



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3918—2014

塑料及其制品中多氯三联苯测定方法 气相色谱法

Determination of polychlorinated terphenyls in plastics and plastic products—
Gas chromatograph method

2014-04-09 发布

2014-11-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准负责起草单位：中华人民共和国福建出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：梁震、姜晓黎、唐熙、梁鸣、唐泓、陈佳敏。

塑料及其制品中多氯三联苯测定方法 气相色谱法

1 范围

本标准规定了塑料及其制品中多氯三联苯的气相色谱测定方法。

本标准适用于塑料及其制品中多氯三联苯的测定。

2 术语和定义

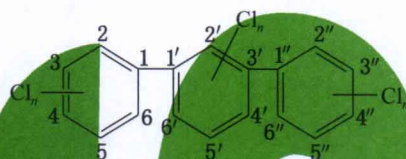
下列术语和定义适用于本文件。

2.1

多氯三联苯 Polychlorinated terphenyls(PCTs)

多氯三联苯(PCTs)有三个苯结构,根据氯原子数目及取代在苯环上的位置的不同,可以附多达14个氯原子,多氯三联苯理论上拥有庞大数量的异构体,但是实际应用中,没有以单一形态出现过,主要以几种商品混合配方出现,如 aroclor5442, aroclor5460。

多氯三联苯的结构式如下:



3 方法提要

试样经微波萃取后,对萃取液进行溶剂转化,浓缩,用硅胶小柱净化处理后浓缩定容,用气相色谱-ECD 进行测定,用内标相对保留时间比定性,内标法定量。

4 试剂和材料

- 4.1 正己烷:色谱纯。
- 4.2 丙酮:分析纯。
- 4.3 正庚烷:色谱纯。
- 4.4 正己烷+丙酮(3+2)。
- 4.5 甲醇:分析纯。
- 4.6 多氯三联苯标准物质:商品化混合标准物质 aroclor5460,纯度大于或等于 99.5%。
- 4.7 多氯三联苯标准溶液 A 的配制:准确称取适量多氯三联苯标准物质,用正庚烷(4.3)溶解稀释,配制所需浓度的标准溶液。
- 4.8 多氯联苯 PCB-29 参考标准物质:纯度大于或等于 99.5%。
- 4.9 多氯联苯 PCB-209 内标标准物质:纯度大于或等于 99.5%。
- 4.10 多氯联苯 PCB-29,PCB-209 标准溶液:分别准确称取适量多氯联苯 PCB-29 和 PCB-209 标准物

质,用正庚烷溶解稀释,配置成约 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液。

4.11 多氯三联苯标准工作溶液 B:取适量多氯三联苯标准溶液 A 与 PCB-29,PCB-209 混合,配制成合适浓度的标准工作溶液。

4.12 硅胶小柱,1 g/6 mL:用 5 mL 正庚烷活化硅胶小柱,保持湿润。

5 仪器及设备

5.1 气相色谱仪,配有电子俘获检测器(ECD)。

5.2 微波萃取仪。

5.3 具塞定量试管:50 mL。

5.4 分析天平:感量为 0.1 mg。

5.5 旋转蒸发仪。

5.6 溶剂自动浓缩仪。

5.7 漩涡振荡混匀器。

5.8 离心机。

6 试样制备

取 10 g 左右有代表性的样品,在液氮条件下粉碎样品,混合均匀,常温保存。

7 分析步骤

7.1 测定

准确称取 0.5 g 试样,精确到 0.000 1 g,放入 50 mL 萃取罐中,加入 10 mL 正己烷+丙酮溶液(3+2)(4.4),密闭后置于微波萃取仪(5.2)中,升温至 60 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min 后,升温至 100 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 分钟,最后升温至 115 $^{\circ}\text{C}$,保持 20 min,冷却至室温,将萃取液完全转移至具塞定量试管 30 mL(5.3)中,并用正己烷(4.1)分 2 次各 5 mL 洗涤萃取罐,合并以上溶液,静置后以 3 500 r/min 的转速离心 3 min,取上清液,沉淀再用 5 mL 正己烷(4.1)分 2 次洗涤,每次都加入 2 mL 甲醇,并分别静置后以 3 500 r/min 的转速离心 3 min,转移出上清液,合并上述三次离心后的上清液,用旋转蒸发仪或其他合适的浓缩方式进行浓缩,浓缩至近干左右,用 2 mL~5 mL 正己烷荡洗 50 mL 蒸馏瓶,超声溶解后按 7.2 进行净化处理。

7.2 净化

将经 7.1 处理后的样品溶液,缓慢的过已活化的硅胶小柱(4.12),然后用 30 mL 正庚烷(4.3)淋洗,控制流速每秒一滴,收集淋洗液,在最后的收集液中各加入 PCB-29 和 PCB-209 标准溶液 1 mL,用溶剂自动浓缩仪(50 mL)或其他合适方式将收集液浓缩定容至 1 mL,用 GC/ECD 测定。

7.3 空白试验

除不加试样外,按上述条件及步骤进行空白实验。

7.4 气相色谱分析

7.4.1 气相色谱条件

由于测试结果取决于所使用仪器,因此不可能给出气相色谱分析的通用参数。设定的参数应保证

色谱测定时被测组分与其他组分能够得到有效的分离,下列给出的参数证明是可行的:

- a) 色谱柱:30 m×0.32 mm(内径)×0.25 μm(膜厚),DB-5 石英毛细管柱或相当者;
- b) 色谱柱温度:初始温度 110 ℃,保持 0.5 min,以 4 ℃/min 升至 310 ℃,保持 25 min;
- c) 进样口温度:300 ℃;
- d) 检测器温度:310 ℃;
- e) 载气:氮气或氦气,纯度大于或等于 99.999%,柱流量 1.0 mL/min;检测器尾吹气:氮气;
- f) 进样方式:分流进样,分流比 1:50;
- g) 进样量:1 μL。

7.4.2 气相色谱分析及阳性结果确证

按上述分析条件(7.3.1)对多氯三联苯标准工作溶液 B(4.11)及待测样液进行分析,混合标准工作溶液和待测样液中多氯三联苯的响应值均应在仪器检测的线性范围内。在上述气相色谱条件下,所得多氯三联苯色谱图参见附录 A 中的图 A.1。将被测样品色谱图与多氯三联苯标准物质色谱图进行峰形拟合,同时选取 3 个,分离较好、容易识别且能避开杂质干扰的色谱峰作为特征识别峰,计算标准溶液中的特征识别峰的保留时间和参考标准物质 PCB-29 以及内标物 PCB-209 的保留时间的相对比值 $ERRT_i$,同时计算待测样液中的可疑检出峰的 $ERRT_i$ 值,通过比较标准工作溶液和待测样液的特征识别峰的 $ERRT_i$ 值来进行定性,相对比值 $ERRT_i$ 的误差范围为±0.005,按式(1)来计算 $ERRT_i$:

$$ERRT_i = \frac{t_i - t_{29}}{t_{209} - t_{29}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$ERRT_i$ ——多氯三联苯商品混合配方选取的特征识别峰“i”的相对保留时间值,计算值保留到小数点后 4 位;

t_i ——多氯三联苯商品混合配方选取的特征识别峰“i”的保留时间,单位为分(min);

t_{29} ——参考标准物质 PCB-29 的保留时间,单位为分(min);

t_{209} ——内标物 PCB-209 的保留时间,单位为分(min)。

注 1: 特征识别峰可根据实际样品的出峰情况,选择能避开样品中杂质干扰,且分离较好的峰。

8 结果计算

8.1 特征识别峰的换算质量

按式(2)计算多氯三联苯标准工作溶液 B 中所选择的每个特征识别峰的换算质量:

$$W_{j,i} = \frac{A_{j,i}}{A_{j,T}} \times W_j \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

j ——多氯三联苯商品混合配方的编号,如“5442”;

i ——多氯三联苯商品混合配方所选取的特征识别峰的编号;

$W_{j,i}$ ——多氯三联苯商品混合配方“j”中所选取的特征识别峰“i”的换算质量,单位为微克(μg);

$A_{j,i}$ ——多氯三联苯商品混合配方“j”中所选取的特征识别峰“i”的色谱峰面积;

$A_{j,T}$ ——多氯三联苯商品混合配方“j”的色谱峰峰面积总和;

W_j ——多氯三联苯商品混合配方“j”的质量,单位为微克(μg)。

8.2 特征识别峰的响应因子的计算

按式(3)计算多氯三联苯标准工作溶液 B 中所选择的每个特征识别峰的响应因子:

$$ERRF_{j,i} = \frac{A_{j,i} \times W_s}{A_s \times W_{j,i}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- i ——多氯三联苯商品混合配方所选取的特征识别峰的编号;
 j ——多氯三联苯商品混合配方的编号,如“5460”;
 $ERRF_{j,i}$ ——多氯三联苯商品混合配方“ j ”中所选取的特征识别峰相对内标的响应因子;
 $A_{j,i}$ ——多氯三联苯商品混合配方“ j ”中所选取的特征识别峰“ i ”的峰面积;
 W_s ——内标物 PCB-209 的质量,单位为微克(μg);
 A_s ——内标物 PCB-209 的峰面积;
 $W_{j,i}$ ——多氯三联苯商品混合配方“ j ”中所选取的特征识别峰“ i ”的换算质量,单位为微克(μg)。

8.3 特征识别峰的量的计算

按式(4)计算样液中特征识别峰的量:

$$m_{j,i} = \frac{A_{j,i} \times m_s}{A_s \times ERRF_{j,i}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- $m_{j,i}$ ——样液中多氯三联苯商品混合配方“ j ”中特征识别峰“ i ”的质量,单位为微克(μg);
 $A_{j,i}$ ——样液中多氯三联苯商品混合配方“ j ”中特征识别峰“ i ”的峰面积;
 m_s ——样液中内标物 PCB-209 的质量,单位为微克(μg);
 A_s ——样液中内标物 PCB-209 的峰面积;
 $ERRF_{j,i}$ ——多氯三联苯商品混合配方“ j ”中所选取的特征识别峰相对内标 PCB-209 的响应因子。

8.4 样品多氯三联苯的浓度的计算

按式(5)计算试样中多氯三联苯的含量:

$$X_i = \frac{1}{3} \times \sum_i \sum_j \left(\frac{m_{j,i}}{Z_{j,i} \times m_0} \right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- X_i ——试样中多氯三联苯的含量,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);
 $m_{j,i}$ ——样液中多氯三联苯商品混合配方“ j ”中特征识别峰“ i ”的质量,单位为微克(μg);
 $Z_{j,i}$ ——多氯三联苯商品混合配方“ j ”中所选取的特征识别峰“ i ”的丰度占整个标准物质混合配方“ j ”的色谱峰丰度百分比;
 m_0 ——样品称样量,单位为克(g)。

试验结果以多氯三联苯的检测结果显示,计算结果表示到小数点后 1 位。

9 测定低限

本检测方法中多氯三联苯的检测低限为 5.0 mg/kg。

10 精密度

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试,获得的两次独立测试结果的绝对差值均不大于这两个测定值的算术平均值的 15%。

附 录 A
(资料性附录)
多氯三联苯 acolor5460 气相色谱图

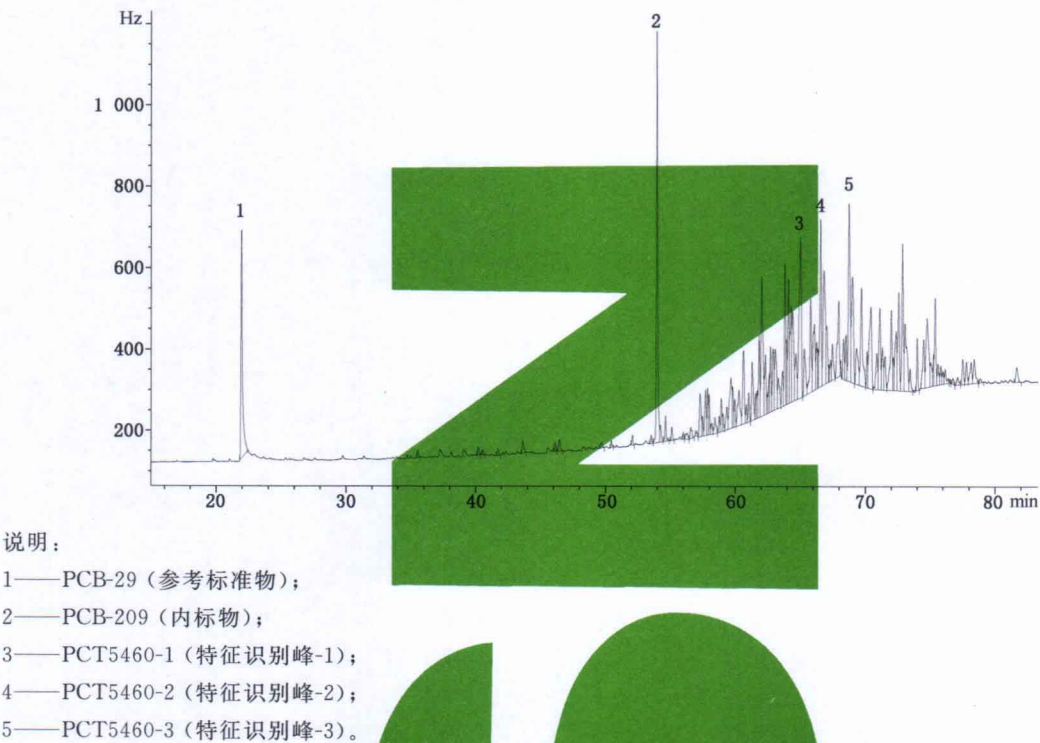


图 A.1 多氯三联苯 acolor5460 气相色谱图