

微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法 检测异戊橡胶中钛质量分数

张清智,丁兆娟,袁琛琛,张艳玲,齐生凯

(思通检测技术有限公司,山东 青岛 266045)

摘要:用微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)检测异戊橡胶(IR)中钛质量分数。结果表明,消解体系为硝酸/硫酸/双氧水(体积比为5/1/1),谱线波长为334.940 nm,ICP-OES仪射频功率为1 300 W、雾化气流量为0.55 mL·min⁻¹、进样量为1.5 mL·min⁻¹、等离子体气体流量为10 L·min⁻¹时,检测的IR钛质量分数相对标准偏差为1.07%,加标回收率为95%~105%。该检测方法快速、准确、灵敏度高,满足IR中钛质量分数的检测要求。

关键词:微波消解;电感耦合等离子体发射光谱;异戊橡胶;钛质量分数

中图分类号:TQ333.3;O657.31 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)06-43-04

异戊橡胶(IR)主要分为顺式-1,4-IR,反式-1,4-IR和3,4-IR三大类。顺式-1,4-IR是一种通用型合成橡胶,由于其分子结构和性能与天然橡胶(NR)非常相似,是合成橡胶中综合性能好的胶种之一,也是IR应用最广泛的胶种^[1-2]。作为NR理想的替代品,顺式-1,4-IR广泛用于民用与工业橡胶制品中。其中,钛系催化剂合成的顺式-1,4-IR中顺式-1,4-丁二烯质量分数大(0.97~0.98),且相对分子质量小,相对分子质量分布宽,凝胶质量分数大,易于加工^[3-4]。目前,世界IR生产所用催化剂以钛系催化剂为主,生产工艺均为传统的溶液聚合合法^[5]。若IR中钛质量分数太大,会促进IR老化,影响产品质量^[6]。因此对IR中钛质量分数进行检测非常必要。

目前常用的钛质量分数检测方法有分光光度法和硫酸铁铵滴定法,这两种方法比较成熟但检出限高、试样前处理试剂消耗量大、耗时长且耗费人力^[7]。微波能穿透试样,在短时间内提升消解液温度,使试样彻底消解,节约试样处理时间,且待测元素在密闭的消解罐内无损失^[8]。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)作为一种有效的痕量分析检测技术,具有试剂消耗量小、灵敏度高、

步骤简单等优点^[9-11]。

本工作采用微波消解-ICP-OES法测定IR中钛质量分数,为IR中钛质量分数的便捷检测提供思路。

1 实验

1.1 主要原材料与试剂

IR,国内某公司产品。钛标准溶液,浓度为1 000 mg·L⁻¹,国家有色金属及电子材料分析测试中心提供。硝酸,优级纯;盐酸,分析纯;双氧水,优级纯,国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 主要仪器

8300型ICP-OES仪,美国珀金埃尔默公司产品;MARS6型超高压微波消解仪,美国CEM公司产品;超纯水制备仪,德国赛多利斯集团公司产品。

1.3 测试条件

ICP-OES仪辅助气流量为0.2 L·min⁻¹,冲洗时间为25 s,观测方式为水平,读数为2次。

1.4 微波消解处理

准确称取0.1 g(精确至0.000 1 g)试样于消解罐中,加入酸和双氧水,充分振摇混合。采用程序升温进行微波消解,升温程序为:5 min内由室温升到100℃并保持5 min,再在10 min内升温到200℃,并保持20 min至消解结束。从消解罐中取出自然冷却试样,将消解液移入50 mL容量瓶中,用三级水定容,摇匀,待测。

作者简介:张清智(1980—),男,山东青岛人,思通检测技术有限公司工程师,硕士,主要从事化学分析测试工作。

2 结果与讨论

2.1 消解体系

采用微波消解法处理橡胶时,常用的消解试剂有硝酸、盐酸、氢氟酸、硫酸和双氧水等或其混合物。本工作考察了4种酸类消解体系对IR的消解能力,结果见表1。从表1可以看出,硝酸/硫酸/双氧水和硝酸/氢氟酸/双氧水消解体系对试样的消解能力较好。考虑到氢氟酸对玻璃器皿有腐蚀作用,且雾化室材质对氢氟酸耐受性有一定要求,

表1 不同消解体系对IR的消解能力

项 目	硝酸	硝酸/盐酸/ 双氧水	硝酸/硫酸/ 双氧水	硝酸/氢氟 酸/双氧水
用量/mL	7	5/1/1	5/1/1	5/1/1
消解后现象	有部分沉淀	有部分沉淀	完全溶解	完全溶解

因此选择硝酸/硫酸/双氧水为作为消解体系。

2.2 谱线波长

选择优化的谱线对待测元素的定性和定量分析尤为重要^[12]。一般应选择响应值大、信背比小的谱线作为元素的分析谱线。钛质量分数为 0.1×10^{-6} 时,波长对响应值和信背比的影响见表2。从表2可以看出,波长为334.940 nm时,谱线的响应值最大且信背比较小,因此选择波长为334.940 nm的谱线作为钛元素的分析谱线。

由于IR的主要成分为有机物,无机物很少。因此可将钛标准溶液与基质添加标准溶液进行比较。结果表明,采用本方法,IR基体对测试基本无干扰。另外,IR中杂质元素很少,因此也可以排除共存元素对测试的干扰。

表2 波长对谱线响应值和信背比的影响

项 目	波长/nm				
	334.940	336.121	337.279	334.903	368.519
响应值/CPS	9 828 362	4 682 649	4 968 493	2 165 291	3 177 239
信背比	252.8	313.7	198.1	98.8	142.6

2.3 ICP-OES仪测试条件

ICP-OES仪的射频功率对等离子体的温度、电子密度和空间分布等影响较大,进而影响元素激发强度和分析稳定性^[13]。雾化器流量会影响进入等离子体的气溶胶,还会影响检测灵敏度^[14]。进样量增大时,气溶胶中液滴浓度增大,谱线强度提高。但进样量过大,则雾化效率降低,导致谱线强度降低,检测灵敏度下降。通过试验确定ICP-OES仪的射频功率为1 300 W,雾化器流量为 $0.55 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,进样量为 $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,等离子气体流量为 $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,在此条件下测试能够获得较大的响应值。

2.4 钛标准溶液浓度与响应值的关系

配制浓度分别为0.01,0.02,0.05,0.1,0.5,1,2和 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的钛标准溶液,测试各浓度下的响应值,再以响应值为纵坐标,以钛标准溶液浓度为横坐标做标准曲线,见图1。从图1可以得出拟合线性回归方程 $y=1\,036\,428.4x+12\,564.6$,相关系数为0.999 9。结果表明,钛浓度在0.01~5.0

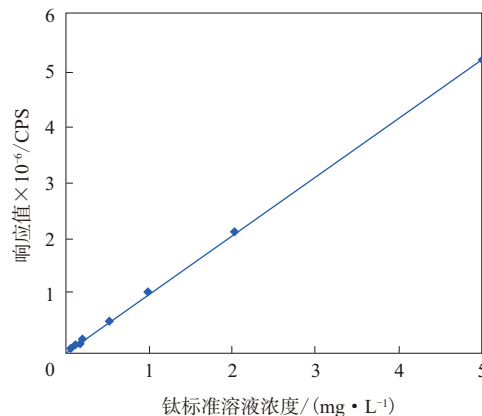


图1 钛标准溶液浓度与响应值的关系
 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与响应值的线性关系良好。

2.5 测试精密度

对标准溶液连续测试11次,以测试值标准偏差的3倍作检出限,经计算得到检出限为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

取相同试样溶液平行测试10次,进行精密度的试验,结果见表3。从表3可以看出,IR中钛质量分数测试值的相对标准偏差(RSD)为1.07%(一般 $\text{RSD} < 5\%$ 为宜),说明本方法稳定性和重复性好,结果准确、可靠。

表3 精密度试验结果

测试次数	钛质量 分数 $\times 10^6$	测试次数	钛质量 分数 $\times 10^6$
1	3.17	6	3.24
2	3.21	7	3.21
3	3.15	8	3.23
4	3.21	9	3.22
5	3.24	10	3.15

注:计算得出的RSD为1.07%。

2.6 回收率

对已知钛质量分数的溶液进行加标回收率试验,结果见表4。从表4可以看出,测试值与实际值接近,回收率为95%~105%(一般回收率接近100%为宜),说明测试结果比较可靠。

表4 回收率试验结果

测试次数	测试值 $\times 10^6$	实际值 $\times 10^6$	回收率/%
1	4.75	5.00	95
2	51.50	50.00	103
3	1 050	1 000	105
4	1 940	2 000	97

3 结论

通过对相关工作条件参数的优化,建立了用微波消解前处理,ICP-OES法测定IR中钛质量分数的方法。探讨消解体系、谱线波长以及ICP-OES仪射频功率、雾化气流量、进样量等对微波消解-ICP-OES检测IR中钛质量分数的影响。结果表明:消解体系为硝酸/硫酸/双氧水(体积比为5/1/1),谱线波长为334.940 nm,ICP-OES仪射频功率为1 300 W、雾化气流量为0.55 mL $\cdot$ min $^{-1}$ 、进样量为1.5 mL $\cdot$ min $^{-1}$ 、等离子气体流量为10 L $\cdot$ min $^{-1}$ 时,RSD为1.07%,加标回收率为95%~105%,检测方法快速、准确、灵敏度高,满

足测试IR中钛质量分数的要求。

参考文献:

- [1] 赵万恒. 俄罗斯异戊橡胶生产技术[J]. 化工技术经济, 2000, 18(3): 23-26.
- [2] 叶辉. 聚异戊二烯系橡胶及其用途[J]. 原材料, 1999(2): 9-13.
- [3] 邱艳平, 张允武, 丛悦鑫, 等. 稀土催化聚异戊二烯橡胶的合成及应用[J]. 齐鲁石油化工, 2005, 33(3): 221-225.
- [4] 戴立平, 李尚英, 刘继红, 等. 钛系异戊二烯橡胶的合成及性能表征[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(5): 339-342.
- [5] 姚臻, 张景, 屠宇侠, 等. 高顺式聚异戊二烯橡胶的研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(1): 160-165.
- [6] 冯霆钧. 天然胶乳膜中的变价金属对胶膜老化性能的影响[J]. 合成材料老化与应用, 1993(1): 18-24.
- [7] 王京善, 孙秀鸾, 董国强. 食品中二氧化钛测定方法的探讨[J]. 预防医学文献信息, 2001, 7(6): 662-663.
- [8] 张耀武, 冯敬轶. 微波消解电感耦合等离子体质谱测定糖果中钛质量分数[J]. 分析仪器, 2011(6): 27-29.
- [9] Datcheva A, Daskalova N, Velichkov S, et al. Analysis of Single Crystals Based on Strontium-Lithium-Titanium Oxides by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2003, 58(8): 1481-1488.
- [10] Hang Y P, Qin Y C, Shen J. Separation and Microtitrimetric Preconcentration of Traces of Rare Earth Elements on Nanoscale TiO₂ and Their Determination in Geological Samples by ICP-AES[J]. Journal of Separation Science, 2003, 26(9/10): 957-960.
- [11] 罗海英, 郭新东, 叶嘉荣, 等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定食品中的钛[J]. 食品科学, 2008, 29(3): 409-411.
- [12] 于媛君, 杨丽荣, 顾继红, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定帘线钢中痕量钛[J]. 冶金分析, 2009, 29(1): 52-55.
- [13] 陈熙, 李静, 顾永明. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定氧化锌粉中钾钠[J]. 冶金分析, 2013, 33(10): 73-76.
- [14] 路波, 于心科, 常凤鸣, 等. 微量生物碳酸盐ICP-OES元素分析中的仪器优化[J]. 实验与技术, 2011, 35(6): 1-7.

收稿日期: 2016-12-26

Determination of Titanium Content in Isoprene Rubber by Microwave Digestion-ICP-OES

ZHANG Qingzhi, DING Zhaojuan, YUAN Chenchen, ZHANG Yanling, QI Shengkai

(Stone Testing Technology Co., Ltd., Qingdao 266045, China)

Abstract: Titanium content in isoprene rubber (IR) was determined by microwave digestion-inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). When the digestion system was nitric acid/sulfuric

acid/hydrogen peroxide with the volume ratio of 5/1/1, the spectral wavelength was 334.940 nm, RF power of ICP-OES was 1 300 W, atomization flow was $0.55 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, injection volume was $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, and the plasma flow rate was $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, the relative standard deviation of measured IR titanium content was 1.07%, and the recoveries were 95%~105%. This detection method was fast, accurate and sensitive, and met the testing requirement of determining titanium content in IR.

Key words: microwave digestion; inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy; isoprene rubber; titanium mass fraction

朗盛完成对科聚亚公司的收购交易

中图分类号:TQ330.3 文献标志码:D

2017年4月21日,德国朗盛公司正式完成对美国科聚亚公司的收购,该笔交易已获得所有相关监管部门的批准。科聚亚公司总价值达24亿欧元,这是朗盛公司历史上规模最大的收购交易。此次收购极大地丰富了朗盛旗下的添加剂产品组合,使朗盛成为全球领先的阻燃剂和润滑油添加剂企业之一。除添加剂之外,科聚亚公司的聚氨酯和有机金属化合物业务也将并入朗盛的资产组合。约2 500名原科聚亚员工将加入朗盛位于全球11个国家的20处基地。据悉,原科聚亚公司业务部门的年销售额约为15亿欧元。

朗盛集团管理董事会主席常牧天(Matthias Zachert)称,本次收购是朗盛重组过程中的一个重大进展,也是集团发展史上的一座重要里程碑,它进一步加速了“新”朗盛的成型。扩展的添加剂业务将成为朗盛业务新的强大支柱。得益于新的组织架构与更加平衡的产品组合,朗盛的稳定性与盈利能力均将大幅提升。与此同时,科聚亚公司也极大地扩大了朗盛在北美地区的影响力。目前,朗盛专注于迅速、平稳地整合新业务与新员工,同时为新老客户提供最佳的服务。朗盛在北美地区已设有24个生产基地,员工总人数达到约2 800人。朗盛在北美地区的销售额在其全球销售额中所占的比例由17%增长至21%。

该收购交易的年协同效益预计在2020年达到1亿欧元,同时也有望在收购结束之后的首个财年提升朗盛的股权收益。

交易完成后,朗盛计划立即将整个添加剂业务并入全新的特殊添加剂板块。该板块是朗盛集团的新支柱业务,年均销售额约为20亿欧元,在全

球各地拥有约2 900名员工。该板块由新的添加剂业务部与莱茵化学业务部组成。包括阻燃剂与润滑油添加剂在内的所收购业务被并入朗盛添加剂业务部。莱茵化学业务部由现有的橡胶与颜料添加剂业务部组成。

朗盛将增强高盈利性的阻燃剂与润滑油添加剂业务。目前,朗盛正大力增强自身在润滑油添加剂以及工业应用级合成润滑油领域的竞争地位。朗盛预计,工业润滑油添加剂的中期市场将以年均3%~4%的增长率增长。这一发展趋势主要得益于对润滑油性能与环保需求的稳步增长。此外,朗盛还大幅扩展自身在阻燃剂添加剂市场的地位,接手原科聚亚公司的溴阻燃剂添加剂、溴与溴衍生物业务。这些产品凭借优异的性能广泛用于建筑行业,并且是对朗盛现有磷阻燃剂添加剂业务的理想补充。朗盛能够为客户提供一系列单一来源的互补性溴与磷基产品。朗盛预计,阻燃剂添加剂的中期市场将以年均3%~4%的增长率增长。

对朗盛而言,聚氨酯是一个全新的业务领域。收购完成后,该业务将并入朗盛组建的聚氨酯系统业务部。该业务部旗下产品包括热铸预聚物、特殊水性聚氨酯分散体以及聚酯多元醇。这些物质均为特殊聚氨酯的成分,主要用于建筑、采矿、石油、天然气、体育器材与电子产品行业。聚氨酯系统业务部将与现有的高性能材料业务部组成新的朗盛工程材料板块。

朗盛旗下另一个全新的业务是有机金属化合物。这些化合物可用作聚合物生产的催化剂,也可用于精细化学品与药物合成工艺。该业务将被并入朗盛高品质工业中间体业务部。

(赖怡蓉)