

多环芳烃含量限制法规及测试方法比较

高剑琴, 董 栋

(北京彤程创展科技有限公司, 北京 100176)

摘要: 详细介绍多环芳烃(PAHs)含量限制法规及相关测试标准, 对各标准的PAHs含量测试方法和测试范围进行比较, 说明其特点。以实验室实际测试为例, 阐述不同PAHs含量测试方法的特征以及数据的解读。

关键词: 多环芳烃; 法规; 气相色谱-质谱; 湾区氢; 核磁共振氢谱

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH)是2个或2个以上苯环稠合在一起的一系列烃类化合物, 相邻的苯环至少有2个共同的碳原子, 苯环上有烷基及环烷基取代基。由于PAH不只一种, 常使用其复数名词PAHs。PAHs只含碳和氢, 不含杂原子, 或带有不含杂原子的取代衍生物。

PAHs的来源分为自然源和人为源。自然源包括燃烧和生物合成, 人为源包括煤炭、原油的工业加工过程和燃烧过程。各种交通工具排放的废气、轮胎的磨损、烹调排出的油烟以及吸烟产生的烟雾等是造成当今PAHs污染的主要原因^[1]。橡胶制品中PAHs的主要来源是填充油(操作油)、炭黑、煤焦油以及某些石油下游产品(如古马隆、沥青、石蜡等)。

目前已知PAHs有100种以上, 其中绝大部分对环境及健康有害, 主要体现在3个方面: 致癌、诱变和致畸。PAHs与皮肤接触或被吸入, 其苯环的平面分子结构可与人体细胞中的DNA结合, 在人体内累积而诱发皮肤癌、肺癌、上呼吸道肿瘤、动脉硬化和不育症等, 虽人体可以降解PAHs, 但其降解后的产物比原物质危害更大。

1 多环芳烃限制法规

PAHs在环境中的分布及其对人体健康潜在的威胁已引起世界各国的高度重视。大多数国家已将PAHs列为环境监测的重要有害物质。1979年美国环保总署(EPA)列出129种优先监控的污染物, 其

中16种为PAHs, 1982年EPA 610中引入16种PAHs的清单^[2]。

欧洲议会和欧盟理事会发布的第2005/69/EC号指令及REACH法规附件X VII 50均规定了8种PAHs含量^[3-4], 填充油中的苯并芘(BaP)含量不能超过 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 以及所列出的PAHs的总含量不得超过 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 否则不得投放市场或使用它来生产轮胎或轮胎部件, 并要求各成员国从2010年1月1日起执行。

参考美国EPA法规, 德国对16种PAHs制定了具体限量指标, 并规定从2008年4月1日起, 获取德国安全认证(GS认证)标志必须通过ZEK 01.1-08《GS认证过程中PAHs的测试和验证》。2011年11月29日修订后的ZEK 01.4-08将美国EPA与欧盟REACH法规中受限的PAHs结合在一起, PAHs种类增加到18种(见表1)^[5], 该法规从2012年7月1日起执行。2014年8月, 德国技术设备及消费品委员会(ATAV)公布了需要进行GS认证产品的PAHs管控要求(见表2), 其生效时间为2015年7月1日。此次管控要求的修改并未影响PAHs的测试标准, 测试标准仍为ZEK 01.4-08。

我国政府列出的“中国环境优先监测黑名单”中包括7种PAHs。

各国法规限制清单所列的PAHs共计18种, 其中ZEK 01.4-08限制PAHs包括18种, 其它法规各不相同。要说明的是, 非线性PAHs或多环芳香族化合

物 (PCA) 分子外围含有1个或多个三边的凹形区, 此处的氢原子被称作湾区氢 (H_{bay})^[6] (见图1)。不是所有的PAHs或PCA都含有 H_{bay} , 每个PAHs或

PCA分子含有的 H_{bay} 数量也不同。18种受限制PAHs含有的 H_{bay} 数量见表3。

各国法规中受限的PAHs清单见表3。

表1 2012年7月1日起德国GS认证产品实施的PAHs管控要求

项目	第1类	第2类	第3类
	与食物接触材料、可放入口中的材料和3岁以下儿童的玩具	与皮肤接触超过30 s (长时间接触)的材料和非第1类的玩具	与皮肤接触不超过30 s (短时间接触)或不与皮肤接触的材料
苯并(a)芘限值/($mg \cdot kg^{-1}$)	不得检出 (<0.2)	1	20
18种PAHs总限值/($mg \cdot kg^{-1}$)	不得检出 (<0.2)	10	200

表2 2015年7月1日起德国GS认证产品实施的PAHs管控要求

项目	第1类 ¹⁾	第2类 ²⁾		第3类 ³⁾	
		2009/48/EC所列玩具	其他类产品	2009/48/EC所列玩具	其他类产品
苯并(a)芘限值/($mg \cdot kg^{-1}$)	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<1
苯并(e)芘限值/($mg \cdot kg^{-1}$)	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<1
苯并(a)蒽限值/($mg \cdot kg^{-1}$)	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<1
苯并(b)荧蒽限值/($mg \cdot kg^{-1}$)	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<1
苯并(j)荧蒽限值/($mg \cdot kg^{-1}$)	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<1
苯并(k)荧蒽限值/($mg \cdot kg^{-1}$)	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<1
蒽限值/($mg \cdot kg^{-1}$)	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<1
二苯并(a,h)蒽限值/($mg \cdot kg^{-1}$)	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<1
苯并(g,h,i)芘限值/($mg \cdot kg^{-1}$)	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<1
茚并(1,2,3-cd)芘限值/($mg \cdot kg^{-1}$)	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<1
萘、苊、芴、菲、芘、蒽、荧蒽总量限值/($mg \cdot kg^{-1}$)	<1	<5	<10	<20	<50
萘限值/($mg \cdot kg^{-1}$)	<1	<2	<10	<10	<10
18种PAHs总限值/($mg \cdot kg^{-1}$)	<1	<5	<10	<20	<50

注: 1) 放入口中的材料和与皮肤长时间接触的玩具材料 (超过30 s); 2) 未包含在第1类中与皮肤长时间接触 (超过30 s), 或与皮肤反复短时间接触的材料; 3) 未包含在第1类和第2类中与皮肤短期接触 (不超过30 s) 的材料。

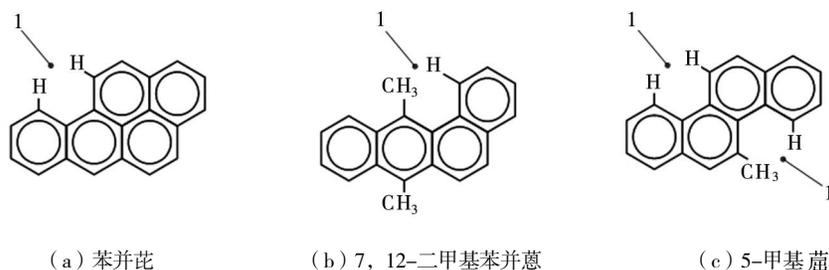
图1 不同类型PAHs中 H_{bay} 位置示意

表3 各国法规中受限的PAHs清单

序号	中英文名称	简称	CAS号	结构式	分子式	相对分子质量	毒理效应	H _{day} 数量	EPA 610	2005/69/EC和REACH法规	ZEK 01.4-08	中国监测
1	萘 (Naphthalene)	Nap	91-20-3		C ₈ H ₁₀	128	不致癌	0	✓		✓	✓
2	苊烯 (Acenaphthylene)	Acpy	208-96-8		C ₁₂ H ₈	152	致癌	0	✓		✓	
3	苊 (Acenaphthene)	AcP	83-32-9		C ₁₂ H ₁₀	154	影响	0	✓		✓	
4	芴 (Fluorene)	Flu	86-73-7		C ₁₃ H ₁₀	166	致癌	0	✓		✓	
5	菲 (Phenanthrene)	PA	85-01-8		C ₁₄ H ₁₀	178	致癌	2	✓		✓	
6	蒽 (Anthracene)	Ant	120-12-7		C ₁₄ H ₁₀	178	致癌	0	✓		✓	
7	荧蒽 (Fluoranthene)	FLT	206-44-0		C ₁₆ H ₁₀	202	影响	0	✓		✓	✓
8	芘 (Pyrene)	Pyr	129-00-0		C ₁₆ H ₁₀	202	致癌	0	✓		✓	
9	蒽 (Chrysene)	CHR	218-01-9		C ₁₈ H ₁₂	228	致癌	4	✓	✓	✓	
10	苯并(a)蒽 [Benzo(a)anthracene]	BaA	56-55-3		C ₁₈ H ₁₂	228	影响	2	✓	✓	✓	
11	苯并(b)荧蒽 [Benzo(b)fluoranthene]	BbF	205-99-2		C ₂₀ H ₁₂	252	致癌	2	✓	✓	✓	✓
12	苯并(k)荧蒽 [Benzo(k)fluoranthene]	BkF	207-08-9		C ₂₀ H ₁₂	252	致癌	0	✓	✓	✓	✓
13	苯并(j)荧蒽 [Benzo(j)fluoranthene]	BjFA	205-82-3		C ₂₀ H ₁₂	252	致癌	0	✓	✓	✓	
14	苯并(a)芘 [Benzo(a)pyrene]	BaP	50-32-8		C ₂₀ H ₁₂	252	强致癌	2	✓	✓	✓	✓
15	苯并(e)芘 [Benzo(e)pyrene]	BeP	192-97-2		C ₂₀ H ₁₂	252	致癌	2	✓	✓	✓	
16	茚并(1,2,3-cd)芘 [Indeno(1,2,3-cd)pyrene]	InP	193-39-5		C ₂₂ H ₁₄	276	致癌	0	✓		✓	✓
17	二苯并(a,h)蒽 [Dibenzo(a,h)anthracene]	DBA	53-70-1		C ₂₂ H ₁₄	278	强致癌	4	✓	✓	✓	
18	苯并(g,h,i)花 [Benzo(g,h,i)perylene]	BghiP	191-24-2		C ₂₂ H ₁₆	268	致癌	2	✓		✓	✓

2 PAHs测试方法

欧盟2005/69/EC指令和REACH法规规定轮胎用填充油中BaP不能超过 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，或/和所列出的8种PAHs的总含量不得超过 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。该项指

标采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)、高效液相色谱(HPLC)或气相色谱(GC)法测试，但并未指定测试方法。同时指出若使用标准IP 346: 1998(折光指数法)测试^[7]，则提取的PCA含量应小于3%，且满足BaP和所列PAHs限值要求。对轮胎

或翻新轮胎胎面则根据ISO 21461采用核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)法测试 H_{bay} 含量。

德国ZEK 01.4-08明确规定聚合物(塑料、橡胶)中的PAHs含量使用GC-MS法测试。我国国家

质量监督检验检疫局从2007年起制定了出入境检验检疫行业标准SN/T 877.1~1877.8^[8-12],对矿物油、塑料、橡胶原料以及制品、轮胎等的PAHs检测作了规定。

PAHs相关标准的测试方法见表4。

表4 PAHs相关标准的测试方法

标准	仪器	测试样品	测试值	方法简介
ZEK 01.4-08《聚合物中多环芳烃测试的协调方法》	GC-MS仪	聚合物,包括塑料、橡胶	18种PAHs含量	样品用甲苯超声萃取,萃取液进GC-MS仪测试,内标法定量。若基质复杂需用硅胶柱净化后进GC-MS仪。
IP 346: 1998《未使用的润滑油和无沥青石油馏分中PCA的测定——二甲基亚砷抽提折光指数法》	折光计	润滑油、无沥青石油馏分	PCA含量	样品用环己烷溶解,二甲亚砷萃取,加入氯化钠溶液,再用环己烷反萃取,萃取液经洗涤、并将溶剂蒸干后,称量多环芳烃残留物并测其折光指数,通过折光指数确定芳烃度。
ISO 21461《硫化橡胶——硫化橡胶中油的芳香度的测定》	$^1\text{H-NMR}$ 仪	橡胶、轮胎、轮胎胎面	H_{bay} 含量	样品用丙酮抽提,抽出物蒸干后用二氯甲烷溶解,固相萃取柱提纯,正己烷洗脱,氮气干燥提纯物,并称量。3次平行实验相对误差在5%之内方可进行 $^1\text{H-NMR}$ 测试。
SN/T 1877.3—2007《矿物油中多环芳烃的测定方法》	GC-MS仪 HLPC仪 GC仪	润滑油、无沥青石油馏分	16种PAHs含量	样品先用环己烷溶解,用二甲基亚砷萃取后,加入氯化钠溶液,再用环己烷反萃取,萃取液经洗涤后,用氮气吹至近干,用正己烷溶解后,再用硅胶固相萃取柱净化,经浓缩定容后,选择相应仪器测试。
SN/T 1877.4—2007《橡胶及其制品中多环芳烃的测定方法》	GC-MS仪 HPLC仪	橡胶及橡胶制品	16种PAHs含量	试样经微波萃取,萃取液经硅胶固相萃取柱净化后,浓缩,定容,用相应仪器测试,内标法定量。
SN/T 1877.7—2010《旧轮胎中多环芳烃的测定方法》	GC-MS仪	旧轮胎	16种PAHs含量	样品用正己烷-二氯甲烷超声提取,过滤后浓缩萃取液,用硅胶柱净化后,用GC-MS仪测试,内标法定量。

需要阐明的是:ZEK 01.4-08及SN/T 1877.1~1877.7均使用色谱类仪器进行测试,得到的是18或16种PAHs的绝对含量;IP 346: 1998使用称量法得到的是PCA总含量,再用折光计表征PCA折光指数;ISO 21461是用 $^1\text{H-NMR}$ 识别并定量非线性PAHs或PCA的 H_{bay} 含量。

3类仪器测试出来的3种结果相互间并无可比性,色谱法得到的是强危害性的18种PAHs的绝对含量,而折光计和 $^1\text{H-NMR}$ 得到的只是对产品的宏观芳香性评价,与绝对含量无关。填充油中各类物质的组分及测试结果的相互关系见图2。

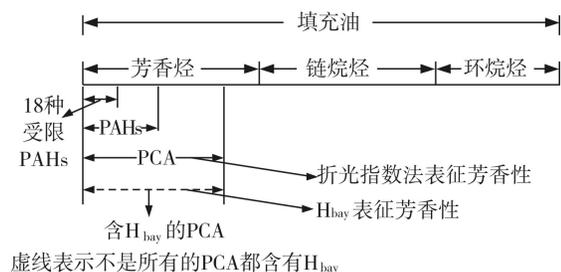


图2 填充油中各类物质的组分及测试结果关系

3 实验

本实验按照ZEK 01.4-08和ISO 21461对某增粘

树脂A(简称A树脂)及使用A树脂的轮胎胎面胶进行18种PAHs含量和 H_{bay} 含量的测试。

3.1 按ZEK 01.4-08测试18种PAHs含量

3.1.1 试剂

溶剂: 甲苯; 3种内标物质: 萘-d8, 蒽-d10, 三苯基苯; 外标物质: ZEK 01.4-08所规定的18种PAHs混合标准溶液。

3.1.2 仪器

KQ-500DE型数控超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司产品; ITQ1100型GC-MS仪, 美国Thermo Fisher公司产品, 其中ITQ1100型GC仪配置TR-5MS高效石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm ID × 0.25 μm膜); NIST质谱(MS)库, 用于MS谱图检索。

3.1.3 样品

A树脂; 使用A树脂的轮胎胎面胶。

3.1.4 分析

3.1.4.1 内标液制备

用甲苯将3种内标物质稀释成浓度为 $4 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的内标液, 使用时移取0.5 mL。

3.1.4.2 混合标准溶液制备

选取3种不同浓度的校准溶液, 其能够覆盖浓度范围从0.1~10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的样品, 即校准溶液的浓度范围为2.5~250 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。加入0.5 mL内标液。

3.1.4.3 样品制备

A树脂直接称样。加入A树脂的轮胎胎面胶样品剪成2~3 mm的颗粒后称量。称取500 mg样品与20 mL甲苯混合, 加入0.5 mL内标液, 然后在超声波水浴中恒温60 °C下萃取1 h, 每个样品做2次平行试验。

3.1.4.4 测试

将混合标准溶液与样品制备液依次进GC-MS仪测试, 为保证数据的准确性, 先进一次空白样, 确认背景中无任何待测组分的污染后才开始进样。先按浓度由低到高的顺序进标准系列溶液, 然后再次冲空白样, 确认无残留后再测试待测样品制备液。

GC-MS测试条件如下: 进样口温度260 °C; 柱

温从50 °C(2 min), 以10 °C · min⁻¹的速度升温至310 °C(10 min); 传输器接口温度280 °C; 离子源温度250 °C, 电离方式EI, 电离能70 eV; 测定方式选择离子监测(SIM); 进样方式不分流进样; 载气为氦气, 载气流速1 mL · min⁻¹; 进样量1 μL; 溶剂延迟6.5 min。

3.1.4.5 计算

对系列标准混合溶液的18种PAHs含量依次进行测试, 以待测组分与对应内标物峰面积比值为横坐标, 待测组分与对应内标物质量比值为纵坐标, 内标法作标准曲线, 可得到18条标准曲线, 然后将待测样品中18种PAHs与对应内标物峰面积比值代入标准曲线, 计算出样品中18种PAHs的质量, 然后除以样品的取样量, 得到样品中18种PAHs的含量。

3.1.5 结果与讨论

使用ZEK 01.4-08规定方法对A树脂和含A树脂的轮胎胎面胶进行测试。18种PAHs所对应的内标物质及测试结果见表5。

从表5可以看出, 在A树脂中未检测到任何PAHs, 这与A树脂的实际组分相一致, A树脂原料及合成过程中都不含也不会生成PAHs组分。

含A树脂的轮胎胎面胶中检测出PAHs组分, 这是因为轮胎胎面中使用了炭黑、操作油等, 引入了PAHs^[13]。含A树脂的轮胎胎面胶中检测到BaP含量为0.9 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 受2005/69/EC指令和REACH法规限制的8种强致癌PAHs的总含量为5.1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, ZEK 01.4-08所列18项PAHs总含量为16.3 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。满足REACH法规中“BaP含量不能超过1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 或所列出的PAHs的总含量不得超过10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ”的要求。满足ZEK 01.4-08法规对第3类产品的要求, 但未达到对第2类产品的要求。总之, 用ZEK 01.4-08测试方法可明确得出几种受限PAHs的含量, 且准确反映产品PAHs含量的实际情况。

3.2 按ISO 21461测试 H_{bay} 含量

对样品进行前处理后分别送BIU德国实验室和Varian公司美国实验室进行对比测试。

表5 按ZEK 01.4-08测得的A树脂和含A树脂的轮胎胎面胶中18种PAHs含量

序号	测试物质	内标物质	监测离子 质荷比/(<i>m/z</i>)	检测限值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	PAHs含量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	
					A树脂	使用A树脂的轮胎胎面胶
1	Nap	萘-d8	128	0.2	-	1.1
2	Acpy	蒽-d10	152	0.2	-	1.2
3	Acp	蒽-d10	153	0.2	-	0.7
4	Flu	蒽-d10	166	0.2	-	0.6
5	PA	蒽-d10	178	0.2	-	1.7
6	Ant	蒽-d10	178	0.2	-	0.6
7	FLT	蒽-d10	202	0.2	-	1.1
8	Pyr	蒽-d10	202	0.2	-	3.5
9	CHR	蒽-d10	228	0.2	-	1.5
10	BaA	三苯基苯	228	0.2	-	0.4
11	BbF	三苯基苯	252	0.2	-	1.5
12	BkF	三苯基苯	252	0.2	-	-
13	BjFA	三苯基苯	252	0.2	-	0.6
14	BaP	三苯基苯	252	0.2	-	0.9
15	BeP	三苯基苯	252	0.2	-	-
16	InP	三苯基苯	276	0.2	-	0.1
17	DBA	三苯基苯	278	0.2	-	0.2
18	BghiP	三苯基苯	268	0.2	-	0.5
	18种PAHs				-	16.3
	8种PAHs ¹⁾				-	5.1

注：1) 2005/69/EC指令和REACH法规限制的8种PAHs总含量。

3.2.1 试剂

丙酮；正己烷，二氯甲烷，氮气（纯度大于99.9%，防止抽提液在干燥过程中被氧化）。

3.2.2 仪器

分析天平（精度0.1 mg），索氏抽提器，水浴锅，抽出物提纯装置：注射器，固相萃取柱（SPE，内装500 mg硅胶填料）。

3.2.3 样品

A树脂；胶样1（在橡胶中仅添加炭黑、硫黄及促进剂NS）；胶样2（在橡胶中添加炭黑、硫黄、促进剂NS及4份A树脂）。

3.2.4 分析

3.2.4.1 样品制备

A树脂直接送样测试。

胶样需前处理后送样。前处理方法如下：将

胶样剪成小于2 mm的颗粒后，用滤纸包裹放入抽提器中，在抽提器的烧瓶中加入丙酮，抽提8 h，将抽出物在氮气中蒸发干燥。称量（ 100 ± 5 ）mg干燥后的抽出物于容量瓶中，加入1 mL二氯甲烷溶解。注射器取5 mL正己烷注入固相萃取柱，润湿固相萃取柱，待正己烷从固相萃取柱中全部流出后，转移样品的二氯甲烷溶液于固相萃取柱上。当所有二氯甲烷溶液被固相萃取柱吸收后，用25 mL正己烷洗脱抽出物中的非极性部分，溶剂洗脱速度不超过 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在氮气气氛下加热干燥洗脱液，称量干燥后的洗脱液残渣，精确到0.1 mg，并计算洗脱液残渣在抽出物中的质量分数。

按上述步骤重复提纯抽出物2次，得到提纯物占抽出物的质量分数。3次平行实验测试结果的相对误差需在5%以内，才可送测试，否则需重新抽

提及提纯。

3.2.4.2 $^1\text{H-NMR}$ 谱测试

将1份提纯物用约1 mL氘代氯仿(CDCl_3)溶解在玻璃瓶中, 加入到NMR管上, 并加入几滴六甲基二硅胺(HMDS)或四甲基硅烷(TMS)参考液, 收集FID信号并用傅里叶变换, 乘以一个指数函数($\text{LB}=0.3\text{ Hz}$), 获得 $^1\text{H-NMR}$ 谱, 分别校准参考峰的化学位移为 0.0×10^{-6} (TMS)或 0.06×10^{-6} (HMDS)。使用三次方函数对谱图基线校正, 归一化谱图并记录以下面积和数值: (1) I_0 , 芳环质子的面积, 化学位移范围 $6.0 \times 10^{-6} \sim 9.5 \times 10^{-6}$, 包括 CHCl_3 的响应信号(CDCl_3 中的杂质); (2) I_{00} ,

脂肪族和烯烃类质子的面积, 化学位移范围 $0.2 \times 10^{-6} \sim 5.8 \times 10^{-6}$, 包括 1.5×10^{-6} 出水的相应信号(水来自 CDCl_3); (3) I_2 , H_{bay} 的面积, 化学位移范围 $8.3 \times 10^{-6} \sim 9.5 \times 10^{-6}$ 。

3.2.4.3 计算

以TMS或HMDS的 CDCl_3 溶液作为空白样, 并以此空白样的测试结果修正 I_0 和 I_{00} , 去除 CDCl_3 引入的杂质(CHCl_3)和水的影响。

按ISO 21461—2012^[6]进行校正, 并计算3个抽出物提纯样品的 H_{bay} 含量, 保留2位小数。

3.2.5 结果与讨论

胶样的前处理结果见表6。从表6可以看出: 不

表6 胶样前处理结果

样品	质量/g	抽出物含量/%	提纯物占抽出物含量/%				相对误差/%		
			平行1	平行2	平行3	平均值	平行1	平行2	平行3
胶样1	10.1090	3.02	21.1	19.9	20.5	20.5	2.9	2.9	0.0
胶样2	8.4326	5.64	22.4	23.1	21.5	22.3	0.5	3.6	3.6

添加A树脂的胶样1的抽出物含量约为3%, 其中包括了部分橡胶中的小分子物质、未反应的促进剂以及反应生成的小分子; 添加4份A树脂的胶样2的抽出物含量明显增大, 达到5.64%, 这是由于A树脂不参与硫化, 在抽提过程中被抽出。从提纯物占抽出物质量分数看, 若A树脂不被正己烷经固相萃取柱洗脱, 则胶样1的提纯物含量应大于胶样2, 但是数据显示胶样2的提纯物含量稍高, 说明有部分A树脂随填充油被洗脱下来, 成为提纯物的一部分。

将A树脂溶解在 CDCl_3 中直接进行 $^1\text{H-NMR}$ 测试, BIU德国实验室结果见图3。从图3可以看出, 在化学位移 $8.3 \times 10^{-6} \sim 9.5 \times 10^{-6}$ 范围内(PAHs信号区域)没有明显的信号, 因此可以判断在A树脂中并没有多环芳烃, 这与实际情况相符。

BIU德国实验室对胶样1和胶样2的 $^1\text{H-NMR}$ 谱如图4和5所示。

从图4可以看出, 胶样1在化学位移 9×10^{-6} 处有1个明显的信号峰(圆圈所示部分), 这个信号正好落在PAHs信号区域, 在没有添加别的添加剂的情况下, 这个信号应该来自于促进剂。因噻唑类或次磺

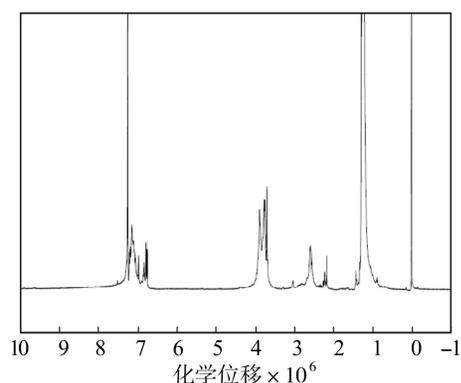
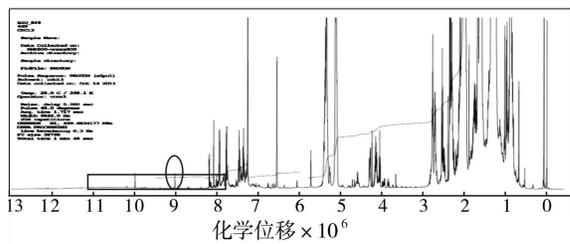
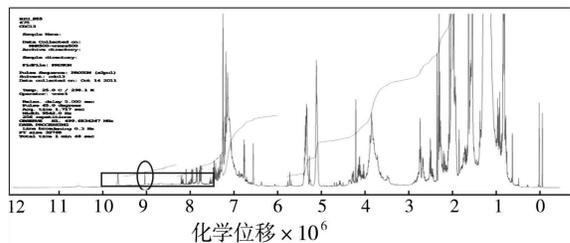


图3 A树脂的 $^1\text{H-NMR}$ 谱

酰胺类促进剂在硫化后会产生苯并噻唑类残留物, 苯并噻唑中含共轭结构, 且氮原子吸电子能力较强, 通过诱导作用降低与之相邻的碳原子上的氢核的去屏蔽效应, 在其诱导效应下氢核的共振频率向低场移动, 化学位移恰好在 $8.3 \times 10^{-6} \sim 9.5 \times 10^{-6}$ 之间。

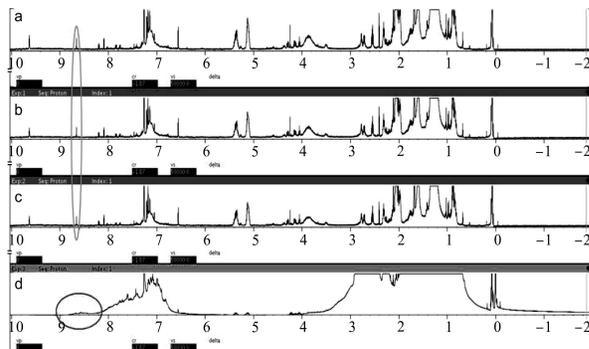
从图5可以看出, 胶样2在化学位移 9×10^{-6} 处仍然存在与胶样1相同的信号峰, 同时由于抽出物含量增大, 造成了谱线中信号峰复杂, 基线并不平整, 影响积分数据。BIU实验室认为虽然在这一部

图4 BIU德国实验室所测胶样1的¹H-NMR谱图5 BIU德国实验室所测胶样2的¹H-NMR谱

分的积分数据偏大,但是并不代表胶样中存在多环芳烃。

为了进一步验证BIU德国实验室的测试结果,将经过前处理的胶料2送至Varian公司美国实验室进行测试,结果见图6。图6中前3张谱图(a~c)为3次平行试验所测的谱图,第4张谱图(d)为Varian公司所测含有油类物质样品的¹H-NMR谱图。

从图6可以看出:在化学位移 $8.3 \times 10^{-6} \sim 9.5 \times 10^{-6}$ 范围内存在1个比较明显的信号峰,它与BIU德国实验室所测位于化学位移 9×10^{-6} 处的信号峰类似,判断它对应的是促进剂或是促进剂反应后的生成物,并不是PAHs,同时由于基线较为平整,



4个图的横坐标均为化学位移($\times 10^{-6}$)。

图6 Varian公司所测胶样2的核磁以及含有油类物质样品的¹H-NMR谱

仅仅观察到这一个信号峰;而含有油类物质样品的抽提物在化学位移 $8.3 \times 10^{-6} \sim 9.5 \times 10^{-6}$ 范围内有明显的鼓包,对应的是PAHs。因此,使用A树脂不会给PAHs含量测试造成影响,部分促进剂或促进剂反应后的生成物会在化学位移 $8.3 \times 10^{-6} \sim 9.5 \times 10^{-6}$ 范围内产生信号,这会对PAHs含量测试造成一定干扰,但是由于促进剂用量非常小,多数的干扰信号仍然来自于油类添加物。

从上面2个测试可以得出以下结论。

(1) GC-MS法得到的是强危害性的18种PAHs的绝对含量,而折光计和¹H-NMR法得到的只是对产品的宏观芳香性评价,与绝对含量无关。

(2) 对于不含有PAHs的A树脂,无论用GC-MS法还是¹H-NMR法测试,均可如实反映树脂的组分情况;在胶样的PAHs测试中,GC-MS法可测到胶料中的PAHs含量,该含量与A树脂无关,可能为其它助剂引入;促进剂可能会对¹H-NMR法测试结果造成一定程度的干扰,但是这种干扰仅起次要作用,主要干扰物仍然来自于油类物质。

4 结语

有关多环芳烃的限制法规及相关测试标准,我国橡胶企业并不十分熟悉。欧盟2005/69/EC指令和德国ZEK 01.4-08等法规出台后,其他国家或企业也纷纷效仿。这些法规和标准不仅影响轮胎行业和翻新轮胎行业,也影响许多非轮胎橡胶制品行业,特别是对出口产品影响很大。橡胶行业应认真对待,努力降低橡胶制品中的PAHs含量,将产品质量推向新的水平。

参考文献:

- [1] 张晓然. PAHs标准物质的时效性及典型有机标准物质的溶剂效应研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2008.
- [2] 谢忠麟. 多环芳烃与橡胶制品[J]. 橡胶工业, 2011, 58(6): 359-376.
- [3] The European Parliament and The Council. 2005/69/EC[Z]. 2005-11-16.
- [4] The European Parliament and the Council[J]. 2006/1907/

- EC[Z]. 2006-12-30.
- [5] ZEK 01.4-08, Testing and Evaluation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the GS-Mark Certification[S].
- [6] ISO 21461-2012, Rubber-Determination of the Aromaticity of Oil in Vulcanized Rubber Compounds[S].
- [7] IP 346/92, Determination of Polycyclic Aromatics in Unused Lubrication Base Oils and Asphaltene Free Petroleum Fractions-Dimethyl Sulphoxide Extraction Refractive Indices Method[S].
- [8] SNT 1877.1-2007, 脱模剂中多环芳烃的测定方法[S].
- [9] SNT 1877.2-2007, 塑料原料及其制品中多环芳烃的测定方法[S].
- [10] SNT 1877.3-2007, 矿物油中多环芳烃的测定方法[S].
- [11] SNT 1877.4-2007, 橡胶及其制品中多环芳烃的测定方法[S].
- [12] SNT 1877.7-2010, 旧轮胎中多环芳烃的测定气相色谱-质谱法[S].
- [13] 董彩玉, 苍飞飞. GC/MS内标法测定全钢载重子午线轮胎中的多环芳烃含量[A]. 第17届中国轮胎技术研讨会论文集. 张家界: 2012.

Regulation and Test Methods of PAHs

Gao Jianqin, Dong Dong

(Beijing Red Avenue Technology Co., Ltd., Beijing 100176, China)

Abstract: This paper provides an overview of regulation and test methods of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The test methods and their applicable ranges are introduced and compared using lab test examples.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons; regulation; GC-MS; bay-region hydrogen; $^1\text{H-NMR}$



信息·资讯

马朗贡尼升级翻新轮胎胎面

意大利马朗贡尼胎面公司最近升级并推广其牌号为PRL, PRL Kontur和Unitread系列的冷贴预硫化胎面。

这项合理化的革新升级使得公司翻新轮胎胎面生产和销售的一些环节取消, 意味着公司翻新轮胎胎面产品可直接在德国亨斯特特乌尔茨堡 (Henstedt-Ulzburg) 和意大利费伦蒂诺 (Ferentino) 的2家中心店以及土耳其的伊

兹密尔 (Izmir)、英国的特伦特河畔斯托克 (Stoke-on-Trent) 购买。

PRL牌号胎面是全定制的传统预硫化胎面系列产品。PRL Kontur牌号胎面是带翼反弧形胎面产品, 其外形很适合胎体形状。

Unitread牌号胎面包括扁平胎面产品, 用于高品质翻新轮胎。

谢立