

原子吸收光谱法在橡胶工业中的应用

岳 敏¹, 李海燕¹, 李 爽²

[1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2. 中石化三菱化学聚碳酸酯(北京)有限公司, 北京 102500]

摘要:介绍原子吸收光谱法在橡胶工业中的应用。原子吸收光谱法可进行无机原材料和复合配合剂的有效成分测定、原材料和胶料中杂质金属的检测、轮胎和橡胶制品的剖析、未知橡胶助剂的定性和定量分析以及橡胶制品的环保检测。

关键词:原子吸收光谱; 原材料; 橡胶制品; 检测

中图分类号: TQ330. 7; O657. 31 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2013)01-0049-03

原子吸收光谱法起源于 20 世纪 50 年代中期,它是根据蒸汽相中元素的基态原子对其共振辐射的吸收强度来测定元素的含量^[1]。原子吸收光谱法检测限低,选择性好,准确度高,操作简便,分析迅速,因此广泛应用于各行业的分析领域。本文简介原子吸收光谱法在橡胶工业中的应用。

1 橡胶原材料检测

1.1 无机原材料的质量鉴别

目前国内市场中的橡胶助剂质量良莠不齐,价格范围较大。以氧化锌为例,其每吨价格从几千到几万元不等,企业采购时如果不能鉴别优劣,橡胶产品质量就难以保证。采用国家标准中规定的氧化锌化学分析方法已经不能对氧化锌产品进行准确识别。例如,某伪劣氧化锌产品化学分析法测定其氧化锌质量分数为 0.999 9,而原子吸收光谱法测定其中主要组分质量分数如下: 锌 0.302 6,钙 0.441 3,镁 0.003 2。因此,对于氧化锌样品,可先采用原子吸收光谱法进行筛选。如果是真品氧化锌,再用化学分析法测定含量。因为真品氧化锌纯度高,原子吸收光谱测定锌时,取样量小,准确性会受到一定的影响^[2]。

还有一些橡胶助剂中填加了大量成本较低的其他无机物,从外观上无法区别,严重扰乱了市场。例如,某工厂某批混炼胶的物理性能一直不能满足使用要求,且与上一批的胶料性能差别较

大。采用分析方法查找原因,结果是新一批采购的原材料二氧化钨中掺杂了大量石墨粉。二氧化钨与石墨粉在外观上相差无几,都是黑色粉末,但通过原子吸收光谱法可以进行快速鉴别。

1.2 复合配合剂有效含量的测定

复合配合剂是由有机物与无机物、无机物与无机物或有机物与有机物混合构成的配合剂。采用原子吸收光谱法可以测定有机物与无机物、无机物与无机物组成的复合配合剂的有效含量。

1.2.1 有机物与无机物的复合

将有机物与无机物分离,可采用干法灰化将有机物分解,再测定无机物的含量。防老剂 BLE-C、SP-C 和 DFC-34 都是防老剂本体中加入了一定量的轻质碳酸钙构成的混合物。

碳酸钙作为惰性载体,有机本体多为粘稠液体,混合后方便称料和进料。此类复合配合剂的有效含量是本体的含量,通过原子吸收光谱法可以测定无机物的含量,从而得到有机本体的含量。

1.2.2 无机物与无机物的复合

在阻燃材料中,阻燃剂硼酸锌常与三氧化二锑、氢氧化铝等并用,不仅可以发挥阻燃协效作用,提高材料的阻燃性能,还能明显降低生烟量。硼酸锌的分子式为 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 或 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,其中有效阻燃成分为三氧化二硼。可以通过石墨炉原子吸收光谱法测定硼的含量,从而得到三氧化二硼的含量^[3]。

1.3 杂质金属元素的测定

橡胶原材料中的杂质金属元素,如铜、锰、铁

作者简介:岳敏(1981—),女,辽宁凌源人,北京橡胶工业研究设计院工程师,硕士,主要从事化学分析和仪器检测工作。

和铅等不仅影响原材料本身在橡胶中发挥作用,而且会对橡胶的性能有很大危害。铅、铁和铜元素的含量超标会使制品变色,影响橡胶的着色性能;镉元素能抑制氧化锌对某些促进剂的活化作用,影响橡胶的硫化;铜和锰元素会损害制品的老化性能。

采用原子吸收光谱法可以准确测定氧化锌、沉淀水合二氧化硅、陶土和沉淀碳酸钙等原材料中的铅、镉、铜、锰和铁元素含量,对原材料进行质量控制。

2 胶料中金属元素的测定

2.1 轮胎及橡胶制品的剖析

采用火焰原子吸收光谱法可以测定轮胎及橡胶制品中的锌、钴、镁、钙和锶等元素的含量;采用石墨炉原子吸收光谱法可以测定胶料中的钛、铝和硼等元素。一方面,通过金属元素含量的测定,可以进行胶料配方的还原,例如,原子吸收光谱法测得钴和硼含量后,结合气相色谱-质谱分析,可以判断钴盐粘合剂的种类以及添加量;另一方面,通过生胶、混炼胶及硫化胶中金属元素的测定,可以检验橡胶制品在混炼过程中所加添加剂是否正确,或者加入量是否准确。

2.2 胶料中杂质金属元素的测定

原子吸收光谱法测定胶料中的铜、锰、铁和铅等杂质金属含量,一方面可进行产品的质量控制,另一方面可以找出影响橡胶性能的不利因素。

3 未知橡胶助剂的定性和定量分析

3.1 助剂新产品的剖析

橡胶助剂市场新产品层出不穷,为了研究助剂新产品,首先要对未知物进行全面剖析,而进行无机金属元素的定量和定性分析是最主要的切入点之一。例如,剖析样品为白色粉末、红色粉末。经过定性鉴别,样品为无机物,主要成分为氧化锌和氧化铝。样品处理后,采用原子吸收光谱法测定,可以得到其主要成分含量,结果见表1。

3.2 橡胶喷霜物和析出物的定性

混炼胶或者硫化胶表面或者剖面上常常会有喷霜或析出现象,不仅影响外观,还会损害橡胶制品的性能。如果喷出或析出的是无机物,就可以

表 1 未知白色粉末和红色粉末成分分析结果

样 品	氧化锌质量分数	氧化铝质量分数
白色粉末	0.210 6	0.779 3
红色粉末	0.291 1	0.690 6
对比氧化铝	0	0.985 7
分析纯氧化铝	0	0.999 1

采用原子吸收光谱法进行定性鉴别。

例如,某混炼胶剖面上有密密麻麻且不连续的小白点,需要对其进行定性分析,以便调整配方或工艺条件。将白点抠下,用酸溶解,采用原子吸收光谱法进行测试,结果每升溶液中含有 3.665 5 mg 的钙和 0.428 3 mg 的镁。由于原材料中加入了氧化镁和氢氧化钙,判定白点是氧化钙,在制品表面出现集中现象,是由于混炼时未完全混入所致。

4 橡胶制品的环保检测

国际电工委员会(IEC)制定的关于电子电气产品的标准中规定了限用物质铅、镉、汞、铬(六价)浓度的测定程序^[4]。欧盟的 RoHS 指令针对电子元件中的有害物质进行了限量,其中 4 项有害重金属为铅、铬(六价)、镉和汞。镉的质量分数上限为 100×10^{-6} ,其他 3 种元素的质量分数上限为 $1\,000\times10^{-6}$ 。国内的一些标准也对橡胶中的重金属含量进行了规定。采用火焰原子吸收光谱法可以测定铅、铬(总铬)和镉,采用冷原子吸收光谱法可以测定汞。

采用原子吸收光谱法测定某橡胶地板水溶物中铅和镉的含量^[5],结果见表2。由表2可见,橡胶地板 A 中的铅含量超出标准要求。

表 2 某橡胶地板单位面积的水溶物中所含

		铅和镉的量		mg
样品编号	Pb	Cd	标准要求	
A	340	1	≤20	
B	9	1	≤20	

5 结语

原子吸收光谱法在橡胶工业中应用十分广泛,目前已开发出橡胶原材料的检测、橡胶中金属元素的分析、未知橡胶助剂的定性和定量分析以及橡胶制品环保检测方面的应用。

参考文献:

- [1] 董慧茹. 仪器分析[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2010: 127.
- [2] 范山鹰, 周乃东, 李淑娟, 等. 橡胶配合剂有效含量及纯度检测的重要性[J]. 橡胶科技市场, 2008, 9(5): 494-498.
- [3] Wei M, Murphy D, Barry C, et al. Halogen-free Flame Retardants for Wire and Cable Applications[J]. RFP, 2011, 6

(3): 154-162.

- [4] IEC 62321: 2008, International Standard Norme International Edition[S].

- [5] GB/T 18586—2001, 室内装饰装修材料聚氯乙烯卷材地板中有害物质限量[S].

第 17 届中国轮胎技术研讨会论文

2012 子午线轮胎及钢丝骨架材料 技术与发展论坛在三亚举行

中图分类号: TQ330.38⁺9; U463.341⁺.6 文献标志码: D

2012 年 12 月 8—10 日, 江苏兴达钢帘线股份有限公司主办、中国橡胶工业协会和北京橡胶工业研究设计院协办的“2012 子午线轮胎及钢丝骨架材料技术与发展论坛”在三亚隆重召开。国家发改委、科技部、行业协会、高等学校、科研院所及轮胎企业的领导、专家学者、工程技术人员等出席会议, 并围绕“技术创新、安全环保、节能减排、持续发展”的主题, 探讨了中国汽车、公路、轮胎及骨架材料工业的现状与未来发展。

中国国工业协会朱孔源博士介绍, 2012 年 1—10 月中国汽车产销继续小幅增长; 2013 年, 面对乘用车企业节能压力进一步加大、公共领域新能源汽车示范推广有可能延续 1 年、私人购买新能源汽车补贴及节能惠民工程有可能延续、以旧换新有可能继续、车船税减免范围将扩大、可能加快排放标准升级步伐等的发展环境, 预计汽车产量增幅将保持在 6%~8%, 2012 年汽车保有量及产销量将达到 1 900 万~2 010 万辆, 2015 年将达到 2 200 万~2 832 万辆。

交通运输部公路科学研究院刘清泉研究员介绍了中国公路的现况和技术发展趋势。到 2010 年年底, 全国已建成通车的公路总里程达到 398.4 万 km, 其中高速公路通车里程已达 7.4 万 km、农村公路(县、乡、村)通车里程达到 345 万 km; 2011 年年底中国高速公路总长度为 78 222 km, 居世界第 2 位(美国 88 730 km)。目前我国公路建设实现了跨越式发展, 高速公路、国道网和农村公路都得到了发展, 路网总体布局基本完成, 建设规模和速度出现拐点, 建设高潮期或将过去。未来公路建设面临着占用耕地、生态保护、资源消

耗、建设与养护并重、运营等问题, 将向节约土地、环境保护、生态保护、资源可持续与节能减排(废旧材料的再生利用、长寿命路面、温拌沥青、生物沥青)、预防性路面养护、信息化与物流化方向发展, 从而实现绿色、低碳、智能交通。

“十二五”期间, 橡胶骨架材料的发展方针: 坚持科技进步, 以低碳、节能、环保、高效为中心, 继续推进产品结构调整、升级换代, 实现行业可持续发展。未来将加强以芳纶为代表的高性能骨架材料开发和应用, 加速进行 PEN、BPO 短纤维/橡胶复合材料、超高分子聚乙烯纤维和纳米技术在纤维材料中的开发应用; 大力开发钢丝帘线复合材料、新结构超高强度钢丝材料, 满足轮胎轻量化、降低油耗的要求。当前, 轮胎工业正在积极推进绿色轮胎产业化工作。中国橡胶工业协会轮胎分会秘书长蔡为民强调, 为适应国家节能减排的需要, 钢丝帘线宜逐渐提高强度、结构更加适应轮胎生产需求、品种更加多样化、质量稳定性进一步增强。哈尔滨工业大学王友善教授对轮胎及骨架材料的有限元分析技术及应用进行了详细阐述; 清华大学危银涛教授分析了轮胎结构设计对与汽车行驶密切相关的轮胎动力学性能的影响, 强调在轮胎结构设计中, 将轮胎结构力学性能与动力学性能有机结合, 可使轮胎发挥最大效能, 并使汽车的驾乘性能得以充分展现。

当前, 低碳、节能、环保的发展政策使新能源汽车不断发展。某国际著名企业在新能源领域的前瞻性创新技术研究对业界触动颇多。居安思危, 一个企业乃至一个行业, 应该在当下发展生产、创造财富的同时, 更应着眼于未来 10 年甚至 20 年的创新技术探索, 只有这样, 才能真正成为业界的领军者, 实现可持续发展。

(本刊编辑部 黄丽萍)