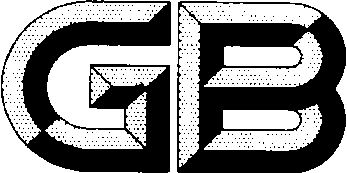
ICS 13.020.01；43.040.10

L10



中华人民共和国国家标准

GB/T 39560.10—XXXX/IEC 62321-10:2020

|  |
| --- |
|  |

电子电气产品中某些物质的测定 第10部分：气相色谱-质谱法 (GC-MS)测定聚合物和电子件中的多环芳烃（PAHs）

Determination of certain substances in electrotechnical and electronic products - Part 10: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in polymers and electronics by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

[IEC 62321-10：2020，Determination of certain substances in electrotechnic-al products - Part 10: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in polymers and electronics by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)，IDT]

（征求意见稿）

2023-8-1

|  |
| --- |
|  |
|  |

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

发布

国家市场监督管理总局

国家标准化管理委员会

目次

[前 言 II](#_Toc17380)

[引言 Ⅲ](#_Toc14075)

[1 范围 1](#_Toc16104)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc3609)

[3 术语、定义与缩略语 1](#_Toc12122)

[4 原则 2](#_Toc23811)

[5 试剂与材料 2](#_Toc9717)

[6 装置 2](#_Toc714)

[7 取样 3](#_Toc31996)

[8 程序 4](#_Toc30018)

[9 PAH浓度计算 10](#_Toc19727)

[10 精密度：重复性和再现性 10](#_Toc25664)

[11 质量保证与控制 12](#_Toc24981)

[12 检测报告 14](#_Toc1227)

[附录A （资料性） 其他GC-MS条件 15](#_Toc23989)

[附录B （资料性） PAH国际实验室间研究结果（IIS10-PAHs） 19](#_Toc3786)

[附录C （资料性） PAH测试的实验室器具清洁程序 22](#_Toc32198)

[参考文献 24](#_Toc18704)

前 言

本系列标准GB/T 39560《电子电气产品中某些物质的测定》目前分为以下几个部分：

1. 第1部分：介绍和概述；
2. 第2部分：拆解，拆分和机械制样；
3. 第3-1部分: X射线荧光光谱法筛选铅、汞、镉、总铬和总溴；
4. 第3-2部分：燃烧-离子色谱法(C-IC)筛选聚合物和电子件中的氟、溴和氯；
5. 第3-3部分：配有热裂解/热脱附的气相色谱-质谱法(Py/TD-GC-MS)筛选聚合物中的多溴联苯、多溴二苯醚和邻苯二甲酸酯；
6. 第4部分：CV-AAS、CV-AFS、ICP-OES和ICP-MS测定聚合物，金属和电子件中的汞；
7. 第5部分：AAS、AFS、ICP-OES和ICP-MS测定聚合物和电子件中的镉、铅和铬与金属中的镉和铅；
8. 第6部分：气相色谱-质谱法(GC-MS)测定聚合物中的多溴联苯和多溴二苯醚；
9. 第7-1部分：六价铬-比色法测定金属上无色和有色防腐镀层中的六价铬（Cr（VI））；
10. 第7-2部分：六价铬-比色法测定聚合物和电子件中的中六价铬（Cr（VI））；
11. 第8部分：气相色谱-质谱法（GC-MS）与配有热裂解/热脱附的气相色谱-质谱法 （Py/TD-GC-MS）测定聚合物中的邻苯二甲酸酯。
12. 第9部分：气相色谱-质谱法 (GC-MS)测定聚合物中的六溴环十二烷；
13. 第10部分：气相色谱-质谱法 (GC-MS)测定聚合物和电子件中的多环芳烃（PAHs）

本文件为GB/T 39560的第10部分。

本文件按照GB/T 1.1-2020给出的规则起草。

本文件使用翻译法等同采用IEC 62321-10：2020 《电工电子产品中某些物质的测定 第10部分： 气相色谱-质谱法 (GC-MS)测定聚合物和电子件中的多环芳烃（PAHs）》[Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 10: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in polymers and electronics by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)]。

本文件做了下列编辑性修改：

——为了与我国现有标准系列一致，将标准名称改为“电子电气产品中某些物质的测定 第10部分： 气相色谱-质谱法 (GC-MS)测定聚合物和电子件中的多环芳烃（PAHs）”；

——将“豁免”改为“应用例外”；

与本文件中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

——GB/Z 30374-2013 电子电气产品中限用物质评价指南（IEC/TR 62476:2010，IDT）；

——GB/Z 32582-2016，电子电气产品与系统环境标准化 环境因素标准化 术语（IEC 62542 FDIS:2013，MOD）。

本文件由全国电工电子产品与系统的环境标准化技术委员会（SAC/TC297）提出并归口。

本文件起草单位：XXX。

本文件主要起草人：XXX。

电子电气产品中某些物质的测定——  
第10部分：气相色谱-质谱法（GC-MS）测定聚合物和电子件中的多环芳烃（PAHs）

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

GB/T 39560的本部分规定了一种用于测定电子电气产品聚合物中多环芳烃（PAHs）的规范性技术。这些PAHs尤其被发现存在于大量消费品的塑料和橡胶部件中。它们作为杂质存在于用于生产此类制品的一些原材料中，特别是填充油和炭黑。这些杂质并非有意添加到制品当中，也不会作为塑料或橡胶部件的组成部分发挥任何特定功能。

气相色谱-质谱法（GC-MS）测试方法适用于测定多环芳烃（PAHs）。

本文件的测试方法已对塑料和橡胶材料进行了验证，包括单个PAH含量为37.2 mg/kg至119 mg/kg的ABS（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物）和单个PAH含量为1 mg/kg至221.2 mg/kg的橡胶。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件;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 39560.1-2020,电子电气产品中某些物质的测定——第1部分：介绍和概述(IEC 62321-1:2013，IDT)

GB/T 39560.2-2020，电子电气产品中某些物质的测定——第2部分：拆解、拆分和机械制样(IEC 62321-2:2013，IDT)

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

3 术语、定义与缩略语

3.1 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

3.2 缩略语

下列缩略语适用于本文件。

ABS 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(acrylonitrile butadiene styrene)

CCC 校准曲线核查(continuing calibration check standard)

EI 电子电离(electron ionization)

GC-MS 气相色谱-质谱仪(gas chromatography-mass spectrometry)

IS 内标物(internal standard)

lUPAC 国际纯粹与应用化学联合会(international Union of Pure and Applied Chemistry)

LOD 检出限(limit of detection)

LOQ 定量限(limit of quantification)

MDL 方法检出限(method detection limit)

PAH 多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbon)

PBDE 多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ether)

QC 质量控制(quality control)

RSD 相对标准偏差(relative standard deviation)

SIM 选择性离子检测(selected ion monitoring)

TICS 初步鉴定化合物(tentatively identified compounds)

US EPA 美国环境保护署(United States Environmental Protection Agency)

4 原理

采用超声波或者索氏提取法对聚合物材料中PAHs进行提取，气相色谱-质谱法测定。

5 试剂与材料

尽可能使用达到分析质量或更高水平的试剂。仅使用PAHs浓度可忽略不计的试剂，并通过空白测定进行验证，如有必要，采取额外清洁措施（关于校准物，请参阅8.4）：

a） 二氯甲烷（GC级或更高级别）。

b） 氦气，纯度大于99.999%（体积分数）。

c） 硅胶，纯度大于99%（质量分数）。

d） 甲苯，GC级或更高级别。

注1：当使用四极杆质谱仪时，以上试剂或者材料的纯度可满足要求。当使用高分辨率质谱仪时需要使用质量和洗脱时间与分析物相似的其他合适标准物质（见8.4）。如果可以达到8.5.2中给出的标准溶液浓度，则可以使用其他储备溶液浓度。

e） 硫酸钠，纯度大于99%（质量分数）。

f） 标记物和内标物：

— 内标物（用于根据8.4.2 a）校正进样误差），（例如萘-d8、芘-d10、蒽-d10、菲-d10、苯并（a）芘-d12、苝-d12或三苯基苯）；

注2：宜使用至少三种内标物与作为提取剂的甲苯混合。

— 标记物（用于根据8.4.2 b）监测分析物回收率），（例如，䓛-d12或对三联苯-d14）。

g） 石油醚，纯度大于99%（质量分数）。

h） 水，GB/T 6682中规定的1级，用于制备实验室器具等。

6 设备和材料

使用以下各项设备和材料进行分析：

a） 过滤膜，PTFE材质，孔径0.45 μm。

b） 容量瓶，容量体积为1 mL、5 mL、10 mL、100 mL。

c） 铝箔。

d） 分析天平，精确至0.0001 g。

e） 40 mL棕色或琥珀色容器。

f） 采用液氮冷却的低温研磨机。

g） 烘箱。

h） 马弗炉。

i） 提取套管（纤维素 30 mL，内径22 mm，高度80 mm）。

j） 漏斗。

k） 净化柱（尺寸：220 mm x 15 mm）。

l） 玻璃棉（用于提取套筒）。

m） 加热套。

n） 微升注射器或自动移液器。

o） 微型振动器（也称为涡旋混匀仪或旋涡混合器）。

p） 巴斯德吸管。

q） 旋转蒸发器。

r） 索氏提取器：

—30 mL索氏提取器；

—250 mL圆底烧瓶；

—磨砂塞 NS 29/32；

—蛇形冷凝管NS 29/32；

—沸石（例如玻璃珠或拉西环）。

s） 超声波提取器：

超声波清洗器，最小功率为200 W，清洗器面积为706 cm2，相当于0.28 W/cm2，不带篮子，设有内部或外部恒温控制器。

t） GC-MS样品瓶：

2 mL样品瓶，配100 μL内插管和带聚四氟乙烯（PTFE）垫圈的旋盖，或根据分析系统配备类似样品容器。按程序文本中的说明使用棕色或琥珀色容器。

u） GC-MS：

采用配有毛细管柱与质谱检测器（电子电离，El）连接的气相色谱仪用于分析。质谱检测器能够进行选择性离子检测，且其检测质量上限至少为550 m/z。宜使用自动进样器以确保重复性。所用套圈中的石墨含量不得超过40 %（合适套圈由60 %的聚酰亚胺和40 %的石墨制成），以降低吸收PAHs的风险。

v） 用于PAHs分析的气相色谱柱：

对于PAHs化合物，20 m或更长的色谱柱具有足够的分离效率。附录A给出了合适色谱柱及其分离结果的示例，见表A.2、表A.3和图A.1。

针对毛细管柱，建议使用5%苯基、95%甲基聚硅氧烷（例如HT8、DB-EUPAH和ZB-PAH）。首选尺寸为长度20 m，内径0.25 mm或0.18 mm，膜厚0.25 μm或0.14 μm。

注：根据AfPS-GS-2014-01-PAK方法，非极性DB-5MS色谱柱不适用于分离表1中列出的不同苯并荧蒽。

7 制样

如GB/T 39560.2中所述，除非另有说明（例如“使用刀具”），否则建议使用液氮冷冻研磨，研磨后的样品需过500 μm的筛子，选取过筛后的试样进行测试。。

如果样品不立即进行测试，则应将其存放在密封的玻璃容器中，并置于阴凉黑暗处。

确认玻璃器皿已彻底清洗干净，并通过空白分析确定所有可能与样品接触的新材料均不会造成干扰。

注：由玻璃器皿、溶剂和其他可能与样品接触的材料造成的污染可能会对结果造成影响的干扰。这种干扰会形成伪影或会增加检测器的基线。干扰也可能来自于样品中与特定目标PAHs共同洗脱的成分。

8 程序

8.1 分析的一般说明

遵循以下一般说明：

仪器的确认宜包括测试连续样品之间的潜在交叉污染。额外的空白样品或相反的测试顺序将有助于识别交叉污染。

有关PAHs测试的实验室器具清洁程序的指南，参见附录C。

为避免PAHs在提取和分析过程中被紫外线分解，宜使用由棕色或琥珀色玻璃制成的玻璃设备。

注：如果没有棕色或琥珀色玻璃，可以用铝箔来遮挡光线。

8.2 样品制备

8.2.1 超声波提取法

提取样品时按照以下步骤：

样品应预先切割成小于5 mm x 5 mm和/或采用液氮冷却完成低温研磨或将样品材料切割成2 mm至3 mm。将500 mg ± 10 mg的样品定量转移到容器中（6 .e））。

a） 称取 500 mg ± 10 mg样品到40 ml琥珀色容器中（6 .e））。记录质量，精确到0.1 mg。

b） 将 20 μL标记物（5 .f））（100 μg/ml）加入40 mL琥珀色容器中。

c） 将20 mL甲苯（5 .d））和20 μL内标物（8.4.4. c））（100 μg/mL）转移到40 mL琥珀色容器中（6 .e））。

d） 将其置于超声波提取器中（6 .3s））并在 60°C 下对其进行超声萃取约1h，在室温下冷却。

e） 使聚合物沉降或使用0.45 μm 聚四氟乙烯膜过滤萃取液。

8.2.2 索氏提取法

索氏提取法采用以下程序：

a） 将500 mg ± 10 mg样品定量转移到纤维素提取套管中进行索氏提取。记录质量，精确到0.1 mg。

b） 使用漏斗将样品转移至提取套管中。为了确保定量转移，用大约10 mL的甲苯冲洗漏斗。

c） 加入10 μL标记物（8.4.5. d））（50 μg/mL）。

d） 用玻璃棉覆盖套管以防止样品漂浮。

e） 采用大约120 mL甲苯进行回流提取。确保样品提取时间至少达到6h（每小时6到8个循环）。提取时间过短可能会导致分析的回收率降低。

f） 回流6h后，使用真空旋转蒸发器将提取物浓缩至约2mL。然后加入10 μL内标物（8.4.4 .d）（50 μg/mL），并用甲苯将提取物稀释至5 mL。

g） 将稀释后的样品转移到带有聚四氟乙烯密封盖的2 mL GC样品/自动样品瓶中。

8.2.3 样品净化

如果干扰来自与目标分析物具有相同沸程的相似极性化合物，则宜进行多次净化。

a） 预先在硅胶（第5 c）条）中加入10 %水使其失活（将相应体积的水加入玻璃烧瓶内的硅胶中，并将混合物置于旋转蒸发器上，使其在标准压力和室温下均化1h。然后将硅胶储存在室温下的密封玻璃烧瓶中）。

b） 填充柱用10 mL石油醚（5. g）)进行调节。

c） 然后在旋转蒸发器上将等分的甲苯提取物蒸发至体积约为1 mL，然后倒入净化柱中。

d） 用大约20 mL洗脱液冲洗尖头烧瓶，然后将其转移到净化柱中。

e） 用50 mL石油醚进行洗脱，并收集洗脱液。

f） 向e）中洗脱液中滴加约1 mL甲苯后，氮吹浓缩至约1 mL。

g） 然后用甲苯将f)中浓缩液定容至规定体积，并通过GC-MS分析提取物。

8.3 仪器参数

为了有效分离所有校准溶液中的同系物, 并满足质量控制(QC)和检出限(LOD) 的要求, 对于某一具体的GC-MS系统, 可能需要采用不同的条件进行优化。以下参数是适宜的例子:

a） GC柱：对于PAHs化合物，20 m或更长的色谱柱具有足够的分离效率。（参见第A.2条中的合适色谱柱及其分离结果的示例）。针对毛细管柱，建议使用5 %苯基、95 %甲基聚硅氧烷（例如HT8、DB-EUPAH和ZB-PAH）。首选尺寸为长度20 m，内径0.25 mm或0.18 mm，膜厚0.25 μm或0.14 μm。

b） 载气：氦气（5 .b）），1.0 mL/min，恒流。

c） 柱温箱：50 °C（初始温度），300 °C（最终温度），以10 °C/min升温至300 °C。

d） 进样口温度：280°C。

e） 进样量：1 μL。

建议使用总离子流（“全扫描”）MS方法对每个样品进行全扫描，以检查是否存在校准或SIM窗口中未发现的谱峰/同系物（初步鉴定化合物或“TICS”）。如果存在，通过评估总离子流色谱图确定谱峰并确定化合物的类别（例如苯并[e]芘、苯并[a]芘）。

表1列出了与多环芳烃定量的参考质量相关的GC-MS参数。表A.1中描述了其他详细的GC-MS仪器参数。

**表1 PAHs定量参考质量数**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| PAH类型 | 提取物中的监测离子（m/z） | | |
| 定量离子（m/z） | 定性离子（m/z） | |
| 内标物 | | | |
| 萘-d8 | 136 | 108 | 137 |
| 蒽-d10 | 188 | 178 | 187 |
| 苯并[a]芘-d12 | 264 | 260 | 265 |
| 物质 | | | |
| 萘 | 128 | 102 | 129 |
| 苊烯 | 152 | 76 | 151 |
| 苊 | 154 | 76 | 153 |
| 芴 | 166 | 83 | 165 |
| 菲 | 178 | 76 | 179 |
| 蒽 | 178 | 89 | 176 |
| 荧蒽 | 202 | 101 | 200 |
| 芘 | 202 | 101 | 200 |
| 苯并[a]蒽 | 228 | 114 | 226 |
| 䓛 | 228 | 114 | 226 |
| 苯并[b]荧蒽 | 252 | 126 | 253 |
| 苯并[j]荧蒽 | 252 | 126 | 253 |
| 苯并[k]荧蒽 | 252 | 126 | 253 |
| 苯并[e]芘 | 252 | 126 | 253 |
| 苯并[a]芘 | 252 | 126 | 253 |
| 茚并[1，2，3cd]芘 | 276 | 138 | 274 |
| 二苯并[a，h]蒽 | 278 | 139 | 276 |
| 苯并[ghi]苝 | 276 | 138 | 274 |

8.4 校准品

8.4.1 总述

校准应涵盖从萘到苯并(g，h，i)苝的所有PAHs物质。特定PAH（例如苯并(a)芘）的标准溶液的可用性可能因地区而异。下表2列出来适用于该分析的典型可用校准化学品的示例。

8.4.2 储备溶液

应制备以下储备溶液：

a） 内标物（用于校正进样误差）：50 μg/mL、100 μg/mL于甲苯中（例如萘-d8、蒽-d10和苯并[a]芘-d12）。

b） 标记物（用于监测分析物回收率）：50 μg/mL、100 μg/mL于甲苯中（例如䓛-d12）。

c） PAHs标准溶液，可以配制8.5.2中给出的标准溶液浓度。

8.4.3 标准溶液的制备

**表2 适用于该分析的市售标准物质示例列表**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 缩略语 | 化合物名称 | CAS编号 | 化学式 | 分子量  （g/mol） |
| ACE | 苊 | 83-32-9 | C12H10 | 154.20 |
| ACY | 苊烯 | 208-96-8 | C12H8 | 152.20 |
| ANT | 蒽 | 120-12-7 | C14H10 | 178.24 |
| BaA | 苯并[a]蒽 | 56-55-3 | C18H12 | 228.30 |
| BaP | 苯并[a]芘 | 50-32-8 | C20H12 | 252.32 |
| BeP | 苯并[e]芘 | 192-97-2 | C20H12 | 252.32 |
| BbF | 苯并[b]荧蒽 | 205-99-2 | C20H12 | 252.32 |
| BjF | 苯并[j]荧蒽 | 205-82-3 | C20H12 | 252.32 |
| BkF | 苯并[k]荧蒽 | 207-08-9 | C20H12 | 252.32 |
| BghiP | 苯并[ghi]苝 | 191-24-2 | C22H12 | 276.34 |
| CHR | 䓛 | 218-01-9 | C18H12 | 228.30 |
| DBahA | 二苯并[a，h]蒽 | 53-70-3 | C22H14 | 278.35 |
| FLU | 荧蒽 | 206-44-0 | C16H10 | 202.26 |
| FLN | 芴 | 86-73-7 | C13H10 | 166.23 |
| IcdP | 茚并[1，2，3-cd]芘 | 193-39-5 | C22H12 | 276.34 |
| NP | 萘 | 91-20-3 | C10H8 | 128.18 |
| PHE | 菲 | 85-01-8 | C14H10 | 178.24 |
| PYR | 芘 | 129-00-0 | C16H10 | 202.26 |

a） 1 000 mg/L标准混合溶液：

分别准确称取表2中的标准物0.1g，精确至0.001g，置于100 mL烧杯中，用少量二氯甲烷溶解（5a）），然后转移到100 mL容量瓶中（6.b））并用二氯甲烷定容，摇匀混合物。（如有必要，可采用超声波振荡。）”

b） 20 mg/L标准混合溶液：

分别吸取每种标准混合储备溶液（8.4.3 a））各2 mL和2 mL标记物溶液（8.4.5 b））到100 mL容量瓶中，并加入二氯甲烷定容。

c） 10 mg/L标准混合溶液：

分别吸取每种标准混合溶液（8.4.3 a））各1 mL和1 mL标记物溶液（8.4.5 b））到100 mL容量瓶中，并加入二氯甲烷定容。

d） GC-MS分析用标准溶液（对于低浓度样品）：

制备低浓度的标准溶液（8.4.3 .e）至 8.4.3. h）），用于GC-MS分析，如表3所示。这些标准混合溶液各含有18种PAHs化合物，含量分别为（20、50、100、200）μg/L。内标物各含有50 μg/L的物质（如萘-d8、蒽-d10 和苯并[a]芘-d12）。

e） 20 μg/L标准溶液：

吸取0.02 mL标准溶液（取自10 mg/L标准混合溶液）和0.1 mL工作内标溶液（取自5 mg/L内标溶液）到10 mL容量瓶中，并加入二氯甲烷定容。

f） 50 μg/L标准溶液：

吸取0.05 mL标准溶液（取自10 mg/L标准混合溶液）和0.1 mL工作内标溶液（取自5 mg/L内标溶液）到10 mL容量瓶中，并加入二氯甲烷定容。

g） 100 μg/L标准溶液：

吸取0.1 mL标准溶液（取自10 mg/L标准混合溶液）和0.1 mL工作内标溶液（取自5 mg/L内标溶液）到10 mL容量瓶中，并加入二氯甲烷定容。

h） 200 μg/L标准溶液：

吸取0.2 mL标准溶液（取自10 mg/L标准混合溶液）和0.1 mL工作内标溶液（取自5 mg/L内标溶液）到10 mL容量瓶中，并加入二氯甲烷定容。

i） GC-MS分析用标准溶液（对于高浓度样品）：

制备高浓度的标准溶液（8.4.3. j）至 8.4.3 .n）），用于GC-MS分析，如表4所示。这些标准混合溶液各含有18种PAHs化合物中的一种，含量分别为（0.5、1、2、4、10）mg/L。内标物各含有2 mg/L的物质（如萘-d8、蒽-d10 和苯并[a]芘-d12）。

j） 0.5 mg/L标准溶液：

吸取0.25 mL标准溶液（取自20 mg/L标准混合溶液）和1 mL内标溶液（取自20 mg/L内标溶液）到10 mL容量瓶中，并加入二氯甲烷定容。

k） 1 mg/L标准溶液：

吸取0.5 mL标准溶液（取自20 mg/L标准混合溶液）和1 mL内标溶液（取自20 mg/L内标溶液）到10 mL容量瓶中，并加入二氯甲烷定容。

L） 2 mg/L标准溶液：

吸取1 mL标准溶液（取自20 mg/L标准混合溶液）和1 mL内标溶液（取自20 mg/L内标溶液）到10 mL容量瓶中，并加入二氯甲烷定容。

m） 4 mg/L标准溶液：

吸取2 mL标准溶液（取自20 mg/L标准混合溶液）和1 mL内标溶液（取自20 mg/L内标溶液）到10 mL容量瓶中，并加入二氯甲烷定容。

n） 10 mg/L标准溶液：

吸取5 mL标准溶液（取自20 mg/L标准混合溶液）和1 mL内标溶液（取自20 mg/L内标溶液）到10 mL容量瓶中，并加入二氯甲烷定容。

8.4.4 内标物

a） 内标混合溶液：

若采用GC-MS方法进行分析，则使用萘-d8、蒽-d10和苯并[a]芘-d12作为内标物。

b） 1 000 mg/L内标混合溶液：

分别将0.1 g（100 mg）的三种内标物（萘-d8、蒽-d10和苯并[a]芘-d12）放入100 mL容量瓶中，并加入二氯甲烷至刻度线。（如有必要，可使用超声波振荡）。

c） 100 mg/L内标混合溶液：

从1 000 mg/L内标混合溶液中吸取10 mL溶液到100 mL容量瓶中，并加入二氯甲烷定容。

d） 50 mg/L内标混合溶液：

从1 000 mg/L内标混合溶液中吸取5 mL溶液到100 mL容量瓶中，并加入二氯甲烷定容。

8.4.5 标记物

a） 标记物溶液：

为了监测分析物回收率，使用䓛-d12作为标记物。

b） 1 000 mg/L标记物混合溶液：

将0.1 g（100 mg）标记物（䓛-d12）置于100 mL烧杯中，并溶解在少量二氯甲烷中（5. a）），然后加入二氯甲烷（5 .a））至100 mL容量瓶定容。（如有必要，可使用超声波提取）。

c） 100 mg/L标记物溶液：

从1000mg/L标记物混合溶液（8.4.5 b））中取10mL溶液到100mL容量瓶中进行测量，然后加入二氯甲烷（5 .a））定容。

d） 50 mg/L标记物溶液：

从1000mg/L标记物混合溶液（8.4.5 .b））中取5mL溶液到100mL容量瓶中进行测量，然后加入二氯甲烷（5 a））定容。

8.5 校准

8.5.1 总述

在可能的情况下，样品和标准溶液应使用相同溶剂，以避免发生任何潜在的溶剂效应。应针对定量分析制定校准曲线。至少配制5个等间距梯度的校准溶液。通过从GC色谱图中获取的指定峰面积来进行定量分析。每条校准曲线的线性回归拟合的相对标准偏差（RSD）宜小于或等于线性校准函数的15 %。

注：如果RSD超过了的15 %的限值，从质量控制的角度来看，二阶曲线拟合并不保证能做出明显改善。只有诸如F检验这样通过比较线性或二次拟合的统计检验来验证。这表明尽管RSD超出限值，校准曲线仍保持线性。

8.5.2 PAHs的标准溶液

制备PAHs标准溶液（对高浓度样品，浓度为每种化合物20 μg/mL;对低浓度样品，浓度为每种化合物10 μg/mL）和标记物溶液（对高浓度样品，浓度为20 μg/mL;对低浓度样品，浓度为5 μg/mL）。

对于PAHs，表3和表4中建议的校准范围可作调整。在制定PAHs的校准曲线时，根据仪器的灵敏度设置下限。校准上限可根据通常在样品中发现的较高的PAH含量来确定。

**表3 用于GC-MS分析的低浓度标准溶液的制备**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | PAHs标准混合溶液体积  mL  （ 8.4.3 .c）） | 标记物溶液  体积  mL  (10mg/L) | 内标物溶液体积  mL  （ 8.4.4 .c）） | 最终体积  mL | *c*  （PAH）  μg/L | *c*  （标记物）  μg/L |
| 1 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 10 | 20 | 20 |
| 2 | 0.05 | 0.05 | 0.01 | 10 | 50 | 50 |
| 3 | 0.1 | 0.1 | 0.01 | 10 | 100 | 100 |
| 4 | 0.2 | 0.2 | 0.01 | 10 | 200 | 200 |

**表4 用于GC-MS分析的高浓度标准溶液的制备**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | PAHs标准混合溶液体积  mL  （ 8.4.3. b）） | 标记物溶液  体积  mL  (20mg/L) | 内标物体积  mL  （ 8.4.4. c）） | 最终体积  mL | *c*  （PAH）  μg/mL | *c*  （标记物）  μg/mL |
| 1 | 0.25 | 0.25 | 0.01 | 10 | 0.5 | 0.5 |
| 2 | 0.5 | 0.5 | 0.01 | 10 | 1 | 1 |
| 3 | 1.0 | 1.0 | 0.01 | 10 | 2 | 2 |
| 4 | 2.0 | 2.0 | 0.01 | 10 | 4 | 5 |
| 5 | 5.0 | 5.0 | 0.01 | 10 | 10 | 10 |

内标物用于校正进样误差。因此，通过A/AIS评估响应因子或比率。

为了得到校准曲线，根据浓度比率C/CIS绘制A/AIS图。

使用公式（1）计算线性回归：

（1）

式中

*A* ——校准溶液中PAHs或标记物的峰面积；

*AIS* ——内标物的峰面积；

*C* ——每个PAH或同系标记物的浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*CIS* —— 内标物的浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

注：当进样前添加到样品和校准品中的内标物数量和浓度相同时，通常将用于内标法的内标物浓度设置为1 ng/mL。

*a* ——校准曲线斜率；

*b* ——校准曲线y轴截距。

注2：如果使用线性回归无法满足曲线相对标准偏差的要求，则可以使用多项式（例如二阶）回归。使用多项式回归时，所有质量控制要求仍然有效。

9 PAHs浓度计算

9.1 总述

只有检测到的PAHs化合物才计入总和。

如果样品中未检测到PAHs，在报告中应将总PAHs表示为方法检出限最高的PAH的函数。例如，如果BaP的方法检出限为20 μg/kg，而样品中没有发现PAHs，则PAHs总量应报告为<20 μg/kg。

对低于定量限（但高于检出限）的检出分析物，应对检出分析物的定量限求和。例如，如果发现BaP高于检出限，但低于定量限，且如果BaP的定量限是100 μg/kg，而样品中未发现高于检出限的其他PAHs，则PAHs总量应报告为100 μg/kg。

9.2 计算

使用校准曲线对样品进行定量。样品中各PAH的浓度总和通过公式2计算。

 （2）

式中

*Ctotal* ——样品中各PAH浓度的总和，单位为微克每克（μg/g）；

*Ci* ——各种PAH的浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*V* ——最终样品体积，单位为毫升（mL）；

*W* ——样品重量，单位为克（g）；

*DF* ——稀释因子。

10 精密度

当在相同的实验室，由相同的操作员使用相同的设备，在相同的测试材料上短时间间隔内使用相同的方法得到的两次独立单一的测试结果值，在表5的平均值范围内，其超过5%的情况下所获得的两次测试结果之间的绝对差异不会超过国际实验室间研究PAHs（IIS10-PAHs）结果的统计分析得出的重复性限*r*。

当在不同的实验室,有不同的操作员使用相同的方法,使用不同的设备针对相同的测试材料得到的两次单一测试结果值,在表5的平均值范围内,其超过5%的情况下所获得的两次测试结果之间的绝对差异不会超过国际实验室间研究PAHs（IIS10-PAHs）结果的统计分析得出的再现性限*R*。

**表5—IIS10-PAHs的重复性限与再现性限**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **参数** | **检测结果数量（N）** | **平均值（m）**  mg/kg | ***r***  mg/kg | ***R***  mg/kg |
| PAHs总量 | 21 | 656 | 77.2 | 276.25 |
| PAHs总量 | 27 | 270 | 23.4 | 180.54 |
| PAHs总量 | 24 | 1 041 | 102.9 | 359.26 |
| PAHs总量 | 20 | 89.07 | 19.96 | 54.80 |
| 萘 | 27 | 1.1 | 0.15 | 6.20 |
| 萘 | 27 | 0.8 | 0.16 | 5.98 |
| 苊烯 | 24 | 8.5 | 1.54 | 6.96 |
| 苊烯 | 24 | 2.5 | 0.36 | 8.22 |
| 苊 | 24 | 72.0 | 9.79 | 44.58 |
| 苊 | 24 | 29.4 | 4.22 | 16.26 |
| 苊 | 23 | 8.2 | 1.32 | 6.36 |
| 苊 | 27 | 1.8 | 0.77 | 3.19 |
| 芴 | 24 | 65.3 | 7.81 | 37.03 |
| 芴 | 24 | 29.6 | 4.26 | 15.05 |
| 芴 | 24 | 30.6 | 8.30 | 12.25 |
| 芴 | 24 | 6.1 | 2.89 | 13.13 |
| 菲 | 24 | 72.1 | 8.67 | 45.58 |
| 菲 | 27 | 31.7 | 3.06 | 20.41 |
| 菲 | 21 | 196.1 | 14.95 | 84.32 |
| 菲 | 27 | 16.0 | 14.98 | 31.43 |
| 蒽 | 24 | 71.7 | 7.96 | 50.14 |
| 蒽 | 24 | 33.0 | 3.37 | 20.18 |
| 蒽 | 27 | 57.5 | 6.91 | 30.62 |
| 蒽 | 27 | 5.2 | 3.31 | 11.98 |
| 荧蒽 | 24 | 76.5 | 9.02 | 53.44 |
| 荧蒽 | 24 | 33.8 | 4.31 | 23.64 |
| 荧蒽 | 21 | 185.1 | 13.57 | 95.51 |
| 荧蒽 | 24 | 14.9 | 3.74 | 13.22 |
| 芘 | 24 | 73.2 | 8.56 | 50.65 |
| 芘 | 24 | 33.5 | 3.54 | 25.20 |
| 芘 | 24 | 139.8 | 12.57 | 77.23 |
| 芘 | 24 | 31.4 | 5.05 | 20.16 |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **参数** | **检测结果数量（N）** | **平均值（m）** mg/kg | ***r***  mg/kg | ***R***  mg/kg |
| 苯并[a]蒽 | 18 | 78.0 | 11.34 | 34.13 |
| 苯并[a]蒽 | 21 | 28.5 | 5.35 | 22.72 |
| 苯并[a]蒽 | 24 | 71.9 | 8.86 | 15.50 |
| 苯并[a]蒽 | 21 | 1.6 | 0.39 | 0.86 |
| 䓛 | 25 | 2.3 | 2.86 | 18.86 |
| 䓛 | 25 | 1.1 | 1.04 | 8.62 |
| 䓛 | 24 | 74.6 | 10.01 | 24.37 |
| 䓛 | 24 | 2.5 | 0.55 | 3.18 |
| 苯并[b]荧蒽 | 20 | 58.3 | 9.72 | 11.73 |
| 苯并[b]荧蒽 | 20 | 2.9 | 0.48 | 8.15 |
| 苯并[j]荧蒽 | 20 | 0.1 | 0.00 | 0.82 |
| 苯并[j]荧蒽 | 20 | 0.1 | 0.00 | 0.82 |
| 苯并[j]荧蒽 | 20 | 22.8 | 6.49 | 12.81 |
| 苯并[j]荧蒽 | 20 | 0.5 | 0.15 | 1.13 |
| 苯并[k]荧蒽 | 23 | 0.1 | 0.00 | 1.08 |
| 苯并[k]荧蒽 | 23 | 0.1 | 0.00 | 1.06 |
| 苯并[k]荧蒽 | 23 | 25.3 | 4.11 | 6.25 |
| 苯并[k]荧蒽 | 23 | 0.6 | 0.32 | 1.39 |
| 苯并[e]芘 | 24 | 0.0 | 0.00 | 0.00 |
| 苯并[e]芘 | 24 | 0.0 | 0.00 | 0.00 |
| 苯并[e]芘 | 22 | 48.3 | 6.26 | 21.37 |
| 苯并[e]芘 | 19 | 3.1 | 0.80 | 2.72 |
| 苯并[a]芘 | 27 | 66.5 | 12.43 | 39.57 |
| 苯并[a]芘 | 24 | 30.4 | 4.97 | 19.24 |
| 苯并[a]芘 | 24 | 51.7 | 7.44 | 15.60 |
| 苯并[a]芘 | 24 | 2.3 | 0.69 | 1.85 |
| 茚并[1，2，3cd]芘 | 27 | 0.1 | 0.00 | 1.47 |
| 茚并[1，2，3cd]芘 | 27 | 0.1 | 0.01 | 1.45 |
| 茚并[1，2，3cd]芘 | 23 | 35.6 | 6.80 | 21.34 |
| 茚并[1，2，3cd]芘 | 23 | 2.6 | 0.44 | 7.83 |
| 二苯并[a，h]蒽 | 24 | 0.2 | 0.09 | 2.19 |
| 二苯并[a，h]蒽 | 24 | 0.3 | 0.12 | 2.59 |
| 二苯并[a，h]蒽 | 23 | 9.9 | 2.07 | 5.85 |
| 二苯并[a，h]蒽 | 24 | 0.3 | 0.24 | 1.83 |
| 苯并[ghi]苝 | 27 | 0.1 | 0.00 | 1.20 |
| 苯并[ghi]苝 | 27 | 0.1 | 0.00 | 1.17 |
| 苯并[ghi]苝 | 24 | 39.7 | 9.24 | 18.51 |
| 苯并[ghi]苝 | 27 | 7.3 | 1.88 | 7.66 |
| 符号说明  N：计算所用的检测结果数量  m：平均值（单位：mg/kg）  r：重复性限  R：再现性限 | | | | |

有关支持数据，请参见附录B（表B.1）。

11 质量保证与控制

11.1 性能

按以下步骤进行质量控制：

每个样品序列都应提取一份试剂空白样品。试剂空白样品为依据8.2.1或8.2.2的整个提取过程提取的20 mL（40 mL琥珀色容器用于超声波提取）或5 mL（250 ml圆底烧瓶用于索氏提取）纯溶剂。在试剂空白样品中发现的任何PAHs化合物浓度应低于每种化合物的方法检出限（参见11.2）。

a） 在每10个样品检测后和每组样品检测结束时，进行一次校准曲线核查（CCC）。CCC是一种未经提取的中浓度校准溶液，用作样品分析。每种同系物的回收率范围应在70 %至130 %之间。如果任何同系物的回收率超出此范围，则应在12h内重新进样。如果重新进样后，回收率仍超出范围，则停止分析，进行系统维护并使其恢复到最佳工作状态。若 CCC 校准核查结果符合要求， 在此之前分析的样品可以出具报告; 若 CCC 结果不符合要求， 在此之前分析的样品应按重新制作的校准曲线进行分析。

b） 监测每个样品的标记物回收情况。标记物回收率（%）按以下公式计算：

（3）

式中

*SR* ——标记物回收率，以百分比（%）表示；

*ms* ——在最终样品溶液中测得的标记物总质量，单位为微克（μg）；

*ss* ——样品中标记物的总质量，单位为微克（μg）。

标记物回收率的可接受范围应在70 %和130 %之间。如果任何样品的标记物回收率超出了以上限值范围，应重新分析该样品。如果在重新分析后，标记物回收率仍超出范围，则应重新提取样品并重新分析。

根据校准品的结果（依据表3和表4），计算内标物的平均响应（峰面积）。在分析全程中，监测每个样品的内标（IS）响应，并与平均值进行比较。在分析的时候，如果IS响应波动范围在平均值的50 %以下或150 %以上，则认为该样品失去控制，宜重新分析。如果IS响应仍不在范围内，则检查重复提取的结果。如果两者都超出范围且向同一方向偏移，则报告为疑似由基质效应造成的数据。

在每次进样期间进行一次溶剂空白试验，以确保样品间均没有分析物残留。在分析含有较高浓度的PAHs或者潜在干扰性PAHs样品时，这一点尤为重要。

11.2 检出限（LOD）或方法检出限（MDL）和定量限（LOQ）

开展分析之前，以及每次方法或仪器类型发生重大变化时，应对检出限（LOD）或方法检出限（MDL）进行确认。LOD或MDL最适合通过在整个测试程序（包括提取）中对低水平或强化样品基质（例如塑料）进行反复独立测量来得到实验性确定。此分析应至少包括六次重复测量，且分析物浓度为估计LOD或MDL的三到五倍。整个测试程序的完整LOD或MDL通过将重复测量的标准偏差乘以适当因子来确定。IUPAC建议不少于6次的重复测量使用因子3，而美国EPA使用单侧置信区间，其乘数等于针对重复测量次数和置信水平选择的t分布值（例如，6次重复测量和99%置信度时，t = 3.36）。

a） 从已知不含PAHs或其他可能干扰分析的化合物的纯净来源中，研磨约0.5 g合适的聚合物。

b） 称量100 mg研磨后的聚合物，将其放入新的提取工具中。重复此步骤六次。

c） 将提取套管放入索氏提取器或超声波装置中。

d） 在套管中加入接近最低校准浓度的0.1 mL PAHs（每种PAH各0.1 mL，1 g/mL）（8.4.3. k））和10 μL标记物（50 g/mL）（8.4.5 .d））储备溶液。

e） 执行程序（根据8.2.1或8.2.2提取）来提取每份样品，完成相应分析。

每种同系物的回收率范围宜在70 %至130 %之间。如果回收率高于或低于这些限值，重新进行分析。如果第二次回收率仍超出范围，则重复整个提取和分析的程序。

每种同系物的LOQ计算结果宜小于0.2 mg/kg。如果任何同系物的LOQ计算结果高于这些限值，则对相关同系物重新执行提取和分析的程序。

每种同系物的定量限（LOQ）至少为各自LOD或MDL的三倍。与检测有关的 LOD或 MDL 不同， 定量限(LOQ) 是可以精确定量测定的浓度。

如果LOD或MDL不能满足要求，可以在提取程序中增加浓缩步骤。由于浓缩步骤也会增加提取物中的树脂浓度，可对每份样品进行净化。这样可以延长管柱寿命，降低仪器维护频率。如果分析时进行了浓缩和净化，对LOD或MDL样品也同样处理。

12 检测报告

在本部分适用GB/T39560.1-2020，4.8（检测报告）。

附录A  
（资料性）  
其他GC-MS条件

A.1 GC-MS的仪器参数

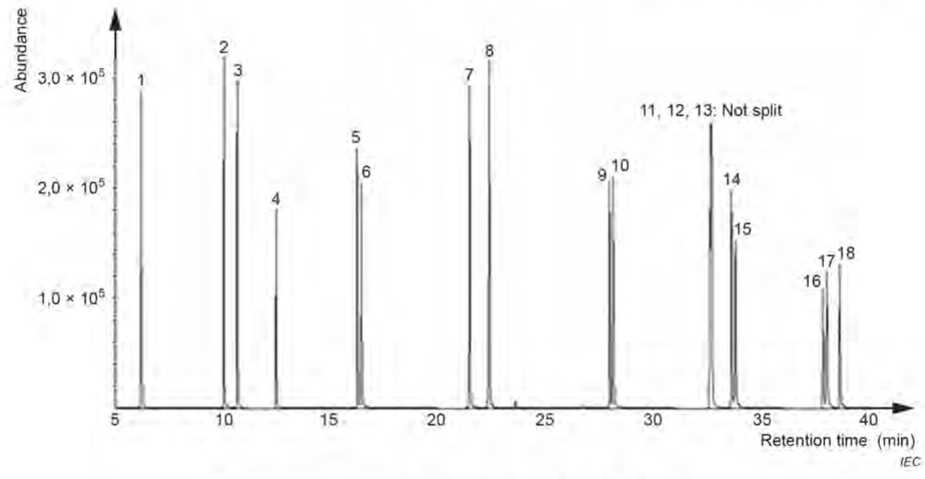
**表A.1 GC-MS的仪器参数**

|  |  |
| --- | --- |
| **GC参数** | |
| 进样量 | 1.0 μL |
| 进样口温度 | 280 °C |
| 进样方式 | 不分流 |
| 进样口衬管 | 分流式/不分流式衬管  （内径：4 mm，单锥，带玻璃棉） |
| 色谱柱 | DB-EUPAH，（20 m x 0.18 mm x 0.14 pm），毛细管柱 |
| 载气 | 氦气：1.0 mL/min（恒流） |
| 柱温箱 | 初始温度（50 °C，持续1分钟）  升温1：以10 °C/min升温至200 °C，持续0分钟  升温2：以7 °C/min升温至250 °C，持续2分钟  升温3：以3 °C/min升温至300 °C，持续5分钟 |
| 传输线温度 | 280 °C，直接 |
| **MS参数** | |
| 溶剂延迟时间 | 5分钟 |
| EM（相对电压） | 1 500 V |
| MS四极杆温度 | 150 °C（最高：200 °C） |
| 离子源温度 | 230 °C（最高：250 °C） |
| 扫描范围 | 50 amu至550 amu |
| 扫描频率 | 2 |
| 采集方式 | 扫描/SIM方式 |
| 阈值 | 150 |

A.2 PAHs的合适色谱柱及其分离结果示例

**表A.2 PAHs的合适色谱柱及其分离结果示例**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **GC-MS PAH色谱柱** | **DB-5MS** | **HT8** | **DB-EUPAH** | **ZB-PAH** |
| 规格 | 长度30 m；内径 | 长度25 m；内径 | 长度20 m；内径 | 长度20 m；内径 |
| 0.25 mm；薄膜厚度 | 0.22 mm；薄膜厚度 | 0.18 mm；薄膜厚度 | 0.18 mm；薄膜厚度 |
| 0.25 μm | 0.25 μm | 0.14 μm | 0.14 μm |
| 进样量 | 1.0μL | 1.0μL | 1.0μL | 1.0μL |
| 进样口温度 | 280 °C | 280 °C | 280 °C | 290 °C |
| 进样方式 | 不分流 | 不分流 | 不分流 | 不分流 |
| 进样口衬管 | 分流式/不分流式衬管 | 分流式/不分流式衬管 | 分流式/不分流式衬管 | 分流式/不分流式衬管 |
| 载气 | 氦气 | 氦气 | 氦气 | 氦气 |
| 气体流量 | 1.0 mL/min（恒流） | 1.0 mL/min（恒流） | 1.0 mL/min（恒流） | 1.0 mL/min（恒流） |
| 柱温箱 | 初始温度（60 °C，持续2分钟） | 初始温度（60 °C，持续2分钟） | 初始温度（50 °C，持续1分钟） | 初始温度（120 °C，持续1分钟） |
| 升温1：以10 °C/min升温至200 °C，持续0分钟 | 升温1：以10 °C/min升温至200 °C，持续0分钟 | 升温1：以10 °C/min升温至200 °C，持续0分钟 | 升温1：以10 °C/min升温至200 °C，持续8分钟 |
| 升温2：以7 °C/min升温至250 °C，持续2分钟 | 升温2：以7 °C/min升温至250 °C，持续2分钟 | 升温2：以7 °C/min升温至250 °C，持续2分钟 | 升温2：以11°C/min升温至270 °C，持续0.5分钟 |
| 升温3：以3 °C/min升温至300 °C，持续15分钟 | 升温3：以3 °C/min升温至300 °C，持续15分钟 | 升温3：以5 °C/min升温至300 °C，持续30分钟 | 升温3：以2°C/min升温至300 °C，持续30分钟 |
| 传输线温度 | 280 °C | 280 °C | 280 °C | 280 °C |
| 采集方式 | 扫描方式（50 amu至550 amu） | 扫描方式（50 amu至550 amu） | 扫描方式（50 amu至550 amu） | 扫描方式（50 amu至550 amu） |



11、12、13：不分流

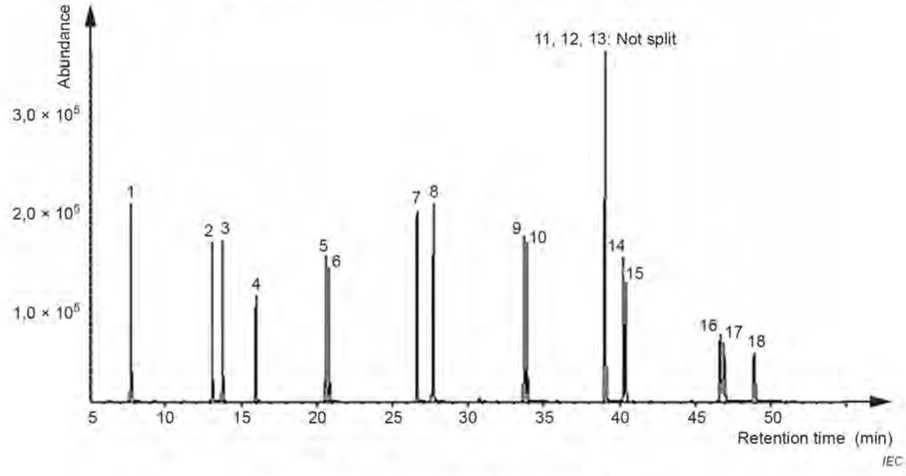
丰度

保留时间：（分钟）

**a）18种PAHs的DB-5MS（30 m）分离结果**

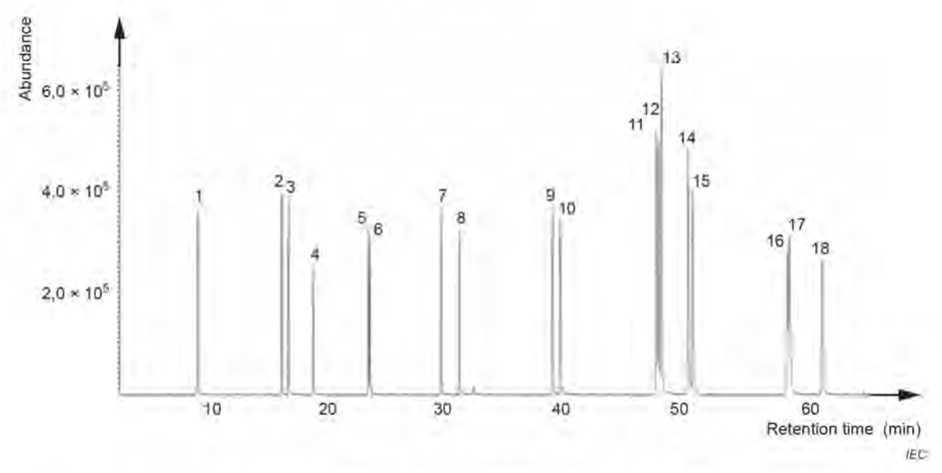
丰度

保留时间：（分钟）



11、12、13：不分流

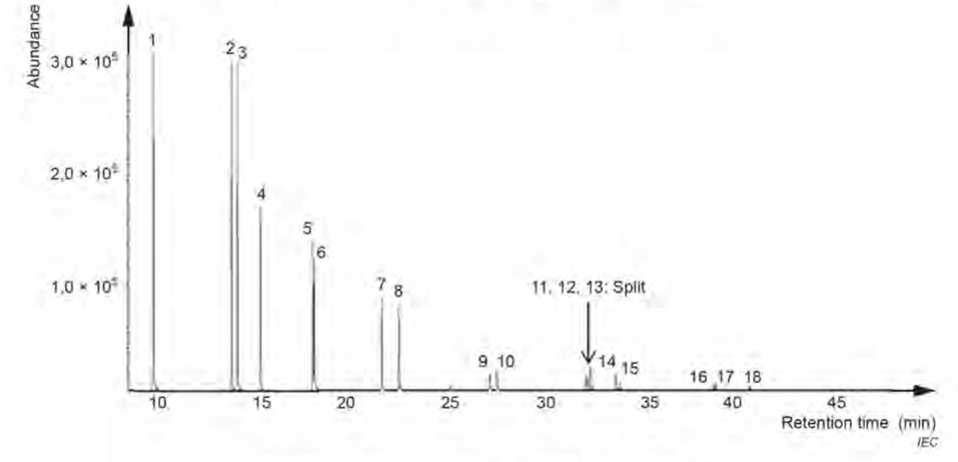
**b）18种PAHs的HT8（25 m）分离结果**



丰度

保留时间：（分钟）

**c）18种PAHs的DB-EUPAH（20 m）分离结果**



丰度

保留时间：（分钟）

11、12、13：分流

**d）18种PAHs的ZB-PAH（20 m）分离结果**

**图A.1 每个合适的PAHs色谱柱的PAHs总离子色谱图示例（从萘到苯并[ghi]苝）**

**表A.3 每种PAH物质和芳环数量信息**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 萘（2）a | 7 | 荧蒽（3，5） | 13 | 苯并[k]荧蒽（4，5） |
| 2 | 苊烯（2，5） | 8 | 芘（4） | 14 | 苯并[a]芘（5） |
| 3 | 苊（2，5） | 9 | 苯并[a]蒽（4） | 15 | 苯并[e]芘（5） |
| 4 | 芴（2，5） | 10 | 䓛（4） | 16 | 茚并[1，2，3-cd]芘（5，5） |
| 5 | 菲（3） | 11 | 苯并[b]荧蒽（4，5） | 17 | 二苯并[a，h]蒽（5） |
| 6 | 蒽（3） | 12 | 苯并[j]荧蒽（4.5） | 18 | 苯并[ghi]苝（6） |
| a（）：芳环数量。 | | | | | |

附录B  
（资料性）  
PAHs国际实验室间研究结果（IIS10-PAHs）

**表B.1 GC-MS的统计数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **技术** | **样品** | **参数** | ***m*** | **V** | ***N*** | **S(r)** | ***r*** | **s(R)** | ***R*** | ***P*** | **异常值实验室** |
|  |  |  | mg/kg | mg/kg |  | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg |  |  |
| GC-MS | IIS10-A01 | 萘 | 0 | 0 | 27 | 0.04 | 0.11 | 0.05 | 0.14 | 10 | 0 |
|  | IIS10-B02 | 萘 | 0 | 0 | 27 | 0.04 | 0.11 | 0.07 | 0.21 | 10 | 0 |
|  | IIS10-C03 | 萘 | 1.1 | 0 | 27 | 0.05 | 0.15 | 2.22 | 6.2 | 10 | 0 |
|  | IIS10-D04 | 萘 | 0.8 | 0 | 27 | 0.06 | 0.16 | 2.14 | 5.98 | 10 | 0 |
|  | IIS10-A01 | 苊烯 | 0 | 0 | 19 | 0 | 0 | 0 | 0 | 7 | 3 |
|  | IIS10-B02 | 苊烯 | 0 | 0 | 19 | 0 | 0 | 0 | 0 | 7 | 3 |
|  | IIS10-C03 | 苊烯 | 8.5 | 11.4 | 24 | 0.55 | 1.54 | 2.48 | 6.96 | 9 | 1 |
|  | IIS10-D04 | 苊烯 | 2.5 | 0 | 24 | 0.13 | 0.36 | 2.93 | 8.22 | 9 | 1 |
|  | IIS10-A01 | 苊 | 72 | 96 | 24 | 3.5 | 9.79 | 15.92 | 44.58 | 9 | 1 |
|  | IIS10-B02 | 苊 | 29.4 | 37.2 | 24 | 1.51 | 4.22 | 5.81 | 16.26 | 9 | 1 |
|  | IIS10-C03 | 苊 | 8.2 | 16 | 23 | 0.47 | 1.32 | 2.27 | 6.36 | 8 | 2 |
|  | IIS10-D04 | 苊 | 1.8 | 0 | 27 | 0.27 | 0.77 | 1.14 | 3.19 | 10 | 0 |
|  | IIS10-A01 | 芴 | 65.3 | 97 | 24 | 2.79 | 7.81 | 13.22 | 37.03 | 9 | 0 |
|  | IIS10-B02 | 芴 | 29.6 | 38.2 | 24 | 1.52 | 4.26 | 5.38 | 15.05 | 9 | 0 |
|  | IIS10-C03 | 芴 | 30.6 | 47.2 | 24 | 2.96 | 8.3 | 4.37 | 12.25 | 9 | 0 |
|  | IIS10-D04 | 芴 | 6.1 | 0 | 24 | 1.03 | 2.89 | 4.69 | 13.13 | 9 | 0 |
|  | IIS10-A01 | 菲 | 72.1 | 113 | 24 | 3.1 | 8.67 | 16.28 | 45.58 | 9 | 1 |
|  | IIS10-B02 | 菲 | 31.7 | 41.7 | 27 | 1.09 | 3.06 | 7.29 | 20.41 | 10 | 0 |
|  | IIS10-C03 | 菲 | 196.1 | 221.2 | 21 | 5.34 | 14.95 | 30.12 | 84.32 | 8 | 2 |
|  | IIS10-D04 | 菲 | 16 | 0 | 27 | 5.35 | 14.98 | 11.22 | 31.43 | 10 | 0 |
|  | IIS10-A01 | 蒽 | 71.7 | 109 | 24 | 2.84 | 7.96 | 17.91 | 50.14 | 9 | 1 |
|  | IIS10-B02 | 蒽 | 33 | 39.5 | 24 | 1.2 | 3.37 | 7.21 | 20.18 | 9 | 1 |
|  | IIS10-C03 | 蒽 | 57.5 | 57 | 27 | 2.47 | 6.91 | 10.94 | 30.62 | 10 | 0 |
|  | IIS10-D04 | 蒽 | 5.2 | 0 | 27 | 1.18 | 3.31 | 4.28 | 11.98 | 10 | 0 |
|  | IIS10-A01 | 荧蒽 | 76.5 | 119 | 24 | 3.22 | 9.02 | 19.08 | 53.44 | 9 | 1 |
|  | IIS10-B02 | 荧蒽 | 33.8 | 41.5 | 24 | 1.54 | 4.31 | 8.44 | 23.64 | 9 | 1 |
|  | IIS10-C03 | 荧蒽 | 185.1 | 208 | 21 | 4.85 | 13.57 | 34.11 | 95.51 | 8 | 2 |
|  | IIS10-D04 | 荧蒽 | 14.9 | 0 | 24 | 1.34 | 3.74 | 4.72 | 13.22 | 9 | 1 |
|  | IIS10-A01 | 芘 | 73.2 | 111 | 24 | 3.06 | 8.56 | 18.09 | 50.65 | 9 | 1 |
|  | IIS10-B02 | 芘 | 33.5 | 40.9 | 24 | 1.27 | 3.54 | 9 | 25.2 | 9 | 1 |
|  | IIS10-C03 | 芘 | 139.8 | 168.7 | 24 | 4.49 | 12.57 | 27.58 | 77.23 | 9 | 1 |
|  | IIS10-D04 | 芘 | 31.4 | 0 | 24 | 1.8 | 5.05 | 7.2 | 20.16 | 9 | 1 |
|  | IIS10-A01 | 苯并[a]蒽 | 78 | 116 | 18 | 4.05 | 11.34 | 12.19 | 34.13 | 7 | 2 |
|  | IIS10-B02 | 苯并[a]蒽 | 28.5 | 42.6 | 21 | 1.91 | 5.35 | 8.11 | 22.72 | 8 | 1 |
|  | IIS10-C03 | 苯并[a]蒽 | 71.9 | 102.1 | 24 | 3.16 | 8.86 | 5.53 | 15.5 | 9 | 0 |
|  | IIS10-D04 | 苯并[a]蒽 | 1.6 | 1 | 21 | 0.14 | 0.39 | 0.31 | 0.86 | 8 | 1 |
|  | IIS10-A01 | 䓛 | 2.3 | 0 | 25 | 1.02 | 2.86 | 6.73 | 18.86 | 9 | 1 |
|  | IIS10-B02 | 䓛 | 1.1 | 0 | 25 | 0.37 | 1.04 | 3.08 | 8.62 | 9 | 1 |
|  | IIS10-C03 | 䓛 | 74.6 | 105.2 | 24 | 3.57 | 10.01 | 8.7 | 24.37 | 9 | 1 |
|  | IIS10-D04 | 䓛 | 2.5 | 2.7 | 24 | 0.2 | 0.55 | 1.13 | 3.18 | 9 | 1 |
|  | IIS10-A01 | 苯并[b]荧蒽 | 0 | 0 | 20 | 0 | 0 | 0.06 | 0.18 | 7 | 2 |
|  | IIS10-B02 | 苯并[b]荧蒽 | 0 | 0 | 20 | 0 | 0 | 0.06 | 0.18 | 7 | 2 |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **技术** | **样品** | **参数** | ***m*** | **V** | ***N*** | **s(r)** | ***r*** | **s(R)** | ***R*** | ***P*** | **异常值实验室** |
|  |  |  | mg/kg | mg/kg |  | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg |  |  |
|  | IIS10-C03 | 苯并[b]荧蒽 | 58.3 | 0 | 20 | 3.47 | 9.72 | 4.19 | 11.73 | 7 | 2 |
|  | IIS10-D04 | 苯并[b]荧蒽 | 2.9 | 0 | 20 | 0.17 | 0.48 | 2.91 | 8.15 | 7 | 2 |
|  | IIS10-A01 | 苯并[j]荧蒽 | 0.1 | 0 | 20 | 0 | 0 | 0.29 | 0.82 | 7 | 2 |
|  | IIS10-B02 | 苯并[j]荧蒽 | 0.1 | 0 | 20 | 0 | 0 | 0.29 | 0.82 | 7 | 2 |
|  | IIS10-C03 | 苯并[j]荧蒽 | 22.8 | 0 | 20 | 2.32 | 6.49 | 4.57 | 12.81 | 7 | 2 |
|  | IIS10-D04 | 苯并[j]荧蒽 | 0.5 | 0 | 20 | 0.05 | 0.15 | 0.4 | 1.13 | 7 | 2 |
|  | IIS10-A01 | 苯并[k]荧蒽 | 0.1 | 0 | 23 | 0 | 0 | 0.39 | 1.08 | 8 | 2 |
|  | IIS10-B02 | 苯并[k]荧蒽 | 0.1 | 0 | 23 | 0 | 0 | 0.38 | 1.06 | 8 | 2 |
|  | IIS10-C03 | 苯并[k]荧蒽 | 25.3 | 32.5 | 23 | 1.47 | 4.11 | 2.23 | 6.25 | 8 | 2 |
|  | IIS10-D04 | 苯并[k]荧蒽 | 0.6 | 0 | 23 | 0.11 | 0.32 | 0.5 | 1.39 | 8 | 2 |
|  | IIS10-A01 | 苯并[e]芘 | 0 | 0 | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 | 9 | 0 |
|  | IIS10-B02 | 苯并[e]芘 | 0 | 0 | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 | 9 | 0 |
|  | IIS10-C03 | 苯并[e]芘 | 48.3 | 63 | 22 | 2.23 | 6.26 | 7.63 | 21.37 | 8 | 1 |
|  | IIS10-D04 | 苯并[e]芘 | 3.1 | 1.6 | 19 | 0.28 | 0.8 | 0.97 | 2.72 | 7 | 2 |
|  | IIS10-A01 | 苯并[a]芘 | 66.5 | 115 | 27 | 4.44 | 12.43 | 14.13 | 39.57 | 10 | 0 |
|  | IIS10-B02 | 苯并[a]芘 | 30.4 | 41.1 | 24 | 1.77 | 4.97 | 6.87 | 19.24 | 9 | 1 |
|  | IIS10-C03 | 苯并[a]芘 | 51.7 | 80.8 | 24 | 2.66 | 7.44 | 5.57 | 15.6 | 9 | 1 |
|  | IIS10-D04 | 苯并[a]芘 | 2.3 | 1.6 | 24 | 0.24 | 0.69 | 0.66 | 1.85 | 9 | 1 |
|  | IIS10-A01 | 茚并[1，2，3cd]芘 | 0.1 | 0 | 27 | 0 | 0 | 0.53 | 1.47 | 10 | 0 |
|  | IIS10-B02 | 茚并[1，2，3cd]芘 | 0.1 | 0 | 27 | 0 | 0.01 | 0.52 | 1.45 | 10 | 0 |
|  | IIS10-C03 | 茚并[1，2，3cd]芘 | 35.6 | 58.4 | 23 | 2.43 | 6.8 | 7.62 | 21.34 | 8 | 2 |
|  | IIS10-D04 | 茚并[1，2，3cd]芘 | 2.6 | 0 | 23 | 0.16 | 0.44 | 2.8 | 7.83 | 8 | 2 |
|  | IIS10-A01 | 二苯并[a，h]蒽 | 0.2 | 0 | 24 | 0.03 | 0.09 | 0.78 | 2.19 | 9 | 0 |
|  | IIS10-B02 | 二苯并[a，h]蒽 | 0.3 | 0 | 24 | 0.04 | 0.12 | 0.93 | 2.59 | 9 | 0 |
|  | IIS10-C03 | 二苯并[a，h]蒽 | 9.9 | 13 | 23 | 0.74 | 2.07 | 2.09 | 5.85 | 8 | 1 |
|  | IIS10-D04 | 二苯并[a，h]蒽 | 0.3 | 0 | 24 | 0.09 | 0.24 | 0.65 | 1.83 | 9 | 0 |
|  | IIS10-A01 | 苯并[ghi]苝 | 0.1 | 0 | 27 | 0 | 0 | 0.43 | 1.2 | 10 | 0 |
|  | IIS10-B02 | 苯并[ghi]苝 | 0.1 | 0 | 27 | 0 | 0 | 0.42 | 1.17 | 10 | 0 |
|  | IIS10-C03 | 苯并[ghi]苝 | 39.7 | 53 | 24 | 3.3 | 9.24 | 6.61 | 18.51 | 9 | 1 |
|  | IIS10-D04 | 苯并[ghi]苝 | 7.3 | 0 | 27 | 0.67 | 1.88 | 2.73 | 7.66 | 10 | 0 |
|  | IIS10-A01 | 3种PAHs之和 | 0.2 | 0 | 24 | 0 | 0 | 0.71 | 1.98 | 9 | 0 |
|  | IIS10-B02 | 3种PAHs之和 | 0.2 | 0 | 24 | 0.02 | 0.05 | 0.69 | 1.94 | 9 | 0 |
|  | IIS10-C03 | 3种PAHs之和 | 107.5 | 141.1 | 23 | 5.93 | 16.6 | 7.86 | 21.99 | 8 | 1 |
|  | IIS10-D04 | 3种PAHs之和 | 3 | 1.2 | 21 | 0.24 | 0.67 | 1.23 | 3.44 | 8 | 1 |
|  | IIS10-A01 | 18种PAHs之和 | 656 | 876 | 21 | 27.6 | 77.2 | 98.66 | 276.25 | 8 | 2 |
|  | IIS10-B02 | 18种PAHs之和 | 270 | 322.7 | 27 | 8.3 | 23.4 | 64.48 | 180.54 | 10 | 0 |
|  | IIS10-C03 | 18种PAHs之和 | 1 041 | 1 289.40 | 24 | 36.8 | 102.9 | 128.31 | 359.26 | 9 | 1 |
|  | IIS10-D04 | 18种PAHs之和 | 89.07 | 8.1 | 20 | 7.13 | 19.96 | 19.57 | 54.8 | 7 | 2 |
| 符号说明 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| m：测试性能的一般平均值，单位为mg/kg | | | | r：重复性限 | | | | | | | |
| v：预期值，单位为mg/kg | | | | s(R)：再现性标准偏差 | | | | | | | |
| N：计算所用的检测结果数量 | | | | R：再现性限 | | | | | | | |
| s（r）：重复性标准偏差 | | | | p：计算所用的实验室数量 | | | | | | | |

附录C  
（资料性）  
PAHs测试的实验室器具清洁程序

C.1 高温烘烤清洁（仅限非容积校准玻璃器皿）

a） 在开始清洁程序之前，先使用机械方式从玻璃器皿上清除明显的松散污物，例如用水刷洗或摇晃（如有必要，可用滤纸片）。如果玻璃器皿有刺鼻或难闻的的溶剂气味，宜将玻璃器皿放入通风橱中，直到所有气味消失。

b） 将玻璃器皿完全浸入无皂清洁剂的水溶液中（玻璃器皿的内部区域应几乎充满无皂清洁剂的水溶液）至少4小时以使颗粒污物松脱。

c） 用刷子轻轻擦洗玻璃器皿，并加入溶液剧烈摇晃。

d） 用大量自来水冲洗玻璃器皿以去除所有残留的清洁剂，然后用丙酮冲洗。

e） 将非容积校准玻璃器皿（如烧杯、圆底/平底烧瓶、小瓶）有序放入马弗炉中，在400℃-500 ℃下烘烤4 h或一夜。（切勿将容积校准玻璃器皿进行高温烘烤）。

f） 烘烤后冷却到室温。

警告：不要立即打开炉子，否则可能会烫伤自己。

g） 取出玻璃器皿并存放在干净、坚固柜子中，并做好标记，同时尽量减少不必要的接触。

h） 也可使用自动化清洗机以适当程序进行清洗。如果清洗后玻璃器皿内外表面仍有残留污物，请再次执行步骤e）至g）。

C.2 酸浸泡清洁（玻璃器皿和塑料器皿）

a） 在开始清洁程序之前，应以机械方式从玻璃器皿和塑料器皿上清除明显的松散污染物，例如用水刷洗或摇晃（如有必要，可用滤纸片）。如果离开实验室器具的溶剂散发出刺鼻或难闻的气味，请将玻璃器皿放入通风橱中，直到所有气味消失。

b） 将实验室器具完全浸入无皂清洁剂的水溶液中（玻璃器皿的内部区域应几乎充满无皂清洁剂的水溶液）至少4小时以使颗粒物松脱。

c） 用刷子轻轻擦洗实验室器具，并加入溶液剧烈摇晃。

d） 用大量自来水冲洗实验室器具以去除所有残留的清洁剂，然后用丙酮冲洗。

e） 将实验室器具完全浸入酸浴（5%硝酸）中至少8小时或一夜。

f） 再次按步骤c）擦洗实验室器具并用水（5小时）和丙酮冲洗。

g） 将玻璃器皿—除了容量玻璃器皿（例如量瓶、移液管、滴定管）放入干燥箱中直至全部干燥。（对于容量玻璃器皿，风干更为合适）。

h） 将实验室器具存放在干净、坚固且标记良好的柜子或架子中，以尽量减少不必要的接触。

i） 使用实验室玻璃器皿清洗机时，将玻璃器皿装入适当的嵌件中，然后将玻璃器皿放入清洗篮中。将清洗篮放入清洗机。使用适当的清洁程序去除清洗机中的有机残留物，从而达到清洁玻璃器皿的目的。如果玻璃器皿表面仍有残留物或其他东西，请再次执行步骤C.2 b）至C.2 e）。

C.3 容量玻璃器皿内部区域清洁度的评估

为了确认清洗后的玻璃器皿是否合格, 可观察其在添加或移除液体时的表现。对于特定体积的刻度容器, 在低于最高体积标记刻度处缓慢加入液体至高于刻度线后停止。上升液面不应改变形状（例如，它的边缘应该是均匀的），同样，当液体溢出刻度线后再取出少量液体，弯液面不应改变形状。上面的玻璃表面应保持均匀湿润，弯液面在其边缘不变形，而是逐渐合并到容器的壁上。根据经验, 观察者能够根据与直径相关的弯月面形状，识别玻璃器皿内部是否有污染。

参考文献

[1] ISO 13877，Soil quality - Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons-Method using

high-performance liquid chromatography

[2] ISO 17993，Water quality - Determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water

by HPLC with fluorescence detection after liquid-liquid extraction

[3] ISO 18287，Soil quality - Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)- Gas

chromatographic method with mass spectrometric detection (GC-MS)

[4] EPA Method 610， Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater

[5] AfPS-GS-2014-01-PAK，Testing and assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the

course of awarding the GS mark

[6] KSM 9721，Determination of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in polymer materials

[7] Validation of Analytical Procedures:Text and Methodology Q2 (R1)， Current Step 4version，

International Conference on Harmonization Guidance

[8] United States Environmental Protection Agency (EPA)，EPA 8270c:1996: Semivolatile organic

compounds by gas chromatography and mass spectrometry

[9] COMMISSION REGULATION (EU) No 1272/2013 of 6 December 2013，amending Annex XVII to

Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration， Evaluation，Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards polycyclic aromatic hydrocarbons

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_