

气相色谱法测定粘合树脂中游离间苯二酚含量

付友健, 马秀菊, 倪淑杰, 闫福江

(三角轮胎股份有限公司, 山东 威海 264200)

摘要:研究气相色谱法测定粘合树脂中游离间苯二酚的含量。确定试验条件为: 进样量 1 μL , 分流比 50 : 1, 柱温箱升温程序 80 $^{\circ}\text{C}$, 以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 20 min, 再以 15 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 310 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min。外标法定量标准曲线线性相关因数为 0.999 9, 相对标准偏差小于 1%, 加标回收率为 97%~103%。

关键词:粘合树脂; 间苯二酚; 气相色谱法

中图分类号: TQ330.38⁺7; O657.7 **文献标志码:** B **文章编号:** 1006-8171(2018)-0000-02

间苯二酚-甲醛粘合树脂因其良好的粘合性能在轮胎生产中得到广泛应用^[1]。它是以间苯二酚和甲醛为原料、氢氧化钠为催化剂聚合而成, 合成过程中未反应的间苯二酚会游离出来, 在粘合树脂的储存和使用过程中弥散到空气中, 对人和自然环境造成危害。随着人们环保意识的提高, 对间苯二酚-甲醛粘合树脂中游离间苯二酚的含量更为关注。

高效液相色谱法可测定粘合树脂中游离间苯二酚的含量^[2], 但在测定过程中使用大量的流动相, 且样品测试前后设备清洗占用大量时间。本工作研究气相色谱法测定粘合树脂中游离间苯二酚的含量。

1 实验

1.1 试剂

甲醇(色谱纯), 美国迈瑞达公司产品; 间苯二酚(标准品), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品; 粘合树脂样品, 不同原材料厂家提供。

1.2 仪器及条件

气相色谱仪-氢火焰离子化检测器(FID), 日本岛津公司产品, GC-2010Plus, 配有自动进样器, HP-5 毛细管色谱柱, 规格为 30 m $\times$ 0.320 mm $\times$ 0.25 μm , 温度范围为 -60~+325 $^{\circ}\text{C}$ 。

试验条件如下: 进样口温度 300 $^{\circ}\text{C}$, 检测

器温度 320 $^{\circ}\text{C}$, 柱温箱升温程序: 80 $^{\circ}\text{C}$, 以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 20 min, 再以 15 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 310 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min。

1.3 样品制备

将被测样品用研钵研磨粉碎, 准确称取 0.25 g, 用少量甲醇溶解, 转移至 50 mL 容量瓶中, 定容。

2 结果与讨论

2.1 测定条件的选择

2.1.1 进样口温度和进样方式

间苯二酚的沸点为 270 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 为确保样品被完全汽化, 试验中选择进样口温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ 。综合考虑色谱柱分离效果与进样量的关系, 通过试验对比, 确定进样量为 1 μL , 采用分流进样, 分流比为 50 : 1。

2.1.2 柱温箱程序

柱温箱条件的选择是决定样品分离效果的关键因素, 根据色谱柱的使用条件和样品的沸点, 选择柱温箱升温程序为: 80 $^{\circ}\text{C}$, 以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 20 min, 再以 15 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 310 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min。试验表明该条件能较好地将被测样品分离。

2.2 标准曲线的绘制

准确称取一定质量的间苯二酚标准样品, 用甲醇溶解并逐级稀释成质量浓度为 20, 50, 100, 150 和 200 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的系列标准溶液, 在确定的色谱条件下进行测定。采用外标法建立气相色谱峰面积与间苯二酚质量浓度的关系曲线(见图1), 标

作者简介: 付友健(1988—), 男, 山东潍坊人, 三角轮胎股份有限公司工程师, 硕士, 主要从事从事材料化学性能研究工作。

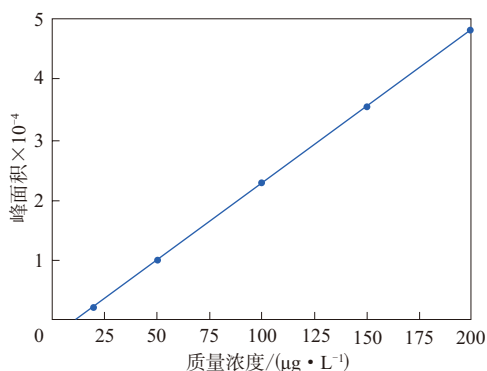


图1 气相色谱峰面积-间苯二酚质量浓度关系曲线
准曲线方程为: $y=254.8x-2827.4$, 相关因数为0.999 9。

2.3 样品测试

目前国内间苯二酚-甲醛粘合树脂的生产厂家逐渐增多,对公司轮胎生产中常用产品与当前国内新产品进行对比,厂家A(进口)、B(进口)、C(国产)、D(国产)和E(国产)产品中游离间苯二酚的含量分别为1.50、2.16、2.48、2.51和3.50 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。可见所测试5个不同厂家的粘合树脂中游离间苯二酚含量明显不同。

2.4 加标回收率

抽取3个样品进行加标回收率测定,称取0.1200 g样品、0.0030 g间苯二酚标准物质,用甲醇溶解并定容至50 mL进行测试,计算测试液的浓度,以所测样品中间苯二酚的含量为理论值,计算加标回收率,结果见表1。由表1可见,3组试验数据显示加标回收率在97%~103%之间,说明该方法回收率高,数据准确度高。

Determination of Free Resorcinol in Adhesive Resin by Gas Chromatography
FU Youjian, MA Xiuju, NI Shujie, YAN Fujiang

表1 加标回收试验数据

项 目	样品A	样品B	样品C
加标液质量浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	60	60	60
样品理论质量浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	36.0	50.4	57.6
测试质量浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	95.1	108.7	119.2
加标回收率/%	98.5	97.2	102.7

2.5 方法重复性试验

进行了同一实验室不同人员之间的对比试验,计算相对标准偏差,结果见表2。由表2可见,同一实验室内测定的相对标准偏差小于1%。

表2 不同人员测定结果

项 目	样品A	样品B	样品C
人员甲测定值/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	1.47	2.10	2.42
人员乙测定值/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	1.52	2.21	2.53
平均值/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	1.50	2.16	2.48
相对标准偏差/%	0.04	0.08	0.08

3 结论

建立了气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的方法,利用外标法进行定量。气相色谱峰面积-间苯二酚质量浓度标准曲线的线性相关因数为0.999 9,同一实验室内相对标准偏差小于1%,加标回收率为97%~103%。

参考文献:

- [1] 王宇翔,罗之祥,徐炳强. 国产间苯二酚-甲醛树脂的性能研究[J]. 轮胎工业,2004,24(9):545-546.
- [2] 李淑娟,范山鹰,孙清. 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[J]. 轮胎工业,2013,33(8):494-497.

收稿日期:2017-09-12