

固相萃取净化-超高效液相色谱法测定 硫化胶中的促进剂含量

赖冠君, 韩 潇

(万力轮胎股份有限公司, 广东 广州 510940)

摘要:采用固相萃取净化-超高效液相色谱法测定硫化胶中的促进剂含量,并用外标法进行定量。结果表明:促进剂TBBS、CBS和DCBS的质量浓度分别为0.1~0.3, 0.2~0.5和0.5~1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,相关因数分别为0.999 5, 0.999 5和0.999 8,相对标准偏差为0.033%~0.214%,定量限分别为0.05, 0.1和0.12 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,检出限分别为0.008, 0.020和0.004 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;回收率均大于98%。该方法测定时间短、精密度高、重复性好。

关键词:固相萃取;超高效液相色谱;促进剂;含量

中图分类号:O657.7;TQ330.38⁺5

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2019)01-0050-04

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.01.0050

硫化促进剂是轮胎行业最基本的生产原料之一,在胶料硫化过程中能缩短硫化时间,降低硫化温度,节约生产成本,提高生产效率。促进剂TBBS(N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺)、促进剂CBS(N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺)和促进剂DCBS(N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺)均可与天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶和异戊橡胶配合使用^[1]。

目前,促进剂TBBS、DCBS和CBS的含量分析主要按照GB/T 21840—2008和GB/T 21184—2007进行,测试方法为高效液相色谱法^[2],测试时间为15~20 min。该方法在测试样品量较大的情况下相对耗时,且测试结果重复性仅为1.2%。硫化胶中促进剂含量的其他测定方法还有气相色谱法^[3]和薄层色谱法^[4-5]等,这些方法存在样品分离度低和测试结果重复性差等问题。采用固相萃取柱和超高效液相色谱仪,搭配Eclipse Plus C18不锈钢色谱柱和二极阵列检测器使用,可以缩短测试时间,降低成本,具有良好的精密度和准确度。

本工作采用固相萃取净化-超高效液相色谱法测定硫化胶中促进剂的含量,并用外标法进行定量。

作者简介:赖冠君(1990—),男,广东清远人,万力轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶性能检测与应用研究工作。

E-mail:849836686@qq.com

1 实验

1.1 主要试剂和样品

乙腈,色谱纯,市售品;促进剂TBBS、促进剂DCBS和促进剂CBS混合标准品,纯度不小于97%,市售品;二氯甲烷和甲醇,分析纯,广州化学试剂厂产品;硫化胶,自制。

1.2 主要仪器

Agilent 1290 Infinity II型超高效液相色谱仪,配有DAD二极管阵列检测器,美国安捷伦科技有限公司产品;KQ2200E型超声波清洗机,昆山市超声仪器有限公司产品;XSE205DU型电子天平,瑞士梅特勒-托利多公司产品;H2O-II-1-T型纯水机,德国赛多利斯科技有限公司产品;固相萃取柱,自制。

1.3 色谱分析

试验条件:色谱柱 ZORBAX Eclipse Plus C18色谱柱,流动相 乙腈/水混合溶液(体积比为75:25),流速 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样量 $1 \mu\text{L}$,检测波长 280 nm,柱温 26°C ,运行时间 5 min,洗脱方式 无梯度洗脱。

1.4 样品制备

1.4.1 标准溶液

称取0.1 g促进剂混合标准品至100 mL容量瓶中,用二氯甲烷/甲醇混合溶液(体积比为60:40)稀释至刻度线下方,在超声清洗机中震荡5 min,

使其完全溶解。取出后冷却至室温,加入二氯甲烷/甲醇混合溶液至刻度处,分别配制质量浓度为 $0.1\sim 1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的已知纯度促进剂混合标准溶液。

1.4.2 样品溶液

称取 0.5 g (精确到 0.1 mg) 剪碎并混合均匀的硫化胶试样置于 100 mL 容量瓶中,用二氯甲烷/甲醇混合溶液 (体积比为 $60:40$) 稀释至刻度线下方,在超声清洗机中震荡 5 min ,使其完全溶解。取出后移入固相萃取柱,冷却至室温,加入二氯甲烷/甲醇混合溶液,静置 $1\sim 2\text{ h}$,取 1 mL 上层清液,通过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 厚过滤膜过滤,吸取 $1\text{ }\mu\text{L}$ 进样液体。

1.5 测试分析

待测试仪器状态稳定后注入质量浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液,若相邻两针峰面积变化率小于 1% ,则按照不同浓度标准溶液、样品溶液的顺序测定其中促进剂的含量。

2 结果与讨论

2.1 标准溶液分析

在同一色谱条件下,分别对不同浓度标准溶液依次进样,每个样品进行 3 次平行测定,取平均值,结果如表 1 所示。由表 1 可知,标准溶液质量浓度的相对标准偏差 (RSD) 为 $0.033\%\sim 0.214\%$ 。

以标准溶液中促进剂的质量浓度为横坐标,

表 1 不同浓度标准溶液色谱分析结果					
项 目	标样 1	标样 2	标样 3	标样 4	标样 5
促进剂 TBBS					
质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
峰面积	256.10	375.17	501.24	635.03	751.02
RSD/%	0.157	0.041	0.132	0.033	0.061
项 目	标样 6	标样 7	标样 8	标样 9	标样 10
促进剂 CBS					
质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.200	0.275	0.350	0.425	0.500
峰面积	432.52	458.50	481.82	508.50	531.57
RSD/%	0.102	0.142	0.089	0.183	0.117
项 目	标样 11	标样 12	标样 13	标样 14	标样 15
促进剂 DCBS					
质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.500	0.625	0.750	0.875	1.000
峰面积	1 052.40	1 351.54	1 645.32	1 954.32	2 257.65
RSD/%	0.159	0.214	0.081	0.069	0.126

其对应的峰面积为纵坐标作图,如图 1—3 所示。由图 1—3 可知,在特定范围内,促进剂 TBBS, CBS 和 DCBS 的峰面积与质量浓度呈线性关系,回归方程分别为:促进剂 TBBS $y=124.97x+128.8$, 相关因数 (R^2) 为 $0.999\ 5$; 促进剂 CBS $y=330.8x+366.8$, R^2 为 $0.999\ 5$; 促进剂 DCBS $y=301.3x+748.3$, R^2 为 $0.999\ 8$ 。

稀释标准溶液进样分析后得到促进剂的定量

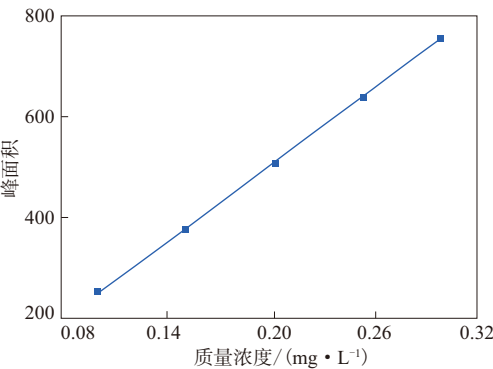


图 1 促进剂 TBBS 的峰面积-质量浓度曲线

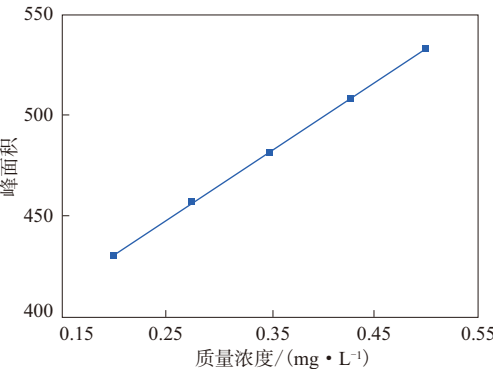


图 2 促进剂 CBS 的峰面积-质量浓度曲线

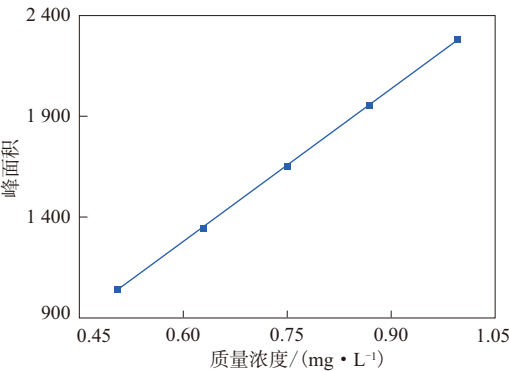


图 3 促进剂 DCBS 的峰面积-质量浓度曲线

限:促进剂TBBS $0.05 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,促进剂CBS $0.1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,促进剂DCBS $0.12 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。以3倍信噪比计算得到促进剂的检出限:促进剂TBBS $0.008 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,促进剂CBS $0.020 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,促进剂DCBS $0.004 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2 样品溶液分析

对5个硫化胶试样进行测试分析,结果如表2所示。由表2可知,3个试样检出促进剂TBBS,2个试样检出促进剂CBS,1个试样检出促进剂DCBS。

2.3 加标回收试验

分别对促进剂TBBS,CBS和DCBS进行加标

表2 试样中促进剂的含量 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

类别	试样编号				
	1	2	3	4	5
促进剂TBBS	—	0.18	0.23	—	0.15
促进剂CBS	0.34	0.22	—	—	—
促进剂DCBS	—	—	—	0.57	—

回收。将标准溶液添加到样品溶液中,加标浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,加标量为1 mL,重复测试10次,回收率计算结果分别如表3—5所示。

从表3—5可以看出,促进剂TBBS,CBS和DCBS的回收率均在98%以上,且测定重复性较好,分别为0.031%,0.032%和0.01%,这说明前处

表3 促进剂TBBS的加标回收结果

项目	试验序号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
峰面积	474.2	476.7	474.0	476.8	476.1	477.5	476.3	476.8	476.3	476.4
回收率/%	98.787	98.782	98.795	98.807	98.789	98.796	98.813	98.809	98.809	98.808
平均回收率/%	98.799 5									
重复率/%	0.031									

表4 促进剂CBS的加标回收结果

项目	试验序号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
峰面积	517.1	516.9	516.4	517.8	515.8	517.3	515.7	515.7	515.9	515.8
回收率/%	98.943	98.944	98.951	98.945	98.935	98.944	98.919	98.942	98.937	98.936
平均回收率/%	98.939 6									
重复率/%	0.032									

表5 促进剂DCBS的加标回收结果

项目	试验序号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
峰面积	499.1	503.8	508.5	499.1	501.5	501.3	499	510.3	495.3	498.8
回收率/%	99.462	99.451	99.457	99.454	99.452	99.463	99.452	99.454	99.461	99.454
平均回收率/%	99.456									
重复率/%	0.01									

理及检测方法几乎不受硫化胶基体的影响。

3 结论

采用固相萃取净化-超高效液相色谱法测定促进剂TBBS,CBS和DCBS的含量,促进剂质量浓度在 $0.1 \sim 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内其峰面积与质量浓度呈线性关系,相对标准偏差为0.033%~0.214%。促进剂TBBS,CBS和DCBS的定量限分别为0.05,0.1和0.12 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,检出限分别为0.008,0.020和0.004 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,回收率均在98%以上,重复率分别为0.031%,0.032%和0.01%。该方法净化分离度高,重复性好,测试成本低。

参考文献:

- [1] 杨慧明,张勇,白文智. 高效液相色谱法测定橡胶促进剂TBBS[J]. 分析测试技术与仪器,2002,8(4):245-247.
- [2] 延威,黄德雄,周丹青. 气相色谱-质谱联用法鉴定硫化胶中促进剂[J]. 橡胶工业,2018,65(2):223-226.
- [3] 李海燕,董彩玉,范山鹰. 硫化胶中促进剂NS的定性检测[J]. 橡胶工业,2016,63(8):502-505.
- [4] 崔庆新,刘桂华,牛梅菊. 气相色谱法测定促进剂NS的纯度[J]. 橡胶工业,2005,52(9):561-562.
- [5] Rong J F, Mao S L, Zhong J H, et al. Determination of 4 Thiurams Vulcanization Accelerators in Rubber Products by Ultra Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis,2016,46(2):231-233.

收稿日期:2018-09-26

Determination of Accelerator Content in Vulcanizate by Solid Phase Extraction and Purification-Ultra Performance Liquid Chromatography Method

LAI Guanjun, HAN Xiao

(Wanli Tire Corporation Limited, Guangzhou 510940, China)

Abstract: The content of accelerator in vulcanizate was determined by solid phase extraction and purification-ultra performance liquid chromatography method, which was quantified by the external standard method. The results showed that, when the mass concentrations of accelerator TBBS, accelerator CBS and accelerator DCBS were in the range of 0.1 ~ 0.3, 0.2 ~ 0.5 and 0.5 ~ 1 mg · L⁻¹, respectively, the correlation factors were 0.999 5, 0.999 5 and 0.999 8, respectively, the relative standard deviations were 0.033% ~ 0.214%, the limits of quantification were respectively 0.05, 0.1 and 0.12 g · kg⁻¹, the detection limits were respectively 0.008, 0.020 and 0.004 mg · L⁻¹, and the recovery rates were all more than 98%. The method had short testing time, high precision and good repeatability.

Key words: solid phase extraction; ultra performance liquid chromatography; accelerator; content

多项新制修订行业标准即将实施

工业和信息化部近期批准了多项行业标准,其中《漂浮型橡胶护舷》等18项与橡胶行业相关的行业标准(如表1所示)将从2019年4月1日起实施。

另外, JJF(机械) 1020—2018《旋转疲劳试验

机校准规范》、JJF(石化) 014—2018《橡胶传动带(有扭矩)疲劳试验机校准规范》、JJF(石化) 015—2018《实验用平板硫化机校准规范》3项与橡胶行业相关的行业计量技术规范得到批准,自2018年12月1日起实施。

表1 近期批准实施的与橡胶行业相关的行业标准

标准号	标准名称	代替标准号	实施日期
HG/T 5327—2018	漂浮型橡胶护舷		2019年4月1日
HG/T 5328—2018	聚氨酯橡胶隔音减震垫		2019年4月1日
HG/T 5329—2018	橡胶柔性防水套管		2019年4月1日
HG/T 5447—2018	安装轮胎气压监测系统的卡扣式轮胎气门嘴		2019年4月1日
HG/T 5448—2018	安装轮胎气压监测系统的压紧式轮胎气门嘴		2019年4月1日
HG/T 5449—2018	轮胎气门嘴螺纹量规		2019年4月1日
HG/T 2887—2018	变压器类产品用橡胶密封制品	HG/T 2887—1997	2019年4月1日
HG/T 5454—2018	车灯用橡胶密封件		2019年4月1日
HG/T 5455—2018	发动机气缸盖罩橡胶密封垫		2019年4月1日
HG/T 5456—2018	聚氨酯避孕套		2019年4月1日
HG/T 5459—2018	废旧轮胎裂解炭黑		2019年4月1日
HG/T 5460—2018	支撑坝用橡胶气囊		2019年4月1日
HG/T 5463—2018	硫化促进剂 3-甲基四氢噻唑-2-硫酮(MTT)		2019年4月1日
HG/T 5464—2018	硫化剂 1,1'-二硫代双己内酰胺(CLD)		2019年4月1日
HG/T 5465—2018	橡胶塑解剂 o,o'-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物(DBDPD)		2019年4月1日
HG/T 5469—2018	浸胶广角涤棉帆布		2019年4月1日
HG/T 5470—2018	输送带用耐撕裂浸胶聚酯网		2019年4月1日
HG/T 4393—2018	V带和多楔带用浸胶芳纶	HG/T 4393—2012	2019年4月1日

(本刊编辑部)