

GC/MS 内标法测定全钢载重子午线轮胎中的多环芳烃含量

董彩玉, 苍飞飞

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:介绍轮胎中多环芳烃的危害以及来源, 采用气质联用结合内标法测定了不同品牌和规格的全钢载重子午线轮胎主要部位受限制的 8 种多环芳烃的含量。各部位样品的超声波萃取液经气质联用的选择离子监测模式采集数据后, 根据内标法建立的标准曲线计算其中的多环芳烃含量。本方法灵敏、准确、可靠且适用于轮胎中各部位多环芳烃含量的测定。

关键词:全钢载重子午线轮胎; 多环芳烃; 气相色谱/质谱联用法

中图分类号:U463.341⁺.3/.6; O657.63/.7 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)02-0119-05

近年来, 欧盟及德国等实施的一系列环保法规和《关于化学品注册、评估、授权和限制》(REACH)法规对轮胎中多环芳烃(Poly-cyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)的限量做出了规定, 给我国轮胎企业造成了很大的压力。欧盟限制轮胎中多环芳烃含量的主要原因是多环芳烃致癌、诱变和致畸。除了对轮胎生产工人造成伤害外, 含有高芳香烃的轮胎在使用过程中会因摩擦散发出致癌物质。

成品轮胎中多环芳烃定量分析方法有气相色谱/质谱联用法(GC/MS)^[1]和核磁共振光谱法(NMR)^[2]。GC/MS法是测定橡胶样品中的多环芳烃含量, 而 NMR 法是测定有毒多环芳烃的湾区氢(H_{Bay})占有橡胶抽出油中氢的百分比。两种方法因测试原理不同, 不具有直接可比性。有一些关于橡塑制品中多环芳烃的 GC/MS 检测相关报道^[3-7]和国内行业标准^[8-9], 但涉及的多环芳烃种类不是很全。

欧盟在 2005/69/EC 中对轮胎填充油中的 8 种强致癌性多环芳烃作了严格限制。轮胎中多环芳烃的主要来源是填充油(操作油)、炭黑以及煤焦油和某些石油下游产品(如古马隆、沥青、石蜡、芳烃树脂等)。由此可见, 填充油 PAHs 合格不

等于轮胎 PAHs 合格。因此, 测定轮胎中的 8 种多环芳烃含量有重要意义。

本工作采用 GC/MS 内标法对不同品牌相似规格的全钢载重子午线轮胎的 4 个主要部位胶料(胎面胶、胎侧胶、胎圈护胶和气密层胶)中的 8 种多环芳烃进行检测。相对于外标法, 采用内标法不受进样量准确度的影响, 提高了分析结果的准确性和可靠性^[10]。

1 实验

1.1 试剂

乙酸乙酯, 分析纯; 8 种多环芳烃标准溶液, 内标物十二氘代萘溶液(perylene- d_{12}), 美国 Accu Standard 公司产品。

1.2 试验仪器

Agilent 7890A/5975C 型 GC/MS 联用仪(配备自动进样器), 美国安捷伦科技有限公司产品; KQ2200E 型超声波清洗器(配有温控器), 昆山市超声仪器有限公司产品; AL-104 型电子天平(精确至 0.1 mg), 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产品。

1.3 样品制备

测试样品为 A、B、C 三个品牌的 315/80R22.5 轮胎和 A 品牌的 13R22.5 轮胎, 主要检测胎面胶、胎侧胶、胎圈护胶和气密层胶 4 个部位。从轮

胎上裁取试片,剪成粒径小于 2 mm 的颗粒。

1.4 分析步骤

1.4.1 标准溶液的配制

(1)内标物溶液。用乙酸乙酯将内标物稀释成一定浓度的储备液,使用时准确移取适量储备液至容量瓶中,进一步稀释至刻度,质量浓度约为 $0.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,每次测试时准确移取 $100\text{ }\mu\text{L}$ 至待测溶液。

(2)混合标准溶液。用乙酸乙酯将 8 种多环芳烃溶液稀释成一定浓度的储备液,使用时逐级稀释成质量浓度分别为 $0.320\text{ }0,0.064\text{ }0,0.006\text{ }4,0.003\text{ }2$ 和 $0.001\text{ }6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的系列标准溶液。测试时各准确移取 1 mL ,再分别加入 $100\text{ }\mu\text{L}$ 内标物溶液,混合均匀。

1.4.2 样品提取

准确称取 0.2 g 剪碎后的样品,质量精确至 $0.000\text{ }1\text{ g}$,放入螺口刻度试管(带密封盖),准确加入 10 mL 乙酸乙酯并密封试管,置于超声波水浴装置中,在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水温下超声提取 2 次 30 min 。提取完成后,取出刻度试管冷却至室温并混合均匀,根据多环芳烃的浓度此提取液可直接或用乙酸乙酯稀释后测试。

准确移取 1 mL 稀释后的待测液,加入 100

μL 内标物溶液,混匀后进行 GC/MS 分析。每个部位需同时提取测试 2 个平行样品,结果取算术平均值。

1.4.3 测定

1.4.3.1 GC/MS 测定条件

色谱柱 $20\text{ m}\times 0.18\text{ mm}\times 0.14\text{ }\mu\text{m}$ 专用柱;升温程序 $50\text{ }^{\circ}\text{C}(2\text{ min})\xrightarrow{25\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}200\text{ }^{\circ}\text{C}\xrightarrow{8\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}300\text{ }^{\circ}\text{C}(10\text{ min})$;进样口温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$;接口温度 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$;离子源温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$;四极杆温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$;电离方式 EI;电离能量 70 eV ;测定方式 离子监测(SIM);进样方式 脉冲不分流进样,进样压力 103 kPa , 1 min 后开阀;载气 氦气,纯度不小于 99.999% , $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样量 $1.0\text{ }\mu\text{L}$;溶剂延迟 5.5 min 。

1.4.3.2 GC/MS 定性及定量分析

对混合标准溶液及待测溶液进行分析,根据色谱峰的保留时间并参照表 1 中多环芳烃的特征离子进行定性分析,参照定量离子,采用内标法编辑软件定量方法程序。

1.4.4 内标法标准曲线的绘制

对系列混合标准溶液进行 GC/MS 分析,测

表 1 8 种多环芳烃及内标物信息

序号	化合物名称	CAS 编号	结构式	分子式	相对分子质量	特征碎片离子(amu)	
						定量离子	定性离子
1	苯并(a)蒽 (BaA)	56-55-3		$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	228	228	226,228,229
2	蒽 (CHR)	218-01-9		$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	228	228	226,228,229
3	苯并(b)荧蒽 (BbF)	205-99-2		$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	252	252	126,252,253
4	苯并(k)荧蒽 (BkF)	207-08-9		$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	252	252	126,252,253
5	苯并(j)荧蒽 (BjF)	205-82-3		$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	252	252	126,252,253
6	苯并(e)芘 (BeP)	192-97-2		$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	252	252	126,252,253
7	苯并(a)芘 (BaP)	50-32-8		$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	252	252	126,252,253
8	十二氘代芘 (内标物)	1520-96-3		$\text{C}_{20}\text{D}_{12}$	264	264	260,264,265
9	二苯并(a,h)蒽 (DBA)	53-70-3		$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$	278	278	139,278,279

定时需同时在溶剂中添加内标物溶液进行空白试验。以待测物质量浓度为横坐标,待测物 and 对应内标物峰面积比值为纵坐标,得内标法标准曲线。

1.4.5 样品分析

对样品提取液进行 GC/MS 分析。测定时同时在溶剂中添加内标物溶液进行空白试验。

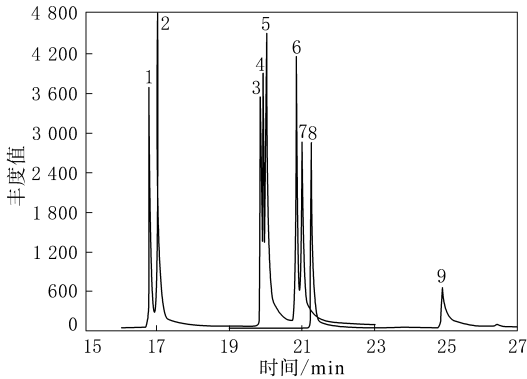
2 结果与讨论

2.1 GC/MS 选择离子色谱

对添加内标物溶液的某浓度混合标准溶液进行 GC/MS 分析,得到选择离子监测色谱如图 1 所示。测定的 8 种多环芳烃多为同分异构体,且 1 与 2,3、4 与 5,6 与 7 结构尤其相近,使得保留时间相差不大,加之试验中监测的定性离子相同,通用的色谱柱很难将其分离,因此难以保证定量准确性。但由图 1 可见,本方法因为使用专用色谱柱,结构相近的化合物相对分离效果较好,8 内标物虽与 6 和 7 保留时间相近,但因定性定量时监测的离子不同而没有影响。

2.2 标准曲线

对添加内标物的系列混合标准溶液和添加内



1—苯并(a)蒽;2—蒎;3—苯并(b)荧蒽;4—苯并(k)荧蒽;
5—苯并(j)荧蒽;6—苯并(e)苝;7—苯并(a)苝;
8—十二氘代苝(内标物);9—二苯并(a,h)蒽。

图 1 8 种多环芳烃和内标物的典型 GC/MS 选择离子监测色谱

标物的空白溶液进行 GC/MS 分析后,检查空白溶液是否含有待测物,根据需要在软件中手动扣除空白中待测物峰面积。以待测物浓度为横坐标(x),待测物与对应内标物峰面积比值为纵坐标(y),可得内标法标准曲线回归方程,详见表 2。此方法的精密度较高。

2.3 样品测试结果

对样品提取液和添加内标物的空白溶液进行

表 2 8 种多环芳烃内标法测定的标准曲线回归方程

序号	化合物名称	保留时间/min	线性回归方程	相关因数
1	苯并(a)蒽(BaA)	16.788	$y=0.747x-0.036\ 9$	0.999 3
2	蒎(CHR)	17.024	$y=0.871x-0.041\ 6$	0.999 3
3	苯并(b)荧蒽(BbF)	19.863	$y=1.09x-0.028\ 9$	0.999 9
4	苯并(k)荧蒽(BkF)	19.936	$y=0.675x-0.064\ 6$	0.997 0
5	苯并(j)荧蒽(BjF)	20.019	$y=1.11x-0.084\ 8$	0.998 4
6	苯并(e)苝(BeP)	20.842	$y=1.35x-0.033\ 5$	0.999 8
7	苯并(a)苝(BaP)	20.988	$y=0.919x-0.063\ 4$	0.998 4
8	十二氘代苝(内标物)	21.259		
9	二苯并(a,h)蒽(DBA)	24.877	$y=0.395x-0.033\ 5$	0.998 2

GC/MS 分析。经仪器工作站内标法自动定量,逐一检查定量的准确性,将结果乘以样品溶液的稀释倍数并与称样量相除,即可得到各待测物的含量。如有需要可在最终结果中扣除空白溶液中的待测物含量。3 个品牌 2 个规格的 4 条全钢载重子午线轮胎胎面胶、胎侧胶、胎圈护胶和气密层胶中 8 种多环芳烃的质量分数测定结果见表 3。

4 条轮胎各部位的多环芳烃经 ISO 21461 核磁方法检测均满足不超过 0.35% 贝质子的限值

要求,可以归类到环保轮胎。而从表 3 可以看出,各轮胎 8 种多环芳烃含量有所不同。

(1)A 品牌的 13R22.5 和 315/80R22.5 轮胎中多环芳烃含量相对较高,各部位均有检出,尤以气密层含量最高,总计质量分数已超过 10×10^{-6} 。结合轮胎剖析中橡胶溶剂抽出物的测定结果^[11],气密层的抽出物含量均高于其他 3 个部位,因此认为 A 品牌这 2 个规格轮胎用于气密层的填充油或其他原材料含有相对较高的多环芳

表 3 GC/MS 对全钢载重子午线轮胎主要部位 8 种多环芳烃质量分数测定结果×10⁶

品牌规格及部位	BaA	CHR	BbF	BkF	BjF	BeP	BaP	DBA	总计
A 品牌 13R22.5									
胎面胶	ND	0.3	ND	ND	ND	0.8	0.3	ND	1.4
胎侧胶	0.2	1.0	ND	ND	ND	0.5	0.2	ND	1.9
胎圈护胶	ND	0.6	ND	ND	ND	0.2	ND	ND	0.8
气密层胶	1.9	3.3	1.5	0.7	0.5	2.1	1.7	ND	11.7
A 品牌 315/80R22.5									
胎面胶	ND	0.4	ND	ND	ND	0.9	0.3	0.2	1.8
胎侧胶	ND	0.6	ND	ND	ND	0.4	ND	ND	1.0
胎圈护胶	ND	0.6	ND	ND	ND	0.6	0.2	ND	1.4
气密层胶	2.4	1.9	1.7	0.8	0.6	2.3	2.0	ND	11.7
B 品牌 315/80R22.5									
胎面胶	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
胎侧胶	ND	ND	ND	ND	ND	0.3	ND	ND	0.3
胎圈护胶	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
气密层胶	ND	ND	ND	ND	ND	0.5	0.3	ND	0.8
C 品牌 315/80R22.5									
胎面胶	ND	0.2	ND	ND	ND	0.5	ND	ND	0.7
胎侧胶	ND	0.3	ND	ND	ND	0.9	0.4	ND	1.6
胎圈护胶	ND	0.5	ND	ND	ND	0.8	0.4	ND	1.7
气密层胶	ND	ND	ND	ND	ND	0.3	ND	ND	0.3

注:检出限为 0.2×10⁻⁶,ND 为未检出。

烃。需要注意的是,除芳烃油外,填充油诸如环烷油和石蜡油等均含有一定比例的芳烃成分^[12]。

(2)3 个品牌的 315/80R22.5 轮胎多环芳烃含量情况也不同。B 和 C 品牌轮胎的多环芳烃总体含量相对较少,尤其 B 品牌轮胎有 2 个部位未检出。可见,不同厂家生产的轮胎即便是相同规格多环芳烃含量也不具有可比性,这与配方以及原材料的来源有关。

(3)在 8 种强致癌多环芳烃中,苯并芘(BaP)是最受关注的物质。根据德国 ZEK 01.4-08 中的限值规定:可预见条件下与皮肤接触的时间超过 30 s(长时接触),苯并芘质量分数不大于 1×10⁻⁶;可预见条件下与皮肤接触的时间不到 30 s(短时接触),苯并芘质量分数不大于 20×10⁻⁶^[1],尚未明确指出轮胎应该归属于哪一类。检测轮胎均有某些部位检出苯并芘,A 品牌的 2 个规格轮胎气密层中苯并芘质量分数均大于 1×10⁻⁶。

3 结语

为了使橡胶制品中的多环芳烃达到标准要求,建议使用环保填充油、生产和使用环保充油橡胶、使用低含量多环芳烃的炭黑。在此基础上,产

品的多环芳烃日常检测工作也亟待提上日程。
相对于外标法,采用 GC/MS 内标法测定轮胎中 8 种多环芳烃含量,分析结果的准确性和可靠性提高。

参考文献:

[1] ZEK 01.4-08(2011), Testing and Evaluation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAH) in the GS-mark Certification[S].
[2] ISO 21461:2009,Rubber——Determination of the Aromaticity of Oil in Vulcanized Rubber Compounds[S].
[3] 王宏菊,刘丽,李英,等.微波萃取-GC/MS 联用法测定橡胶及其制品中多环芳烃[J].分析试验室,2008,27(9):62-65.
[4] 王洋,王彩虹.水泵橡胶密封件 中多环芳烃的研究[J].农业机械学报,2009,40(12):113-118.
[5] 姜晓黎,梁鸣,翁若荣,等.气相色谱-质谱法测定电子电气产品材料中多环芳烃[J].福建分析测试,2009,18(2):50-54.
[6] 袁丽凤,邹蓓蕾,崔家玲,等.气相色谱-质谱联用测定橡胶制品中的多环芳烃[J].橡胶工业,2009,56(4):242-245.
[7] 贾敬香,潘铁英,杜一平,等.超声波萃取-GC/MS 法测定橡胶轮胎中的多环芳烃[J].环境污染与防治,2008,30(3):54-56,61.
[8] SN/T 1877.4—2007,橡胶及其制品中多环芳烃的测定方法[S].
[9] SN/T 1877.7—2010,旧轮胎中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法[S].
[10] 刘虎威.气相色谱方法及其应用[M].北京:化学工业出版社,2000:26-27.

[11] GB/T 3516—2006, 橡胶 溶剂抽出物的测定[S].

法(n-d-M 法)[S].

[12] SH/T 0729—2004, 石油馏分的碳分布和结构族组成计算方

第 17 届中国轮胎技术研讨会论文

Determination of PAHs in Truck and Bus Radial Tire by GC/MS and Internal Standard Method

DONG Cai-yu, CANG Fei-fei

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The hazards and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tire were introduced, and the content of 8 appointed PAHs in major parts of different brands and tire sizes was measured by gas chromatography/mass spectra (GC/MS) combined with the internal standard method. The data of each sample which was prepared by ultrasonic extraction was collected by selected ion monitoring of GC/MS, and then the content of PAHs was calculated according to the standard curve established by internal standard method. This method was sensitive, accurate, reliable and suitable for the determination of PAHs in various parts of tire.

Key words: truck and bus radial tire; polycyclic aromatic hydrocarbons; gas chromatography/mass spectra

中海油气开发利用公司推出环保橡胶油

中图分类号: TQ330.38⁺7 文献标志码: D

2012 年 11 月 22 日中海油气开发利用公司(以下简称中海油)“环保橡胶油”客户座谈会在云南省昆明市召开。芳烃油是橡胶加工和充油合成橡胶生产中普遍采用的消耗量较大的油品之一。自欧盟颁发了对芳烃油有毒有害物质多环芳烃等的含量标准后,芳烃油便引发了国内外轮胎企业的关注,其也是曾经一度困扰我国轮胎出口的一个重要原材料。国内未生产芳烃油,进口价格昂贵。在此情况下,中海油经过多年的努力,研发了具有自主知识产权的环保橡胶油,该环保橡胶油完全达到欧盟的环保要求,而且性能较优,售价适宜,现已获得了美国固铂轮胎橡胶公司、意大利倍耐力轮胎有限公司、日本横滨轮胎公司、中华化学工业公司、山东金宇轮胎有限公司及中国化工橡胶总公司的认可采用。

北京橡胶工业研究设计院与中海油多年合作,开展了试验研究工作,认为该环保橡胶油比现用的传统芳烃油具有生热低、弹性高、滚动阻力低、抗湿滑性能和耐磨性能相差不大的特点。在与会代表的众多发言中,均反映了该环保橡胶油

与世界知名品牌如德国汉圣、瑞典尼纳斯的同类橡胶油性能接近,且价格较低,完全可取代进口产品。中海油计划 2013 年环保橡胶油产量达到 10 万 t。可以期待,我国将有著名品牌的环保橡胶油。

(北京橡胶工业研究设计院 陈志宏)

米其林推出 Pilot Sport A/S 3 全天候轮胎

中图分类号: TQ336.1⁺6 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2012 年 12 月 13 日报道:

米其林北美公司推出其 Pilot 系列最新产品 Pilot Sport A/S 3 全天候轮胎(见图 1)。



图 1 米其林 Pilot Sport A/S 3 全天候轮胎