



# 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 1877.4—2007

---

## 橡胶及其制品中多环 芳烃的测定方法

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons  
in rubber and rubber product

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 4 部分。

本部分附录 A、附录 B、附录 C 和附录 D 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：由中华人民共和国深圳出入境检验检疫局起草、中华人民共和国宁波出入境检验检疫局、中华人民共和国厦门出入境检验检疫局、中华人民共和国上海出入境检验检疫局参加起草。

本部分主要起草人：王宏菊、刘志红、李英、刘丽、陈麒宇、吴景武、陈向阳、王楼明、许德珍、陈建国、黄丽、陈俊水。

本部分系首次发布的出入境检验检疫行业标准。

# 橡胶及其制品中多环芳烃的测定方法

## 1 范围

SN/T 1877 的本部分规定了橡胶及其制品中多环芳烃的气相色谱-质谱和高效液相色谱测定方法。  
本部分适用于橡胶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	Accnaphthene	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]芘(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:十二氘代萘(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:6mL,2g,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 0.1mg。

#### 6 样品制备

将橡胶样品破碎成小于 1cm $\times$ 1cm 的小块,经液氮冷冻后用粉碎机(5.3)破碎成粒径小于 1mm 的颗粒。

#### 7 分析步骤

##### 7.1 萃取

准确称取 1g~2g 粉碎后的样品,精确至 0.0001g,放入萃取罐中,加入 15mL 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 15min,冷却至室温,将萃取液完全转移至具塞试管中,并用 5mL 萃取液(4.4)分 2 次洗涤萃取罐,合并以上溶液,用氮气(4.6)吹或用其他方法浓缩至近干,加入 2mL 正己烷(4.1),振荡溶解,按 7.2 进行净化处理。

##### 7.2 净化

将 7.1 处理后的样品溶液过硅胶固相萃取柱(4.11),控制流速为 0.5 滴/s,该具塞试管用 2mL 正己烷(4.1)洗涤后过硅胶固相萃取柱(4.11),弃掉以上过柱液,用 5mL 正己烷+二氯甲烷溶液(4.5)淋洗,收集淋洗液,用氮气(4.6)吹或其他方法浓缩至近干,用 2.00mL 与待测物浓度相近的内标溶液(4.10)溶解后,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:30m $\times$ 0.25mm(内径) $\times$ 0.10 $\mu$ m(膜厚),DB-5MS 石英毛细管柱或相当者;

- b) 色谱柱温度:50℃(1min)25℃/min 200℃ 8℃/min 315℃(5min);
- 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%,1.0mL/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,1.0min后开阀;
- m) 进样量:1μL;
- n) 溶剂延迟:3min。

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:

$$X_i = \frac{F_i \times (A_2 - A_0) \times m_1}{A_1 \times m_2} \times 1000 \dots\dots\dots (2)$$

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	0.05	16	苯并[g,h,i]花(二苯并[a,h]花)	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 种多环芳烃的方法精密度 mg/kg

化合物名称	添加水平	重复性限( <i>r</i> )	再现性限( <i>R</i> )
萘	1.000	0.148 60	0.157 61
	5.000	0.793 71	0.813 56
苊	1.000	0.216 65	0.395 18
	5.000	0.730 97	1.167 82
菲	1.000	0.233 65	0.273 45
	5.000	0.828 79	0.971 67
荧蒽	1.000	0.099 27	0.161 87
	5.000	0.437 82	0.766 83
苯并[a]蒽	1.000	0.284 37	0.294 97
	5.000	1.254 60	1.521 92
苯并[b]荧蒽	1.000	0.176 90	0.348 59
	5.000	0.480 36	0.814 12
苯并[a]芘	1.000	0.177 07	0.267 14
	5.000	0.780 15	1.062 27
二苯并[a,h]蒽	1.000	0.337 42	0.347 28
	5.000	1.077 49	1.153 16

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:210 nm;
- e) 进样量:20 μL。

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]芘(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 种多环芳烃的方法精密度

mg/kg

化合物名称	添加水平	重复性限( <i>r</i> )	再现性限( <i>R</i> )
萘	1.000	0.161 58	0.180 47
	5.000	0.534 01	0.534 67
苊	1.000	0.198 22	0.211 37
	5.000	0.490 55	0.541 02
菲	1.000	0.166 45	0.183 74
	5.000	0.786 22	0.812 93
荧蒽	1.000	0.118 59	0.202 40
	5.000	0.660 34	0.790 79
苯并[a]蒽	1.000	0.249 95	0.264 68
	5.000	0.537 29	0.860 11
苯并[b]荧蒽	1.000	0.113 81	0.376 97
	5.000	0.809 65	1.361 87
苯并[a]芘	1.000	0.178 38	0.254 99
	5.000	1.082 51	1.213 58
二苯并[a,h]蒽	1.000	0.168 18	0.389 54
	5.000	0.280 85	0.743 68



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 <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	129,128,127	128
2	萘烯	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152	153,152,151	152
3	芴	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154	154,153,152	153
4	芴	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166	167,166,165	165
5	菲	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	179,178,176	178
6	蒽	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	179,178,176	178
7	荧蒽	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	203,202,101	202
8	芘	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	203,202,101	202
9	苯并[a]蒽	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	229,228,226	228
10	蒽	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	229,228,226	228
11	苯并[b]荧蒽	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	253,252,126	252
12	苯并[k]荧蒽	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	253,252,126	252
13	苯并[a]芘	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	253,252,126	252
14	芘-d <sub>12</sub> (内标物)	C <sub>20</sub> D <sub>12</sub>	264	265,264,260	264
15	茚并[1,2,3-cd]芘	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	276,227,138	276
16	二苯并[a,h]蒽	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278	279,278,139	278
17	苯并[g,h,i]芘(二苯并[a,h]芘)	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	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

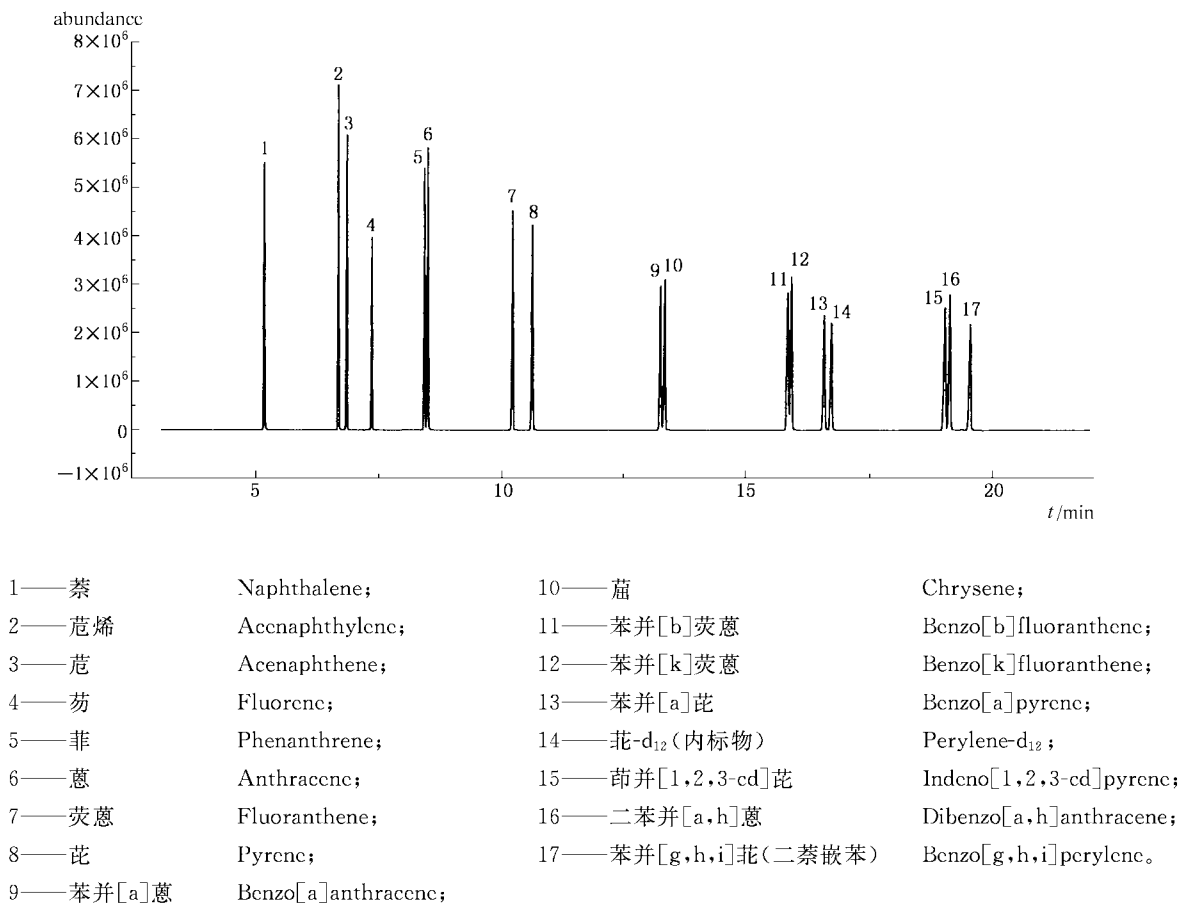


图 B.1 16 种多环芳烃和内标物的典型气相色谱-质谱选择离子色谱图

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	芴烯 Acenaphthylene	13.74
3	芴 Acenaphthene	16.16
4	芴 Fluorene	16.63
5	菲 Phenanthrene	17.66
6	蒽 Anthracene	18.78
7	荧蒽 Fluoranthene	19.73
8	䓛 Pyrene	21.87
9	苯并[a]蒽 Benzo[a]anthracene	27.49
10	䓞 Chrysene	28.55
11	䓑-d <sub>12</sub> Perylene-d <sub>12</sub> (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]䓛 Benzo[a]pyrene	36.22
15	二苯并[a,h]蒽 Dibenzo[a,h]anthracene	39.48
16	苯并[g,h,i]䓑(二苯并[a,h]䓑) Benzo[g,h,i]perylene	41.17
17	茚并[1,2,3-cd]䓛 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

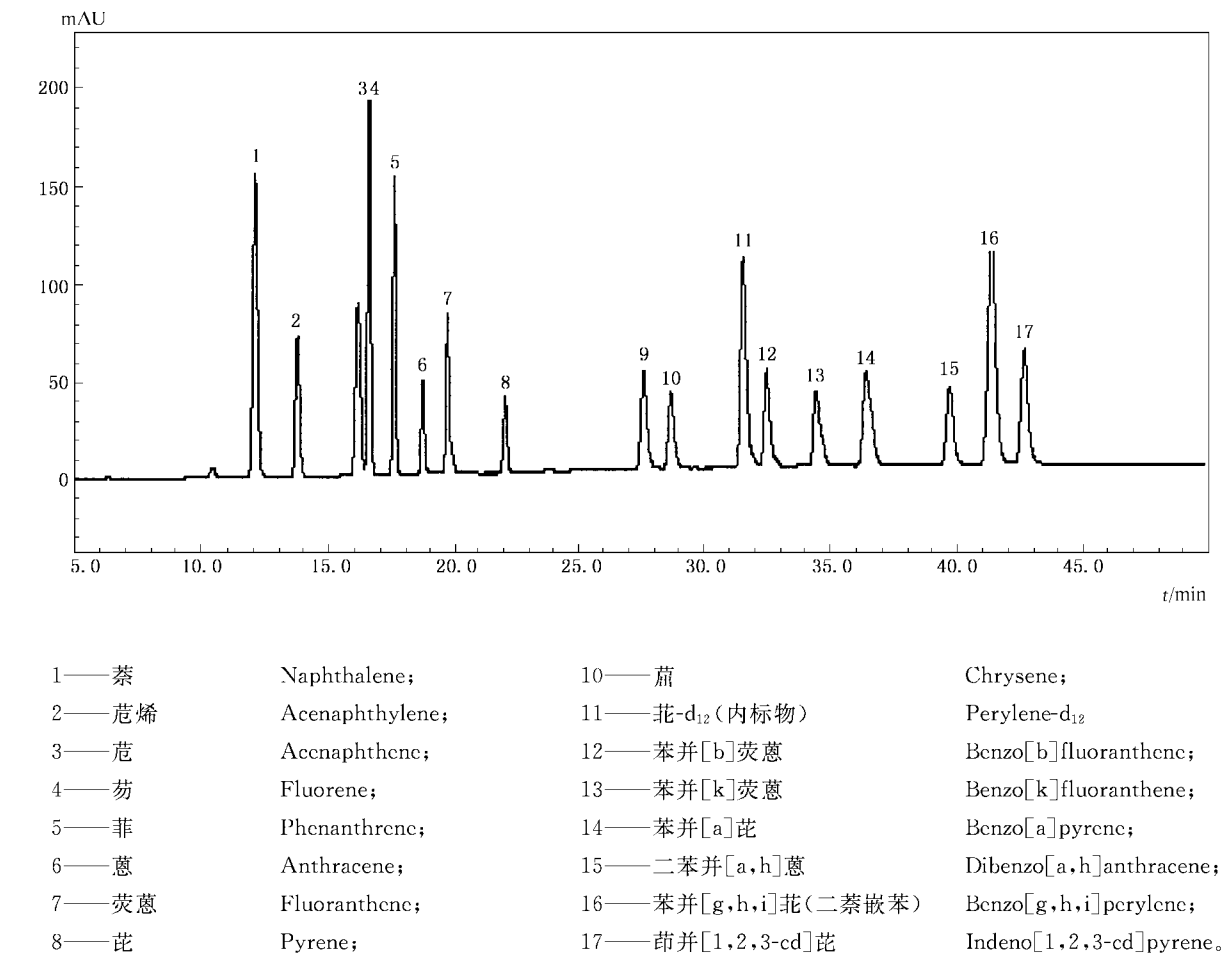


图 D.1 16 种多环芳烃和内标物的典型液相色谱图

中华人民共和国出入境检验检疫  
行 业 标 准  
橡胶及其制品中多环  
芳烃的测定方法  
SN/T 1877.4—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](http://www.spc.net.cn)

电话:68523946 68517548

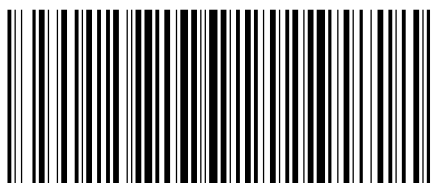
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

\*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 21 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 • 2-17877 定价 10.00 元



SN/T 1877.4-2007