



中华人民共和国国家标准

GB/T 3780.28—2020

炭黑 第 28 部分：多环芳烃含量的测定

Carbon black—Part 28: Determination the content of
polycyclic aromatic hydrocarbons

2020-11-19 发布

2021-10-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

GB/T 3780《炭黑》分为以下几个部分：

- 第 1 部分：吸碘值试验方法；
- 第 2 部分：吸油值的测定；
- 第 4 部分：压缩试样吸油值的测定；
- 第 5 部分：比面积的测定 CTAB 法；
- 第 6 部分：着色强度的测定；
- 第 7 部分：pH 值的测定；
- 第 8 部分：加热减量的测定；
- 第 10 部分：灰分的测定；
- 第 12 部分：杂质的检查；
- 第 14 部分：硫含量的测定；
- 第 15 部分：甲苯抽出物透光率的测定；
- 第 17 部分：粒径的间接测定 反射率法；
- 第 18 部分：在天然橡胶(NR)中的鉴定方法；
- 第 21 部分：筛余物的测定 水冲洗法；
- 第 22 部分：用工艺控制数据计算过程能力指数；
- 第 23 部分：逸散炭黑或其他环境颗粒的采样和鉴定；
- 第 24 部分：空隙体积的测定；
- 第 25 部分：碳含量的测定；
- 第 26 部分：炭黑原料油中碳含量的测定；
- 第 27 部分：用圆盘式离心光学沉积测量法测定聚集体尺寸分布；
- 第 28 部分：多环芳烃含量的测定。

本部分为 GB/T 3780 的第 28 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会(SAC/TC 35)归口。

本部分起草单位：双钱集团上海轮胎研究所、山东耐斯特炭黑有限公司、安徽黑钰颜料新材料有限公司、四川轻化工大学、中昊黑元化工研究设计院有限公司、杭州希科检测技术有限公司(希科检测)、江西黑猫炭黑股份有限公司、龙星化工股份有限公司、山东华东橡胶材料有限公司、东营贝斯特化工科技有限公司、茂名环星新材料股份有限公司、江苏天瑞仪器股份有限公司。

本部分主要起草人：董文武、蒋琦、张建民、吴葆松、张敬雨、厉昌海、聂素青、吕俊英、侯贺钢、郭灵芝、王山山、陈林东、艾明。

炭黑 第 28 部分：多环芳烃含量的测定

警告——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

GB/T 3780 的本部分规定了用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)测定炭黑中多环芳烃(PAHs)含量的方法。

本部分适用于橡胶用炭黑和色素炭黑 18 种多环芳烃的定性与定量测试。

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 3778 橡胶用炭黑

GB/T 7044 色素炭黑

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

多环芳烃 polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs

分子中含有两个或两个以上苯环的碳氢化合物。

注：根据苯环的连接方式可将多环芳烃分为多苯代脂肪烃、联苯和稠合多环芳烃三类。

4 原理

试样与甲苯混合经超声波水浴萃取多环芳烃，冷却后经膜过滤获得待测组分，用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)测定，内标法定量。

5 试剂和材料

5.1 甲苯，分析纯以上。

5.2 内标物 1，市售有证八氘代萘(Naphthalene-d₈)，用于校正附录 A 中 1 号 PAHs。

5.3 内标物 2，市售有证十氘代芘(Pyrene-d₁₀)，或十氘代蒽(Anthracene-d₁₀)，或十氘代菲(Phenanthrene-d₁₀)，用于校正附录 A 中 2 号~10 号 PAHs。

5.4 内标物 3，市售有证十二氘代芘(Perylene-d₁₂)，或十二氘代苯并(a)芘[Benzo(a)pyrene-d₁₂]，三苯基苯(Triphenyl-benzene)，用于校正附录 A 中 11 号~18 号 PAHs。

5.5 18 种 PAHs 混合标准溶液，质量浓度为 1 000 μg/mL，或含 18 种多环芳烃(参见附录 A)的市售有

证混合标准溶液。

5.6 一次混合溶液(贮备液)的配制,准确移取适量内标物 1、内标物 2、内标物 3,用甲苯稀释成含内标物 1 质量浓度为 1.0 mg/L、内标物 2 质量浓度为 1.0 mg/L、内标物 3 质量浓度为 1.0 mg/L 的混合内标液。至少需使用 3 种内标溶液。

5.7 18 种 PAHs 混合溶液(使用液)的配制,准确移取适量 18 种 PAHs 混合标准溶液(5.5)和一次混合溶液(5.6),用甲苯(5.1)逐级稀释成质量浓度为 0.002 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L 的含内标质量浓度为 0.10 mg/L 的系列标准溶液。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)。

6.2 超声波水浴,在不放入金属筐时,其功率应大于 0.28 W/cm^2 ,带有内部或外部调温器(温控器)。

6.3 分析天平,分辨力为 0.1 mg。

6.4 过滤膜,聚四氟乙烯(PTFE)材质、直径 13 mm、孔径 $0.22 \mu\text{m}$ 。

6.5 圆底磨口烧瓶(具塞),50 mL。

7 样品

7.1 橡胶用炭黑和色素炭黑分别按 GB/T 3778、GB/T 7044 的规定进行采样。

7.2 采集的样品应置于密闭的样品容器中,并使样品在试验之前达到室温。

8 试验步骤

8.1 样品的制备和提取

准确称取 0.5 g 样品,精确到 0.000 1 g,放入 50 mL 圆底磨口烧瓶(具塞),准确加入 2 mL 一次混合溶液(贮备液)(5.6)和 18 mL 甲苯(5.1),置于超声波水浴装置中,在 $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 水温下超声萃取 60 min。提取完成后,取出 50 mL 圆底磨口烧瓶冷却至室温并混合均匀,用聚四氟乙烯滤膜过滤后直接进样或用甲苯稀释后用于测试。

注:待测组分的浓度高于标准曲线的最高点的 1.5 倍,宜进行稀释。

8.2 内标标准曲线的绘制

对 18 种 PAHs 混合溶液(使用液)(见 5.7)进行气相色谱-质谱联用仪分析,以待测组分的质量浓度为横坐标,待测组分与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。内标标准曲线的线性相关系数 R 应大于或等于 0.995。

8.3 测定条件

可供参考的 GC-MS 条件如下:

- PAHs 专用色谱柱:30 m(长度) \times 0.25 mm(内径) \times 0.25 μm (膜厚),5%苯基-甲基聚硅氧烷,或相当者;
- 升温程序:初始温度 50°C ,保持 2 min,以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 200°C ,再以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 300°C ,保持 10 min;
- 进样口温度: 280°C ;
- 接口温度: 280°C ;

- e) 离子源温度:270 ℃;
- f) 四极杆温度:150 ℃;
- g) 电离方式:EI;
- h) 电离能量:70 eV;
- i) 质量扫描范围:45 aum~350 aum;
- j) 测定方式:选择离子监测(SIM);
- k) 进样方式:脉冲无分流进样,进样压力 0.1 Pa,1 min 后开阀;
- l) 载气:氦气,纯度 $\geq 99.999\%$,1.0 mL/min;
- m) 进样量:1.0 μL ;
- n) 溶剂延迟:3.2 min。

8.4 气相色谱-质谱定性及定量分析

按 8.3 的分析条件对 18 种 PAHs 混合溶液(使用液)及样品溶液进行分析,根据色谱峰的保留时间并参考附录 A 中表 A.1 的 PAHs 定性离子进行定性分析。参考表 A.1 的 PAHs 定量离子的峰面积,采用内标法进行定量。GC-MS 选择离子色谱图参见附录 B 的图 B.1。

8.5 空白试验

空白试验与测试平行进行,并采取相同的试验步骤,取相同量的所有试剂,但不加试样。

9 试验数据处理

9.1 待测组分中 PAHs 的质量浓度

待测组分中 PAHs 的质量浓度 ρ_i 以毫克每升(mg/L)表示,按公式(1)计算:

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

式中:

- ρ_i ——待测组分中每种 PAHs 的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- K_i ——每种 PAHs 内标标准曲线的斜率;
- A_i ——待测组分中每种 PAHs 的峰面积;
- A_s ——待测组分中每种 PAHs 所对应内标物的峰面积。

9.2 PAHs 的含量

样品中 PAHs 的含量 X_i 以毫克每千克(mg/kg)表示。按公式(2)计算:

$$X_i = \frac{f \times (\rho_i - \rho_0) \times V}{m} \times 10 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- X_i ——试样中每种 PAHs 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- f ——待测组分的稀释因子;
- ρ_i ——待测组分中每种 PAHs 的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_0 ——空白溶液中每种 PAHs 的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——样品溶液的体积,单位为毫升(mL);
- m ——试样的质量,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位,取其平均值,按 GB/T 8170 的规定进行数值修约。

9.3 检出限

每种 PAHs 的检出限为 0.2 mg/kg。

10 精密度

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测试值算术平均值的 5%。

11 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容:

- a) 本部分的名称和编号;
- b) 试样的标识和编号;
- c) 色谱柱的详细情况;
- d) 样品的提取方法;
- e) 每种 PAHs 的含量及总的 PAHs 含量;
- f) 测试中异常情况;
- g) 与本部分存在差异的任何操作细节或可选条件,如不同于标准中规定的仪器测试参数;
- h) 试验日期。

附录 A
(资料性附录)

PAHs 的相对分子量、特征离子以及内标的选择

PAHs 的相对分子量、特征离子以及内标的选择,参见表 A.1。

表 A.1 PAHs 的相对分子量、特征离子以及内标的选择

序号	中文名称	英文名称	CAS 编号	相对 分子量	特征离子		内标
					定性离子	定量 离子	
1	萘	Naphthalene	91-20-3	128	129,128,127	128	Naphthalene-d8 (内标 1)
2	萘烯	Acenaphthylene	208-96-8	152	153,152,151	152	Pyrene-d10 或 Anthracene-d10 或 Phenanthrene- d10(内标 2)
3	萘	Acenaphthene	83-32-9	154	154,153,152	153	
4	芴	Fluorene	86-73-7	166	167,166,165	165	
5	菲	Phenanthrene	85-01-8	178	179,178,176	178	
6	蒽	Anthracene	120-12-7	178	179,178,176	178	
7	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	202	203,202,101	202	
8	芘	Pyrene	129-00-0	202	203,202,101	202	
9	苯并(a)蒽	Benzo(a)anthracene	56-55-3	228	229,228,226	228	
10	屈	Chrysene	218-01-9	228	229,228,226	228	
11	苯并(b)荧蒽	Benzo(b)fluoranthene	205-99-2	252	253,252,126	252	
12	苯并(k)荧蒽	Benzo(k)fluoranthene	207-08-9	252	253,252,126	252	
13	苯并(j)荧蒽	Benzo(j)fluoranthene	205-82-3	252	253,252,126	252	
14	苯并(a)芘	Benzo(a)pyrene	50-32-8	252	253,252,126	252	
15	苯并(e)芘	Benzo(e)pyrene	192-97-2	252	253,252,126	252	
16	茚并(g,h,i)芘	Indeno(g,h,i)pyrene	193-39-5	276	277,276,138	276	
17	二苯并(a,h)蒽	Dibenzo(a,h)anthracene	53-70-3	278	279,278,139	278	
18	苯并(g,h,i)芘	Benzo(g,h,i)perylene	191-24-2	276	277,276,138	276	

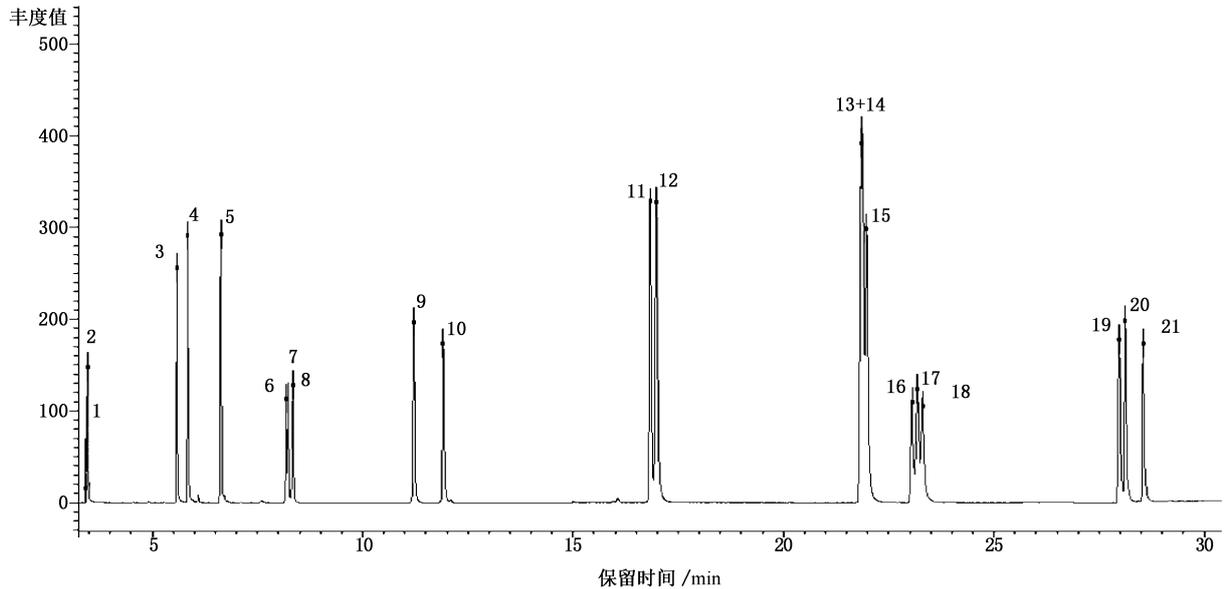
注：由于萘与其他 17 种多环芳烃相比,具有挥发性,它在与皮肤接触产品中是一种难以评估的物质,测试结果中测出的萘往往只反映测试试样在测定时的一个短暂状态。

附录 B
(资料性附录)

18 种 PAHs 和 3 种内标物的气相色谱-质谱选择离子色谱图

18 种 PAHs 和 3 种内标物的气相色谱-质谱选择离子色谱图见图 B.1。

注：图 B.1 仅是一个示例。待测组分因仪器状态或进样条件的不同可能保留时间有差异，因此宜以离子实际出峰时间为准确。



说明：

- | | |
|-----------------------------------|--|
| 1 —— 八氘代萘(内标 1)； | 12 —— 屈(Chrysene)； |
| 2 —— 萘(Naphthalene)； | 13 —— 苯并(b)荧蒹[Benzo(b)fluoranthene]； |
| 3 —— 芴烯(Acenaphthylene)； | 14 —— 苯并(j)荧蒹[Benzo(j)fluoranthene]； |
| 4 —— 芴(Acenaphthene)； | 15 —— 苯并(k)荧蒹[Benzo(k)fluoranthene]； |
| 5 —— 芴(Fluorene)； | 16 —— 苯并(e)芘[Benzo(e)pyrene]； |
| 6 —— 十氘代菲(内标 2)； | 17 —— 苯并(a)芘[Benzo(a)pyrene]； |
| 7 —— 菲(Phenanthrene)； | 18 —— 十二氘代芘(内标 3)； |
| 8 —— 蒽(Anthracene)； | 19 —— 茛苈并(g,h,i)芘[Indeno(g,h,i)pyrene]； |
| 9 —— 荧蒹(Fluoranthene)； | 20 —— 二苯并(a,h)蒽[Dibenzo(a,h)anthracene]； |
| 10 —— 芘(Pyrene)； | 21 —— 苯并(g,h,i)芘[Benzo(g,h,i)perylene]。 |
| 11 —— 苯并(a)蒽[Benzo(a)anthracene]； | |

图 B.1 18 种 PAHs 和 3 种内标物的气相色谱-质谱选择离子色谱图