

GCMS 法测定汽车轮胎用炭黑中 8 种多环芳烃含量

GCMS-606

摘要： 本文使用岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2050 建立了汽车轮胎用炭黑中 8 种多环芳烃的测定方法。在 5~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内各组线性关系良好，线性相关系数均达到 0.999 以上。重复性实验中，取浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液连续进样 6 次，各组分峰面积 RSD% 均小于 3.9%，重复性良好。加标量为 2.5 mg/kg 时，加标回收率分布在 80.1%-115.2% 之间。实验结果表明：该方法操作简单，灵敏度高，能够准确地测定汽车轮胎用炭黑中 8 种多环芳烃含量。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 炭黑 多环芳烃

技术特点：

- ❖ 使用甲苯超声提取，样品前处理操作简单。
- ❖ 方法使用 SIM 模式采集，各组分仪器检出限均小于 0.1 $\mu\text{g/L}$ ，灵敏度高。

多环芳烃 (PAHs) 是一种由二至七个不等的苯环所组成的线状、角状或团状的化学物质。各种交通工具排放的废气、轮胎的磨损、烹调排出的油烟以及吸烟产生的烟雾等是造成当今 PAHs 污染的主要原因。而苯并 (a) 芘等 8 种多环芳烃是致癌、诱导有机突变和具有生殖毒性的物质，应该尽量减少其释放入环境。

我国轮胎行业限用物质标准 GB/T 38529-2020 《轮胎中限用物质的限量要求》已于 2020 年发布实施，规定轮胎中多环芳烃产生的 H_{bay} 含量应不大于 0.35%。同时该标准针对轮胎与填充油分别推荐了多环芳烃含

量的检测方法，其中轮胎中多环芳烃的检测方法按照 ISO 21461 进行测定，填充油中多环芳烃含量的检测方法按照 EN 16143 进行测定。GB/T38529-2020 的管控范围和推荐方法与欧盟的 REACH 法规一致。

本文利用岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2050 参照 REACH 法规附录 17 的第 50 项规定—2005/69/EC 多环芳烃 (PAHS) 指令，建立了汽车轮胎用炭黑中多环芳烃的检测方法，该方法操作简单，灵敏度高，能够准确的测定汽车轮胎用炭黑中 8 种多环芳烃含量。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2050 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色 谱 柱：	InertCap 17MS (30 m×0.25 mm× 0.25 μm)
柱 温 程 序：	80°C_30°C /min_200°C_15°C /min_265°C (2 min)_5°C /min_300°C (1 min)_10°C /min_310°C (10 min)
进 样 口 温 度：	280°C
流 速 控 制 方 式：	恒线速度
线 速 度：	36.5 cm/s
进 样 方 式：	不分流进样
离 子 化 方 式：	EI
离 子 源 温 度：	250°C
接 口 温 度：	280°C
检 测 器 电 压：	调谐电压 +0.2 kv
采 集 模 式：	SIM，离子信息见表 1

1.3 样品前处理

准确称取 0.2 g 炭黑样品于 50 mL 离心管, 加入 10 mL 甲苯, 60°C 超声提取 1 小时, 过 0.22 μm 微孔滤膜待测。

■ 结果讨论

2.1 标准溶液色谱图

8 种多环芳烃 TIC 图见图 1, 相关信息见表 1, 质量色谱图见图 2。

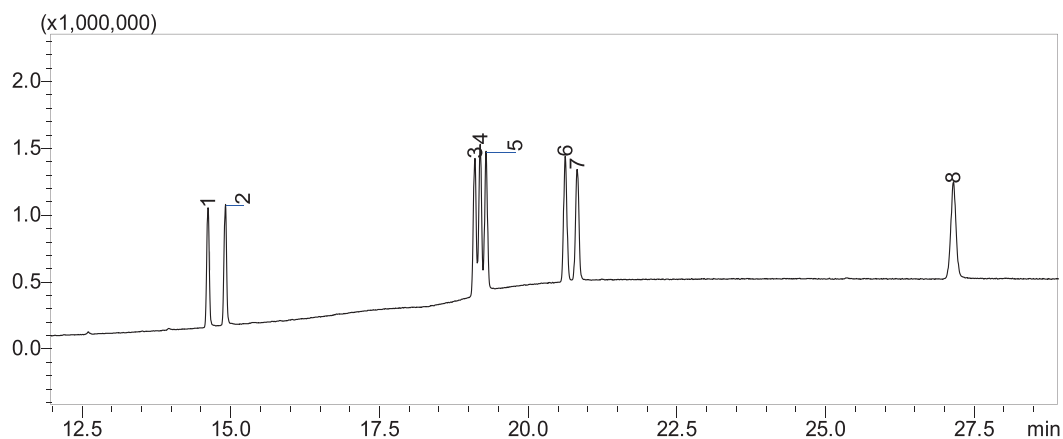
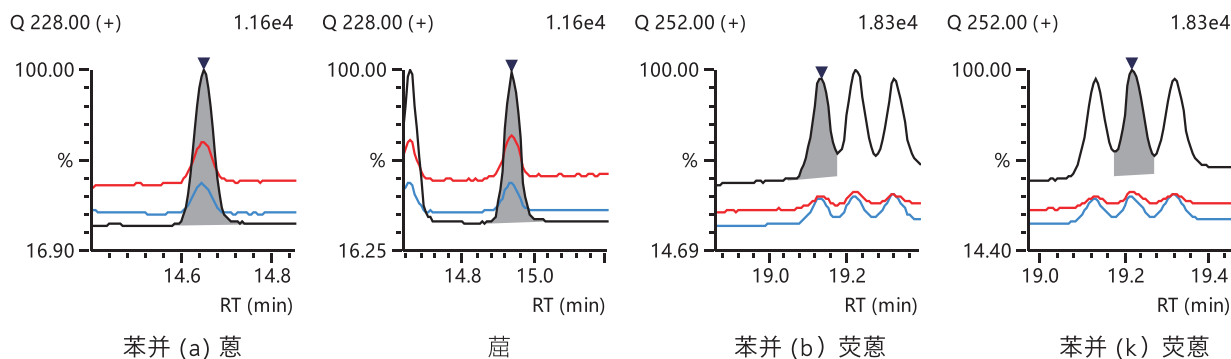


图 1 8 种多环芳烃标准溶液色谱图 (10 μg/mL)

表 1 8 种多环芳烃组分信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	苯并 (a) 蒽	Benzo(a)anthracene	56-55-3	14.630	228	226,229
2	蒽	Chrysene	218-01-9	14.925	228	226,229
3	苯并 (b) 荧蒽	Benzo(b)fluoranthene	205-99-2	19.120	252	126,250
4	苯并 (k) 荧蒽	Benzo(k)fluoranthene	207-08-9	19.210	252	126,250
5	苯并 (j) 荧蒽	Benzo(j)fluoranthene	205-82-3	19.305	252	126,250
6	苯并 (e) 芘	Benzo(e)pyrene	192-97-2	20.635	252	126,250
7	苯并 (a) 芘	Benzo(a)pyrene	50-32-8	20.840	252	126,250
8	二苯并 (a,h) 蒽	Dibenzo(a,h)anthracene	53-70-3	27.155	278	279,276



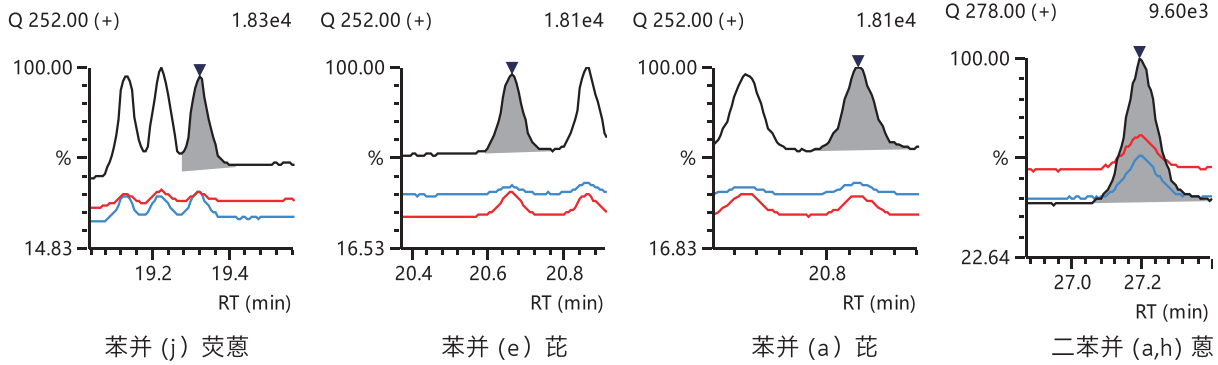


图 2 8 种多环芳烃质量色谱图 (5 µg/L)

2.2 标准曲线和检出限

分别配制 5、10、20、50 和 100 µg/L 的多环芳烃混合标准溶液，取 1 µL 进样分析。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，多环芳烃标准曲线如图 3 所示，以浓度为 5 µg/L 的标准溶液结果计算检出限（3 倍信噪比），检出限结果见表 2。

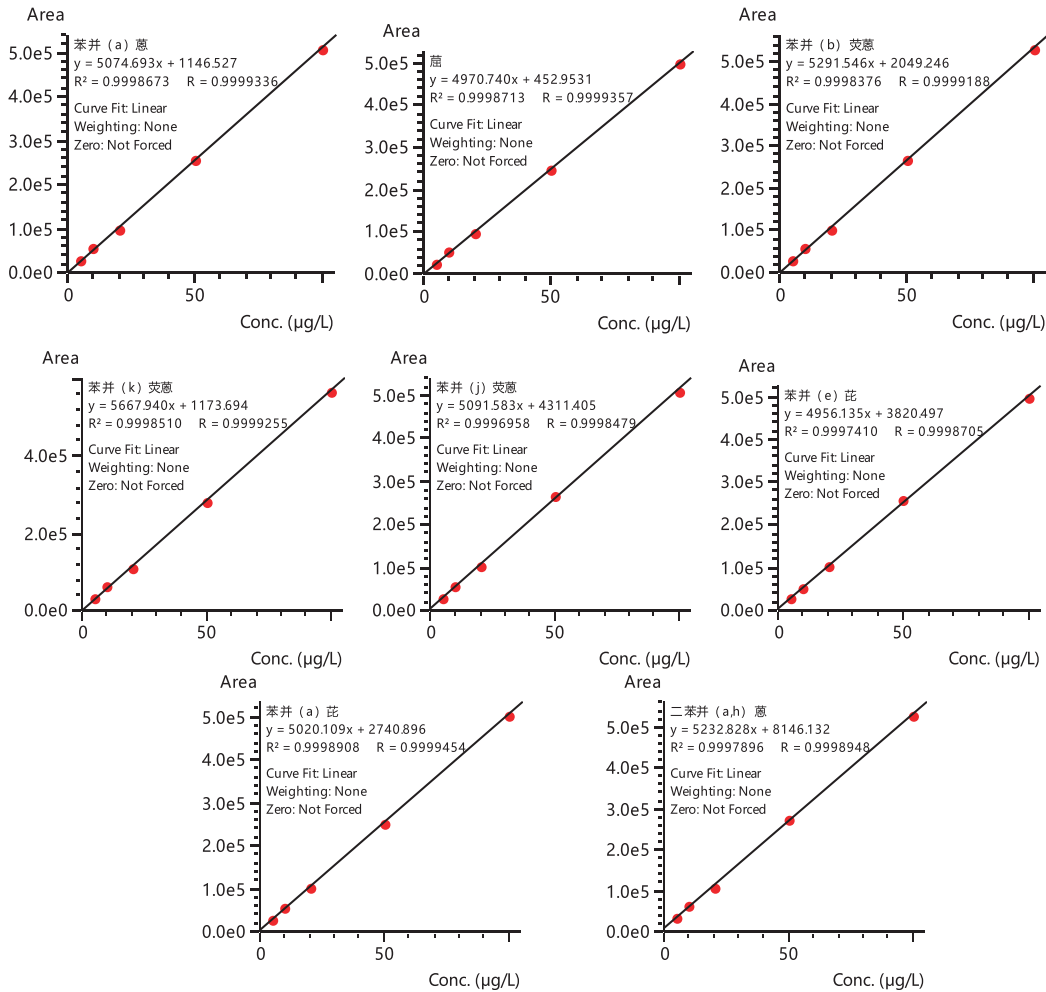


图 3 多环芳烃标准曲线

表 2 多环芳烃标准曲线线性相关系数和仪器检出限

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 (μg/L)
1	苯并 (a) 蒽	0.9999	0.03
2	蒽	0.9999	0.02
3	苯并 (b) 荧蒽	0.9999	0.05
4	苯并 (k) 荧蒽	0.9999	0.06
5	苯并 (j) 荧蒽	0.9998	0.07
6	苯并 (e) 芘	0.9998	0.08
7	苯并 (a) 芘	0.9999	0.07
8	二苯并 (a,h) 蒽	0.9998	0.04

2.3 重复性实验

取浓度为 5 μg/L 的多环芳烃准溶液，连续进样 6 次，考察峰面积重复性，重复性结果见表 3。

表 3 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	峰面积 6	RSD (%)
1	苯并 (a) 蒽	26287	26829	26216	27120	27397	28574	3.2
2	蒽	24858	24952	25025	25039	25561	25308	1.0
3	苯并 (b) 荧蒽	28793	28775	29297	30476	30753	31693	3.9
4	苯并 (k) 荧蒽	29823	30558	30419	31368	31107	30854	1.8
5	苯并 (j) 荧蒽	25558	25226	25552	25540	25323	25206	0.7
6	苯并 (e) 芘	25330	24576	25004	25553	25660	24780	1.7
7	苯并 (a) 芘	27166	27455	27456	28786	28902	29168	3.1
8	二苯并 (a,h) 蒽	32167	30264	29916	31458	31104	30882	2.6

2.4 加标回收率

准确称取 0.2 g 炭黑样品，将多环芳烃标准溶液添加于样品中，按照 1.3 平行处理 3 份，加标浓度为 2.5 mg/kg，考察回收率和 RSD%，具体结果见表 4。

表 4 样品中 8 种多环芳烃加标回收率

No.	化合物名称	平均回收率 (%)	RSD% (n=3)	No.	化合物名称	平均回收率 (%)	RSD% (n=3)
1	苯并 (a) 蒽	87.3	1.7	5	苯并 (j) 荧蒽	104.0	1.1
2	蒽	80.1	1.7	6	苯并 (e) 芘	90.9	1.5
3	苯并 (b) 荧蒽	80.8	6.2	7	苯并 (a) 芘	85.4	1.5
4	苯并 (k) 荧蒽	102.1	1.8	8	二苯并 (a,h) 蒽	115.2	1.5

2.5 实际样品测试

称取某汽车轮胎用炭黑，按 1.3 样品制备过程进行处理，上机分析检测，样品色谱图如图 4 所示，样品测定结果见表 5。

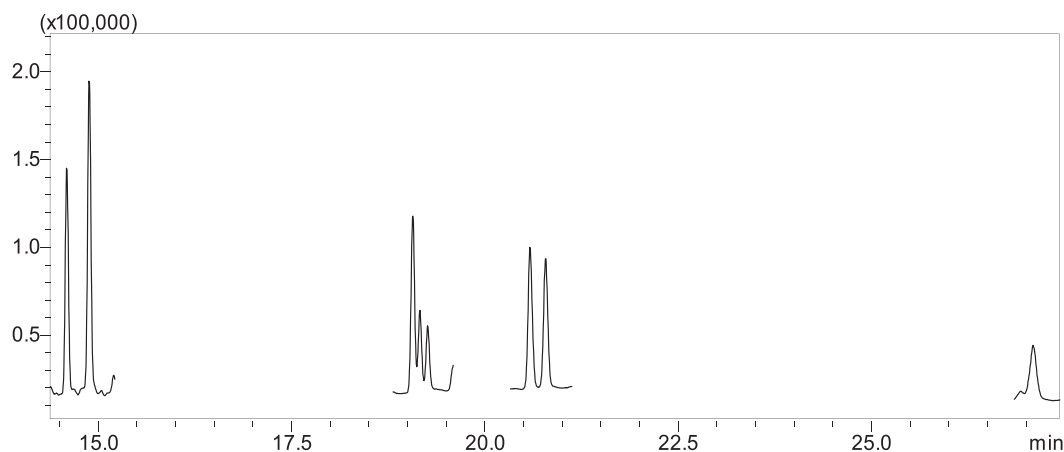


图4 炭黑样品色谱图

表5 炭黑中8种多环芳烃含量

No.	化合物名称	含量 (mg/kg)	No.	化合物名称	含量 (mg/kg)
1	苯并 (a) 蒽	2.54	5	苯并 (j) 荧蒽	0.85
2	蒽	3.67	6	苯并 (e) 芘	2.18
3	苯并 (b) 荧蒽	2.28	7	苯并 (a) 芘	2.06
4	苯并 (k) 荧蒽	0.94	8	二苯并 (a,h) 蒽	0.33

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-QP2050 气相色谱质谱联用仪检测汽车轮胎用炭黑中的多环芳烃，在 5-100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，标准曲线相关系数均大于 0.999，线性关系良好，方法加标回收率在 80.1%-115.2% 之间，本方法操作简单，灵敏度高，可用于汽车轮胎用炭黑中的多环芳烃含量检测。

岛津应用云

