

测试·分析

顶空气相色谱-质谱联用定性定量分析 橡胶硫化烟气成分

刘雪姣, 温 劭, 吴爱芹, 张清智
(思通检测技术有限公司, 山东 青岛 266045)

摘要:采用顶空进样器在实验室模拟橡胶硫化条件,产生并收集硫化烟气,通过气相色谱-质谱联用技术对硫化烟气成分进行定性定量分析。对有标样的成分,采用外标法准确测定其含量;对于无标样的成分,选取与之最接近的同类结构标准物质作为标样进行半定量分析。该方法可以快速分析橡胶硫化烟气的成分及含量,具有良好的准确度和重复性。

关键词:橡胶;硫化烟气;顶空气相色谱-质谱;定性分析;定量分析

中图分类号:TQ330.7⁺2;O657.63/.7

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)04-0308-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.04.0308



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

轮胎用胶料配方复杂,在硫化过程中,高温作用会促使原材料挥发或产生一系列化学反应,最终产生大量有毒有害的硫化烟气。随着环境问题日益引起人们的重视,硫化烟气对空气环境的潜在污染和对工人健康可能造成的影响^[1-5]引发了国内外相关人士的关注,多家机构对硫化烟气进行了大量研究^[6-12]。但是硫化烟气成分繁多,其定性定量分析一直是一个难题。关于硫化烟气的检测,多采取车间收集气体的方式^[13-16],通常需要用吸附管收集烟气,再经热脱附后进行气相色谱和质谱检测分析,此方式耗时长,操作复杂,吸附填料的选择对检测结果有很大影响,而且,此种方式收集到的硫化烟气包括整个硫化车间的烟气成分,无法对单一轮胎配方进行有针对性的研究。

另外,硫化烟气成分复杂多变,分析时可能会检测到一些无法买到标准品物质的成分,因此对于硫化烟气的定量评价有很大的困难。该问题在环境污染物的定性定量分析中同样存在,据文献

[17]报道,便携式气相色谱-质谱联用仪采用了集成化合物数据库进行半定量检测,这为对硫化烟气中无标样成分的分析提供了启发。

本工作采用顶空气相色谱-质谱(HS-GC/MS)联用仪中的顶空部分模拟橡胶硫化,产生的气体导入HS-GC/MS联用仪进行定性分析。对于有标样的成分采用外标法准确定量;对于无标样的成分,以结构相似的匹配最适合的标准物质进行半定量检测。此种原位定性定量分析硫化烟气成分的方法快速、简单、高效,针对硫化烟气成分复杂及定量分析困难的问题提供了一定的解决方案。此方法可以为轮胎配方在绿色环保方向的进一步优化提供参考,也可以为环保部门制定相关环境保护法规提供支持。

1 实验

1.1 原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号2564,充油37.5

作者简介:刘雪姣(1989—),女,山东青岛人,思通检测技术有限公司工程师,硕士,主要从事化学分析检测工作。

E-mail:liuxuejiao26@163.com

引用本文:刘雪姣,温劭,吴爱芹,等.顶空气相色谱-质谱联用定性定量分析橡胶硫化烟气成分[J].橡胶工业,2022,69(4):308-312.

Citation: LIU Xuejiao, WEN Shao, WU Aiqin, et al. Qualitative and quantitative analysis of rubber vulcanization fume components by headspace gas chromatography-mass spectrometry[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(4): 308-312.

份;顺丁橡胶(BR),牌号40;白炭黑,牌号1165;偶联剂Si69 6.4,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,芳烃油 1.75,防护蜡 2,防老剂6PPD 2,硫黄 1.4,促进剂CBS 2,促进剂DPG 2.1。

1.2 混炼胶配方

SBR 96.25, BR 30, 白炭黑 78, 偶联剂 Si69 6.4, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 芳烃油 1.75, 防护蜡 2, 防老剂6PPD 2, 硫黄 1.4, 促进剂CBS 2, 促进剂DPG 2.1。

1.3 主要测试仪器

HS-GC/MS联用仪:7697A型顶空进样器、7890B型气相色谱仪和7000C型三重四极杆质谱仪,美国安捷伦公司产品。

1.4 样品制备

将混炼胶压成厚度为0.5 mm的薄片,裁剪成直径为1 cm的圆片,称质量后待硫化。

将制备好的混炼胶样品置于密封顶空瓶中,在顶空进样器中于180 °C下恒温30 min进行硫化。

1.5 标准溶液的配制

标准储备液的制备:称取各成分的标准物质0.1 g,分别置于50 mL的容量瓶中,用丙酮溶解定容。

配制含氮类(苯胺、苯并噻唑)和不含氮类(苯、二硫化碳、甲基异丁基酮)两种混合标准溶液:分别吸取适量标准储备液,用丙酮稀释配制所需浓度的系列标准溶液和混合标准溶液。

1.6 测试条件

测试条件:色谱柱 DB-5MS, 60 m×0.25 mm×0.25 μm;进样口温度 180 °C;分流比 10:1;载气及流速 氮气,1.2 mL·min⁻¹。升温程序:35 °C保持1 min,以5 °C·min⁻¹的速率升温至150 °C,继续以20 °C·min⁻¹的速率升至220 °C,保持25 min。传输线温度 220 °C,离子源温度 230 °C,质谱扫描方式 全扫描模式,质荷比 20~650。

2 结果与讨论

2.1 制样方式优化

由于硫化烟气挥发量与样品厚度、表面积等因素均有关系,为保证检测结果的一致性以及

多次检测结果的可比性,需要确定统一的制样方式。混炼胶剪成小颗粒时易粘附在一起,且小颗粒难以控制尺寸的一致性,因此本试验将样品制成不同厚度的圆片。

将不同厚度的混炼胶片均裁剪成直径为1 cm的圆片,在顶空180 °C、保持30 min的条件下,模拟硫化过程,硫化烟气进入气相色谱仪进行分离,再经质谱仪检测以实现定性定量分析。本部分选择了两种分类方式进行考察:一类是毒性较大的成分;一类是含量较高的成分。由于待测样品为混炼胶,而混炼胶压片时虽然可以通过开炼机在一定程度上控制厚度,但是难以严格控制样品表面平整度,即样品的表面积无法准确计算,因此,选择单位质量峰面积进行硫化烟气各成分挥发量的比较。

以各成分单位质量峰面积与样品厚度作图,结果见图1和2。

由图1和2可见,对于大多数成分,随着样品厚度的减小,单位质量峰面积呈增大趋势,即样品越薄,硫化烟气越容易挥发。但直至试验最小厚度,硫化烟气挥发量仍未达恒定,因此,选择了可以稳定制作的最小厚度0.5 mm作为方法中样品厚度。

2.2 定性定量分析

由于硫化烟气成分极为复杂,每一种成分都通过标样准确定量很困难,所以设计了如下方式进行分析:首先根据质谱结果,完成硫化烟气成分

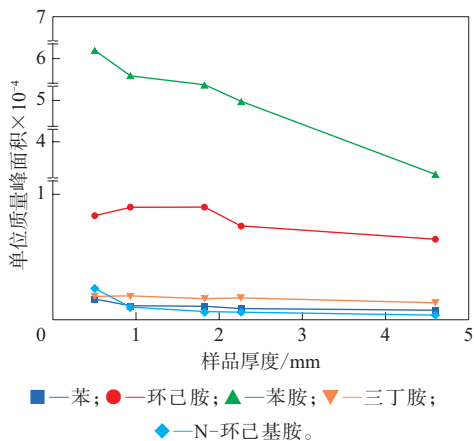


图1 硫化烟气中毒性较大成分单位质量峰面积随样品厚度的变化趋势

Fig.1 Variation trend of unit mass peak areas of highly toxic components in vulcanization fume with thicknesses of samples

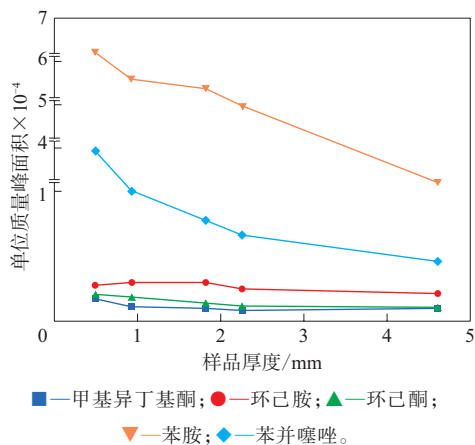


图2 硫化烟气中含量较高成分单位质量峰面积随样品厚度的变化趋势

Fig. 2 Variation trend of unit mass peak areas of high content components in vulcanization fume with thicknesses of samples 的定性;然后选取硫化烟气中具有代表性的成分,获取其标准物质,使用外标法进行准确定量;最后对于难以获得标准物质的成分,按照结构类似性程度,将其与所选的代表性成分进行归类,每一类均按照代表性成分的标准物质进行半定量分析。由顶空模拟橡胶硫化产生的硫化烟气进入气相色谱仪分离,经质谱仪检测得到的总离子流色谱如图3所示。

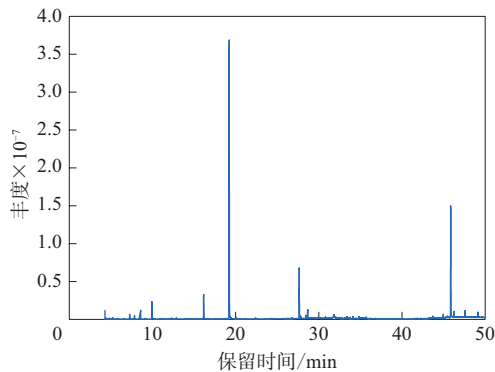


图3 橡胶硫化烟气总离子流色谱

Fig.3 Total ion flow chromatography of rubber vulcanization fume 此样品经美国国家标准与技术研究院(NIST)谱库检索及谱图解析,定性硫化烟气的主要成分,如表1所示。从表1可以看出,除烷烃类物质外,硫化烟气中还含有很多有毒有害的成分。经过对鉴定出成分的结构分析与比对,本试验选择了其中的5种物质作为外标法定量的代表,同时为避免相互干扰,将这5种物质分为含氮类(苯胺、苯并噻

唑)和不含氮类(苯、二硫化碳、甲基异丁基酮)两类,分别配制两种混合标准溶液。在该方法中,这5种物质通过外标法进行定量,其他物质根据结构特点,选择对应的参照物质进行定量。对于脂肪烃类物质选择现有的碳数相近的类似结构脂肪烃进行定量,分析结果见表1。

表1 HS-GC/MS定量分析硫化烟气成分
Tab. 1 Quantitative analysis of vulcanization fume components by HS-GC/MS

编号	保留时间/min	成分名称	挥发量/(mg·kg ⁻¹)	定量参照物质
1	4.856	二硫化碳	2.9	二硫化碳
2	7.272	苯	18	苯
3	7.853	环己烯	20	正庚烷
4	9.947	甲基异丁基酮	97	甲基异丁基酮
5	12.294	辛烷	5.8	正庚烷
6	16.154	环己酮	140	甲基异丁基酮
7	19.227	苯胺	940	苯胺
8	20.056	环己基异氰酸酯	3.3	苯并噻唑
9	27.632	苯并噻唑	130	苯并噻唑
10	27.794	环己基异硫氰酸酯	4.6	苯并噻唑
11	28.436	N-环己酰胺	12	苯并噻唑
12	29.879	N-苯基甲酰胺	2.3	苯并噻唑
13	30.782	N-(2,2-二甲基丙基)-N-甲基-苯胺	2.3	苯胺
14	42.279	二十一烷	1.5	正二十烷
15	43.683	二十二烷	4.5	正二十烷
16	44.929	二十三烷	8.4	正二十烷
17	45.824	防老剂4020	280	苯胺
18	46.197	二十四烷	14	正二十烷
19	47.561	二十五烷	20	正二十烷
20	49.096	二十六烷	17	正二十烷

从最终的定量结果可以看出,橡胶硫化烟气成分复杂,其中不同成分,特别是有毒有害物质的含量差别较大,比如甲基异丁基酮、环己酮、苯胺、苯并噻唑以及防老剂4020含量较大,而环己基异氰酸酯、环己基异硫氰酸酯和N-苯基甲胺等物质含量较小。

2.2.1 定量限和线性范围

分别移取1 μL不同浓度的混合标准溶液于顶空瓶中,迅速密封,按照1.6部分所述试验条件绘制标准工作曲线,在线性范围内5种物质含量与单位质量峰面积有良好的线性关系,线性相关因数均大于0.99,以响应信号大于噪声10倍时对应的物质含量作为定量限,不同物质响应能力有差别,对于这5种物质,定量限最高为0.20 μg(见表2)。

表2 HS-GC/MS定量分析硫化烟气的定量限和线性范围
Tab.2 Quantitative limits and linear ranges of vulcanization fume quantitative analysis by HS-GC/MS

物质名称	定量离子	定量限/ μg	线性范围/ μg	线性公式	相关因数
二硫化碳	76	0.05	0.05~5	$y=1\,691\,426x-25\,714$	0.999
苯	78	0.05	0.05~5	$y=1\,214\,371x-10\,701$	0.999
甲基异丁基酮	100	0.10	0.10~15	$y=163\,033x-43\,610$	0.999
苯并噻唑	135	0.20	0.20~10	$y=1\,552\,443x+85\,930$	0.998
苯胺	93	0.20	0.20~50	$y=1\,678\,271x-4\,943\,646$	0.999

2.2.2 重复性和回收率

对样品进行10次重复试验,分别计算相对标准偏差(RSD),以确认本方法的重复性;另外,根据样品中各成分的含量,在样品中准确加入一定量的标准溶液,测定样品加标回收率,以判断本方法的正确度,结果见表3, n 为平行样测定次数。

表3 HS-GC/MS定量分析硫化烟气的重复性和回收率
Tab.3 Repeatabilities and recoveries of vulcanization fume quantitative analysis by HS-GC/MS

编号	成分名称	挥发量平均值/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) ($n=10$)	RSD/% ($n=10$)	加标回收率/% ($n=2$)
1	二硫化碳	2.8	4.6	90.7
2	苯	17	3.5	106.2
3	甲基异丁基酮	95	4.0	99.3
4	苯并噻唑	130	4.2	83.2
5	苯胺	950	3.3	111.2

通常情况下,实验室内定量方法的RSD要求在5%以内,本方法的重复性符合定量要求;对于有标样的5种成分,样品加标回收率都在80%~120%之间,方法正确度可以满足定量需求。

2.2.3 无标样成分半定量分析的准确度评价

对于无标样成分,本工作采用了相似结构标准物质单位质量峰面积对照的方式进行半定量分析,为了评价这种半定量方式的准确度,选取了有代表性的两种物质:环己酮和防老剂4020,将本方法半定量的结果与实际外标法定量的结果进行对比,如表4所示。半定量分析的方式对于这两种物

表4 无标样成分半定量分析的准确度评价
Tab.4 Accuracy evaluation of semi quantitative analysis of components without standard samples

项 目	成分名称	
	环己酮	防老剂4020
本方法半定量结果/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	140	280
外标法定量结果/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	130	250
本方法半定量准确度/%	92.9	89.3

质的定量准确度可达85%以上,可以满足硫化烟气成分定量分析的需求。

这种半定量分析方法最大的难点在于参照物的选择,参照物与目标化合物的响应可能会存在一定的差别,因此需要选择相似结构的标准物质,以尽量减少这种误差,本方法通过对参照物质的谨慎选择,使半定量方式达到了较好的定量准确度。因此本方法为纵向比较不同橡胶烟气污染性提供一种量化可能。

3 结论

本工作建立了一种快速分析橡胶硫化烟气的方法,首先通过顶空模拟橡胶的硫化过程,然后原位进行硫化烟气气相色谱分离及质谱检测,接着通过质谱解析定性硫化烟气中成分,最后有标样成分采用外标法定量,无标样成分利用相似结构标准物质单位质量峰面积为对照,进行半定量。该方法简单快捷,重复性好,为评价橡胶轮胎环保性能指标提供了新的解决方案。

参考文献:

[1] SANTOSH C J, RAJKUMAR K, CHAVAN R P, et al. Environmental concern of pollution in rubber[J]. International Journal of Research in Engineering and Technology, 2015, 4 (11): 187-191.

[2] FRASER D A, RAPPAPORT S. Health aspects of the curing of synthetic rubbers[J]. Environmental Health Perspectives, 1976, 17 (8): 45-53.

[3] 关华政. 橡胶轮胎工业与环境[J]. 轮胎工业, 2013, 33 (5): 259-261. GUAN H Z. Rubber tire industry and environment[J]. Tire Industry, 2013, 33 (5): 259-261.

[4] 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 rubber vulcanization flue gas pollution control[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2015, 41 (7): 52-57.

[5] 何珍, 冯斌, 张志虎. 某轮胎制造企业硫化烟气职业危害识别及风

- 险分析[J].职业与健康,2017,33(17):2417-2419.
- HE Z, FENG B, ZHANG Z H. Identification and risk analysis on occupational hazard of sulfuration smoke in a tyre manufacturing enterprise[J].Occupation and Health,2017,33(17):2417-2419.
- [6] RAPPAPORT S M, FRASER D A. Gas chromatographic-mass spectrometric identification of volatiles released from a rubber stock during simulated vulcanization[J].Analytical Chemistry, 1976,48(3):476-481.
- [7] ASPLUND J, TRELLEBORG. Curing fumes—A large-scale study[J].K.G.K., 1995,48(4):276-280.
- [8] FORREST M. The composition and nature of vulcanisation fumes in the rubber industry—A technical review[J].Progress in Rubber Plastics Recycling Technology, 2015,31(4):219-264.
- [9] 吴爱芹, 刘雪姣, 温劭, 等. 促进剂硫化烟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.
- [10] 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.
- [11] 陈家琦, 胡正业, 戴德明. 胶鞋硫化烟组分的研究[J].上海环境科学, 1990,9(8):26-28.
- CHEN J Q, HU Z Y, DAI D M. Study on composition of vulcanization flue gas of rubber shoes[J].Shanghai Environmental Science, 1990,9(8):26-28.
- [12] 李贵君. 橡胶厂烟气成分分析及烟气治理的路径探讨[J].中国橡胶, 2016,32(20):8-11.
- LI G J. Analysis of flue gas composition in rubber plant and discussion on flue gas treatment path[J].China Rubber, 2016,32(20):8-11.
- [13] 于冬雪, 钟加鹏, 孙玉凤. 橡胶烟气职业病危害因素识别中应用气质联用技术的分析[J].工业卫生与职业病, 2015,41(6):457-458, 461.
- YU D X, ZHONG J P, SUN Y F. Application of GC-MS in identification of occupational hazards of rubber fume[J].Industrial Health and Occupational Diseases, 2015,41(6):457-458, 461.
- [14] 高天荣, 刘剑虹, 李卫军. 橡胶炼胶烟气及硫化烟中含硫化化合物的GC/MS分析[J].质谱学报, 1995(2):77-79.
- GAO T R, LIU J H, LI W J. Analysis of sulfur compounds in rubber mixing flue gas and vulcanization flue gas by GC/MS[J].Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 1995(2):77-79.
- [15] RAPPAPORT S M, FRASER D A. Air sampling and analysis in a rubber vulcanization area[J].American Industrial Hygiene Association Journal, 1977,38(5):205-210.
- [16] COCHEO V, BELLOMO M L, BOMBI G G. Rubber manufacture: Sampling and identification of volatile pollutants[J].American Industrial Hygiene Association, 1983,44(7):521-527.
- [17] 成国玉, 朱方艳, 顾红金, 等. 便携式气质联用仪在汽车制造企业职业病危害因素检测中的应用[J].现代预防医学, 2017,44(22):4062-4065.
- CHENG G Y, ZHU F Y, GU H J, et al. Application of portable GC-MS in detection of occupational hazards in automobile industry[J].Modern Preventive Medicine, 2017,44(22):4062-4065.

收稿日期:2021-12-03

Qualitative and Quantitative Analysis of Rubber Vulcanization Fume Components by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LIU Xuejiao, WEN Shao, WU Aiqin, ZHANG Qingzhi

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

Abstract: A headspace sampler was used to simulate rubber vulcanization in the laboratory to generate and collect vulcanization fume, and then the vulcanization fume was directly analyzed qualitatively and quantitatively using gas chromatography-mass spectrometry technology. For the components with commercial standard samples, the external standard method was used to accurately determine their contents, and for the components without commercial standard samples, the standard substances with the most similar structures were used as the external standard samples for their semi-quantitative analysis. This method could quickly determine rubber vulcanization fume compositions and their contents with good accuracy and repeatability.

Key words: rubber; vulcanization fume; headspace gas chromatography-mass spectrometry; qualitative analysis; quantitative analysis