

分析与测试

用 HPLC 法测定硫化胶中游离硫磺的含量

周雅沁 编译

摘要: 最近提出了一种新的定量分析方法来定量天然橡胶硫化胶中的游离硫磺。这个方法是先用四氢呋喃(THF)萃取,然后用 HPLC 法来定量游离硫磺。比起亚硫酸钠法,它不需要很多的试样,灵敏度却比以前的方法高出了数百倍。另外,它只能对非键合的单体硫磺进行定量,这一点与亚硫酸钠法所定量的值有所不同。

关键词: 游离硫磺; HPLC; 亚硫酸钠法; 硫化橡胶

中图分类号: TQ 330.38*5

文献标识码: B

文章编号: 1671-8232(2010)01-0038-05

0 前言

在硫化过程中,硫化胶的各种力学性能和游离硫的含量会不断地发生变化,游离硫磺与硫化胶的初始力学性能关系密切,就是说,游离硫磺的含量在橡胶制品的品质管理方面扮演了重要的角色,游离硫磺的存在成了硫化胶在使用过程中进行后硫化的原因。橡胶制品在使用初期基本上没有问题,但长期使用它就成了引发故障的因素。另外,当与金属制品和其他材料接触的时候,游离硫磺会与金属反应,产生接触污染等不可预见的麻烦。因此,硫化胶中游离硫磺的含量被认为是橡胶制品的使用进行分析,评价其硫化程度是否恰当的指标之一。

一般,测定总游离硫磺含量多半采用 JISK6234“橡胶-游离硫磺的含量”和 ASTM-D297“橡胶制品标准测试-化学分析”等标准中的亚硫酸钠法。但是,这种方法要求试样的量要多,不适合分析少量试样。采用高压液相色谱法(HPLC)来测定游离硫磺的方法已被人们所公认,采用 HPLC 法可以高灵敏度地分析游离硫磺。但是,在已发表的报告中并没有详细地讨论亚硫酸钠法和 HPLC 法中定量值的差异和定量灵敏度,也没有讨论在用 HPLC 法对游离硫磺进行定量分析时采用的硫磺萃取法,采用 HPLC 技术的这种分析方法至今尚未确立。因此,文中讨论了与采用 HPLC 法高灵敏度定量分析游离硫磺相关的问题。

1 实验

1.1 定量分析游离硫磺用硫化胶的制备

作为定量分析游离硫磺用的硫化胶试样,是把粉末硫磺(鹤见化学公司制,200 目,纯度 99.9% 以上, S_8)作为硫化剂,按表 1 中的配方制备天然橡胶(NR)混炼胶。在 6 英寸(1 英寸 = 0.025 4 m,下同)开炼机上混炼原料生胶和配合剂,未硫化胶料混炼完成后,在 140℃ 的硫化温度下用平板硫化机对胶料进行硫化,制得 2 mm 厚的片状硫化胶。硫化时间如图 1 所示,硫化曲线的 50% 硫化时间 $t_{c(50)} = 9.1$ min, 70% 硫化时间 $t_{c(70)} = 11.2$ min, 90% 硫化时间 $t_{c(90)} = 16.2$ min, 从 $t_{c(90)}$ 以后经过 10 min $t_{c(90)} + 10 = 26.2$ min, 从 $t_{c(90)}$ 以后经过 15 min $t_{c(90)} + 15 = 31.2$ min。可以设想,这 5 种 NR 试样中的游离硫磺的含量是不同的。将 NR 试样经 6 英寸开炼机轧炼后的胶料作为定量分析游离硫磺用的试样。

表 1 胶料配方

配合剂	质量份/phr
NR RSS#1	100
炭黑(HAF)	35
ZnO	5
硬脂酸	2
促进剂 TBBS*	0.7
硫磺	2.25

注: * N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺

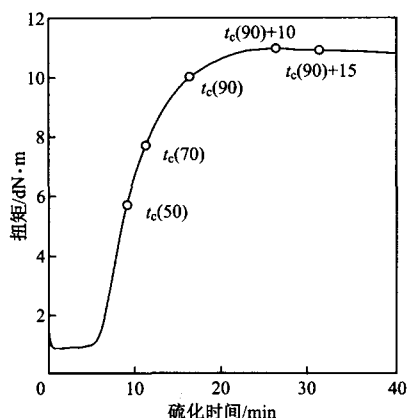


图 1 NR 的硫化曲线

1.2 采用 HPLC 法分析硫磺的条件

在色谱上把两根昭和电工公司生产的 Shodex KF-803L 连结起来使用,它们以苯乙烯二乙烯基苯凝胶作为填充剂,洗提液采用四氢呋喃(THF,和光纯药工业公司生产,不含稳定剂)。高压泵为日本分光公司生产的 PU-980,流量为 $1 \text{ cm}^3/\text{min}$,色谱柱烘箱是日本分光公司生产的 865-CO,柱温 40°C ,脱气装置是イ-アルシ公司生产的产品 ERC-3315 α ,检测器则是相马光学公司生产的 UV 检测器 CS-3702),检测波长 264 nm 。

1.3 游离硫磺萃取法

用 THF(四氢呋喃)作为萃取溶剂,讨论索格利特萃取法和浸渍搅拌萃取法。在索格利特萃取法中,于正硫化条件下硫化 0.5 g NR,使用了 40 cm^3 的 THF,再在 $80^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 的热水浴中分别进行 1、3、6、12、16、24 h 的萃取,将制得的萃取液浓缩成 10 cm^3 ,供 HPLC 分析使用。为了确认向洗提液 THF 中添加稳定剂对定量值的影响,对含有稳定剂的 HTF(关东化学公司生产,特级)和不含稳定剂的 HTF(和光纯药工业公司生产)这两种条件下所获得的游离硫磺的定量值作了对比。在浸渍搅拌萃取法中,于正硫化条件下硫化 0.2 g NR,在室温($23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$)下将该 0.2 g 硫化胶浸渍于 2 cm^3 的 THF(和光纯药工业公司生产,不含稳定剂)中,再用磁力搅拌器进行搅拌,把所得的萃取液作为 HPLC 分析试样。剩余的橡胶残渣用 2 cm^3 新的 THF 重新进行搅拌萃取,求得萃取次数与萃取液中硫磺含量的关系,研究橡胶中的硫磺经过多少次浸渍搅拌萃取方可被抽出。由于萃取

初期大量的硫磺被抽出,而后萃取量渐渐减少,所以,各次浸渍中浸渍搅拌萃取时间可如下设定:第 1 次萃取时间为 2 h,第 2 次为 3 h。由于橡胶中含有大量的硫磺,故初始的萃取时间设定得较短,之后,第 3 次为 16 h,这样,橡胶里的硫磺被慢慢地萃取出来,第 4 和第 5 次萃取时间分别是 4 h 和 5 h,把剩余的少量硫磺完全萃取出来。

1.4 亚硫酸钠法和浸渍搅拌萃取——HPLC 法的对比

以前,亚硫酸钠法是根据 JISK 2634“橡胶——游离硫磺的定量”标准来定量的。用 2 g 硫化胶作试样,把 2 次测得的平均值作为定量值。为了比较分别用亚硫酸钠法和 HPLC 法测得的定量值的偏差,就要计算出 2 次测定值的差异(范围)。

在溶剂萃取——HPLC 法中,与下文 2.3 项中所述的浸渍搅拌萃取相同,用 2 cm^3 的 THF 浸渍 0.2 g 硫化胶试样,再对其浸渍搅拌萃取 5 次,把 5 次得到的萃取液混合起来,用 HPLC 法对硫磺含量进行定量分析。将 2 次测得的平均值作为定量值,计算出 2 次测定值的差异(范围),这样,就可以比较分别采用亚硫酸钠法和 THF 搅拌萃取——HPLC 法的测定精度了。

2 结果与讨论

2.1 标准粉末硫磺的 HPLC 分析

图 2 为 50×10^{-6} 标准粉末硫磺 THF(四氢呋喃)溶液的 UV(紫外)光谱。 264 nm 是最大吸收峰,HPLC 分析的检测波长为 264 nm 。

40×10^{-6} 标准粉末硫磺的 HPLC 色谱图见图 3 所示。在色谱图中可以看到,于 21.2 min 和 23.6 min 处出现了溶解气体类物质的吸收峰,于 25.1 min 处检测出了硫磺,其保持时间比溶解气体类物质的长。这说明,硫磺和色谱柱固定相的苯乙烯二乙烯基苯共聚凝胶的相互作用由于体积排除方式强烈而没有分离。同时,也显示出这是一种定量干扰物质很少的良好的分析方法。图 4 是从 0.25×10^{-6} 到 40×10^{-6} 标准粉末硫磺的色谱图,图 5 显示了标准粉末硫磺吸收峰的面积与浓度之间的关系。从

0.25×10^{-6} 到 200×10^{-6} 校正曲线显示出良好的线性。

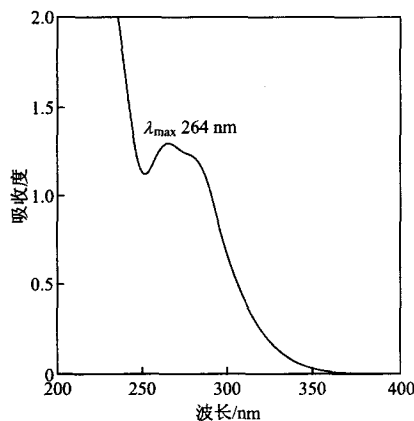


图2 50×10^{-6} 标准粉末硫磺在 THF 溶液中的 UV 光谱

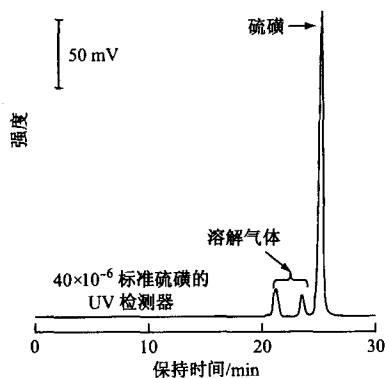


图3 40×10^{-6} 标准硫磺溶解在 THF 中的 HPLC 色谱图

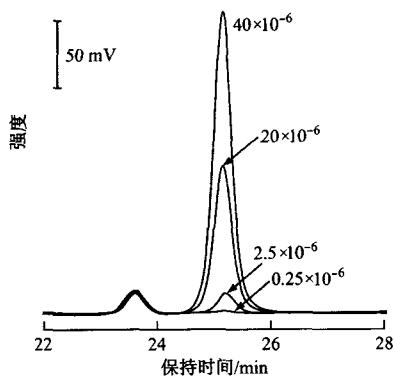


图4 不同浓度的标准硫磺溶解在 THF 中的 HPLC 色谱图

2.2 亚硫酸钠法和 HPLC 法的定量灵敏度的比较

0.1×10^{-6} 标准粉末硫磺的色谱图见图 6 所示。 0.1×10^{-6} 标准粉末硫磺的 S/N (信号/

噪音) 比为 10.2。S/N 比值在 10 以上, HPLC 法中的硫磺定量下限含量就是 0.1×10^{-6} 。把从硫化胶中获得的硫磺萃取液的量定为 10 cm^3 的时候, 硫磺定量的下限就是定量下限含量和萃取液量的乘积, 即 $0.1 \times 10^{-6} \times 10 \text{ cm}^3 = 1 \mu\text{g}$ 。

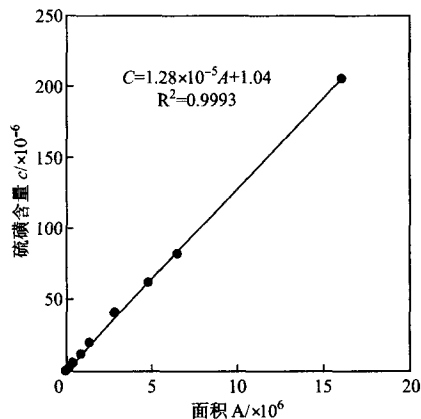


图5 标准硫磺的校正曲线

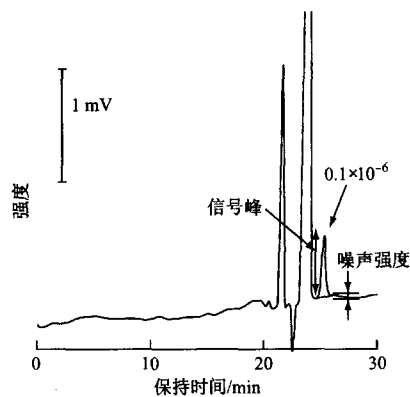


图6 0.1×10^{-6} 硫磺溶解在 THF 中的 HPLC 色谱图

亚硫酸钠法是一种滴定法。假设与 2 滴滴定液相当的 0.1 cm^3 是定量下限, 滴定标准液的浓度是 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 硫磺的相对原子质量是 32, 所以, 定量下限就是 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 0.1 \text{ cm}^3 \times 32 = 0.16 \text{ mg}$ ($160 \mu\text{g}$)。实际上, 在操作中要确保亚硫酸钠法中 2 滴分定量是极其困难的, HPLC 法的灵敏度比亚硫酸钠法高出数百倍。

2.3 关于游离硫磺萃取法的讨论

橡胶的萃取溶剂一般采用甲醇、乙醚、丙酮等, THF 和氯仿比一般的溶剂更容易溶解硫磺。所以, 往往选用 THF 对正硫化 NR 进行了 1 h 的索格利特萃取, THF 溶液的色谱图见图 7 所示。接近于硫磺吸收峰的其他峰不予考虑。

2.3.1 索格利特萃取法

用 HPLC 法对正硫化 NR 的索格利特萃取液中的硫磺进行定量。索格利特萃取时间和定量值的关系见表 2。当使用不含稳定剂的 THF 时,随着萃取时间的延长硫磺检测量减少,这与聚合物中低分子量物质和配合剂慢慢地被萃取出来的现象正相反。这可以如此解释,即 HPLC 法是检测硫磺分子 S_8 的方法,由于对索格利特萃取时的萃取液进行了加热,所以,硫磺分子 S_8 容易分解。在使用含有稳定剂的 THF 的时候,与使用不含稳定剂 THF 的情况相比较,伴随着萃取时间的延长硫磺检出量的减少却不多,由于稳定剂的作用,硫磺分子 S_8 的分解受到抑制。但是,使用含有稳定剂的 THF 的时候硫磺检出量有所减少这一点得到确认。由于 THF 的缘故,在索格利特萃取法中要设定最恰当的萃取时间是十分困难的。

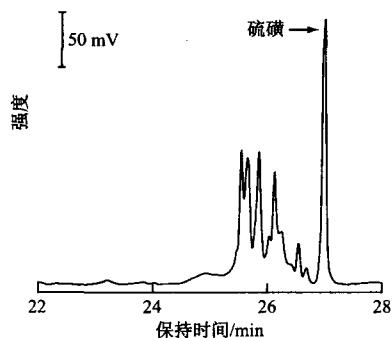


图 7 用 THF 萃取的 NR 的 HPLC 色谱图,硫化时间 $t_{c(90)}$,索格利特萃取 1 h

表 2 索格利特萃取的时间与硫磺定量值的关系

萃取时间 /h	检出量 [*] /%	
	不含稳定剂的 THF	含稳定剂的 THF
1	0.080	0.12
3	0.073	0.11
6	0.079	0.11
12	0.047	0.11
16	0.050	0.10
24	0.019	0.10

注: * 硫磺定量/g
橡胶质量/g

2.3.2 THF 浸渍搅拌萃取法

下文讨论无需加热的在室温下的浸渍搅拌萃取法。在不含稳定剂的 THF 液中对正硫化 NR 反复进行 5 次浸渍搅拌萃取。对从第 1 次

到第 5 次萃取液中的硫磺用 HPLC 法逐一进行定量,萃取次数与硫磺检出量的和的关系见表 3 所示。第 1 次从 NR 中萃取出的硫磺检出量为 0.06%,随着萃取次数的增加,检出量却减少,第 5 次萃取的硫磺检出量几乎达到了平衡。因此,反复浸渍搅拌萃取 5 次就可以用 HPLC 法来分析萃取液,对游离硫磺进行定量。将 THF 浸渍搅拌萃取——HPLC 法的 THF 萃取与 HPLC 分析组合起来,一旦去除萃取液中的溶剂,就没有必要再使之溶解于 HPLC 洗提液中,因此,前处理十分简单,也很少产生因前处理引起的误差。

表 3 浸渍时间与采用浸渍搅拌萃取法萃取的游离硫磺量的关系

萃取次数	1	2	3	4	5
检测总量 [*] /%	0.06	0.10	0.11	0.12	0.12

注: * 检测总量为从第一次起依次叠加之和,

硫磺定量
橡胶质量

2.4 亚硫酸钠法和 THF 浸渍搅拌萃取——HPLC 法的定量精确度和定量值的比较

采用这样的橡胶试样,即改变硫化时间,可使 NR 中的游离硫磺的量也发生变化,将使用亚硫酸钠法和 THF 浸渍搅拌萃取——HPLC 法定量的游离硫磺与 2 次测定值的差异(范围)列于表 4,表示测定精度的范围,显示出用两种方法测定的几乎相同水准的数值。从结果看,THF 浸渍搅拌萃取——HPLC 法与亚硫酸钠法具有同等程度的测定精确度,可以实现高灵敏度化。所有试样的亚硫酸钠法的定量值都比 THF 浸渍搅拌萃取——HPLC 法的高。如同规定使用硫酸钠法的 JISK 6234“橡胶——游离硫磺的定量”和 ASTM D297“橡胶制品的标准测试方法——化学分析”中所述的那样,在亚硫酸钠法中一部分多硫化物也被加入了定量值。

为了确认这一点,拟采用亚硫酸钠法(此法与用 THF 萃取非键合单体硫磺的 NR 有关)测定来源于除单体硫磺(S_8)以外的多硫化物等硫磺检出量。如表 5 所示,采用 THF 萃取——亚硫酸钠法检测出了硫磺。这个定量值加上只定量了单体硫磺的,表 4 中用 THF 浸渍搅拌萃取——HPLC 法获得的定量值,则与未处理的用亚硫酸钠法获得的定量值基本一致。

这也就证明了,在亚硫酸钠法中还要加上除单体硫磺(S_8)以外的多硫化物等游离硫磺。换

言之,采用 THF 浸渍搅拌萃取——HPLC 法可以只定量非键合单体硫磺。

表 4 用不同硫化时间测定天然橡胶中游离硫磺的含量和范围

试样	硫化时间 /min	亚硫酸钠法		浸渍萃取——HPLC 法	
		游离硫磺 ^{*1} /%	范围 ^{*2} /%	游离硫磺 ^{*1} /%	范围 ^{*2} /%
$t_{c(50)}$	9.1	0.61	0.033	0.52	0.010
$t_{c(70)}$	11.2	0.49	0.004	0.38	0.010
$t_{c(90)}$	16.2	0.20	0.040	0.13	0.007
$t_{c(90)} + 10$	26.2	0.09	0.005	0.02	0.005
$t_{c(90)} + 15$	31.2	0.07	0.009	0.02	0.001

注: *1 $\frac{\text{硫磺定量/g}}{\text{橡胶质量/g}} \times 100$

*2 个值的差

表 5 采用亚硫酸钠法定量天然橡胶中被萃取出的硫磺的量

试样	硫化时间/min	检测量/%
$t_{c(50)}$	9.1	0.08
$t_{c(70)}$	11.2	0.10
$t_{c(90)}$	16.2	0.06
$t_{c(90)} + 10$	26.2	0.05
$t_{c(90)} + 15$	31.2	0.05

注: * $\frac{\text{硫磺定量/g}}{\text{橡胶质量/g}} \times 100$

3 结 语^[2]

将溶剂萃取——HPLC 法作为一种游离硫磺的定量法进行了讨论。把它跟以前的亚硫酸钠法作了比较,在以苯乙烯二乙烯基苯凝胶共聚体作为填充剂,采取体积排除方式的色谱柱上的测定精度是精确的。与原来的分法相比,其分析灵敏度提高了 100 倍。另外,在用 THF 萃取游离硫磺时,一旦选择索格利特萃取方法,

由于对萃取液进行了加热,硫磺分子 S_8 会分解,从而产生较大的负值误差。作为一种萃取游离硫磺最适宜的方法,文中提出了反复进行 THF 浸渍搅拌萃取的方法。在亚硫酸钠法中存在于橡胶中的多硫化物键的一部分也被计入游离硫磺之中,THF 浸渍搅拌萃取——HPLC 法只是对非键合单体硫磺进行定量罢了,这是它的一个特征。

参考文献:

- [1] King R J, Mondimore D M. HPLC Procedure for the determination of free sulfur in Natural Rubber for mulation[J]. Rubber chemistry and Technology, 1987, 60(4): 716-720.
- [2] 仲山和海,渡邊智子,大武義人,古川睦久. HPLC 法を用いた加硫ゴムの游離硫磺の定量[J]. 日本ゴム協会誌, 2008, 81(2): 39-43.

[责任编辑:张启跃]

收稿日期:2009-03-07

RCD-Ⅱ型

橡胶炭黑分散度测定仪

北京万汇一方科技发展有限公司 橡胶技术部

电话:010-68049822 68040705

传真:010-68016773

电邮:info@rubberinfo.com.cn