

测试 · 分析

炭黑的总挥发性有机物分析

苍飞飞¹, 桓宇², 牛聃葳¹, 曲晶明³

[1. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143; 2. 瀚德(中国)汽车密封系统有限公司, 北京 100176; 3. 北京市理化分析测试中心, 北京 100089]

摘要:采用空气袋法对不同厂家(分别简称K, Q, O)生产的炭黑SP5000(K), N500(K), N500(Q)和N500(O)的总挥发性有机物(TVOCs)进行热脱附分析。结果表明:4个炭黑产品的TVOCs含量从大到小依次为炭黑SP5000(K), N500(K), N500(Q), N500(O), 其中炭黑SP5000(K)的TVOCs含量比炭黑N500(O)大60多倍;TVOCs中有机物种类从多到少依次为炭黑N500(K), N500(Q)/N500(O), SP5000(K), 其中炭黑N500(K)的TVOCs中有机物种类比SP5000(K)多18种;TVOCs中苯系物含量从大到小依次为炭黑N500(K), N500(Q), SP5000(K), N500(O), 其中炭黑N500(K)的TVOCs中苯系物含量是N500(O)的200多倍;炭黑SP5000(K)和N500(O)的TVOCs中含量最大的有机物为甲酸丁酯, 炭黑N500(K)和N500(Q)的TVOCs中含量最大的有机物为苯酚。

关键词:炭黑;总挥发性有机物;苯系物;热脱附;色谱分析

中图分类号:TQ330.38⁺1;TQ330.7⁺2

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)08-0621-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.08.0621



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着人民生活水平的提高,汽车成为很多家庭的必需品,人们在车内停留的时间也逐渐延长。与此同时,汽车零部件和内饰材料挥发出的有害物质也愈来愈受到人们的关注,而原材料中挥发性有机物(VOCs)是有害物质的真正来源。总挥发性有机物(TVOCs)包括烷类、芳烃类、烯类、卤烷类、脂类、酮类及其他类化合物,会引起儿童、老人等机体免疫功能失调、下降,严重时会造成肝脏或造血系统^[1-7]。

本研究以车用橡胶密封条使用的炭黑作为分析对象,对不同厂家生产的相同品种炭黑的挥发性进行评判,分析其TVOCs的组成。测量TVOCs有多种方法,需要根据期望的结果和材料类型选择。本工作选择更加适合原料级测试的空气袋法测试炭黑的TVOCs。

作者简介:苍飞飞(1976—),女,黑龙江齐齐哈尔人,北京橡胶工业研究设计院有限公司高级工程师,学士,主要从事橡胶及橡胶助剂检测的工作。

E-mail:cffyangkie@126.com

引用本文:苍飞飞,桓宇,牛聃葳,等.炭黑的总挥发性有机物分析[J].橡胶工业,2021,68(8):621-625.

Citation: CANG Feifei, HUAN Yu, NIU Danwei, et al. Analysis of total volatile organic compounds of carbon black[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(8): 621-625.

1 实验

1.1 测试炭黑

卡博特(中国)投资有限公司(简称K)生产的炭黑SP5000和炭黑N500[分别记为SP5000(K)和N500(K)];青州市博奥炭黑有限责任公司(简称Q)生产的炭黑N500[记为N500(Q)];欧励友工程炭(青岛)有限公司(简称O)生产的炭黑N500[记为N500(O)]。

1.2 主要仪器设备

Agilent 7890A-5975C型气相色谱-质谱联用仪和Agilent 7697A型热脱附仪,美国安捷伦公司产品;气体收集器,青岛崂山电子仪器总厂产品。

1.3 测试分析

1.3.1 样品制备

称取50 g炭黑样品用纱布包裹好,备用;将10 L的气袋抽真空,充入氮气,反复3次;然后将备用

的炭黑放到10 L的气袋中,再次抽取真空,用流量计计算充入高纯氮气5 L;将装好的5个炭黑样品气袋放入70 °C烘箱中加热2 h,在规定时间结束后取出,在室温下冷却至室温;用Tenax TA[®]管收集气袋中挥发气体,收集速率为200 mL·min⁻¹,收集12 min,气体为2.4 L,备用^[5]。

将取样袋和空白袋放在恒温箱中,将连接到每个袋子上的聚四氟乙烯管通过恒温箱中适当的开口穿出;取样袋和空白袋加热一段时间后处于稳定状态,然后将蒸汽取样装置同时连接到每袋连接的聚四氟乙烯管上,采用合适的管接头(包括包含聚四氟乙烯套圈的不锈钢压缩配件),以确保蒸汽取样装置与聚四氟乙烯管之间无泄漏连接。

温度校准后,测试TVOCs的气体收集体积为1~3 L。如有需要,可额外收集挥发性有机化合物。有限的采样量(小于3 L)可能会影响甲醛的检测限(按照ISO 16000-3测定)^[6]。

1.3.2 TVOCs测试

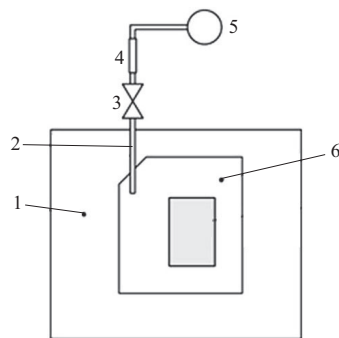
按照ISO 16000-6^[7]对TVOCs进行测试,试验样品和空白样品的TVOCs收集仪器见图1。

2 结果与讨论

图2—5分别示出了炭黑SP5000(K), N500(K), N500(Q)和N500(O)的总离子流色谱。表1—4分别示出了炭黑SP5000(K), N500(K), N500(Q)和N500(O)总离子流色谱数据。

2.1 TVOCs含量

表5示出了4个炭黑产品的TVOCs测试结果。



1—烘箱;2—聚四氟乙烯管;3—吸附管;4—阀门;
5—泵;6—样品气袋。

图1 TVOCs收集仪器示意

Fig. 1 Schematic diagram of TVOCs collection instrument

从表5可以看出,来自3个不同厂家的4个炭黑产品中,炭黑SP5000(K)的TVOCs含量最大,炭黑N500(K), N500(Q)和N500(O)的TVOCs含量依次减小,其中炭黑SP5000(K)的TVOCs含量比炭黑N500(O)大60多倍。

2.2 TVOCs中有机物种类

4个炭黑产品中,炭黑SP5000(K), N500(K), N500(Q)和N500(O)的TVOCs中有机物分别为10, 28, 12和12种,其中炭黑N500(K)的TVOCs中有机物种类比炭黑SP5000(K)多18种。

2.3 TVOCs中苯系物含量

4个炭黑产品的TVOCs中有机物种类繁多,有苯系物和直链烃等化合物,根据测试结果将每种炭黑的TVOCs中苯系物质量加起来进行比较,炭黑N500(K)的TVOCs中苯系物质量高达919.62 ng,其次是炭黑N500(Q)的TVOCs中苯系物质量为229.2 ng,然后是炭黑SP5000(K)的TVOCs中

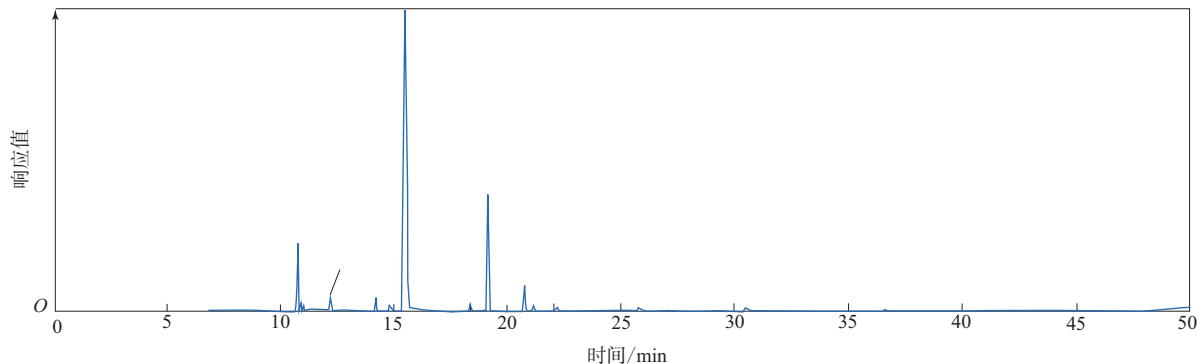


图2 炭黑SP5000(K)的总离子流色谱

Fig. 2 Total ion flow chromatography of carbon black SP5000(K)

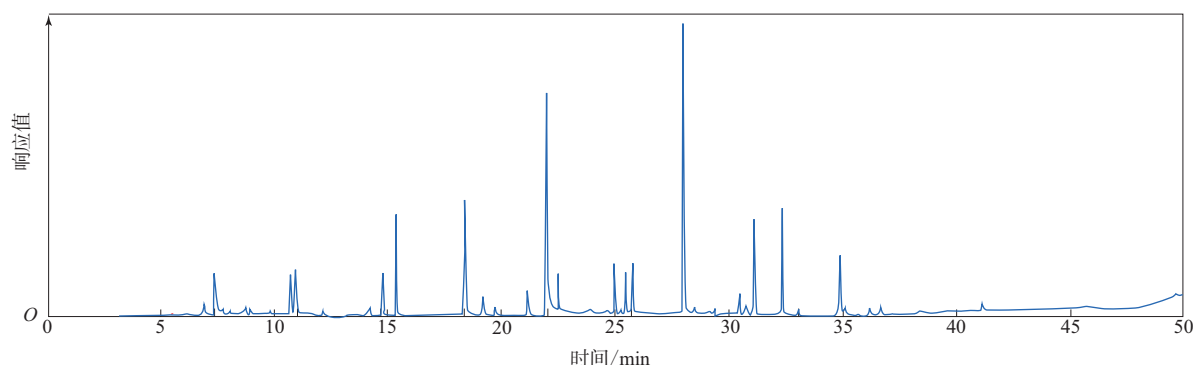


图3 炭黑N500(K)的总离子流色谱

Fig. 3 Total ion flow chromatography of carbon black N500 (K)

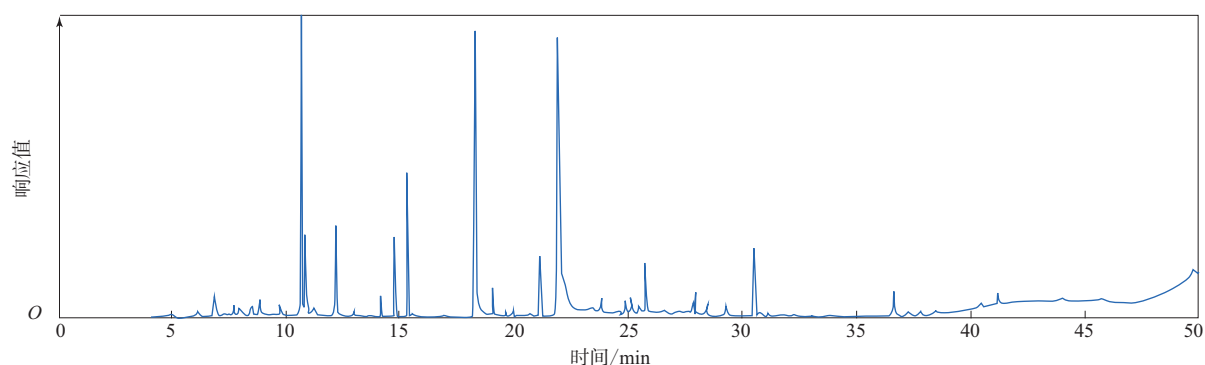


图4 炭黑N500(Q)的总离子流色谱

Fig. 4 Total ion flow chromatography of carbon black N500 (Q)

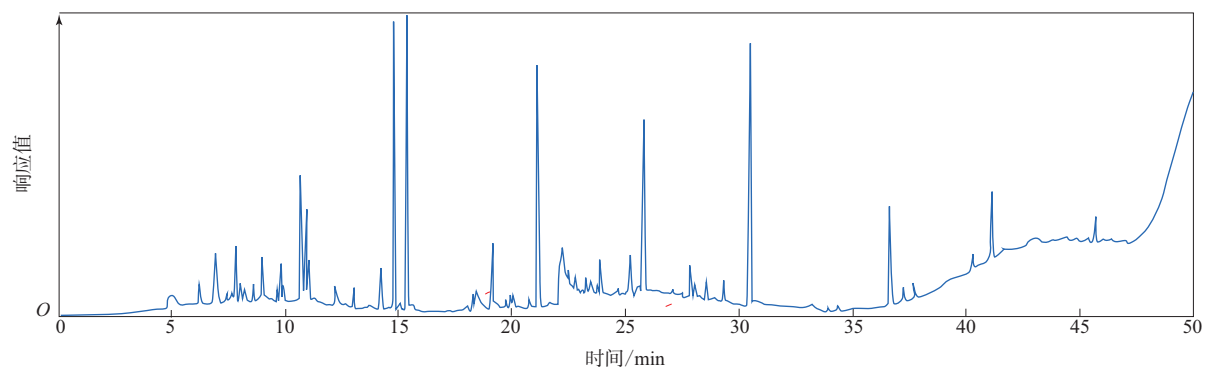


图5 炭黑N500(O)的总离子流色谱

Fig. 5 Total ion flow chromatography of carbon black N500 (O)

苯系物质量为105.21 ng, 炭黑N500(O)的TVOCs中苯系物质量为4.46 ng, 其中炭黑N500(K)的TVOCs中苯系物质量是炭黑N500(O)的200多倍。

2.4 TVOCs中含量最大的有机物

表6示出了4个炭黑产品的TVOCs中含量最大的有机物物质。

从表6可以看出, 将4个炭黑产品的TVOCs中

含量最大的有机物筛选出来, 炭黑SP5000(K)和N500(O)的TVOCs中含量最大的有机物是甲酸丁酯, 炭黑N500(K)和N500(Q)的TVOCs中含量最大有机物是苯酚。

3 结论

(1) 4个炭黑产品的TVOCs含量从大到小依次为炭黑SP5000(K), N500(K), N500(Q),

表1 炭黑SP5000(K)总离子流色谱数据

Tab.1 Total ion flow chromatographic data of carbon black SP5000(K)

序号	保留时间/ min	面积	物质名称	质量/ng
1	8.941	947 469	己烷	16.17
2	9.507	608 355	乙酸乙酯	10.22
3	9.834	246 285	三氯甲烷	3.86
4	10.769	22 436 060	丁醇	393.32
5	10.933	3 300 377	环己烷	57.47
6	11.042	2 406 544	苯	33.83
7	12.241	6 766 265	乙二醇乙醚	118.30
8	14.239	4 093 025	甲苯	71.38
9	15.474	292 669 517	甲酸丁酯	5 136.28
10	20.760	6 922 530	α -蒎烯	121.04
总计		340 396 427	TVOCs	5 961.87

注:面积为响应值与时间的乘积。

表2 炭黑N500(K)总离子流色谱数据

Tab.2 Total ion flow chromatographic data of carbon black N500(K)

序号	保留时间/ min	面积	物质名称	质量/ ng
1	7.444	2 791 350	叔丁胺	48.53
2	8.089	430 000	二硫化碳	7.09
3	8.979	347 860	正己烷	5.65
4	9.833	430 000	三氯甲烷	16.23
5	10.751	2 202 832	丁醇	38.20
6	10.941	2 290 989	环己烷	39.75
7	11.041	814 505	苯	8.20
8	12.249	596 803	乙二醇乙醚	10.02
9	13.058	430 000	4-甲基-2-戊酮	7.09
10	13.666	430 000	二甲基二硫	7.09
11	14.230	363 901	甲苯	5.93
12	15.410	5 056 162	甲酸丁酯	88.28
13	18.380	6 716 265	N,N-二甲基乙酰胺	117.42
14	19.143	809 959	丙酸丁酯	13.76
15	19.725	398 435	环己酮	6.53
16	21.977	16 107 733	苯酚	282.25
17	22.495	1 730 345	苯乙烯	29.87
18	24.947	2 601 528	水杨醛	45.20
19	25.474	1 972 468	苯乙酮	34.16
20	25.774	2 854 493	2-苯异丙醇	49.64
21	27.99	14 516 385	苯并二氧杂苯	254.32
22	28.499	380 748	癸醛	6.22
23	29.171	430 000	苯类化合物	7.09
24	29.316	430 000	萘	7.09
25	30.761	1 154 908	苯并噻唑	19.81
26	31.106	5 270 175	1,3-二(1-甲基乙烯基)苯	92.04
27	32.332	6 440 966	1,4-二异丙基苯	112.59
28	35.130	973 562	苯类化合物	16.63
总计		79 447 203	TVOCs	1 376.68

注:同表1。

表3 炭黑N500(Q)总离子流色谱数据

Tab.3 Total ion flow chromatographic data of carbon black N500(Q)

序号	保留时间/ min	面积	物质名称	质量/ ng
1	8.053	210 000	二硫化碳	3.23
2	8.980	423 367	正己烷	6.97
3	9.824	210 000	三氯甲烷	8.02
4	10.742	6 489 816	正丁醇	113.45
5	10.941	1 890 800	环己烷	32.73
6	11.050	778 943	苯	7.63
7	12.222	2 966 467	乙二醇乙醚	51.61
8	14.230	515 016	甲苯	8.58
9	15.374	3 357 480	甲酸丁酯	58.47
10	18.371	7 728 183	N,N-二甲基乙酰胺	135.18
11	19.134	606 822	丙酸丁酯	10.19
12	21.968	12 161 141	苯酚	212.99
总计		37 548 035	TVOCs	649.05

注:同表1。

表4 炭黑N500(O)总离子流色谱数据

Tab.4 Total ion flow chromatographic data of carbon black N500(O)

序号	保留时间/ min	面积	物质名称	质量/ ng
1	8.053	280 000	二硫化碳	4.46
2	8.989	297 151	正己烷	4.76
3	9.842	280 000	三氯甲烷	5.99
4	10.733	587 964	正丁醇	9.86
5	10.932	360 071	环己烷	5.86
6	12.240	280 000	乙二醇乙醚	4.46
7	13.049	280 000	4-甲基-2-戊酮	4.46
8	14.221	280 000	甲苯	4.46
9	15.383	1 486 383	甲酸丁酯	25.63
10	18.462	280 000	N,N-二甲基乙酰胺	4.46
11	19.144	284 450	丙酸丁酯	4.53
12	7.817	864 923	十一烷	14.72
总计		6 400 942	TVOCs	93.65

注:同表1。

表5 4个炭黑产品的TVOCs测试结果

Tab.5 TVOCs test results of 4 carbon black products

炭黑品种	质量/ng	质量浓度/(ng·L ⁻¹)
SP5000(K)	5 961.88	2 484.12
N500(K)	1 376.69	573.62
N500(Q)	649.03	270.43
N500(O)	93.63	39.01

N500(O),其中炭黑SP5000(K)的TVOCs含量比炭黑N500(O)大60多倍。

(2)4个炭黑产品的TVOCs中有机物种类从多到少依次为N500(K),N500(Q)/N500(O),SP5000(K),其中炭黑N500(K)的TVOCs中有机

表6 4个炭黑产品的TVOCs中含量最大的有机物
Tab. 6 The highest content organic compounds of TVOCs of 4 carbon black products

炭黑品种	有机物	炭黑品种	有机物
SP5000 (K)	甲酸丁酯	N500 (Q)	苯酚
N500 (K)	苯酚	N500 (O)	甲酸丁酯

物种种类比炭黑SP5000 (K) 多18种。

(3) 4个炭黑产品的TVOCs中苯系物含量从大到小依次为炭黑N500 (K), N500 (Q), SP5000 (K), N500 (O), 其中炭黑N500 (K) 的TVOCs中苯系物含量是炭黑N500 (O) 的200多倍。

(4) 4个炭黑产品的TVOCs中含量最大的有机物的分别为: 炭黑SP5000 (K) 和N500 (O) 是甲酸丁酯, 炭黑N500 (K) 和N500 (Q) 是苯酚。

参考文献:

- [1] 王亮, 黄江玲, 刘丹丹. 汽车内饰零部件及其材料VOC含量分析的采样方法[J]. 汽车工艺与材料, 2012(12): 12-17.
WANG L, HUANG J L, LIU D D. Sampling method for VOC content analysis of automotive interior parts and materials[J]. Automobile Technology & Material, 2012(12): 12-17.

- [2] 国家环境保护总局. 车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法: HJ/T 400—2007[S]. 北京: 中国环境科学出版, 2008.
[3] 环境保护部与国家质量监督检验检疫总局. 乘用车内空气质量评价指南: GB/T 27630—2011[S]. 北京: 中国环境科学出版, 2012.
[4] 童玉贵, 黄萍, 方伟光, 等. 胶鞋整鞋挥发性有机物释放量的快速无损检测[J]. 橡胶工业, 2014, 61(11): 692-696.
TONG Y G, HUANG P, FANG W G, et al. Rapid non-destructive determination of volatile organic compounds in whole shoes[J]. China Rubber Industry, 2014, 61(11): 692-696.
[5] 唐巍巍, 李学辉, 钟义林, 等. 上海市居民住宅室内空气中典型VOCs浓度水平与污染特征[J]. 环境化学, 2021, 40(4): 1038-1047.
TANG W B, LI X H, ZHONG Y L, et al. Study on concentration levels and pollution characteristics of typical VOCs in indoor air of residential buildings in Shanghai[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(4): 1038-1047.
[6] 范洁, 樊灏, 沈振兴, 等. 西安市新装修公共场所空气污染物浓度分析及健康风险评估[J]. 环境科学, 2021, 42(5): 2153-2158.
FAN J, FAN H, SHEN Z X, et al. Concentration analysis and health risk assessment of air pollutants in newly decorated public places in Xi'an[J]. Environmental Science, 2021, 42(5): 2153-2158.
[7] 康家宁. 公共建筑室内空气主要污染物浓度水平及风险评估[D]. 北京: 北京建筑大学, 2020.

收稿日期: 2021-02-26

Analysis of Total Volatile Organic Compounds of Carbon Black

CANG Feifei¹, HUAN Yu², NIU Danwei¹, QU Jingming³

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China; 2. Beijing Wanyuan Hande Automotive Sealing System Co., Ltd, Beijing 100176, China; 3. Beijing Center for Physical & Chemical Analysis, Beijing 100089, China)

Abstract: The total volatile organic compounds (TVOCs) of carbon black SP5000 (K), N500 (K), N500 (Q) and N500 (O) produced by different manufacturers (referred to as K, Q, O respectively) were analyzed by thermal desorption method using air bags. The results showed that, the order of the TVOCs content of 4 carbon black products from high to low was carbon black SP5000 (K), N500 (K), N500 (Q) and N500 (O), and the TVOCs content of carbon black SP5000 (K) was more than 60 times higher than that of carbon black N500 (O). The order of the types of organic compounds from many to least in the TVOCs was carbon black N500 (K), N500 (Q) / N500 (O) and SP5000 (K), and there were 18 more organic compounds in the TVOCs of carbon black N500 (K) than that of carbon black SP5000 (K). The order of the content of benzene series in the TVOCs from large to small was carbon black N500 (K), N500 (Q), SP5000 (K) and N500 (O), and the benzene series content in the TVOCs of carbon black N500 (K) was 200 times more than that of carbon black N500 (O). The organic compound having the highest content in the TVOCs of carbon black SP5000 (K) and N500 (O) was butyl formate, and the organic compound having the highest content in the TVOCs of carbon black N500 (K) and N500 (Q) was phenol.

Key words: carbon black; total volatile organic compounds; benzene series; thermal desorption; chromatographic analysis