

用X射线衍射法测定硫化橡胶中的无机物含量

徐燧伟

(化工部曙光橡胶工业研究所 541004)

摘要 介绍用X射线衍射法定量测定硫化橡胶中无机物含量的原理和步骤。实验一般误差仅为千分之几,最大误差为 $\pm 1\%$ 。此法操作方便,既可定性,又可定量,在同一张衍射图上就可测算出硫化橡胶中无机物各组分的含量。

关键词 硫化橡胶,无机物含量,X射线衍射法,定量测定

硫化橡胶中无机物含量的定量测定,目前一般采用化学分析法和原子吸收光谱法。化学分析法操作繁杂,且往往需要使用氰化钾作掩蔽剂,既费时费事,周期又长;原子吸收光谱法虽然可测至 10^{-6} 级的含量,但测得的只是某种离子或元素的量,而不是某种无机物的量。当然还可以用极谱法,但目前很少用。本工作对用X射线衍射法定量测定硫化橡胶中的无机物含量作一探讨。

1 实验原理

胶料中的无机配合剂经混炼和硫化后便成了硫化橡胶中的无机物。这些无机物绝大多数是以晶体形态存在的。将这些无机物转变成灰分时,它们也绝大多数是结晶化合物,且往往是多相体系。因此,可采用X射线多晶衍射法测定其含量。

X射线多晶衍射法定量,主要有外标法、内标法、基体冲洗法等^[1,2]。本研究采用基体冲洗法进行定量。其方法是:首先求取各待测组分的参比强度,然后用参比强度通过公式进行定量计算。求取参比强度(K_i)的方法如下:选定刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)作为参比物,然后将待测组分的纯净物与刚玉以1:1的质量比(即 $X_i/X_c=1$)混合均匀,用X射线衍射,作出衍射图,在同一图中求出刚玉最强峰的衍

射强度(I_c)和待测组分最强峰的衍射强度(I_i), I_i 与 I_c 之比即为 K_i 。

$$\begin{aligned} K_i &= \left(\frac{I_i}{I_c} \right)_{1:1} \\ &= \frac{I_i^0 \mu_{mi}}{I_c^0 \mu_{mc}} \cdot \frac{X_i}{X_c} \\ &= \frac{I_i^0 \mu_{mi}}{I_c^0 \mu_{mc}} \end{aligned} \quad (1)$$

式中 X_i ——待测组分的质量分数;

X_c ——刚玉的质量分数;

I_i^0 ——待测组分*i*纯样衍射时最强峰的衍射强度;

I_c^0 ——纯刚玉衍射时最强峰(113)的衍射强度;

μ_{mi} ——待测组分的质量吸收系数;

μ_{mc} ——刚玉的质量吸收系数。

求出各待测组分的参比强度 $K_1, K_2, K_3 \dots K_i$,就可通过实验,再利用公式进行定量计算。

对于双组分体系,其计算公式为:

$$X_1 = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{I_2}{I_1}} \quad (2)$$

式中 X_1 ——体系中第1组分的质量分数;

I_1 ——体系中第1组分最强峰的衍射强度;

I_2 ——体系中第2组分最强峰的衍射

强度。

对于多组分体系,其中某一组分的质量分数(X_i)可用下式计算:

$$X_i = \frac{X_c}{K_i} \cdot \frac{I_i}{I_c} \quad (3)$$

在多组分体系中,如有某些无定形组分,则无定形组分的总量(X_w)可用差减法来求出:

$$X_w = 1 - \sum_{i=1}^n X_i \quad (4)$$

上述的 X_1, X_i, X_w 仅是对灰分而言的各组分的含量,而它们在硫化橡胶中的含量还需进一步换算。其换算方法是:

第1步,求出硫化橡胶中的灰分含量(Y)。可按式求出:

$$Y = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad (5)$$

式中 m_1 ——坩埚的质量;

m_2 ——坩埚与灰分的质量;

m ——样品的质量。

第2步,将各组分在灰分中的含量换算成在胶样中的含量(Z_i),即

$$Z_i = Y \cdot X_i \quad (6)$$

X_i 可以是上述的 X_1, X_i 或 X_w 。

2 实验

2.1 参比强度的求取

在基体冲洗法中,首先必须求取待测组分的参比强度,其求法在前面已略有所述。但本实验的参比物选用的是 α - SiO_2 ,即用 α - SiO_2 代替了 α - Al_2O_3 。现以求取 ZnO 的参比强度为例说明如下:用分析天平称取 ZnO 、 α - SiO_2 (均可用工业品)各 1g,放在玛瑙研钵中进行研磨,混合均匀,在选定的 X 射线衍射条件下作出衍射图,图中必须包括 α - SiO_2 和 ZnO 的最强峰。如果最强峰受另一相的其它峰干扰,则需要包含有不受干扰的次强峰。在同一张图上,用峰高乘以半高宽法分别测量出 α - SiO_2 和 ZnO 不受干扰的最强峰或次强

峰的面积,这个面积就代表 α - SiO_2 定量峰的衍射强度(I_c)和 ZnO 定量峰的衍射强度(I_i)。样品要反复研磨,反复作图计算,取 3—5 张图的 I_c 和 I_i 值平均。 I_i 与 I_c 之比即为 ZnO 的参比强度,见式(1)。其它物质如 CaCO_3 , MgO , BaSO_4 等也依照此法将 K_i 一一求出。

2.2 待测组分衍射峰强度比值的测定

一种组分在衍射中可有多峰,甚至几十个衍射峰。在双组分和多组分定量中,用作定量的最强峰或次强峰往往受到其它组分衍射峰的干扰。为此,可用待测组分纯物质(工业纯即可)分别作出 2θ 角从 5° — 60° 的衍射图,计算出图中各峰的面积,以最强峰面积为 100,其它峰的面积一一与最强峰面积相比,就可以计算出各衍射峰强度(I)与最强峰强度(I_0)的比值。 α - SiO_2 , ZnO , MgO , CaCO_3 , CaSO_4 等都要分别作图,求出各自的峰强度比值,列表备用。虽然 ASTM 粉末衍射卡片中也列出此表,但还是以自作自用为好。

2.3 硫化橡胶中无机物含量的测定

称取 3—6g (视灰分含量多少而定)硫化橡胶置于已灼烧(550°C)恒重的坩埚内,在电炉上炭化至无烟后,转入高温炉,在 550°C 下灼烧完全,在干燥器中冷却至室温。再称取坩埚与灰分的量,直至恒重,按式(5)求出硫化橡胶中灰分的含量。

用分析天平准确称取一定量的灰分(如 1g)置于研钵内,再称取一定量的 α - SiO_2 (如 0.3g)加入研钵内,充分研磨,混合均匀,然后压片,衍射作图。用峰高乘以半高宽法分别计算出各定量组分最强峰和 α - SiO_2 最强峰的面积,作为定量强度 I_i 和 I_c 。每个测试样品均要在同一条件下作图 3—5 次,分别计算,再将计算结果取平均值。

2.4 衍射条件

仪器:理学 D-8C X 射线衍射仪;辐射: CuK_α (Ni 滤波);强度:35kV, 15mA;检测器:盖格计数管, 1200V;发射狭缝: 1° ;接收狭

缝:0.3mm;扫描速度: $2^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$;纸带速度:
 $20\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$;放大比率:1000 或 2000cps。

3 结果与讨论

按定量要求,第一步必须作出各待测组分的参比强度和各自衍射峰的强度比值。这些数据分别示于表 1 和 2。

表 1 几种物质的参比强度(以 $\alpha\text{-SiO}_2$ 作参比物)

物质名称	K_i
$\alpha\text{-SiO}_2$	1.0000
CaSO_4	1.1205
ZnO	0.8733
MgO	0.7522
CaCO_3	0.7825
BaSO_4	0.3848

表 2 几种物质自身各峰的强度比

物质名称	项目	数 值							
ZnO	I	1	2	3	4	5	6	7	8
	Ⅰ	28.6	30.0	31.8	32.6	34.5	36.3	47.6	56.6
	Ⅱ	1.38	1.37	62.98	1.73	49.55	100.00	31.99	48.34
	I	9	10	11	12	—	—	—	—
	Ⅰ	62.9	66.4	68.0	69.1	—	—	—	—
CaCO_3	Ⅱ	44.53	8.09	39.20	20.82	—	—	—	—
	I	1	2	3	4	5	6	7	8
	Ⅰ	23.0	26.4	29.3	31.3	36.0	39.4	43.2	47.4
	Ⅱ	12.64	2.12	100.00	3.30	16.00	24.05	21.20	38.36
	I	9	10	11	—	—	—	—	—
CaSO_4	Ⅰ	48.4	56.6	57.4	—	—	—	—	—
	Ⅱ	26.97	4.80	12.68	—	—	—	—	—
	I	1	2	3	4	5	6	7	8
	Ⅰ	23.0	25.5	31.4	32.0	36.4	38.7	40.9	41.4
	Ⅱ	4.93	100.00	10.84	3.60	7.36	8.76	10.49	6.69
MgO	I	9	10	11	12	13	14	—	—
	Ⅰ	43.4	45.6	46.8	48.8	52.4	55.4	—	—
	Ⅱ	6.55	2.49	2.48	10.44	12.23	9.95	—	—
	I	1	2	3	4	5	6	—	—
	Ⅰ	36.9	38.5	43.0	62.3	74.7	78.6	—	—
BaSO_4	Ⅱ	8.60	1.34	100.00	52.68	6.58	15.78	—	—
	I	1	2	3	4	5	6	7	8
	Ⅰ	20.0	20.5	22.8	23.6	24.9	25.9	26.9	28.8
	Ⅱ	5.69	10.91	13.18	2.37	100.00	82.92	45.64	38.52
	I	9	10	11	12	13	14	15	16
$\alpha\text{-SiO}_2$	Ⅰ	31.6	32.8	36.3	38.8	39.2	40.8	42.7	43.0
	Ⅱ	21.75	18.04	6.41	5.52	5.31	9.84	37.08	33.70
	I	17	18	19	20	21	22	—	—
	Ⅰ	44.1	47.1	49.1	51.1	52.2	55.0	—	—
	Ⅱ	7.63	3.56	7.55	21.96	10.03	11.16	—	—
$\alpha\text{-SiO}_2$	I	1	2	3	4	5	6	7	8
	Ⅰ	20.9	26.7	36.6	39.5	40.7	42.5	45.9	50.2
	Ⅱ	22.32	100.00	12.14	8.28	5.71	8.14	4.79	15.77

注: I 为衍射峰序号, Ⅰ 为 2θ 角(度), Ⅱ 为 I/I_0 。

表 1 和 2 只列出了一些无机配合剂的数据, 其它无机配合剂的 K_i 和 I/I_0 值, 也可以

用同样的方法测出。有了 K_i 和 I/I_0 值, 就可以进行方法研究了。研究的程序是, 将常用的

无机配合剂用分析天平称取一定的量,按双组分或多组分配合,充分研磨,混合均匀,作图、计算,将计算出的各组分的值与用天平称取配合的值相比较,就可以证明方法的可行

性和可靠性。双组分和多组分的测定结果分别示于表 3 和 4。表 3 中 ZnO 测定值没有列出,此值可用差减法算出,也可用式(2)计算出。

表 3 双组分混合样的测定结果

组别	配合剂名称	配合值, %	测定值, %	绝对误差, %	相对误差, %
1	ZnO	25.00	—	—	—
	CaCO ₃	75.00	75.18	0.18	0.24
2	ZnO	85.00	—	—	—
	CaSO ₄	15.00	15.40	0.40	2.67
3	ZnO	35.00	—	—	—
	MgO	65.00	63.72	-1.28	-1.97
4	ZnO	25.00	—	—	—
	BaSO ₄	75.00	75.68	0.68	0.91

表 4 三组分混合样的测定结果

组别	配合剂名称	配合值, %	测定值, %	绝对误差, %	相对误差, %
1	ZnO	15.00	14.94	-0.06	-0.40
	CaCO ₃	45.00	44.91	-0.09	-0.20
	MgO	40.00	39.88	-0.12	-0.30
2	ZnO	20.00	21.54	1.54	7.70
	CaCO ₃	70.00	71.43	1.43	2.03
	CaSO ₄	10.00	10.42	0.42	4.20
3	ZnO	20.00	19.97	-0.03	-0.15
	CaCO ₃	30.00	29.65	-0.35	-1.17
	BaSO ₄	50.00	51.10	1.10	2.20
4	ZnO	20.00	20.99	0.99	4.95
	CaCO ₃	30.00	30.01	0.01	0.03
	白炭黑	50.00	49.00	-1.00	-2.00

表 3 和 4 的测定值分别由式(2)和(3)计算出,白炭黑是无定形物质,其测定值用式(4)算出。从表 3 和 4 的测定值来看,结果是令人满意的。这些测定值只是将配合剂在研钵中混合而进行测定的结果,而将这些配合剂混炼到胶料中再进行测定,这才是本研究的真正目的。为此,设计混炼了 4 个胶样,其测定结果如表 5 所示。

表 5 中的测定值是在测得衍射强度之后,利用表 1 和 2 的数据并应用式(2)~(6)计算出来的。虽然经过了多次换算,其测定值的最大绝对误差仅在 1% 左右,而大多数的绝对误差才千分之几。这说明这种方法是可

以使用的。从相对误差来看,含量小的组分误差较大,这也是其它方法测定时的一种共有缺陷。因为含量少,测定要求就更为严格,精度要求也更高,如稍有误差,就会引起较大的相对误差。如果含量很少,就不能用常规方法来分析,只能采用微量分析法来分析了。X 射线衍射法的最大局限性就是精度不太高,含量少的组分难以准确测定。此外还要求测定的样品是晶体,如果各组分都不是晶体的话,此法也就不适用了。要想获得准确性高的测定结果,应注意以下几个方面的问题。

(1)先作定性鉴定。要先将硫化橡胶的灰分作一定性分析图,2 θ 角从 5° 开始,一直衍

表 5 硫化橡胶中无机物的测定结果

胶号	配合剂名称	配合剂在胶中的含量, %	测定值, %	绝对误差, %	相对误差, %
1	ZnO	2.90	3.05	0.15	5.17
	CaCO ₃	17.39	17.11	-0.28	-1.61
2	ZnO	2.90	3.17	0.27	9.31
	MgO	17.39	17.12	0.27	1.15
3	ZnO	2.74	2.24	-0.50	-18.25
	CaCO ₃	10.96	9.67	-1.29	-11.77
	白炭黑	10.96	11.77	0.81	7.39
4	ZnO	2.47	2.32	-0.15	-6.07
	CaCO ₃	9.88	10.96	1.08	10.93
	BaSO ₄	19.75	19.82	0.07	0.35

射到 60°左右,从图中鉴定灰分是由何种物质组成的。如有无定形物质存在,则 2 θ 角在 10°左右有一馒头状的包^[3]。确定灰分中所含组分之后,再确定各组分的定量峰,最好选用没有其它峰干扰的主强峰。如主强峰有干扰,也可以选用次强峰。测得次强峰强度之后,要根据表 2 提供的数据,按比例换算成主强峰的强度,才能代入式(2)或式(3)计算各组分的含量。当然也可以用有干扰的主强峰测得的强度来计算,但主强峰的强度必须减去干扰峰的强度之后才能用来计算含量。在计算干扰峰的强度时首先要在衍射图上确定主强峰受到了几种峰的干扰,然后用表 2 所列的干扰物衍射的主强峰强度按比例计算干扰峰的强度,将各种干扰峰的强度从待测组分主强峰的强度中一一减去即可。

(2) 仪器要稳定,加入参比物 α -SiO₂ 时,要混合均匀。应先将仪器开启 20min 后再进行实验,将 α -SiO₂ 加入到样品中研磨,作图,然后放回研钵,继续研磨作图。反复研磨作图后,取出有代表性的图谱 3—5 个,用来测量计算,其平均值便是有代表性的数值。

(3) 要用已知配方试样多做实验。各个计算峰的基线如何连接,干扰峰的量如何减法,这些都要多做实验,根据图形情况作出判断。一般情况是,干扰峰全重叠者,就要全减;半重叠者,可半减;基本分开者可不用减去。

(4) 物质变化量的计算。在实验过程中,要考察硫化橡胶中无机物在胶料灼烧时形态

的变化^[3],要将变化物质的量用分子量计算式按比例还原成原来的量。如果无机物只是部分地起了变化,就应取其变化与未变化量的总和,这才是原配方中使用该无机物的量。如表 5 中的 3 号胶,配入的无机物只有 ZnO, CaCO₃ 和白炭黑,但在灰分的衍射图中,除了上述 3 种无机物外,还可以检出 CaSO₄, CaSO₄ 是胶料在灼烧过程中由 CaCO₃ 转化而来的。在测定各无机物含量时,灰分中含 CaCO₃ 为 28.11%, CaSO₄ 为 15.09%。将 CaSO₄ 的量(15.09%)换算成 CaCO₃ 的量,则变为 11.09%,11.09%与 28.11%之和才是原配方中 CaCO₃ 的用量。将该量乘以硫化橡胶中灰分的含量[见式(6)],便可测得 CaCO₃ 在硫化橡胶中的百分含量,即 9.67%。

(5) 计算要细心。该定量方法计算量较大,颇为繁琐,稍有疏忽就易出错。如表 5 中的 4 号配方,加入了 ZnO, CaCO₃, BaSO₄, 在胶料灼烧中, ZnO 和 BaSO₄ 无变化,但部分 CaCO₃ 变成了 CaSO₄, 这样灰分中就有了 4 种组分。为了定量,又加入了 α -SiO₂, 这样用来定量的主强峰就有了 5 个,这 5 个峰都要一一计算强度。由于组分多,用来定量的主强峰也容易受到其它组分的峰的干扰,还必须计算出干扰峰的强度。将主强峰的强度减去干扰峰的强度才能用来定量计算。4 种组分的含量全部算出才算完成一张图的计算。为了保证准确性,一个样品至少应选 3 个图来

进行测量计算。此外,还要将 CaSO_4 的量换算成 CaCO_3 的量,再进一步按式(6)分别算出 ZnO , CaCO_3 , BaSO_4 在胶中的含量。这一连串的计算相当繁琐,因此要特别细心。不过 80 年代以来的衍射仪都配带了数据处理机,可用来检索、查谱、处理数据等,这就为 X 射线衍射法的定量工作提供了极大的方便。

参考文献

- 1 石油部科技司,化工部科技局. 多晶 X 射线衍射讲义. 北京:北京大学出版社,1979:328—343
- 2 Klug H P, Alexander L E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. London: John Wiley and Sons, 1974:505—561
- 3 徐燧伟. X 射线衍射法鉴定硫化胶中的无机填料. 特种橡胶制品, 1987;8(3):50

收稿日期 1994-05-09

Determination of Inorganic Substance Content in Vulcanizate with X-ray Diffraction

Xu Suiwei

(Shuguang Institute of Rubber Industry 541004)

Abstract The principle and steps of a method were introduced to determine the inorganic substance content in the vulcanizate with X-ray diffraction. The tolerance of the result was $\leq \pm 1\%$. The method was easy for operation and could be used to determine either qualitatively or quantitatively. The contents of the various inorganic substances in the vulcanizate could be obtained from only one piece of X-ray diffraction pattern.

Keywords vulcanizate, X-ray diffraction, quantitative determination

橡胶助剂生产和应用技术交流会征文通知

中国化工学会橡胶专业委员会将于 1995 年第二季度召开“橡胶助剂生产和应用技术交流会”。现将征文有关事项通知如下:

(1)此次交流会论文以国内外橡胶助剂新品种、助剂生产新工艺和助剂应用新成果为主,重点是橡胶加工助剂,包括塑解剂、分散剂、均匀剂、增塑剂(操作油)、偶联剂等,也欢迎提供其它助剂及特种橡胶用特种橡胶助剂的生产和应用论文。

(2)此次交流会还需要一定比例有关橡胶助剂生产和应用现状及发展动态综述性的论文。

(3)综述论文字数一般不超过 6000 字,技术报告字数一般不超过 4000 字。稿件一律用稿纸书·写,字迹工整,用词规范。

(5)技术交流论文截稿时间:1995 年 3 月底,请自留底稿,论文寄学会秘书处。

欢迎与橡胶助剂生产和应用有关的科研单位、大专院校、生产企业的科技人员踊跃投稿。

地址 北京西郊半壁店化工部北京橡胶工业研究设计院

邮编 100039

中国化工学会橡胶专业委员会

1994 年 8 月