



中华人民共和国国家标准

GB/T —XXXX

肥料中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in fertilizer by gas
chromatography-mass spectrometry

(征求意见稿)

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 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《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》的规定起草。

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/TC105）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、国家化肥质量监督检验中心(上海)、上海交通大学。

本标准主要起草人：

本标准为首次发布。

肥料中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了化肥中萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒽、苯并[k]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。

本标准适用于复合肥、复混肥、缓释肥、有机肥及其有关炭基肥料中多环芳烃含量的测定，测定含量范围为0.1 mg/kg~10 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，仅所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

试样经丙酮-环己烷混合试剂超声提取，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 标准物质：EPA 16 中多环芳烃混合标准储备液的质量浓度均为 2 g/L，纯度≥99.9 %。
- 4.8 氘代内标标准物质：苊-D10、芘-D12，纯度≥99%。
- 4.9 多环芳烃标准溶液：准确移取适量多环芳烃标准品（4.7），用正己烷（4.3）稀释，配制成 10 mg/L 的标准溶液，0℃~4℃下棕色瓶中避光保存。
- 4.10 混合内标标准溶液：准确称取适量苊-D10、芘-D12（4.8），用正己烷（4.3）稀释，配制成 10 mg/L 的内标物溶液，0℃~4℃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（4.10）并用丙酮+环己烷（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（4.9）和内标标准溶液（4.10）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℃~4℃下棕色瓶中避光保存。

4.13 硅胶固相萃取柱：2 g/6 mL或者相当者。

4.14 聚四氟乙烯滤膜：0.22 μm。

4.15 载气：高纯氢气，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：50℃时控温精度为±2℃。

5.3 离心机：最高转速不低于4000 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0.0001 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

7.1 提取

称取制备好的肥料试样1 g~2 g（精确至0.01 g），置于50 mL具塞棕色离心管（5.9）中，准确加入含内标的提取溶剂（4.11）15 mL，密封后置于50℃的超声波水浴（5.2）中，避光超声提取60 min，4000 r/min离心10 min，冷却至室温后移出上清液；将残渣另用15 mL丙酮+环己烷（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（4.4）和5 mL正己烷（4.3）对硅胶固相萃取柱（4.12）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/s，弃去以上过柱液。用（8~10）mL正己烷+二氯甲烷（4.6）进行洗脱，控制流速为0.5滴/s，收集洗脱液。洗脱液置于30℃水浴中，用氮吹仪（5.4）缓慢吹至2 mL，涡旋振荡15 s，过0.22 μm聚四氟乙烯滤膜（4.13），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

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，用下列参数已被证明对测试是合适的：

- a) 色谱柱：DB-5MS 石英毛细管柱，30 m×0.25 mm（内径）×0.25 μm（膜厚）或相当者；
- b) 柱温：初始温度 50 °C，保持 1 min，以 20 °C/min 速度升温至 200 °C，再以 5 °C/min 速度升温至 315°C，保持 5min；
- c) 进样口温度：300 °C；
- d) 质谱接口温度：300 °C；
- e) 四级杆温度：150 °C；
- f) 离子源温度：300 °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（4.12）和样品溶液（7.2）进行分析，根据色谱峰的保留时间并参见附录 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（4.12）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。

由样品溶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

除不加试样外，均按上述操作步骤进行。

7.4 结果计算和表述

根据标准曲线求得样品溶液中多环芳烃的浓度 C （7.3.3），按式（1）计算样品中多环芳烃的含量：

$$X_i = \frac{6(C - C_0)}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X_i —— 样品中多环芳烃的含量，mg/kg；

C —— 标准曲线求得样品溶液中多环芳烃的浓度，mg/L；

C_0 —— 标准曲线求得空白试验中多环芳烃的浓度，mg/L；

m —— 试样的质量，g。

计算结果以两次平行试验结果的算术平均值表示，精确至0.01 mg/kg。

7.5 精密度

附 录 A
(资料性附录)
多环芳烃和内标的特征离子

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	茚烯	208-96-8	152	151、152、153
3	茚-D10 (内标)	15067-26-2	162	164、162、160
4	茚	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

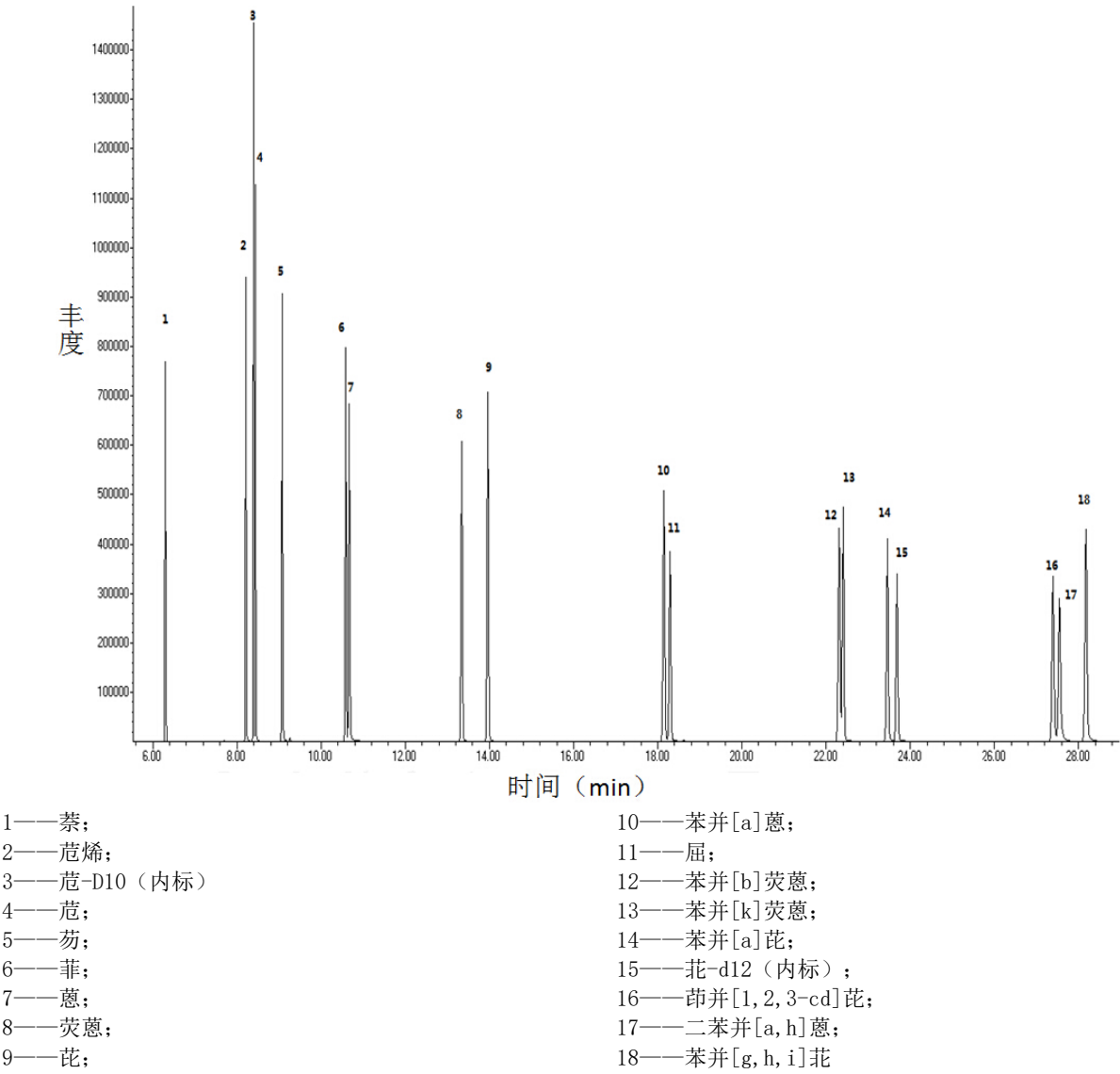


图 B.1 标准溶液中 16 种多环芳烃和内标的选择离子色谱图