



中华人民共和国国家标准

GB/TXXXXX—XXXX

肥料中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的测定 气相色谱-质谱法

Determination of plasticizers (phthalic acid esters) in fertilizer by gas
chromatograph-mass spectrometer(GC-MS)

(送审稿)

(2015.10.20)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会（SAC/TC105）归口。

本标准的附录A、附录B、附录C为资料性附录。

本标准起草单位：上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心、上海化工研究院、XXXX、XXXX。

本标准主要起草人：xxx，xxx，xxx，xxx，xxx，xxx，xxx。

肥料中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的测定 气相色谱-质谱法

警告：本部分有可能涉及到有害物质、危险操作和设备的安全。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的要求。

1 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。

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

本标准方法检出限：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）均为0.1 mg/kg，邻苯二甲酸二异壬酯（DINP）、邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP）均为0.5 mg/kg。

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 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 8571 复混肥料 实验室样品制备

3 原理

试样中邻苯二甲酸酯以正己烷+二氯甲烷（体积比5+1）为溶剂，用超声方法提取后，进气相色谱-质谱仪测定。采用选择离子监测模式（SIM）扫描，以碎片离子质核比及其丰度比定性，外标法定量。

4 试剂和材料

除另有说明外，所用试剂均为分析纯。

4.1 正己烷：色谱纯。

4.2 二氯甲烷：色谱纯。

4.3 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。

4.4 丙酮：色谱纯。

4.5 邻苯二甲酸二甲酯（DMP）：纯度≥99%，CAS 号 131-11-3。

4.6 邻苯二甲酸二乙酯（DEP）：纯度≥99%，CAS 号 84-66-2。

- 4.7 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)：纯度 $\geq 99\%$ ，CAS 号 84-74-2。
- 4.8 邻苯二甲酸丁基苄酯 (BBP)：纯度 $\geq 98\%$ ，CAS 号 85-68-7。
- 4.9 邻苯二甲酸二(2-乙基)己基酯 (DEHP)：纯度 $\geq 99\%$ ，CAS 号 117-81-7。
- 4.10 邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)：纯度 $\geq 99\%$ ，CAS 号为 117-84-0。
- 4.11 邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)：纯度 $\geq 99\%$ ，CAS 号 68515-48-0。
- 4.12 邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)：纯度 $\geq 99\%$ ，CAS 号 26761-40-0。
- 4.13 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 (4.5~4.12)，用正己烷 (4.1) 配制成混合标准储备溶液。其中，DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DNOP 浓度均为 1 mg/mL，DINP、DIDP 浓度均为 5 mg/mL。
- 4.14 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 仪器和设备

- 5.1 气相色谱-质谱仪：配电子轰击离子源 (EI)。
- 5.2 分析天平：感量 0.1 mg。
- 5.3 超声波清洗机：功率 ≥ 300 W。
- 5.4 离心机：转速不低于 3000 r/min。
- 5.5 氮气吹干仪。
- 5.6 玻璃器皿：离心管、量筒、移液管。
- 5.7 微孔滤膜：0.45 μm ，有机相。

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

6 试样制备与保存

取肥料代表性样品，按 GB/T 8571 规定制备试样，装入样品瓶中，并标明标记，置于干燥器中。

7 测定步骤

7.1 提取

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 (4.3) 并加塞密封，在 50℃ 下超声提取 30 min 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 (4.3)，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 (5.7) 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。

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

7.2 空白试验

试验中不添加样品，仅使用试剂按7.1处理，进行气相色谱-质谱分析。

7.3 测定

7.3.1 色谱-质谱参考条件

a) 色谱柱：30 m×0.25 mm(内径)×0.25 μm（膜厚），固定相为(5%)二苯基-(95%)二甲基亚芳基硅氧烷共聚物或相当者；

b) 柱温程序：初始温度为 40℃，保持 2min，然后以 15℃/min 的速率升至 325℃，保持 10min；

c) 进样口温度：250℃；

d) 色谱-质谱接口温度：280℃；

e) 四级杆温度：150℃；

f) 离子源温度：280℃；

g) 载气：氦气，纯度≥99.999%，流量为 1.5 mL/min；

h) 电离方式：电子轰击电离（EI）；

i) 电离能量：70 eV；

j) 质量扫描范围：50 amu～450 amu；

k) 测定方式：选择离子监测模式（SIM），监测离子参见附录 A.1；

l) 进样方式：脉冲不分流进样，1.0min 后开阀；

m) 进样量：1.0 μL；

n) 溶剂延迟：4min。

7.3.2 定性测定

在相同的实验条件下进行样品测定时，若样品中待测物质的色谱峰保留时间与标准品色谱峰保留时间相差在 2.5%以内，并且在扣除背景后的样品质谱中，所选择的离子均出现，且样品谱图中定性离子的相对丰度与浓度接近的标准溶液谱图中对应定性离子的相对丰度进行比较，偏差不超过表 1 规定的范围，则可判定为样品中存在该种待测物。

表 1 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度 K	K>50	20< K<50	10< K<20	K≤10
允许最大偏差%	±20	±25	±30	±50

7.3.3 定量测定

按照（7.3.1）所列测定条件，分别将邻苯二甲酸酯标准工作溶液（4.14）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 mg/L)，以对应面积为纵坐标，绘制标准曲线。将样品溶液（7.1）及空白溶液（7.2）进样气相色谱-质谱仪，得到邻苯二甲酸酯峰面积，根据标准曲线得到待测溶液中邻苯二甲酸酯的浓度。在上述色谱和质谱条件下，8 种邻苯二甲酸酯类化合物的总离子流色谱图和选择离子色谱图参见附录中的图 B.1～图 B.4。

8 结果计算

样品中邻苯二甲酸酯含量的测定按式（1）计算：

$$X = \frac{(c - c_0) \times V \times k}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X——试样中被测组分含量，单位为微克每克（mg/kg）；

c ——从标准工作曲线上得到的被测组分溶液浓度，单位为微克每毫升（mg/L）；
 c_0 ——从标准工作曲线上得到的空白溶液浓度，单位为微克每毫升（mg/L）；
 V ——溶液定容体积，单位为毫升（mL）；
 m ——样品溶液所代表的试样的质量，单位为克（g）；
 k ——稀释因子。

9 精密度

本标准的精密度数据是按照GB/T 6379.1和GB/T 6379.2的规定确定的，其重复性（ r ）和再现性（ R ）的值是以95%的可信度来计算。在重复性条件和再现性条件下获得测定结果应满足表3所列重复性限（ r ）与再现性限（ R ）的要求。

表3 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	$r=0.0619m+0.0060$	$R=0.0829m-0.0183$
DEHP	1.0~10.0	$r=0.0550m+0.0062$	$R=0.0848m+0.0129$
DNOP	1.0~10.0	$r=0.0632m+0.0014$	$R=0.0711m+0.0350$
DINP	5.0~50.0	$r=0.0784m+0.0906$	$R=0.0918m+0.1734$
DIDP	5.0~50.0	$r=0.0729m+0.0773$	$R=0.0841m+0.0292$

注： m 为两次测定结果的算术平均值。

附 录 A
(资料性附录)

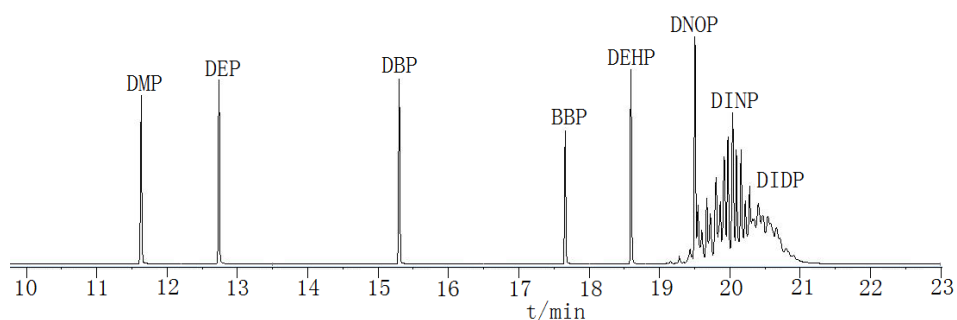
邻苯二甲酸酯类化合物的定量及特征选择离子表

表 A. 1 邻苯二甲酸酯类化合物的定量及特征离子选择表

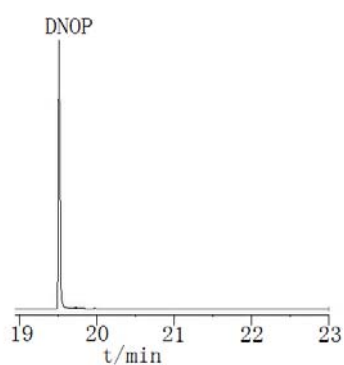
化学名称	缩写	分子式	特征离子及其丰度比(K)	定量离子
邻苯二甲酸二甲酯	DMP	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	163:77:135=100:18:7	163
邻苯二甲酸二乙酯	DEP	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	149:177:121=100:28:6	149
邻苯二甲酸二丁酯	DBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	149:223:205 =100:5:4	149
邻苯二甲酸丁基苄酯	BBP	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	149:206:238 =100:23:3	149
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	DEHP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	149:167:279 =100:29:10	149
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

附 录 B
(资料性附录)

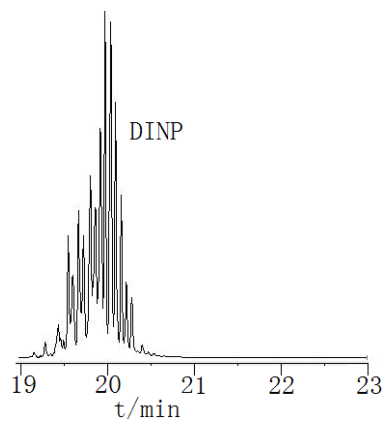
邻苯二甲酸酯类化合物(8种)标准物GC-MS总离子流色谱图及DNOP、DINP、DIDP提取离子色谱图



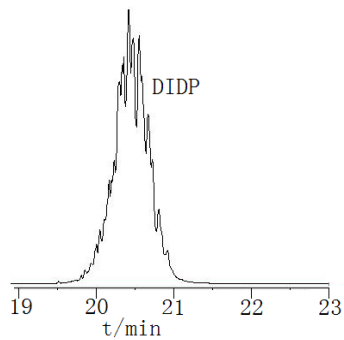
B.1 邻苯二甲酸酯类化合物(8种)标准物GC-MS总离子流色谱图



B.3 DNOP标准物GC-MS选择离子(m/z=279)色谱图



B.4 DINP标准物GC-MS选择离子(m/z=293)色谱图



B.5 DIDP标准物GC-MS选择离子(m/z=307)色谱图

附 录 C

（资料性附录）

肥料试样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 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。

C.2 仪器和设备

固相萃取装置。

C.3 固相萃取处理方法

取7.1所得待净化液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。
