



中华人民共和国国家标准

GB/T 36946—2018

皮革 化学试验 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

Leather—Chemical tests—Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons—
Gas chromatography-mass spectrometry

2018-12-28 发布

2019-07-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

版权声明

中国标准在线服务网(www.spc.org.cn)是中国标准出版社委托北京标科网络技术有限公司负责运营销售正版标准资源的网络服务平台,本网站所有标准资源均已获得国内外相关版权方的合法授权。未经授权,严禁任何单位、组织及个人对标准文本进行复制、发行、销售、传播和翻译出版等违法行为。版权所有,违者必究!

中国标准在线服务网
<http://www.spc.org.cn>

标准号: GB/T 36946-2018
购买者: 北京中培质联
订单号: 0100201030070492
防伪号: 2020-1030-0317-5855-0766
时 间: 2020-10-30
定 价: 21元

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
皮革 化学试验 多环芳烃的测定
气相色谱-质谱法
GB/T 36946—2018

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2018年12月第一版

*

书号: 155066·1-62088

版权专有 侵权必究

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国皮革工业标准化技术委员会(SAC/TC 252)归口。

本标准起草单位:国家皮革质量监督检验中心(浙江)、平湖市产品质量监督检验所、浙江大学、杭州中浩应用工程技术研究院有限公司、东莞市惟思德科技发展有限公司、中国皮革和制鞋工业研究院。

本标准主要起草人:沈云、黄新霞、俞丰平、傅政、周林霞、陈洪波、吴谦、章琼阳、张慧敏、赵立国、步巧巧。

北京中培质联 专用

订单号: 0100201030070492 防伪编号: 2020-1030-0317-5855-0766 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

皮革 化学试验 多环芳烃的测定

气相色谱-质谱法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准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条件。

1 范围

本标准规定了皮革中 16 种多环芳烃的气相色谱-质谱检测方法。
本标准适用于皮革及皮革制品中 16 种多环芳烃(见附录 A)的测定。

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。

QB/T 2706 皮革 化学、物理、机械和色牢度试验 取样部位

QB/T 2716 皮革 化学试验样品的准备

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

多环芳烃 polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs

由两个或两个以上苯环稠合在一起的一系列烃类化合物及其衍生物,环上也可有短的烷基或环烷基取代基。

[GB/T 28189—2011,定义 2.1]

4 原理

试样用超声波提取,提取液经旋转蒸发浓缩后,由硅胶固相萃取柱净化,定容,用配有质量选择检测器的气相色谱仪(GC/MSD)测定,采用选择离子监测模式,外标法定量。

5 试剂和材料

5.1 二氯甲烷,色谱纯。

5.2 正己烷,色谱纯。

5.3 丙酮,分析纯。

5.4 萃取液,正己烷-丙酮混合液(体积比 1:1)。

5.5 洗脱液,正己烷-二氯甲烷(体积比 3:2)。

5.6 16 种多环芳烃标准物质:纯度不低于 99.0%或已知含量,见附录 A。

5.7 16种多环芳烃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(见5.2)溶解稀释,配制成浓度为1000 mg/L的标准储备溶液。

注:在0℃~4℃避光保存条件下,标准储备溶液的有效期为12个月。

5.8 16种多环芳烃混合标准工作溶液的配制:准确移取适量标准储备溶液(见5.7),用正己烷(见5.2)配成浓度约为100 mg/L的混合标准工作溶液,再根据需要配制成其他浓度的标准工作溶液,至少5个浓度点。

注:在0℃~4℃避光保存条件下,标准工作溶液的有效期为3个月。

5.9 硅胶固相萃取柱,规格为500 mg/3 mL,或相当者。使用之前用5 mL正己烷(见5.2)预淋洗,使之保持润湿。

5.10 氮气,纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱-质谱联用仪,配有质量选择检测器(MSD)。

6.2 超声波发生器,工作频率为40 kHz或45 kHz。

6.3 恒温水浴真空旋转蒸发仪,控温精度为 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

6.4 固相萃取装置。

6.5 分析天平,感量为0.1 mg。

6.6 氮吹仪。

6.7 提取器,100 mL锥形瓶,或相当者。

6.8 150 mL平底烧瓶。

6.9 有机滤膜,0.45 μm 。

7 取样和试样的制备

7.1 取样

7.1.1 标准部位取样

按QB/T 2706的规定进行。

7.1.2 非标准部位取样

如果不能从标准部位取样(如直接从鞋、服装上取样),应在可利用面积内的任意部位取样,样品应具有代表性,并在试验报告中详细记录取样情况。

7.2 试样的制备

按QB/T 2716的规定进行。

8 试验方法

8.1 萃取

准确称取1.0 g剪碎的样品,精确到0.1 mg。放入提取器(见6.7)中,加入30 mL萃取液(见5.4),密闭后置于超声波发生器(见6.2)中,超声30 min,冷却至室温。将萃取液完全转移至150 mL平底烧瓶(见6.8)中;再用30 mL萃取液(见5.4)重复超声提取一次。合并以上萃取液,在35℃水浴中减压旋

转蒸发至近干(不应蒸干)。加入 2 mL 正己烷(见 5.2)溶解样液,待净化处理。

8.2 净化

用 5 mL 正己烷(见 5.2)活化硅胶小柱,并保持润湿。将 8.1 处理后的样液转移至已活化的硅胶小柱,再用 2 mL 正己烷(见 5.2)洗涤平底烧瓶(见 6.8)并转移至硅胶小柱。控制流速为 0.5 滴每秒,弃掉以上过柱液,然后用 5 mL 洗脱液(见 5.5)进行洗脱,收集洗脱液,用氮吹仪(见 6.6)缓慢吹至近干,用正己烷(见 5.2)定容至 2.0 mL,用 0.45 μm 滤膜(见 6.9)将样液过滤至进样小瓶中,待气相色谱-质谱分析。

氮吹时应控制流速和时间。

9 测定

9.1 气相色谱-质谱分析参考条件

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:DB-5MS 石英毛细管柱,30 m(长度) \times 0.25 mm(内径) \times 0.25 μm (膜厚),或相当者;
- b) 升温程序:初始柱温 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 25 K/min 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$,再以 8 K/min 升温至 310 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;
- c) 进样口温度:280 $^{\circ}\text{C}$;
- d) 色谱-质谱接口温度:280 $^{\circ}\text{C}$;
- e) 四级杆温度:150 $^{\circ}\text{C}$;
- f) 离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$;
- g) 载气:氦气,纯度 \geq 99.999%;
- h) 流速:1.0 mL/min;
- i) 电离方式:EI;
- j) 电离能量:70 eV;
- k) 测定方式:选择离子监测;
- l) 进样方式:不分流进样;
- m) 进样量:1 μL ;
- n) 溶剂延迟:4 min。

9.2 气相色谱-质谱定性及定量分析

按上述分析条件(见 9.1)对 16 种多环芳烃混合标准工作溶液(见 5.8)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相近,且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,相对丰度偏差不超过表 1 的规定,则可判定待测液中存在目标化合物,外标法定量。

在上述气相色谱-质谱条件下,16 种多环芳烃的保留时间、定量离子及丰度比见附录 B,选择离子色谱图参见附录 C。

表 1 相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度/%	≤ 10	10~20(含)	20~50(含)	> 50
允许的相对偏差/%	± 50	± 30	± 25	± 20

9.3 空白试验

除不加试样外,均按上述步骤进行空白试验。

10 结果计算

样品中多环芳烃含量按式(1)计算,计算结果需将空白值扣除。

$$X_i = \frac{C_i \times V}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X_i ——样品中多环芳烃的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- C_i ——从标准曲线中查得的样液中多环芳烃的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);
- m ——最终样液体积所代表的样品质量,单位为克(g)。

11 测定低限和回收率

本方法对皮革中 16 种多环芳烃的检测低限:苯并[b]荧蒹,苯并[k]荧蒹,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 2.0 mg/kg,其他均为 1.0 mg/kg。方法的回收率不应低于 80%。

12 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,结果表示到小数点后一位。两次平行测定结果的绝对差值不应超过其算术平均值的 10%。

13 试验报告

试验报告至少应给出下述内容:

- a) 本标准编号;
- b) 样品来源及描述;
- c) 试验结果及表示单位;
- d) 试验过程中所出现的异常现象;
- e) 实测方法与本标准不同之处。

订购号: 0100201030070492 防伪编号: 2020-1030-0317-5855-0766 购买单位: 北京中培质联

附 录 A
(规范性附录)
16 种多环芳烃清单

16 种多环芳烃清单见表 A.1。

表 A.1 16 种多环芳烃清单

序号	中文名称	英文名称	化学文摘编号(CAS号)
1	萘	Naphthalene	91-20-3
2	萘烯	Acenaphthylene	208-96-8
3	萘	Acenaphthylene	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[a]蒽	Benzo[a]anthracene	56-55-3
10	蒽	Chrysene	218-01-9
11	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2
12	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9
13	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8
14	茚并[1,2,3-cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5
15	二苯并[a,h]蒽	Dibenzo[a,h]anthracene	53-70-3
16	苯并[g,h,i]芘(二萘嵌苯)	Benzo[g,h,i]perylene	191-24-2

附 录 B
(规范性附录)

16 种多环芳烃的保留时间、定量、定性离子及丰度比

16 种多环芳烃的保留时间、定量、定性离子及丰度比见表 B.1。

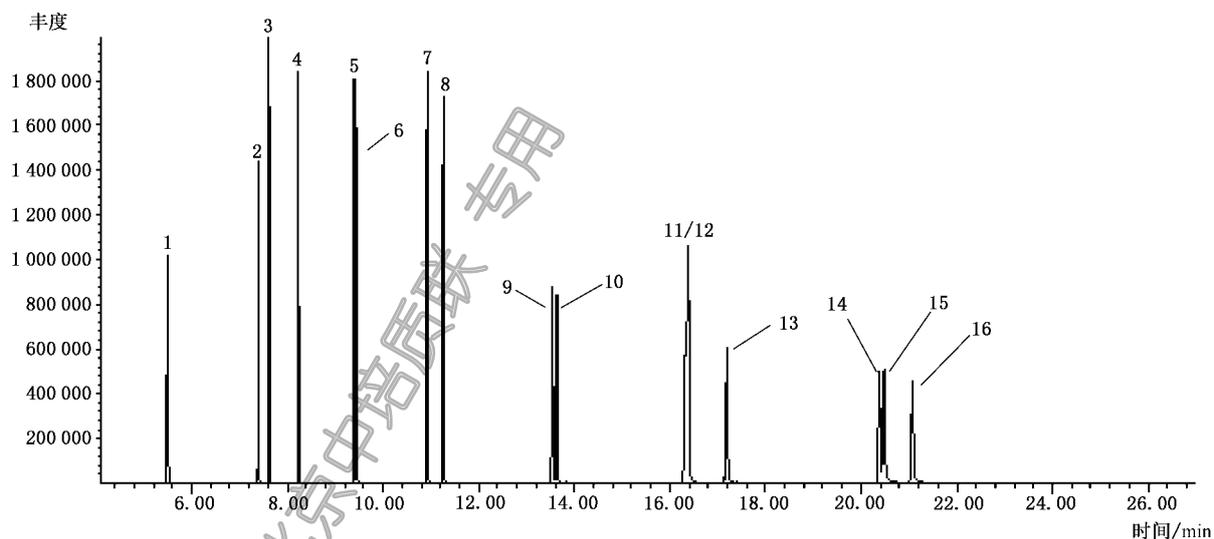
表 B.1 16 种多环芳烃的保留时间、定量、定性离子及丰度比

序号	化合物名称	保留时间/ min	特征碎片离子		丰度比
			定量	定性	
1	萘	5.632	128	102,127,129	100 : 7.5 : 12.6 : 10.9
2	蒽烯	7.547	152	76,151,153	100 : 7.5 : 19.3 : 12.9
3	蒽	7.758	153	76,152,154	100 : 14 : 47.9 : 95.4
4	芴	8.400	166	139,165,167	100 : 7.2 : 91.1 : 13.2
5	菲	9.581	178	152,176,179	100 : 8.6 : 18.4 : 15.1
6	蒽	9.657	178	152,176,179	100 : 7.0 : 17.7 : 15.3
7	荧蒽	11.152	202	101,200,203	100 : 9.4 : 19.8 : 17.3
8	芘	11.524	202	101,200,203	100 : 10.8 : 20 : 17.3
9	苯并[a]蒽	13.942	228	114,226,229	100 : 9.2 : 25.6 : 19.5
10	蒽	14.052	228	113,226,229	100 : 8.6 : 28.1 : 19.6
11	苯并[b]荧蒽	16.878	252	126,250,253	100 : 11 : 22.3 : 21.6
12	苯并[k]荧蒽	17.598	252	125,250,253	100 : 11.9 : 21.7 : 21.8
13	苯并[a]芘	17.750	252	126,250,253	100 : 11.8 : 22.6 : 21.7
14	茚并[1,2,3-cd]芘	21.002	276	138,274,277	100 : 17.0 : 20.0 : 23.7
15	二苯并[a,h]蒽	21.121	278	139,276,279	100 : 15.3 : 26.6 : 24.1
16	苯并[g,h,i]花	21.722	276	138,274,277	100 : 18.5 : 20.8 : 23.6

附录 C
(资料性附录)

16 种多环芳烃的选择离子色谱图

16 种多环芳烃的选择离子色谱参见图 C.1。



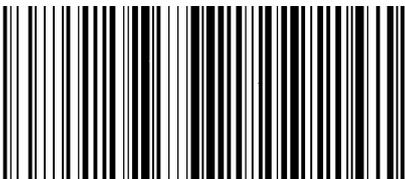
说明：

- | | |
|----------|---------------------------|
| 1 —— 萘； | 9 —— 苯并[a]蒽 |
| 2 —— 芴烯； | 10 —— 蒽； |
| 3 —— 芘； | 11/12 —— 苯并[b]荧蒽/苯并[k]荧蒽； |
| 4 —— 芾； | 13 —— 苯并[a]苝； |
| 5 —— 菲； | 14 —— 蒽苝苯[1,2,3-cd]苝； |
| 6 —— 蒽； | 15 —— 二苯并[a,h]蒽； |
| 7 —— 荧蒽； | 16 —— 苯并[g,h,i]花。 |
| 8 —— 苝； | |

图 C.1 16 种多环芳烃的选择离子色谱图

参 考 文 献

- [1] GB/T 28189—2011 纺织品 多环芳烃的测定
-



GB/T 36946-2018

版权专有 侵权必究

*

书号:155066·1-62088