



中华人民共和国国家标准

GB/T 29614—2021

代替 GB/T 29614—2013

硫化橡胶 多环芳烃含量的测定

Vulcanized rubber—Determination the content of polycyclic aromatic hydrocarbons

(ISO 21461:2012, Rubber—Determination of the aromaticity of oil in vulcanized rubber compounds, MOD)

2021-10-11 发布

2022-05-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 GB/T 29614—2013《硫化橡胶中多环芳烃含量的测定》，与 GB/T 29614—2013 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 更改了方法 A 中制备样品的试剂(见 4.2.2.1, 2013 年版的 4.2.3.1)；
- 增加了使用乙醛的可选程序(见 4.4.3.2.9)；
- 更改了方法 B 中测试的多环芳烃数量(见第 5 章, 2013 年版的第 5 章)；
- 更改了方法 B 中抽提试剂(见 5.2.1, 2013 年版的 5.2.1)；
- 更改了方法 B 的样品称样量(见 5.5.1, 2013 年版的 5.5.1)；
- 更改了附录 D 中精密度数据(见表 D.1, 2013 年版的表 1)。

本文件使用重新起草法修改采用 ISO 21461:2012《橡胶 硫化胶中芳烃油的测定》。

本文件与 ISO 21461:2012 相比在结构上有较多调整,附录 A 列出了本文件与 ISO 21461:2012 的章条编号对照一览表。

本文件与 ISO 21461:2012 的技术差异及原因如下：

- 关于规范性引用文件,本文件做了具有技术性差异的调整,以适应我国技术条件,调整的情况集中反映在第 2 章“规范性引文文件”中,具体调整如下：
 - 用修改采用国际标准的 GB/T 3516 代替了 ISO 1407(见 4.3.2)；
- 更改了 4.4.3“NMR 分析”,增加了国际标准中缺少的 2 个测试步骤；
- 增加了第 5 章“方法 B:气相色谱-质谱法”,因为气相色谱-质谱法测定多环芳烃含量被国内外广泛使用；
- 将附录 D 中精密度数据更改为国内试验室比对数据,同时增加了 2 个样品的精密度数据及配方,使数据更全面；
- 根据方法 B 的要求,增加了资料性附录 E“18 种多环芳烃和 3 种内标物的保留时间、分子式、相对分子质量、定性离子和定量选择离子”；
- 根据方法 B 的要求,增加了资料性附录 F“18 种多环芳烃和 3 种内标物的典型气相色谱-质谱色谱图”。

本文件做了下列编辑性改动：

- 为与现有标准协调,将标准名称改为《硫化橡胶 多环芳烃含量的测定》。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会通用试验方法分技术委员会(SAC/TC 35/SC 2)归口。

本文件起草单位：上海市质量监督检验技术研究院、山东玲珑轮胎股份有限公司、赛轮集团股份有限公司、三角轮胎股份有限公司、安徽佳通乘用车子午线轮胎有限公司、双钱集团上海轮胎研究所有限公司、怡维怡橡胶研究院有限公司、北京市理化分析测试中心、河北艾迪尔复合材料有限公司、山东金宇轮胎有限公司、贵州轮胎股份有限公司、山东华盛橡胶科技有限公司、风神轮胎股份有限公司、湖北省标准化与质量研究院、中南民族大学、北京橡胶橡胶轮胎检测技术服务有限公司、北京橡胶工业研究设计院有限公司。

本文件主要起草人：刘峻、韩陈、陈雪梅、贾爱瑞、曾海唤、马秀菊、周忠伟、李莉、吴海边、董文武、刘强、张清智、刘雪娇、邵鹏、陈啟荣、李雪松、张云东、李卫国、胡谋兵、王丽娥、徐凯、张玉亮、刘晴晴、郑宁娟、罗自立、梅慧、李琳、苍飞飞、张悦頔、丁晓英。

本文件于 2013 年首次发布，本次为第一次修订。

硫化橡胶 多环芳烃含量的测定

警告——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题，使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

注意：使用文件规定的程序有可能涉及一些物质的使用或产生，可能产生一些废物。这有可能导致本地环境危害，应在使用后参照相应的文件进行安全处理和处置。

1 范围

本文件描述了一种测定硫化橡胶中多环芳烃含量的方法。方法 A 是核磁共振氢谱法，方法 B 是气相色谱-质谱法。

本文件适用于硫化橡胶中多环芳烃含量的测定，也适用于轮胎中多环芳烃含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 3516 橡胶 溶剂抽出物的测定(GB/T 3516—2006, ISO 1407:1992, MOD)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

多环芳烃 polycyclic aromatic hydrocarbon; PAH

分子中含有两个或两个以上苯环的碳氢化合物。

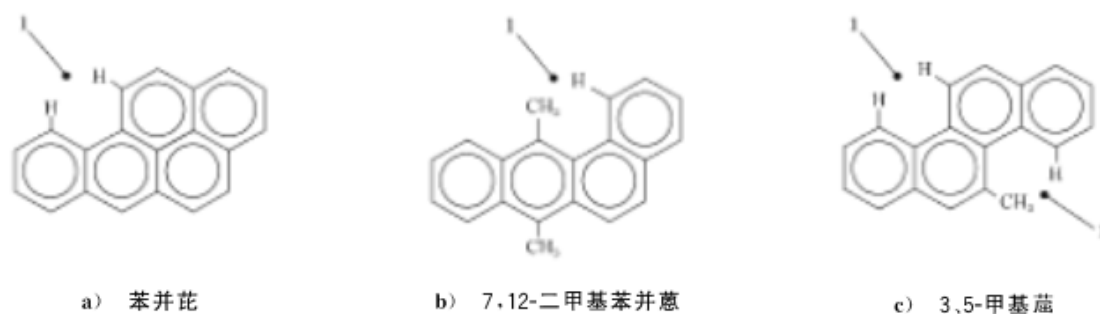
注：根据苯环的连接方式可将多环芳烃分为多苯代脂肪烃、联苯和稠合多环芳烃三类。

4 方法 A：核磁共振氢谱法(^1H NMR)

4.1 原理

三个或多个环组成的非线性 PAH 分子结构中在分子边沿有典型的三边凹区，这个区域的氢原子被叫作“湾区氢”(见图 1)， ^1H NMR 波谱仪能够很灵敏地识别并定量这个区域的氢原子，也就是多环芳烃的特征氢原子。

本方法描述了使用 ^1H NMR 测定样品溶液中“湾区氢”含量(质量分数)的步骤，从而表征硫化橡胶中油的芳烃特性。“湾区氢”含量越高，芳香性就越高。



标引序号说明:

1——湾区。

图 1 常见的湾区氢

4.2 试剂和材料

除非另有规定,所有试剂均应为分析纯级。

4.2.1 抽提溶剂

丙酮,分析纯或更高级纯度。

4.2.2 制备样品的试剂

4.2.2.1 正庚烷,分析纯或更高级纯度。

4.2.2.2 氮气,纯度>99.9%,用于保护提取物在干燥步骤中不被氧化。

4.2.2.3 六甲基二硅氧烷(HMDS),99.5%,NMR 级,或四甲基硅烷(TMS),99.5%,NMR 级。

4.2.2.4 氘代氯仿(CDCl_3),氘代度>99.95%,包含 0.05%TMS 或 0.03%HMDS,NMR 级。采用 TMS 或 HMDS 的共振峰来对化学位移进行校准,或者市售含有 HMDS 或 TMS 的氘代氯仿。

4.2.2.5 乙醛(可选),纯度 $\geq 99.5\%$,将乙醛加入到含 TMS 或 HMDS 的氘代氯仿中使其体积分数为 0.6%。所添加的乙醛可在约 9.8 ppm 处形成共振峰,这有助于取得良好相位的波谱图。为了避免乙醛长期放置产生的分解产物干扰,试验时应使用新制备的乙醛。

4.3 设备

4.3.1 分析天平:精确到 0.1 mg。

4.3.2 提取装置:应符合 GB/T 3516 的规定。

4.3.3 蒸气浴。

4.3.4 抽提纯化装置,包括以下部分:

a) 单个样品的单次纯化用器具(手动过滤操作):

- 1) 2 mL,5 mL,25 mL 或 30 mL 的注射器,带圆锥形推进件,可手动进行固相萃取(SPE)纯化操作;
- 2) 固相萃取柱(SPE):含 500 mg 或 1 000 mg 硅胶。

b) 多个样品的同时纯化用器具(可选):

- 1) 2 mL,5 mL,25 mL 或 30 mL 的注射器,带圆锥形推进件,可手动进行固相萃取(SPE)纯化操作;
- 2) 固相萃取柱(SPE):含 500 mg 或 1 000 mg 硅胶;

- 3) 固相提取装置,接真空泵,可同时净化多种提取物;
- 4) 玻璃测试管,收集提取液。
- c) 实验室玻璃仪器。
- d) 一次性针头。

4.3.5 核磁共振波谱仪,至少 200 MHz,宜采用如下条件对数据进行采集:

- 探头: ^1H ;
- 相位角: 30° ;
- 谱宽: $-2\text{ ppm}\sim+12\text{ ppm}$;
- 采样次数:256;
- 延迟时间:2 s。

注: ppm 为核磁共振波谱中化学位移 δ 的表示形式。

4.4 分析步骤

4.4.1 样品提取

4.4.1.1 样品量应足够多,以能提供至少 0.35 g 的提取油。附录 B 给出了从轮胎中制备洁净样品的指南。

4.4.1.2 样品厚度不超过 0.7 mm 或大小不超过 $1\text{ mm}\times 1\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的颗粒。

4.4.1.3 将试样用小滤纸卷起并放入到抽提器中(4.3.2)或直接把试样放入到抽提器中。向抽滤瓶中注入丙酮,提取 8 h。

4.4.1.4 为避免氧化,使用氮气(4.2.2.2)吹干提取液。

4.4.2 提取液的纯化

4.4.2.1 称取干燥的提取物,精确至 0.1 mg,加入一定体积正庚烷,以使其浓度达到 100 mg/mL,可能有一些不溶物,制备三瓶各 1 mL 的正庚烷溶液。

4.4.2.2 SPE 柱的调节:用 5 mL 或 10 mL 的注射器注入 5 mL 或 10 mL 正庚烷。

4.4.2.3 当所有的正庚烷都注射完,把正庚烷溶液定量地转移到 SPE 柱中,用烧杯或玻璃瓶收集洗脱液。

另取 0.5 mL 正庚烷冲洗瓶子,以保证把蒸发残留物完全地转移到 SPE 柱中。

4.4.2.4 当所有的正庚烷溶液被吸收到 SPE 柱后,开始用 25 mL 正庚烷洗脱非极性组分。在洗脱过程中,保持平稳流速,流速不超过 5 mL/min。

4.4.2.5 当所有 25 mL 正庚烷通过 SPE 柱时,停止收集洗脱液。

4.4.2.6 为避免氧化,使用氮气(4.2.2.2)吹干洗脱液。为加快干燥速度,样品可在 50°C 的真空炉中放置 2 h~3 h。

4.4.2.7 称量干燥残余物(精确到 0.1 mg),计算回收百分数。

4.4.2.8 使用另外两个预先准备的两瓶溶液(4.4.2.1),重复提取液纯化过程两次。

4.4.2.9 计算三次回收百分数的平均值。如果单个测试值在平均值的 $\pm 5\%$ 内,进行 4.4.3 的操作。否则,继续抽提纯化过程直到三个测试值都在平均值的 $\pm 5\%$ 内。

4.4.3 NMR 分析

4.4.3.1 概述

对 4.4.2.7 和 4.4.2.8 中得到的纯化提取物,进行 ^1H NMR 谱测定。

4.4.3.2 NMR 测试

4.4.3.2.1 在一个小玻璃瓶中,溶解从 4.4.2.7 和 4.4.2.8 中得到的纯化提取物[如用 5 mL 滴管,取约 1 mL 氘代氯仿(4.2.2.4)]。如果有需要,用小型磁力搅拌器或机械搅拌机加速溶解;如果溶剂不够,多加一些氘代氯仿。

4.4.3.2.2 对溶解后的三个纯化抽取物进行核磁共振测试。

4.4.3.2.3 向核磁共振样品管中添加约 0.5 mL 样品溶液(4.4.3.2.1),将样品置入仪器中按 4.3.5 条件进行核磁实验。

4.4.3.2.4 获得自由感应衰减信号(FID)后,使用窗函数(LB=0.3 Hz)对其进行傅立叶变换获得频谱(见附录 C),用 TMS 以 0.00 ppm 定标,或用 HMDS 以 0.06 ppm 定标。

4.4.3.2.5 校正频谱的基线。

4.4.3.2.6 校正基线:在 11.5 ppm,10.5 ppm,6.0 ppm,−0.5 ppm 和 −1.5 ppm 处设置校正点,校正基线,相位和基线校正之后的谱图如图 2 所示。

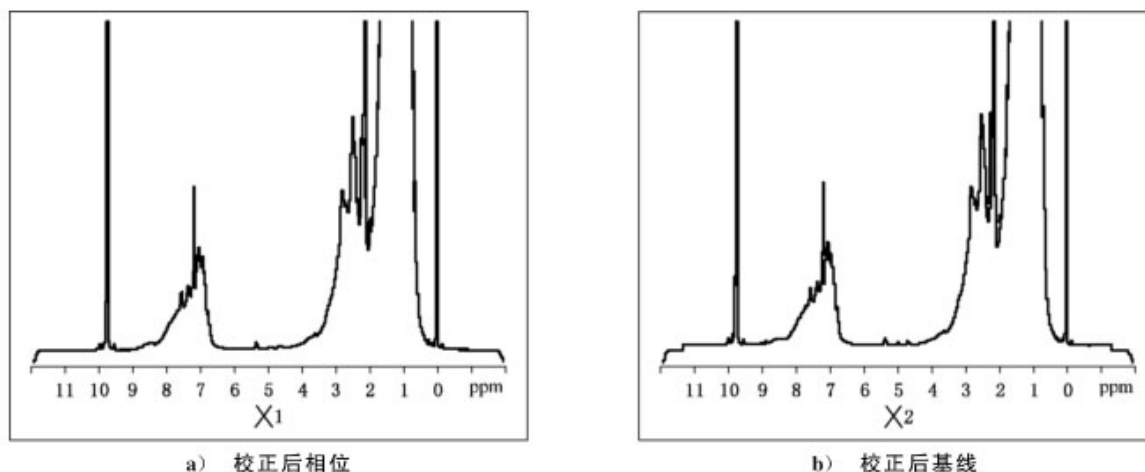


图 2 校正后的提取物¹H NMR 谱图

4.4.3.2.7 对氢谱进行积分并记录以下面积:

- I_0 :芳香烃面积(6.0 ppm~9.5 ppm),包括氯仿信号(未氘代的氯仿);
- I_{00} :脂肪类和烯烃类区域面积(0.2 ppm~5.8 ppm),包括 1.5 ppm 处水信号(水来自氘代氯仿);
- I_1 :纯芳香烃面积(6.0 ppm~9.5 ppm);
- I_2 :湾区氢面积(8.3 ppm~9.5 ppm);
- I_3 :纯脂肪类和烯烃类区域面积(0.2 ppm~5.8 ppm)。

4.4.3.2.8 溶剂空白试验,进行含有 TMS 或 HMDS 的氘代氯仿溶剂(4.2.2.4) ¹H-NMR 谱测定。根据空白试验结果,用溶剂中杂质(CHCl₃)和水含量来校正芳香烃面积 I_0 以及脂肪类和烯烃类区域面积 I_{00} 。

使用公式(1)和公式(3)或公式(2)和公式(4)计算上述校正。

$$I_1 = I_0 - \text{CH}_{\text{blank}} \times \left(\frac{\text{TMS}}{\text{TMS}_{\text{blank}}} \right) \quad \dots\dots\dots (1)$$

或

$$I_1 = I_0 - \text{CH}_{\text{blank}} \times \left(\frac{\text{HMDS}}{\text{HMDS}_{\text{blank}}} \right) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$I_3 = I_{00} - \text{Water}_{\text{blank}} \times \left(\frac{\text{TMS}}{\text{TMS}_{\text{blank}}} \right) \quad \dots\dots\dots (3)$$

或

$$I_3 = I_{00} - \text{Water}_{\text{blank}} \times \left(\frac{\text{HMDS}}{\text{HMDS}_{\text{blank}}} \right) \dots\dots\dots (4)$$

式中:

CH_{blank} ——空白试验中含 TMS 或 HMDS 氘代氯仿(4.2.2.4)从 6.0 ppm 到 9.5 ppm 的积分面积;

$\text{Water}_{\text{blank}}$ ——空白试验含 TMS 或 HMDS 的氘代氯仿(4.2.2.4)中水从 1.0 ppm 到 1.8 ppm 的积分面积(本积分面积考虑了溶剂中的水含量);

$\text{TMS}_{\text{blank}}$ 或 $\text{HMDS}_{\text{blank}}$ ——空白试验中含有 TMS 或 HMDS 氘代氯仿(4.2.2.4)中 TMS(或 HMDS)的积分面积;

TMS 或 HMDS ——样品溶液中 TMS 或 HMDS 的积分面积。

4.4.3.2.9 如果波谱的良好相位难以获得时,可采用乙醛的可选程序。使用 0.6% 的乙醛溶液(4.2.2.5),以帮助对波谱进行定相;使用约 9.8 ppm(乙醛)和 0.0 ppm(TMS)或 0.06 ppm(HMDS)的峰值进行相位校正。按照与不使用乙醛的样品相同的方式进行处理,并进行以下校正。

——积分 I_{00} 还包括在约为 2.2 ppm 处乙醛脂肪族质子信号。

——乙醛的脂肪族质子的校正是利用样品中乙醛质子(CHO 约为 9.8 ppm)的积分信号强度(AA)来计算,因为乙醛沸点非常低(21 °C),所以其浓度可能会随着时间的变化而变化。

——考虑到乙醛的存在,对积分 I_3 进行的附加校正公式(5)或公式(6)为:

$$I_3 = I_{00} - \text{Water}_{\text{blank}} \times \left(\frac{\text{TMS}}{\text{TMS}_{\text{blank}}} \right) - 3 \times \text{AA} \dots\dots\dots (5)$$

或

$$I_3 = I_{00} - \text{Water}_{\text{blank}} \times \left(\frac{\text{HMDS}}{\text{HMDS}_{\text{blank}}} \right) - 3 \times \text{AA} \dots\dots\dots (6)$$

4.4.3.2.10 对从 4.5.7 和 4.5.8 得到的三个纯化提取物进行核磁共振测试,含芳香油化合物和 MES 油的提取物的 ^1H NMR 谱见附录 C。

4.5 计算

对于三个纯化提取物中的任意一种,使用公式(7)计算湾区氢 $w(\text{H}_{\text{bay}})$ 的百分比,结果取平均值,保留到小数点后两位。

$$w(\text{H}_{\text{bay}}) = \frac{I_2}{I_1 + I_3} \times 100\% \dots\dots\dots (7)$$

其中符号在 4.4.3.2.7 中定义。

4.6 精密度

精密度数据见附录 D。

5 方法 B:气相色谱-质谱法

5.1 原理

试样经超声波水浴提取,提取液冷却后即为待测溶液,用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)测定,内标法定量。

5.2 试剂和材料

5.2.1 甲苯,色谱纯或更高。

5.2.2 18 种 PAHs 混合标准溶液,18 种 PAHs 见附录 E。

5.2.3 内标物 1:八氘代萘溶液(naphthalene-d₈),用于校正附录 E 中 2 号 PAH。

5.2.4 内标物 2:十氘代芘溶液(pyrene-d₁₀),或十氘代蒽溶液(anthracene-d₁₀),或十氘代菲溶液(phenanthrene-d₁₀),用于校正附录 E 中 3 号~12 号 PAH。

5.2.5 内标物 3:十二氘代芘溶液(perylene-d₁₂),或十二氘代苯并[a]芘溶液[benzo(a)pyrene-d₁₂],三苯基苯(triphenylbenzene),用于校正附录 E 中 13 号~21 号 PAH。

5.2.6 内标物混合溶液的配制:准确移取适量内标物 1(5.2.3)、内标物 2(5.2.4)、内标物 3(5.2.5),用甲苯(5.2.1)稀释成含内标物 1 质量浓度为 1.0 mg/L、内标物 2 质量浓度为 1.0 mg/L、内标物 3 质量浓度为 1.0 mg/L 的内标物混合溶液。至少应使用 3 种内标物质。

5.2.7 混合标准溶液配制:准确移取适量 18 种 PAHs 混合标准溶液(5.2.2),用甲苯(5.2.1)逐级稀释成质量浓度为 0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.500 mg/L 的系列标准溶液各 1 mL,再分别加入 100 μL 内标物混合溶液(5.2.6),混合均匀。标准溶液浓度可根据样品中待测物质浓度调整。

注:基于萘与其他 17 种 PAH 相比,具有相对挥发性,它在与皮肤接触类产品中是一种难以评估的物质,所产生的萘的测试结果往往只反映测试样品在测定时的一个短暂的状态。

5.3 仪器和设备

5.3.1 气相色谱-质谱联用仪。

5.3.2 超声波水浴装置。

5.3.3 分析天平:精确至 0.1 mg。

5.4 样品制备

用剪刀(或类似工具)将样品剪成粒径小于 3 mm 的颗粒。若待测样为轮胎结构,可参照附录 B 裁取试片。

5.5 分析步骤

5.5.1 提取

准确称取 0.20 g~1.00 g(精确到 0.1 mg)剪碎后的样品,放入螺口刻度试管(带密封盖),准确加入 10 mL 甲苯并密封试管,置于超声波水浴装置中,在 60 ℃ 温度下超声 1 h。提取完毕,冷却提取液,取出刻度试管冷却至室温并混合均匀,此提取液可依据其实际情况直接进样,或者用甲苯(5.2.1)稀释后用于测试。

准确移取 1 mL 稀释后的上述待测液,加入 100 μL 内标物混合溶液(5.2.6),混匀后进行气相色谱-质谱分析。高浓度样品可进行二次提取测试。

注:可根据称样量调整萃取溶剂的体积;可根据样品中多环芳烃含量调整定容体积和稀释/浓缩倍数以满足方法检出限的要求。

5.5.2 内标标准曲线的绘制

对混合标准溶液(5.2.7)进行气相色谱-质谱分析,以待测物的质量浓度比值为横坐标,待测物 and 对应内标物峰面积的比值为纵坐标作图,可得一条通过原点的直线,即内标标准曲线。

5.5.3 测定

5.5.3.1 测试条件

可供参考的气相色谱-质谱条件如下:

- a) 色谱柱:30 m×0.25 mm×0.25 μm,5%苯基-甲基聚硅氧烷或者其他等效色谱柱;
- b) 升温程序:50℃保持2 min,以25℃/min升温至200℃保持0 min;以8℃/min升温至300℃保持15 min;
- c) 进样口温度:280℃;
- d) 接口温度:280℃;
- e) 离子源温度:270℃;
- f) 四极杆温度:150℃;
- g) 电离方式:EI;
- h) 电离能量:70 eV;
- i) 质量扫描范围:40 u~450 u;
- j) 测定方式:选择离子监测(SIM);
- k) 进样方式:脉冲无分流进样,进样压力103.45 kPa(15 psi),1 min后开阀;
- l) 载气:氦气,纯度≥99.999%,1.0 mL/min;
- m) 进样量:1.0 μL;
- n) 溶剂延迟:5 min。

5.5.3.2 气相色谱-质谱定性及定量分析

根据各实验室自身仪器所适合的分析条件对混合标准溶液及待测液进行分析,根据色谱峰的保留时间见附录E中多环芳烃的定性离子进行定性分析。参考附录E中的定量离子,采用内标法定量。气相色谱-质谱选择离子色谱图见附录F。

5.5.3.3 空白试验

除不加试样外,按照上述步骤进行空白试验。

5.5.4 结果计算

按公式(8)和公式(9)计算待测液中多环芳烃的浓度。

$$X_i = \frac{(C_i - C_{\text{blank}}) \times V \times B}{m} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$X_{\text{总量}} = \sum X_i \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

X_i ——试样中每种多环芳烃的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

C_i ——待测液中每种多环芳烃的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

C_{blank} ——空白溶液中每种多环芳烃的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——待测液的体积,单位为毫升(mL);

B ——待测液的稀释因子;

m ——试样的质量,单位为克(g);

$X_{\text{总量}}$ ——试样中多环芳烃的总量,单位为毫克每千克(mg/kg)。

试验结果取两次测定结果的平均值,保留至小数点后一位。

5.5.5 精密度

同一实验室两次平行测定结果的相对标准偏差不大于10%。

6 试验报告

试验报告应至少包括下列信息:采用方法 A 测试的报告应包含下述列项中的 a)~g);采用方法 B 测试的报告应包含下述列项中的 a)~b)以及 g)~l)。

- a) 本文件编号 GB/T 29614—2021;
- b) 待测样品的详细说明;
- c) 固相萃取柱(SPE)的信息;
- d) 按照 5.2.7 和 5.2.8 计算的三个回收率和平均值;
- e) I_1 、 I_2 、 I_3 和 H_{BAY} 的平均值;
- f) 不包括在本文件中的任何操作,或如(4.3.5)中的 NMR 参数,如与指定的不同,被视为可选的操作;
- g) 测试的日期;
- h) 色谱柱的详细情况;
- i) 每种多环芳烃的含量及总的多环芳烃含量;
- j) 检出限;
- k) 测试中出现的异常现象;
- l) 与本文件存在差异的任何操作细节或可选条件,如不同于文件中规定的仪器测试参数。

附录 A

(资料性)

本文件与 ISO 21461:2012 相比的结构变化情况

本文件与 ISO 21461:2012 相比在结构上有较多调整,具体章条编号对照情况见表 A.1。

表 A.1 本文件与 ISO 21461:2012 的章条编号对照情况

本文件章条编号	对应的 ISO 21461:2012 的章条编号
4	—
4.1	6.3.1 的第 2、3、4、5 段
4.2	4
4.2.1	4.1, 4.1.1
4.2.2	4.2
4.2.2.1	4.2.1
4.2.2.2	4.2.2
4.2.2.3	4.2.3
4.2.2.4	4.2.4
4.2.2.5	4.2.5
4.3	5
4.3.1	5.1
4.3.2	5.2
4.3.3	5.3
4.3.4	5.4
4.3.5	5.5
4.4	6
4.4.1	6.1
4.4.1.1	6.1.1
4.4.1.2	6.1.2
4.4.1.3	6.1.3
4.4.1.4	6.1.4
4.4.2	6.2
4.4.2.1	6.2.1
4.4.2.2	6.2.2
4.4.2.3	6.2.3
4.4.2.4	6.2.4
4.4.2.5	6.2.5
4.4.2.6	6.2.6

表 A.1 本文件与 ISO 21461:2012 的章条编号对照情况 (续)

本文件章条编号	对应的 ISO 21461:2012 的章条编号
4.4.2.7	6.2.7
4.4.2.8	6.2.8
4.4.2.9	6.2.9
4.4.3	6.3
4.4.3.1	6.3.1 第 1 段
4.4.3.2	6.3.2
4.4.3.2.1	6.3.2.1
4.4.3.2.2	—
4.4.3.2.3	—
4.4.3.2.4	6.3.2.2
4.4.3.2.5	6.3.2.3
4.4.3.2.6	6.3.2.4
4.4.3.2.7	6.3.2.5
4.4.3.2.8	6.3.2.6
4.4.3.2.9	6.3.2.7
4.4.3.2.10	6.3.2.8
4.5	7
4.6	—
5	—
6	8
附录 A	—
附录 B	附录 B
附录 C	附录 A
附录 D	附录 C
附录 E	—
附录 F	—

除上表列出的章条外,本文件其他章条编号与 ISO 21461:2012 无变化。

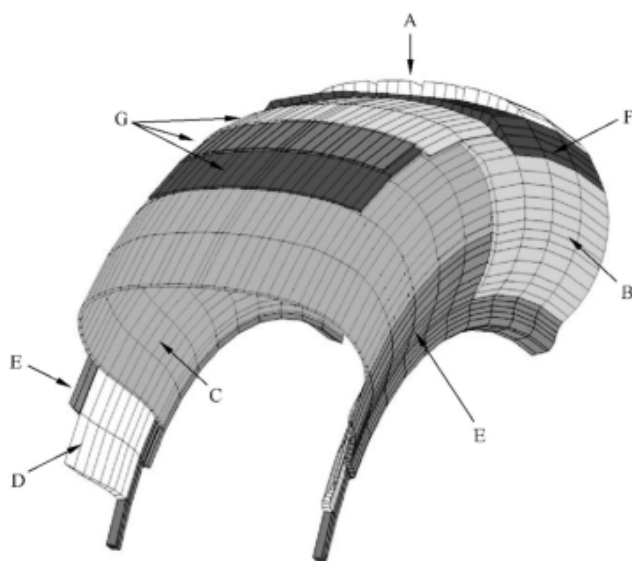
附录 B

(资料性)

轮胎上洁净橡胶样品的制备

B.1 概述

轮胎本身结构的复杂性导致取样过程繁琐。如图 B.1 所示轮胎包含多个不同的部分。同时,需要一定程度的经验来判断和观察轮胎的切割样。本附录是为如何解剖轮胎以及从切割样上取样提供基本指导。



标引序号说明:

- A —— 胎面;
- B —— 胎侧;
- C —— 内衬层和胎体帘布层;
- D —— 三角胶;
- E —— 子口护胶/耐磨胶;
- F —— 基部胶;
- G —— 带束层。

图 B.1 轮胎结构

图 B.1 所示结构是一个轮胎主要结构的示意图,但是由于设计的不同,可能导致实际样品与图示结构不完全相同。

观察一个平整的横切面,如果有条件可以借助放大镜,这有助于在取样前辨认样品的结构。

B.2 仪器

B.2.1 剖片机,用于从轮胎上将材料切割成 0.1 mm~0.2 mm 厚度的试片。任何针对弹性材料取样而设计的合适的仪器都可以采用。

B.2.2 小刀和切割工具,以及合适的护目镜和防护服。

B.2.3 放大镜。

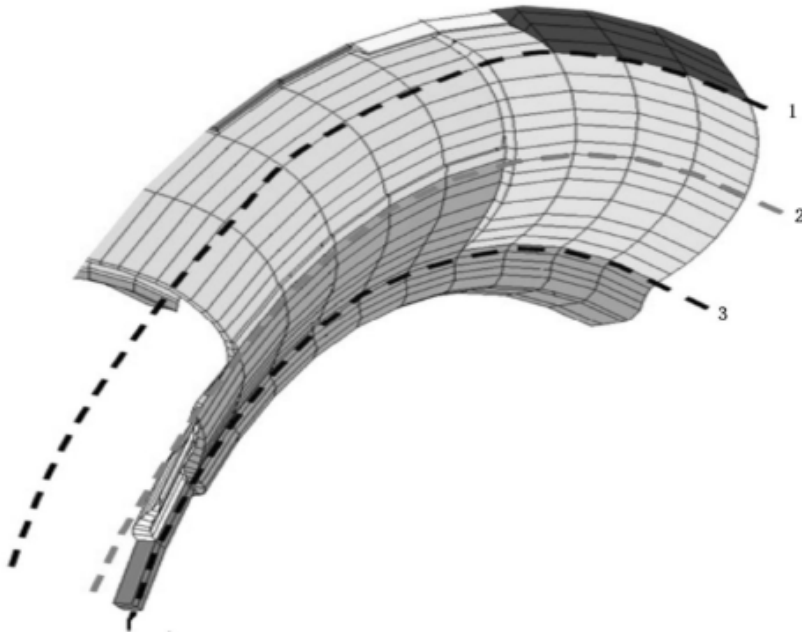
B.3 操作步骤

以下取样步骤仅针对从新的轮胎上取得合适尺寸的切割样(取决于轮胎的尺寸)。进行适当的修改后,这个步骤能适用于目前市面上的所有型号和尺寸的轮胎(如轿车胎,卡车胎,摩托车胎等)。

如 4.4.1.1 所述,每个部分至少需提取 0.35 g 的油,意味着最小取样量介于 2 g~20 g 之间。这是由可抽提物质的含量所决定的。此外,由于实际限制,由厚度小于 1 mm 的硫化橡胶组成的轮胎结构(如:轿车胎的带束层和胎体帘布层),可能很难取得足够的样品用于分析。

按照以下步骤取样:

- a) 第 1 步:用合适的切割工具,从轮胎上割下一块切割样,包含:胎面胶,基部胶(如果存在),和带束层(如图 B.1 的 A、F 和 G)。观察切割样的横断面确认不存在任何可能污染样品的材料。采用剖片机从胎面上切取一个完整的样品,若存在基部胶,样品表面的 0.1 mm~0.5 mm 部分需剖下丢弃,避免被相邻的胶料污染。
- b) 第 2 步:从轮胎上割下的胎侧部分,包含:胎侧胶,子口护胶,三角胶,内衬层,及被包埋在内衬层和胎侧之间的胎体帘布层(如图 B.1 的 B、C、D 和 E)。胎圈钢丝应与切割片分开,随后切割片被如下步骤分解成各个部分。
 - 1) 子步骤 2A:将切割片用小刀沿图 B.2 所示的切割线 1 和切割线 2 切下,从胎侧切取平整的样品,根据对胎侧横断面的观察来设置剖片深度,利用剖片机获得所需的内衬层样品。胎侧样品表面的 0.5 mm~1 mm 部分需剖下丢弃,防止样品被相邻的胶料污染。但由于内衬层的厚度很薄,这个要求不太容易达到。在这种情况下,需借助放大镜仔细检查以排除帘布层可能带来的污染。
 - 2) 子步骤 2B:将切割片用小刀沿图 B.2 所示的切割线 2 和切割线 3 切下,这部分平整的样品用来制得子口护胶和三角胶样品,根据对胎侧横断面的观察来设置剖片深度,借助剖片机将不感兴趣的部分小心地剖去。



标引序号说明:
1——切割线 1;
2——切割线 2;
3——切割线 3。

图 B.2 胎侧部分切割

B.4 照片

图 B.3~图 B.15 示范了操作过程中的各个步骤。



图 B.3 第 1 步:用小刀和切割槽切取胎面部分



图 B.4 第 1 步:从轮胎上取下一片胎面部分

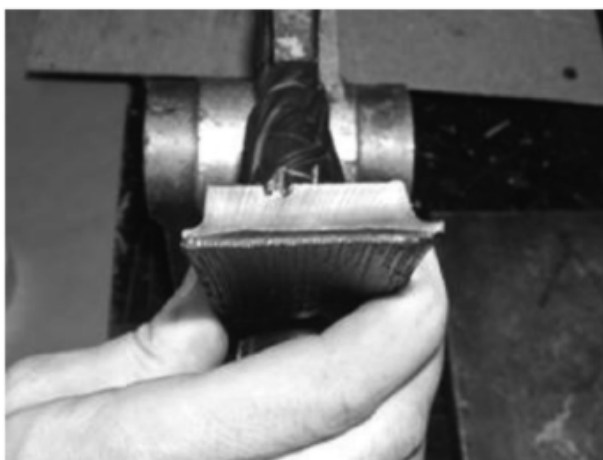


图 B.5 第 1 步:在剖去带束层前观察(图示的轮胎中没有基部胶)



图 B.6 第 1 步:剖去表层胶料后的胎面胶样品,可用于分析



图 B.7 第 2 步:如图 B.2 所示沿切割线 3 切去胎圈钢丝



图 B.8 第 2 步:如图 B.2 所示沿切割线 1 切去胎侧部分



图 B.9 第 2 步:切去胎面和胎圈钢丝后的胎侧部分



图 B.10 子步骤 2A:如图 B.2 所示沿切割线 2 切去后的胎侧部分



图 B.11 子步骤 2A:胎侧部分的表层借助剖片机处理以获得干净的胎侧样品



图 B.12 子步骤 2A: 剥去表层胶料后的胎侧胶样品, 可用于分析

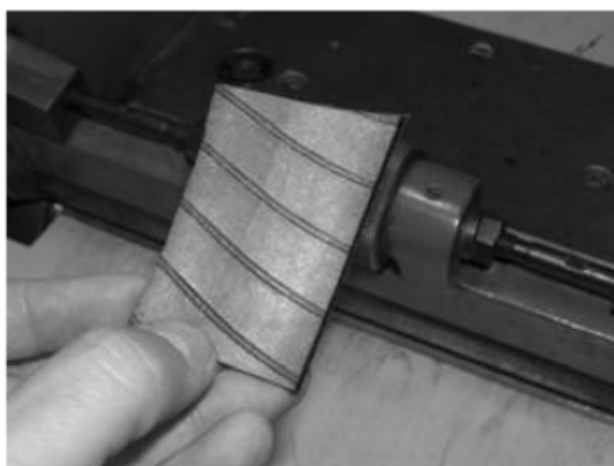


图 B.13 子步骤 2A: 从胎侧部分制取内衬层样品

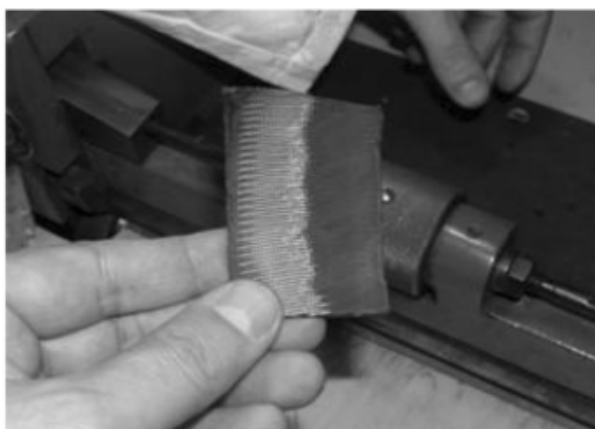


图 B.14 子步骤 2B: 从胎侧部分制取耐磨胶和三角胶样品
(介于图 B.2 所示的切割线 2 和切割线 3 之间)

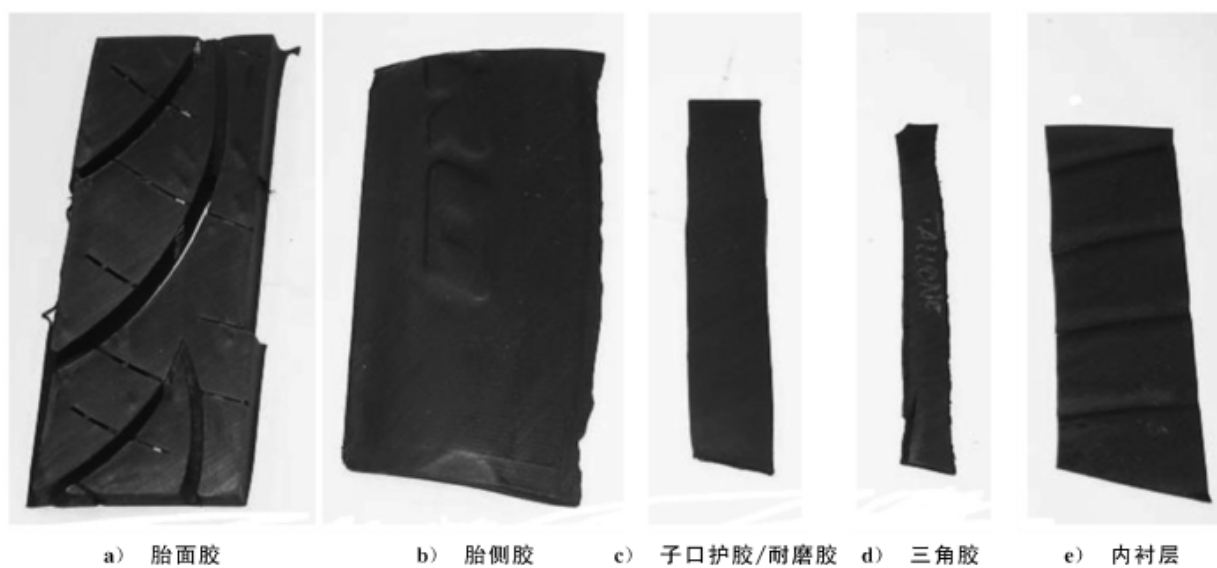


图 B.15 可以用于分析的样品

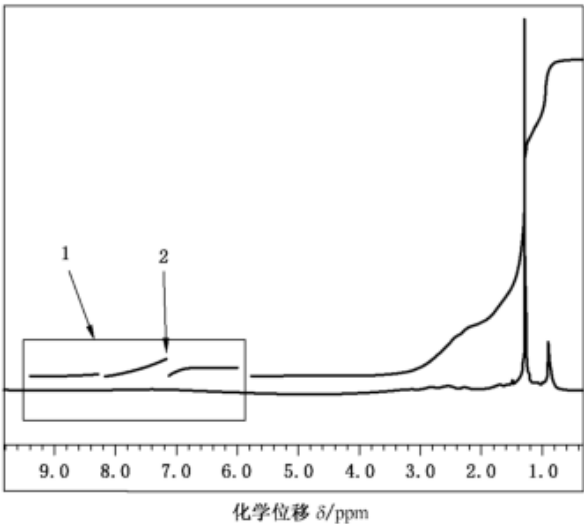
附 录 C

(资料性)

含芳香油化合物和 MES 油提取物的¹H NMR 谱

C.1 全谱

全谱见图 C.1 和图 C.2。

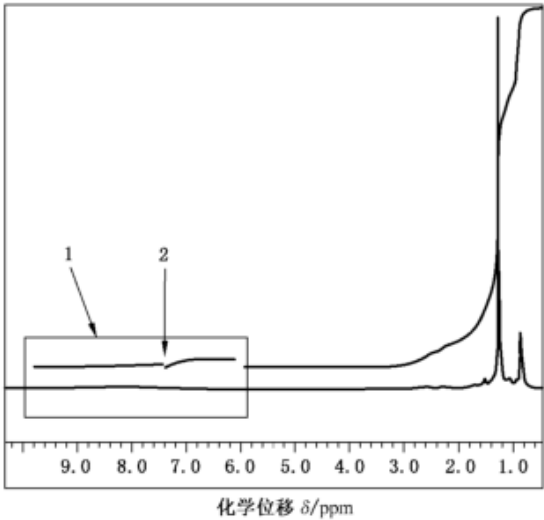


标引序号说明：

1——芳烃区；

2——未氘代的 CHCl₃。

图 C.1 含芳香油化合物提取物的¹H NMR 谱图



标引序号说明：

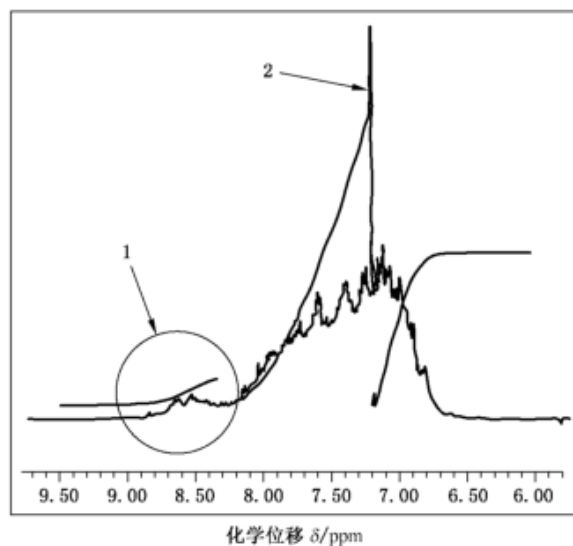
1——芳烃区；

2——未氘代的 CHCl₃。

图 C.2 含有 MES 油的化合物提取物的¹H NMR 谱图

C.2 放大芳香区的特定“湾区”(圆圈)

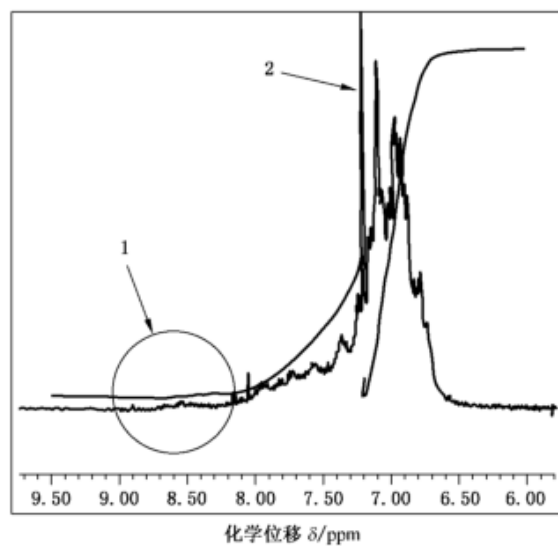
放大芳香区的特定“湾区”见图 C.3 和图 C.4。



标引序号说明:

- 1——湾区(8.3 ppm 到 9.5 ppm);
- 2——未氧代的 CHCl_3 。

图 C.3 含芳烃油[$w(\text{H}_{\text{Bay}}) = 0.46$]的胶料提取物芳烃湾区氢 ^1H NMR 谱



标引序号说明:

- 1——湾区;
- 2——未氧代的 CHCl_3 。

图 C.4 含芳烃油[$w(\text{H}_{\text{Bay}}) = 0.04$]的胶料提取物芳烃湾区氢 ^1H NMR 谱

附 录 D
(资料性)
精 密 度

7 个实验室参加了实验室比对项目。测定 3 个不同橡胶样品的“湾区氢”含量(质量分数)(所采用的配方见表 D.2)。实验室内重复性试验为 2 个。精密度的计算、重复性和再现性的表示都按照 GB/T 14838—2009 执行,测定 1 型实验室精密度,结果见表 D.1。

表 D.1 ¹H NMR 测定“湾区氢”含量(质量分数)的精密度数据

样品	平均值 %	实验室内			实验室间		
		S_r	r	(r)	S_R	R	(R)
1 号样品	0.697	0.03	0.08	13.0	0.05	0.15	21.8
2 号样品	0.152	—	—	—	0.03	0.08	53.2
3 号样品	0.074	—	—	—	0.01	0.03	36.5
参加实验室数量: $p=7$; 样品数量 $q=3$; S_r ——重复性标准偏差; S_R ——再现性标准偏差; r ——重复性,测量单位; (r) ——相对重复性,相对百分比; R ——再现性,测量单位; (R) ——相对再现性,相对的百分比。							

表 D.2 典型的橡胶胶料组成

配方质量分数(100 份橡胶中质量份数)

成分	配方 1	配方 2	配方 3
聚合物:NR	50	50	50
SBR1500	50	50	50
炭黑(N330)	65	65	65
DAE	20	—	—
TDAE	—	20	—
MES	—	—	20
抗氧化剂(6PPD)	2	2	2
氧化锌	3	3	3
硬脂酸	2	2	2
促进剂(CBS)	1.5	1.5	1.5
硫磺	1.5	1.5	1.5

附录 E

(资料性)

18 种多环芳烃和 3 种内标物的保留时间、分子式、相对分子质量、定性离子和定量选择离子

18 种多环芳烃和 3 种内标物的保留时间、分子式、相对分子质量、定性离子和定量选择离子见表 E.1。

表 E.1 18 种多环芳烃和 3 种内标物的保留时间、分子式、相对分子质量、定性离子和定量选择离子

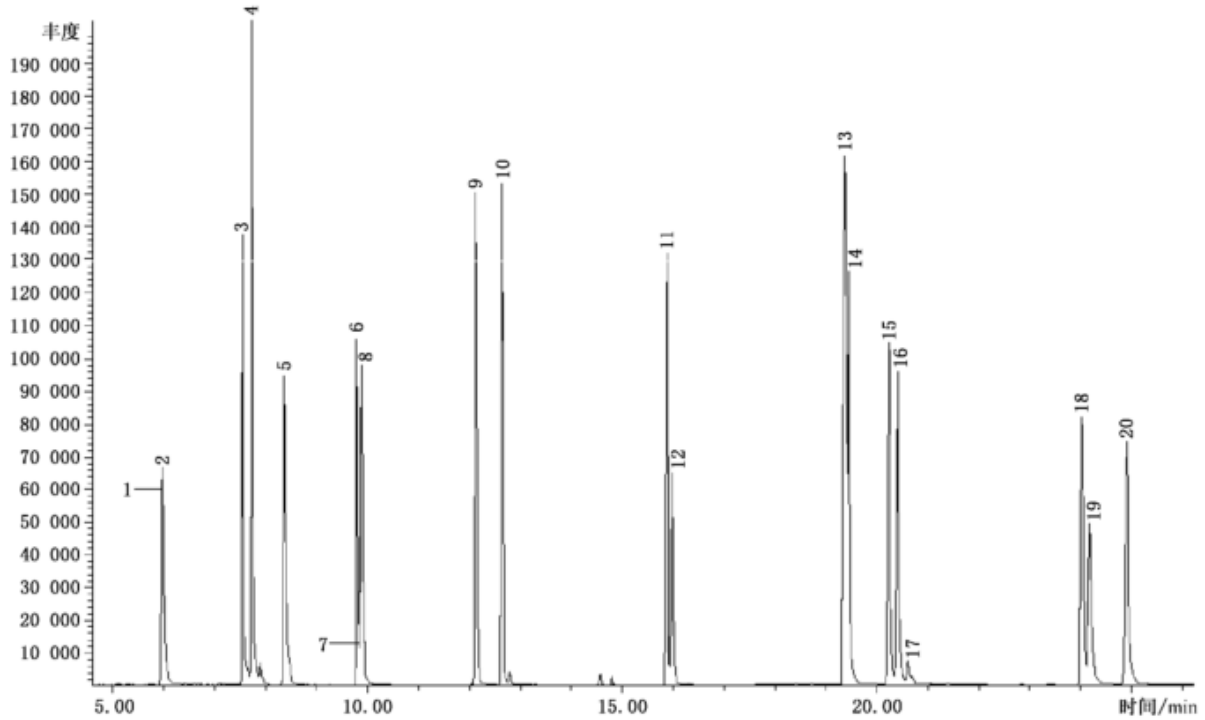
序号	物质名称	分子式	相对分子质量	特征碎片离子	
				定性	定量
1	八氘代萘(内标 1)	$C_{10}D_8$	136	108,136,137	136
2	萘	$C_{10}H_8$	128	127,128,129	128
3	蒽烯	$C_{12}H_8$	152	151,152,153	152
4	蒽	$C_{12}H_{10}$	154	152,153,154	153
5	芴	$C_{13}H_{10}$	166	165,166,167	166
6	菲	$C_{14}H_{10}$	178	176,178,179	178
7	蒽	$C_{14}H_{10}$	178	176,178,179	178
8	荧蒽	$C_{16}H_{10}$	202	101,202,203	202
9	十氘代蒽(内标 2)	$C_{14}D_{10}$	188	94,160,188	188
10	芘	$C_{16}H_{10}$	202	101,202,203	202
11	苯并[a]蒽	$C_{18}H_{12}$	228	226,228,229	228
12	蒽	$C_{18}H_{12}$	228	226,228,229	228
13	苯并[b]荧蒽	$C_{20}H_{12}$	252	126,252,253	252
14	苯并[k]荧蒽	$C_{20}H_{12}$	252	126,252,253	252
15	苯并[j]荧蒽	$C_{20}H_{12}$	252	126,252,253	252
16	苯并[a]芘	$C_{20}H_{12}$	252	126,252,253	252
17	苯并[e]芘	$C_{20}H_{12}$	252	126,252,253	252
18	十二氘代芘(内标 3)	$C_{20}D_{12}$	264	260,264,265	264
19	茚并[1,2,3-cd]芘	$C_{22}H_{12}$	276	138,276,277	276
20	二苯并[a,h]蒽	$C_{22}H_{14}$	278	139,278,279	278
21	苯并[g,h,i]芘	$C_{22}H_{12}$	276	138,276,277	276

附录 F

(资料性)

18 种多环芳烃和 3 种内标物的典型气相色谱-质谱色谱图

18 种多环芳烃和 3 种内标物的典型气相色谱-质谱色谱图见图 F.1。



标引序号说明:

- | | |
|-----------------------------------|--|
| 1 —— 八氘代萘(Naphthalene- d_8); | 11 —— 苯并[a]蒽(Benzo[a]anthracene); |
| 2 —— 萘(Naphthalene); | 12 —— 蒽(Chrysene); |
| 3 —— 苊烯(Acenaphthylene); | 13 —— 苯并[b/j]荧蒹(Benzo[b/j]fluoranthene); |
| 4 —— 苊(Acenaphthene); | 14 —— 苯并[k]荧蒹(Benzo[k]fluoranthene); |
| 5 —— 芴(Fluorene); | 15 —— 苯并[a]芘(Benzo[a]pyrene); |
| 6 —— 菲(Phenanthrene); | 16 —— 苯并[e]芘(Benzo[e]pyrene); |
| 7 —— 十氘代蒽(Anthracene- d_{10}); | 17 —— 十二氘代芘(perylene- d_{12}); |
| 8 —— 蒽(Anthracene); | 18 —— 茚并[1,2,3-cd]芘(Indeno[1,2,3-cd]pyrene); |
| 9 —— 荧蒹(Fluoranthene); | 19 —— 二苯并[a,h]蒽(Dibenzo[a,h]anthracene); |
| 10 —— 芘(Pyrene); | 20 —— 苯并[g,h,i]芘(Benzo[g,h,i]perylene)。 |

图 F.1 18 种多环芳烃和 3 种内标物的典型气相色谱-质谱色谱图

参 考 文 献

- [1] GB/T 14838—2009 橡胶与橡胶制品 试验方法标准精密度的确定
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
硫化橡胶 多环芳烃含量的测定
GB/T 29614—2021

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2021年10月第一版

*

书号: 155066 · 1-68564

版权专有 侵权必究



GB/T 29614-2021