

《汽车材料中多环芳烃的检测方法》征求意见稿

编制说明

1. 工作简况（包括任务来源、主要工作过程、主要参加单位和工作组成员及其所做的工作等）

1.1. 任务来源

随着我国汽车产业的快速发展，汽车产销量和社会保有量持续提高，每年汽车报废量也不断增加。为节约资源，保护环境，建设资源节约型、环境友好型两型社会，落实科学发展观，发改委、科技部和环保总局等三部委于 2006 年联合发布了《汽车产品回收利用技术政策》，以指导汽车生产和销售及相关企业开展并推动汽车产品报废回收工作。为了加强车辆回收利用方面标准的研究制定工作，更好地完成车辆回收利用方面标准的起草任务，国家标准化管理委员会批复全国汽标委于 2008 年 4 月筹备成立了“道路车辆回收利用工作组”，工作组下设“车辆回收与再利用研究”、“禁限用物质控制”和“零部件再制造”三个标准及技术研究小组。

自 2016 年以来，国家又相继发布了一系列政策文件，《国家标准化体系建设发展规划（2016-2020 年）》中，要求研制工业品生态设计标准体系，制修订电子电气产品、汽车等相关有毒有害物质管控标准。《装备制造业标准化和质量提升规划》中，提出要完善绿色制造标准体系，重点研究绿色设计、工艺、装备、材料及管理等绿色生产标准。工信部规〔2016〕225 号《工业绿色发展规划（2016-2020 年）》中，指出推进电器电子、汽车等重点产品有毒有害物质限制使用。工信部联节〔2016〕304 号《绿色制造标准体系建设指南》《循环发展引领计划（征求意见稿）》、国发〔2016〕74 号国务院《“十三五”节能减排综合工作方案》、国办发〔2016〕99 号国务院办公厅《生产者责任延伸制度推行方案》等文件也均提到了生态设计无害化方面的要求。

2017 年 8 月 7 日，工信部公布了 2017 年第二批行业标准制修订计划，《汽车材料中

多环芳烃的检测方法》正式立项，项目编号为 2017-0740T-QC。

1.2. 标准主要编制过程

1.2.1. 调研、收集分析国内外相关资料

标准起草小组根据标准制订的需要，收集了国内外有关多环芳烃管控的政策、法规和标准资料，包括欧盟 REACH 法规及其规定的测试标准 EN 16143: 2013 Petroleum products – Determination of content of Benzo(a)pyrene (BaP) and selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in extender oils – Procedure using double LC cleaning and GC/MS analysis)、ISO 21461-2012 Rubber -- Determination of the aromaticity of oil in vulcanized rubber compounds、德国 GS 认证及其规定的测试标准 AfPS GS 2014:01 PAK Testing and assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the course of awarding the GS mark 及国内出入境检验检疫行业标准以及不同类型产品中多环芳烃含量测定的推荐性标准，同时进行了深入的试验验证工作，并撰写了调研报告。

在经过大量的资料收集整理、试验验证的基础上，提出了标准提纲，确定了该标准的框架内容和技术要求。标准起草小组成员单位内部进行讨论、论证，形成标准初步文本。

1.2.2. 《汽车材料中多环芳烃的检测方法》标准起草小组第一次讨论会

全国汽车标准化技术委员会道路车辆回收利用标准研究工作组于 2017 年 8 月 23 日—24 日在呼伦贝尔召开 2017 年工作组工作会议。会议上，中国汽车技术研究中心试验所张仲荣介绍了《汽车材料中多环芳烃检测方法》报告，对多环芳烃的危害、标准制定的背景、国内外相关行业关于多环芳烃的检测方法、限值要求等内容进行了介绍。之后，工作组对《汽车材料中多环芳烃检测方法》行业标准草稿进行了框架讨论并形成修改意见，主要包括以下几方面：一是需注意标准的延续性，建议参照 GB/T 30512-2014《汽车禁用物质要求》及检测方法标准 QC/T 941、QC/T 942、QC/T 943、QC/T 944 等，形成一套完整的标准体系；二是对于此标准中提及的三种检测方法应独立按照完整、有条

理、有针对性的框架进行编制，避免某些条目出现混淆；三是建议针对不同类型的汽车材料对应不同的前处理方法；四是对于多环芳烃的限值要求的研究需进一步深入，包括管控种类和数量以及限值的对应情况。该项标准已于 2017 年 8 月初由工信部下达行业标准制定计划，工作组将利用 2 年左右的时间完成标准的制定工作。

1.2.3. 《汽车材料中多环芳烃的检测方法》标准起草小组第二次讨论会

2018 年 5 月 30 日，全国汽车标准化技术委员会整车分标委秘书处在中国汽车技术研究中心有限公司组织召开了汽车禁用物质要求标准起草组会议。会议对 QC/T 《汽车材料中多环芳烃的检测方法》进行了研讨，与会专家充分讨论了标准的整体框架、名称、适用范围、相关技术条款等内容，达成了一定共识，并完成了后续工作的安排。会议一致认为，按照材料来列分章节，导致标准不能覆盖全部材料，覆盖面不全。建议按照不同方法来分类，把原理、适用材料类型、制样、试剂分别归总到不同的方法中。

1.2.4. 《汽车材料中多环芳烃的检测方法》标准起草小组第三次讨论会

2018 年 9 月 10 日,全国汽车标准化技术委员会道路车辆回收利用标准工作组秘书处在甘肃兰州召开了汽标委道路车辆回收利用标准工作组 2018 年工作会议。会议对《汽车材料中多环芳烃的检测方法》标准草案进行了讨论，就标准的标准框架、适用范围、技术细节等内容进行了充分讨论，重点讨论了含有多环芳烃的材料管控清单等内容，会议对标准的文本进行逐条审议后，对标准文本提出了部分修改意见，并就后期的行业调研和试验参数调研进行了详细的工作安排。

1.2.5. 《汽车材料中多环芳烃的检测方法》标准技术研讨会

2019 年 2 月 26 日，中国汽车技术研究中心有限公司试验所在天津组织召开了禁用物质（多环芳烃）检测技术研讨交流会，包括中汽中心标准所、数据资源中心、主机厂和第三方检测机构在内的共计 20 余名代表参加会议。与会专家就《汽车材料中多环芳烃的检测方法》中测试方法技术细节和试验参数进行了充分的交流和讨论，并制定了下一步的工作计划：GC-MS 方法前处理中样品种类与提取溶剂对应关系的研究和确定；GC-MS 方法前处理中对于热塑性弹性体净化方法的研究和确定；GC-MS 方法和 HPLC

方法回收率的研究和范围的确定。

2. 标准编制原则和主要内容（如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等）的论据，解决的主要问题，修订标准时应列出与原标准的主要差异和水平对比

2.1. 标准的制订原则

（1）按照 GB/T1.1《标准化工作导则 第一部分：标准的结构和编写规则》的要求和规定编写；

（2）贯彻回收利用相关的战略、规划、法律法规等，如《国家标准化体系建设发展规划（2016-2020 年）》、《装备制造业标准化和质量提升规划》、《工业绿色发展规划（2016-2020 年）》、《绿色制造标准体系建设指南》、《循环发展引领计划(征求意见稿)》、《“十三五”节能减排综合工作方案》、《生产者责任延伸制度推行方案》、《汽车产品回收利用技术政策》等；

（3）注重标准与发达国家或地区标准的一致性。

2.2. 标准的主要内容

2.2.1. 标准的属性及适用范围

本标准为汽车行业标准。

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/T 30512-20XX《汽车禁用物质要求》修订版标准的要求。

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。

2.2.2. 术语与定义

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	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
7	芘	Pyrene (PYR)	129-00-0
8	蒾	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

2.2.3. 方法一：气相色谱-质谱法 (GC-MS)

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。

2.2.3.1. 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。

2.2.3.2. 试剂、材料和主要设备

正己烷、甲苯、丙酮、环己烷、二氯甲烷、二甲亚砜、三种内标物、18 种多环芳烃标准溶液、硅胶固相萃取小柱、气相色谱-质谱联用仪、天平、超声波水浴装置、微波

萃取仪、液氮粉碎机等。

2.2.3.3. 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。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。

2.2.3.4. 前处理方式

提取溶剂、提取方式、净化方式等论据详见表 2。

表 2 方法一 气相色谱-质谱法 提取溶剂、提取方式和净化方式汇总

样品类型	提取溶剂	提取方式	净化方式	参考标准
纺织品	正己烷+丙酮 (1+1)	超声提取	硅胶固相萃取	GB/T 28189-2011 《纺织品 多环芳烃的测定》
塑料	正己烷+丙酮 (1+1)	微波萃取	硅胶固相萃取	SN/T 1877.2-2007 《塑料原料及其制品中多环芳烃的测定方法》
热塑性弹性体	甲苯	超声提取	液液萃取	GB/T 29616-2013 《热塑性弹性体 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》
橡胶	甲苯	超声提取	硅胶固相萃取	AfPS GS 2014:01 PAK Testing and assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the course of awarding the GS mark
皮革	正己烷+丙酮 (1+1)	超声提取	硅胶固相萃取	GB/T 36946-2018《皮革 化学测试 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》

2.2.3.5. 分析方法

本方法采用内标法定量。

对标准混合溶液进行气相色谱-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。

2.2.3.6. 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。

2.2.3.7. 检测低限

本方法的测定低限为 0.1 mg/kg。

2.2.3.8. 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%。

2.2.3.9. 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%。

2.2.4. 方法二：高效液相色谱法（HPLC）

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。

2.2.4.1. 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。

2.2.4.2. 试剂、材料和主要设备

正己烷、乙腈、丙酮、二氯甲烷、18 种多环芳烃标准溶液、硅胶固相萃取小柱、高效液相色谱仪、天平、微波萃取仪、液氮粉碎机等。

2.2.4.3. 样品制备

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

2.2.4.4. 前处理方式

提取方式、提取溶剂、净化方式等论据详见表 3。

表 3 方法二 高效液相色谱法 提取溶剂、提取方式和净化方式汇总

样品类型	提取溶剂	提取方式	净化方式	参考标准
塑料	正己烷+丙酮 (1+1)	微波萃取	硅胶固相萃取	SN/T 1877.2-2007 《塑料原料及其制品中多环芳烃的测定方法》
橡胶	正己烷+丙酮 (1+1)	微波萃取	硅胶固相萃取	SN/T 1877.4-2007 《橡胶及其制品中多环芳烃的测定方法》

2.2.4.5. 分析方法

本方法采用外标法定量。

对标准混合溶液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。

2.2.4.6. 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。

2.2.4.7. 检测低限

18种多环芳烃的检测低限见表4。

表4 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

序号	化合物名称	检测限/ (mg/kg)	序号	化合物名称	检测限/ (mg/kg)
7	荧蒽	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

2.2.4.8. 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%。

2.2.4.9. 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%。

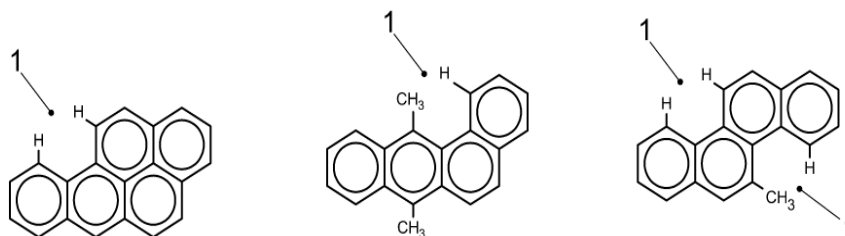
2.2.5. 方法三: 核磁共振氢谱法 (^1H NMR)

本方法适用于橡胶材料中多环芳烃的测试。

2.2.5.1. 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

2.2.5.2. 试剂、材料和主要设备

正己烷、丙酮、二氯甲烷、氘代氯仿、硅胶固相萃取装置、核磁共振氢谱仪、天平等。

2.2.5.3. 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。

2.2.5.4. 前处理方式

用小滤纸卷起试样插入到抽提器中，或直接把试样放入抽提器中。向抽滤瓶中注入丙酮，抽提 8 h。

通过硅胶固相萃取装置对提取液进行净化。

提取方式和净化方式均参考 GB/T 29614-2013 《橡胶中多环芳烃含量的测定》中相应条目。

2.2.5.5. 分析方法

对前处理得到的残渣中纯化后的萃取物，进行 $^1\text{H NMR}$ 谱测定。

2.2.5.6. 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：

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

2.2.6. 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。

2.2.7. 附录

本标准共包含 4 项资料性附录，分别为附录 A（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表）、附录 B（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（18 种多环芳烃液相色谱保留时间表）和附录 D（18 种多环芳烃典型液相色谱图）。

3. 主要试验（或验证）情况分析

标准起草小组根据标准制订的需要，对本标准的试验部分进行验证，并根据试验数据对部分标准条目进行制定。

3.1. 方法一：气相色谱-质谱法（GC-MS）

根据各参考标准，使用已知多环芳烃浓度的质控样品对标准方法中的提取和净化部分进行验证；通过分析已知多环芳烃浓度的质控样品确定方法检测低限；通过标准添加回收试验确定方法回收率；通过平行试验和人员比对确定方法精密度。

3.1.1. 提取和净化的验证试验

使用已知多环芳烃浓度的质控样品、根据标准方法中的要求进行试验，考察各质控样品分析结果与理论结果的相对偏差，以验证提取和净化部分的可操作性和适用性。

表 6 方法一 气相色谱-质谱法 提取和净化的验证试验数据

样品类型	提取方式	净化方式	质控样品的最大相对偏差 / %
纺织品	超声提取	硅胶固相萃取	4.64
塑料	微波萃取	硅胶固相萃取	1.26
热塑性弹性体	超声提取	液液萃取	1.87
橡胶	超声提取	硅胶固相萃取	5.39

皮革	超声提取	硅胶固相萃取	2.67
----	------	--------	------

从结果可以看出，标准方法中的提取和净化部分的验证试验通过，最大偏差不大于10%。表明标准中要求的提取方式可以对多环芳烃达到较好的提取效率，净化方式也未影响多环芳烃的分析结果，所以标准方法中的提取和净化部分制定是合理的。

3.1.2. 方法检测低限的探究试验

通过分析不同已知多环芳烃浓度的质控样品确定方法检测低限。

表 7 方法一 气相色谱-质谱法 检测低限的探究试验数据

样品类型	质控样品的理论浓度 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	与质控样品理论浓度 偏差最大的分析结果 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	质控样品的 最大相对偏差 / %
纺织品	0.05	0.0267	46.60
	0.1	0.1023	2.30
	0.2	0.1934	3.30
塑料	0.05	0.0334	33.20
	0.1	0.0948	5.20
	0.2	0.2049	2.45
热塑性弹性体	0.05	0.0407	18.60
	0.1	0.1049	4.90
	0.2	0.1869	6.55
橡胶	0.05	0.0215	57.00
	0.1	0.0982	1.80
	0.2	0.2015	0.75
皮革	0.05	0.0366	26.80
	0.1	0.0948	5.20
	0.2	0.1899	5.05

从结果可以看出，当质控样品浓度小于 0.1 mg/kg 时，质控样品的最大相对偏差已大于 10%；而当质控样品浓度大于或等于 0.1 mg/kg 时，质控样品的最大相对偏差均小于 10%。这很有可能是因为质控样中过低的多环芳烃浓度导致分析溶液浓度已超出标准工作曲线范围（2.5 ng/mL -250 ng/mL ），已无法按照标准工作曲线进行定量计算。因此，

此方法检测低限设定为 0.1 mg/kg。

3.1.3. 方法回收率的探究试验

通过标准添加回收试验确定方法回收率。

表 8 方法一 气相色谱-质谱法 回收率的探究试验数据

样品类型	提取方式	净化方式	添加水平 / mg·kg ⁻¹	偏差最大回收率 / %
纺织品	超声提取	硅胶固相萃取	0.1	93.14
			0.2	95.61
			1.0	101.31
塑料	微波萃取	硅胶固相萃取	0.1	96.33
			0.2	98.10
			1.0	96.38
热塑性弹性体	超声提取	液液萃取	0.1	95.51
			0.2	97.12
			1.0	98.04
橡胶	超声提取	硅胶固相萃取	0.1	92.33
			0.2	94.69
			1.0	100.22
皮革	超声提取	硅胶固相萃取	0.1	96.88
			0.2	97.01
			1.0	95.66

从结果可以看出，0.1 mg/kg、0.2 mg/kg 和 1.0 mg/kg 三组水平标准添加回收试验回收率均在 90%-105%之间，证明标准方法的检测结果很大程度上与样品中的多环芳烃含量相符。此外，为增强标准的可操作性和适应性，此方法回收率设定为 80%-120%。

3.1.4. 方法精密度的探究试验

通过平行试验和人员比对确定方法精密度。

表 9 方法一 气相色谱-质谱法 精密度的探究试验数据（人员 1）

样品类型	平行样品 1 分析结果 / mg·kg ⁻¹	平行样品 2 分析结果 / mg·kg ⁻¹	平行样品分析结果之差 / mg·kg ⁻¹	精密度 / %
纺织品	0.1962	0.2133	0.0171	2.09

塑料	0.1833	0.2016	0.0183	2.38
热塑性弹性体	0.1844	0.2037	0.0193	2.49
橡胶	0.1834	0.1999	0.0165	2.15
皮革	0.1939	0.21	0.0161	1.99

表 10 方法一 气相色谱-质谱法 精密度的探究试验数据 (人员 2)

样品类型	平行样品 1 分析结果 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	平行样品 2 分析结果 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	平行样品分析结果之差 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	精密度 / %
纺织品	0.1846	0.196	0.0114	1.50
塑料	0.2169	0.1833	0.0336	4.20
热塑性弹性体	0.2011	0.1849	0.0162	2.10
橡胶	0.1931	0.2147	0.0216	2.65
皮革	0.2194	0.1961	0.0233	2.80

从结果可以看出, 两位试验人员、五种类型样品的精密度均在 5% 以下, 证明标准方法检测结果是可以重复的。此外, 为增强标准的可操作性和适应性, 此方法精密度设定为 10% 以内。

3.2. 方法二: 高效液相色谱法 (HPLC)

根据各参考标准, 使用已知多环芳烃浓度的质控样品对标准方法中的提取和净化部分进行验证; 通过分析已知多环芳烃浓度的质控样品确定方法检测低限; 通过标准添加回收试验确定方法回收率; 通过平行试验和人员比对确定方法精密度。

3.2.1. 提取和净化的验证试验

使用已知多环芳烃浓度的质控样品、根据标准方法中的要求进行试验, 考察各质控样品分析结果与理论结果的相对偏差, 以验证提取和净化部分的可操作性和适用性。

表 11 方法二 高效液相色谱法 提取和净化的验证试验数据

样品类型	提取方式	净化方式	质控样品的最大相对偏差 / %
塑料	微波萃取	硅胶固相萃取	3.16
橡胶	微波萃取	硅胶固相萃取	4.97

从结果可以看出, 标准方法中的提取和净化部分的验证试验通过, 最大偏差不大于 10%。表明标准中要求的提取方式可以对多环芳烃达到较好的提取效率, 净化方式也未影响多环芳烃的分析结果, 所以标准方法中的提取和净化部分制定是合理的。

3.2.2. 方法检测低限的探究试验

通过分析不同已知多环芳烃浓度的质控样品确定方法检测低限。

表 12 方法二 高效液相色谱法 检测低限的探究试验数据

样品类型	质控样品的理论浓度 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	与质控样品理论浓度偏差最大的分析结果 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	质控样品的最大相对偏差 / %
塑料	0.02	0.0194	3
	0.05	0.0481	3.8
	0.1	0.0964	3.6
橡胶	0.02	0.0213	6.5
	0.05	0.0466	6.8
	0.1	0.1021	2.1

从结果可以看出,当质控样品浓度为 0.02 mg/kg 或 0.05 mg/kg 时,质控样品的最大相对偏差均小于 10%,这也与不同的多环芳烃种类相关。因此,此方法检测低限设定为 0.02 mg/kg 或 0.05 mg/kg,具体数值参见 2.2.5.7 部分。

3.2.3. 方法回收率的探究试验

通过标准添加回收试验确定方法回收率。

从结果可以看出,0.1 mg/kg、0.2 mg/kg 和 1.0 mg/kg 三组水平标准添加回收试验回收率均在 90%-105%之间,证明标准方法的检测结果很大程度上与样品中的多环芳烃含量相符。此外,为增强标准的可操作性和适应性,此方法回收率设定为 80%-120%。

表 13 方法二 高效液相色谱法 回收率的探究试验数据

样品类型	提取方式	净化方式	添加水平 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	偏差最大回收率 / %
塑料	微波萃取	硅胶固相萃取	0.1	92.56
			0.2	95.35
			1.0	98.17
橡胶	超声提取	硅胶固相萃取	0.1	93.44
			0.2	102.34
			1.0	98.66

3.2.4. 方法精密度的探究试验

通过平行试验和人员比对确定方法精密度。

表 14 方法二 高效液相色谱法 精密度的探究试验数据（人员 1）

样品类型	平行样品 1 分析结果 / mg·kg ⁻¹	平行样品 2 分析结果 / mg·kg ⁻¹	平行样品分析结果之差 / mg·kg ⁻¹	精密度 / %
塑料	0.1944	0.2104	0.016	1.98
橡胶	0.2066	0.1839	0.0227	2.91

表 14 方法二 高效液相色谱法 精密度的探究试验数据（人员 2）

样品类型	平行样品 1 分析结果 / mg·kg ⁻¹	平行样品 2 分析结果 / mg·kg ⁻¹	平行样品分析结果之差 / mg·kg ⁻¹	精密度 / %
塑料	0.2246	0.1977	0.0269	3.18
橡胶	0.1867	0.1949	0.0082	1.07

从结果可以看出，两位试验人员、两种类型样品的精密度均在 5% 以下，证明标准方法检测结果是可以重复的。此外，为增强标准的可操作性和适应性，此方法精密度设定为 10% 以内。

3.3. 方法三：核磁共振氢谱法（¹H NMR）

由于试验设备限制，此章节部分全部参考 GB/T 29614-2013《橡胶中多环芳烃含量的测定》标准。

4. 明确标准中涉及专利的情况（对于涉及专利的标准项目，应提供全部专利所有人的专利许可声明和专利披露声明）

本标准目前未涉及专利的情况，征求意见稿在封面位置注明了“在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上”。

5. 预期达到的社会效益、对产业发展的作用等情况

《汽车材料中多环芳烃的检测方法》是新制定的行业标准，对于进一步加强汽车材料中禁用物质的管控具有重要的作用。与其他先进国家和地区相比，我国对于汽车材料中禁用物质的管控工作起步相对较晚，而且管控范围相对较小。多环芳烃作为致癌物，已经越来越受到广大人民群众的关注，特别是汽车行业快速发展的今天，人们越来越注重汽车使用中的环保和健康安全问题。此标准的制定，不仅填补了行业空白，而且针对

汽车材料的多样性也提供了多种相对应的检测方法，更重要的是可以更好地配合《汽车禁用物质要求》的修订和实施，扩大和加强了汽车材料禁用物质管控范围和力度。

《汽车材料中多环芳烃的检测方法》标准的制定和实施，不仅推动汽车产业的绿色发展，促进汽车产品无害化的正向开发，提高汽车产品回收利用效率，而且将进一步降低广大消费者和人民群众在使用汽车时由于禁用物质而导致的潜在身体伤害风险，这将对全社会和汽车行业产生积极的影响和作用。

6. 采用国际标准和国外先进标准情况，与国际、国外同类标准水平的对比情况，国内外关键指标对比分析或与测试的国外样品、样机的相关数据对比情况

标准第 4 章“方法一：气相色谱-质谱法（GC-MS）”中橡胶样品测试相关内容采用国外标准 AfPS GS 2014:01 PAK Testing and assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the course of awarding the GS mark，并与该标准水平保持一致。

7. 在标准体系中的位置，与现行相关法律、法规、规章及标准，特别是强制性标准的协调性

本标准在道路车辆回收利用标准体系中，道路车辆回收利用标准体系如表 15 所示。

表 15 道路车辆回收利用标准体系

序号	分领域	标准编号/项目计划号	标准名称
1	绿色制造生态设计新产品 3R	GB/T 26989-2011	汽车回收利用 术语
2		GB/T 26988-2011	汽车部件可回收利用性标识
3		GB/T 19515-2015	道路车辆 可再利用率 and 可回收利用率 计算方法
4		/	道路车辆 可再利用率 and 可回收利用率要求
5		GB/T 33460-2016	报废汽车拆解指导手册编制规范
6		/	汽车产品生态设计指南
7		/	汽车产品单位产量综合能耗计算方法及限额
8		/	汽车产品单位产量水耗计算方法及限额
9		/	汽车整车制造业（乘用车）绿色工厂评价通则
10		/	汽车行业绿色供应链管理评价通则
11		/	绿色设计产品评价技术规范

序号	分领域	标准编号/项目计划号	标准名称
12	禁用物质限值要求检测方法	GB/T 30512-2014	汽车禁用物质要求
13		QC/T 943-2013(2017)	汽车材料中铅、镉的检测方法
14		QC/T 941-2013(2017)	汽车材料中汞的检测方法
15		QC/T 942-2013(2017)	汽车材料中六价铬的检测方法
16		QC/T 944-2013(2017)	汽车材料中多溴联苯（PBBs）和多溴二苯醚（PBDEs）的检测方法
17		2017-0740T-QC	汽车材料中多环芳烃的检测方法
18		20153358-T-339	车内非金属部件挥发性有机物和醛酮类物质检测方法
19		/	车内非金属部件气味评价方法
20		/	车内非金属部件雾化特性检测方法
21		动力电池梯次利用材料回收	/
22	/		车用动力电池回收利用 梯次利用产品标识
23	20150670-T-339		车用动力电池回收利用 拆卸要求
24	/		车用动力电池回收利用 放电技术规范
25	/		车用动力电池回收利用 分类技术规范
26	20150678-T-339		车用动力电池回收利用 包装运输规范
27	/		车用动力电池回收利用 存储规范
28	GB/T 33598-2017		车用动力电池回收利用 拆解规范
29	GB/T 34015-2017		车用动力电池回收利用 余能检测
30	/		车用动力电池回收利用 余能再生利用
31	20150671-T-339		车用动力电池回收利用 梯次利用要求
32	20150677-T-339		车用动力电池回收利用 材料回收要求
33	/		车用动力电池回收利用 可梯次利用设计指南
34	/		车用动力电池回收利用 可拆解性设计准则
35	/		车用动力电池回收利用 可回收性设计准则
36	汽车零部件再制造	GB/T 34600-2017	汽车零部件再制造技术规范 点燃式、压燃式发动机
37		20083100-Q-339	汽车零部件再制造产品 标识规范
38		GB/T 28672-2012	汽车零部件再制造产品技术规范 交流发电机
39		GB/T 28673-2012	汽车零部件再制造产品技术规范 起动机
40		GB/T 28674-2012	汽车零部件再制造产品技术规范 转向器
41		GB/T 28675-2012	汽车零部件再制造 拆解

序号	分领域	标准编号/项目计划号	标准名称
42		GB/T 28676-2012	汽车零部件再制造 分类
43		GB/T 28677-2012	汽车零部件再制造 清洗
44		GB/T 28678-2012	汽车零部件再制造 出厂验收
45		GB/T 28679-2012	汽车零部件再制造 装配
46		20083109-T-339	汽车零部件再制造产品技术规范 自动变速器
47		/	汽车零部件再制造产品技术规范 机械变速器
48		QC/T 1070-2017	汽车零部件再制造产品技术规范 气缸体总成
49		2012-2135T-QC	汽车零部件再制造产品技术规范 气缸盖
50		GB/T 34596-2017	汽车零部件再制造产品技术规范 机油泵
51		GB/T 34595-2017	汽车零部件再制造产品技术规范 水泵
52		/	汽车发动机曲轴再制造技术规范
53		/	汽车发动机连杆再制造技术规范
54		/	汽车发动机凸轮轴再制造技术规范
55		/	汽车零部件再制造企业技术条件
56		/	汽车零部件再制造产品技术规范 铝制轮毂
57		/	汽车零部件再制造产品技术规范 保险杠
58		/	汽车零部件再制造产品技术规范 车身铝钣金
59		/	汽车零部件再制造产品技术规范 火花塞
60		/	汽车零部件再制造产品技术规范 发动机机体喷涂修复
61		/	汽车零部件再制造产品技术规范 涡轮增压器

8. 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

9. 标准性质的建议说明

本标准建议以行业标准实施。

10. 贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法、实施日期等）

建议标准自发布之日起实施。

11. 废止现行相关标准的建议

无。

12. 其他应予说明的事项

无。