

气相色谱/质谱法测定硫化胶中游离硫含量

朱虹¹, 苍飞飞²

(1. 天津市职业大学, 天津 300410; 2. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:研究气相色谱(GC)/质谱(MS)法测定硫化胶中的游离硫含量。结果表明:硫化胶丙酮抽提液中的单体硫与三苯基膦反应生成稳定的硫代三苯基膦,通过GC/MS法检测硫代三苯基膦,可以推算出未知样品的游离硫含量;与传统的亚硫酸钠法、铜螺旋法和液相色谱法相比,GC/MS法测定硫化胶中的游离硫含量灵敏度较高,准确性较好,操作简单。

关键词:气相色谱;质谱;硫化胶;游离硫;硫代三苯基膦

中图分类号:TQ330.7⁺2;O657.6/7 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2016)12-46-03

硫黄在硫化胶中以结合硫和游离硫两种形式存在,其中游离硫是指未与橡胶分子相结合的硫。根据游离硫含量可考察胶料的硫化效应,判断胶料的交联程度,对改进硫化工艺等具有参考意义。硫化胶中游离硫含量过大会导致橡胶制品喷霜,因此游离硫检测非常重要。硫化胶中游离硫含量测定方法有亚硫酸钠法、铜螺旋法和光谱法等,其中亚硫酸钠法和铜螺旋法虽已被纳入国家标准^[1],但操作复杂,灵敏度低,平行性差,而且硫化剂中游离硫含量一般较小,化学法检测准确度较低。

近年来,气相色谱(GC)/质谱(MS)联用技术广泛用于复杂有机物组分的分离与鉴定。该方法兼具GC的高分辨率和MS的高灵敏度,是检测未知化合物的有效工具。

本工作采用GC/MS法测定硫化胶中的游离硫含量,现将研究情况简介如下。

1 实验

1.1 主要试剂

四氢呋喃、三苯基膦、硫代三苯基膦和丙酮,分析纯,市售品。

1.2 胶料配方

天然橡胶 100,炭黑N550 50,氧化锌 5,硬脂酸 3,防老剂4020 0.5,防老剂RD 1.5,

硫黄 1.6,促进剂CZ 0.8,合计 162.4。

1.3 主要仪器

Agilent 7890A/5975C型GC/MS联用仪,美国安捷伦科技有限公司产品;氮吹仪,天津市恒奥科技发展有限公司产品;SPE萃取装置,Labtech公司产品。

1.4 试样处理

将硫化胶试样剪成1 mm³颗粒,称取4 g(精确到0.000 1 g)用滤纸包好,置于索氏抽提器中,用丙酮抽提8 h以上,抽提液用氮吹仪吹至近干,加入1 mL四氢呋喃稀释。将稀释后的抽提物加入用四氢呋喃活化好的5 mL萃取柱中,收集萃取液,将萃取液定容到10 mL容量瓶中,加入1 mL三苯基膦,在50 ℃水浴中放置1 h,进GC/MS仪测试。

1.5 测试条件

1.5.1 GC

采用J&W122-1111色谱柱(15 m×250 μm×0.1 μm)。

进样口温度为300 ℃;进样模式为不分流模式和恒流模式;气化温度为400 ℃。

程序升温过程:从50 ℃以25 ℃·min⁻¹的升温速率升至150 ℃,保持0.5 min,再以10 ℃·min⁻¹的升温速率升至250 ℃,最后以25 ℃·min⁻¹的升温速率升至320 ℃,保温10 min,总时间为27.3 min。

1.5.2 MS

GC与MS单元接口温度为280 ℃,电离电压为70 eV,离子扫描采用全扫描方式,扫描范围为35~500 amu。

作者简介:朱虹(1968—),女,江西余江人,天津市职业大学副教授,学士,主要从事化学分析检验方法研究工作。

2 结果与讨论

2.1 标准品的检测

未知物的GC谱非常复杂,因此要根据原理找到目标化合物。在硫化胶丙酮抽提液中加入过量的三苯基膦后,三苯基膦与抽提液中的单体硫反应生成稳定的化合物硫代三苯基膦(如图1所示)。通过检测硫代三苯基膦可以推算出硫化胶的游离硫含量。

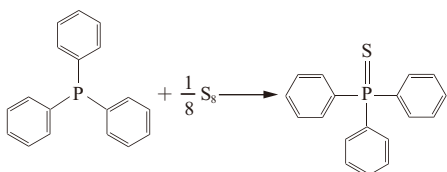


图1 游离硫与三苯基膦的反应方程式

已知硫代三苯基膦的GC谱如图2所示。从图2中可以看出,14.791 min处的峰是硫代三苯基膦的特征峰。

14.791 min标准品的MS谱如图3所示。图4为NIST08数据库中硫代三苯基膦的MS谱。从图3和4可以看出,两个MS谱完全吻合,主要峰在质荷比(m/z)为183和294等处。

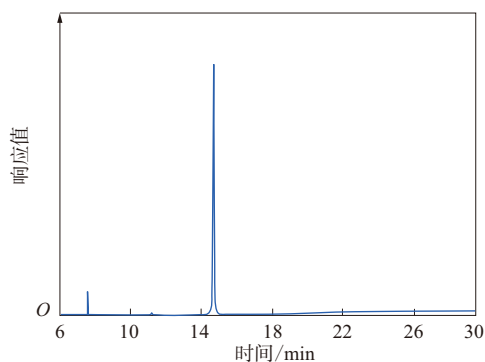


图2 硫代三苯基膦的GC谱

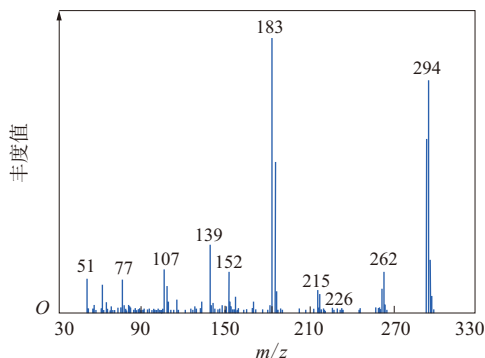


图3 14.791 min标准品的MS谱

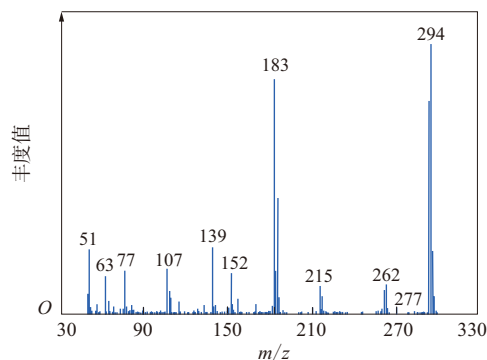


图4 NIST08数据库中硫代三苯基膦的MS谱

2.2 标准曲线的建立

用GC/MS法分别检测浓度为0.000 3, 0.000 5, 0.001 0, 0.002 0, 0.005 0 mol · L⁻¹的硫代三苯基膦标准溶液,建立标准曲线(如图5所示),曲线相关因数(R^2)为0.995 5,达到线性要求。根据峰面积计算出硫化胶抽提液中硫代三苯基膦浓度后,可以得到未知样品(硫化胶)中的硫含量。

2.3 硫化胶的游离硫含量测试

硫化胶的总离子流色谱如图6所示。14.887 min处的峰是本试验中比较关键的谱峰。14.887 min未知物质的MS谱如图7所示。

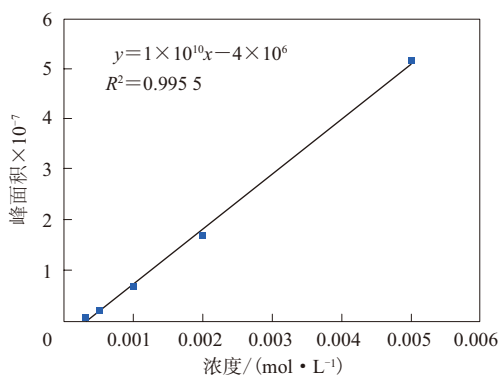


图5 硫代三苯基膦标准曲线

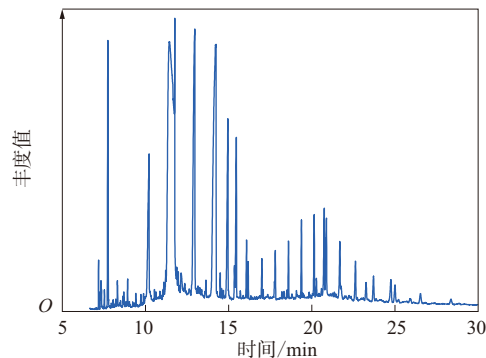


图6 硫化胶的总离子流色谱

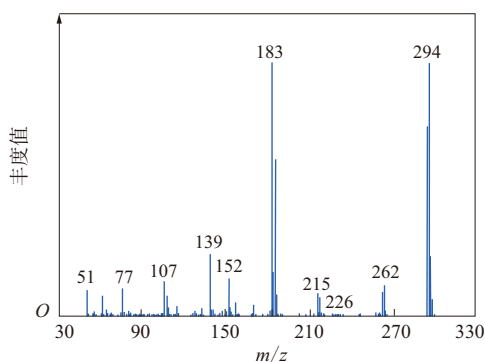


图7 14.887 min未知物的MS谱

从图7可以看出, 14.887 min未知物的MS谱与硫代三苯基膦的MS谱(图4)完全吻合, 主要峰在 m/z 为183和294等处, 因此14.887 min是硫代三苯基膦的出峰位置。

硫化胶游离硫质量分数(A)根据式(1)计算^[2]:

$$A = C_{\text{TPPS}} \times V \times 32.06 \times 10^4 \quad (1)$$

式中, C_{TPPS} 为硫代三苯基膦浓度, V 为定容体积。

本工作中硫化胶的游离硫质量分数为0.000 25, 检出限为0.000 3 mol · L⁻¹。

3 结论

(1) 硫化胶中的游离硫与过量的三苯基膦反应生成硫代三苯基膦。通过检测硫代三苯基膦, 可以推算出硫化胶游离硫含量。

(2) 采用GC/MS法测试硫化胶中的游离硫含量灵敏度较高, 准确性较好, 操作简单。

参考文献:

- [1] GB/T 3516—2006, 橡胶中抽出物含量的测定[S].
- [2] ISO DIS 20163—2016, Vulcanized Rubber—Determination of Free Sulfur by Gas Chromatography[S].

收稿日期: 2016-10-28

Determination of Free Sulfur Content in Vulcanized Rubber by Gas Chromatography/Mass Spectrometry

ZHU Hong¹, CANG Feifei²

(1. Tianjin Vocational Institute, Tianjin 300410, China; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: In this paper, the content of free sulfur in vulcanized rubber was analyzed by gas chromatography (GC)/mass spectrometry (MS). This method was based on the reaction that the free sulfur in the acetone extracted solution from the vulcanized rubber reacted with triphenylphosphine to form stable triphenylphosphine sulfide. Firstly, triphenylphosphine sulfide was analyzed by GC/MS, and then the sulfur content of the unknown sample could be calculated according to the peak area using the standard curve. Compared with the traditional sodium sulfite method, copper spiral method and liquid chromatography, GC/MS method showed better sensitivity, higher accuracy and simpler operation for determination of free sulfur content in vulcanized rubber.

Key words: gas chromatography; mass spectrometry; vulcanizate; free sulfur; triphenylphosphine sulfide

美国商务部暂停征收我国载重子午线轮胎反补贴税

中图分类号: TQ336.1; F752 文献标志码: D

2016年11月3日, 美国海关发布公告, 根据WTO规则及1930年关税法的要求, 美国商务部在对我国载重子午线轮胎反补贴初裁执行120天之后暂停征收反补贴税。

美国海关自2016年11月2日起不再对进口自中国的载重子午线轮胎征收反补贴税。该暂停征收反补贴税的措施将延续至美国国际贸易委员会在联邦公报发布对此案的最终损害裁决时。

据了解, 美国商务部终裁时间预计是2017年1月19日; 美国国际贸易委员会将于2017年2月22日就损害进行投票。

(本刊编辑部)