



中华人民共和国国家标准

GB/T 40968—2021

乐器产品中多环芳烃的测试方法

Test method of polycyclic aromatic hydrocarbons in musical instrument

2021-11-26 发布

2022-06-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 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。

本文件由中国轻工业联合会提出。

本文件由全国乐器标准化技术委员会(SAC/TC 371)归口。

本文件起草单位：吟飞科技(江苏)有限公司、北京乐器研究所、中认英泰检测技术有限公司、广州珠江钢琴集团股份有限公司、常州市宏泰木业有限公司、国家轻工业乐器质量监督检测中心。

本文件主要起草人：范廷国、朱小宏、郭婷、王敏超、王伟、张小川、朱益新、肖巍、秦宏伟、贾岳、周燕青、呼晓鹏。

乐器产品中多环芳烃的测试方法

警告:使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件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

本文件规定了乐器产品中 16 种多环芳烃(见附录 B)测试方法的试剂、仪器和装置、样品制备、测试步骤、计算结果、检出限、精密度和准确度、试验报告。

本文件适用于乐器、乐器配件及置于室内的乐器包装物中多环芳烃的测试。

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 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

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或者环戊二烯稠合而成的化合物。

4 方法提要

采用超声波提取,根据样品基体干扰情况选择合适的净化方法,净化、浓缩、定容后,用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行测定,采用内标法定量。

5 试剂



5.1 正己烷:色谱纯。

5.2 丙酮:色谱纯。

5.3 甲苯:色谱纯。

5.4 异丙醇:色谱纯。

5.5 正己烷-丙酮混合溶剂:将正己烷(5.1)和丙酮(5.2)按体积比 1:1 配制。

5.6 氮气:纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.7 氦气:纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.8 多环芳烃标准储备液:质量浓度 $\rho = 1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL} \sim 5\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$,市售有证标准溶液。

5.9 多环芳烃标准工作液:质量浓度 $\rho = 200\ \mu\text{g}/\text{mL} \sim 500\ \mu\text{g}/\text{mL}$,用正己烷-丙酮混合溶剂(5.5)稀释

多环芳烃标准储备液(5.8)。

5.10 内标物储备液:质量浓度 $\rho=1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}\sim 5\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$, 萘-d8、芘-d10、菲-d10、芘-d12, 市售有证标准溶液。亦可选用其他性质相近的半挥发性有机物作为内标物储备液。

5.11 内标物中间液:质量浓度 $\rho=200\ \mu\text{g}/\text{mL}\sim 400\ \mu\text{g}/\text{mL}$, 用正己烷-丙酮混合溶剂(5.5)稀释内标物储备液(5.10)。

6 仪器和装置

6.1 粉碎机或类似设备。

6.2 气相色谱-质谱联用仪:EI源。

6.3 分析天平:精度至 $0.000\ 1\ \text{g}$ 。

6.4 超声波水浴装置:不放入金属框时,其功率应大于 $0.28\ \text{W}/\text{cm}^2$, 配有控温装置,或其他等效萃取设备。

6.5 旋转蒸发器。

6.6 固相萃取装置。

6.7 氮吹仪。

6.8 容量瓶:棕色,容量 $25\ \text{mL}$, $100\ \text{mL}$,符合 GB/T 12806 中 A 级要求。

6.9 样品瓶:棕色,容量 $25\ \text{mL}$,带密封盖。

6.10 硅胶固相萃取柱: $2\ \text{g}$, $10\ \text{mL}$ 或相当者,使用前用正己烷(5.1)浸润。

6.11 玻璃纤维滤膜: $0.45\ \mu\text{m}$ 或者相当者。

6.12 螺口刻度试管:容量 $40\ \text{mL}$,带密封盖。

6.13 高速离心机:转速 $\geq 3\ 500\ \text{r}/\text{min}$ 。

7 样品制备

7.1 样品分类

乐器产品根据材料分为:合成板材、油漆、纺织品、塑料、橡胶、皮革、电子元器件。

7.2 样品选择

应同时满足以下条件:

——与乐器生产加工工艺一致;

——有效固体材料样品质量不低于 $100\ \text{g}$ 。

7.3 样品预处理

用粉碎机或类似设备(6.1)将 7.2 中样品粉碎至粒径为 $1\ \text{mm}\sim 2\ \text{mm}$ 的颗粒。

注:选择合适的粉碎仪,防止在粉碎过程中,因温度升高,造成多环芳烃的损失。

8 测试步骤

8.1 提取

操作步骤如下:

a) 用分析天平(6.3)称取待测样品(7.3) $20\ \text{g}$,精确到 $0.01\ \text{g}$,置于螺口刻度试管(6.12)内;

- b) 向螺口刻度试管(6.12)内加入 20 mL 提取试剂(表 1), 密闭;
- c) 待将试样充分浸润后, 放入超声波水浴装置(6.4)中, 在 $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下, 超声萃取 60 min;
- d) 待螺口刻度试管(6.12)冷却至室温, 摇匀, 经玻璃纤维滤膜(6.11)过滤;
- e) 用 5 mL 正己烷(5.1)分二次洗涤螺口刻度试管(6.12), 将滤液转移至旋转蒸发瓶中, 旋转蒸发至 0.1 mL 以下, 加入 1 mL 正己烷(5.1)震荡溶解, 再用 2 mL 正己烷(5.1)分二次洗涤蒸发瓶;
- f) 若溶液澄清, 转移至具塞试管中, 用氮吹仪(6.7)、氮气(5.6)缓慢浓缩至 1.00 mL 以下, 用正己烷-丙酮混合溶剂(5.5)定容至 1.00 mL, 供 8.3 测定;
- g) 若溶液不澄清, 则转移至离心管, 加入 0.1 mL 异丙醇(5.4), 经高速离心机(6.13)离心后, 取上层溶液按 8.2 处理。

表 1 提取试剂的选择

样品类型	提取试剂
合成板材、油漆、纺织品、塑料、皮革、电子元器件	正己烷-丙酮混合溶剂(5.5)
橡胶	甲苯(5.3)

8.2 净化

操作步骤如下:

- a) 用 6 mL 正己烷(5.1)浸润硅胶固相萃取柱(6.10), 待液面下降至硅胶顶部时, 将待净化的试样溶液(8.1)上样, 控制流速为 0.5 滴/s;
- b) 用 1 mL 正己烷(5.1)洗涤离心管, 用此洗涤液淋洗萃取柱, 控制流速在 1 mL/min 以下, 弃掉上述过柱液;
- c) 用 10 mL 正己烷-丙酮混合溶剂(5.5)洗脱, 收集洗脱液;
- d) 用氮吹仪(6.7)、氮气(5.6)缓慢浓缩至 1.00 mL 以下;
- e) 用正己烷-丙酮混合溶剂(5.5)定容至 1.00 mL, 供 8.3 测定。

8.3 测定

8.3.1 气相色谱-质谱联用分析条件

见附录 A.1。

注: 使用的仪器不同, 最佳分析条件也可能不同, 设定的参数保证被测组分得到有效的分离和测定。

8.3.2 定性分析

取 8.1 或 8.2 得到的试样溶液和多环芳烃标准工作液(5.9)进行气相色谱-质谱分析, 根据色谱峰的保留时间并结合多环芳烃的定性离子(见附录 B)进行定性。多环芳烃典型气相色谱-质谱总离子色谱图见附录 A 中 A.2。

8.3.3 定量分析

8.3.3.1 标准曲线的建立

分别取适量的多环芳烃标准工作液(5.9)、内标物中间液(5.11), 用正己烷-丙酮混合溶剂(5.5)配置成 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、40.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 5 个不同浓度的溶液, 内标物浓度均为 20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 从低浓度到高浓度依次进样分析, 以多环芳烃与内标物定量离子响应值的比值(A_s/A_i)和内标物质量浓度的乘积为纵坐标, 以多环芳烃的浓度为横坐标, 建立标准曲线。亦可根据仪

器的灵敏度、线性范围及样品中目标物实际浓度确定标准系列溶液中内标物的浓度和范围。

8.3.3.2 分析

根据标准曲线求得 8.1 或 8.2 得到的试样溶液中多环芳烃的浓度。当试样溶液中内标物及各多环芳烃组分的响应值均在标准曲线的线性范围内,按照式(3)计算出试样中多环芳烃的含量 X_i ,当试样溶液中被检测组分浓度超出范围时,可用对应的提取试剂(表 1)稀释或浓缩后,按照式(3)计算出试样中多环芳烃的含量 X_i 。

8.3.4 空白试验

采用相同的试验步骤,取相同量的试剂进行空白试验,试验结果应低于方法检出限(见第 10 章)。

9 计算结果

9.1 标准曲线中各浓度点的响应因子 RRF_i

按照式(1)计算:

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{ISi}}{\rho_i} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- RRF_i ——标准曲线中第 i 个浓度点的多环芳烃相对响应因子;
- A_i ——标准曲线中第 i 个浓度点的多环芳烃定量离子的响应值;
- A_{ISi} ——标准曲线中第 i 个浓度点与多环芳烃相对应内标定量离子的响应值;
- ρ_{ISi} ——标准曲线中内标物的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- ρ_i ——标准曲线中第 i 个浓度点的多环芳烃质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)。

9.2 标准曲线中多环芳烃的平均相对响应因子 \overline{RRF}

按照式(2)计算:

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- \overline{RRF} ——标准曲线中多环芳烃的平均相对响应因子;
- RRF_i ——标准曲线中第 i 个浓度点的多环芳烃相对响应因子;
- n ——标准曲线的浓度点数目。

9.3 试样中各多环芳烃的含量

按照式(3)计算,取两次测定的算术平均值,保留两位有效数字:

$$X_i = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- X_i ——试样中的多环芳烃含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A_x ——试样溶液中多环芳烃定量离子的响应值;
- ρ_{IS} ——试样溶液中内标物的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- V_x ——试样的定容体积,单位为毫升(mL);

- A_{IS} ——试样溶液中内标物定量离子的响应值；
 \overline{RRF} ——标准曲线中多环芳烃的平均相对响应因子(9.2)；
 m ——试样质量,单位为克(g)。

9.4 试样中多环芳烃的总含量

按照式(4)计算:

$$X_e = \sum_{i=1}^n X_i \dots\dots\dots(4)$$

式中:

- X_e ——试样中的多环芳烃总含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；
 n ——试样中测得的多环芳烃的数量；
 X_i ——试样中的多环芳烃含量,单位为毫克每千克(mg/kg)。

10 检出限

本方法的 16 种多环芳烃的检出限均为 0.1 mg/kg。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测定方法,并在 48 h 内对同一被测对象相互独立进行测试,获得的两次独立测试结果的相对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 15%。

11.2 准确度

16 种多环芳烃在 1.0 mg/kg、5.0 mg/kg 和 10.0 mg/kg 三个水平进行标准添加回收试验,其回收率为 70%~120%。

12 试验报告

试验报告至少应包含以下内容:

- 试验对象及照片；
- 测试依据及标准编号；
- 16 种多环芳烃的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；
- 试验结果；
- 试验过程中发现的异常现象；
- 试验日期；
- 试验单位；
- 试验人员。

附录 A

(资料性)

16 种多环芳烃气相色谱-质谱联用分析条件和典型总离子色谱图

A.1 气相色谱-质谱联用分析条件

A.1.1 色谱柱:30 mm(柱长)×0.25 mm(内径)×0.25 μm(膜厚),固定相为 5%-苯基-甲基聚硅氧烷,或其他等效的毛细管色谱柱。

A.1.2 色谱柱升温程序:起始温度 50 °C,保持 1 min;以 25 °C/min 升温至 200 °C;以 8 °C/min 升温至 315 °C,保持 5 min。

A.1.3 进样口温度:280 °C。

A.1.4 传输线温度:300 °C。

A.1.5 离子源温度:280 °C。

A.1.6 载气:氦气(5.7),柱流量 1.0 mL/min。

A.1.7 电离方式:EI。

A.1.8 电离能量:70 eV。

A.1.9 质量扫描范围:40 u~450 u。

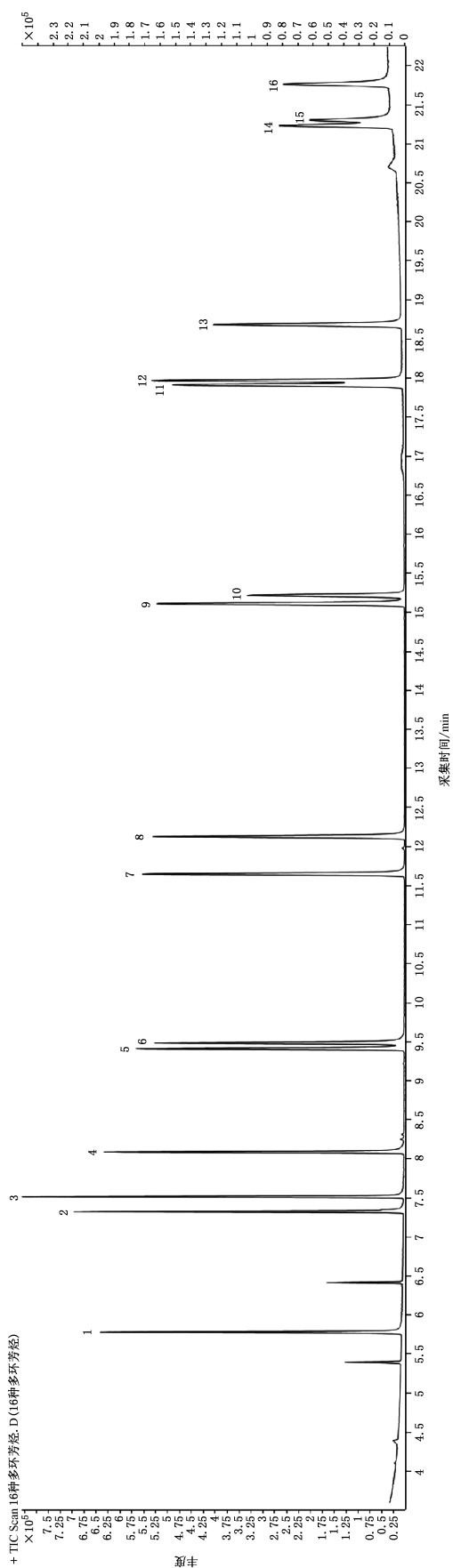
A.1.10 测定方式:脉冲不分流进样,1.0 min 后开阀。

A.1.11 溶剂延迟:3.5 min。

A.1.12 进样量:1 μL。

A.2 典型气相色谱-质谱总离子色谱图

见图 A.1。



标引序号说明:

- 1——萘;
- 2——萘烯;
- 3——萘;
- 4——芴;
- 5——菲;
- 6——蒽;
- 7——荧蒽;
- 8——比;
- 9——苯并[b]蒽;
- 10——蒾;
- 11——苯并[b]荧蒽;
- 12——苯并[k]荧蒽;
- 13——苯并[a]比;
- 14——蒽苯[1,2,3-cd];
- 15——二苯并[a,h]蒽;
- 16——苯并[g,h,i]比。

图 A.1 16 种多环芳烃典型气相色谱-质谱总离子色谱图

附录 B

(资料性)

16 种多环芳烃的分子式、相对分子质量和特征碎片离子

本文件 16 种多环芳烃的分子式、相对分子质量和特征碎片离子见表 B.1。

表 B.1 16 种多环芳烃的分子式、相对分子质量和特征碎片离子

序号	名称	CAS号	分子式	相对分子质量	特征碎片离子/u		内标
					定性	定量	
1	萘	91-20-3	C ₁₀ H ₈	128	129,128,127	128	萘-d8
2	蒽烯	208-96-8	C ₁₂ H ₈	152	153,152,151	152	蒽-d10 或 菲-d10
3	蒽	83-32-9	C ₁₂ H ₁₀	154	154,153,152	153	
4	芴	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	166	167,166,165	166	
5	菲	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	178	179,178,176	178	
6	蒽	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	178	179,178,176	178	
7	荧蒽	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	202	203,202,101	202	
8	芘	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	202	203,202,101	202	
9	苯并[a]蒽	56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	228	229,228,226	228	
10	蒽	218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	228	229,228,226	228	
11	苯并[b]荧蒽	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	252	253,252,126	252	
12	苯并[k]荧蒽	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	252	253,252,126	252	
13	苯并[a]芘	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252	253,252,126	252	
14	茚并[1,2,3-cd]芘	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	276	277,276,138	276	
15	二苯并[a,h]蒽	53-70-3	C ₂₂ H ₁₄	278	279,278,139	278	
16	苯并[g,h,i]芘(二萘嵌苯)	191-24-2	C ₂₂ H ₁₂	276	277,276,138	276	