



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4114—2015

炭黑中蒽的测定 气相色谱-质谱法

Determination of anthracene in carbon black—Gas
chromatography-mass spectrometry

2015-02-09 发布

2015-09-01 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：楼珏、梁鸣、王丹红、吴文、韦航。

炭黑中蒽的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了炭黑中蒽的气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于炭黑中蒽的测定。

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 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备(GB/T 602—2002,ISO 6353-1:1982,NEQ)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3687:1987,MOD)

3 方法提要

试样中残留的蒽用N,N-二甲基甲酰胺索氏提取,提取液加入氯化钠溶液,再用环己烷萃取。环己烷萃取液用N-丙基乙二胺固相萃取填料和C₁₈固相萃取填料净化,用气相色谱-质谱联用仪进行测定,内标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为GB/T 6682规定的一级水。

4.1 环己烷(C₆H₁₂):色谱纯。

4.2 正己烷(C₆H₁₄):色谱纯。

4.3 N,N-二甲基甲酰胺[HCON(CH₃)₂]:色谱纯。

4.4 氯化钠(NaCl):分析纯。

4.5 N-丙基乙二胺固相萃取填料(平均粒度:45 μm)。

4.6 C₁₈固相萃取填料(粒度:40 μm~60 μm)。

4.7 蒽标准储备液(2 000 mg/L):CAS 号码 120-12-7(参见附录 A),购买有证标准物质多环芳烃单标溶液或按GB/T 602方法配制。

4.8 二萘嵌苯-d₁₂(Perylene-d₁₂)标准物质:CAS 号码 1520-96-3,纯度≥99%。

4.9 4%氯化钠溶液:称取4 g氯化钠(4.4)溶于50 mL水中,溶解后定容至100 mL。

4.10 蒽标准中间液(10 mg/L):吸取蒽标准储备液(4.7)0.5 mL,用正己烷定容至100 mL。

4.11 蒽标准工作液(0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L、2 mg/L、5 mg/L):分别吸取蒽标准中间液(4.10)0.20 mL、0.50 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL、10.0 mL、20.0 mL、50.0 mL,用正己烷定容至100 mL。

4.12 二萘嵌苯-d₁₂(Perylene-d₁₂)内标溶液:准确称取适量的二萘嵌苯-d₁₂(Perylene-d₁₂)标准物质(参见附录 A),用正己烷配制成浓度为100 mg/L的内标溶液。

4.13 蒽加标工作液(10 mg/L):吸取蒽标准储备液(4.7)0.5 mL,用N,N-二甲基甲酰胺(4.3)定容至

100 mL。

注：标准工作液在 0℃~4℃冰箱中保存，有效期 3 个月。标准中间液和加标工作液在 -18℃下保存，有效期 6 个月。

5 仪器和设备

- 5.1 气相色谱-质谱联用仪，配有 EI 源。
- 5.2 电子分析天平：感量分别为 0.01 mg 和 0.01 g。
- 5.3 离心机：转速 $\geq 3\,000$ r/min。
- 5.4 涡旋振荡器。
- 5.5 索氏提取装置：提取管有内套的 150 mL 索氏提取装置。
- 5.6 自动恒温电热套：250 mL。
- 5.7 移液枪：200 μ L~1 000 μ L。
- 5.8 具塞刻度玻璃离心管：10 mL。
- 5.9 具塞刻度玻璃试管：10 mL。
- 5.10 具塞玻璃离心管：100 mL。
- 5.11 微量进样针：10 μ L。
- 5.12 胖肚吸管：2 mL、5 mL、10 mL、20 mL、50 mL。
- 5.13 容量瓶：50 mL、100 mL。
- 5.14 量筒：50 mL。
- 5.15 有机系滤膜：0.45 μ m。

6 样品处理

6.1 提取

称取炭黑试样 1 g(精确到 0.01 g)，用称量纸包好后置于索氏提取筒中，在提取瓶中加入 40 mL N,N-二甲基甲酰胺(4.3)，调节自动恒温电热套(5.6)温度使回流速度控制在 4 次/h 以上，提取 6 h。提取物置于 100 mL 玻璃离心管(5.10)中，用 20 mL 氯化钠溶液(4.9)分 2 次清洗提取器并入，冷却后中加入 15 mL 环己烷(4.1)充分摇匀后，于 3 000 r/min 离心 1 min，吸取上清液于 50 mL 容量瓶中，下层再每次用 10 mL 环己烷(4.1)重复提取两遍，合并提取液，用环己烷定容至刻度。

6.2 净化

取 5 mL 提取液于 10 mL 具塞刻度离心管(5.8)中，加入 200 mg N-丙基乙二胺固相萃取填料(4.5)和 200 mg C₁₈ 填料(4.6)，旋涡混合 30 s，于 3 000 r/min 离心 3 min，取上清液于 10 mL 刻度试管(5.9)中，下层再每次用 2 mL 环己烷(4.1)重复提取两遍，合并提取液，置于氮吹仪上通氮气蒸发溶剂至近干，用正己烷(4.2)定容至 5 mL，加入 10 μ L 二萘嵌苯-d₁₂ (Perylene-d₁₂) 内标溶液(4.12)混匀，过 0.45 μ m 有机系滤膜后上机分析。

7 测定

7.1 气相色谱-质谱仪器参考条件

气相色谱-质谱条件为：

- a) 色谱柱:DB-5MS,柱长 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μ m 或同等性能的色谱柱。
- b) 柱温柱温度程序:初始温度 100 $^{\circ}$ C,然后以 20 $^{\circ}$ C/min 程序升温至 220 $^{\circ}$ C,再以 5 $^{\circ}$ C/min 程序升温至 300 $^{\circ}$ C,保持 2 min。
- c) 进样口温度:250 $^{\circ}$ C。
- d) 色谱-质谱接口温度:280 $^{\circ}$ C。
- e) 四极杆温度:150 $^{\circ}$ C。
- f) 离子源温度:230 $^{\circ}$ C。
- g) 载气:氦气,纯度大于等于 99.999%。
- h) 电离方式:EI。
- i) 电离能量:70 eV。
- j) 质量扫描范围:50 amu~450 amu。
- k) 测定方式:选择离子监测方式。
- l) 进样方式:不分流进样。
- m) 进样量:1.0 μ L。
- n) 溶剂延迟:5 min。

7.2 气相色谱-质谱定性分析

如果样液中检出的色谱峰的保留时间与标准工作溶液相一致,且选择离子的相对丰度与标准工作溶液的相对丰度两者之差不大于允许相对偏差(相对丰度 $\geq 50\%$,允许 $\pm 10\%$ 偏差; $50\% >$ 相对丰度 $> 20\%$,允许 $\pm 15\%$ 偏差; $10\% <$ 相对丰度 $< 20\%$,允许 $\pm 20\%$ 偏差;相对丰度 $\leq 10\%$,允许 $\pm 50\%$ 偏差),则可判断样品中存在对应的被测物。在上述色谱条件下,总离子流图参见附录 B。参考保留时间和特征离子见表 1。

表 1 参考保留时间和特征离子

化合物名称	保留时间 min	选择离子		
		目标离子	特征离子	丰度比
蒽	7.27	178	89,152	100 : 8 : 7
二萘嵌苯-d ₁₂	18.70	264	132,260	100 : 15 : 22

7.3 标准曲线的制作

取标准系列工作液(4.11)5 mL 分别加入 10 μ L 二萘嵌苯-d₁₂(Perylene-d₁₂)内标溶液(4.12)混匀。将加入内标的标准系列工作液分别注入气相色谱-质谱仪中,测定相应的峰面积,以标准工作液的浓度为横坐标,以峰面积响应值与内标峰面积响应值比值为纵坐标,选择与待检液浓度相近的 5 点标准工作液结果绘制标准曲线,用标准工作曲线内标法对样品进行定量。标准工作溶液和样液中待测物质的响应值均应在仪器检测的线性范围内,如果样液中待测物质的响应值超出仪器检测的线性范围,可适当稀释后测定。

7.4 试样溶液的测定

将试样溶液注入气相色谱-质谱仪中,得到相应的峰面积比,根据标准曲线得到待测液中蒽的浓度,平行测定次数不少于 2 次。

SN/T 4114—2015

7.5 空白试验

空白试验除不加试样外,采用完全相同的分析步骤、试剂和用量。

8 结果计算和表述

按式(1)计算样品中蒽含量(X_i),以毫克每千克(mg/kg)表示:

$$X_i = \frac{K \times (c_i - c_0) \times V_i}{M}$$

.....(1)

式中:

- X_i —— 样品中蒽的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- K —— 稀释倍数;
- c_i —— 标准曲线计算所得蒽的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- c_0 —— 标准曲线计算所得空白样品中蒽的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V_i —— 样液最终定容体积,单位为毫升(mL);
- M —— 样品称样量,单位为克(g)。

计算结果以两次平行试验结果算术平均值表示,保留 3 位有效数字。
本方法蒽的检测低限为:1 mg/kg。

9 精密度

本标准的精密度数据见表 2。

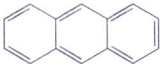
表 2 方法精密度

水平 mg/kg	重复性限 r	再现性限 R
7.82	0.453	0.563
87.9	4.30	4.87

附 录 A
(资料性附录)
蒽物质和内标物基本资料

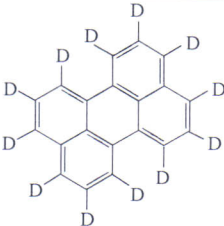
A.1 蒽物质基本资料

表 A.1 给出了蒽物质基本资料。

表 A.1 蒽物质资料				
中文名称	英文名称	分子式	化学文摘号(CAS No.)	化学结构式
蒽	Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	120-12-7	

A.2 内标物二萘嵌苯-d₁₂基本资料

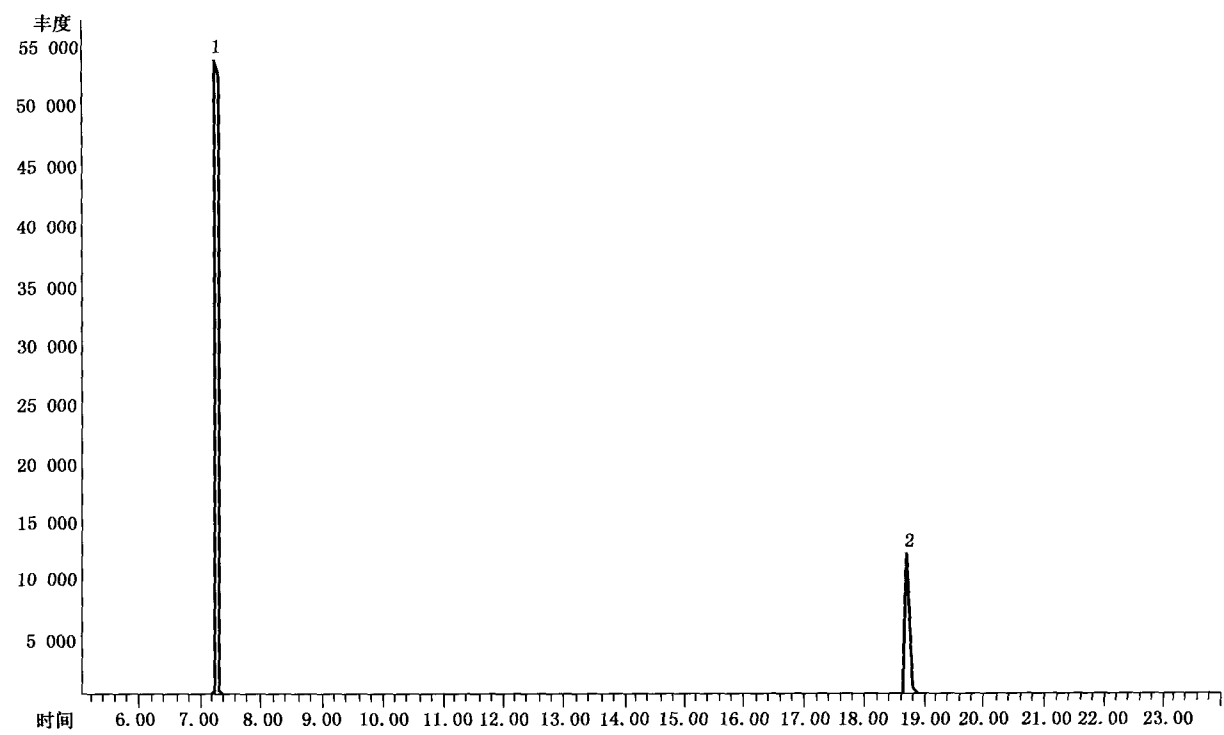
表 A.2 给出了二萘嵌苯-d₁₂基本资料。

表 A.2 二萘嵌苯-d ₁₂ 资料				
中文名称	英文名称	分子式	化学文摘号(CAS No.)	化学结构式
二萘嵌苯-d ₁₂	Perylene-d ₁₂	C ₂₀ D ₁₂	1520-96-3	

SN/T 4114—2015

附 录 B
(资料性附录)

标准溶液色谱图及蒽的总离子流图 and 选择离子质谱图



说明：
1——蒽 Anthracene；
2——内标物 Perylene-d₁₂。

图 B.1 标准溶液色谱图

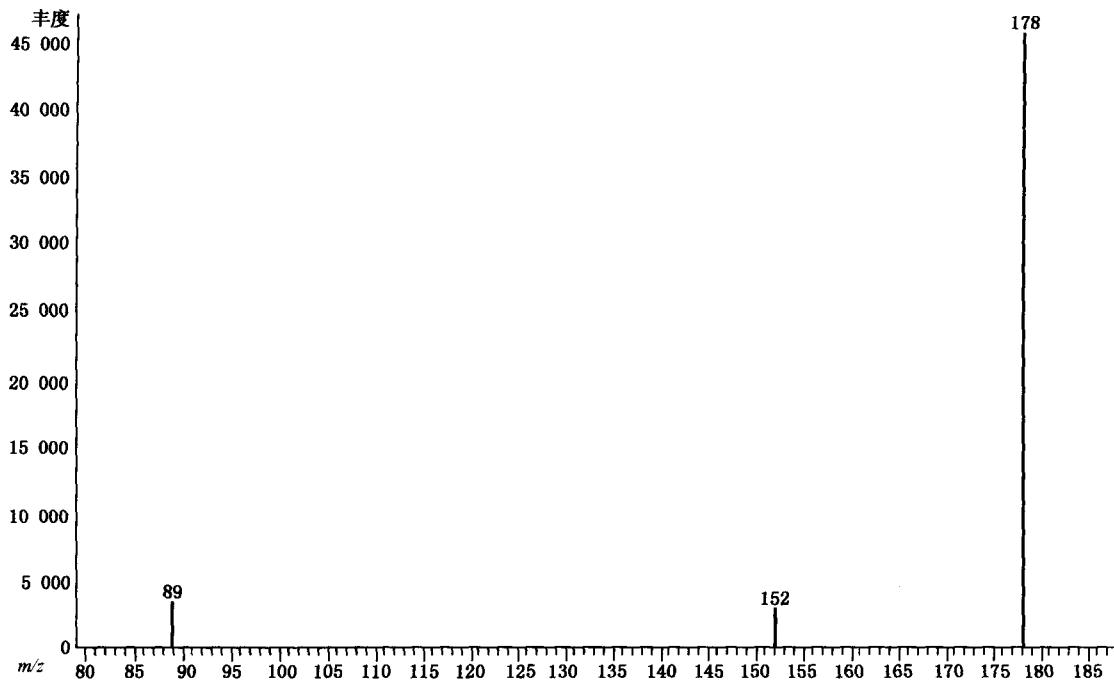
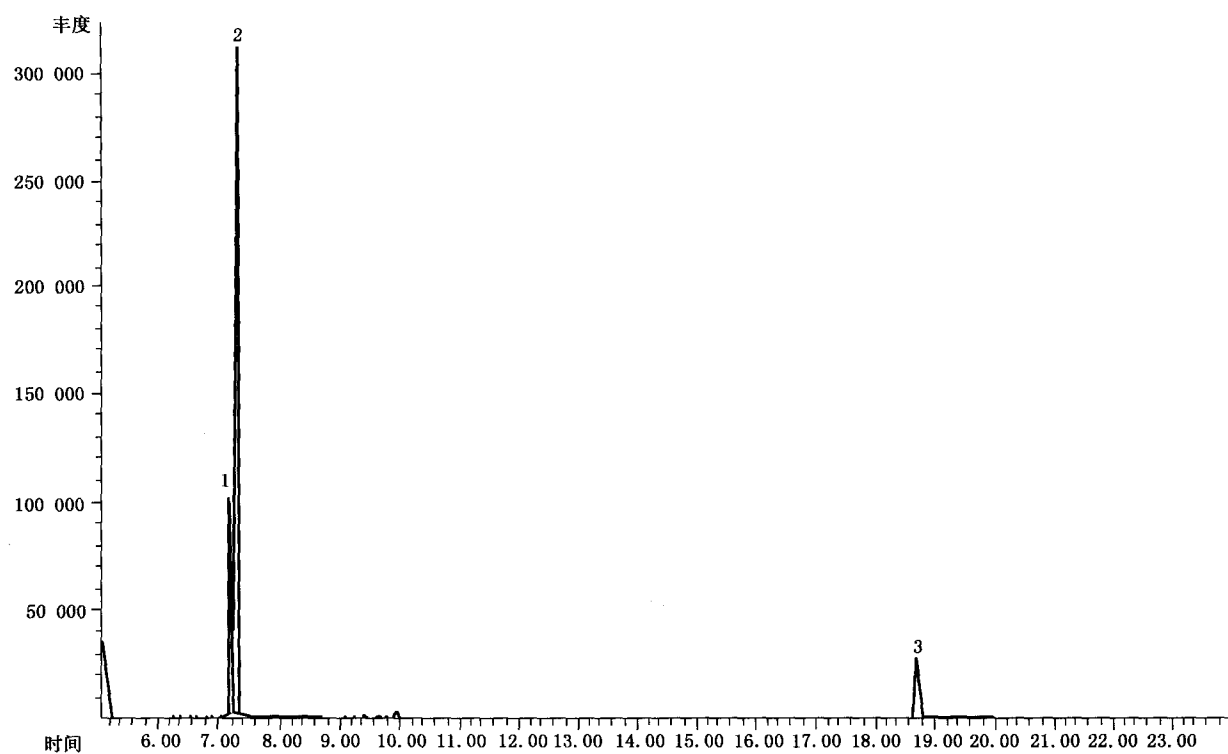


图 B.2 葱的选择离子质谱图

附录 C
(资料性附录)
炭黑样品的色谱图



说明:

1——干扰物菲 Phenanthrene;

2——蒽 Anthracene;

3——内标物 Perylene-d₁₂。

图 C.1 炭黑样品的色谱图