

测试·分析

车间硫化烟气与实验室模拟硫化烟气相关性研究

温 劭,刘雪姣,吴爱芹,张清智,刘爱芹

(青岛思通检测技术有限公司,山东 青岛 266045)

摘要:采用热脱附-气相色谱/质谱和顶空气相色谱/质谱分别对车间硫化烟气和实验室模拟硫化烟气进行分析,并研究两者间的关系。结果表明:车间硫化烟气热脱附优化条件为脱附温度 180 ℃,脱附时间 15 min,冷阱温度 -65 ℃;以顶空进样器模拟橡胶硫化过程来进行实验室模拟硫化烟气成分分析;相同胶料的车间硫化烟气检出成分少于实验室模拟硫化烟气检出成分,但两者大部分成分相同,相同成分多为毒性较大的含氮类化合物和苯等;车间硫化烟气与实验室模拟硫化烟气解析量基本呈正相关。

关键词:硫化烟气;车间;实验室;顶空进样器;模拟;热脱附;气相色谱/质谱;相关性

中图分类号:X783.3;O657.63/.7

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)12-0942-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.12.0942



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

硫化烟气是橡胶在硫化过程中产生的可挥发性气体,主要由橡胶和助剂在加温加压条件下发生化学反应生成,其成分复杂多样,且大部分气体对人体健康有影响^[1-4]。

传统分析车间硫化烟气成分的方法为热脱附-气相色谱/质谱联用(TD-GC/MS),即采用具有适宜吸附剂的采样管收集车间硫化烟气,再通过实验室专用设备将收集到的气体从采样管的吸附剂中加热脱附出来,通过气相色谱/质谱联用(GC/MS)进行定性定量分析^[5-11]。由于车间硫化烟气成分复杂,采样管的吸附剂无法保证对所有可挥发性成分有吸附作用,且可被吸附的成分不一定有同等的富集效果,因此选择适合所有可挥发性成分的吸附剂较为困难。如果通过实验室模拟硫化烟气成分预测车间硫化烟气成分,则可以简化工作过程,提高工作效率,保证测试烟气成分的完整性。瑞典环境研究学会曾进行车间硫化

烟气与实验室模拟硫化烟气成分对比,结果显示两者之间相关性不强^[12],这可能与实验室硫化烟气的模拟方式有关。B. G. WILLOUGHBY等^[13]曾用裂解-气相色谱/质谱联用(Py-GC/MS)直接真空裂解橡胶样品,然后根据质谱数据对各裂解成分进行定性分析,再根据产生的可挥发性成分推测其可能的来源,最终确定用Py-GC/MS分析实验室模拟硫化烟气作为工厂空气检测的辅助手段。

本工作通过采用TD-GC/MS分析车间硫化烟气,采用顶空气相色谱-质谱联用(HS-GC/MS)分析实验室模拟硫化烟气,分析两种方式的硫化烟气成分及其解析量,研究两者间的关系。其中,通过对热脱附条件进行优化^[14-15]和HS-GC/MS模拟方式进行筛选,建立了TD-GC/MS分析车间硫化烟气的方法和HS-GC/MS分析实验室模拟硫化烟气的方法^[16-17]。

作者简介:温劭(1977—),女,甘肃白银人,青岛思通检测技术有限公司工程师,学士,主要从事质谱分析工作。

E-mail: wens@stonelab.com.cn

引用本文:温劭,刘雪姣,吴爱芹,等. 车间硫化烟气与实验室模拟硫化烟气相关性研究[J]. 橡胶工业,2021,68(12):942-947.

Citation: WEN Shao, LIU Xuejiao, WU Aiqin, et al. Study on correlation between workshop vulcanization fume and laboratory simulated vulcanization fume[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(12): 942-947.

1 实验

1.1 原材料

混炼胶, 怡维怡橡胶研究院有限公司提供。

1.2 主要仪器

Tenax-TA型吸附剂采样管和气体收集泵, 山东卡博恩工程机械有限公司产品; sartorius SQP十万分之一分析天平, 德国赛多利斯公司产品; Agilent7890B/5977C型气相色谱四极杆串联质谱仪、配置EI源及GERSTEL TDS A2型热脱附仪, 德国哲思泰公司产品; Agilent 7890B/7000C型气相色谱三重四级杆串联质谱仪、DB-5MS型色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm石英毛细管柱)、DB-1型色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm石英毛细管柱)、配置电子轰击离子(EI)源、7697A型顶空进样器, 美国安捷伦公司产品。

1.3 车间硫化烟气的收集与保存

将老化好的Tenax-TA型吸附剂采样管与气体收集泵相连, 在硫化机开启的瞬间, 以100 mL·min⁻¹的流量采集硫化机上方的气体, 采集时间为6 min。采样管采样后, 立即用聚四氟乙烯帽将其两端密封, 避光密闭保存, 于72 h内完成测试分析。

1.4 测试分析

1.4.1 车间硫化烟气分析条件

热脱附条件: 解析初始温度为0℃, 保持1 min, 以120℃·min⁻¹的升温速率升温到180℃, 保持30 min; 冷阱初始温度为-65℃, 保持1 min, 以10℃·s⁻¹的升温速率升温到350℃, 保持25 min; 传输线温度为350℃。

气相检测条件: DB-5MS型色谱柱; 载气为氦气, 流速为1.0 mL·min⁻¹; 色谱柱初始温度为35℃, 保持5 min, 以20℃·min⁻¹的升温速率升温到300℃, 保持2 min; 进样口温度为320℃, 采用分流进样, 分流比为10:1。

质谱检测条件: 电子能量为70 eV, 全扫描模式, 离子源温度为230℃, 四极杆温度为150℃, 传输线温度为280℃, 质荷比为16~450。

1.4.2 实验室模拟硫化烟气分析条件

顶空进样器条件: 平衡温度为180℃, 进样温度为185℃, 传输线温度为190℃。

气相检测条件: DB-1型色谱柱; 载气为氦气, 流速为1.2 mL·min⁻¹; 色谱柱初始温度为35℃, 保持1 min, 以5℃·min⁻¹的升温速率升温至150℃, 继续以20℃·min⁻¹的升温速率升温至220℃, 保持9 min, 再以20℃·min⁻¹的升温速率升温至280℃, 保持8 min; 进样口温度为280℃, 采用分流进样, 分流比为10:1。

质谱检测条件: 电子能量为70 eV, 全扫描模式, 离子源温度为230℃, 四极杆温度为150℃, 传输线温度为280℃, 质荷比为16~450。

2 结果与讨论

2.1 车间硫化烟气热脱附条件优化

车间硫化烟气热脱附条件决定了被收集物质能否被检测到, 经综合考虑, 确定影响热脱附效果的主要因素为脱附温度、冷阱温度和脱附时间, 故对这3种条件进行优化。

2.1.1 脱附温度

采样管脱附温度过低, 吸附物质解析不完全, 测试结果会产生误差; 脱附温度过高则会引起吸附剂变性, 缩短采样管的使用寿命。选用相同配方的混炼胶, 分别在165, 180, 200, 240和280℃下对车间硫化烟气吸附物质进行热脱附分析。结果表明: 脱附温度较高时部分含氮物质质谱峰型异常, 且在280℃时尤为明显; 脱附温度较低时各物质质谱峰型较好。综合考虑, 确定脱附温度为180℃。

2.1.2 冷阱温度

选择脱附温度为180℃、脱附时间为15 min, 以冷阱温度为变量, 选取0, -30, -65, -100℃, 对相同配方的混炼胶车间硫化烟气进行热脱附分析, 选择其中18种物质(代号和分子式为A C₆H₉N, B C₆H₇N, C C₇H₅NS, D C₇H₅NS, E S₈, F C₇H₅NS₂, G C₁₂H₁₃N₃, H C₂₄H₅₀, I C₁₈H₂₄N₂, J C₂₅H₅₂, K C₂₆H₅₄, L C₂₇H₅₆, M C₂₈H₅₈, N C₂₉H₆₀, O C₃₀H₆₂, P C₃₁H₆₄, Q C₃₂H₆₆, R C₃₃H₆₈)的测试结果做图(见图1)。

从图1可以看出, 冷阱温度对难挥发性成分影响较小, 但对易挥发性小分子成分而言, 冷阱温度较低时解析量较大, -65和-100℃时解析量无明

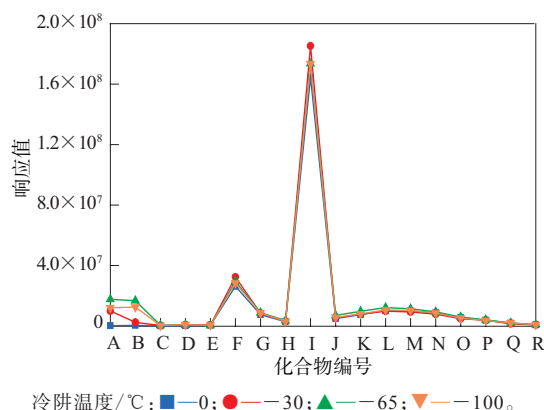


图1 冷阱温度对车间硫化烟气各成分析量的影响
Fig. 1 Effect of cold trap temperatures on analytical quantity of each component of workshop vulcanization fume

显区别,故确定冷阱温度为 -65°C 。

2.1.3 脱附时间

选择冷阱温度为 -65°C 、脱附温度为 180°C ,以脱附时间为变量,选取5, 15, 30和45 min,对相同配方的混炼胶车间硫化烟气进行热脱附分析,结果见图2。

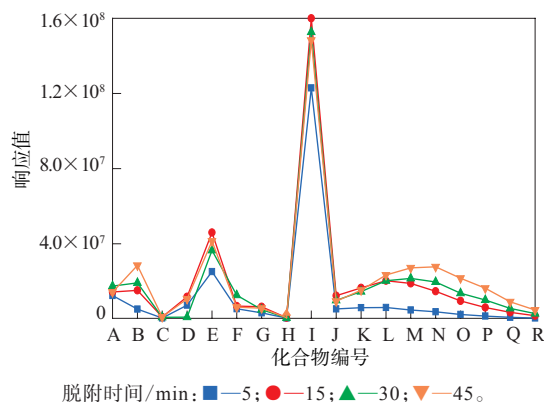


图2 脱附时间对车间硫化烟气各成分析量的影响
Fig. 2 Effect of desorption time on analytical quantity of each component of workshop vulcanization fume

从图2可以看出,脱附时间为15 min时,易挥发性小分子成分和不易挥发性长链烷烃的脱附效果均较好,因此确定脱附时间为15 min。

2.2 实验室模拟硫化烟气方式

车间硫化烟气是胶料在高温硫化过程中释放出来的可挥发性物质,考虑到顶空进样器控温、控时准确,可完成硫化过程的模拟和硫化烟气的收集,并自动将收集到的气体导到GC/MC设备,选

择顶空进样器模拟实验室橡胶硫化过程来进行硫化烟气成分分析,即将胶料剪碎后放入顶空进样器中,密封后用顶空模拟车间橡胶硫化过程。

2.3 硫化烟气成分定性分析

选用1[#]和2[#]混炼胶,同一胶料一部分在车间硫化并收集硫化烟气,用TD-GC/MS分析其成分,另一部分采用顶空进样器模拟硫化,再通过HS-GC/MS分析模拟硫化烟气成分。根据检测到的挥发性成分分子离子峰、碎片离子峰、同位素丰度及质核比等质谱数据,确定可能的元素组成、分子式及结构特征,再结合Nist谱库,推断出各成分的结构。表1示出了车间硫化烟气与实验室模拟硫化烟气成分分析结果。

从以上成分分析结果可知,因浓度大小及收集效果影响,相同胶料的车间硫化烟气检出成分少于实验室模拟硫化烟气成分,但两者大部分成分相同,相同成分多为毒性较大的含氮类化合物及苯等。因此,车间硫化烟气与实验室模拟硫化烟气有共同的可参照物质,可参照实验室模拟硫化烟气成分预测车间硫化烟气成分。

2.4 车间硫化烟气与实验室模拟硫化烟气相关性

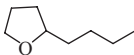
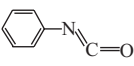
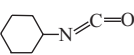
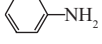
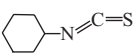
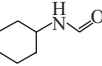
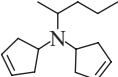
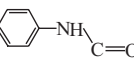
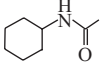
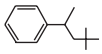
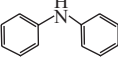
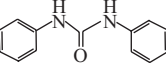
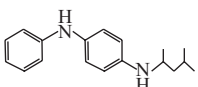
选取表1的中车间硫化烟气与实验室模拟硫化烟气中毒性较大、响应信号较明显的14种成分(2 C_6H_6 , 3 C_6H_{10} , 4 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, 6 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, 7 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, 11 $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, 12 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$, 13 $\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$, 14 $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NS}$, 15 $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$, 17 $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$, 19 $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}$, 20 $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$, 22 $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2$)解析量进行相关性分析。因车间烟气浓度较小,响应信号低,将车间硫化烟气原始响应值数据乘以10,实验室模拟硫化烟气原始响应值数据不变,以响应值作为解析量大小的参考指标,对车间硫化烟气与实验室硫化烟气解析量进行相关性分析,结果如图3和4所示。通过对2种胶料不同收集方式的硫化烟气对比分析发现,车间硫化烟气与实验室模拟硫化烟气解析量基本呈正相关。

3 结论

(1) 车间硫化烟气热脱附优化条件为:脱附温度 180°C , 脱附时间 15 min, 冷阱温度

表1 车间硫化烟气与实验室模拟硫化烟气成分分析结果

Tab. 1 Componet analysis results of workshop vulcanization fumes and laboratory simulated vulcanization fumes

序 号	结构	分子式	1 [#] 胶料响应值		2 [#] 胶料响应值	
			车间硫化烟气	实验室模拟硫化烟气	车间硫化烟气	实验室模拟硫化烟气
1	<chem>S=C=S</chem>	<chem>CS2</chem>	—	1.54×10^5	—	3.13×10^5
2		<chem>C6H6</chem>	2.36×10^4	1.52×10^5	6.31×10^4	6.05×10^5
3		<chem>C6H10</chem>	1.17×10^4	2.13×10^5	2.67×10^4	5.94×10^5
4		<chem>C6H12O</chem>	2.00×10^5	5.05×10^6	2.28×10^5	6.22×10^6
5		<chem>C6H13N</chem>	6.61×10^5	3.62×10^6	6.88×10^6	1.29×10^7
6		<chem>C6H12O</chem>	3.24×10^4	1.81×10^6	1.37×10^5	3.16×10^6
7		<chem>C8H16O</chem>	4.91×10^4	3.94×10^5	3.10×10^5	5.39×10^5
8		<chem>C7H5NO</chem>	—	2.27×10^5	—	1.05×10^6
9		<chem>C7H6O</chem>	—	7.12×10^4	—	2.33×10^5
10		<chem>C7H11NO</chem>	—	5.49×10^5	—	1.52×10^6
11		<chem>C6H7N</chem>	2.00×10^6	2.09×10^7	4.33×10^6	2.84×10^7
12		<chem>C12H18</chem>	2.80×10^4	2.02×10^5	1.72×10^5	2.21×10^5
13		<chem>C7H5NS</chem>	3.33×10^5	1.06×10^7	1.42×10^6	1.29×10^7
14		<chem>C7H11NS</chem>	1.21×10^4	2.05×10^5	6.88×10^4	5.80×10^5
15		<chem>C7H13NO</chem>	2.82×10^4	1.00×10^6	2.50×10^5	1.75×10^6
16		<chem>C15H25N</chem>	—	3.40×10^5	3.45×10^4	5.75×10^5
17		<chem>C7H7NO</chem>	1.29×10^4	1.69×10^5	2.42×10^4	6.40×10^5
18		<chem>C8H15NO</chem>	2.38×10^4	3.71×10^5	6.85×10^4	9.17×10^5
19		<chem>C12H19N</chem>	3.36×10^4	4.43×10^5	2.42×10^5	6.18×10^5
20		<chem>C12H11N</chem>	2.72×10^4	5.94×10^5	2.71×10^5	7.57×10^5
21		<chem>C13H12N2O</chem>	—	—	4.74×10^5	—
22		<chem>C18H24N2</chem>	5.43×10^4	8.79×10^6	2.46×10^6	1.10×10^7

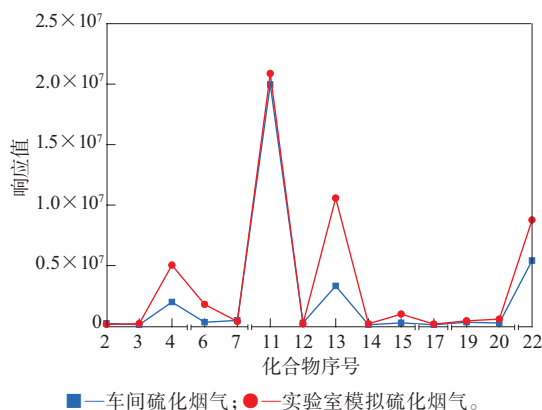
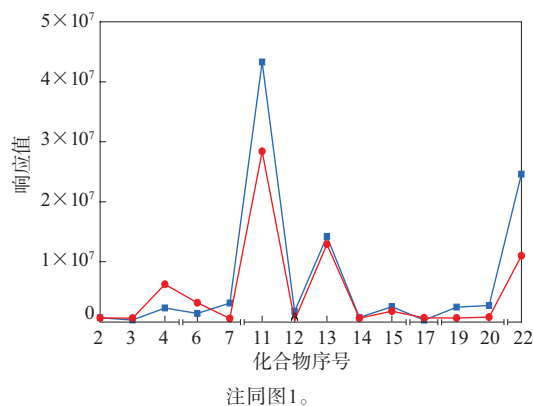


图3 1#胶料车间硫化烟气与实验室模拟硫化烟气解析量的相关性

Fig. 3 Analytical quantity correlation between workshop vulcanization fume and laboratory simulated vulcanization fume of 1# compound



注同图1。

图4 2#胶料车间硫化烟气与实验室模拟硫化烟气解析量的相关性

Fig. 4 Analytical quantity correlation between workshop vulcanization fume and laboratory simulated vulcanization fume of 2# compound

-65℃。

(2) 以顶空进样器模拟橡胶硫化过程来进行实验室模拟硫化烟气成分分析。

(3) 相同胶料的车间硫化烟气检出成分少于实验室模拟硫化烟气成分,但两者大部分成分相同,相同成分多为毒性较大的含氮类化合物和苯等。

(4) 车间硫化烟气与实验室模拟硫化烟气解析量基本呈正相关。日常生产车间硫化烟气的评价可以通过实验室顶空进样器模拟的方式进行,从而提高工作效率,降低检测成本,同时减少车间

烟气交叉污染造成的结果偏差,对不同配方胶料的烟气评价更加准确。

参考文献:

- [1] 许小平,侯中林,卞绍增,等. 橡胶硫化烟气职业危害研究[J]. 化工劳动保护,1994,15(2):64-66.
XU X P, HOU Z L, BIAN S Z, et al. Study on occupational hazards of rubber vulcanization smoke[J]. Chemical Industrial Occupational Safety & Health, 1994, 15(2): 64-66.
- [2] 赵一波,吴逸明,胡巧云,等. 橡胶硫化烟气对工人健康损害的探讨[J]. 河南医科大学学报,1992,27(3):262-264.
ZHAO Y B, WU Y M, HU Q Y, et al. Discussion on the health damage of rubber vulcanization smoke to workers[J]. Journal of Henan Medical University, 1992, 27(3): 262-264.
- [3] BOURNE H G, YEE H T, SEFERIAN S. The toxicity of rubber additives: Findings from a survey of 140 plants in Ohio[J]. Arch Environ Health, 1968, 16(5): 700-705.
- [4] NUTT A. Measurement of some potentially hazardous materials in the atmosphere of rubber factories[J]. Environmental Health Perspectives, 1976(17): 117-123.
- [5] 李娟,章勇,丁曦宁. 热脱附-气相色谱法测定空气中含有硫化物[J]. 环境监测管理与技术,2009,21(6):44-46.
LI J, ZHANG Y, DING X N. Determination of organic sulfur compounds in air by GC/PFPD with thermal desorption[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2009, 21(6): 44-46.
- [6] 潘锦,陈弘丽,植深晓. 热脱附-气相色谱法测定空气中的总挥发性有机化合物研究[J]. 环境科学与管理,2014(3):115-117.
PAN J, CHEN H L, ZHI S X. Determination of total volatile organic compounds by using thermal desorption-gas chromatography[J]. Environmental Science and Management, 2014(3): 115-117.
- [7] 李英堂,李伟,赖荣晖. 热脱附-气相色谱法测定环境空气中芳烃和卤代烃[J]. 环境监测管理与技术,2004,16(1):29-31.
LI Y T, LI W, LAI R H. To determine aromatic hydrocarbon and halogenated hydrocarbon in ambient air with heat desorption-GC[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2004, 16(1): 29-31.
- [8] CERVERA M I, BELTRAN J, LOPEZ F J, et al. Determination of volatile organic compounds in water by headspace solid-phase microextraction gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry with triple quadrupole analyzer[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 704. DOI:10.1016/j.aca.2011.08.012.
- [9] 朱广钦. 热脱附-气质联用法测试挥发性有机物的解析条件研究[J]. 现代农业科技,2015(11):236-241.
ZHU G Q. Research on optimization of analytical conditions for detection of volatile organic compounds by thermal desorption-GC-

- MS[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2015 (11): 236–241.
- [10] 冯丽萍, 邓立群, 吴香姣. 热脱附-气相色谱-质谱法测定环境空气中挥发性有机物[J]. 仪器仪表与分析监测, 2020 (4): 36–41.
- FENG L P, DENG L Q, WU X J. Determination of volatile organic compound in air by thermal desorption-GC-MS[J]. Instrumentation Analysis Monitoring, 2020 (4): 36–41.
- [11] 雷春妮, 周围, 张雅珩, 等. 热脱附-冷阱捕集-气相色谱-质谱法测定空气中34种挥发性有机物[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53 (8): 908–913.
- LEI C N, ZHOU W, ZHANG Y H, et al. GC-MS determination of 34 volatile organic compounds in air with thermal desorption and cold trap[J]. Physical and Chemical Analysis Part B: Chemical Volume, 2017, 53 (8): 908–913.
- [12] 吴爱芹, 刘雪姣, 温劭, 等. 促进剂硫化烟气中含氮组分的气相色谱/质谱法分析[J]. 橡胶科技, 2018, 16 (2): 48–52.
- WU A Q, LIU X J, WEN S, et al. Analysis of nitrogen-containing components in vulcanization fume of accelerator by gas chromatography/mass spectrometry method[J]. Rubber Science and Technology, 2018, 16 (2): 48–52.
- [13] WILLOUGHBY B G, LAWSON G. Laboratory vulcanization as an aid to factory air analysis[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1981, 54 (2): 311–330.
- [14] 陈凤明, 张峰, 高飞, 等. 热脱附-冷阱系统-气相色谱-质谱法同时测定卷烟烟丝中7种生物碱和9种香精成分[J]. 分析化学, 2021, 49 (1): 128–136.
- CHEN F M, ZHANG F, GAO F, et al. Thermal desorption-cooled injection system-gas chromatography-mass spectrometry for simultaneous determination of seven kinds of alkaloids and nine kinds of flavor compounds in cigarette[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2021, 49 (1): 128–136.
- [15] 张建萍, 陈哲铭, 林函, 等. 橡胶硫化烟气的组分和污染控制探讨[J]. 橡塑技术与装备, 2015, 41 (7): 52–57.
- ZHANG J P, CHEN Z M, LIN H, et al. Discussion of the component and pollution control of rubber vulcanization flue gas[J]. China Rubber/Plastic Technology and Equipment, 2015, 41 (7): 52–57.
- [16] 王尚德, 张明, 阚锦晴, 等. 顶空-气质联用技术测定高分子材料中的挥发性组分[J]. 山东化工, 2013, 42 (11): 78–80.
- WANG S D, ZHANG M, KAN J Q, et al. Determination of volatile components in polymer materials using headspace gas chromatography-mass spectrometry[J]. Shandong Chemical Industry, 2013, 42 (11): 78–80.
- [17] 吴爱芹, 刘雪姣, 温劭, 等. 顶空气相色谱-质谱联用分析橡胶硫化烟气成分来源[J]. 橡胶工业, 2020, 67 (3): 225–229.
- WU A Q, LIU X J, WEN S, et al. Component source analysis of rubber vulcanization fume by HS-GC/MS[J]. China Rubber Industry, 2020, 67 (3): 225–229.

收稿日期: 2021-06-22

Study on Correlation between Workshop Vulcanization Fume and Laboratory Simulated Vulcanization Fume

WEN Shao, LIU Xuejiao, WU Aiqin, ZHANG Qingzhi, LIU Aiqin

(Stone Laboratory Co., Ltd, Qingdao 266045, China)

Abstract: In this study, the workshop vulcanization fume and laboratory simulated vulcanization fume were analyzed by using thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry (TD-GC/MS) and headspace gas chromatography/mass spectrometry (HS-GC/MS) respectively, and the relationship between the two fumes was studied. The results showed that the optimum thermal desorption conditions of the workshop vulcanization fume were as follows: desorption temperature was 180 °C, desorption time was 15 min, cold trap temperature was -65 °C. The components of the laboratory simulated vulcanization fume were analyzed by simulating rubber vulcanization process with headspace sampler. For the same compound, the detected components of the workshop vulcanization fume were less than those of the laboratory simulated vulcanization fume, but most of them were the same, and most of the same components were nitrogen-containing compounds and benzene with high toxicity. The analytical quantity of the workshop vulcanization fume was basically positively correlated with that of the simulated laboratory fume.

Key words: vulcanization fume; workshop; laboratory; headspace sampler; simulation; thermal desorption; GC/MS; correlation