

液相色谱法测定胶鞋材料促进剂 M 的迁移量

童玉贵,方光伟,黄 萍

(莆田出入境检验检疫局,福建 莆田 351100)

摘要:采用液相色谱法测定胶鞋材料中的促进剂 M 迁移量。结果表明,采用外标法定量,试液的峰面积-质量浓度标准曲线线性关系良好,检测波长为 320 nm,流动相为乙腈/磷酸二氢钠溶液,方法检出限为 $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$,回收率高于 90%,相对标准偏差小于 5%。

关键词:液相色谱;胶鞋;2-巯基苯并噻唑;迁移量

中图分类号:TQ336.7;O657.7 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2013)12-0754-03

2-巯基苯并噻唑(促进剂 M)及其为中间体合成的噻唑类促进剂是橡胶工业最常用的促进剂品种之一,但其中的促进剂 M 易残留在橡胶材料中。促进剂 M 刺激人体粘膜和皮肤,摄入可引起中毒,具致畸危险,为可疑致癌物,并对生殖系统有影响。胶鞋产品长时间地与人体接触,橡胶材料中残留的促进剂 M 易通过汗液途径进入人体。欧盟国家已注意到促进剂 M 对人体健康的危害,采购商纷纷要求全球的供应商检测胶鞋橡胶材料中促进剂 M 的残留迁移量,超过限量的产品将被拒绝进入其国内高端市场。目前国内外尚无胶鞋中促进剂 M 迁移量的标准检测方法,建立胶鞋中促进剂 M 经汗液迁移量的快速、准确检测方法,对保障人体健康、提升产品质量和破除贸易技术壁垒具有重要意义。

本工作应用液相色谱法对胶鞋材料中的促进剂 M 迁移量进行测定。

1 实验

1.1 试验样品

取胶鞋上的橡胶材料,冲裁出尺寸不超过 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的近似长方体小块,有花纹一面的宽度以不超过 1 cm 为宜。削去花纹面的不规则花纹,准确量取尺寸并计算各面面积(切痕面近似当作平面计算),各面面积加和为试样的总表

作者简介:童玉贵(1975—),男,福建莆田人,莆田出入境检验检疫局高级工程师,硕士,主要从事鞋类产品中有害残留物的检测工作。

面积。

1.2 仪器及条件

Agilent 1100 型液相色谱仪,美国 Agilent 公司产品,配二极管阵列检测器,色谱柱为 C_{18} 柱, $250 \times 4.6 \text{ mm}, 5 \mu\text{m}$ 。

色谱条件:流动相 乙腈/10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸二氢钠溶液(体积比为 55:45);流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;波长 320 nm;柱温 $30 \text{ }^\circ\text{C}$;进样量 $20 \mu\text{L}$ 。

1.3 试样制备

取总表面积约 20 cm^2 的试样于玻璃具塞三角瓶中,按 1 cm^2 试样加入 1 mL 的比例加入相应体积的酸性汗液[按 ISO 105-E04:2008(E)配制],置于水浴恒温振荡器中,在 $(37 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 频率往复振荡提取 $(24 \pm 0.5) \text{ h}$,取下冷却至室温。

移取提取液 10 mL 于玻璃分液漏斗中,加入 5 mL 二氯甲烷,振荡萃取 15 min,静置 10 min,下层放入玻璃离心管中;再加入 5 mL 二氯甲烷重复萃取操作一次,合并二氯甲烷于离心管中,氮气流吹干。用移液器移取 1 mL 流动相定容,涡旋混合 30 s,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜,留存供液相色谱分析。

1.4 测定方法

1.4.1 标准曲线

称取促进剂 M 标准品 10 mg(质量精确至 0.1 mg),用甲醇溶解并定容至 100 mL,此标准贮备液中促进剂 M 质量浓度为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

取适当体积的标准贮备液,以流动相稀释配成质量浓度为 0.50, 1.00, 2.00, 5.00, 10.00 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准溶液,按选定的色谱条件进样,以峰面积(y)对质量浓度(x)作标准曲线。

1.4.2 试样测定

试样溶液进液相色谱仪进行分析,根据保留时间和吸收光谱定性,外标法定量。测得的试样溶液质量浓度乘以定容体积,再除以分取的 10 mL 提取液代表的试样面积,即为试样中的促进剂 M 迁移量。

2 结果与讨论

2.1 检测波长

在 190~700 nm 检测波长范围内,测定标准溶液的紫外-可见吸收光谱(如图 1 所示),促进剂 M 在 320 nm 附近有强吸收峰,因此选择检测波长为 320 nm。

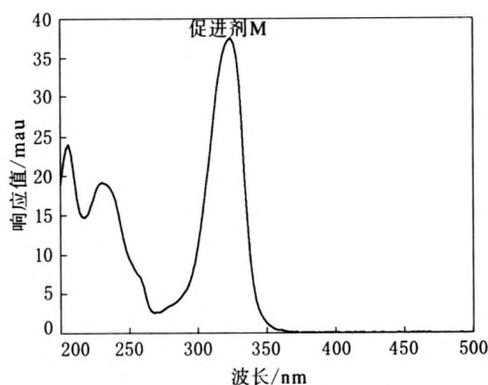


图 1 促进剂 M 标准溶液的紫外-可见吸收光谱

2.2 流动相

分别采用甲醇/水、乙腈/水、甲醇/磷酸二氢钠和乙腈/磷酸二氢钠作为流动相,观察色谱分离效果。结果表明,使用乙腈/磷酸二氢钠(浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)作为流动相时,促进剂 M 保留时间适中,峰形尖锐,对称性良好(如图 2 所示)。因此选择乙腈/磷酸二氢钠作为流动相。

2.3 线性关系和检出限

2.3.1 线性关系

由标准溶液测定得到的标准曲线如图 3 所示,线性方程为 $y=154.18x+0.3044$,相关因数为 1.0000。由图 3 可见,标准曲线线性关系很好,说明色谱测定条件稳定。

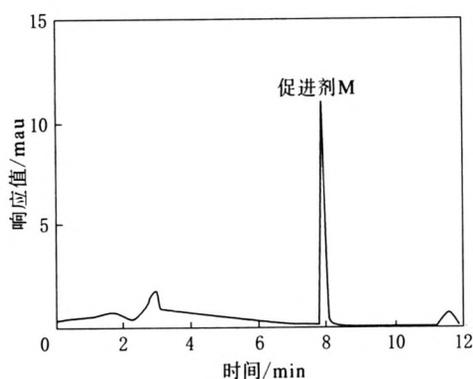


图 2 乙腈/磷酸二氢钠为流动相时促进剂 M 标准溶液的液相色谱

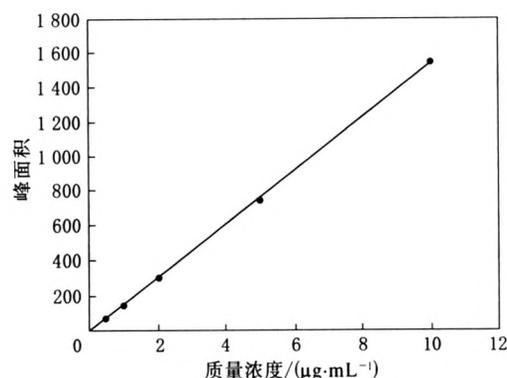


图 3 促进剂 M 迁移量测定标准曲线

2.3.2 检出限

按添加 $0.050 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的含量做空白样品加标试验,所得液相色谱如图 4 所示,信噪比为 69.4。如果按 10 倍的信噪比作为检出限,理论上检出限可低至 $0.007 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。考虑到实际的检测需求及不同样品间可能存在的基体差异,方法最终的检出限定为 $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

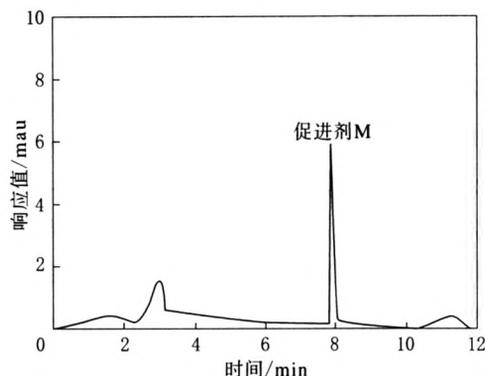


图 4 空白加标试验液相色谱

2.4 回收率及精密度

采用空白胶鞋试样加标的方式进行回收率和

精密度试验($n=6$),添加水平分别为0.1,0.3和1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$,用外标法进行定量,回收率及精密度试验结果见表1。由表1可见,方法的回收率较高,相对标准偏差较低,说明检测方法准确精密。

2.5 准确性

采用本方法对同一胶鞋橡胶材料进行6次平行测试,结果分别为2.07,2.03,2.13,2.02,2.06和2.04 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$,平均值为2.06 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$,相

表1 回收率和精密度试验结果

添加水平/ ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	实测值/($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)						平均值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	相对标准 偏差/%	平均回收 率/%
	1	2	3	4	5	6			
0.1	0.087	0.095	0.090	0.094	0.087	0.089	0.090	3.8	90
0.3	0.28	0.29	0.30	0.31	0.29	0.30	0.30	3.6	98
1.0	0.91	1.02	0.93	0.91	0.99	0.96	0.95	4.7	95

对标准偏差为1.9%。测试结果说明整体迁移检测方法稳定可靠。

3 结语

采用液相色谱法测定胶鞋材料中的促进剂

收稿日期:2013-06-29

第13届全国橡胶工业新材料技术论坛暨 2013年橡胶助剂专业委员会会员大会 在天津召开

中图分类号:TQ330.38 文献标志码:D

由中国橡胶工业协会(简称中橡协)橡胶助剂专业委员会主办、科迈化工股份有限公司承办的第13届全国橡胶工业新材料技术论坛暨2013年橡胶助剂专业委员会会员大会于2013年10月18—20日在天津召开。来自全国橡胶助剂生产企业、轮胎和橡胶制品企业、相关原材料和设备制造企业以及高等院校、科研院所、媒体等的110名代表出席会议。

据介绍,2012年45家会员企业完成橡胶助剂产量82.05万t,实现销售收入146.6亿元,同比增长3.6%;2013年1—8月完成橡胶助剂产量56.4万t,实现销售收入99.38亿元,同比增长1.5%。近两年我国橡胶助剂行业集中度不断提高,在技术创新和调整产品结构方面取得新进展,企业之间的联系沟通有所加强。今后将加快清洁化生产的步伐,实现由大到强的转变;加强行业自律,推进行业健康、稳定发展;打造中国橡胶助剂的国际品牌。

中橡协橡胶助剂专业委员会名誉理事长许春华做了“绿色低碳智能化成就行业持续发展”的报告。她指出,我国已进入世界橡胶助剂强国行列,产品牌号基本齐全,产量超过全球60%,出口超过30%;产品结构调整,有毒有害产品的代替取

M迁移量,试液的峰面积-质量浓度标准曲线线性关系良好,检出限为0.02 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$,回收率高于90%,相对标准偏差小于5%,无明显干扰,方法稳定可靠。

得显著成效;产品剂型创新,不断满足下游行业发展需求;清洁生产技术、环保治理取得重要突破,部分技术达到国际领先水平。建议开发满足绿色轮胎需求的新型橡胶助剂,如白炭黑分散剂,耐水解硅烷偶联剂,纳米化、复配、高效多功能助剂等。以促进剂M的清洁生产工艺为中心,带动助剂行业绿色化发展,提高橡胶助剂生产自动化、智能化水平,提高生产效率,确保生产稳定性。

中橡协轮胎分会秘书长蔡为民介绍了我国轮胎工业现状和热点问题。2013年1—8月轮胎产量增长,销售收入下降;轮胎行业经济效益增幅回落;轮胎企业开工率基本正常;轮胎市场及原材料行情不稳定。轮胎工业走强国之路,应坚持技术创新,推动绿色轮胎产业发展,起草修订《轮胎行业准入条件》等。

近年来高热稳定性不溶性硫黄的研发成为我国橡胶助剂行业的一大热点、亮点,技术创新蓬勃开展。本次会议特别邀请不溶性硫黄的生产企业和使用单位的有关专家,就不溶性硫黄的生产工艺和应用情况进行了广泛交流,对代表们所提的问题进行了详细解答,会场气氛十分活跃。

本次会议达到了上下游产业之间交流技术和信息、增进了解和友谊,共同为我国橡胶助剂行业发展做出更大贡献的目的。

(本刊编辑部 储 氏)