



中华人民共和国国家标准

GB/T 23213—2008

植物油中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils—
GC-MS method

2008-12-31 发布

2009-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准的附录 A、附录 B 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国秦皇岛出入境检验检疫局、中华人民共和国山东出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：王建华、郭翠、张艺兵、王艳丽、庞国芳。

植物油中多环芳烃的测定

气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了植物油中 16 种多环芳烃(简写 PAH,具体名称见表 1)的气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于植物油中多环芳烃的测定。

本标准的方法检出限:1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 1 部分:总则与定义(GB/T 6379.1—2004,ISO 5725-1:1994,IDT)

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法(GB/T 6379.2—2004,ISO 5725-2:1994,IDT)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

3 原理

试样中多环芳烃用丙酮-乙腈溶液超声提取,提取液浓缩至干,乙酸乙酯-环己烷(1+1)溶解后,用凝胶渗透色谱净化,供气相色谱-质谱仪测定,内标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外,试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 乙腈。

4.2 丙酮。

4.3 乙酸乙酯:色谱纯。

4.4 环己烷:色谱纯。

4.5 乙腈+丙酮(60+40):将 60 份乙腈和 40 份丙酮混匀,室温保存。

4.6 乙酸乙酯+环己烷(50+50):将 50 份环己烷和 50 份乙酸乙酯混匀,室温保存。

4.7 标准物质:EPA16 种多环芳烃混合标准储备液的质量浓度均为 2 g/L,纯度 $\geq 99\%$ 。

4.8 氘代内标标准物质:氘代-菲 D10,氘代-蒽 D10,氘代-苯并(a)芘 D12,纯度 $\geq 99\%$ 。

4.9 多环芳烃标准溶液:准确称取适量标准物(4.7)分别于 50 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯+环己烷(50+50)(4.6)定容至刻度,浓度 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$,储备液储存于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

4.10 内标标准溶液:准确称量 10 mg 标准物(4.7)分别于 100 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯+环己烷(50+50)(4.6)定容至刻度,浓度 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$,储备液储存于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。再以乙酸乙酯+环己烷(50+50)稀释成适用浓度溶液,保存于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中。

4.11 标准工作溶液:多环芳烃标准溶液(4.9)和内标标准溶液(4.10)混合后备用。

5 仪器

- 5.1 气相色谱-质谱仪:配有电子轰击源。
- 5.2 玻璃离心管:5 mL 和 50 mL,具塞。
- 5.3 移液枪:20 μ L~100 μ L,200 μ L~1 000 μ L。
- 5.4 分析天平:感量 0.1 mg 和 0.01 g 各一台。
- 5.5 离心机。
- 5.6 涡旋混匀器。
- 5.7 氮气浓缩仪。
- 5.8 凝胶渗透色谱仪:凝胶渗透色谱柱 250 mm \times 15 mm,内装 Bio Beads S-X3 填料。

6 试样的制备与保存

6.1 试样的制备

取有代表性样品,制成实验室样品。试样分为两份,置于样品瓶中,密封,并做上标记。

6.2 试样保存

将试样置于 2 $^{\circ}$ C~8 $^{\circ}$ C 下保存。

7 测定步骤

7.1 提取

称取样品 4 g(精确到 0.01 g)于 50 mL 玻璃离心管中,加入内标(4.10)400 μ L 100 ng/mL,静置 10 min,加入乙腈+丙酮(4.5)10 mL,超声 10 min,振荡 20 min,3 000 r/min 离心 5 min,将上清液转入 50 mL 梨形瓶中;将残渣用 20 mL 乙腈+丙酮(4.5)重复提取两次,离心后合并上清液于梨形瓶中,于 40 $^{\circ}$ C 水浴中旋转浓缩至近干,用乙酸乙酯转移到 15 mL 带刻度的离心管中,氮气吹至低于 0.1 mL,定容到以 4 mL 乙酸乙酯+环己烷(4.6),涡旋溶解,过有机相滤膜转入进样管中准备净化。

7.2 凝胶渗透色谱净化

以流速 3.0 mL/min 乙酸乙酯+环己烷(4.6)流动相,进样 1 mL,收集时间 10 min~18 min 馏分,波长紫外检测 254 nm,收集液于 40 $^{\circ}$ C 水浴中旋转浓缩至近干,用乙酸乙酯+环己烷(4.6)转移到 5 mL 带刻度的离心管中,于 40 $^{\circ}$ C 水浴中氮气吹至低于 0.5 mL,定容到以 0.5 mL 乙酸乙酯+环己烷(4.6),涡旋溶解,待 GC-MS 测定。

7.3 测定条件

7.3.1 气相色谱参考条件

载气:高纯氮气,恒压模式(135 kPa);柱温程序:初始温度 70 $^{\circ}$ C,保持 2.0 min,以 25 $^{\circ}$ C/min 的速率,升温到 150 $^{\circ}$ C,以 3 $^{\circ}$ C/min 的速率,升温到 200 $^{\circ}$ C,再以 8 $^{\circ}$ C/min 的速率,升温到 280 $^{\circ}$ C,保持 10.0 min;进样量:1 μ L。

7.3.2 质谱参考条件

离子源温度:150 $^{\circ}$ C,四极杆温度:230 $^{\circ}$ C,色谱-质谱接口温度:280 $^{\circ}$ C;离子化方式:EI;电子能量:70 eV;调谐方式:选择离子。

7.3.3 定性测定

定性测定的依据为:被测样品色谱峰的保留时间与标准工作溶液相一致;所选择的离子均出现,被测样品的监测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(相对丰度设为 k ; $k \geq 50\%$,允许 $\pm 10\%$ 偏差; $50\% > k \geq 20\%$,允许 $\pm 15\%$ 偏差; $10\% < k < 20\%$,允许 $\pm 20\%$ 偏差; $k \leq 10\%$,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,总离子流图参见图 A.1。参考保留时间和特征离子见表 1。

表 1 多环芳烃的参考保留时间和特征离子

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	参考保留时间/min	选择离子(<i>m/z</i>)
1	萘	naphthalene	5.33	128 129 127 102
2	萘烯	acenaphthylene	7.83	152 153 151 150
3	萘	acenaphthene	8.35	153 152 151 150
4	芴	fluorene	9.89	166 165 167 139
5	菲	phenanthrene	13.81	178 179 176 152
6	蒽	anthracene	14.02	178 176 179 152
7	荧蒽	fluoranthene	20.83	202 203 200 101
8	芘	pyrene	22.20	202 203 200 101
9	苯并(<i>a</i>)蒽	bnezo(<i>a</i>)anthracene	28.37	228 226 229 227
10	屈	chrysene	28.52	278 279 276 139
11	苯并(<i>b</i>)荧蒽	benzo(<i>b</i>)flouranthene	32.06	253 252 250 126
12	苯并(<i>k</i>)荧蒽	benzo(<i>k</i>)fluoranthene	32.24	252 253 250 126
13	苯并(<i>a</i>)芘	benzo(<i>a</i>)pyrene	33.21	252 253 250 126
14	茚并(1,2,3- <i>cd</i>)芘	indeno(1,2,3- <i>cd</i>)pyrene	38.00	276 277 138 248
15	二苯并(<i>a,h</i>)蒽	dibenz(<i>a,h</i>)anthracene	38.25	228 226 227 202
16	苯并(<i>g,h,i</i>)芘	benzo(<i>g,h,i</i>)perylene	39.09	276 277 252 138

7.3.4 定量测定

配制系列标准工作溶液分别进样,仪器测定,以峰面积比浓度绘制标准工作曲线,用标准工作曲线内标法对样品进行定量,样品溶液中待测物质的响应值均应在仪器测定的线性范围内。本标准中多环芳烃添加浓度及其平均回收率的试验数据参见表 B. 1。

7.4 平行试验

按以上步骤,对同一试样进行平行试验测定。

7.5 空白试验

除不称取试样外,均按上述步骤进行。

8 结果计算

多环芳烃残留量的测定按式(1)计算:

$$X = c_s \times \frac{A}{A_s} \times \frac{c_i}{c_{si}} \times \frac{A_{si}}{A_i} \times \frac{V}{m} \times \frac{1\,000}{1\,000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X——试样中被测物残留量,单位为微克每千克(μg/kg);
- c_s——基质标准工作溶液中被测物的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- A——试样溶液中被测物的色谱峰面积;
- A_s——基质标准工作溶液中被测物的色谱峰面积;
- c_i——试样溶液中内标物的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- c_{si}——基质标准工作溶液中内标物的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- A_{si}——基质标准工作溶液中内标物的色谱峰面积;

A_i ——试样溶液中内标物的色谱峰面积；
 V ——样液最终定容体积，单位为毫升(mL)；
 m ——试样溶液所代表试样的质量，单位为克(g)。
注：计算结果应扣除空白值。

9 精密度

9.1 一般规定

本标准的精密度数据是按照 GB/T 6379.1 和 GB/T 6379.2 的规定确定的，其重复性和再现性的值是以 95% 的可信度来计算。

9.2 重复性

在重复性条件下，获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过重复性限(r)，多环芳烃在花生油中的添加浓度范围及重复性方程见表 2。

表 2 添加浓度范围及重复性和再现性方程 单位为微克每千克

化合物名称	添加浓度范围	重复性限 r	再现性限 R
萘	1~10	$r=0.288\ 8\ m-0.175\ 9$	$R=0.298\ 9\ m-0.060\ 1$
蒽烯	1~10	$r=0.225\ 6\ m+0.003\ 9$	$R=0.327\ 6\ m-0.111\ 2$
蒽	1~10	$r=0.281\ 8\ m-0.125\ 6$	$R=0.276\ 9\ m+0.041\ 7$
芴	1~10	$r=0.244\ 24\ m+0.089\ 7$	$R=0.276\ 3\ m-0.052\ 8$
菲	1~10	$r=0.164\ 9\ m+0.186\ 9$	$R=0.312\ 1\ m-0.088\ 8$
蒽	1~10	$r=0.274\ 7\ m-0.004\ 0$	$R=0.310\ 9\ m-0.130\ 9$
荧蒽	1~10	$r=0.901\ 1\ m-1.296\ 0$	$R=0.806\ 4\ m-0.697\ 7$
芘	1~10	$r=0.230\ 6\ m+0.017\ 5$	$R=0.231\ 8\ m+0.158\ 1$
苯并(a)蒽	1~10	$r=0.195\ 3\ m+0.158\ 8$	$R=0.287\ 9\ m+0.069\ 2$
屈	1~10	$r=0.209\ 7\ m+0.177\ 0$	$R=0.207\ 3\ m+0.296\ 7$
苯并(b)荧蒽	1~10	$r=0.216\ 1\ m+0.121\ 3$	$R=0.355\ 2\ m-0.189\ 0$
苯并(k)荧蒽	1~10	$r=0.290\ 4\ m+0.020\ 7$	$R=0.352\ 9\ m-0.155\ 9$
苯并(a)芘	1~10	$r=0.386\ 8\ m+0.081\ 2$	$R=0.325\ 5\ m+0.301\ 4$
茚并(1,2,3-cd)芘	1~10	$r=0.253\ 3\ m-0.072\ 2$	$R=0.294\ 6\ m-0.017\ 6$
芘二苯并(a,h)蒽	1~10	$r=0.222\ 4\ m+0.038\ 4$	$R=0.226\ 2\ m+0.145\ 5$
苯并(g,h,i)花	1~10	$r=0.333\ 1\ m-0.270\ 4$	$R=0.308\ 5\ m-0.037\ 3$
注： m 为两次测定结果的算术平均值。			

如果差值超过重复性限，应舍弃试验结果并重新完成两次单个试验的测定。

9.3 再现性

在再现性条件下，获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过再现性限(R)，多环芳烃在花生油中的添加浓度范围及再现性方程见表 2。

附 录 A
(资料性附录)
总离子流图

16 种多环芳烃的总离子流图见图 A. 1。

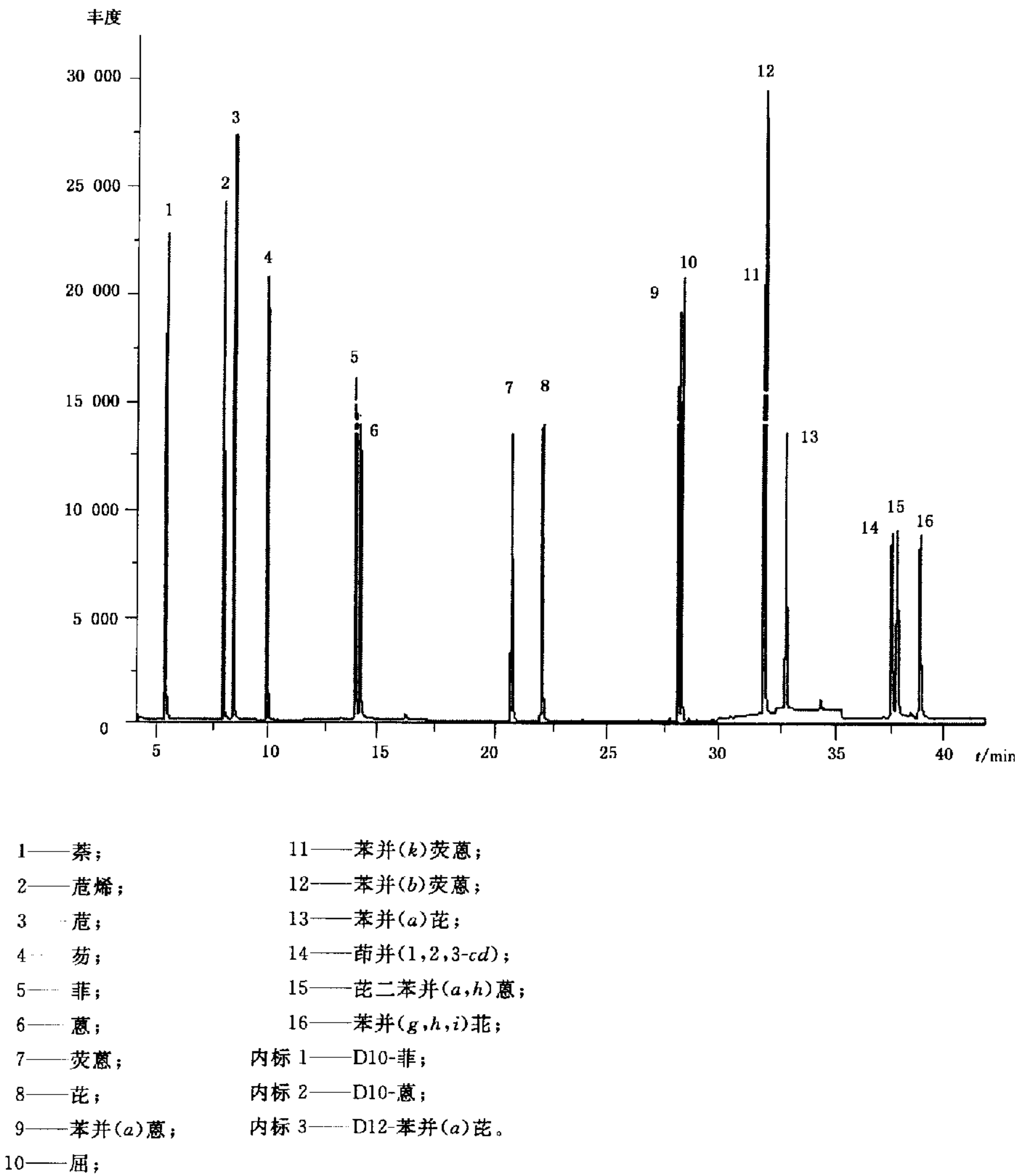


图 A. 1 16 种多环芳烃的总离子流图

附 录 B
(资料性附录)
回 收 率

本标准中添加浓度及其平均回收率的试验数据见表 B.1。

表 B.1 添加浓度及其平均回收率的试验数据

化合物名称	添加浓度/($\mu\text{g/kg}$)	平均回收率/%
萘	1.0	85.0
	2.0	94.0
	5.0	82.8
	10.0	86.8
蒎烯	1.0	91.8
	2.0	86.8
	5.0	89.0
	10.0	84.8
蒎	1.0	84.5
	2.0	86.3
	5.0	87.1
	10.0	85.1
菲	1.0	86.9
	2.0	91.3
	5.0	85.7
	10.0	82.8
芴	1.0	94.2
	2.0	85.7
	5.0	84.3
	10.0	85.2
蒽	1.0	93.2
	2.0	88.7
	5.0	82.7
	10.0	87.1
荧蒽	1.0	92.0
	2.0	87.9
	5.0	97.8
	10.0	83.0
比	1.0	87.2
	2.0	91.5
	5.0	94.2
	10.0	84.3

表 B.1 (续)

化合物名称	添加浓度/(μg/kg)	平均回收率/%
苯并(a)蒽	1.0	85.3
	2.0	91.9
	5.0	71.5
	10.0	82.1
屈	1.0	89.3
	2.0	88.7
	5.0	90.7
	10.0	92.5
苯并(k)荧蒽	1.0	93.5
	2.0	87.8
	5.0	85.9
	10.0	88.1
苯并(b)荧蒽	1.0	93.1
	2.0	87.8
	5.0	83.8
	10.0	83.1
苯并(a)芘	1.0	85.3
	2.0	77.6
	5.0	82.5
	10.0	83.9
茚并(1,2,3-cd)	1.0	92.9
	2.0	88.8
	5.0	89.0
	10.0	94.0
芘二苯并(a,h)蒽	1.0	86.8
	2.0	89.2
	5.0	86.7
	10.0	93.6
苯并(g,h,i)芘	1.0	96.7
	2.0	90.4
	5.0	85.6
	10.0	85.5