

轮胎中多环芳烃的检测技术

何重辉

(江苏出入境检验检疫局, 江苏 南京 200001)

摘要: 概述欧盟2005/69/EC指令[多环芳烃(PAHs)指令]和欧盟REACH法规对轮胎中有PAHs含量的限制。介绍气相色谱、气相色谱-质谱、高效液相色谱、液相色谱-质谱和核磁共振等检测方法在PAHs检测中的应用。分析核磁共振检测PAHs的特点和ISO 21464:2012与ISO 21464:2009中核磁共振检测方法的差异, 提出我国轮胎企业应采用与欧盟环保法规同步的核磁共振法检测PAHs。

关键词: 多环芳烃; 轮胎; 核磁共振; 色谱; 质谱; 欧盟环保法规; 检测技术

我国是世界轮胎第一大生产国, 也是第一大出口国。随着世界橡胶轮胎环保法规的陆续出台, 我国轮胎出口面临越来越多的贸易壁垒和技术壁垒。特别是欧盟2005/69/EC指令[多环芳烃(PAHs)指令]和欧盟化学品的注册、评估、授权和限制法规(REACH法规)对轮胎中有致癌风险的PAHs含量的限制, 对我国轮胎与橡胶填充油提出了更严苛的要求和更严峻的考验。

1 欧洲“轮胎门”事件回顾

2011年欧洲轮胎及橡胶制造商协会(ETRMA)连续2次花费近60万欧元在欧盟市场对轮胎进行大规模抽查。第1次是在2011年3月1日, ETRMA发布调查报告称其在欧盟市场抽查了45个品牌的110条轮胎, 共进行184项测试, 其中12条轮胎21个部位的PAHs含量超标, 不合格率为10.9%, 且所有不合格轮胎均产自我国。ETRMA据此推算欧盟市场有上千万条不合规的进口轮胎, 制造商或进口商将随时面临被强制撤回或召回的处罚。

2011年10月19日, ETRMA又发布了第2次调查报告, 称其在欧盟市场抽查了产自11个国家和地区的50个工厂51个品牌的94条轮胎, 其中31个轮胎品牌不在第1次调查中。结果显示仍有10条轮胎不合格, 不合格率为10.6%。在不合格的轮胎中, 除1条摩托车轮胎产自泰国外, 其余又均产自我国, 我国一些大型知名轮胎企业的产品都赫然在列。

2011年12月德国莱茵兰-法尔茨州环境部公布了轮胎中PAHs含量的官方抽查结果。抽查样本为产自8个国家和地区的19条轮胎, 其中2条轮胎PAHs含量超标, 不合格率为10.5%。这2条不合格轮胎均产自我国。

2 欧盟对轮胎中PAHs含量的限制法规

欧盟2005/69/EC指令和欧盟REACH法规(1907/2006/EC)附件17的第50项条款对轮胎中PAHs的含量作出规定。

2.1 适用的轮胎范围

欧盟2005/69/EC指令和欧盟REACH法规适用的轮胎为: 公路行驶车辆轮胎, 工程机械车辆(如在采石场、港口或机场等场所使用)轮胎, 农用车辆轮胎, 军用、民防、消防车辆轮胎, 公路赛车公路试验车辆轮胎。不针对的轮胎为娱乐车辆轮胎和低速车辆轮胎(速度不大于 $25 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$), 如沙滩车轮胎和高尔夫车轮胎等。

2.2 限量要求

欧盟2005/69/EC指令和欧盟REACH法规要求轮胎中苯并[a]芘含量不大于 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 且8种PAHs总含量不大于 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。8种PAHs的中英文名称和CAS号见表1。

3 PAHs的检测方法

3.1 气相色谱

气相色谱主要是利用物质的沸点、极性与吸附

表1 8种PAHs的中英文名称和CAS号

中文名称	英文名称	CAS号
苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene (BaP)	50-32-8
苯并[e]芘	Benzo[e]pyrene (BeP)	192-97-2
苯并[a]蒽	Benzo[a]anthracene (BaA)	56-55-3
蒽	Chrysen (CHR)	218-01-9
苯并[b]荧蒹	Benzo[b]fluoranthene (BbFA) (也称Benz[e]acephenanthrylene)	205-99-2
苯并[j]荧蒹	Benzo[j]fluoranthene (BjFA) (也称 Benzo[j]fluoranthene)	205-82-3
苯并[k]荧蒹	Benzo[k]fluoranthene (BkFA)	207-08-9
二苯并[a, h]蒽	Dibenzo[a, h]anthracene (DBahA)	53-70-3

性质的差异来实现混合物的分离。待分析样品在汽化室汽化后被载气带入色谱柱(固定相), 每种组分在流动相和固定相之间形成分配或吸附平衡。当载气带着被分离组分经过固定相时, 由于与被分离各组分固定相之间的分配或吸附作用有差别, 被分离的各组分在固定相中的保留时间不同, 不同组分按一定顺序从固定相中被载气洗脱出来, 从而实现不同组分的分离。美国环保署限制的16种PAHs含有丰富的氢, 对气相色谱检测具有很高的灵敏度, 用气相色谱可以实现分离。

经过比较, 分离PAHs的气相色谱检测器选用氢火焰离子化检测器(FID)最为合适。FID为典型的质量型检测器, 具有结构简单、稳定性好、灵敏度高和响应迅速等特点。其最大不足是仅靠保留时间对目标物定性, 当存在较大背景干扰时, 无法对样品进行定性和定量分析, 所以气相色谱对样品净化的要求很高。16种PAHs在仪器优化条件下的典型气相色谱见图1。

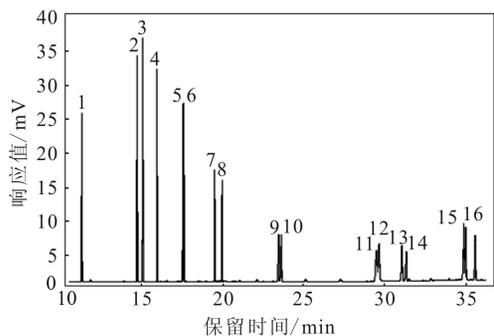


图1 16种PAHs的典型气相色谱

3.2 气相色谱-质谱

一般来说, 在300℃左右能汽化的样品, 可以优

先考虑采用气相色谱-质谱进行分析。质谱是根据被测样品离子质荷比来进行分析的一种检测方法。被分析的样品首先要离子化, 然后利用不同离子在电场或磁场中的运动行为不同, 把离子按质荷比分开而得到质谱。16种PAHs在仪器优化条件下的典型气相色谱-质谱总离子流谱见图2。

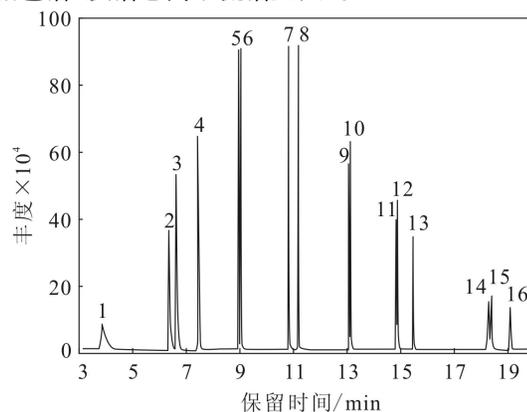


图2 16种PAHs的典型气相色谱-质谱总离子流谱

理论上将气相色谱-质谱总离子流谱的峰扣除背景后, 从谱图库中检索, 根据匹配度可以对样品定性分析(一般匹配度能达到75%以上); 也可以选定几个定性离子, 将这些离子的丰度比与标准样品进行对比以确定目标物。

3.3 高效液相色谱

高效液相色谱适用于分析沸点高、相对分子质量大、受热易分解的不稳定有机化合物、生物活性物质以及其它天然产物, 也适用于PAHs的检测。样品溶液经进样器进入流动相, 被流动相载入色谱柱内, 由于样品溶液中各组分在固定相与流动相间的分配因数不同, 在两相中作相对运动时, 经过多次吸附-解吸过程, 各组分移动速度差别较大, 被分离成单个组分依次从色谱柱流出, 通过检测器时, 样

品浓度被转换成电信号传送到记录仪,以图谱形式打印出来。

不同PAHs具有不同的紫外吸收光谱,因而在同一波长下不同PAHs响应值各不相同。采用二极管阵列检测器对16种PAHs扫描,确定其最大吸收波长,以提高各个化合物的检测灵敏度。如果没有配备二极管阵列检测器,可选择检测波长为220 nm,该波长下各被测物灵敏度均较好。16种PAHs在仪器优化条件下的典型高效液相色谱见图3。

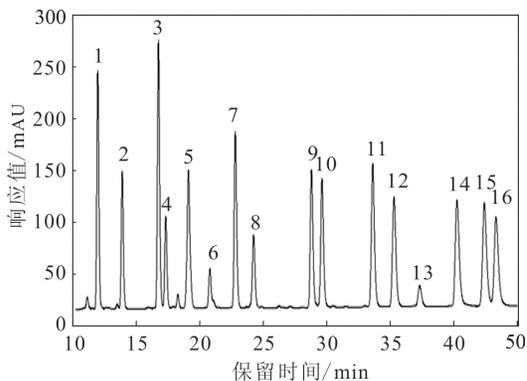


图3 16种PAHs的典型高效液相色谱

3.4 液相色谱-质谱

16种PAHs在用电喷雾或大气压化学电离时离子化效率较差甚至无法离子化,因此需要采用大气压光电电离(APPI)离子源电离,并配备独立高精度液相恒流泵。APPI离子源的离子化过程是通过引入掺杂剂甲苯,让甲苯捕获APPI离子源中可变波长检测器(VWD)紫外灯释放的光子能量,使甲苯在能量传递过程中电离,继而让甾体或稠环类物质再次捕捉到甲苯分子上的正电荷,目标化合物离子化后再进行质谱分析。16种PAHs在仪器优化条件下的典型液相色谱-质谱见图4。

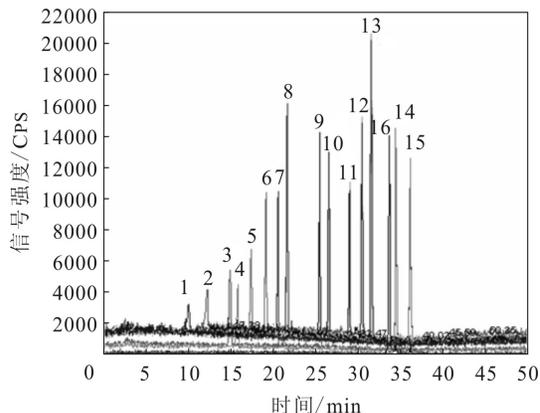


图4 16种PAHs的典型液相色谱-质谱

3.5 质谱

质谱分析是一种测量离子质荷比的分析方法,其基本原理是使样品中各组分在离子源中发生电离,生成不同质荷比的带正电荷的离子,经加速电场的作用,形成离子束,进入质量分析器。在质量分析器中,再利用电场和磁场发生相反的速度色散,将它们分别聚焦而得到质谱,从而确定其质量。8种PAHs质谱见图5~12。

另外2种PAHs(属16种PAHs)质谱见图13和14。

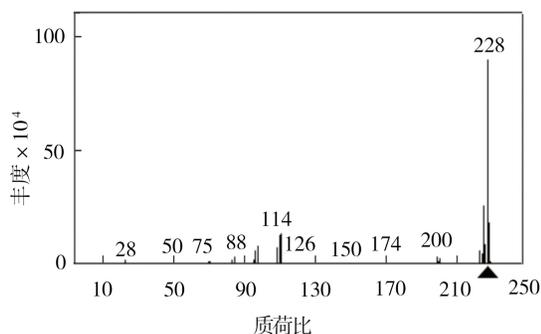


图5 苯并[a]蒽质谱

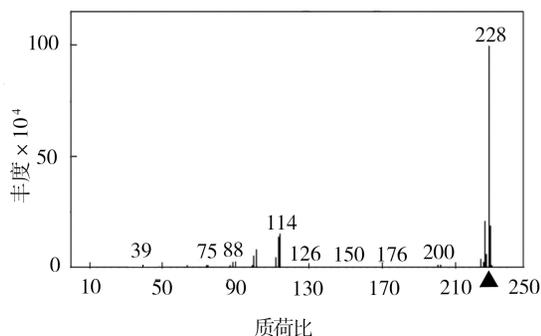


图6 蒽质谱

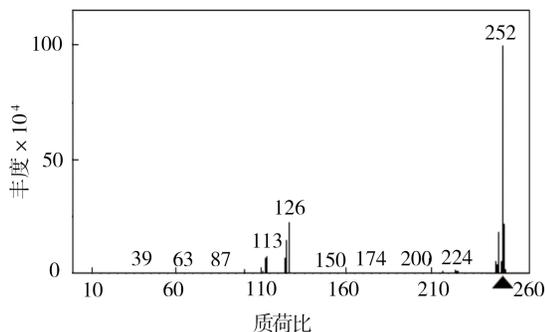


图7 苯并[b]荧蒽质谱

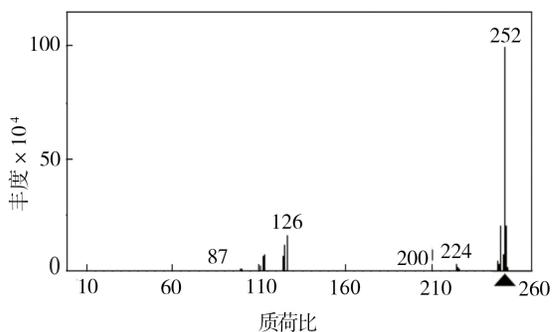


图8 苯并[k]蒽质谱

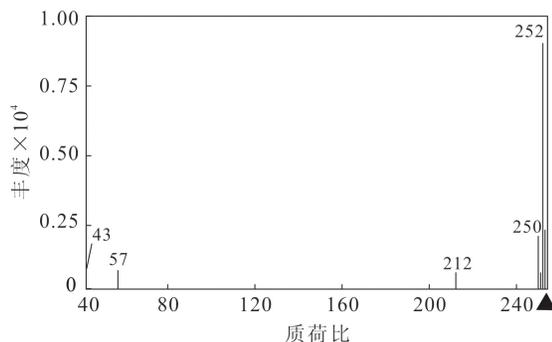


图12 苯并[j]蒽质谱

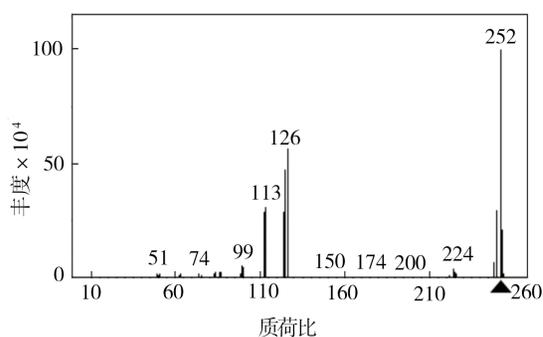


图9 苯并[a]蒽质谱

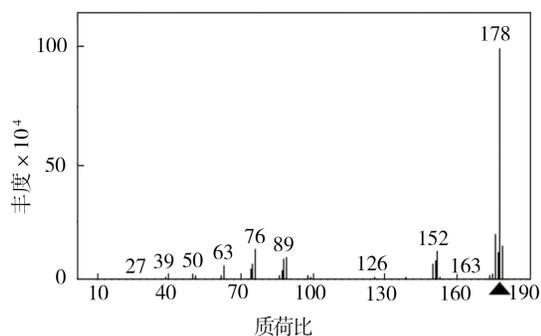


图13 菲质谱

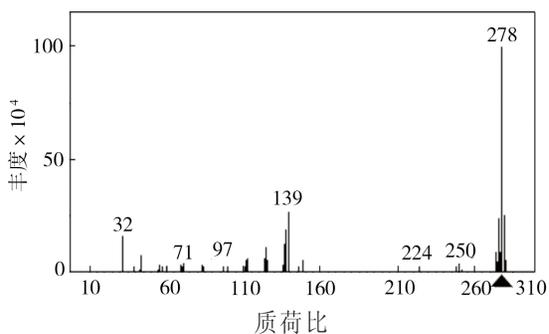


图10 二苯并[a,h]蒽质谱

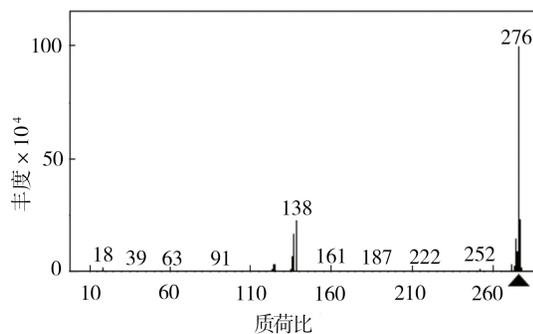


图14 苯并[g, h, i]蒽质谱

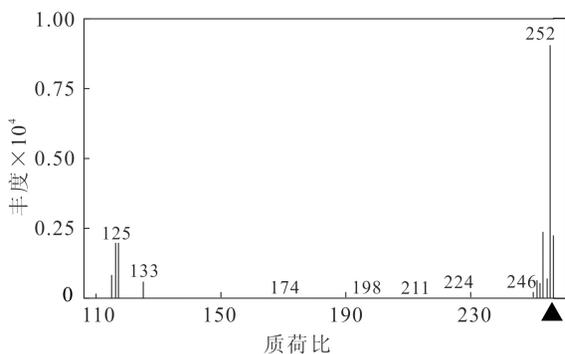


图11 苯并[e]蒽质谱

3.6 核磁共振

氢原子具有磁性，在电磁波照射下，其能通过共振吸收电磁波能量，发生跃迁，用核磁共振仪可以记录到有关信号。处在不同环境中的氢原子因产生共振时吸收电磁波的频率不同，在图谱上出现的位置也不同。利用核磁共振氢谱的化学位移、峰面积、积分值与耦合常数等信息，可以推测其在碳骨架上的位置。核磁共振氢谱中，峰的数量就是氢所处的化学环境的数量，而峰的相对高度，就是对应的处于某种化学环境中的氢原子的数量。

具有3个或3个以上苯环的非线性分子结构的

PAHs, 其分子外围存在由3个苯环包围的湾区, 该区域的氢原子被称为湾区氢, 见图15中1所示的区域。

合规和不合规情况下的PAHs核磁共振氢谱见图16和17。

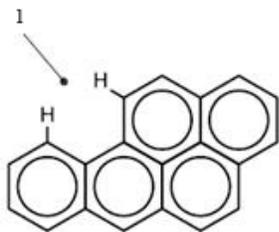


图15 湾区氢

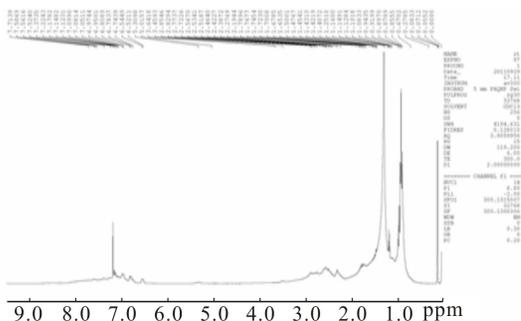


图16 合规情况下的PAHs核磁共振氢谱

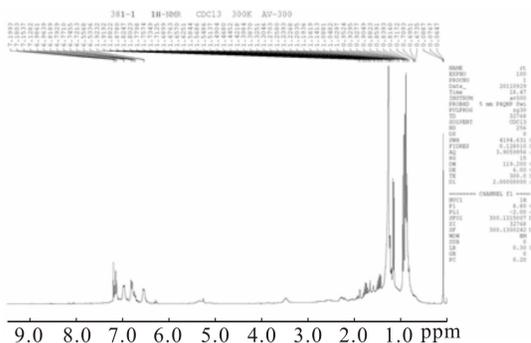


图17 不合规情况下的PAHs核磁共振氢谱

4 ISO 21461:2012与ISO 21461:2009的差异

ISO 21461:2012《硫化橡胶中油的芳香族测定》是目前欧盟认可的唯一PAHs检测标准, 该标准采用核磁共振的方法检测PAHs含量。ISO 21461:2012在ISO 21461:2009基础上进行了改进, 主要体现在前处理步骤上。ISO 21461:2009的前处理步骤如下。

(1) 将轮胎部件分离, 将胶料剪碎为2~3 mm及2 mm以下粒径的胶粒。

(2) 将胶粒置于索氏抽提装置中, 加入萃取液丙酮, 抽提8 h, 绝氧氮吹浓缩至干, 保证浓缩物的质量不小于0.35 g。

(3) 分别称取3份(100±5) mg(精确到0.1 mg)浓缩物于配塞试管中, 再加入1 mL二氯甲烷溶解。

(4) 将固相萃取(SPE)硅胶柱用5 mL正己烷活化, 再将溶解于1 mL二氯甲烷的浓缩物上样, 收集洗脱液, 然后用0.5 mL二氯甲烷洗涤配塞试管, 上样。待上样液排干后, 用25 mL的正己烷洗脱, 流速控制在5 mL·min⁻¹以下。

(5) 将洗脱液用氮吹浓缩至干, 称质量(精确到0.1 mg), 计算回收率。要求偏差在平均值的5%以下, 否则重做。

(6) 在上述浓缩物中加入约1 mL氘代氯仿使其完全溶解, 再加入几滴四甲基硅烷(TMS), 然后进行核磁共振检测。

ISO 21461:2012的前处理步骤改动如下。

(1) 用正庚烷取代二氯甲烷作上样溶剂。

(2) 根据浓缩物质量计算溶剂体积, 配制成浓度为100 mg·cm⁻³的溶液。

(3) 用正庚烷代替正己烷活化SPE硅胶柱。

(4) 用正庚烷代替二氯甲烷作淋洗溶液。

(5) 用正庚烷代替正己烷作洗脱溶液。

(6) 由于正庚烷沸点98℃, 因此增加了洗脱液在真空干燥炉中在50℃下处理2~3 h的步骤。

5 我国轮胎企业对PAHs的控制和检测

无论是美国环境保护局(EPA)还是德国安全技术认证中心经验交流委员会(ZEK)都采用气相色谱-质谱法来检测PAHs, 但其图谱的背景峰很大, 对8种PAHs的定性和定量分析都有影响, 这是欧盟弃之不用的原因之一。

核磁共振氢谱特别有助于目标物的结构分析, 而以往的核磁共振法很少进行定量分析。由于每组核磁共振峰的峰面积是具有相同化学环境的氢原子所产生信号峰面积的叠加, 因此通过分析目标物在特定位置的峰面积与其他峰面积的比值可以推测其

含量。

在欧盟法规中将化学位移为8.3~9.5 ppm峰的峰面积规定为限定的8种PAHs的响应值,样品中湾区氢所占百分含量(H_{Bay})按下式计算:

$$H_{Bay} = \frac{I_2}{I_1 + I_3} \times 100\%$$

$$I_1 = I_0 - I_{CHCl_3}$$

式中 I_0 ——芳烃区域的峰面积, 6.0~9.5 ppm,

包含溶剂中未氘代化的 $CHCl_3$ 信号;

I_{CHCl_3} —— $CHCl_3$ 的峰面积(7.2 ppm附近);

I_1 ——纯芳烃部分的峰面积;

I_2 ——湾区的峰面积, 8.3~9.5 ppm;

I_3 ——脂肪族与烯烃区域的峰面积, 0.2~5.8 ppm。

事实上具有湾区氢的PAHs不止8种,美国环保署限制的16种PAHs中就有菲、苯并[g, h, i]芘等物质同样具有湾区;甚至某些不具有湾区氢的物质在化学位移8.3~9.5 ppm内也有响应峰,如一些活泼氢等。

对于我国大多数轮胎企业来说,应对欧盟环保法规的方法只是将橡胶填充油简单替换为环保油。但通过分析、比较和跟踪发现,通过核磁共振检测的我国轮胎PAHs含量居高不下,且波动很

大,这说明除了橡胶填充油影响轮胎的环保合规性外,其他的组分也会影响合规性检测结果。从ISO 21461:2012可以看出,用有机溶剂对样品进行萃取时,溶出的不仅仅是橡胶填充油,轮胎中所有配合剂都可能溶解到萃取溶剂中,从而对检测结果产生影响。

此外,尽管理论上某些橡胶助剂的主要成分不会在化学位移8.3~9.5 ppm处产生响应,是安全的,但实际检测结果表明这些橡胶助剂仍具有很大的风险,这是因为其含有的杂质会在该区域产生响应。

现在不少国内橡胶助剂企业继续用8种PAHs的气相色谱-质谱检测结果来证明其产品环保性,这显然是不够的。相关企业在应对欧盟环保法规应暂时将环保性和合规性分开,并采用与欧盟环保法规同步的核磁共振方法来检测PAHs。

6 结语

总之,轮胎的环保合规性取决于其原材料的环保性和合规性,因此按照欧盟指定的测试方法对轮胎原材料进行检测比对成品轮胎的检测更为重要。除环保油以外,核磁共振法还可以针对不同的轮胎原材料(如生胶、促进剂、防老剂等)进行检测,以确保成品轮胎的环保合规性。

Detection Technology of PAHs in Tires

He Chonghui

(Jiangsu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 200001, China)

Abstract: The European Union Directive 2005/69/EC [polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) Directive] and the EU regulation on the chemical registration, evaluation, authorization and restriction (REACH regulation) for PAHs in tires were presented. The application of gas chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, HPLC, liquid chromatography-mass spectrometry and nuclear magnetic resonance in the detection of PAHs was introduced. The characteristics of the NMR test of PAHs were described, and the difference between ISO 21464:2012 and ISO 21464:2009 was analyzed. It was recommended that China tire companies should adopt the updated NMR test method according to the REACH regulation.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons; tire; NMR; chromatography; mass spectrometry; EU environmental legislation; detection technology