

萃取-气相色谱法测定 顺丁橡胶中抗氧剂264含量

王华英, 张隐峰, 应俊扬

(中国石化上海高桥分公司, 上海 200137)

摘要: 用丙酮作为萃取剂, 以正丁苯为内标物, 采用萃取-气相色谱法测定顺丁橡胶中抗氧剂264含量。结果表明, 萃取-气相色谱法操作简便、灵敏度高、分析速度快、精度高, 测得的抗氧剂264含量相对偏差和相对标准偏差都小于2%, 符合质量控制要求。

关键词: 顺丁橡胶; 抗氧剂264; 萃取; 气相色谱法

高分子材料在贮存、加工和使用过程中, 由于光、氧、热等因素的作用, 常常发生氧化降解。为延长高分子材料的寿命, 抑制或延缓材料的氧化降解, 通常添加抗氧剂。抗氧剂264是一种优良的通用型酚类抗氧剂, 从理论上讲顺丁橡胶(BR)中抗氧剂的含量会影响其耐候性能和抗氧化性能, 因此准确测定BR中抗氧剂264含量很重要。

橡胶中抗氧剂264的测定可采用高效液相色谱法(HPLC)^[1, 2]和薄层色谱法(TLC)^[3]。HPLC虽然灵敏度高、分析速度快、重复性好、精度高, 但分析成本高, 流动相消耗大且有一定毒性, 而TLC仅能半定量。本工作采用萃取-气相色谱法(GC)测定BR中的抗氧剂264含量^[4, 5], 即先用溶剂将抗氧剂264从BR中萃取出来, 然后用GC测定萃取液中抗氧剂264含量。

1 实验

1.1 试剂

正丁苯, 色谱纯; 丙酮, 纯度 $\geq 99.9\%$; 抗氧剂, 纯度 $\geq 99.5\%$; 氮气, 纯度 $\geq 99.999\%$; 氢气, 纯度 $\geq 99.999\%$; 空气, 经硅胶和分子筛充分干燥和净化, 适用于氢火焰离子化检测器(FID)。

1.2 仪器和设备

X(S)K-160型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; HC-2010型低温恒温槽, 四川重庆四达试验仪器厂产品; BH-61型恒温水浴, 日本大和科学株式会社产品; HP6890GC型气相色谱仪(配FID检测器), 安捷伦科技上海分析仪器有限公司产品。GC操作条件见表1。

1.3 试样制备

按照GB/T 15340规定采样。在1块质量约25 kg的BR顶部、中部和底部3个不同部位随机取6块胶样, 总质量不低于250 g, 混和均匀作为胶样。

胶料塑炼在开炼机上进行, 辊距2.5 mm, 辊温105 $^{\circ}\text{C}$, 薄通14次。第1次薄通胶料直接通过开炼机, 第2次至最后1次薄通胶料都折叠通过开炼机。混炼胶冷却至室温后裁成4.0 cm $\times$ 5.0 cm片状并剪出5 mm宽的齿条以增大接触面积, 该胶片作为试样。

1.4 萃取

先在萃取瓶中加入100 mL丙酮, 然后将(20 $\pm$ 0.1) g试样放入萃取瓶中, 使丙酮充分浸没试样。将萃取瓶置于恒温水浴中进行回流萃取, 1 h后取出萃取瓶置于冷水浴中冷却至室温。将萃取瓶中的萃取液转移至250 mL容量瓶中, 用50 mL丙

表1 GC操作条件

项 目	数值或条件
检测器	FID
色谱柱	聚甲基硅氧烷交联石英毛细管柱 (5.00 m × 530 μm × 2.65 μm)
进样口温度/℃	200
检测器温度/℃	300
载气	氮气
载气流量/(mL·min ⁻¹)	30
氢气流量/(mL·min ⁻¹)	40
空气流量/(mL·min ⁻¹)	400
尾吹气流量/(mL·min ⁻¹)	10
分流模式	不分流
进样量/μL	2
柱温程序	
初始温度/℃	110
初始温度保持时间/min	1
升温速率/(℃·min ⁻¹)	50
终止温度/℃	160
终温保持时间/min	1

酮洗涤萃取瓶中的试样,一并转移至250 mL容量瓶中,用丙酮稀释并定容,容量瓶中的溶液为萃取液。萃取装置见图1。

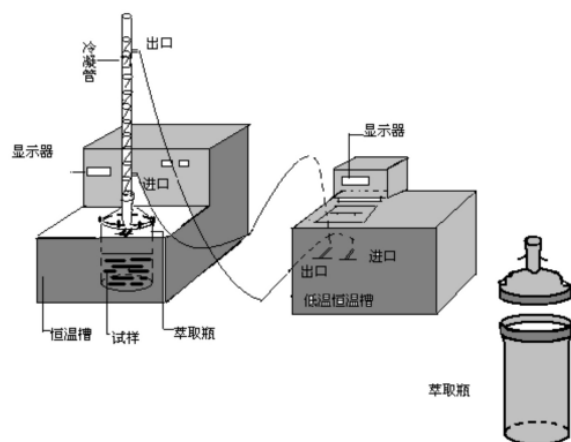


图1 萃取装置示意

1.5 结果计算

1.5.1 校正因子

先准确称取0.01 g(精确至0.0001 g)抗氧剂264置于250 mL容量瓶中,用丙酮溶解并定容,该

溶液为标准液。准确移取25 mL标准液至25 mL容量瓶中,再准确加入10 μL的内标物正丁苯,摇匀,制成标准校正液。准确注入2 μL标准校正液至GC,开始测定。根据抗氧剂264和内标物正丁苯的GC谱峰面积,抗氧剂264的相对质量校正因子根据式(1)计算:

$$f'_{264} = \frac{A_{zdb} \times m_{264}}{m_{zdb} \times A_{264}} \quad (1)$$

式中, f'_{264} 为抗氧剂264的相对质量校正因子; A_{zdb} 为标准校正液中内标物正丁苯的GC谱峰面积; m_{264} 为标准液中抗氧剂264的质量, g; m_{zdb} 为标准校正液中内标物正丁苯的质量, g; A_{264} 为标准校正液中抗氧剂264的GC谱峰面积。

1.5.2 萃取液中抗氧剂264质量

萃取液中抗氧剂264质量根据式(2)计算。

$$M_{264} = \frac{A'_{264} \times M_{zdb} \times f'_{264} \times 10}{A'_{zdb}} \quad (2)$$

式中, M_{264} 为萃取液中抗氧剂264的质量, g; A'_{264} 为测试液中抗氧剂264的GC峰面积; M_{zdb} 为测试液中内标物正丁苯的质量, g; A'_{zdb} 为测试液中内标物正丁苯的GC峰面积。

1.5.3 BR中抗氧剂264的含量

BR中抗氧剂264的含量按式(3)计算:

$$C_{264} = \frac{M_{264}}{W} \times 100\% \quad (3)$$

式中, C_{264} 为BR中抗氧剂264的含量, %; W 为BR的质量, g。

数值处理按GB/T 8170规定进行,以2次重复测定数据的算术平均值作为结果。

2 结果与讨论

萃取率越接近100%, GC测得的值就越准确。本工作考察溶剂的性质、萃取剂用量、萃取时间和萃取温度4个影响因素,以确定合适的萃取条件。

2.1 萃取条件的确定

2.1.1 萃取剂种类

本方法的萃取剂首先不能与抗氧剂264发生化学反应,其次必须对抗氧剂264有足够的溶解能

力,而且还会使BR发生溶胀。选择乙醇和丙酮这2种常用溶剂作试验。常温下抗氧剂264在乙醇中的溶解度为26%,在丙酮中的溶解度为40%。结果显示乙醇溶解抗氧剂264的速度比丙酮慢,常温下100 mL乙醇完全溶解0.5 g抗氧剂264需要3 min,而溶解丙酮只需要30 s,因此选取丙酮作为萃取剂。

2.1.2 萃取剂用量

萃取剂用量和流动方式会影响萃取剂分子与

被测分子的碰撞。萃取剂用量太大,萃取液浓度过小,没有实际意义;萃取剂用量太小,萃取作用不完全,萃取效率低。本工作选取萃取剂用量60 mL, 80 mL, 100 mL, 120 mL, 140 mL和160 mL六个点进行试验,萃取率见表2。可以看出,萃取剂用量为60 mL和80 mL时萃取率都不够高,萃取剂用量为100 mL, 120 mL, 140 mL和160 mL时萃取率均在98%以上。也就是说100 mL萃取剂足以浸泡试样

表2 萃取剂用量对试验结果的影响

项 目	1 [#] 试验	2 [#] 试验	3 [#] 试验	4 [#] 试验	5 [#] 试验	6 [#] 试验
萃取剂用量/mL	60	80	100	120	140	160
萃取率/%	85.37	96.45	98.51	98.53	98.59	98.57

进行回流萃取,因此萃取剂用量选取100 mL。

2.1.3 萃取温度

通常萃取温度应比溶剂沸点低10~15℃。萃取温度过高,萃取剂容易汽化,同时萃取出的杂质较多;萃取温度过低,萃取难以进行。常温下丙酮对抗氧剂264的溶解能力极强,所以只要丙酮回流起来渗透到橡胶内部,使丙酮分子与抗氧剂264分子充分接触交换,加速抗氧剂264在丙酮和橡胶这两相间的溶解-吸附平衡即可。本工作选萃取温度55℃, 60℃, 65℃和70℃四个点进行试验,从表象看萃取温度55℃时丙酮基本不回流,萃取温度60℃时丙酮回流不明显,萃取温度65℃时丙酮明显回流起来,萃取温度70℃时虽然丙酮能明显回流流动起来,但丙酮也挥发得较快。因此萃取温度选取65℃。

2.1.4 萃取时间

在一定范围内萃取时间越长越好,时间越长被萃取物质的分子就有足够的时间来达到平衡。但是当萃取液达到一定浓度时,被萃取物在固液相之间达到平衡,再延长萃取时间意义不大。在这种情况下,萃取推动力减小(浓度差降低),试样中的物质不可能完全被萃取。本工作选取0.5 h, 1 h, 1.5 h和2 h四个点进行试验,萃取时间0.5 h时萃取率约60%, 1 h, 1.5 h和2 h的萃取率均在98%以上。萃取时间1 h时已达到了萃取平衡,时间延长意义不

大,因此萃取时间选取1 h。

2.1.5 色谱固定相

本工作可采用聚乙二醇(Stabilwax 30.00 m × 530 μm × 1.00 μm)和甲基硅氧烷(HP-1 30.00 m × 530 μm × 0.88 μm)作色谱固定相。这2种固定相色谱柱的丙酮中的内标物正丁苯和抗氧剂264组分的色谱峰都能良好分离,但是在同样的色谱条件下抗氧剂264在甲基硅氧烷HP-1柱上出峰更快,峰形更尖锐,这有利于提高抗氧剂264的测定灵敏度,因此选取甲基硅氧烷作为固定相。

2.1.6 色谱柱长度和内径

本工作对30 m和5 m两种不同长度的色谱柱做试验。结果表明,5 m色谱柱测得的丙酮中的内标物正丁苯和抗氧剂264色谱峰也可很好分离,因此选取长度5 m的色谱柱。

对0.32 mm和0.53 mm两种内径的色谱柱做试验,2种内径的色谱柱都可以使用,大口径的色谱柱既可以作毛细柱,又可作填充柱,适用性强,而且定量线性好,所以选取0.53 mm内径的色谱柱。

2.1.7 载气流量

选择合适的载气流量主要是为了抗氧剂264组分的色谱峰更尖锐,以利于提高检测灵敏度。本试验配置1份100 mg · kg⁻¹的标样进行试验,结果见表3。可以看出,载气流量为30 mL · min⁻¹。抗氧剂264的色谱峰较高,载气流量为35 mL时,FID容

表3 载气流量选择试验结果

项 目	1 [#] 试验	2 [#] 试验	3 [#] 试验	4 [#] 试验	5 [#] 试验	6 [#] 试验
载气流量/(mL·min ⁻¹)	10	15	20	25	30	35
抗氧剂264峰高/mm	15	33	34	46	57	FID易熄火

易熄火,内标物正丁苯与丙酮色谱峰分不开,因此载气流量选取30 mL·min⁻¹。

2.1.8 色谱柱温度参数

载气流量为30 mL·min⁻¹时,如果柱温为160℃,内标物正丁苯与丙酮的色谱峰基本分不开;如果降低柱温,抗氧剂264色谱峰变宽,测定灵敏度降低。为此,应设定适合的色谱柱温度参数。本工作经过试验选定的色谱柱温度参数如表4,在选定

色谱柱温度参数下的典型GC谱见图2。

表4 色谱柱温度参数

项 目	数值
初始温度/℃	110
初始温度保持时间/min	1
升温速率/(℃·min ⁻¹)	50
终止温度/℃	160
终温保持时间/min ⁻¹	1

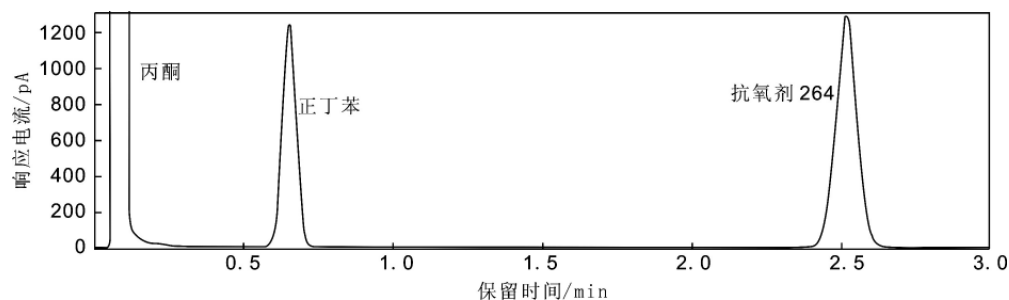


图2 抗氧剂264含量的GC谱

2.2 相对偏差试验

为验证本方法的准确度,测定BR中抗氧剂264的含量,结果见表5。可以看出,本方法的相对偏差不超过1.2%,在可行范围内。

2.3 相对标准偏差(RDS)试验

在装置生产线上连续取样,按本方法进行RDS试验,结果见表6。可以看出,每个产品平行测定6

表5 相对偏差试验结果

试样编号	已知含量/g	测定含量/g	相对偏差/%
1 [#]	0.0220	0.0218	-0.91
2 [#]	0.0240	0.0238	-0.83
3 [#]	0.0280	0.0278	-0.71
4 [#]	0.0300	0.0297	-1.00
5 [#]	0.0340	0.0336	-1.18
6 [#]	0.0360	0.0357	-0.83

表6 RDS试验结果

产品编号	测定值/%						平均值/%	RDS/%
	A试样	B试样	C试样	D试样	E试样	F试样		
1 [#]	0.120	0.119	0.117	0.122	0.120	0.120	0.120	1.36
2 [#]	0.150	0.149	0.148	0.147	0.152	0.151	0.150	1.25
3 [#]	0.160	0.162	0.159	0.158	0.160	0.161	0.160	0.88
4 [#]	0.180	0.179	0.178	0.181	0.180	0.182	0.180	0.79
5 [#]	0.190	0.190	0.190	0.188	0.188	0.189	0.189	0.52
6 [#]	0.170	0.170	0.171	0.172	0.169	0.170	0.170	0.61
7 [#]	0.130	0.129	0.128	0.131	0.130	0.130	0.130	0.80

次, RDS都小于1.5%, 符合质量控制对分析测定精密度的要求。

3 结论

用丙酮作为萃取剂, 以正丁苯为内标物, 采用萃取-GC法测定BR中抗氧化剂264含量的方法检出限低, 相对偏差和相对标准偏差都小于2%, 符合质量控制的要求。本方法操作简便、灵敏度高、分析速度快、精度高, 对指导BR生产工艺和为用户提供产品性能指标具有现实意义。

参考文献:

- [1] 徐泽峰. 高效液相色谱法测定橡胶中抗氧化剂含量[A]. 第八届全国石油化工色谱学术会议论文集, 2008:109-111.
- [2] 李金昶, 黄茹丹. 高效液相色谱法测定抗氧化剂264和对甲酚[J]. 分析测试学报, 1995, 14(6): 94-96.
- [3] 苏江滨, 安焕雪. 薄层色谱法鉴定橡胶防老剂[J]. 化学工程师, 1990, (6): 16-18.
- [4] 刘彩云, 孟万良. 气相色谱法分析顺丁橡胶中防老剂264含量[J]. 合成橡胶工业, 1988, 11(5): 406-407.
- [5] 成琳, 栗晶. 气相色谱法测定抗氧化剂中对甲酚、2, 4酚、264的含量[J]. 应用化工, 2007, 36(12): 1247-1249.

Determination of Antioxidant 264 Content in Butadiene Rubber by Extraction-Gas Chromatography

Wang Huaying, Zhang Yinfeng, Ying Junyang

(Sinopec Shanghai Gaoqiao Petrochemical Co., Ltd., Shanghai 200137, China)

Abstract: The content of antioxidant 264 in the butadiene rubber was determined by using acetone extraction and gas chromatography with n-butylbenzene as the internal standard. This method was simple and fast, and had high sensitivity and high precision. The relative deviation and standard deviation of the test results were less than 2%, which met the quality control requirements.

Keywords: butadiene rubber; antioxidant 264; extraction; gas chromatography

信息·资讯

倍耐力用稻壳白炭黑生产节能轮胎

意大利轮胎制造商倍耐力公司称将利用稻壳使其轮胎产品更节能、更环保。该公司表示, 已完成了对以稻壳为原料生产的白炭黑的性能研究。

未来2年内, 倍耐力将在巴西梅雷洛用稻壳

作为原料生产白炭黑。到2015年, 倍耐力巴西工厂生产的40万t轮胎所需的白炭黑将有1/3来自于稻壳。据介绍, 1 t大米约产生200 kg稻壳, 能生产40 kg白炭黑。

朱永康