



中华人民共和国国家标准

GB/T 36497—2018

涂料中多氯联苯的测定

Determination of polychlorinated biphenyls in coatings

2018-07-13 发布

2019-02-01 实施



国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国涂料和颜料标准化技术委员会(SAC/TC 5)归口。

本标准起草单位:中海油常州涂料化工研究院有限公司、合肥旭阳铝颜料有限公司、顺德职业技术学院、中航百慕新材料技术工程股份有限公司、中山永恒检测科技有限公司、河北嘉宝莉涂料有限公司、佛山市顺德区巴德富实业有限公司、立邦涂料(中国)有限公司、深圳市广田环保涂料有限公司、标格达精密仪器(广州)有限公司、黑龙江省质量监督检测研究院、深圳市赛欣瑞科技创新中心、国家建筑装饰材料质量监督检验中心、东莞市恩峰建材科技有限公司、广东鸿博科技有限公司、江苏华伦化工有限公司、江阴市产品质量监督检验所。

本标准主要起草人:陈肖博、李广东、孙立德、董前年、路风辉、王玉芝、曾灵华、杨勇、叶彩平、林日平、韩丹、胡基如、王崇武、张宏、徐鹏、龙凤佳、郭伟叶、吴义彪、汪文杰。

涂料中多氯联苯的测定

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准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

本标准规定了采用气相色谱法和气质联用法测定涂料中多氯联苯含量的术语和定义、原理、试剂和材料、仪器设备、样品、试验步骤、精密度和试验报告。

本标准适用于涂料及涂膜中多氯联苯含量的测定,包括但不限于附录 A 中表 A.1 列举的多氯联苯。涂料用原材料中多氯联苯含量的测定可参考本标准。

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 3186 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 取样

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

多氯联苯 polychlorinated biphenyls; PCBs

联苯苯环上的氢被氯取代而形成的多氯化合物,对生物体有积蓄性毒害作用的一类持久性有机污染物的总称。

4 原理

以正己烷作为提取溶剂,经超声波提取试样中的多氯联苯,用配有电子捕获检测器的气相色谱仪(GC/ECD)或气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)进行检测。

注:也可选择其他经确认的合适的溶剂作为提取溶剂。

5 试剂和材料

除非另有规定,在分析中仅使用确认为色谱纯及以上纯度的试剂。

5.1 正己烷:纯度 $\geq 98\%$ (质量分数)或已知纯度。

5.2 多氯联苯混合标准溶液:PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153 和 PCB180(参见表 A.1)等,各物质的浓度均为 10 mg/L。

5.3 PCB209 定量内标标准溶液:100 mg/L。

5.4 多氯联苯标准储备溶液:2 mg/L。准确移取 1 mL 多氯联苯混合标准溶液(5.2)于 5 mL 容量瓶(6.10)中,用正己烷稀释至刻度。在 4 ℃以下环境下保存,可使用 3 个月。

5.5 PCB209 定量内标测试溶液:2 mg/L。准确移取 1 mL PCB209 定量内标标准溶液(5.3)于 50 mL 容量瓶(6.10)中,用正己烷稀释至刻度。在 4 ℃以下环境下保存,可使用 3 个月。

5.6 多氯联苯标准工作溶液:准确移取适量多氯联苯标准储备溶液(5.4)和 PCB209 定量内标测试溶液(5.5),用正己烷(5.1)配制成适用浓度的多氯联苯标准工作溶液,内标浓度约为 0.1 mg/L。

5.7 载气:氦气、氮气或氩气,纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器设备

6.1 气相色谱仪:配有电子捕获检测器(GC/ECD)。

6.2 气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)。

6.3 进样器:容量至少应为进样量的 2 倍。

6.4 天平:精度 0.1 mg。

6.5 样品瓶:约 15 mL,具有可密封的瓶盖。

6.6 离心机:转速 3 000 r/min~6 000 r/min,运行时腔体温度不超过 40 ℃。

6.7 超声波发生器:功率 ≥ 500 W。

6.8 粉碎设备:粉碎机、剪刀、不锈钢刀片等。

6.9 不锈钢金属筛:孔径 0.5 mm。

6.10 容量瓶:5 mL、25 mL、50 mL,GB/T 12806 A 级。

6.11 单标线吸量管:容量 1 mL、2 mL、5 mL、10 mL,GB/T 12808 A 类。

7 样品

按 GB/T 3186 的规定取样,也可按商定方法取样,取样量根据检验需要确定。

8 试验步骤

8.1 平行试验

平行做两份试验。

8.2 提取

8.2.1 液态样品的处理

将样品搅拌均匀,按产品明示的配比配制混合试样,称取试样约 2 g,精确到 0.1 mg,置于样品瓶(6.5)或离心管中,加入约 10 mL 正己烷(5.1)稀释试样,将样品瓶(6.5)或离心管密封后,室温下于超声波发生器(6.7)中超声提取 15 min,冷却后,将超声后的样品瓶(6.5)或离心管置于离心机(6.6)中离心分离(如果超声提取后的溶液能静置分层,可不用离心分离),将上层清液移置于 25 mL 容量瓶(6.10)中。沉降部分再用 5 mL 正己烷(5.1)超声提取 10 min,冷却后离心分离,将所有提取的上层清液合并于同一容量瓶(6.10)中,加入 PCB209 定量内标测试溶液(5.5)1 mL,用正己烷(5.1)定容至刻度,得提取溶液 A,用于提取溶液的测定(8.4.1.3 或 8.4.2.3)。

注:若选择 GC/MS 法测试,可不加入 PCB209 定量内标测试溶液(5.5)。

8.2.2 固态样品的处理

在室温下用粉碎设备(6.8)将样品粉碎,并用不锈钢金属筛(6.9)过筛后,称取试样约 2 g,精确到 0.1 mg,置于样品瓶(6.5)中,加入约 10 mL 正己烷(5.1),将样品瓶(6.5)密封后,于超声波发生器(6.7)中超声提取 15 min,冷却后,待溶液静置分层(若溶液不能静置分层,可通过离心分离),将上层清液移置于 25 mL 容量瓶(6.10)中。沉降部分再用 5 mL 正己烷(5.1)超声提取 10 min,冷却后将所有提取的上层清液合并于同一容量瓶(6.10)中,加入 PCB209 定量内标测试溶液(5.5)1 mL,用正己烷(5.1)定容至刻度,得提取溶液 B,用于提取溶液的测定(8.4.1.3 或 8.4.2.3)。

注 1: 若样品具有韧性不易粉碎(如弹性或塑性涂膜),可使用干净的剪刀等工具将其尽可能剪碎,可不过筛。

注 2: 粉末状样品,可不粉碎。

注 3: 若选择 GC/MS 法测试,可不加入 PCB209 定量内标测试溶液(5.5)。

8.3 空白试验

空白试验应与测试平行进行,并采用相同的试验步骤,取相同量的所有试剂,但不加样品。空白试验结果应低于方法检出限。

8.4 测试方法

8.4.1 气相色谱法(GC/ECD 法)

8.4.1.1 GC/ECD 测试条件

根据所用气相色谱仪的性能及待测试样的实际情况选择最佳的测试条件。

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不能给出色谱分析的普遍参数,列于附录 B 中 B.1 的测试条件已被证明对测试是合适的。

每次都应该使用已知的校准化合物对仪器进行最优化处理,使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态。

8.4.1.2 相对校正因子的测定

每一个多氯联苯标准工作溶液(5.6)平行测试三次。

按 8.4.1.1 的气相色谱仪测试条件测定多氯联苯标准工作溶液(5.6)。以内标物 PCB209 峰面积与多氯联苯 i 峰面积的比值 A_i/A_s 为纵坐标,内标物 PCB209 浓度与多氯联苯 i 浓度的比值 c_s/c_i 为横坐标,绘制标准工作曲线,其斜率即为多氯联苯 i 的相对校正因子 f_i ,结果保留三位有效数字。标准工作曲线至少应包括五个多氯联苯标准工作溶液(5.6),其相关系数应 ≥ 0.995 ,否则应重新绘制新的标准工作曲线。

注: 若选择其他溶剂进行提取,用该溶剂配制多氯联苯标准工作溶液(5.6)并重新绘制标准工作曲线。

8.4.1.3 提取溶液的测定

用进样器(6.3)取 1 μ L 提取溶液 A(8.2.1)或提取溶液 B(8.2.2)注入气相色谱仪(6.1)中,在与 8.4.1.2 相同色谱条件下进行色谱分析,记录色谱图,根据保留时间定性,内标法定量。

待测试验溶液中每种多氯联苯的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

8.4.1.4 多氯联苯含量的计算

GC/ECD 测定试样中多氯联苯的含量以多氯联苯的质量分数 w_i 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(1)计算:

$$w_i = \frac{m_s \times A_i \times f_i}{m \times A_s} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_s —— 试验溶液中内标物的质量,单位为克(g);

A_i —— 试验溶液中多氯联苯 i 的峰面积;

f_i —— 多氯联苯 i 相对校正因子;

m —— 试样的质量,单位为克(g);

A_s —— 试验溶液中内标物的峰面积。

多氯联苯含量的计算结果表示到小数后一位。

8.4.1.5 检出限

每种多氯联苯含量的检出限为 0.1 mg/kg。

8.4.2 气质联用法(GC/MS 法)

8.4.2.1 GC/MS 测试条件

根据所用气相色谱-质谱联用仪的性能及待测试样的实际情况选择最佳的测试条件。

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不能给出色谱分析的普遍参数,列于 B.2 的测试条件已被证明对测试是合适的。

每次都应该使用已知的校准化合物对仪器进行最优化处理,使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态。

8.4.2.2 绘制标准工作曲线

每一种多氯联苯标准工作溶液(5.6)进样三次,峰面积取平均值,其相对偏差应 $\leq 5\%$ 。

按 8.4.2.1 的气相色谱-质谱联用仪测试条件测定多氯联苯标准工作溶液(5.6),根据定量选择离子(参见表 B.1)记录选择离子检测(SIM)色谱图,以峰面积为纵坐标,相应标准溶液浓度为横坐标,绘制标准工作曲线。标准工作曲线至少应包括五个多氯联苯标准工作溶液(5.6),其相关系数应 ≥ 0.995 ,否则应重新绘制新的标准工作曲线。

注:若选择其他溶剂进行提取,用该溶剂配制多氯联苯标准工作溶液(5.6)并重新绘制标准工作曲线。

8.4.2.3 提取溶液的测定

用进样器(6.3)取 1 μ L 提取溶液 A(8.2.1)或提取溶液 B(8.2.2)注入气相色谱-质谱联用仪(6.2)中,在与绘制标准工作曲线(8.4.2.2)相同的仪器测试条件下测定,记录选择离子检测(SIM)色谱图,对定量选择离子(参见表 B.1)进行峰面积积分,外标法定量。

标准工作溶液和待测试验溶液中每种多氯联苯的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

8.4.2.4 多氯联苯含量的计算

GC/MS 测定试样中多氯联苯的含量以多氯联苯的质量分数 w_i 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(2)计算:

$$w_i = \frac{\rho_i \times V \times F}{m} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

ρ_i —— 从标准工作曲线上读取的多氯联苯 i 的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V —— 试验溶液的最终定容体积,单位为毫升(mL);

F —— 试验溶液的稀释因子；

m —— 试样的质量，单位为克(g)。

多氯联苯含量的计算结果表示到小数后一位。

8.4.2.5 检出限

每种多氯联苯含量的检出限为 0.1 mg/kg。

8.5 多氯联苯含量总和的计算

试样中多氯联苯含量总和以多氯联苯含量总和的质量分数 w_c 计，数值以毫克每千克(mg/kg)表示，按式(3)计算：

$$w_c = \sum_{i=1}^n w_i \dots\dots\dots (3)$$

式中：

w_i —— 试样中多氯联苯 i 的含量，单位为毫克每千克(mg/kg)。

9 精密度

9.1 重复性

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测试获得的两次测试结果的相对偏差不大于 10%，以相对偏差大于 10% 的情况不超过 5% 为前提。

9.2 再现性

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同的设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不大于 20%，以相对偏差大于 20% 的情况不超过 5% 为前提。

10 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

- 试验对象；
- 本标准编号；
- 所使用的方法；
- 结果；
- 观察到的异常现象；
- 试验日期。

附录 A
(资料性附录)

8 种多氯联苯清单

8 种多氯联苯清单见表 A.1。

表 A.1 8 种多氯联苯清单

序号	化合物	通用名	CAS 编号	分子式
1	2,4,4'-三氯联苯	PCB28	7012-37-5	$C_{12}H_7Cl_3$
2	2,2',5,5'-四氯联苯	PCB52	35693-99-3	$C_{12}H_5Cl_4$
3	2,2',4,5,5'-五氯联苯	PCB101	37680-73-2	$C_{12}H_3Cl_5$
4	2',3,4,4',5-五氯联苯	PCB118	31508-00-6	$C_{12}H_3Cl_5$
5	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	PCB138	35065-28-2	$C_{12}H_1Cl_6$
6	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB153	35065-27-1	$C_{12}H_1Cl_6$
7	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	PCB180	35065-29-3	$C_{12}H_3Cl_7$
8	十氯联苯	PCB209	2051-24-3	$C_{12}Cl_{10}$

附录 B

(资料性附录)

气相色谱及气相色谱-质谱联用法测定多氯联苯参考条件

B.1 GC/ECD 测试条件

- B.1.1 色谱柱:(6%-氰丙基-苯基)甲基聚硅氧烷毛细管柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm。
B.1.2 柱温:起始温度 100 °C 保持 2 min,然后以 15 °C/min 升至 270 °C,保持 10 min。
B.1.3 进样口温度:225 °C。
B.1.4 检测器:电子捕获检测器。
B.1.5 检测器温度:300 °C。
B.1.6 载气(氮气)压力:约 110 kPa(16 psi)。
B.1.7 进样方式:分流进样,分流比为 5:1。
B.1.8 进样量:1.0 μL。
B.1.9 测定方式:根据保留时间定性,内标法定量。

注:也可根据所用气相色谱仪的性能及待测试样的实际情况选择最佳的仪器测试条件。

B.2 GC/MS 测试条件

- B.2.1 色谱柱:(5%-苯基)甲基聚硅氧烷毛细管柱,15 m×0.25 mm×0.25 μm。
B.2.2 柱温:起始温度 100 °C 保持 2 min,然后以 15 °C/min 升至 160 °C,再以 5 °C/min 升至 270 °C,保持 10 min。
B.2.3 进样口温度:225 °C。
B.2.4 色谱-质谱接口温度:280 °C。
B.2.5 离子源温度:230 °C。
B.2.6 载气流速:1.0 mL/min。
B.2.7 进样方式:不分流进样,1 min 后开阀。
B.2.8 进样量:1.0 μL。
B.2.9 溶剂延迟:4 min。
B.2.10 电离方式:EI(+).
B.2.11 电离能量:+70 eV。
B.2.12 测定方式:根据标准品的特征碎片离子定性,选择离子检测(SIM)和外标法进行定量。

注:也可根据所用气相色谱-质谱联用仪的性能及待测试样的实际情况选择最佳的气相色谱-质谱联用仪测试条件。

B.3 多氯联苯标准品的特征碎片离子

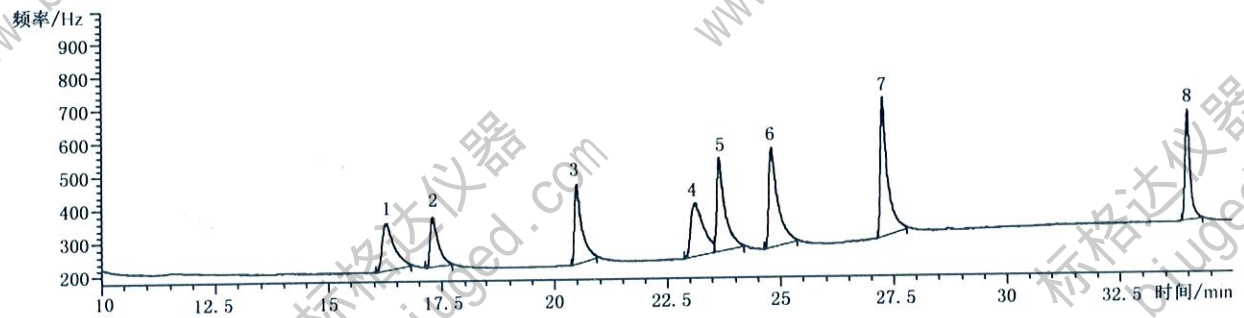
多氯联苯标准品的特征碎片离子见表 B.1。

表 B.1 多氯联苯标准品的特征碎片离子

多氯联苯标准品名称	多氯联苯标准品的特征碎片离子	
	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)
2,4,4'-三氯联苯(PCB28)	256	186, 260
2,2',5,5'-四氯联苯(PCB52)	292	184, 255
2,2',4,5,5'-五氯联苯(PCB101)	326	184, 254, 325
2',3,4,4',5-五氯联苯(PCB118)	326	184, 256, 328
2,2',3,4,4',5'-六氯联苯(PCB138)	360	290, 325, 362
2,2',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB153)	360	218, 290, 362
2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯(PCB180)	394	324, 359, 396
十氯联苯(PCB209)	498	214, 356, 428

B.4 多氯联苯标准溶液色谱图

多氯联苯标准溶液色谱图见图 B.1。



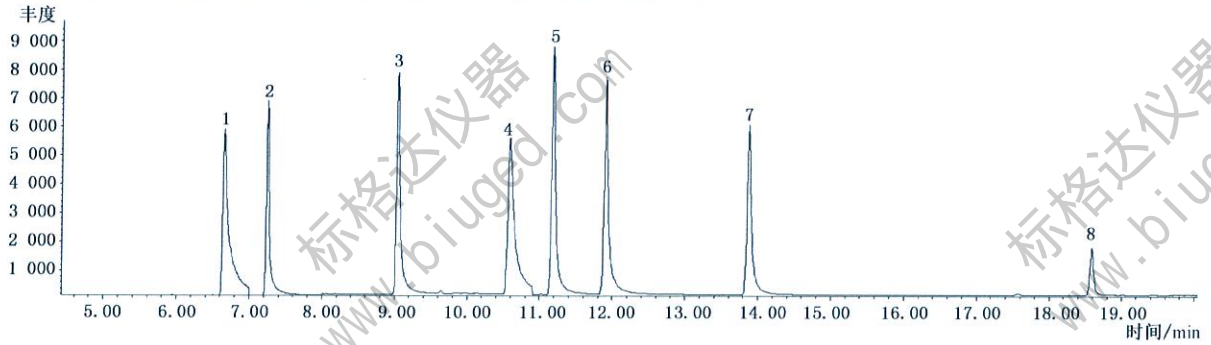
说明:

- 1—PCB28; 16.298 min;
- 2—PCB52; 17.301 min;
- 3—PCB101; 20.490 min;
- 4—PCB118; 23.114 min;
- 5—PCB138; 23.641 min;
- 6—PCB153; 24.800 min;
- 7—PCB180; 27.254 min;
- 8—PCB209; 33.992 min。

图 B.1 多氯联苯标准溶液色谱图

B.5 多氯联苯标准品的选择离子检测(SIM)色谱图

多氯联苯标准品的选择离子检测(SIM)色谱图见图 B.2。



说明:

- 1—PCB28;6.649 min;
- 2—PCB52;7.245 min;
- 3—PCB101;9.040 min;
- 4—PCB118;10.587 min;
- 5—PCB138;11.180 min;
- 6—PCB153;11.900 min;
- 7—PCB180;13.870 min;
- 8—PCB209;18.593 min。

图 B.2 多氯联苯标准品的选择离子检测(SIM)色谱图

中华人民共和国
国家标准
涂料中多氯联苯的测定
GB/T 36497—2018

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

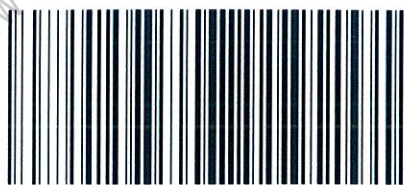
*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 20 千字
2018年7月第一版 2018年7月第一次印刷

*

书号: 155066·1-60759 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 36497-2018