

# 丁苯橡胶中N-亚硝胺的分析测定

耿占杰, 薛慧峰, 秦鹏, 王芳  
(中国石油兰州化工研究中心, 兰州 730060)

**【摘要】**: 确定了气相色谱-热能分析仪(GC-TEA)分析丁苯橡胶中10种N-亚硝胺的色谱分析件。分析测定了丁苯橡胶SBR1500和SBR1500E中的N-亚硝胺, 在SBR1500中检测到一种N-亚硝胺, 经标准品比对分析确定为N-亚硝基二甲胺, 在SBR1500E中未检测出N-亚硝胺。

**【关键词】**: 丁苯橡胶 N-亚硝胺 气相色谱 热能分析仪

联合国环境规划署1987年报道, 在已发现的130多种亚硝胺(Nitrosamines)类物质中, 80%以上可使试验动物致癌, 是强致癌物<sup>[1]</sup>。1988年德国TRGS法规规定了12种被限制的N-亚硝胺, 其中有7种在橡胶制品中发现。1994年德国政府再次通过立法, 限定橡胶硫化和储存工作环境中N-亚硝胺的最大浓度为 $2.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1996年降低至 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 此时对橡胶中N-亚硝胺的研究达到了一个高峰<sup>[2,3]</sup>。目前, 进入欧盟市场的乳液聚合丁苯橡胶(SBR), 需检测N-亚硝基二甲胺(NDMA)、N-亚硝基甲乙胺(NEMA)、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(NPIP)、N-亚硝基吡咯烷(NPYP)、N-亚硝基吗啉(NMOR)、N-亚硝基甲基苯胺(NMPA)、N-亚硝基乙基苯胺(NEPA) 10种N-亚硝胺含量。

国外早在上世纪80年代就开始研究相应的分析方法, 但是所报道的分析方法主要用于橡胶制品如婴儿奶嘴/安抚奶嘴、食品包装材料、气球、安全套、儿童玩具中N-亚硝胺的分析<sup>[4-7]</sup>, 而且有关硫化橡胶中N-亚硝胺的分析报道也非常少<sup>[8]</sup>, 目前尚未查到有关SBR和其它合成橡胶中N-亚硝胺的分析方法。因此, 本文采用GC-TEA分析仪开展10种N-亚硝胺的色谱分析方法研究, 并对两个牌号丁苯橡胶SBR1500和SBR1500E进行N-亚硝胺定性分析。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及设备

气相色谱仪-热能分析仪: GC450-TEA610, TEA610 英国剑桥科学仪器有限公司生产, GC450 美国瓦里安技术有限公司生产。

气相色谱-质谱仪: Trace GC-MS, 美国菲尼根质谱公司。

色谱柱: OV-1 ( $50\text{m}\times 0.53\text{mm}\times 2.65\mu\text{m}$ ), OV-1 ( $50\text{m}\times 0.20\text{mm}\times 0.5\mu\text{m}$ ), SE-54 ( $30\text{m}\times 0.53\text{mm}\times 0.5\mu\text{m}$ ), FFAP ( $50\text{m}\times 0.32\text{mm}\times 0.33\mu\text{m}$ ), FFAP ( $30\text{m}\times 0.25\text{mm}\times 0.5\mu\text{m}$ )。

超声波清洗机: CX-500, 北京市天海双龙医疗设备有限公司生产。

旋转蒸发仪: RE-52AA, 上海亚荣生化仪器厂生产。

### 1.2 试剂

水为蒸馏水。

甲醇、正己烷均为分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司生产。

N-亚硝胺: 10种亚N-硝胺标准物质, NDMA、NEMA、NDEA、NDPA、NDBA、NPIP、NPYP、NMOR、NMPA、NEPA, 均进口。

### 1.3 橡胶样品

乳液聚合丁苯橡胶 SBR1500、SBR1500E，兰州石化公司生产。

#### 1.4 配制标准溶液

用甲醇作溶剂，取10种N-亚硝胺标准品，配制60 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的N-亚硝胺标准溶液A，再稀释为 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~0.15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的N-亚硝胺标准溶液B。

#### 1.5 制备样品溶液

称取10gSBR，用高速万能粉碎机进行粉碎，然后用50mL甲醇进行连续两次超声波萃取，每次萃取时间为1h。萃取结束后，合并两次萃取所得溶液，利用旋转蒸发仪在40 $^{\circ}\text{C}$ 下浓缩至20mL。将浓缩后的溶液转移至100mL的分液漏斗中并加入4mL蒸馏水，然后用10mL正己烷进行反萃取，收集下层溶液，利用旋转蒸发仪继续浓缩至约5mL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 选择色谱分析条件

图 1 是在不同气化室温度（其它色谱条件相同）下得到的溶液 B 和空白甲醇溶剂的 GC-TEA 色谱图。从图中可以看到当气化室温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 时，在 RT=1.90min 处有一较大的色谱峰，而空白甲醇溶剂的色谱图没有，该色谱峰非溶剂所致。此外，在该条件下，未从标准溶液 B 中检出 NEPA 和 NMPA，当气化室温度降为 140 $^{\circ}\text{C}$ 后，RT=1.90min 处的色谱峰明显降低，同时检测到了 NEPA 和 NMPA，这说明当气化室温度较高时，NEPA 和 NMPA 很容易发生分解。尽管气化室温度降低后，可以检测到 NEPA 和 NMPA，但是与其它 N-亚硝胺相比，响应仍较低，这可能与 NEPA 和 NMPA 在色谱柱缓慢分解有关。

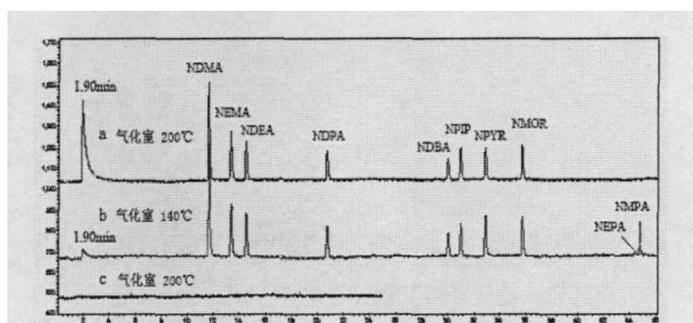
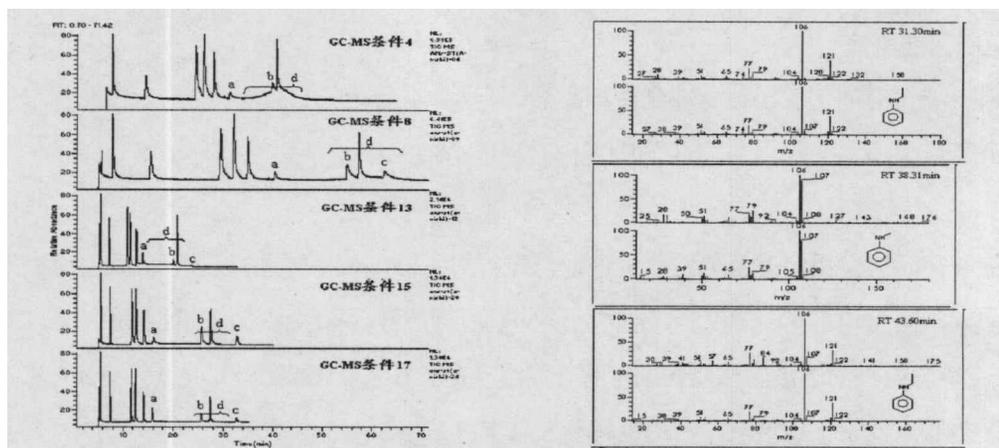


图 1 不同气化室温度下得到的 GC-TEA 色谱图 (a, b-标准溶液 B, c-甲醇)

为了验证在分析过程中 N-亚硝胺的分解情况，进行了分解产物的 GC-MS 条件实验。图 2 N-亚硝胺标准溶液 A 在几个典型的色谱条件下得到的 GC-MS 总离子流图和质谱图。条件实验表明，气化室温度和柱温较高时，均检测到 NMPA 和 NEPA 的不同程度分解的产物 N-甲基苯胺 (MPA) 和 N-乙基苯胺 (EPA)。EPA 独立峰 a 说明 NEPA 储存过程中就已经分解或在气化室气化时分解，包峰 d 说明分解在色谱柱内缓慢进行，形成包峰 (馒头峰)，随着柱温降低，包峰高度降低，逐渐趋于平缓，说明 NMPA 和 NEPA 在柱内分解降低。当柱温低于 140 $^{\circ}\text{C}$ 时，NMPA 分解已经极少，NEPA 分解也明显减少；当柱温低于 120 $^{\circ}\text{C}$ 时，NMPA 和 NEPA 在此柱内流动过程中无分解。条件实验表明，柱温的影响远大于气化室温度的影响，因为样品在气化室瞬间气化，停留时间极短，如果分解则瞬间完成，分解产物会出独立的峰如图中的峰 a，不会形成包峰。根据实验，柱温应低于 120 $^{\circ}\text{C}$ ，如果使用短色谱柱，柱温可

提高至 140℃；气化室温度低于 170℃。



左为总离子流图 (a EPA, b NMPA, c NEPA, d EPA+MPA)  
 右图为 GC-MS 条件 4 的质谱图 (RT31.30min 对应峰 a, RT38.31min、RT43.60min 对应包峰 d)  
 图 2 标准溶液 A 在不同 GC-MS 条件下的总离子流图和质谱图

图 3 列出了利用不同色谱柱得到的典型 GC-TEA 色谱图。从图 3 中可以看出色谱柱 OV-1 和 SE-54 对 N-亚硝胺分离效果很差, FFAP 型色谱柱对 N-亚硝胺的分离效果较好。这可能是由于 N-亚硝胺化合物的极性较大导致的。其中, 柱长为 50m 的 FFAP 的色谱柱分离效果最好, 但分析时间较长, 另外考虑到 NEPA 和 NMPA 在色谱柱中会发生分解, 因此选用柱长为 30m 的 FFAP 色谱柱作为 N-亚硝胺的分析柱。

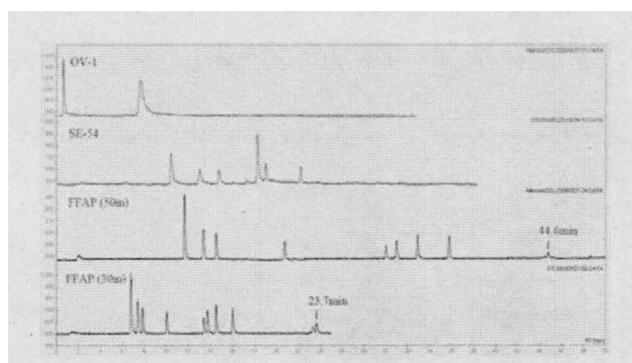


图3 不同色谱柱分离N-亚硝胺的典型色谱图 (标准溶液B)

经过大量条件实验后, 最终确定色谱分析选择 FFAP (30m×0.25mm×0.5μm) 色谱柱, 气化室温度低于 140℃, 最高柱温 140℃。

## 2.2 检测橡胶样品中的N-亚硝胺

选择兰州石化公司生产的丁苯橡胶SBR1500和环保型SBR1500E的, 分别对其甲醇萃取液中的N-亚硝胺进行了测定。

检测结果表明, 在SBR1500的萃取溶液中检测出了一种亚N-硝胺化合物, 经标准品比对分析, 该N-亚硝胺为NDMA。在环保型SBR1500E的萃取溶液中没有检测到亚硝胺。

因为仲胺容易与周围环境中的NO<sub>x</sub>发生反应生成N-亚硝胺<sup>[8]</sup>, 而福美钠 (二甲基二硫代氨基甲酸钠) 在酸性条件下易分解生成二甲胺, 因此推测SBR1500中的N-亚硝胺可能来自生产过程中加入的终止剂福美钠。由于在SBR1500E的配方中没有福美钠, 因此没有检出

NDMA。

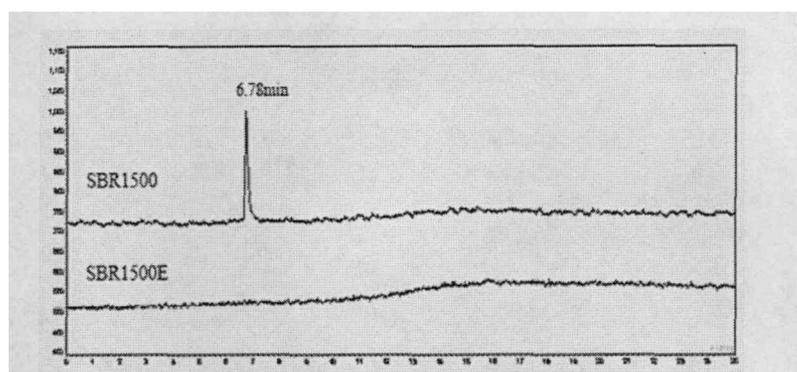


图5 两种橡胶样品的萃取溶液的GC-TEA色谱图

### 3 结论

(1) 通过研究确定了丁苯橡胶中10种待测亚硝胺的色谱分析条件。

(2) 在兰州石化公司生产的SBR1500中检测到一种N-亚硝胺，并进行了定性分析，确定为NDMA。而在环保型SBR1500E中没有检测到亚硝胺。

(3) 本文只对橡胶中检出的N-亚硝胺进行了定性分析，有关定量的研究工作目前正在开展之中。

### 4 参考文献

- [1] Brown J L. N-Nitrosamines Occupational Medicine, Philadelphia, Pa., 1999, 14(2): 839-842.
- [2] Leo C. Goss Jr.; Steven F. Monthey; Hans-Martin Issel. Review and the latest update of N-Nitrosamines in the rubber industry; the Regulated, the Potentially Regulated, and compounding to eliminate nitrosamine formation. The Fall 168th Technical Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, 2005:1547-1977.
- [3] A. Schuch; T. Fruh Nitrosamine Free Curing Systems for Modern Rubber Compounds. *The International Rubber Exhibition and Conference Manchester* 1999 June 7/8/9 and 10. 1999: 1-5.
- [4] Altkofer W; Braune S; Ellendt K; Kettl-Gromminger M; Steiner G. Migration of nitrosamines from rubber products--are balloons and condoms harmful to the human health? *Molecular Nutrition & Food Research*, 2005, 1.49(3): 1613-4125.
- [5] K. Bouma; R. C. Schothorst. Identification of extractable substances from rubber nettings used to package meat products. *Food Additives & Contaminants*, 2003, 20(3): 300-307.
- [6] Zwickpenflug W, Richter E. Rapid method for the detection and quantification of N-nitroso- dibutylamine in rubber products. *J Chromatogr Sci*. 1987 25(11): 506-509.
- [7] Sen NP, Seaman SW, Kushwaha SC. Improved method for determination of volatile nitrosamines in baby bottle rubber nipples and pacifiers. *J Assoc Off Anal Chem*. 1987, 70(3): 434-438.
- [8] Joseph A. Incavo, Melvin A. Schafer Simplified method for the determination of N-nitrosamines in rubber vulcanizates. *Analytica Chimica Acta* 2006, 557: 256-261.