

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 4609—2025

土壤中16种邻苯二甲酸酯残留量的测定
气相色谱-质谱法

Determination of sixteen phthalic acid esters residues in soil—
Gas chromatography-mass spectrometry

2025-01-09 发布

中华人民共和国农业农村部 发布



前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由农业农村部种植业管理司提出并归口。

本文件起草单位：江苏省农业科学院、农业农村部农产品质量安全风险评估实验室（南京）、农业农村部农产品及加工品监督检验测试中心（南京）。

本文件主要起草人：陈小龙、程金金、余向阳、李勇、万群、葛静、蒋文奇。



土壤中 16 种邻苯二甲酸酯残留量的测定

气相色谱-质谱法

1 范围

本文件规定了土壤中邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯、邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸二苯酯、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二壬酯 16 种邻苯二甲酸酯残留量的气相色谱-质谱测定方法。

本文件适用于土壤中 16 种邻苯二甲酸酯残留量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

NY/T 52 土壤水分测定法

NY/T 1121.1 土壤检测 第 1 部分:土壤样品的采集、处理与贮存

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

在试样中加入 16 种邻苯二甲酸酯对应的 16 种氘代同位素邻苯二甲酸酯作为内标,目标物经乙腈提取、盐析离心、分散固相萃取净化,气相色谱分离,四极杆质量分析器检测。质谱采用特征选择离子监测扫描模式(Selected Ion Monitoring),以保留时间和定性离子丰度比定性,同位素内标法定量。

5 试剂和材料

除非另有说明,所用有机试剂均为色谱纯,储存于玻璃试剂瓶中。试验室用水符合 GB/T 6682 规定的一级水要求。

5.1 乙腈(CH_3CN ,CAS 号:75-05-8)。

5.2 氯化钠(NaCl ,CAS 号:7647-14-5):优级纯,在马弗炉中 450 °C 烘 4 h 后冷却,置于玻璃瓶中并储存在干燥器内备用。

5.3 无水硫酸镁(MgSO_4 ,CAS 号:7487-88-9):优级纯,在马弗炉中 450 °C 烘 4 h 后冷却,置于玻璃瓶中并储存在干燥器内备用。

5.4 吸附剂乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(Primary-secondary amine,PSA 粉末):粒径为 40 μm ~60 μm ,孔径为 60 Å。

5.5 16 种邻苯二甲酸酯(见附录 A 中的表 A.1)标准储备液:浓度均为 1 000 mg/L,使用时应恢复至室温并摇匀。

5.6 16 种氘代同位素邻苯二甲酸酯内标(见表 A.2)储备液:浓度均为 100 mg/L,使用时应恢复至室温

并摇匀。

5.7 16种邻苯二甲酸酯标准中间液(10 mg/L):吸取一定量的16种邻苯二甲酸酯标准储备液(5.5),用乙腈(5.1)稀释成浓度为10 mg/L的标准中间溶液,−20℃下避光保存于棕色带聚四氟乙烯衬垫的玻璃瓶,保存时间不超过180 d,使用时应恢复至室温并摇匀。

5.8 16种氘代同位素邻苯二甲酸酯内标中间液(10 mg/L):吸取一定量的16种氘代同位素邻苯二甲酸酯内标溶液(5.6),用乙腈(5.1)稀释成浓度为10 mg/L的内标中间液,−20℃下避光保存于棕色带聚四氟乙烯衬垫的玻璃瓶,保存时间不超过30 d。使用时应恢复至室温并摇匀。

5.9 标准工作溶液:分别吸取一定量的标准中间液(5.7),用乙腈(5.1)稀释成浓度分别为0.04 mg/L、0.08 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L的标准工作溶液,同时加入内标中间液(5.8),使内标浓度均为0.125 mg/L,现用现配。

6 仪器设备

6.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS):配备毛细管分流/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。

6.2 电子天平:感量0.01 g。

6.3 冷冻干燥机。

6.4 离心机:转速不低于3 500 r/min。

6.5 涡旋振荡器。

6.6 离心管:15 mL带聚四氟乙烯衬垫的玻璃离心管。

6.7 马弗炉。

6.8 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,并用蒸馏水清洗干净,150℃烘6 h,冷却后立即使用,或用干净的铝箔纸包裹后待使用,避免使用塑料制品。

6.9 0.22 μm有机滤膜。

7 试验样品制备

7.1 样品采集与保存

土壤样品按照HJ/T 166的相关要求采集,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,4℃以下冷藏、避光、密封保存,保存时间不超过7 d。

7.2 试样制备

将样品放在搪瓷盘或不锈钢盘上,混匀并去除植物残枝、石子等异物,按照HJ/T 166进行四分法缩分。将缩分后的样品装入牛皮纸袋中于−18℃冷冻12 h以上,取出放入冷冻干燥机中,进行脱水处理至恒重,将冻干后的样品研磨并去除根系等杂物,过孔径为0.25 mm(60目)不锈钢标准筛备用。

7.3 水分测定

按照NY/T 52的规定执行。

7.4 试样前处理

称取2.0 g(精确至0.01 g)土壤样品于15 mL带聚四氟乙烯衬垫的玻璃离心管中,添加62.5 μL同位素内标中间液(5.8),加入2 mL水涡旋振荡1 min;加入5 mL乙腈(5.1)间歇性涡旋振荡10 min(涡旋1 min振荡1 min);加入1 g NaCl(5.2)涡旋1 min,加入1 g无水MgSO₄(5.3)涡旋1 min,3 500 r/min离心5 min;取上清液2 mL于10 mL带聚四氟乙烯衬垫的玻璃离心管中,加300 mg无水MgSO₄(5.3)与50 mg PSA(5.4)涡旋振荡1 min,3 500 r/min离心5 min,取上清液过0.22 μm有机滤膜待测。同时做试剂空白试验。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 气相色谱参考条件

气相色谱参考条件包括：

- 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；
- 进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；
- 进样方式：不分流进样；
- 载气：氦气，流速 1.2 mL/min；
- 升温程序：初始柱温 90 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1 min；以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1 min；再 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 225 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1.5 min；最后以 35 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 295 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 2 min；
- 进样量：1.0 μL 。

8.1.2 质谱参考条件

质谱参考条件包括：

- 电离方式：电子轰击源(EI)；
- 离子源温度：300 $^{\circ}\text{C}$ ；
- 离子化能量：70 eV；
- 色谱与质谱接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$ ；
- 四极杆温度：150 $^{\circ}\text{C}$ ；
- 扫描方式：选择离子扫描模式(SIM)；
- 溶剂延迟时间：7 min。

8.2 定性确证

在 8.1 仪器条件下，待测液和标准溶液的选择离子色谱峰在相同保留时间处($\pm 0.5\%$)出现，并且对应质谱碎片离子的质荷比一致，其丰度比与标准溶液相比应符合表 1 的要求，可定性确证目标分析物。邻苯二甲酸酯的保留时间、定性离子和定量离子见附录 B。邻苯二甲酸酯标准溶液的 GC-MS 选择离子色谱图见附录 C。

表 1 相对离子丰度最大允许偏差

单位为百分号

相对离子丰度	>50	20~50(含)	10~20(含)	≤ 10
允许的最大偏差	± 10	± 15	± 20	± 50

8.3 定量分析

以邻苯二甲酸酯的标准溶液中各组分浓度(mg/L)与对应氘代同位素内标浓度(mg/L)的比值为横坐标，以邻苯二甲酸酯各组分及其对应的氘代同位素内标峰面积的比值为纵坐标，建立标准曲线线性回归方程，根据待测样峰面积，内标法定量。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

土壤中邻苯二甲酸酯的含量 ω ，以质量分数计，单位为毫克每千克(mg/kg)，按公式(1)计算。

$$\omega = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V \times K}{m(1 - W)} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ_i —— 从标准工作曲线上查出的待测样中某邻苯二甲酸酯峰面积对应浓度的数值，单位为毫克每升(mg/L)；

ρ_0 —— 从标准工作曲线上查出的试剂空白中某邻苯二甲酸酯峰面积对应浓度的数值，单位为毫克每

升(mg/L)；

V ——乙腈提取液体积的数值,单位为毫升(mL)；

K ——稀释倍数；

m ——试样质量的数值,单位为克(g)；

W ——试样含水率的数值,单位为百分号(%)。

9.2 结果表示

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 3 位有效数字。

10 精密度

在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值不超过算术平均值的 20%。

11 质量控制

11.1 校准曲线

校准曲线线性相关系数大于 0.997。每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品/批),应测定一个校准曲线中间浓度点标准溶液,测定结果与该点浓度的相对误差应在±10%以内。

11.2 空白试验

每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品/批)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。

注: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,并且进行空白试验的分析。

11.3 空白基体加标样品测定

每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品/批)样品,应测定一个空白基体加标样品,回收率应在 80%~120%。

12 检出限和定量限

本文件测定邻苯二甲酸酯的方法检出限为 0.01 mg/kg~0.06 mg/kg,定量限为 0.04 mg/kg~0.20 mg/kg(见附录 D)。

附 录 A

(规范性)

16 种邻苯二甲酸酯及 16 种氘代同位素邻苯二甲酸酯信息

A.1 16 种邻苯二甲酸酯信息

见表 A.1。

表 A.1 16 种邻苯二甲酸酯信息

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	邻苯二甲酸二正丁酯	Dibutyl phthalate	DBP	84-74-2	C ₁₆ H ₂₂ 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(4-methyl-2-pentanyl) 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	Dihexyl phthalate	DHXP	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)乙酯	Bis(2-butoxyethyl) phthalate	DBEP	117-83-9	C ₂₀ H ₃₀ O ₆
12	邻苯二甲酸二环己酯	Dicyclohexyl phthalate	DCHP	84-61-7	C ₂₀ H ₂₆ O ₄
13	邻苯二甲酸二苯酯	Diphenyl phthalate	DPHP	84-62-8	C ₂₀ H ₁₄ O ₄
14	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
15	邻苯二甲酸二正辛酯	Di-n-octyl phthalate	DNOP	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

A.2 16 种氘代同位素邻苯二甲酸酯信息

见表 A.2。

表 A.2 16 种氘代同位素邻苯二甲酸酯信息

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-D ₄	Dimethyl phthalate-D ₄	DMP-D ₄	93951-89-4	C ₁₀ H ₆ D ₄ O ₄
2	邻苯二甲酸二乙酯-D ₄	Diethyl phthalate-D ₄	DEP-D ₄	93952-12-6	C ₁₂ H ₁₀ D ₄ O ₄
3	邻苯二甲酸二异丁酯-D ₄	Diisobutyl phthalate-D ₄	DIBP-D ₄	358730-88-8	C ₁₆ H ₁₈ D ₄ O ₄
4	邻苯二甲酸二正丁酯-D ₄	Dibutyl phthalate-D ₄	DBP-D ₄	93952-11-5	C ₁₆ H ₁₈ D ₄ O ₄
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯-D ₄	Bis(2-methoxyethyl) phthalate-D ₄	DMEP-D ₄	1398065-54-7	C ₁₄ H ₁₄ D ₄ O ₆
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯-D ₄	Bis(4-methyl-2-pentanyl) phthalate-D ₄	BMPP-D ₄	1398066-13-1	C ₂₀ H ₂₆ D ₄ O ₄
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯-D ₄	Bis(2-ethoxyethyl) phthalate-D ₄	DEEP-D ₄	1398066-12-0	C ₁₆ H ₁₈ D ₄ O ₆
8	邻苯二甲酸二戊酯-D ₄	Dipentyl phthalate-D ₄	DPP-D ₄	358730-89-9	C ₁₈ H ₂₂ D ₄ O ₄
9	邻苯二甲酸二己酯-D ₄	Dihexyl phthalate-D ₄	DHXP-D ₄	1015854-55-3	C ₂₀ H ₂₆ D ₄ O ₄
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯-D ₄	Benzyl butyl phthalate-D ₄	BBP-D ₄	93951-88-3	C ₁₉ H ₁₆ D ₄ O ₄
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯-D ₄	Bis(2-butoxyethyl) phthalate-D ₄	DBEP-D ₄	1398065-96-7	C ₂₀ H ₂₆ D ₄ O ₆
12	邻苯二甲酸二环己酯-D ₄	Dicyclohexyl phthalate-D ₄	DCHP-D ₄	358731-25-6	C ₂₀ H ₂₂ D ₄ O ₄
13	邻苯二甲酸二苯酯-D ₄	Diphenyl phthalate-D ₄	DPHP-D ₄	1398065-61-6	C ₂₀ H ₁₀ D ₄ O ₄
14	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯-D ₄	Bis(2-ethylhexyl) phthalate-D ₄	DEHP-D ₄	93951-87-2	C ₂₄ H ₃₄ D ₄ O ₄
15	邻苯二甲酸二正辛酯-D ₄	Di-n-octyl phthalate-D ₄	DNOP-D ₄	93952-13-7	C ₂₄ H ₃₄ D ₄ O ₄
16	邻苯二甲酸二壬酯-D ₄	Dinonyl phthalate-D ₄	DNP-D ₄	1202865-43-7	C ₂₆ H ₃₈ D ₄ O ₄

附 录 B

(资料性)

邻苯二甲酸酯的测定参考参数

B.1 16种邻苯二甲酸酯的保留时间、定性离子和定量离子

见表 B.1。

表 B.1 16种邻苯二甲酸酯的保留时间、定性离子和定量离子

序号	中文名称	保留时间 min	定性离子 m/z	定量离子 m/z
1	邻苯二甲酸二甲酯	7.872	163,77,194,133	163
2	邻苯二甲酸二乙酯	8.730	149,177,105,222	149
3	邻苯二甲酸二异丁酯	10.517	149,223,104,167	149
4	邻苯二甲酸二正丁酯	11.300	149,223,205,104	149
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	11.605	59,149,104,176	149
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	12.330	149,167,85,251	149
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	12.699	72,149,104,193	149
8	邻苯二甲酸二戊酯	13.139	149,237,219,104	149
9	邻苯二甲酸二己酯	15.354	149,251,104,233	149
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯	15.483	149,91,206,104	149
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	17.010	149,101,85,193	149
12	邻苯二甲酸二环己酯	17.677	149,167,249,104	149
13	邻苯二甲酸二苯酯	17.838	225,77,104,153	225
14	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	17.957	149,167,279,113	149
15	邻苯二甲酸二正辛酯	19.550	149,279,104,261	149
16	邻苯二甲酸二壬酯	21.350	149,293,167,175	149

B.2 16种氘代同位素邻苯二甲酸酯的保留时间、定性离子和定量离子

见表 B.2。

表 B.2 16种氘代同位素邻苯二甲酸酯的保留时间、定性离子和定量离子

序号	中文名称	保留时间 min	定性离子 m/z	定量离子 m/z
1	邻苯二甲酸二甲酯-D ₄	7.873	167,77,198,137	167
2	邻苯二甲酸二乙酯-D ₄	8.731	153,181,109,197	153
3	邻苯二甲酸二异丁酯-D ₄	10.516	153,227,108,171	153
4	邻苯二甲酸二正丁酯-D ₄	11.300	153,227,209,108	153
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯-D ₄	11.604	59,153,108,176	153
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯-D ₄	12.329	153,171,85,255	153
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯-D ₄	12.698	72,153,108,197	153
8	邻苯二甲酸二戊酯-D ₄	13.138	153,241,223,108	153
9	邻苯二甲酸二己酯-D ₄	15.353	153,255,108,237	153
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯-D ₄	15.482	153,91,210,136	153
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯-D ₄	17.009	153,105,85,197	153
12	邻苯二甲酸二环己酯-D ₄	17.676	153,171,253,108	153
13	邻苯二甲酸二苯酯-D ₄	17.837	229,77,108,157	229
14	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯-D ₄	17.956	153,171,283,117	153
15	邻苯二甲酸二正辛酯-D ₄	19.549	153,283,108,265	153
16	邻苯二甲酸二壬酯-D ₄	21.349	153,297,171,179	153

附录 C

(资料性)

GC-MS 选择离子色谱图

C.1 16 种邻苯二甲酸酯标准物质的 GC-MS 选择离子色谱图

见图 C.1。

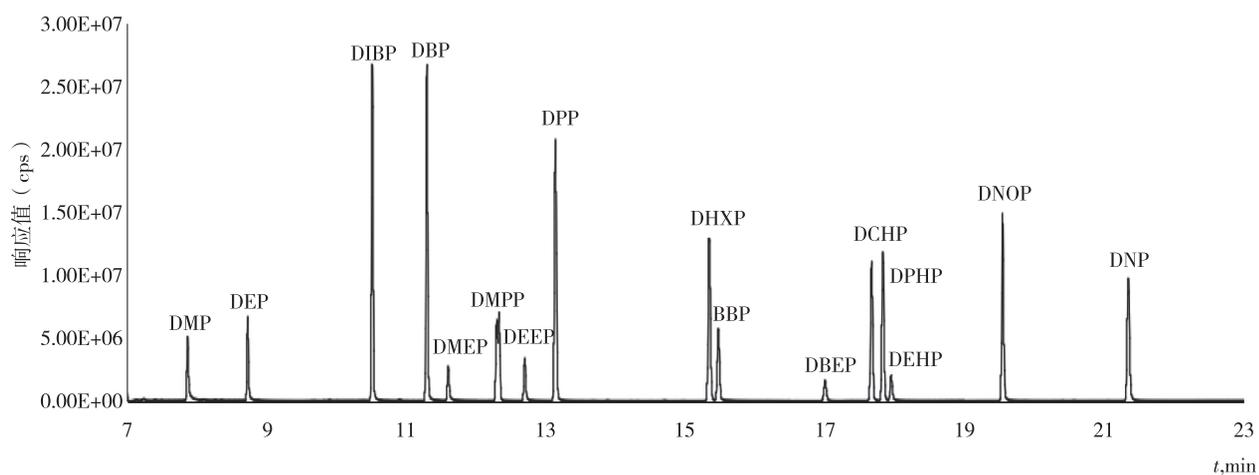


图 C.1 16 种邻苯二甲酸酯标准物质的 GC-MS 选择离子色谱图(0.8 mg/L)

C.2 16 种氘代同位素邻苯二甲酸酯标准物质的 GC-MS 选择离子色谱图

见图 C.2。

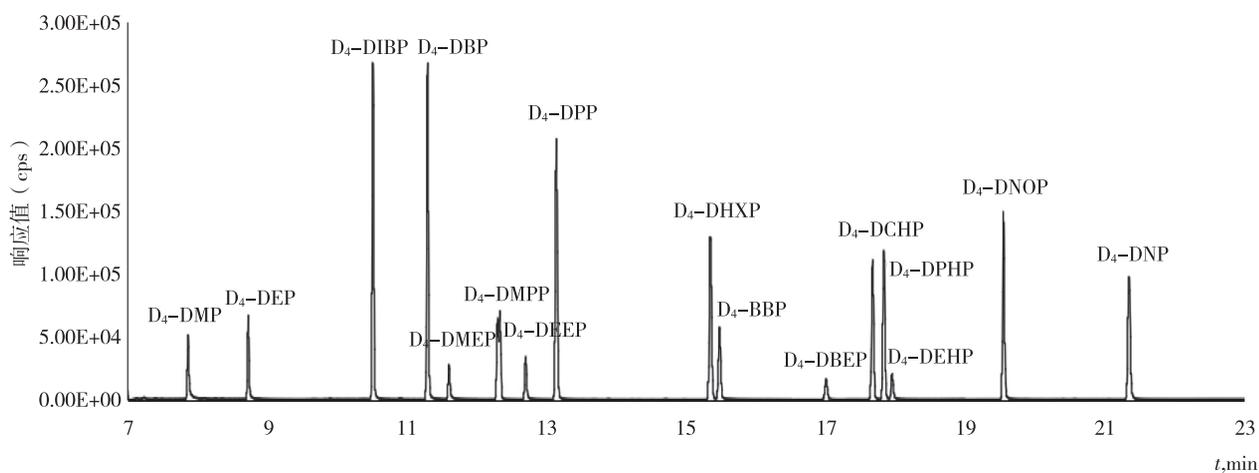


图 C.2 16 种氘代同位素邻苯二甲酸酯标准物质的 GC-MS 选择离子色谱图(0.25 mg/L)

附 录 D
(规范性)
方法的检出限和定量限

16 种邻苯二甲酸酯的方法检出限和定量限见表 D.1。

表 D.1 16 种邻苯二甲酸酯的方法检出限和定量限

单位为毫克每千克

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(DMP)	0.01	0.04
2	邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	0.01	0.04
	邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	0.01	0.04
4	邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)	0.01	0.04
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)	0.03	0.1
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)	0.02	0.08
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)	0.045	0.15
8	邻苯二甲酸二戊酯(DPP)	0.02	0.08
9	邻苯二甲酸二己酯(DHXP)	0.06	0.2
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)	0.045	0.15
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)	0.02	0.08
12	邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)	0.03	0.1
13	邻苯二甲酸二苯酯(DPHP)	0.06	0.2
14	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)	0.045	0.15
15	邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	0.03	0.1
16	邻苯二甲酸二壬酯(DNP)	0.03	0.1