

填充油中多环芳烃含量测试新标准 EN 16143:2013解读

付友健,马秀菊,许秋焕

(三角轮胎股份有限公司,山东 威海 264200)

摘要:对欧盟填充油中多环芳烃(PAHs)含量测试新标准EN 16143:2013进行解读,并与标准IP 346:1998进行对比。EN 16143:2013测试方法为:通过双液相清洗填充油,使其复杂基质得到净化,利用气相色谱/质谱联用仪对填充油中的苯并(a)芘含量及8种PAHs总含量进行直接测试。与IP 346:1998测试方法相比,EN 16143:2013测试方法的谱峰分离效果好,测试结果更准确。EN 16143:2013已经开始实施,将取代IP 346:1998。

关键词:标准;填充油;多环芳烃;气相色谱;质谱

中图分类号:T-65;TQ330.38⁺4;O657.6/7 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2017)01-41-03

多环芳烃(PAHs)是指分子中含有两个或两个以上苯环的碳氢化合物,其在环境中分布广泛,多数PAHs及其衍生物具有致癌性,其中苯并(a)芘(BaP)和其他7种PAHs在欧盟REACH法规中被归为“致癌、诱导有机突变和生殖毒性”的物质。

2005年11月,欧盟颁布了2005/69/EC指令,指令于2010年1月1日生效。该指令对8种特定PAHs在填充油、轮胎及轮胎部件中的含量进行了限制,要求用于轮胎生产的填充油中BaP含量不得超过 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,8种特定PAHs的总含量不得超过 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,并且规定PAHs含量检测根据标准IP 346:1998《未使用过的润滑油基础油及不含沥青质的石油产品馏分中PAHs含量的测定——二甲基亚砷萃取物折光指数法》进行。IP 346:1998通过折光指数法测试以评定BaP及所列PAHs含量是否符合要求,但该方法测试的填充油中BaP及8种特定PAHs含量的准确性不高。为了克服该方法的不足,欧盟标准委员会制定了一个专门针对石油产品填充油中PAHs含量测试的新标准——EN 16143:2013《石油产品 填充油中BaP和特定的PAHs含量测定:使用双液相清洗和气相色谱(GC)/质谱(MS)联用仪分析》。该标准于2015年2月23日颁布,2016年9月23日生效。

作者简介:付友健(1988—),男,山东青岛人,三角轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事材料化学性能分析工作。

欧盟对轮胎中PAHs含量的监控对我国轮胎出口欧盟国家造成很大的阻碍,而轮胎中的PAHs主要来自填充油。在轮胎生产前对填充油中PAHs含量进行有效检测和监控,对提高轮胎环保性能和确保我国轮胎顺利出口具有重要意义。

本文对新标准EN 16143:2013进行解读,并与标准IP 346:1998进行对比。

1 EN 16143:2013测试方法的优势

IP 346:1998采用环己烷溶解油样,用二甲基亚砷萃取两次,合并萃取液,用盐水稀释,再用环己烷萃取两次,洗涤环己烷萃取物并将溶剂蒸干后称取残留PAHs的质量,利用阿贝折光仪测定其折光指数,通过折光指数确定其芳烃度。

新标准EN16143:2013采用双液相清洗-GC/MS联用仪测定填充油中BaP及8种特定PAHs的含量。具体方法为:油样采用硅胶柱与葡聚糖柱双液相清洗,即油样先用戊烷溶解油样,过硅胶柱时分别用戊烷和环己烷洗脱,收集环己烷洗脱液并蒸馏浓缩至近干;浓缩物用异丙醇溶解,异丙醇洗脱过葡聚糖柱,收集洗脱液并蒸馏浓缩至近干,浓缩物用环己烷溶解进行GC/MS分析。该方法采用双液相清洗,使填充油的复杂基质得到净化。另外,在油样净化前加入内标物,并采用内标法定量分析,标准品及所加内标物均为被测物或其同系

物的氘代试剂,测试结果更准确。

2 EN 16143:2013标准内容解读

EN 16143:2013分为多个章节,包括适用范围、参考标准、术语和定义、原理、试剂与材料、仪器、取样与样品处理、净化步骤、测试步骤、数据处理和测试报告。

2.1 适用范围

该标准制定了轮胎及其部件生产所用填充油中BaP及8种特定PAHs(如表1所示)含量的测定方法。

表1 填充油中的8种特定PAHs

中文名称	英文全称	简写	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	chrysene	CHR	218-01-9
苯并(b)荧蒹	benzo(b)fluoranthene	BbFA	205-99-3
苯并(j)荧蒹	benzo(j)fluoranthene	BjFA	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	DBaA	53-70-3

该方法适用于8种特定PAHs含量为4~15 mg·kg⁻¹、BaP含量为0.5~2 mg·kg⁻¹的样品。值得注意的是,该方法测试的含量范围为0.1~15 mg·kg⁻¹,无法测试更低含量。

2.2 原理

填充油样品通过双液相清洗,利用GC仪分离PAHs,利用MS仪选择离子检测方式进行定性及定量分析,MS仪离子扫描采用单离子检测扫描(SIM),电离电压为70 eV。

2.3 样品净化步骤

填充油的基质比较复杂,因此在GC/MS联用仪分析前需要采用双液相清洗方法对样品进行净化。净化包括硅胶柱和葡聚糖柱净化两步,试验中所用硅胶柱及葡聚糖柱需要自行制备。

2.3.1 硅胶柱净化

称取70 mg(精确至0.1 mg)填充油样品,加入浓度相当的内标物,加入一定量的戊烷溶解后转移至硅胶柱中,用一定量的戊烷洗脱,并弃掉洗液,然后用环己烷洗脱,收集洗液,浓缩至1 mL。如果只是定性分析无需进行下一步,若定量分析则需利用葡聚糖柱进行净化。

2.3.2 葡聚糖柱净化

将上一步得到的1 mL样品用异丙醇溶解后转移至葡聚糖柱中,用一定体积的异丙醇洗脱,弃掉前段洗液,收集后段洗液。将收集到的洗液浓缩至近干后用丙酮溶解,将溶液转移至容量瓶中并将丙酮挥发至近干,加入十氟联苯,用环己烷溶解定容。若不能及时测试,样品需放入冰箱中。

2.4 测试条件

对净化后的样品进行测试。GC仪参数如表2所示,PAHs、内标物和标准品所选择的特征离子质荷比(*m/z*)如表3所示。

表2 GC仪参数

项目	参数
气相色谱柱	30 m×0.25 mm×0.25 μm
固定相	苯基-甲基聚硅氧烷(质量分数为0.05)
柱箱初始温度	60 °C
保持时间	2 min
升温程序	以5 °C·min ⁻¹ 的速度升温至300 °C,并保持12 min
进样方式	不分流进样
进样口温度	275~300 °C
传输线温度	275~300 °C
MS检测器温度	根据仪器参数设定
进样体积	1~3 μL
载气	氮气,流速40 cm ³ ·s ⁻¹

表3 PAHs、内标物和标准品所选择特征离子的*m/z*

名称	CAS号	目标离子 <i>m/z</i>	参考离子 <i>m/z</i>
十二氘代苯并(a)蒽	1718-53-2	240	120,241
苯并(a)蒽	56-55-3	228,29	114,229
蒽	218-01-9	228	114,229
十二氘代苯并(b)荧蒹	93951-98-5	264	265,132
苯并(b)荧蒹	205-99-3	252,31	253,126
苯并(j)荧蒹	205-82-3	252,31	253,125
苯并(k)荧蒹	207-08-9	252,31	253,125
十二氘代苯并(a)芘	63466-71-7	264	265,132
苯并(a)芘	50-32-8	252,32	253,126
苯并(e)芘	192-97-2	252,31	253,126
二苯并(a,h)蒽	53-70-3	278	139,279
十氟联苯标准品	434-90-2	334	335,265

3 测试实例

同一填充油分别按照IP 346:1998和EN 16143:2013测试方法处理,使用GC/MS联用仪进行测试。本实验室无表3中所列内标物,因此使用十氘代芘(内标2)和十二氘代芘(内标3)代替。用

IP 346:1998测试方法处理的填充油的总离子流谱如图1所示,用EN 16143:2013方法处理的样品的总离子流谱如图2所示。

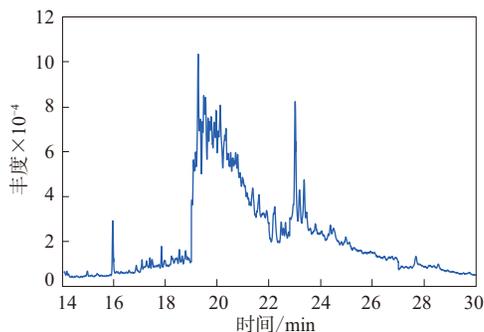


图1 用IP 346:1998方法处理的填充油的总离子流谱

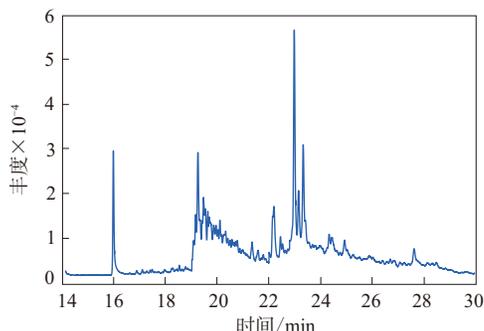


图2 用EN 16143:2013方法处理的填充油的总离子流谱

从图1和2可以看出,与用IP 346:1998测试方法处理的样品的总离子流谱相比,用EN 16143:2013测试方法处理的样品的总离子流谱基线和峰的分离效果好,说明EN 16143:2013方法更适用于填充油检测。

定量分析结果显示:用IP346:1998测试方法处理的填充油BaP含量为 $10.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,8种特定PAHs含量为 $36.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;用EN 16143:2013测试方法处理的填充油BaP含量为 $5.17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,8种特定PAHs含量为 $25.48 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。可以看出,用EN 16143:2013方法测试的填充油BaP和8种特定PAHs含量更准确,而用IP 346:1998方法测试的数据偏大,这是因其他相近物质干扰所致。

4 结论

EN 16143:2013是通过双液相清洗填充油使复杂基质得到净化,利用GC/MS联用仪对填充油中的BaP含量及8种特定PAHs含量进行直接测试。与IP 346:1998测试方法相比,EN 16143:2013测试方法的谱峰分离效果好,测试结果准确,更适用于填充油质量检测。

收稿日期:2016-09-16

New Standard Test Method EN 16143:2013 for Determination of Content of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Extender Oils

FU Youjian, MA Xiuju, XU Qihuan
(Triangle Tire Co., Ltd, Weihai 264200, China)

Abstract: The new standard EN 16143:2013 for the determination of the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in extender oils in the European Union is interpreted and compared with the standard IP 346:1998. In the EN 16143:2013 test, the extender oil is purified by two-liquid phases separation and the content of benzo (a) pyrene and 8 kinds given PAHs are directly determined by gas chromatography/mass spectrometry. Compared with IP 346:1998, EN 16143:2013 test method gives better peak separation result and more accurate test result. EN 16143:2013 has been implemented and will eventually replace IP 346:1998.

Key words: test standard; extender oil; polycyclic aromatic hydrocarbon; gas chromatography; mass spectrometry

欢迎参加第13届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会
征文活动