

刘实华, 裴一朴, 赵文燕, 等. 橡塑保温材料中单质硫测定[J]. 环境化学, 2020, 39(4): 1158-1160.

LIU Shihua, PEI Yipu, ZHAO Wenyan, et al. Determination of elemental sulfur in rubber insulation materials[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(4): 1158-1160.



橡塑保温材料中单质硫测定*

刘实华^{1**} 裴一朴¹ 赵文燕¹ 袁庆丹¹ 高慧²

(1. 中国建材检验认证集团股份有限公司, 北京, 100024; 2. 岛津企业管理(中国)有限公司, 北京, 100020)

摘要 本文对橡塑保温材料中单质硫测定的前处理方法进行了研究. 优化了样品颗粒大小、颗粒样品存放时间、萃取溶剂选择、超声萃取时间, 优选出测定橡塑保温材料中单质硫的最佳条件. 研究表明, 取 2—5 mm 的颗粒 0.1 g, 加入 7 mL 乙醇萃取 12 min 静置后, 后采用液相色谱法测定单质硫, 测定结果具有良好的重现性和准确性, 相对标准偏差 RSD 均小于 3.0%, 样品加标回收率为 95%—105%.

关键词 橡塑保温材料, 单质硫, 前处理方法.

Determination of elemental sulfur in rubber insulation materials

LIU Shihua^{1**} PEI Yipu¹ ZHAO Wenyan¹ YUAN Qingdan¹ GAO Hui²

(1. China Building Materials Test & Certification Group, Beijing, 100024, China;

2. Shimadzu Global COE for Application & Technical Development, Beijing, 100020, China)

Abstract: In this paper, the determination of elemental sulfur in rubber insulation materials was studied. The sample particle size, storage time, extraction solvent and ultrasonic extraction time were discussed. After 0.1 g of particles of 2—5 mm were extracted for 12 min, sulfur was determined by liquid chromatography. The results showed good reproducibility and accuracy, with the recoveries of 95%—105%, and the relative standard deviation below 3%.

Keywords: rubber insulation materials, sulfur, pretreatment.

橡塑保温材料是采用丁腈橡胶、聚氯乙烯为主要原材料, 配以发泡剂等辅材, 经过特定工艺发泡而成的软质保温节能材料, 具有耐寒、耐热、阻燃、导热系数低、减震、吸音等优良性能, 适用温度范围 -40 ℃—105 ℃. 主要用于建筑隔音及管道保温等.

橡塑保温材料的制作过程要经过密炼、一次开炼、二次开炼、挤出、硫化发泡及切裁等工艺. 硫化是橡塑海绵保温材料的一个最为重要的工艺过程, 硫化一般是指将一定量的单质硫添加到丁腈橡胶制成的半成品中, 在一定的温度下加热, 使丁腈橡胶的线性分子相互交联成立体的网状结构. 丁腈橡胶的化学结构发生改变, 使其从强度低弹性小、容易老化的生胶转变为坚实而有弹性且对热稳定的熟胶. 使用单质硫作为硫化剂有一个不可避免的问题, 在硫化后会残留一定量的单质硫. 单质硫有可升华的特点, 升华到空气中后会对铜、银等金属制品产生腐蚀, 极大地缩短产品的寿命. 橡塑海绵保温材料主要用于房间吊顶中的管道及风管保温, 会对与其直接接触的管道和风管造成腐蚀. 同时置于吊顶中的火灾报警器、喷淋装置及房间内的电子器件也会受到腐蚀. 因此, 对于橡塑海绵保温材料中残留的单质硫含量需要严格控制.

目前橡塑海绵保温材料参照的检验标准为 GB/T17794—2008《柔性泡沫橡塑绝热制品》^[1], 其主要检测指标都是物理性能, 未关注其残留单质硫的危害性. 国内外相关文献中关于单质硫测试方法多数是采用分光光度法^[2-3], 分光光度法存在

* 国家重点研发计划项目(2016YFC0700600)和中国建筑材料科学研究总院青年基金(YD-659)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program (2016YFC0700600) and China Building Materials Science Research Institute Youth Fund Project (YD-659).

** 通讯联系人, Tel: 010-51167955, E-mail: liushihua@ctc.ac.cn

Corresponding author, Tel: 010-51167955, E-mail: liushihua@ctc.ac.cn

干扰大、灵敏度低、重现性差、操作繁琐等缺点,对于此类产品中的单质硫的定性、定量分析国内外还没有相应的测试方法和标准.因此,急需建立一种针对橡塑海绵保温材料中单质硫的测试方法.本文部分参照 ASTM C471—2017《石膏板及石膏产品化学测试方法》^[4]中测定石膏中单质硫的方法,建立了利用液相色谱法测定橡塑海绵保温材料中单质硫的方法.

1 实验部分 (Experimental section)

1.1 材料与试剂

试剂:蒸馏水,无水乙醇,优级纯;乙酸乙酯,优级纯;四氯乙烯,优级纯;甲苯,优级纯;四氯化碳,优级纯;甲醇,色谱纯;样品:橡塑保温材料.

1.2 仪器设备

液相色谱仪(LC-20AT,配有254 nm紫外检测器,日本岛津公司);液相色谱柱:InterSustain C18, 5 μm , 4.6 \times 150 mm;超声波清洗仪:KQ-300GVDV 双频恒温数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);GT10-1型高速台式离心机;超纯水发生器(Milli-Q, Millipore);电子天平(A200S,德国 Sartorius 公司).

流动相:甲醇:水=97:3,流速1 mL \cdot min⁻¹,进样量20 μL ,UV检测器,检测波长254 nm,柱温40 $^{\circ}\text{C}$,分析时间10 min.

GT10-1型高速台式离心机:转速4500 r \cdot min⁻¹;KQ-100DV 双频数控超声波清洗器:频率45 kHz.

1.3 样品前处理

准确称取橡塑保温材料准确称取橡塑保温材料0.1 g(精确至0.1 mg),置于10 mL聚乙烯塑料管中,加入7 mL乙醇萃取液,密封塑料管,充分摇匀后置于温度为40 $^{\circ}\text{C}$ 的超声清洗器中进行超声萃取,再次摇匀后静置或离心,取上清液经0.22 μm 尼龙滤膜过滤至液相色谱进样瓶中,移取20 μL 进行液相色谱分析.

1.4 萃取液中单质硫浓度的测定

100 mg \cdot L⁻¹单质硫标准溶液:在300 mL玻璃烧杯中准确称取优级纯升华硫0.1000 g,向其中加入200 mL乙醇,待升华硫完全溶解后,将其转移入1000 mL容量瓶中,用乙醇稀释至标线,摇匀,贮存于玻璃瓶中.

单质硫标准溶液系列:分别移取上述100 mg \cdot L⁻¹的单质硫标准溶液0.1、0.5、1、5、10、100 mL容量瓶中,用萃取液稀释至刻度,得到单质硫标准溶液系列0.1、0.5、1、5、10 mg \cdot L⁻¹.

用液相色谱仪测定不同浓度的单质硫标准溶液,以浓度 c (mg \cdot L⁻¹)为横坐标,得到标准工作曲线.用液相色谱仪测定空白对照和萃取液样品的峰面积值,用测得的样品峰面积值减去空白对照的峰面积值,再根据标准曲线查询得到萃取液中单质硫的浓度(c).

1.5 橡塑保温材料中单质硫浓度的计算

橡塑保温材料中单质硫的浓度:

$$\omega = \frac{c \times V}{m} \quad (1)$$

式中, ω 为橡塑保温材料中单质硫的含量,mg \cdot kg⁻¹; c 为从标准曲线上读取的萃取液中单质硫的浓度,mg \cdot L⁻¹; V 为萃取样品时所加萃取液的体积,mL; m 为样品的质量,g.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 样品颗粒大小

称取样品之前要将样品剪碎成小块,因此需要考察样品颗粒大小对实验结果的影响.本试验选取3个常规橡塑保温材料样品,分别取0.1 g(精确到0.1 mg)粒径为<2 mm、2—5 mm、5—7 mm的3组样品进行测定.测试结果表明,样品颗粒大小不同,单质硫含量基本没有变化.由于橡塑保温材料在制作过程中经过了发泡环节,为多孔材料,所以经溶剂萃取超声,较容易将单质硫萃取完全.后续实验中剪成2—5 mm,便于日常操作.

2.2 颗粒样品放置时间

由于单质硫在空气中能升华,本文研究了将样品裁剪成2—5 mm颗粒后至开始萃取前放置不同时间,分别为0、24、48、168、336、480 h,对测定单质硫含量的影响.3组样品裁剪成2—5 mm的颗粒后,放置不同时间,进行测试,从结果可知,不同存放时间的结果相对标准偏差(RSD)<3%,所得到的单质硫含量结果稳定,剪成颗粒后,样品存放时间对单质硫含量测试结果没有影响.

2.3 萃取溶剂选择

单质硫微溶于乙醇,易溶于乙酸乙酯、四氯乙烯、甲苯、四氯化碳等有机溶剂,将单质硫标准品0.1 g分别溶解于1000 mL乙醇、乙酸乙酯、四氯乙烯、甲苯、四氯化碳中,配制浓度为100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的单质硫标准储备液,经液相色谱仪比较其峰面积,峰面积大小基本一致.表明以上几种试剂均可以溶解单质硫,从毒性大小角度考虑,本文选取乙醇作为萃取溶剂.

2.4 超声萃取时间

称取0.1 g样品,加入7 mL乙醇萃取剂后,研究不同超声萃取时间对单质硫萃取效率的影响.分别为2、5、10、20、30、40 min.单质硫萃取效率的影响.测试结果可以看出,随着超声时间的增加,单质硫的萃取率相应增加.10 min后实验结果

基本稳定.为了保证单质硫萃取完全,适当延长萃取时间,本文最终选择萃取时间为 12 min.

2.5 标准曲线和方法检出限

利用乙醇作为溶剂按照方法 1.4 配制包括空白溶液在内的 6 个浓度分别为 0、0.1、0.5、1、5、10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的单质硫标准溶液,每个进样 3 次,用 3 次测量的平均峰面积 A 与相应的浓度 C 绘制标准曲线,线性回归方程为 $C=3.31\times 10^{-5} A$,相关系数为 0.9997.

选择标准曲线最低浓度的标准溶液,在选定的条件下进样六次分别计算其噪声 S 和被测物质的峰高 N ,按 3 倍信噪比计算仪器检出限 ($3S/N$) 为 $0.0014 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.在称样量为 0.1 g,加入乙醇体积为 7 mL 的条件下,计算方法检出限为 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

2.6 精密度试验

应用前文选定好的前处理实验条件,选取 3 个不同的橡塑保温材料样品,每个样品平行测定 6 次单质硫含量,计算不同样品中的单质硫含量及其相对标准偏差 (RSD).由表 1 可知,实验结果的 RSD 都在 3.0% 以内,表明本方法的精密度良好.

表 1 精密度试验 ($n=6$)

Table 1 Results of precision

测定值 Measured value/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	样品 1 Sample 1	样品 2 Sample 2	样品 3 Sample 3	测定值 Measured value/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	样品 1 Sample 1	样品 2 Sample 2	样品 3 Sample 3
测定值 1	2.41	0.51	5.20	测定值 5	2.48	0.52	5.13
测定值 2	2.39	0.49	5.17	测定值 6	2.60	0.49	5.06
测定值 3	2.40	0.49	5.02	平均值/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	2.46	0.50	5.09
测定值 4	2.50	0.48	4.95	RSD/%	2.8	3.0	1.9

2.7 加标回收试验

将上述 3 个橡塑保温材料样品的萃取溶液分别加入不同浓度的单质硫标准溶液,进行不同浓度水平的加标回收实验.从表 2 结果可知,加标回收率在 95%—105% 之间,说明本方法测试结果准确可靠.

表 2 加标回收试验

Table 2 Results of recovery

样品 Samples	测定值 Measured value/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	加标量 Added amount/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	测定总量 Measured value/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率 Recovery/%
样品 1	2.46	1.0	3.50	104.0
		2.0	4.36	95.0
		4.0	6.45	99.8
样品 2	0.50	0.25	0.76	104.0
		0.50	0.96	92.0
		0.75	1.27	102.7
样品 3	5.09	1.0	6.13	104.0
		2.0	7.05	98.0
		5.0	10.05	99.2

3 结论 (Conclusion)

本文优化了橡塑保温材料中单质硫测定的样品制备和前处理条件,样品经过裁剪,取 2—5 mm 的颗粒 0.1 g,加入 7 mL 乙醇萃取 12 min 后测定.将上述方法应用于橡塑保温材料样品的检测中,结果表明该方法精密度好,灵敏度高,能够满足橡塑保温材料中单质硫的日常检测快速、准确的要求.

参考文献 (References)

- [1] GB/T17794—2008《柔性泡沫橡塑绝热制品》[S].
GB/T17794—2008《Preformed flexible elastomeric cellular thermal insulation》[S].
- [2] 李军幸,张克强,季民.分光光度法测定微生物处理含硫化物废水中的单质硫含量[J].农业环境科学学报,2006,25(1):261-265.
LI Y X, ZHANG K Q, JI M, et al. Spectrophotometric quantification of sulfur in sulfide-containing wastewater treated with microbial[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, 25(1):261-265 (in Chinese).
- [3] JEROEN, WIJSMAN, HERMAN, et al. Sulfur and iron speciation in surface sediments along the northwestern margin of the Black Sea[J]. Marine Chemistry, 2001, 74(4):261-278.
- [4] ASTM C471—2017 石膏板及石膏产品化学测试方法[S].
ASTM C471—2017 standard test methods for chemical analysis of gypsum and gypsum products[S].