



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 1877.6—2017
代替 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

2017-07-21 发布

2018-03-01 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 系列标准共分为 8 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；
- 金属器皿表面多环芳烃的测定；
- 涂料、油墨及其制品中多环芳烃的测定；
- 旧轮胎中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法；
- 木材及木制品中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法。

本部分为 SN/T 1877 的第 6 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 SN/T 1877.6—2009《涂料、油墨及其制品中多环芳烃的测定》。

本部分与 SN/T 1877.6—2009 相比，主要技术变化如下：

- 增加了涂料、油墨及其制品中苯并[e]芘和苯并[j]荧蒹 2 种多环芳烃的测定方法；
- 修改了方法提要的陈述方式；
- 详细描述了 PAHs 混合标准储备液和中间溶液、十二氘代芘(Perylene-d₁₂)内标储备液和中间溶液、标准工作溶液的配制方法；
- 更改了净化时的洗脱溶剂；
- 修改了气相色谱质谱法仪器参数；
- 修改了测定低限陈述方式；
- 增加了精密度；
- 将表 1 放在附录 A，在附录 A、附录 B、附录 C、附录 D 和附录 E 增加了苯并[e]芘和苯并[j]荧蒹 2 种多环芳烃的相关资料。

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：中华人民共和国广东出入境检验检疫局。

本部分主要起草人：刘莹峰、张子豪、麦晓霞、周明辉、李全忠、郑建国、萧达辉、李丹、彭莹、翟翠萍、肖前、余建龙、李春燕。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- SN/T 1877.6—2009。

涂料、油墨及其制品中多环芳烃的测定

1 范围

SN/T 1877 的本部分规定了涂料、油墨及其制品中 18 种多环芳烃(见附录 A 中表 A.1)的气相色谱-质谱和高效液相色谱测定方法,其中气相色谱-质谱法为仲裁方法。

本部分适用于涂料、油墨及其制品中 18 种多环芳烃的测定。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

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

含有两个或两个以上苯环的芳香烃,环上也可有短的烷基或环烷基取代基。

第一法 气相色谱-质谱联用法 (仲裁法)

4 方法提要

干态试样经溶剂萃取,萃取液浓缩,经硅胶柱净化后,氮吹浓缩定容,用气相色谱-质谱联用仪进行测定,内标法定量。

5 试剂和材料

除另有说明外,所有试剂均为分析纯。

5.1 正己烷:色谱纯。

5.2 正戊烷:色谱纯。

5.3 二氯甲烷:色谱纯。

5.4 环己烷:色谱纯。

5.5 正己烷+二氯甲烷(3+2,体积比)。

5.6 正戊烷+二氯甲烷(3+2,体积比)。

5.7 氮气:纯度大于 99.99%。

5.8 PAHs 标准物质:纯度 $\geq 98\%$ 。

5.9 十二氘代茚(Perylene-d₁₂)标准物质(内标物):纯度≥99%。

5.10 PAHs 混合标准储备溶液的配制:准确称取适量 PAHs 标准物质(5.8),用正己烷(5.1)溶解并定容,配制成浓度为 1 000 μg/mL 的 PAHs 混合标准储备溶液。

5.11 PAHs 混合标准中间溶液的配制:准确移取 250 μL 上述混合标准储备液(5.10)至 25 mL 容量瓶中,用正己烷(5.1)稀释并定容,配制成浓度为 10.0 μg/mL 的 PAHs 混合标准中间溶液。

5.12 十二氘代茚(Perylene-d₁₂)内标储备溶液的配制:准确称取 25 mg 十二氘代茚(Perylene-d₁₂)标准物质(5.9)于 25 mL 容量瓶中,用正己烷(5.1)溶解并定容,配制成浓度为 1 000 μg/mL 的内标储备溶液。

5.13 十二氘代茚(Perylene-d₁₂)内标中间溶液的配制:准确移取 250 μL 上述内标储备液(5.12)至 25 mL 容量瓶中,用正己烷(5.1)稀释并定容,配制成浓度为 10.0 μg/mL 的内标中间溶液。

5.14 混合标准工作溶液的配制:准确移取 25 μL,50 μL,125 μL,250 μL,500 μL,2 500 μL 上述混合标准中间液(5.11)于 6 个 25 mL 容量瓶中,再分别向这 6 个容量瓶中准确移取 250 μL 内标中间溶液(5.13),用正己烷(5.1)稀释并定容,配制成浓度为 10 ng/mL,20 ng/mL,50 ng/mL,100 ng/mL,200 ng/mL,1 000 ng/mL,内标浓度均为 100 ng/mL 的混合标准工作溶液。

5.15 硅胶小柱(6 mL,1 g):使用前用 5 mL 正戊烷(5.2)活化,并保持润湿。

5.16 玻璃片。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱质谱联用仪,配有 EI 源。

6.2 快速溶剂萃取仪(ASE)。

6.3 固相萃取装置。

6.4 氮吹仪。

6.5 旋转蒸发仪。

6.6 移液枪:0 mL~10 mL。

6.7 离心管:具塞,10 mL。

6.8 圆底烧瓶:100 mL。

7 样品制备

将涂料或油墨涂抹在洁净的玻璃片(5.16)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。

8 分析步骤

8.1 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)(5.5)萃取,萃取条件为:60 ℃,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(6.8),用正己烷+二氯甲烷(3+2)(5.5)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(6.7),用 2 mL 正己烷+二氯甲烷(3+2)(5.5)清洗圆底烧瓶,并入 10 mL 具塞试管(6.7),用氮气吹干,加入 2 mL 环己烷(5.4),溶解完全后,待净化。

8.2 净化

将经 8.1 处理后的样品溶液,转移至已活化的硅胶小柱(5.15),控制流速为 1 滴/2 s。用 2 mL 正戊烷(5.2)洗涤具塞试管后淋洗硅胶小柱(5.15),弃去该淋洗液,再用 6 mL 正戊烷+二氯甲烷(3+2)(5.6)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(5.13),摇匀后,用微弱的氮气流浓缩并定容至 1.0 mL,供气相色谱-质谱测定。

8.3 测定

8.3.1 气相色谱-质谱条件

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,下列给出的参数证明是可行的:

- a) 色谱柱:DB-5 MS¹⁾, 30 m \times 0.25 mm(内径) \times 0.25 μ m(膜厚),或相当者;
- b) 柱温:50 $^{\circ}$ C(1 min) 25 $^{\circ}$ C/min 200 $^{\circ}$ C 8 $^{\circ}$ C/min 315 $^{\circ}$ C(5 min);
- c) 进样口温度:290 $^{\circ}$ C;
- d) 色谱-质谱接口温度:300 $^{\circ}$ C;
- e) 离子源温度:230 $^{\circ}$ C;
- f) 四极杆温度:150 $^{\circ}$ C;
- g) 载气:氦气,纯度 \geq 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 \sim 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 μ L;
- n) 溶剂延迟:4 min。

8.3.2 气相色谱-质谱定性及定量分析

按上述分析条件(8.3.1)对 PAHs 混合标准工作溶液(5.14)及待测液进行分析,根据色谱峰的保留时间,参照附录 B 中表 B.1 的多环芳烃的定性离子进行定性分析。参照附录 B 中表 B.1 的参考定量离子的峰面积,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 C 中的图 C.1。

8.3.3 空白试验

随同试样进行空白试验,按照样品处理步骤前处理并进行测试。

9 结果计算

各种多环芳烃对内标物的校正因子按式(1)计算:

$$F_i = \frac{A_i \times C_{si}}{A_{si} \times C_i} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

F_i ——各种多环芳烃对内标物的校正因子;

1) 苯并[j]荧蒹与苯并[b]荧蒹可通过 DB-17MS 或参数相似色谱柱进行分离。

A_1 ——标准工作溶液中内标物峰面积；
 C_1 ——标准工作溶液中内标物浓度，单位为毫克每升(mg/L)；
 A_{si} ——标准工作溶液中各种多环芳烃峰面积；
 C_{si} ——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：

$$X_i = \frac{F_i \times (A_i - A_0) \times C_1 \times V}{A_1 \times m} \dots\dots\dots(2)$$

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_i ——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_i ——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。

10 测定低限

本方法中 18 种多环芳烃的测定低限均为 0.01 mg/kg。

11 精密度

11.1 重复性

同一操作者用同一仪器在恒定的实验条件下对同一个测定物质，按正常和正确的实验方法操作，获得的两个连续测定结果之间的差，不大于这两个测定值的算术平均值的 10%。

11.2 再现性

不同操作者，不同实验室对同一测定物质，按正常和正确的实验方法操作，获得的两个连续测定结果之间的差，不大于这两个测定值的算术平均值的 15%。

第二法 高效液相色谱法

12 方法提要

干态试样经溶剂萃取，萃取液浓缩，经硅胶柱净化后，氮吹浓缩定容，用高效液相色谱仪进行测定，外标法定量。

13 试剂和材料

除另有说明外，所有试剂均为分析纯，水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

- 13.1 乙腈:色谱纯。
- 13.2 除 5.11,5.12,5.13,5.14 外,其余同 5.1~5.16。
- 13.3 PAHs 混合标准中间液的配制:准确移取 2 500 μL 上述混合标准储备液(5.10)至 25 mL 容量瓶中,用正己烷(5.1)溶解定容,配制成浓度为 100.0 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准中间溶液。
- 13.4 PAHs 混合标准工作溶液的配制:准确移取 25 μL ,50 μL ,125 μL ,250 μL ,500 μL ,2 500 μL 上述混合标准中间液(13.3)于 6 个 25 mL 容量瓶中,用正己烷(5.1)稀释并定容,配制成浓度为 100 ng/mL,200 ng/mL,500 ng/mL,1 000 ng/mL,2 000 ng/mL,10 000 ng/mL 的混合标准工作溶液。

14 仪器

- 14.1 高效液相色谱仪:配二极管阵列检测器(DAD)。
- 14.2 其余同 6.2~6.8。

15 样品制备

同第 7 章的方法操作。

16 分析步骤

16.1 萃取

同 8.1 的方法操作。

16.2 净化

同 8.2 的方法操作。

16.3 测定

16.3.1 液相色谱条件

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他组分能够得到有效的分离,下面给出的参数证明是可行的:

- a) 色谱柱:LC-PAH 色谱柱 5.0 μm ,250 mm \times 3.0 mm(内径)或相当者;
- b) 柱温:25 $^{\circ}\text{C}$;
- c) 流动相及流速见表 1;
- d) 检测波长:220 nm,254 nm,270 nm;
- e) 进样量:20 μL 。

表 1 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

16.3.2 液相色谱测定

按上述分析条件(16.3.1)对 PAHs 混合标准溶液(13.3)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 D 中的表 D.1,典型液相色谱图参见附录 E 中的图 E.1。

16.3.3 空白试验

随同试样进行空白试验。

17 结果计算

试样中各种多环芳烃含量可由式(3)计算:

$$X_i = \frac{(A_i - A_0) \times C_{si} \times V}{A_{si} \times m}$$

.....(3)

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);

A_{si} ——标准工作溶液中各种多环芳烃的峰面积;

A_0 ——空白峰面积;

A_i ——样液中各种多环芳烃峰面积;

C_{si} ——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。

18 测定低限

本方法中 18 种多环芳烃的测定低限均为 0.1 mg/kg。

19 精密度

19.1 重复性

同一操作者用同一仪器在恒定的实验条件下对同一个测定物质,按正常和正确的实验方法操作,获得的两个连续测定结果之间的差,不大于这两个测定值的算术平均值的 10%。

19.2 再现性

不同操作者,不同实验室对同一测定物质,按正常和正确的实验方法操作,获得的两个连续测定结果之间的差,不大于这两个测定值的算术平均值的 15%。

附 录 A
(规范性附录)

18 种多环芳烃英文名称、中文名称和 CAS 号

表 A.1 给出了 18 种多环芳烃英文名称、中文名称和 CAS 号。

表 A.1 18 种多环芳烃英文名称、中文名称和 CAS 号

序号	英文名称	中文名称	CAS 号
1	Naphthalene	萘	91-20-3
2	Acenaphthylene	萸烯	208-96-8
3	Acenaphthene	萸	83-32-9
4	Fluorine	芴	86-73-7
5	Phenanthree	菲	85-01-8
6	Anthracene	蒽	120-12-7
7	Fluoranthene	荧蒽	206-44-0
8	Pyrene	芘	129-00-0
9	Benzo[a]anthracene	苯并[a]蒽	56-55-3
10	Chrysene	蒎	218-01-9
11	Benzo[j]fluoranthene	苯并[j]荧蒽	205-82-3
12	Benzo[b]fluoranthene	苯并[b]荧蒽	205-99-2
13	Benzo[k]fluoranthene	苯并[k]荧蒽	207-08-9
14	Benzo[a]pyrene	苯并[a]芘	50-32-8
15	Benzo[e]pyrene	苯并[e]芘	192-97-2
16	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	茚并[1,2,3-cd]芘	193-39-5
17	Dibenzo[a,h]anthracene	二苯并[a,h]蒽	53-70-3
18	Benzo[g,h,i]perylene	苯并[g,h,i]芘(二萘嵌苯)	191-24-2

附 录 B
(资料性附录)

19 种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 B.1 给出了 19 种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。

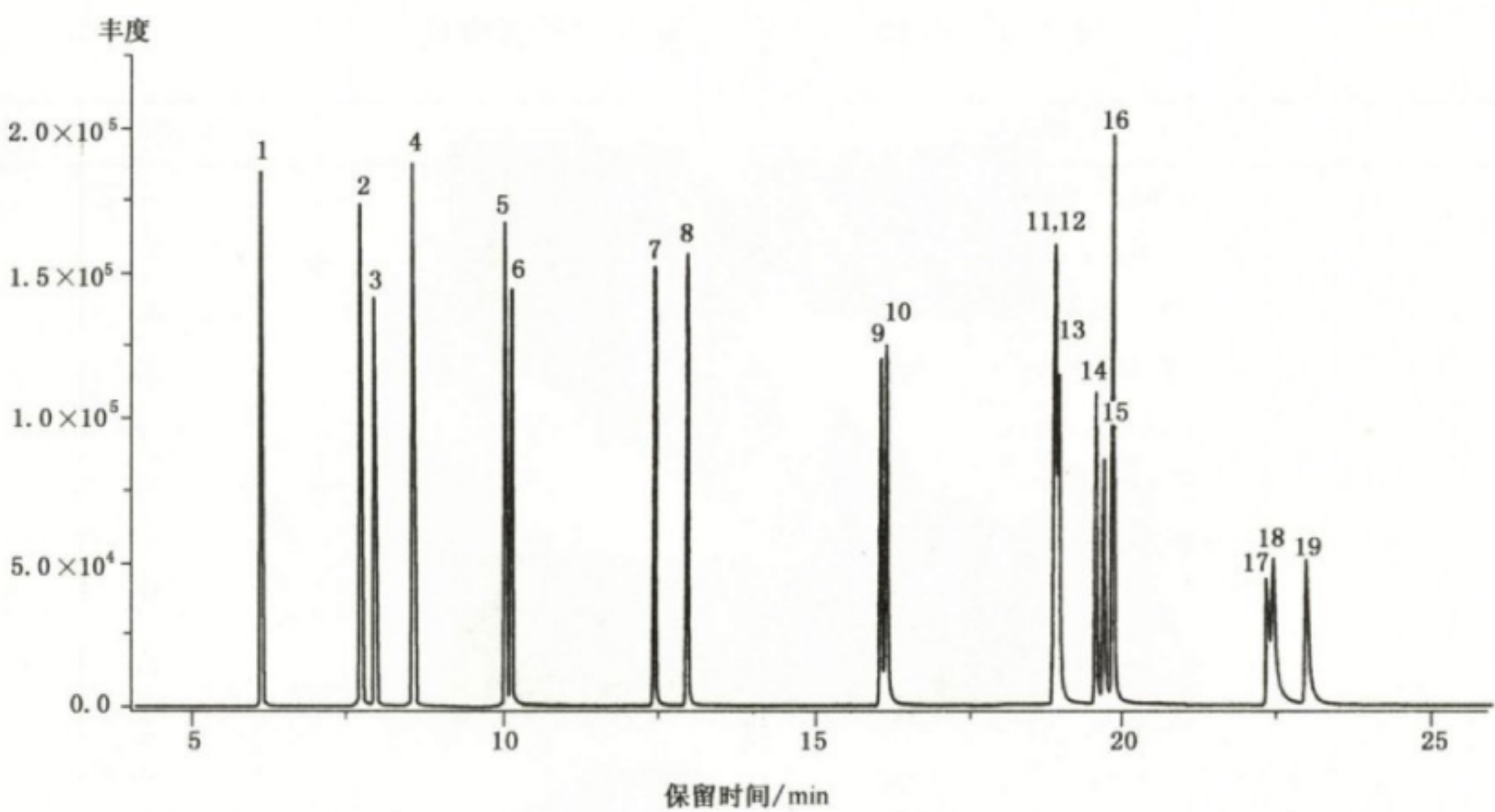
表 B.1 19 种多环芳烃和内标物分子式、相对分子质量、定性离子和定量选择离子

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 Naphthalene	C ₁₀ H ₈	128	129,128,127	128
2	萘烯 Acenaphthylene	C ₁₂ H ₈	152	153,152,151	152
3	萘 Acenaphthene	C ₁₂ H ₁₀	154	154,153,152	153
4	芴 Fluorine	C ₁₃ H ₁₀	166	167,166,165	166
5	菲 Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	178	179,178,176	178
6	蒽 Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	178	179,178,176	178
7	荧蒽 Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	202	203,202,101	202
8	芘 Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	202	203,202,101	202
9	苯并[a]蒽 Benzo[a]anthracene	C ₁₈ H ₁₂	228	229,228,226	228
10	蒽 Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	228	229,228,226	228
11	苯并[j]荧蒽 Benzo[j]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252	253,252,126	252
12	苯并[b]荧蒽 Benzo[b]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252	253,252,126	252
13	苯并[k]荧蒽 Benzo[k]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252	253,252,126	252
14	苯并[a]芘 Benzo[a]pyrene	C ₂₀ H ₁₂	252	253,252,126	252
15	苯并[e]芘 Benzo[e]pyrene	C ₂₀ H ₁₂	252	253,252,126	252
16	芘-d ₁₂ (内标物) Perylene-d ₁₂	C ₂₀ D ₁₂	264	265,264,260	264
17	茚并[1,2,3-cd]芘 Indeno[1,2,3-cd]pyrene	C ₂₂ H ₁₂	276	276,227,138	276
18	二苯并[a,h]蒽 Dibenzo[a,h]anthracene	C ₂₂ H ₁₄	278	279,278,139	278
19	苯并[g,h,i]芘(二苯并嵌苯) Benzo[g,h,i]perylene	C ₂₂ H ₁₂	276	277,276,138	276

附 录 C
(资料性附录)

多环芳烃典型气相色谱-质谱选择离子色谱图

多环芳烃典型气相色谱-质谱选择离子色谱图如图 C.1 所示。



说明：

- 1 —— 萘 Naphthalene
- 2 —— 芴烯 Acenaphthylene
- 3 —— 芴 Acenaphthene
- 4 —— 芴 Fluorine
- 5 —— 菲 Phenanthrene
- 6 —— 蒽 Anthracene
- 7 —— 荧蒽 Fluoranthene
- 8 —— 芘 Pyrene
- 9 —— 苯并[a]蒽 Benzo[a]anthracene
- 10—— 蒽 Chrysene
- 11—— 苯并[j]荧蒽 Benzo[j]fluoranthene
- 12—— 苯并[b]荧蒽 Benzo[b]fluoranthene
- 13—— 苯并[k]荧蒽 Benzo[k]fluoranthene
- 14—— 苯并[a]芘 Benzo[a]pyrene
- 15—— 苯并[e]芘 Benzo[e]pyrene
- 16—— 内标(芘-d₁₂)Perylene-d₁₂
- 17—— 茚并[1,2,3-cd]芘 Indeno[1,2,3-cd]pyrene
- 18—— 二苯并[a,h]蒽 Dibenzo[a,h]anthracene
- 19—— 苯并[g,h,i]芘(二苯并[a,h]芘) Benzo[g,h,i]perylene

图 C.1 多环芳烃典型气相色谱-质谱选择离子色谱图

附 录 D
(资料性附录)

18 种多环芳烃液相色谱保留时间

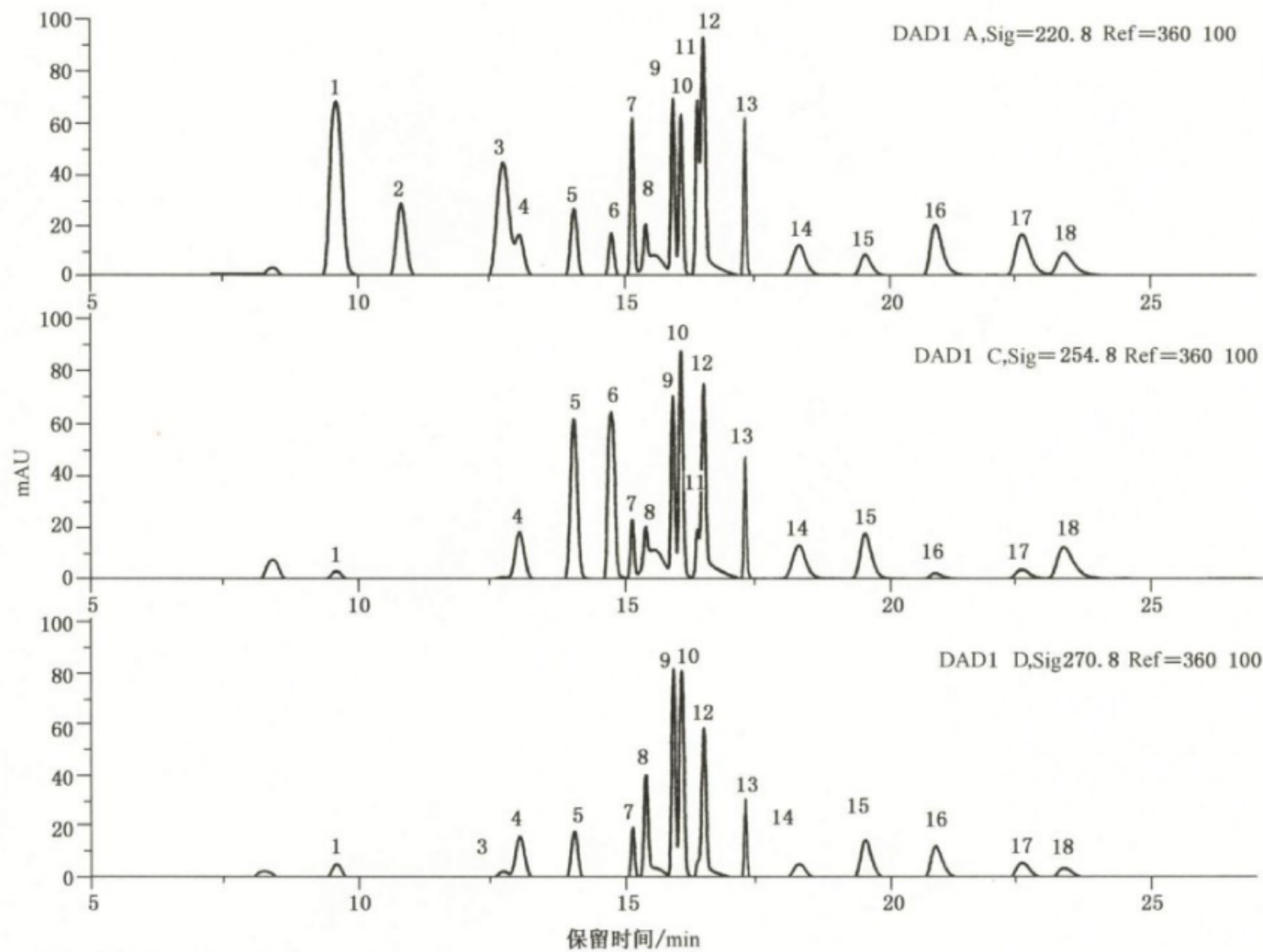
表 D.1 给出了 18 种多环芳烃液相色谱保留时间。

表 D.1 18 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	萘 Naphthalene	220	9.654
2	芴烯 Acenaphthylene	220	10.734
3	芴 Acenaphthene	220	12.667
4	芴 Fluorine	254	13.048
5	菲 Phenanthrene	254	14.067
6	蒽 Anthracene	254	14.728
7	荧蒽 Fluoranthene	220	15.174
8	芘 Pyrene	270	15.381
9	苯并[a]蒽 Benzo[a]anthracene	220	15.927
10	蒽 Chrysene	270	16.081
11	苯并[j]荧蒽 Benzo[j]fluoranthene	254	16.367
12	苯并[b]荧蒽 Benzo[b]fluoranthene	254	16.494
13	苯并[k]荧蒽 Benzo[k]fluoranthene	254	17.246
14	苯并[a]芘 Benzo[a]pyrene	254	18.274
15	苯并[e]芘 Benzo[e]pyrene	254	19.574
16	二苯并[a,h]蒽 Dibenzo[a,h]anthracene	220	20.967
17	苯并[g,h,i]芘(二萘嵌苯) Benzo[g,h,i]perylene	220	22.527
18	茚并[1,2,3-cd]芘 Indeno[1,2,3-cd]pyrene	254	23.254

附录 E
(资料性附录)
多环芳烃典型液相色谱图

多环芳烃典型液相色谱图如图 E.1 所示。



说明：

- | | |
|------------------------------|--|
| 1——萘 Naphthalene | 10——蒽 Chrysene |
| 2——苊烯 Acenaphthylene | 11——苯并[j]荧蒹 Benzo[j]fluoranthene |
| 3——苊 Acenaphthene | 12——苯并[b]荧蒹 Benzo[b]fluoranthene |
| 4——芴 Fluorine | 13——苯并[k]荧蒹 Benzo[k]fluoranthene |
| 5——菲 Phenanthrene | 14——苯并[a]芘 Benzo[a]pyrene |
| 6——蒽 Anthracene | 15——苯并[e]芘 Benzo[e]pyrene |
| 7——荧蒹 Fluoranthene | 16——二苯并[a,h]蒽 Dibenzo[a,h]anthracene |
| 8——芘 Pyrene | 17——苯并[g,h,i]花(二苯并[a,h]蒽) Benzo[g,h,i]perylene |
| 9——苯并[a]蒽 Benzo[a]anthracene | 18——茚并[1,2,3-cd]芘 Indeno[1,2,3-cd]pyrene |

图 E.1 多环芳烃典型液相色谱图