



中华人民共和国汽车行业标准

QC/T XXXXX—XXXX

汽车材料中多环芳烃的检测方法

Test methods of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Automotive Materials

Testing and assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the course of awarding the GS mark (NEQ)

(征求意见稿)

(本稿完成日期: 20190507)

(在提交反馈意见时, 请将您知道的相关专利连同支持文件一并附上)

- 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

目 录

前言	II
引言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语与定义	1
4 方法一：气相色谱-质谱法 (GC-MS)	2
5 方法二：高效液相色谱法 (HPLC)	7
6 方法三：核磁共振氢谱法 (^1H NMR)	10
7 试验报告	13
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、定性离子和定量选择离子	14
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-质谱选择离子色谱图	15
附录 C (资料性附录) 18 种多环芳烃液相色谱保留时间	16
附录 D (资料性附录) 18 种多环芳烃典型液相色谱图	17

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准的附录A、附录B、附录C 为资料性附录。

本标准由全国汽车标准化技术委员会（SAC/TC 114）提出并归口。

本标准主要起草单位：

本标准主要起草人：

本标准为首次发布。

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，长期处于多环芳烃污染的环境中，可引起急性或慢性伤害，因此多环芳烃已被国际癌症研究中心列为致癌物。国家标准GB 30512《汽车禁用物质要求》修订版将规定汽车零件及其材料中多环芳烃的限量。

本标准用于检测汽车零部件非金属材料中多环芳烃的含量，以确定其是否符合GB 30512《汽车禁用物质要求》修订版标准的要求。

本标准自发布之日起实施。

汽车材料中多环芳烃的检测方法

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（GC-MS）、高效液相色谱法（HPLC）、核磁共振氢谱法（¹H NMR）的检测方法等内容。

本标准适用于汽车非金属材料中18种多环芳烃的定性与定量测试。其中，方法一气相色谱-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；方法二高效液相色谱法适用于纺织品、塑料、橡胶材料中多环芳烃的测试；方法三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，仅所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 28189-2011 纺织品 多环芳烃的测定

GB/T 29614-2013 橡胶中多环芳烃含量的测定

GB/T 29616-2013 热塑性弹性体-多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

GB/T 36946-2018 皮革 化学试验 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

SN/T 1877.2-2007 塑料原料及其制品中多环芳烃的测定方法

SN/T 1877.4-2007 橡胶及其制品中多环芳烃的测定方法

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)

多环芳烃,是指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。本部分的多环芳烃指表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	茕	Acenaphthene (ANA)	83-32-9
3	茕烯	Acenaphthylene (ANY)	208-96-8
4	芴	Fluorene (FLU)	86-73-7
5	蒽	Anthracene (ANT)	120-12-7

序号	中文名称	英文名称 (缩写)	CAS 号
6	菲	Phenanthrene (PHE)	85-01-8
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[g,h,i]芘	Indeno[g,h,i] Pyrene (IPY)	193-39-5

4 方法一：气相色谱-质谱法 (GC-MS)

4.1 原理

试样经超声提取，必要时提取液经硅胶固相萃取柱净化后，浓缩，定容，用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 测定，内标法定量。

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 正己烷+丙酮（体积比 1:1）。
- 4.3.7 正己烷+二氯甲烷（体积比 3:2）。
- 4.3.8 二甲亚砜：用环己烷饱和。
- 4.3.9 4%的氯化钠溶液：4 g 氯化钠溶于 100 mL 水中。
- 4.3.10 氮气：纯度大于 99.99%。
- 4.3.11 18 种多环芳烃标准溶液。
- 4.3.12 内标物 1：八氘代萘溶液 (naphthalene-d8)。
- 4.3.13 内标物 2：十氘代芘溶液 (pyrene-d10)。
- 4.3.14 内标物 3：十二氘代苯并[a]芘溶液 [benzo(a)pyrene-d12]。

4.3.15 内标物混合溶液的配制：准确称取适量的内标物 1（4.3.12）、内标物 2（4.3.13）和内标物 3（4.3.14），用相应的提取溶剂（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 20 mg/L 的混合内标液。

表2 不同类型样品对应的提取试剂

样品类型	提取溶剂
纺织品	正己烷+丙酮（4.3.6）
塑料	正己烷+丙酮（4.3.6）
热塑性弹性体	甲苯（4.3.2）
橡胶	甲苯（4.3.2）
皮革	正己烷+丙酮（4.3.6）

4.3.16 混合标准溶液的配制：准确移取适量的 18 种多环芳烃混合标准溶液（4.3.11），用相应的提取溶剂逐级稀释成质量浓度范围为 2.5 μg/L-250 μg/L 之间的系列标准溶液，再分别加入适量内标物混合溶液（4.3.15）使得每个标准溶液中三种内标物的浓度为 100 μg/L，混合均匀。

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

4.4 仪器和设备

使用下列仪器和设备进行试验：

- a) 气相色谱-质谱联用仪；
- b) 超声波水浴装置：在不放入金属筐时，其功率应大于 0.28 W/cm²，带有内部或外部调温器（温控器）；
- c) 密闭微波萃取仪；
- d) 分析天平：精度至 0.1 mg；
- e) 固相萃取装置；
- f) 氮吹仪；
- g) 旋转蒸发仪；
- h) 聚四氟乙烯滤膜：0.45 μm；
- i) 移液管或移液器；
- j) 液氮粉碎机，配置 1 mm 孔径筛网；
- k) 刻度试管，15-20 mL，带密封盖。

4.5 样品制备

用剪刀（或类似工具）将有代表性的样品剪成粒径小于 1 mm 的颗粒并混匀，必要时可使用液氮粉碎机进行粉碎。

注：如遇质地较硬样品，建议采用液氮粉碎机进行粉碎，因为如果粉碎过程发热，容易造成多环芳烃损失，进而可能影响测试结果的准确性。

4.6 提取与净化

4.6.1 提取

4.6.1.1 超声萃取：准确称取 0.2 g 剪碎后的样品，精确至 0.0001 g，放入带密封盖的螺口刻度试管（4.4.11），准确加入 10 mL、含 100 $\mu\text{g/L}$ 内标的提取溶剂（表 2）并密封试管，置于超声水浴装置中，在 (60 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 水温下超声提取 (60 ± 2) min。提取完成后，取出刻度试管冷却至室温并混合均匀。

4.6.1.2 微波萃取：准确称取 1 g 粉碎后的样品，精确至 0.0001 g，放入萃取罐中，加入 15 mL、含 100 $\mu\text{g/L}$ 内标的提取溶剂（表 2），置于微波消解仪中，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中，并用 5 mL、含 100 $\mu\text{g/L}$ 内标的提取溶剂分两次洗涤萃取罐，合并以上溶液。

4.6.1.3 不同类型样品对应的提取方式如表 3 所示。

表3 不同类型样品对应的提取方式

样品类型	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 纺织品样品净化

将4.6.1超声提取液冷却至室温后转移至旋转蒸发瓶中，用5 mL正己烷（4.3.1）分两次（每次2.5 mL）洗涤螺口刻度试管，合并上述溶液。在 (35 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 水浴下使用旋转蒸发器蒸发至近干，用2 mL正己烷（4.3.1）分两次洗涤旋转蒸发瓶，合并洗涤液。将洗涤液过已用正己烷（4.3.1）活化的固相萃取柱（4.3.17），控制流速为0.5 滴/s。再用5 mL正己烷（4.3.1）淋洗，并弃掉淋洗液。用5 mL正己烷+二氯甲烷（4.3.7）溶液将样品洗脱，收集洗脱液。在 (35 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 水浴中，用氮吹仪缓慢吹至近干，用正己烷+丙酮（4.3.6）溶解并定容至5.00 mL。用0.45 μm 滤膜将样品溶液过滤至小瓶中，待气相色谱-质谱分析，必要时可经稀释后再上机分析。

4.6.2.2 塑料样品净化

将4.6.2微波萃取液冷却至室温后转移至旋转蒸发瓶中，用5 mL正己烷（4.3.1）分两次（每次2.5 mL）洗涤螺口刻度试管，合并上述溶液。在 (35 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 水浴下使用旋转蒸发器蒸发至近干，用2 mL正己烷（4.3.1）分两次洗涤旋转蒸发瓶，合并洗涤液。将洗涤液过已用正己烷（4.3.1）活化的固相萃取柱（4.3.17），控制流速为0.5 滴/s。再用5 mL正己烷（4.3.1）淋洗，并弃掉淋洗液。用5 mL正己烷+二氯甲烷（4.3.7）溶液将样品洗脱，收集洗脱液。在 (35 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 水浴中，用氮吹仪缓慢吹至近干，用正己烷+丙酮（4.3.6）溶解并定容至5.00 mL。用0.45 μm 滤膜将样品溶液过滤至小瓶中，待气相色谱-质谱分析，必要时可经稀释后再上机分析。

4.6.2.3 热塑性弹性体样品净化

在加热温度不大于40 $^{\circ}\text{C}$ 时，采用旋转蒸发器将4.6.1超声提取液浓缩至大约1 mL，加入10 mL环己烷（4.3.5）溶解样品，将溶解后的样品转移至已加入8 mL二甲亚砜（4.3.8）的分液漏斗中，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（4.3.8）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（4.3.5）和80 mL

氯化钠溶液（4.3.9），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（4.3.5）重复提取一次，合并萃取液，弃去水相。将萃取液连续用5 mL 70 °C的氯化钠溶液（4.3.9）洗涤2次，弃去水层。合并环己烷层，用氮吹仪缓慢吹至近干，并用甲苯（4.3.2）定容至5.00 mL。用0.45 μm滤膜将样品溶液过滤至小瓶中，待GC-MS分析，必要时可经稀释后再上机分析。

4.6.2.4 橡胶样品净化

将4.6.1超声提取液冷却至室温后，过已用正己烷（4.3.1）活化的固相萃取柱（4.3.17），控制流速为0.5 滴/s。再用5 mL正己烷（4.3.1）淋洗，并弃掉淋洗液。用5 mL正己烷+二氯甲烷（4.3.7）溶液将样品洗脱，收集洗脱液。在（35±2）°C水浴中，用氮吹仪缓慢吹至近干，并用甲苯（4.3.2）定容至5.00 mL。用0.45 μm滤膜将样品溶液过滤至小瓶中，待气相色谱-质谱分析，必要时可经稀释后再上机分析。

4.6.2.5 皮革样品净化

将4.6.1超声提取液冷却至室温后转移至旋转蒸发瓶中，用5 mL正己烷（4.3.1）分两次（每次2.5 mL）洗涤螺口刻度试管，合并上述溶液。在（35±2）°C水浴下使用旋转蒸发器蒸发至近干，用2 mL正己烷（4.3.1）分两次洗涤旋转蒸发瓶，合并洗涤液。将洗涤液过已用正己烷（4.3.1）活化的固相萃取柱（4.3.17），控制流速为0.5 滴/s。再用5 mL正己烷（4.3.1）淋洗，并弃掉淋洗液。用5 mL正己烷+二氯甲烷（4.3.7）溶液将样品洗脱，收集洗脱液。在（35±2）°C水浴中，用氮吹仪缓慢吹至近干，用正己烷+丙酮（4.3.6）溶解并定容至5.00 mL。用0.45 μm滤膜将样品溶液过滤至小瓶中，待气相色谱-质谱分析，必要时可经稀释后再上机分析。

4.7 内标标准曲线的绘制

对标准混合溶液（4.3.16）进行气相色谱-质谱分析，以多环芳烃的质量浓度为横坐标，多环芳烃和对应内标物峰面积的比值为纵坐标作图，可得一条通过原点的直线，即内标标准曲线。

4.8 分析方法

4.8.1 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：20 m×0.18 mm×0.14 μm；

b) 色谱升温程序：50 °C（2 min） $\xrightarrow{11\text{ °C/min}}$ 320 °C（8 min）；

c) 进样口温度：280 °C；

d) 色谱-质谱接口温度：280°C；

e) 离子源温度：230 °C；

f) 四极杆温度：150 °C；

g) 载气：氦气，纯度≥99.999%，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，1.0 min 后开阀；

- m) 进样量: 1.0 μL;
n) 溶剂延迟: 3 min。

4.8.2 气相色谱-质谱定性及定量分析

按上述分析条件对多环芳烃混合标准溶液(4.3.16)及样品溶液进行分析,根据色谱峰的保留时间并参见附录A的多环芳烃的定性离子进行定性分析。参考附录A的定量离子的峰面积,采用内标法进行定量。气相色谱-质谱选择离子色谱图参见附录B。

4.9 空白试验

除不加试样外,按照上述步骤进行空白试验。每分析10个样品溶液需要运行一次空白试验。

4.10 结果计算

按式(1)计算待测液样品溶液中多环芳烃的浓度:

$$C_i = \frac{A_i}{A_s \times K_i} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

C_i ——待测液样品溶液中每种多环芳烃的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

K_i ——每种多环芳烃内标标准曲线的斜率;

A_i ——待测液样品溶液中每种多环芳烃的峰面积;

A_s ——待测液样品溶液中每种多环芳烃所对应内标物的峰面积。

试样中各种多环芳烃的含量按式(2)计算:

$$X_i = \frac{f \times (C_i - C_0) \times V}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X_i ——试样中各种多环芳烃的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

f ——待测液样品溶液的稀释因子;

C_i ——待测液样品溶液中每种多环芳烃的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 ——空白液中每种多环芳烃的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——样品溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——样品质量,单位为克(g)。

试验结果以各种多环芳烃的检测结果分别表示,计算结果精确到小数点后两位。

4.11 测定低限

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80%~120%。

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10%。

5 方法二：高效液相色谱法（HPLC）

5.1 原理

将汽车非金属材料样品制备成试样，加适当溶剂后微波萃取，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测定、外标法定量。

5.2 适用材料类型

本方法适用于汽车非金属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 正己烷+丙酮（1+1）。

5.3.6 正己烷+二氯甲烷（3+2）。

5.3.7 氮气：纯度大于 99.99%。

5.3.8 18 种多环芳烃标准溶液。

5.3.9 混合标准溶液的配制：准确移取适量的 18 种多环芳烃混合标准溶液（5.3.8），用正己烷+丙酮混合溶剂逐级稀释成质量浓度范围为 2.5 ng/mL-250 ng/mL 之间的系列标准溶液各 1 mL。

5.3.10 硅胶固相萃取柱：500 mg/3 mL 或相当，使用前用正己烷（5.3.2）活化，使之保持湿润。

5.3.11 移液管或移液器。

5.3.12 一级水。

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 密闭微波萃取仪。

5.4.3 液氮粉碎机，配置 1 mm 孔径筛网。

5.4.4 固相萃取装置。

5.4.5 分析天平：精确至 0.1 mg。

5.4.6 氮吹仪。

5.5 样品制备

将材料样品破碎成小于1cm×1cm的小块，经液氮冷冻后用粉碎机（5.4.3）破碎成粒径小于1mm的颗粒。

5.6 提取与净化

5.6.1 提取

准确称取1 g粉碎后的样品，精确至0.0001 g，放入萃取罐中，加入15 mL正己烷+丙酮溶液（5.3.5），置于微波消解仪（5.4.2）中，升温至100 °C，保持15 min，冷却至室温，将萃取液完全转移至具塞试管中，并用5 mL正己烷+丙酮溶液（5.3.5）分两次洗涤萃取罐，合并以上溶液，用氮气（5.3.7）吹或用其他方法浓缩至近干，加入2 mL正己烷（5.3.2），振荡溶解，按5.6.2进行净化处理。

5.6.2 净化

5.6.2.1 塑料样品净化

在按5.6.1处理后的样品溶液中加入5 mL正己烷（5.3.2），溶液如有沉淀产生，静置后，上清液转出。沉淀用5 mL正己烷（5.3.2）分2次洗涤，合并上清液。上清液用氮吹或其他方式浓缩至近干，加2 mL正己烷（5.3.2）振荡溶解，过已用正己烷（5.3.2）活化的硅胶固相萃取柱（5.3.10），控制流速为0.5滴/s。再用5 mL正己烷（5.3.2）淋洗，并弃掉淋洗液。用5 mL正己烷+二氯甲烷溶液（5.3.6）洗脱，收集洗脱液，用氮吹或其他方式浓缩至近干，用10.00 mL乙腈（5.3.1）定容后，进行高效液相色谱分析，必要时可经稀释后再上机分析；如无沉淀产生，溶液用氮吹或其他方式浓缩至近干，加2 mL正己烷（5.3.2）振荡溶解，过已用正己烷（5.3.2）活化的硅胶固相萃取柱（5.3.10），控制流速为0.5滴/s。再用5 mL正己烷（5.3.2）淋洗，并弃掉淋洗液。用5 mL正己烷+二氯甲烷溶液（5.3.6）洗脱，收集洗脱液，用氮吹或其他方式浓缩至近干，用10.00 mL乙腈（5.3.1）定容后，进行高效液相色谱分析，必要时可经稀释后再上机分析。

5.6.2.2 橡胶样品净化

将5.6.1处理后的样品溶液过已用正己烷（5.3.2）活化的硅胶固相萃取柱（5.3.10），控制流速为0.5滴/s。再用5 mL正己烷（5.3.2）淋洗，并弃掉淋洗液。用5 mL正己烷+二氯甲烷溶液（5.3.6）洗脱，收集洗脱液，用氮气（5.3.7）吹或用其他方法浓缩至干，准确移取10.00 mL乙腈（5.3.1）溶解后，进行高效液相色谱分析，必要时可经稀释后再上机分析。

5.7 标准曲线的绘制

对标准混合溶液（5.3.9）进行高效液相色谱分析，以多环芳烃的质量浓度为横坐标，多环芳烃峰面积为纵坐标作图，可得一条通过原点的直线，即标准曲线。

5.8 分析方法

5.8.1 测定条件

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

表4 流动相及流速

时间/min	流速 (mL/min)	乙腈/%	水/%
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

5.8.2 高效液相色谱测定

按上述分析条件(5.8.1)对多环芳烃混合标准溶液(5.3.9)及样品溶液进行分析,根据色谱峰的保留时间定性,外标法定量,必要时用GC-MS确证。所得多环芳烃的保留时间见附录C,典型的液相色谱图参见附录D。

5.9 空白试验

随同试样进行空白试验。

5.10 结果计算

按式(3)计算样品溶液中多环芳烃的浓度:

$$c_i = \frac{A_i}{K_i} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

c_i ——样品溶液中每种多环芳烃的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

K_i ——每种多环芳烃标准曲线的斜率;

A_i ——样品溶液中每种多环芳烃的峰面积。

试样中各种多环芳烃的含量按式(4)计算:

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

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 ——样品溶液的稀释因子;

c_i ——样品溶液中每种多环芳烃的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

c_0 ——空白液中每种多环芳烃的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——样品溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——样品质量,单位为克(g)。

试验结果以各种多环芳烃的检测结果分别表示,计算结果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	检测限/ (mg/kg)	序号	化合物名称	检测限/ (mg/kg)
1	萘	0.02	10	蒽	0.05
2	芴烯	0.02	11	苯并[b]荧蒹	0.05
3	芴	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	茚并[g, h, i]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(二萘嵌苯)	0.05

5.12 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80%-120%。

5.13 精密度

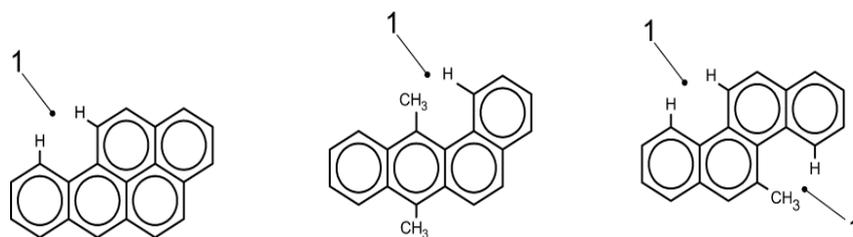
同一实验室, 由同一操作者使用相同设备, 按照相同的测试方法, 对同一被测对象相互独立进行的测试获得的两次测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的10%。

6 方法三: 核磁共振氢谱法 (^1H NMR)

6.1 原理

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沿有典型的三边凹区, 这个区域的氢原子被叫做“湾区氢”, ^1H 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 ^1H NMR测定样品溶液中“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。

6.3.2 正己烷。

6.3.3 二氯甲烷。

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 3516-2006 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：1H；

b) 相位角：30°；

c) 谱宽： -2×10^{-6} — $+12 \times 10^{-6}$ ；

d) 采样次数：256；

e) 延迟时间：2 s。

6.5 样品制备与提取

6.5.1 样品制备

样品量应足够多，以能提供至少 0.35 g 的提取油。把样品剪成大小不超过 1 mm × 1 mm × 2 mm 的颗粒。

6.5.2 样品提取

用小滤纸卷起试样插入到抽提器（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（6.3.1），抽提 8 h。

为避免氧化，使用氮气（6.3.4）吹干提取液。

6.6 提取液的纯化

6.6.1 称取 100 mg ± 5 mg（精确到 0.1 mg）干的抽提物到小瓶中，加入 1 mL 二氯甲烷（6.3.3）溶解，可能有些不溶物。

6.6.2 SPE 柱调节：采用 5 mL 注射器，加 5 mL 二氯甲烷（6.3.3）进行洗脱。

6.6.3 当所有二氯甲烷都注射完，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（6.3.2）洗脱非极性组分。在洗脱过程中，保持不超过 5 mL/min 的平稳流速。

- 6.6.5 当所有的 25 mL 的正己烷通过 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（6.3.4）吹干提取液。
- 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（6.6.1-6.6.7），每次使用新鲜的纯化剂。
- 6.6.9 计算三个回收率的平均值。如果单个测试值在平均值的±5%以内，进行 6.7 的操作。否则，继续抽提纯化，直至 3 个测试值都在平均值的±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 ^1H NMR 谱测定。
- 6.7.2 在一玻璃小瓶中，用约 1 mL 氘代氯仿（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；如果溶剂不够的话，多加一些氘代氯仿。
- 6.7.3 对从 6.6.7 和 6.6.8 中得到的干燥残渣进行核磁共振测试。
- 6.7.4 向核磁共振管中添加约 0.5 mL 的样品溶液（6.7.1），将样品置入仪器中按 6.4.5 条件进行核磁共振测试。
- 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， 6.0×10^{-6} – 9.5×10^{-6} ，包括氯仿信号（未氘代的氯仿）；

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

I_2 ：湾区面积（ 8.3×10^{-6} – 9.5×10^{-6} ）；

I_3 ：脂肪类和烯烃区域面积（ 0.2×10^{-6} – 5.8×10^{-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 CHCl_3 的积分面积；

I_{TMS} ：样品溶液中 TMS 的积分面积；

I_{CHCl_3} ：样品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（5）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：

$$\omega(\text{H}_{\text{Bay}}) = \frac{I_2}{I_1 + I_3} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

7 试验报告

报告中至少应给出下述内容：

- 样品信息、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、定性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、定性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、定性离子和定量选择离子

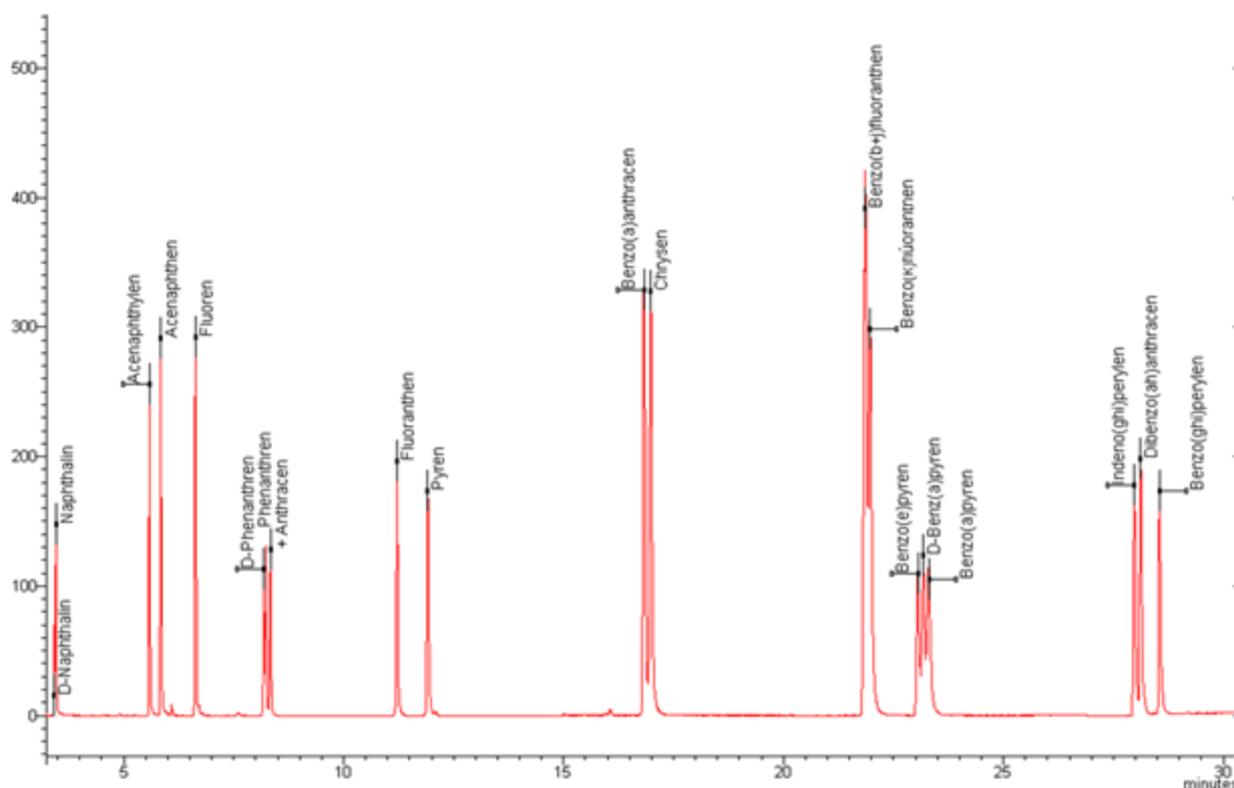
序号	化合物名称	化学分子式	相对分子质量	特征离子	定量离子	内标
1	八氘代萘 (内标1)	C ₁₀ D ₈	136	108, 136, 137	136	----
2	萘	C ₁₀ H ₈	128	129, 128, 127	128	八氘代萘 (内标1)
3	十氘代蒽 (内标2)	C ₁₆ D ₁₀	212	106, 212, 213	212	----
4	萘烯	C ₁₂ H ₈	152	153, 152, 151	152	十氘代蒽 (内标2)
5	萘	C ₁₂ H ₁₀	154	154, 153, 152	153	
6	芴	C ₁₃ H ₁₀	166	167, 166, 165	166	
7	菲	C ₁₄ H ₁₀	178	179, 178, 176	178	
8	蒽	C ₁₄ H ₁₀	178	179, 178, 176	178	
9	荧蒽	C ₁₆ H ₁₀	202	203, 202, 101	202	
10	蒽	C ₁₆ H ₁₀	202	203, 202, 101	202	
11	苯并[a]蒽	C ₁₈ H ₁₂	228	229, 228, 226	228	
12	蒽	C ₁₈ H ₁₂	228	229, 228, 226	228	
13	氘代苯并[a]蒽 (内标3)	C ₂₀ D ₁₂	264	265, 264, 260	264	
14	苯并[b]荧蒽	C ₂₀ H ₁₂	252	253, 252, 126	252	氘代苯并 [a]蒽(内 标3)
15	苯并[k]荧蒽	C ₂₀ H ₁₂	252	253, 252, 126	252	
16	苯并[j]荧蒽	C ₂₀ H ₁₂	252	253, 252, 126	252	
17	苯并[a]蒽	C ₂₀ H ₁₂	252	253, 252, 126	252	
18	苯并[e]蒽	C ₂₀ H ₁₂	252	253, 252, 126	252	
19	茚并[g, h, i]蒽	C ₂₂ H ₁₂	276	276, 227, 138	276	
20	二苯并[a, h]蒽	C ₂₂ H ₁₄	278	279, 278, 139	278	
21	苯并[g, h, i]蒽(二萘嵌苯)	C ₂₂ H ₁₂	276	277, 276, 138	276	

注：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样品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-质谱选择离子色谱图见图B.1。



3, 418	八氘代萘D-naphthalene	16, 830	苯并[a]蒽Benzo (a) anthracene
8, 186	十氘代菲D-phenanthrene	16, 982	蒽Chrysene
23, 182	氘代苯并[a]芘D-benzo[a]pyrene	21, 860	苯并[b+j]荧蒽Benzo (b+ j) fluoranthene
3, 459	萘Naphthalene	21, 964	苯并[k]荧蒽Benzo (k) fluoranthene
5, 586	芘烯Acenaphthylene	23, 055	苯并[e]芘Benzo (e) pyrene
5, 845	芘Acenaphthene	23, 302	苯并[a]芘Benzo (a) pyrene
6, 634	芴Fluorene	27, 974	茚并[g, h, i]芘Indeno (ghi) perylene
8, 235	菲Phenanthrene	28, 121	二苯并[a, h]蒽Dibenzo (ah) anthracene
8, 337	蒽Anthracene	28, 549	苯并[g, h, i]芘 (二萘嵌苯) Benzo (ghi) perylen
11, 217	荧蒽Fluoranthene		
11, 914	芘Pyrene		

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

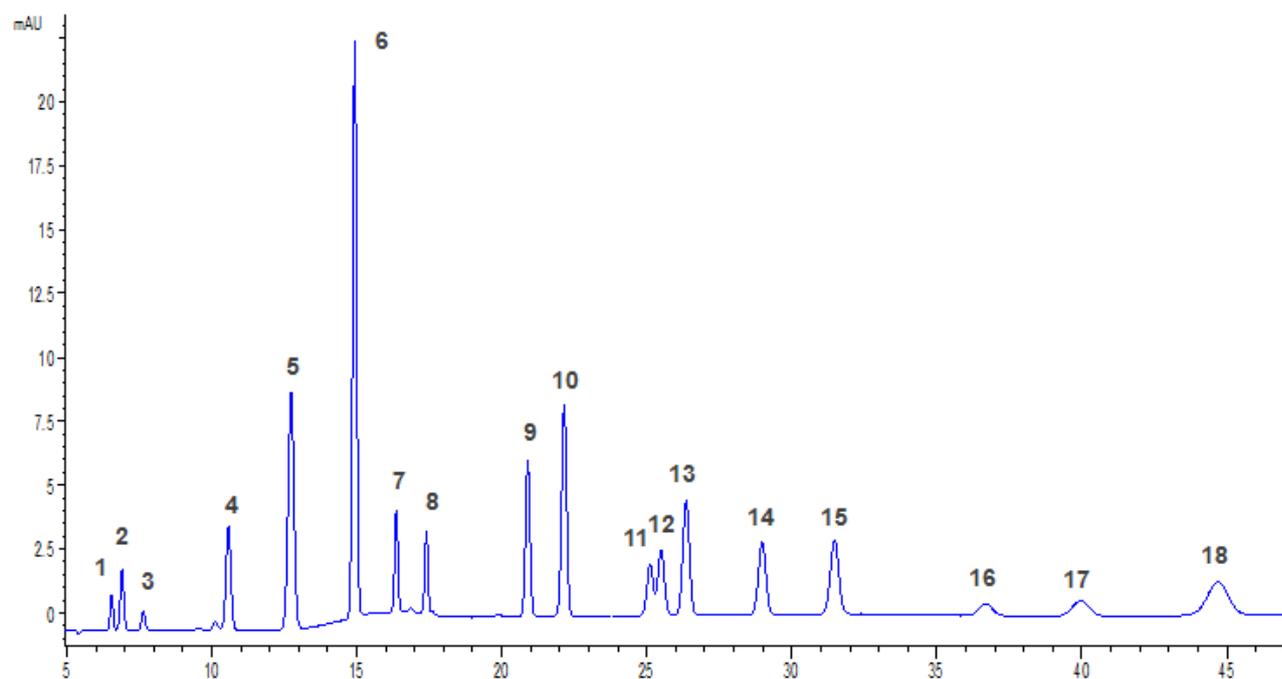
18种多环芳烃液相色谱保留时间见表C.1。

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	蒽烯	254	6.893
3	蒽	254	7.638
4	芴	254	10.584
5	菲	254	12.707
6	葱	254	14.918
7	荧葱	254	16.37
8	芘	254	17.398
9	苯并[<i>a</i>]葱	254	20.893
10	蒾	254	22.155
11	苯并[<i>b</i>]荧葱	254	25.237
12	苯并[<i>k</i>]荧葱	254	25.504
13	苯并[<i>j</i>]荧葱	254	26.382
14	苯并[<i>a</i>]芘	254	28.975
15	苯并[<i>e</i>]芘	254	31.589
16	茚并[1, 2, 3- <i>c, d</i>]芘	254	36.476
17	苯并[<i>g, h, i</i>]芘	254	39.976
18	二苯并[<i>a, h</i>]葱	254	44.854

附 录 D
(资料性附录)
18 种多环芳烃典型液相色谱图

18种多环芳烃典型液相色谱图见图D.1。



- | | |
|--------------------|---------------------------------|
| 1——萘 | 10——蒽 |
| 2——芴烯 | 11——苯并[<i>b</i>]荧蒹 |
| 3——芴 | 12——苯并[<i>k</i>]荧蒹 |
| 4——芴 | 13——苯并[<i>j</i>]荧蒹 |
| 5——菲 | 14——苯并[<i>a</i>]芘 |
| 6——蒽 | 15——苯并[<i>e</i>]芘 |
| 7——荧蒹 | 16——茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘 |
| 8——芘 | 17——苯并[<i>g, h, i</i>]芘(二萘嵌苯) |
| 9——苯并[<i>a</i>]蒽 | 18——二苯并[<i>a, h</i>]蒽 |

图 D.1 18 种多环芳烃典型液相色谱图