



# 中华人民共和国汽车行业标准

QC/T 1131—2020

## 汽车材料中多环芳烃的检测方法

Test methods of polycyclic aromatic hydrocarbons in automotive materials

(报批稿)

(本稿完成日期：20191010)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部

发布

## 前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由全国汽车标准化技术委员会（SAC/TC 114）提出并归口。

本标准起草单位：中国汽车技术研究中心有限公司、上海汽车集团股份有限公司乘用车分公司、广州广电计量检测股份有限公司、郑州日产汽车有限公司、上汽通用五菱汽车股份有限公司、通标标准技术服务（上海）有限公司、奇瑞汽车股份有限公司、深圳市北测检测技术有限公司、天津市标准化研究院、上海华测品正检测技术有限公司。

本标准主要起草人：张铜柱、刘小冬、何玉松、王坤、郭伟伟、孙延伟、张仲荣、唐海勇、顾昕、周玉森、严洪连、宋先志、许天楚、李雪军、刘静榕、廖武名、张慧平。

本标准首次发布。

本标准自发布之日起实施。

工业和信息化部行业标准报批公示

工业和信息化部行业标准报批公示

## 引 言

多环芳烃对人体的主要危害部位是呼吸道和皮肤，属于持久性有机污染物，已被国际癌症研究中心列为致癌物。长期处于多环芳烃污染的环境中，可导致急性或慢性伤害。汽车行业目前尚无针对多环芳烃的检测方法标准，本标准用于检测汽车材料中多环芳烃的含量，有利于汽车行业对多环芳烃等有毒有害物质的管控，促进汽车产品绿色化、无害化发展。

# 汽车材料中多环芳烃的检测方法

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

本标准规定了汽车材料中多环芳烃的检测方法的术语与定义以及气相色谱-质谱法、高效液相色谱法、核磁共振氢谱法的检测方法等内容。

本标准适用于汽车材料中18种多环芳烃的定性定量测试。其中，气相色谱-质谱法适用于纺织品、塑料、热塑性弹性体、橡胶和皮革材料中多环芳烃的测试；高效液相色谱法适用于塑料和橡胶材料中多环芳烃的测试；核磁共振氢谱法适用于橡胶材料中多环芳烃的测试。

## 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 3516 橡胶 溶剂抽出物的测定

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 29614-2013 硫化橡胶中多环芳烃含量的测定

## 3 术语与定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

多环芳烃 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

含有两个或两个以上的稠合芳香环的芳香烃。环上也可有短的烷基或环烷基取代基。本标准的多环芳烃指表1中所列的18种多环芳烃。

表1 18种多环芳烃

序号	中文名称	英文名称(缩写)	CAS号
1	萘	Naphthalene (NAP)	91-20-3
2	茈	Acenaphthene (ANA)	83-32-9
3	茈烯	Acenaphthylene (ANY)	208-96-8
4	芴	Fluorene (FLU)	86-73-7
5	蒽	Anthracene (ANT)	120-12-7
6	菲	Phenanthrene (PHE)	85-01-8

表 1 18 种多环芳烃 (续)

序号	中文名称	英文名称 (缩写)	CAS 号
7	芘	Pyrene (PYR)	129-00-0
8	蒽	Chrysene (CHR)	218-01-9
9	荧蒽	Fluoranthene (FLT)	206-44-0
10	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene (BaP)	50-32-8
11	苯并[a]蒽	Benzo[a] Anthracene (BaA)	56-55-3
12	苯并[e]芘	Benzo[e]pyrene (BeP)	192-97-2
13	苯并[b]荧蒽	Benzo[b] Fluoranthene (BbF)	205-99-2
14	苯并[k]荧蒽	Benzo[k] Fluoranthene (BkF)	207-08-9
15	苯并[j]荧蒽	Benzo[j] Fluoranthene (BjF)	205-82-3
16	苯并[g, h, i]芘	Benzo[g, h, i] Perylene (BPE)	191-24-2
17	二苯并[a, h]蒽	Dibenzo[a, h] Anthracene (DBA)	53-70-3
18	茚并[1, 2, 3-c, d]芘	Indeno[g, h, i] Pyrene (IPY)	193-39-5

注：CAS号，又称CAS登录号，是某种物质（化合物、高分子材料、生物序列、混合物或合金）的唯一的数字识别号码。美国化学会的下设组织化学文摘服务社（Chemical Abstracts Service, CAS）负责为每一种出现在文献中的物质分配一个CAS号，其目的是为了避免化学物质有多种名称的麻烦，使数据库的检索更为方便。

#### 4 方法一：气相色谱-质谱法

##### 4.1 方法概要

粉碎后试样加入有机溶剂、经超声提取或微波萃取，必要时提取液经净化后，浓缩、定容，用气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）测定，使用保留时间进行定性分析，使用内标法或外标法定量。

##### 4.2 适用材料类型

本方法适用于纺织品、塑料、热塑性弹性体、橡胶和皮革等材料中多环芳烃的测试。

##### 4.3 试剂和材料

4.3.1 正己烷：色谱纯。

4.3.2 甲苯：色谱纯。

4.3.3 丙酮：色谱纯。

4.3.4 二氯甲烷：色谱纯。

4.3.5 环己烷：色谱纯。

4.3.6 氯化钠，分析纯。

4.3.7 一级水，满足 GB/T 6682 要求。

4.3.8 氦气：纯度≥99.999%。

4.3.9 正己烷+丙酮（体积比 1:1）。

4.3.10 正己烷+二氯甲烷（体积比 3:2）。

4.3.11 二甲亚砜：分析纯，用环己烷（见 4.3.5）饱和。

4.3.12 4%的氯化钠溶液：4 g 氯化钠（见 4.3.6）溶于 100 mL 一级水（见 4.3.7）中。

4.3.13 硅胶固相萃取柱：500 mg/3 mL 或相当，使用前用正己烷（见 4.3.1）活化，使之保持湿润。

- 4.3.14 18种多环芳烃标准溶液，纯度 $\geq 95\%$ 。
- 4.3.15 内标物1：八氘代萘溶液（naphthalene-d8），纯度 $\geq 95\%$ 。
- 4.3.16 内标物2：十氘代芘溶液（pyrene-d10），纯度 $\geq 95\%$ 。
- 4.3.17 内标物3：十二氘代芘溶液（perylene-d12），纯度 $\geq 95\%$ 。
- 4.3.18 内标混合溶液的配制：使用满足4.3.15要求的内标物1、满足4.3.16要求的内标物2和满足4.3.17要求的内标物3，用相应的推荐提取溶剂（见表2）稀释成含内标物1、内标物2和内标物3的质量浓度均为10 mg/L的内标混合溶液。

表2 不同类型试样对应的推荐提取试剂

试样类型	提取溶剂
纺织品	正己烷+丙酮（见4.3.9）
塑料	正己烷+丙酮（见4.3.9）
热塑性弹性体	甲苯（见4.3.2）
橡胶	甲苯（见4.3.2）
皮革	正己烷+丙酮（见4.3.9）

4.3.19 混合标准工作溶液的配制：使用满足4.3.14要求的18种多环芳烃标准溶液，用相应的提取溶剂逐级稀释成质量浓度范围为2.5  $\mu\text{g/L}$ ~250  $\mu\text{g/L}$ 之间的系列标准工作溶液，同时分别加入适量内标混合溶液（见4.3.18）使得每个标准工作溶液中三种内标物的浓度均为100  $\mu\text{g/L}$ ，混合均匀。

#### 4.4 仪器和设备

- 4.4.1 气相色谱-质谱联用仪。
- 4.4.2 液氮粉碎机，配置孔径为1 mm的筛网。
- 4.4.3 分析天平：精度至0.1 mg。
- 4.4.4 萃取容器：可密封的刻度试管或玻璃瓶，15 mL~20 mL，带密封盖。
- 4.4.5 移液管或移液器。
- 4.4.6 超声波水浴装置：在不放入金属筐时，其功率应大于0.28 W/cm<sup>2</sup>，可实现温度调节和控制。
- 4.4.7 密闭微波萃取仪。
- 4.4.8 具塞试管。
- 4.4.9 固相萃取装置。
- 4.4.10 旋转蒸发器。
- 4.4.11 温度计，精度至少为1  $^{\circ}\text{C}$ 。
- 4.4.12 250 mL分液漏斗。
- 4.4.13 加热装置，用于加热氯化钠溶液（见4.3.12）。
- 4.4.14 5 mL容量瓶。
- 4.4.15 滤膜：聚四氟乙烯材质、用于过滤有机溶剂、孔径为0.45  $\mu\text{m}$ ，或相当者。

#### 4.5 试样制备

用剪刀（或类似工具）将有代表性的试样粉碎成粒径小于1 mm的颗粒并混匀，必要时可使用液氮粉碎机（见4.4.2）进行粉碎。

轮胎样品的制备参考GB/T 29614-2013中附录B。

注：如遇质地较硬试样，建议采用液氮粉碎机进行粉碎，防止在粉碎过程中，因温度升高而造成多环芳烃的损失。

## 4.6 提取与净化

### 4.6.1 提取

#### 4.6.1.1 超声提取

称取0.2 g剪碎后的试样，精确至0.0001 g，放入可密封的萃取容器（见4.4.4）中，加入内标物1（见4.3.15）、内标物2（见4.3.16）和内标物3（见4.3.17）浓度均为50 μg/L的提取溶剂10 mL（见表2），将试样充分浸润后密封萃取容器，置于超声波水浴装置（见4.4.6）中，在（60±2）℃水温下超声提取（60±2）min。提取完成后，取出萃取容器冷却至室温并混合均匀。提取液如需净化，按照4.6.2步骤进行净化；如不需要净化，将提取液在（35±2）℃水浴、不低于300 mbar真空度下，使用旋转蒸发器（见4.4.10）将提取液蒸发至近干，使用提取溶剂溶解并定容至5 mL。经滤膜（见4.4.15）过滤后，滤液供气相色谱-质谱联用仪（见4.4.1）分析。必要时可经稀释后再进行分析。

#### 4.6.1.2 微波萃取

称取1 g粉碎后的试样，精确至0.0001 g，放入萃取容器中，加入内标物1、内标物2和内标物3浓度均为25 μg/L的提取溶剂15 mL，将试样充分浸润后，密封萃取容器，置于微波萃取仪（见4.4.7）中，升温至100℃，保持15 min，冷却至室温，将萃取液完全转移至具塞试管（见4.4.8）中，并用5 mL、含25 μg/L内标物1、内标物2和内标物3的提取溶剂分两次洗涤萃取容器，合并以上溶液。提取液如需净化，按照4.6.2步骤进行净化；如不需要净化，将提取液在（35±2）℃水浴、不低于300 mbar真空度下，使用旋转蒸发器将提取液蒸发至近干，使用提取溶剂溶解并定容至5 mL。经滤膜过滤后，滤液供气相色谱-质谱联用仪分析。必要时可经稀释后再进行分析。

不同类型试样对应的推荐提取方式如表3所示。

表3 不同类型试样对应的推荐提取方式

试样类型	推荐提取方式
纺织品	超声提取
塑料	微波萃取
热塑性弹性体	超声提取
橡胶	超声提取
皮革	超声提取

### 4.6.2 净化

#### 4.6.2.1 纺织品、塑料和皮革试样净化

将4.6.1中得到的提取液冷却至室温后，转移至旋转蒸发瓶中，用5 mL正己烷（见4.3.1）分两次（每次2.5 mL）洗涤萃取容器，合并上述溶液。在（35±2）℃水浴、不低于300 mbar真空度下，使用旋转蒸发器蒸发至近干，用2 mL正己烷分两次洗涤旋转蒸发瓶，合并洗涤液。将洗涤液转移至固相萃取柱（见4.3.13），控制流速为1滴/2秒。再加入5 mL正己烷淋洗，弃掉淋洗液。用5 mL正己烷+二氯甲烷（见4.3.10）溶液将试样洗脱，收集洗脱液。在（35±2）℃水浴、不低于300 mbar真空度下，使用旋转蒸发器将洗脱液蒸发至近干，用正己烷+丙酮溶解并定容至5.00 mL。经滤膜过滤后，滤液待气相色谱-质谱联用仪分析。必要时可经稀释后再进行分析。

#### 4.6.2.2 热塑性弹性体试样净化

采用旋转蒸发器（加热温度不大于40℃）将4.6.1的提取液浓缩至大约1 mL，加入10 mL环己烷（见4.3.5）溶解试样，将溶解后的试样转移至已加入8 mL二甲亚砜（见4.3.11）的分液漏斗（见4.4.12）中，剧烈摇动约1 min，离心或静置分层后，将下层二甲亚砜相转移至另一分液漏斗中。残液再用8 mL

二甲亚砜重复提取一次，合并萃取液，弃去环己烷层。向二甲亚砜萃取液中加入5 mL环己烷和80 mL氯化钠溶液（见4.3.12），剧烈摇动2 min，静置分层。将下层水相放入另一分液漏斗中，再用5 mL环己烷将下层水相重复提取一次，合并萃取液，弃去第2次得到的下层水相。将萃取液连续用5 mL 70 °C的氯化钠溶液洗涤2次，弃去水层。合并环己烷层，在（35±2）°C水浴、不低于300 mbar真空度下，使用旋转蒸发仪蒸发至近干，并用甲苯（见4.3.2）定容至5.00 mL。经滤膜过滤后，滤液供气相色谱-质谱联用仪分析。必要时可经稀释后再进行分析。

#### 4.6.2.3 橡胶试样净化

将4.6.1中得到的提取液冷却至室温后，转移至固相萃取柱，控制流速为1滴/2秒。再用5 mL正己烷淋洗，弃掉淋洗液。用5 mL正己烷+二氯甲烷溶液将试样洗脱，收集洗脱液。在（35±2）°C水浴下、不低于300 mbar真空度下，使用旋转蒸发仪将洗脱液蒸发至近干，并用甲苯定容至5.00 mL。经滤膜过滤后，滤液供气相色谱-质谱联用仪分析。必要时可经稀释后再进行分析。

### 4.7 分析方法

#### 4.7.1 测定条件

可供参考的气相色谱-质谱条件如下：

- a) PAHs 专用色谱柱：DB-EUPAH 色谱柱，20 m×0.18 mm（内径）×0.14 μm（粒度），或相当者；
- b) 色谱升温程序：90 °C（2 min） $\xrightarrow{8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  270 °C（0 min） $\xrightarrow{2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  300 °C（1 min）；
- c) 进样口温度：280 °C；
- d) 色谱-质谱接口温度：280 °C~300 °C；
- e) 离子源温度：230 °C；
- f) 四极杆温度：150 °C；
- g) 载气：氦气（见4.3.8），柱流量为1.0 mL/min；
- h) 电离方式：EI；
- i) 电离能量：70 eV；
- j) 质量扫描范围：45 amu~450 amu；
- k) 测定方式：选择离子监测方式；
- l) 进样方式：脉冲不分流进样；
- m) 进样量：1.0 μL；
- n) 溶剂延迟：4.5 min。

#### 4.7.2 气相色谱-质谱联用仪定性及定量分析

按上述分析条件对多环芳烃混合标准工作溶液（见4.3.19）及试样溶液进行分析，根据色谱峰的保留时间并参见附录A的多环芳烃的特征离子进行定性分析。参考附录A的定量离子，利用内标或外标标准曲线计算出相对应的多环芳烃含量。气相色谱-质谱联用仪选择离子色谱图参见附录B。

### 4.8 标准曲线的绘制

#### 4.8.1 内标标准曲线的绘制

对不少于5个浓度梯度的混合标准工作溶液进行气相色谱-质谱联用仪分析，以多环芳烃的质量浓度和内标物质量浓度的比值为横坐标，多环芳烃和对应内标物峰面积的比值为纵坐标建立内标标准曲线。内标标准曲线的线性相关系数应不小于0.995。

#### 4.8.2 外标标准曲线的绘制



对不少于5个浓度梯度的混合标准工作溶液进行气相色谱-质谱联用仪分析,以混合标准工作溶液中多环芳烃的质量浓度为横坐标,混合标准工作溶液中多环芳烃的色谱峰面积为纵坐标建立外标标准曲线。外标标准曲线的线性相关系数应不小于0.995。

#### 4.9 空白试验

按照4.1到4.8的步骤要求在不加试样的情况下进行空白试验。

#### 4.10 结果计算

##### 4.10.1 内标法定量计算

按式(1)计算试样溶液中多环芳烃的浓度:

$$c_i = \left( \frac{A_i}{A_s} - b_i \right) \times \frac{c_s}{K_i} \quad (1)$$

式中:

$c_i$ ——试样溶液中每种多环芳烃的浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g/L}$ );

$K_i$ ——每种多环芳烃内标标准曲线的斜率;

$A_i$ ——试样溶液中每种多环芳烃的峰面积;

$A_s$ ——试样溶液中每种多环芳烃所对应内标物的峰面积;

$b_i$ ——每种多环芳烃内标标准曲线的截距;

$c_s$ ——试样溶液中每种多环芳烃所对应内标物的浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g/L}$ )。

试样中各种多环芳烃的含量按式(2)计算:

$$X_i = \frac{f \times (c_i - c_0) \times V}{m \times 1000} \quad (2)$$

式中:

$X_i$ ——试样中各种多环芳烃的含量,单位为毫克每千克( $\text{mg/kg}$ );

$f$ ——试样溶液的稀释因子,如未经稀释则为1;

$c_i$ ——试样溶液中每种多环芳烃的浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g/L}$ );

$c_0$ ——空白液中每种多环芳烃的浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g/L}$ );

$V$ ——试样溶液的体积,单位为毫升( $\text{mL}$ );

$m$ ——试样质量,单位为克( $\text{g}$ )。

按照4.6到4.8的步骤要求对同一样品进行两次平行试验,试验结果以各种多环芳烃的检测结果分别表示,计算结果取平均值,并精确到小数点后两位。

##### 4.10.2 外标法定量计算

按式(3)计算试样溶液中多环芳烃的浓度:

$$c_i = \frac{A_i - b_i}{K_i} \quad (3)$$

式中:

$c_i$ ——试样溶液中每种多环芳烃的浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g/L}$ );

$K_i$ ——每种多环芳烃内标标准曲线的斜率;

$A_i$ ——试样溶液中每种多环芳烃的峰面积；

$b_i$ ——每种多环芳烃内标标准曲线的截距。

试样中各种多环芳烃的含量按式（4）计算：

$$X_i = \frac{f \times (c_i - c_0) \times V}{m \times 1000} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$X_i$ ——试样中各种多环芳烃的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

$f$ ——试样溶液的稀释因子，如未经稀释则为1；

$c_i$ ——试样溶液中每种多环芳烃的浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

$c_0$ ——空白液中每种多环芳烃的浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

$V$ ——试样溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$m$ ——试样质量，单位为克（g）。

按照4.6到4.8的步骤要求对同一样品进行两次平行试验，试验结果以各种多环芳烃的检测结果分别表示，计算结果取平均值，并精确到小数点后两位。

#### 4.11 检测低限

本方法的测定低限为0.1 mg/kg。

#### 4.12 回收率

18种多环芳烃在0.1 mg/kg，0.2 mg/kg和1.0 mg/kg三个水平进行标准添加回收试验，回收率为70%~115%。

#### 4.13 精密度

同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按照相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行的测试获得的两次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%。

### 5 方法二：高效液相色谱法

#### 5.1 方法概要

粉碎后试样加适当溶剂、经微波萃取，必要时提取液经硅胶固相萃取柱净化后，浓缩、定容，再经高效液相色谱仪（HPLC）测定，外标法定量。

#### 5.2 适用材料类型

本方法适用于塑料和橡胶等材料中多环芳烃的测试。

#### 5.3 试剂和材料

5.3.1 乙腈：色谱纯。

5.3.2 正己烷：色谱纯。

5.3.3 丙酮：色谱纯。

5.3.4 二氯甲烷：色谱纯。

5.3.5 一级水，满足 GB/T 6682 要求。

- 5.3.6 正己烷+丙酮（体积比 1:1）。
- 5.3.7 正己烷+二氯甲烷（体积比 3:2）。
- 5.3.8 硅胶固相萃取柱：500 mg/3 mL 或相当，使用前用正己烷（见 5.3.2）活化，使之保持湿润。
- 5.3.9 18 种多环芳烃标准溶液，纯度 $\geq 95\%$ 。
- 5.3.10 混合标准工作溶液的配制：移去适量的 18 种多环芳烃混合标准溶液（见 5.3.9），用正己烷+丙酮（见 5.3.6）混合溶剂逐级稀释成质量浓度范围为 2.5  $\mu\text{g/L}$ ~250  $\mu\text{g/L}$  之间的系列标准工作溶液。

#### 5.4 仪器和设备

- 5.4.1 高效液相色谱仪：配紫外-可见检测器、二极管阵列检测器等适宜的检测器。
- 5.4.2 液氮粉碎机，配置孔径为 1 mm 的筛网。
- 5.4.3 分析天平：精确至 0.1 mg。
- 5.4.4 移液管或移液器。
- 5.4.5 密闭微波萃取仪。
- 5.4.6 具塞试管。
- 5.4.7 离心机，转速不低于 2500 r/min。
- 5.4.8 固相萃取装置。
- 5.4.9 旋转蒸发仪。
- 5.4.10 10 mL 容量瓶。
- 5.4.11 滤膜：聚四氟乙烯材质、用于过滤有机溶剂、孔径为 0.45  $\mu\text{m}$ ，或相当者。

#### 5.5 试样制备

用剪刀（或类似工具）将有代表性的试样粉碎成粒径小于 1 mm 的颗粒并混匀，必要时可使用液氮粉碎机（见 5.4.2）进行粉碎。

轮胎样品的制备参考 GB/T 29614-2013 中附录 B。

#### 5.6 提取与净化

##### 5.6.1 提取

称取 1 g 粉碎后的试样，精确至 0.0001 g，放入萃取容器中，加入 15 mL 正己烷+丙酮（见 5.3.6）溶液，置于微波萃取仪（见 5.4.5）中，升温至 100  $^{\circ}\text{C}$ ，保持 15 min，冷却至室温，将萃取液完全转移至具塞试管（见 5.4.6）中，并用 5 mL 正己烷+丙酮溶液分两次洗涤萃取容器，合并以上洗涤液。如不需要净化，将洗涤液用旋转蒸发仪（见 5.4.9）浓缩至近干，使用乙腈（见 5.3.1）溶解并定容至 10.00 mL，经滤膜（见 5.4.11）过滤后，使用高效液相色谱仪分析；如需净化，将洗涤液按 5.6.2 进行净化处理。

##### 5.6.2 净化

###### 5.6.2.1 塑料试样净化

在 5.6.1 处理后得到的溶液中加入 5 mL 正己烷（见 5.3.2），溶液如有沉淀产生，离心后，将上层清液移出。沉淀用 5 mL 正己烷分 2 次洗涤，离心后合并两次离心操作得到的上层清液。上层清液用旋转蒸发仪浓缩至近干，加 2 mL 正己烷振荡溶解，将所得溶液转移至固相萃取柱（见 5.3.8），控制流速为 1 滴/2 秒。再用 5 mL 正己烷淋洗，弃掉淋洗液。用 5 mL 正己烷+二氯甲烷（见 5.3.7）溶液洗脱，收集洗脱液，用旋转蒸发仪浓缩至近干，用乙腈溶解并定容至 10 mL，经滤膜（见 5.4.11）过滤后，滤液使用高效液相色谱仪（见 5.4.1）分析，必要时可经稀释后再进行分析；

如无沉淀产生，溶液用旋转蒸发仪浓缩至近干，加2 mL正己烷振荡溶解，将溶液转移至硅胶固相萃取柱，控制流速为1滴/2秒。再用5 mL正己烷淋洗，弃掉淋洗液。用5 mL正己烷+二氯甲烷溶液洗脱，收集洗脱液，用旋转蒸发仪浓缩至近干，用乙腈溶解并定容至10 mL，经滤膜过滤后，滤液供高效液相色谱仪分析，必要时可经稀释后再进行分析。

#### 5.6.2.2 橡胶试样净化

将5.6.1处理后得到的溶液转移至固相萃取柱，控制流速为1滴/2秒。再用5 mL正己烷淋洗，弃掉淋洗液。用5 mL正己烷+二氯甲烷溶液洗脱，收集洗脱液，用旋转蒸发仪浓缩至干，用乙腈溶解并定容至10 mL，经滤膜过滤后，滤液使用高效液相色谱仪进行分析，必要时可经稀释后再进行分析。

### 5.7 分析方法

#### 5.7.1 测定条件

可参考的高效液相色谱测试条件如下：

- 色谱柱：PAH 色谱柱，250 mm×4.6 mm（内径）×5.0 μm（粒度），或相当者；
- 柱温：25℃；
- 流动相及流速见表4；
- 检测波长：254 nm；
- 进样量：10 μL。

表4 流动相及流速

时间/min	流速/(mL·min <sup>-1</sup> )	乙腈/%	水(5.3.5)/%
0	1.0	65	35
14	1.0	85	15
30	1.2	90	10
40	1.2	85	15
50	1.2	85	15
52	1.0	65	35

#### 5.7.2 高效液相色谱测定

按上述分析条件对多环芳烃混合标准工作溶液（见5.3.10）及试样溶液进行分析，根据色谱峰的保留时间进行定性分析，使用外标法进行定量分析，必要时用气相色谱-质谱联用仪确证。所得多环芳烃的保留时间和典型的液相色谱图见附录C。

### 5.8 标准曲线的绘制

对不少于5个浓度梯度的混合标准工作溶液（见5.3.10）进行高效液相色谱分析，以混合标准工作溶液中多环芳烃的质量浓度为横坐标，混合标准工作溶液中多环芳烃的色谱峰面积为纵坐标建立外标标准曲线。外标标准曲线的线性相关系数应不小于0.995。

### 5.9 空白试验

按照5.1到5.8的步骤要求在不加试样的情况下进行空白试验。

### 5.10 结果计算

按式（5）计算试样溶液中多环芳烃的浓度：

$$c_i = \frac{A_i - b_i}{K_i} \quad \text{..... (5)}$$

式中：

$c_i$ ——试样溶液中每种多环芳烃的浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

$K_i$ ——每种多环芳烃内标标准曲线的斜率；

$A_i$ ——试样溶液中每种多环芳烃的峰面积；

$b_i$ ——每种多环芳烃内标标准曲线的截距。

试样中各种多环芳烃的含量按式（6）计算：

$$X_i = \frac{f \times (c_i - c_0) \times V}{m \times 1000} \quad \text{..... (6)}$$

式中：

$X_i$ ——试样中各种多环芳烃的含量，单位为毫克每千克（ $\text{mg/kg}$ ）；

$f$ ——试样溶液的稀释因子，如未经稀释则为1；

$c_i$ ——试样溶液中每种多环芳烃的浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

$c_0$ ——空白液中每种多环芳烃的浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

$V$ ——试样溶液的体积，单位为毫升（ $\text{mL}$ ）；

$m$ ——试样质量，单位为克（ $\text{g}$ ）。

按照5.6到5.8的步骤要求对同一样品进行两次平行试验，试验结果以各种多环芳烃的检测结果分别表示，计算结果取平均值，并精确到小数点后两位。

### 5.11 检测低限

18种多环芳烃的检测低限见表5。

表5 18种多环芳烃的检测低限

序号	化合物名称	检测低限/（ $\text{mg/kg}$ ）	序号	化合物名称	检测低限/（ $\text{mg/kg}$ ）
1	萘	0.02	10	蒽	0.05
2	芴烯	0.02	11	苯并[b]荧蒹	0.05
3	芘	0.02	12	苯并[k]荧蒹	0.05
4	芘	0.02	13	苯并[j]荧蒹	0.05
5	菲	0.02	14	苯并[a]芘	0.05
6	蒽	0.02	15	苯并[e]芘	0.05
7	荧蒹	0.02	16	茚苯[1,2,3-c,d]芘	0.05
8	芘	0.02	17	二苯并[a,h]蒽	0.05
9	苯并[a]蒽	0.02	18	苯并[g,h,i]花	0.05

### 5.12 回收率

18种多环芳烃在0.1  $\text{mg/kg}$ ，0.2  $\text{mg/kg}$ 和1.0  $\text{mg/kg}$ 三个水平进行标准添加回收试验，回收率为70%~115%。

### 5.13 精密度

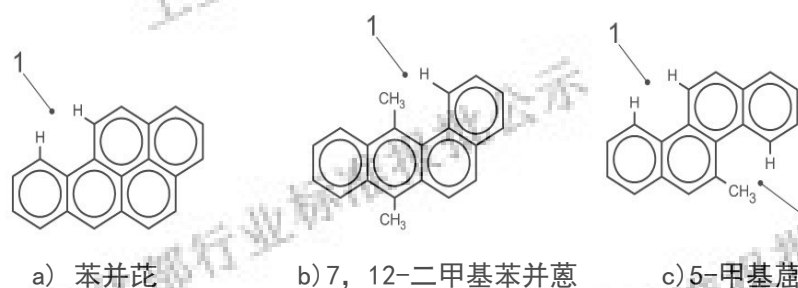
同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按照相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行的测试获得的两次测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的20%。

## 6 方法三：核磁共振氢谱法

### 6.1 概述

三个或更多个环组成的非线性多环芳烃分子结构中在分子边缘有典型的三边凹区，这个区域的氢原子被叫做“湾区氢”，<sup>1</sup>H NMR波谱仪能够很灵敏地识别并定量这个区域的氢原子，也就是多环芳烃的特征氢原子。

本方法描述了使用核磁共振氢谱法（<sup>1</sup>H NMR）测定试样溶液中“湾区氢”百分含量的步骤，从而表征汽车材料中的芳烃特征。“湾区氢”原子含量越高，芳香性就越高。



注：1—湾区。

图1 常见的多环芳烃的湾区氢

### 6.2 适用材料类型

本方法适用于橡胶材料中多环芳烃的测试。

### 6.3 试剂和材料

- 6.3.1 抽提溶剂：丙酮，色谱纯。
- 6.3.2 正己烷，色谱纯。
- 6.3.3 二氯甲烷，色谱纯。
- 6.3.4 氮气：纯度大于 99.9%，干燥过程中保护抽提物不被氧化。
- 6.3.5 氘代氯仿：氘代度大于 99.8%，内含体积分数不超过 0.1%的四甲基硅烷（TMS），NMR 级。

### 6.4 仪器和设备

- 6.4.1 分析天平：精确到 0.1 mg。
- 6.4.2 抽提装置：见 GB/T 3516 规定。
- 6.4.3 蒸汽浴。
- 6.4.4 提取纯化仪器，包括如下规定的部分：
  - a) 2 mL, 5 mL, 25 mL 或 30 mL 的玻璃注射器，带圆锥型推进器，可手动进行固相萃取（SPE）纯化操作；
  - b) 固相萃取柱：含 500 mg 硅胶；
  - c) 实验室玻璃仪器；
  - d) （可选）固相抽提装置：接真空泵，可以同时净化多种抽提物；
  - e) 一次性针头。

6.4.5 核磁共振波谱仪的频率至少应达到 200 MHz。宜采用如下条件对数据进行收集：

- a) 探头： $^1\text{H}$ ；
- b) 相位角： $30^\circ$ ；
- c) 谱宽： $-2 \times 10^{-6} \sim +12 \times 10^{-6}$ ；
- d) 采样次数：256；
- e) 延迟时间：2 s。

## 6.5 试样制备与提取

### 6.5.1 试样制备

试样量应足够多，以能提供至少 0.35 g 的提取物。把试样剪成大小不超过  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  的颗粒。轮胎样品的制备参考 GB/T 29614-2013 中附录 B。

### 6.5.2 试样提取

用预先经抽提溶剂清洗过的小滤纸卷起试样插入到抽提器（见 6.4.2）中，或直接把试样放入抽提器中。向抽滤瓶中注入丙酮（见 6.3.1），抽提 8 h。

为避免氧化，使用氮气（见 6.3.4）干燥提取液。

## 6.6 提取液的纯化

6.6.1 称取  $100 \text{ mg} \pm 5 \text{ mg}$ （精确到 0.1 mg）干的抽提物到小瓶中，加入 1 mL 二氯甲烷（见 6.3.3）溶解，可能有不溶物的存在。

6.6.2 SPE 柱的调节：用注射器注入 5 mL 正己烷（见 6.3.2）。

6.6.3 当所有正己烷都注射完，把二氯甲烷溶液定量转移到 SPE 柱上，用烧杯或玻璃瓶收集洗脱液。另外取 0.5 mL 的二氯甲烷冲洗瓶子，以保证全部蒸发残留物转移到 SPE 柱中。

6.6.4 当所有的二氯甲烷溶液被吸附到 SPE 柱后，开始用 25 mL 正己烷洗脱非极性组分。在洗脱过程中，保持平稳流速，流速不超过 5 mL/min。

6.6.5 当所有的 25 mL 正己烷通过 SPE 柱时，停止收集已经纯化的组分。

6.6.6 为避免氧化，使用氮气（见 6.3.4）干燥提取液。

6.6.7 称量干燥后的残渣（精确至 0.1 mg），计算回收百分数。

6.6.8 重复抽提纯化过程两次（见 6.6.1~6.6.7），每次使用新鲜的纯化剂。

6.6.9 计算三次回收百分数的平均值。如果单个测试值与平均值的相对偏差在  $\pm 5\%$  以内，进行 6.7 的操作。否则，继续抽提纯化直到测试值与平均值的相对偏差均在  $\pm 5\%$  以内。

## 6.7 NMR 测试

6.7.1 对 6.6.7 中得到的残渣中纯化后的萃取物，进行  $^1\text{H}$  NMR 谱测定。

6.7.2 在一玻璃小瓶中，用适量（约 1 mL）氘代氯仿（见 6.3.5）溶解从 6.6.7 和 6.6.8 中得到的干燥残渣。如果有需要，用一小磁力搅拌器或机械搅拌机加速溶解。

6.7.3 对从 6.6.7 和 6.6.8 中得到的三个纯化抽取物进行核磁共振测试。

6.7.4 向核磁共振管中添加约 0.5 mL 的试样溶液（见 6.7.1），将样品置入仪器中按 6.4.5 条件进行核磁试验。

6.7.5 采样完成后，应用傅里叶变换获得自由感应衰减信号 FID，由指数函数（LB=0.3 Hz）放大以获得谱频。用 TMS 以零标定。

6.7.6 随同进行氘代氯仿溶剂的空白试验。

## 6.8 结果计算

对氢谱进行积分并记录以下面积：

$I_0$ ：芳香烃面积， $6.0 \times 10^{-6} \sim 9.5 \times 10^{-6}$ ，包括氯仿（未氘代的氯仿）信号；

$I_1$ ：纯的芳烃面积（ $I_1 = I_0 - I_{\text{CHCl}_3}$ ）；

$I_2$ ：湾区面积（ $8.3 \times 10^{-6} \sim 9.5 \times 10^{-6}$ ）；

$I_3$ ：脂肪类和烯烃类区域面积（ $0.2 \times 10^{-6} \sim 5.8 \times 10^{-6}$ ）；

$I_{\text{TMS-blank}}$ ：空白试验中 TMS 的积分面积；

$I_{\text{CHCl}_3\text{-blank}}$ ：空白试验中  $\text{CHCl}_3$  的积分面积；

$I_{\text{TMS}}$ ：试样溶液中 TMS 的积分面积；

$I_{\text{CHCl}_3}$ ：试样溶液中未氘代的氯仿的积分面积（ $I_{\text{CHCl}_3} = \frac{I_{\text{CHCl}_3\text{-blank}}}{I_{\text{TMS-blank}}} \times I_{\text{TMS}}$ ）。

对于 3 个纯化的抽提物，按照式（7）计算“湾区氢”的质量分数 [ $\omega(\text{H}_{\text{Bay}})$ ]，结果取平均值，保留到小数点后两位：

$$\omega(\text{H}_{\text{Bay}}) = \frac{I_2}{I_1 + I_3} \times 100\% \quad (7)$$

## 7 试验报告

报告中至少应给出下述内容：

- 试样信息、实验室和试验日期等资料；
- 遵守本标准规定的程度；
- 试验结果及其表示；
- 试验过程中观察到的异常情况；
- 对试验结果可能有影响而本标准未包括的操作或者任选的操作；
- 分析采用的标准方法条款。



附 录 A  
(资料性附录)

18 种多环芳烃和 3 种内标物分子式、相对分子质量、特征离子和定量选择离子

18 种多环芳烃和 3 种内标物分子式、相对分子质量、特征离子和定量选择离子见表 A. 1。

表 A. 1 18 种多环芳烃和 3 种内标物分子式、相对分子质量、特征离子和定量选择离子

序号	化合物名称	化学分子式	相对分子质量	特征离子	定量离子	对应内标物
1	八氘代萘 (内标物1)	C <sub>10</sub> D <sub>8</sub>	136	108, 136, 137	136	----
2	萘 <sup>a</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	129, 128, 127	128	八氘代萘 (内标物1)
3	十氘代蒽 (内标物2)	C <sub>16</sub> D <sub>10</sub>	212	106, 212, 213	212	----
4	蒽烯	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152	153, 152, 151	152	十氘代蒽 (内标物2)
5	蒽	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154	154, 153, 152	153	
6	芴	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166	167, 166, 165	166	
7	菲	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	179, 178, 176	178	
8	葱	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	179, 178, 176	178	
9	荧葱	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	203, 202, 101	202	
10	蒽	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	203, 202, 101	202	
11	苯并[a]葱	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	229, 228, 226	228	
12	蒎	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	229, 228, 226	228	
13	十二氘代蒽 (内标物3)	C <sub>20</sub> D <sub>12</sub>	264	265, 264, 260	264	
14	苯并[b]荧葱	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	253, 252, 126	252	十二氘代蒽 (内标物3)
15	苯并[k]荧葱	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	253, 252, 126	252	
16	苯并[j]荧葱	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	253, 252, 126	252	
17	苯并[a]蒽	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	253, 252, 126	252	
18	苯并[e]蒽	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	253, 252, 126	252	
19	蒽苯[1, 2, 3-c, d]蒽	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	276, 227, 138	276	
20	二苯并[a, h]葱	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278	279, 278, 139	278	
21	苯并[g, h, i]蒽	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	277, 276, 138	276	

由于萘与其他 17 种多环芳烃相比, 具有相对挥发性, 它在与皮肤接触类产品中是一种难以评估的物质, 测试结果中测出的萘往往只反映测试试样在测定时的一个短暂状态。

附录 B  
(资料性附录)

18种多环芳烃和3种内标物的典型气相色谱-质谱选择离子保留时间和色谱图

18种多环芳烃和3种内标物的典型气相色谱-质谱选择离子保留时间见表B.1。

表 B.1 18种多环芳烃和3种内标物的典型气相色谱-质谱选择离子保留时间

序号	化合物名称	保留时间/min
1	八氘代萘 (内标物1)	6.060
2	萘	6.113
3	萘烯	10.816
4	芴	11.206
5	芴	12.679
6	菲	15.962
7	蒽	16.056
8	荧蒽	19.728
9	十氘代芘 (内标物2)	20.518
10	芘	20.581
11	苯并[a]蒽	24.295
12	蒽	24.548
13	苯并[b]荧蒽	28.304
14	苯并[k]荧蒽	28.420
15	苯并[j]荧蒽	28.546
16	苯并[e]芘	29.935
17	苯并[a]芘	30.177
18	十二氘代芘 (内标物3)	30.640
19	茚并[1,2,3-c,d]芘	35.985
20	二苯并[a,h]蒽	36.132
21	苯并[g,h,i]芘	37.890

18种多环芳烃和3种内标物的典型气相色谱-质谱选择离子色谱图（图B.1）。

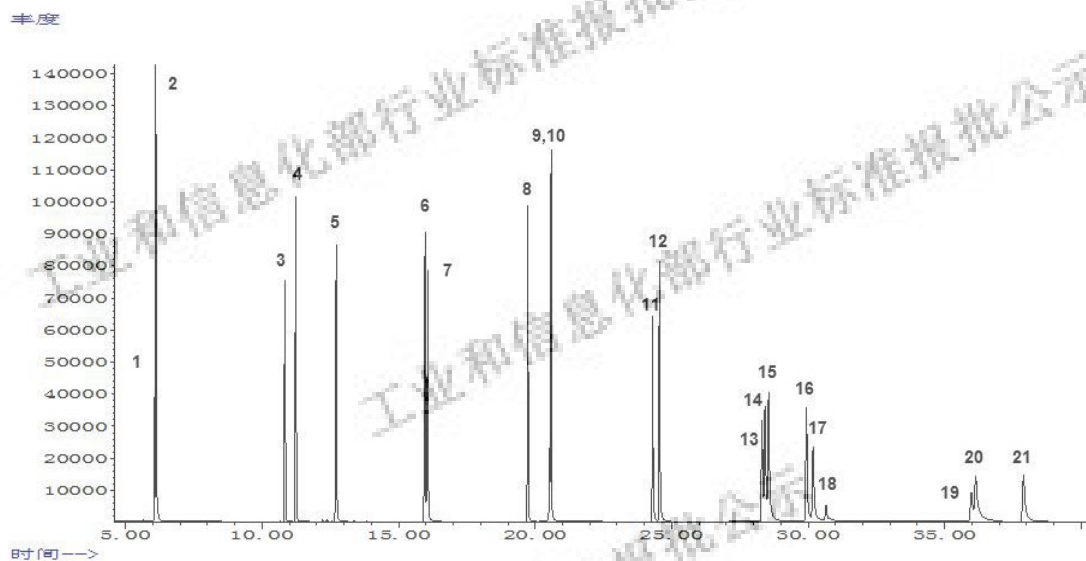


图 B.1 18 种多环芳烃和 3 种内标物的典型气相色谱-质谱选择离子色谱图

## 附录 C

(资料性附录)

## 18种多环芳烃液相色谱保留时间和色谱图

18种多环芳烃液相色谱保留时间见表C.1。

表 C.1 18种多环芳烃液相色谱保留时间

序号	化合物名称	波长/ nm	保留时间/min
1	萘	254	6.534
2	茚烯	254	6.893
3	茚	254	7.638
4	芴	254	10.584
5	菲	254	12.707
6	蒽	254	14.918
7	荧蒽	254	16.37
8	芘	254	17.398
9	苯并[a]蒽	254	20.893
10	蒎	254	22.155
11	苯并[b]荧蒽	254	25.237
12	苯并[k]荧蒽	254	25.504
13	苯并[j]荧蒽	254	26.382
14	苯并[a]芘	254	28.975
15	苯并[e]芘	254	31.589
16	茚并[1,2,3-c,d]芘	254	36.476
17	苯并[g,h,i]花	254	39.976
18	二苯并[a,h]蒽	254	44.854

18种多环芳烃典型液相色谱图（图C.1）。

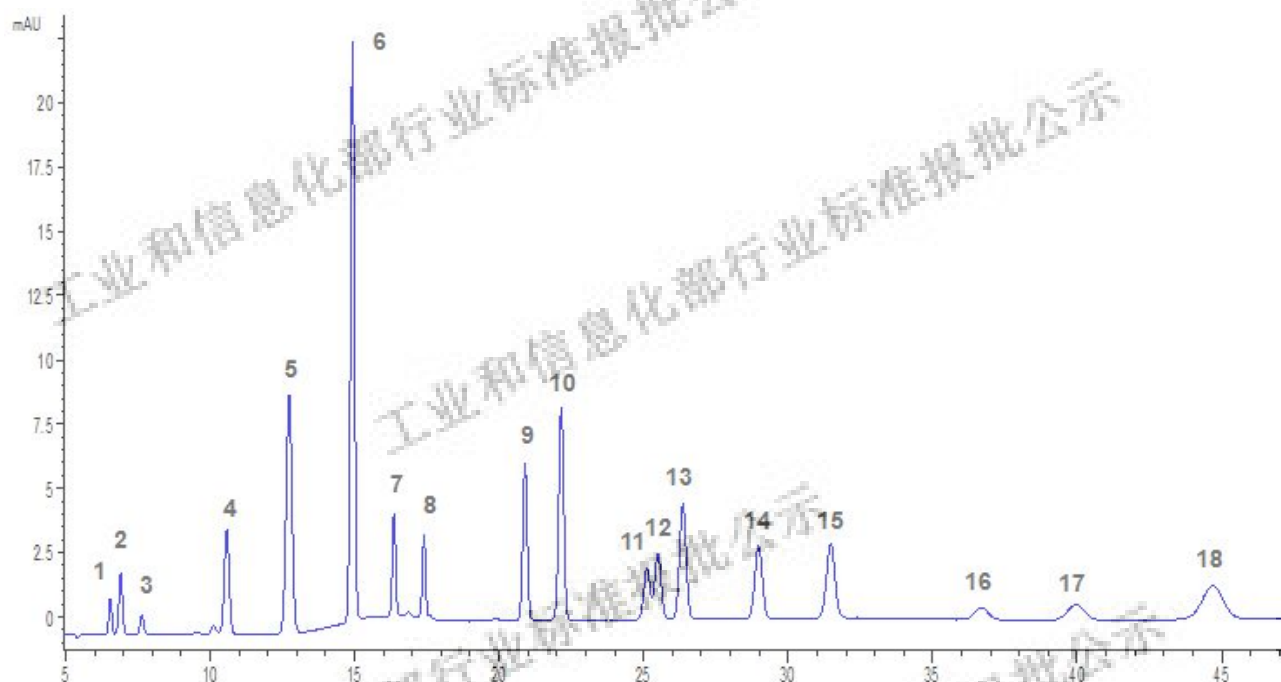


图 C.1 18 种多环芳烃典型液相色谱图

参 考 文 献

- [1] GB/T 28189-2011 纺织品 多环芳烃的测定
  - [2] GB/T 29616-2013 热塑性弹性体-多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法
  - [3] GB/T 36946-2018 皮革 化学试验 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法
  - [4] SN/T 1877.2-2007 塑料原料及其制品中多环芳烃的测定方法
  - [5] SN/T 1877.4-2007 橡胶及其制品中多环芳烃的测定方法
- 

工业和信息化部行业标准报批公示

工业和信息化部行业标准报批公示

工业和信息化部行业标准报批公示

工业和信息化部行业标准报批公示