



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 1877.2—2007

塑料原料及其制品中多环 芳烃的测定方法

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons
in plastic and plastic article

2007-04-06 发布

2007-10-16 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布
国家质量监督检验检疫总局

前 言

SN/T 1877 共分为 4 个部分：

- 脱模剂中多环芳烃的测定方法；
- 塑料原料及其制品中多环芳烃的测定方法；
- 矿物油中多环芳烃的测定方法；
- 橡胶及其制品中多环芳烃的测定方法。

本部分为 SN/T 1877 的第 2 部分。

本部分附录 A、附录 B、附录 C、附录 D 和附录 E 为资料性附录。

本部分由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本部分起草单位：中华人民共和国深圳出入境检验检疫局。

本部分参与起草单位：中国检验检疫科学研究院、中华人民共和国上海出入境检验检疫局。

本部分主要起草人：刘丽、余淑媛、陈向阳、吴景武、刘志红、张琛、王宏菊、李彬、李英、肖海清、陈俊水。

本部分系首次发布的出入境检验检疫行业标准。

塑料原料及其制品中多环芳烃的测定方法

1 范围

SN/T 1877 的本部分规定了塑料原料及其制品中多环芳烃的气相色谱-质谱、高效液相色谱和气相色谱测定方法。

本部分适用于塑料原料及其制品中多环芳烃的测定。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于 SN/T 1877 的本部分。

2.1

多环芳烃 polycyclic aromatic hydrocarbons

简称 PAHs,是指含两个或两个以上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。本部分中的多环芳烃是指表 1 中 16 种多环芳烃。

表 1 16 种多环芳烃

序号	中文名称	英文名称	CAS No.
1	萘	Naphthalene	91-20-3
2	萘烯	Acenaphthylene	208-96-8
3	萘	Acenaphthene	83-32-9
4	芴	Fluorene	86-73-7
5	菲	Phenanthrene	85-01-8
6	蒽	Anthracene	120-12-7
7	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0
8	芘	Pyrene	129-00-0
9	苯并[a]蒽	Benzo[a]anthracene	56-55-3
10	䟽	Chrysene	218-01-9
11	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2
12	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9
13	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8
14	二苯并[a,h]蒽	Dibenzo[a,h]anthracene	53-70-3
15	苯并[g,h,i]䟽(二萘嵌苯)	Benzo[g,h,i]perylene	191-24-2
16	茚并[1,2,3-cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5

第一法 气相色谱-质谱联用法

3 方法提要

试样经微波萃取,萃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 试剂和材料

- 4.1 正己烷:色谱纯。
- 4.2 丙酮:色谱纯。
- 4.3 二氯甲烷:色谱纯。
- 4.4 正己烷+丙酮(1+1)。
- 4.5 正己烷+二氯甲烷(3+2)。
- 4.6 氮气:纯度 $\geq 99.99\%$ 。
- 4.7 PAHs:标准品,纯度 $\geq 96\%$ 。
- 4.8 混合标准溶液的配制:准确称取适量 PAHs 标准品(4.7),用正己烷(4.1)配制成所需浓度的标准溶液。
- 4.9 内标物:十二氘代茚(Perylene- d_{12}),纯度 $\geq 99\%$ 。
- 4.10 内标物溶液的配制:准确称取适量内标物(4.9)用正己烷(4.1)配制成所需浓度的内标物溶液。
- 4.11 硅胶固相萃取柱:6 mL,2 g,或相当者,使用前用 5 mL 正己烷(4.1)洗涤,使之保持润湿。

5 仪器和设备

- 5.1 气相色谱-质谱联用仪。
- 5.2 密闭微波萃取仪。
- 5.3 粉碎机或类似设备。
- 5.4 固相萃取装置。
- 5.5 分析天平:感量 0.1 mg。

6 样品制备

将塑料样品破碎成小于 1 cm×1 cm 的小块,用粉碎机(5.3)破碎成粒径小于 1 mm 的颗粒。

7 分析步骤

7.1 萃取

准确称取 1 g~2 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(4.4),置于微波萃取仪(5.2)中,升温至 100℃,保持 15 min,冷却至室温,将萃取液完全转移,并用 5 mL 萃取液(4.4)分 2 次洗涤萃取罐,合并以上溶液,按 7.2 进行净化处理。

7.2 净化

在按 7.1 处理后的样品溶液中加入 5 mL 正己烷(4.1),溶液如有沉淀产生,静置后,上清液转出。沉淀用 5 mL 正己烷(4.1)分 2 次洗涤,合并上清液。上清液用氮(4.6)吹或其他方式浓缩至近干,加 2 mL 正己烷(4.1)振荡溶解,过硅胶固相萃取柱(4.11),控制流速为 0.5 滴/s,用 2 mL 正己烷(4.1)完全转移后过硅胶固相萃取柱(4.11),弃掉以上过柱液,用 5 mL 正己烷+二氯甲烷溶液(4.5)淋洗,收集淋洗液,用氮气(4.6)吹或其他方式浓缩至近干,用 2.00 mL 与待测物浓度相近的内标溶液(4.10)定容后,进行气相色谱-质谱分析;如无沉淀产生,溶液用氮气(4.6)吹或其他方式浓缩至近干,加 2 mL 正己烷(4.1)振荡溶解,过硅胶固相萃取柱(4.11),控制流速为 0.5 滴/s,用 2 mL 正己烷(4.1)完全转移后过硅胶固相萃取柱(4.11),弃掉以上过柱液,用 5 mL 正己烷+二氯甲烷溶液(4.5)淋洗,收集淋洗液,用氮气(4.6)吹或其他方式浓缩至近干,用 2.00 mL 与待测物浓度相近的内标溶液(4.10)定容后,进行气相色谱-质谱分析。

氮吹时应控制流速和时间。

7.3 测定

7.3.1 参考气相色谱-质谱条件

- a) 色谱柱:30 m×0.25 mm(内径)×0.10 μm(膜厚),DB-5MS 石英毛细管柱或相当者;
- b) 色谱柱温度:50℃(1 min) $\frac{25^\circ\text{C}}{\text{min}}$ 200℃ $\frac{8^\circ\text{C}}{\text{min}}$ 315℃(5 min);
- c) 进样口温度:280℃;
- d) 色谱-质谱接口温度:280℃;
- e) 四极杆温度:150℃;
- f) 离子源温度:300℃;
- g) 载气:氦气,纯度≥99.999%,1.0 mL/min;
- h) 电离方式:EI;
- i) 电离能量:70eV;
- j) 质量扫描范围:(50~450)amu;
- k) 测定方式:选择离子监测方式;
- l) 进样方式:脉冲无分流进样,1.0 min 后开阀;
- m) 进样量:1 μL;
- n) 溶剂延迟:3 min。

7.3.2 气相色谱-质谱定性及定量分析

按上述分析条件(7.3.1)对混合标准溶液(4.8)及待测液进行分析,根据色谱峰的保留时间并参照附录 A 中多环芳烃的定性离子进行定性分析。参考附录 A 中的定量离子,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。

7.3.3 空白试验

随同试样进行空白试验。

8 结果计算

按式(1)计算校正因子:

$$F_i = \frac{A_i \times m_s}{A_s \times m_i} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

F_i ——多环芳烃各自对内标物的校正因子;

A_i ——内标物峰面积;

m_i ——内标物质量,单位为毫克(mg);

A_s ——标准物质峰面积;

m_s ——标准物质质量,单位为毫克(mg)。

按式(2)计算试样中多环芳烃的含量:

$$X_i = \frac{F_i \times (A_2 - A_0) \times m_1}{A_1 \times m_2} \times 1\,000 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X_i ——试样中每种多环芳烃的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

F_i ——多环芳烃各自对内标物的校正因子;

A_1 ——样液中内标物峰面积;

A_0 ——空白峰面积;

A_2 ——样液中每种多环芳烃峰面积;

m_1 ——样液中内标物质量,单位为毫克(mg);

m_2 ——样品质量,单位为克(g)。

9 测定低限

16 种多环芳烃的测定低限见表 2。

表 2 16 种多环芳烃的测定低限

序号	化合物名称	测定低限/ (mg/kg)	序号	化合物名称	测定低限/ (mg/kg)
1	萘	0.01	9	苯并[a]蒽	0.05
2	苊烯	0.01	10	蒽	0.05
3	苊	0.01	11	苯并[b]荧蒽	0.05
4	芴	0.01	12	苯并[k]荧蒽	0.05
5	菲	0.01	13	苯并[a]芘	0.05
6	蒽	0.05	14	茚并[1,2,3-cd]芘	0.05
7	荧蒽	0.05	15	二苯并[a,h]蒽	0.05
8	芘	0.06	16	苯并[g,h,i]芘(二苯并[a,h]芘)	0.05

10 精密度

由 6 个实验室对 2 个水平的试样进行方法精密度试验,结果见表 3。

表 3 8 种多环芳烃的精密度

mg/kg

化合物名称	添加水平	重复性限(r)	再现性限(R)	化合物名称	添加水平	重复性限(r)	再现性限(R)
萘	1	0.121 60	0.246 04	苯并[a]蒽	1	0.152 71	0.271 49
	5	0.582 57	0.970 00		5	0.591 05	1.433 80
苊	1	0.084 84	0.336 53	苯并[b]荧蒽	1	0.090 50	0.277 14
	5	0.387 44	1.750 53		5	0.446 82	1.436 62
菲	1	0.087 67	0.180 99	苯并[a]芘	1	0.169 68	0.412 89
	5	0.619 33	1.343 30		5	0.438 34	1.464 90
荧蒽	1	0.132 92	0.418 54	二苯并[a,h]蒽	1	0.138 57	0.438 34
	5	0.630 64	0.890 82		5	0.291 28	2.067 27

第二法 高效液相色谱法

11 方法提要

试样经微波萃取,萃取液经硅胶固相萃取柱净化后,浓缩,定容,用高效液相色谱仪(HPLC)测定,内标法定量。

12 试剂和材料

除另有说明外,在分析中使用蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

12.1 乙腈:色谱纯。

12.2 其余同 4.1~4.11。

13 仪器和设备

13.1 高效液相色谱仪:配紫外-可见检测器。

13.2 其余同 5.2~5.5。

14 样品制备

同第 6 章的方法操作。

15 分析步骤

15.1 萃取

同 7.1 的方法操作。

15.2 净化

同 7.2 的方法操作,进行液相色谱分析。

15.3 测定

15.3.1 参考液相色谱条件

- a) 色谱柱:LC-PAH 色谱柱,250 mm×4.6 mm(内径)×5.0 μm(粒度)或相当者;
- b) 柱温:35℃;
- c) 流动相及流速见表 4;
- d) 检测波长:210nm;
- e) 进样量:20μL。

表 4 流动相及流速

时间/min	流速/(mL/min)	乙腈(12.1)/%	水/%
0	1.5	40	60
28	1.5	82	18
48	1.5	100	0
56	1.5	100	0
57	1.5	40	60

15.3.2 液相色谱分析

按上述分析条件(15.3.1),对 PAHs 混合标准溶液(4.8)及待测液进行分析,采用色谱峰的保留时间进行定性,用内标法定量,必要时用 GC/MS 确证。多环芳烃的保留时间参见附录 C,PAHs 典型液相色谱图参见附录 D。

15.3.3 空白试验

随同试样进行空白试验。

16 结果计算

计算同第 8 章。

17 测定低限

16 种多环芳烃的测定低限见表 5。

表 5 16 种多环芳烃的测定低限

序号	化合物名称	测定低限/ (mg/kg)	序号	化合物名称	测定低限/ (mg/kg)
1	萘	0.2	9	苯并[a]蒽	0.5
2	苊烯	0.2	10	蒎	0.5
3	苊	0.2	11	苯并[b]荧蒽	0.5
4	芴	0.2	12	苯并[k]荧蒽	0.5
5	菲	0.2	13	苯并[a]芘	0.5
6	蒽	0.5	14	茚并[1,2,3-cd]芘	0.5
7	荧蒽	0.2	15	二苯并[a,h]蒽	0.5
8	芘	0.5	16	苯并[g,h,i]花(二萘嵌苯)	0.5

18 精密度

由 6 个实验室对 2 个水平的 8 种代表性试样进行方法精密度试验,结果见表 6。

表 6 8 种多环芳烃的精密度 mg/kg

化合物名称	添加水平	重复性限(r)	再现性限(R)	化合物名称	添加水平	重复性限(r)	再现性限(R)
萘	1	0.209 27	0.217 76	苯并[a]蒽	1	0.192 30	0.520 35
	5	0.791 84	0.834 26		5	0.509 04	2.299 16
苊	1	0.212 10	0.214 93	苯并[b]荧蒽	1	0.138 57	0.237 55
	5	0.644 78	1.190 59		5	0.947 38	1.419 66
菲	1	0.076 36	0.206 44	苯并[a]芘	1	0.288 46	0.554 29
	5	0.602 36	1.473 39		5	0.630 64	2.055 96
荧蒽	1	0.067 87	0.234 72	二苯并[a,h]蒽	1	0.155 54	0.690 03
	5	0.540 15	1.026 56		5	0.916 27	3.091 00

第三法 气相色谱法

19 方法提要

试样经微波萃取,萃取液经硅胶固相萃取柱净化后,浓缩,定容,用气相色谱仪(GC/FID)测定,内标法定量。

20 试剂和材料

同 4.1~4.11。

21 仪器和设备

21.1 气相色谱仪:配有氢火焰离子化检测器(FID)。

21.2 其余同 5.2~5.5。

22 样品制备

同第 6 章的方法操作。

23 分析步骤

23.1 萃取

同 7.1 的方法操作。

23.2 净化

同 7.2 的方法操作,进行气相色谱分析。

23.3 测定

23.3.1 参考气相色谱条件

- a) 色谱柱:30 m×0.32 mm(内径)×0.25 μm(膜厚),DB-5 石英毛细管柱或相当者;
- b) 色谱柱温度:60℃ (3 min) $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 110℃ (3 min) $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250℃ (10 min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 310℃ (5 min);
- c) 进样口温度:280℃;
- d) 检测器温度:310℃;
- e) 载气:氮气,纯度≥99.99%,1.4 mL/min;
- f) 进样方式:不分流进样;0.75 min 后开阀;
- g) 进样量:1 μL。

23.3.2 气相色谱分析

按上述分析条件(23.3.1),对 PAHs 混合标准溶液(4.8)及待测液进行分析,采用色谱峰的保留时间进行定性,用内标法定量,必要时用 GC/MS 确证。PAHs 典型气相色谱图参见附录 E。

23.3.3 空白试验

随同试样进行空白试验。

24 结果计算

计算同第 8 章。

25 测定低限

16 种多环芳烃的测定低限见表 7。

表 7 16 种多环芳烃的测定低限

序号	化合物名称	测定低限/ (mg/kg)	序号	化合物名称	测定低限/ (mg/kg)
1	萘	0.3	9	苯并[a]蒽	0.5
2	苊烯	0.3	10	蒎	0.5
3	苊	0.3	11	苯并[b]荧蒽	0.8
4	芴	0.3	12	苯并[k]荧蒽	0.8
5	菲	0.2	13	苯并[a]芘	0.5
6	蒽	0.2	14	茚并[1,2,3-cd]芘	0.5
7	荧蒽	0.2	15	二苯并[a,h]蒽	0.5
8	芘	0.5	16	苯并[g,h,i]芘(二苯并[a,h]芘)	0.5

26 精密度

由 6 个实验室对 2 个水平的试样进行方法精密度试验,结果见表 8。

表 8 8 种多环芳烃的精密度

mg/kg

化合物名称	添加水平	重复性限(r)	再现性限(R)	化合物名称	添加水平	重复性限(r)	再现性限(R)
萘	1	0.22907	0.23755	苯并[a]蒽	1	0.29694	0.33936
	5	0.92758	1.11140		5	1.58368	1.76467
苊	1	0.28846	0.30542	苯并[b]荧蒽	1	0.36198	0.45248
	5	0.90779	1.45925		5	1.46208	1.53560
菲	1	0.24604	0.28280	苯并[a]芘	1	0.32239	0.44117
	5	1.07464	1.19342		5	0.85688	1.62893
荧蒽	1	0.17534	0.29694	二苯并[a,h]蒽	1	0.41006	0.58257
	5	1.12272	1.27826		5	1.45925	2.91284

附 录 A
(资料性附录)

16 种多环芳烃和内标物的分子式、相对分子质量、定性离子和定量选择离子

表 A.1 16 种多环芳烃和内标物的分子式、相对分子质量、定性离子和定量选择离子

序号	化学名称	分子式	相对分子质量	特征碎片离子(amu)	
				定性	定量
1	萘	C ₁₀ H ₈	128	129,128,127	128
2	苊烯	C ₁₂ H ₈	152	153,152,151	152
3	苊	C ₁₂ H ₁₀	154	154,153,152	153
4	芴	C ₁₃ H ₁₀	166	167,166,165	165
5	菲	C ₁₄ H ₁₀	178	179,178,176	178
6	蒽	C ₁₄ H ₁₀	178	179,178,176	178
7	荧蒽	C ₁₆ H ₁₀	202	203,202,101	202
8	芘	C ₁₆ H ₁₀	202	203,202,101	202
9	苯并[a]蒽	C ₁₈ H ₁₂	228	229,228,226	228
10	䟽	C ₁₈ H ₁₂	228	229,228,226	228
11	苯并[b]荧蒽	C ₂₀ H ₁₂	252	253,252,126	252
12	苯并[k]荧蒽	C ₂₀ H ₁₂	252	253,252,126	252
13	苯并[a]芘	C ₂₀ H ₁₂	252	253,252,126	252
14	芘-d ₁₂ (内标物)	C ₂₀ D ₁₂	264	265,264,260	264
15	茚并[1,2,3-cd]芘	C ₂₂ H ₁₂	276	276,227,138	276
16	二苯并[a,h]蒽	C ₂₂ H ₁₄	278	279,278,139	278
17	苯并[g,h,i]芘(二苯并[a,h]芘)	C ₂₂ H ₁₂	276	277,276,138	276

附录 B
(资料性附录)

16 种多环芳烃和内标物的典型气相色谱-质谱选择离子色谱图

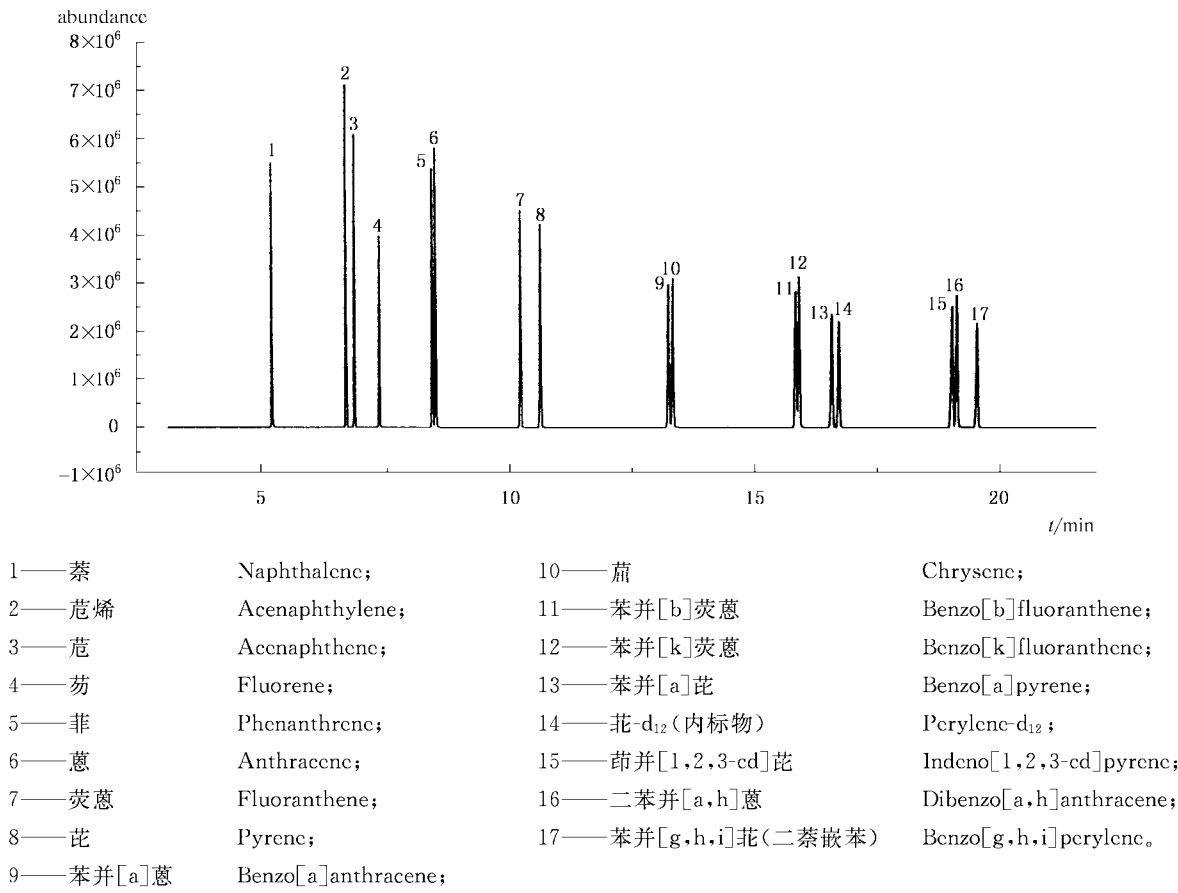


图 B.1 16 种多环芳烃和内标物的典型气相色谱-质谱选择离子色谱图

附 录 C
(资料性附录)

16 种多环芳烃和内标物的液相色谱保留时间

表 C.1 16 种多环芳烃和内标物的液相色谱保留时间

序 号	多环芳烃名称	保留时间 t_r /min
1	萘 Naphthalene	12.07
2	苊烯 Acenaphthylene	13.74
3	苊 Accenaphthene	16.16
4	芴 Fluorene	16.63
5	菲 Phenanthrene	17.66
6	蒽 Anthracene	18.78
7	荧蒽 Fluoranthene	19.73
8	芘 Pyrene	21.87
9	苯并[a]蒽 Benzo[a]anthracene	27.49
10	䓛 Chrysene	28.55
11	芘- d_{12} Perylene- d_{12} (内标物)	31.57
12	苯并[b]荧蒽 Benzo[b]fluoranthene	32.31
13	苯并[k]荧蒽 Benzo[k]fluoranthene	34.26
14	苯并[a]芘 Benzo[a]pyrene	36.22
15	二苯并[a,h]蒽 Dibenzo[a,h]anthracene	39.48
16	苯并[g,h,i]芘(二苯并[a,h,i]芘) Benzo[g,h,i]perylene	41.17
17	茚并[1,2,3-cd]芘 Indeno[1,2,3-cd]pyrene	42.43

附 录 D
(资料性附录)

16 种多环芳烃和内标物的典型液相色谱图

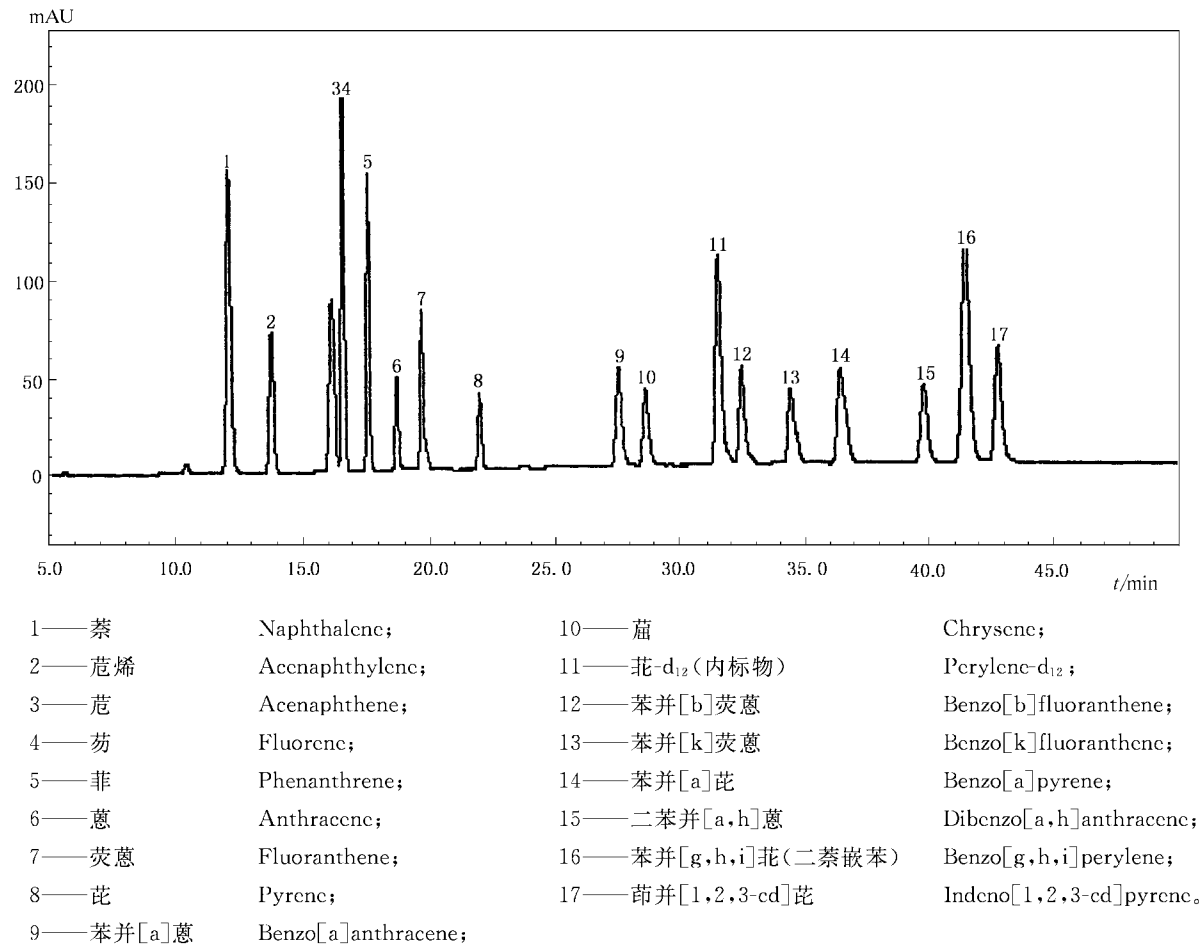


图 D.1 16 种多环芳烃和内标物的典型液相色谱图

附录 E

(资料性附录)

16 种多环芳烃和内标物的典型气相色谱图

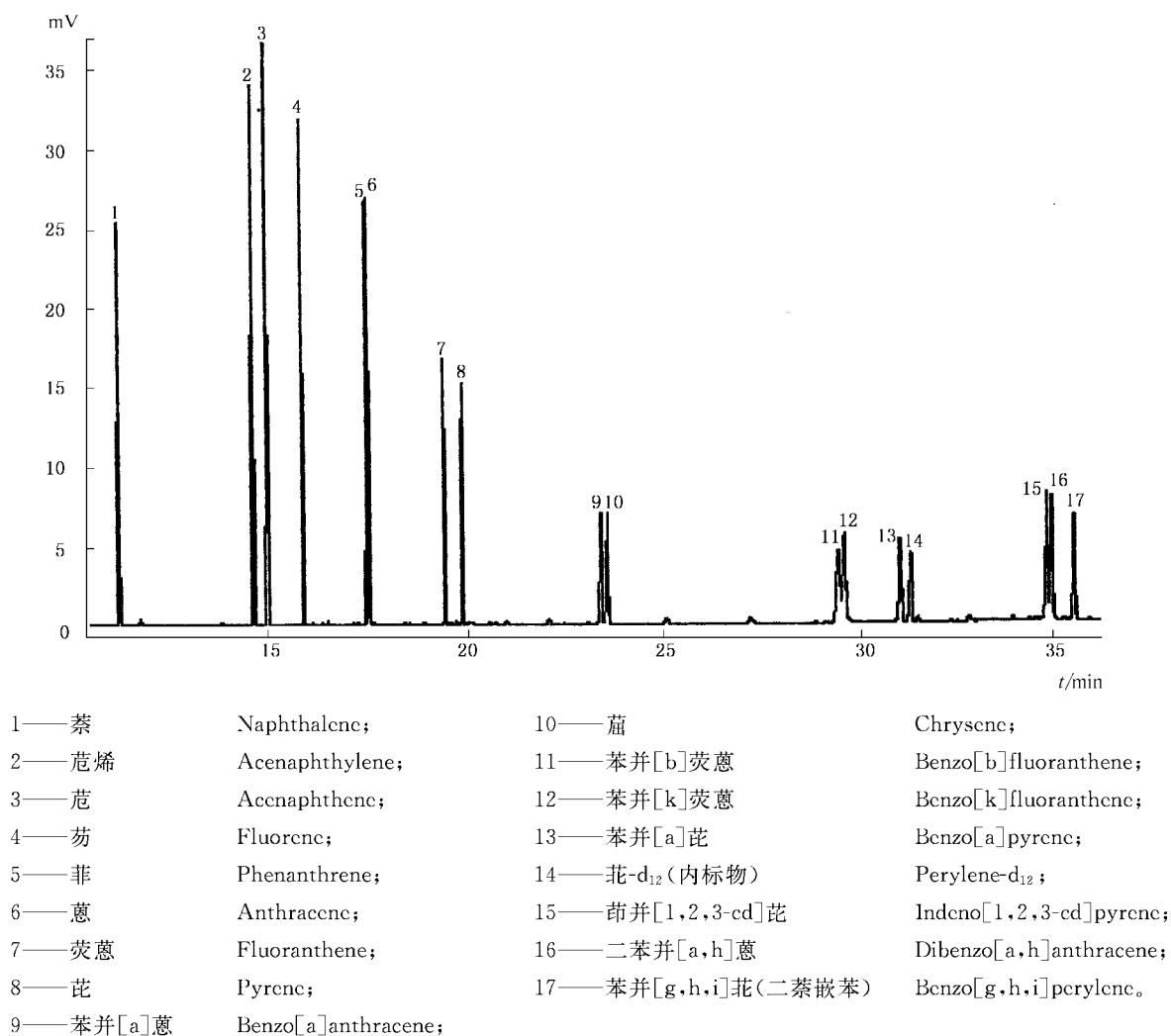


图 E.1 16 种多环芳烃和内标物的典型气相色谱图

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
塑料原料及其制品中多环
芳烃的测定方法
SN/T 1877.2—2007

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

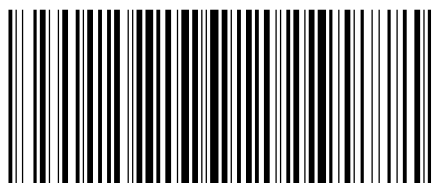
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 27 千字
2007 年 7 月第一版 2007 年 7 月第一次印刷
印数 1—2 000

*

书号: 155066 • 2-17876 定价 12.00 元



SN/T 1877.2-2007