



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 1877.6—2009

涂料、油墨及其制品中多环芳烃的测定

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons
in coatings, printing ink and its products

2009-02-20 发布

2009-09-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 和附录 D 均为资料性附录。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国广东出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：刘莹峰、周明辉、翟翠萍、郑建国、李全忠、萧达辉、李丹、肖前。

本标准系首次发布的出入境检验检疫行业标准。

涂料、油墨及其制品中多环芳烃的测定

1 范围

本标准规定了涂料、油墨及其制品中 16 种多环芳烃的气相色谱-质谱和高效液相色谱测定方法。
本标准适用于涂料、油墨及其制品中 16 种多环芳烃的测定。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

2.1

多环芳烃 polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs

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。本标准中的 16 种多环芳烃见表 1。

表 1 16 种多环芳烃

序 号	中文名称	英文名称	CAS 编号
1	萘	naphthalene	91-20-3
2	萘烯	acenaphthylene	208-96-8
3	萘	acenaphthene	83-32-9
4	芴	fluorine	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	茚并[1,2,3-cd]芘	indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5
15	二苯并[a,h]蒽	dibenzo[a,h]anthracene	53-70-3
16	苯并[g,h,i]芘(二萘嵌苯)	benzo[g,h,i]perylene	191-24-2

第一法 气相色谱-质谱联用法

3 方法提要

固态试样经萃取,萃取液浓缩后,经硅胶柱净化后,浓缩定容,用气相色谱-质谱联用仪进行测定,内标法定量。

4 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。

- 4.1 正己烷:色谱纯。
- 4.2 正戊烷:色谱纯。
- 4.3 二氯甲烷:色谱纯。
- 4.4 环己烷:色谱纯。
- 4.5 正己烷-二氯甲烷(3+2)。
- 4.6 氮气:纯度大于 99.99%。
- 4.7 PAHs 标准物质:纯度 $\geq 98\%$ 。
- 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)溶解稀释,配制成所需浓度的标准溶液。
- 4.9 十二氘代萘(Perylene- d_{12})标准物质:纯度 $\geq 99\%$ 。
- 4.10 内标溶液的配制:准确称取适量的十二氘代萘(Perylene- d_{12})标准物质,用正己烷(4.6)配制成浓度为 100 mg/L 的内标溶液。
- 4.11 硅胶小柱(6 mL,1 g):使用前用 5 mL 正戊烷(4.2)活化,并保持润湿。

5 仪器和设备

- 5.1 气相色谱质谱联用仪,配有 EI 源。
- 5.2 快速溶剂萃取仪(ASE)。
- 5.3 固相萃取装置。
- 5.4 氮吹仪。
- 5.5 旋转蒸发仪。
- 5.6 微量进样针:25 μ L。
- 5.7 离心管:具塞,10 mL。
- 5.8 圆底烧瓶:100 mL。

6 样品制备

将涂料或油墨涂抹在洁净的玻璃片上,自然风干后,用刀片刮下(制品则直接用刀片将涂料或油墨刮下),混合均匀。

7 分析步骤

7.1 萃取

准确称取 1 g~2 g 风干后的样品,精确到 0.000 1 g,放入萃取池中,用正己烷-二氯甲烷(3+2)(4.5)萃取,萃取条件为:60 $^{\circ}$ C,10 min,萃取溶剂约为 20 mL。萃取完毕后将萃取液倒入 100 mL 圆底烧瓶(5.8),用溶剂(4.5)2 mL 清洗萃取接收瓶,并入萃取液。萃取液用旋转蒸发仪浓缩至接近 1 mL,转移至 10 mL 具塞试管(5.7),用 2 mL 正己烷-二氯甲烷(3+2)(4.5)清洗圆底烧瓶,并入 10 mL 具塞试管(5.7),用氮气吹干,加入 2 mL 环己烷(4.4),溶解完全后,待净化。

7.2 净化

将经 7.1 处理后的样品溶液,转移至已活化的硅胶小柱(4.11),控制流速为每 2 s 1 滴。用 2 mL 正戊烷(4.2)洗涤具塞试管后淋洗硅胶小柱(4.11),弃去该淋洗液,再用 6 mL 正己烷-二氯甲烷(3+2)(4.5)进行洗脱,收集洗脱液,用微量进样针准确加入 10 μ L 内标溶液(4.10),摇匀后,用微弱的氮气流浓缩定容至 1.0 mL,供气相色谱-质谱测定。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱-质谱条件

- a) 色谱柱:DB-5MS,30 m×0.25 mm(内径)×0.25 μm(膜厚),或相当者;
- b) 柱温:100℃ $\xrightarrow{6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 300℃(10 min);
- c) 进样口温度:300℃;
- d) 色谱-质谱接口温度:290℃;
- e) 离子源温度:230℃;
- f) 四极杆温度:150℃;
- g) 载气:氮气,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:50 u~450 u;
- k) 测定方式:选择离子监测方式;
- l) 进样方式:不分流进样,1.0 min后开阀;
- m) 进样量:1.0 μL;
- n) 溶剂延迟:4 min。

由于测试结果取决于所使用仪器,因此不可能给出气相色谱-质谱分析的通用参数。设定的参数应保证色谱测定时被测组分与其他组分能够得到有效的分离,上面给出的参数证明是可行的。

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PAHs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见附录A中表A.1的多环芳烃的定性离子进行定性分析。参考附录A中表A.1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中的图B.1。

7.3.3 空白试验

随同试样进行空白试验。

8 结果计算

各种多环芳烃对内标物的校正因子按式(1)计算:

$$f = \frac{A_i \times c_s}{A_s \times c_i} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

f ——各种多环芳烃对内标物的校正因子;

A_i ——标准工作溶液中内标物峰面积;

c_i ——标准工作溶液中内标物浓度,单位为毫克每升(mg/L);

A_s ——标准工作溶液中各种多环芳烃峰面积;

c_s ——标准工作溶液中各种多环芳烃浓度,单位为毫克每升(mg/L)。

试样中各种多环芳烃的含量按式(2)计算:

$$X = \frac{f \times (A_2 - A_0) \times c_1 \times V}{A_1 \times m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X ——试样中各种多环芳烃的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

f ——各种多环芳烃对内标物的校正因子;

A_1 ——样液中内标物峰面积;

A_0 ——空白样品峰面积；

A_2 ——样液中每种多环芳烃峰面积；

c_1 ——样液中内标物浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V ——样液的体积；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。

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

第二法 高效液相色谱法

10 方法提要

固态试样经萃取，萃取液浓缩后，经硅胶柱净化后，浓缩，定容作为测定溶液，用高效液相色谱定量分析。

11 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。

11.1 乙腈：色谱纯。

11.2 其余同 4.1~4.11。

12 仪器

12.1 高效液相色谱仪：配二极管阵列检测器(DAD)。

12.2 其余同 5.2~5.5。

13 样品制备

同第 6 章的方法操作。

14 分析步骤

14.1 萃取

同 7.1 的方法操作。

14.2 净化

同 7.2 的方法操作。

14.3 测定

14.3.1 液相色谱条件

- a) 色谱柱:LC-PAH 色谱柱 5.0 μm,250 mm×3.0 mm(内径)或相当者;
- b) 柱温:25 ℃;
- c) 流动相及流速见表 3;

表 3 流动相及流速

时间/min	流速/(mL/min)	乙腈/%	水/%
0	0.6	50	50
10	0.6	70	30
13	0.6	100	0
30	0.6	100	0
33	0.6	50	50

- d) 检测波长:220 nm,254 nm,270 nm;
- e) 进样量:20 μL。

由于测试结果取决于所使用仪器,因此不可能给出液相色谱的通用参数。设定的参数应保证色谱测定时被测组分与其它组分能够得到有效的分离,上面给出的参数证明是可行的。

14.3.2 液相色谱测定

按上述分析条件(14.3.1)对 PAHs 混合标准溶液(4.10)及待测液进行分析,用色谱峰保留时间定性,外标法定量,必要时用 GC/MS 确证。所得多环芳烃的保留时间参见附录 C 中的表 C.1,典型液相色谱图参见附录 D 中的图 D.1。

14.3.3 空白试验

随同试样进行空白试验。

15 结果计算

试样中各种多环芳烃含量计算见式(3):

$$X = \frac{(A_2 - A_0) \times c \times V}{A_1 \times m} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- X——试样中各种多环芳烃的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A₁——标准工作溶液中各种多环芳烃的峰面积;
- A₀——空白峰面积;
- A₂——样液中各种多环芳烃峰面积;
- c——标准工作溶液中各种多环芳烃的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V——样液的体积,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一位。

16 测定低限

16 种多环芳烃的测定低限见表 4。

表 4 16 种多环芳烃的测定低限

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	0.1	9	苯并[<i>a</i>]蒽	0.1
2	蒎烯	0.1	10	蒎	0.1
3	蒎	0.1	11	苯并[<i>b</i>]荧蒽	0.1
4	芴	0.1	12	苯并[<i>k</i>]荧蒽	0.1
5	菲	0.1	13	苯并[<i>a</i>]芘	0.1
6	蒽	0.1	14	茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘	0.1
7	荧蒽	0.1	15	二苯并[<i>a,h</i>]蒽	0.1
8	芘	0.1	16	苯并[<i>g,h,i</i>]芘(二苯并[<i>a,h</i>]芘)	0.1

附 录 A
(资料性附录)

多环芳烃和内标物分子式、相对分子质量、定性离子和定量选择离子

表 A.1 多环芳烃和内标物分子式、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
1	萘	C ₁₀ H ₈	128	129,128,127	128
2	萘烯	C ₁₂ H ₈	152	153,152,151	152
3	萘	C ₁₂ H ₁₀	154	154,153,152	153
4	芴	C ₁₃ H ₁₀	166	167,166,165	166
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	䟽-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]䟽(二萘嵌苯)	C ₂₂ H ₁₂	276	277,276,138	276

附 录 B
(资料性附录)

多环芳烃典型气相色谱-质谱选择离子色谱图

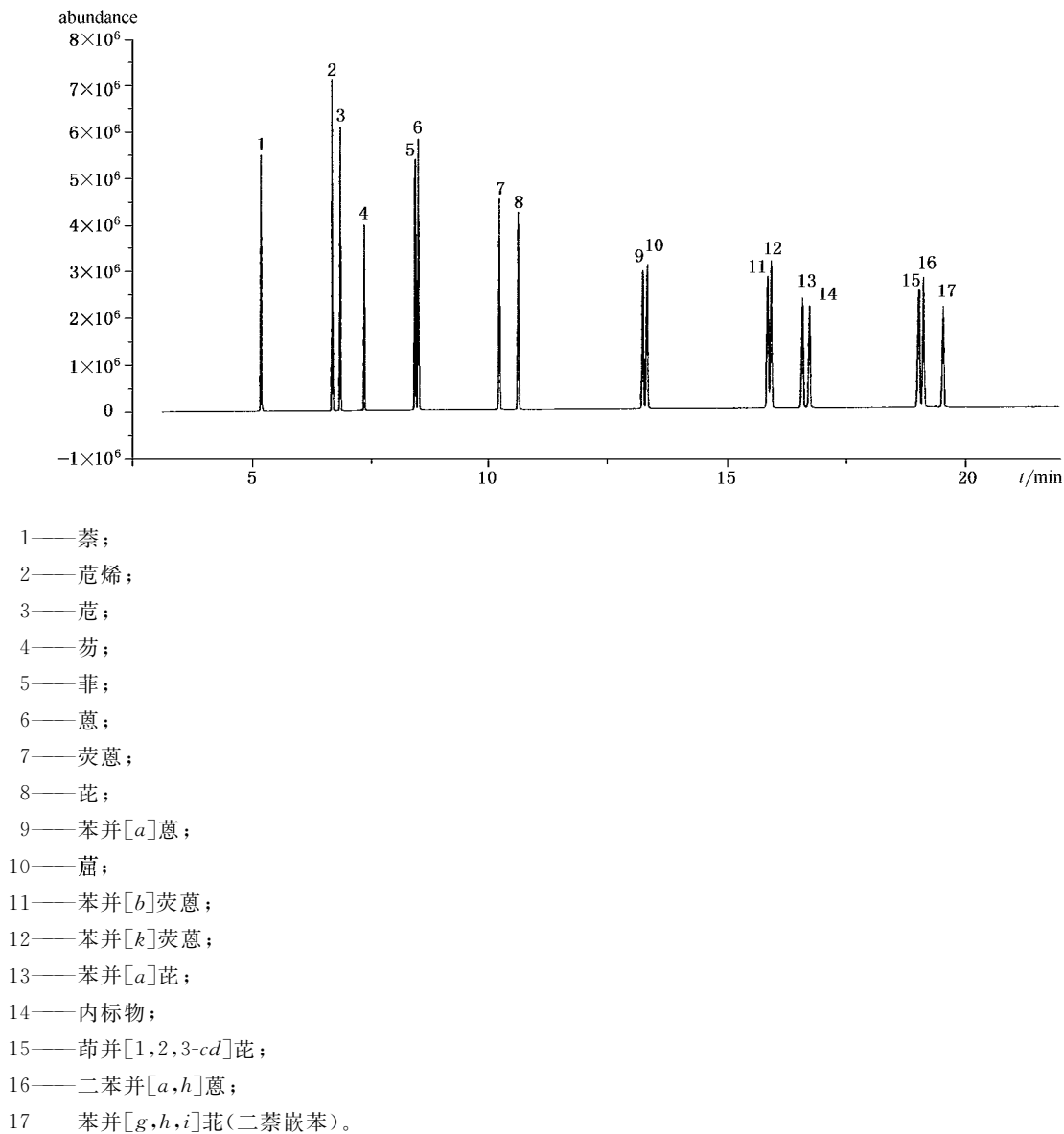


图 B.1 多环芳烃典型气相色谱-质谱选择离子色谱图

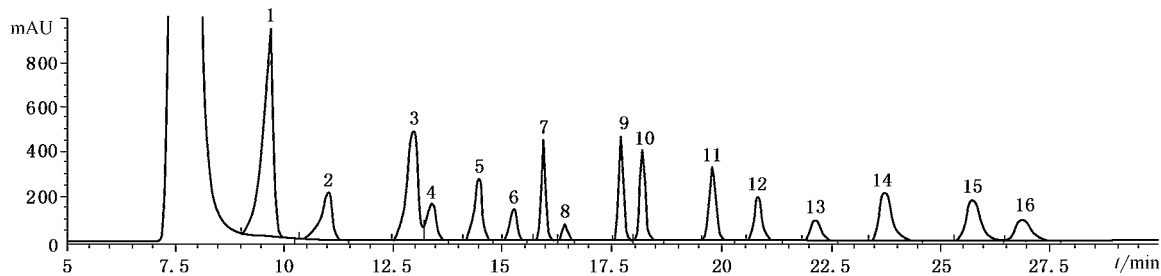
附 录 C
(资料性附录)

16 种多环芳烃液相色谱保留时间

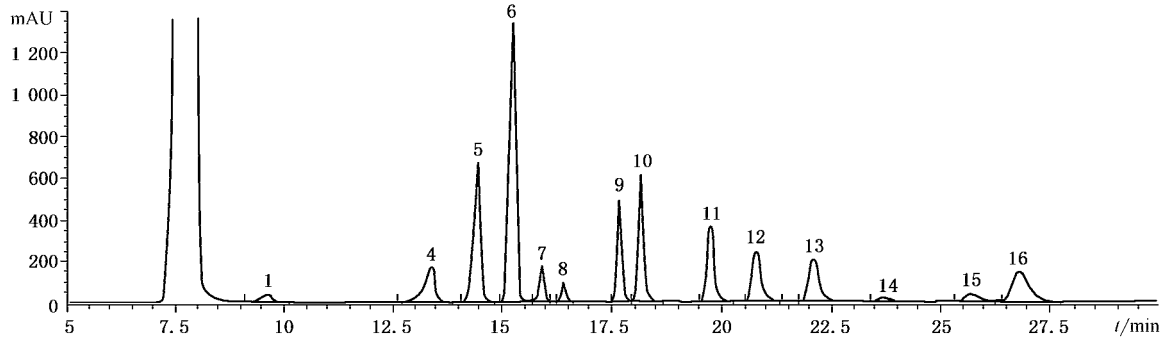
表 C.1 16 种多环芳烃液相色谱保留时间

序号	多环芳烃名称	波长/nm	保留时间/min
1	苯	220	9.69
2	萘	220	11.03
3	苊	220	12.99
4	苊烯	254	13.44
5	菲	254	14.53
6	蒽	254	15.33
7	荧蒽	220	15.98
8	芘	270	16.46
9	苯并[a]蒽	220	17.75
10	䟽	270	18.24
11	苯并[b]荧蒽	254	19.86
12	苯并[k]荧蒽	254	20.92
13	苯并[a]芘	254	22.24
14	二苯并[a,b]蒽	220	23.93
15	苯并[g,h,i]花(二苯并[a]花)	220	25.90
16	茚并[1,2,3-cd]芘	254	27.15

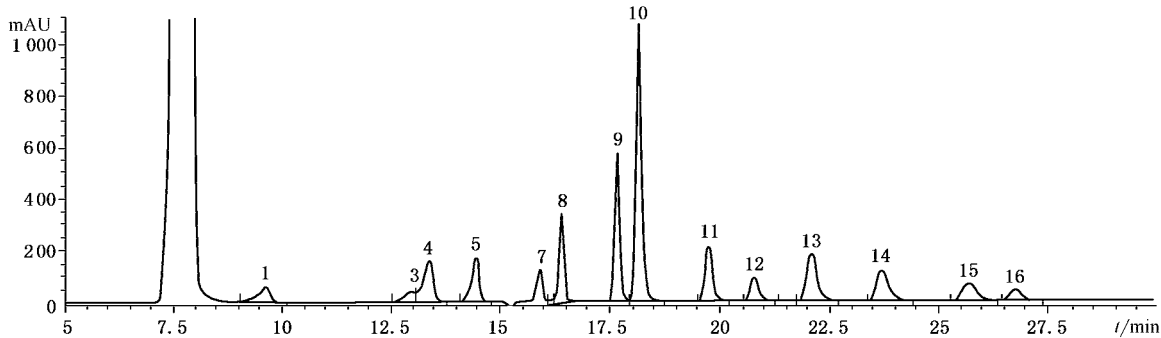
附录 D
(资料性附录)
多环芳烃典型液相色谱图



a)



b)



c)

- | | |
|--------|-----------------------|
| 1——萘； | 9——苯并[a]蒽； |
| 2——芴烯； | 10——蒽； |
| 3——芘； | 11——苯并[b]荧蒽； |
| 4——芴； | 12——苯并[k]荧蒽； |
| 5——菲； | 13——苯并[a]芘； |
| 6——蒽； | 14——二苯并[a,h]蒽； |
| 7——荧蒽； | 15——苯并[g,h,i]花(二萘嵌苯)； |
| 8——芘； | 16——茚并[1,2,3-cd]芘。 |

图 D.1 多环芳烃典型液相色谱图