

# 高效液相色谱法测定硫化胶中游离硫含量

黄艳军,张清智,吴爱芹

(怡维怡橡胶研究院有限公司,山东 青岛 266045)

**摘要:**采用高效液相色谱(HPLC)法测定硫化胶中游离硫含量。结果表明:试样以环己烷为萃取剂,在60℃下超声萃取30 min,采用Waters XBridge C18型色谱柱,以纯甲醇作为流动相等度洗脱,在263 nm检测波长下进行测试,硫标准品溶液质量浓度在1~100  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 范围内时,测试结果的线性关系良好,相关因数为0.999 3,相对标准偏差为0.2%;硫化胶试样的加标回收率为100.33%~102.44%,相对标准偏差为0.1%。该法试样前处理方法简单,准确度和精密度较高,普适性好。

**关键词:**高效液相色谱;紫外检测器;硫化胶;游离硫含量;加标回收

**中图分类号:**O657.7<sup>+</sup>2;TQ330.7<sup>+</sup>1 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)08-00-04

硫黄在橡胶硫化过程中发挥着重要作用。如果胶料中的硫黄过量或硫化条件不合适会导致喷霜,对橡胶制品半成品加工工艺及成品物理性能都会造成不良影响。硫化胶中游离硫含量常被用作评价胶料配方是否合理、硫化程度是否恰当的指标之一<sup>[1]</sup>。因此硫化胶中游离硫含量测定非常重要。

硫化胶中硫含量测定分为全硫含量测定和游离硫含量测定。全硫含量测定方法有氧气燃烧瓶法<sup>[2]</sup>和过氧化钠熔融法<sup>[3]</sup>。比较有代表性的游离硫含量测定方法是GB/T 15251—2008<sup>[4]</sup>中的铜螺旋法和亚硫酸钠法,但是这两种方法都有局限性,不仅操作复杂,耗时长,而且只适用于常量分析。随着分析测试技术的发展,用色谱法测定硫化胶中游离硫含量的研究增多<sup>[5-7]</sup>。李兆琳等<sup>[6]</sup>用气相色谱-电子捕获检测器测定硫化胶中微量游离硫的含量,但是严莎等<sup>[8]</sup>提出在气相色谱仪进样口的高温条件下单质硫会发生结构变化,影响其定量的准确性。李兆琳等<sup>[6]</sup>用四氢呋喃对试样进行浸泡或抽提,采用苯乙烯二乙烯基苯凝胶色谱柱、以四氢呋喃为流动相的凝胶渗透色谱法进行游离硫的测定,但四氢呋喃价格贵且毒性大。文献[9-11]采用液相反相色谱法分别对硫黄、硅烷偶

联剂Si69和混炼胶中的游离硫含量进行了测定,方法准确、可靠。但用液相色谱法测定硫化胶中游离硫含量的方法未见系统地报道。

本工作研究了用高效液相色谱(HPLC)法测定硫化胶中游离硫含量的方法。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

三氯甲烷、环己烷、丙酮和甲醇,色谱纯;硫单质标准品,市售。

### 1.2 主要仪器

Waters 2695型高效液相色谱仪[配备二极管阵列(DAD)紫外检测器及Empower色谱数据处理系统],美国waters公司产品;KQ5200型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司产品;Milli-Q纯水系统,美国Millipore公司产品。

### 1.3 试样制备

将硫化胶试样剪成5 mm×5 mm的颗粒。准确称取0.15 g(精确至0.000 1 g)试样置于离心管中,加入10 mL萃取溶剂,将密封的离心管在60℃下超声萃取一定时间,以8 000 r·min<sup>-1</sup>的转速离心5 min,上层液体用0.22  $\mu\text{m}$ 有机过滤膜过滤,制成待测试样溶液。

### 1.4 测试条件

测试条件为:色谱柱 XBridge C18柱(250 mm×4.6 mm/5  $\mu\text{m}$ ),柱温 30℃,流动相 甲

**作者简介:**黄艳军(1986—),女,山东冠县人,怡维怡橡胶研究院有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶分析测试研究。

**E-mail:**huangyj@stonelab.com.cn

醇,流量  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,检测波长  $263 \text{ nm}$ ,进样量  $10 \mu\text{L}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试样提取条件优化

#### 2.1.1 萃取溶剂

本工作采用超声萃取方式提取硫化胶中的游离硫。硫黄能溶于二硫化碳、四氯化碳、三氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、环己烷等,微溶于乙醇和甲醇,不溶于水。考虑到萃取溶剂毒性及萃取效果等因素,选择丙酮和环己烷作为萃取溶剂,考察两者对硫化胶中游离硫的提取效果。

结果显示,相同试样分别采用丙酮和环己烷为萃取溶剂,测定的游离硫质量分数平均值分别为 $0.00276$ 和 $0.00362$ 。可见环己烷对硫化胶中游离硫的萃取效果优于丙酮,因此本工作选取环己烷为萃取溶剂。

#### 2.1.2 超声萃取时间

在 $60^\circ\text{C}$ 下分别考察超声萃取时间为 $30, 60, 75, 90 \text{ min}$ 时硫化胶中游离硫的提取效果。

超声萃取时间为 $30, 60, 75, 90 \text{ min}$ 时,测得的游离硫质量分数分别为 $0.00366, 0.00368, 0.00366, 0.00365$ 。可以看出,不同超声萃取时间下硫化胶中游离硫的提取效果基本没有差别。综合考虑,超声萃取时间选为 $30 \text{ min}$ 。

### 2.2 色谱条件确定

#### 2.2.1 色谱柱

单质硫呈弱极性,色谱柱应选用非极性或者弱极性的固定相。本工作选用非极性的C18型反相色谱柱,其在适当条件下能实现较高的单质硫分离度。

#### 2.2.2 检测波长

用DAD检测器对硫标准溶液进行紫外光谱全波长扫描,结果如图1所示。

从图1可以看出,在波长为 $263 \text{ nm}$ 时有最大吸收峰,且干扰较少。本工作检测波长定为 $263 \text{ nm}$ 。

#### 2.2.3 流动相

硫黄不溶于水,若流动相中有水,待测试样溶液中的硫黄可能会被析出,造成测试误差大,且容易堵塞色谱柱,因此尝试用纯甲醇作为流动相。硫化胶试样溶液的HPLC谱如图2所示。

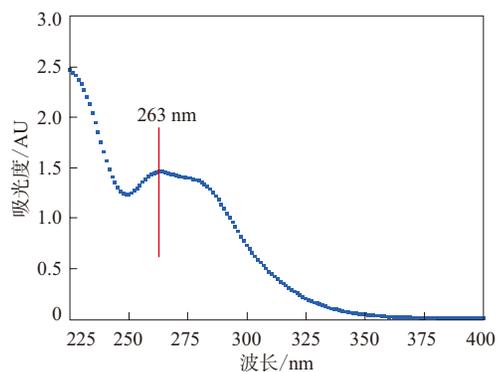


图1 硫标准溶液的全波长扫描紫外光谱

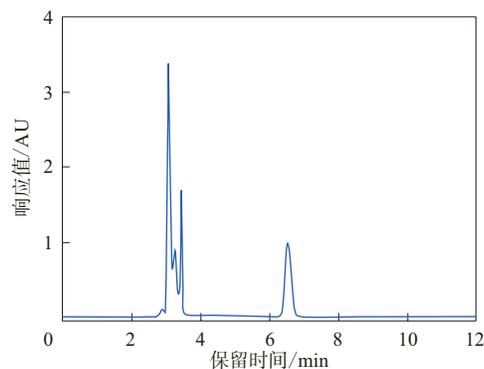


图2 硫化胶试样溶液的HPLC谱

从图2可以看出,在保留时间为 $6.7 \text{ min}$ 时出现硫的谱峰,且其附近没有干扰峰。本工作流动相确定为纯甲醇。

### 2.3 回归方程及相关因数

将硫标准品分别配制成质量浓度为 $1, 5, 10, 20, 50$ 和 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的系列溶液,在优化条件下进行HPLC分析。以质量浓度( $x$ )为横坐标、对应的峰面积( $y$ )为纵坐标进行回归分析(如图3所示),得到的线性回归方程为 $y = 1.376 \times 10^4 x - 1.258 \times 10^4$ ,相关因数为 $0.9998$ 。这说明硫标准

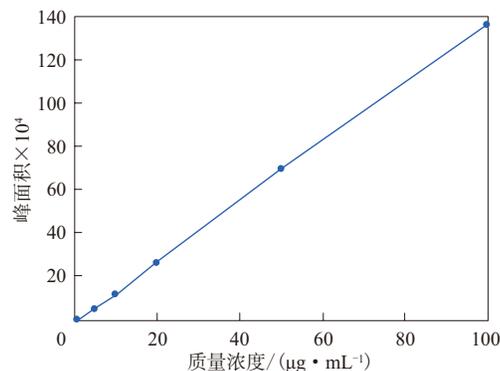


图3 硫标准品溶液的工作曲线

品溶液质量浓度在 $1\sim 100\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 范围内时,测试结果的线性关系良好。

#### 2.4 精密度

对同一标准品在优化条件下进行HPLC测试,平行试验6次,测得的峰面积分别为623 372, 621 984, 621 916, 622 660, 624 319, 624 481, 相对标准偏差为0.2%。可以看出,本试验方法的精密度较高,重复性良好。

#### 2.5 准确度

为验证本试验方法的准确度,在优化条件下对已知游离硫含量的硫化胶试样进行不同浓度的加标回收率试验,测定回收率,平行测定3次,取平均值。

结果显示,加标量为 $19.24$ 和 $33.18\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,加标回收率分别为 $102.44\%$ 和 $100.33\%$ ,相对标准偏差均为 $0.1\%$ 。可以看出,本工作试验方法的准确度较高。

#### 2.6 不同硫化程度硫化胶游离硫含量的测试

从理论上讲,随着硫化时间延长,胶料的交联程度增大,硫化胶中的游离硫含量减小。对4种不同配方混炼胶进行不同程度硫化,用HPLC法测定硫化胶中的游离硫含量,结果如图4所示。

从图4可以看出,随着硫化时间延长,硫化胶

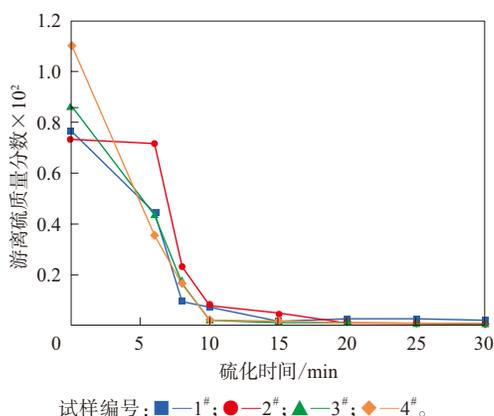


图4 硫化时间对硫化胶中游离硫含量的影响

中游离硫含量呈下降趋势。这与理论分析结果基本一致,说明本试验方法也适用于研究不同硫化条件下橡胶制品中游离硫含量的变化规律。

### 3 结论

硫化胶试样先采用环己烷为萃取溶剂,在 $60\ ^\circ\text{C}$ 下超声萃取 $30\ \text{min}$ 以提取硫化胶中的游离硫,再采用Waters XBridge C18型反相色谱柱,以纯甲醇为流动相等度洗脱,用外标法进行HPLC分析,测定的硫化胶中游离硫含量结果准确性高,重复性好,加标回收率为 $100.30\%\sim 102.44\%$ 。

该法试样前处理方法简单,普适性好,对于橡胶制品中游离硫的测定及不同硫化条件下游离硫含量的变化规律研究有很好的应用价值。

#### 参考文献:

- [1] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005
- [2] GB/T 4497.1—2010. 橡胶全硫含量的测定第1部分: 氧瓶燃烧法[S].
- [3] GB/T 4497.2—2013. 橡胶全硫含量的测定第2部分: 过氧化钠熔融法[S].
- [4] GB/T 15251—2008. 橡胶游离硫的测定[S].
- [5] 周雅沁. 用HPLC法测定硫化胶中游离硫黄的含量[J]. 世界橡胶工业, 2010, 37(1): 38-42.
- [6] 李兆琳, 李锦山, 薛敦渊, 等. 气相色谱法测定硫化胶中微量游离硫的含量[J]. 高等学校化学学报, 1989, 10(3): 296-298.
- [7] 朱虹, 苍飞飞. 气相色谱/质谱法测定硫化胶中游离硫含量[J]. 橡胶科技, 2016, 14(12): 46-48.
- [8] 严莎, 高博, 罗蕾. 气相色谱-质谱法测定煤炭中单质硫的含量[J]. 分析试验室, 2016, 35(2): 180-183.
- [9] 崔宇宏, 樊开珍, 郭景文, 等. 高效液相色谱法测定硫黄中硫的含量[J]. 药物分析杂志, 2012, 32(1): 123-126.
- [10] 吴艳青, 李美江, 张宁雯. 硅烷偶联剂Si-69中单质硫与化合态硫的液相色谱分析研究[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2014, 13(6): 575-578.
- [11] 李威, 闫福江. 胶料中游离硫含量影响因素研究[J]. 轮胎工业, 2016, 36(9): 567-570.

收稿日期: 2017-10-12

