

气相色谱-质谱联用测定轮胎胶料中多环芳烃含量

徐五通, 王辉, 张伟, 王燕, 李宁, 刘俊强

(东营出入境检验检疫局, 山东 东营 257091)

摘要: 采用气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 测定轮胎胶料中的18种多环芳烃 (PAHs) 含量。结果表明: 用甲苯作萃取剂、60 ℃下超声波萃取80 min、用硅胶固相萃取柱纯化处理样品, 在采用离子监测模式扫描、程序升温、脉冲不分流进样的条件下进行GC-MS测试, 样品的18种PAHs含量加标回收率为68%~104%。该方法操作简便, 准确度高, 检测限低。

关键词: 多环芳烃含量; 轮胎胶料; 气相色谱-质谱联用; 硅胶固相萃取柱; 加标回收率

多环芳烃 (PAHs) 主要存在于石油油品、橡胶、塑料和不完全燃烧的化合物等中。PAHs脂溶性高, 不易降解, 易在生物体内积累, 具有致癌、致畸和致突变作用, 对人体健康和生态环境具有巨大的潜在危害, 是全球关注的一类环境污染物。

轮胎胶料中需要加入大量配合剂, 包括补强剂、硫化剂、防老剂和软化剂等^[1], PAHs主要随软化剂橡胶油加入轮胎胶料中。目前PAHs的检测方法很多, 由于干扰物质不同, 针对水、烟气、土壤和食品等样品中的PAHs检测方法^[2-4]并不适用于轮胎胶料中PAHs的检测。

2011年11月29日, 德国GS认证技术文件ZEK 01.4-08发布, 要求从2012年7月1日起已通过安全性认证 (GS认证) 的产品必须测试18种PAHs (见表1)。

本工作研究气相色谱-质谱 (GC-MS) 检测轮胎胶料中PAHs含量的方法。

1 实验

1.1 试剂

18种PAHs标准样品, 迪马科技有限公司产品; 甲苯、石油醚、乙酸乙酯和三氯甲烷, 分析

纯, 市售品。

表1 18种PAHs及定量离子

名称	CAS号	定量离子质荷比 (m/z)
萘	91-20-3	128
苊	83-32-9	152
苊烯	208-96-8	154
芴	86-73-7	166
蒽	120-12-7	178
菲	85-01-8	178
荧蒽	206-44-0	202
芘	129-00-0	202
苯并 (a) 蒽	56-55-3	228
䟰	218-01-9	228
苯并 (b) 荧蒽	205-99-2	252
苯并 (k) 荧蒽	207-08-9	252
苯并 (a) 芘	50-32-8	252
茚并 (1, 2, 3-cd) 芘	193-39-5	276
二苯并 (a, h) 蒽	53-70-3	278
苯并 (g, h, i) 花	191-24-2	276
苯并 (e) 芘	192-97-2	252
苯并 (j) 荧蒽	205-82-3	252

1.2 主要仪器

7890-5975C型GC-MS仪,美国安捷伦科技仪器有限公司产品;KQ-500E型超声波清洗仪,昆山市超声仪器有限公司产品;SY2000型旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器公司产品;5810R型离心机,艾本德(中国)有限公司产品。

1.3 操作步骤

1.3.1 配制标准溶液

用甲苯配制 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的18种PAHs标准溶液,使用时再用甲苯将其稀释至所需浓度。

1.3.2 萃取

将轮胎胶料剪成体积约 1 mm^3 的胶粒样品,称取 0.5 g 样品,加入 25 mL 溶剂,在一定温度下用超声波萃取一定时间,然后以 $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心 15 min ,再将上层液体转入旋转蒸发仪,浓缩至约 1 mL 。

1.3.3 提纯

先用 10 mL 石油醚对固相萃取柱(SPE)进行活化,流速不大于 $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;再将经旋转蒸发仪浓缩至约 1 mL 的萃取液转移至SPE;然后用 10 mL 甲苯清洗蒸发瓶,清洗液也一并转移至SPE;收集经SPE提纯的液体,并用 25 mL 正己烷洗脱SPE,收集洗脱液。

1.3.4 GC-MS分析

选择在离子检测模式下对18种PAHs进行分析。质量扫描范围 $35\sim 500\text{ aum}$,不分流进样,扫描时间 1 s ,离子源温度 $150\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$,辅助加热区温度 $250\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$,进样口温度 $250\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理

2.1.1 萃取溶剂

称取4个 0.5 g 样品,分别加入 25 mL 甲苯、石油醚、乙酸乙酯和三氯甲烷,在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下用超声波萃取 60 min 后检测PAHs萃取量,结果见表2。

从表2可以看出,石油醚对PAHs的萃取量较小,对苯并(a)芘、茚并(1,2,3-cd)芘没有萃取能力;乙酸乙酯和三氯甲烷对PAHs的总萃取量相

近,甲苯对PAHs的总萃取量和各组分萃取量总体较大;甲苯对茚并(1,2,3-cd)芘、二苯并(a,h)蒽的萃取量明显大于乙酸乙酯和三氯甲烷。因此,优选甲苯作为样品的萃取溶剂。

表2 不同溶剂对样品中PAHs萃取量的影响 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

编号	名称	溶剂			
		甲苯	石油醚	乙酸乙酯	三氯甲烷
1	萘	0.46	0.30	0.43	0.40
2	芘	0.52	0.43	0.48	0.48
3	芘烯	0.28	0.23	0.26	0.27
4	芴	0.39	0.38	0.39	0.33
5	蒽	0.91	0.86	0.88	0.89
6	菲	3.38	3.03	3.34	3.28
7	荧蒽	6.24	5.98	6.22	6.17
8	芘	4.63	4.46	4.60	4.57
9	苯并(a)蒽	3.42	3.20	3.23	3.28
10	蒽	2.06	1.98	2.04	2.00
11	苯并(b)荧蒽	4.17	4.02	4.11	4.16
12	苯并(k)荧蒽	0.45	0.24	0.46	0.40
13	苯并(a)芘	1.68	未检出	1.62	1.65
14	茚并(1,2,3-cd)芘	0.84	未检出	0.42	0.38
15	二苯并(a,h)蒽	0.94	0.22	0.38	0.30
16	苯并(g,h,i)芘	1.24	1.08	1.20	1.18
17	苯并(e)芘	2.85	2.78	2.87	2.80
18	苯并(j)荧蒽	3.56	3.38	3.49	3.42
合计		38.02	32.57	36.42	35.96

2.1.2 萃取时间

称取5个 0.5 g 样品,分别加入 25 mL 甲苯,用超声波在 $60\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下萃取不同时间,萃取时间对PAHs萃取量的影响见图1。从图1可以看出,随着萃取时间延长,PAHs萃取量增大;萃取时间达到 80 min 后,PAHs萃取量不再增大。说明在 $60\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,萃取 80 min 可将PAHs萃取完全。

2.1.3 萃取温度

称取5个 0.5 g 样品,分别加入 25 mL 甲苯,用超声波在不同温度下萃取 80 min ,萃取温度对PAHs萃取量的影响见图2。从图2可以看出,随着萃取

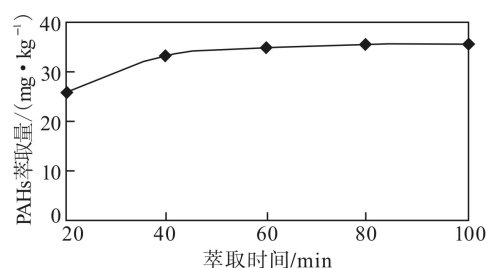


图1 萃取时间对PAHs萃取量的影响

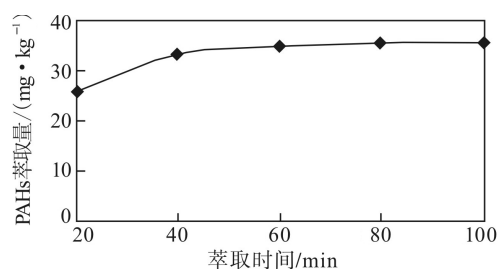


图2 萃取温度对PAHs萃取量的影响

温度升高，PAHs萃取量增大，当萃取温度达到60℃后，PAHs萃取量不再增大。因此，选择萃取温度为60℃。

2.1.4 SPE

称取3个0.5 g样品，分别加入25 mL甲苯，用超声波在60℃下萃取80 min，再分别用C18柱、硅胶柱和Florisil柱分别对其提纯，SPE对PAHs含量测试值的影响见图3。从图3可以看出：与C18柱和Florisil柱相比，用硅胶柱作SPE的PAHs含量

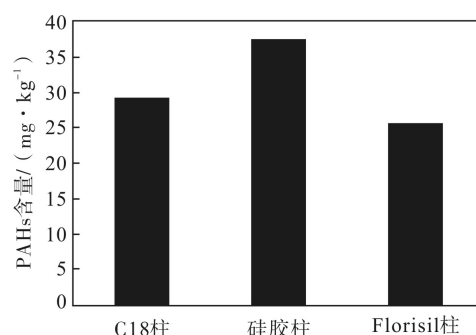


图3 SPE对PAHs含量测试值的影响

测试值较大，说明硅胶柱能有效去除色素和杂质，适宜选作提纯用SPE。

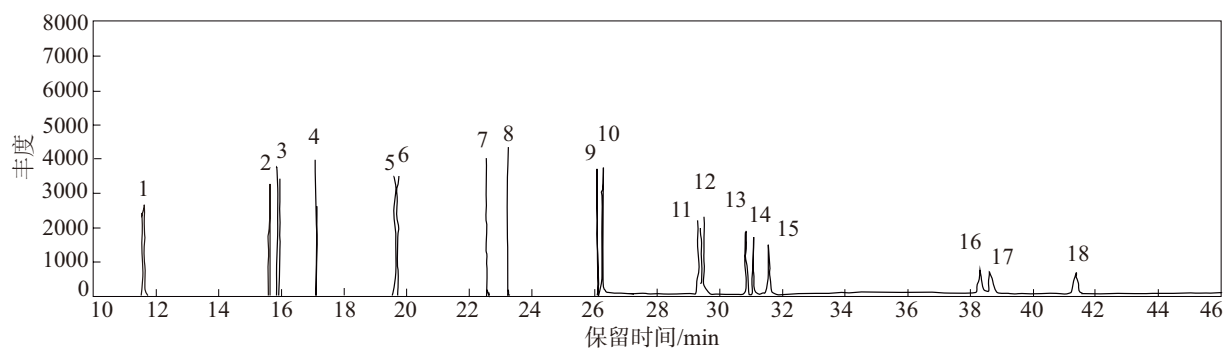
2.2 GC-MS检测条件

2.2.1 扫描方式

分别选用全扫描模式（Scan）和选择离子监测模式（SIM）进行扫描，得到总离子流图（TIC）和选择离子监测图（MF）。结果表明：在Scan模式下TIC谱的基线很高、噪声很大，有的峰无法分离；SIM模式下的MF谱基线很高、噪声较小，出峰明显，组分分离较好。因此选择SIM扫描方式。18种PAHs标准样品的GC-MS的MF谱见图4。

2.2.2 程序升温

由于PAHs沸程较宽（200~500℃），组分较多，如采用固定柱温，柱温对大部分组分并不适宜，导致低沸点组分流出很快，色谱峰尖锐且重叠，而高沸点组分流出很慢，色谱峰宽且矮平，有



1—萘；2—苊；3—苊烯；4—芴；5—菲；6—蒽；7—荧蒽；8—芘；9—苯并（a）蒽；10—屈；11—苯并（k）荧蒽；12—苯并（b）荧蒽；13—苯并（j）荧蒽；14—苯并（e）芘；15—苯并（a）芘；16—茚并（1, 2, 3-cd）芘；17—二苯并（a, h）蒽；18—苯并（g, h, i）芘。

图4 18种标准样品PAHs的MF谱

的甚至不能流出。因此采用程序升温法,在80℃下保温2 min,然后以5℃·min⁻¹的升温速率升至200℃,再以8℃·min⁻¹的升温速率自200℃升温至270℃,然后保温至苯并(g, h, i)芘被洗脱出来为止。

2.2.3 进样方式

PAHs组分较多,其中有些组分沸点较高,当采用普通分流/不分流进样方式时,一些沸点较高的组分从进样管气化到完全进入色谱柱的过程耗时长,导致色谱峰扩散、变宽。相对而言,采用脉冲不分流进样方式,能缩短组分进入色谱柱的时间,

从而改善色谱峰形,提高灵敏度和分离效果。因此,本工作采用脉冲不分流的进样方式。

2.3 加标回收率

在已知样品中添加1 μg·g⁻¹的PAHs混合标准溶液进行加标回收率实验,检测限为0.05 mg·kg⁻¹。PAHs的加标回收率见表3。从表3可以看出,PAHs的平均加标回收率为68%~104%,除苯并(g, h, i)芘的加标回收率较低外,其余的回收率均令人满意,说明大部分组分的检测准确度较高,可以满足分析要求。

表3 PAHs的加标回收率

PAHs 种类	PAHs 原含量 / (μg·g ⁻¹)	PAHs 加入量 / (μg·g ⁻¹)	PAHs 理论含量 / (μg·g ⁻¹)	PAHs 检测含量 / (μg·g ⁻¹)	加标回收率 /%
萘	0.122	1	1.122	0.930	82.89
苊	0.090	1	1.090	1.131	103.76
苊烯	0.070	1	1.070	1.111	103.83
芴	0.230	1	1.230	1.253	101.87
蒽	0.185	1	1.185	0.924	77.98
菲	0.139	1	1.139	0.912	80.07
荧蒽	0.077	1	1.077	0.911	84.59
芘	0.273	1	1.273	1.066	83.74
苯并(a)蒽	0.251	1	1.251	1.009	80.66
蒾	0.580	1	1.580	1.325	83.86
苯并(b)荧蒽	0.290	1	1.290	0.986	76.43
苯并(k)荧蒽	0.378	1	1.378	1.054	76.49
苯并(a)芘	0.158	1	1.158	0.885	76.42
茚并(1,2,3-cd)芘	0.534	1	1.534	1.372	89.44
二苯并(a,h)蒽	0.222	1	1.222	1.155	94.52
苯并(g,h,i)芘	0.450	1	1.450	0.992	68.41
苯并(e)芘	0.098	1	1.098	0.798	72.68
苯并(j)荧蒽	0.349	1	1.349	0.971	71.98

3 结论

本研究用GC-MS法可以快速检测轮胎胶料中的PAHs含量。该方法样品萃取溶剂选用甲苯,萃取温度为60℃,萃取时间为80 min, SPE为硅胶柱, GC-MS检测时扫描方式为SIM、按程序升温、采用脉冲不分流进样。该方法具有操作简便、试剂用量

小、准确度高、检测限低、重复性好的特点,在环保轮胎和橡胶油产品的研发和检测中具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 董炎明. 高分子分析手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2003: 204-212.

- [2] 毕鸿亮, 张浩原, 孙翠香, 等. 蔬菜中多环芳烃的GC-MS分析[J]. 分析测试学报, 2007, 26(4): 530-532.
- [3] 陶敬奇, 王超英, 李碧芳, 等. 固相微萃取-高效液相色谱联用分析环境水样中的痕量多环芳烃[J]. 色谱,

2003, 21(6): 599-602.

- [4] 郭丽, 惠亚梅, 郑明辉, 等. 气相色谱-质谱联用测定土壤及底泥样品中的多环芳烃和硝基多环芳烃[J]. 环境化学, 2007, 26(2): 192-196.

Determination of PAHs Content in Tire Compounds by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Xu Wutong, Wang Hui, Zhang Wei, Wang Yan, Li Ning, Liu Junqiang
(Dongying Entry-Exit Inspection And Quarantine Bureau, Dongying 257091, China)

Abstract: The content of 18 types of PAHs in the tire rubber compounds was determined using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The test sample was firstly swelled in the extraction solvent, toluene, at 60 °C with ultrasonication for 80 minutes. The extracted solution was purified by silica solid phase extraction column. Then the GC-MS test was carried out using ion monitoring mode scanning, programmed temperature and pulsed-splitless sample injection. The spiked recovery ranged from 68% to 104%. The method is simple, accurate, and has a low detection limit.

Keywords: PAHs content; tire compound; gas chromatography-mass spectrometry; silica solid phase extraction column; recovery



阿波罗轮胎公司组建轮胎翻新特许经营网络

阿波罗轮胎公司将在印度组建轮胎翻新特许经营网络, 计划在2015财年(2015年4月1日至2016年3月31日)开设20家阿波罗轮胎翻新门店。每个轮胎翻新门店的面积至少为300 m², 配备8~10名员工, 每天可翻新20~25条轮胎。

2014年阿波罗公司分别在印度斋浦尔、钦奈和孟买各新建1家轮胎翻新工厂, 为印度西部地区的广大客户服务。2015年公司的目标是组建轮胎翻新网络, 向卡车/客车用户提供优质的轮胎翻新服务。因此, 阿波罗轮胎翻新工厂和门店都配备了先进的轮胎翻新设备、高品质的

胎面材料和训练有素的工人。尽管公司没有披露轮胎翻新门店特许加盟所需的投资额, 但公司承诺为特许加盟商提供技术支持, 并在印度钦奈现代化的轮胎翻新研究培训中心为加盟商培训门店员工。

阿波罗公司称, 卡车/客车子午线轮胎的胎体强度高, 能够多次翻新, 翻新轮胎成本仅相当于新轮胎成本的25%~27%, 且翻新轮胎的行驶里程可达到新轮胎行驶里程的近90%, 因此翻新轮胎的经济效益显著。

郭隽奎