



中华人民共和国国家标准

GB/T 36488—2018

涂料中多环芳烃的测定

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in coatings

2018-07-13 发布

2019-02-01 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

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国涂料和颜料标准化技术委员会(SAC/TC 5)归口。

本标准起草单位:中海油常州涂料化工研究院有限公司、常州光辉化工有限公司、合肥旭阳铝颜料有限公司、中航百慕新材料技术工程股份有限公司、顺德职业技术学院、常州工程职业技术学院、中华制漆(深圳)有限公司、中山永恒检测科技有限公司、立邦涂料(中国)有限公司、上海嘉宝莉涂料有限公司、佛山市顺德区巴德富实业有限公司、北京碧海舟腐蚀防护工业股份有限公司、标格达精密仪器(广州)有限公司、深圳市广田环保涂料有限公司、深圳市赛欣瑞科技创新中心、黑龙江省质量监督检测研究院、江苏华伦化工有限公司、东莞市恩峰建材科技有限公司、国家建筑装修材料质量监督检验中心、长沙族兴新材料股份有限公司、广州市汇政科技有限公司、广东鸿博科技有限公司。

本标准主要起草人:李进颖、朱煜、赵绍洪、董前年、杨振波、陈燕舞、黄一波、王智、杨勇、韩丹、陈荣华、刘凤娟、李依璇、王崇武、胡基如、涂建国、孙立德、孙长华、吴义彪、龙凤佳、徐鹏、曾孟金、郭伟叶。

涂料中多环芳烃的测定

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

本标准规定了采用气相色谱-质谱法测定涂料中多环芳烃含量的术语和定义、原理、试剂和材料、仪器设备、样品、试验步骤、试验数据处理、精密度和试验报告。

本标准适用于涂料及涂膜中多环芳烃含量的测定,包括但不限于附录 A 中表 A.1 列举的多环芳烃。涂料用原材料中多环芳烃含量的测定可参考本标准。

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。

GB/T 3186 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 取样

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。

4 原理

以正己烷为提取溶剂,超声提取试样中的多环芳烃。提取液定容后,用气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)进行检测,外标法定量。

注:也可选择其他经确认的合适溶剂作为提取溶剂。

5 试剂和材料

除非另有规定,在分析中仅使用确认为分析纯及以上纯度的试剂。

5.1 正己烷:色谱纯。

5.2 多环芳烃校准化合物(参见表 A.1):质量分数不小于 99%。

5.3 混合标准储备溶液:约 200 $\mu\text{g/mL}$,称取每种多环芳烃校准化合物(5.2)约 0.02 g,精确到 0.1 mg,置于 100 mL 容量瓶(6.6)中,用正己烷(5.1)稀释至刻度。该标准储备溶液在 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下避光保存,有效

期为3个月。

注：也可直接使用已知浓度的有证多环芳烃混合标准溶液。

5.4 氦气：纯度大于99.999%。

6 仪器设备

- 6.1 气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)，配有EI源。
- 6.2 超声波发生器：功率 ≥ 500 W。
- 6.3 离心机：转速3 000 r/min~6 000 r/min，运行时腔体温度不超过40℃。
- 6.4 天平：精度0.1 mg。
- 6.5 样品瓶：约15 mL，具有可密封的瓶盖。
- 6.6 容量瓶：棕色，容量25 mL、100 mL，GB/T 12806 A级。
- 6.7 粉碎设备：粉碎机、剪刀、不锈钢刀片等。
- 6.8 不锈钢金属筛：孔径0.5 mm。
- 6.9 微孔滤膜：孔径0.45 μ m。

7 样品

按GB/T 3186的规定取样，也可按商定方法取样，取样量根据检验需要确定。

8 试验步骤

8.1 平行试验

平行做两份试验。

8.2 提取

8.2.1 液态样品的处理

将样品搅拌均匀，按产品明示的配比配制混合样品，称取试样约2 g，精确到0.1 mg，置于样品瓶(6.5)或离心管中，加入约10 mL正己烷(5.1)稀释试样，将样品瓶(6.5)或离心管密封后，室温下，于超声波发生器(6.2)中超声提取30 min，冷却后，将超声后的样品瓶(6.5)或离心管置于离心机(6.3)中离心(如果超声提取后的溶液能静置分层，可不用离心分离)，将上层清液移置于25 mL容量瓶(6.6)中。沉降部分再用10 mL正己烷(5.1)超声提取30 min，离心分离后，将所有提取的上层清液合并于同一25 mL容量瓶(6.6)中，然后用正己烷(5.1)定容至刻度，用微孔滤膜(6.9)过滤后，得提取溶液A，用于提取溶液的测定(8.7)。

注：溶剂样品可不经提取直接进气相色谱-质谱联用仪(6.1)进行分析。

8.2.2 固态样品的处理

在室温下用粉碎设备(6.7)将样品粉碎，并用不锈钢金属筛(6.8)过筛后，称取试样约2 g，精确到0.1 mg，置于样品瓶(6.5)或离心管中，加入约10 mL正己烷(5.1)稀释试样，将样品瓶(6.5)或离心管密封后，室温下，于超声波发生器(6.2)中超声提取30 min，冷却后，将超声提取后的样品瓶(6.5)或离心管置于离心机(6.3)中离心(如果超声提取后的溶液能静置分层，可不用离心分离)，将上层清液移置于25 mL容量瓶(6.6)中。沉降部分再用10 mL正己烷(5.1)超声提取30 min，离心分离后，将所有提取

的上层清液合并于同一 25 mL 容量瓶(6.6)中,然后用正己烷(5.1)定容至刻度,用微孔滤膜(6.9)过滤后,得提取溶液 B,用于提取溶液的测定(8.7)。

注 1: 对不能被粉碎的涂膜(如弹性或塑性涂膜),可用干净的剪刀将涂膜尽可能剪碎,可不过筛。

注 2: 粉末状样品,可不粉碎。

8.3 空白试验

空白试验应与测试平行进行,并采用相同的试验步骤,取相同量的所有试剂,但不加样品。空白试验结果应低于方法检出限(9.3)。

8.4 标准工作溶液的配制

采用逐级稀释的方法,用正己烷(5.1)稀释混合标准储备溶液(5.3)成适用浓度的混合标准工作溶液。

8.5 气相色谱-质谱联用仪的测试条件

根据所用气相色谱-质谱联用仪的性能及待测试样的实际情况选择最佳的测试条件。

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不能给出色谱分析的普遍参数,列于附录 B 中 B.1 的测试条件已被证明对测试是合适的。

每次都应使用已知的校准化合物对仪器进行最优化处理,使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态。

8.6 绘制标准工作曲线

每一个标准工作溶液进样三次,峰面积取平均值,其相对偏差应 $\leq 5\%$ 。

按 8.5 的气相色谱-质谱联用仪条件测定多环芳烃标准工作溶液(8.4)。根据定量选择离子(参见表 B.1)记录选择离子检测(SIM)色谱图,以峰面积为纵坐标,相应标准溶液浓度为横坐标,绘制标准工作曲线。标准工作曲线至少应包括五个多环芳烃标准工作溶液(8.4),其相关系数应 ≥ 0.995 ,否则应重新绘制新的标准工作曲线。

注: 若选择其他溶剂进行提取,用该溶剂配制多环芳烃标准工作溶液(8.4)并重新绘制标准工作曲线。

8.7 提取溶液的测定

按与绘制标准工作曲线(8.6)相同的仪器测试条件测试提取溶液 A 或溶液 B。记录总离子流色谱图和选择离子色谱图(参见图 B.1),对定量选择离子(参见表 B.1)进行峰面积积分,采用外标法定量。

9 试验数据处理

9.1 多环芳烃含量的计算

试样中多环芳烃 i 的含量以多环芳烃的质量分数 w_i 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(1)计算:

$$w_i = \frac{\rho_i \times V \times F}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ_i —— 从标准工作曲线上读取的多环芳烃 i 的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V —— 试验溶液的最终定容体积,单位为毫升(mL);

F —— 试验溶液的稀释因子;

m ——试样的质量,单位为克(g)。

计算两次平行试验测试结果的平均值,以平均值报出结果。当测定值小于 100 mg/kg 时,结果表示到小数点后一位;当测定值大于或等于 100 mg/kg 且小于 1 000 mg/kg 时,以整数值报出结果;当测定值大于或等于 1 000 mg/kg 时,以三位有效数字乘以幂次方报出结果。

9.2 多环芳烃含量总和的计算

试样中多环芳烃含量总和以多环芳烃含量总和的质量分数 w_c 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(2)计算:

$$w_c = \sum_{i=1}^n w_i \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

w_i ——试样中多环芳烃 i 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)。

9.3 检出限

每种多环芳烃的检出限为 0.1 mg/kg。

10 精密度

10.1 重复性

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次测试结果的相对偏差不大于 10%,以相对偏差大于 10%的情况不超过 5%为前提。

10.2 再现性

在不同的实验室,由不同的操作者使用不同的设备,按相同的测试方法,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偏差不大于 20%,以相对偏差大于 20%的情况不超过 5%为前提。

11 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容:

- 试验对象;
- 本标准编号;
- 所使用的方法;
- 结果;
- 观察到的异常现象;
- 试验日期。

附录 A
(资料性附录)

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	化学分子式	CAS 编号
1	萘	Naphthalene	$C_{10}H_8$	91-20-3
2	苊烯	Acenaphthylene	$C_{12}H_8$	208-96-8
3	苊	Acenaphthene	$C_{12}H_{10}$	83-32-9
4	芴	Fluorene	$C_{13}H_{10}$	86-73-7
5	菲	Phenanthrene	$C_{14}H_{10}$	85-01-8
6	蒽	Anthracene	$C_{14}H_{10}$	120-12-7
7	荧蒽	Fluoranthene	$C_{16}H_{10}$	206-44-0
8	芘	Pyrene	$C_{16}H_{10}$	129-00-0
9	苯并[a]蒽	Benzo[a]anthracene	$C_{18}H_{12}$	56-55-3
10	蒾	Chrysene	$C_{18}H_{12}$	218-01-9
11	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	$C_{20}H_{12}$	205-99-2
12	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	$C_{20}H_{12}$	207-08-9
13	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	$C_{20}H_{12}$	50-32-8
14	茚并[1,2,3-cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	$C_{22}H_{12}$	193-39-5
15	二苯并[a,h]蒽	Dibenzo[a,h]anthracene	$C_{22}H_{14}$	53-70-3
16	苯并[g,h,i]芘	Benzo[g,h,i]perylene	$C_{22}H_{12}$	191-24-2

附录 B

(资料性附录)

气相色谱-质谱联用法测定 16 种多环芳烃参考条件

B.1 测试条件

B.1.1 色谱柱: 30 m×0.25 mm×0.25 μm, DB-5MS 石英毛细管柱或相当型号。

B.1.2 进样口温度: 300 ℃。

B.1.3 柱温: 起始温度 100 ℃保持 2 min; 以 6 ℃/min 升至 280 ℃保持 10 min。

B.1.4 色谱-质谱接口温度: 280 ℃。

B.1.5 离子源温度: 230 ℃。

B.1.6 电离方式: EI。

B.1.7 电离能量: 70 eV。

B.1.8 质量扫描范围: 50 u~450 u。

B.1.9 进样方式: 不分流进样, 1.0 min 后开阀。

B.1.10 进样量: 1.0 μL。

B.1.11 溶剂延迟: 3.5 min。

B.1.12 载气: 氮气, 纯度≥99.999%, 1.0 mL/min。

B.1.13 测定方式: 全扫描的总离子流色谱图(TIC)和质谱图(MS)进行定性, 选择离子检测(SIM)和外标法进行定量。

注: 也可根据所用气相色谱-质谱联用仪的性能及待测试样的实际情况选择最佳的气相色谱-质谱联用仪测试条件。

B.2 16 种多环芳烃的相对分子质量、特征碎片离子、定量离子

16 种多环芳烃的相对分子质量、特征碎片离子和定量离子见表 B.1。

表 B.1 16 种多环芳烃的相对分子质量、特征碎片离子和定量离子

序号	化合物名称	相对分子质量	特征碎片离子	定量离子
1	萘	128	129, 128, 127	128
2	萘烯	152	153, 152, 151	152
3	苊	154	154, 153, 152	153
4	芴	166	167, 166, 165	166
5	菲	178	179, 178, 176	178
6	蒽	178	179, 178, 176	178
7	荧蒽	202	203, 202, 101	202
8	芘	202	203, 202, 101	202
9	苯并[a]蒽	228	229, 228, 226	228
10	蒎	228	229, 228, 226	228

表 B.1 (续)

序号	化合物名称	相对分子质量	特征碎片离子	定量离子
11	苯并[b]荧蒹	252	253,252,126	252
12	苯并[k]荧蒹	252	253,252,126	252
13	苯并[a]芘	252	253,252,126	252
14	茚并[1,2,3-cd]芘	276	276,227,138	276
15	二苯并[a,h]蒽	278	279,278,139	278
16	苯并[g,h,i]花	276	277,276,138	276

B.3 16 种多环芳烃典型气相色谱-质谱选择离子色谱图

16 种多环芳烃典型的气相色谱-质谱选择离子色谱图见图 B.1。

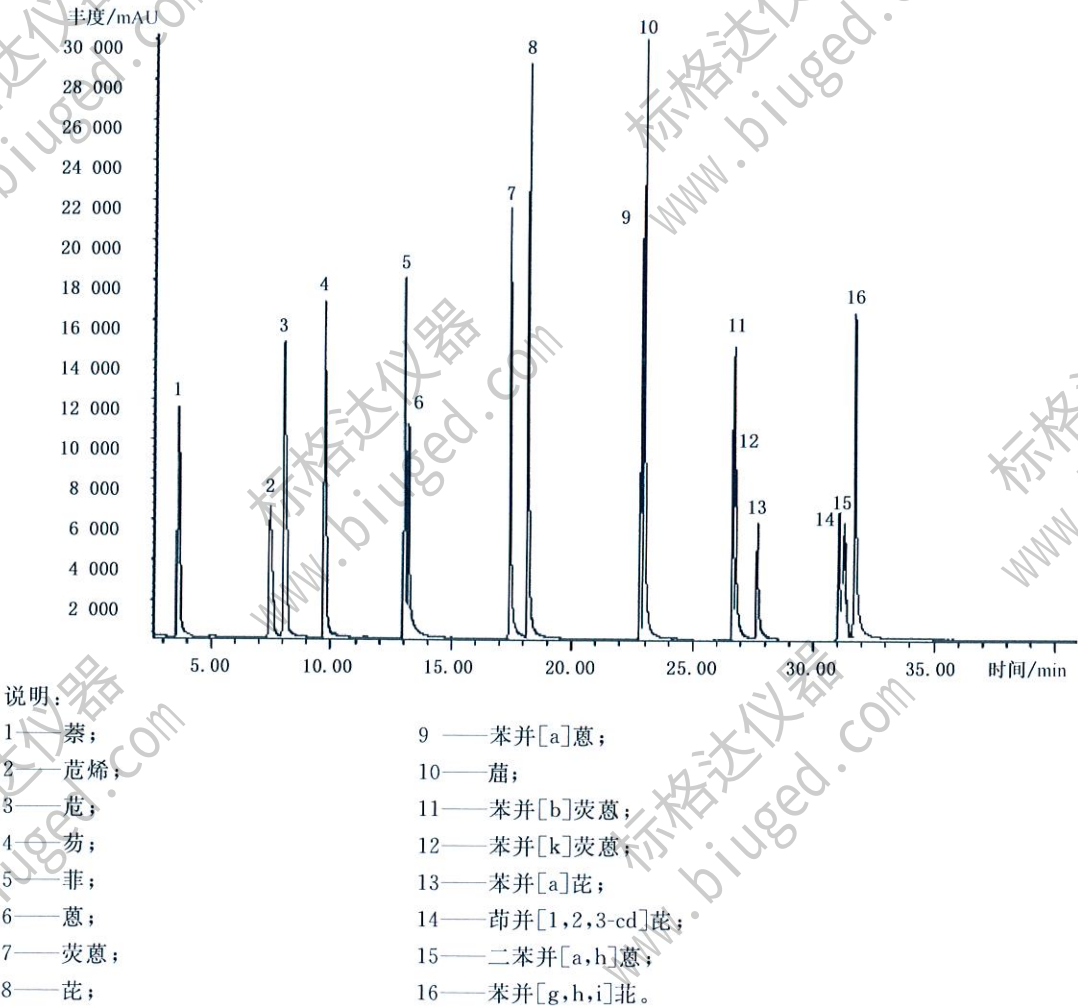


图 B.1 16 种多环芳烃典型气相色谱-质谱选择离子色谱图

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
涂料中多环芳烃的测定
GB/T 36488—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.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

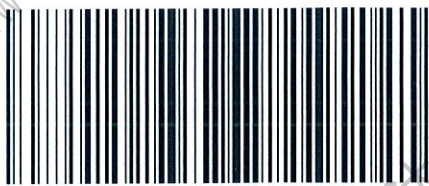
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 16 千字
2018年7月第一版 2018年7月第一次印刷

*

书号: 155066·1-60757 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 36488-2018