

# 《肥料中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的检测 气相色谱-质谱法》

## 国家标准制定编制说明（送审稿）

### 一、任务来源

本标准是根据国标委综合〔2014〕67号文《国家标准委关于下达2014年第一批国家标准制修订计划的通知》，由上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心负责组织起草工作，黑龙江省质检院、上海化工研究院共同参与起草。计划任务下达时的名称是“肥料中邻苯二甲酸酯含量的测定 气相色谱-质谱法”，计划编号为20140463-T-606。本标准为首次制定。

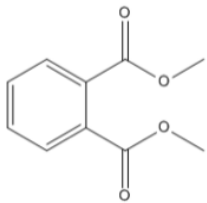
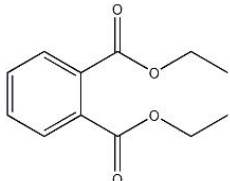
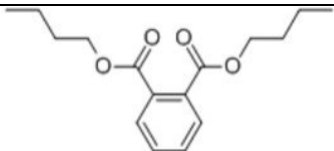
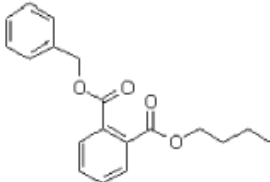
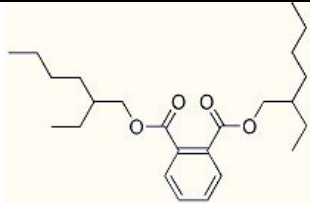
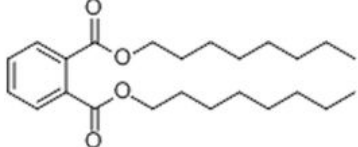
### 二、标准编制的背景和意义

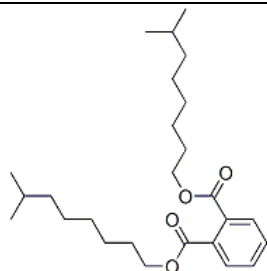
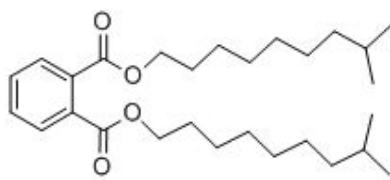
邻苯二甲酸酯（Phthalic acid esters, PAEs）是环境激素类物质中的一类化合物。有研究表明，PAEs以及它的代谢产物和降解产物具有致畸、致突变性，甚至还有致癌活性，可影响到人类生殖系统、免疫系统和神经系统，被人们称为“第二个全球性多氯联苯（PCBs）污染物”。当前，邻苯二甲酸酯主要用作增塑剂，由于全球塑料需求量十分巨大，据统计，仅2008年世界塑料消费量即达2.45亿吨，因此增塑剂的用量随之水涨船高。在塑料中，PAEs与聚烯烃类塑料分子之间由氢键或范德华力连接，彼此保留各自相对独立的化学性质。随着工业生产和塑料制品的使用，特别是大量塑料制品废弃后其中所包含的PAEs不断进入环境，普遍存在于土壤、底泥、生物等环境样品中，能长久地持存在，并通过食物链最终富集在人体中。需要重视的是，当前农业生产中使用的必须品肥料也被检出含有增塑剂。

肥料是提供一种或一种以上植物必需的营养元素，并改善土壤性质、提高土壤肥力水平的一类物质，是农业生产的物质基础之一。据研究，在检测21种常用肥料中，邻苯二甲酸酯类化合物检出率非常高，这可能是其生产过程中产生的副产品，或原料本身带入，也可能是在包装和贮运过程中受到污染，比如化肥包装内层使用的薄膜中含PAEs。农用肥料（化肥）中有机污染物的含量与农用城市污泥中的含量相比尽管可能较低，但其生物可利用性或生物有效性却相对较高，因而更容易被作物吸收而达到较高的含量，也可能残留在土壤中不断累积，不但会对土壤、水等环境造成累积性污染，而且会在植物吸收后进一步进入动植物、人体的食物循环，最终危害人体健康。因此，建立有效标准方法检测肥料中含有的邻苯二甲酸酯类化合物，对于控制肥料质量、保护环境、人体健康均有重要意义。

当前，美国国家环保局(EPA)将六种 PAEs 定为“优先控制污染物”：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)、邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)和邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯(DEHP)；我国又将其中三种定为“环境优先控制污染物”：分别是 DMP、DBP、DNOP；而欧盟也对增塑剂在玩具、化妆品等各类产品中有限制，其中的 6 种最受重视：邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)和邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)。因此，本标准将以上最受关注的八种邻苯二甲酸酯增塑剂确定为目标物，分别为 DMP、DEP、DBP、DNOP、BBP、DEHP、DINP、DIDP，建立肥料中这些物质的检测方法。

表 1 8 种邻苯二甲酸酯物质基本信息

| 学名称                              | 缩写   | 分子式               | 结构                                                                                    |
|----------------------------------|------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 邻苯二甲酸二甲酯<br>CAS: 131-11-3        | DMP  | $C_{10}H_{10}O_4$ |   |
| 邻苯二甲酸二乙酯<br>CAS: 84-66-2         | DEP  | $C_{12}H_{14}O_4$ |  |
| 邻苯二甲酸二丁酯<br>CAS: 84-74-2         | DBP  | $C_{16}H_{22}O_4$ |   |
| 邻苯二甲酸丁基苄基酯<br>CAS: 85-68-7       | BBP  | $C_{19}H_{20}O_4$ |   |
| 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯<br>CAS: 117-81-7 | DEHP | $C_{24}H_{38}O_4$ |   |
| 邻苯二甲酸二正辛酯<br>CAS: 117-84-0       | DNOP | $C_{24}H_{38}O_4$ |   |

|                                                                          |      |                   |                                                                                               |
|--------------------------------------------------------------------------|------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 邻苯二甲酸二异壬酯<br>(DINP 不是纯物质, 是一种复杂的混合物, 主要为含有九个碳的异构体)<br>CAS: 68515-48-0    | DINP | $C_{26}H_{42}O_4$ | <br>为其中一个结构 |
| 邻苯二甲酸二异癸酯<br>(DIDP 不是纯物质, 是一种复杂的混合物, 主要为含有 10 个碳的异构体)<br>CAS: 26761-40-0 | DIDP | $C_{28}H_{46}O_4$ | <br>为其中一个结构 |

### 三、与国内外相关方法标准、文献的关系

当前, 国内暂无肥料中邻苯二甲酸酯类化合物的国家标准及检验检疫行业标准。虽然有关肥料中检出邻苯二甲酸酯等有机化合物在国内外有过报道, 但相对其他领域对邻苯二甲酸酯的检测研究, 其研究数量明显不多且不够深入。邻苯二甲酸酯类化合物的相关检测方法, 见表 2。

表 2 邻苯二甲酸酯类化合物的相关检测方法

| 名称                                      | 方法               | 来源                              |
|-----------------------------------------|------------------|---------------------------------|
| 农用肥料中有机污染物的初步检测                         | 索氏提取-气相色谱-质谱     | 环境科学, 2005 年, 第 26 卷, 第 3 期。    |
| 城市污泥和化肥对水稻土种植的通菜中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 的影响      | 索氏提取-气相色谱-质谱     | 应用生态学报, 2003 年, 第 14 卷, 第 11 期。 |
| 索氏提取-液相色谱法测定土壤中邻苯二甲酸酯类物质                | 索氏提取-气相色谱-质谱     | 地质学刊, 2011 年, 第 35 卷, 第 1 期     |
| 玩具及儿童用品 聚氯乙烯塑料中邻苯二甲酸酯增塑剂的测定             | 索氏提取-气相色谱-质谱     | GB/T 21298-2008                 |
| 塑料及其制品中邻苯二甲酸类增塑剂的测定                     | 微波提取-气相色谱-质谱     | SN/T2249-2009                   |
| 食品包装材料中邻苯二甲酸酯的测定                        | 超声-气相色谱-质谱       | GB/T 21298-2008                 |
| 食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的测定                      | 超声提取-气相色谱        | 食品科学, 2008 年, 第 29 卷, 第 7 期     |
| 气相色谱-串联质谱法测定土壤中邻苯二甲酸酯                   | 超声提取-气相色谱-QQQ 质谱 | 色谱, 2011 年, 第 29 卷, 第 6 期       |
| 超声萃取/气相色谱-串联质谱法同时测定皮革制品中 20 种邻苯二甲酸酯类增塑剂 | 超声提取-气相色谱-QQQ 质谱 | 分析测试学报, 2012 年, 第 31 卷, 第 12 期  |
| 高效液相色谱法测定食品中 17 种邻苯二甲酸酯                 | 涡旋混匀-高效液相色谱      | 分析测试学报, 2011 年, 第 30 卷, 第 12 期  |
| 食品用塑料包装制品中有害有机物的检测方法研究                  | 超声等方法-气质气相色谱-质谱  | 2008 年重庆大学化工学院-硕士毕业论文           |
| 气相色谱法测定电子材料中邻苯二                         | 索氏或超声提取-气相色      | EPA 8061A: 1996                 |

|                           |              |               |
|---------------------------|--------------|---------------|
| 甲酸酯的含量                    | 谱-质谱         |               |
| 儿童用品和儿童护理用品-餐具喂养器具安全要求及测试 | 索氏提取-气相色谱-质谱 | EN 14372-2004 |

由表 2 可知，检测邻苯二甲酸酯时，由于这类物质沸点基本在 283℃～405℃，因此采用的大多数方法为气相色谱-质谱法，而采用的前处理方法有“微波提取、索氏提取、超声提取、涡旋混匀提取等。因此，本方法拟使用上述前处理方法中的一种前处理方法，并采用气相色谱-质谱作为检测分析方法测定肥料中 8 种邻苯二甲酸酯含量的测定。

## 四、标准制定的基本原则和主要工作过程

### 4.1 基本原则

1. 方法的检出限和测定范围满足实际肥料样品（包括进出口肥料、土壤肥料混合样）检测工作的要求；
2. 方法准确可靠，经多次重复验证对比，满足各项方法特性指标（精密度、准确度等）的要求；
3. 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

### 4.2 标准名称、适用范围和主要技术内容

#### 1. 关于送审稿名称的说明

根据肥料中邻苯二甲酸酯类实际存在的现状（见本编制说明中后续部分介绍），以及国际国内对邻苯二甲酸酯同类化合物的有害危险归类的 8 种高关注度物质——增塑剂的科学定义和风险警示，本标准名称拟改为《肥料中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的检测 气相色谱-质谱法》更为贴切，原计划任务书中的测定指标没变，规定采用的检测手段仍采用较为普及且准确方便的“气相色谱-质谱（GC-MS）”方法不变。

#### 2. 标准的适用范围

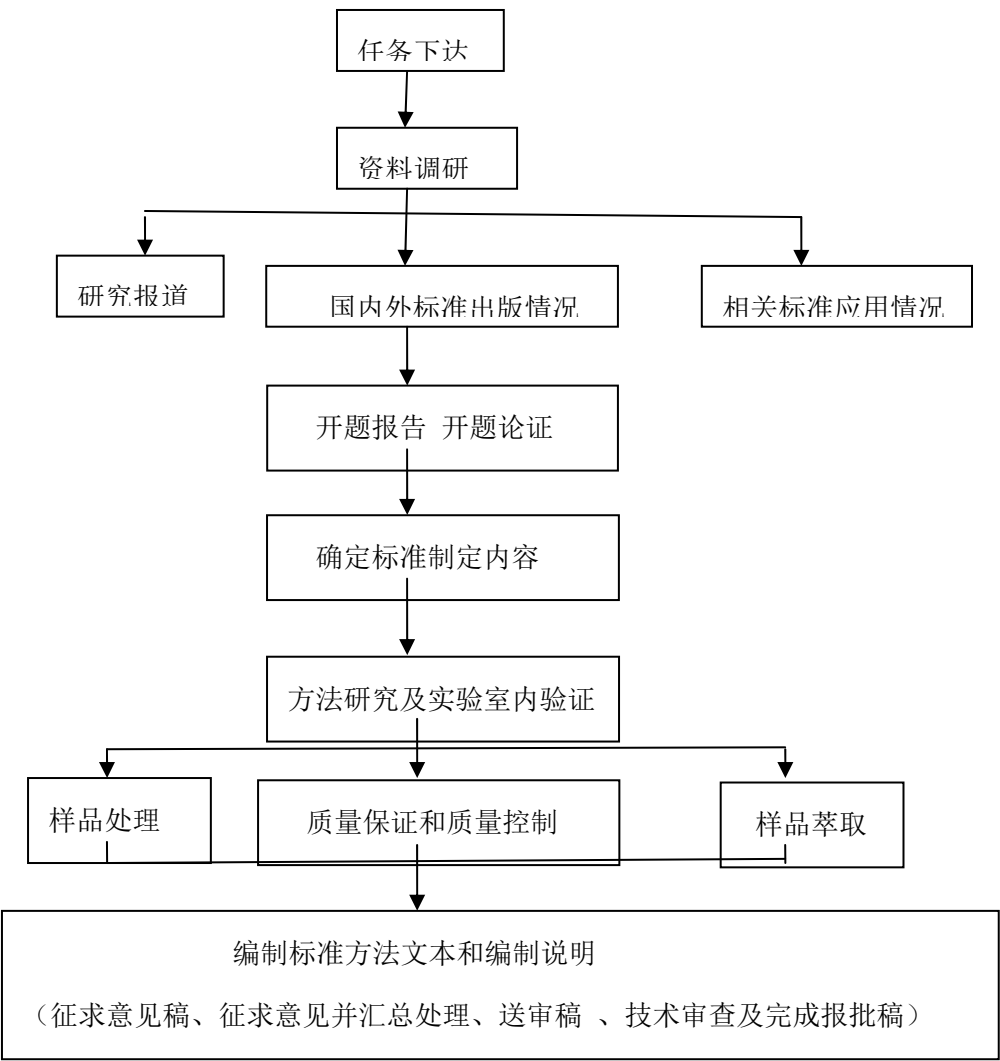
本标准规定了肥料中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的气相色谱-质谱测定方法。目标化合物选择目前国内外普遍关注的 8 种增塑剂，邻苯二甲酸二甲酯（DMP）、邻苯二甲酸二乙酯（DEP）、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）、邻苯二甲酸丁基苄酯（BBP）、邻苯二甲酸二（2-乙基）己基酯（DEHP）、邻苯二甲酸二正辛酯（DNOP）、邻苯二甲酸二异壬酯（DINP）、邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP）

本标准适用于复合肥、复混肥、有机肥、缓释肥及其他氮磷钾肥料中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的测定

3. 标准的主要技术内容

本标准基于GC-MS分析的技术路线，侧重净化方法的研究、仪器分析条件的建立以及质量保证和质量控制，同时兼顾便捷、准确的可操作性。

4.3 主要工作过程



五、方法研究报告

5.1 基本原理

肥料样品选用正己烷+二氯甲烷（体积比 5+1）作为提取溶剂，在 50℃下对其中邻苯二甲酸酯类增塑剂进行超声提取后，进气相色谱-质谱仪测定。采用选择离子监测模式（SIM）扫描，以碎片离子丰度比定性，外标法定量。

## 5.2 主要仪器与装置

5.2.1 气相色谱-质谱仪：配电子轰击离子源（EI）。

5.2.2 分析天平：感量 0.1 mg。

5.2.3 超声波清洗机：功率 $\geq 300$  W。

5.2.4 离心机：转速不低于 3000 r/min。

5.2.5 氮气吹干仪。

5.2.6 玻璃器皿：移液管、离心管、量筒。

5.2.7 微孔滤膜：0.45 $\mu$ m，有机相。

注：玻璃器皿洗净，用蒸馏水淋洗三次，丙酮浸泡 1h，300℃下烘烤 2h(容量瓶除外)，冷却至室温备用。

## 5.3 主要材料与试剂

5.3.1 正己烷：色谱纯。

5.3.2 二氯甲烷：色谱纯。

5.3.3 正己烷+二氯甲烷（体积比 5+1）混合液：用量筒量取 100 mL 正己烷置于烧杯，另用量筒量取 20 mL 二氯甲烷置于烧杯，混合摇匀。

5.3.4 丙酮：色谱纯。

5.3.5 邻苯二甲酸二甲酯（DMP）：纯度 $\geq 99\%$ ，，CAS 号 131-11-3。

5.3.6 邻苯二甲酸二乙酯（DEP）：纯度 $\geq 99\%$ ，CAS 号 84-66-2。

5.3.7 邻苯二甲酸二丁酯（DBP）：纯度 $\geq 99\%$ ，CAS 号 84-74-2。

5.3.8 邻苯二甲酸丁基苄酯（BBP）：纯度 $\geq 98\%$ ，CAS 号 85-68-7。

5.3.9 邻苯二甲酸二（2-乙基）己基酯（DEHP）：纯度 $\geq 99\%$ ，CAS 号 117-81-7。

5.3.10 邻苯二甲酸二正辛酯（DNOP）：纯度 $\geq 98\%$ ，CAS 号为 117-84-0。

5.3.11 邻苯二甲酸二异壬酯（DINP）：纯度 $\geq 99\%$ ，CAS 号 68515-48-0。

5.3.12 邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP）：纯度 $\geq 99\%$ ，CAS 号 26761-40-0。

5.3.13 邻苯二甲酸酯标准储备溶液：分别准确称取适量的邻苯二甲酸酯，用正己烷配制成标准储备溶液。其中，DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DNOP 浓度均为 1 mg/mL，DINP、DIDP 浓度均为 5mg/mL。

5.3.14 邻苯二甲酸酯标准工作溶液：采用逐级稀释的方法配制 8 种邻苯二甲酸酯的系列混合标准工作溶液。其中，DMP 浓度分别为 0.1 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L，DINP 浓度分别为 0.5 mg/L、2.5 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、25.0 mg/L、50.0 mg/L。（混标溶液中，DEP、DBP、BBP、DEHP、DNOP 与 DMP 浓度一致；DIDP 与 DINP 浓度一致）

## 5.4 样品前处理条件的选择

称取肥料试样0.5 g（精确至0.0001 g）于玻璃具塞离心管中，加入10 mL正己烷+二氯甲烷（体积比5+1）混合液并加塞密封，在50℃下超声提取30min后冷却，并以不低于3000 r/min离心5 min，移取上清液至另一玻璃试管中。残渣中加入10 mL正己烷+二氯甲烷（体积比5+1）混合液，按上述方法再提取一次，移取上清液与前一次提取液合并。在40℃下用氮气将该溶液吹至约为1 mL，若无固体析出，则将该溶液用正己烷准确定容至1.0 mL作为待测液。若有固体析出，则取其中澄清溶液至另一玻璃试管中，并用2 mL正己烷分两次清洗固体后将清洗液合并于玻璃试管中，在40℃下用氮气将该溶液吹至约为1 mL后，用正己烷准确定容至1.0 mL作为待测液。进样前使用微孔滤膜过滤，若待测溶液超出线性范围，可用正己烷适当稀释后再进样。按上述步骤，对同一试样进行平行试验测定。

5.4.1 提取方式的选择

根据文献，一般的固体样品中目标物的提取方式有超声提取、微波提取、索氏提取、加速溶剂仪提取等，其各有优略，见表3。相对加速溶剂提取、微波提取、索氏提取等方法，超声提取法在提取一些质地硬而紧实的样品时提取效率稍弱，但是它却是一种易于操作、简单快速、成本低廉的提取方法，因此使用较为广泛。肥料大多比较松软、分散，使用超声提取法能使提取溶剂较易渗透至样品内部并对目标物进行提取，因此本方法选择超声法作为提取方式。

表3 各种前处理方式的使用特点

| 样品较为紧实（塑料、橡胶、中药材等）    |                       |                 |
|-----------------------|-----------------------|-----------------|
|                       | 优点                    | 缺点              |
| 超声提取                  | 提取时间短、操作方便            | 提取效率较低          |
| 微波提取                  | 提取效率较高                | 设备操作繁琐、流程多      |
| 索氏提取                  | 提取效率较高                | 提取时间过长、溶剂使用多    |
| 加速溶剂提取                | 提取时间短、提取效率高、节省溶剂、自动化高 | 仪器设备昂贵          |
| 样品结构较为松散（如纺织品、纸张、肥料等） |                       |                 |
|                       | 优点                    | 缺点              |
| 超声提取                  | 提取时间短、操作方便、提取效率高      | 提取次数需多次（一般至少两次） |
| 微波提取                  | 提取效率较高                | 设备操作繁琐、流程多      |
| 索氏提取                  | 提取效率较高                | 提取时间过长、溶剂使用多    |
| 加速溶剂提取                | 提取时间短、提取效率高、节省溶剂、自动化高 | 仪器设备昂贵          |

5.4.2 提取溶剂的选择

提取溶剂的选择一般遵循以下原则：①溶剂的极性需与目标物的极性相近，使溶解度接近；②完全把样品溶解，使目标物完全释放出来，此为最佳方式；③不能完全溶解样品，但可以渗透到样品结构内部，将目标物提取出来，所用的提取方式其实就是辅助和加强这一过程的完成。

根据以上原则及相关文献，提取邻苯二甲酸酯类物质的溶剂使用较多的是①正己烷、②二氯甲烷、③正己烷与二氯甲烷（5+1）的混合液等。本标准考察以上三种溶剂的单次提取效率：随机选取两种肥料样品，称取同等质量阳性样

品（由于初筛发现，肥料中DBP与DEHP检出率较高，因此，以他们为例进行考察），使用同等体积溶剂，在室温下使用超声提取30min，结果发现，三种溶剂提取溶剂对邻苯二甲酸的提取效率略有差异。从理论上讲，邻苯二甲酸是一类含有苯环的极性较弱的化合物，考虑到PAEs是一类含有苯环的极性较弱的化合物，相对而言正己烷极性也较低，其提取出更多极性杂质的能力相对较弱，故能更好降低可能的背景干扰，提取PAEs更具针对性。但从另一方面说，考虑到实际样品的复杂性，如肥料中可能会残留一定的地膜、塑料等成分，使用单一极性溶剂无法保证对各种基质样品的高提取效率，使用混合型溶剂的效果会比单一溶剂更好，能提高普遍适用性。因此，我们选择了在肥料中适当引入阳性塑料成分，再以上述方法考察单一正己烷与正己烷+二氯甲烷混合液（5+1）溶剂的提取效率。结果发现，当肥料中存在地膜等塑料成分时，正己烷+二氯甲烷混合液（5+1）明显高于单一正己烷，见表4。最终，确定使用正己烷+二氯己烷（体积比5+1）为提取溶剂。

表4 不同溶剂的提取效率（mg/kg）

| PAEs | 正己烷  | 正己烷+二氯甲烷（5+1） |
|------|------|---------------|
| DBP  | 0.42 | 0.95          |
| DEHP | 0.35 | 0.68          |

5.4.3 提取温度的选择

一般而言，温度对提取效率的影响较大，温度越高越有利于溶剂渗透入样品内部，并提高溶剂对目标物的溶解能力。由于二氯甲烷沸点39.8℃、而正己烷沸点69℃，因此，对其混合液正己烷+二氯甲烷（体积比5+1），选取考察提取温度为25℃、30℃、40℃、50℃。随机选取某阳性样品（以DEHP、DBP为目标物），称量四份同等质量样品（0.50g），在同等时间下进行单次提取试验，见表5。结果表明，随着温度升高，被提取的PAEs的量越高，即提取效率越高。再高的温度，容易造成溶剂快速挥发，且50度提取效率满意，故本方法选择50℃作为提取温度。

表5 不同提取温度下的超声提取效果（mg/kg）

| PAEs | 25℃  | 30℃  | 40℃  | 50℃  |
|------|------|------|------|------|
| DBP  | 1.02 | 1.15 | 1.21 | 1.32 |
| DEHP | 0.25 | 0.31 | 0.43 | 0.49 |

5.4.4 提取时间与次数

为确定合适的超声提取时间及提取次数，进行以下试验。称样0.5g，加入10mL正己烷，在50℃下超声提取30min，离心分离后取出上层清液；重复上述提取过程四次，分别获得上层清液。对四份溶液分别进样GC-MS/MS发现，第一次提取液中PAEs量最高，第二次提取液PAEs量明显下降，第三、四次提取液中PAEs与空白溶液接近，见表6。因此，本方法选择提取时间30min，提取两次。

表6 超声提取次数的效果（mg/kg）

| PAEs | 一次提取液 | 第二次提取液 | 第三次提取液 | 第四次提取液 |
|------|-------|--------|--------|--------|
| DBP  | 1.25  | 0.19   | 未检出    | 未检出    |

|      |      |      |     |     |
|------|------|------|-----|-----|
| DEHP | 0.58 | 0.11 | 未检出 | 未检出 |
|------|------|------|-----|-----|

### 5.4.5 氮吹条件的选择

本方法选择以温和的氮气流速吹扫，并以 40℃温度加热氮吹管，进行 8 种增塑剂的加标溶液浓缩。分别考察了三种方式下的回收率：①将溶液完全吹干后，以正己烷定容至 1.0mL 进样；②将溶液吹至近干，以正己烷定容至 1.0mL 进样；③将溶液吹扫浓缩至 1mL 左右，以正己烷定容至 1.0mL 进样。结果表明，除 DMP 与 DEP 外，其它增塑剂的回收率无明显差别。但是，DMP 与 DEP 的回收率随着氮吹程度，明显下降，剩余溶液越少，回收率越低，见表 7。这可能是 DMP 与 DEP 较容易挥发，尤其是当溶剂近干时，氮吹更会引起其大量挥发导致的；而当其处于溶液当中时，挥发损失很少。因此，选择吹至 1mL 左右时，使用正己烷定容至 1.0mL。

表7 氮吹程度对回收率的效果（%）

| PAEs | 回收率  |      |        |
|------|------|------|--------|
|      | 完全吹干 | 吹至近干 | 吹至近1mL |
| DMP  | 31.4 | 55.2 | 95.5   |
| DEP  | 27.6 | 50.9 | 97.3   |

对于实际肥料提取液，在其浓缩过程中可能会有固体析出的情况。因为随着溶剂体积的减少，肥料中与目标物一起被提取出的杂质会析出，这样明显的固体会导致定容体积不准。因此，当浓缩至 1mL 左右时，若无固体析出，则直接定容至 1mL；当有固体析出时，则将清液取至另一玻璃管中，以正己烷淋洗固体并合并溶液，然后再氮吹并定容至 1.0mL 后进样。

### 5.4.6 固相萃取方法

当样品中有对目标物产生干扰的杂质峰时，需要对样品溶液进行固相萃取处理。参考相关文献《固相萃取技术与应用手册》（迪马公司），确定了增塑剂的净化方法，根据上述方法进行试验，发现增塑剂的回收率在均在90%以上。具体方法如下：

#### 5.4.6.1 活化

使用 PSA 固相萃取小柱（SPE）：填料质量为 500 mg，柱管体积为 6 mL，或相当者。使用前用依次加入 5 mL 二氯甲烷、5 mL 正己烷活化。

#### 5.4.6.2 上样及淋洗

取所得待净化液（见文本 7.1）加载到固相萃取柱中，流速控制在 1 mL/min 内。待上样结束，依次加入 5 mL 正己烷、5 mL 的 4%（质量浓度）丙酮-正己烷溶液淋洗盛装 7.1 待净化液的玻璃试管后，再分别倒入固相萃取柱进行洗脱，收集流出液，在 40℃温度下，用缓慢氮气流吹至约 1 mL，使用正己烷定容至 1.0 mL 后以 GC-MS 测定。若溶液浓度超出线性范围，可适当稀释后再测定。

## 5.5 仪器条件的选择

### 5.5.1 气相色谱条件的选择

#### 5.5.1.1 色谱柱、进样口温度、程序升温

参考现有文献及标准常规条件，色谱柱选用 HP-5ms, 30 m×0.25 mm(内径)×0.25 μm, 或相当者；柱温程序选用“初始温度为 40℃, 保持 2min, 然后以 15℃/min 的速率升至 325℃, 保持 10 min”；进样口温度选用 250℃。

#### 5.5.1.2 进样方式

除上述气相条件外，本方法对进样方式进行了一定的优化，旨在进一步提高增塑剂在 GCMS 上的灵敏度，特别是 DINP 及 DIDP 两个五指峰。由于 DIDP 与 DINP 为两个交叉的五指峰，峰形较宽，而且由于沸点相对其他邻苯二甲酸酯要高，出峰晚，扩散较为严重，这会降低其灵敏度。本法比较了同等浓度的邻苯二甲酸酯溶液在常规不分流进样和脉冲不分流进样条件下的响应值，结果表明，脉冲不分流进样会明显提高其灵敏度，峰形也更窄，见图 1。这是因为通过脉冲进样，增加了样品的进样速度，从而降低了样品特别是高沸点样品的谱带扩散效应。

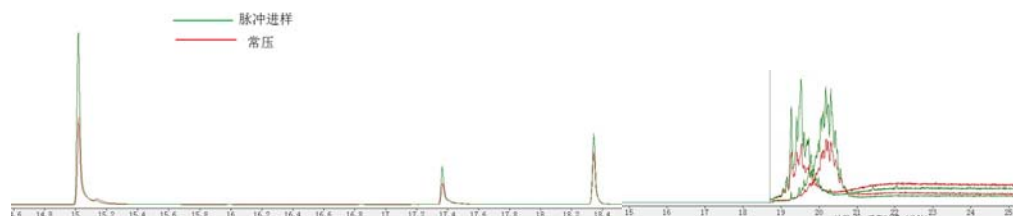


图 1 常压进样与脉冲进样的比较

#### 5.5.2 质谱条件的选择

##### 5.5.2.1 气相色谱-质谱接口 (280℃)；四级杆温度 (150℃)；电离方式 (EI)；电离能量 (70eV)；

根据文献及标准，确定以下常规条件：色谱-质谱接口温度：280℃；四级杆温度：150℃；载气：氦气，纯度≥99.999%；电离方式：电子轰击电离 (EI)；电离能量：70 eV；质量扫描范围：50 amu~450 amu；溶剂延迟：4 min；

##### 5.5.2.2 离子源温度 (280℃)

除上述气相条件外，本方法对离子源温度进行了进一步优化。根据相关文献，离子源对优化化合物，特别是高沸点化合物及峰扩散性化合物的峰形及灵敏度有所帮助，因此本方法对离子源温度进行了一定的优化。本方法考察了 230℃、250℃、280℃ 三种离子源温度对 8 种增塑剂的色谱峰的影响，结果发现温度越高，对增塑剂特别是 DIDP 与 DINP，使之峰宽变窄、峰高变高，能提高灵敏度，见图 3。这可能是因为离子源温度提高有利于提高离子化效率及离子化速度导致的。因此，本方法中选择离子源温度为 280℃。

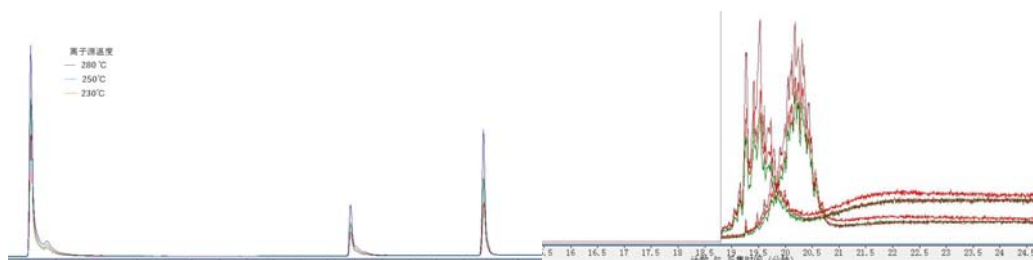


图3 不同离子源温度下对增塑剂峰的影响

#### 5.5.2.3 离子选择监测模式 (SIM) 的离子选择

根据文献以及标准样品全扫描获得质谱图, 获得上述 8 种增塑剂质谱特征离子及定量离子, 见表 8。

表 8 8 种邻苯二甲酸酯类化合物的定量及特征离子选择表

| 化学名称            | 缩写   | 分子式               | 特征离子及其丰度比(K)          | 定量离子 |
|-----------------|------|-------------------|-----------------------|------|
| 邻苯二甲酸二甲酯        | DMP  | $C_{10}H_{10}O_4$ | 163:77:135=100:18:7   | 163  |
| 邻苯二甲酸二乙酯        | DEP  | $C_{12}H_{14}O_4$ | 149:177:121=100:28:6  | 149  |
| 邻苯二甲酸二丁酯        | DBP  | $C_{16}H_{22}O_4$ | 149:223:205=100:5:4   | 149  |
| 邻苯二甲酸丁基苄酯       | BBP  | $C_{19}H_{20}O_4$ | 149:206:238=100:23:3  | 149  |
| 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 | DEHP | $C_{24}H_{38}O_4$ | 149:167:279=100:29:10 | 149  |
| 邻苯二甲酸二正辛酯       | DNOP | $C_{24}H_{38}O_4$ | 149:279:261=100:7:1   | 279  |
| 邻苯二甲酸二异壬酯       | DINP | $C_{26}H_{42}O_4$ | 149:293:167=100:9:6   | 293  |
| 邻苯二甲酸二异癸酯       | DIDP | $C_{28}H_{46}O_4$ | 149:307:150=100:16:10 | 307  |

#### 5.5.2.4 邻苯二甲酸酯类化合物 (8 种) 标准物 GC-MS 总离子流色谱图及 DNOP、DINP、DIDP 提取离子色谱图

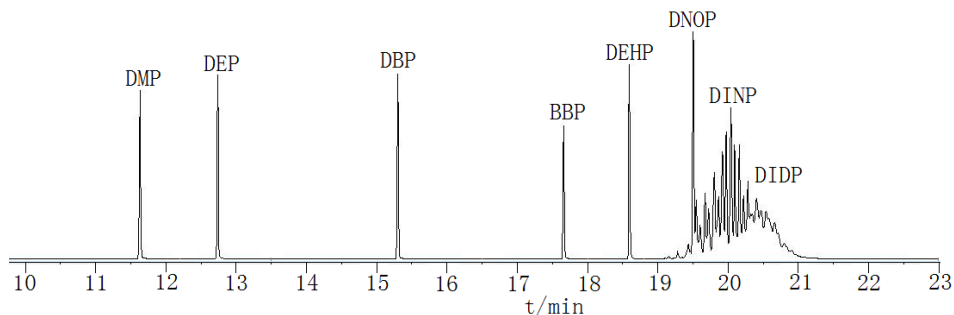


图4 邻苯二甲酸酯类化合物 (8种) 标准物GC-MS总离子流色谱图

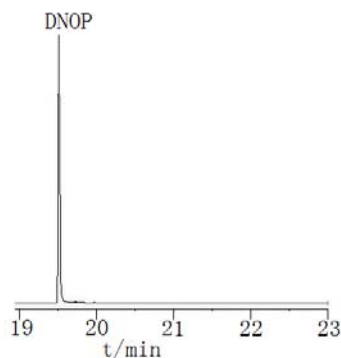


图5 DNOP标准物GC-MS选择离子 ( $m/z=279$ ) 色谱图

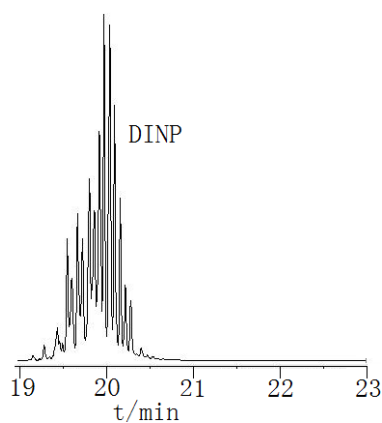


图6 DINP标准物GC-MS选择离子 ( $m/z=293$ ) 色谱图

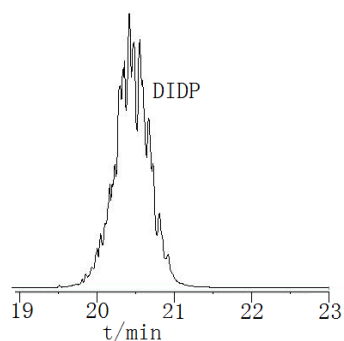


图7 DIDP标准物GC-MS选择离子 ( $m/z=307$ ) 色谱图

## 5.6 方法线性范围

### 5.6.1 标准溶液的配制、标准曲线绘制及线性范围

按照 (4.5) 所列测定条件, 分别将邻苯二甲酸酯标准工作溶液 (4.3.14) 依次注入气相色谱-质谱仪中, 以标准工作溶液中各邻苯二甲酸酯浓度为横坐标 (单位为微克  $\mu\text{g/mL}$ ), 以对应面积为纵坐标, 绘制标准曲线。

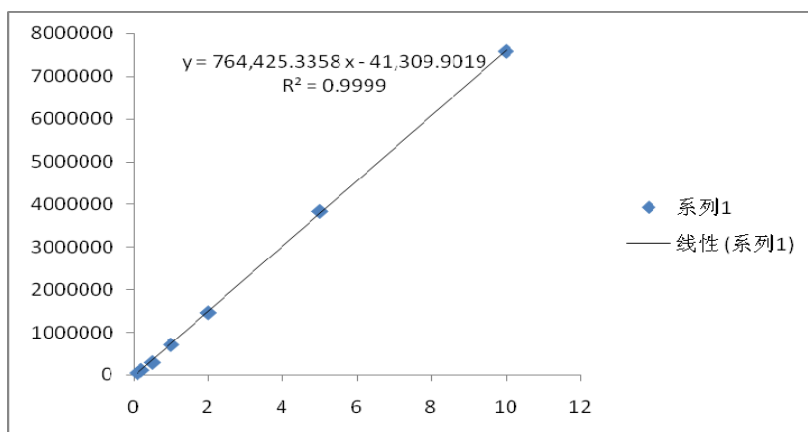


图8. 峰面积随 DMP 浓度变化曲线

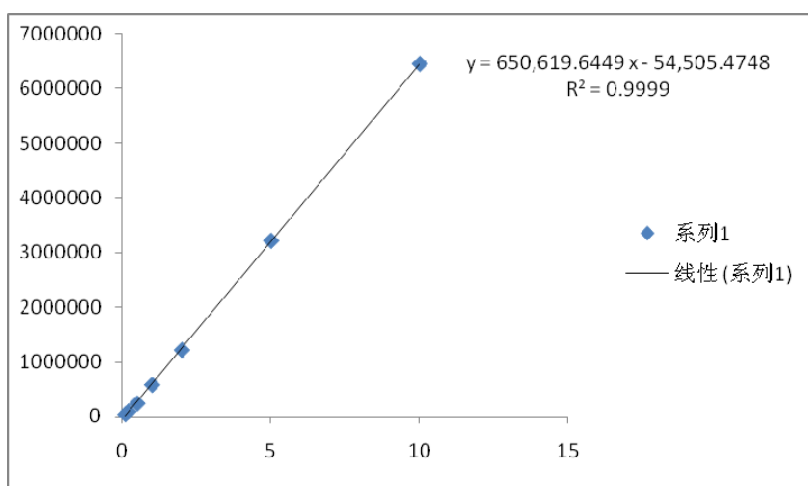


图 9. 峰面积随 DEP 浓度变化曲线

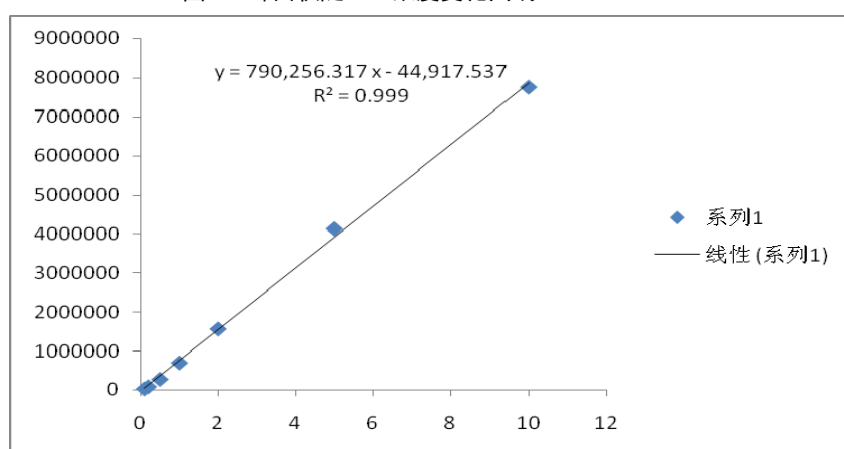


图 10. 峰面积随 DBP 浓度变化曲线

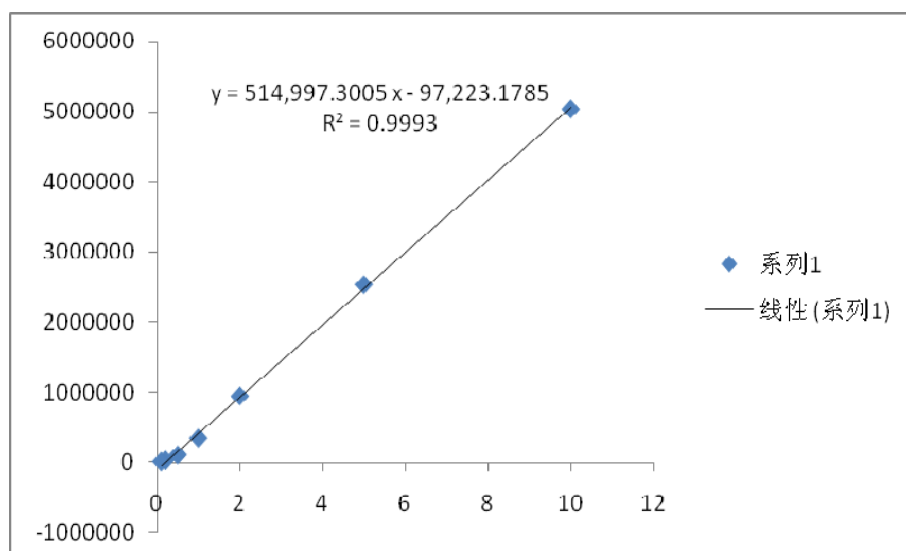


图 11. 峰面积随 BBP 浓度变化曲线

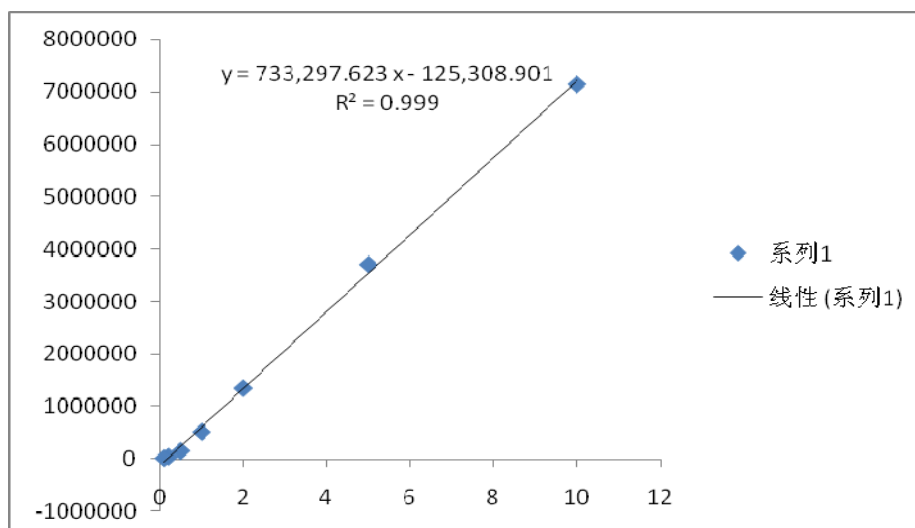


图 12. 峰面积随 DEHP 浓度变化曲线

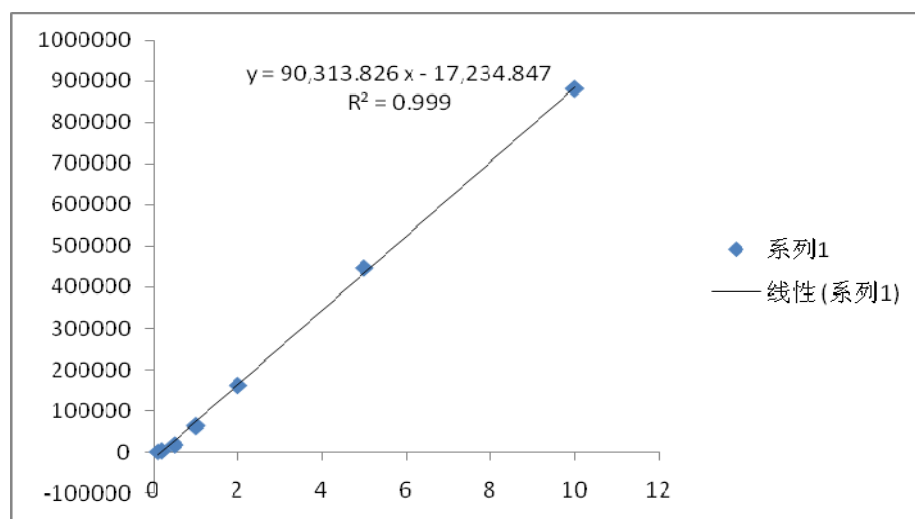


图 13. 峰面积随 DNOP 浓度变化曲线

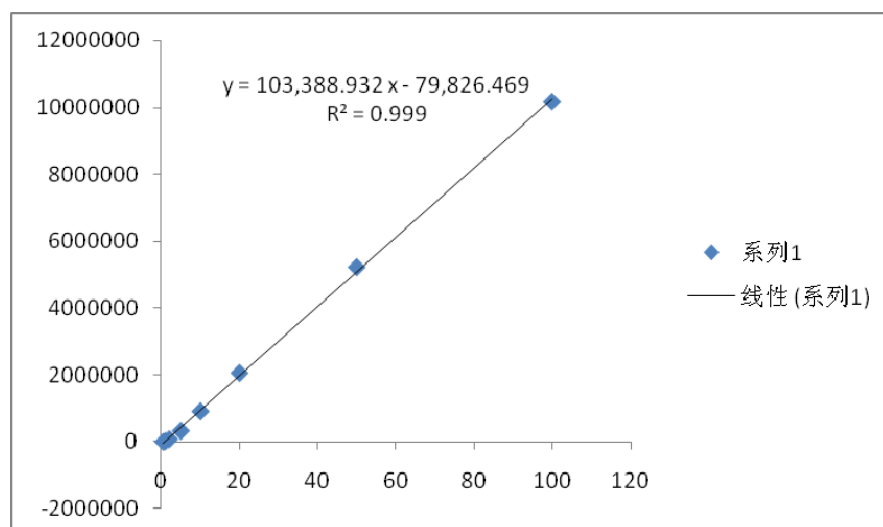


图 14. 峰面积随 DINP 浓度变化曲线

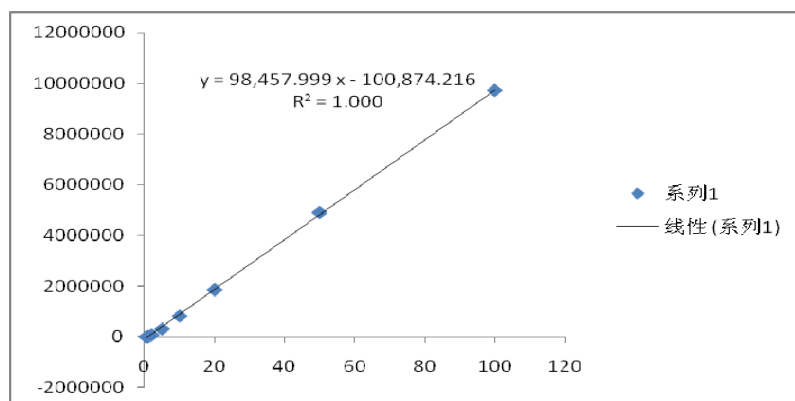


图 15. 峰面积随 DIDP 浓度变化曲线

表 9. 8 种塑化剂的回归方程及相关系数

| 物质名称 | 回归方程                           | 相关系数 $R^2$ | 线性范围                                      |
|------|--------------------------------|------------|-------------------------------------------|
| DMP  | $y=764425.3358x-41309.9019$    | 0.9999     | $0.1\mu\text{g/mL} \sim 10\mu\text{g/mL}$ |
| DEP  | $y=650619.6649x-54505.4748$    | 0.9999     | $0.1\mu\text{g/mL} \sim 10\mu\text{g/mL}$ |
| DBP  | $y=790,256.3171x-44,917.5372$  | 0.9993     | $0.1\mu\text{g/mL} \sim 10\mu\text{g/mL}$ |
| BBP  | $y=514,997.3005x-97,223.1785$  | 0.9993     | $0.1\mu\text{g/mL} \sim 10\mu\text{g/mL}$ |
| DEHP | $y=733,297.6233x-125,308.9014$ | 0.9992     | $0.1\mu\text{g/mL} \sim 10\mu\text{g/mL}$ |
| DNOP | $y=90,313.8264x-17,234.8473$   | 0.9991     | $0.1\mu\text{g/mL} \sim 10\mu\text{g/mL}$ |
| DINP | $y=103,388.9321x-79,826.4691$  | 0.9989     | $0.5\mu\text{g/mL} \sim 50\mu\text{g/mL}$ |
| DIDP | $y=98,457.9994x-100,874.2163$  | 0.9998     | $0.5\mu\text{g/mL} \sim 50\mu\text{g/mL}$ |

## 六、方法验证

### 6.1 验证过程

6.1.1 内部验证试验：检出限和回收率。

6.1.2 外部验证试验：

(1) 确定方法验证单位；(2) 按照方法验证方案准备实验用品，并与验证单位确定验证时间。(3) 在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。(4) 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 验证方案

组织 8 家有资质的实验室，进行方法验证，根据提供的检测方法规程，严格控制影响方法精密度和准确度的主要因素，平行独立试验，测定结果进行数理统计，并且根据验证数据计算方法精密度和准确度。在此基础上，对实际样品进行普查分析，检验方法实用性并提出实际测试范围的建议。

### 6.3. 检出限和回收率试验

#### 6.3.1 方法检出限

选择不含目标化合物为空白基质添加 DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP、DIDP, 以信噪比(S/N)为 3 倍确定各目标化合物的检出限: DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DNOP 方法检出限为 0.1mg/kg, DINP、DIDP 方法检出限为 0.5mg/kg; 以检出限 3-5 倍确定各目标化合物的定量限: DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DNOP 方法定量限为 0.3mg/kg, DINP、DIDP 方法定量限为 1.5mg/kg。

### 6.3.2 回收率

选择肥料样品进行添加塑化剂实验室内回收率以及精密度试验, 选择的添加量分别为 1.0 mg/kg、5.0 mg/kg、10.0 mg/kg(DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DNOP)及 5.0 mg/kg、25.0 mg/kg、50.0 mg/kg(DINP、DIDP), 结果见表 10。

### 6.4 外部验证试验及精密度计算

邀请 8 家实验室进行了验证实验并计算精密度(重现性和再现性), 此外另由上海农科院进行审核验证, 比对分析结果误差完全满足国标要求。8 家实验室分别是: 上海出入境检验检疫局原材料中心、南通出入境检验检疫局技术中心、台州出入境检验检疫局综合技术服务中心、福建出入境检验检疫局综合技术服务中心、重庆出入境检验检疫局检测技术中心、上海测试分析中心、黑龙江省质检院、华东师范大学化学系。所有验证实验室数据汇总后, 经过数据统计处理及精密度  $R_r$  计算, 结果见表 11。

## 七、 实际样品的测定

本实验室对市场购买的十几个肥料样品中 PAEs 进行检测, 绝大多数样品均被检出含 PAEs, 其中 DEHP 与 DBP 的检出率最高, 含量在 0.20~27.95mg/kg, 另外有少数样品被检出含有 DINP 等 PAEs。可见肥料样品含有增塑剂的实际现状不容忽视。样品测定结果见表 12。

## 八、 结论

1、通过对仪器和前处理方法的优化, 采用外标方法定量, 可以获得较好的检出限, 稳定的回收率, 方法准确可靠。

肥料普查发现, 在部分市售肥料中查出邻苯二甲酸酯的存在。加强肥料中邻苯二甲酸酯的检测, 具有重要的现实意义。

表 10 上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心方法回收率及精密度

| 添加水平 (n=6)  | DMP<br>(mg/kg) | DEP<br>(mg/kg) | DBP<br>(mg/kg) | BBP<br>(mg/kg) | DEHP<br>(mg/kg) | DNOP<br>(mg/kg) | DINP<br>(mg/kg) | DIDP(mg/kg) |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------|
| 添加量         | 1.0mg/kg       |                |                |                |                 |                 | 5.0mg/kg        |             |
| 实测平均值 (n=6) | 0.851          | 0.845          | 0.801          | 0.827          | 0.848           | 0.833           | 4.08            | 3.92        |
|             | 0.847          | 0.881          | 0.836          | 0.863          | 0.879           | 0.801           | 4.32            | 3.99        |
|             | 0.835          | 0.857          | 0.822          | 0.802          | 0.854           | 0.868           | 4.27            | 3.96        |
|             | 0.867          | 0.889          | 0.858          | 0.801          | 0.822           | 0.859           | 3.88            | 3.69        |
|             | 0.879          | 0.843          | 0.862          | 0.826          | 0.889           | 0.827           | 4.12            | 4.16        |
|             | 0.803          | 0.898          | 0.815          | 0.854          | 0.871           | 0.793           | 4.31            | 3.75        |
| 平均回收率%      | 84.7           | 86.9           | 83.2           | 82.9           | 86.1            | 83.0            | 83.3            | 78.2        |
| RSD%        | 3.1            | 2.7            | 2.9            | 3.1            | 2.8             | 3.6             | 4.1             | 4.4         |
| 添加量         | 5.0mg/kg       |                |                |                |                 |                 | 25.0 mg/kg      |             |
| 实测平均值 (n=6) | 4.56           | 4.68           | 4.73           | 4.85           | 4.68            | 4.63            | 22.12           | 22.45       |
|             | 4.59           | 4.69           | 4.79           | 4.81           | 4.62            | 4.55            | 21.06           | 22.59       |
|             | 4.44           | 4.55           | 4.58           | 4.71           | 4.47            | 4.82            | 22.98           | 21.88       |
|             | 4.69           | 4.73           | 4.59           | 4.65           | 4.53            | 4.69            | 21.08           | 20.87       |
|             | 4.41           | 4.49           | 4.87           | 4.96           | 4.79            | 4.48            | 22.18           | 22.96       |
|             | 4.35           | 4.71           | 4.77           | 4.78           | 4.72            | 4.44            | 22.24           | 22.52       |
| 平均回收率       | 90.1           | 92.8           | 94.4           | 95.9           | 92.7            | 92.0            | 87.8            | 88.8        |
| RSD%        | 2.8            | 2.1            | 2.4            | 2.3            | 2.6             | 3.1             | 3.4             | 3.3         |
| 添加量         | 10.0mg/kg      |                |                |                |                 |                 | 50.0mg/kg       |             |
| 实测平均值 (n=6) | 9.96           | 10.25          | 9.88           | 10.46          | 9.89            | 9.77            | 46.83           | 48.74       |
|             | 9.87           | 10.11          | 9.89           | 10.52          | 9.81            | 9.44            | 47.65           | 47.94       |
|             | 9.68           | 10.02          | 9.62           | 10.45          | 9.47            | 9.98            | 48.98           | 48.96       |
|             | 10.29          | 10.34          | 9.78           | 10.55          | 9.62            | 9.39            | 45.21           | 45.82       |
|             | 10.19          | 10.43          | 10.05          | 10.12          | 10.08           | 9.71            | 45.32           | 47.96       |
|             | 9.88           | 10.51          | 9.61           | 10.01          | 9.88            | 9.95            | 46.97           | 49.88       |
| 平均回收率       | 99.8           | 102.8          | 98.1           | 103.5          | 97.9            | 97.1            | 93.7            | 96.4        |
| RSD%        | 2.3            | 1.8            | 1.7            | 2.2            | 2.2             | 2.6             | 3.1             | 2.9         |

表 11 8 种增塑剂的重复性和再现性方程

| 化合物名称 | 含量水平 ( $m/mg/kg$ ) | 重复性限 ( $r$ )       | 再现性限 ( $R$ )       |
|-------|--------------------|--------------------|--------------------|
| DMP   | 1.0~10.0           | $r=0.0617m+0.0004$ | $R=0.0676m+0.0106$ |
| DEP   | 1.0~10.0           | $r=0.0663m-0.0035$ | $R=0.0748m-0.0214$ |
| DBP   | 1.0~10.0           | $r=0.0399m+0.0279$ | $R=0.0608m+0.0359$ |
| BBP   | 1.0~10.0           | $r=0.0619m+0.006$  | $R=0.0829m-0.0183$ |
| DEHP  | 1.0~10.0           | $r=0.055m+0.0062$  | $R=0.0848m+0.0129$ |
| DNOP  | 1.0~10.0           | $r=0.0632m+0.0014$ | $R=0.0711m+0.035$  |
| DINP  | 5.0~50.0           | $r=0.0784m+0.0906$ | $R=0.0918m+0.1734$ |
| DIDP  | 5.0~50.0           | $r=0.0729m+0.0773$ | $R=0.0841m+0.0292$ |

表 12 14 种肥料样品增塑剂含量测定结果

| 样品类别 | DMP<br>(mg/kg) | DEP<br>(mg/kg) | DBP<br>(mg/kg) | BBP<br>(mg/kg) | DEHP<br>(mg/kg) | DNOP<br>(mg/kg) | DINP<br>(mg/kg) | DIDP<br>(mg/kg) |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1#   | 未检出            | 未检出            | <0.3           | 未检出            | 27.95           | 未检出             | 28.06           | 未检出             |
| 2#   | 未检出            | 未检出            | <0.3           | 未检出            | 0.52            | 未检出             | 未检出             | 未检出             |
| 3#   | 未检出            | 未检出            | 未检出            | 未检出            | 0.47            | 未检出             | 未检出             | 未检出             |
| 4#   | 未检出            | 未检出            | <0.3           | 未检出            | 1.20            | 未检出             | 未检出             | 未检出             |
| 5#   | 未检出            | 未检出            | 0.39           | 未检出            | 1.18            | 未检出             | 未检出             | 未检出             |
| 6#   | 未检出            | 未检出            | <0.3           | 未检出            | 0.44            | 未检出             | 未检出             | 未检出             |
| 7#   | 未检出            | 未检出            | 2.90           | 未检出            | 0.79            | 未检出             | 未检出             | 未检出             |
| 8#   | 未检出            | 未检出            | 0.61           | 未检出            | 0.50            | 未检出             | 未检出             | 未检出             |
| 9#   | 未检出            | 未检出            | 0.57           | 未检出            | 1.52            | 未检出             | 未检出             | 未检出             |
| 10#  | 未检出            | 未检出            | 0.66           | 未检出            | 0.46            | 未检出             | 未检出             | 未检出             |
| 11#  | 未检出            | 未检出            | 0.44           | 未检出            | 1.57            | 未检出             | 未检出             | 未检出             |
| 12#  | 未检出            | 未检出            | 0.69           | 未检出            | 0.49            | 未检出             | 未检出             | 未检出             |
| 13#  | 未检出            | 未检出            | 0.41           | 未检出            | 1.07            | 未检出             | 未检出             | 未检出             |
| 14#  | 未检出            | 未检出            | 未检出            | 未检出            | 0.40            | 未检出             | 未检出             | 未检出             |