

炭黑中18种多环芳烃含量的测定方法研究

唐效武,葛圣磊,曲雅男,李 凌,张 静

[金能化学(青岛)有限公司,山东 青岛 266042]

摘要:对炭黑中18种多环芳烃(PAHs)含量测定的国家标准方法进行验证,同时提出改进方法。结果表明:甲苯基本可以提取到炭黑中相对分子质量较小的10种PAHs,测定结果准确,但炭黑对相对分子质量较大的PAHs存在吸附作用,导致甲苯无法对其完全提取,同时炭黑对内标物3产生一定的吸附,造成内标物溶液PAHs质量浓度减小,采用内标物溶液在样品制备完成后加入的方式可提高测定准确性;相同生产线的同种炭黑的甲苯抽出物透光率越大,炭黑中的PAHs含量越小,不同炭黑的甲苯抽出物透光率与其PAHs含量没有相关性。

关键词:炭黑;多环芳烃;含量;物理吸附;甲苯抽出物透光率;测定方法

中图分类号: TQ330.38⁺1; TQ330.7⁺2

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2023)03-0188-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2023.03.0188



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

自欧盟2005/69/EC指令和REACH法规对轮胎中有致癌风险的多环芳烃(PAHs)含量提出了限制,轮胎的环保要求也随之升高^[1-4]。轮胎中PAHs的主要来源为操作油和炭黑^[5-7]。随着GB/T 3780.28—2020《炭黑 第28部分:多环芳烃含量的测定》的实施,炭黑生产商明确了对PAHs含量测定的要求。

炭黑是原料油在一定工艺条件下不完全燃烧的产物,因此炭黑表面的PAHs主要来源于原料油^[8-10]。原料油中PAHs的含量影响炭黑的质量和收率,PAHs含量越大,炭黑的质量和收率越高。

欧盟2005/69/EC指令和REACH法规要求轮胎中苯并芘的质量分数 $\leq 1.0 \times 10^{-6}$,8种PAHs[苯并蒽、蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(j)荧蒽、苯并(e)芘、苯并(a)芘、二苯并(a,h)蒽]质量分数 $\leq 10.0 \times 10^{-6}$ 。

众所周知,炭黑具有物理吸附的作用,按照GB/T 3780.28—2020对炭黑进行前处理,在随后用气相色谱-质谱(GC-MS)分析炭黑中的18种PAHs时发现最后3种大分子PAHs[茚并(1,2,3-cd)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(g,h,i)芘]未检出或检出的含量非常低,采用加标回收的方式进行分析,这

3种物质亦不符合回收率的要求。

本工作主要研究炭黑中18种PAHs含量的测定方法。

1 实验

1.1 试剂

甲苯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司产品;GB/T 3780.28—2020中规定的内标物1、内标物2、内标物3和18种PAHs混合标准溶液,市售品。

1.2 主要测试仪器

QP2020NX SYSTEM型GC-MS联用仪,日本岛津株式会社产品;TDZ5-WS型离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司产品;KQ-300VDV型超声波水浴,昆山超声仪器有限公司产品;ME204T型分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产品。

1.3 试验方法

1.3.1 国家标准方法测定加标回收率

为避免PAHs含量过大导致试验过程存在稀释或者其他因素导致测定结果异常现象,选择PAHs质量分数小于 100×10^{-6} 的炭黑进行加标回收率测定,步骤如下。

(1) 标准溶液配置。依次配制质量浓度为0.002,0.01,0.02,0.05和0.10 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的均含有质量浓度为0.10 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的一次混合溶液(内标

作者简介:唐效武(1989—),男,山东青岛人,金能化学(青岛)有限公司助理工程师,学士,主要从事炭黑质量分析与控制相关工作。

E-mail: 928195095@qq.com

物1/2/3)的18种PAHs混合标准溶液。

(2)取适量的18种PAHs混合标准溶液用甲苯稀释成质量浓度为 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液备用。

(3)取适量的内标物1/2/3,用甲苯稀释成质量浓度为 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的一次混合溶液备用。

(4)样品制备。准确称取0.5 g炭黑,加入2 mL一次混合溶液和18 mL甲苯置于60 °C超声波水浴中,超声处理60 min,离心3 min,取上层清液过滤至进样瓶中。

(5)加标样品的制备。准确称取0.5 g炭黑,加入2 mL一次混合溶液、2 mL制备的质量浓度为 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的18种PAHs混合标准溶液和16 mL甲苯置于60 °C超声波水浴中,超声60 min,离心3 min,取上层清液过滤至进样瓶中,得到质量浓度为 $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的18种PAHs混合标准的加标样品溶液。按此方法依次制备质量浓度为0.03,0.04和 $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的18种PAHs混合标准溶液的加标样品溶液。

1.3.2 不同加标顺序试验

为了确认一次混合溶液在样品制备过程中加入(先加标)及样品制备完成后加入(后加标)对炭黑中PAHs含量测定结果的影响,分别采用先加标

(国家标准方法)和后加标方法进行样品制备。

后加标样品制备方法如下:取0.5 g炭黑和20 mL甲苯置于60 °C超声波水浴中,超声处理60 min,离心3 min,取上层清液过滤至小烧杯中,然后移取1.8 mL样品和0.2 mL一次混合液至进样瓶中混匀。每个样品进行3次测定,计算重复性。

1.3.3 炭黑甲苯抽出物透光率测定

炭黑表面的PAHs被溶解到甲苯中,会造成甲苯变黄,一般来说,PAHs含量越大,甲苯的颜色越深。将炭黑与甲苯混合、振荡及溶液过滤后将滤液置入紫外可见分光光度计中,在425 nm波长下以纯甲苯为空白测定滤液的透光率。

我公司生产的炭黑品种主要有炭黑N220, N234, N326, N375, N339, N330, N550和N660,为研究炭黑甲苯抽出物透光率与炭黑中PAHs含量的关系,对不同炭黑的甲苯抽出物透光率进行测定,并与炭黑中PAHs含量进行相关性研究。

2 结果与讨论

2.1 国家标准方法加标回收率

采用国家标准方法测定的炭黑中18种PAHs含量的加标回收率见表1。

表1 国家标准方法测定的炭黑中18种PAHs含量的加标回收率

PAHs	空白/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	样品/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	差 ¹⁾ / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	加标溶液质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)							
				0.01		0.03		0.04		0.05	
				差 ¹⁾ / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回收 率/%	差 ¹⁾ / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回收 率/%	差 ¹⁾ / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回收 率/%	差 ¹⁾ / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回收 率/%
萘	0.008	0.073	0.065	0.075	109	0.090	87	0.104	100	0.109	90
苊烯	0.000	0.025	0.025	0.035	105	0.053	97	0.063	96	0.073	96
苊	0.000	0.001	0.001	0.012	126	0.031	105	0.042	107	0.050	102
芴	0.001	0.001	0.000	0.010	100	0.030	100	0.040	101	0.049	98
菲	0.001	0.065	0.064	0.072	88	0.092	96	0.103	99	0.109	91
蒽	0.000	0.004	0.003	0.012	93	0.031	96	0.043	101	0.052	99
荧蒽	0.000	0.134	0.134	0.135	14	0.155	72	0.174	102	0.176	86
芘	0.000	1.062	1.062	1.001	—	1.020	—	1.073	30	1.034	—
苯并蒽	0.000	0.002	0.002	0.009	74	0.024	77	0.034	83	0.043	85
蒎	0.000	0.002	0.002	0.008	75	0.024	78	0.034	83	0.044	86
苯并荧蒽											
(a,k,j) ²⁾	0.000	0.005	0.005	0.034	105	0.094	102	0.134	110	0.181	120
苯并(a)芘	0.000	0.036	0.036	0.048	129	0.068	111	0.085	126	0.100	130
苯并(e)芘	0.000	0.019	0.019	0.027	84	0.043	83	0.053	87	0.068	99
茚并(1,2,3-cd)芘	0.000	0.004	0.004	0.008	45	0.015	37	0.020	42	0.026	45
二苯并蒽	0.000	0.000	0.000	0.002	25	0.009	31	0.013	34	0.019	39
苯并花	0.000	0.061	0.061	0.072	120	0.074	43	0.083	56	0.088	56

注:1)差为样品测试值—空白测试值;2)苯并荧蒽(b,k,j)在定性时出峰一样,且为同分异构体,故定量时进行了合并。

由表1可以得出以下结论。

(1) 在18种PAHs中芘的加标回收率很低,且大部分情况都是加标之后芘的含量不增反减。这一方面说明样品炭黑中芘的含量较大,加标对其作用不明显,另一方面体现了炭黑对PAHs的吸附作用。

(2) 苯并(a)芘的加标回收率波动较大,在110%~130%范围内,说明炭黑中的苯并(a)芘在萃取时并未完全进入甲苯中,另一方面,可能是内标物3的浓度发生了变化,导致测定结果的不确定性。

(3) 18种PAHs的后3种的加标回收率很低,说明炭黑对相对分子质量较大的PAHs的吸附能力更强;同时,样品炭黑中其含量较小,进一步导致了其测定结果的不准确性。

加标回收率测定结果表明,采用国家标准试验方法,甲苯对炭黑中相对分子质量较大的PAHs的萃取能力很低,并且无法排除炭黑对内标物3的影响,为了使测定结果更加准确,需要首先确保内标物不被其吸附而导致浓度变化进而影响计算的准确。

2.2 不同加标顺序测定结果

不同加标顺序的炭黑中PAHs含量测定结果见表2。

表2 加标顺序对炭黑中PAHs含量测定结果的影响

PAHs	先加标		后加标		平均值 差值/ (ug·mL ⁻¹)
	平均值/ (ug·mL ⁻¹)	重复 性/%	平均值/ (ug·mL ⁻¹)	重复 性/%	
蔡	0.074	1.4	0.078	2.5	-0.004
萘烯	0.026	3.4	0.025	1.0	0.001
萘	0.001	8.2	0.002	8.5	-0.001
芴	0.001	11.7	0.001	19.6	0.000
菲	0.062	2.5	0.060	0.1	0.002
蒽	0.004	5.1	0.004	6.1	0.000
荧蒽	0.125	2.0	0.117	1.9	0.008
芘	0.987	1.6	0.915	1.3	0.072
苯并蒽	0.002	14.8	0.001	19.6	0.001
蒽	0.001	5.5	0.001	4.9	0.000
苯并荧蒽 (b,k,j) ¹⁾	0.005	10.7	0.001	3.7	0.004
苯并(a)芘	0.034	6.2	0.011	2.5	0.023
苯并(e)芘	0.018	9.0	0.005	4.8	0.013
茚并(1,2,3-cd)芘	0.004	8.3	0.001	19.9	0.003
二苯并蒽	0.000	0.0	0.000	0.0	0.000
苯并[a]芘	0.058	6.7	0.018	4.6	0.040

注:1)同表1注2)。

由表2可以得出以下结论。

(1) 炭黑中18种PAHs中某些含量测定结果重复性较差的原因一方面是受炭黑吸附作用的影响,另一方面是其含量相对较小。

(2) 前10种PAHs除芘外,含量测定结果受内标物加入顺序的影响很小,检出的结果基本一致。

(3) 加标顺序对后8种PAHs含量测定结果影响相对较大。以苯并芘(a)和苯并芘(e)为例,先加标的测试值是后加标的3倍左右,通过后加标的方式,可以排除炭黑对内标物3的影响,保证了内标物浓度没有变化。先加标和后加标测定的炭黑中18种PAHs的总含量分别为 56.1×10^{-6} 和 49.6×10^{-6} ,前面国家标准方法炭黑中PAHs含量的加标回收率测定结果证明,炭黑对相对分子质量较大的PAHs以及内标物都有吸附作用,因此导致后8种PAHs含量的测定结果偏大。

2.3 炭黑甲苯抽出物透光率与其PAHs含量的关系

炭黑甲苯抽出物透光率与其PAHs含量的关系如图1所示。

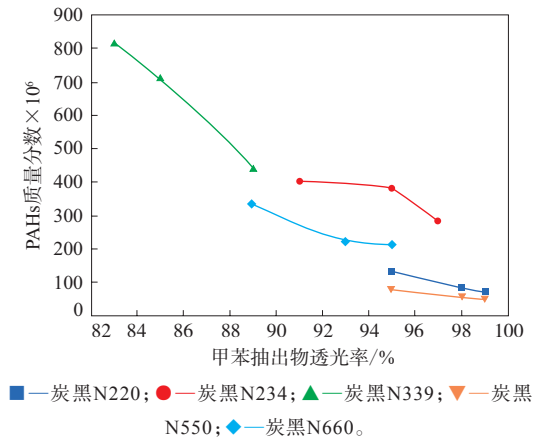


图1 炭黑甲苯抽出物透光率与PAHs含量的关系

由图1可以得出以下结论。

(1) 对于相同生产线生产的同种炭黑,随着其甲苯抽出物透光率的增大,炭黑中的PAHs含量减小。

(2) 甲苯抽出物透光率为95%时,炭黑N220, N234, N550, N660中的PAHs含量各不相同,在 $79\times10^{-6}\sim385\times10^{-6}$ 之间,甲苯抽出物透光率为97%的炭黑N234的PAHs含量是甲苯抽出物透光

率为95%的炭黑N550的PAHs含量的3.6倍。这说明不同炭黑中的PAHs含量与甲苯抽出物透光率的大小没有相关性,不能根据炭黑甲苯抽出物透光率来判断炭黑中PAHs的含量。

3 结论

(1) 国家标准方法对炭黑中18种PAHs含量的加标回收率测定结果表明,甲苯基本可以提取到炭黑中相对分子质量较小的前10种PAHs,测定结果比较准确。

(2) 炭黑对后8种相对分子质量较大的PAHs存在吸附作用,使得甲苯无法对其进行完全提取,而且炭黑对内标物3也产生了一定程度的吸附,造成炭黑中PAHs含量测定结果偏大。采用内标物溶液在样品制备完成后加入,可消除炭黑对相对分子质量较大的PAHs和内标物3产生的吸附作用,提高测定结果的准确性。

(3) 相同生产线生产的同种炭黑的甲苯抽出物透光率越大,炭黑中的PAHs含量越小;不同炭黑的甲苯抽出物透光率与其PAHs含量没有相关性,这是由于不同炭黑的生产原料油配比和反应温度不同。

参考文献:

- [1] 张铜柱,静榕,许天楚,等. 汽车用材料中多环芳烃限值与检测标准分析[J]. 中国汽车,2021(2):26-31.
- [2] 付建平,赵波,黎玉清,等. 废旧轮胎翻新过程中多环芳烃排放及健康风险[J]. 环境科学,2018,39(6):2963-2970.
- [3] 何重辉,曹丽华,赵金伟,等. 轮胎中有害物质检测[J]. 轮胎工业,2017,37(9):570-572.
- [4] 曹丽华,何重辉,张奉民,等. 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.
- [5] 曹丽华,徐晓萍,张奉民,等. 轮胎填充油中8种多环芳烃的检测[J]. 橡胶工业,2015,62(9):567-570.
- [6] 徐五通,王辉,张伟,等. 轮胎中多环芳烃检测新技术[J]. 山东工业技术,2015(12):277.
- [7] 熊良铨,吕贞,刘亚娟,等. 溶剂萃取脱除橡胶油中多环芳烃试验探讨[J]. 润滑油,2011,26(1):56-60.
- [8] 于凯,黄琳琳,董艳玲,等. 金红石TiO₂光催化降解废轮胎胶粉中典型多环芳烃[C]. 持久性有机污染物论坛2012暨第七届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集. 天津:中国环境科学学会,中国化学会,2021:232-233.
- [9] 张伟,李国栋,黄娟. 绿色炭黑在橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业,2020,67(2):123-127.
- [10] 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(3):54-56,61.

收稿日期:2022-11-02

Study on Determination of 18 Kinds of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Carbon Black

TANG Xiaowu, GE Shenglei, QU Ya'nan, LI Ling, ZHANG Jing

[Jinneng Chemical (Qingdao) Co., Ltd, Qingdao 266042, China]

Abstract: The national standard method for the determination of 18 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in carbon black was verified and the improved method was proposed. The results showed that, toluene could completely extract 10 kinds of PAHs with small molecular weight in carbon black, and the determination results were accurate. However, the adsorption effect of carbon black on PAHs with large molecular weight resulted in incomplete extraction of those PAHs. At the same time, carbon black had certain adsorption on internal standard 3, resulting in a decrease in the mass concentration of PAHs in the internal standard solution. The accuracy of determination could be improved by adding internal standard solution after sample preparation. For the same kind carbon black produced by the same production line, the higher the transmittance of toluene extract was, the lower the content of PAHs in the carbon black was. However, for a different kind of carbon black, the transmittance of toluene extract had no correlation with the content of PAHs.

Key words: carbon black; PAHs; content; physical adsorption; transmittance of toluene extract; determination method