

轮胎填充油中8种多环芳烃的检测

曹丽华¹, 徐晓萍¹, 张奉民^{2*}, 何重辉³, 王金陵¹, 张赛男¹

(1. 南京出入境检验检疫局, 江苏 南京 211106; 2. 扬州大学 测试中心, 江苏 扬州 225009; 3. 江苏省检验检疫科学技术研究院, 江苏 南京 210001)

摘要:建立了以二甲基亚砜溶剂液-液萃取、硅胶固相萃取柱净化进行样品前处理和气相色谱/质谱联用(GC/MS)相结合测定轮胎填充油中8种多环芳烃的分析方法。结果表明:二甲基亚砜液-液萃取的最佳温度为20~25℃;8种多环芳烃在0.1~50 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的质量浓度范围内呈线性关系;方法检测限为0.1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;加标回收率为84.1%~101.0%,相对标准偏差为2.8%~6.7%。该方法灵敏、准确、可靠,满足欧盟REACH法规对轮胎填充油中8种多环芳烃的限量要求,适用于轮胎填充油中多环芳烃的检测分析。

关键词:轮胎;填充油;多环芳烃;气相色谱/质谱法;液-液萃取

中图分类号:TQ336.1;O657.63/.7 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2015)09-0567-04

填充油是轮胎生产必不可少的原材料之一,能够与橡胶相融合从而改善橡胶的弹性、柔韧性和加工性等,在轮胎行业中应用广泛^[1-2]。轮胎加工用填充油按照烃类组成的不同可分为芳烃油、环烷烃油和石蜡基油3种,其中用量最大的是芳烃油,但芳烃油中易含有致癌物质多环芳烃(PAHs),对环境和人类健康非常有害^[3-7]。欧盟REACH法规不仅规定了填充油和轮胎中的多环芳烃含量,同时明确规定了相应的测试标准。法规限定用于轮胎生产的填充油中苯并[a]芘含量不得超过1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,所列明8种强致癌性PAHs总含量不得超过10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,并对填充油指定了IP 346折光指数检测法^[8],测试结果不得超过3%。但是,目前已有越来越多的信息暴露该方法存在潜在问题。目前,英国环境保护署正在采取措施评估该方法,之后会对相关问题进行反馈,发布新的决定。鉴于此情况,亟需寻求一种灵敏度高且实用的轮胎填充油中多环芳烃含量检测方法。

目前,已有采用高效液相色谱法对轮胎填充

油中多环芳烃进行分析的报道^[9],但未完全覆盖欧盟法规要求控制的填充油中的8种多环芳烃,同时我国还没有制定统一的关于对轮胎填充油进行测定的标准。本工作采用二甲基亚砜溶剂液-液萃取和硅胶固相萃取柱净化的前处理方式,将填充油中的多环芳烃完全提取出来并去除干扰杂质,再结合具有定性准确、灵敏度高的气相色谱/质谱分析^[10]手段,建立了一种轮胎填充油中多环芳烃的分析方法。

1 实验

1.1 试剂与材料

8种多环芳烃混合标准溶液,纯度 $\geq 98\%$,质量浓度为1 000 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,美国AccuStandard公司产品;二甲基亚砜、环己烷、正己烷、二氯甲烷、氯化钠,分析纯,上海国药集团有限公司产品;质量分数为0.04的氯化钠溶液;硅胶固相萃取柱,6 mL,1 g;氮气,纯度 $\geq 99.99\%$;高纯氦气,纯度 $\geq 99.999\%$ 。

1.2 主要仪器

XS105 DU型分析天平,瑞士梅特勒-托利多仪器公司产品;QP 2010Plus型气相色谱/质谱(GC/MS)联用仪,日本岛津公司产品。

1.3 试验步骤

1.3.1 标准溶液的配制

准确移取一定量的8种多环芳烃混合标准溶

基金项目:国家质检总局科技计划项目(2013IK079);江苏检验检疫局科研计划项目(2011KJ17);江苏省大型科学仪器设备共享服务平台理事会资助项目(BZ201202);质检公益性行业科研专项项目(201410067)

作者简介:曹丽华(1982—),女,山东潍坊人,南京出入境检验检疫局工程师,硕士,主要从事化学分析检测工作。

* 通信联系人

液,用正己烷配制成质量浓度为 $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准储备液,使用时用正己烷逐级稀释配制成不同浓度的一系列标准溶液。

1.3.2 样品提取

称取填充油样品 1~2 g(质量精确至 0.001 g)于烧杯中,加入 5 mL 环己烷溶解,移入分液漏斗中,烧杯用少量环己烷洗涤后也转移至分液漏斗。加入 10 mL 由环己烷平衡过的二甲基亚砜溶液,剧烈摇动约 2 min 后静置分层,将下层二甲基亚砜相转移至另一分液漏斗中。残液再用 10 mL 环己烷平衡过的二甲基亚砜溶液重复提取一次,合并 2 次的提取液至同一分液漏斗。

向提取液中加入 5 mL 环己烷和质量分数为 0.04 的氯化钠溶液 80 mL,反萃取二甲基亚砜中的多环芳烃,剧烈摇动约 2 min 后静置分层。将下层水相放入另一分液漏斗中,用 5 mL 环己烷重复提取一次,合并 2 次提取液,弃去水相。

将上述提取液连续两次分别用 5 mL 70 ℃ 的氯化钠溶液进行洗涤,弃去水相,并将环己烷层转移至具塞定量试管中,氮吹浓缩至近干,加入 1 mL 正己烷溶液振荡溶解后待净化。

1.3.3 净化

先用 6 mL 正己烷浸润硅胶柱,待液面下降至约 1 mm 时,将待净化的样品提取液移入,流速控制在 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 以下;再用 1 mL 正己烷分 2 次洗涤具塞定量试管,用此洗涤液淋洗萃取柱,流速控制在 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 以下,弃掉上述过柱液;用 10 mL 体积比为 7:3 的正己烷/二氯甲烷溶液洗脱,收集洗脱液,氮吹并定容至 1.00 mL,膜过滤,滤液供 GC/MS 分析。

1.3.4 GC/MS 测定条件

色谱柱 DB-5 MS 石英毛细管柱,30 m (柱长) $\times$ 0.25 mm(内径) $\times$ 0.25 μm (膜厚);升温程序 $50\text{ }^{\circ}\text{C}(1\text{ min})\xrightarrow{25\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}200\text{ }^{\circ}\text{C}(0\text{ min})\xrightarrow{8\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}315\text{ }^{\circ}\text{C}(5\text{ min})$;进样口温度 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$;传输线温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$;离子源温度 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$;载气 高纯氦气,柱流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;电离方式 EI;电离能量 70 eV;质量扫描范围 50~450 amu;测定方式 选择离子监测方式(SIM);进样方式 脉冲不分流进样,1.0 min 后

开阀;进样量 $1.0\text{ }\mu\text{L}$;溶剂延迟 4.5 min。

2 结果与讨论

2.1 GC/MS 定性及定量分析

对多环芳烃混合标准溶液和样品待测溶液分别进行分析,根据色谱峰的保留时间并结合表 1 中多环芳烃的定性离子进行定性分析;参考表 1 中的定量离子,用外标法进行定量分析。

表 1 8 种多环芳烃的分子式、相对分子质量和特征碎片离子

化合物名称	分子式	相对分子质量	特征碎片离子(amu)	
			定性	定量
苯并[a]蒽	C ₁₈ H ₁₂	228	228,229,226	228
蒽	C ₁₈ H ₁₂	228	228,229,226	228
苯并[b]荧蒽	C ₂₀ H ₁₂	252	252,253,126	252
苯并[j]荧蒽	C ₂₀ H ₁₂	252	252,253,126	252
苯并[k]荧蒽	C ₂₀ H ₁₂	252	252,253,126	252
苯并[e]苝	C ₂₀ H ₁₂	252	252,253,126	252
苯并[a]苝	C ₂₀ H ₁₂	252	252,253,126	252
二苯并[a,h]蒽	C ₂₂ H ₁₄	278	278,139,279	278

2.2 轮胎填充油中多环芳烃分离提取

轮胎填充油中多环芳烃通过液-液萃取及反萃取方式进行分离提取,萃取效果直接影响多环芳烃在气相色谱上的分离效果,进而影响产品质量的判定。采用二甲基亚砜溶剂萃取多环芳烃时,萃取温度直接影响萃取效果。这是由于二甲基亚砜的凝固点为 18.4 ℃,当萃取温度低于该温度时,溶液分层不明显并伴随结晶现象,导致多环芳烃无法萃取完全,因此在萃取过程中需保持温度至少在二甲基亚砜的凝固点以上。通过大量的试验研究,萃取温度在 20~25 ℃ 时能够获得最佳效果。

选取不含多环芳烃的轮胎填充油作为空白试样,向其中加入一定量的 8 种多环芳烃混合标准品,混合均匀后在优化的萃取条件下分别进行 5 次重复萃取测定,并按照相同的方式进行净化和仪器测试,考察萃取的重复性和回收率,结果见表 2。由表 2 可以看出,萃取重复性的相对标准偏差小于 10%,回收率在 80%~120%之间,符合一般分析方法的要求,因此该萃取方法可以用作 GC/MS 测定轮胎填充油中多环芳烃的前处理方法。

表 2 萃取的重复性和回收率测定结果

项 目	1	2	3	4	5
多环芳烃加标值/ μg	20	20	20	20	20
实际测定值/ μg	18.6	19.3	20.5	21.4	18.1
实际测定平均值/ μg	19.6				
回收率/%	93.0	96.5	102.5	107.0	90.5
相对标准偏差/%	6.9				

2.3 GC/MS 定性定量方式的选择

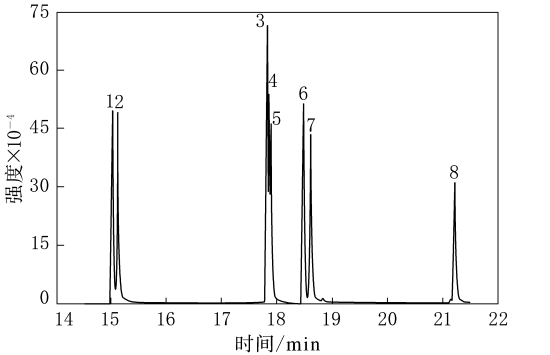
应用 GC/MS 具有灵敏度高、选择性好和抗干扰等特点的选择离子方式 (GC/MSD/SIM) 来进行测定。在试验过程中,首先通过全扫描方式 (GC/MSD/SCAN) 做出总离子流图,然后根据其质谱图中的碎片离子选择丰度相对较高、相对分子质量较大的碎片离子针对测试样品进行 GC/MSD/SIM 的选择试验。如果样液与标准溶液的总离子流图中,在相同保留时间有峰出现,则根据多环芳烃对应的定性离子对其进行确证。根据其标准物和待测样品的 SIM 离子流图中的峰面积,采用外标法定量。在选定的 GC/MS 条件下,8 种多环芳烃的选择离子色谱见图 1。

2.4 线性关系和方法检测限

在所确定的试验条件下,对配制的一系列不同浓度的 8 种多环芳烃混合标准溶液进行测定,其浓度与响应值有良好的线性关系,使用线性最小二乘法以色谱峰面积对多环芳烃的含量进行线性拟合,得到标准曲线的回归方程和相关因数。该方法的检测限是采用实际轮胎填充油样品加标方式进行实测获得,结果详见表 3。结果表明,方法检测限完全能够满足欧盟法规对轮胎填充油中多环芳烃的检测需要。

2.5 回收率和精密度

向空白试样中加入一定量的 8 种多环芳烃混



1—苯并[a]蒽;2—蒽;3—苯并[b]荧蒹;4—苯并[j]荧蒹;5—苯并[k]荧蒹;6—苯并[e]芘;7—苯并[a]芘;8—二苯并[a,h]蒽。

图 1 8 种多环芳烃的选择离子色谱

合标准溶液,进行多环芳烃的回收率和精密度试验,分别在添加水平为 10 和 100 μg 时进行二甲基亚砜的液-液萃取前处理,经净化后浓缩,用外标法进行定量,每个水平单独测定 7 次,回收率和精密度试验结果见表 4。

由表 4 可见:轮胎填充油中 8 种多环芳烃测定的加标回收率在 84.1%~101.0% 之间,满足分析测试的要求;同时平行测定的相对标准偏差为 2.8%~6.7%,表明方法具有良好的精密度。

2.6 实际样品测试

选取一种轮胎填充油,平行 3 次分析测定,外标法定量,结果见表 5。由表 5 可以看出,各组分测定的相对标准偏差在 3.8%~7.2% 范围内,表明该方法的重复性较好,适合轮胎填充油中多环芳烃的测定。

3 结论

采用液-液萃取-净化-气相色谱-质谱联用法建立了测定轮胎填充油中 8 种多环芳烃的方法。考察了二甲基亚砜液-液萃取的温度对萃取效果

表 3 8 种多环芳烃测定的标准曲线、线性范围和方法检测限

化合物名称	保留时间/min	回归方程	相关因数	线性范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	检测限/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
苯并[a]蒽	15.024	$Y=784\ 094X-83\ 595$	0.998 2	0.1~50	0.1
蒽	15.115	$Y=862\ 650X-11\ 267$	0.999 7	0.1~50	0.1
苯并[b]荧蒽	17.828	$Y=1\ 636\ 103X-157\ 063$	0.998 6	0.1~50	0.1
苯并[j]荧蒽	17.866	$Y=586\ 810X-35\ 277$	0.999 8	0.1~50	0.1
苯并[k]荧蒽	17.887	$Y=953\ 713X-17\ 844$	0.999 4	0.1~50	0.1
苯并[e]芘	18.477	$Y=862\ 468X-71\ 201$	0.998 8	0.1~50	0.1
苯并[a]芘	18.602	$Y=875\ 355X-71\ 981$	0.998 2	0.1~50	0.1
二苯并[a,h]蒽	21.216	$Y=669\ 003X-83\ 138$	0.996 6	0.1~50	0.1

表 4 8 种多环芳烃测定的回收率和精密度试验结果

化合物名称	添加水平/ μg		实测值						相对标准 偏差/%	平均回收 率/%
苯并[a]蒽	10	8.5	9.0	8.2	8.8	9.1	8.3	8.2	4.4	85.9
	100	92.3	90.4	84.7	85.2	88.1	91.2	87.9	3.3	88.5
蒎	10	8.7	8.6	8.2	8.1	9.0	8.6	8.4	3.6	85.1
	100	87.2	85.1	86.5	83.4	84.5	88.7	81.7	2.8	85.3
苯并[b]荧蒽	10	9.8	10.2	10.6	9.2	9.6	10.6	10.7	5.7	101.0
	100	100.9	105.6	95.7	102.4	92.8	96.1	98.4	4.5	98.8
苯并[j]荧蒽	10	8.2	8.1	8.5	9.1	9.0	8.4	8.8	4.5	85.6
	100	92.4	97.8	91.0	88.4	87.5	91.3	86.2	4.3	90.7
苯并[k]荧蒽	10	8.7	8.0	8.2	8.6	9.1	8.2	8.1	4.7	84.1
	100	82.5	84.6	81.3	84.5	93.1	91.8	96.4	6.7	87.7
苯并[e]芘	10	9.2	9.8	9.3	9.0	8.8	9.4	8.5	4.6	91.4
	100	92.7	93.8	88.4	87.9	89.0	94.1	84.5	4.0	90.1
苯并[a]芘	10	8.4	8.6	9.0	8.7	8.2	8.3	8.4	3.2	85.1
	100	87.4	82.5	83.6	84.9	89.7	92.4	91.7	4.5	87.5
二苯并[a,h]蒽	10	9.2	9.0	8.8	8.7	9.3	9.4	8.3	4.3	89.6
	100	90.6	88.7	86.9	82.7	91.7	84.2	83.7	4.1	86.9

表 5 实际样品中 8 种多环芳烃含量

化合物名称	测定结果			mg · kg ⁻¹
	平行测定			对标准
	1	2	3	偏差/%
苯并[a]蒽	1.52	1.43	1.61	5.9
蒎	2.15	2.03	1.94	5.2
苯并[b]荧蒽	ND	ND	ND	—
苯并[j]荧蒽	ND	ND	ND	—
苯并[k]荧蒽	ND	ND	ND	—
苯并[e]芘	1.25	1.17	1.35	7.2
苯并[a]芘	0.52	0.55	0.56	3.8
二苯并[a,h]蒽	ND	ND	ND	—
总计	5.44	5.18	5.46	5.1

注:ND 表示未检出。

的影响以及方法的重复性和回收率,获得了最佳萃取条件;同时通过硅胶固相萃取柱净化进一步减少了共存干扰物质,提高了多环芳烃定性分析的准确性。试验结果表明,该方法准确度高、重复性好,适用于轮胎填充油中多环芳烃的检测分析。

参考文献:

[1] 刘文权,武爱军. 橡胶填充油生产技术进展[J]. 石油化工应用,2010,29(2):16-19.
[2] 张洪林,于鹏. 合成橡胶填充油概况[J]. 橡胶科技市场,

2009,7(2):4-8.

[3] 李平,吴永欣,薛竞飞,等. 橡胶油的毒性分析与对策[J]. 世界橡胶工业,2013,40(7):48-51.
[4] 史蓉,宋同江,郝军,等. 符合 REACH 法规的橡胶填充油技术进展[J]. 合成橡胶工业,2012,35(3):168-171.
[5] Rubio C A,Torres P R A,Penuela G A. Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Environment by Chemical Treatments;A Review[J]. Science of the Total Environment,2014,478(20):201-225.
[6] Lorenzi D,Entwistle J A,Cave M,et al. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Street Dust:Implications for Human Health[J]. Chemosphere,2011,83(7):970-977.
[7] Aatmeeyata S M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Elemental and Organic Carbon Emissions from Tire-wear[J]. Science of the Total Environment,2010,408(20):4563-4568.
[8] IP 346:1996. Determination of Polycyclic Aromatics in Unused Lubricating Base Oils and Asphaltene Free Petroleum Fractions-Dimethyl Sulphoxide Extraction Refractive Index Method[S].
[9] 郑慧,齐邦峰,程仲芊,等. HPLC 法测定橡胶填充油中稠环芳烃含量的研究[J]. 化工科技,2011,19(2):34-37.
[10] EPA 8270D: 2007. Semivolatile Organic Compounds by Gaschromatograph/Mass Spectrometry(GC/MS)[S].

收稿日期:2015-03-20