



团 体 标 准

T/CEATEC XXX—XXXX

轮胎用环保型芳烃油中多环芳烃（PCA）限 量及检测方法

Limit and testing method for polycyclic aromatic hydrocarbons (PCA) in
environmentally friendly aromatic oils for tires

（征求意见稿）

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中国欧洲经济技术合作协会 发 布

目次

前 言 II

1 范围 3

2 规范性引用文件 3

3 术语和定义 3

4 技术要求 4

 4.1 基础理化指标 4

 4.2 多环芳烃限量要求 4

5 检测方法 4

 5.1 原理 4

 5.2 试剂 4

 5.3 仪器设备 4

 5.4 试样制备 4

 5.5 检测条件 5

 5.6 标准曲线绘制 5

 5.7 空白试验 5

6 结果计算 5

 6.1 目标化合物含量计算 5

 6.2 结果表示 5

 6.3 精密度 6

7 判定规则 6

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国欧洲经济技术合作协会提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

本文件首次发布。

轮胎用环保型芳烃油中多环芳烃（PCA）限量及检测方法

1 范围

本文件规定了轮胎用环保型芳烃油中多环芳烃的限量要求、检测方法、结果计算、判定规则等内容。本文件适用于轮胎生产过程中使用的各类环保型芳烃软化增塑油的质量控制与合规性检测。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 1884 原油和液体石油产品密度实验室测定法（密度计法）
- GB/T 3536 石油产品闪点和燃点的测定 克利夫兰开口杯法
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 11137 深色石油产品运动粘度测定法（逆流法）和动力粘度计算法
- SH/T 0725 石油基绝缘油碳型组成计算法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

环保型芳烃油 environmentally friendly aromatic oil

经深度精制工艺处理，多环芳烃（PCA）含量符合本文件限量要求，用于轮胎生产的芳香基矿物油型橡胶增塑剂。

3.2

多环芳烃 polycyclic aromatic hydrocarbons

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。本文件中的多环芳烃是指表1中所列的16种多环芳烃。

表 1 16 种多环芳烃

序号	中文名称	英文名称	简称	CAS
1	萘	Naphthalene	Nap	91-20-3
2	萘烯	Acenaphthylene	Acy	208-96-8
3	芴	Acenaphthene	Ace	83-32-9
4	芘	Fluorene	Flu	86-73-7
5	菲	Phenanthrene	Phe	85-01-8
6	蒽	Anthracene	Ant	120-12-7
7	荧蒽	Fluoranthene	Fla	206-44-0
8	芘	Pyrene	Pyr	129-00-0
9	苯并[a]蒽	Benzo[a]anthracene	BaA	56-55-3
10	蒽	Chrysene	Chr	218-01-9
11	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	BbF	205-99-2
12	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	BkF	207-08-9

13	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	BaP	50-32-8
14	二苯并[a, h]蒽	Dibenzo[a, h]anthracene	DBAhA	53-70-3
15	苯并[g, h, i]芘（二苯并[a, h]芘）	Benzo[g, h, i]perylene	BghiP	191-24-2
16	茚并[1, 2, 3-cd]芘	Indeno[1, 2, 3-cd]pyrene	IcdP	193-39-5

4 技术要求

4.1 基础理化指标

环保型芳烃油的基础理化性能应符合表1的要求。

表2 理化性能

项目	要求	试验方法
外观	粘稠液体	目视法
密度（20℃）/（g/mL）	0.93~0.96	GB/T 1884
运动粘度（100℃）/（mm ² /s）	25~35	GB/T 11137
闪点（开口）/℃	≥200	GB/T 3536
芳烃碳含量（CA）/%	≥18	SH/T 0725

4.2 多环芳烃限量要求

4.2.1 总多环芳烃限量

环保型芳烃油中总多环芳烃含量应≤3.0%。

4.2.2 特征多环芳烃限量

4.2.2.1 苯并[a]芘（BaP）含量≤1.0mg/kg。

4.2.2.2 8种重点关注多环芳烃（BaP+BeP+BaA+Chr+BbF+BjF+BkF+DBAhA）总量≤10.0mg/kg。

4.2.2.3 16种多环芳烃总量≤50.0mg/kg。

5 检测方法

5.1 原理

采用有机溶剂萃取样品中的多环芳烃，经净化处理后，通过气相色谱-质谱（GC-MS）联用技术进行分离检测，以保留时间定性、外标法定量。

5.2 试剂

5.2.1 除非另有说明，所用试剂均为分析纯，实验用水符合 GB/T 6682 中一级水的规定。

5.2.2 有机溶剂：正己烷、二氯甲烷、乙腈。

5.2.3 标准品：16种目标化合物标准品（纯度≥98%），购自有证标准物质供应商。

5.2.4 净化材料：硅胶固相萃取柱（500mg/6mL）或等效净化材料。

5.2.5 滤膜：0.45 μm 有机相滤膜。

5.2.6 其他试剂：磷酸氢二钾（分析纯）、庚烷磺酸钠（离子对试剂，分析纯）。

5.3 仪器设备

5.3.1 气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）：配备电子轰击电离源（EI）。

5.3.2 高效液相色谱仪（HPLC）：配备紫外检测器或二极管阵列检测器。

5.3.3 超声波清洗器：功率≥150W，频率 40 kHz。

5.3.4 氮吹仪：控温精度±2℃。

5.3.5 分析天平：感量 0.1 mg。

5.3.6 离心机：转速≥8000 r/min。

5.3.7 固相萃取装置：含负压控制系统。

5.4 试样制备

5.4.1 取样：按照石油产品取样标准执行，取具有代表性的样品 50mL，置于洁净棕色玻璃瓶中，密封后避光保存（保存温度 $\leq 25^{\circ}\text{C}$ ，保存期不超过 7 天）。

5.4.2 萃取：称取 2.0g（精确至 0.001g）样品于 50mL 离心管中，加入 10mL 二氯甲烷，超声萃取 30min（功率 150W，温度 30°C ），随后 8000r/min 离心 10min，取上清液备用。

5.4.3 净化：将硅胶固相萃取柱依次用 5mL 二氯甲烷、5mL 正己烷活化，取 5mL 上清液过柱，用 8mL 二氯甲烷-正己烷混合液（体积比 3:7）洗脱，收集洗脱液于氮吹管中， 40°C 氮吹浓缩至近干，用乙腈定容至 1.0mL，经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后，注入样品瓶待检测。

5.5 检测条件

参考气相色谱-质谱条件如下：

- 色谱柱：30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.10 μm DB-5 MS 石英毛细管柱或其他等效色谱柱；
- 色谱柱温度程序： 50°C 保持 1min，然后以 $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程序升温至 200°C ，再以 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程序升温至 315°C ，保持 5min；
- 进样口温度： 280°C ；
- 四极杆温度： 150°C ；
- 离子源温度： 300°C ；
- 载气：氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ ，流速 1.0 mL/min；
- 质谱条件：离子源温度 300°C ，接口温度 280°C ，电子能量 70eV，选择离子监测模式
- 进样方式：分流进样（分流比 10:1）；
- 进样量：1.0 μL 。

5.6 标准曲线绘制

5.6.1 标准储备液配制：分别称取各标准品 10.0mg，用乙腈溶解并定容至 100mL，配制成 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的单标储备液，避光冷藏（ 4°C ）保存，有效期 3 个月。

5.6.2 混合标准工作液配制：分别吸取适量单标储备液，用乙腈稀释配制成浓度为 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准工作液，现配现用。

5.6.3 标准曲线绘制：将混合标准工作液按浓度由低到高依次进样检测，以目标化合物浓度为横坐标、对应的峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，进行线性回归分析，得到回归方程和相关系数（ $R^2 \geq 0.995$ ）。

5.7 空白试验

除不加入样品外，按照 5.5、5.6 的规定进行空白试验，空白试样中目标化合物响应值应低于方法检出限。

6 结果计算

6.1 目标化合物含量计算

按式（1）计算样品中各目标化合物的含量：

$$\omega_i = \frac{c_i \times V \times f}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ω_i ——样品中第 i 种目标化合物的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c_i ——由标准曲线查得的试样溶液中第 i 种目标化合物的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）；

V ——样品定容体积，单位为毫升（mL）；

f ——稀释倍数（未稀释时 $f=1$ ）；

m ——样品取样质量，单位为克（g）。

6.2 结果表示

16 种目标多环芳烃单组分结果保留一位小数，PCA 总含量结果保留两位小数；当检测结果低于对应组分方法检出限时，以“<检出限”表示。

6.3 精密度

6.3.1 重复性：在重复性条件下，两次独立测定结果的绝对差值应不大于算术平均值的 10%。

6.3.2 再现性：在再现性条件下，两次独立测定结果的绝对差值应不大于算术平均值的 15%。

7 判定规则

7.1 合格判定：全部满足本文件中 4.2 规定的限量要求，则判定样品合格。

7.2 不合格判定：样品 PCA 总含量超标，或 16 种 PAHs 总含量、8 种重点关注多环芳烃总含量任一指标超标，直接判定样品不合格；仅低毒类普通 PAHs 单项轻微超标，可进行平行复测，以复测平均值作为最终判定依据。
