

促进剂 DM 纯度的测定

孙桂英,朱 军,马淑伟

(天津市科迈化工有限公司,天津 300272)

摘要:研究用高效液相色谱(HPLC)测定促进剂 DM 纯度的方法。选择水/甲醇(体积比 20/80)作为流动相,采用等梯度洗脱方式,促进剂 DM 试样溶液浓度为 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。结果表明:该条件下用 HPLC 测定的促进剂 DM 纯度数据稳定,可靠,精密度高,重复性好,该测定方法能满足促进剂 DM 质量控制要求。

关键词:促进剂 DM;高效液相色谱;纯度;流动相;等梯度洗脱;精密度;重复性

橡胶助剂的质量直接影响轮胎和橡胶制品的性能。由于我国大部分橡胶助剂生产企业缺乏橡胶助剂纯度测定的有效方法,使产品质量难以得到有效控制。促进剂 DM(2,2'-二硫化二苯并噻唑)是天然橡胶与合成橡胶的通用型促进剂,在胶料中易分散、不污染,可用于制造轮胎、胶管、胶带、胶布和一般工业橡胶制品。

本工作研究用高效液相色谱(HPLC)测定促进剂 DM 纯度的方法,为促进剂 DM 的质量控制探索可靠的测试方法。

1 实验

1.1 原材料

甲醇,色谱纯;三氯甲烷,色谱纯;水,超纯。

1.2 仪器和设备

50 μL 平头微量注射器,Agilent 1200 高效液相色谱仪,Agilent 1200 系列可变波长检测器(VWD),Agilent ZORBAX SB-C18 色谱柱(内径 4.6 mm,长 250 mm,粒径 5 μm),安捷伦化学工作站。

1.3 标准样品的制备

标准样品可通过促进剂 DM 反复重结晶而提纯制得。将 50 g 促进剂 DM 溶于 400 mL 三氯甲烷(分析纯)中,加热到 40 $^{\circ}\text{C}$,并搅拌 30 min。真空过滤热溶液,如有结晶析出,可再将晶体加热

到 40 $^{\circ}\text{C}$ 并开始缓慢降温,真空过滤。晶体在 50 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中静置过夜。重复此步骤,直到获得预定纯度的促进剂 DM。在不高于 5 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下贮藏标准样品。

1.4 测定方法

(1)校正因子。待仪器各项操作条件稳定后,用微量注射器吸取标准溶液,注入进样阀中,待出峰完毕后,根据测定峰面积计算校正因子。计算公示如下。

$$f_x = \frac{m_s}{A_s} \times X_s$$

式中: f_x ,校正因子; m_s ,标准样品的质量,g; X_s ,标准样品的纯度; A_s ,标准样品的峰面积。

(2)试样纯度。待仪器各项操作条件稳定后,用微量注射器吸取试样溶液,注入进样阀中,待出峰完毕后,用色谱工作站或数据处理机进行结果处理。

促进剂 DM 的纯度按下式计算。

$$X_i = \frac{f_s \times A_i}{m_i} \times 100$$

式中: X_i ,试样纯度; f_s ,校正因子; m_i ,试样质量,g; A_i ,试样的峰面积。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

首先,由于促进剂 DM 热稳定性差,而且含

有硫原子,不适合用气相色谱法测定纯度,故采用液相色谱法进行分析。其次,对流动相体系进行选择,对甲醇/水体系、乙腈/水体系分别进行了试验。在甲醇/水体系条件下,HPLC谱峰形较好,因此选择采用甲醇/水体系作为流动相。随后对流动相两相的比例和洗脱方式进行了多次试验,结果表明,等梯度洗脱能很好地分离各组分。

通过以上试验,选择色谱条件如下:流动相,水/甲醇(体积比 20/80);流量,2 mL · min⁻¹;定量环,10 μL;定量方法,外标法;洗脱方式,等梯度洗脱;洗脱时间,20 min。此色谱条件测定结果稳定,精密度高,重复性好,且峰型尖锐对称。促进剂 DM 试样的 HPLC 谱见图 1。

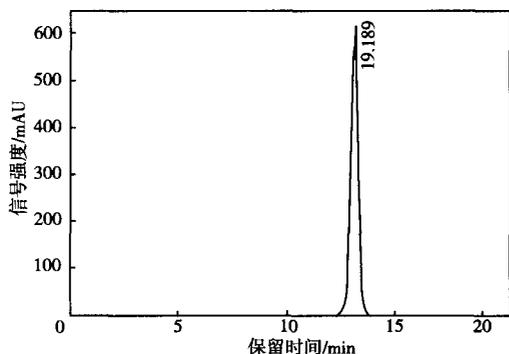


图 1 促进剂 DM 的 HPLC 谱

2.2 检测波长的选择

用 VWD 紫外检测器对促进剂 DM 进行波长扫描,结果表明,在波长 275 nm 处出现最大吸收峰(见图 2),故选用检测波长为 275 nm。

2.3 线性关系的考察

准确称取研细的促进剂 DM 标准样品 0.2 g (精确至 0.1 mg),将其置于洁净干燥的 10 mL 称

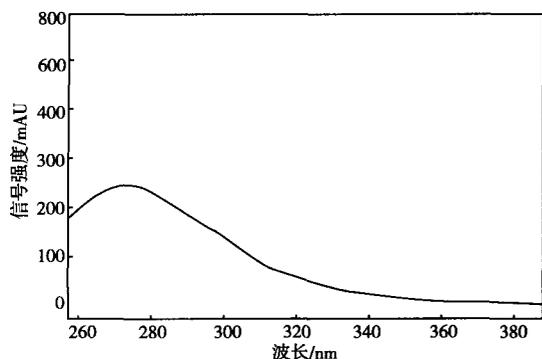


图 2 紫外检测器对促进剂 DM 的波长扫描

量瓶中,加入 10 mL 三氯甲烷,放入超声清洗器中,超声溶解 5 min,取出后转移到 100 mL 的容量瓶中,并用三氯甲烷定容。用移液管分别取此溶液 6,8,10,12,14 mL,分别放入 5 个 50 mL 的容量瓶中,用三氯甲烷定容,得到试样溶液的浓度分别为 0.24,0.32,0.40,0.48,0.56 mg · mL⁻¹。通过 HPLC 分析,确定试样浓度与峰面积的线性关系,见图 3。结果表明,在 0.24~0.56 mg · mL⁻¹ 浓度范围内线性关系良好,因此确定促进剂 DM 试样溶液浓度为 0.4 mg · mL⁻¹。

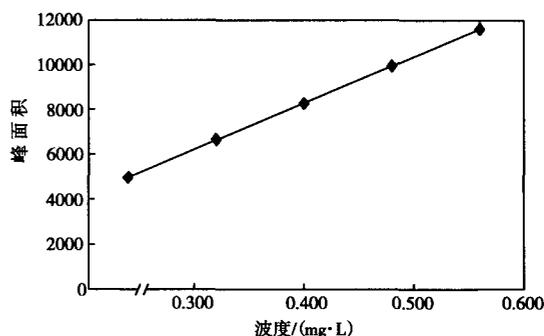


图 3 促进剂 DM 标准样品浓度与 HPLC 峰面积的关系

2.4 精密度试验

配置 1 份促进剂 DM 试样溶液。准确称取研细的促进剂 DM 试样 0.04 g(精确至 0.1 mg),置于洁净干燥的 10 mL 称量瓶中,加入 10 mL 三氯甲烷,放入超声清洗器中,超声溶解 5 min,取出后转移到 100 mL 的容量瓶中,用三氯甲烷定容。

待仪器各项操作条件稳定后,用微量注射器吸取以上配制的促进剂 DM 试样溶液 40 μm,连续 4 次进样分析,分析数据的精密度和稳定性,见表 1。结果表明,该方法测试数据的精密度高。

表 1 精密度试验

项 目	数 值
纯度/%	
1# 试样	99.63
2# 试样	99.52
3# 试样	99.62
4# 试样	99.66
纯度平均值/%	99.6075
纯度标准偏差	0.0608
纯度变异系数/%	0.061

2.5 重复性试验

按以上方法配制 8 份促进剂 DM 试样溶液,待仪器各项操作条件稳定后,用微量注射器吸取试样溶液 40 μm ,进样分析,观察数据的重复性,见表 2。结果表明,本方法测试数据的重复性良好。

3 结论

本工作采用 HPLC 测定促进剂 DM 的纯度,测试条件如下:流动相,水/甲醇(体积比 20/80);流量,2 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$;定量环,10 μL ;定量方法,外标法;洗脱方式,等梯度洗脱;洗脱时间,20 min;检测波长,275 nm;促进剂 DM 试样溶液浓度,0.4 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。结果表明:在该条件下采用 HPLC 测定促进剂 DM 的纯度,测试结果稳定,

表 2 重复性试验

项 目	数值
纯度/%	
1# 试样	99.63
2# 试样	99.22
3# 试样	99.40
4# 试样	99.20
5# 试样	99.37
6# 试样	99.63
7# 试样	99.68
8# 试样	99.21
纯度平均值/%	99.175
纯度标准偏差	0.2006
纯度变异系数/%	0.2018

可靠,精密度高,重复性好,能满足促进剂 DM 的质量控制的要求。

行业动态

2012 年中国炭黑展望会召开

日前,2012 年中国炭黑展望会在浙江杭州隆重举行。来自 10 个国家和地区的 106 家炭黑/白炭黑制造商、原材料供应商、专用设备制造商、大专院校、科研机构 and 行业组织的 210 名代表出席会议。

在世界多极化、经济全球化深入发展的形势下,中国炭黑市场倍受世界关注。随着世界经济快速发展,区域合作蓬勃推进,中国炭黑工业的国际影响力持续提升。但是,中国的炭黑工业结构性矛盾依然突出,节能、环保和低碳的压力越来越大,在这样的背景下,走出一条科技含量高、经济效益好、资源消耗低、环境污染少的绿色发展和可持续发展之路,是当今中国炭黑工业界,也是全球炭黑工业共同面临的挑战。“十二五”期间,中国将着力建设资源节约型、环境友好型社会,节约资源和低碳经济成为基本国策。2012 年中国炭黑展望会以“绿色·低碳”为主线,共同探讨炭黑技术经济、生产工艺、设备、原材料、产品测试、应用研究、白炭黑、新型碳材料以及低碳环保等诸方面

的话题,研讨炭黑工业的最新进展与未来的发展战略,同时为海内外炭黑制造商、原料油供应商、配套材料和设备供应商提供交流、沟通的机会。

中国橡胶工业协会副会长许春华发表了《中国橡胶工业原材料及工艺技术的绿色化进展》的主题演讲;美国 Notch 公司总裁 Paul Ita 先生发表了《全球炭黑展望》的主题演讲。在本届炭黑展望会共有 48 篇学术论文进行交流,主要板块的论文数量分为“主题演讲”5 篇、“综合园地”2 篇、“技术论坛”7 篇、“产品质量与测试标准”5 篇、“特种炭黑以及新型碳材料”4 篇、“白炭黑”3 篇、“炭黑生产的绿色化”8 篇等。

2012 年中国炭黑展望会的成功举办,无疑会大大提升我国炭黑工业在世界炭黑界的影响力,有利于我国炭黑业管理人员、科技人员、营销人员更全面、更深入地了解世界尤其是亚太地区炭黑工业的竞争态势和生产技术的发展动向,促进我国炭黑工业的科学规划与合理布局,从而推动中国炭黑工业发展。

朱永康