

高频红外法测定硫化胶中总硫含量

谢华林

(湖南建材高等专科学校,湖南 衡阳 421008)

摘要:试验研究高频红外吸收法测定硫化胶中总硫含量。选用铁/锡/钨复合型助熔剂,解决了高频感应炉中因顶吹氧气流的作用而导致的样品飞溅问题;称样量为 300 mg;当样品中总硫质量分数小于 0.003 时,最短分析时间为 40 s,质量分数大于 0.003 时,最短分析时间为 50 s。该方法的回收率为 94.5%~105.5%,相对标准偏差小于 2.43%。

关键词:高频红外吸收法;硫化胶;总硫含量

中图分类号:TQ330.1;O657.3 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)11-0691-02

硫化胶中总硫含量对胶料的物理和化学性能影响很大,应严格控制。目前,硫化胶中总硫含量的测定多采用化学分析方法,准确度和精确度均不理想;电位滴定法则存在分析流程长、操作繁琐等不足^[1];原子吸收法虽然速度快、灵敏度高,但需要复杂和昂贵的设备^[2]。本工作采用高频红外碳硫法测定硫化胶中的总硫含量。

1 实验

1.1 主要仪器与试剂

EMTALYT C S100/1000RF 型红外碳硫分析仪,德国 ELTRA 公司产品。

钨助熔剂,细度 20 目,杂质质量分数不大于 0.2×10^{-4} ;锡助熔剂,细度 40 目,杂质质量分数不大于 0.2×10^{-5} ;铁助熔剂,杂质质量分数不大于 0.1×10^{-4} ;氧气,纯度不低于 99.5%;氮气,压力不低于 0.5 MPa。

1.2 仪器工作条件

载气为高纯氧,入口压力为 0.25 MPa;动力气为纯氮,入口压力为 0.35 MPa;分析池选择硫池,并关闭碳池;硫释放时间为 65 s。

1.3 方法原理

硫化胶样品在高频炉内于氧气流中燃烧,样品中的硫全部转化为二氧化硫气体,释放的二氧化硫气体以恒定的流率导向一个无分散的红外检测器,在二氧化硫的特征吸收波长上,吸收能量的

大小与其浓度成正比,经过积分校正计算样品中的总硫含量。

1.4 测定方法

称取一定量剪碎的标准样品 5 份置于坩埚中,加入助熔剂,将坩埚放入高频感应炉中进行分析测定,按标准样品测定值进行检测池的校准。然后进行待测样品的测定,称取一定量经平铺、压实后的样品,按标准样品的测定方法进行测定,并在 PC 机上作数据处理。

2 结果与讨论

2.1 称样量的确定

称样量太大,会由于样品获得热能不足而导致硫释放不完全,相应的助熔剂用量增大,空白值随之增大;称样量太小,可能由于样品不均匀而缺乏代表性,使测定结果偏差大。分别进行了 200, 250, 300, 350, 400, 450 和 500 mg 称样量的试验,结果表明称样量以 300 mg(精确至 0.1 mg)为宜。试验时注意样品在坩埚内平铺和压实。

2.2 助熔剂的选择

高频感应炉的助熔剂应是导电、导磁材料,在燃烧过程中放热,与样品共熔形成流体,不吸收或者最小限度地吸收二氧化硫,对瓷坩埚没有侵蚀作用。对三氧化钨、氧化亚铜、五氧化二钒、钨粒、锡粒、纯铁粒、钴屑、铜屑和镍屑等做了单一或混合试验,结果表明,三氧化钨、氧化亚铜和五氧化二钒等均有不同程度飞溅或硫释放不佳的情况,以铁/锡/钨、镍/锡/钨和铁/锡混合物作熔剂,坩

坩内熔融效果较好。加入 200 mg 锡粒,样品的流动性和包裹性很好;加入 300 mg 纯铁,样品的导磁性提高,测定结果稳定,加入纯铁量太大则有损高频炉;加入 1 500 mg 钨粒则能加快反应速度,样品燃烧稳定、不飞溅;根据数据精确度考察,确定使用铁/锡/钨复合型助熔剂。其中,300 mg 纯铁预先放入坩坩中,加入样品后,再加入锡粒 200 mg,覆盖钨粒 1 500 mg。

2.3 分析时间的选择

分析时间过长,造成积分的无益延长,并可能使结果偏高;分析时间过短,则可能使结果偏低,同样影响准确性。由于样品中总硫含量不同则在燃烧中硫的释放过程及释放时间不同,因此分析时间应根据样品中总硫含量作相应调整。通过试验,确定样品中总硫含量与分析时间的关系为:当硫质量分数小于 0.003 时,最短分析时间为 40 s;硫质量分数大于 0.003 时,最短分析时间为 50 s。

2.4 空白试验

瓷坩坩除原料及制作过程带来的影响外,表面还容易吸附空气中的水分、二氧化碳和二氧化硫。其中水分在燃烧时,吸收一定热量汽化后,能吸收二氧化硫,降低二氧化硫的转化率,故预先将坩坩置于 1 300 ℃左右的高温炉中灼烧约 2 h,取出,稍冷,置于无油的干燥器中备用,可将瓷坩坩的影响降至最小^[3]。

此外,载气试剂和助熔剂的纯度、操作和设定程序等都有可能影响试验结果。因此,进行了空白试验。经过 11 次空白试验,总硫质量分数平均值为 0.16×10^{-5} ,标准偏差为 0.6×10^{-4} ,相对标准偏差为 2.15%,由此可见空白试验可以忽略。

2.5 回收率及精确度

取 4 份样品,按确定的试验条件连续测定 11

次,计算其相对标准偏差,并进行加标回收,分析及计算结果见表 1。

表 1 样品分析结果

项 目	样品编号			
	1	2	3	4
硫质量分数测定值	0.010 1	0.004 2	0.011 5	0.006 4
加标量	0.01	0.01	0.01	0.01
加标测定总量	0.019 0	0.014 6	0.020 9	0.017 3
回收率/%	94.5	102.8	97.2	105.5
相对标准偏差/%	0.88	1.96	1.20	2.43

2.6 对比试验

采用本方法、硫酸钡重量法和间接原子吸收法进行对比试验,结果见表 2。由表 2 可见,各方法测定结果基本吻合。

表 2 不同方法总硫质量分数测定结果

项 目	样品编号			
	1	2	3	4
本方法	0.010 1	0.004 2	0.011 5	0.006 4
重量法	0.009 6	0.003 7	0.011 7	0.006 3
原子吸收法	0.009 9	0.004 0	0.011 2	0.006 7

3 结语

高频红外吸收法测定硫化胶中总硫含量灵敏度高,操作简便、快速,精确度高,回收率为 94.5%~105.5%,相对标准偏差小于 2.43%。

参考文献:

[1] 孙贤祥,孙成俊.用氧瓶燃烧-电位滴定法测定煤中有机硫和橡胶总硫[J].分析测试学报,1999,18(3):39-42.
[2] 佚名.用微波加热法测定橡胶中的游离硫、结合硫和总硫[J].许孙曲,许燕译.世界橡胶工业,1998,25(3):37-40.
[3] 杨栋.提高高频感应燃烧红外吸收法测定碳硫准确度的若干问题[J].冶金分析,1995,15(2):52-53.

收稿日期:2004-05-13

化学镀镍金属与橡胶直接硫化粘合
技术开发成功

中图分类号:TQ330.1+6 文献标识码:D

目前,橡胶与金属的硫化粘合主要采用涂胶粘剂的方法,该法工艺流程长、环境污染严重,特别是生产的外露金属骨架橡胶制品的外观装饰性差。昆明冶金研究院与昆明大学在云南省自然科学基金的资助下开展了化学镀镍金属与橡胶直接

硫化粘合机理研究。通过研究,解决了化学镀镍金属与橡胶直接硫化粘合技术问题,实现了金属-橡胶的高性能化粘合。该技术已通过云南省科技厅组织的验收鉴定。采用该技术试制造油封,产品粘合强度达到技术指标要求,且产品外装饰性良好,为今后国内开发生产中高档外露金属骨架橡胶制品开辟了一条新路。
(昆明大学 刘玉强供稿)