ICS 71.100.40
CCS G70

中华人民共和国国家标准

GB/T 29493.4—XXXX
代替GB/T 29493.4-2013

、

纺织染整助剂中有害物质的测定
第4部分：稠环芳烃化合物（PAHs）的测定

Determination of harmful substance in textile dyeing and finishing auxiliaries Part 4: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons（PAHs）

（征求意见稿）

XXXX－XX－XX 发布　　XXXX－XX－XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会　发布

前　　言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则　第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是GB/T 29493《纺织染整助剂中有害物质的测定》的第4部分，GB/T 29493已经发布了以下部分：

——第1部分：禁限用阻燃剂的测定。

——第2部分：全氟化合物（PFCs）的测定。

——第3部分：有机锡化合物的测定。

——第4部分：稠环芳烃化合物（PAHs）的测定。

——第5部分：乳液聚合物中游离甲醛含量的测定。

——第6部分：聚氨酯预聚物中异氰酸酯基含量的测定。

——第7部分：聚氨酯涂层整理剂中二异氰酸酯单体的测定。

——第8部分：聚丙烯酸酯类产品中残留单体的测定。

——第9部分：丙烯酰胺的测定。

本文件代替GB/T 29493.4—2013《纺织染整助剂中有害物质的测定 第4部分：稠环芳烃化合物（PAHs）的测定 气相色谱-质谱法》，与GB/T 29493.4—2013相比，除结构调整和编辑性修改外，主要技术变化如下：

——修改了标准标题为“多环芳烃化合物（PAHs）的测定”；

——修改了术语和定义，删除了术语和定义部分的注释（见3.1，2013版的3.1）；

——修改了多环芳烃（PAHs）标准储备溶液、混合标准中间溶液、内标标准储备溶液、内标混合标准中间溶液与混合标准工作溶液的配制方法（见5.3、5.4、5.5、5.7、5.8、5.9，2013年版5.2、5.4、5.5、5.6、5.7、5.8）；

——修改了多环芳烃（PAHs）标准储备溶液、混合标准中间溶液、内标标准储备溶液与内标混合标准中间溶液的保存期限（见5.3.2、5.4、5.5、5.7、5.8，2013版5.4、5.5、5.6、5.7）

——多环芳烃化合物由 16 种扩展为 24 种，新增多环芳烃化合物英文名称、分子量和分子式（见附录 A 的表 A.1，2013 年版的表 1）；

——新增四个化合物的工作曲线为 10μg/L、 20μg/L、200μg/L、400μg/L 与 1000μg/L（见 5.9，2013 年版 5.8）；

——修改了 GC-MS 仪器分析条件（见 7.3.1，2013 年版 7.2.1）；

——修改了分析步骤，细分为“定性分析”和“定量分析”（见 7.3.2、7.3.3，2013 年版 7.2.2）；

——修改了回收率的接受范围（见 9.2,2013 版 10.2）

——删除了稠环芳烃化合物及内标化合物化合物名称及 CAS 编号列表，并增加序号、分子量、分子式及定量内标作为资料性附录 A（见 2013 版的表 1、表 2）；

——删除了稠环芳烃化合物及内标物的定性离子和定量选择离子的规定，将其作为新增资料性附录 B（见附录 B 表 B.1，2013 版的表 3）；

——删除了原标准附录 A.1 稠环芳烃混合标准溶液总离子流图（TIC），更新稠环芳烃混合标准溶液提取流图（XIC）并作为新增资料性附录 C （见附录 C 图 C.1，2013 版图 A1、图 A.2）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国染料标准化技术委员会印染助剂分技术委员会(SAC/TC134/SC1)归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——2013年首次发布为GB/T 29493.4—2013；

——本次为第一次修订。

纺织染整助剂中有害物质的测定
第 4 部分：稠环芳烃化合物（PAHs）的测定

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件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

本文件规定了采用气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）测定纺织染整助剂中多环芳烃化合物的方法。

本文件适用于纺织染整助剂中24种多环芳烃化合物（见附录A）的测定。

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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 多环芳烃化合物 polycyclic aromatic hydrocarbons；PAHs

由两个或两个以上苯环稠合在一起的一系列烃类化合物及其衍生物。环上也可有短的烷基或环烷基取代基。

4 原理

采用甲苯对试样中的多环芳烃化合物进行超声提取，用气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）进行分离和检测，内标法定量。

5 试剂或材料

除非另有规定，仅使用确认为分析纯的试剂。

5.1 甲苯。

5.2 多环芳烃标准物质：纯度≥99%（质量分数），见附录 A 表 A.1 中序号 1-24。

5.3 多环芳烃标准储备液（1000 mg/L）

5.3.1 18 种多环芳烃标准品（见附录 A 表 A.1 中序号 1-8, 10, 12~20）市售混合标准储备溶液（1000 mg/L），储存期限请参照相关标样证书。

5.3.2　6 种多环芳烃（见附录 A 表 A.1 中序号 9, 11, 21-24）单标标准储备溶液（1000 mg/L）。

分别准确称取 10 mg（精确到 0.1mg）1-甲基芘、环戊烯(c,d)芘、二苯并(a,e)芘、二苯并(a,h)芘、二苯并(a,i)芘和二苯并(a,l)芘，用甲苯溶解并定容至 10 mL，混匀。0℃～4℃避光保存，有效期 1 年。

5.4　24 种多环芳烃化合物一级混合标准中间溶液（10 /40 mg/L）：分别移取 100 μL 18 种多环芳烃混合标准储备溶液（5.3.1）和环戊烯(c,d)芘、1-甲基芘单标标准储备液（5.3.2），400 μL 苯并(a,e)芘、二苯并(a,h)芘、二苯并(a,i)芘、二苯并(a,l)芘单标标准储备液（5.3.2）于同一 10 mL 容量瓶中，用甲苯（5.1）定容至刻度，0℃～4℃避光保存，有效期 3 个月。

5.5　24 种多环芳烃化合物二级混合标准中间溶液（1 /4 mg/L）：准确移取多环芳烃化合物一级混合标准中间溶液（5.4）1 mL 到 10 mL 容量瓶中，甲苯定容至刻度，混匀。0℃～4℃避光保存，有效期 3 个月。

5.6　多环芳烃内标标准物质：纯度≥99%（质量分数），见附录 A 表 A.2 中编号 IS1-IS3。

5.7　多环芳烃内标化合物单标标准储备溶液（1000 mg/L）。

分别准确称取各内标标准物质 100 mg（精确至 0.1 mg），用甲苯溶解并定容至 100 mL，混匀 0℃～4℃避光保存，有效期 1 年。

5.8　多环芳烃内标化合物混合标准中间溶液（10 mg/L）：准确移取 1000 μL 多环芳烃内标化合物标准储备溶液（5.7）至 100 mL 容量瓶中，甲苯定容至刻度，混匀，0℃～4℃避光保存，有效期 3 个月。

5.9　多环芳烃化合物混合标准工作溶液（2.5/10 μg/L，5/20 μg/L，50/200 μg/L，100/400 μg/L ，250/1000 μg/L），内标浓度为 100 μg/L ，溶剂为甲苯，配置见表 1，现配现用。

表1 多环芳烃化合物混合标准工作溶液

24种多环芳烃化合物二级混合标准中间溶液（5.5）的移取体积（μL）	24种多环芳烃化合物一级混合标准中间溶液（5.4）的移取体积（μL）	内标化合物混合标准中间溶液（5.8）的移取体积（mL）	定容体积（mL）	20种多环芳烃最终浓度（μg/L）	4种二苯并芘最终浓度（μg/L）	内标最终浓度（μg/L）
25	-	0.1	10	2.5	10	100
50	-	0.1	10	5	20	100
-	50	0.1	10	50	200	100
-	100	0.1	10	100	400	100
-	250	0.1	10	250	1000	100

6　仪器设备

6.1　气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）

6.2　可控温超声波发生器：工作频率 40 kHz，60 ℃时控温精度为±5 ℃。

6.3　分析天平，感量 0.1 mg。

6.4 提取器，具塞玻璃试管，50 mL。

6.5 容量瓶，10 mL 、100 mL。

6.6 一次性注射器。

6.7 尼龙过滤头，0.45 μm。

7 试验步骤

7.1 试样处理

准确称取0.50 g试样，置于提取器（6.4）中，准确加入20 mL甲苯（5.1）和200 μL浓度为10 mg/L的多环芳烃内标化合物混合标准中间溶液（5.8），加塞密闭，将提取器置于60±5℃可控温超声波浴（6.2）中提取（60±5）min后，冷却至室温。用一次性注射器（6.6）将样品溶液通过0.45 μm尼龙过滤头（6.7）过滤至样品瓶中，进行气相色谱-质谱分析。

7.2 空白试验

除不加试样外，按照本文件7.1步骤进行。

7.3 测定

7.3.1 GC-MS 仪器分析条件

由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不可能给出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，以下列出的参数证明是可行的：

a) 色谱柱：DB-EUPAH 柱，20 m X 0.18 mm X 0.14 μm，或相当者；
b) 进样口温度：320 ℃；
c) 质谱接口温度：300 ℃；
d) 载气：氦气，纯度≥99.999%（体积分数）；
e) 载气流速：1.0 mL/min；
f) 进样量：1.0 μL；
g) 进样方式：不分流进样；
h) 柱温：$100\ ^{\circ}C\ (2\ min) \xrightarrow{20℃/min} 180\ ^{\circ}C\ (0\ min) \xrightarrow{10℃/min} 240\ ^{\circ}C\ (0min) \xrightarrow{3℃/min} 266\ ^{\circ}C\ (0min) \xrightarrow{5℃/min} 300\ ^{\circ}C\ (0min) \xrightarrow{10℃/min} 320\ ^{\circ}C\ (8min)$；
i) 数据采集方式：选择离子检测方式 SIM，选择离子条件参见附录 B；
j) 电离方式：电子轰击电离源（EI）；
k) 电离能量：70eV。

7.3.2 定性分析

在本文件7.3.1分析条件下，通过比较试样溶液与标准工作溶液中被测组分的保留时间以及特征离子（见附录B）进行定性分析，试样溶液中被测组分的定性离子与定量离子相对丰度比与浓度相当的标准工作溶液中被测组分的定性离子与定量离子相对丰度比允许偏差不超过表2规定，则可判断样品中存在相应的被测物。

表 2 定性分析时相对离子丰度的最大允许偏差

定性离子与定量离子相对丰度比	>50%	>20%～50%	>10%～20%	≤10%
定性离子的相对允差	±10%	±15%	±20%	±50%

7.3.3 定量分析

根据试样中被测物的含量，选取响应值相近的标准工作液进行分析。根据定量离子的色谱峰面积，用内标法定量。试样溶液中目标物的响应值均应在仪器检测的线性范围内，如果含量超过标准工作曲线范围，应将试样溶液稀释到适当浓度后分析。多环芳烃化合物和内标化合物的GC-MS总离子流色谱图见附录C中图C.1。

8 结果计算与表示

样品中多环芳烃化合物含量以X_i计，按式（1）计算：

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V \times A_{iSC}}{A_{iS} \times m \times A_{iSS} \times 1000} \times F \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：

X_i ——试样中多环芳烃化合物i含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

A_i ——样品溶液中多环芳烃化合物i的峰面积；

c_i ——标准工作溶液中多环芳烃化合物i的浓度，单位为微克每升（μg/L）；

V ——甲苯萃取液的体积，单位为毫升（mL）；

A_{iSC} ——标准工作液中多环芳烃化合物内标的峰面积；

A_{iS} ——标准工作溶液中多环芳烃化合物i的峰面积；

m ——试样量，单位为克（g）；

A_{iSS} ——样品溶液中多环芳烃化合物内标的峰面积；；

F ——稀释因子。

计算结果以两次平行测定结果值的算数平均值表示，按照GB/T 8170修约至小数点后一位。

9 测定低限、回收率、精密度

9.1 测定低限

本方法测定低限二苯并(a,e)芘、二苯并(a,h)芘、二苯并(a,i)芘、二苯并(a,l)芘为0.8 mg/kg，其余20种多环芳烃为0.2 mg/kg。

9.2 回收率

样品加标的回收率应为70%~120%之间。

9.3 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不大于这两个测定值的算术平均值的20%。

10 试验报告

试验报告至少应给出以下内容：

a) 样品来源及描述；
b) 本文件编号；
c) 使用的方法；
d) 与本文件的差异；
e) 试验中出现的异常情况；
f) 试验结果；
g) 试验日期。

附 录 A
（资料性）
本文件所测试的多环芳烃化合物和内标化合物基本信息列表

表 A.1 给出了本文件所测试的多环芳烃化合物基本信息。

表A.1 本文件所测试的多环芳烃化合物基本信息列表

序号	化合物	本文件使用标准物质CAS编号	本文件使用标准物质分子量	本文件使用标准物质分子式	定量内标
1	萘 Naphthalene	91-20-3	128.1	$C_{10}H_8$	氘代萘 （IS1）
2	苊 Acenaphthylene	208-96-8	152.19	$C_{12}H_8$	氘代芘 （IS2）
3	1,2-二氢苊 Acenaphthene	83-32-9	154.21	$C_{12}H_{10}$	
4	芴 Fluorene	86-73-7	166.2	$C_{13}H_{10}$	
5	菲 Phenanthrene	85-01-8	178.23	$C_{14}H_{10}$	
6	蒽 Anthracene	120-12-7	178.23	$C_{14}H_{10}$	
7	荧蒽 Fluoranthene	206-44-0	202.25	$C_{16}H_{10}$	
8	芘 Pyrene	129-00-0	202.25	$C_{16}H_{10}$	
9	1-甲基芘 1-Methylpyrene	2381-21-7	216.28	$C_{17}H_{12}$	
10	苯并（a）蒽 Benzo[a]anthracene	56-55-3	228.29	$C_{18}H_{12}$	
11	环戊烯(c,d)芘 Cyclopenta[c,d]pyrene	27208-37-3	226.27	$C_{18}H_{10}$	
12	䓛 Chrysene	218-01-9	228.29	$C_{18}H_{12}$	
13	苯并（b）荧蒽 Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	252.31	$C_{20}H_{12}$	氘代苯并[a]芘 （IS3）
14	苯并 (k)荧蒽 Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	252.3	$C_{20}H_{12}$	

表 A.1 （续）

序号	化合物	本文件使用标准物质CAS编号	本文件使用标准物质分子量	本文件使用标准物质分子式	定量内标
15	苯并(j)荧蒽 Benzo[j]fluoranthene	205-82-3	252.3	$C_{20}H_{12}$	氘代苯并[a]芘（IS3）
16	苯并（e）芘 Benzo[e]pyrene	192-97-2	252.31	$C_{20}H_{12}$	
17	苯并（a）芘 Benzo[a]pyrene	50-32-8	252.31	$C_{20}H_{12}$	
18	茚并(1,2,3-cd)芘 Indeno[1,2,3-cd] pyrene	193-39-5	276.3	$C_{22}H_{12}$	
19	二苯并（a,h）蒽 Dibenzo[a,h]anthracene	53-70-3	278.35	$C_{22}H_{14}$	
20	苯并(g,h,i)芘 Benzo[ghi]perylene	191-24-2	276.33	$C_{22}H_{12}$	
21	二苯并(a,l)芘 Dibenzo[a,l]pyrene	191-30-0	302.37	$C_{24}H_{14}$	
22	二苯并(a,e)芘 Dibenzo[a,e]pyrene	192-65-4	302.37	$C_{24}H_{14}$	
23	二苯并(a,i)芘 Dibenzo[a,i]pyrene	189-55-9	302.37	$C_{24}H_{14}$	
24	二苯并(a,h)芘 Dibenzo[a,h]pyrene	189-64-0	302.37	$C_{24}H_{14}$	

表A.2 给出了本文件所测试的稠环芳烃内标化合物基本信息。

表A. 2 本文件所测试的稠环芳烃内标标化合物基本信息列表

序号	化合物	本文件使用标准物质CAS编号	本文件使用标准物质分子量	本文件使用标准物质分子式
IS1	氘代萘 Naphthalene-d8	1146-65-2	136.22	$C_{10}D_8$
IS2	氘代芘 Pyrene-d10	1718-52-1	212.31	$C_{16}D_{10}$
IS3	氘代苯并[a]芘 benzo(a)pyrene-d12	63466-71-7	306.4	$C_{20}D_{12}$

附 录 B
（资料性）
GC-MS 的定量选择离子和定性离子

表 B.1 给出了目标多环芳烃及内标的定量和定性离子信息。

表 B.1 目标多环芳烃及内标的定量和定性选择离子信息

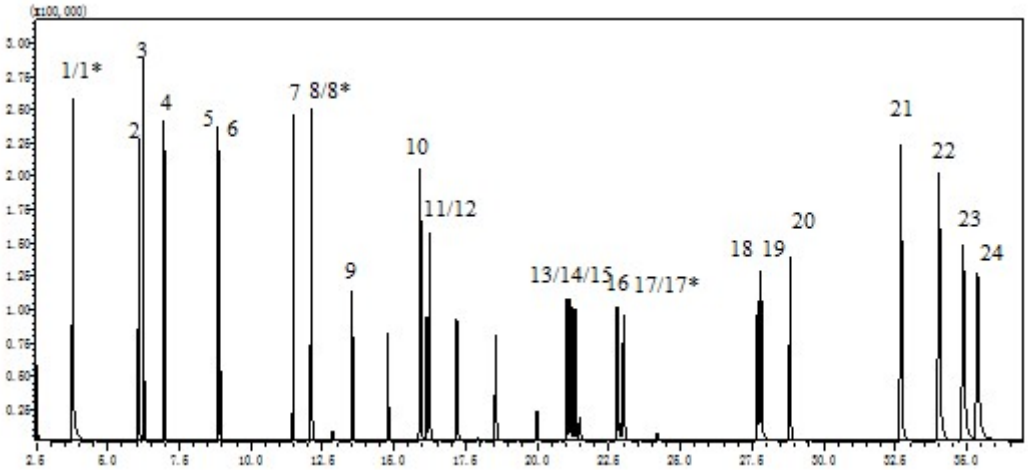
序号	待测物名称	定量离子	定性离子	丰度比
IS1	氘代萘（Naphthalene-d8）	136	137,134,108	100：11：9：9
1	萘（Naphthalene）	128	129,127,102	100：11：12：7
IS2	氘代芘（Pyrene-d10）	212	208,213	100：17：17
2	苊（Acenaphthylene）	152	151,153,126	100：19：13：3
3	1,2-二氢苊（Acenaphthene）	154	153,152,126	100：99：46：4
4	芴（Fluorene）	166	165,139,115	100：89：6：4
5	菲（Phenanthrene）	178	176,179,152	100：18：15：9
6	蒽（Anthracene）	178	176,179,152	100：18：15：8
7	荧蒽（Fluoranthene）	202	200,203,101	100：20：17：17
8	芘（Pyrene）	202	200,203,101	100：20：17：21
9	1-甲基芘（1-Methylpyrene）	216	215,189,95	100：69：14：8
10	苯并（a）蒽（Benzo[a]anthracene）	228	226,229,114	100：27：19：17
11	环戊烯(c,d)芘（Cyclopenta[c,d]pyrene）	226	224,113,99	100：20：25：5
12	䓛（Chrysene）	228	226,229,114	100：14：19：14
IS3	氘代苯并[a]芘（Benzo(a)pyrene-d12）	264	265,260	100：23：17
13	苯并（b）荧蒽（Benzo[b]fluoranthene）	252	250,126,113	100：21：18：11
14	苯并 (k)荧蒽（Benzo[k]fluoranthene）	252	250,126,113	100：23：21：7
15	苯并(j)荧蒽（Benzo[j]fluoranthene）	252	250,126,113	100：28：17：8
16	苯并（e）芘（Benzo[e]pyrene）	252	250,126,113	100：29：17：9
17	苯并（a）芘（Benzo[a]pyrene）	252	250,126,113	100：24：20：11
18	茚并(1,2,3-cd)芘（Indeno[1,2,3-cd] pyrene）	276	277,138,137	100：23：27：17

表 B.1 （续）

序号	待测物名称	定量离子	定性离子	丰度比
19	二苯并（a,h）蒽 （Dibenzo[a,h]anthracene）	278	279,139	100：23：24
20	苯并(g,h,i)芘 （Benzo[ghi]perylene）	276	277,138,137	100：23：27：21
21	二苯并(a,l)芘 （Dibenzo[a,l]pyrene）	302	300,151,303	100：41：19：25
22	二苯并(a,e)芘 （Dibenzo[a,e]pyrene）	302	300,151,303	100：26：27：28
23	二苯并(a,i)芘 （Dibenzo[a,i]pyrene）	302	300,151,303	100：19：28：25
24	二苯并(a,h)芘 （Dibenzo[a,h]pyrene）	302	300,151,303	100：18：28：24

附　录　C
（资料性）
多环芳烃及其内标化合物 GC-MS 提取离子流色谱图

多环芳烃及其内标化合物的 GC-MS 提取离子流色谱图见图 C.1。



1* ——氘代萘（Naphthalene-d8）；
1——萘（Naphthalene）；
2——苊（Acenaphthylene）；
3 ——1,2-二氢苊（Acenaphthene）；
4 ——芴（Fluorene）；
5 ——菲（Phenanthrene）；
6 ——蒽（Anthracene）；
7 ——荧蒽（Fluoranthene）；
8 *——氘代芘（Pyrene-d10）；
8——芘（Pyrene）；
9——1-甲基芘（1-Methylpyrene）；
10——苯并（a）蒽（Benzo[a]anthracene）；
11——环戊烯（c,d）芘（Cyclopenta[c,d]pyrene）；
12——䓛（Chrysene）；
13——苯并（b）荧蒽（Benzo[b]fluoranthene）；
14——苯并(k)荧蒽（Benzo[k]fluoranthene）；
15——苯并 (j)荧蒽（Benzo[j]fluoranthene）；
16——苯并（e）芘（Benzo[e]pyrene）；
17*——氘代苯并[a]芘（氘代苯并[a]芘）*
17——苯并（a）芘（Benzo[a]pyrene）；
18——茚并(1,2,3-cd)芘（Indeno[1,2,3-cd] pyrene）；
19——二苯并（a,h）蒽（Dibenzo[a,h]anthracene）；
20——苯并(g,h,i)苝（Benzo[ghi]perylene）；
21——二苯并(a,l)芘（Dibenzo[a,l]pyrene）；
22——二苯并(a,e)芘（Dibenzo[a,e]pyrene）；

23——二苯并(a,i)芘（Dibenzo[a,i]pyrene）；

24——二苯并(a,h)芘（Dibenzo[a,h]pyrene）。

*为内标物质

图 C.1 多环芳烃及其内标化合物 GC-MS 提取离子流色谱图