

高效液相色谱法测定间苯二酚-甲醛粘合树脂中游离间苯二酚含量

李淑娟¹, 范山鹰¹, 孙 清²

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2. 常州曙光化工厂, 江苏 常州 213061)

摘要:采用高效液相色谱法测定间苯二酚-甲醛粘合树脂中游离间苯二酚含量。高效液相色谱检测波长为 278 nm, 间苯二酚定量峰出峰时间为 3.7 min 左右, 标准曲线的相关因数为 0.999 4, 方法的重复性测定相对误差小于 5%, 再现性测定相对误差不大于 8%, 加标回收率为 95.82%~104.43%。

关键词:间苯二酚-甲醛粘合树脂; 游离间苯二酚; 高效液相色谱法; 含量

中图分类号:TQ330.38⁺7; O657.7 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)08-0494-04

间苯二酚-甲醛粘合树脂广泛应用于橡胶轮胎工业, 但产品中残留的游离间苯二酚在加工过程中会造成冒烟现象, 对人体危害较大, 同时影响粘合效果^[1]。通过测定粘合树脂中游离间苯二酚的含量可以辅助企业调节生产工艺, 获得低游离间苯二酚含量的高品质产品。目前, 国内有关间苯二酚-甲醛粘合树脂中游离间苯二酚含量的测定方法未见报道。

本工作采用高效液相色谱法, 通过外标法建立标准曲线, 测定间苯二酚-甲醛粘合树脂中游离间苯二酚含量。

1 实验

1.1 试剂

甲醇(色谱级), 百灵威化学技术有限公司产品; 间苯二酚标准样品, 纯度 100%, 美国 AccuStandard 公司产品; 粘合树脂 RFS-20(样品 A), 常州曙光化工厂产品; 粘合树脂 B-20-S(样品 B), 美国 Indspec 公司产品; 样品 C, 国内某厂家产品。

1.2 试验仪器

高效液相色谱仪, 紫外(UV)检测器, 日本岛津公司产品; Kromasil C18 色谱柱, 200 mm×Φ4.6 mm, 大连江申分离科学技术公司产品。

作者简介:李淑娟(1980—), 女, 山西太谷县人, 北京橡胶工业研究设计院高级工程师, 硕士, 主要从事轮胎橡胶材料的组分剖析和原材料质量分析工作。

2 结果与讨论

高效液相色谱法测定间苯二酚常采用的色谱柱为 C18 柱, 流动相为甲醇水溶液, 紫外线最大吸收波长为 278 nm^[2-3], 本研究在此检测条件基础上进行优化。

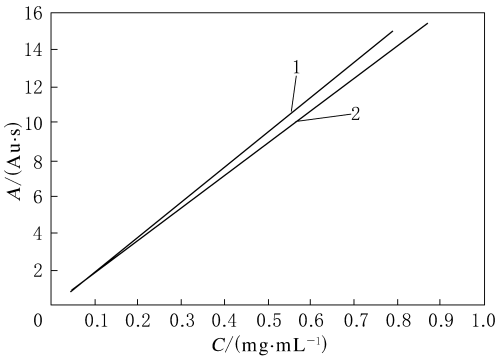
2.1 标准曲线

称取质量约 0.5, 1, 2, 3, 4, 6 和 8 mg(质量精确至 0.01 mg, 样品编号分别为 1~7)的间苯二酚标准样品, 分别置于 10 mL 的容量瓶中, 用甲醇溶解并稀释至刻度。在设置好的高效液相色谱条件下, 依次将间苯二酚标准溶液进样 20 μL, 读取不同质量浓度(C)保留时间对应的峰面积(A), 选取线性相关性高的 6 个点, 建立 A-C 标准曲线。

检测波长设置为 278 nm 时, 首次检测和重复检测得到的 C 和 A 数据见表 1, 标准曲线如图 1 所示。设置截距为 0, 首次检测的相关因数(r)为 0.999 4, 线性回归方程为 $y=19.066x$; 重复检

表 1 检测波长 278 nm 下不同质量浓度间苯二酚标准样品的峰面积

项 目	样品编号					
	1	2	3	4	6	7
C/(mg·mL ⁻¹)						
首次检测	0.045	0.091	0.186	0.315	0.534	0.787
重复检测	0.045	0.091	0.186	0.315	0.787	0.908
A/(Au·s)						
首次检测	0.874	2.107	3.598	5.931	10.057	15.063
重复检测	0.876	1.933	3.103	5.983	13.708	16.621



1—首次检测;2—重复检测。

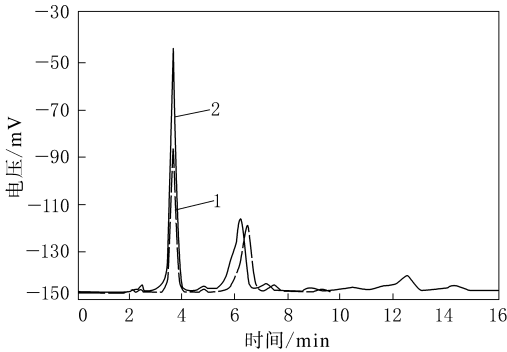
图 1 检测波长 278 nm 下间苯二酚溶液标准曲线
测 r 为 0.998 7, 线性回归方程为 $y=17.984x$ 。标准曲线的线性相关性很好, 说明色谱条件满足间苯二酚的测定要求。样品测试时选取首次检测所得线性回归方程进行计算。

2.2 间苯二酚定性峰的确定

测定样品中游离间苯二酚的含量, 首先需要确定间苯二酚的保留时间。在相同色谱条件下, 分别对间苯二酚标准样品和 3 个样品进行测定, 高效液相色谱如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 3 个样品在保留时间 3.7 min 左右均有吸收峰, 且峰形对称并与间苯二酚标准

样品的峰重叠, 推测此保留时间的物质即为游离间苯二酚。为进一步验证该保留时间下的物质与间苯二酚的一致性, 在样品 C 中添加少量间苯二酚标准样品进行确认, 高效液相色谱如图 3 所示。由图 3 可以看出, 添加间苯二酚标准样品后, 样品 C 中 3.7 min 左右的吸收峰强度明显增大, 且峰形对称, 说明为单一物质, 而其他物质的吸收峰强度基本不变。由此确定保留时间 3.7 min 左右的物质即为游离间苯二酚。



1—添加前;2—添加后。

图 3 样品 C 添加间苯二酚标准样品前后的高效液相色谱

2.3 游离间苯二酚含量的测定

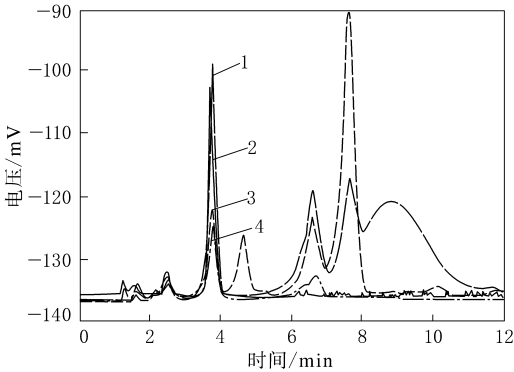
分别称取 3 个样品 (2.0 ± 0.1) g 进行研磨, 使样品分散均匀; 然后称取 25~30 mg (质量精确至 0.01 mg) 进行测定。

每个样品做 2 个平行测定。进样后待 3.7 min 左右间苯二酚出峰完全后, 停止采集, 更换流动相为纯甲醇, 将样品中的其他物质冲出管路, 待基线平稳后进行下一个样品的测定。样品中游离间苯二酚的质量分数 (M) 按下式计算:

$$M = \frac{A}{19.066m}$$

(1)

式中, m 为粘合树脂样品的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。3 个样品的 M 测定结果见表 2。



1—样品 C;2—间苯二酚标准样品;3—样品 B;4—样品 A。

图 2 间苯二酚标准样品和 3 个样品的高效液相色谱

表 2 3 个样品的 M 测定结果

项 目	样品 A		样品 B		样品 C	
	1	2	1	2	1	2
$m/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	2.827	2.827	2.775	2.775	2.662	2.662
$A/(\text{Au} \cdot \text{s})$	0.642 956	0.599 831	0.932 012	0.877 327	0.945 926	0.914 611
$M \times 100$	1.19	1.11	1.76	1.66	1.86	1.80
平均值 $\times 100$	1.15		1.71		1.83	
相对误差 / %	3.48	-3.48	2.92	-2.92	1.64	-1.64

2.4 方法准确性验证

2.4.1 平行性试验

对样品 A 进行连续 5 次测定,结果见表 3。测定结果相对标准偏差的大小与质量分数有关,通常色谱分析中当样品质量分数为 0.005~0.03 时,要求相对标准偏差不超过 10%。由此可见,该方法的平行性较好。

2.4.2 重复性试验

3 个样品重复性试验结果见表 4。由表 4 可以看出,样品 A 和 C 中游离间苯二酚含量均比前次测定结果稍高,样品 B 中游离间苯二酚含量比前次

表 3 样品 A 平行性试验结果

项 目	试验次数				
	1	2	3	4	5
$M\times 100$	1.17	1.21	1.19	1.26	1.23
平均值 $\times 100$	1.21				
标准偏差/%	3.49				
相对标准偏差/%	2.88				

测定结果稍低,但 3 个样品的结果趋势是一致的,游离间苯二酚含量由低到高为样品 A,样品 B,样品 C。导致测定结果误差的因素很多,但两个平行结果之间的相对误差不超过 5%,则符合痕量分析关于仪器分析允许误差不超过 10%的要求。

表 4 3 个样品重复性试验结果

项 目	样品 A		样品 B		样品 C	
	1	2	1	2	1	2
$m/(\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1})$	2.827	2.827	2.775	2.775	2.662	2.662
$A/(\text{Au}\cdot\text{s})$	0.697 790	0.660 602	0.837 042	0.765 185	0.998 671	1.067 892
$M\times 100$	1.29	1.23	1.58	1.45	1.97	2.10
平均值 $\times 100$	1.26		1.52		2.04	
相对误差/%	2.38	-2.38	3.95	-4.60	-3.43	2.94

2.4.3 再现性试验

将样品 A 送国产科学仪器应用示范中心理化实验室进行试验比对。比对实验室所绘制的标准曲线如图 4 所示,标准曲线方程为 $y=23.549x$, r 为 0.998 9。

响,以质量浓度计算加标回收率,结果见表 7。

表 5 比对实验室样品 A 中游离间苯二酚含量测定结果

项 目	试验次数	
	1	2
$m/(\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1})$	2.560	2.560
$A/(\text{Au}\cdot\text{s})$	0.827 937	0.805 702
$M\times 100$	1.36	1.33
平均值 $\times 100$	1.34	
相对误差/%	1.49	-0.75

表 6 再现性试验结果分析

项 目	第 1 次	第 2 次	对比实验 室测试
	测试	测试	
$M\times 100$	1.15	1.26	1.34
平均值 $\times 100$	1.25		
相对误差/%	-8.00	0.80	7.20

表 7 空白加标回收率试验结果

项 目	试验次数				
	1	2	3	4	5
加入标准样品质量					
浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1})$	0.300	0.283	0.295	0.335	0.316
测定标准样品质量					
浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1})$	0.290	0.276	0.303	0.321	0.330
加标回收率/%	96.67	97.53	102.71	95.82	104.43

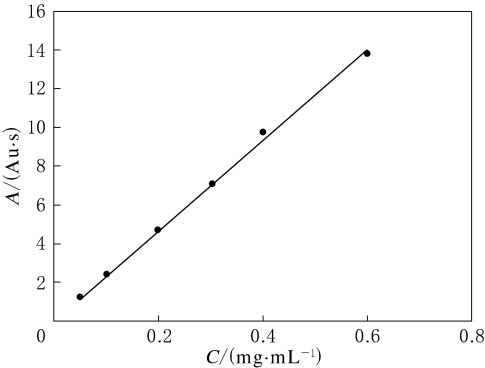


图 4 对比实验室绘制的间苯二酚溶液标准曲线

对比实验室样品 A 测定结果见表 5。

再现性试验结果分析如表 6 所示。使用仪器进行痕量分析时,允许相对误差不超过 10%。实验室间的分析结果表明方法的再现性较好。

2.4.4 加标回收率

本试验设计在空白样品中添加间苯二酚标准溶液,由于溶液浓度很低,忽略密度对试验的影

加标回收率的允许范围为 95%~105%, 由表 7 可以看出, 试验结果均在此范围内, 验证了方法的精确度。

3 结论

通过外标法建立标准曲线, 采用高效液相色谱法测定间苯二酚-甲醛粘合树脂中游离间苯二酚的含量, 方法的重复性测定相对误差小于 5%, 再现性测定相对误差不大于 8%, 加标回收率为 95.82%~104.43%。该方法操作简便, 结果准确

性较好。

参考文献:

- [1] 中国化工学会橡胶专业委员会. 橡胶助剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 540-546.
- [2] 商国美, 俞佳. 反相高效液相色谱法同时测定复方水杨酸洗剂中水杨酸和间苯二酚的含量[J]. 中国现代应用药学, 2005 (1): 74-76.
- [3] 鞠秀兰. 皮炎宁酮中抗氧化剂的选择与间苯二酚和水杨酸的测定[J]. 药物分析杂志, 1992, 12(3): 169-170.

收稿日期: 2013-02-13

桂林橡机获国家三级安全标准化企业称号

中图分类号: F27 文献标志码: D

2013 年 6 月 26 日, 从桂林市安全质量监督局获悉, 桂林橡胶机械厂(简称桂林橡机)通过考评组审核, 依据《机械制造企业安全质量标准考核评级标准》的规定, 达到机械制造企业安全标准化三级企业标准, 成为首家桂林市机械制造行业安全标准化企业。

桂林橡机一直高度重视安全生产工作, 建立完备的安全生产责任制、安全生产规章制度和操作规程, 落实完善安全管理机构, 明确厂领导及各级部门安全相关人员一岗双职的职责; 企业负责人和安全管理人员均持有安全管理人员资格证, 企业的特种作业人员都持证上岗; 企业一把手亲自带队定期加强安全隐患排查, 每月组织召开安全生产例会, 对隐患排查情况进行奖罚, 对各车间部门的安全绩效进行考核奖惩, 对新进厂员工进行三级安全教育, 对变换工种人员、“四新”人员和复工人员进行安全生产教育, 每年都对中层以上管理人员进行安全宣传教育, 全体员工每年都要观看一次安全生产知识宣传教育片; 为员工购买工伤保险, 严格执行工伤事故“四不放过”原则和生产计划有安全生产目标和措施, 布置工作有安全生产要求, 检查工作有安全生产项目, 评比方案有安全生产条款, 总结报告有安全生产内容的“五同时”管理规定。多年来, 未发生重伤、死亡或其他重大生产安全事故。

此次通过第三方安全咨询评价公司的评审整改意见, 桂林橡机高度重视, 针对存在的问题进行分析归纳, 提出整改计划, 落实整改负责人、资金

和时限, 逐项制定整改计划实施表, 以便于按计划督促整改人员实施, 确保整改按时完成。企业力争在未来 2~3 年内成为国家二级安全标准化企业。

(桂林橡胶机械厂 李 丽 陈文峰)

固特异被评为顶级波音客机供应商

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2013 年 4 月 22 日报道:

固特异轮胎橡胶有限公司被(美国)波音公司评为 2012 年度杰出供应商, 该奖项旨在表彰固特异非凡的表现和对波音公司整体成就的贡献。

固特异是从世界各地的 23 000 多个波音公司供应商中选出来的。波音公司表彰了 16 家公司和一所大学。

波音防务、空间与安全部副总裁兼波音公司供应商管理程序负责人 Jack House 说: “在当今充满挑战的商业环境中, 可不断提供卓越性能的敏捷供应链是至关重要的”。获奖供应商的选择是基于品质的统计测量、按时交付、后续支持、成本以及对不断变化的客户需求的预测和应对能力。

固特异越野轮胎部门副总裁 Pierre Jambon 说: “波音公司多年来一直是固特异的重要客户, 这是一种荣誉, 我们期待继续为波音公司提供优质轮胎和服务。”

固特异为商业、军事和通用航空飞机提供航空轮胎。公司在美国、泰国、巴西和荷兰生产航空轮胎和翻新航空轮胎。

(吴淑华摘译 肖大玲校)