



柱前衍生高效液相色谱法测定黏胶纤维中单质硫

李 冲, 陈海相, 郎巧文, 冯 敏, 王大伟

(浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018)

摘 要: 为了建立柱前衍生高效液相色谱(High performance liquid chromatography, HPLC)测定黏胶纤维中微量单质硫的方法, 通过二氯甲烷-甲醇混合溶剂超声提取黏胶纤维中单质硫; 硫提取液与三苯基膦衍生后, 在波长 223 nm 下采用 HPLC 检测三苯基膦硫衍生物, 并换算成单质硫含量。结果表明: 常温下单质硫与三苯基膦反应迅速, 衍生转化率高; 三苯基膦硫在 1~50 mg/L 的范围内线性关系良好, 相关系数为 0.99984, 单质硫的定量限为 0.407 mg/kg, 加标回收率为 102.75%~108.57%, 相对标准偏差为 0.77%~2.35%。该方法用于黏胶纤维中微量单质硫的测定, 灵敏度高、重复性好。

关键词: 单质硫; 黏胶纤维; 柱前衍生; 高效液相色谱; 三苯基膦硫

中图分类号: TQ340.7

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2025)03-0198-07

引文格式: 李冲, 陈海相, 郎巧文, 等. 柱前衍生高效液相色谱法测定黏胶纤维中单质硫[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2025, 53(2): 198-204.

Reference Format: LI Chong, CHEN Haixiang, LANG Qiaowen, et al. Determination of elemental sulfur in viscose fibers by high performance liquid chromatography with pre-column derivatization[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2025, 53(2): 198-204.

Determination of elemental sulfur in viscose fibers by high performance liquid chromatography with pre-column derivatization

LI Chong, CHEN Haixiang, LANG Qiaowen, FENG Min, WANG Dawei

(National Engineering Lab for Textile Fiber Materials and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To establish a pre-column derivatization high performance liquid chromatography (HPLC) method for the determination of trace amounts of elemental sulfur in viscose fibers, the experiment was carried out by ultrasonic extraction of elemental sulfur from viscose fibers by dichloromethane-methanol mixed solvent, and after derivatization of the sulfur extracting solution with triphenylphosphine, the derivatized product triphenylphosphine sulfur was detected by HPLC at a wavelength of 223 nm, and the elemental sulfur content was converted. The results showed that elemental sulfur reacted rapidly with triphenylphosphine at room temperature, and the derivatization conversion was high. The triphenylphosphine sulfur had a good linear relationship in the 1~50 mg/L range with a linear correlation coefficient of 0.99984. The limit of quantification (LOQ) for the elemental sulfur was 0.407 mg/kg, and the spiked recoveries ranged from 102.75% to 108.57% with the relative standard deviation (RSD) ranging from 0.77% to 2.35%. This method is used for the determination of trace elemental sulfur in viscose fibers with high sensitivity and good reproducibility.

Key words: elemental sulfur; viscose fibers; pre-columnar derivative; high performance liquid chromatography; triphenylphosphine sulfur

收稿日期: 2024-03-08 网络出版日期: 2024-06-12

基金项目: 浙江省文物保护科技项目(202201)

作者简介: 李 冲(1997—), 男, 安徽淮北人, 硕士研究生, 主要从事高分子材料方面的研究。

通信作者: 陈海相, E-mail: chx@zstu.edu.cn

0 引 言

黏胶纤维是再生纤维素纤维。它是以天然纤维素(浆粕)为原料,经碱化、老化、磺化等工序制成纤维素磺酸酯,再溶于稀碱液制成黏胶,经湿法纺丝而制成。黏胶纤维在制备过程中产生单质硫,经过水洗与脱硫工序后,仍有部分单质硫残留在黏胶纤维上^[1]。残留的单质硫不仅腐蚀机械设备,还使纤维泛黄发暗、发硬、脆化,降低纤维强力^[1-2],因此,残硫量是评定黏胶纤维等级的重要指标之一。

目前,主要参照标准 FZ/T 50014—2008《纤维素化学纤维残硫量测定方法 直接碘量法》测定残硫量,该标准中的测定采用氧化还原滴定化学分析法。鉴于 FZ/T 50014—2008 标准中终点判断主观、操作繁琐、灵敏度低,且方法易受其他硫化物干扰的缺点,茅文良等^[3]采用高效液相色谱(High performance liquid chromatography, HPLC)直接法测定黏胶纤维中的单质硫,该方法虽便捷快速,但灵敏度仍然低,难以满足黏胶纤维中微量单质硫的检测需求。测定硫含量的方法还有气相色谱-质谱法(GC-MS)^[4-6]、离子色谱法^[7]、库仑滴定法^[8]和高频燃烧红外吸收法^[9-10]等仪器分析方法。严莎等^[6]采用 GC-MS 检测时以 S_6 、 S_8 两种色谱峰之和计算单质硫含量(测定下限是 0.68 mg/L),因单质硫在常温下主要以八原子环(S_8)的形式存在, S_8 环随着温度的升高而破裂,转化成 S_6 、 S_4 等同素异形体,使得元素硫不能以单个峰从气相色谱柱中被洗脱^[11-12],从而产生测定误差;离子色谱法、库仑滴定法、高频燃烧红外吸收法使用燃烧的方式处理样品,但测得的是总硫含量。而国际标准 ISO 20163—2019 *Vulcanized rubber—Determination of Free Sulfur by Gas Chromatography (GC) and High Performance Liquid Chromatography (HPLC)* 通过用溶剂提取出橡胶基质中的单质硫,与三苯基膦发生衍生反应,再采用 HPLC 或 GC 进行测定。衍生化的方式可排除其他硫化物的干扰,提高单质硫的检测灵敏度,同时又可避免使用属易爆化学品类的硫标准试剂,增强了实验安全性。此外,三苯基膦衍生化的方式也应用到石油和化妆品基质中单质硫的测定^[13-15]。目前尚未见三苯基膦衍生化应用于测定黏胶纤维单质硫含量的报道。

本文采用二氯甲烷-甲醇混合溶剂提取黏胶纤维中的单质硫,经三苯基膦衍生后采用 HPLC 测定三苯基膦硫衍生物,进而计算单质硫含量。这种方

法显著提高了单质硫的检测灵敏度,为黏胶纤维中微量单质硫的检测标准制修订奠定基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:升华硫(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);正己烷(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);二氯甲烷(色谱纯,美国 TEDIA 公司);甲醇(色谱纯,斯百全化学(上海)有限公司);三苯基膦(色谱纯,上海麦克林公司);三苯基膦硫(色谱纯,阿拉丁试剂公司)。

仪器:Agilent 1100 高效液相色谱仪(美国安捷伦公司)、ES1035B 型电子分析天平(上海析平科学仪器有限公司)、KQ-250DB 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)、旋转蒸发仪 R-200(瑞士 BUCHI 公司)和 SHA-B 型双功能恒温水浴振荡器(温州标诺仪器有限公司)。

1.2 溶液的配制

单质硫标准溶液(50 mg/L)配制:称取 50 mg 单质硫于 100 mL 容量瓶,用二氯甲烷-甲醇(体积比 1:1)混合溶剂溶解后定容。

三苯基膦硫标准溶液(1000 mg/L)配制:称取 100 mg 三苯基膦硫于 100 mL 容量瓶,用混合溶剂溶解后定容。

衍生剂溶液(1000 mg/L)配制:称取 100 mg 三苯基膦于 100 mL 容量瓶,用混合溶剂溶解后定容。

1.3 样品制备

阳性样品制备:含有较高单质硫含量的黏胶纤维。

加标样品制备:称取 1.00 g 阴性黏胶纤维 9 份,加入不同浓度的硫标准工作溶液,使纤维单质硫含量分别为 10、20 mg/kg 和 50 mg/kg,待溶剂完全挥发后,再进行使用。

实际样品制备:未知单质硫含量的黏胶纤维。

将上述黏胶纤维剪碎至 5 mm×5 mm 以下,称取 1.00 g,置于 50 mL 具塞锥形瓶中,依次移取 15、10 mL 和 10 mL 二氯甲烷-甲醇混合溶剂,于 25 °C 下超声提取 3 次(各 10 min),提取液合并转移至蒸馏瓶中,40 °C 下旋转蒸发至近干,用 5 mL 二氯甲烷-甲醇混合溶剂定容,即得单质硫提取液。然后,移取单质硫提取液与衍生剂溶液各 1 mL,混合密封后,室温下放置 5 min 进行衍生。

1.4 衍生原理

单质硫(S_8)与三苯基膦(TPP)反应生成单一且稳定的三苯基膦硫(TPPS)化合物,其反应式如图 1 所示。

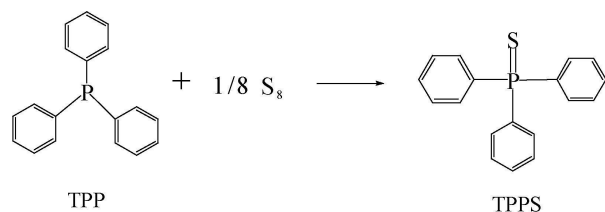


图 1 单质硫与三苯基磷的反应式

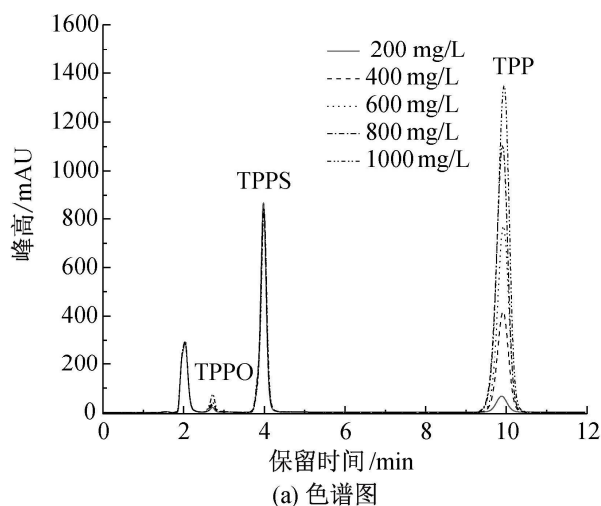
1.5 色谱条件

色谱柱为 ZORBAX SB-C18 (150 mm × 4.6 mm, 5 μm); 柱温为 30 °C; 进样量为 20 μL; 流速为 1 mL/min; 流动相为甲醇-水, 检测波长为 264 nm(单质硫)、223 nm(三苯基磷硫)。

1.6 单质硫含量计算

HPLC 测定的是三苯基磷硫(TPPS)衍生物的浓度, 采用下式换算成单质硫含量:

$$m_s = C_{\text{TPPS}} \times V \times \frac{M_s}{M_{\text{TPPS}}} / G$$



其中: m_s 为单质硫含量, mg/kg; C_{TPPS} 为 TPPS 的质量浓度, mg/L; V 为定容体积, L; M_s 为硫的摩尔质量, g/mol; M_{TPPS} 为 TPPS 的摩尔质量, g/mol; G 为试样质量, kg。

2 结果与讨论

2.1 衍生反应

2.1.1 衍生试剂质量浓度的选择

通过 20 mg/L 的 S 标准液分别与 200、400、600、800 mg/L 和 1000 mg/L 的衍生试剂 TPP 在 20 °C 下反应 30 min, 再用 HPLC 检测单质硫转化率随衍生试剂质量浓度的变化, 结果如图 2 所示。由图 2(a) 可见, TPPS(保留时间为 3.97 min) 衍生物峰高在实验的衍生试剂质量浓度范围内基本达到相同的最大值; 由图 2(b) 可见, 衍生转化率分别达到 99.46%、99.22%、99.60%、99.49%、99.34%。

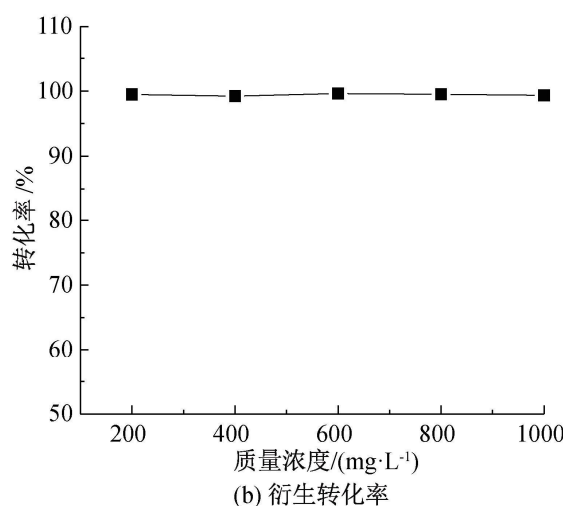


图 2 检测结果与衍生剂质量浓度的色谱图与曲线图

2.1.2 衍生温度的选择

通过 20 mg/L 的 S 标准液与质量浓度为 1000 mg/L 的衍生试剂 TPP 溶液分别在 20、25、30、35 °C 和 40 °C 下反应 30 min, 再用 HPLC 检测单质硫转化率随衍生温度的变化, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 在实验温度范围内, 单质硫的转化率达 99% 以上, 表明衍生反应基本完全。

2.1.3 衍生时间的选择

通过 20 mg/L 的 S 标准液与质量浓度为 1000 mg/L 的衍生试剂 TPP 溶液在 20 °C 衍生温度下分别衍生 1、2、5、10 min 和 30 min, 再用 HPLC 检测单质硫转化率随衍生时间的变化, 结果如图 4 所示。从图 4 可知, 硫标准液与衍生试剂在常温下反应十分迅速。

2.1.4 衍生体系紫外光谱特性

单质硫(S)与三苯基磷(TPP)衍生反应生成三

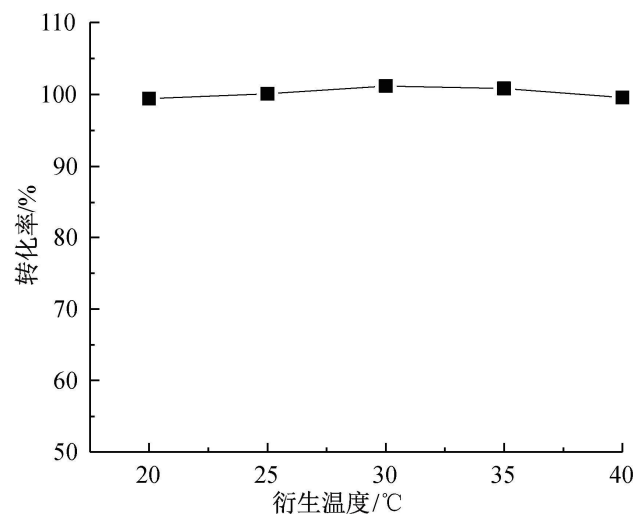


图 3 转化率与衍生温度的关系曲线图

苯基磷硫(TPPS), TPP 接触空气缓慢氧化生成三苯基氧磷(TPPO)^[16], 衍生体系中可能存在 TPPS、TPPO 和过量未反应的 TPP。图 5 为 TPP、TPPO 和 TPPS 及 S 在 200~360 nm 波长范围内 DAD 扫

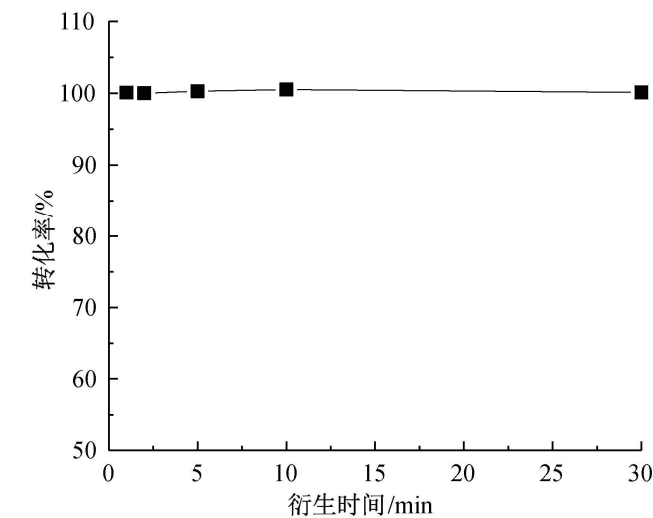


图 4 转化率与衍生时间的关系曲线图

描紫外光谱图。图 5 显示:4 种物质的紫外光谱有明显不同,TPP 的最大吸收波长为 202 nm,次吸收波长在 260 nm;TPPO 的最大吸收波长为 202 nm,次吸收波长在 223 nm,在 266 nm 处有特征吸收波长;TPPS 的最大吸收波长为 202 nm,在 223 nm 处有特征吸收波长,因此,选择 223 nm 作为 TPPS 定量检测波长;在 264 nm 处 TPPS 吸收强度与 S 接近,223 nm 处 TPPS 吸收强度是 S 的 2.7 倍,而 TPPS 在 223 nm 处吸收强度是 S 在 264 nm 处吸收强度的 4.7 倍,而且衍生反应中 1 mg/L S 理论上可以衍生出 4.59 mg/L TPPS。因此,S 衍生后选择 223 nm 波长测定 TPPS 将较好地提高 S 的检测灵敏度。

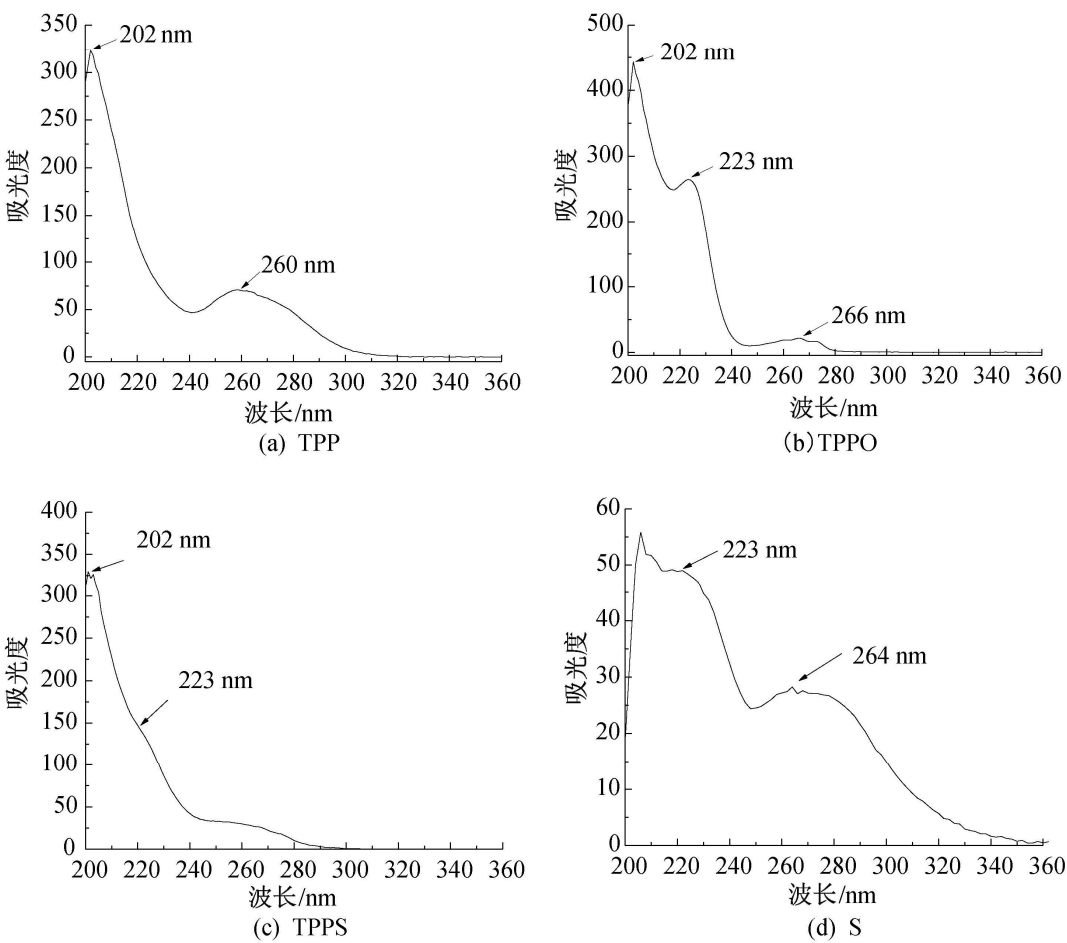


图 5 衍生体系中 TPP、TPPO、TPPS 和 S 的紫外光谱图

2.2 样品前处理的优化

2.2.1 提取溶剂的选择

根据溶剂极性的大小,依次选择正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷、二氯甲烷-甲醇混合溶剂及甲醇 5 种溶剂作为提取溶剂,考察 5 种溶剂对黏胶纤维阳性样品中单质硫提取效果的影响,用 HPLC 检测单质硫,峰面积结果如图 6 所示。图 6 表明:二氯甲烷-甲醇混合溶剂提取效果最佳。

2.2.2 提取温度的优化

提取溶剂是二氯甲烷-甲醇的混合溶剂,二氯甲

烷和甲醇的沸点分别为 39.8、64.7℃。比较提取温度 25、30、35℃和 40℃对黏胶纤维阳性样品中单质硫提取效果的影响,用 HPLC 检测单质硫,峰面积结果见图 7。从图 7 可知,随着温度的升高单质硫峰面积反而降低。一个原因可能是混合溶剂的蒸气压随着温度的升高而增加,蒸气压对超声空化的发生和强度有很大影响。混合溶剂表面的饱和蒸气压增加,抑了超声波的空化作用。另一个原因可能是由于混合溶剂的表面张力随着温度的升高而降低,影响了气泡的形成和塌陷。从而降低了传质的强度^[17-18]。

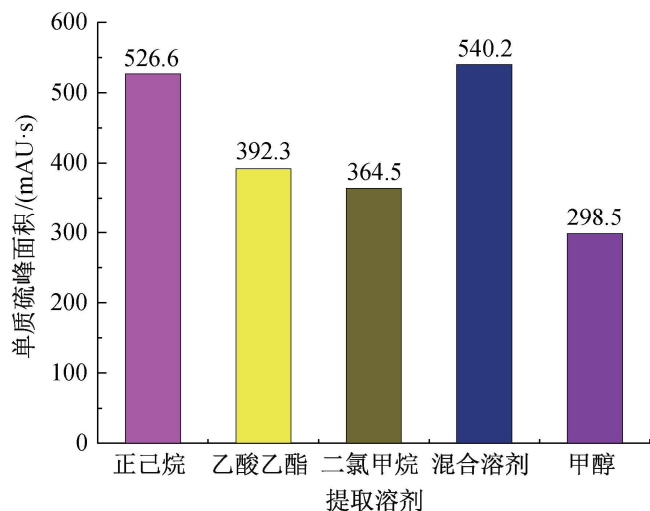


图6 单质硫峰面积与提取溶剂的关系直方图

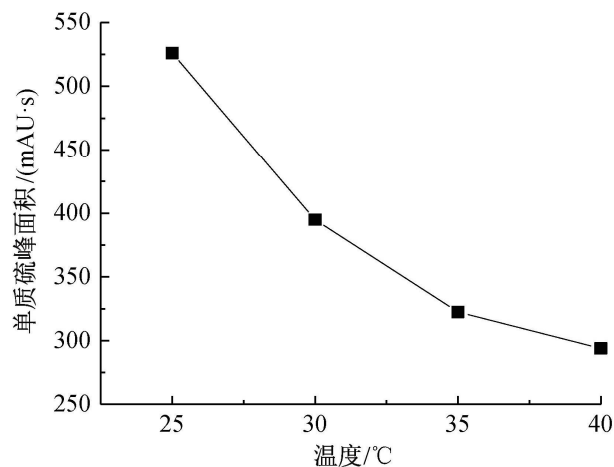
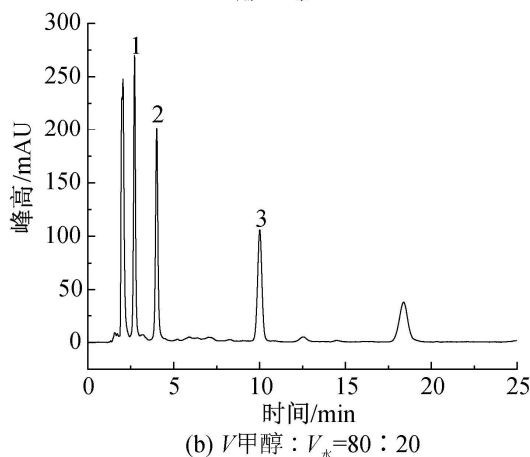
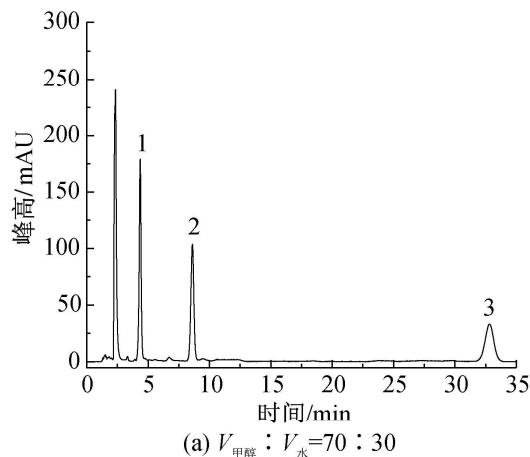


图7 单质硫峰面积与提取温度的关系曲线图



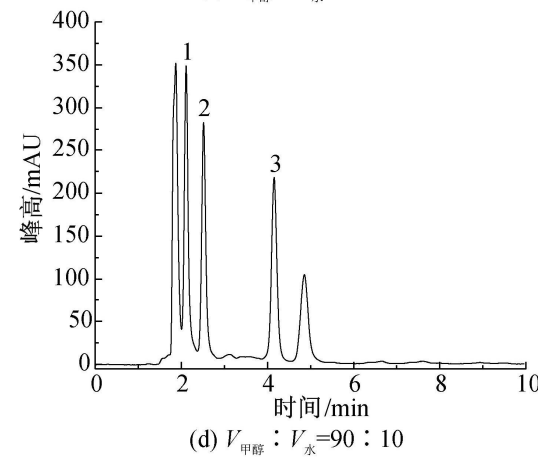
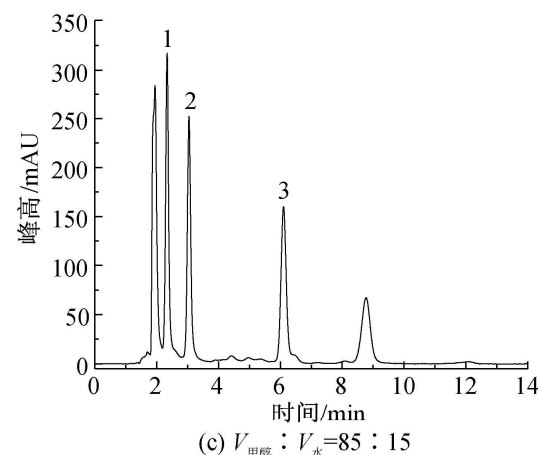
2.3 流动相配比的优化

待 HPLC 分析的样品溶液中有来自衍生体系的 TPP、TPPO 和 TPPS 组分和来自提取剂的二氯甲烷和甲醇以及其他杂质组分等,要求待测组分 TPPS 附近有较好的分离度。为此,实验选择甲醇与水(V:V)为流动相,探究 90:10、85:15、80:20、70:30 流动相不同配比下各组分分离情况,结果如图 8 所示。流动相配比为 80:20 和 70:30 时各组分的分离情况均较好,但 70:30 配比下的保留时间较长,而 80:20 配比下的保留时间较短、响应灵敏度更高,且 TPPS 与 TPPO 组分间分离度为 5.43 (>1.50),分离完全(见图 8)。

2.4 方法学验证

2.4.1 标准曲线、检出限及定量限

用 1000 mg/L TPPS 标准溶液逐级稀释并配制 1、2、5、10、20 mg/L 和 50 mg/L 的标准工作溶液。按照 1.5 色谱条件依次进样测定,以峰面积为纵坐标(x),浓度为横坐标(y)绘制标准工作曲线,结果如图 9 所示,回归线性方程为 $y = 108.2x + 27.0$,相关系数(R^2)为 0.99984。若以 3 倍信噪比计,TPPS 的检出限(LOD)为 0.112 mg/L;若以 10 倍信噪比计方法的定量限(LOQ),按 1.6 换算成 S 的定量限为 0.407 mg/kg。



1-三苯基氧磷;2-三苯基磷硫;3-三苯基磷

图8 不同流动相配比的分离色谱图

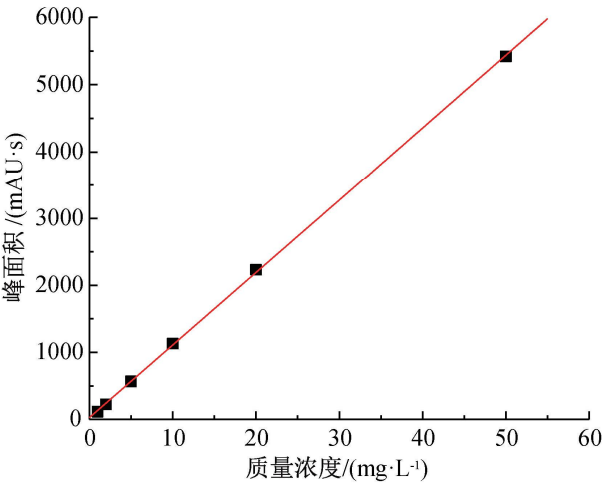


图 9 三苯基膦硫峰面积与质量浓度的关系曲线

2.4.2 回收率和精密度

取不同加标量(10、20 mg/kg 和 50 mg/kg)的

阴性黏胶纤维各 3 份,即每个加标水平平行实验 3 次,进行空白加标实验。精密度以相对标准偏差计算,结果见表 1。在低中高 3 个加标水平下,衍生法的回收率为 102.75%~108.57%,相对标准偏差为 0.77%~2.35%。

2.4.3 实样测定

依据建立的测定方法对 5 种黏胶纤维进行实样测定,并与采用文献[3]高效液相色谱直接法的检测结果进行比较,结果见表 2。表 2 显示:采用柱前衍生高效液相色谱法(衍生法)测定,1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#] 黏胶纤维中均检出单质硫;直接法(定量限为 8.312 mg/kg)未检出 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 黏胶纤维中的单质硫,仅 5[#] 检出单质硫,其结果与衍生法接近。

表 1 加标回收率和精密度结果

添加水平/ (mg·kg ⁻¹)		检测结果/(mg·kg ⁻¹)		均值/(mg·kg ⁻¹)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
		测量值	平均值			
10	1	10.66、10.75、10.79	10.73	10.86	108.57	2.35
	2	10.61、10.63、10.83	10.69			
	3	10.91、11.29、11.23	11.15			
20	1	21.42、20.62、20.16	20.73	20.55	102.75	0.77
	2	20.20、20.50、20.60	20.43			
	3	20.24、20.70、20.52	20.49			
50	1	51.26、52.05、51.60	51.64	51.97	103.94	1.00
	2	51.90、52.93、52.86	52.57			
	3	51.25、51.88、51.97	51.70			

表 2 两种方法的测定结果比较

样品编号	直接法		衍生法	
	平行测定/(mg·kg ⁻¹)	均值/(mg·kg ⁻¹)	平行测定/(mg·kg ⁻¹)	均值/(mg·kg ⁻¹)
1 [#]	n. d.	n. d.	0.95、0.98、1.04	0.99
2 [#]	n. d.	n. d.	1.24、1.19、1.30	1.25
3 [#]	n. d.	n. d.	1.69、1.53、1.57	1.59
4 [#]	n. d.	n. d.	4.31、4.40、4.44	4.38
5 [#]	172.1、164.8、169.97	169.0	172.05、169.19、170.4	170.55

注:n. d. 表示未检出。

3 结 论

随着黏胶纤维制备工艺的不断完善,黏胶纤维中单质硫含量愈发减少,现有检测方法无法满足黏胶纤维中微量单质硫的定量检测需求。为了提高测定黏胶纤维中单质硫的检测灵敏度和实验安全性,本文基于单质硫(S)与 TPP 发生选择性衍生反应,并通过分析衍生体系的紫外光谱特性、优化黏胶纤维样品前处理以及检测的色谱条件,建立了柱前衍生液相色谱方法,主要结论如下:

a)相同质量浓度下,223 nm 处 TPPS 的紫外吸收与 S 相比明显增强,而且衍生反应中 1 mg/L S 理论上可以衍生出 4.59 mg/L TPPS,为单质硫检测灵敏度的提高奠定坚实基础。

b)以二氯甲烷-甲醇混合溶剂为提取溶剂,在室温条件下提取黏胶纤维中单质硫的效果最好;在常温下 S 与衍生试剂 TPP 的反应十分迅速,且转化率在 99%以上。

c)衍生体系组分较多,为使 TPPS 与相邻组分间获得较好的分离度,流动相选择甲醇与水的体积

比为80:20。

d)对柱前衍生 HPLC 法进行方法学试验。加标回收率为102.75%~108.57%,相对标准偏差为0.77%~2.35%,柱前衍生高效液相色谱法测定黏胶纤维中单质硫的定量限为0.407 mg/kg。

参考文献:

- [1] 张莉莉. 粘胶短纤维残硫量测定影响因素及快速判断残硫量的探讨[J]. 人造纤维, 2014, 44(3): 31-33.
- [2] 张璐, 周世川, 黄潇, 等. 碱洗塔废碱液在粘胶纤维脱硫工艺中的应用[J]. 人造纤维, 2019, 49(4): 11-14.
- [3] 茅文良, 王清华, 吴颖, 等. 高效液相色谱法测定粘胶纤维残硫量[J]. 印染, 2023, 49(6): 70-73.
- [4] Gryglewicz G, Gryglewicz S. Determination of elemental sulfur in coal by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 370(1): 60-63.
- [5] 赵慧菊. 汽油中元素硫的分析[J]. 石油学报, 2004, 20(3): 67-71.
- [6] 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.
- [7] 黄建, 赵晓强, 孟嗣杰, 等. 离子色谱法测定土壤有效硫含量[J]. 中国土壤与肥料, 2021(4): 347-353.
- [8] 杨钊. 库仑滴定法测定土壤及水系沉积物中硫含量[J]. 中国煤炭地质, 2023, 35(8): 58-63.
- [9] 冯丽丽, 王成林, 管嵩, 等. 高频燃烧红外吸收法测定萤石中的硫[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(5): 484-489.
- [10] 刘宗超, 朱静, 刘祖尧, 等. 高频燃烧-红外吸收法测定土壤样品中碳和硫[J]. 化学分析计量, 2023, 32(8): 25-29.
- [11] Justyna R, Joanna S, Monika C S, et al. Elemental sulfur in sediments: analytical problems [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(24): 24871-24879.
- [12] 黄阳, 朱军, 胡灿, 等. 气相色谱质谱法测定黑火药中硫磺[J]. 分析试验室, 2022, 41(8): 930-933.
- [13] 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.
- [14] Salamanca-Neto C A R, Scremin J, Fatibello-Filho O, et al. Assessment of the performance of triphenylphosphine for the voltammetric determination of elemental sulphur in cosmetic products[J]. *The Analyst*, 2018, 143(15): 3600-3606.
- [15] Garcia S B, Herniman J, Birkin P, et al. Quantitative UHPSFC-MS analysis of elemental sulfur in mineral oil via derivatisation with triphenylphosphine: application to corrosive sulfur-related power transformer failure [J]. *The Analyst*, 2020, 145(14): 4782-4786.
- [16] 李瑞峰, 王雅婧. 毛细管气相色谱法测定三苯基膦纯度[J]. 现代科学仪器, 1997(2): 16-17.
- [17] Mohammadpour H, Sadrameli S M, Eslami F, et al. Optimization of ultrasound-assisted extraction of *Moringa peregrina* oil with response surface methodology and comparison with Soxhlet method [J]. *Industrial Crops & Products*, 2019, 131: 106-116.
- [18] 宁芯, 韦静, 黎梓钰, 等. 百香果籽油提取工艺优化及其调和油的调配研究[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(2): 77-82.

(责任编辑:张会巍)