

产品分析

橡胶制品中 N 亚硝酸胺实验室研究

范山鹰, 李淑娟

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要: 本文对橡胶制品中 N 亚硝酸胺检测和产生进行了初步研究, 分别对橡胶原材料、硫化胶和橡胶制品采用气相色谱/热能分析仪进行了 N 亚硝酸胺物质的测定, 实验结果表明: 橡胶原材料中未检出亚硝酸胺, 但在硫化胶和橡胶制品中均检出了亚硝酸胺物质。

关键词: 橡胶原材料; 硫化胶; 橡胶制品; N 亚硝酸胺; 热能分析仪

N 亚硝酸胺是具有 $-N-N=O$ 官能团物质的总称, 大量的动物试验表明, 它们在人体内可能会将 DNA 烷基化, 最终诱发癌症, 其致癌性已经被公认。亚硝酸胺不仅通过呼吸道、消化道等进入人体, 也可以通过皮肤的吸收进入体内诱发癌症。橡胶制品在硫化过程中, 以仲胺(如吗啉、二异丙胺等)为基础的硫化促进剂和硫黄给予体分解后会给出仲胺, 并与空气中或配合剂中的氮氧化物 NOX 在酸性条件下生成稳定的 N 亚硝酸胺。李克, 俞顺章曾研究“亚硝酸胺暴露剂量、时间与肺癌效应关系和致癌多阶段模型的探讨”, 目的是分析所选橡胶工人队列中亚硝酸胺暴露及其有关时间变量的肺癌危险度, 结果表明肺癌危险度随亚硝酸胺暴露年数增加而稳定升高。由此可见亚硝酸胺致癌性对人体健康的危害是特别严重的, 必须引起各相关部门的重视。

本文对橡胶原材料和硫化胶及橡胶制品进行了溶剂抽出物中 N 亚硝酸胺的测定, 结果发现, 在原材料中无 N 亚硝酸胺检出, 但在硫化胶中却检出 N 亚硝酸胺, 橡胶制品中也检出有 N 亚硝酸胺。本文因实验条件限制, 只能在现有的 9 种已有 N 亚硝酸胺标样比对情况下, 半定性是否检出有 N 亚硝酸胺物质, 没能定性和定量检出 N 亚硝酸胺物质的种类和含量。但实验结果说明 N 亚硝酸胺的产生主要存在于橡胶硫化过程中, 并以本文抛砖引玉, 希望引起同行们对橡胶制品中 N 亚硝酸胺测定及产生机理研究的重视。

1 实验方法

1.1 样品中 N 亚硝酸胺的提取

选用适当的溶剂将硫化胶及橡胶制品中的有机物抽提出来。

1.2 N 亚硝酸胺测定

将样品的溶剂抽出物采用气相色谱/热能分析仪(GC/TEA)测定。

2 结果与讨论

2.1 气相色谱/热能分析仪法测定 N 亚硝酸胺原理

热能分析仪是为检测亚硝酸胺和硝基类化合物而特别设计制造的, 能检测出多种 N 亚硝酸胺。国外研究已确定从橡胶制品中检出的 N 亚硝酸胺有: N 亚硝基二甲胺(NDMA)、N 亚硝基二乙胺(NDEA)、N 亚硝基二丙胺(NDPA)、N 亚硝基二丁胺(NDBA)、N 亚硝基哌啶或 N 亚硝基氮杂环己烷(NPIP)、N 亚硝基吡咯烷或 N 亚硝基氮杂环戊烷(NPYR)、N 亚硝基吗啉(NMOR)、N 亚硝基联苄胺(NDBzA)、N 亚硝基双六氢三甲基亚甲酚(NDiNA)如: N 亚硝基 3, 5, 5 三甲基己胺、N 甲基 N 苯基亚硝酸胺(NMPhA)和 N 乙基 N 苯基亚硝酸胺(NEPhA)等。热能分析仪结合气相色谱仪对亚硝酸胺进行分析, 具有高选择性和高灵敏度的特点, 适用于亚硝酸胺的定性、定量分析。

工作原理为用气相色谱对含有亚硝酸胺的混合物进行分离, 再由载气把物质送入接触热解器中。在真空条件下, 含 NO 和 NO₂ 的化合物被从 $-NO$ 或 NO₂ 的键处裂解, 释放出硝基($\cdot NO_2$)或亚硝

酰基($\text{NO}\cdot$)自由基。在高温热解器中,硝基进一步裂解为亚硝酰基自由基。真空将 NO 自由基吸入反应室,在反应室中, NO 自由基被臭氧氧化,

生成二氧化氮(NO_2)。受激的二氧化氮迅速衰退,返回到基态,在衰退过程中发射出近红外线(600nm),射线通过敏感的光电倍增管进行检测。

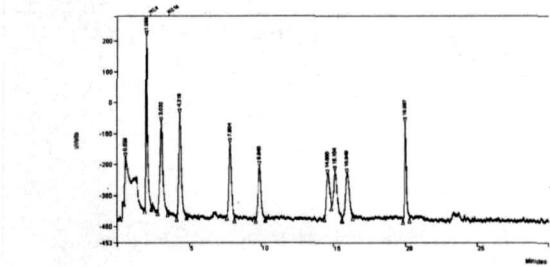
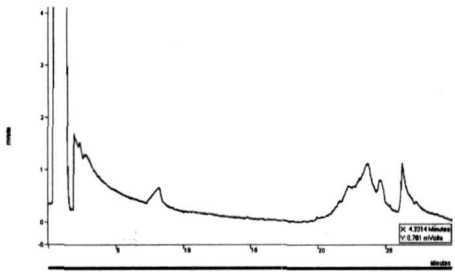


图1 常见9种N亚硝胺物质的标样GC/TEA色谱图

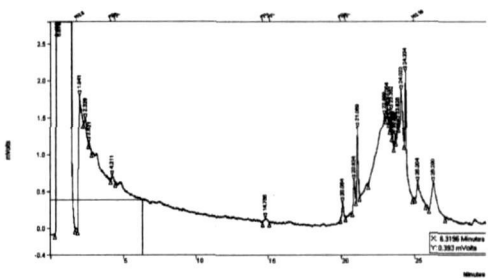
9种N亚硝胺物质的标样分别在保留时间1.98、3.03、4.32、7.80、9.85、14.60、15.10、15.95、19.96min出现,但具体实验过程中相同物质保留时间稍有偏移。本文实验参照这9种N-亚硝胺标样进行讨论。

2.2 原材料N亚硝胺的检测

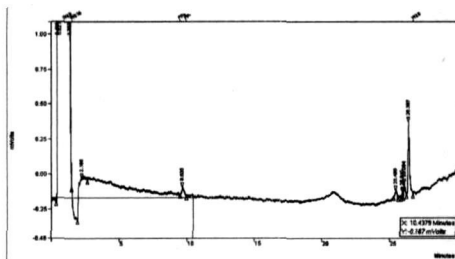
选取天然标胶、丁苯橡胶、氨基甲酸盐类促进剂EZ、次磺酰胺类促进剂NS,进行N亚硝胺测定,实验结果如图2中(a)(b)(c)(d)。



(a) 天然标胶



(b) 丁苯橡胶



(c) 促进剂NS



(d) 促进剂EZ

图2 橡胶原材料N亚硝胺测定GC/TEA谱图

结果表明:天然标胶、促进剂EZ、NS均无已有9种N亚硝胺标样物质中的N亚硝胺检出,说明这些原材料本身无这9种N亚硝胺存在。而丁苯橡胶中在保留时间4.2min、14.7min和20.0min有较小的峰出现,说明有这9种中的3种N亚硝胺物质检出。

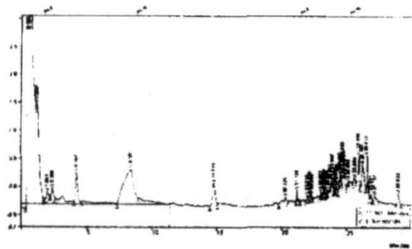
3 硫化橡胶中N亚硝胺的检测

3.1 不同促进剂对硫化胶中N亚硝胺的影响

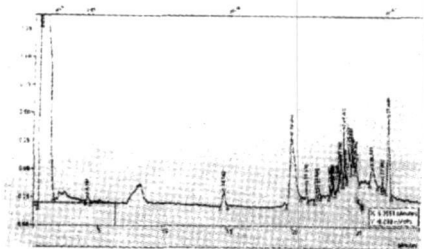
选取相同生胶,不同促进剂,按表1中配方制成硫化胶,进行溶剂抽出,检测抽出物中N亚硝胺物质。实验结果见图3。

表 1 相同生胶不同促进剂 硫化胶配方

配方	生胶	促进剂	硫化剂	活化剂	活化剂
配方 1	天然标胶	NS	硫黄	氧化锌	硬脂酸
配方 2	天然标胶	EZ	硫黄	氧化锌	硬脂酸



(a) 天然标胶+NS



(b) 天然标胶+EZ

图 3 不同促进剂对硫化胶中 N 亚硝胺的影响

实验结果表明:按配方所炼的硫化胶溶剂抽出物中均检出 N 亚硝胺物质。在配方 1 中保留时间 4.2min 和 14.7min 有峰出现,配方 2 中保留时间 4.2min、14.7min 和 19.9min 有峰出现,且 19.9min 的峰值较大。从配方可见,在所用原材料中含有 N 亚硝胺物质的只有天然标胶中的蛋白质和促进剂中的 N,NS 为 N 叔丁基 2 苯并噻唑次磺酰胺,EZ 为二乙基二硫代氨基甲酸锌,而促进剂 NS 是不会产生 N 亚硝胺的,因为 NS 中无仲胺,且 NS 也是推荐使用的不会产生亚硝胺的环保促进剂。EZ 会产生 N 二乙基亚硝胺,但实验结果表明,配方 1 和配方 2 都在 4.2min 和

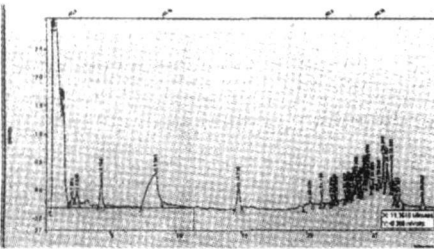
14.7min 有峰出现,且配方 2 在 19.9min 有较大的峰值出现。分析原因可能为:(1)虽然原材料中均无 N 亚硝胺检出,但在硫化胶的溶剂抽出物中均检出有 N 亚硝胺。(2)N 亚硝胺是在硫化过程中发生化学反应产生的。(3)据报道不会产生 N 亚硝胺的促进剂 NS 在硫化胶中也检出了 N 亚硝胺的峰,也可能是天然标胶中的氮所致,也可能是 NS 不纯所致,需进一步深入研究。

3.2 不同生胶对硫化胶中 N 亚硝胺的影响

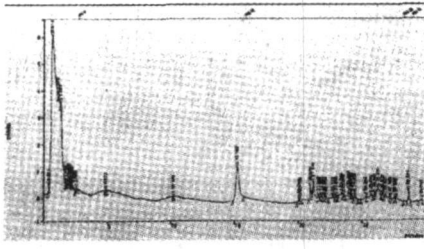
按表 2 中配方制备不同生胶与相同促进剂的硫化胶,对其溶剂抽出物进行 N 亚硝胺的测定,结果如图 4。

表 2 相同促进剂不同生胶 硫化胶配方

配方	生胶	促进剂	硫化剂	活化剂	活化剂
配方 3	天然标胶	NS	硫磺	氧化锌	硬脂酸
配方 4	丁苯橡胶	NS	硫磺	氧化锌	硬脂酸



(a) 天然标胶+NS



(b) 丁苯橡胶+NS

图 4 不同生胶对硫化胶中 N 亚硝胺的影响

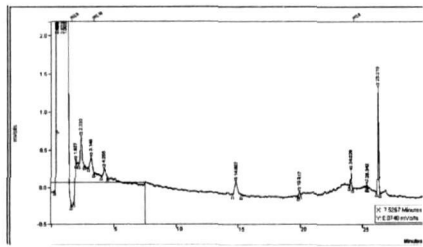
结果表明,配方 3 在保留时间 4.2min 和 14.7min 有较小的峰出现,配方 4 在保留时间

15.2min 有峰出现。天然标胶和丁苯橡胶用 NS 做促进剂均检出 N 亚硝胺物质。

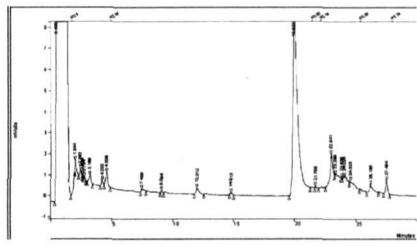
4 橡胶制品中 N 亚硝胺的检测

选取两种家用橡胶制品,测定溶剂抽出物中

的 N 亚硝胺,结果发现,在这两种橡胶制品中均检出了 N 亚硝胺物质,见图 5。



(a) 橡胶制品1



(b) 橡胶制品2

图 5 橡胶制品中 N 亚硝胺测定谱图

橡胶制品 1 在保留时间 4.2min 和 14.8min 有较小的峰出现,而橡胶制品 2 在保留时间 1.94min、4.2min、14.8min 和 19.9min 有峰出现,而 19.9min 的峰强度很大,说明此种 N 亚硝胺物质的含量较高。

通过剖析这两种橡胶制品,它们所用的生胶和促进剂种类与已知配方硫化胶相似,其中橡胶制品 1 与配方 1 相似,橡胶制品 2 与配方 2 相似,从图 3 和图 5 中可发现,橡胶制品 1 和配方 1 均在保留时间 4.2min 和 14.8min 有较小的峰出现,而橡胶制品 2 和配方 2 均在保留时间 4.2min、14.8min 和 19.9min 有峰出现,且 19.9min 的峰强度较大。

5 结论

- 1.天然标胶、促进剂 NS、EZ 均未检出实验中已有 9 种标样的 N 亚硝胺物质。丁苯橡胶中检出了 N 亚硝胺物质。
- 2.不同生胶、相同促进剂的硫化胶所检出的

N 亚硝胺物质有所不同,相同生胶、不同促进剂的硫化胶所检出的 N 亚硝胺物质有所不同。

3.所检两种橡胶制品均检出 N 亚硝胺物质。

4.提取试样中 N 亚硝胺的迁移物最好应在使用环境状态下进行。如婴儿奶嘴和吸嘴应在人工模拟唾液中浸泡提取等,这样才能符合使用的真实情况,才能判断和评价 N 亚硝胺的限量。如 BS EN12868:1999 对橡胶制奶嘴和吸嘴规定该类产品中 N 亚硝胺的总含量不得超过每千克 0.01mg。

5.本文中所标示的检出 N 亚硝胺只局限于图 1 中的 9 种 N 亚硝胺标样,谱图中未指出的已显示保留时间峰值,也可能是未确认的 N 亚硝胺和亚硝基化合物。

6.本文只是对橡胶制品中 N 亚硝胺的检测和产生途径进行了初步探索,有待进一步深入研究。

参考文献:略

(上接第 13 页)

三种液体隔离剂的隔离效果均比较理想,无论是混炼胶还是塑炼胶,均能起到良好的胶片隔离作用,唯一不足的是 2[#]液体隔离剂在配比浓度较高时会出现胶片间打滑现象。从综合性能来看,4[#]、5[#]液体隔离剂最适宜作为混炼胶和塑炼胶的胶片隔离剂。

3 结论

将少量隔离剂混入胶料中,并在混合均匀的前提下,对混炼胶的物理机械性能影响不大;不同牌号的隔离剂对混炼胶的粘合性能影响比较明显,特别是对老化后的粘合性能影响更加突出,实验结果表明:4[#]、5[#]液体隔离剂最适宜作为混炼胶和塑炼胶的胶片隔离剂。