



中华人民共和国国家标准

GB/T 32952—2016

肥料中多环芳烃含量的测定 气相色谱-质谱法

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons content for fertilizers—
Gas chromatography-mass spectrometry method

2016-08-29 发布

2017-03-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
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。

本标准由全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会(SAC/TC 105)归口。

本标准起草单位：上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心、上海化工研究院、上海交通大学、黑龙江省产品质量监督检测研究院。

本标准主要起草人：李晨、费旭东、张继东、孙明星、梁振芬、王文青、屠虹、杨一、闵红、沈国清、陈平。



肥料中多环芳烃含量的测定

气相色谱-质谱法

警告:使用本标准可能会涉及危险的材料、操作和设备,但本标准无意对与其使用相关的所有安全问题都提出建议。使用者在应用本标准之前,有责任建立使用的安全和防护措施,并确定相关规章限制的使用性。多环芳烃及其内标溶液的配制、试样提取液的净化和氮吹操作应在通风橱中进行。

1 范围

本标准规定了肥料中萘、蒽、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、屈、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]芘共 16 种多环芳烃含量的气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于复混肥料(复合肥料)、有机-无机复混肥料、缓释肥料、有机肥料等产品中多环芳烃含量的测定,测定含量范围为 0.1 mg/kg~30 mg/kg。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8571 复混肥料 实验室样品制备

3 原理

肥料试样经环己烷+丙酮混合试剂超声提取,离心冷却,取上清液氮吹后,过硅胶固相萃取柱净化,浓缩,定容,供气相色谱-质谱仪测定,标准曲线内标法定量。

4 试剂和材料

除非另有规定,均使用分析纯试剂,实验用水为 GB/T 6682 规定的二级水。

4.1 丙酮:色谱纯。

4.2 环己烷:色谱纯。

4.3 正己烷:色谱纯。

4.4 二氯甲烷:色谱纯。

4.5 环己烷+丙酮:1+1(体积比)。

4.6 正己烷+二氯甲烷:1+1(体积比)。

4.7 多环芳烃标准物质:16 种多环芳烃混合标准储备液的质量浓度均为 2 g/L,纯度 $\geq 99.9\%$ 。

4.8 氘代内标标准物质:苊-D10、芘-D12,纯度 $\geq 99\%$ 。

4.9 多环芳烃标准溶液:准确移取适量多环芳烃标准物质,用正己烷稀释,配制成 10 mg/L 的标准溶液,0℃~8℃下棕色瓶中避光保存。

4.10 混合内标标准溶液:准确称取适量萘-D10、菲-D12,用正己烷稀释,配制成 10 mg/L 的内标物溶液,0 ℃~8 ℃下棕色瓶中避光保存。

4.11 含内标的提取溶剂:准确移取 20 mL 混合内标标准溶液并用环己烷+丙酮(4.5)溶剂稀释至 500 mL待用。

4.12 标准工作溶液:准确移取适量的多环芳烃标准溶液和混合内标标准溶液混合后配制成 5 个浓度的标准工作溶液,多环芳烃的浓度分别为 0.1 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L、2 mg/L、5 mg/L,内标浓度均为 1 mg/L,0 ℃~8 ℃下棕色瓶中避光保存。

4.13 硅胶固相萃取柱:2 g/6 mL 或与之相当者。

4.14 聚四氟乙烯滤膜:0.22 μm。

4.15 载气:高纯氦气,纯度为 99.999%以上。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪:配有电子轰击源。

5.2 超声波水浴:温度能控制在 50 ℃±2 ℃。

5.3 离心机:最高转速不低于 4 000 r/min。

5.4 氮吹仪。

5.5 氮吹管:可与氮吹仪配套使用,带刻度,2 mL 误差不大于 0.02 mL。

5.6 固相萃取装置。

5.7 分析天平:感量 0.000 1 g。

5.8 涡旋振荡器。

5.9 棕色离心管:50 mL,具塞。

6 试样制备与保存

取肥料代表性样品约 500 g,按 GB/T 8571 规定制备试样,装入样品瓶中备用。

7 分析步骤

做两份试料的平行测定。

7.1 提取

称取制备好的试样 1 g~2 g(精确至 0.000 1 g),置于 50 mL 具塞棕色离心管中,准确加入含内标的提取溶剂 15 mL,密封后置于 50 ℃的超声波水浴中,避光超声提取 60 min,4 000 r/min 离心 10 min,冷却至室温后移出上清液;将残渣另用 15 mL 环己烷+丙酮(4.5)重复超声提取 30 min,离心冷却后合并上清液。从上清液中准确移取 10 mL,于 30 ℃水浴氮吹至约 1 mL,待净化处理。

7.2 净化

依次用 5 mL 二氯甲烷和 5 mL 正己烷对硅胶固相萃取柱进行活化。将 7.1 氮吹后的溶液转移至固相萃取柱中,用 2 mL 正己烷洗涤氮吹管中残留的多环芳烃,并将洗涤液转移至固相萃取柱中,控制流速为 0.5 滴/秒,弃去以上过柱液。用 8 mL~10 mL 正己烷+二氯甲烷(4.6)进行洗脱,控制流速为 0.5 滴/秒,收集洗脱液。洗脱液置于 30 ℃水浴中,用氮吹仪缓慢吹至略少于 2 mL,用正己烷准确定容至 2 mL,涡旋振荡 15 s,过 0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜,待气相色谱-质谱仪测定。

注：当测定样品无杂质干扰时，可以不经固相萃取净化处理，直接将 7.1 中氮吹后的溶液定容至 2 mL，涡旋振荡 15 s，过 0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜，待测。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱-质谱条件

推荐的气相色谱-质谱条件如下，也可根据所用仪器选择最佳操作条件：

- a) 色谱柱：DB-5MS 石英毛细管柱，30 m \times 0.25 mm(内径) \times 0.25 μm (膜厚)或相当者；
- b) 柱温：初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1 min，以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升温至 200 $^{\circ}\text{C}$ ，再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升温至 315 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 5 min；
- c) 进样口温度：300 $^{\circ}\text{C}$ ；
- d) 质谱接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$ ；
- e) 四级杆温度：150 $^{\circ}\text{C}$ ；
- f) 离子源温度：300 $^{\circ}\text{C}$ ；
- g) 电离方式：EI；
- h) 电离能量：70 eV；
- i) 测定方式：选择离子监测模式；
- j) 进样量：1 μL ；
- k) 进样方式：脉冲不分流进样；
- l) 载气：氦气，纯度大于 99.999%，流量 1.0 mL/min；
- m) 溶剂延迟：5 min。

7.3.2 定性分析

按 7.3.1 的色谱条件对标准工作溶液和按 7.2 操作得到的试液进行分析，根据色谱峰的保留时间并参照附录 A 中表 A.1 的多环芳烃的特征离子进行定性分析。气相色谱-质谱选择离子色谱图参见附录 B 中的图 B.1。

7.3.3 定量分析

根据标准工作溶液的测定结果绘制标准曲线，纵坐标为多环芳烃与内标的定量离子的峰面积比 (A_s/A_i)，横坐标为多环芳烃的浓度 c_s 。其中，萘、苊烯、苊、芴以苊-D10 为内标，其余的多环芳烃以苊-D12 为内标。

由试液中多环芳烃与内标的定量离子的峰面积比，根据标准曲线求得样品溶液中多环芳烃的浓度 c 。

7.3.4 空白试验

除不加试料外，均按上述操作步骤进行。

8 分析结果的计算和表述

多环芳烃的含量 X_i ，数值以毫克每千克(mg/kg)表示，按式(1)计算：

$$X_i = \frac{3(c - c_0)V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

3 —— 稀释倍数；

c —— 标准曲线求得试液中多环芳烃浓度的数值，单位为毫克每升(mg/L)；

c_0 —— 标准曲线求得空白试验中多环芳烃浓度的数值，单位为毫克每升(mg/L)；

V —— 7.2 步骤中的定容体积的数值，单位为毫升(mL)；

m —— 试料质量的数值，单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位，取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

9 精密度

肥料中 16 种多环芳烃的精密度试验参见附录 C。当测定值或者肥料种类不在附录 C 中的试验范围中时，附录 C 中的精密度试验数据不适用于该试样。

附录 A
(资料性附录)
多环芳烃和内标的特征离子

多环芳烃和内标的特征离子见表 A.1。

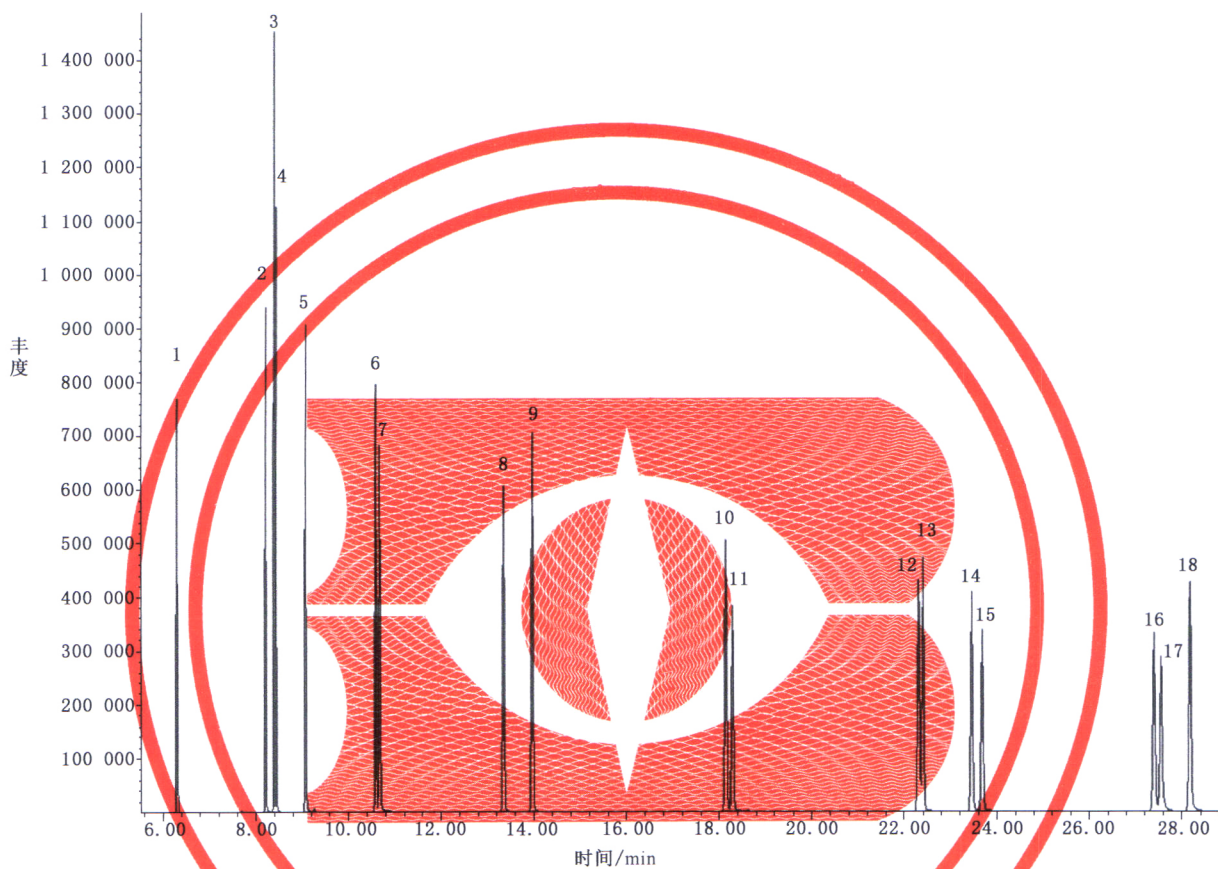
表 A.1 多环芳烃和内标的特征离子

序号	名称	CAS	定量离子	定性离子
1	萘	91-20-3	128	127,128,129
2	萘烯	208-96-8	152	151,152,153
3	萘-D10(内标)	15067-26-2	162	164,162,160
4	苊	83-32-9	153	152,152,154
5	芴	86-73-7	165	165,166,167
6	菲	85-01-8	178	176,178,179
7	蒽	120-12-7	178	176,178,179
8	荧蒽	206-44-0	202	101,202,203
9	芘	129-00-0	202	101,202,203
10	苯并[a]蒽	56-55-3	228	226,228,229
11	屈	218-01-9	228	226,228,229
12	苯并[b]荧蒽	205-99-2	252	126,252,253
13	苯并[k]荧蒽	207-08-9	252	126,252,253
14	苯并[a]芘	50-32-8	252	126,252,253
15	芘-D12(内标)	1520-96-3	264	260,264,265
16	茚并[1,2,3-cd]芘	193-39-5	276	138,227,276
17	二苯并[a,h]蒽	53-70-3	278	139,278,279
18	苯并[g,h,i]芘	191-24-2	276	138,276,277

附录 B
(资料性附录)

16 种多环芳烃和内标的选择离子色谱图示例

标准溶液中 16 种多环芳烃和内标的选择离子色谱图见图 B.1。



说明:

- | | |
|---------------|--------------------|
| 1——萘; | 10——苯并[a]蒽; |
| 2——芴烯; | 11——屈; |
| 3——芴-D10(内标); | 12——苯并[b]荧蒽; |
| 4——芴; | 13——苯并[k]荧蒽; |
| 5——芴; | 14——苯并[a]芘; |
| 6——菲; | 15——芘-D12(内标); |
| 7——蒽; | 16——茚并[1,2,3-cd]芘; |
| 8——荧蒽; | 17——二苯并[a,h]蒽; |
| 9——芘; | 18——苯并[g,h,i]芘。 |

图 B.1 标准溶液中 16 种多环芳烃和内标的选择离子色谱图

附 录 C
(资料性附录)
肥料中多环芳烃的精密度试验

C.1 参与的实验室

组织了 8 家实验室对 2 个浓度水平的 3 种代表性样品进行方法精密度试验,结果如表 C.1 所示。

C.2 样品

样品 A:复合肥料;
样品 B:复混肥料;
样品 C:有机-无机复混肥料。

C.3 试验结果

精密度试验数据见表 C.1。

表 C.1 精密度试验数据

序号	名称	浓度水平/(mg/kg)	重复性限(r)/(mg/kg)	再现性限(R)/(mg/kg)
1	萘	0.5	0.04	0.06
		10	0.71	1.08
2	萘烯	0.5	0.04	0.06
		10	0.76	1.52
3	萘	0.5	0.05	0.07
		10	0.94	1.36
4	芴	0.5	0.04	0.09
		10	0.70	1.13
5	菲	0.5	0.03	0.08
		10	0.71	1.49
6	蒽	0.5	0.05	0.08
		10	1.18	1.49
7	荧蒽	0.5	0.04	0.08
		10	0.87	1.56
8	芘	0.5	0.05	0.08
		10	0.66	1.45

表 C.1 (续)

序号	名称	浓度水平/(mg/kg)	重复性限(<i>r</i>)/(mg/kg)	再现性限(<i>R</i>)/(mg/kg)
9	苯并[a]蒽	0.5	0.04	0.12
		10	0.84	1.92
10	屈	0.5	0.05	0.09
		10	0.63	1.79
11	苯并[b]荧蒽	0.5	0.06	0.09
		10	0.74	1.44
12	苯并[k]荧蒽	0.5	0.04	0.08
		10	0.73	1.37
13	苯并[a]芘	0.5	0.07	0.10
		10	0.62	1.39
14	茚并[1,2,3-cd]芘	0.5	0.05	0.09
		10	0.90	1.66
15	二苯并[a,h]蒽	0.5	0.04	0.08
		10	0.78	1.61
16	苯并[g,h,i]芘	0.5	0.06	0.10
		10	1.07	1.62
