SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4902—2017

进出口化妆品中邻苯二甲酸酯类化合物的测定　气相色谱-质谱法

Determination of phthalate esters in cosmetics for import and export—GC-MS method

2017-08-29 发布　　2018-04-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局　发布

前　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能设及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由中华人民共和国认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国河北出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：贾海涛、马育松、姚春毅、魏欣欣、刘蓓蕾、于趁、刘宝圣、陈瑞春、窦彩云。

进出口化妆品中邻苯二甲酸酯类化合物的测定　气相色谱-质谱法

1　范围

本标准规定了进出口化妆品中邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异戊酯、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯、邻苯二甲酸正戊基异戊基酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯的气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于液体类、膏霜乳液类和固体类化妆品中邻苯二甲酸酯类化合物含量的测定和确证。

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

3　方法提要

样品中的邻苯二甲酸酯类化合物采用正己烷提取，根据基质类型直接稀释或者经凝胶渗透色谱净化后进样，气相色谱-质谱测定，外标法定量。

4　试剂和材料

除另有规定外，所用试剂均为分析纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1　正己烷，农残级。

4.2　乙酸乙酯，农残级。

4.3　环己烷，农残级。

4.4　丙酮，农残级。

4.5　乙酸乙酯-环己烷(1+1，体积比)：量取等体积的乙酸乙酯(4.2)和环己烷(4.3)混合。

4.6　标准品：邻苯二甲酸二甲酯，邻苯二甲酸二乙酯，邻苯二甲酸二丁酯，邻苯二甲酸二异戊酯，邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯，邻苯二甲酸正戊基异戊基酯，邻苯二甲酸二戊酯，邻苯二甲酸丁基苄基酯，邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯，纯度均大于或等于 99%。各物质英文名称和 CAS 号见附录 A。

4.7　标准储备液：准确称取各标准品适量(精确至 0.1 mg)，用正己烷(4.1)配制成浓度为 100 μg/mL 的标准储备液。0 ℃～5 ℃贮存。

4.8　混合标准工作液：用正己烷将标准储备液(4.7)逐级稀释得到浓度为 0.01 μg/mL、0.05 μg/mL、0.1 μg/mL、0.5 μg/mL、1.0 μg/mL 的混合标准工作液。此系列标准溶液应现用现配。

4.9　0.22 μm 滤膜。

5　仪器和设备

5.1　气相色谱-质谱联用仪：配置电子轰击离子源(EI)。

5.2 分析天平：感量为 0.1 mg 和 0.001 g。

5.3 离心机，转速不小于 4 000 r/min。

5.4 旋转蒸发器。

5.5 超声波清洗器。

5.6 漩涡混合器。

5.7 玻璃离心管，15 mL。

5.8 鸡心瓶，150 mL。

注：所用玻璃器皿洗净后，用水冲洗 3 次，用丙酮(4.4)浸泡 1 h 后取出，在 200 ℃下烘烤 2 h，冷却至室温备用。

6 测定步骤

6.1 化妆品(爽肤水、香水、洗面奶、洗发乳、粉饼、爽身粉、牙膏)

准确称取试样约 0.2 g(精确到 0.001 g)于 15 mL 玻璃离心管中，加入水 1 mL，轻微震荡以分散样品，准确加入正己烷(4.1)5.0 mL，漩涡混匀 1 min，再超声提取 10 min，4 000 r/min 离心 5 min，有机相过 0.22 μm 滤膜，供气相色谱-质谱分析。

6.2 唇膏和指甲油

准确称取试样约 0.2 g(精确到 0.001 g)于 15 mL 玻璃离心管中，准确加入 10.0 mL 乙酸乙酯-环己烷(4.5)，漩涡混匀 1 min，再超声提取 10 min，4 000 r/min 离心 5 min，收集全部上清液，经凝胶渗透色谱净化，洗脱液收集于 150 mL 鸡心瓶中，将洗脱液于 45 ℃水浴上浓缩至干，准确加入 2.5 mL 正己烷(4.1)溶解残渣，溶液过 0.22 μm 滤膜(4.9)，供气相色谱-质谱分析。

6.3 凝胶渗透色谱净化条件

凝胶渗透色谱净化条件如下：

a) 净化柱 S-X3 Bio-Beads 填料，粒径 38 μm～75 μm，200 mm×22 mm（内径），或相当者；

b) 流动相：乙酸乙酯-环己烷(4.5)，流速：4.7 mL/min；

c) 紫外检测器：检测波长 254 nm；

d) 进样量：5 mL；

e) 净化程序：0 min～8.5 min 弃去洗脱液，8.5 min～15 min 收集洗脱液。

6.4 测定

6.4.1 气相色谱参考条件

气相色谱参考条件如下：

a) 色谱柱：DB-5MS，30 m×0.25 mm(内径)，0.25 μm，或相当者；

b) 色谱柱升温程序：60 ℃(0 min)$\xrightarrow{20\ ℃/min}$220 ℃ (0 min)$\xrightarrow{5\ ℃/min}$280 ℃(3 min)$\xrightarrow{20\ ℃/min}$300 ℃(1 min)；

c) 进样口温度：300 ℃；

d) 载气：氦气，纯度≥99.999%；

e) 载气流速：恒流模式 1 mL/min；

f) 进样方式：不分流；开阀时间：1 min；

g) 进样量：2 μL。

6.4.2 质谱条件

质谱条件如下：

a) 接口温度：300 ℃；

b) 离子源：电子轰击源(EI)；

c) 电离电压：70 eV；

d) 离子源温度：230 ℃；

e) 检测方式：SIM；

f) 溶剂延迟时间：7.5 min。

6.4.3 气相色谱-质谱测定

6.4.3.1 定性测定

在相同实验条件下，样品中待测物质的保留时间与标准溶液的保留时间一致，允许偏差小于±5%；且样品各组分定性离子的相对丰度与浓度接近的标准校准溶液中对应的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对应的待测物。各邻苯二甲酸酯类化合物的参考保留时间，定性离子和定量离子参见附录B。

表1 定性确证时相对离子丰度的最大允许误差

相对离子丰度(%基峰)	>50%	>20%～50%	>10%～20%	≤10%
允许的相对误差	±10%	±15%	±20%	±50%

6.4.3.2 定量测定

在仪器最佳工作条件下，对标准工作溶液进样测定，以被测物峰面积为纵坐标，标准溶液浓度为横坐标绘制标准工作曲线，用标准工作曲线对样品进行定量，样品溶液中待测物的响应值均应在仪器测定的线性范围之内。样品溶液中待测物的响应值若超出线性范围，应用正己烷稀释后再进行分析。9种邻苯二甲酸酯类化合物的气相色谱-质谱选择离子色谱图参见附录C。

6.5 空白实验

除不加样品外，按上述相同条件和步骤进行。

7 结果计算和表述

试样中分析物的含量利用数据处理系统计算或按式(1)计算：

$$X_i = \frac{(C_i - C_0) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \quad \cdots\cdots(1)$$

式中：

X_i ——试样中某种邻苯二甲酸酯的含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

C_i ——从标准曲线中获得的某种邻苯二甲酸酯峰的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

C_0 ——空白试样中某种邻苯二甲酸酯的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

V ——样液最终定容体积，单位为毫升(mL)；

m ——称样量，单位为克(g)。

8 方法的测定低限

本方法9种邻苯二甲酸酯类化合物的测定低限均为2.0 mg/kg。

9 回收率

各基质中不同添加浓度水平下的回收率范围参见附录D。

附 录 A
（规范性附录）
9种邻苯二甲酸酯类化合物的中、英文名称，CAS号及分子式

9种邻苯二甲酸酯类化合物的中、英文名称，CAS号及分子式见表A.1。

表A.1 9种邻苯二甲酸酯类化合物的中、英文名称，CAS号及分子式

序号	名称	英文名称	CAS号	缩写	化学分子式
1	邻苯二甲酸二甲酯	dimethyl phthalate	131-11-3	DMP	$C_{10}H_{10}O_4$
2	邻苯二甲酸二乙酯	diethyl phthalate	84-66-2	DEP	$C_{12}H_{14}O_4$
3	邻苯二甲酸二丁酯	dibutyl phthalate	84-74-2	DBP	$C_{16}H_{22}O_4$
4	邻苯二甲酸二异戊酯	diisopentyl phthalate	605-50-5	DIPP	$C_{18}H_{26}O_4$
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	bis(2-methoxyethyl) phthalate	117-82-8	DMEP	$C_{14}H_{18}O_6$
6	邻苯二甲酸正戊基异戊基酯	n-pentyl-isopentyl phthalate	776297-69-9	PIPP	$C_{18}H_{26}O_4$
7	邻苯二甲酸二戊酯	dipentyl phthalate	131-18-0	DPP	$C_{18}H_{26}O_4$
8	邻苯二甲酸丁基苄基酯	benzyl butyl phthalate	85-68-7	BBP	$C_{19}H_{20}O_4$
9	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	bis(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	DEHP	$C_{24}H_{38}O_4$

附 录 B
（资料性附录）
9种邻苯二甲酸酯类化合物的参考保留时间、定性及定量离子

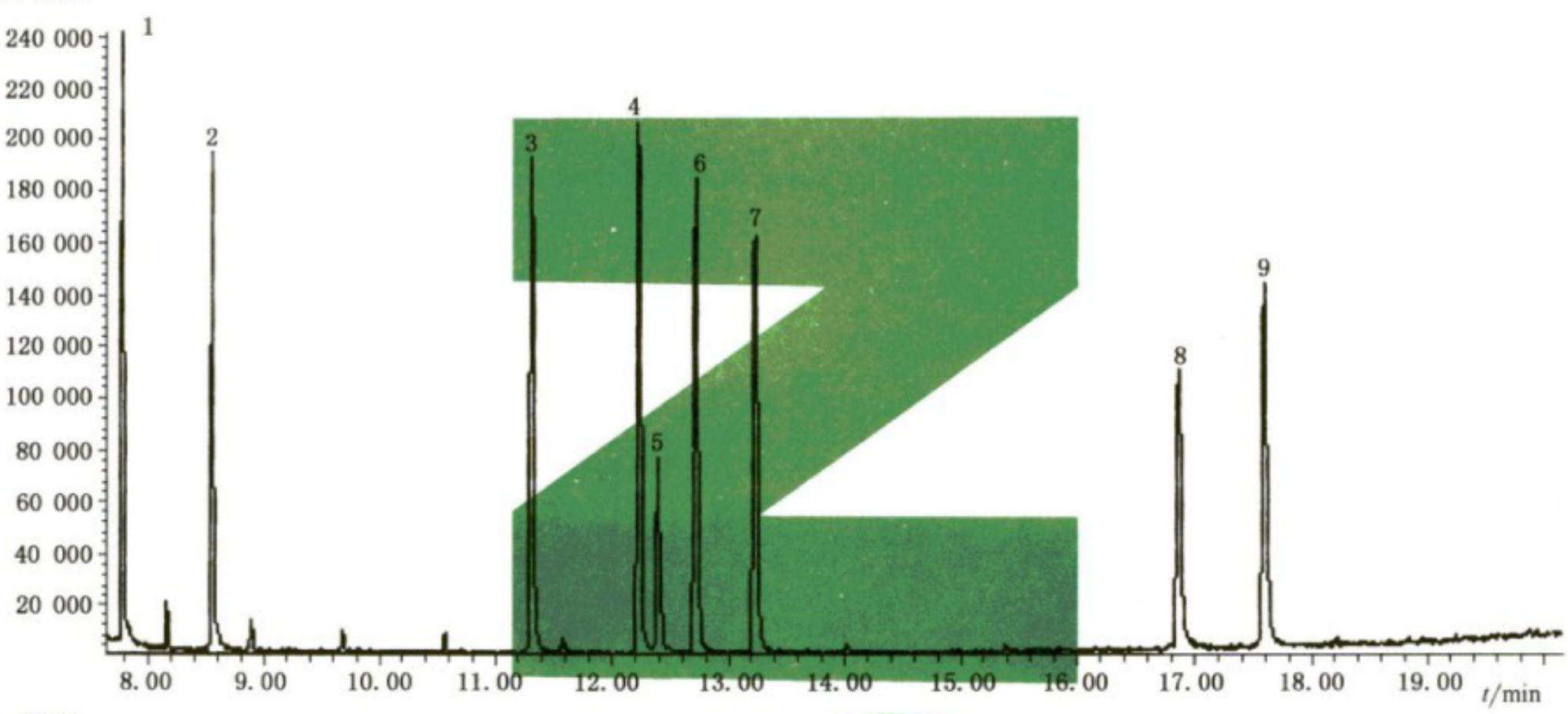
9种邻苯二甲酸酯类化合物的参考保留时间、定性及定量离子见表B.1。

表B.1 9种邻苯二甲酸酯类化合物的参考保留时间、定性及定量离子

序号	名称	保留时间 min	定性离子	定量离子
1	邻苯二甲酸二甲酯	7.78	163;77;194;135	163
2	邻苯二甲酸二乙酯	8.57	149;177;121;222	149
3	邻苯二甲酸二丁酯	11.29	149;223;205;121	149
4	邻苯二甲酸二异戊酯	12.21	149;237;219;71	149
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	12.39	59;149;104;207	59
6	邻苯二甲酸正戊基异戊基酯	12.72	149;237;219;71	149
7	邻苯二甲酸二戊酯	13.22	149;237;219;104	149
8	邻苯二甲酸丁基苄基酯	16.86	149;91;206;104	149
9	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	17.59	149;167;279;113	149

附 录 C
（资料性附录）
9 种邻苯二甲酸酯类化合物标准品的气相色谱-质谱选择离子模式的总离子流图

9 种邻苯二甲酸酯类化合物标准品的气相色谱-质谱选择离子模式的总离子流图见图 C.1。



说明：

1—邻苯二甲酸二甲酯(DMP)；

2—邻苯二甲酸二乙酯(DEP)；

3—邻苯二甲酸二丁酯(DBP)；

4—邻苯二甲酸二异戊酯(DIPP)；

5—邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)；

6—邻苯二甲酸正戊基异戊基酯(PIPP)；

7—邻苯二甲酸二戊酯(DPP)；

8—邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)；

9—邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)。

图 C.1 9 种邻苯二甲酸酯类化合物标准品的气相色谱-质谱选择离子模式的总离子流图

附 录 D
（资料性附录）
9 种邻苯二甲酸酯类化合物的回收率

9 种邻苯二甲酸酯类化合物的回收率见表 D.1。

表 D.1 9 种邻苯二甲酸酯类化合物的回收率

组分	添加量 mg/kg	回收率范围/%								
		爽肤水	香水	洗面奶	洗发乳	粉饼	爽身粉	牙膏	唇膏	指甲油
邻苯二甲酸二甲酯	2.0	83.0～100	84.0～98.0	80.0～91.0	83.5～96.5	81.4～93.1	82.7～100	85.1～99.3	82.3～92.0	81.5～101
	4.0	86.2～98.5	80.0～88.0	80.7～88.0	80.2～91.0	89.5～102	85.2～98.7	83.1～105	91.2～99.8	90.6～104
	8.0	95.1～100	87.0～96.9	80.8～95.0	85.1～93.1	81.5～94.6	83.7～102	82.6～92.2	90.3～101	92.2～101
邻苯二甲酸二乙酯	2.0	88.0～99.5	82.0～95.0	82.0～95.5	85.5～95.0	82.5～92.4	83.8～98.5	82.1～93.2	82.4～93.7	87.7～98.8
	4.0	82.5～95.0	84.0～104	84.8～104	83.5～91.7	81.7～89.6	82.1～100	83.1～103	84.8～97.7	84.8～94.2
	8.0	89.0～99.3	82.0～95.0	87.0～97.0	81.1～93.3	84.4～100	80.8～94.6	84.1～98.2	86.9～98.4	81.3～101
邻苯二甲酸二丁酯	2.0	83.5～100	81.0～100	83.5～97.0	85.0～99.0	85.6～95.6	83.7～96.5	85.7～98.3	82.7～97.3	88.2～102
	4.0	80.7～94.2	82.0～104	82.7～104	87.7～97.2	81.6～97.2	84.7～102	87.1～111	87.9～99.4	85.4～97.4
	8.0	82.8～94.3	84.0～97.0	83.3～96.0	84.4～98.0	80.8～94.6	85.2～103	87.6～98.3	94.4～104	87.4～101
邻苯二甲酸二异戊酯	2.0	84.0～101	84.5～104	83.5～98.0	81.5～91.5	82.3～99.4	80.2～91.1	84.9～98.1	84.3～99.6	90.6～104
	4.0	80.7～92.2	90.0～102	82.7～103	82.0～92.7	82.9～90.4	85.1～99.1	81.6～92.5	83.2～94.5	89.3～103
	8.0	84.5～91.2	86.0～96.0	84.0～96.0	80.4～85.4	81.1～95.5	87.1～104	82.7～97.2	88.9～97.0	90.6～98.7
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	2.0	83.4～95.5	81.0～92.0	81.0～92.0	81.0～91.0	82.4～93.6	80.8～95.5	86.8～102	87.4～97.7	85.6～97.7
	4.0	85.6～97.5	86.0～100	81.5～102	81.8～103	83.7～95.4	85.2～102	86.4～95.8	87.1～97.4	88.1～97.3
	8.0	84.9～95.0	88.0～105	83.0～97.0	82.3～88.4	80.4～93.1	82.7～94.6	85.6～99.5	87.0～96.9	89.6～98.1
邻苯二甲酸正戊基异戊基酯	2.0	94.0～100	82.0～97.0	81.0～97.0	90.5～97.0	83.3～99.5	83.6～103	81.4～101	84.3～94.2	89.6～100
	4.0	88.8～101	84.0～104	88.0～110	85.7～96.8	82.5～98.6	89.1～103	81.4～102	88.6～98.9	88.9～102
	8.0	82.9～97.1	84.0～96.0	87.1～96.0	80.7～93.0	81.3～95.1	85.1～95.0	85.8～99.7	82.3～98.9	90.2～102
邻苯二甲酸二戊酯	2.0	84.3～97.5	84.0～98.0	85.0～101	85.5～97.0	81.3～98.0	87.1～102	81.8～96.9	83.4～94.2	86.8～98.4
	4.0	89.5～102	83.3～103	83.2～106	83.0～97.5	82.7～96.4	81.8～99.0	83.3～97.0	87.7～97.9	90.4～100
	8.0	80.9～94.6	83.9～105	80.3～105	80.6～96.2	83.0～99.2	83.2～96.0	83.5～99.8	81.9～93.0	84.5～100
邻苯二甲酸丁基苄基酯	2.0	82.5～92.5	80.0～101	86.0～102	89.5～99.0	83.3～98.0	82.8～95.9	83.8～98.6	87.5～98.1	90.1～104
	4.0	80.5～89.8	82.0～102	86.0～96.0	83.7～92.5	8.44～93.4	84.8～105	81.3～94.8	88.1～97.8	85.8～95.1
	8.0	84.4～100	82.0～96.0	81.2～104	82.0～95.1	87.2～97.3	82.8～95.9	87.7～96.2	85.8～96.9	89.5～98.2
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	2.0	82.0～95.5	84.0～102	83.1～102	82.5～95.0	81.8～98.0	84.7～99.9	80.3～98.6	86.2～97.7	88.0～98.3
	4.0	81.7～91.1	84.0～100	84.0～97.0	85.5～94.7	83.4～93.6	81.6～89.8	81.6～92.9	88.5～98.2	88.2～96.9
	8.0	80.9～94.6	85.0～101	80.5～99.7	84.0～96.0	81.1～92.4	88.7～98.9	82.5～92.9	87.1～98.7	88.8～96.7

Foreword

This standard was drafted under the rules derived from GB/T 1.1—2009.

Please pay attention that some contents of this document may be involved in patent. The promulgator will not take the responsibility of identifying the patents.

This standard was proposed by and is under the charge of State Authentication and Supervised Committee of the People's Republic of China.

This standard was drafted by Hebei Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau of the People,s Republic of China.

The main drafters of this standard are Jia Haitao, Ma Yusong, Yao Chunyi, Wei Xinxin, Liu Beilei, Yu Chen, Liu Baosheng, Chen Ruichun, Dou Caiyun.

Determination of phthalate esters in cosmetics for import and export—GC-MS method

1 Scope

This standard specifies the method of determination by gas chromatography-mass of dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate, diisopentyl phthalate, bis(2-methoxyethyl) phthalate, n-pentyl-isopentyl phthalate, dipentyl phthalate, benzyl butyl phthalate and bis(2-ethylhexyl) phthalate in cosmetics for import and export.

This standard is applicable for the determination and confirmation of phthalate ester compound in cosmetics of liquid, cream, emulsion and solid.

2 Normative references

The items of the following listed standard become the items of this standard due to the quotation by this standard. The cited references with date would not apply to this standard if their amendment (not including corrected printing errors) or revision appear. However, it is encouraged to study if the newest edition of these references can be used. The newest edition is applicable to this standard if the references are not quoted with date.

GB/T 6682 water for laboratory use—Specifications

3 Principle

The phthalate ester compound in the test sample are extracted with *n*-hexane. Accord test sample, direct determination or cleaned up with GPC instrument. Determination is made by GC-MS, quantitative analysis using external standard method.

4 Reagents and materials

Unless otherwise specified, all reagents are analytically pure, "water" is distilled water.

4.1 *N*-hexane: Pest icide grade.

4.2 Ethyl acetate: Pesticide grade.

4.3 Cyclohexane: Pesticide grade.

4.4 Acetone, Pesticide grade.

4.5 Ethyl acetate-cyclohexane(1 + 1, *V*/*V*): Mix up the Ethyl acetate (4.2) and Cyclohexane (4.3) of equal volume.

4.6 Standards: Dimethyl phthalate, Diethyl phthalate, Dibutyl phthalate, Diisopentyl phthalate, Bis (2-methoxyethyl) phthalate, *N*-pentyl-isopentyl phthalate, Dipentyl phthalate, Benzyl butyl phthalate and Bis (2-ethylhexyl) phthalate, Purity ≥98%, english name and CAS number of each material see Annex A.

4.7 Stock standard solution: Accurately weigh adequate amount of standard(accurate to 0.1 mg), dissolve in *n*-hexane (4.1) to make up standard stock solutions of 100 μg/mL. The solution should be stored at 0 ℃—5 ℃.

4.8 Standard working solution: Diluting step-by-step with *n*-hexane (4.7). The final solution is 0.01 μg/mL、0.05 μg/mL、0.1 μg/mL、0.5 μg/mL、1.0 μg/mL. The standard working solution should be preparation before use.

4.9 0.22 μm filter.

5 Apparatus and equipment

5.1 GC-MS equipped with EI source.

5.2 Analytical balance: sensibility is 0.001 g, 0.1 mg.

5.3 Centrifuge. rotation rate not less than 4 000 r/min.

5.4 Rotary evaporator.

5.5 Ultrasonic cleaner.

5.6 Vortex shaker.

5.7 Glass centrifuge tube, 15 mL.

5.8 Heart-shape bottle, 150 mL.

NOTE The glassware rinse, flush with water for 3 times, with acetone (4.4) removed after soaking for 1 h, bake 2 h at 200 ℃, cooling to room temperature the standby.

6 Procedure

6.1 Cosmetics(toner,perfume,mildy wash,hair wash,pressed power,talcum power,toothpaste)

Weight ca 0.2 g (accurate to 0.001 g) of the test sample into 15 mL glass centrifuge tube. Adding 1 mL water,slight concussion to disperse the sample.Adding accuracy 5 mL *n*-hexane(4.1),shake for 1 min on a vortex shaker.Extrated for 10 min with ultrasonic,centrifuge for 5 min at 4 000 r/min.After being filtrated with 0.22 μm filter (4.9),the final solution is ready analysis by GC-MS.

6.2 Lipstick and enamel

Weight ca 0.2 g (accurate to 0.001 g) of the test sample into 15 mL glass centrifuge tube.Adding accuralety 10 mL Ethyl acetate-Cyclohexane(4.5),shake for 1 min on a vortex shaker. Extrated for 10 min with ultrasonic,centrifuge for 5 min at 4 000 rap/min.Collect layer of above,cleaned up with GPC instrument.Combine the solution into a 150 mL heart-shape bottle,evaporate the solution to dry with a rotary evaporator under reduced at 45 ℃ water-bath.Dissolve the residue with 2.5 mL *n*-hexane(4.1),after being filtrated with 0.22 μm filter (4.9),the final solution is ready analysis by GC-MS.

6.3 GPC operating condition

GPC operating conditions are as follows:

a) GPC column:S-X3 Bio Beads,38 μm—75 μm particle size,200 mm × 22 mm (i.d.),or equivalent;

b) Mobile phase:Cyclohexane-Ethyl acetate (4.5),flow rate:4.7 mL/min;

c) UV detection,wavelength:254 nm;

d) Injection volume:5 mL;

e) Collection duration:8.5 min—15 min.

6.4 Determination

6.4.1 GC operating conditions

GC operating conditions are as follows:

a) Capilary column:DB-5MS,30 m × 0.25 mm(i.d) × 0.25 μm (film thickness),or equals;

b) Column oven temperature procedure:60 ℃ (0 min) $\xrightarrow{20\ ℃/min}$ 220 ℃ (0 min) $\xrightarrow{5\ ℃/min}$ 280 ℃ (3 min)

$\xrightarrow{20\ ℃/min}$300 ℃(1 min);

c) Injection temperature:300 ℃;

d) Carrier gas:Helium,purity ≥99.999%;

e) Carrier gas flow rate:Constant mode 1 mL/min;

f) Injection mode:Splitless;Split valve on:1.0 min;

g) Injection volume:2 μL.

6.4.2 MS operating conditions

MS operating conditions are as follows:

a) Interface temperature:300 ℃;

b) Ion Source:Electron Impact Ion Source (EI);

c) Electron Energy:70 eV;

d) Source temperature:230 ℃;

e) Detection mode:SIM;

f) Solvent delay time:7.5 min.

6.4.3 GO-MS determination

6.4.3.1 GO-MS confirmation

If the retention times of sample chromatogram peaks are within ±5% with the standards,and after subtracted background noise,the relative intensity ratios of each qualitative ions are also consistent with similar concentration standards,within the tolerances (see Table 1),we can confirm that there are corresponding analyte in the sample.Phthalate esters retention time,quantify ion,quantitave ion see Annex B.

Table 1—Maximum permitted tolerances for relative ion abundance while confirmation

Relative bundance(%base peak)	>50%	>20% to 50%	>10% to 20%	≤10%
Permitted tolerances	±10%	±15%	±20%	±50%

6.4.3.2 GC-MS determination

Under the above operating condition, the standard working solution should be detected. The respond of the analyte is Y-axis, concentration of standard working solution is X-axis, protract standard working curve. Quantity with standard working curve, the responses of the sample solution should be within the linear range of the instrument detection. The GC-MS chromatogram (TIC) of the mixture standard solution with select ion mode (SIM) can be found in Annex C.

6.5 Blank test

The operation of the blank test is the same as the described in the method of determination, but with the omission of sample addition.

7 Calculation and expression of result

The calculation of result is carried out by data processor or according to the formula (1):

$$X_i = \frac{(C_i - C_0) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \quad \cdots\cdots (1)$$

Where:

X_i —the content of the Phthalate esters in the test sample, unit is mg/kg;

C_i —the concentration of the Phthalate esters from standard working curve, unit is μg/mL;

C_0 —the concentration of the Phthalate esters in blank test, unit is μg/mL;

V —the final volume of the sample solution, unit is mL;

m —the corresponding mass of test sample in the final solution, unit is g.

8 Limit of determination

The limit of determination of this method is 2.0 mg/kg.

9 and recovery

The recovery ranges see Annex D.

Annex A
(Normative)
Chinese name, english name, CAS number and molecular formula of Phthalate esters

Chinese name, english name, CAS number and molecular formula of Phthalate esters see Table A.1.

Table A.1—Chinese name, English name, CAS number and molecular formula of Phthalate esters

NO.	Name	English name	CAS	Abbreviation	Formula
1	邻苯二甲酸二甲酯	dimethyl phthalate	131-11-3	DMP	$C_{10}H_{10}O_4$
2	邻苯二甲酸二乙酯	diethyl phthalate	84-66-2	DEP	$C_{12}H_{14}O_4$
3	邻苯二甲酸二丁酯	dibutyl phthalate	84-74-2	DBP	$C_{16}H_{22}O_4$
4	邻苯二甲酸二异戊酯	diisopentyl phthalate	605-50-5	DIPP	$C_{18}H_{26}O_4$
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	bis(2-methoxyethyl) phthalate	117-82-8	DMEP	$C_{14}H_{18}O_6$
6	邻苯二甲酸正戊基异戊基酯	n-pentyl-isopentyl phthalate	776297-69-9	PIPP	$C_{18}H_{26}O_4$
7	邻苯二甲酸二戊酯	dipentyl phthalate	131-18-0	DPP	$C_{18}H_{26}O_4$
8	邻苯二甲酸丁基苄基酯	benzyl butyl phthalate	85-68-7	BBP	$C_{19}H_{20}O_4$
9	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	bis(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	DEHP	$C_{24}H_{38}O_4$

Annex B
(information)
Phthalate esters retention time,quantify ion,quantitave ion

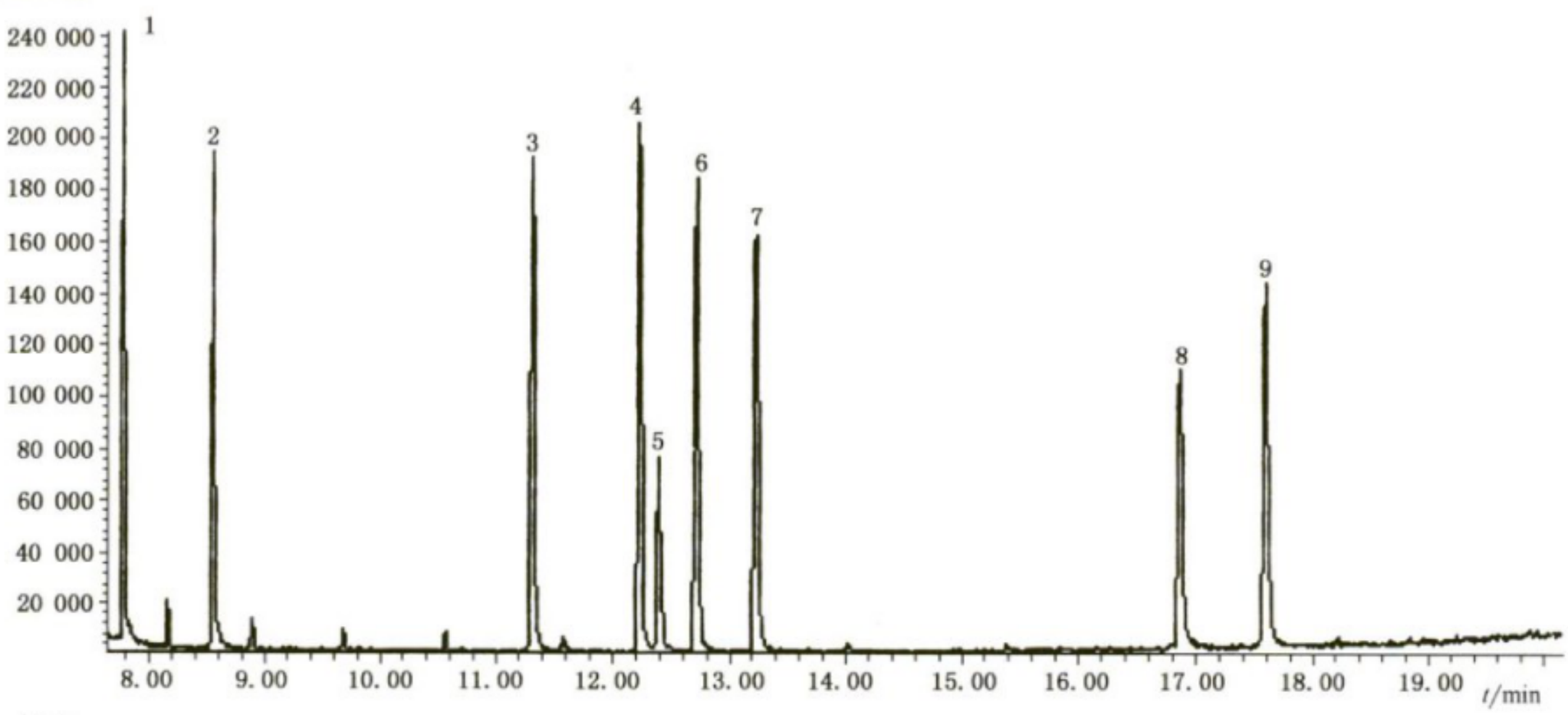
Phthalate esters retention time,quantify ion,quantitave ion see Table B.1。

Table B.1—Phthalate esters retention time,quantify ion,quantitave ion

NO.	Name	Retention time min	Quantitave ion	Quantify ion
1	dimethyl phthalate	7.78	163;77;194;135	163
2	diethyl phthalate	8.57	149;177;121;222	149
3	dibutyl phthalate	11.29	149;223;205;121	149
4	diisopentyl phthalate	12.21	149;237;219;71	149
5	bis(2-methoxyethyl) phthalate	12.39	59;149;104;207	59
6	n-pentyl-isopentyl phthalate	12.72	149;237;219;71	149
7	dipentyl phthalate	13.22	149;237;219;104	149
8	benzyl butyl phthalate	16.86	149;91;206;104	149
9	bis(2-ethylhexyl) phthalate	17.59	149;167;279;113	149

Annex C
(information)
GC-MS chromatogram of the standard

GC-MS chromatogram of the standard see Figure C.1.



Key:

1—dimethyl phthalate(DMP);

2—diethyl phthalate(DEP);

3—dibutyl phthalate(DBP);

4—diisopentyl phthalate(DIPP);

5—bis(2-methoxyethyl)phthalate(DMEP);

6—n-pentyl-isopentyl phthalate(PIPP);

7—dipentyl phthalate(DPP);

8—benzyl butyl phthalate(BBP);

9—bis(2-ethylhexyl)phthalate(DEHP)。

Figure C.1—GC-MS chromatogram(TIC) of the mixture standard solution with select ion mode(SIM)

Annex D
(information)
Recovery ranges

Recovery ranges see Table D.1.

Table D.1—Recovery ranges

Compound	Fortified level mg/kg	Recovery ranges/%								
		toner	perfume	mildy wash	hair wash	pressed power	talcum power	toothpaste	lipstick	enamel
dimethyl phthalate	2.0	83.0～100	84.0～98.0	80.0～91.0	83.5～96.5	81.4～93.1	82.7～100	85.1～99.3	82.3～92.0	81.5～101
	4.0	86.2～98.5	80.0～88.0	80.7～88.0	80.2～91.0	89.5～102	85.2～98.7	83.1～105	91.2～99.8	90.6～104
	8.0	95.1～100	87.0～96.9	80.8～95.0	85.1～93.1	81.5～94.6	83.7～102	82.6～92.2	90.3～101	92.2～101
diethyl phthalate	2.0	88.0～99.5	82.0～95.0	82.0～95.5	85.5～95.0	82.5～92.4	83.8～98.5	82.1～93.2	82.4～93.7	87.7～98.8
	4.0	82.5～95.0	84.0～104	84.8～104	83.5～91.7	81.7～89.6	82.1～100	83.1～103	84.8～97.7	84.8～94.2
	8.0	89.0～99.3	82.0～95.0	87.0～97.0	81.1～93.3	84.4～100	80.8～94.6	84.1～98.2	86.9～98.4	81.3～101
dibutyl phthalate	2.0	83.5～100	81.0～100	83.5～97.0	85.0～99.0	85.6～95.6	83.7～96.5	85.7～98.3	82.7～97.3	88.2～102
	4.0	80.7～94.2	82.0～104	82.7～104	87.7～97.2	81.6～97.2	84.7～102	87.1～111	87.9～99.4	85.4～97.4
	8.0	82.8～94.3	84.0～97.0	83.3～96.0	84.4～98.0	80.8～94.6	85.2～103	87.6～98.3	94.4～104	87.4～101
diisopentyl phthalate	2.0	84.0～101	84.5～104	83.5～98.0	81.5～91.5	82.3～99.4	80.2～91.1	84.9～98.1	84.3～99.6	90.6～104
	4.0	80.7～92.2	90.0～102	82.7～103	82.0～92.7	82.9～90.4	85.1～99.1	81.6～92.5	83.2～94.5	89.3～103
	8.0	84.5～91.2	86.0～96.0	84.0～96.0	80.4～85.4	81.1～95.5	87.1～104	82.7～97.2	88.9～97.0	90.6～98.7
bis(2-methoxyethyl) phthalate	2.0	83.4～95.5	81.0～92.0	81.0～92.0	81.0～91.0	82.4～93.6	80.8～95.5	86.8～102	87.4～97.7	85.6～97.7
	4.0	85.6～97.5	86.0～100	81.5～102	81.8～103	83.7～95.4	85.2～102	86.4～95.8	87.1～97.4	88.1～97.3
	8.0	84.9～95.0	88.0～105	83.0～97.0	82.3～88.4	80.4～93.1	82.7～94.6	85.6～99.5	87.0～96.9	89.6～98.1
n-pentyl-isopentyl phthalate	2.0	94.0～100	82.0～97.0	81.0～97.0	90.5～97.0	83.3～99.5	83.6～103	81.4～101	84.3～94.2	89.6～100
	4.0	88.8～101	84.0～104	88.0～110	85.7～96.8	82.5～98.6	89.1～103	81.4～102	88.6～98.9	88.9～102
	8.0	82.9～97.1	84.0～96.0	87.1～96.0	80.7～93.0	81.3～95.1	85.1～95.0	85.8～99.7	82.3～98.9	90.2～102
dipentyl phthalate	2.0	84.3～97.5	84.0～98.0	85.0～101	85.5～97.0	81.3～98.0	87.1～102	81.8～96.9	83.4～94.2	86.8～98.4
	4.0	89.5～102	83.3～103	83.2～106	83.0～97.5	82.7～96.4	81.8～99.0	83.3～97.0	87.7～97.9	90.4～100
	8.0	80.9～94.6	83.9～105	80.3～105	80.6～96.2	83.0～99.2	83.2～96.0	83.5～99.8	81.9～93.0	84.5～100
benzyl butyl phthalate	2.0	82.5～92.5	80.0～101	86.0～102	89.5～99.0	83.3～98.0	82.8～95.9	83.8～98.6	87.5～98.1	90.1～104
	4.0	80.5～89.8	82.0～102	86.0～96.0	83.7～92.5	8.44～93.4	84.8～105	81.3～94.8	88.1～97.8	85.8～95.1
	8.0	84.4～100	82.0～96.0	81.2～104	82.0～95.1	87.2～97.3	82.8～95.9	87.7～96.2	85.8～96.9	89.5～98.2
bis(2-ethylhexyl) phthalate	2.0	82.0～95.5	84.0～102	83.1～102	82.5～95.0	81.8～98.0	84.7～99.9	80.3～98.6	86.2～97.7	88.0～98.3
	4.0	81.7～91.1	84.0～100	84.0～97.0	85.5～94.7	83.4～93.6	81.6～89.8	81.6～92.9	88.5～98.2	88.2～96.9
	8.0	80.9～94.6	85.0～101	80.5～99.7	84.0～96.0	81.1～92.4	88.7～98.9	82.5～92.9	87.1～98.7	88.8～96.7