

高效液相色谱法测定 IIR 中防老剂 BHA 和 BHT 含量

谢华林

(湖南建材高等专科学校, 湖南 衡阳 421008)

摘要:采用高效液相色谱法(HPLC)测定 IIR 中防老剂 BHA 和 BHT 的含量。确定测定条件为:流动相 甲醇/水(体积比为 90/10);流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;检测波长 245 nm ;柱温 $25 \sim 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$;进样量 $10 \text{ }\mu\text{L}$ 。防老剂 BHA 和 BHT 测定的变异系数分别为 1.22% 和 1.37%,回收率大于 96%。

关键词:IIR;防老剂;高效液相色谱法

中图分类号:TQ333.6;TQ330.38⁺2;O657.7⁺2

文献标识码:B **文章编号:**1000-890X(2004)06-0369-02

橡胶防老剂叔丁基羟基茴香醚(BHA)和二叔丁基羟基甲苯(BHT)是人工合成的非污染型酚类抗氧化剂,传统上是通过光度法测定其在胶料中的含量,但其反应条件较苛刻,且操作复杂。本工作采用高效液相色谱法(HPLC)测定 IIR 中防老剂 BHA 和 BHT 的含量。

1 实验

1.1 仪器和试剂

Waters 510 型高效液相色谱仪、Waters TM486 检测器和 Waters 680 控制器,美国 Waters 公司产品;HW-2000 色谱工作站,南京千谱公司产品。

防老剂 BHA 和 BHT(纯度 99.98%),德国 E Merok Turisthandel 公司产品;甲醇(色谱纯),市售;水为蒸馏水。

1.2 色谱条件

Spherisorb C₁₈ 色谱柱($5 \text{ }\mu\text{m}$, 4.6 mm i. d. $\times$ 200 mm),使用条件:流动相 甲醇/水(体积比为 90/10);流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;检测波长 245 nm ;柱温 $25 \sim 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$;进样量 $10 \text{ }\mu\text{L}$ 。

1.3 样品处理

称取 0.5 g (精确至 0.0001 g) IIR 样品,剪碎并置于索氏抽提器中,加入 80 mL 甲醇进行抽

提,抽提结束后冷却至 $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。卸下抽提装置,用甲醇冲洗 2 次,每次用量为 5 mL 。将溶液移入烧杯,冷却至 $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右时有沉淀物析出,将沉淀物分离出来,溶液经滤纸过滤后用甲醇(每次 5 mL)淋洗 2 次并收集于 100 mL 容量瓶中,用甲醇定容,再用 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,待测。

1.4 测定方法

准确吸取样品溶液与标准对照溶液各 $10 \text{ }\mu\text{L}$,分别注入高效液相色谱仪,得到谱图后,量取色谱峰面积,以外标法计算防老剂含量。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

防老剂 BHA 和 BHT 的分离可用正己烷-二氯甲烷-乙腈作为流动相,但二氯甲烷和乙腈的毒性较大,且价格高。根据 BHA 和 BHT 都可溶于甲醇的性质,采用甲醇/水作为流动相,取得了良好效果。

甲醇与水的混合比例对防老剂 BHA 和 BHT 的分离效果及检测灵敏度均有较大影响。试验表明,在甲醇/水(体积比 90/10)为流动相,流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,防老剂 BHA 和 BHT 的分离效果较好,且保留时间短;当水的比例逐渐减小时,防老剂 BHA 和 BHT 的分离时间也相应缩短,但分离效果变差;当水的比例逐渐增大时,防老剂 BHA 和 BHT 的分离时间相应延长,BHT

的检测灵敏度下降明显。

经紫外扫描确定 245 nm 为最佳吸收波长。

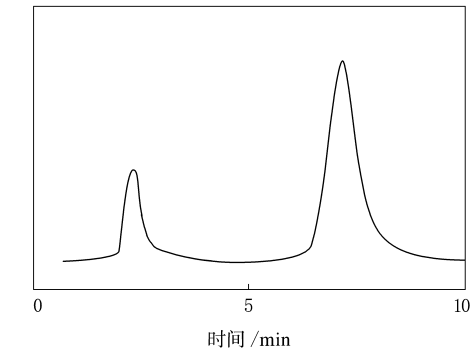
2.2 抽提液的选择

分别考察了甲醇、乙醇和正己烷抽提液对测定结果的影响。结果表明,正己烷为抽提液时大杂峰明显减少,小杂峰增多,回收率偏低;甲醇和乙醇为抽提液的测定结果基本相同,但甲醇抽提后的测定结果较乙醇稳定,回收率较高。因此选择甲醇为抽提液。

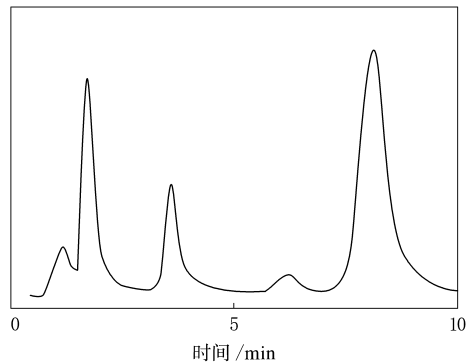
制备不含防老剂的空白试样,取 2.0 mL 按样品测定方法进行测定,结果表明在标准对照样品相应位置无干扰。

2.3 线性关系

防老剂 BHA 和 BHT 标准溶液的质量浓度范围分别为 0~10 和 0~150 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,标准溶液和样品的液相色谱如图 1 所示。以峰面积对应的标准溶液浓度做图,结果表明,防老剂 BHA 和 BHT 溶液的质量浓度-峰面积线性关系显著。



(a)标准样品



(b)待测样品

图 1 BHA 和 BHT 的液相色谱

防老剂 BHA 质量浓度的回归方程如下:

$$Y_1=7\,975.6X_1+2\,655,r_1=0.999\,5$$

防老剂 BHT 质量浓度的回归方程如下:

$$Y_2=4\,778.9X_2+1\,346,r_2=0.999\,7$$

其中, Y_1 和 Y_2 分别为防老剂 BHA 和 BHT 的质量浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), X_1 和 X_2 分别为防老剂 BHA 和 BHT 的峰面积, r_1 和 r_2 为线性因数。

2.4 精密度

准确吸取同一标准混合溶液 10 μL ,连续进样 6 次测定峰面积,防老剂 BHA 和 BHT 测定结果的变异系数分别为 1.22% 和 1.37%。

2.5 加标回收率

采用本方法分别测定 3 批 IIR 样品,并进行加标回收,测定结果见表 1。由表 1 可见,本方法的回收率较高。

表 1 回收率测定结果

项 目	BHA			BHT		
	1	2	3	1	2	3
质量分数测定						
值 $\times 10^2$	0.265	0.220	0.281	1.982	1.648	1.604
加标量 $\times 10^2$	0.500	0.500	0.500	2.000	2.000	2.000
质量分数测定						
总量 $\times 10^2$	0.736	0.735	0.767	4.121	3.503	3.520
回收率/%	96.21	102.08	98.21	103.49	96.03	97.67

2.6 对比试验

分别采用本方法与分光光度法进行 IIR 中防老剂 BHA 和 BHT 含量测定,结果见表 2。从表 2 可以看出,两种方法的测定结果基本相同。

表 2 对比试验结果

项 目	BHA	BHT
分光光度法所测质量分数 $\times 10^2$	0.263	1.978
液相色谱法所测质量分数 $\times 10^2$	0.265	1.982

3 结语

采用高效液相色谱法测定 IIR 中防老剂 BHA 和 BHT 的含量,操作简便、快速,准确性好,回收率高。除 IIR 外,本方法还适用于其它橡胶制品中防老剂 BHA 和 BHT 含量的测定。

收稿日期:2003-12-20