 0.84 | 0.78 |
| | 2 | 0.86 | 0.87 | 0.82 | 0.83 | 0.83 | 0.86 | 0.82 |
| | 3 | 0.82 | 0.83 | 0.77 | 0.81 | 0.79 | 0.82 | 0.77 |
| | 4 | 0.88 | 1.00 | 0.94 | 0.88 | 0.85 | 0.88 | 0.85 |
| | 5 | 0.85 | 0.90 | 0.82 | 0.84 | 0.81 | 0.85 | 0.82 |
| | 6 | 0.84 | 0.91 | 0.83 | 0.81 | 0.82 | 0.84 | 0.82 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.85 | 0.90 | 0.83 | 0.83 | 0.82 | 0.85 | 0.81 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.023 | 0.057 | 0.058 | 0.031 | 0.021 | 0.018 | 0.027 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 2.7 | 6.4 | 6.9 | 3.7 | 2.6 | 2.2 | 3.4 | |

表 1.3-18 空白加标高浓度精密度数据

验证单位：新乡市环境保护监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.80 mg/kg | 1 | 0.77 | 0.79 | 0.81 | 0.87 | 0.87 | 0.89 | 0.73 |
| | 2 | 0.74 | 0.73 | 0.76 | 0.85 | 0.80 | 0.80 | 0.71 |
| | 3 | 0.77 | 0.80 | 0.76 | 0.89 | 0.81 | 0.85 | 0.73 |
| | 4 | 0.76 | 0.77 | 0.87 | 0.87 | 0.86 | 0.88 | 0.72 |
| | 5 | 0.78 | 0.77 | 0.80 | 0.88 | 0.77 | 0.76 | 0.73 |
| | 6 | 0.76 | 0.75 | 0.84 | 0.90 | 0.81 | 0.84 | 0.74 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.76 | 0.77 | 0.81 | 0.88 | 0.82 | 0.84 | 0.72 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.015 | 0.028 | 0.044 | 0.016 | 0.037 | 0.048 | 0.008 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 1.9 | 3.7 | 5.4 | 1.8 | 4.6 | 5.7 | 1.2 | |

表 1.3-19 湖南长沙（红土）加标精密度数据

验证单位：山东省环境监测中心
验证日期：2017 年 12 月 5 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.10 mg/kg | 1 | 0.14 | 0.10 | 0.14 | 0.13 | 0.13 | 0.09 |
| | 2 | 0.12 | 0.11 | 0.15 | 0.12 | 0.14 | 0.11 |
| | 3 | 0.11 | 0.10 | 0.13 | 0.15 | 0.12 | 0.09 |
| | 4 | 0.10 | 0.09 | 0.12 | 0.10 | 0.16 | 0.09 |
| | 5 | 0.11 | 0.07 | 0.11 | 0.13 | 0.14 | 0.09 |
| | 6 | 0.13 | 0.09 | 0.13 | 0.11 | 0.11 | 0.11 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.12 | 0.09 | 0.13 | 0.12 | 0.13 | 0.16 | 0.10 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.015 | 0.012 | 0.015 | 0.016 | 0.017 | 0.024 | 0.011 |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 13 | 13 | 12 | 14 | 13 | 15 | 11 |

表 1.3-20 湖南长沙（红土）加标精密度数据

验证单位：天津市生态环境监测中心
验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 0.10 mg/kg | 1 | 0.16 | 0.16 | 0.23 | 0.10 | 0.11 | 0.08 |
| | 2 | 0.16 | 0.18 | 0.16 | 0.11 | 0.10 | 0.08 |
| | 3 | 0.19 | 0.16 | 0.21 | 0.09 | 0.15 | 0.14 |
| | 4 | 0.18 | 0.17 | 0.15 | 0.08 | 0.19 | 0.10 |
| | 5 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.10 | 0.14 | 0.08 |
| | 6 | 0.17 | 0.18 | 0.13 | 0.08 | 0.12 | 0.09 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.09 | 0.14 | 0.120= | 0.10 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.013 | 0.008 | 0.040 | 0.013 | 0.031 | 0.013 | 0.022 |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 7.6 | 5.0 | 23 | 14 | 23 | 11 | 23 |

表 1.3-21 湖南长沙（红土）加标精密度数据

验证单位：青岛市环境监测中心站
验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.10 mg/kg | 1 | 0.09 | 0.08 | 0.15 | 0.15 | 0.12 | 0.15 |
| | 2 | 0.07 | 0.09 | 0.13 | 0.15 | 0.15 | 0.17 |
| | 3 | 0.09 | 0.09 | 0.12 | 0.15 | 0.15 | 0.15 |
| | 4 | 0.09 | 0.12 | 0.15 | 0.13 | 0.13 | 0.12 |
| | 5 | 0.09 | 0.08 | 0.11 | 0.15 | 0.12 | 0.13 |
| | 6 | 0.09 | 0.11 | 0.09 | 0.15 | 0.12 | 0.15 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.09 | 0.09 | 0.12 | 0.14 | 0.13 | 0.17 | 0.14 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.011 | 0.015 | 0.021 | 0.005 | 0.013 | 0.013 | 0.017 |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 12 | 16 | 17 | 3.8 | 10 | 7.5 | 12 |

表 1.3-22 湖南长沙（红土）加标精密度数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.10 mg/kg | 1 | 0.12 | 0.11 | 0.11 | 0.08 | 0.15 | 0.09 | 0.08 |
| | 2 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.11 | 0.14 | 0.09 | 0.09 |
| | 3 | 0.13 | 0.13 | 0.11 | 0.11 | 0.14 | 0.09 | 0.11 |
| | 4 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.11 | 0.13 | 0.08 | 0.10 |
| | 5 | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.11 | 0.13 | 0.11 | 0.09 |
| | 6 | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.11 | 0.15 | 0.10 | 0.10 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.10 | 0.14 | 0.09 | 0.09 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.004 | 0.009 | 0.010 | 0.011 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 3.2 | 7.6 | 8.9 | 10 | 5.8 | 8.9 | 8.2 | |

表 1.3-23 湖南长沙（红土）加标精密度数据

验证单位：山东省环境保护科学设计院监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.10 mg/kg | 1 | 0.14 | 0.15 | 0.15 | 0.14 | 0.13 | 0.15 | 0.14 |
| | 2 | 0.14 | 0.13 | 0.12 | 0.13 | 0.13 | 0.14 | 0.12 |
| | 3 | 0.14 | 0.15 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.14 |
| | 4 | 0.16 | 0.13 | 0.12 | 0.11 | 0.17 | 0.12 | 0.14 |
| | 5 | 0.15 | 0.15 | 0.13 | 0.14 | 0.12 | 0.14 | 0.15 |
| | 6 | 0.14 | 0.14 | 0.11 | 0.14 | 0.12 | 0.14 | 0.14 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.15 | 0.14 | 0.12 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.14 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.008 | 0.009 | 0.012 | 0.010 | 0.020 | 0.009 | 0.008 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 5.6 | 6.6 | 9.7 | 7.7 | 15 | 6.7 | 5.6 | |

表 1.3-24 湖南长沙（红土）加标精密度数据

验证单位：新乡市环境保护监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.10 mg/kg | 1 | 0.09 | 0.09 | 0.13 | 0.12 | 0.12 | 0.17 | 0.09 |
| | 2 | 0.10 | 0.09 | 0.12 | 0.14 | 0.12 | 0.16 | 0.09 |
| | 3 | 0.09 | 0.09 | 0.12 | 0.14 | 0.11 | 0.16 | 0.09 |
| | 4 | 0.09 | 0.09 | 0.10 | 0.13 | 0.11 | 0.15 | 0.08 |
| | 5 | 0.09 | 0.09 | 0.12 | 0.14 | 0.11 | 0.15 | 0.09 |
| | 6 | 0.09 | 0.09 | 0.11 | 0.13 | 0.10 | 0.15 | 0.08 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.09 | 0.09 | 0.12 | 0.13 | 0.11 | 0.16 | 0.08 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.003 | 0.002 | 0.011 | 0.005 | 0.008 | 0.007 | 0.002 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 3.6 | 2.2 | 9.6 | 4.0 | 7.0 | 4.6 | 2.4 | |

表 1.3-25 淄博市（褐土）加标精密度数据

验证单位：山东省环境监测中心
验证日期：2017 年 12 月 5 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.50 mg/kg | 1 | 0.57 | 0.55 | 0.62 | 0.70 | 0.63 | 0.56 |
| | 2 | 0.56 | 0.53 | 0.58 | 0.67 | 0.70 | 0.64 |
| | 3 | 0.51 | 0.49 | 0.61 | 0.62 | 0.65 | 0.52 |
| | 4 | 0.56 | 0.54 | 0.64 | 0.70 | 0.66 | 0.57 |
| | 5 | 0.49 | 0.49 | 0.55 | 0.66 | 0.66 | 0.57 |
| | 6 | 0.50 | 0.48 | 0.53 | 0.57 | 0.61 | 0.60 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.53 | 0.51 | 0.59 | 0.65 | 0.65 | 0.58 | 0.54 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.035 | 0.030 | 0.040 | 0.051 | 0.031 | 0.041 | 0.025 |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 6.7 | 5.8 | 6.9 | 7.8 | 4.8 | 7.1 | 4.6 |

表 1.3-26 淄博市（褐土）加标精密度数据

验证单位：天津市生态环境监测中心
验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.50 mg/kg | 1 | 0.80 | 0.73 | 0.72 | 0.54 | 0.61 | 0.53 |
| | 2 | 0.76 | 0.72 | 0.69 | 0.56 | 0.59 | 0.53 |
| | 3 | 0.78 | 0.73 | 0.69 | 0.55 | 0.55 | 0.51 |
| | 4 | 0.72 | 0.66 | 0.60 | 0.53 | 0.51 | 0.48 |
| | 5 | 0.73 | 0.67 | 0.60 | 0.52 | 0.54 | 0.49 |
| | 6 | 0.75 | 0.68 | 0.63 | 0.52 | 0.62 | 0.51 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.76 | 0.70 | 0.65 | 0.54 | 0.57 | 0.51 | 0.64 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.031 | 0.035 | 0.051 | 0.016 | 0.043 | 0.021 | 0.061 |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 4.0 | 5.0 | 7.8 | 3.0 | 7.6 | 4.1 | 9.4 |

表 1.3-27 淄博市（褐土）加标精密度数据

验证单位：青岛市环境监测中心站
验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.50 mg/kg | 1 | 0.65 | 0.58 | 0.54 | 0.61 | 0.66 | 0.70 |
| | 2 | 0.66 | 0.57 | 0.53 | 0.63 | 0.63 | 0.66 |
| | 3 | 0.63 | 0.53 | 0.56 | 0.65 | 0.63 | 0.65 |
| | 4 | 0.61 | 0.52 | 0.56 | 0.60 | 0.65 | 0.63 |
| | 5 | 0.57 | 0.53 | 0.51 | 0.58 | 0.61 | 0.60 |
| | 6 | 0.56 | 0.51 | 0.53 | 0.62 | 0.62 | 0.60 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.61 | 0.54 | 0.54 | 0.61 | 0.63 | 0.64 | 0.60 |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.041 | 0.030 | 0.019 | 0.024 | 0.018 | 0.039 | 0.041 |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 6.8 | 5.5 | 3.8 | 3.9 | 2.8 | 6.1 | 6.8 |

表 1.3-28 淄博市（褐土）加标精密度数据

验证单位：泰安市环境保护监测站
验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.50 mg/kg | 1 | 0.54 | 0.56 | 0.76 | 0.52 | 0.58 | 0.54 | 0.55 |
| | 2 | 0.55 | 0.58 | 0.69 | 0.52 | 0.59 | 0.46 | 0.56 |
| | 3 | 0.56 | 0.56 | 0.68 | 0.54 | 0.60 | 0.51 | 0.55 |
| | 4 | 0.53 | 0.55 | 0.68 | 0.49 | 0.50 | 0.45 | 0.53 |
| | 5 | 0.53 | 0.54 | 0.76 | 0.50 | 0.57 | 0.50 | 0.52 |
| | 6 | 0.54 | 0.54 | 0.70 | 0.52 | 0.56 | 0.54 | 0.53 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.54 | 0.55 | 0.71 | 0.52 | 0.57 | 0.50 | 0.54 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.015 | 0.017 | 0.039 | 0.019 | 0.037 | 0.039 | 0.015 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 2.7 | 3.0 | 5.5 | 3.6 | 6.5 | 7.9 | 2.7 | |

表 1.3-29 淄博市（褐土）加标精密度数据

验证单位：山东省环境保护科学设计院监测站
验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.50 mg/kg | 1 | 0.70 | 0.64 | 0.65 | 0.63 | 0.66 | 0.65 | 0.64 |
| | 2 | 0.68 | 0.63 | 0.65 | 0.63 | 0.64 | 0.65 | 0.62 |
| | 3 | 0.67 | 0.61 | 0.65 | 0.62 | 0.65 | 0.64 | 0.64 |
| | 4 | 0.67 | 0.63 | 0.68 | 0.62 | 0.74 | 0.64 | 0.65 |
| | 5 | 0.68 | 0.63 | 0.65 | 0.64 | 0.67 | 0.66 | 0.64 |
| | 6 | 0.68 | 0.65 | 0.63 | 0.62 | 0.64 | 0.64 | 0.64 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.68 | 0.63 | 0.65 | 0.62 | 0.66 | 0.64 | 0.64 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.010 | 0.012 | 0.016 | 0.006 | 0.036 | 0.008 | 0.008 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 1.4 | 1.8 | 2.5 | 1.0 | 5.4 | 1.2 | 1.3 | |

表 1.3-30 淄博市（褐土）加标精密度数据

验证单位：新乡市环境保护监测站
验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.50 mg/kg | 1 | 0.42 | 0.45 | 0.56 | 0.74 | 0.62 | 0.80 | 0.44 |
| | 2 | 0.44 | 0.44 | 0.58 | 0.75 | 0.65 | 0.80 | 0.43 |
| | 3 | 0.43 | 0.46 | 0.60 | 0.75 | 0.63 | 0.81 | 0.44 |
| | 4 | 0.42 | 0.44 | 0.59 | 0.75 | 0.66 | 0.80 | 0.42 |
| | 5 | 0.40 | 0.44 | 0.56 | 0.76 | 0.61 | 0.82 | 0.43 |
| | 6 | 0.41 | 0.44 | 0.54 | 0.75 | 0.61 | 0.78 | 0.42 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.42 | 0.45 | 0.57 | 0.75 | 0.63 | 0.80 | 0.43 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.014 | 0.010 | 0.021 | 0.007 | 0.022 | 0.013 | 0.010 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 3.3 | 2.2 | 3.7 | 0.9 | 3.6 | 1.6 | 2.2 | |

表 1.3-31 哈尔滨（黑土）加标精密度数据

验证单位：山东省环境监测中心

验证日期：2017 年 12 月 5 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.80 mg/kg | 1 | 0.79 | 0.82 | 1.03 | 1.37 | 0.85 | 0.73 | 0.92 |
| | 2 | 0.85 | 0.85 | 1.07 | 1.12 | 0.93 | 0.86 | 0.93 |
| | 3 | 0.75 | 0.75 | 0.91 | 1.26 | 0.91 | 0.81 | 0.84 |
| | 4 | 0.77 | 0.78 | 0.99 | 1.53 | 1.01 | 0.77 | 0.88 |
| | 5 | 0.80 | 0.80 | 0.93 | 1.14 | 0.88 | 0.88 | 0.90 |
| | 6 | 0.88 | 0.89 | 1.09 | 1.33 | 0.83 | 0.77 | 1.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.81 | 0.82 | 1.00 | 1.29 | 0.90 | 0.80 | 0.91 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.046 | 0.050 | 0.073 | 0.153 | 0.063 | 0.055 | 0.053 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 5.7 | 6.1 | 7.2 | 11.9 | 7.0 | 6.9 | 5.8 | |

表 1.3-32 哈尔滨（黑土）加标精密度数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.80 mg/kg | 1 | 1.22 | 1.14 | 1.03 | 0.94 | 0.90 | 0.77 | 1.15 |
| | 2 | 1.32 | 1.27 | 1.11 | 1.02 | 0.91 | 0.78 | 1.25 |
| | 3 | 1.25 | 1.21 | 1.05 | 0.99 | 0.88 | 0.77 | 1.15 |
| | 4 | 1.43 | 1.30 | 1.03 | 0.89 | 1.02 | 0.79 | 1.36 |
| | 5 | 1.44 | 1.30 | 1.07 | 0.98 | 1.00 | 0.78 | 1.26 |
| | 6 | 1.41 | 1.26 | 1.04 | 0.92 | 0.96 | 0.76 | 1.23 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 1.34 | 1.24 | 1.05 | 0.96 | 0.94 | 0.77 | 1.23 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.098 | 0.061 | 0.030 | 0.047 | 0.055 | 0.013 | 0.079 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 7.3 | 4.9 | 2.9 | 4.9 | 5.8 | 1.6 | 6.4 | |

表 1.3-33 哈尔滨（黑土）加标精密度数据

验证单位：青岛市环境监测中心站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.80 mg/kg | 1 | 0.98 | 0.94 | 1.00 | 1.10 | 1.02 | 0.85 | 1.14 |
| | 2 | 0.96 | 0.92 | 0.95 | 1.08 | 0.99 | 0.79 | 1.08 |
| | 3 | 0.95 | 0.92 | 0.97 | 1.10 | 1.00 | 0.78 | 1.09 |
| | 4 | 0.94 | 0.90 | 0.94 | 1.07 | 1.03 | 0.76 | 1.10 |
| | 5 | 0.93 | 0.90 | 0.95 | 1.08 | 0.97 | 0.75 | 1.06 |
| | 6 | 0.94 | 0.91 | 0.98 | 1.12 | 1.00 | 0.75 | 1.08 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.95 | 0.91 | 0.96 | 1.09 | 1.00 | 0.78 | 1.09 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.017 | 0.015 | 0.022 | 0.018 | 0.021 | 0.037 | 0.030 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 1.8 | 1.6 | 2.3 | 1.6 | 2.1 | 4.7 | 2.8 | |

表 1.3-34 哈尔滨（黑土）加标精密度数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.80 mg/kg | 1 | 0.93 | 0.97 | 1.00 | 0.88 | 1.04 | 1.01 | 1.00 |
| | 2 | 0.92 | 0.94 | 0.97 | 0.92 | 1.00 | 0.93 | 0.99 |
| | 3 | 0.97 | 0.96 | 0.98 | 0.93 | 1.00 | 0.95 | 0.98 |
| | 4 | 0.93 | 0.94 | 0.96 | 0.91 | 1.01 | 0.95 | 0.97 |
| | 5 | 0.90 | 0.89 | 0.93 | 0.89 | 0.97 | 0.91 | 0.94 |
| | 6 | 0.93 | 0.93 | 1.00 | 0.94 | 0.96 | 0.90 | 0.99 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.93 | 0.94 | 0.97 | 0.91 | 0.10 | 0.94 | 0.98 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.023 | 0.029 | 0.026 | 0.023 | 0.028 | 0.036 | 0.023 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 2.4 | 3.0 | 2.7 | 2.6 | 2.8 | 3.9 | 2.3 | |

表 1.3-35 哈尔滨（黑土）加标精密度数据

验证单位：山东省环境保护科学设计院监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.80 mg/kg | 1 | 1.13 | 1.05 | 1.02 | 1.02 | 1.06 | 1.08 | 1.06 |
| | 2 | 1.11 | 1.03 | 1.01 | 1.02 | 1.00 | 1.03 | 1.03 |
| | 3 | 1.14 | 1.06 | 1.06 | 1.04 | 1.09 | 1.07 | 1.07 |
| | 4 | 1.13 | 1.06 | 1.01 | 1.01 | 1.03 | 1.06 | 1.05 |
| | 5 | 1.13 | 1.08 | 1.04 | 1.06 | 1.04 | 1.08 | 1.08 |
| | 6 | 1.10 | 1.03 | 1.00 | 1.00 | 1.02 | 1.05 | 1.04 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 1.12 | 1.05 | 1.02 | 1.03 | 1.04 | 1.06 | 1.05 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.015 | 0.022 | 0.022 | 0.021 | 0.034 | 0.021 | 0.020 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 1.3 | 2.1 | 2.2 | 2.0 | 3.3 | 2.0 | 1.9 | |

表 1.3-36 哈尔滨（黑土）加标精密度数据

验证单位：新乡市环境保护监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.80 mg/kg | 1 | 0.72 | 0.77 | 0.92 | 1.08 | 1.03 | 1.05 | 0.74 |
| | 2 | 0.70 | 0.72 | 0.88 | 1.02 | 1.05 | 1.04 | 0.67 |
| | 3 | 0.72 | 0.76 | 0.92 | 1.04 | 1.05 | 1.03 | 0.74 |
| | 4 | 0.72 | 0.76 | 0.90 | 1.05 | 1.05 | 1.07 | 0.71 |
| | 5 | 0.69 | 0.74 | 0.94 | 1.09 | 0.99 | 1.04 | 0.73 |
| | 6 | 0.68 | 0.72 | 0.88 | 0.99 | 0.99 | 1.02 | 0.68 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.70 | 0.74 | 0.90 | 1.04 | 1.03 | 1.04 | 0.71 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.018 | 0.021 | 0.022 | 0.038 | 0.029 | 0.019 | 0.030 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 2.6 | 2.8 | 2.5 | 3.6 | 2.8 | 1.8 | 4.2 | |

表 1.3-37 淄博市（棕壤）加标精密度数据

验证单位：山东省环境监测中心
验证日期：2017 年 12 月 5 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.10 mg/kg | 1 | 0.08 | 0.07 | 0.11 | 0.13 | 0.12 | 0.11 | 0.08 |
| | 2 | 0.09 | 0.08 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.09 | 0.07 |
| | 3 | 0.11 | 0.09 | 0.11 | 0.14 | 0.12 | 0.08 | 0.08 |
| | 4 | 0.12 | 0.10 | 0.13 | 0.15 | 0.13 | 0.11 | 0.09 |
| | 5 | 0.11 | 0.08 | 0.12 | 0.11 | 0.13 | 0.11 | 0.10 |
| | 6 | 0.11 | 0.09 | 0.09 | 0.10 | 0.12 | 0.10 | 0.09 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.10 | 0.09 | 0.11 | 0.12 | 0.12 | 0.10 | 0.09 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.013 | 0.010 | 0.014 | 0.019 | 0.008 | 0.014 | 0.010 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 12 | 11 | 13 | 15 | 6.1 | 14 | 12 | |

表 1.3-38 淄博市（棕壤）加标精密度数据

验证单位：天津市生态环境监测中心
验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.10 mg/kg | 1 | 0.17 | 0.15 | 0.10 | 0.10 | 0.15 | 0.10 | 0.10 |
| | 2 | 0.15 | 0.16 | 0.16 | 0.13 | 0.11 | 0.08 | 0.08 |
| | 3 | 0.16 | 0.14 | 0.09 | 0.12 | 0.12 | 0.10 | 0.09 |
| | 4 | 0.16 | 0.15 | 0.10 | 0.11 | 0.11 | 0.13 | 0.07 |
| | 5 | 0.16 | 0.15 | 0.10 | 0.06 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| | 6 | 0.13 | 0.16 | 0.11 | 0.13 | 0.12 | 0.08 | 0.07 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.16 | 0.15 | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.10 | 0.08 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.012 | 0.007 | 0.026 | 0.025 | 0.017 | 0.016 | 0.014 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 7.5 | 4.7 | 24 | 23 | 15 | 17 | 17 | |

表 1.3-39 淄博市（棕壤）加标精密度数据

验证单位：青岛市环境监测中心站
验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.10 mg/kg | 1 | 0.12 | 0.09 | 0.13 | 0.13 | 0.12 | 0.14 | 0.12 |
| | 2 | 0.11 | 0.09 | 0.11 | 0.13 | 0.12 | 0.14 | 0.12 |
| | 3 | 0.11 | 0.10 | 0.09 | 0.14 | 0.13 | 0.15 | 0.12 |
| | 4 | 0.10 | 0.11 | 0.08 | 0.13 | 0.12 | 0.14 | 0.10 |
| | 5 | 0.10 | 0.08 | 0.09 | 0.12 | 0.12 | 0.13 | 0.10 |
| | 6 | 0.11 | 0.10 | 0.10 | 0.13 | 0.11 | 0.14 | 0.10 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.11 | 0.09 | 0.10 | 0.13 | 0.12 | 0.14 | 0.11 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.008 | 0.011 | 0.019 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.012 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 7.7 | 12 | 20 | 5.3 | 5.8 | 4.9 | 11 | |

表 1.3-40 淄博市（棕壤）加标精密度数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.10 mg/kg | 1 | 0.12 | 0.11 | 0.12 | 0.10 | 0.12 | 0.10 | 0.09 |
| | 2 | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.10 | 0.16 | 0.10 | 0.09 |
| | 3 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.10 | 0.13 | 0.08 | 0.08 |
| | 4 | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.09 | 0.13 | 0.09 | 0.09 |
| | 5 | 0.11 | 0.10 | 0.11 | 0.09 | 0.14 | 0.08 | 0.08 |
| | 6 | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.10 | 0.12 | 0.07 | 0.09 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.10 | 0.13 | 0.09 | 0.09 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.003 | 0.004 | 0.004 | 0.005 | 0.015 | 0.013 | 0.004 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 2.6 | 3.8 | 3.6 | 4.8 | 11 | 16 | 5.1 | |

表 1.3-41 淄博市（棕壤）加标精密度数据

验证单位：山东省环境保护科学设计院监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.10 mg/kg | 1 | 0.13 | 0.12 | 0.13 | 0.12 | 0.11 | 0.11 | 0.11 |
| | 2 | 0.14 | 0.13 | 0.16 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 |
| | 3 | 0.13 | 0.12 | 0.13 | 0.12 | 0.11 | 0.11 | 0.12 |
| | 4 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.11 |
| | 5 | 0.13 | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.12 | 0.12 | 0.11 |
| | 6 | 0.13 | 0.12 | 0.10 | 0.13 | 0.12 | 0.12 | 0.11 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.13 | 0.12 | 0.13 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.11 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.004 | 0.006 | 0.018 | 0.005 | 0.004 | 0.004 | 0.006 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 3.3 | 4.6 | 14 | 4.3 | 3.2 | 3.3 | 5.4 | |

表 1.3-42 淄博市（棕壤）加标精密度数据

验证单位：新乡市环境保护监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.10 mg/kg | 1 | 0.07 | 0.07 | 0.09 | 0.14 | 0.10 | 0.11 | 0.07 |
| | 2 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.14 | 0.13 | 0.11 | 0.07 |
| | 3 | 0.07 | 0.07 | 0.11 | 0.14 | 0.10 | 0.11 | 0.07 |
| | 4 | 0.06 | 0.06 | 0.10 | 0.11 | 0.09 | 0.09 | 0.06 |
| | 5 | 0.07 | 0.07 | 0.10 | 0.14 | 0.11 | 0.10 | 0.07 |
| | 6 | 0.07 | 0.06 | 0.08 | 0.12 | 0.10 | 0.11 | 0.06 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.07 | 0.07 | 0.09 | 0.13 | 0.11 | 0.10 | 0.07 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.004 | 0.005 | 0.016 | 0.012 | 0.015 | 0.006 | 0.006 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 5.7 | 7.3 | 17 | 9.4 | 14 | 5.4 | 9.2 | |

表 1.3-43 萌山水库底泥加标精密度数据

验证单位：山东省环境监测中心

验证日期：2017 年 12 月 5 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.50 mg/kg | 1 | 0.37 | 0.37 | 0.44 | 0.54 | 0.58 | 0.41 | 0.37 |
| | 2 | 0.40 | 0.39 | 0.47 | 0.50 | 0.54 | 0.43 | 0.40 |
| | 3 | 0.36 | 0.35 | 0.47 | 0.47 | 0.60 | 0.41 | 0.36 |
| | 4 | 0.34 | 0.34 | 0.44 | 0.55 | 0.58 | 0.41 | 0.37 |
| | 5 | 0.37 | 0.38 | 0.47 | 0.58 | 0.57 | 0.40 | 0.39 |
| | 6 | 0.41 | 0.39 | 0.46 | 0.51 | 0.57 | 0.38 | 0.39 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.38 | 0.37 | 0.46 | 0.53 | 0.57 | 0.40 | 0.38 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.024 | 0.019 | 0.016 | 0.037 | 0.018 | 0.015 | 0.018 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 6.4 | 5.2 | 3.5 | 7.0 | 3.2 | 3.7 | 4.7 | |

表 1.3-44 萌山水库底泥加标精密度数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.50 mg/kg | 1 | 0.75 | 0.67 | 0.55 | 0.48 | 0.48 | 0.45 | 0.63 |
| | 2 | 0.83 | 0.79 | 0.66 | 0.53 | 0.62 | 0.52 | 0.70 |
| | 3 | 0.70 | 0.66 | 0.53 | 0.46 | 0.48 | 0.45 | 0.62 |
| | 4 | 0.72 | 0.67 | 0.59 | 0.49 | 0.46 | 0.43 | 0.56 |
| | 5 | 0.67 | 0.67 | 0.56 | 0.44 | 0.49 | 0.42 | 0.62 |
| | 6 | 0.71 | 0.66 | 0.55 | 0.46 | 0.63 | 0.44 | 0.58 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.73 | 0.69 | 0.57 | 0.48 | 0.53 | 0.45 | 0.62 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.056 | 0.050 | 0.044 | 0.033 | 0.077 | 0.035 | 0.047 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 7.7 | 7.2 | 7.7 | 6.9 | 15 | 7.7 | 7.7 | |

表 1.3-45 萌山水库底泥加标精密度数据

验证单位：青岛市环境监测中心站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.50 mg/kg | 1 | 0.47 | 0.45 | 0.52 | 0.53 | 0.57 | 0.41 | 0.42 |
| | 2 | 0.54 | 0.54 | 0.63 | 0.65 | 0.52 | 0.46 | 0.53 |
| | 3 | 0.46 | 0.46 | 0.52 | 0.54 | 0.54 | 0.42 | 0.45 |
| | 4 | 0.46 | 0.43 | 0.57 | 0.58 | 0.56 | 0.43 | 0.44 |
| | 5 | 0.48 | 0.47 | 0.54 | 0.54 | 0.57 | 0.42 | 0.43 |
| | 6 | 0.46 | 0.45 | 0.53 | 0.58 | 0.64 | 0.39 | 0.43 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.48 | 0.47 | 0.55 | 0.57 | 0.567 | 0.42 | 0.45 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.031 | 0.038 | 0.043 | 0.045 | 0.041 | 0.023 | 0.040 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 6.5 | 8.2 | 7.7 | 7.8 | 7.2 | 5.5 | 9.0 | |

表 1.3-46 萌山水库底泥加标精密度数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.50 mg/kg | 1 | 0.52 | 0.51 | 0.58 | 0.46 | 0.53 | 0.53 | 0.52 |
| | 2 | 0.53 | 0.52 | 0.60 | 0.49 | 0.54 | 0.46 | 0.54 |
| | 3 | 0.53 | 0.52 | 0.60 | 0.50 | 0.51 | 0.53 | 0.58 |
| | 4 | 0.52 | 0.52 | 0.63 | 0.48 | 0.51 | 0.51 | 0.55 |
| | 5 | 0.52 | 0.53 | 0.61 | 0.50 | 0.53 | 0.50 | 0.55 |
| | 6 | 0.53 | 0.53 | 0.60 | 0.51 | 0.63 | 0.46 | 0.53 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.52 | 0.52 | 0.60 | 0.49 | 0.54 | 0.50 | 0.54 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.005 | 0.008 | 0.016 | 0.017 | 0.042 | 0.030 | 0.019 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 1.0 | 1.6 | 2.6 | 3.4 | 7.8 | 6.0 | 3.5 | |

表 1.3-47 萌山水库底泥加标精密度数据

验证单位：山东省环境保护科学设计院监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.50 mg/kg | 1 | 0.58 | 0.58 | 0.58 | 0.52 | 0.56 | 0.55 | 0.56 |
| | 2 | 0.59 | 0.55 | 0.57 | 0.54 | 0.52 | 0.54 | 0.53 |
| | 3 | 0.61 | 0.59 | 0.59 | 0.54 | 0.55 | 0.58 | 0.56 |
| | 4 | 0.58 | 0.55 | 0.55 | 0.52 | 0.50 | 0.54 | 0.54 |
| | 5 | 0.58 | 0.54 | 0.57 | 0.53 | 0.52 | 0.55 | 0.54 |
| | 6 | 0.58 | 0.54 | 0.55 | 0.50 | 0.51 | 0.54 | 0.53 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.59 | 0.56 | 0.57 | 0.52 | 0.53 | 0.55 | 0.54 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.014 | 0.019 | 0.016 | 0.015 | 0.023 | 0.014 | 0.013 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 2.4 | 3.5 | 2.8 | 2.8 | 4.3 | 2.6 | 2.5 | |

表 1.3-48 萌山水库底泥加标精密度数据

验证单位：新乡市环境保护监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.50 mg/kg | 1 | 0.33 | 0.36 | 0.46 | 0.67 | 0.54 | 0.54 | 0.36 |
| | 2 | 0.33 | 0.36 | 0.45 | 0.63 | 0.55 | 0.57 | 0.35 |
| | 3 | 0.33 | 0.36 | 0.46 | 0.67 | 0.54 | 0.55 | 0.34 |
| | 4 | 0.33 | 0.36 | 0.46 | 0.62 | 0.55 | 0.58 | 0.35 |
| | 5 | 0.34 | 0.37 | 0.46 | 0.64 | 0.54 | 0.55 | 0.34 |
| | 6 | 0.32 | 0.34 | 0.45 | 0.64 | 0.51 | 0.57 | 0.33 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.33 | 0.36 | 0.46 | 0.64 | 0.54 | 0.56 | 0.34 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.008 | 0.011 | 0.006 | 0.019 | 0.017 | 0.015 | 0.010 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 2.4 | 3.0 | 1.4 | 2.9 | 3.1 | 2.6 | 3.0 | |

表 1.3-49 孝妇河底泥加标精密度数据

验证单位：山东省环境监测中心
验证日期：2017 年 12 月 5 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.80 mg/kg | 1 | 0.58 | 0.61 | 0.73 | 0.80 | 0.83 | 0.50 | 0.68 |
| | 2 | 0.58 | 0.63 | 0.79 | 0.75 | 0.76 | 0.51 | 0.69 |
| | 3 | 0.56 | 0.60 | 0.85 | 0.92 | 1.01 | 0.47 | 0.67 |
| | 4 | 0.56 | 0.63 | 0.84 | 0.74 | 0.93 | 0.52 | 0.69 |
| | 5 | 0.55 | 0.60 | 0.80 | 1.10 | 0.80 | 0.47 | 0.68 |
| | 6 | 0.58 | 0.63 | 0.85 | 1.17 | 0.93 | 0.52 | 0.69 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.57 | 0.62 | 0.81 | 0.91 | 0.87 | 0.50 | 0.68 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.013 | 0.014 | 0.047 | 0.184 | 0.095 | 0.021 | 0.010 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 2.3 | 2.4 | 5.8 | 20 | 11 | 4.3 | 1.4 | |

表 1.3-50 孝妇河底泥加标精密度数据

验证单位：天津市生态环境监测中心
验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.80 mg/kg | 1 | 0.79 | 0.76 | 0.95 | 0.84 | 0.90 | 0.79 | 0.76 |
| | 2 | 0.69 | 0.68 | 0.81 | 0.73 | 0.87 | 0.63 | 0.61 |
| | 3 | 0.77 | 0.74 | 0.91 | 0.85 | 0.92 | 0.77 | 0.75 |
| | 4 | 0.76 | 0.72 | 0.90 | 0.83 | 0.85 | 0.80 | 0.69 |
| | 5 | 0.76 | 0.74 | 0.91 | 0.87 | 0.95 | 0.75 | 0.67 |
| | 6 | 0.71 | 0.69 | 0.89 | 0.83 | 0.75 | 0.82 | 0.67 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.75 | 0.72 | 0.90 | 0.83 | 0.87 | 0.76 | 0.70 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.038 | 0.032 | 0.047 | 0.048 | 0.069 | 0.068 | 0.056 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 5.1 | 4.4 | 5.2 | 5.8 | 7.9 | 9.0 | 8.1 | |

表 1.3-51 孝妇河底泥加标精密度数据

验证单位：青岛市环境监测中心站
验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.80 mg/kg | 1 | 0.47 | 0.51 | 0.62 | 0.82 | 1.02 | 0.7 | 0.54 |
| | 2 | 0.52 | 0.55 | 0.68 | 0.9 | 0.74 | 0.69 | 0.61 |
| | 3 | 0.45 | 0.51 | 0.59 | 0.82 | 1.14 | 0.7 | 0.54 |
| | 4 | 0.5 | 0.55 | 0.68 | 0.9 | 0.87 | 0.75 | 0.61 |
| | 5 | 0.45 | 0.49 | 0.61 | 0.83 | 0.69 | 0.75 | 0.55 |
| | 6 | 0.49 | 0.54 | 0.69 | 0.91 | 0.91 | 0.75 | 0.61 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.48 | 0.52 | 0.64 | 0.86 | 0.90 | 0.72 | 0.58 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.028 | 0.025 | 0.043 | 0.044 | 0.169 | 0.029 | 0.037 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 5.9 | 4.8 | 6.7 | 5.1 | 19 | 4.1 | 6.4 | |

表 1.3-52 孝妇河底泥加标精密度数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.80 mg/kg | 1 | 0.59 | 0.65 | 0.85 | 0.72 | 0.81 | 0.65 | 0.70 |
| | 2 | 0.62 | 0.72 | 0.86 | 0.76 | 0.85 | 0.76 | 0.72 |
| | 3 | 0.61 | 0.67 | 0.84 | 0.75 | 0.75 | 0.65 | 0.73 |
| | 4 | 0.62 | 0.67 | 0.88 | 0.77 | 0.82 | 0.62 | 0.73 |
| | 5 | 0.60 | 0.66 | 0.83 | 0.74 | 0.81 | 0.64 | 0.68 |
| | 6 | 0.59 | 0.69 | 0.86 | 0.74 | 0.72 | 0.63 | 0.70 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.61 | 0.68 | 0.85 | 0.75 | 0.79 | 0.66 | 0.71 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.013 | 0.023 | 0.017 | 0.019 | 0.049 | 0.053 | 0.021 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 2.2 | 3.5 | 2.0 | 2.5 | 6.1 | 8.1 | 3.0 | |

表 1.3-53 孝妇河底泥加标精密度数据

验证单位：山东省环境保护科学设计院监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.80 mg/kg | 1 | 0.95 | 0.90 | 0.91 | 0.85 | 0.60 | 0.86 | 0.90 |
| | 2 | 0.95 | 0.92 | 0.94 | 0.88 | 0.69 | 0.89 | 0.90 |
| | 3 | 0.95 | 0.91 | 1.00 | 0.88 | 0.93 | 0.89 | 0.92 |
| | 4 | 0.93 | 0.89 | 0.95 | 0.87 | 0.82 | 0.88 | 0.88 |
| | 5 | 0.91 | 0.88 | 0.93 | 0.85 | 0.74 | 0.88 | 0.86 |
| | 6 | 0.87 | 0.84 | 0.89 | 0.83 | 0.82 | 0.83 | 0.85 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.93 | 0.89 | 0.94 | 0.86 | 0.77 | 0.87 | 0.88 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.031 | 0.029 | 0.039 | 0.021 | 0.117 | 0.022 | 0.025 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 3.4 | 3.3 | 4.2 | 2.5 | 15 | 2.6 | 2.8 | |

表 1.3-54 孝妇河底泥加标精密度数据

验证单位：新乡市环境保护监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.80 mg/kg | 1 | 0.47 | 0.53 | 0.69 | 1.02 | 0.74 | 1.03 | 0.51 |
| | 2 | 0.51 | 0.54 | 0.76 | 1.08 | 0.80 | 0.99 | 0.51 |
| | 3 | 0.50 | 0.54 | 0.80 | 1.06 | 0.88 | 0.94 | 0.53 |
| | 4 | 0.48 | 0.52 | 0.73 | 1.00 | 0.85 | 0.98 | 0.52 |
| | 5 | 0.48 | 0.53 | 0.75 | 1.03 | 0.82 | 1.01 | 0.52 |
| | 6 | 0.48 | 0.52 | 0.70 | 1.00 | 0.84 | 0.96 | 0.51 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | 0.48 | 0.53 | 0.74 | 1.03 | 0.82 | 0.98 | 0.52 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | 0.015 | 0.010 | 0.039 | 0.031 | 0.047 | 0.032 | 0.010 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | 3.0 | 1.8 | 5.3 | 3.0 | 5.7 | 3.2 | 2.0 | |

1.4 方法准确度测试数据

表 1.4-1 空白加标低浓度准确度数据

验证单位：山东省环境监测中心

验证日期：2017 年 12 月 5 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.13 | 0.12 | 0.11 | 0.11 | 0.10 | 0.06 | 0.10 |
| | 2 | 0.14 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.11 | 0.11 | 0.11 |
| | 3 | 0.13 | 0.09 | 0.11 | 0.11 | 0.10 | 0.08 | 0.11 |
| | 4 | 0.15 | 0.09 | 0.12 | 0.09 | 0.11 | 0.09 | 0.11 |
| | 5 | 0.14 | 0.08 | 0.09 | 0.12 | 0.11 | 0.10 | 0.11 |
| | 6 | 0.14 | 0.11 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.08 | 0.11 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.14 | 0.10 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.09 | 0.11 |
| 加标回收率(%) | | 137 | 100 | 107 | 107 | 107 | 88.0 | 108 |

表 1.4-2 空白加标低浓度准确度数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.12 | 0.13 | 0.12 | 0.13 | 0.12 | 0.10 | 0.07 |
| | 2 | 0.16 | 0.14 | 0.16 | 0.12 | 0.12 | 0.14 | 0.05 |
| | 3 | 0.16 | 0.13 | 0.13 | 0.08 | 0.14 | 0.19 | 0.08 |
| | 4 | 0.12 | 0.15 | 0.12 | 0.11 | 0.10 | 0.15 | 0.05 |
| | 5 | 0.15 | 0.13 | 0.13 | 0.08 | 0.12 | 0.11 | 0.08 |
| | 6 | 0.14 | 0.14 | 0.12 | 0.07 | 0.13 | 0.10 | 0.08 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.14 | 0.14 | 0.13 | 0.10 | 0.12 | 0.13 | 0.07 |
| 加标回收率(%) | | 140 | 138 | 131 | 98.0 | 121 | 131 | 69.3 |

表 1.4-3 空白加标低浓度准确度数据

验证单位：青岛市环境监测中心站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.09 | 0.09 | 0.10 | 0.11 | 0.11 | 0.13 | 0.07 |
| | 2 | 0.10 | 0.09 | 0.16 | 0.12 | 0.10 | 0.12 | 0.09 |
| | 3 | 0.09 | 0.11 | 0.10 | 0.11 | 0.10 | 0.12 | 0.08 |
| | 4 | 0.09 | 0.11 | 0.10 | 0.11 | 0.13 | 0.12 | 0.07 |
| | 5 | 0.10 | 0.11 | 0.10 | 0.12 | 0.10 | 0.11 | 0.08 |
| | 6 | 0.09 | 0.11 | 0.10 | 0.12 | 0.10 | 0.12 | 0.09 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.09 | 0.10 | 0.11 | 0.12 | 0.11 | 0.12 | 0.08 |
| 加标回收率(%) | | 93.2 | 102 | 111 | 115 | 106 | 117 | 80.3 |

表 1.4-4 空白加标低浓度准确度数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.14 | 0.15 | 0.11 | 0.09 | 0.15 | 0.10 | 0.10 |
| | 2 | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.10 | 0.13 | 0.11 | 0.09 |
| | 3 | 0.11 | 0.10 | 0.11 | 0.09 | 0.13 | 0.09 | 0.09 |
| | 4 | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.09 | 0.12 | 0.09 | 0.08 |
| | 5 | 0.11 | 0.12 | 0.13 | 0.09 | 0.14 | 0.06 | 0.09 |
| | 6 | 0.12 | 0.12 | 0.10 | 0.10 | 0.17 | 0.06 | 0.10 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.09 | 0.14 | 0.09 | 0.09 |
| 加标回收率(%) | | 118 | 117 | 112 | 92.8 | 138 | 85.7 | 89.2 |

表 1.4-5 空白加标低浓度准确度数据

验证单位：山东省环境保护科学设计院监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.11 | 0.10 | 0.11 | 0.12 | 0.13 | 0.12 | 0.09 |
| | 2 | 0.11 | 0.11 | 0.07 | 0.11 | 0.12 | 0.11 | 0.09 |
| | 3 | 0.11 | 0.11 | 0.09 | 0.11 | 0.13 | 0.11 | 0.11 |
| | 4 | 0.10 | 0.11 | 0.08 | 0.10 | 0.14 | 0.11 | 0.09 |
| | 5 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.13 | 0.10 | 0.09 |
| | 6 | 0.11 | 0.11 | 0.09 | 0.11 | 0.13 | 0.11 | 0.10 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.10 | 0.11 | 0.09 | 0.11 | 0.13 | 0.11 | 0.10 |
| 加标回收率(%) | | 105 | 106 | 90.1 | 108 | 129 | 110 | 96.0 |

表 1.4-6 空白加标低浓度准确度数据

验证单位：新乡市环境保护监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.10 | 0.09 | 0.12 | 0.11 | 0.10 | 0.09 | 0.09 |
| | 2 | 0.10 | 0.09 | 0.09 | 0.10 | 0.09 | 0.08 | 0.08 |
| | 3 | 0.09 | 0.09 | 0.10 | 0.10 | 0.09 | 0.09 | 0.08 |
| | 4 | 0.09 | 0.09 | 0.10 | 0.10 | 0.09 | 0.08 | 0.08 |
| | 5 | 0.09 | 0.09 | 0.11 | 0.10 | 0.09 | 0.09 | 0.08 |
| | 6 | 0.09 | 0.09 | 0.11 | 0.10 | 0.09 | 0.08 | 0.08 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.09 | 0.09 | 0.10 | 0.10 | 0.09 | 0.09 | 0.08 |
| 加标回收率(%) | | 91.9 | 88.3 | 104 | 100 | 89.9 | 86.1 | 80.9 |

表 1.4-7 空白加标中浓度准确度数据

验证单位：山东省环境监测中心

验证日期：2017 年 12 月 5 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.58 | 0.54 | 0.58 | 0.57 | 0.55 | 0.47 | 0.49 |
| | 2 | 0.58 | 0.54 | 0.57 | 0.57 | 0.56 | 0.48 | 0.51 |
| | 3 | 0.56 | 0.49 | 0.46 | 0.52 | 0.51 | 0.48 | 0.49 |
| | 4 | 0.63 | 0.59 | 0.53 | 0.53 | 0.47 | 0.47 | 0.54 |
| | 5 | 0.57 | 0.51 | 0.50 | 0.45 | 0.52 | 0.48 | 0.50 |
| | 6 | 0.59 | 0.54 | 0.52 | 0.38 | 0.57 | 0.53 | 0.49 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.58 | 0.53 | 0.53 | 0.50 | 0.53 | 0.48 | 0.50 |
| 加标回收率(%) | | 117 | 106 | 105 | 101 | 106 | 97.0 | 101 |

表 1.4-8 空白加标中浓度准确度数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.58 | 0.54 | 0.46 | 0.39 | 0.38 | 0.33 | 0.46 |
| | 2 | 0.56 | 0.52 | 0.44 | 0.31 | 0.43 | 0.33 | 0.40 |
| | 3 | 0.57 | 0.53 | 0.45 | 0.32 | 0.39 | 0.34 | 0.44 |
| | 4 | 0.56 | 0.52 | 0.43 | 0.34 | 0.37 | 0.32 | 0.45 |
| | 5 | 0.56 | 0.51 | 0.44 | 0.34 | 0.41 | 0.34 | 0.38 |
| | 6 | 0.54 | 0.54 | 0.55 | 0.39 | 0.47 | 0.35 | 0.41 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.56 | 0.52 | 0.46 | 0.35 | 0.41 | 0.33 | 0.42 |
| 加标回收率(%) | | 112 | 105 | 92.3 | 69.6 | 81.7 | 66.9 | 84.9 |

表 1.4-9 空白加标中浓度准确度数据

验证单位：青岛市环境监测中心站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.48 | 0.41 | 0.48 | 0.53 | 0.59 | 0.61 | 0.57 |
| | 2 | 0.40 | 0.36 | 0.40 | 0.43 | 0.50 | 0.53 | 0.45 |
| | 3 | 0.48 | 0.43 | 0.46 | 0.48 | 0.57 | 0.58 | 0.56 |
| | 4 | 0.44 | 0.37 | 0.47 | 0.52 | 0.63 | 0.63 | 0.53 |
| | 5 | 0.49 | 0.40 | 0.45 | 0.52 | 0.76 | 0.62 | 0.43 |
| | 6 | 0.47 | 0.43 | 0.48 | 0.49 | 0.66 | 0.58 | 0.52 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.46 | 0.40 | 0.46 | 0.50 | 0.62 | 0.59 | 0.51 |
| 加标回收率(%) | | 92.0 | 80.0 | 91.3 | 99.0 | 124 | 118 | 102 |

表 1.4-10 空白加标中浓度准确度数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.54 | 0.53 | 0.52 | 0.45 | 0.55 | 0.50 | 0.51 |
| | 2 | 0.55 | 0.54 | 0.55 | 0.48 | 0.53 | 0.50 | 0.52 |
| | 3 | 0.51 | 0.51 | 0.49 | 0.44 | 0.57 | 0.50 | 0.47 |
| | 4 | 0.54 | 0.57 | 0.55 | 0.47 | 0.56 | 0.47 | 0.52 |
| | 5 | 0.52 | 0.52 | 0.68 | 0.47 | 0.58 | 0.46 | 0.50 |
| | 6 | 0.52 | 0.53 | 0.75 | 0.47 | 0.61 | 0.48 | 0.50 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.53 | 0.53 | 0.59 | 0.46 | 0.57 | 0.48 | 0.50 |
| 加标回收率(%) | | 106 | 106 | 118 | 92.5 | 113 | 96.8 | 101 |

表 1.4-11 空白加标中浓度准确度数据

验证单位：山东省环境保护科学设计院监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.55 | 0.62 | 0.59 | 0.54 | 0.56 | 0.57 | 0.52 |
| | 2 | 0.54 | 0.60 | 0.55 | 0.54 | 0.54 | 0.56 | 0.52 |
| | 3 | 0.54 | 0.59 | 0.53 | 0.52 | 0.53 | 0.54 | 0.51 |
| | 4 | 0.57 | 0.62 | 0.55 | 0.53 | 0.55 | 0.57 | 0.53 |
| | 5 | 0.54 | 0.59 | 0.52 | 0.53 | 0.53 | 0.56 | 0.51 |
| | 6 | 0.52 | 0.58 | 0.51 | 0.52 | 0.53 | 0.55 | 0.50 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.54 | 0.60 | 0.54 | 0.53 | 0.54 | 0.56 | 0.52 |
| 加标回收率(%) | | 108 | 120 | 109 | 106 | 108 | 112 | 103 |

表 1.4-12 空白加标中浓度准确度数据

验证单位：新乡市环境保护监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.53 | 0.53 | 0.57 | 0.55 | 0.55 | 0.53 | 0.49 |
| | 2 | 0.52 | 0.51 | 0.54 | 0.54 | 0.53 | 0.52 | 0.49 |
| | 3 | 0.53 | 0.53 | 0.52 | 0.55 | 0.57 | 0.54 | 0.49 |
| | 4 | 0.51 | 0.53 | 0.52 | 0.56 | 0.54 | 0.53 | 0.50 |
| | 5 | 0.51 | 0.52 | 0.49 | 0.52 | 0.52 | 0.50 | 0.47 |
| | 6 | 0.50 | 0.49 | 0.48 | 0.51 | 0.52 | 0.51 | 0.45 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.52 | 0.52 | 0.52 | 0.54 | 0.54 | 0.52 | 0.48 |
| 加标回收率(%) | | 103 | 104 | 104 | 108 | 107 | 104 | 96.1 |

表 1.4-13 空白加标高浓度准确度数据

验证单位：山东省环境监测中心

验证日期：2017 年 12 月 5 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.80 mg/kg | 1 | 0.82 | 0.79 | 0.87 | 0.78 | 0.87 | 0.89 | 0.79 |
| | 2 | 0.81 | 0.79 | 0.84 | 0.81 | 0.83 | 0.81 | 0.76 |
| | 3 | 0.86 | 0.83 | 0.87 | 0.74 | 0.76 | 0.72 | 0.83 |
| | 4 | 0.81 | 0.81 | 0.85 | 0.68 | 0.74 | 0.71 | 0.78 |
| | 5 | 0.84 | 0.83 | 0.98 | 0.74 | 0.80 | 0.77 | 0.81 |
| | 6 | 0.74 | 0.73 | 0.78 | 0.63 | 0.77 | 0.72 | 0.71 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.81 | 0.80 | 0.86 | 0.73 | 0.79 | 0.77 | 0.78 |
| 加标回收率(%) | | 102 | 100 | 108 | 91.1 | 99.3 | 96.1 | 97.3 |

表 1.4-14 空白加标高浓度准确度数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.80 mg/kg | 1 | 0.83 | 0.77 | 0.71 | 0.65 | 0.63 | 0.52 | 0.68 |
| | 2 | 0.87 | 0.79 | 0.68 | 0.60 | 0.64 | 0.53 | 0.75 |
| | 3 | 0.85 | 0.81 | 0.74 | 0.64 | 0.67 | 0.51 | 0.73 |
| | 4 | 0.83 | 0.76 | 0.69 | 0.55 | 0.63 | 0.53 | 0.72 |
| | 5 | 0.87 | 0.83 | 0.73 | 0.59 | 0.67 | 0.58 | 0.74 |
| | 6 | 0.80 | 0.77 | 0.77 | 0.57 | 0.62 | 0.51 | 0.68 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.84 | 0.79 | 0.72 | 0.60 | 0.64 | 0.53 | 0.72 |
| 加标回收率(%) | | 105 | 98.4 | 89.8 | 75.1 | 80.2 | 66.3 | 89.5 |

表 1.4-15 空白加标高浓度准确度数据

验证单位：青岛市环境监测中心站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.80 mg/kg | 1 | 0.86 | 0.77 | 0.78 | 0.82 | 0.98 | 0.98 | 0.89 |
| | 2 | 0.86 | 0.70 | 0.77 | 0.78 | 0.92 | 0.90 | 0.87 |
| | 3 | 0.90 | 0.78 | 0.77 | 0.80 | 0.93 | 0.93 | 0.94 |
| | 4 | 0.85 | 0.70 | 0.84 | 0.79 | 0.95 | 0.98 | 1.02 |
| | 5 | 0.87 | 0.73 | 0.89 | 0.79 | 0.93 | 0.90 | 0.89 |
| | 6 | 0.90 | 0.73 | 0.75 | 0.76 | 0.94 | 0.91 | 0.87 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.87 | 0.73 | 0.80 | 0.79 | 0.94 | 0.94 | 0.92 |
| 加标回收率(%) | | 109 | 91.7 | 99.8 | 99.0 | 118 | 117 | 114 |

表 1.4-16 空白加标高浓度准确度数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.80 mg/kg | 1 | 0.78 | 0.80 | 0.93 | 0.70 | 0.88 | 0.78 | 0.79 |
| | 2 | 0.74 | 0.79 | 0.93 | 0.74 | 0.80 | 0.74 | 0.78 |
| | 3 | 0.78 | 0.79 | 0.91 | 0.73 | 0.84 | 0.72 | 0.80 |
| | 4 | 0.80 | 0.83 | 0.95 | 0.75 | 0.85 | 0.76 | 0.79 |
| | 5 | 0.79 | 0.79 | 0.94 | 0.73 | 0.85 | 0.77 | 0.77 |
| | 6 | 0.78 | 0.80 | 0.96 | 0.72 | 0.82 | 0.75 | 0.77 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.78 | 0.8 | 0.94 | 0.73 | 0.84 | 0.75 | 0.78 |
| 加标回收率(%) | | 97.1 | 100 | 117 | 91.0 | 105 | 94.1 | 97.9 |

表 1.4-17 空白加标高浓度准确度数据

验证单位：山东省环境保护科学设计院监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.80 mg/kg | 1 | 0.83 | 0.88 | 0.81 | 0.80 | 0.82 | 0.84 | 0.78 |
| | 2 | 0.86 | 0.87 | 0.82 | 0.83 | 0.83 | 0.86 | 0.82 |
| | 3 | 0.82 | 0.83 | 0.77 | 0.81 | 0.79 | 0.82 | 0.77 |
| | 4 | 0.88 | 1.00 | 0.94 | 0.88 | 0.85 | 0.88 | 0.85 |
| | 5 | 0.85 | 0.90 | 0.82 | 0.84 | 0.81 | 0.85 | 0.82 |
| | 6 | 0.84 | 0.91 | 0.83 | 0.81 | 0.82 | 0.84 | 0.82 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.85 | 0.90 | 0.83 | 0.83 | 0.82 | 0.85 | 0.81 |
| 加标回收率(%) | | 106 | 112 | 104 | 104 | 102 | 106 | 101 |

表 1.4-18 空白加标高浓度准确度数据

验证单位：新乡市环境保护监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.80 mg/kg | 1 | 0.77 | 0.79 | 0.81 | 0.87 | 0.87 | 0.89 | 0.73 |
| | 2 | 0.74 | 0.73 | 0.76 | 0.85 | 0.80 | 0.80 | 0.71 |
| | 3 | 0.77 | 0.80 | 0.76 | 0.89 | 0.81 | 0.85 | 0.73 |
| | 4 | 0.76 | 0.77 | 0.87 | 0.87 | 0.86 | 0.88 | 0.72 |
| | 5 | 0.78 | 0.77 | 0.80 | 0.88 | 0.77 | 0.76 | 0.73 |
| | 6 | 0.76 | 0.75 | 0.84 | 0.90 | 0.81 | 0.84 | 0.74 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.76 | 0.77 | 0.81 | 0.88 | 0.82 | 0.84 | 0.72 |
| 加标回收率(%) | | 95.1 | 96.1 | 101 | 110 | 102 | 104 | 90.7 |

表 1.4-19 湖南长沙（红土）准确度数据

验证单位：山东省环境监测中心

验证日期：2017 年 12 月 5 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.14 | 0.10 | 0.14 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.09 |
| | 2 | 0.12 | 0.11 | 0.15 | 0.12 | 0.14 | 0.13 | 0.11 |
| | 3 | 0.11 | 0.10 | 0.13 | 0.15 | 0.12 | 0.17 | 0.09 |
| | 4 | 0.10 | 0.09 | 0.12 | 0.10 | 0.16 | 0.18 | 0.09 |
| | 5 | 0.11 | 0.07 | 0.11 | 0.13 | 0.14 | 0.18 | 0.09 |
| | 6 | 0.13 | 0.09 | 0.13 | 0.11 | 0.11 | 0.17 | 0.11 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.12 | 0.09 | 0.13 | 0.12 | 0.13 | 0.16 | 0.10 |
| 加标回收率(%) | | 87.6 | 71.4 | 98.8 | 91.9 | 101 | 119 | 73.5 |

表 1.4-20 湖南长沙（红土）准确度数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.16 | 0.16 | 0.23 | 0.10 | 0.11 | 0.10 | 0.08 |
| | 2 | 0.16 | 0.18 | 0.16 | 0.11 | 0.10 | 0.12 | 0.08 |
| | 3 | 0.19 | 0.16 | 0.21 | 0.09 | 0.15 | 0.12 | 0.14 |
| | 4 | 0.18 | 0.17 | 0.15 | 0.08 | 0.19 | 0.12 | 0.10 |
| | 5 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.10 | 0.14 | 0.13 | 0.08 |
| | 6 | 0.17 | 0.18 | 0.13 | 0.08 | 0.12 | 0.13 | 0.09 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.09 | 0.14 | 0.12 | 0.10 |
| 加标回收率(%) | | 129 | 127 | 130 | 70.2 | 104 | 91.0 | 72.7 |

表 1.4-21 湖南长沙（红土）准确度数据

验证单位：青岛市环境监测中心站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.09 | 0.08 | 0.15 | 0.15 | 0.12 | 0.16 | 0.15 |
| | 2 | 0.07 | 0.09 | 0.13 | 0.15 | 0.15 | 0.16 | 0.17 |
| | 3 | 0.09 | 0.09 | 0.12 | 0.15 | 0.15 | 0.18 | 0.15 |
| | 4 | 0.09 | 0.12 | 0.15 | 0.13 | 0.13 | 0.17 | 0.12 |
| | 5 | 0.09 | 0.08 | 0.11 | 0.15 | 0.12 | 0.18 | 0.13 |
| | 6 | 0.09 | 0.11 | 0.09 | 0.15 | 0.12 | 0.18 | 0.15 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.09 | 0.09 | 0.12 | 0.14 | 0.13 | 0.17 | 0.14 |
| 加标回收率(%) | | 66.7 | 71.7 | 92.5 | 108 | 98.3 | 132 | 108 |

表 1.4-22 湖南长沙（红土）准确度数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.12 | 0.11 | 0.11 | 0.08 | 0.15 | 0.09 | 0.08 |
| | 2 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.11 | 0.14 | 0.09 | 0.09 |
| | 3 | 0.13 | 0.13 | 0.11 | 0.11 | 0.14 | 0.09 | 0.11 |
| | 4 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.11 | 0.13 | 0.08 | 0.10 |
| | 5 | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.11 | 0.13 | 0.11 | 0.09 |
| | 6 | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.11 | 0.15 | 0.10 | 0.10 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.10 | 0.14 | 0.09 | 0.09 |
| 加标回收率(%) | | 94.6 | 93.5 | 88.6 | 80.1 | 107 | 70.1 | 71.3 |

表 1.4-23 湖南长沙（红土）准确度数据

验证单位：山东省环境保护科学设计院监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.14 | 0.15 | 0.15 | 0.14 | 0.13 | 0.15 | 0.14 |
| | 2 | 0.14 | 0.13 | 0.12 | 0.13 | 0.13 | 0.14 | 0.12 |
| | 3 | 0.14 | 0.15 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.14 |
| | 4 | 0.16 | 0.13 | 0.12 | 0.11 | 0.17 | 0.12 | 0.14 |
| | 5 | 0.15 | 0.15 | 0.13 | 0.14 | 0.12 | 0.14 | 0.15 |
| | 6 | 0.14 | 0.14 | 0.11 | 0.14 | 0.12 | 0.14 | 0.14 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.15 | 0.14 | 0.12 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.14 |
| 加标回收率(%) | | 111 | 107 | 95.1 | 101 | 102 | 102 | 104 |

表 1.4-24 湖南长沙（红土）准确度数据

验证单位：新乡市环境保护监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.09 | 0.09 | 0.13 | 0.12 | 0.12 | 0.17 | 0.09 |
| | 2 | 0.10 | 0.09 | 0.12 | 0.14 | 0.12 | 0.16 | 0.09 |
| | 3 | 0.09 | 0.09 | 0.12 | 0.14 | 0.11 | 0.16 | 0.09 |
| | 4 | 0.09 | 0.09 | 0.10 | 0.13 | 0.11 | 0.15 | 0.08 |
| | 5 | 0.09 | 0.09 | 0.12 | 0.14 | 0.11 | 0.15 | 0.09 |
| | 6 | 0.09 | 0.09 | 0.11 | 0.13 | 0.10 | 0.15 | 0.08 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.09 | 0.09 | 0.12 | 0.13 | 0.11 | 0.16 | 0.08 |
| 加标回收率(%) | | 68.8 | 67.7 | 88.7 | 101 | 85.0 | 120 | 64.0 |

表 1.4-25 淄博市（褐土）准确度数据

验证单位：山东省环境监测中心

验证日期：2017 年 12 月 5 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.57 | 0.55 | 0.62 | 0.70 | 0.63 | 0.56 | 0.56 |
| | 2 | 0.56 | 0.53 | 0.58 | 0.67 | 0.70 | 0.64 | 0.55 |
| | 3 | 0.51 | 0.49 | 0.61 | 0.62 | 0.65 | 0.52 | 0.54 |
| | 4 | 0.56 | 0.54 | 0.64 | 0.70 | 0.66 | 0.57 | 0.56 |
| | 5 | 0.49 | 0.49 | 0.55 | 0.66 | 0.66 | 0.57 | 0.52 |
| | 6 | 0.50 | 0.48 | 0.53 | 0.57 | 0.61 | 0.60 | 0.50 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.53 | 0.51 | 0.59 | 0.65 | 0.65 | 0.58 | 0.54 |
| 加标回收率(%) | | 83.9 | 80.9 | 92.7 | 103 | 103 | 91.1 | 85.1 |

表 1.4-26 淄博市（褐土）准确度数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.80 | 0.73 | 0.72 | 0.54 | 0.61 | 0.53 | 0.62 |
| | 2 | 0.76 | 0.72 | 0.69 | 0.56 | 0.59 | 0.53 | 0.69 |
| | 3 | 0.78 | 0.73 | 0.69 | 0.55 | 0.55 | 0.51 | 0.74 |
| | 4 | 0.72 | 0.66 | 0.60 | 0.53 | 0.51 | 0.48 | 0.62 |
| | 5 | 0.73 | 0.67 | 0.60 | 0.52 | 0.54 | 0.49 | 0.58 |
| | 6 | 0.75 | 0.68 | 0.63 | 0.52 | 0.62 | 0.51 | 0.61 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.76 | 0.70 | 0.65 | 0.54 | 0.57 | 0.51 | 0.64 |
| 加标回收率(%) | | 119 | 111 | 103 | 84.6 | 89.9 | 80.0 | 102 |

表 1.4-27 淄博市（褐土）准确度数据

验证单位：青岛市环境监测中心站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.65 | 0.58 | 0.54 | 0.61 | 0.66 | 0.70 | 0.63 |
| | 2 | 0.66 | 0.57 | 0.53 | 0.63 | 0.63 | 0.66 | 0.63 |
| | 3 | 0.63 | 0.53 | 0.56 | 0.65 | 0.63 | 0.65 | 0.62 |
| | 4 | 0.61 | 0.52 | 0.56 | 0.60 | 0.65 | 0.63 | 0.61 |
| | 5 | 0.57 | 0.53 | 0.51 | 0.58 | 0.61 | 0.60 | 0.57 |
| | 6 | 0.56 | 0.51 | 0.53 | 0.62 | 0.62 | 0.60 | 0.53 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.61 | 0.54 | 0.54 | 0.61 | 0.63 | 0.64 | 0.60 |
| 加标回收率(%) | | 96.7 | 85.3 | 85.0 | 97.0 | 100 | 101 | 94.7 |

表 1.4-28 淄博市（褐土）准确度数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.54 | 0.56 | 0.76 | 0.52 | 0.58 | 0.54 | 0.55 |
| | 2 | 0.55 | 0.58 | 0.69 | 0.52 | 0.59 | 0.46 | 0.56 |
| | 3 | 0.56 | 0.56 | 0.68 | 0.54 | 0.60 | 0.51 | 0.55 |
| | 4 | 0.53 | 0.55 | 0.68 | 0.49 | 0.50 | 0.45 | 0.53 |
| | 5 | 0.53 | 0.54 | 0.76 | 0.50 | 0.57 | 0.50 | 0.52 |
| | 6 | 0.54 | 0.54 | 0.70 | 0.52 | 0.56 | 0.54 | 0.53 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.54 | 0.55 | 0.71 | 0.52 | 0.57 | 0.50 | 0.54 |
| 加标回收率(%) | | 85.6 | 87.4 | 112 | 81.6 | 89.9 | 78.6 | 85.5 |

表 1.4-29 淄博市（褐土）准确度数据

验证单位：山东省环境保护科学设计院监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.70 | 0.64 | 0.65 | 0.63 | 0.66 | 0.65 | 0.64 |
| | 2 | 0.68 | 0.63 | 0.65 | 0.63 | 0.64 | 0.65 | 0.62 |
| | 3 | 0.67 | 0.61 | 0.65 | 0.62 | 0.65 | 0.64 | 0.64 |
| | 4 | 0.67 | 0.63 | 0.68 | 0.62 | 0.74 | 0.64 | 0.65 |
| | 5 | 0.68 | 0.63 | 0.65 | 0.64 | 0.67 | 0.66 | 0.64 |
| | 6 | 0.68 | 0.65 | 0.63 | 0.62 | 0.64 | 0.64 | 0.64 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.68 | 0.63 | 0.65 | 0.62 | 0.66 | 0.64 | 0.64 |
| 加标回收率(%) | | 107 | 99.6 | 103 | 98.6 | 105 | 102 | 101 |

表 1.4-30 淄博市（褐土）准确度数据

验证单位：新乡市环境保护监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.42 | 0.45 | 0.56 | 0.74 | 0.62 | 0.80 | 0.44 |
| | 2 | 0.44 | 0.44 | 0.58 | 0.75 | 0.65 | 0.80 | 0.43 |
| | 3 | 0.43 | 0.46 | 0.60 | 0.75 | 0.63 | 0.81 | 0.44 |
| | 4 | 0.42 | 0.44 | 0.59 | 0.75 | 0.66 | 0.80 | 0.42 |
| | 5 | 0.40 | 0.44 | 0.56 | 0.76 | 0.61 | 0.82 | 0.43 |
| | 6 | 0.41 | 0.44 | 0.54 | 0.75 | 0.61 | 0.78 | 0.42 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.42 | 0.45 | 0.57 | 0.75 | 0.63 | 0.80 | 0.43 |
| 加标回收率(%) | | 66.4 | 70.4 | 90.3 | 119 | 99.5 | 127 | 67.8 |

表 1.4-31 哈尔滨（黑土）准确度数据

验证单位：山东省环境监测中心

验证日期：2017 年 12 月 5 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.80 mg/kg | 1 | 0.79 | 0.82 | 1.03 | 1.37 | 0.85 | 0.73 | 0.92 |
| | 2 | 0.85 | 0.85 | 1.07 | 1.12 | 0.93 | 0.86 | 0.93 |
| | 3 | 0.75 | 0.75 | 0.91 | 1.26 | 0.91 | 0.81 | 0.84 |
| | 4 | 0.77 | 0.78 | 0.99 | 1.53 | 1.01 | 0.77 | 0.88 |
| | 5 | 0.80 | 0.80 | 0.93 | 1.14 | 0.88 | 0.88 | 0.90 |
| | 6 | 0.88 | 0.89 | 1.09 | 1.33 | 0.83 | 0.77 | 1.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.81 | 0.82 | 1.00 | 1.29 | 0.90 | 0.80 | 0.91 |
| 加标回收率(%) | | 82.4 | 83.4 | 103 | 132 | 92.0 | 82.1 | 93.2 |

表 1.4-32 哈尔滨（黑土）准确度数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.80 mg/kg | 1 | 1.22 | 1.14 | 1.03 | 0.94 | 0.90 | 0.77 | 1.15 |
| | 2 | 1.32 | 1.27 | 1.11 | 1.02 | 0.91 | 0.78 | 1.25 |
| | 3 | 1.25 | 1.21 | 1.05 | 0.99 | 0.88 | 0.77 | 1.15 |
| | 4 | 1.43 | 1.30 | 1.03 | 0.89 | 1.02 | 0.79 | 1.36 |
| | 5 | 1.44 | 1.30 | 1.07 | 0.98 | 1.00 | 0.78 | 1.26 |
| | 6 | 1.41 | 1.26 | 1.04 | 0.92 | 0.96 | 0.76 | 1.23 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 1.34 | 1.24 | 1.05 | 0.96 | 0.94 | 0.77 | 1.23 |
| 加标回收率(%) | | 137 | 127 | 108 | 97.9 | 96.6 | 79.0 | 126 |

表 1.4-33 哈尔滨（黑土）准确度数据

验证单位：青岛市环境监测中心站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.80 mg/kg | 1 | 0.98 | 0.94 | 1.00 | 1.10 | 1.02 | 0.85 | 1.14 |
| | 2 | 0.96 | 0.92 | 0.95 | 1.08 | 0.99 | 0.79 | 1.08 |
| | 3 | 0.95 | 0.92 | 0.97 | 1.10 | 1.00 | 0.78 | 1.09 |
| | 4 | 0.94 | 0.90 | 0.94 | 1.07 | 1.03 | 0.76 | 1.10 |
| | 5 | 0.93 | 0.90 | 0.95 | 1.08 | 0.97 | 0.75 | 1.06 |
| | 6 | 0.94 | 0.91 | 0.98 | 1.12 | 1.00 | 0.75 | 1.08 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.95 | 0.91 | 0.96 | 1.09 | 1.00 | 0.78 | 1.09 |
| 加标回收率(%) | | 97.0 | 93.5 | 98.5 | 111 | 102 | 80.0 | 111 |

表 1.4-34 哈尔滨（黑土）准确度数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.80 mg/kg | 1 | 0.93 | 0.97 | 1.00 | 0.88 | 1.04 | 1.01 | 1.00 |
| | 2 | 0.92 | 0.94 | 0.97 | 0.92 | 1.00 | 0.93 | 0.99 |
| | 3 | 0.97 | 0.96 | 0.98 | 0.93 | 1.00 | 0.95 | 0.98 |
| | 4 | 0.93 | 0.94 | 0.96 | 0.91 | 1.01 | 0.95 | 0.97 |
| | 5 | 0.90 | 0.89 | 0.93 | 0.89 | 0.97 | 0.91 | 0.94 |
| | 6 | 0.93 | 0.93 | 1.00 | 0.94 | 0.96 | 0.90 | 0.99 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.93 | 0.94 | 0.97 | 0.91 | 1.00 | 0.94 | 0.98 |
| 加标回收率(%) | | 94.8 | 96.0 | 100 | 93.1 | 102 | 96.2 | 100 |

表 1.4-35 哈尔滨（黑土）准确度数据

验证单位：山东省环境保护科学设计院监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.80 mg/kg | 1 | 1.13 | 1.05 | 1.02 | 1.02 | 1.06 | 1.08 | 1.06 |
| | 2 | 1.11 | 1.03 | 1.01 | 1.02 | 1.00 | 1.03 | 1.03 |
| | 3 | 1.14 | 1.06 | 1.06 | 1.04 | 1.09 | 1.07 | 1.07 |
| | 4 | 1.13 | 1.06 | 1.01 | 1.01 | 1.03 | 1.06 | 1.05 |
| | 5 | 1.13 | 1.08 | 1.04 | 1.06 | 1.04 | 1.08 | 1.08 |
| | 6 | 1.10 | 1.03 | 1.00 | 1.00 | 1.02 | 1.05 | 1.04 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 1.12 | 1.05 | 1.02 | 1.03 | 1.04 | 1.06 | 1.05 |
| 加标回收率(%) | | 115 | 107 | 105 | 105 | 106 | 108 | 108 |

表 1.4-36 哈尔滨（黑土）准确度数据

验证单位：新乡市环境保护监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.80 mg/kg | 1 | 0.72 | 0.77 | 0.92 | 1.08 | 1.03 | 1.05 | 0.74 |
| | 2 | 0.70 | 0.72 | 0.88 | 1.02 | 1.05 | 1.04 | 0.67 |
| | 3 | 0.72 | 0.76 | 0.92 | 1.04 | 1.05 | 1.03 | 0.74 |
| | 4 | 0.72 | 0.76 | 0.90 | 1.05 | 1.05 | 1.07 | 0.71 |
| | 5 | 0.69 | 0.74 | 0.94 | 1.09 | 0.99 | 1.04 | 0.73 |
| | 6 | 0.68 | 0.72 | 0.88 | 0.99 | 0.99 | 1.02 | 0.68 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.70 | 0.74 | 0.90 | 1.04 | 1.03 | 1.04 | 0.71 |
| 加标回收率(%) | | 71.9 | 76.1 | 92.6 | 107 | 105 | 107 | 72.9 |

表 1.4-37 淄博市（棕壤）准确度数据

验证单位：山东省环境监测中心

验证日期：2017 年 12 月 5 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.08 | 0.07 | 0.11 | 0.13 | 0.12 | 0.11 | 0.08 |
| | 2 | 0.09 | 0.08 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.09 | 0.07 |
| | 3 | 0.11 | 0.09 | 0.11 | 0.14 | 0.12 | 0.08 | 0.08 |
| | 4 | 0.12 | 0.10 | 0.13 | 0.15 | 0.13 | 0.11 | 0.09 |
| | 5 | 0.11 | 0.08 | 0.12 | 0.11 | 0.13 | 0.11 | 0.10 |
| | 6 | 0.11 | 0.09 | 0.09 | 0.10 | 0.12 | 0.10 | 0.09 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.10 | 0.09 | 0.11 | 0.12 | 0.12 | 0.10 | 0.09 |
| 加标回收率(%) | | 96.3 | 79.1 | 101 | 114 | 113 | 92.1 | 79.4 |

表 1.4-38 淄博市（棕壤）准确度数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.17 | 0.15 | 0.10 | 0.10 | 0.15 | 0.10 | 0.10 |
| | 2 | 0.15 | 0.16 | 0.16 | 0.13 | 0.11 | 0.08 | 0.08 |
| | 3 | 0.16 | 0.14 | 0.09 | 0.12 | 0.12 | 0.10 | 0.09 |
| | 4 | 0.16 | 0.15 | 0.10 | 0.11 | 0.11 | 0.13 | 0.07 |
| | 5 | 0.16 | 0.15 | 0.10 | 0.06 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| | 6 | 0.13 | 0.16 | 0.11 | 0.13 | 0.12 | 0.08 | 0.07 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.16 | 0.15 | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.10 | 0.08 |
| 加标回收率(%) | | 143 | 141 | 99.0 | 101 | 109 | 88.9 | 77.1 |

表 1.4-39 淄博市（棕壤）准确度数据

验证单位：青岛市环境监测中心站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.12 | 0.09 | 0.13 | 0.13 | 0.12 | 0.14 | 0.12 |
| | 2 | 0.11 | 0.09 | 0.11 | 0.13 | 0.12 | 0.14 | 0.12 |
| | 3 | 0.11 | 0.10 | 0.09 | 0.14 | 0.13 | 0.15 | 0.12 |
| | 4 | 0.10 | 0.11 | 0.08 | 0.13 | 0.12 | 0.14 | 0.10 |
| | 5 | 0.10 | 0.08 | 0.09 | 0.12 | 0.12 | 0.13 | 0.10 |
| | 6 | 0.11 | 0.10 | 0.10 | 0.13 | 0.11 | 0.14 | 0.10 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.11 | 0.09 | 0.10 | 0.13 | 0.12 | 0.14 | 0.11 |
| 加标回收率(%) | | 98.3 | 85.0 | 90.0 | 120 | 110 | 130 | 100 |

表 1.4-40 淄博市（棕壤）准确度数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.12 | 0.11 | 0.12 | 0.10 | 0.12 | 0.10 | 0.09 |
| | 2 | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.10 | 0.16 | 0.10 | 0.09 |
| | 3 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.10 | 0.13 | 0.08 | 0.08 |
| | 4 | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.09 | 0.13 | 0.09 | 0.09 |
| | 5 | 0.11 | 0.10 | 0.11 | 0.09 | 0.14 | 0.08 | 0.08 |
| | 6 | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.10 | 0.12 | 0.07 | 0.09 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.10 | 0.13 | 0.09 | 0.09 |
| 加标回收率(%) | | 104 | 100 | 106 | 89.1 | 123 | 79.3 | 79.8 |

表 1.4-41 淄博市（棕壤）准确度数据

验证单位：山东省环境保护科学设计院监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.13 | 0.12 | 0.13 | 0.12 | 0.11 | 0.11 | 0.11 |
| | 2 | 0.14 | 0.13 | 0.16 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 |
| | 3 | 0.13 | 0.12 | 0.13 | 0.12 | 0.11 | 0.11 | 0.12 |
| | 4 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.11 |
| | 5 | 0.13 | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.12 | 0.12 | 0.11 |
| | 6 | 0.13 | 0.12 | 0.10 | 0.13 | 0.12 | 0.12 | 0.11 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.13 | 0.12 | 0.13 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.11 |
| 加标回收率(%) | | 120 | 113 | 117 | 110 | 106 | 108 | 104 |

表 1.4-42 淄博市（棕壤）准确度数据

验证单位：新乡市环境保护监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.10 mg/kg | 1 | 0.07 | 0.07 | 0.09 | 0.14 | 0.10 | 0.11 | 0.07 |
| | 2 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.14 | 0.13 | 0.11 | 0.07 |
| | 3 | 0.07 | 0.07 | 0.11 | 0.14 | 0.10 | 0.11 | 0.07 |
| | 4 | 0.06 | 0.06 | 0.10 | 0.11 | 0.09 | 0.09 | 0.06 |
| | 5 | 0.07 | 0.07 | 0.10 | 0.14 | 0.11 | 0.10 | 0.07 |
| | 6 | 0.07 | 0.06 | 0.08 | 0.12 | 0.10 | 0.11 | 0.06 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.07 | 0.07 | 0.09 | 0.13 | 0.11 | 0.10 | 0.07 |
| 加标回收率(%) | | 63.8 | 60.9 | 85.3 | 122 | 97.9 | 96.6 | 60.8 |

表 1.4-43 萌山水库底泥准确度数据

验证单位：山东省环境监测中心

验证日期：2017 年 12 月 5 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.15 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.14 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.14 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.37 | 0.37 | 0.44 | 0.54 | 0.68 | 0.41 | 0.37 |
| | 2 | 0.40 | 0.39 | 0.47 | 0.50 | 0.73 | 0.43 | 0.40 |
| | 3 | 0.36 | 0.35 | 0.47 | 0.47 | 0.72 | 0.41 | 0.36 |
| | 4 | 0.34 | 0.34 | 0.44 | 0.55 | 0.71 | 0.41 | 0.37 |
| | 5 | 0.37 | 0.38 | 0.47 | 0.58 | 0.71 | 0.40 | 0.39 |
| | 6 | 0.41 | 0.39 | 0.46 | 0.51 | 0.71 | 0.38 | 0.39 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.38 | 0.37 | 0.46 | 0.53 | 0.57 | 0.40 | 0.38 |
| 加标回收率(%) | | 75.0 | 73.9 | 91.3 | 105 | 115 | 80.9 | 75.8 |

表 1.4-44 萌山水库底泥准确度数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.16 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.15 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.14 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.15 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.75 | 0.67 | 0.55 | 0.48 | 0.63 | 0.45 | 0.63 |
| | 2 | 0.83 | 0.79 | 0.66 | 0.53 | 0.77 | 0.52 | 0.70 |
| | 3 | 0.70 | 0.66 | 0.53 | 0.46 | 0.63 | 0.45 | 0.62 |
| | 4 | 0.72 | 0.67 | 0.59 | 0.49 | 0.61 | 0.43 | 0.56 |
| | 5 | 0.67 | 0.67 | 0.56 | 0.44 | 0.64 | 0.42 | 0.62 |
| | 6 | 0.71 | 0.66 | 0.55 | 0.46 | 0.78 | 0.44 | 0.58 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.73 | 0.69 | 0.57 | 0.48 | 0.53 | 0.45 | 0.62 |
| 加标回收率(%) | | 146 | 138 | 115 | 95.0 | 105 | 90.0 | 124 |

表 1.4-45 萌山水库底泥准确度数据

验证单位：青岛市环境监测中心站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.11 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.47 | 0.45 | 0.52 | 0.53 | 0.677 | 0.41 | 0.42 |
| | 2 | 0.54 | 0.54 | 0.63 | 0.65 | 0.627 | 0.46 | 0.53 |
| | 3 | 0.46 | 0.46 | 0.52 | 0.54 | 0.647 | 0.42 | 0.45 |
| | 4 | 0.46 | 0.43 | 0.57 | 0.58 | 0.667 | 0.43 | 0.44 |
| | 5 | 0.48 | 0.47 | 0.54 | 0.54 | 0.677 | 0.42 | 0.43 |
| | 6 | 0.46 | 0.45 | 0.53 | 0.58 | 0.747 | 0.39 | 0.43 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.48 | 0.467 | 0.552 | 0.570 | 0.567 | 0.422 | 0.450 |
| 加标回收率(%) | | 95.7 | 93.3 | 110 | 114 | 113 | 84.3 | 90.0 |

表 1.4-46 萌山水库底泥准确度数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.16 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.17 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.13 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.15 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.52 | 0.51 | 0.58 | 0.46 | 0.69 | 0.53 | 0.52 |
| | 2 | 0.53 | 0.52 | 0.60 | 0.49 | 0.70 | 0.46 | 0.54 |
| | 3 | 0.53 | 0.52 | 0.60 | 0.50 | 0.67 | 0.53 | 0.58 |
| | 4 | 0.52 | 0.52 | 0.63 | 0.48 | 0.67 | 0.51 | 0.55 |
| | 5 | 0.52 | 0.53 | 0.61 | 0.50 | 0.69 | 0.50 | 0.55 |
| | 6 | 0.53 | 0.53 | 0.60 | 0.51 | 0.78 | 0.46 | 0.53 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.52 | 0.52 | 0.60 | 0.49 | 0.54 | 0.50 | 0.54 |
| 加标回收率(%) | | 105 | 105 | 121 | 98.3 | 109 | 99.2 | 109 |

表 1.4-47 萌山水库底泥准确度数据

验证单位：山东省环境保护科学设计院监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.13 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.14 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.14 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.14 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.58 | 0.58 | 0.58 | 0.52 | 0.70 | 0.55 | 0.56 |
| | 2 | 0.59 | 0.55 | 0.57 | 0.54 | 0.66 | 0.54 | 0.53 |
| | 3 | 0.61 | 0.59 | 0.59 | 0.54 | 0.69 | 0.58 | 0.56 |
| | 4 | 0.58 | 0.55 | 0.55 | 0.52 | 0.64 | 0.54 | 0.54 |
| | 5 | 0.58 | 0.54 | 0.57 | 0.53 | 0.65 | 0.55 | 0.54 |
| | 6 | 0.58 | 0.54 | 0.55 | 0.50 | 0.65 | 0.54 | 0.53 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.59 | 0.56 | 0.57 | 0.52 | 0.53 | 0.55 | 0.54 |
| 加标回收率(%) | | 117 | 112 | 114 | 105 | 105 | 110 | 108 |

表 1.4-48 萌山水库底泥准确度数据

验证单位：新乡市环境保护监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.11 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.50 mg/kg | 1 | 0.33 | 0.36 | 0.46 | 0.67 | 0.65 | 0.54 | 0.36 |
| | 2 | 0.33 | 0.36 | 0.45 | 0.63 | 0.66 | 0.57 | 0.35 |
| | 3 | 0.33 | 0.36 | 0.46 | 0.67 | 0.64 | 0.55 | 0.34 |
| | 4 | 0.33 | 0.36 | 0.46 | 0.62 | 0.66 | 0.58 | 0.35 |
| | 5 | 0.34 | 0.37 | 0.46 | 0.64 | 0.64 | 0.55 | 0.34 |
| | 6 | 0.32 | 0.34 | 0.45 | 0.64 | 0.61 | 0.57 | 0.33 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.33 | 0.36 | 0.46 | 0.64 | 0.54 | 0.56 | 0.34 |
| 加标回收率(%) | | 66.2 | 71.4 | 91.0 | 129 | 108 | 112 | 68.7 |

表 1.4-49 孝妇河底泥准确度数据

验证单位：山东省环境监测中心

验证日期：2017 年 12 月 5 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|-------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.028 | 0.00 | 0.21 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.067 | 0.00 | 0.23 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.057 | 0.00 | 0.21 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.050 | 0.00 | 0.22 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.80 mg/kg | 1 | 0.58 | 0.61 | 0.78 | 0.80 | 1.04 | 0.50 | 0.68 |
| | 2 | 0.58 | 0.63 | 0.84 | 0.75 | 0.97 | 0.51 | 0.69 |
| | 3 | 0.56 | 0.60 | 0.90 | 0.92 | 1.22 | 0.47 | 0.67 |
| | 4 | 0.56 | 0.63 | 0.89 | 0.74 | 1.14 | 0.52 | 0.69 |
| | 5 | 0.55 | 0.60 | 0.85 | 1.10 | 1.01 | 0.47 | 0.68 |
| | 6 | 0.58 | 0.63 | 0.90 | 1.17 | 1.15 | 0.52 | 0.69 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.57 | 0.62 | 0.81 | 0.91 | 0.87 | 0.50 | 0.68 |
| 加标回收率(%) | | 71.0 | 77.1 | 101 | 114 | 109 | 62.3 | 85.2 |

表 1.4-50 孝妇河底泥准确度数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|-------|------|-------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.031 | 0.00 | 0.22 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.062 | 0.00 | 0.25 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.030 | 0.00 | 0.24 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.041 | 0.00 | 0.24 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.80 mg/kg | 1 | 0.79 | 0.76 | 1.00 | 0.84 | 1.13 | 0.79 | 0.76 |
| | 2 | 0.69 | 0.68 | 0.85 | 0.73 | 1.10 | 0.63 | 0.61 |
| | 3 | 0.77 | 0.74 | 0.95 | 0.85 | 1.16 | 0.77 | 0.75 |
| | 4 | 0.76 | 0.72 | 0.94 | 0.83 | 1.08 | 0.80 | 0.69 |
| | 5 | 0.76 | 0.74 | 0.96 | 0.87 | 1.18 | 0.75 | 0.67 |
| | 6 | 0.71 | 0.69 | 0.93 | 0.83 | 0.99 | 0.82 | 0.67 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.75 | 0.72 | 0.90 | 0.83 | 0.87 | 0.76 | 0.70 |
| 加标回收率(%) | | 93.6 | 90.5 | 112 | 103 | 109.0 | 95.0 | 87.0 |

表 1.4-51 孝妇河底泥准确度数据

验证单位：青岛市环境监测中心站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|-------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.054 | 0.00 | 0.24 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.051 | 0.00 | 0.25 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.049 | 0.00 | 0.20 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.051 | 0.00 | 0.23 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.80 mg/kg | 1 | 0.47 | 0.51 | 0.62 | 0.82 | 1.13 | 0.70 | 0.54 |
| | 2 | 0.52 | 0.55 | 0.73 | 0.90 | 0.85 | 0.69 | 0.61 |
| | 3 | 0.45 | 0.51 | 0.64 | 0.82 | 1.25 | 0.70 | 0.54 |
| | 4 | 0.50 | 0.55 | 0.73 | 0.90 | 0.98 | 0.75 | 0.61 |
| | 5 | 0.45 | 0.49 | 0.66 | 0.83 | 0.80 | 0.75 | 0.55 |
| | 6 | 0.49 | 0.54 | 0.74 | 0.91 | 1.02 | 0.75 | 0.61 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.48 | 0.52 | 0.64 | 0.86 | 0.90 | 0.72 | 0.58 |
| 加标回收率(%) | | 60.0 | 65.6 | 80.6 | 108 | 112 | 90.4 | 72.1 |

表 1.4-52 孝妇河底泥准确度数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

验证日期：2017 年 11 月 28 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|-------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.035 | 0.00 | 0.20 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.039 | 0.00 | 0.19 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.038 | 0.00 | 0.21 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.037 | 0.00 | 0.20 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.80 mg/kg | 1 | 0.59 | 0.65 | 0.85 | 0.72 | 0.81 | 0.65 | 0.70 |
| | 2 | 0.62 | 0.72 | 0.86 | 0.76 | 0.85 | 0.76 | 0.72 |
| | 3 | 0.61 | 0.67 | 0.84 | 0.75 | 0.75 | 0.65 | 0.73 |
| | 4 | 0.62 | 0.67 | 0.88 | 0.77 | 0.82 | 0.62 | 0.73 |
| | 5 | 0.60 | 0.66 | 0.83 | 0.74 | 0.81 | 0.64 | 0.68 |
| | 6 | 0.59 | 0.69 | 0.86 | 0.74 | 0.72 | 0.63 | 0.70 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.61 | 0.68 | 0.85 | 0.75 | 0.79 | 0.66 | 0.71 |
| 加标回收率(%) | | 75.7 | 84.4 | 107 | 93.4 | 99.3 | 82.3 | 88.7 |

表 1.4-53 孝妇河底泥准确度数据

验证单位：山东省环境保护科学设计院监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|-------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.049 | 0.00 | 0.21 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.054 | 0.00 | 0.19 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.060 | 0.00 | 0.22 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.055 | 0.00 | 0.21 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.80 mg/kg | 1 | 0.95 | 0.90 | 0.96 | 0.85 | 0.81 | 0.86 | 0.90 |
| | 2 | 0.95 | 0.92 | 0.99 | 0.88 | 0.90 | 0.89 | 0.90 |
| | 3 | 0.95 | 0.91 | 1.06 | 0.88 | 1.14 | 0.89 | 0.92 |
| | 4 | 0.93 | 0.89 | 1.01 | 0.87 | 1.03 | 0.88 | 0.88 |
| | 5 | 0.91 | 0.88 | 0.99 | 0.85 | 0.95 | 0.88 | 0.86 |
| | 6 | 0.87 | 0.84 | 0.94 | 0.83 | 1.03 | 0.83 | 0.85 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.93 | 0.89 | 0.94 | 0.86 | 0.77 | 0.87 | 0.88 |
| 加标回收率(%) | | 116 | 111 | 117 | 107 | 95.9 | 109 | 110 |

表 1.4-54 孝妇河底泥准确度数据

验证单位：新乡市环境保护监测站

验证日期：2017 年 12 月 05 日

| 平行样品编号 | | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
|-------------------------|---|------|------|-------|------|------|------|------|
| 样品测定值 (mg/kg) | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.039 | 0.00 | 0.21 | 0.00 | 0.00 |
| | 2 | 0.00 | 0.00 | 0.079 | 0.00 | 0.20 | 0.00 | 0.00 |
| | 3 | 0.00 | 0.00 | 0.080 | 0.00 | 0.20 | 0.00 | 0.00 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.00 | 0.00 | 0.066 | 0.00 | 0.20 | 0.00 | 0.00 |
| 加标 0.80 mg/kg | 1 | 0.47 | 0.53 | 0.76 | 1.02 | 0.94 | 1.03 | 0.51 |
| | 2 | 0.51 | 0.54 | 0.82 | 1.08 | 1.00 | 0.99 | 0.51 |
| | 3 | 0.50 | 0.54 | 0.87 | 1.06 | 1.07 | 0.94 | 0.53 |
| | 4 | 0.48 | 0.52 | 0.79 | 1.00 | 1.05 | 0.98 | 0.52 |
| | 5 | 0.48 | 0.53 | 0.82 | 1.03 | 1.02 | 1.01 | 0.52 |
| | 6 | 0.48 | 0.52 | 0.77 | 1.00 | 1.04 | 0.96 | 0.51 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 0.48 | 0.53 | 0.74 | 1.03 | 0.82 | 0.98 | 0.52 |
| 加标回收率(%) | | 60.6 | 66.3 | 92.3 | 129 | 103 | 123 | 64.6 |

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

表 2-1 方法检出限和测定下限数据汇总表（空白）

| 化合物名称 | 实验室编号 | | | | | | | | | | | |
|-------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | | 6 | |
| | 检出限 (mg/kg) | 测定下限 (mg/kg) | 检出限 (mg/kg) | 测定下限 (mg/kg) | 检出限 (mg/kg) | 测定下限 (mg/kg) | 检出限 (mg/kg) | 测定下限 (mg/kg) | 检出限 (mg/kg) | 测定下限 (mg/kg) | 检出限 (mg/kg) | 测定下限 (mg/kg) |
| DMP | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.08 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.04 |
| DEP | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.08 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0.08 | 0.01 | 0.04 |
| DBP | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.08 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0.08 | 0.04 | 0.16 |
| BBP | 0.03 | 0.12 | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0.08 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.04 |
| DEHP | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0.08 | 0.01 | 0.04 |
| DOP | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0.08 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.04 |
| BBZ | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0.08 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.08 | 0.01 | 0.04 |

表 2-2 方法检出限和测定下限数据汇总表(实际土壤样品)

| 化合物名称 | 实验室编号 | | | | | | | | | | | |
|-------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | | 6 | |
| | 检出限 (mg/kg) | 测定下限 (mg/kg) | 检出限 (mg/kg) | 测定下限 (mg/kg) | 检出限 (mg/kg) | 测定下限 (mg/kg) | 检出限 (mg/kg) | 测定下限 (mg/kg) | 检出限 (mg/kg) | 测定下限 (mg/kg) | 检出限 (mg/kg) | 测定下限 (mg/kg) |
| DMP | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.08 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.08 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.04 |
| DEP | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.08 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0.08 | 0.01 | 0.04 |
| DBP | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0.08 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.08 | 0.04 | 0.16 |
| BBP | 0.03 | 0.12 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.08 | 0.03 | 0.12 | 0.02 | 0.08 | 0.01 | 0.04 |
| DEHP | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0.08 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0.08 | 0.03 | 0.12 |
| DOP | 0.04 | 0.16 | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0.08 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.04 | 0.03 | 0.12 |
| BBZ | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0.08 | 0.03 | 0.12 | 0.03 | 0.12 | 0.02 | 0.08 | 0.01 | 0.04 |

2.2 方法精密度数据汇总

表 2-3 土壤空白加标量 (0.10 mg/kg) 精密测试结果汇总

| 化合物名称 | 实验室编号 | \bar{x} | S | RSD (%) | \bar{x} | S' | RSD' (%) | 重现性限 r | 再现性限 R |
|-------|-------|-----------|-------|---------|-----------|-------|----------|--------|--------|
| DMP | 1 | 0.14 | 0.008 | 5.5 | 0.11 | 0.021 | 19 | 0.03 | 0.07 |
| | 2 | 0.14 | 0.016 | 11 | | | | | |
| | 3 | 0.09 | 0.003 | 3.4 | | | | | |
| | 4 | 0.12 | 0.011 | 9.6 | | | | | |
| | 5 | 0.11 | 0.002 | 2.0 | | | | | |
| | 6 | 0.09 | 0.004 | 4.0 | | | | | |
| DEP | 1 | 0.10 | 0.014 | 14 | 0.11 | 0.017 | 16 | 0.03 | 0.06 |
| | 2 | 0.14 | 0.010 | 7.5 | | | | | |
| | 3 | 0.10 | 0.010 | 9.9 | | | | | |
| | 4 | 0.12 | 0.016 | 14 | | | | | |
| | 5 | 0.11 | 0.003 | 3.1 | | | | | |
| | 6 | 0.09 | 0.002 | 2.2 | | | | | |
| DBP | 1 | 0.11 | 0.009 | 8.8 | 0.11 | 0.013 | 12 | 0.04 | 0.06 |
| | 2 | 0.13 | 0.013 | 11 | | | | | |
| | 3 | 0.11 | 0.022 | 20 | | | | | |
| | 4 | 0.11 | 0.011 | 9.5 | | | | | |
| | 5 | 0.09 | 0.012 | 13 | | | | | |
| | 6 | 0.10 | 0.010 | 9.5 | | | | | |
| BBP | 1 | 0.11 | 0.010 | 9.8 | 0.10 | 0.008 | 7.8 | 0.04 | 0.04 |
| | 2 | 0.10 | 0.024 | 25 | | | | | |
| | 3 | 0.12 | 0.003 | 2.4 | | | | | |
| | 4 | 0.09 | 0.003 | 3.4 | | | | | |
| | 5 | 0.11 | 0.008 | 7.6 | | | | | |
| | 6 | 0.10 | 0.005 | 4.7 | | | | | |
| DEHP | 1 | 0.11 | 0.007 | 6.4 | 0.12 | 0.018 | 15 | 0.04 | 0.06 |
| | 2 | 0.12 | 0.012 | 10 | | | | | |
| | 3 | 0.11 | 0.012 | 11 | | | | | |
| | 4 | 0.14 | 0.018 | 13 | | | | | |
| | 5 | 0.13 | 0.007 | 5.3 | | | | | |
| | 6 | 0.09 | 0.005 | 5.9 | | | | | |
| DOP | 1 | 0.09 | 0.018 | 21 | 0.10 | 0.019 | 19 | 0.05 | 0.07 |
| | 2 | 0.13 | 0.032 | 25 | | | | | |
| | 3 | 0.12 | 0.005 | 4.0 | | | | | |
| | 4 | 0.09 | 0.019 | 22 | | | | | |
| | 5 | 0.11 | 0.005 | 4.4 | | | | | |

| 化合物名称 | 实验室编号 | \bar{x} | S | RSD (%) | \bar{x} | S' | RSD' (%) | 重现性限 r | 再现性限 R |
|-------|-------|-----------|-------|---------|-----------|-------|----------|--------|--------|
| | 6 | 0.09 | 0.005 | 5.3 | | | | | |
| BBZ | 1 | 0.11 | 0.004 | 4.1 | 0.09 | 0.014 | 16 | 0.03 | 0.05 |
| | 2 | 0.07 | 0.016 | 24 | | | | | |
| | 3 | 0.08 | 0.007 | 9.3 | | | | | |
| | 4 | 0.09 | 0.009 | 11 | | | | | |
| | 5 | 0.10 | 0.006 | 6.7 | | | | | |
| | 6 | 0.08 | 0.003 | 3.4 | | | | | |

表 2-4 土壤空白加标量 (0.50 mg/kg) 精密测试结果汇总

| 化合物名称 | 实验室编号 | \bar{x} | S | RSD (%) | \bar{x} | S' | RSD' (%) | 重现性限 r | 再现性限 R |
|-------|-------|-----------|-------|---------|-----------|-------|----------|--------|--------|
| DMP | 1 | 0.59 | 0.025 | 4.3 | 0.53 | 0.043 | 8.0 | 0.06 | 0.14 |
| | 2 | 0.56 | 0.013 | 2.3 | | | | | |
| | 3 | 0.46 | 0.034 | 7.4 | | | | | |
| | 4 | 0.53 | 0.015 | 2.8 | | | | | |
| | 5 | 0.54 | 0.016 | 2.9 | | | | | |
| | 6 | 0.52 | 0.012 | 2.3 | | | | | |
| DEP | 1 | 0.53 | 0.034 | 6.4 | 0.52 | 0.065 | 13 | 0.07 | 0.20 |
| | 2 | 0.53 | 0.013 | 2.5 | | | | | |
| | 3 | 0.40 | 0.030 | 7.4 | | | | | |
| | 4 | 0.53 | 0.020 | 3.8 | | | | | |
| | 5 | 0.60 | 0.017 | 2.8 | | | | | |
| | 6 | 0.52 | 0.016 | 3.1 | | | | | |
| DBP | 1 | 0.53 | 0.045 | 8.6 | 0.52 | 0.050 | 9.7 | 0.15 | 0.20 |
| | 2 | 0.46 | 0.043 | 9.3 | | | | | |
| | 3 | 0.46 | 0.030 | 6.6 | | | | | |
| | 4 | 0.59 | 0.101 | 17 | | | | | |
| | 5 | 0.54 | 0.026 | 4.9 | | | | | |
| | 6 | 0.52 | 0.032 | 6.2 | | | | | |
| BBP | 1 | 0.50 | 0.073 | 14 | 0.48 | 0.070 | 15 | 0.11 | 0.22 |
| | 2 | 0.35 | 0.032 | 9.3 | | | | | |
| | 3 | 0.50 | 0.037 | 7.5 | | | | | |
| | 4 | 0.46 | 0.015 | 3.2 | | | | | |
| | 5 | 0.53 | 0.010 | 1.8 | | | | | |
| | 6 | 0.54 | 0.020 | 3.7 | | | | | |
| DEHP | 1 | 0.53 | 0.040 | 7.5 | 0.53 | 0.069 | 13 | 0.13 | 0.23 |
| | 2 | 0.41 | 0.035 | 8.6 | | | | | |
| | 3 | 0.62 | 0.088 | 14 | | | | | |
| | 4 | 0.57 | 0.027 | 4.8 | | | | | |

| 化合物名称 | 实验室编号 | \bar{x} | S | RSD (%) | \bar{x} | S' | RSD' (%) | 重现性限 r | 再现性限 R |
|-------|-------|-----------|-------|---------|-----------|-------|----------|-----------|-----------|
| | 5 | 0.54 | 0.013 | 2.4 | | | | | |
| | 6 | 0.54 | 0.017 | 3.2 | | | | | |
| DOP | 1 | 0.49 | 0.022 | 4.5 | 0.50 | 0.090 | 18 | 0.06 | 0.26 |
| | 2 | 0.33 | 0.010 | 3.0 | | | | | |
| | 3 | 0.59 | 0.037 | 6.2 | | | | | |
| | 4 | 0.48 | 0.019 | 3.9 | | | | | |
| | 5 | 0.56 | 0.013 | 2.3 | | | | | |
| | 6 | 0.52 | 0.012 | 2.4 | | | | | |
| BBZ | 1 | 0.50 | 0.018 | 3.6 | 0.49 | 0.035 | 7.0 | 0.09 | 0.13 |
| | 2 | 0.42 | 0.033 | 7.9 | | | | | |
| | 3 | 0.51 | 0.058 | 11 | | | | | |
| | 4 | 0.51 | 0.019 | 3.7 | | | | | |
| | 5 | 0.52 | 0.010 | 2.0 | | | | | |
| | 6 | 0.48 | 0.019 | 4.0 | | | | | |

表 2-5 土壤空白加标量 (0.80 mg/kg) 精密测试结果汇总

| 化合物名称 | 实验室编号 | \bar{x} | S | RSD (%) | \bar{x} | S' | RSD' (%) | 重现性限 r | 再现性限 R |
|-------|-------|-----------|-------|---------|-----------|-------|----------|-----------|-----------|
| DMP | 1 | 0.81 | 0.041 | 5.1 | 0.82 | 0.043 | 5.3 | 0.08 | 0.14 |
| | 2 | 0.84 | 0.026 | 3.1 | | | | | |
| | 3 | 0.87 | 0.020 | 2.3 | | | | | |
| | 4 | 0.78 | 0.019 | 2.5 | | | | | |
| | 5 | 0.85 | 0.023 | 2.7 | | | | | |
| | 6 | 0.76 | 0.015 | 1.9 | | | | | |
| DEP | 1 | 0.80 | 0.036 | 4.5 | 0.80 | 0.055 | 6.9 | 0.10 | 0.18 |
| | 2 | 0.79 | 0.026 | 3.3 | | | | | |
| | 3 | 0.73 | 0.033 | 4.4 | | | | | |
| | 4 | 0.80 | 0.013 | 1.6 | | | | | |
| | 5 | 0.90 | 0.057 | 6.3 | | | | | |
| | 6 | 0.77 | 0.028 | 3.7 | | | | | |
| DBP | 1 | 0.86 | 0.066 | 7.7 | 0.83 | 0.073 | 8.8 | 0.14 | 0.24 |
| | 2 | 0.72 | 0.034 | 4.8 | | | | | |
| | 3 | 0.80 | 0.053 | 6.7 | | | | | |
| | 4 | 0.94 | 0.016 | 1.7 | | | | | |
| | 5 | 0.83 | 0.058 | 6.9 | | | | | |
| | 6 | 0.81 | 0.044 | 5.4 | | | | | |
| BBP | 1 | 0.73 | 0.067 | 9.2 | 0.76 | 0.097 | 13 | 0.11 | 0.29 |
| | 2 | 0.60 | 0.039 | 6.5 | | | | | |
| | 3 | 0.79 | 0.021 | 2.6 | | | | | |

| 化合物名称 | 实验室编号 | \bar{x} | S | RSD (%) | \bar{x} | S' | RSD' (%) | 重现性限 r | 再现性限 R |
|-------|-------|-----------|-------|---------|-----------|-------|----------|-----------|-----------|
| | 4 | 0.73 | 0.017 | 2.4 | | | | | |
| | 5 | 0.83 | 0.031 | 3.7 | | | | | |
| | 6 | 0.88 | 0.016 | 1.8 | | | | | |
| DEHP | 1 | 0.79 | 0.049 | 6.1 | 0.81 | 0.096 | 12 | 0.09 | 0.29 |
| | 2 | 0.64 | 0.023 | 3.6 | | | | | |
| | 3 | 0.94 | 0.021 | 2.2 | | | | | |
| | 4 | 0.84 | 0.027 | 3.2 | | | | | |
| | 5 | 0.82 | 0.021 | 2.6 | | | | | |
| | 6 | 0.82 | 0.037 | 4.6 | | | | | |
| DOP | 1 | 0.77 | 0.068 | 8.9 | 0.78 | 0.138 | 18 | 0.12 | 0.40 |
| | 2 | 0.53 | 0.024 | 4.6 | | | | | |
| | 3 | 0.94 | 0.036 | 3.9 | | | | | |
| | 4 | 0.75 | 0.021 | 2.8 | | | | | |
| | 5 | 0.85 | 0.018 | 2.2 | | | | | |
| | 6 | 0.84 | 0.048 | 5.7 | | | | | |
| BBZ | 1 | 0.78 | 0.043 | 5.5 | 0.76 | 0.037 | 4.9 | 0.08 | 0.13 |
| | 2 | 0.72 | 0.027 | 3.8 | | | | | |
| | 3 | 0.73 | 0.033 | 6.5 | | | | | |
| | 4 | 0.78 | 0.014 | 1.8 | | | | | |
| | 5 | 0.81 | 0.027 | 3.4 | | | | | |
| | 6 | 0.73 | 0.008 | 1.2 | | | | | |

表 2-6 土壤实际样品 1 精密测试结果汇总

| 化合物名称 | 实验室编号 | \bar{x} | S | RSD (%) | \bar{x} | S' | RSD' (%) | 重现性限 r | 再现性限 R |
|-------|-------|-----------|-------|---------|-----------|-------|----------|-----------|-----------|
| DMP | 1 | 0.12 | 0.015 | 13 | 0.12 | 0.032 | 26 | 0.03 | 0.10 |
| | 2 | 0.17 | 0.013 | 7.6 | | | | | |
| | 3 | 0.09 | 0.011 | 12 | | | | | |
| | 4 | 0.13 | 0.004 | 3.2 | | | | | |
| | 5 | 0.15 | 0.008 | 5.6 | | | | | |
| | 6 | 0.09 | 0.003 | 3.6 | | | | | |
| DEP | 1 | 0.09 | 0.012 | 13 | 0.12 | 0.031 | 27 | 0.03 | 0.10 |
| | 2 | 0.17 | 0.008 | 5.0 | | | | | |
| | 3 | 0.09 | 0.015 | 16 | | | | | |
| | 4 | 0.12 | 0.009 | 7.6 | | | | | |
| | 5 | 0.14 | 0.009 | 6.6 | | | | | |
| | 6 | 0.09 | 0.002 | 2.2 | | | | | |
| DBP | 1 | 0.13 | 0.015 | 12 | 0.13 | 0.021 | 16 | 0.06 | 0.08 |
| | 2 | 0.17 | 0.040 | 23 | | | | | |

| 化合物名称 | 实验室编号 | \bar{X} | S | RSD (%) | \bar{x} | S' | RSD' (%) | 重现性限 r | 再现性限 R |
|-------|-------|-----------|-------|---------|-----------|-------|----------|--------|--------|
| | 3 | 0.12 | 0.021 | 17 | | | | | |
| | 4 | 0.12 | 0.010 | 8.9 | | | | | |
| | 5 | 0.13 | 0.012 | 9.7 | | | | | |
| | 6 | 0.12 | 0.011 | 9.6 | | | | | |
| BBP | 1 | 0.12 | 0.016 | 14 | 0.12 | 0.019 | 16 | 0.03 | 0.06 |
| | 2 | 0.09 | 0.013 | 14 | | | | | |
| | 3 | 0.14 | 0.005 | 3.8 | | | | | |
| | 4 | 0.11 | 0.011 | 10 | | | | | |
| | 5 | 0.13 | 0.010 | 7.7 | | | | | |
| | 6 | 0.13 | 0.005 | 4.0 | | | | | |
| DEHP | 1 | 0.13 | 0.017 | 13 | 0.13 | 0.010 | 7.8 | 0.05 | 0.06 |
| | 2 | 0.14 | 0.031 | 23 | | | | | |
| | 3 | 0.13 | 0.013 | 10 | | | | | |
| | 4 | 0.14 | 0.008 | 5.8 | | | | | |
| | 5 | 0.13 | 0.020 | 15 | | | | | |
| | 6 | 0.11 | 0.008 | 7.0 | | | | | |
| DOP | 1 | 0.16 | 0.024 | 15 | 0.14 | 0.030 | 21 | 0.04 | 0.09 |
| | 2 | 0.12 | 0.013 | 11 | | | | | |
| | 3 | 0.17 | 0.013 | 7.5 | | | | | |
| | 4 | 0.09 | 0.008 | 8.9 | | | | | |
| | 5 | 0.13 | 0.009 | 6.7 | | | | | |
| | 6 | 0.16 | 0.007 | 4.6 | | | | | |
| BBZ | 1 | 0.10 | 0.011 | 11 | 0.11 | 0.025 | 23 | 0.04 | 0.08 |
| | 2 | 0.10 | 0.022 | 22 | | | | | |
| | 3 | 0.14 | 0.017 | 12 | | | | | |
| | 4 | 0.09 | 0.008 | 8.2 | | | | | |
| | 5 | 0.14 | 0.008 | 5.6 | | | | | |
| | 6 | 0.08 | 0.002 | 2.4 | | | | | |

表 2-7 土壤实际样品 2 精密测试结果汇总

| 化合物名称 | 实验室编号 | \bar{X} | S | RSD (%) | \bar{x} | S' | RSD' (%) | 重现性限 r | 再现性限 R |
|-------|-------|-----------|-------|---------|-----------|-------|----------|--------|--------|
| DMP | 1 | 0.53 | 0.028 | 6.7 | 0.60 | 0.119 | 20 | 0.08 | 0.34 |
| | 2 | 0.76 | 0.031 | 4.0 | | | | | |
| | 3 | 0.61 | 0.041 | 6.8 | | | | | |
| | 4 | 0.54 | 0.015 | 2.7 | | | | | |
| | 5 | 0.68 | 0.010 | 1.4 | | | | | |
| | 6 | 0.42 | 0.014 | 3.3 | | | | | |
| DEP | 1 | 0.51 | 0.023 | 5.8 | 0.56 | 0.090 | 16 | 0.07 | 0.26 |

| 化合物名称 | 实验室编号 | \bar{x} | S | RSD (%) | \bar{x} | S' | RSD' (%) | 重现性限 r | 再现性限 R |
|-------|-------|-----------|-------|---------|-----------|-------|----------|-----------|-----------|
| | 2 | 0.70 | 0.035 | 5.0 | | | | | |
| | 3 | 0.54 | 0.030 | 5.5 | | | | | |
| | 4 | 0.55 | 0.017 | 3.0 | | | | | |
| | 5 | 0.63 | 0.012 | 1.8 | | | | | |
| | 6 | 0.45 | 0.010 | 2.2 | | | | | |
| DBP | 1 | 0.59 | 0.032 | 6.9 | 0.62 | 0.064 | 10 | 0.09 | 0.20 |
| | 2 | 0.65 | 0.051 | 7.8 | | | | | |
| | 3 | 0.54 | 0.019 | 3.6 | | | | | |
| | 4 | 0.71 | 0.039 | 5.5 | | | | | |
| | 5 | 0.65 | 0.016 | 2.5 | | | | | |
| | 6 | 0.57 | 0.021 | 3.7 | | | | | |
| BBP | 1 | 0.65 | 0.040 | 7.8 | 0.62 | 0.085 | 14 | 0.07 | 0.25 |
| | 2 | 0.54 | 0.016 | 3.0 | | | | | |
| | 3 | 0.61 | 0.024 | 3.9 | | | | | |
| | 4 | 0.52 | 0.019 | 3.6 | | | | | |
| | 5 | 0.62 | 0.006 | 1.0 | | | | | |
| | 6 | 0.75 | 0.007 | 0.9 | | | | | |
| DEHP | 1 | 0.65 | 0.025 | 4.8 | 0.62 | 0.041 | 6.6 | 0.09 | 0.14 |
| | 2 | 0.57 | 0.043 | 7.6 | | | | | |
| | 3 | 0.63 | 0.018 | 2.8 | | | | | |
| | 4 | 0.57 | 0.037 | 6.5 | | | | | |
| | 5 | 0.67 | 0.036 | 5.4 | | | | | |
| | 6 | 0.63 | 0.022 | 3.6 | | | | | |
| DOP | 1 | 0.58 | 0.032 | 7.1 | 0.61 | 0.112 | 18 | 0.08 | 0.33 |
| | 2 | 0.51 | 0.021 | 4.1 | | | | | |
| | 3 | 0.64 | 0.039 | 6.1 | | | | | |
| | 4 | 0.50 | 0.039 | 7.9 | | | | | |
| | 5 | 0.65 | 0.008 | 1.2 | | | | | |
| | 6 | 0.80 | 0.013 | 1.6 | | | | | |
| BBZ | 1 | 0.54 | 0.019 | 4.6 | 0.57 | 0.080 | 14 | 0.09 | 0.24 |
| | 2 | 0.64 | 0.061 | 9.4 | | | | | |
| | 3 | 0.60 | 0.041 | 6.8 | | | | | |
| | 4 | 0.54 | 0.015 | 2.7 | | | | | |
| | 5 | 0.64 | 0.008 | 1.3 | | | | | |
| | 6 | 0.43 | 0.010 | 2.2 | | | | | |

表 2-8 土壤实际样品 3 精密测试结果汇总

| 化合物名称 | 实验室编号 | \bar{x} | S | RSD (%) | \bar{x} | S' | RSD' (%) | 重现性限 r | 再现性限 R |
|-------|-------|-----------|---|---------|-----------|----|----------|-----------|-----------|
|-------|-------|-----------|---|---------|-----------|----|----------|-----------|-----------|

| 化合物名称 | 实验室编号 | \bar{x} | S | RSD (%) | \bar{x} | S' | RSD' (%) | 重现性限 r | 再现性限 R |
|-------|-------|-----------|-------|---------|-----------|-------|----------|-----------|-----------|
| DMP | 1 | 0.81 | 0.046 | 5.7 | 0.98 | 0.230 | 24 | 0.14 | 0.66 |
| | 2 | 1.34 | 0.098 | 7.3 | | | | | |
| | 3 | 0.95 | 0.017 | 1.8 | | | | | |
| | 4 | 0.93 | 0.023 | 2.4 | | | | | |
| | 5 | 1.12 | 0.015 | 1.3 | | | | | |
| | 6 | 0.70 | 0.018 | 2.6 | | | | | |
| DEP | 1 | 0.82 | 0.050 | 6.1 | 0.95 | 0.178 | 19 | 0.11 | 0.51 |
| | 2 | 1.25 | 0.061 | 4.9 | | | | | |
| | 3 | 0.91 | 0.015 | 1.6 | | | | | |
| | 4 | 0.94 | 0.029 | 3.0 | | | | | |
| | 5 | 1.05 | 0.022 | 2.1 | | | | | |
| | 6 | 0.75 | 0.021 | 2.8 | | | | | |
| DBP | 1 | 1.00 | 0.073 | 7.2 | 0.99 | 0.052 | 5.3 | 0.11 | 0.18 |
| | 2 | 1.05 | 0.030 | 2.9 | | | | | |
| | 3 | 0.96 | 0.022 | 2.3 | | | | | |
| | 4 | 0.97 | 0.026 | 2.7 | | | | | |
| | 5 | 1.02 | 0.022 | 2.2 | | | | | |
| | 6 | 0.91 | 0.022 | 2.5 | | | | | |
| BBP | 1 | 1.29 | 0.153 | 11.9 | 1.05 | 0.133 | 13 | 0.20 | 0.42 |
| | 2 | 0.96 | 0.047 | 4.9 | | | | | |
| | 3 | 1.09 | 0.018 | 1.6 | | | | | |
| | 4 | 0.91 | 0.023 | 2.6 | | | | | |
| | 5 | 1.03 | 0.021 | 2.0 | | | | | |
| | 6 | 1.04 | 0.038 | 3.6 | | | | | |
| DEHP | 1 | 0.90 | 0.063 | 7.0 | 0.98 | 0.053 | 5.4 | 0.12 | 0.19 |
| | 2 | 0.94 | 0.055 | 5.8 | | | | | |
| | 3 | 1.00 | 0.021 | 2.1 | | | | | |
| | 4 | 1.00 | 0.028 | 2.8 | | | | | |
| | 5 | 1.04 | 0.034 | 3.3 | | | | | |
| | 6 | 1.03 | 0.029 | 2.8 | | | | | |
| DOP | 1 | 0.80 | 0.055 | 6.9 | 0.90 | 0.132 | 15 | 0.10 | 0.38 |
| | 2 | 0.77 | 0.013 | 1.6 | | | | | |
| | 3 | 0.78 | 0.037 | 4.7 | | | | | |
| | 4 | 0.94 | 0.036 | 3.9 | | | | | |
| | 5 | 1.06 | 0.021 | 2.0 | | | | | |
| | 6 | 1.04 | 0.019 | 1.8 | | | | | |
| BBZ | 1 | 0.91 | 0.053 | 5.8 | 1.00 | 0.177 | 18 | 0.13 | 0.51 |
| | 2 | 1.23 | 0.079 | 6.4 | | | | | |

| 化合物名称 | 实验室编号 | \bar{x} | S | RSD (%) | \bar{x} | S' | RSD' (%) | 重现性限 r | 再现性限 R |
|-------|-------|-----------|-------|---------|-----------|----|----------|-----------|-----------|
| | 3 | 1.09 | 0.030 | 1.6 | | | | | |
| | 4 | 0.98 | 0.023 | 2.3 | | | | | |
| | 5 | 1.05 | 0.020 | 1.9 | | | | | |
| | 6 | 0.71 | 0.030 | 4.2 | | | | | |

表 2-9 土壤实际样品 4 精密测试结果汇总

| 化合物名称 | 实验室编号 | \bar{x} | S | RSD (%) | \bar{x} | S' | RSD' (%) | 重现性限 r | 再现性限 R |
|-------|-------|-----------|-------|---------|-----------|-------|----------|-----------|-----------|
| DMP | 1 | 0.10 | 0.013 | 12.3 | 0.11 | 0.029 | 25 | 0.03 | 0.09 |
| | 2 | 0.16 | 0.012 | 7.5 | | | | | |
| | 3 | 0.11 | 0.008 | 7.7 | | | | | |
| | 4 | 0.11 | 0.003 | 2.6 | | | | | |
| | 5 | 0.13 | 0.004 | 3.3 | | | | | |
| | 6 | 0.07 | 0.004 | 5.7 | | | | | |
| DEP | 1 | 0.09 | 0.010 | 12 | 0.10 | 0.030 | 29 | 0.03 | 0.09 |
| | 2 | 0.15 | 0.007 | 4.7 | | | | | |
| | 3 | 0.09 | 0.011 | 12 | | | | | |
| | 4 | 0.11 | 0.004 | 3.8 | | | | | |
| | 5 | 0.12 | 0.006 | 4.6 | | | | | |
| | 6 | 0.07 | 0.005 | 7.3 | | | | | |
| DBP | 1 | 0.11 | 0.014 | 13 | 0.11 | 0.012 | 11 | 0.05 | 0.06 |
| | 2 | 0.11 | 0.026 | 24 | | | | | |
| | 3 | 0.10 | 0.019 | 20 | | | | | |
| | 4 | 0.12 | 0.004 | 3.6 | | | | | |
| | 5 | 0.13 | 0.018 | 14 | | | | | |
| | 6 | 0.09 | 0.016 | 18 | | | | | |
| BBP | 1 | 0.12 | 0.019 | 15 | 0.12 | 0.013 | 11 | 0.04 | 0.06 |
| | 2 | 0.11 | 0.025 | 23 | | | | | |
| | 3 | 0.13 | 0.007 | 5.3 | | | | | |
| | 4 | 0.10 | 0.005 | 4.8 | | | | | |
| | 5 | 0.12 | 0.005 | 4.3 | | | | | |
| | 6 | 0.13 | 0.012 | 9.4 | | | | | |
| DEHP | 1 | 0.12 | 0.008 | 6.1 | 0.12 | 0.009 | 7.5 | 0.04 | 0.04 |
| | 2 | 0.12 | 0.017 | 15 | | | | | |
| | 3 | 0.12 | 0.007 | 5.8 | | | | | |
| | 4 | 0.13 | 0.015 | 11 | | | | | |
| | 5 | 0.12 | 0.004 | 3.2 | | | | | |
| | 6 | 0.11 | 0.015 | 14 | | | | | |
| DOP | 1 | 0.10 | 0.014 | 14 | 0.11 | 0.019 | 18 | 0.04 | 0.07 |

| 化合物名称 | 实验室编号 | \bar{x} | S | RSD (%) | $\bar{\bar{x}}$ | S' | RSD' (%) | 重现性限 r | 再现性限 R |
|-------|-------|-----------|-------|---------|-----------------|-------|----------|--------|--------|
| | 2 | 0.10 | 0.016 | 17 | | | | | |
| | 3 | 0.14 | 0.007 | 4.9 | | | | | |
| | 4 | 0.09 | 0.013 | 15.5 | | | | | |
| | 5 | 0.12 | 0.004 | 3.3 | | | | | |
| | 6 | 0.11 | 0.006 | 5.4 | | | | | |
| BBZ | 1 | 0.09 | 0.010 | 12 | 0.09 | 0.017 | 19 | 0.03 | 0.06 |
| | 2 | 0.08 | 0.014 | 17 | | | | | |
| | 3 | 0.11 | 0.012 | 11 | | | | | |
| | 4 | 0.09 | 0.004 | 5.1 | | | | | |
| | 5 | 0.11 | 0.006 | 5.4 | | | | | |
| | 6 | 0.07 | 0.006 | 9.2 | | | | | |

表 2-10 沉积物实际样品 1 精密测试结果汇总

| 化合物名称 | 实验室编号 | \bar{x} | S | RSD (%) | $\bar{\bar{x}}$ | S' | RSD' (%) | 重现性限 r | 再现性限 R |
|-------|-------|-----------|-------|---------|-----------------|-------|----------|--------|--------|
| DMP | 1 | 0.38 | 0.024 | 6.4 | 0.50 | 0.146 | 29 | 0.08 | 0.42 |
| | 2 | 0.73 | 0.056 | 7.7 | | | | | |
| | 3 | 0.48 | 0.031 | 6.5 | | | | | |
| | 4 | 0.53 | 0.005 | 1.0 | | | | | |
| | 5 | 0.59 | 0.014 | 2.4 | | | | | |
| | 6 | 0.33 | 0.008 | 2.4 | | | | | |
| DEP | 1 | 0.37 | 0.019 | 5.2 | 0.49 | 0.125 | 25 | 0.08 | 0.36 |
| | 2 | 0.69 | 0.050 | 7.2 | | | | | |
| | 3 | 0.47 | 0.038 | 8.2 | | | | | |
| | 4 | 0.52 | 0.008 | 1.6 | | | | | |
| | 5 | 0.56 | 0.019 | 3.5 | | | | | |
| | 6 | 0.36 | 0.011 | 3.0 | | | | | |
| DBP | 1 | 0.46 | 0.016 | 3.5 | 0.54 | 0.064 | 12 | 0.08 | 0.20 |
| | 2 | 0.57 | 0.044 | 7.7 | | | | | |
| | 3 | 0.55 | 0.043 | 7.7 | | | | | |
| | 4 | 0.60 | 0.016 | 2.6 | | | | | |
| | 5 | 0.57 | 0.016 | 2.8 | | | | | |
| | 6 | 0.46 | 0.006 | 1.4 | | | | | |
| BBP | 1 | 0.53 | 0.037 | 7.0 | 0.54 | 0.061 | 11 | 0.09 | 0.19 |
| | 2 | 0.48 | 0.033 | 6.9 | | | | | |
| | 3 | 0.57 | 0.045 | 7.8 | | | | | |
| | 4 | 0.49 | 0.017 | 3.4 | | | | | |
| | 5 | 0.52 | 0.015 | 2.8 | | | | | |
| | 6 | 0.65 | 0.019 | 2.9 | | | | | |

| 化合物名称 | 实验室编号 | \bar{x} | S | RSD (%) | \bar{x} | S' | RSD' (%) | 重现性限 r | 再现性限 R |
|-------|-------|-----------|-------|---------|-----------|-------|----------|--------|--------|
| DEHP | 1 | 0.57 | 0.018 | 3.2 | 0.55 | 0.020 | 3.6 | 0.12 | 0.13 |
| | 2 | 0.53 | 0.077 | 15 | | | | | |
| | 3 | 0.57 | 0.041 | 7.2 | | | | | |
| | 4 | 0.54 | 0.042 | 7.8 | | | | | |
| | 5 | 0.53 | 0.023 | 4.3 | | | | | |
| | 6 | 0.54 | 0.017 | 3.1 | | | | | |
| DOP | 1 | 0.40 | 0.015 | 3.7 | 0.48 | 0.066 | 14 | 0.07 | 0.20 |
| | 2 | 0.45 | 0.035 | 7.7 | | | | | |
| | 3 | 0.42 | 0.023 | 5.5 | | | | | |
| | 4 | 0.50 | 0.030 | 6.0 | | | | | |
| | 5 | 0.55 | 0.014 | 2.6 | | | | | |
| | 6 | 0.56 | 0.015 | 2.6 | | | | | |
| BBZ | 1 | 0.38 | 0.018 | 4.7 | 0.48 | 0.107 | 22 | 0.08 | 0.31 |
| | 2 | 0.62 | 0.047 | 7.7 | | | | | |
| | 3 | 0.45 | 0.040 | 9.0 | | | | | |
| | 4 | 0.54 | 0.019 | 3.5 | | | | | |
| | 5 | 0.54 | 0.013 | 2.5 | | | | | |
| | 6 | 0.34 | 0.010 | 3.0 | | | | | |

表 2-11 沉积物实际样品 2 精密测试结果汇总

| 化合物名称 | 实验室编号 | \bar{x} | S | RSD (%) | \bar{x} | S' | RSD' (%) | 重现性限 r | 再现性限 R |
|-------|-------|-----------|-------|---------|-----------|-------|----------|--------|--------|
| DMP | 1 | 0.57 | 0.013 | 2.3 | 0.64 | 0.174 | 27 | 0.08 | 0.50 |
| | 2 | 0.75 | 0.038 | 5.1 | | | | | |
| | 3 | 0.48 | 0.028 | 5.9 | | | | | |
| | 4 | 0.61 | 0.013 | 2.2 | | | | | |
| | 5 | 0.93 | 0.031 | 3.4 | | | | | |
| | 6 | 0.49 | 0.015 | 3.0 | | | | | |
| DEP | 1 | 0.62 | 0.014 | 2.4 | 0.66 | 0.137 | 21 | 0.07 | 0.39 |
| | 2 | 0.72 | 0.032 | 4.4 | | | | | |
| | 3 | 0.53 | 0.025 | 4.8 | | | | | |
| | 4 | 0.68 | 0.023 | 3.5 | | | | | |
| | 5 | 0.89 | 0.029 | 3.3 | | | | | |
| | 6 | 0.53 | 0.010 | 1.8 | | | | | |
| DBP | 1 | 0.81 | 0.047 | 5.8 | 0.81 | 0.107 | 13 | 0.12 | 0.32 |
| | 2 | 0.90 | 0.047 | 5.2 | | | | | |
| | 3 | 0.65 | 0.043 | 6.7 | | | | | |
| | 4 | 0.85 | 0.017 | 2.0 | | | | | |
| | 5 | 0.94 | 0.039 | 4.2 | | | | | |

| 化合物名称 | 实验室编号 | \bar{x} | S | RSD (%) | \bar{x} | S' | RSD' (%) | 重现性限 r | 再现性限 R |
|-------|-------|-----------|-------|---------|-----------|-------|----------|-----------|-----------|
| | 6 | 0.74 | 0.039 | 5.3 | | | | | |
| BBP | 1 | 0.91 | 0.184 | 20 | 0.87 | 0.095 | 11 | 0.23 | 0.34 |
| | 2 | 0.83 | 0.048 | 5.8 | | | | | |
| | 3 | 0.86 | 0.044 | 5.1 | | | | | |
| | 4 | 0.75 | 0.019 | 2.5 | | | | | |
| | 5 | 0.86 | 0.021 | 2.5 | | | | | |
| | 6 | 1.03 | 0.031 | 3.0 | | | | | |
| DEHP | 1 | 0.87 | 0.095 | 11 | 0.84 | 0.051 | 6.1 | 0.29 | 0.30 |
| | 2 | 0.87 | 0.069 | 7.9 | | | | | |
| | 3 | 0.90 | 0.169 | 19 | | | | | |
| | 4 | 0.79 | 0.049 | 6.1 | | | | | |
| | 5 | 0.77 | 0.117 | 15 | | | | | |
| | 6 | 0.82 | 0.047 | 5.8 | | | | | |
| DOP | 1 | 0.50 | 0.021 | 4.3 | 0.75 | 0.169 | 23 | 0.12 | 0.49 |
| | 2 | 0.76 | 0.068 | 9.0 | | | | | |
| | 3 | 0.72 | 0.029 | 4.1 | | | | | |
| | 4 | 0.66 | 0.053 | 8.1 | | | | | |
| | 5 | 0.87 | 0.022 | 2.6 | | | | | |
| | 6 | 0.98 | 0.032 | 3.2 | | | | | |
| BBZ | 1 | 0.68 | 0.010 | 1.4 | 0.68 | 0.126 | 19 | 0.09 | 0.37 |
| | 2 | 0.70 | 0.056 | 8.1 | | | | | |
| | 3 | 0.58 | 0.037 | 6.4 | | | | | |
| | 4 | 0.71 | 0.021 | 3.0 | | | | | |
| | 5 | 0.88 | 0.025 | 2.8 | | | | | |
| | 6 | 0.52 | 0.010 | 2.0 | | | | | |

2.4 方法准确度数据汇总

表 2-12 土壤加标测试数据汇总表

| 化合物名称 | 样品类型 | 加标量 (mg/kg) | 验证实验室测定加标回收率 P (%) | | | | | | \bar{P} (%) | $S_{\bar{P}}$ (%) | $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%) |
|-------|------|-------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|-------------------|---------------------------------|
| | | | 实验室 1 | 实验室 2 | 实验室 3 | 实验室 4 | 实验室 5 | 实验室 6 | | | |
| DMP | 空白 | 0.10 | 137 | 140 | 93.2 | 118 | 105 | 91.9 | 114 | 21.1 | 114±42.2 |
| | 空白 | 0.50 | 117 | 112 | 92.0 | 106 | 108 | 103 | 106 | 8.6 | 106±17.2 |
| | 空白 | 0.80 | 102 | 105 | 109 | 97.1 | 106 | 95.1 | 102 | 5.4 | 102±10.8 |
| | 土壤 | 实际样品 1 | 87.6 | 129 | 66.7 | 94.6 | 111 | 68.8 | 92.9 | 24.2 | 92.9±48.4 |
| | 土壤 | 实际样品 2 | 83.9 | 119 | 96.7 | 85.6 | 107 | 66.4 | 93.2 | 18.8 | 93.2±37.6 |
| | 土壤 | 实际样品 3 | 82.4 | 137 | 97.0 | 94.8 | 115 | 71.9 | 100 | 23.5 | 100±47.0 |
| | 土壤 | 实际样品 4 | 96.3 | 143 | 98.3 | 104 | 120 | 63.8 | 104 | 26.5 | 104±53.0 |
| DEP | 空白 | 0.10 | 100 | 138 | 102 | 117 | 106 | 88.3 | 108 | 17.0 | 108±34.0 |

| 化合物名称 | 样品类型 | 加标量 (mg/kg) | 验证实验室测定加标回收率 P (%) | | | | | | \bar{P} (%) | $S_{\bar{P}}$ (%) | $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%) |
|-------|------|-------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|-------------------|---------------------------------|
| | | | 实验室 1 | 实验室 2 | 实验室 3 | 实验室 4 | 实验室 5 | 实验室 6 | | | |
| | 空白 | 0.50 | 106 | 105 | 80.0 | 106 | 120 | 104 | 104 | 13.1 | 104±26.2 |
| | 空白 | 0.80 | 100 | 98.4 | 91.7 | 100 | 112 | 96.1 | 100 | 6.83 | 100±13.6 |
| | 土壤 | 实际样品 1 | 71.4 | 127 | 71.7 | 93.5 | 107 | 67.7 | 89.7 | 23.9 | 89.7±47.8 |
| | 土壤 | 实际样品 2 | 80.9 | 111 | 85.3 | 87.4 | 99.6 | 70.4 | 89.0 | 14.2 | 89.0±28.4 |
| | 土壤 | 实际样品 3 | 83.4 | 127 | 93.5 | 96.0 | 107 | 76.1 | 97.3 | 18.2 | 97.3±36.4 |
| | 土壤 | 实际样品 4 | 79.1 | 141 | 85.0 | 100 | 113 | 60.9 | 96.4 | 28.1 | 96.4±56.2 |
| DBP | 空白 | 0.10 | 107 | 131 | 111 | 112 | 90.1 | 104 | 109 | 13.1 | 109±26.2 |
| | 空白 | 0.50 | 105 | 92.3 | 91.3 | 118 | 109 | 104 | 103 | 10.0 | 103±20.0 |
| | 空白 | 0.80 | 108 | 89.8 | 99.8 | 117 | 104 | 101 | 103 | 9.10 | 103±18.2 |
| | 土壤 | 实际样品 1 | 98.8 | 130 | 92.5 | 88.6 | 95.1 | 88.7 | 98.9 | 15.6 | 98.9±31.2 |
| | 土壤 | 实际样品 2 | 92.7 | 103 | 85.0 | 112 | 103 | 90.3 | 97.8 | 10.1 | 97.8±20.2 |
| | 土壤 | 实际样品 3 | 103 | 108 | 98.5 | 100 | 105 | 92.6 | 101 | 5.31 | 101±10.6 |
| BBP | 土壤 | 实际样品 4 | 101 | 99.2 | 90.0 | 106 | 117 | 85.3 | 100 | 11.3 | 100±22.6 |
| | 空白 | 0.10 | 107 | 98.0 | 115 | 92.8 | 108 | 100 | 103 | 8.03 | 103±16.0 |
| | 空白 | 0.50 | 101 | 69.6 | 99.0 | 92.5 | 106 | 108 | 95.9 | 14.0 | 95.9±28.0 |
| | 空白 | 0.80 | 91.1 | 75.1 | 99.0 | 91.0 | 104 | 110 | 94.9 | 12.1 | 94.9±24.2 |
| | 土壤 | 实际样品 1 | 91.9 | 70.0 | 108 | 80.1 | 101 | 101 | 92.1 | 14.4 | 92.1±28.8 |
| | 土壤 | 实际样品 2 | 103 | 84.6 | 97.0 | 81.6 | 98.6 | 119 | 97.2 | 13.4 | 97.2±26.8 |
| DEHP | 土壤 | 实际样品 3 | 132 | 97.9 | 111 | 93.1 | 105 | 107 | 108 | 13.6 | 108±27.2 |
| | 土壤 | 实际样品 4 | 114 | 101 | 120 | 89.1 | 110 | 122 | 109 | 12.3 | 109±24.6 |
| | 空白 | 0.10 | 107 | 121 | 106 | 138 | 129 | 89.9 | 115 | 17.5 | 115±35.0 |
| | 空白 | 0.50 | 106 | 81.7 | 124 | 113 | 108 | 107 | 107 | 13.8 | 107±27.6 |
| | 空白 | 0.80 | 99.3 | 80.2 | 118 | 105 | 102 | 102 | 101 | 12.1 | 101±24.2 |
| | 土壤 | 实际样品 1 | 101 | 104 | 98.3 | 107 | 102 | 85.0 | 100 | 7.74 | 100±15.4 |
| DOP | 土壤 | 实际样品 2 | 103 | 89.9 | 100 | 89.9 | 105 | 99.5 | 97.8 | 6.4 | 97.8±12.8 |
| | 土壤 | 实际样品 3 | 92.0 | 96.6 | 102 | 102 | 106 | 105 | 101 | 5.4 | 101±10.8 |
| | 土壤 | 实际样品 4 | 113 | 109 | 110 | 123 | 106 | 97.9 | 110 | 8.2 | 110±16.4 |
| | 空白 | 0.10 | 88.0 | 131 | 117 | 85.7 | 110 | 86.1 | 103 | 19.2 | 103±38.4 |
| | 空白 | 0.50 | 97.1 | 66.9 | 118 | 96.8 | 112 | 104 | 99.2 | 17.9 | 99.2±35.8 |
| | 空白 | 0.80 | 96.1 | 66.3 | 117 | 94.1 | 106 | 104 | 97.3 | 17.2 | 97.3±34.4 |
| BBZ | 土壤 | 实际样品 1 | 119 | 91.0 | 132 | 70.1 | 102 | 120 | 106 | 22.6 | 106±45.2 |
| | 土壤 | 实际样品 2 | 91.1 | 80.0 | 101 | 78.6 | 102 | 127 | 96.5 | 17.7 | 96.5±35.4 |
| | 土壤 | 实际样品 3 | 82.1 | 79.0 | 80.0 | 96.2 | 108 | 107 | 92.0 | 13.5 | 92.0±27.0 |
| | 土壤 | 实际样品 4 | 92.1 | 88.9 | 130 | 79.3 | 108 | 96.6 | 99.2 | 17.9 | 99.2±35.8 |
| | 空白 | 0.10 | 108 | 69.3 | 80.3 | 89.2 | 96.0 | 80.9 | 87.4 | 13.7 | 87.4±27.4 |
| | 空白 | 0.50 | 101 | 84.9 | 102 | 101 | 103 | 96.1 | 98.0 | 6.9 | 98.0±13.8 |
| | 空白 | 0.80 | 97.3 | 89.5 | 91.7 | 97.9 | 101 | 90.7 | 94.7 | 4.7 | 94.7±9.4 |

| 化合物名称 | 样品类型 | 加标量 (mg/kg) | 验证实验室测定加标回收率 P (%) | | | | | | \bar{P} (%) | $S_{\bar{P}}$ (%) | $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%) |
|-------|------|-------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|-------------------|---------------------------------|
| | | | 实验室 1 | 实验室 2 | 实验室 3 | 实验室 4 | 实验室 5 | 实验室 6 | | | |
| | 土壤 | 实际样品 1 | 73.5 | 72.7 | 108 | 71.3 | 104 | 64.0 | 82.3 | 18.8 | 82.3±37.6 |
| | 土壤 | 实际样品 2 | 85.1 | 102 | 94.7 | 85.5 | 101 | 67.8 | 89.2 | 12.7 | 89.2±25.4 |
| | 土壤 | 实际样品 3 | 93.2 | 126 | 93.5 | 100 | 108 | 72.9 | 98.9 | 17.7 | 98.9±35.4 |
| | 土壤 | 实际样品 4 | 79.4 | 77.1 | 100 | 79.8 | 104 | 60.8 | 83.6 | 16.1 | 83.6±32.2 |

表 2-13 沉积物加标测试数据汇总表

| 化合物名称 | 样品类型 | 加标量 (mg/kg) | 验证实验室测定加标回收率 P (%) | | | | | | \bar{P} (%) | $S_{\bar{P}}$ (%) | $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%) |
|-------|------|-------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|-------------------|---------------------------------|
| | | | 实验室 1 | 实验室 2 | 实验室 3 | 实验室 4 | 实验室 5 | 实验室 6 | | | |
| DMP | 空白 | 0.10 | 137 | 140 | 93.2 | 118 | 105 | 91.9 | 114 | 21.1 | 114±42.2 |
| | 空白 | 0.50 | 117 | 112 | 92.0 | 106 | 108 | 103 | 106 | 8.6 | 106±17.2 |
| | 空白 | 0.80 | 102 | 105 | 109 | 97.1 | 106 | 95.1 | 102 | 5.4 | 102±10.8 |
| | 沉积物 | 实际样品 1 | 75.0 | 146 | 95.7 | 105 | 117 | 66.2 | 101 | 29.1 | 101±58.2 |
| | 沉积物 | 实际样品 2 | 71.0 | 93.6 | 60.0 | 75.7 | 116 | 60.6 | 79.5 | 21.7 | 79.5±43.4 |
| DEP | 空白 | 0.10 | 100 | 138 | 102 | 117 | 106 | 88.3 | 108 | 17.0 | 108±34.0 |
| | 空白 | 0.50 | 106 | 105 | 80.0 | 106 | 120 | 104 | 104 | 13.1 | 104±26.2 |
| | 空白 | 0.80 | 100 | 98.4 | 91.7 | 100 | 112 | 96.1 | 100 | 6.8 | 100±13.6 |
| | 沉积物 | 实际样品 1 | 73.9 | 138 | 93.3 | 105 | 112 | 71.4 | 98.7 | 24.9 | 98.7±49.8 |
| | 沉积物 | 实际样品 2 | 77.1 | 90.5 | 65.6 | 84.4 | 111 | 66.3 | 82.5 | 17.1 | 82.5±34.2 |
| DBP | 空白 | 0.10 | 107 | 131 | 111 | 112 | 90.1 | 104 | 109 | 13.1 | 109±26.2 |
| | 空白 | 0.50 | 105 | 92.3 | 91.3 | 118 | 109 | 104 | 103 | 10.0 | 103±20.0 |
| | 空白 | 0.80 | 108 | 89.8 | 99.8 | 117 | 104 | 101 | 103 | 9.1 | 103±18.2 |
| | 沉积物 | 实际样品 1 | 91.3 | 115 | 110 | 121 | 114 | 91.0 | 107 | 12.7 | 107±25.4 |
| | 沉积物 | 实际样品 2 | 101 | 112 | 80.6 | 107 | 117 | 92.3 | 102 | 13.4 | 102±26.8 |
| BBP | 空白 | 0.10 | 107 | 98.0 | 115 | 92.8 | 108 | 100 | 103 | 8.0 | 103±16.0 |
| | 空白 | 0.50 | 101 | 69.6 | 99.0 | 92.5 | 106 | 108 | 95.9 | 14.0 | 95.9±28.0 |
| | 空白 | 0.80 | 91.1 | 75.1 | 99.0 | 91.0 | 104 | 110 | 94.9 | 12.1 | 94.9±24.2 |
| | 沉积物 | 实际样品 1 | 105 | 95.3 | 114 | 98.3 | 105 | 129 | 108 | 12.3 | 108±24.6 |
| | 沉积物 | 实际样品 2 | 114 | 103 | 108 | 93.4 | 107 | 129 | 109 | 11.9 | 109±23.8 |
| DEHP | 空白 | 0.10 | 107 | 121 | 106 | 138 | 129 | 89.9 | 115 | 17.5 | 115±35.0 |
| | 空白 | 0.50 | 106 | 81.7 | 124 | 113 | 108 | 107 | 107 | 13.8 | 107±27.6 |
| | 空白 | 0.80 | 99.3 | 80.2 | 118 | 105 | 102 | 102 | 101 | 12.1 | 101±24.2 |
| | 沉积物 | 实际样品 1 | 115 | 105 | 113 | 109 | 105 | 108 | 109 | 4.1 | 109±8.0 |
| | 沉积物 | 实际样品 2 | 109 | 109 | 112 | 99.3 | 95.9 | 103 | 105 | 6.3 | 105±12.6 |
| DOP | 空白 | 0.10 | 88.0 | 131 | 117 | 85.7 | 110 | 86.1 | 103 | 19.2 | 103±38.4 |
| | 空白 | 0.50 | 97.1 | 66.9 | 118 | 96.8 | 112 | 104 | 99.2 | 17.9 | 99.2±35.8 |
| | 空白 | 0.80 | 96.1 | 66.3 | 117 | 94.1 | 106 | 104 | 97.3 | 17.2 | 97.3±34.4 |
| | 沉积物 | 实际样品 1 | 80.9 | 90.1 | 84.3 | 99.2 | 110 | 112 | 96.1 | 13.1 | 96.1±26.2 |

| 化合物名称 | 样品类型 | 加标量 (mg/kg) | 验证实验室测定加标回收率 P (%) | | | | | | \bar{P} (%) | $S_{\bar{P}}$ (%) | $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%) |
|-------|------|-------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|-------------------|---------------------------------|
| | | | 实验室 1 | 实验室 2 | 实验室 3 | 实验室 4 | 实验室 5 | 实验室 6 | | | |
| | 沉积物 | 实际样品 2 | 62.3 | 95.0 | 90.4 | 82.3 | 109 | 123 | 93.7 | 21.1 | 93.7±42.2 |
| BBZ | 空白 | 0.10 | 108 | 69.3 | 80.3 | 89.2 | 96.0 | 80.9 | 87.4 | 13.7 | 87.4±27.4 |
| | 空白 | 0.50 | 101 | 84.9 | 102 | 101 | 103 | 96.1 | 98.0 | 6.9 | 98.0±13.8 |
| | 空白 | 0.80 | 97.3 | 89.5 | 91.7 | 97.9 | 101 | 90.7 | 94.7 | 4.7 | 94.7±9.4 |
| | 沉积物 | 实际样品 1 | 75.8 | 124 | 90.0 | 109 | 108 | 68.7 | 95.9 | 21.3 | 95.9±42.6 |
| | 沉积物 | 实际样品 2 | 85.2 | 86.8 | 72.1 | 88.7 | 110 | 64.6 | 84.7 | 15.8 | 84.7±31.6 |

3 方法验证结论

共 6 家实验室参加了方法验证工作，方法各项特性指标均达到预期要求，验证数据无取舍。

3.1 方法检出限和测定下限

6 家实验室对方法的检出限进行验证，土壤和沉积物中酞酸酯类的检出限选取 6 家实验室验证结果的最大值作为方法检出限，所以本标准的检出限表 3-1。

表 3-1 本标准的检出限和测定下限

| | 目标化合物 | | | | | | |
|--------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| | DMP | DEP | DBP | BBP | DEHP | DOP | BBZ |
| 检出限 (mg/kg) | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.03 | 0.05 | 0.04 | 0.03 |
| 测定下限 (mg/kg) | 0.08 | 0.08 | 0.20 | 0.12 | 0.20 | 0.16 | 0.12 |

3.2 方法的精密度

六家实验室分别对加标浓度为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg 和 0.80 mg/kg 的石英砂样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：2.0%~25%，1.8%~17%，1.2%~9.2%；实验室间相对标准偏差分别为：7.8%~19%，7.0%~18%，4.9%~18%；重现性限 r 分别为：0.03 mg/kg~0.05 mg/kg，0.06 mg/kg~0.15 mg/kg，0.08 mg/kg~0.14 mg/kg；再现性限 R 分别为：0.04 mg/kg~0.07 mg/kg，0.13 mg/kg~0.26 mg/kg，0.13 mg/kg~0.40 mg/kg。

六家实验室分别对加标浓度为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg、0.80 mg/kg 和 0.10 mg/kg 的湖南红土、淄博褐土、哈尔滨黑土和淄博棕壤土壤样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：2.2%~23%，0.90%~9.4%，1.3%~12%，2.6%~24%；实验室间相对标准偏差分别为：7.8%~27%，6.6%~20%，5.3%~24%，7.5%~29%；重现性限 r 分别为：0.03 mg/kg~0.06 mg/kg，0.07 mg/kg~0.09 mg/kg，0.10 mg/kg~0.20 mg/kg，0.03 mg/kg~0.05 mg/kg；再现性限 R 分别为：0.06 mg/kg~0.10 mg/kg，0.14 mg/kg~0.34 mg/kg，0.18 mg/kg~0.66 mg/kg，0.04 mg/kg~0.09 mg/kg。

六家实验室分别对加标浓度为 0.50 mg/kg 和 0.80 mg/kg 的萌山水库和孝妇河沉积物样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.0%~15%，1.4%~20%；实验室间相对标准偏差分别为：3.6%~29%，6.1%~27%；重现性限 r 分别为：0.07 mg/kg~0.12 mg/kg，0.07 mg/kg~0.29 mg/kg；再现性限 R 分别为：0.13 mg/kg~0.42 mg/kg，0.30 mg/kg~0.50 mg/kg。

3.3 方法的准确度

六家实验室分别对加标浓度为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg 和 0.80 mg/kg 的石英砂样品进行

测定，加标回收率范围分别为：85.7%~140%，66.9%~124%，66.3%~118%；加标回收率最终值分别为： $(103\pm 16.0)\%$ ~ $(115\pm 35.0)\%$ ， $(95.9\pm 28.0)\%$ ~ $(107\pm 27.6)\%$ ， $(94.7\pm 9.4)\%$ ~ $(103\pm 18.2)\%$ 。

六家实验室分别对加标浓度为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg、0.80 mg/kg 和 0.10 mg/kg 的湖南红土、淄博褐土、哈尔滨黑土和淄博棕壤土壤实际样品进行测定，加标回收率范围分别为：66.7%~132%，66.4%~127%，71.9%~137%，60.9%~143%；加标回收率最终值分别为： $(89.7\pm 47.8)\%$ ~ $(106\pm 45.2)\%$ ， $(89.0\pm 28.4)\%$ ~ $(97.8\pm 20.2)\%$ ， $(92.0\pm 27.0)\%$ ~ $(108\pm 27.2)\%$ ， $(96.4\pm 56.2)\%$ ~ $(110\pm 16.4)\%$ 。

六家实验室分别对加标浓度为 0.50 mg/kg 和 0.80 mg/kg 的萌山水库和孝妇河沉积物实际样品进行测定，加标回收率范围分别为：66.2%~146%，60.0%~129%，加标回收率最终值分别为： $(96.1\pm 26.2)\%$ ~ $(109\pm 8.0)\%$ ， $(79.5\pm 43.4)\%$ ~ $(109\pm 23.8)\%$ 。