



橡胶油多环芳烃含量检测方法的建立

苍飞飞,董彩玉

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

摘要:介绍橡胶油多环芳烃含量的检测方法。测试前称取油类样品(如果需要的话拔顶油样品),用环己烷稀释,并用二甲基亚砜提取2次,合并提取物,用水相的盐溶液稀释,用环己烷重新提取2次,清洗并干燥环己烷提取物,除去溶剂,称取多环芳烃(PCA)剩余物。

关键词:多环芳烃;检测方法

欧洲议会及欧盟理事会于2005年11月16日在法国签署了2005/69/EC指令并于同年12月9日发布,自2010年1月1日起生效。该指令针对橡胶轮胎(包括摩托车轮胎)、翻新轮胎和填充油中的多环芳烃进行限制。在轮胎的制造过程中,由于使用了含有多种多环芳烃的填充油,产品中或多或少含有此类多环芳烃化合物,而该类化合物具有致癌性。因此针对此法令开展橡胶油多环芳烃含量的检测工作是必要而且有意义的。

多环芳烃(PCA)是指分子中含有3个或3个以上苯环的碳氢化合物,可分为芳香稠环型及芳香非稠环型。芳香稠环型PCA是指分子中相邻的苯环至少有2个共用碳原子的碳氢化合物,如蒽、菲和芘以及相关的硫、氮化合物,芳环上可能带有短链烷烃或环烷烃取代基。芳香非稠环型PCA是指分子中相邻的苯环之间只有1个碳原子相连的化合物,如联苯、三联苯等。

1 实验

1.1 仪器

JSR1004石油产品蒸馏测定器,湖南省津市石油化工仪器有限公司生产;JSR5901减压仪,包括Vigreux分裂蒸馏柱回流头、快速安装“壳型”蒸汽分流器、Kontes/Martin型液体分流器、回流比

控制器快速安装计时器、螺线管、真空测量表、Mcleod测量仪(测真空)、气泡计数器,湖南省津市石油化工仪器有限公司生产;RE-52A旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂生产;MTL-AL104梅特勒天平,精度万分之一,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产;其他为常用测试仪器设备。

1.2 试剂

环乙烷、二甲基亚砜(DMSO)、戊烷、氯化钠、无水硫酸钠、甲苯,分析纯。

1.3 样品制备

根据样品的情况,测定油类样品的真实沸程的分布。

(a) 在100 kPa下,沸点低于300℃的组分不超过5%,样品无需加工,继续测试。

(b) 在100 kPa下,沸点低于300℃的组分在5%~95%之间,通过实验室分馏拔顶样品,用蒸馏剩余物继续测试。

(c) 在100 kPa下,沸点低于300℃的组分超过95%,PCA提取物含量不能测定。

需要真空分馏样品的处理方法如下。

(1) 取250 g样品置于1000 mL圆底烧瓶中,安装1个用于吹洗氮气的浸渍管,将烧瓶与500 mm的Vigreux柱用回流头、比例控制器和适当的接收器连接,并连接真空测量仪(Mcleod

仪)组成真空体系。

(2)加热前,以 $15\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 的化学纯氮气吹洗圆底烧瓶的内容物以去除溶解的氧气。

(3)降低氮气流速到 2 kPa 的压力,撤走分馏体系。维持非常缓和的氮气流量(相对于泡泡计数器为每秒1个泡)来防止沸腾。开始加热圆底烧瓶。开始沸腾时使浓缩物凝聚在柱子上,以平均分布柱子上的加载物来调节加热,这样可以避免柱子上任何1个地方爆沸。

(4)设置回流比 $1:1$ (如 2 s 关闭, 2 s 开启),并开始收集馏分。

(5)在 100 kPa 下,当最高温度达到 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,调节回流比 $2:1$ (4 s 关闭, 2 s 开启),继续收集馏分,直到最高温度达到 $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(6)设置体系的总回流,停止圆底烧瓶和柱子下的加热,使得圆底烧瓶的内容物在真空状态下冷却到 $50\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。加快氮气的吹洗速度,直到达到大气压。连通体系到大气中,拆除装有残留物的烧瓶。

(7)称量馏分及其残留物,精确到克。

需要注意的是初始样品质量与蒸馏物和残余物总量之间的误差不能超过 5 g 。

1.4 测定方法

(1)在烧杯里称取一定量的油样,精确到毫克。如果需要的话稍微加热一下。

(2)在量筒中量取一定量的环己烷,取 10 mL 放入 250 mL 的分液漏斗里,剩下的环己烷将烧杯中的物质定性转移到同一个分液漏斗中。

(3)通过摇晃震荡分液漏斗来混合内容物,并添加 100 mL DMSO 预平衡液进行混合。剧烈摇晃 1 min (大约 100 次),在 $(23\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下萃取。待层完全分离后,至少静置 20 min 。将下层的DMSO萃取液通过1个塞有棉花的漏斗引流到1个 1 L 的分液漏斗中。这样收集到的DMSO萃取液应该是完全干净的,要注意的是塞棉花是用来阻挡细小的脏颗粒,塞好后可以从两层的边界处收集,尤其对于多芳烃油样品。

(4)用 100 mL 的DMSO预平衡液重复萃取上层环己烷液,用同样的塞有棉花的漏斗引流下层的DMSO萃取液到同一个 1 L 的分液漏斗中。

用 10 mL DMSO 预平衡液冲洗棉花,收集洗液到 1 L 的分液漏斗中。安全丢弃棉花塞。

(5)添加 40 mL 环己烷和 400 mL 水相氯化钠溶液到混合有DMSO提取层的 1 L 分液漏斗中。剧烈摇晃 2 min ,使两层彻底分离。

(6)引流下层的DMSO/水/盐溶液到第2个 1 L 的分液漏斗中。经上层的环己烷溶液倒入到 250 mL 分液漏斗中,分别用 25 mL 环己烷连续冲洗第1个 1 L 分液漏斗2次,将洗液添加到 250 mL 分液漏斗中,用 12 mL 去离子水冲洗第1个 1 L 分液漏斗,将冲洗液加入到第2个 1 L 的分液漏斗中。

(7)加 40 mL 环己烷到第2个 1 L 分液漏斗中,剧烈摇晃 2 min 。完全分离后,引流并丢弃下层。经上层合并到 250 mL 分液漏斗中,分别用 5 mL 环己烷连续冲洗第2个 1 L 分液漏斗2次,并将洗液添加到 250 mL 分液漏斗中。

(8)分别用 25 mL 温暖的水相氯化钠溶液冲洗合并的环己烷层2次(大约 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$)。丢弃下层的氯化钠溶液。将洗过的环己烷溶液通过装有折叠滤纸和 5 g 无水硫酸钠的漏斗进行干燥。在 250 mL 加有一些玻璃珠的圆底烧瓶里收集干净的滤液。分别用 8 mL 环己烷冲洗漏斗和干燥剂2遍,收集洗液到同一个圆底烧瓶中。

(9)将圆底烧瓶连接到旋转蒸发器上,使用安全弹簧。调节加热浴的触电温度计到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,在压力 $(1.5\pm 0.5)\text{ kPa}$ 下蒸发溶剂。逐渐变为真空,确保正常的蒸发。当圆底烧瓶仍然含有 $15\sim 17\text{ mL}$ 环己烷溶液时,缓慢连通大气,从加热浴中提起圆底烧瓶。

(10)加一些玻璃珠到 50 mL 圆底烧瓶内,质量接近 0.1 mg 。将 250 mL 圆底烧瓶的内容物用漏斗定量转移到 50 mL 的烧瓶内,为阻挡玻璃珠漏斗中塞有玻璃棉。分别用 5 mL 环己烷连续冲洗 250 mL 烧瓶,收集洗液到 50 mL 烧瓶中。

(11)将 50 mL 圆底烧瓶连接到旋转蒸发器上,使用安全弹簧。在水浴温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、压力为 $(1.5\pm 0.5)\text{ kPa}$ 下蒸发溶剂 1 h 。

(12)从加热浴中提起烧瓶,冷却 5 min 。释放真空,拆下烧瓶且清除外部,如果有必要的话用

戊烷冲洗。用洁净的干布擦拭外部。在室温下冷却 30 min。称量烧瓶的质量精确到 0.1 mg。在 25 °C 下测定 PCA 提取物的折光指数,如果提取物非常粘稠或者是固体提取物则在 80 °C 下测定。

2 结果与讨论

2.1 实验室间测试结果比对

实验室间橡胶油 PCA 含量测试结果对比见表 1。

表 1 实验室间橡胶油 PCA 含量测试结果比对

样品名称	PCA 含量	测试单位
芳烃油 1200*	2.94%	北京橡胶工业研究设计院试验检测中心
芳烃油 1200*	2.94%	中国某炼油厂
芳烃油 1200*	2.90%	日本某检测机构

从表 1 可以看出,根据相同的试验方法,测试相同的样品,测试结果相差不大,符合试验要求。证明此方法已经可以用于检测橡胶油中的多环芳烃含量。

2.2 试验人员测试结果比对

选择某厂生产的环保芳烃油 2* 样品进行实验室试验人员测试结果比对,见表 2。

从表 2 可以看出,根据确定的试验方法,对某厂生产的环保芳烃油 2* 样品进行实验室试验人员测试结果比对,得到了比较理想的结果,证明本实验室有能力承担橡胶油中多环芳烃含量的检测工作。

2.3 加入内标物后橡胶油的 PCA 回收率计算

分别在橡胶油 A1(某炼油厂)中加入三环葱的 2 种稠环芳烃溶液,然后测定其 PCA 含量,并计算其回收率,以考察本方法的准确性。结果见表 3。

表 2 实验室试验人员测试结果比对

试验员	样品质量/g	PCA 质量/g	PCA 含量/%	平均值	平行性 RSD/%	重复性 RSD/%
甲						
试验 1	4.4300	0.1231	2.78	2.76	1.04	1.14
试验 2	4.0823	0.1136	2.78			
试验 3	3.8447	0.1049	2.73			
乙						
试验 1	4.0508	0.1134	2.80	2.76	1.46	
试验 2	3.9176	0.1064	2.72			
试验 3	4.0188	0.1112	2.77			

表 3 加入内标物葱后橡胶油 A1 的测试结果

样品质量/g	样品 PCA 质量/g	添加葱质量/g	PCA 理论质量/g	PCA 实际质量/g	葱回收率/%
4.0222	0.02493764	0.009734	0.03467164	0.0346	99.26
4.0874	0.02534188	0.009734	0.03507588	0.0356	105.38
4.0562	0.02514844	0.019468	0.04461644	0.0421	87.07
4.0494	0.02510628	0.019468	0.04457428	0.0454	104.24
4.1665	0.02583230	0.038936	0.06476830	0.0629	95.20
3.8932	0.02413784	0.038936	0.06307384	0.0625	98.53

从表 3 可以看出,测试到样品葱的回收率在 87.07%~105.38%之间,符合要求。

2.4 橡胶油测试指标及分析

对 2 种橡胶油进行了检测,结果见表 4。

从表 4 可以看出,2 种芳烃油的 PCA 含量都在 3% 以下,均属于环保型芳烃油;碳型组成分析中两者的芳烃含量(C_A)都不高,而是环烷烃含量(C_N)

表 4 环保芳烃油检测结果

项 目	1* 环保芳烃油	2* 环保芳烃油
PCA 含量/%	2.22	2.80
碳型组成		
C_A /%	21.8	17.1
C_N /%	44.5	41.7
C_P /%	33.7	41.2

和石蜡烃含量(C_F)较高,从另外一个侧面反映了2种芳烃油都是环保型芳烃油,符合出口的要求。

3 结论

(1)本研究建立了橡胶油多环芳烃含量的检测方法。

(2)通过实验室之间、实验室试验人员以及加入内标物等试验证明了本检测方法的可靠性。

(3)测试未知样品 PCA 含量和碳型组成,从多个角度来论证测试结果的真实性,得到了满意的结果。

参考文献:略

黄海公司为南京依维柯公司独家供应军用轮胎近 10 年

近日,青岛黄海橡胶股份有限公司配套厂家——南京依维柯有限公司的负责人陪同中国人民解放军驻南京军区军代表来到黄海公司,双方就军用黄海牌 255/100R16 全钢轻卡轮胎的技术改进进行了友好、深入的探讨。

255/100R16 全钢轻卡轮胎是黄海公司自 2002 年 4 月 1 日起为南京依维柯公司配套的产品,双方合作已近 10 年。自 2000 年开始,南京依维柯公司就在国内各地寻求军车配套厂家,其之前合作过的轮胎厂家都没有经过军方的认可。当与黄海公司达成合作意向后,为满足配套军车的各项严格质量要求,黄海公司的技术、生产、模具、销售等部门紧密配合,反复论证设计方案的可行性和合理性,半成品设计坚持高起点、高标准,采用成熟的技术和先进工艺设备进行产品研制。经测试,黄海公司生产的军用轮胎完全能够达到军车使用时的要求:好路面行驶速度可达 $120 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$,能通过沙漠、浅水、泥地,能爬坡。

2002 年 4 月 1 日起,黄海公司成为南京依维柯公司第 1 家也是唯一一家军用 255/100R16 全钢轻卡轮胎配套厂家。近 10 年来,黄海公司每月为南京依维柯公司提供 1500 条轮胎,虽然供货量不大,但需求稳定。黄海公司每年军用轮胎销售额达到 2700 余万元。黄海牌轮胎先后在国庆 50 周年阅兵式和 60 周年大阅兵上亮相,充分展示了我国民族品牌轮胎的风采。

随着国家军事化、科技化的日益发达,部队各方面装备力量也有了新的需求。为进一步加强双方合作,不断鼓励配套厂家跟上部队发展的步伐,军车使用方代表这次在南京依维柯公司主要部门负责人陪同下与黄海公司就军用轮胎在保证各项质量不变的前提下,由原来的有内胎轮胎改进为无内胎轮胎等技术创新事宜进行了磋商。另外,黄海公司还专门设立了南京依维柯公司军代表办公室,欢迎军方代表随时到企业现场办公。

吕晓梅

国产氟橡胶品种有待增加

氟橡胶具有其它橡胶不可比拟的优异性能,主要用于制造耐介质、耐高温制品如密封件、胶管、胶布和油箱等,被广泛应用于汽车、石油化工和航空航天等行业,是许多高技术领域中不可缺少的基础材料。由于氟橡胶性能特殊,国外对其发展十分重视,已经形成了多品种的产品系列,而我国的氟橡胶产品种类相对来说比较单一。

据中投顾问发布的《2010~2015 年中国合成

橡胶行业投资分析及前景预测报告》显示,目前美国、日本等国氟橡胶均有 60 多个牌号,但是我国的氟橡胶品种还不到 10 个,基本上以 26 型和 246 型为主,产品种类较少。国产氟橡胶与国外产品相比依然存在较大的差距。我国氟橡胶行业需要大力开展对新产品的开发和应用技术的研究,以促进国内氟橡胶产业的健康发展。

阿枫