

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 2926—2011

鞋材中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in shoe materials—
Gas chromatography-mass spectrometry method

2011-05-31 发布

2011-12-01 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布
国 家 质 量 监 督 检 验 检 疫 总 局

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 所给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国福建出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：姜晓黎、唐熙、梁鸣、翁若荣、唐泓、陈佳敏。

鞋材中多环芳烃的测定

气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了鞋材中 16 种多环芳烃的气相色谱-质谱检测方法。

本标准适用于皮革、橡胶、塑料以及纺织材料等鞋材中 16 种多环芳烃(见附录 A)的测定。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

2.1

多环芳烃 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

含有两个或两个以上苯环的芳香烃,环上也可有短的烷基或环烷基取代基。

3 原理

试样用正己烷+丙酮萃取液萃取后,用气相色谱-质谱联用仪进行测定,内标法定量。

4 试剂和材料

4.1 二氯甲烷:色谱纯。

4.2 正己烷:色谱纯。

4.3 丙酮:分析纯。

4.4 萃取液——正己烷+丙酮(1+1):取 100 mL 正己烷(4.2)和 100 mL 丙酮(4.3),混匀。

4.5 洗脱液——正己烷+二氯甲烷(3+2):取 60 mL 正己烷(4.2)和 40 mL 二氯甲烷(4.1),混匀。

4.6 16 种多环芳烃标准物质:纯度不低于 99.0%或已知含量。

4.7 16 种多环芳烃混合标准储备溶液的配制:分别准确称取适量 16 种多环芳烃标准物质,用正己烷(4.2)溶解稀释,配制成所需浓度的混合标准储备溶液,16 种多环芳烃浓度均为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

4.8 16 种多环芳烃混合标准工作溶液的配制:吸取适量多环芳烃混合标准储备溶液(4.7),用正己烷(4.2)配成混合标准工作溶液,16 种多环芳烃浓度均为 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

4.9 内标物:二萘嵌苯- d_{12} (Perylene- d_{12})纯度 $\geq 99.5\%$ 。

4.10 内标物标准储备溶液的配制:准确称取适量内标物,用正己烷(4.2)溶解稀释,配制成所需浓度的内标物标准储备溶液,浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

4.11 内标物标准工作溶液的配制:吸取适量内标物标准储备溶液(4.10),用正己烷(4.2)配成浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准工作溶液。

4.12 固相萃取柱:硅胶,填料 2 g,柱管体积 6 mL 或相当者。

5 仪器及设备

- 5.1 气相色谱-质谱联用仪:配电子轰击离子源(EI)。
- 5.2 微波萃取仪。
- 5.3 具塞定量试管:10 mL。
- 5.4 分析天平:感量为 0.1 mg。
- 5.5 旋转蒸发仪。
- 5.6 固相萃取装置。

6 试样制备

6.1 制样

取代表性样品,将其剪碎至 5 mm×5 mm 以下,混匀。

6.2 萃取

准确称取 1 g~2 g 的样品,精确到 0.000 1 g。放入萃取罐中,加入 15 mL 萃取液(4.4),密闭后置于微波萃取仪(5.2)中,升温至 90 °C 保持 1 min 后,升温至 100 °C 保持 10 min,冷却至室温。将萃取液完全转移至具塞定量试管(5.3)中,并用萃取液(4.4)分 2 次洗涤萃取罐,合并以上溶液后,用旋转蒸发仪浓缩至近干。

对澄清的萃取液浓缩后准确加入 0.1 mL 内标物标准工作溶液(4.11),用正己烷定容到 1 mL,制成待测液供气相色谱-质谱联用仪测定。

对浑浊的萃取液浓缩后用 2 mL 正己烷(4.2)溶解残余物,进行净化处理。

6.3 净化

用 5 mL 正己烷(4.2)活化硅胶小柱,并保持润湿。将样品溶液转移至已活化的硅胶小柱,控制流速为每 2 秒 1 滴。用 2 mL 正己烷(4.2)洗涤具塞试管,将洗涤液转移至硅胶小柱。用 5 mL 洗脱液(4.5)进行洗脱,收集洗脱液,用旋转蒸发仪浓缩至近干,准确加入 0.1 mL 内标物标准工作溶液(4.11)后,用正己烷(4.2)定容至 1 mL,制成待测液供气相色谱-质谱联用仪测定。

7 气相色谱-质谱测试

7.1 气相色谱-质谱分析条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出仪器的普遍参数。采用以下参数已被证明对测试是可行的:

- a) 色谱柱:30 m×0.25 mm(外径)×0.25 μm(膜厚),HP-5 MS 石英毛细管柱或相当者;
- b) 升温程序:初始柱温 50 °C,保持 1 min,以 25 °C/min 升温至 200 °C,再以 8 °C/min 升温至 315 °C,保持 5 min;
- c) 进样口温度:280 °C;
- d) 色谱-质谱接口温度:280 °C;
- e) 离子源温度:230 °C;
- f) 载气:氦气,纯度≥99.999%;

- g) 流速:1.0 mL/min;
- h) 电离方式:EI;
- i) 电离能量:70 eV;
- j) 测定方式:选择离子监测;
- k) 进样方式:不分流进样,开阀时间 0.75 min;
- l) 进样量:1 μ L;
- m) 溶剂延迟:3 min。

7.2 定性测定

按上述分析条件(7.1)对 16 种多环芳烃混合标准工作溶液(4.8)及待测液进行测定。如果待测液中的色谱峰保留时间与标准工作溶液一致(变化范围在 $\pm 2.5\%$ 之内);待测液中目标化合物的选择离子丰度比与标准工作溶液的丰度比一致,相对丰度偏差不得超过表 1 的规定,则可判断待测液中存在目标化合物。

16 种多环芳烃的选择离子见附录 B;选择离子色谱图参见附录 C。

表 1 相对丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	>20%至 50%	>10%至 20%	$\leq 10\%$
允许的相对偏差	$\pm 20\%$	$\pm 25\%$	$\pm 30\%$	$\pm 50\%$

7.3 定量测定

待测液及标准工作溶液用气相色谱-质谱联用仪进行测试,内标法定量。

7.4 空白试验

不加试样按 6.2~7.3 步骤进行空白试验。

7.5 结果计算

7.5.1 按式(1)计算校正因子:

$$F_i = \frac{A_i \times m_s}{A_s \times m_i} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- F_i —— 多环芳烃各自对内标物的校正因子;
- A_i —— 标准工作溶液中内标峰面积或峰高;
- m_s —— 标准工作溶液中标准物质质量,单位为微克(μ g);
- A_s —— 标准工作溶液中标准物质的峰面积或峰高;
- m_i —— 标准工作溶液中内标质量,单位为微克(μ g)。

7.5.2 按式(2)计算试样中多环芳烃的含量,测定结果以各种多环芳烃的测定结果分别表示,测定结果表示到小数点后一位。

$$X_i = \frac{F_i \times (A_x - A_0) \times m_i}{A_i \times m_x} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- X_i —— 试样中每种多环芳烃的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- F_i —— 多环芳烃各自对内标物的校正因子;

- A_x ——待测液中每种多环芳烃峰面积或峰高；
 A_0 ——空白样中同一保留时间处峰面积或峰高；
 m_i ——待测液中内标物质量,单位为微克(μg)；
 A_i ——待测液中内标峰面积或峰高；
 m_x ——样品称样量,单位为克(g)。

8 检测低限

16种多环芳烃的检测低限苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘和茚并[1,2,3-cd]芘为0.2 mg/kg,其他均为0.1 mg/kg。

9 结果表示

以两次平行测定结果的算术平均值作为测定结果,两次平行测定结果的绝对值不得超过其算术平均值的10%。

附 录 A
(规范性附录)
16 种多环芳烃

表 A.1 16 种多环芳烃的中英文名称与 CAS 号

序号	中文名称	英文名称	CAS 号
1	萘	Naphthalene	91-20-3
2	茈烯	Acenaphthylene	208-96-8
3	茈	Acenaphthene	83-32-9
4	芴	Fluorene	86-73-7
5	菲	Phenanthrene	85-01-8
6	蒽	Anthracene	120-12-7
7	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0
8	芘	Pyrene	129-00-0
9	苯并[<i>a</i>]蒽	Benzo[<i>a</i>]anthracene	56-55-3
10	屈	Chrysene	218-01-9
11	苯并[<i>b</i>]荧蒽	Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	205-99-2
12	苯并[<i>k</i>]荧蒽	Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	207-08-9
13	苯并[<i>a</i>]芘	Benzo[<i>a</i>]pyrene	50-32-8
14	二苯并[<i>a,h</i>]蒽	Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracene	53-70-3
15	苯并[<i>g,h,i</i>]芘(二萘嵌苯)	Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	191-24-2
16	茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	193-39-5

附 录 B
(规范性附录)

16 种多环芳烃和内标物的相对分子质量和特征离子

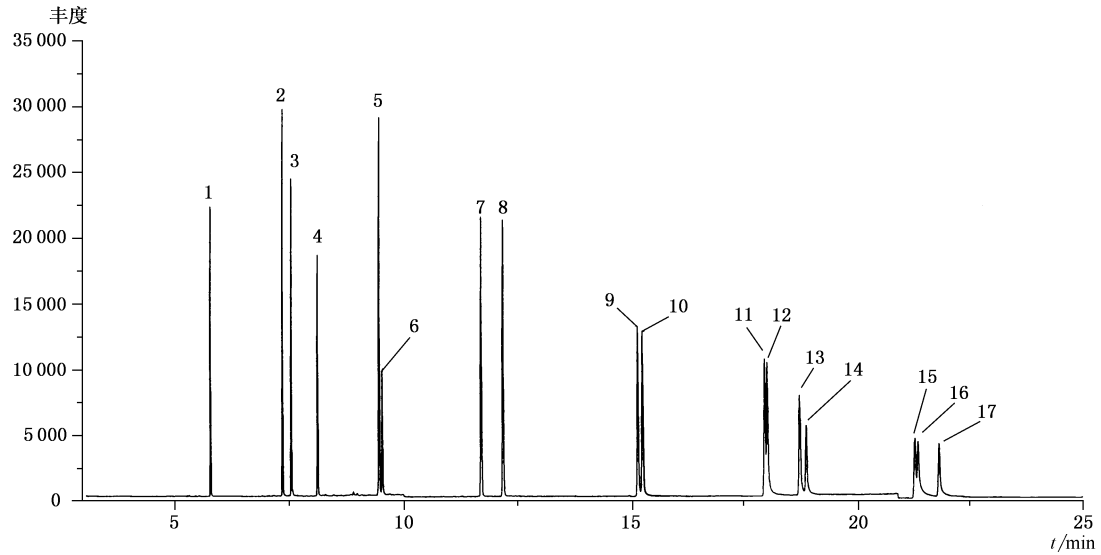
表 B.1 16 种多环芳烃和内标物的相对分子质量和特征离子

序号	化 合 物	化学分子式	相对分子质量	特征离子
1	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	128	<u>128</u> , 129, 127
2	Acenaphthylene	C ₁₂ H ₈	152	<u>152</u> , 153, 151
3	Acenaphthene	C ₁₂ H ₁₀	154	<u>153</u> , 154, 152
4	Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	166	<u>165</u> , 167, 166
5	Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	178	<u>178</u> , 179, 176
6	Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	178	<u>178</u> , 179, 176
7	Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	202	<u>202</u> , 203, 101
8	Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	202	<u>202</u> , 203, 101
9	Benz[<i>a</i>]anthracene	C ₁₈ H ₁₂	228	<u>228</u> , 229, 226
10	Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	228	<u>228</u> , 229, 226
11	Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252	<u>252</u> , 253, 126
12	Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252	<u>252</u> , 253, 126
13	Benzo[<i>a</i>]pyrene	C ₂₀ H ₁₂	252	<u>252</u> , 253, 126
14	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	C ₂₂ H ₁₂	276	<u>276</u> , 227, 138
15	Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracene	C ₂₂ H ₁₄	278	<u>278</u> , 279, 139
16	Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	C ₂₂ H ₁₂	276	<u>276</u> , 277, 138
17	Perylene-d ₁₂	C ₂₀ D ₁₂	264	<u>264</u> , 265, 260

注：特征离子中数字带下划线的为定量离子。Perylene-d₁₂为内标。

附录 C
(资料性附录)

16 种多环芳烃的选择离子色谱图



- 1——萘；
- 2——芴烯；
- 3——芴；
- 4——芴；
- 5——菲；
- 6——蒽；
- 7——荧蒽；
- 8——芘；
- 9——苯并[*a*]蒽；
- 10——屈；
- 11——苯并[*b*]荧蒽；
- 12——苯并[*k*]荧蒽；
- 13——苯并[*a*]芘；
- 14——二萘嵌苯-d₁₂；
- 15——茚苯[1,2,3-*cd*]芘；
- 16——二苯并[*a,h*]蒽；
- 17——苯并[*g,h,i*]芘(二萘嵌苯)。

图 C.1 16 种多环芳烃和内标物的选择离子色谱图

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
鞋材中多环芳烃的测定
气相色谱-质谱法
SN/T 2926—2011

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 15 千字
2011年10月第一版 2011年10月第一次印刷
印数 1—1 600

*

书号: 155066·2-22496 定价 16.00 元



SN/T 2926-2011