

中华人民共和国农业行业标准

NY/T XXXXX—XXXX

土壤中 6 种邻苯二甲酸酯
残留量的测定
气相色谱-质谱法

Determination of six phthalate acid esters in soils

gas chromatography – mass spectrometry

(征求意见稿)

(本稿完成日期 2019 年 12 月 22 日)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国农业农村部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准由中华人民共和国农业农村部农产品质量安全监管司提出并归口。

本标准起草单位：江苏省农业科学院农产品质量安全与营养研究所、农业农村部农产品质量安全风险评估实验室（南京）、农业农村部农产品加工品监督检验测试中心（南京）。

本标准主要起草人：余向阳等

土壤中 6 种邻苯二甲酸酯残留量的测定

气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了土壤中邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯、邻苯二甲酸二正辛酯6种邻苯二甲酸酯残留量的气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于土壤中上述 6 种邻苯二甲酸酯的测定。

本标准方法的检出限为 0.038-0.075 mg/kg，定量限为 0.125-0.250 mg/kg，见附录 A。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第1部分:总则与定义(GB/T 6379.1-2004, ISO5725-1: 1994, IDT)

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法(GB/T 6379.2-2004, ISO5725-2: 1994, IDT)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 方法原理

试样用乙腈提取，盐析离心，分散固相萃取净化，用气相色谱-质谱联用仪检测。采用特征选择离子监测扫描模式(SIM)，以保留时间和定性离子的丰度比定性，标准样品定量离子外标法定量。

4 试剂与材料

除另有说明外，本标准中实验用水均为 GB/T 6682 规定的一级水，有机试剂均为色谱纯，储存于玻璃瓶中。

4.1 试剂

4.1.1 乙腈 (C₂H₃N)。

4.1.2 无水硫酸镁 (MgSO₄)：优级纯，在马弗炉中 450°C 烘 4 h 后冷却，置于干燥器内玻璃瓶中备用。

4.1.3 氯化钠 (NaCl)：优级纯，在马弗炉中 450°C 烘 4 h 后冷却，置于干燥器内玻璃瓶中备用。

4.1.4 吸附剂乙二胺基-N 丙基 (PSA 粉)：粒径为 40 μm，孔径为 60 Å。

4.1.5 邻苯二甲酸酯标准储备液：购买有证 6 种邻苯二甲酸酯混合标准溶液，于 -20°C 下避光保存，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。六种邻苯二甲酸酯化合物信息表见附录 B。

4.2 标准溶液配制

4.2.1 标准储备溶液：吸取一定量的混合标准液 (4.1.5)，用乙腈 (4.1.1) 稀释成浓度为 1.0 mg/mL 的标准储备溶液，-20°C 以下避光保存。

4.2.2 标准工作溶液：分别吸取一定量的混合标准储备液 (4.2.1)，用乙腈 (4.1.1) 稀释成浓度分别为 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.400 mg/L、0.600 mg/L、0.800 mg/L 的标准工作溶液，现用现配。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS)：具备毛细管分流/不分流进样口，具有恒流或恒压功能；柱温箱可程序升温；具备电子轰击 (EI) 电离源。

5.2 色谱柱：石英毛细管柱，长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm，固定相为 5% 苯基甲基聚硅氧烷，或等效的色谱柱。

5.3 电子天平：感量 0.001 g 和 0.01 g。

5.4 冷冻干燥机。

5.5 离心机：转速不低于 3000 r/min。

5.3 提取装置：涡旋振荡器。

5.4 采样瓶：广口棕色玻璃瓶或聚四氟乙烯衬垫螺口玻璃瓶。

5.5 离心管：聚四氟乙烯衬垫的玻璃离心管。

5.5 玻璃器皿：所用玻璃器皿洗净后，用蒸馏水冲洗 3 次，烘干后用铬酸洗液浸泡清洗，并用蒸馏水清洗干净，400°C 烘 6 h，冷却后立即使用。

5.6 一般实验室常用仪器和设备。

6 土壤样品制备

6.1 样品的采集与保存

土壤样品按照 NY/T 1121.1 和 HJ/T 166 的相关要求采集和保存。样品采集后应保存于洁净的棕色广口玻璃瓶或带聚四氟乙烯衬垫的螺口玻璃瓶中，运输过程中应避光、密封、冷藏，尽快运回实验室置于 -20°C 冷冻保存，尽快完成分析测定。

6.2 试样的制备

采用冷冻干燥的方式对冷冻保存的土壤样品进行脱水至恒重，将冻干后的样品去除根系等杂物，研磨、过孔径为 0.25 mm（60 目）不锈钢网筛备用。

注：样品冻干及筛分过程应避免阳光直射及交叉污染。

6.3 试样的前处理

准确称取 2.00 g 土壤样品于 50 mL 带聚四氟乙烯衬垫的玻璃离心管中，加入 4 mL 一级水，涡旋震荡 2 min，加入 5 mL 乙腈，涡旋震荡 5 min，再加入 0.5 g 无水 MgSO_4 和 1 g NaCl ，立即涡旋震荡 1 min。离心管于 3000 r/min 离心 5 min，取上清液 2 mL 于 10 mL 离心管中，加 300 mg 无水 MgSO_4 与 50 mg PSA 涡旋 1 min，离心管于 3000 r/min 离心 5 min，离心后取上清液过 0.22 μm 有机滤膜后，装入玻璃进样瓶待 GC-MS 分析。

注：若待测液中有杂质峰对目标物峰产生干扰，可参考附录 C 进行固相萃取净化处理后再进样。

6.4 空白试样的制备

用无水 MgSO_4 代替实际样品，按与试样的前处理相同步骤制备空白试样。

6.5 空白加标样品的制备

用无水 MgSO_4 代替实际样品，按 6.4 步骤加入 4 mL 一级水涡旋震荡 2 min，加入待测成分标准物质使样品浓度为 1 mg/kg，涡旋 1 min，放置 30 min 后按 6.3 步骤分析。

6.6 基质加标样品制备

准确称取 2.00 g 土壤样品两份，其中一份按 6.3 步骤加入 4 mL 一级水涡旋震荡 2 min，加入待测成分标准物质使样品浓度为 1 mg/kg，涡旋 1 min，放置 30 min 后按 6.3 步骤分析；另外一份按照 6.3 步骤分析。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 气相色谱参考条件

气相色谱参考条件主要包括：

- a) 进样口温度：280°C；
- b) 进样方式：不分流进样；
- c) 载气：氦气，流速 1.2 mL/min；
- d) 升温程序：初始柱温 100°C，保持 1 min，以 15°C/min 升至 200°C，保持 1 min，再以 30°C/min 升至 300°C，保持 5 min；
- e) 进样量：1.0 μL。

7.1.2 质谱参考条件

质谱参考条件主要包括：

- a) 电离方式：电子轰击源（EI）；
- b) 离子源温度：300°C；
- c) 离子化能量：70 eV；
- d) 色谱与质谱接口温度：280°C；
- e) 四级杆温度：150°C；
- f) 扫描方式：选择离子扫描模式（SIM）；
- g) 溶剂延迟时间：4 min。

7.2 定性确证

在 7.1 仪器条件下，待测液和标准品的选择离子色谱峰在相同保留时间处（±0.5%）出现，并且对应质谱碎片离子的质荷比与标准品一致，其丰度比与标准品相比应符合表 1，可定性确证目标分析物。各邻苯二甲酸酯的保留时间、定性离子和定量离子参见附录 D。各邻苯二甲酸酯标准物质的 GC-MS 选择离子色谱图参见附录 E。

表 1 离子相对丰度比最大允许偏差

相对离子丰度%	>50	>20-50	>10-20	≤10
允许的最大偏差%	±10	±15	±20	±50

7.3 定量分析

以各邻苯二甲酸酯的标准溶液浓度为横坐标，各自的定量离子峰面积为纵坐标，建立标准曲线线性回归方程，根据待测样峰面积，外标法定量。

8 结果计算与表示

8.1 结果计算

土壤中邻苯二甲酸酯的含量按式（1）进行计算：

$$w = \frac{(C_1 - C_0) * v * K}{m} \quad (1)$$

式中：

w ，待测样中某邻苯二甲酸酯化合物含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

C_1 ，待测样中某邻苯二甲酸酯化合物峰面积对应的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

C_0 ，空白样中某邻苯二甲酸酯化合物的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V ，待测样溶液的最终定容体积，单位为毫升（mL）；

K ，稀释倍数；

m ，试样质量，单位为克（g）。

8.2 结果表示

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果，当测定结果小于 1 mg/kg 时，小数位数的保留与方法检出限一致；当测定结果大于或等于 1 mg/kg 时，保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

10 质量控制

10.1 空白试验

每批样品（不超过 20 个样品）需做一个空白试验，测定结果中目标物浓度不应超过方法检出限。否则，应检查试剂空白、仪器系统以及前处理过程。

10.2 校准曲线

校准曲线中目标化合物相对响应因子的相对标准偏差应小于或等于 20%。否则，说明进样口或色谱柱存在干扰，应进行必要的维护。

连续分析时，每 24 h 分析一次校准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对标准偏差应小于或等于 20%。否则，须重新绘制校准曲线。

10.3 平行样品的测定

每批样品（不超过 20 个样品）应分析一对平行样，平行样测定结果相对偏差应小于 20%。

10.4 空白加标样品的测定

每批次（不超过 20 个样品）分析一个空白加标样品，回收率应在 80%~130%之间，否则应查明原因，直至回收率满足质控要求后，才能继续进行样品分析。

10.5 基体加标的测定

每批次（不超过 20 个样品）分析一个基体加标样品，土壤样品加标回收率应在 80%~130%之间，否则应查明原因，直至回收率满足质控要求后，才能继续进行样品分析。

11 废弃物的处理

试验中所产生的所有废液和其它废弃物（包括检测后的残液）应集中密封存放，并附警示标识，委托有资质单位集中处理。

12 注意事项

12.1 邻苯二甲酸酯的分析易受环境因素的干扰，提取分析过程应避免接触和使用任何塑料制品，彻底清洗所用的玻璃器皿，保证溶剂中邻苯二甲酸酯的含量在检出限以下，并且进行空白样品的分析。

12.2 邻苯二甲酸酯的分析易受仪器系统环境影响，在实验分析时质量控制应严格按照标准进行，在质量控制不合格的情况下应检查色谱质谱系统在内的所有过程。

12.3 试验中所用有机溶剂和标准物质为有毒有害物质，标准溶液配制及样品前处理过程应在通风橱中进行；操作时应按规定佩戴防护器具，避免有机溶剂和标准物质直接接触皮肤和衣物。

附录 A
(资料性附录)
方法的检出限和定量限

表 A.1 方法检出限和定量限

单位: mg/kg

序号	化合物	选择离子扫描模式	
		检出限	定量限
1	邻苯二甲酸二甲酯	0.075	0.250
2	邻苯二甲酸二乙酯	0.075	0.250
3	邻苯二甲酸二正丁酯	0.038	0.125
4	邻苯二甲酸丁基苄基酯	0.075	0.250
5	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	0.038	0.125
6	邻苯二甲酸二正辛酯	0.038	0.125

附录 B

(资料性附录)

邻苯二甲酸酯化合物信息

表B.1 六种邻苯二甲酸酯化合物信息表

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	邻苯二甲酸二正丁酯	di-n-butyl phthalate	DnBP	84-74-2	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
4	邻苯二甲酸丁基苄基酯	benzybutyl phthalate	BBP	85-68-7	C ₁₉ H ₂₀ O ₄
5	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
6	邻苯二甲酸二正辛酯	di-n-octyl phthalate	DnOP	117-84-0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄

附录 C

(规范性附录)

土壤中邻苯二甲酸酯类物质的固相萃取处理方法

C.1 试剂和材料

C.1.1 丙酮：色谱纯

C.1.2 固相萃取小柱（SPE）：PSA/SiLica 复合填料玻璃柱（1000_{mg}，6_{mL}）。

C.2 仪器和设备

固相萃取装置

C.3 固相萃取处理方法

依次加入 5_{mL} 二氯甲烷，5_{mL} 乙腈活化，弃去流出液，将 6.3 所得的待净化液 2_{mL} 加载到 SPE 固相萃取柱中，收集流出液，再加入 5_{mL} 乙腈，收集流出液，合并两次收集的流出液，加 1_{mL} 丙酮，40^{°C}氮吹近干，正己烷准确定容至 2_{mL}，涡旋均匀，供 GC-MS 分析。

附录 D

(资料性附录)

邻苯二甲酸酯化合物的测定参考参数

表D.1 邻苯二甲酸酯化合物的保留时间、定性离子及丰度比和定量离子

序号	中文名称	保留时间/min	定性离子	定量离子
1	邻苯二甲酸二甲酯	6.676	163:77:135:194 (100:18:7:6)	163
2	邻苯二甲酸二乙酯	7.799	149:177:121:222 (100:28:6:3)	149
3	邻苯二甲酸二正丁酯	10.535	149:223:205:121 (100:5:4:2)	149
4	邻苯二甲酸丁基苄基酯	12.220	149:91:206:238 (100:72:23:4)	149
5	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	12.878	149:167:279:113 (100:29:10:9)	149
6	邻苯二甲酸二正辛酯	13.640	149:279:167:261 (100:7:2:1)	149

附录 E

(资料性附录)

邻苯二甲酸酯标准物质 GC-MS 选择离子色谱图

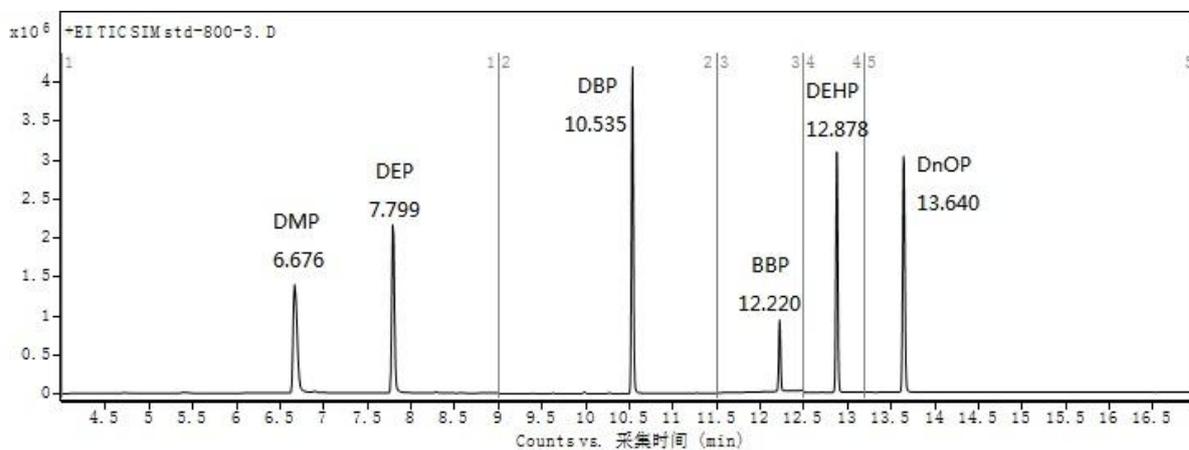


图 E.1 邻苯二甲酸酯标准物质的 GC-MS 选择离子色谱图 (0.800 mg/L)