

气相色谱-质谱联用法测定均匀剂中多环芳烃含量

崔亭亭^{1,2}, 王才朋^{1,2*}, 马德龙^{1,2}, 温以亮^{1,2}

(1. 山东阳谷华泰化工股份有限公司, 山东 阳谷 252300; 2. 国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要:介绍欧盟REACH法规和2005/69/EC指令、德国GS认证标准等多环芳烃(PAHs)限制的法规及发展,建立了用气相色谱-质谱联用(GC-MS)法测定均匀剂中18种PAHs含量的方法,并对国内外不同厂家均匀剂中PAHs含量进行了检测。试验结果表明:GC-MS法测试均匀剂中PAHs含量准确、有效;不同厂家均匀剂中18种PAHs含量差异较大,测定均匀剂中18种PAHs含量对于控制轮胎及非轮胎橡胶制品中PAHs含量具有重要意义。

关键词:均匀剂;多环芳烃含量;检测方法;气相色谱-质谱联用法;环保法规

中图分类号: TQ330.7⁺2; O657.6/7; TQ330.38⁺7 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2018)10-?-05

近年来,欧盟REACH法规等一系列环保法规对轮胎中的多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon,简称PAHs)含量进行了限定。其主要原因是PAHs致癌、诱变和致畸,除了危害轮胎企业员工健康之外,PAHs含量较高的轮胎在使用过程中还会因摩擦而排放致癌物质^[1]。

轮胎中PAHs的主要来源是填充油(或操作油)和炭黑,其次是以煤炭或其他石油下游产品为原材料的橡胶助剂^[2]。均匀剂是脂肪烃、环烷烃和芳香烃的混合物,其原材料来源复杂。部分均匀剂生产企业为了降低生产成本而使用来源不固定以及PAHs含量超标的廉价原材料,导致均匀剂中PAHs含量严重超标,给下游产品如轮胎及非轮胎橡胶制品的使用带来不良影响。因此,测定均匀剂中PAHs含量具有重要意义。

山东阳谷华泰化工股份有限公司(以下简称阳谷华泰公司)和国家橡胶助剂工程技术研究中心(以下简称国家橡胶助剂中心)依照严格的德国安全认证(GS认证)PAHs的规定,建立了针对均匀剂中18种PAHs含量的检测方法以及内控标准,对均匀剂用原材料及产品18种PAHs含量进行检

测,有效控制了产品中PAHs含量。

本工作针对国内外均匀剂的环保现状,介绍近年PAHs禁限法规的进展,并采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)法测定均匀剂中18种PAHs含量。

1 PAHs限制法规的发展

10多年前,PAHs并未引起我国橡胶行业的足够重视。2005年7月,我国出口欧洲的大量电动玩具因为PAHs含量超标而被查扣,之后德国和比利时等国对我国PAHs含量超标的产品采取了退货、下架和禁售等严厉措施,我国相关产品出口面临严峻挑战。欧盟REACH法规、2005/69/EC指令以及德国GS认证的实施,对非轮胎橡胶制品、轮胎、翻新轮胎以及合成橡胶等生产都提出了挑战^[3-4]。

近年来法规对PAHs含量的限定更加严格。欧盟2005/69/EC指令规定:从2010年1月1日开始,填充油中的苯并(a)芘含量不能超过 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,以及所列出的8种PAHs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;在2010年1月1日之后,用于翻新轮胎或轮胎胎面,填充油中PAHs含量如果超过上述限值,则不得投放市场。新的欧盟法规(EU) No. 1272/2013将8种PAHs的限制(限值 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)扩展到长期或短期重复接触皮肤或口腔

作者简介:崔亭亭(1992—),女,山东阳谷人,山东阳谷华泰化工股份有限公司工程师,学士,主要从事橡胶助剂研发和性能分析研究。

*通信联系人(netrempeng@163.com)

的产品。

2014年8月,德国产品安全委员会(AfPS)发布了GS认证的PAHs评估测试程序(AfPS GS 2014:01 PAK),该程序从2015年7月1日起强制执行,而旧的管控要求(ZEK 01.4-08)从2015年6月30日起失效。

欧盟REACH法规和2005/69/EC指令均规定了8种PAHs含量,德国ZEK 01.4-08对16种PAHs制定了限量指标,而AfPS GS 2014:01 PAK限制的PAHs达18种,限制清单如表1所示。

表1 不同法规限制的PAHs

中文名称	英文名称缩写	欧盟法规 ¹⁾	德国ZEK 01.4-08	德国AfPS GS 2014:01 PAK
萘	Nap	×	√	√
苊	Acp	×	√	√
苊烯	acPy	×	√	√
苊	Flu	×	√	√
菲	PA	×	√	√
蒾	CHR	√	√	√
蒽	Ant	×	√	√
苯并(a)蒽	BaA	√	√	√
二苯并(a,h)蒽	DBAHA或DBA	√	√	√
荧蒽	FLT	×	√	√
苯并(b)荧蒽	BbFa或BbF	√	√	√
苯并(j)荧蒽	BjFA或BjF	√	×	√
苯并(k)荧蒽	BkFA或BkF	√	√	√
芘	Pyr	×	√	√
苯并(a)芘	B(a)P或BaP	√	√	√
苯并(e)芘	B(e)P或BeP	√	×	√
茚并(1,2,3-cd)芘	IND	×	√	√
苯并(g,h,i)芘	BghiP	×	√	√
受限PAHs数量		8	16	18

注:1)欧盟REACH法规和2005/69/EC指令;2)√表示限定,×表示未限定。

德国ZEK 01.4-08和AfPS GS 2014:01 PAK标准的PAHs限值如表2和3所示。

对比表2和表3可知,AfPS GS 2014:01 PAK的管控要求比ZEK 01.4-08严格,而且德国GS认证的新、旧标准对PAHs的管控要求都比欧盟法规/指令严格。德国AfPS GS 2014:01 PAK的强制执行对轮胎和非轮胎橡胶制品提出了更高的要求,对

表2 德国ZEK01.4-08的PAHs限值 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

PAHs	第1类 ¹⁾	第2类 ²⁾	第3类 ³⁾
苯并(a)芘	不得检出(<0.2)	<1	<20
18种PAHs	不得检出(<0.2)	<10	<200

注:1)与食物接触的材料或3岁以下小孩会放入口中的物品和玩具;2)经常接触(与皮肤接触时间超过30 s)的部件以及第1类中未规定的玩具;3)偶尔接触(与皮肤接触时间不超过30 s)的部件或不与皮肤接触的部件。

表3 德国AfPS GS 2014:01 PAK的

PAHs限值 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

PAHs	第1类 ¹⁾	第2类 ²⁾		第3类 ³⁾	
		2009/48/EC所列玩具	其他产品	2009/48/EC所列玩具	其他产品
苯并(a)芘	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<1
苯并(e)芘	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<1
苯并(a)蒽	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<1
苯并(b)荧蒽	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<1
苯并(j)荧蒽	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<1
苯并(k)荧蒽	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<1
蒾	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<1
二苯并(a,h)蒽	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<1
苯并(g,h,i)芘	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<1
茚并(1,2,3-cd)芘	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<1
苊烯、苊、苊、菲、芘、蒽和荧蒽	<1	<5	<10	<20	<50
萘	<1	<2	<10		
18种PAHs	<1	<5	<10	<20	<50

注:1)放入口中的材料或长期接触(与皮肤接触时间超过30 s)的玩具材料;2)第1类中未规定的长期接触(与皮肤接触时间超过30 s)或短期反复接触皮肤的材料;3)第1类和第2类中未规定的短期接触(与皮肤接触时间不超过30 s)的材料。2009/48/EC为欧盟玩具安全指令。

橡胶助剂的要求也同步提高。阳谷华泰公司作为环保均匀剂的专业生产厂家,紧跟PAHs相关法规要求变化,参照德国AfPS GS 2014:01 PAK PAHs的限量标准严格要求,为客户提供优质的环保均匀剂。

2 均匀剂中PAHs含量的测定

轮胎中PAHs的常用定量分析方法有GC-MS法和核磁共振波谱(NMR)法^[5-8]。GC-MS法测定橡胶中PAHs含量,而NMR法测定有毒PAHs中湾区氢(H_{bay})含量。两种方法因测试原理不同,测试结果不具有直接可比性。

GC-MS法具有较高的灵敏度、分辨率和选择性,可以更准确地定性分析PAHs,并测定PAHs含

量。阳谷华泰公司、国家橡胶助剂中心建立测定均匀剂中18种PAHs含量的GC-MS法。

2.1 实验

2.1.1 主要试剂和原材料

正己烷(色谱纯);甲苯(分析纯);粒径为0.075~0.150 mm(100~200目)的柱层层析硅胶(试剂级);18种PAHs标准溶液;1[#]—6[#]均匀剂,其中1[#]均匀剂为阳谷华泰公司产品,2[#]—6[#]均匀剂为国内外其他公司产品。

2.1.2 主要仪器

GC-MS-QP2010PLUS型GC-MS仪,TG-5MS型石英毛细管色谱柱,日本岛津仪器有限公司产品;DB-EUPAH型色谱柱,美国安捷伦科技有限公司产品;玻璃层析柱,上海楚定分析仪器有限公司产品;BSA224S型电子天平,德国赛多利斯公司产品;KQ3200B型超声波清洗器(可控温),昆山市超声仪器有限公司产品;IKA RV10-V型旋转蒸发仪,广州仪科实验室技术有限公司产品;SHZ-D(III)型循环水式真空泵,河南省予华仪器有限公司产品。

2.1.3 样品制备

2.1.3.1 样品粉碎

用研钵将均匀剂颗粒粉碎。

2.1.3.2 溶剂萃取

称取1 g粉碎好的均匀剂(精确到0.000 1 g),放入适当容器中,加入20 mL甲苯,在60℃水浴中超声萃取1 h。

2.1.3.3 硅胶填充

打开玻璃层析柱下端的开关,将玻璃层析柱倾斜约30°,将硅胶缓慢地填充进玻璃层析柱,填充过程不要中断,轻轻拍打玻璃层析柱使硅胶填充得均匀、紧密,填充高度为10~12 cm,在硅胶上面放置一层玻璃棉。

2.1.3.4 硅胶柱净化

在玻璃层析柱中加入40 mL正己烷,待层析柱下端有正己烷流出时,关闭层析柱下端开关,此时玻璃棉上端应有高度为1~2 cm的正己烷溶剂,静置10 min;将层析柱下端开关打开一半,把20 mL萃取液加入到层析柱中,待其过柱净化,萃取液停止流出10 min后,用130 mL正己烷洗脱,收集洗脱液。

2.1.3.5 洗脱液浓缩及定容

对洗脱液进行旋蒸,将旋蒸后的液体倒入10 mL容量瓶中,用正己烷定容,待测。

2.1.4 GC-MS分析

2.1.4.1 GC条件

色谱柱1为TG-5MS型石英毛细管色谱柱,柱长30 m,内径0.25 mm,膜厚0.25 μm。色谱柱2为DB-EUPAH型色谱柱,柱长20 m,内径0.18 mm,膜厚0.14 μm。载气为氦气,纯度>99.99%,恒定柱流量为1 mL·min⁻¹。升温程序为:初始温度50℃保持1 min,以30℃·min⁻¹的速度升温至160℃,以15℃·min⁻¹的速度升温至200℃,以5℃·min⁻¹的速度升温至300℃并保持5 min;进样口温度为280℃,接样口温度为280℃。

2.1.4.2 MS条件

电离方式EI,电离能为70 eV,检测器温度为280℃,离子扫描采用全扫描模式,扫描范围为50~400 amu。进样模式为无分流进样,进样量为1 μL。

2.1.4.3 定性分析

采用全扫描模式对质量浓度为1.0 mg·L⁻¹的18种PAHs混合标准溶液(进样量为1 μL)进行定性分析,确定18种PAHs的保留时间和MS谱,并据此制定选择性离子检测(SIM)的条件(采集时间和监测离子)。

2.1.4.4 绘制标准曲线

配制4种浓度的18种PAHs混合标准溶液,用SIM方式进行采集进样(进样量为1 μL)分析,统计各种PAH的峰面积,得到各种PAH的峰面积-浓度标准曲线,相关因数(R^2)要求不小于0.99。

2.1.4.5 定量分析

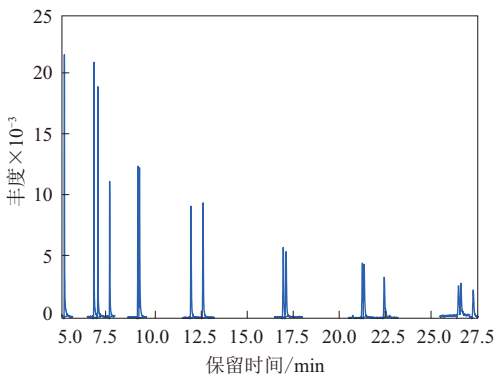
用SIM方式对处理好的样品进行采集进样(进样量为1 μL)分析,得到不同PAH的峰面积,通过峰面积-浓度标准曲线可以计算出样品中PAH含量。

2.2 结果与讨论

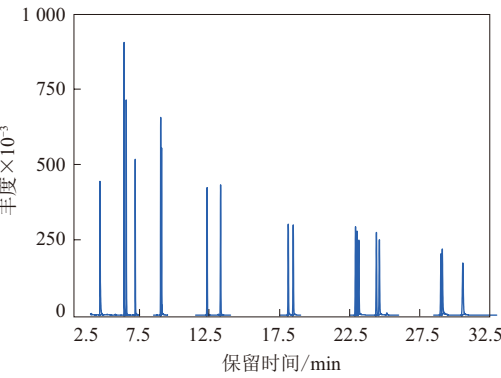
2.2.1 色谱柱对PAHs分离效果的影响

采用TG-5MS型石英毛细管色谱柱和DB-EUPAH型色谱柱得到的18种PAHs标准溶液的总离子流(TIC)谱,如图1所示。

对比图1(a)和(b)可知,在样品和试验条件相同的条件下,采用TG-5MS型石英毛细管色谱柱只



(a) TG-5MS型石英毛细管色谱柱



(b) DB-EUPAH型色谱柱

图1 色谱柱对PAHs标准溶液TIC谱中
PAHs分离效果的影响

能分离出16种PAHs,而采用DB-EUPAH型色谱柱可以完全分离出18种PAHs,分离效果更好。

因此,阳谷华泰公司选用DB-EUPAH型色谱柱进行均匀剂中18种PAHs含量的检测。

2.2.2 不同实验室对相同均匀剂样品中PAHs含量的测试结果对比

取两组均匀剂平行样品分别送到国家橡胶助剂中心和另外两个第三方检测机构进行PAHs含量测试,结果如表4所示。

从表4可以看出,不同检测单位对相同均匀剂样品中PAHs含量的测试结果有一定的差异。

2.2.3 6种国内外均匀剂中PAHs含量测试结果对比

选择国内外不同厂家生产的1[#]—6[#]均匀剂进行PAHs含量检测。6种均匀剂的样品前处理及测试条件均保持一致,测试结果如表5所示。

从表5可以看出,1[#],2[#]和4[#]均匀剂的18种PAHs总含量小于50 mg·kg⁻¹,达到德国AfPS GS 2014:01 PAK中第3类材料的PAHs限量要求,其中1[#]和4[#]均匀剂的18种PAHs总含量小于20 mg·kg⁻¹;其他3种均匀剂的18种PAHs总含量偏高,未达到德国AfPS GS 2014:01 PAK PAHs限量要求,6[#]均匀剂的18种PAHs总含量甚至破万,严重超标。

不同均匀剂生产厂家生产均匀剂的原材料来源不同,产品质量参差不齐,有的产品PAHs含量严重超标,对轮胎及非轮胎橡胶制品客户控制产品中PAHs含量极为不利。因此,测定均匀剂中18种PAHs含量具有重要意义。

3 结语

对比国内外不同厂家6种均匀剂的PAHs含量

表4 不同实验室对相同均匀剂样品的PAHs含量测试结果对比 mg·kg⁻¹

PAHs	1 [#] 均匀剂			2 [#] 均匀剂		
	国家橡胶助剂中心	检测机构1	检测机构2	国家橡胶助剂中心	检测机构1	检测机构2
苯并(a)芘	—	—	—	—	—	—
苯并(e)芘	—	—	—	0.85	0.80	0.82
苯并(a)蒽	0.31	—	—	1.49	1.33	1.50
苯并(b)荧蒽	—	—	—	1.61	1.10	1.52
苯并(j)荧蒽	—	—	—	—	—	—
苯并(k)荧蒽	—	—	—	—	—	—
蒽	0.60	0.69	0.80	4.84	4.60	4.80
二苯并(a,h)蒽	—	—	—	0.80	0.83	1.00
苯并(g,h,i)芘	—	—	—	—	—	—
茚并(1,2,3-cd)芘	0.40	—	—	0.62	—	—
萘烯,萘,芴,菲,芘,蒽和荧蒽	2.20	1.96	2.40	14.80	12.75	15.60
蔡	1.86	1.60	2.00	5.16	5.06	6.13
18种PAHs	5.37	4.16	5.20	30.17	26.47	31.37

注:“—”表示未检出(小于检出限)。

表5 6种国内外均匀剂PAHs含量测试结果对比

PAHs	均匀剂					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
苯并(a)芘	—	—	—	—	31.55	—
苯并(e)芘	—	0.85	26.20	0.60	—	—
苯并(a)蒽	0.31	1.49	14.08	—	—	69.08
苯并(b)荧蒽	—	1.61	—	—	—	480.64
苯并(j)荧蒽	—	—	—	—	—	—
苯并(k)荧蒽	—	—	—	—	—	535.73
蒽	0.60	4.84	6.26	2.35	—	—
二苯并(a,h)蒽	—	0.80	1.05	—	2.69	—
苯并(g,h,i)花	—	—	8.28	—	18.60	148.97
茚并(1,2,3-cd)芘	0.40	0.62	4.66	—	11.85	204.54
萘、苊、苊、菲、芘、蒽、荧蒽	2.20	14.80	60.79	4.88	125.07	14 875.22
蒽	1.86	5.16	10.82	5.30	32.60	1 032.70
18种PAHs	5.37	30.17	132.14	13.13	222.36	17 346.88

发现,不同均匀剂的18种PAHs含量差异较大。因此测定均匀剂中的PAHs含量具有重要意义。为了控制轮胎或非轮胎橡胶制品中PAHs含量,建议使用环保均匀剂。阳谷华泰公司建立的测定均匀剂中18种PAHs含量的GC-MS法准确、有效,可为客户优选环保均匀剂提供技术支持。

参考文献:

[1] 董彩玉,苍飞飞. GC/MC内标法测定全钢载重子午线轮胎中的多环芳烃含量[J]. 轮胎工业,2013,33(2):119-123.
[2] 谢忠麟.橡胶制品应对环保法规[J].橡胶工业,2016,63(9):696-

702.
[3] 谢忠麟.多环芳烃与橡胶制品[J]. 橡胶工业,2011,58(6):359-376.
[4] 高剑琴,董栋.多环芳烃含量限制法规及测试方法比较[J]. 橡胶科技,2015,13(7):43-51.
[5] 何重辉.轮胎中多环芳烃的检测技术[J]. 橡胶科技,2013,11(10):42-47.
[6] 李锡东,丁华,殷丽娜,等.多环芳烃检测方法研究进展[J]. 橡胶工业,2017,64(2):123-127.
[7] 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.
[8] 曹丽华,何重辉,张奉民. REACH法规中轮胎相关多环芳烃含量测试的分析[J]. 橡胶科技,2017,15(5):5-10.

收稿日期:2018-01-13

Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Content in Homogenizing Agents by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

CUI Tingting^{1,2}, WANG Caipeng^{1,2}, MA Delong^{1,2}, WEN Liang^{1,2}

(1.Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd, Yanggu 252300, China; 2.National Rubber Auxiliary Engineering Technology Research Center, Yanggu 252300,China)

Abstract: The restrictive regulations and progress of EU REACH regulation, EU 2005/69/EC directive, German GS certification standard for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were introduced. The method for the determination of 18 kinds of PAHs contents in homogenizing agents by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was established, and the PAHs contents in homogenizing agents of different manufacturers at home and abroad were tested. The results showed that, the GC-MS method was accurate and effective for the determination of PAHs content in homogenizing agents, and the contents of 18 kinds of PAHs in homogenizing agents of different manufacturers were quite different. Determination of 18 kinds of PAHs contents in homogenizing agents would be of great significance to control PAHs content in tires or non-tire rubber products.

Key words: homogenizing agents; content of polycyclic aromatic hydrocarbons; test method; gas chromatography-mass spectrometry; environmental protection regulations