



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 39234—2020

---

## 土壤中邻苯二甲酸酯测定 气相色谱-质谱法

Determination of phthalate esters in soil—  
Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

2020-11-19 发布

2021-06-01 实施

国家市场监督管理总局 发布  
国家标准化管理委员会

目 次

前言 ..... III

1 范围 ..... 1

2 规范性引用文件 ..... 1

3 原理 ..... 1

4 试剂和材料 ..... 1

5 仪器和设备 ..... 2

6 样品 ..... 2

7 分析步骤 ..... 3

8 试验数据处理 ..... 4

9 精密度和准确度 ..... 4

10 质量控制..... 4

11 废弃物的处理..... 5

12 注意事项..... 5

附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限 ..... 6

附录 B（资料性附录） 目标化合物的测定参考参数 ..... 7

附录 C（资料性附录） 邻苯二甲酸酯标准物质 GC-MS 选择离子色谱图 ..... 8

附录 D（资料性附录） 方法的精密度和准确度 ..... 9

## 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提出。

本标准由全国土壤质量标准化技术委员会(SAC/TC 404)归口。

本标准起草单位:中国科学院南京土壤研究所、江苏省质量和标准化研究院。

本标准主要起草人:滕应、任文杰、骆永明、马婷婷、汪军、侯月丽。



# 土壤中邻苯二甲酸酯测定 气相色谱-质谱法

## 1 范围

本标准规定了测定土壤中邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱法(GC-MS)。

本标准适用于土壤中 6 种邻苯二甲酸酯的测定,目标物包括: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。其他邻苯二甲酸酯的测定参考使用。

本标准测定邻苯二甲酸酯的方法检出限为 0.02 mg/kg~0.07 mg/kg,测定下限为 0.08 mg/kg~0.28 mg/kg(参见附录 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。

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 613 土壤干物质和水分的测定 重量法



## 3 原理

采用超声萃取方法提取土壤样品中邻苯二甲酸酯,利用层析柱对提取液净化、浓缩、定容,经气相色谱分离、质谱检测。采用特征选择离子监测扫描模式(SIM),以碎片离子的丰度比定性,标准样品定量离子外标法定量。

## 4 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为色谱纯(或重蒸馏分析纯,储存于玻璃瓶中)的试剂和全玻璃重蒸馏水。

4.1 正己烷( $C_6H_{14}$ ):色谱纯。

4.2 丙酮( $C_3H_6O$ )。

4.3 无水硫酸钠( $Na_2SO_4$ ):优级纯,在马弗炉中 400 °C 烘 6 h 后冷却,置于干燥器内玻璃瓶中备用。

4.4 硅胶:优级纯,100 目~200 目,在马弗炉中 400 °C 烘 6 h 后冷却,置于干燥器内玻璃瓶中备用。

4.5 正己烷-丙酮(1+1)混合溶剂。

用正己烷(4.1)和丙酮(4.2)按 1 : 1 的体积比混合。

4.6 正己烷-丙酮(4+1)混合溶剂。

用正己烷(4.1)和丙酮(4.2)按 4 : 1 的体积比混合。

4.7 邻苯二甲酸酯标准物质:纯度 $\geq 98\%$ 。

4.8 邻苯二甲酸酯标准贮备液(1 000 mg/L)。

分别称取 10 mg(精确至 0.1 mg)邻苯二甲酸酯标准物质(4.7)于 10 mL 容量瓶中,用正己烷(4.1)

溶解并定容至刻度;也可直接购买市售有证标准溶液,于-20℃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。

#### 4.9 邻苯二甲酸酯标准使用液。

将邻苯二甲酸酯标准贮备液(4.8)用正己烷(4.1)稀释至浓度为0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L的标准系列溶液待用。

#### 4.10 玻璃层析柱:内径约10 mm,长20 cm~30 cm。

#### 4.11 玻璃棉:在马弗炉中400℃烘1 h,冷却后置于磨口玻璃瓶中密封保存。

#### 4.12 氮气:纯度≥99.9%。

#### 4.13 氦气:纯度≥99.999%。

### 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 超声波发生器:工作频率100 kHz,或具有相当功能的设备。

5.4 旋转蒸发器:或具有相当功能的设备。

5.5 采样瓶:广口棕色玻璃瓶或聚四氟乙烯衬垫螺口玻璃瓶。

5.6 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℃下烘4 h以上,冷却后立即使用。

5.7 一般实验室常用仪器和设备。

### 6 样品

#### 6.1 采集与保存

土壤样品按照HJ/T 166的相关要求采集。样品采集后应保存于已清洗洁净的广口棕色玻璃瓶或聚四氟乙烯衬垫螺口玻璃瓶中,运输过程中应避光、密封、冷藏,尽快运回实验室分析,如暂不能分析,应在4℃以下冷藏、避光和密封保存,保存时间不超过7 d。

#### 6.2 试样的制备

去除样品中的石子、枝叶和根系等异物,采用冷冻干燥的方式对样品脱水,将冻干后的样品研磨、过60目筛备用。样品冻干及筛分时应避免日光直接照射及样品间的交叉污染。

#### 6.3 试样中水分含量的测定

按照HJ 613的规定测定。

#### 6.4 试样的前处理

##### 6.4.1 超声提取

称取5.0 g(精确至0.01 g)土壤试样(6.2)置于玻璃离心管中,加入30 mL正己烷-丙酮(1+1)混合溶剂(4.5),涡旋混匀后静置12 h,其后在水温25℃、100 kHz功率下超声提取30 min,3 000 r/min离心3 min,上清液用中速定性滤纸过滤于茄型瓶中。再向离心管中加入15 mL正己烷-丙酮(1+1)混合

溶剂(4.5)超声 15 min,重复提取 2 次,合并三次上清液(约 70 mL)于茄型瓶中。

#### 6.4.2 浓缩

将以上提取液置旋转蒸发仪(5.4)中,在水浴温度 40 ℃,真空度 35 kPa,转速 80 r/min 的条件下,浓缩至约 1 mL。加入 5 mL 正己烷(4.1)混匀,在同等条件下,再浓缩至约 1 mL,浓缩液待柱层析净化。

#### 6.4.3 柱层析净化

##### 6.4.3.1 层析柱的制备

在玻璃层析柱(4.10)的底部加入玻璃棉(4.11),先加入 5 g 硅胶(4.4),再加入 1 g 无水硫酸钠(4.3),在添加过程中用洗耳球轻敲层析柱,使填料填实。

##### 6.4.3.2 净化与浓缩

依次用 15 mL 正己烷(4.1)和 15 mL 正己烷-丙酮(4+1)混合溶剂(4.6)预淋洗层析柱,淋洗速度控制在 2 mL/min,弃去淋洗液,柱面留少量液体。将浓缩液完全转移至已淋洗过的层析柱中,用正己烷(4.1)洗涤浓缩器皿 3 次,每次 2 mL,洗液全部转入玻璃层析柱(4.10),用 40 mL 正己烷-丙酮(4+1)混合溶剂(4.6)分多次洗脱,洗脱液收集于尾型瓶中,于旋转蒸发仪(5.4)浓缩近干,加入 3 mL 正己烷(4.1)并浓缩至 1 mL 以下,用正己烷(4.1)准确定容至 1 mL,待测。



#### 6.5 空白试样的制备

用无水硫酸钠(4.3)代替实际样品,按与试样的前处理(6.4)相同步骤制备空白试样。

### 7 分析步骤

#### 7.1 仪器条件

##### 7.1.1 气相色谱条件

气相色谱条件主要包括:

- 进样口温度:250 ℃;
- 进样方式:无分流进样,或分流进样(样品浓度满足仪器检测条件下);
- 载气:氦气,流速 1.2 mL/min;
- 升温程序:初始柱温 50 ℃,保持 1 min,以 15 ℃/min 升至 200 ℃,保持 1 min,再以 8 ℃/min 升至 280 ℃,保持 3 min;
- 进样量:1 μL。

##### 7.1.2 质谱条件

质谱条件主要包括:

- 电离方式:电子轰击源(EI);
- 离子源温度:230 ℃;
- 离子化能量:70 eV;
- 色谱与质谱接口温度:280 ℃;
- 扫描方式:选择离子扫描模式(SIM),每种化合物的保留时间、定量特征离子、定量离子和辅助定量离子参见附录 B;
- 溶剂延迟时间:2 min。

## 7.2 定性确证

在 7.1 仪器条件下,试样待测液和标准品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与标准品一致,其丰度比与标准品相比应符合表 1 的要求,即可定性确证目标分析物。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 C。

表 1 气相色谱-质谱定性确证相对离子丰度最大容许误差

相对丰度(基峰)	>50%	>20% ~ 50%	>10% ~ 20%	≤10%
GC-MS 相对离子丰度最大允许误差	±10%	±15%	±20%	±50%

## 7.3 定量分析

本标准采用外标校准曲线法定量测定。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,建立标准曲线回归方程,根据试样峰面积,采用外标法定量。

## 8 试验数据处理

土壤中邻苯二甲酸酯的含量按式(1)进行计算:

$$X = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times K}{m \times (1 - W)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$X$  ——试样中某种邻苯二甲酸酯含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

$\rho_1$  ——试样中某种邻苯二甲酸酯峰面积对应的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$\rho_0$  ——空白试样中某种邻苯二甲酸酯的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$V$  ——试样溶液的最终定容体积,单位为毫升(mL);

$K$  ——稀释倍数;

$m$  ——试样称取量,单位为克(g);

$W$  ——试样含水率,%。

当测定结果小于 1 mg/kg 时,计算结果保留二位有效数字;当测定结果大于或等于 1 mg/kg 时,计算结果保留三位有效数字。

## 9 精密度和准确度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 15%,以大于这两个测定值的算术平均值的 15%的情况不超过 5%为前提;在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 15%,以大于这两个测定值的算术平均值的 15%的情况不超过 5%为前提。精密度和准确度试验结果参见附录 D。

## 10 质量控制

### 10.1 空白试验

按照与试样测定相同的仪器条件(7.1)进行空白试样(6.5)的测定。每 20 个样品或每批次(少于

20 个样品/批)应做一个空白试验,测定结果中目标物浓度应不超过方法检出限。

## 10.2 校准

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%。

连续分析时,每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品/批)分析一次校准曲线中间浓度点标准溶液,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,应重新绘制校准曲线。

## 10.3 平行样品

每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品/批)应分析一个平行样,单次平行样测定结果的相对标准偏差应小于或等于 30%。

## 10.4 基体加标

每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品/批)分析一个基体加标样品,土壤样品加标回收率范围为 60%~130%。

## 10.5 替代物的回收率

实验室应建立替代物加标回收控制图,按同一批样品(20~30 个样品)进行统计,剔除离群值,计算替代物的平均回收率  $\bar{p}$  及相对标准偏差  $s$ ,替代物的平均回收率应控制在  $\bar{p} \pm 3s$  内。

## 11 废弃物的处理

试验中所产生的所有废液和其他废弃物(包括检测后的残液)应集中密封存放,并附警示标志,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各种背景因素的干扰,试验过程中应避免接触和使用任何塑料制品,并且检查所有溶剂空白,保证溶剂中这类物质污染在检出限以下。且在样品分析同时,各种空白样品的分析非常必要。

12.2 彻底清洗所用的任何玻璃器皿,以消除背景干扰。首先使用清洗剂超声洗涤 2 次,再在清水中超声 2 次,将玻璃器皿烘干后,用铬酸洗液浸泡清洗,再分别以自来水和去离子水冲洗干净。400 °C 下烘 4 h 以上,冷却后立即使用。

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  
(规范性附录)  
方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出了目标物的方法检出限和测定下限。

表 A.1 方法检出限和测定下限

单位为毫克每千克

序号	化合物	英文名称	英文缩写	离子扫描模式	
				检出限	测定下限
1	邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate	DMP	0.04	0.16
2	邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate	DEP	0.05	0.20
3	邻苯二甲酸二正丁酯	Di-n-butyl phthalate	DBP	0.07	0.28
4	邻苯二甲酸丁基苄基酯	Butyl benzyl phthalate	BBP	0.03	0.12
5	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	DEHP	0.03	0.12
6	邻苯二甲酸二正辛酯	Di-n-octyl phthalate	DOP	0.02	0.08



附 录 B

(资料性附录)

目标化合物的测定参考参数

表 B.1 给出了目标化合物的保留时间、定量特征离子、定量离子和辅助定量离子。

表 B.1 目标化合物的测定参考参数

序号	中文名称	保留时间/min	定量特征离子	定量离子	辅助定量离子
1	邻苯二甲酸二甲酯	6.539	163, 77, 135, 194	163	77
2	邻苯二甲酸二乙酯	7.302	149, 177, 121, 222	149	177
3	邻苯二甲酸二正丁酯	10.053	149, 223, 205, 121	149	223
4	邻苯二甲酸丁基苄基酯	13.728	149, 91, 206, 238	149	91
5	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	15.504	149, 167, 279, 113	149	167
6	邻苯二甲酸二正辛酯	17.17	149, 279, 390, 261	149	279

附 录 C  
(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 C.1 给出了邻苯二甲酸酯标准物质 GC-MS 选择离子色谱图。

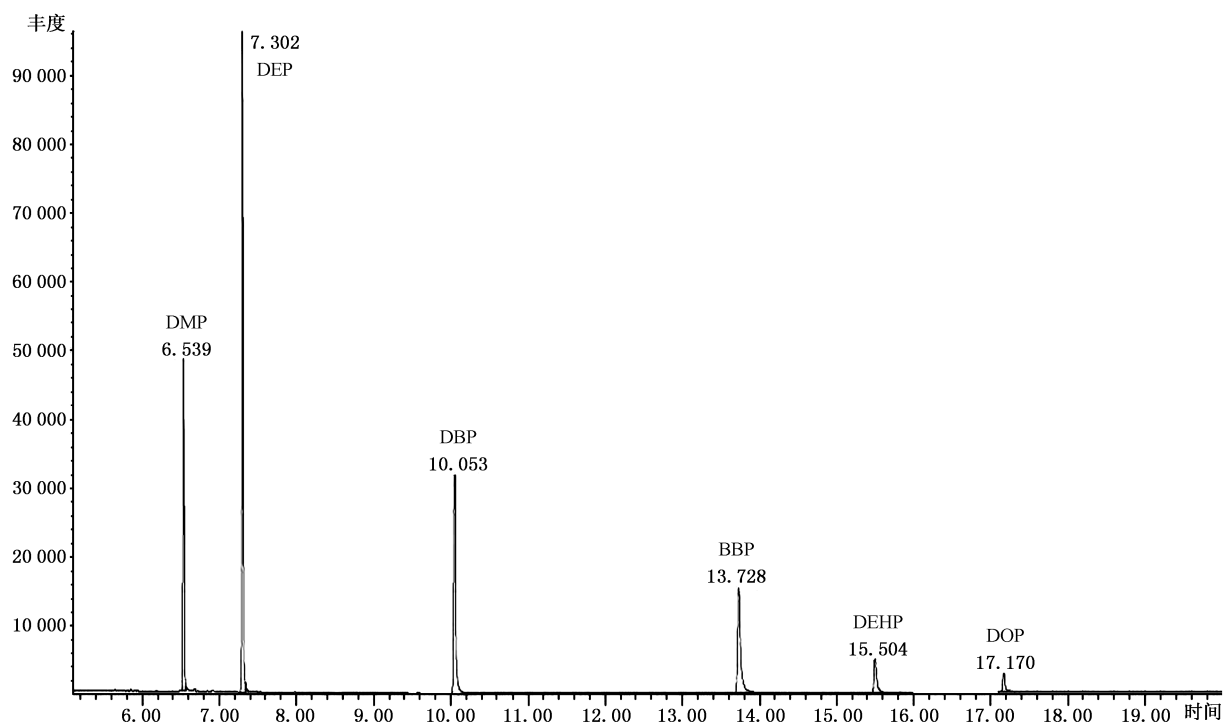


图 C.1 邻苯二甲酸酯标准物质的 GC-MS 选择离子色谱图



附 录 D  
(资料性附录)  
方法的精密度和准确度

表 D.1～表 D.2 给出了方法的精密度、准确度汇总数据。

表 D.1 方法的精密度汇总

化合物名称	加标浓度 mg/kg	实验室内相对 标准偏差 %	实验室间相对 标准偏差 %	重复性限 $r$ mg/kg	再现性限 $R$ mg/kg
邻苯二甲酸二甲酯	0.5	4.7~7.6	5.1~12	0.07	0.13
	1.0	0.3~7.2	5.8~14	0.11	0.21
邻苯二甲酸二乙酯	0.5	0.3~13	7.1~14	0.08	0.18
	1.0	0.3~5.9	4.5~16	0.08	0.26
邻苯二甲酸二正丁酯	0.5	3.6~24	3.0~15	0.15	0.09
	1.0	0.7~8.5	5.0~14	0.15	0.21
邻苯二甲酸丁基苄基酯	0.5	6.8~14	3.3~12	0.19	0.19
	1.0	2.7~7.8	5.4~12	0.22	0.24
邻苯二甲酸二 (2-乙基)己酯	0.5	5.9~25	1.9~21	0.26	0.16
	1.0	0.1~11	1.8~16	0.38	0.29
邻苯二甲酸二正辛酯	0.5	3.4~17	12~23	0.19	0.20
	1.0	4.5~17	5.3~18	0.42	0.33
注：源自 5 家实验室对 4 种同一实际土壤样品 3 次重复测定的结果。					

表 D.2 方法的准确度汇总

化合物名称	土壤类型	加标浓度 mg/kg	加标回收率范围 %	回收率平均值 $P$ %	相对标准 偏差 $S_P$ %	$P \pm S_P$ %
邻苯二甲酸二甲酯	黑土	0.5	69~93	81	12	81±24
		1.0	60~90	72	14	72±28
	潮土	0.5	61~82	72	11	72±22
		1.0	61~83	66	11	66±22
	红壤	0.5	77~87	81	5	81±10
		1.0	66~85	70	12	70±24
	水稻土	0.5	62~80	72	9	72±18
		1.0	60~70	66	6	66±12

表 D.2 (续)

化合物名称	土壤类型	加标浓度 mg/kg	加标回收率范围 %	回收率平均值 $P$ %	相对标准 偏差 $S_P$ %	$P \pm S_P$ %
邻苯二甲酸二甲酯	棕钙土	0.5	70~75	73	3	73±6
		1.0	76~93	82	9	82±18
	寒漠土	0.5	82~89	85	3	85±6
		1.0	75~90	85	8	85±16
	灰钙土	0.5	81~85	83	2	83±4
		1.0	76~89	82	6	82±12
邻苯二甲酸二乙酯	黑土	0.5	80~113	93	14	93±28
		1.0	72~101	88	14	88±28
	潮土	0.5	69~98	88	13	88±26
		1.0	70~95	75	16	75±32
	红壤	0.5	78~107	92	12	92±24
		1.0	62~92	76	12	76±24
	水稻土	0.5	80~97	89	7	89±14
		1.0	69~77	73	5	73±10
	棕钙土	0.5	92~100	96	3	96±6
		1.0	84~112	95	9	95±18
	寒漠土	0.5	100~116	108	7	108±14
		1.0	75~90	85	8	85±16
	灰钙土	0.5	79~84	83	2	83±4
		1.0	96~110	103	6	103±12
邻苯二甲酸二正丁酯	黑土	0.5	81~115	97	15	97±30
		1.0	85~115	102	14	102±28
	潮土	0.5	88~103	95	7	95±14
		1.0	86~97	93	5	93±10
	红壤	0.5	98~116	106	8	106±16
		1.0	95~111	100	7	100±14
	水稻土	0.5	105~109	105	3	105±6
		1.0	81~94	89	6	89±12
	棕钙土	0.5	77~130	107	3	107±6
		1.0	89~130	111	9	111±18
	寒漠土	0.5	81~105	89	7	89±14
		1.0	93~112	110	8	110±16

表 D.2 (续)

化合物名称	土壤类型	加标浓度 mg/kg	加标回收率范围 %	回收率平均值 $P$ %	相对标准 偏差 $S_P$ %	$P \pm S_P$ %
邻苯二甲酸二 正丁酯	灰钙土	0.5	81~85	83	2	83±4
		1.0	75~85	82	6	82±12
邻苯二甲酸丁 基苄基酯	黑土	0.5	96~122	113	12	113±24
		1.0	110~132	120	9	120±18
	潮土	0.5	121~130	126	3	125±6
		1.0	110~126	118	7	118±14
	红壤	0.5	109~124	118	7	118±14
		1.0	106~117	109	5	109±10
	水稻土	0.5	98~120	110	9	110±18
		1.0	100~124	110	12	109±24
	棕钙土	0.5	111~129	119	9	119±18
		1.0	107~126	117	9	117±18
	寒漠土	0.5	110~114	112	3	112±6
		1.0	107~118	107	4	107±4
	灰钙土	0.5	95~103	99	5	99±10
		1.0	98~106	104	5	104±10
邻苯二甲酸二 (2-乙基)己酯	黑土	0.5	115~139	127	12	127±24
		1.0	107~130	118	10	118±20
	潮土	0.5	101~133	119	14	119±28
		1.0	108~112	110	2	110±4
	红壤	0.5	86~136	109	21	109±42
		1.0	93~124	109	16	108±32
	水稻土	0.5	119~124	123	2	122±4
		1.0	86~107	92	10	92±20
	棕钙土	0.5	80~122	115	3	115±6
		1.0	108~124	106	5	106±8
	寒漠土	0.5	108~112	110	3	110±6
		1.0	98~120	115	8	115±16
	灰钙土	0.5	92~95	94	2	94±4
		1.0	98~112	104	7	104±14
邻苯二甲酸二 正辛酯	黑土	0.5	98~127	111	13	111±26
		1.0	113~124	119	5	119±10

表 D.2 (续)

化合物名称	土壤类型	加标浓度 mg/kg	加标回收率范围 %	回收率平均值 $P$ %	相对标准 偏差 $S_P$ %	$P \pm S_P$ %
邻苯二甲酸二 正辛酯	潮土	0.5	78~132	105	23	105±46
		1.0	83~122	106	18	106±36
	红壤	0.5	86~134	114	22	114±44
		1.0	93~125	105	14	105±28
	水稻土	0.5	104~130	114	12	114±24
		1.0	92~121	101	14	101±28
	棕钙土	0.5	97~107	103	5	103±10
		1.0	100~108	106	5	106±10
	寒漠土	0.5	92~106	103	4	103±8
		1.0	106~113	109	4	109±8
	灰钙土	0.5	110~116	115	1	115±2
		1.0	102~115	106	5	106±10

注 1: 土壤类型名称根据中国土壤系统分类命名;黑土:湿润均腐土;潮土:干润锥形土;红壤:富铝常湿富铁土;水稻土:铁聚水耕人为土;棕钙土:半温半旱土;寒漠土:干寒高山土;灰钙土:半暖温半旱土。

注 2: 黑土、潮土、红壤和水稻土数据源自 5 家实验室对特定土壤样品 3 次重复测定的结果;棕钙土、寒漠土和灰钙土数据源自 1 家实验室对特定土壤样品 3 次重复测定的结果。