

引用本文: 吴博. 液相色谱-串联质谱法测定废水中6种邻苯二甲酸酯类化合物的不确定度评定 [J]. 离子交换与吸附, 2026, 42(4): 311-318.

Citation: WU Bo. Evaluation of Uncertainty for 6 Phthalate Esters in Wastewater by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2026, 42(4): 311-318.

文章编号: 1001-5493(2026)04-0311-08

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2026040311

液相色谱-串联质谱法测定废水中6种邻苯二甲酸酯类化合物的不确定度评定*

吴博**

(深圳市华保科技有限公司, 深圳 518055)

摘 要: 依据《水质 6种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》(HJ 1242—2022), 测定废水中邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP)、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 (DNOP) 共6种邻苯二甲酸酯类化合物的含量。依据《测量不确定度评定与表示》(JJF1059.1—2012), 对标准系列溶液配制、标准曲线拟合、前处理过程和样品重复测定4种影响不确定度的分量进行分析。结果表明, DMP、DEP、BBP和DNOP的不确定度主要源于标准系列溶液配制和标准曲线拟合, DBP和DEHP则主要源于标准系列溶液配制。当包含因子 $k=2$ 时, 废水中DMP、DEP、BBP、DBP、DEHP和DNOP的测定结果表示为 (4.0 ± 0.6) $\mu\text{g/L}$ 、 (4.0 ± 0.6) $\mu\text{g/L}$ 、 (3.7 ± 0.6) $\mu\text{g/L}$ 、 (39 ± 4) $\mu\text{g/L}$ 、 (40 ± 4) $\mu\text{g/L}$ 和 (3.7 ± 0.6) $\mu\text{g/L}$ 。该研究评估了本实验室对废水中6种邻苯二甲酸酯类化合物检测的能力, 并为提高该项目检测过程的质量稳定性提供了参考。

关键词: 邻苯二甲酸酯, 液相色谱-串联质谱, 不确定度, 新污染物

中图分类号: O657.7 **文献标志码:** A

1 前 言

邻苯二甲酸酯 (PAEs) 是一类亲脂性化学品, 自20世纪20年代作为樟脑替代品被引入以来, 因其成本低、可用性广、塑化效果好, 已成为全球塑料工业的核心添加剂, 其中约80%作为增塑剂用于塑料制品^[1-3]。PAEs通过弱相互作用与聚合物结合, 而非化学键合, 因此在生产、使用和处置过程中极易通过挥发、迁移或浸出进入环境, 成为普遍存在的环境污染物^[4]。PAEs具有高辛醇-水分配系数, 易在水生生物体内富集, 其毒性作用包括抑制生长、破坏光合作用、引起抗氧化系统紊乱等^[4], 并通过食物链传递, 会对高营养级生物造成更严重的危害^[5]。

近年来, 新污染物由于环境风险大而受到特别关注。2022年5月, 国务院办公厅印发了《新污染物治理行动方案》, 对新污染物治理工作进行全面部署。国际上将新污染物分为4大类: 持久性有机物、内分泌干扰物、抗生素和微塑料^[6,7]。由于PAEs是一种典型的内分泌干扰物, 且我国是全球PAEs生产与消费大国, 因此加强对其环境含量的监测十分重要。色谱技术被认为是PAEs检测的“金标准”^[8], 然而环境样品中PAEs的痕量浓度水平限制了直接进样进行定量检测^[9]。PAEs提取和浓缩的难点在于实验室环境中普遍存在的PAEs污染, 如移液器枪头、塑料容器、溶剂、分析仪器、塑料管等实

* 收稿日期: 2025-06-15

作者简介: 吴博 (1996—), 硕士研究生, 主要从事理论计算研究和新污染物检测。

**通信作者: 吴博, E-mail: wubo_6688@126.com。

验室材料,甚至空气和灰尘中均可能存在PAEs,从而增加污染^[1]。得益于选择性和灵敏度更高的液相色谱-串联质谱仪的发展和普及,环境标准《水质 6种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》(HJ 1242—2022)实现了使用小体积液液萃取法进行前处理,相比固相萃取法和传统的大体积液液萃取法具有有机溶剂用量少、操作简单、空白干扰小、成本低的特点,是检测水质中PAEs含量的重要标准。然而,目前未有关于该标准不确定度评定的相关报道,也未有利用液相色谱-串联质谱仪对水中PAEs的测量不确定度评定报道。测量不确定度对于确保分析程序的可靠性非常重要,因为不确定度值越高,分析结果的可靠性越低,合格评定中出现错误判断的风险也越大^[10]。

依据环境标准《水质 6种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》(HJ 1242—2022),利用液相色谱-串联质谱仪对废水中邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)和邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)共6种PAEs的含量进行测定,依据《测量不确定度评定与表示》(JJF 1059.1—2012)^[11]对不确定度来源进行分析,计算合成不确定度和扩展不确定度。通过不确定度评定明确了实验室对废水中6种PAEs检测的技术能力,并识别了检测过程中影响不确定度的关键因素,为提高该项目检测过程质量稳定性提供了参考。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

仪器:液相色谱-串联质谱仪,TSQ Quantis,美国赛默飞世尔科技有限公司;涡旋混匀器VORTEX 3,德国IKA公司;25 μL 微量注射器,上海高鸽工贸有限公司;100 μL 、1000 μL 微量注射器,美国安捷伦科技有限公司。

试剂:6种PAEs目标物标准储备液,含DMP、DEP、BBP、DBP、DEHP和DNOP,浓度为1000 $\mu\text{g/mL}$,批号24111121,坛墨质检科技股份有限公司;6种PAEs内标物标准储备液,含DMP- d_4 、DEP- d_4 、BBP- d_4 、DBP- d_4 、DEHP- d_4

和DNOP- d_4 ,浓度为100 $\mu\text{g/mL}$,批号25010046,坛墨质检科技股份有限公司;乙腈、甲酸,质谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司;甲醇,色谱纯,德国默克公司;氯化钠(NaCl),优级纯,国药集团化学试剂有限公司。

2.2 仪器工作条件

2.2.1 液相色谱条件

色谱柱:Accucore VDX C₁₈柱(100 mm $\times$ 2.1 mm, 2.6 μm),美国赛默飞世尔科技有限公司;捕集柱:Hypersil Gold C₁₈柱(50 mm $\times$ 2.1 mm, 1.9 μm),美国赛默飞世尔科技有限公司;流动相A:质量分数为0.2%的甲酸溶液;流动相B:甲醇;流速:0.4 mL/min;柱温:40 $^{\circ}\text{C}$;进样体积:2.5 μL 。梯度洗脱程序见表1。

表1 梯度洗脱程序。

Table 1 Gradient elution procedure.

时间(min)	流动相A(%)	流动相B(%)
0	90	10
2.0	90	10
13.0	5	95
15.5	5	95
15.6	5	10
19.0	90	10

2.2.2 质谱条件

监测方式:ESI正离子,多反应监测(MRM);电喷雾电压:3500 V;鞘气(N₂):35 Arb;辅助气(N₂):10 Arb;碰撞气(Ar):0.2 Pa;离子传输管温度:320 $^{\circ}\text{C}$;雾化温度:350 $^{\circ}\text{C}$ 。质谱多反应监测条件见表2。

2.3 标准系列溶液配制

选用玻璃外壳金属推杆式微量注射器定量移取溶液。6种PAEs目标物标准储备液和6种PAEs内标物标准储备液浓度较高,无法直接用于配制标准系列溶液,需稀释后使用。先用1000 μL 微量注射器移取1 mL乙腈于2 mL进样小瓶中,接着用25 μL 或100 μL 微量注射器吸取与预计加入体积相等的目标物标准储备液或内标物标准储备液弃去(润洗),再用25 μL 或100 μL 微量注射器移取适量标准储备液加入,后续其他溶液的配制以此类推。首次稀释的PAEs目标物浓度为100 mg/L,记为PAEs目标物

表2 多反应监测条件。
Table 2 Multi-reaction monitoring conditions.

化合物	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	碰撞电压 (V)	透镜电压 (V)	内标物
DMP	195.3	162.9*,76.9	9.9,34.62	52	DMP- <i>d</i> ₄
DEP	223.0	177.0*,148.9	8.13,17.99	57	DEP- <i>d</i> ₄
BBP	313.1	91.0*,205.0	20.06,7.83	80	BBP- <i>d</i> ₄
DBP	279.2	149.0*,205.0	14.96,7.68	91	DBP- <i>d</i> ₄
DEHP	391.2	167.0*,148.9	13.24,19	103	DEHP- <i>d</i> ₄
DNOP	391.3	261.1*,149	8.59,18.75	103	DNOP- <i>d</i> ₄
DMP- <i>d</i> ₄	199.0	167.0*	9.4	62	—
DEP- <i>d</i> ₄	227.1	181.0*	8.49	58	—
BBP- <i>d</i> ₄	317.1	91.0*	20.37	81	—
DBP- <i>d</i> ₄	283.1	153.0*	15.36	80	—
DEHP- <i>d</i> ₄	395.3	171.0*	13.09	105	—
DNOP- <i>d</i> ₄	395.2	265.1*	8.54	102	—

*为定量离子。

标准中间液；因其浓度仍较高，将其分别稀释为1.00 mg/L (用于配制5~80 μg/L标准系列溶液) 和5.00 mg/L (用于配制100~300 μg/L标准系列溶液) 的PAEs目标物标准使用液。在本实验条件下，DBP和DEHP的检出限约为其他4种PAEs的10倍，因此根据标准HJ 1242—2022设置了2个曲线范围：DMP、DEP、BBP和DNOP的浓度为5.0、10.0、50.0、100、300 μg/L (系列1)，DBP和DEHP的浓度为50.0、80.0、100、200、300 μg/L (系列2)。PAEs内标物首次稀释为10.0 mg/L，记为PAEs内标物标准使用液，可直接用于标准系列溶液配制，各标准系列溶液中内标物浓度均为100 μg/L。

按照从低浓度到高浓度的顺序依次测定标准系列溶液，参照HJ 1242—2022标准，采用内标法定量：以PAEs目标物的质量浓度为横坐标，以其对应峰面积与内标物峰面积的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，绘制标准曲线。

2.4 样品前处理

向废水样品中加入6种PAEs目标物标准使用液进行加标，使各目标物浓度高于检出限，随后取10.0 mL于25 mL玻璃离心管中，加入10 mg/L内标物标准使用液50 μL，再加入经400 °C马弗炉灼烧4 h的氯化钠4 g，混匀。加入5.00 mL乙腈，涡旋混匀1 min，静置5 min。用玻璃注射器取上层乙腈相约2 mL，经0.22 μm聚四氟乙烯针式过滤器过滤，弃去前1 mL滤液，收集后续

1 mL滤液置于进样瓶中待测。

3 不确定度数学模型

样品中PAEs的质量浓度根据式(1)计算：

$$\rho_i = \frac{\rho_I \times V_1}{V_2} \times D \tag{1}$$

式中： ρ_i 为样品中目标化合物*i*的质量浓度，μg/L； ρ_I 为根据标准曲线计算得到的试样中目标化合物*i*的质量浓度，μg/L； V_1 为萃取溶剂体积，mL； V_2 为水样取样体积，mL； D 为水样稀释倍数。

4 结果与分析

4.1 不确定度来源

基于前处理过程、PAEs质量浓度计算的数学模型和文献[12,13]分析，废水中PAEs含量测量不确定度主要包括：标准系列溶液配制引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S)$ 、标准曲线拟合引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(F)$ 、前处理过程引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(P)$ 、重复测定引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(R)$ 。

4.2 不确定度分量的评定

4.2.1 标准系列溶液配制引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S)$

(1) 标准物质引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S_1)$ 。根据标准物质证书，6种PAEs目标物标准储备液的相对扩展不确定度为2% ($k=2$)，6种PAEs内标物标准储备液的相对扩展不确定度为3% ($k=2$)。标准物质引入的相对标准不确定度

$u_{\text{rel}}(S_1)$ 根据式 (2) 计算:

$$u_{\text{rel}}(S_1) = \sqrt{\left(\frac{2\%}{2}\right)^2 + \left(\frac{3\%}{2}\right)^2} = 1.80\% \quad (2)$$

(2) 标准系列溶液稀释过程引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S_2)$ 。标准系列溶液稀释过程的不确定度包括容量误差引入的不确定度和温度变化引入的不确定度。每次移取试剂时容量误差引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$ 根据式 (3) 计算:

$$u_{\text{rel}}(V) = \frac{V'}{k \times V} = \frac{V'}{\sqrt{3} \times V} \quad (3)$$

式中: V' 为刻度误差, μL ; V 为移取体积, μL 。标准系列溶液配制过程使用微量注射器定量移取溶剂及标准物质, 所用微量注射器量程为 25、100、1000 μL , 出厂证书中标记误差均为 $\pm 1\%$ 。

对温度变化引入的不确定度, 按矩形分布

考虑, 包含因子 $k=\sqrt{3}$; 乙腈的体积膨胀系数 α 在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时为 $0.00137\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 假设实验室温度变化 ΔT 为 $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 。每次移取试剂时温度变化引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(T)$ 根据式 (4) 计算:

$$u_{\text{rel}}(T) = \frac{V \times \Delta T \times \alpha}{k \times V} = \frac{5 \times 0.00137}{\sqrt{3}} = 0.0040 \quad (4)$$

内标法以目标物与内标物的峰面积响应比值绘制标准曲线, 标准系列溶液中目标物和内标物的加入量准确即可, 因此标准系列溶液配制过程中溶剂移取弃去和初始 1 mL 乙腈移取引入的不确定度不予考虑。但目标物标准中间液和目标物标准使用液的浓度应准确, 否则会影响标准系列溶液配制过程加入量的准确性, 因此需考虑配制这类溶液过程中溶剂移取弃去和初始 1 mL 乙腈移取引入的不确定度。标准系列溶液配制过程中容量误差引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$ 和体积移取次数如表 3 所示。

表3 移取不同体积的 $u_{\text{rel}}(V)$ 和移取次数。

Table 3 $u_{\text{rel}}(V)$ of transferring different volumes and the number of transfers.

量具规格 (μL)	V' (μL)	V (μL)	$u_{\text{rel}}(V)$	系列 1 (次)	系列 2 (次)	量具规格 (μL)	V' (μL)	V (μL)	$u_{\text{rel}}(V)$	系列 1 (次)	系列 2 (次)
25	0.25	5	0.0289	1	0	100	1	40	0.0144	0	1
		10	0.0144	3	2			50	0.0115	3	3
		20	0.0072	1	1			60	0.0096	1	1
1000	10	1000	0.0058	3	3			80	0.0072	0	1
								100	0.0058	2	2

由于系列1和系列2采用不同的标准曲线, 因此其稀释过程引入的相对标准不确定度需分

开计算。标准系列1稀释过程引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S_{2-1})$ 根据式 (5) 计算:

$$u_{\text{rel}}(S_{2-1}) = \sqrt{\frac{0.0289^2 + 0.0144^2 \times 3 + 0.0072^2 + 0.0115^2 \times 3}{+0.0096^2 + 0.0058^2 \times 2 + 0.0058^2 \times 3 + 0.0040^2 \times 14}} = 4.89\% \quad (5)$$

标准系列2稀释过程引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S_{2-2})$ 根据式 (6) 计算:

$$u_{\text{rel}}(S_{2-2}) = \sqrt{\frac{0.0144^2 \times 2 + 0.0072^2 + 0.0144^2 + 0.0115^2 \times 3 + 0.0096^2}{+0.0072^2 + 0.0058^2 \times 2 + 0.0058^2 \times 3 + 0.0040^2 \times 14}} = 4.01\% \quad (6)$$

标准系列溶液配制引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S)$ 根据式 (7) 计算:

$$u_{\text{rel}}(S) = \sqrt{u_{\text{rel}}(S_1)^2 + u_{\text{rel}}(S_2)^2} \quad (7)$$

计算得到标准系列1配制引入的相对标准不确定度为 5.03%, 标准系列2配制引入的相对标准不确定度为 4.81%。

4.2.2 标准曲线拟合引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(F)$

按照从低浓度到高浓度的顺序依次测定标

准系列溶液, 系列1和系列2相同浓度点共用同一组数据参与曲线拟合, 每个浓度测3次, 以目标物的质量浓度为横坐标, 以其对应峰面积与内标物峰面积的平均比值和内标物浓度的乘积 (y_i) 为纵坐标, 绘制标准曲线。标准曲线拟合引入的标准不确定度 $u(F)$ 根据式 (8) [14] 计算:

$$u(F) = \frac{S_R}{a} \times \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} + \frac{\bar{\rho}_0 - \bar{\rho}}{\sum_{i=1}^n (\rho_{ci} - \bar{\rho})^2}} \quad (8)$$

式中： S_R 为剩余标准差； a 为拟合曲线斜率； n_1 为样品重复测定次数； n_2 为曲线点测定总次数； $\bar{\rho}_0$ 为样品平行测定质量浓度平均值； $\bar{\rho}$ 为系列标准溶液质量浓度平均值； ρ_{ci} 为每个曲线点目标物的质量浓度。本次实验 $n_1=6$ ， $n_2=15$ 。

剩余标准差 S_R 根据式(9)计算：

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (b + a\rho_{ci})]^2}{n_2 - 2}}$$

(9)

式中： b 为拟合曲线截距。
标准曲线拟合引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(F)$ 计算结果如表4所示。

表4 $u_{rel}(F)$ 计算结果。
Table 4 Calculation results of $u_{rel}(F)$.

目标化合物	拟合曲线方程	$\bar{\rho}(\mu\text{g/L})$	6次平行测定质量浓度 ($\mu\text{g/L}$)	$\bar{\rho}_0(\mu\text{g/L})$	$u(F)(\mu\text{g/L})$	$u_{rel}(F)(\%)$
DMP	$y=0.01145x+0.003936$	93	7.35,7.00,6.95,7.09,7.20,7.36	7.16	0.351	4.91
DEP	$y=0.01031x+0.003034$	93	7.50,7.30,7.45,7.28,7.61,7.51	7.44	0.392	5.27
BBP	$y=0.01009x-0.002345$	93	7.56,7.36,7.26,7.40,7.38,7.33	7.38	0.311	4.21
DBP	$y=0.007954x+0.041230$	146	77.12,76.72,76.27,76.89,76.67,76.46	76.69	0.602	0.785
DEHP	$y=0.01045x+0.017720$	146	80.03,79.15,79.33,79.07,79.73,79.86	79.53	0.525	0.660
DNOP	$y=0.01089x-0.002269$	93	7.59,7.23,7.23,7.22,7.43,7.40	7.35	0.363	4.93

4.2.3 前处理过程引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(P)$

前处理过程涉及样品量取、内标物移取、萃取定容、过滤等操作，其回收率的波动会影响样品浓度的计算结果。对同一样品进行6次平行前处理与测定，根据式(10)计算前处理过程引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(P)$ ：

$$u_{rel}(P) = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\sqrt{n} \times \bar{x}}$$

(10)

式中： n 为平行测定次数，本实验 $n=6$ ； x_i 为单次测定结果； $\bar{x}$ 为6次测定结果的平均值。 $u_{rel}(P)$ 计算结果如表5所示，为减小计算误差，平行实验的质量浓度数据较检出限多保留一位小数，平均浓度的修约规则与检出限一致。

4.2.4 重复测定引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(R)$

仪器随机误差会导致同一样品重复测定结果存在微小波动，因此需要评估重复测定引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(R)$ 。 $u_{rel}(R)$ 的计算公式同式(10)， $u_{rel}(R)$ 计算结果如表6所示，表中浓度为仪器直接测定值。

表5 $u_{rel}(P)$ 计算结果。
Table 5 Calculation results of $u_{rel}(P)$.

目标化合物	6次平行实验质量浓度 ($\mu\text{g/L}$)	$\bar{x}(\mu\text{g/L})$	$u_{rel}(P)(\%)$
DMP	4.04,3.87,3.84,3.91,3.97,4.05	4.0	2.23
DEP	4.2,4.1,4.2,4.1,4.2,4.2	4	1.24
BBP	3.79,3.69,3.64,3.71,3.70,3.67	3.7	1.38
DBP	39.2,39.0,38.8,39.1,39.0,38.9	39	0.359
DEHP	39.8,39.4,39.5,39.4,39.7,39.8	40	0.480
DNOP	3.83,3.65,3.65,3.64,3.75,3.73	3.7	2.02

表6 $u_{rel}(R)$ 计算结果。
Table 6 Calculation results of $u_{rel}(R)$.

目标化合物	10次重复测定质量浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均质量浓度 ($\mu\text{g/L}$)	$u_{rel}(R)(\%)$
DMP	7.26,7.31,7.26,7.27,7.30,7.39,7.34,7.29,7.43,7.41	7.33	0.866
DEP	8.05,8.11,8.22,8.12,8.11,8.05,8.27,8.31,8.36,8.23	8.18	1.34
BBP	7.44,7.46,7.56,7.60,7.45,7.57,7.48,7.50,7.52,7.57	7.52	0.764
DBP	77.85,77.55,77.98,77.61,79.67,77.89,78.69,77.82,78.13,77.62	78.08	0.830
DEHP	77.71,79.06,79.37,80.16,78.56,79.75,79.87,79.03,78.52,79.03	79.11	0.922
DNOP	7.47,7.63,7.55,7.53,7.42,7.45,7.50,7.49,7.57,7.57	7.52	0.850

4.3 合成相对标准不确定度

根据式 (11) 计算合成相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\rho)$:

$$u_{\text{rel}}(\rho) = \sqrt{u_{\text{rel}}(S)^2 + u_{\text{rel}}(F)^2 + u_{\text{rel}}(P)^2 + u_{\text{rel}}(R)^2} \quad (11)$$

根据式 (12) 计算合成标准不确定度 $u(\rho)$:

$$u(\rho) = u_{\text{rel}}(\rho) \times \bar{x} \quad (12)$$

$u_{\text{rel}}(\rho)$ 和 $u(\rho)$ 的计算结果如表 7 所示。表中浓度为废水样品浓度, 其中 DEP 的合成标准不确定度较小, 若按检出限修约规则将导致有效位数丢失, 因此多保留一位小数。对比表 7 中各 PAEs 的 $u_{\text{rel}}(S)$ 、 $u_{\text{rel}}(F)$ 、 $u_{\text{rel}}(P)$ 和 $u_{\text{rel}}(R)$ 可知: DMP、DEP、BBP 和 DNOP 的不确定度主要来源是标准系列溶液配制和标准曲线拟合; DBP 和 DEHP 则主要来自标准系列溶液配制。得益于小体积液液萃取简单的前处理方式, 以及选用了与目标物对应的氘代同位素内标, 前处理过程和仪器重复测定对不确定度的影响较小。邵卫卫等^[15]发现气相色谱-质谱法测定食品用塑料包装材料中 DEHP 的不确定度主要源于标准系列溶液配制; 王光惠^[16]发现气相色谱-质谱法测定甲醇中 DEHP 的不确定度主要源于标准系列溶液配制; 李展鹏等^[17]发现热裂解/热脱附的气相色谱-质谱法测定聚合物中的 PAEs 的不确定度主要源于标准曲线拟合和仪器重复测定; 程曦等^[18]发现气相色谱-质谱法测定食用植物油中 DBP 和 DEHP 的不确定度主要源于前处理过程和标准曲线拟合; 孙丽等^[19]发现高效液相色谱法测定香水中 DEP 的不确定度主要源于标准系列溶液配制和标准曲线拟合。尽管不同样品基质和检测方法下

PAEs 测量不确定度的主要来源存在差异, 但标准系列溶液配制和标准曲线拟合是现有研究中出现频次较高的因素, 这与本文的研究结果一致。

4.4 扩展不确定度及结果表示

参照《化学分析测量不确定度评定》^[20], 取置信水平为 95% ($k=2$), 根据式 (13) 计算扩展不确定度 U :

$$U = k \times u(\rho) \quad (13)$$

修约后 DMP、DEP、BBP 和 DNOP 的扩展不确定度均为 0.6 $\mu\text{g/L}$, DBP 和 DEHP 的扩展不确定度均为 4 $\mu\text{g/L}$ 。根据以上评定结果可知, 废水中 DMP、DEP、BBP、DBP、DEHP 和 DNOP 的测定结果 ($k=2$) 可分别表示为 $(4.0 \pm 0.6) \mu\text{g/L}$ 、 $(4.0 \pm 0.6) \mu\text{g/L}$ 、 $(3.7 \pm 0.6) \mu\text{g/L}$ 、 $(39 \pm 4) \mu\text{g/L}$ 、 $(40 \pm 4) \mu\text{g/L}$ 和 $(3.7 \pm 0.6) \mu\text{g/L}$ 。

5 结 论

本文建立了液相色谱-串联质谱法测定废水中 6 种 PAEs 的不确定度评定方法。通过对标准系列溶液配制、标准曲线拟合、前处理过程和样品重复测定 4 种来源的分析, 量化了各相对标准不确定度分量。结果表明, DMP、DEP、BBP 和 DNOP 的不确定度主要源于标准系列溶液配制和标准曲线拟合, DBP 和 DEHP 则主要源于标准系列溶液配制。得益于小体积液液萃取法简单的前处理方式和内标法降低仪器误差, 前处理过程和样品重复测定引入的不确定度较小。为进一步提高检测 PAEs 的质量稳定性, 配制标准溶液时可选择精度更高的量具, 以及增加测量次数降低标准曲线拟合时的不确定度。

表 7 $u_{\text{rel}}(\rho)$ 和 $u(\rho)$ 计算结果.

Table 7 Calculation results of $u_{\text{rel}}(\rho)$ and $u(\rho)$.

目标化合物	$u_{\text{rel}}(S)$ (%)	$u_{\text{rel}}(F)$ (%)	$u_{\text{rel}}(P)$ (%)	$u_{\text{rel}}(R)$ (%)	$u_{\text{rel}}(\rho)$ (%)	$\bar{x}$ ($\mu\text{g/L}$)	$u(\rho)$ ($\mu\text{g/L}$)
DMP	5.03	4.91	2.23	0.866	7.43	4.0	0.3
DEP	5.03	5.27	1.24	1.34	7.51	4.0	0.3
BBP	5.03	4.21	1.38	0.764	6.75	3.7	0.3
DBP	4.81	0.785	0.359	0.830	4.96	39	2
DEHP	4.81	0.660	0.480	0.922	4.97	40	2
DNOP	5.03	4.93	2.02	0.850	7.38	3.7	0.3

参考文献

- 1 Amritha P S, Vinod V, Harathi P B. A critical review on extraction and analytical methods of phthalates in water and beverages [J]. *Journal of Chromatography A*, **2022**, 1675: 463175.
- 2 Shende N, Hippargi G, Kumar A R. Assessment of phthalates in water matrices: A state-of-the-art review [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **2024**: 1-27.
- 3 Godwin A D. Applied plastics engineering handbook [M]. New York: William Andrew Publishing, **2024**: 595-618.
- 4 Liang J F, Ji X M, Feng X X, et al. Phthalate acid esters: A review of aquatic environmental occurrence and their interactions with plants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2024**, 470: 134187.
- 5 Sun C Z, Li F Y, Tu H F, et al. Review on the impact of phthalate esters on aquatic food chain [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, **2016**(6): 12-24.
- 6 Yadav D, Rangabhashiyam S, Verma P, et al. Environmental and health impacts of contaminants of emerging concerns: Recent treatment challenges and approaches [J]. *Chemosphere*, **2021**, 272: 129492.
- 7 Li M Z, Ma W H, Fang J K H, et al. A review on the combined toxicological effects of microplastics and their attached pollutants [J]. *Emerging Contaminants*, **2025**, 11(2): 100486.
- 8 Tuli A, Suresh G, Halder N, et al. Analysis and remediation of phthalates in aquatic matrices: Current perspectives [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, **2024**, 31(16): 23408-23434.
- 9 Ling W, Jiang G, Cai Y, et al. Cloud point extraction coupled with HPLC-UV for the determination of phthalate esters in environmental water samples [J]. *Journal of Environmental Sciences*, **2007**, 19(7): 874-878.
- 10 Separovic L, Lourenço F R. Measurement uncertainty evaluation of an analytical procedure for determination of terbinafine hydrochloride in creams by HPLC and optimization strategies using analytical quality by design [J]. *Microchemical Journal*, **2022**, 178: 107386.
- 11 国家质量监督检验检疫总局. 测量不确定度评定与表示: JJF 1059.1—2012 [S]. 北京: 中国标准出版社, **2013**.
- 12 郭睿, 卢洪健, 孙峰, 等. 柱前衍生-超高效液相色谱法测定水中草甘膦不确定度评定 [J]. *中国测试*, **2023**, 49(S1): 46-50.
- 13 柯庆青, 李诗言, 周倩, 等. 同位素稀释液相色谱-串联质谱法测定鱼肉粉中五氯酚钠的不确定度评定 [J]. *化学分析计量*, **2024**, 33(7): 117-123.
- 14 黄慧星, 杨昀菲. 超高效液相色谱-串联质谱法测定饮用水中西草净含量的不确定度评定 [J]. *离子交换与吸附*, **2024**, 40(6): 511-515.
- 15 邵卫卫, 姜方方, 周敏. 食品用塑料包装材料中邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯测量结果不确定度评定 [J]. *塑料包装*, **2025**, 35(1): 58-62.
- 16 王光惠. GC-MS法测定甲醇中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的不确定度评定 [J]. *当代化工研究*, **2023**, (12): 51-53.
- 17 李展鹏, 黄秋玲, 李肖瑶, 等. 高分子聚合物材料中邻苯二甲酸酯类化合物的测量不确定度评定 [J]. *材料研究与应用*, **2022**, 16(6): 1058-1063.
- 18 程曦, 宋敏. 气相色谱-串联质谱法测定食用植物油中邻苯二甲酸二正丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯的不确定度评定 [J]. *食品安全质量检测学报*, **2018**, 9(22): 5899-5905.
- 19 孙丽, 刘蕾, 孟庆顺, 等. 高效液相色谱法测定香水中邻苯二甲酸二乙酯含量的不确定度评定 [J]. *湖北农业科学*, **2021**, 60(S1): 319-322.
- 20 国家质量监督检验检疫总局. 化学分析测量不确定度评定: JJF 1135—2005 [S]. 北京: 中国标准出版社, **2005**.

Evaluation of Uncertainty for 6 Phthalate Esters in Wastewater by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

WU Bo*

(Shenzhen Huabao Technology Co., Ltd., Shenzhen 518055, China)

Abstract The content of six phthalate esters, including dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), butyl benzyl phthalate (BBP), dibutyl phthalate (DBP), di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), and di-n-octyl phthalate (DNOP), in wastewater was determined in accordance with *Water quality—Determination of 6 phthalate esters (PAEs)—Liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry* (HJ 1242—2022). According to *Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement* (JJF1059.1—2012), four components that affected the uncertainty, namely the preparation of standard series solutions, the fitting of standard curves, the pretreatment process, and the repeated determination of samples, were analyzed. The results indicated that for DMP, DEP, BBP, and DNOP, the main sources of uncertainty were the preparation of standard series solutions and the fitting of standard curves, while for DBP and DEHP, it was the preparation of standard series solutions. When the coverage factor $k=2$, the determination results of DMP, DEP, BBP, DBP, DEHP, and DNOP in wastewater were expressed as (4.0 ± 0.6) , (4.0 ± 0.6) , (3.7 ± 0.6) , (39 ± 4) , (40 ± 4) $\mu\text{g/L}$, and (3.7 ± 0.6) $\mu\text{g/L}$, respectively. This study evaluated the detection capability of our laboratory for six phthalate esters in wastewater and provided a reference for improving the quality stability of the detection process.

Keywords Phthalate ester, Liquid chromatography-tandem mass spectrometry, Uncertainty, Emerging pollutant

* Corresponding author: WU Bo, E-mail: wubo_6688@126.com.