

轮胎用橡胶的元素分析 ——X 射线荧光分析法

小谷真理奈 田代育代 石井啓子著

周青山译 刘登祥校

前言

轮胎用橡胶一般应能满足苛刻环境条件的要求。在胶料中添加各种配合剂,例如硫化剂、补强剂、填充剂、软化剂、防老剂和粘合增进剂等乃是为了改善轮胎的耐磨、耐切割、耐疲劳、耐老化、耐臭氧和生热等性能。其中硫化剂主要有硫黄和氧化锌,填充剂有二氧化硅、二氧化钛、陶土和碳酸钙等。此外,钴盐粘合增进剂也广泛应用于钢丝帘线与橡胶的粘合。

通常将试料灰化后,经酸处理,用原子吸收光谱和红外光光度计对这些无机成分进行测定。但是灰化等前处理操作非常费时,本文采用 X 射线荧光分析法,快速准确地测定橡胶中配合的镁(Mg)、铝(Al)、硅(Si)、硫(S)、氯(Cl)、钙(Ca)、钛(Ti)、钴(Co)和锌(Zn)等元素的含量。所使用的仪器是日本堀场制作所生产的 MESA-500 型台式 X 射线荧光分析仪。

1 X 射线荧光分析法

X 射线荧光分析因受共存元素的影响较大,适于采用通常的仪器分析手段——工作曲线法。该法是受测定对象和浓度范围影响较大的一种分析方法。对于主成分变化不大的试料,例如水溶液中微量重金属的分析或像玻璃珠法那样要进行稀释处理时,可采用工作曲线法进行分析,该法具有非破坏性,而且重现性好。但像合金那样主成分浓度变化大的试料,不适于采用该法。基本参数法(Fundamental Parameter Method, 简称

FPM)因采用基体校正,克服了工作曲线法的缺点,大大提高了 X 射线荧光分析法的实用性。例如当要求全部检测出合金中所含元素的荧光 X 射线时,即使在完全不知情的条件下、且无标准试料时,也可对所有元素的含量进行定量分析。但是当试料中存在不能检出的荧光 X 射线成分(氢-氦)时,则不能不做处理就原样进行定量分析。这时把不能检出的元素和其组成比作为残成分预先进行输入,则可进行定量分析。例如若是水溶液则可指定 H_2O 为残成分;若已知残成分的浓度,则可输入至该浓度作为已知成分,从而可提高定量分析的准确性。采用 X 射线荧光分析法分析轮胎胶料时,通过适当指定残成分和借助基本参数法而形成的非标准定量分析,可简便地进行配合元素的分析。

根据分光器的不同,X 射线荧光分析仪可分为能量分散型和波长分散型两种。从操作的方便和对试料表面平滑度的容许度的观点出发,本研究采用无需进行前处理的能量分散型 X 射线荧光分析仪。

1.1 能量分散型 X 射线荧光分析仪

能量分散型 X 射线荧光分析仪,因其检测器本身能辨别 X 射线能量,与采用晶体分光器和测角器的波长分散型 X 射线荧光分析器相比,能将试料和检测器间的距离做得极短,把检测立体角加大。因此可以用很小的激发源获得十分强的 X 射线,使整个仪器的体积变小。用这种仪器,即使是试料表面凸凹不平或激发源-试料-检测器之间的距离有微小的变化,对光谱峰的位置和强度也几乎没

有影响,所以最适合于橡胶试料的分析。

MESA-500 的分析单元没有像测角器那样的可动部分(如图 1 所示,图 1 略),因此仪器的结构非常单一坚固,不易发生故障。图 2 为用 MESA-500 测定的橡胶试料的 X 射线荧光光谱图,配合剂的元素峰非常清晰,表明灵敏度非常好。

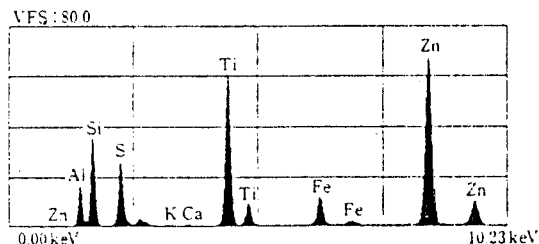


图 2 橡胶试料的 MESA-500 光谱图

1.2 基本参数

基本参数法(FPM)的基体校正是一种求取试料组成的计算方法,以保证测定强度和模拟强度相一致。先由 X 射线管与试料的距离、照射于试料的 X 射线角度等仪器参数、荧光 X 射线产生几率等物理常数、以及被测试料的组成等来计算共存元素的吸收效果和二次激发效果,进而求得模拟强度。鉴于该计算应是最终所求的试料组成,因此必须以假定起始值开始,顺序收敛,反复演算。图 3 为 FPM 的计算程序方框图。此处,用 100%减去其它成分浓度作为不被 X 射线荧光测出的残成分浓度,因此在指定残成分时,应注意其与无残成分试料的情况相比,测定强度的绝对值是较为重要的,而且在试料放置的方位方面,应注意高度方向的位置是否变动,试料面积也应远远大于测定区域。

1.3 残成分的指定方法

如前所述,在测定未知样品时,必须知道残成分的化学式,这使此定量方法的应用受到很大限制。对于橡胶样品,虽然已知道其大致组成,但将此组成值输入时或指定正确的残成分时,是否能够正确进行定量分析,本文将进行对比研究。另外,有一种实用性较好的

方法,则是指定碳与氢的大致组成比作为残成分。对于配合剂中荧光 X 射线不能检出的氧等元素,则采用化合物定量的方法。就是根据检出元素的浓度,按照化合物的比率,算出氧等的浓度,而进行 FPM 演算操作。结果表明,在指定残成分正确的情况下,用 FPM 算法,基本上可以准确地进行定量分析。

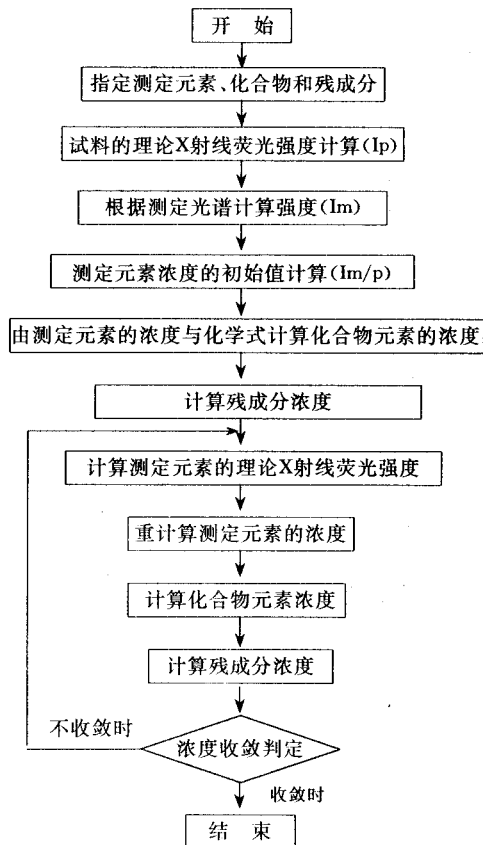


图 3 基本参数法的计算程序主框图

2 试料的探讨

为了用 X 射线荧光分析法对橡胶进行定量分析,先对其试料进行探讨。下面拟对配合剂元素的均匀性进行考查并对试料厚度的影响进行探讨。

2.1 均匀性

为了考查配合剂在橡胶中是否均匀分散,其粒径是否足够小到满足 FPM 计算式的要求(该式的使用条件是假定均一体积的

试料)。本试验采用扫描电子显微镜(SEM)和能量分散型X射线荧光分析仪(EDX)的组合装置(日立SEM-2250和堀场EMAX-5770)进行分析测定。由所测数据可知,橡胶试料中的配合剂是以足够小的粒径分散的,符合FPM计算式的基本假定条件。

X射线荧光分析和SEM与EDX组合分析都说明,不同测定部位所测得的光谱图有很大的差异,如图4和图5所示(图4,5略)。由此可见,要测定整个试料的平均浓度是困难的。

2.2 试料厚度的影响

橡胶试料的主要成分是碳和氢,由于其对X射线的吸收很小,因此在测定时,X射线可深入到相当的深处。当运用FPM法测定时,试料所产生的X射线荧光在到达试料表面前就被自身吸收。由此可见,大于某一深度时所产生的X射线荧光已无助于测定。如果试料厚度大于此深度,可以认为相当于无限厚度;若此假设成立,那么试料的厚度(原文为密度——校注)对测定无影响。

MESA-500激发试料的X射线管的条件为,管电压可选择15kV和50kV两种。在这两种管电压下,硫黄,钛和锌元素试料厚度与X射线荧光强度的关系曲线如图6所示。

像陶瓷和合金类试料,其主要成分是比较碳、氢重的元素,测定深度为几十个 μm ,试料与检测器的距离等立体效果,可仅用距试料表面的距离来代表;而像水溶液和橡胶等试料,其测定深度为数mm,则不能仅以距试料表面的距离代表。但由于表达式非常复杂,当采用FPM计算时,立体效果仍仅以距试料表面的距离代表之。因此,测定深度越深,误差就越大。从这个观点出发,橡胶试料测定时,X射线激发管的电压以15kV为宜。

3 实验

3.1 仪器与测试条件

台式X射线荧光元素分析仪 MESA-

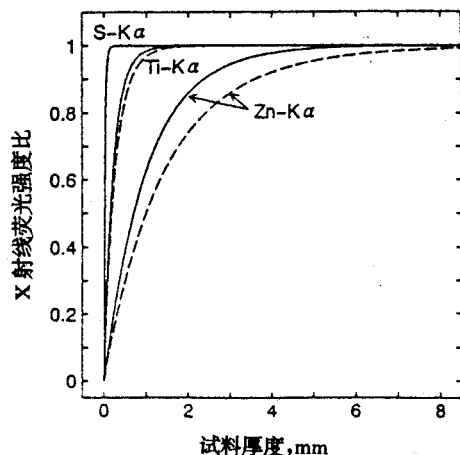


图6 橡胶试料的厚度与测定强度(计算值)的关系

——管电压为15kV;.....管电压为50kV

500(株式会社堀场制作所制造)的X射线管靶材为铑(Rh);管电压为15kV;管电流为100—130 μA (自动调节);X射线通道为真空;测定区域为 $\Phi 5\text{mm}$;测定时间为100s。

3.2 试料

A 试料:8种硫浓度一定、锌浓度不同的天然橡胶胶料;

B 试料:5种锌浓度不变、硫浓度改变的异戊二烯橡胶胶料;

C 试料:1种调节硅、钙、钴、锌和硫定量用异戊二烯橡胶胶料;

D 试料:4种改变硅浓度的天然橡胶与丁二烯并用胶料;

E 试料:4种不同浓度的天然橡胶与丁二烯并用胶料;

F 试料:4种调节氯、镁、硅、铝、钛、锌、硫定量用氯丁橡胶胶料

3.3 测定结果

用下列5个条件进行定量计算:

①输入碳、氢浓度为已知成分进行化合物定量计算;②输入碳、氢浓度为已知成分进行元素定量计算;③指定碳、氢为残成分进行化合物定量计算;④输入准确组成比为残成分进行元素定量计算;⑤指定碳、氢为残成分

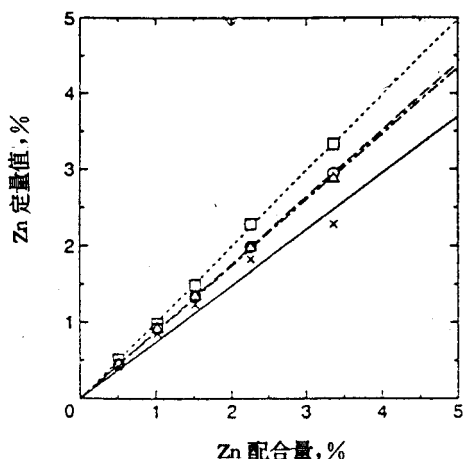


图7 橡胶中Zn的非标准定量(重量百分比)

□—元素定量、已知成分碳、氢；○—化合物定量、残成分碳、氢，△—元素定量、准确残成分组成比；
×—元素定量、残成分碳、氢

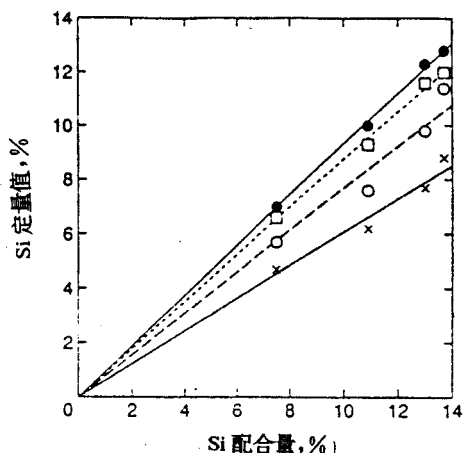


图9 橡胶中Si的非标准定量

●—化合物定量、已知成分碳、氢；□—元素定量、已知成分碳、氢；○—化合物定量、残成分碳、氢；×—元素定量、残成分碳、氢

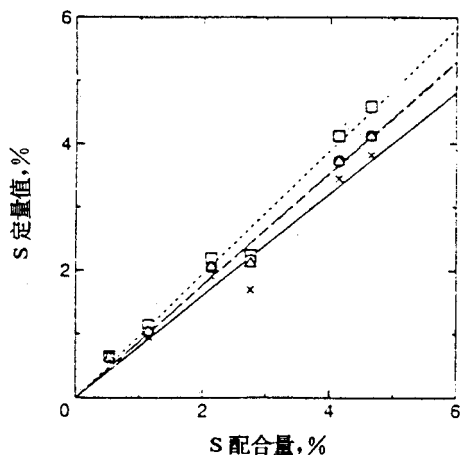


图8 橡胶中S的非标准定量

图注同图7

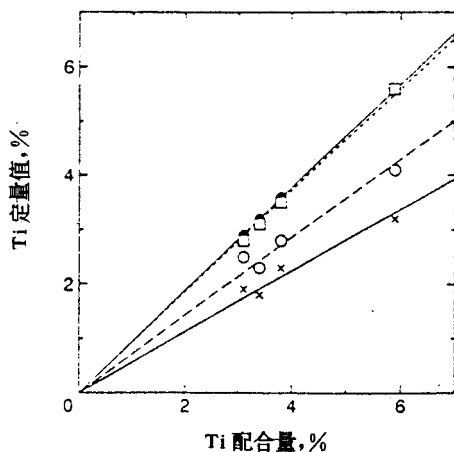


图10 橡胶中Ti的非标准定量

图注同图9

进行元素定量计算。

图7—10为试验实测值与配方中各元素的含量相关曲线。

从图7—10可知,用条件5得到的测定值最低,用条件3,4测得的结果差别不大。以实用性的观点看,用条件1测试最有利。条件1,2为已知X射线荧光不能检出的成分的浓度,其测得的结果最准确。

通常已知残成分的情况较少,大多是不

清楚残成分的组成比。对橡胶胶料比较实用的方法是指碳、氢为残成分,以化合物的形态定量计算检出元素的含量。

除氯以外,橡胶试料的无机元素均能进行非标准化准确定量,但对氯元素来说,由于采用了带铈靶的X射线管,使激发源铈的L谱线能量分布关系复杂,即一部分比氯的吸收端高,一部分比其低。从FPM使用的一次X射线质量分布精度限界看,氯元素难以进

表 1 氯丁橡胶中无机化合物的测定结果

	元素	配合量, %	化合物	换算成元素的定量结果
试料 1	Mg	1.8	MgO	1.0
	Al	6.2	Al ₂ O ₃	4.6
	Si	6.4	SiO ₂	6.5
	S	0.2	S	0.3
	Cl	23.7	Cl	21.0
	Ti	1.8	TiO ₂	1.7
	Zn	2.4	ZnO	2.0
试料 2	Mg	6.1	MgO	4.3
	Si	6.2	SiO ₂	4.3
	S	0.2	S	0.4
	Cl	27.8	Cl	26.0
	Zn	2.8	ZnO	2.3

行非标准化定量,对氯元素需进行灵敏度校正。含氯试料的定量测定结果如表 1 所示。

4 应用实例

如上所述,X 射线荧光法是一种非常有吸引力的分析方法,橡胶试料不须任何前处理,也不必进行破坏性的溶解和灰化的制样,橡胶中的元素尤其是轮胎胶料中含有的硅和钛、陶土、氧化锌、硫黄、钴等均能准确和迅速地定量测定。

对轮胎中的元素进行定量分析所获得的数据,可应用于多方面。本文为了提供一种分析手段,以便分析市场中出现的问题,并防止生产发生事故,特介绍 X 射线荧光分析法应用的可能性。

4.1 钢丝帘线与轮胎胶料的剥离面

在轮胎中,钢丝帘线与胶料的粘合性是非常重要的,希望其粘合力大于橡胶本身的破坏强度。当由于某种原因,粘合力低于橡胶破坏强度时,即会发生粘合破坏,为此需要查明原因,采取相应的防范措施。

一般钢丝帘线表面镀有黄铜,镀层中的铜通过胶料中的硫黄与橡胶结合,产生的粘合破坏可能是镀层内部的破坏或粘合界面的

破坏(图 11 略)。这两种粘合破坏情况无法用观察钢丝帘线与橡胶剥离面的方法来区分,为了区别这两种破坏方式可定量测定附着于橡胶上的黄铜量;先将橡胶灰化,采用原子吸收光谱法来测定,但因试料须经灰化等前处理,因而比较麻烦;如果采用 X 射线荧光法,操作较简单,从剥离面上直接采样,再将其固定在分析装置上,即可迅速地进行定量测定。本研究发现用原子吸收光谱法和 X 射线荧光法所测得的结果相关性很好,因此今后可采用 X 射线荧光法代替原子吸收光谱法进行定量分析。

4.2 彩色轮胎中硅和钛的定量分析

有些食品厂为保持工厂清洁,其车辆上装配彩色轮胎,这种轮胎的填充剂一般使用硅和钛。胶料中的硅和钛含量的测定,以前的方法是:先将橡胶灰化,经酸处理,做成 KBr 试片,用红外吸收光谱法进行定量,或者经化学处理后,再进行定量,这些方法的前处理操作非常烦杂。采用 X 射线荧光法,试样不需破坏,用前述指定化合物和指定已知成分的方法,进行硅和钛的定量测定,所得的硅和钛含量与实际配方中的含量相近。

4.3 氯化丁基橡胶中氯的定量测定

轮胎用的丁基橡胶有卤化(氯化或溴化)丁基橡胶和普通丁基橡胶。卤化丁基橡胶和普通丁基橡胶采用裂解气相色谱法很难鉴别。本文探讨了采用 X 射线荧光法测定氯含量。由于丁基橡胶中结合的氯非常少(仅为 1.2%),如前所述,采用能量分散型 X 射线荧光分析法对氯元素进行准确定量比较困难,但可以从空白试料对氯进行定量(在指定氯为已知成分的情况下)。因此,在对欲测样的配合比有一定了解的情况下,在相应的配合比附近作氯含量的标准工作曲线(见图 12)。

从图 12 可知,用 X 射线荧光法测得的氯含量与并用胶中的氯化丁基橡胶的百分含量大致成正比。因此,用标准工作曲线完全可

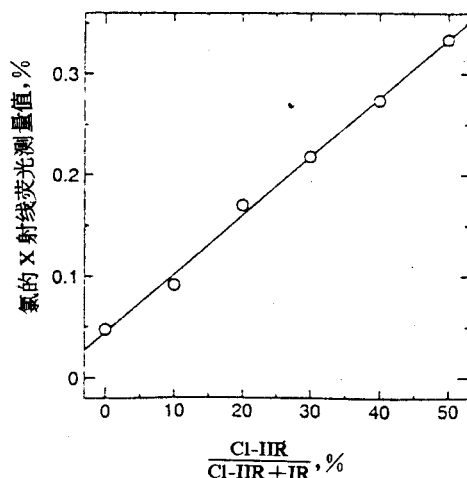


图 12 异戊二烯橡胶(IR)与氯化丁基橡胶
(Cl-IIR)并用胶(未硫化)中氯的定量

以进行氯化丁基橡胶的定量测定。

4.4 硫化胶中游离硫的定量

混炼胶在热和压力作用下,将引发聚合物的碳原子与硫结合的硫化反应,而变为橡胶弹性体。工艺上是否达到正硫化是生产管理中非常重要的工作。当硫化不足时,橡胶中存在着未反应的硫黄(游离硫),测定游离硫的含量,可判断硫化是过硫还是不足。

以前采用丙酮将游离硫抽提出来,使之

与铜反应,经化学处理后,用硫代硫酸钠滴定,计算游离硫的含量。该法存在诸多缺点,如滴定的准确性会因人而异,并且要求操作熟练。

将吸附在铜上的硫黄与铜一起,用 X 射线荧光法测定硫黄的强度,发现硫黄的强度与过去用化学法得到的游离硫含量成正比关系,这一结果预计将会进一步进行评价。

5 结语

由上述可知,应用指定残成分的方法和化合物的定量计算,可提高轮胎橡胶中元素的测定精度。要是考虑橡胶试料的厚度等各种因素的影响,将试料分成不同类型,分别进行不同灵敏度校正,再进行定量测定,X 射线荧光分析法对橡胶元素的定量测定会更准确。另外,如果不指定残成分,而指定已知成分,因为强度的绝对值不影响定量值,所以将进一步提高测定精度。

从本报告的结论可知,X 射线荧光分析仪在轮胎橡胶的分析中将发挥重要作用。

译自日本“ゴム協會誌”,66,883(1993)