

气相色谱法测定硫化胶中对苯二胺类防老剂

张清智, 刘晓媛, 刘爱芹

(思通检测技术有限公司, 山东 青岛 266045)

摘要: 分别采用超声提取和索氏提取前处理方式, 结合气相色谱法定性和定量分析硫化胶中的防老剂4010NA和4020。结果表明: 定性分析采用超声提取前处理方式, 简便快捷, 试剂量小, 准确率达100%; 定量分析采用索氏提取16 h前处理方式, 定量测定线性范围宽, 准确性高。

关键词: 对苯二胺类防老剂; 硫化胶; 气相色谱法; 超声提取; 索氏提取

中图分类号: TQ330.38⁺2; O657.7 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2016)04-0248-03

硫化胶中的防老剂能够抑制各种老化因素的作用, 适当地选择防老剂可使橡胶制品的使用寿命延长2~4倍^[1]。防老剂4010NA和防老剂4020为对苯二胺类防老剂, 对臭氧、氧和光有优异的防护功能。硫化胶中这两种防老剂的定性和定量测定仅有气相色谱/质谱法^[2-4], 因此建立简单快速的气相色谱法同时测定这两种防老剂的含量具有重要意义。

本工作通过对色谱条件和提取条件的研究, 建立了一种用索氏提取配合气相色谱法测定硫化胶中防老剂4010NA和4020含量的方法。

1 实验

1.1 原料和试剂

防老剂4010NA、防老剂4020、色谱纯丙酮, 市售; 已知配方和未知配方硫化胶。

1.2 试验仪器及条件

6890N型气相色谱仪, FID检测器, HP-1色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm), 美国安捷伦公司产品。

色谱条件: 进样口温度 280 ℃; 升温方式 程序升温; 载气 氮气(纯度99.99%), 流速1.0 mL·min⁻¹; 燃气 氢气(流速40 mL·min⁻¹); 空气流速 400 mL·min⁻¹; 进样量 1 μL; 进样方式 分流进样, 分流比 10:1。

1.3 试验方法

标准溶液配制: 准确称取防老剂4010NA和

4020各0.100 0 g, 分别置于50 mL容量瓶中, 用丙酮溶解并定容, 混匀, 配制成质量浓度为2.000 g·L⁻¹的标准溶液。

试样制备: 称取剪碎的硫化胶样品2 g(质量精确至0.000 1 g), 置于索氏抽提器中, 倒入适量丙酮, 调节抽提速度, 控制蒸馏出的溶剂回流频率为每小时15~20次, 抽提16 h。抽提液冷却至室温, 浓缩后将抽提液转移至50 mL容量瓶中, 用少量丙酮洗涤接收瓶数次, 洗涤溶液全部转移至容量瓶中, 用丙酮定容。将丙酮溶液过0.45 μm的有机滤膜备用。

2 结果与讨论

2.1 程序升温的选择

研究固定色谱柱柱温(220, 260和280 ℃)与程序升温方式对两种防老剂色谱峰的影响。结果表明, 与固定色谱柱柱温相比, 采用程序升温时目标物半峰宽变小、峰形尖锐, 因此试验采用程序升温方式。

设定升温速率分别为10, 20和30 ℃·min⁻¹, 由试验结果可以发现, 升温速率越快, 峰宽越小, 峰越高, 保留时间越短, 但峰面积基本不变。升温速率为20和30 ℃·min⁻¹时, 峰形平滑对称, 考虑到实际样品成分复杂, 为了便于分离不同组分, 缩短试验时间, 最终选择升温速率为20 ℃·min⁻¹。

最终确定程序升温条件如下: 初温100 ℃, 保持1 min; 以20 ℃·min⁻¹速率升至220 ℃, 保持7 min; 再以30 ℃·min⁻¹速率升至280 ℃保持15

作者简介: 张清智(1980—), 男, 山东青岛人, 思通检测技术有限公司工程师, 硕士, 主要从事化学分析检测工作。

min。

2.2 防老剂的气相色谱图

在相同的色谱条件下,具有相同保留值的两个物质不一定是同一物质,但可以采用已知物增加峰高的方法进行进一步定性^[5]。配制不同浓度的防老剂,进行气相色谱测定,如图1所示,最终确定保留时间为11.808和15.419 min处分别为防老剂4010NA和防老剂4020的特征峰。按照GB/T 20646—2006《对苯二胺(PPD)防老剂 试验方法》对两种防老剂的纯度进行鉴定,结果表明防老剂4010NA和4020的纯度分别为98.99%和98.63%。

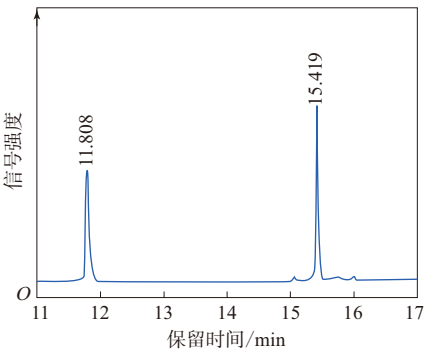


图1 两种防老剂的气相色谱

2.3 工作曲线及稳定性

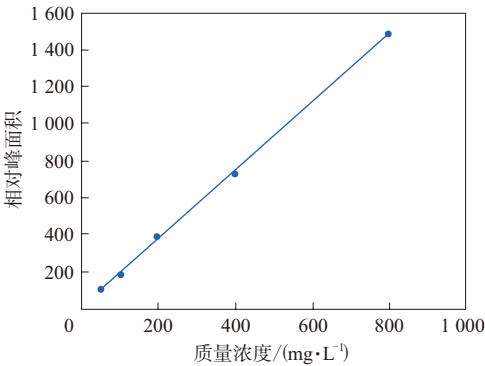
配制防老剂4010NA和4020质量浓度为50, 100,200,400和800 mg · L⁻¹的标准溶液分别进行气相色谱分析,结果如图2所示。

防老剂4010NA含量测定的标准曲线: $Y=1.845\ 8X+8.208\ 3$,相关因数为0.999 1;防老剂4020含量测定的标准曲线: $Y=1.854\ 8X+6.208\ 3$,相关因数为0.999 1。

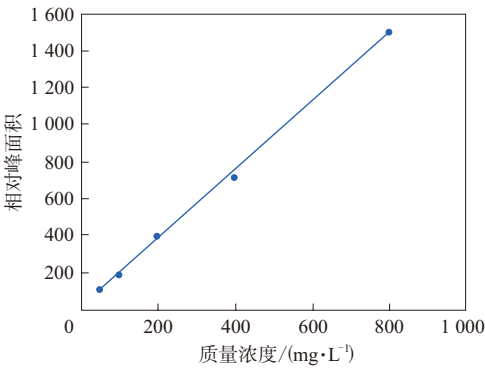
可见两种防老剂的含量测定线性范围较宽,工作曲线的相关因数均大于0. 999。

选择质量浓度为100 mg · L⁻¹的标准溶液连续进样10次,得到峰面积和保留时间的平均值及相对标准偏差,结果见表1。

由表1可以看出,防老剂4010NA和4020的峰面积相对标准偏差均小于4%,保留时间的相对标准偏差均为0. 02%,说明两种防老剂在气相色谱上的响应值及保留时间均比较稳定,符合定性、定量的要求。



(a) 4010NA



(b) 4020

图2 两种防老剂的测定标准曲线

表1 标准物质的峰面积及保留时间

项 目	防老剂4010NA		防老剂4020	
	峰面积	保留时间/min	峰面积	保留时间/min
平均值	194. 0	11. 81	200. 3	15. 42
相对标准偏差/%	1. 89	0. 02	3. 42	0. 02

2.4 提取方式的选择

选取超声提取和索氏提取两种提取方式,对含有防老剂4010NA的硫化胶进行测定,结果见表2。由表2可见:同时处理2 h后,超声提取的效果比索氏提取好,但与实际样品中的含量差距较大;处理4 h后,超声提取的效果与索氏提取处理4和8 h时的相当;索氏提取处理16 h后的提取效率最高。因此,在定性分析硫化胶中的防老剂时,采用超

表2 不同提取方式的测定回收率

项 目	提取方式					
	超声提取			索氏提取		
处理时间/h	2	4	2	4	8	16
防老剂质量分数×10 ²	0. 39	0. 42	0. 31	0. 41	0. 43	0. 59
回收率/%	56. 52	60. 87	44. 93	59. 42	62. 32	85. 51

声提取的方式可以节省成本,减小试剂消耗量,简化试验操作。若要准确定量,则需要采取索氏抽提方法,同时用已知配方的硫化胶做回收率校正效果更好。

2.5 已知配方硫化胶中防老剂的测定

已知防老剂4010NA和4020含量硫化胶中的测定结果见表3。

表3 不同配方硫化胶中防老剂的质量分数测定结果

项 目	4010NA	4020
1号样品		
实际量	0	0.009 1
检测量	N. D.	0.008 1
2号样品		
实际量	0	0.009 1
检测量	N. D.	0.008 3
3号样品		
实际量	0	0.012 0
检测量	N. D.	0.013 5
4号样品		
实际量	0	0.012 0
检测量	N. D.	0.013 2
5号样品		
实际量	0.006 4	0
检测量	0.007 0	N. D.

注:N. D.表示未检出。

由表3可以看出,防老剂种类检测结果均与已知配方硫化胶中的防老剂种类相同,定性准确率

达到100%,定量测定回收率在80%~120%之间。

2.6 未知样品的测定

共分析2个未知样品,样品1中防老剂4020的质量分数为0.005 1,防老剂4010NA未检出;样品2中防老剂4010NA的质量分数为0.008 5,防老剂4020未检出。

3 结论

分别采用超声提取和索氏提取前处理方式,用气相色谱法进行硫化胶中防老剂4010NA和4020的定性和定量分析。结果表明,定性分析采用超声提取前处理方式,简便快捷,试剂量少;定量分析采用索氏提取16 h前处理方式,定量测定线性范围宽,准确性高。

参考文献:

- [1] 张清芝.实用橡胶工艺学[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 杨柳,刘新群,周至诚,等.气相色谱/质谱联用测定硫化胶中的防老剂含量[J].橡胶工业,2011,58(9):565-567.
- [3] 宋培军.色谱法测定顺丁橡胶中防老剂含量[J].弹性体,2001,11(4):36-38.
- [4] 林新花,陈朝辉,王迪珍.硫化胶中防老剂NLB含量的测定[J].橡胶工业,2006,53(4):248-250.
- [5] 许国旺.现代化学应用气相色谱法[M].北京:化学工业出版社,2004.

收稿日期:2015-10-02

环氧化溶聚丁苯橡胶粘合剂的制备方法

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ333.1 文献标志码:D

由兰州理工大学申请的专利(公开号 CN 104479590A,公开日期 2015-04-01)“环氧化溶聚丁苯橡胶粘合剂的制备方法”,提供了一种环氧化溶聚丁苯橡胶(SSBR)粘合剂的制备方法:采用双氧水和甲酸过酸体系对SSBR进行环氧化改性制得环氧化SSBR,将环氧化SSBR溶于一定量的溶剂中,配以填料和防老剂等置于砂磨机中研磨分散,待粒径达到20 μm时出料,制得环氧化SSBR粘合剂A组分;将聚酰胺树脂溶于一定量的溶剂中,加入固化剂和固化促进剂,置于砂磨机中研磨分散,待粒径达到20 μm时出料,制得环氧化SSBR粘合剂B组分,将A和B组分按一定比例混合,搅拌均匀、熟化后制得环氧化SSBR粘合剂。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种发动机减震软垫用橡胶配方

中图分类号:TQ336.4⁺2 文献标志码:D

由山东美晨科技股份有限公司申请的专利(公开号 CN 104558709A,公开日期 2015-04-29)“一种发动机减震软垫用橡胶配方”,涉及的橡胶配方为:天然橡胶(3[#]烟胶片) 40~80,三元乙丙橡胶(牌号3092PM) 20~60,炭黑N330 30~60,炭黑N550 15~35,轻质碳酸钙 20~40,氧化锌 5~8,硬脂酸 0.5~1.5,防老剂RD 1~3,防老剂4010NA 1~3,莱茵蜡 UNTILUS654 3~5,石蜡油2280 30~50,硫化剂DCP 0.8~1.8,促进剂CZ 0.5~0.8,促进剂DM 0.5~0.8,促进剂M 0.2~0.5,硫黄S-80 0.5~1.6。采用该配方胶料制作的发动机减震软垫具有耐高温、高弹性的优点。

(本刊编辑部 赵 敏)