

测试·分析

高效液相色谱法检测橡胶中的促进剂TMTD

尤志勇,陈高群,高功敏,荣杰峰,毛树禄*

(泉州海关综合技术服务中心,福建 泉州 362200)

摘要:研究采用高效液相色谱-二极管阵列检测器(HPLC-DAD)测定橡胶中促进剂TMTD含量的方法,所得的最佳试验步骤为:橡胶样品于常温下经丙酮超声提取30 min,提取2次,提取液合并后定容、过滤,采用体积比为50/50的乙腈/水作为流动相进行洗脱,在DAD波长为215 nm下进行HPLC-DAD检测。当促进剂TMTD标准工作液的质量浓度在 $0.5\sim 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,标准工作曲线的线性相关系数为0.999 8,空白样品的加标回收率大于81%,测定低限为 $2.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

关键词:促进剂TMTD;橡胶;含量;液相色谱法;二极管阵列检测器;超声提取

中图分类号:TQ330.38⁺5;O657.7⁺2

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)08-0618-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.08.0618



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

秋兰姆类硫化促进剂包括一硫化、二硫化和多硫化秋兰姆,是非常重要的—类硫化促进剂,促进剂TMTD是其中主要的品种,其促进硫化能力强,利用率高,在橡胶工业和农业中广泛应用。在促进剂TMTD大量使用过程中,人们也逐渐发现了其危害性。国内外研究^[1-6]表明,促进剂TMTD存在着致癌性,可经呼吸道或皮肤进入人体,危害人类健康,同时其还是一种过敏源,接触可造成皮肤过敏。另外在橡胶硫化过程中,促进剂TMTD还会生成致癌物亚硝基胺^[3,7]。促进剂TMTD的使用给人类和环境造成了危害和影响,一些国家相继出台了各种政策。1993年日本将促进剂TMTD列为引发生物生殖病变的环境激素物质,同时规定饮用水中促进剂TMTD等秋兰姆类物质的质量浓度不得超过 $6\times 10^{-3}\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。2001年欧盟将促进剂TMTD类农药列为危害人类健康、扰乱内分泌的化学物质,并禁止使用。DIN CEN ISO/TR 16178:2012将促进剂TMTD列为第5类限制物质。

人们在日常生活中使用的橡胶类产品很多,因此很有必要对橡胶及其制品中的促进剂TMTD

含量进行测试和监督。目前已研究的促进剂TMTD等秋兰姆类物质的检测方法有电化学法、气相色谱法、气体紫外分光光度法以及化学分析法(用代森锌测定器吸收水解时产生的二硫化碳)等^[7-9]。荣杰峰等^[3]建立了高效液相色谱-串联质谱法测定橡胶中秋兰姆类促进剂含量。其中电化学法、气体紫外分光光度法干扰较为严重;气相色谱法温度较高,造成目标物分解;液相色谱-质谱联用设备昂贵,普及率不高,而且这些检测方法主要针对食品用材料和环境材料^[10-14]。研究人员较少针对橡胶类产品中的促进剂TMTD建立相关的检测方法和标准,因此也没有相关检测方法和标准的报道。由于高效液相色谱(HPLC)法简便高效,干扰少,仪器设备较为普遍,本工作采用HPLC法测定橡胶中促进剂TMTD含量。

1 实验

1.1 试剂

促进剂TMTD,纯度为97%,上海麦克林生化科技有限公司产品;乙腈、甲醇、丙酮、二氯甲烷、

基金项目:海关总署科技计划资助项目(20171K099)

作者简介:尤志勇(1989—),男,福建南安人,泉州海关综合技术服务中心工程师,学士,主要从事橡胶、皮革等商品检测工作。

*通信联系人(horsemsl@163.com)

引用本文:尤志勇,陈高群,高功敏,等.高效液相色谱法检测橡胶中的促进剂TMTD[J].橡胶工业,2022,69(8):618-622.

Citation: YOU Zhiyong, CHEN Gaoqun, GAO Gongmin, et al. Determination of accelerator TMTD in rubber by high performance liquid chromatography method[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(8): 618-622.

正己烷, 色谱纯, 美国Fisher公司产品。

1.2 仪器

Agilent 1200 型 HPLC 仪, Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C18型色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm), 美国安捷伦科技有限公司产品; KQ-500E型超声仪, 昆山舒美超声仪器有限公司产品; 孔径为 0.45 μm的有机滤膜, 广东环凯微生物科技有限公司产品; 40 mL提取瓶, 玻璃材质, 旋盖, 带聚四氟乙烯垫片, 浙江欧尔赛斯科技有限公司产品。

1.3 试验步骤

在提取瓶中加入 1 g 样品, 加入提取溶剂, 在室温下超声提取, 收集提取液; 再次加入提取溶剂, 在室温下超声提取, 收集提取液, 将提取液合并, 定容, 过滤, 采用 HPLC-二极管阵列检测器 (DAD) 测定提取液中促进剂 TMTD 含量。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

促进剂 TMTD 的 HPLC-DAD 色谱 (DAD 波长为 215 nm) 和光谱分别如图 1 和 2 所示。

从图 1 可以看出, 促进剂 TMTD 在 HPLC-DAD 色谱上有较好的响应。

从图 2 可以看出, 促进剂 TMTD 在波长 215, 250, 280 nm 处均有明显的峰。

一定浓度的促进剂 TMTD 标准溶液在 3 个 DAD 波长下的 HPLC-DAD 色谱如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 促进剂 TMTD 标准溶液在 DAD 波长为 215 nm 下的响应值大于在 DAD 波长为 250 和 280 nm 下的响应值, 因此选择 215 nm 作为检测波长, 可提高检测的灵敏度。

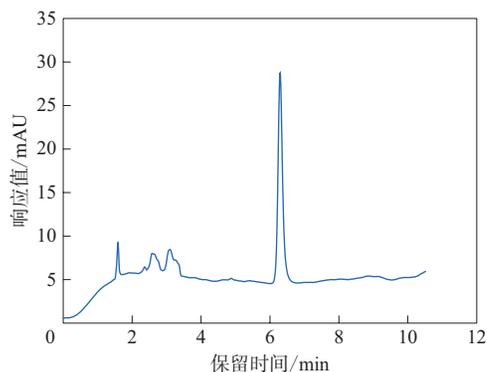


图1 促进剂TMTD的HPLC-DAD色谱

Fig. 1 HPLC-DAD chromatogram of accelerator TMTD

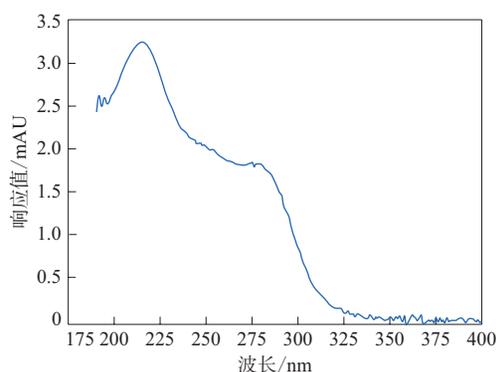


图2 促进剂TMTD的光谱

Fig. 2 Spectrogram of accelerator TMTD

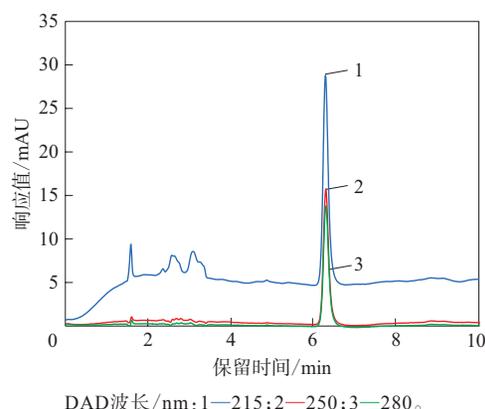


图3 不同波长下促进剂TMTD标准溶液的HPLC-DAD色谱

Fig. 3 HPLC-DAD chromatograms of accelerator TMTD standard solution under different wavelengths

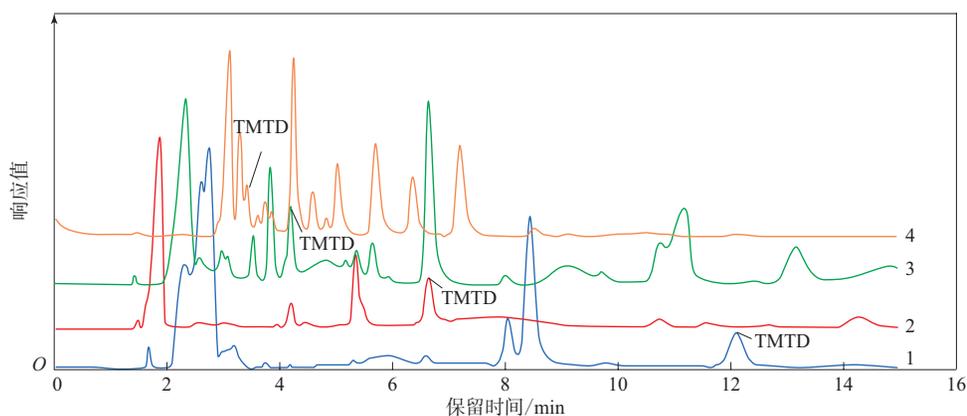
2.2 流动相的选择

反相色谱法中常用的有机流动相有甲醇和乙腈, 其中乙腈和甲醇的截止波长分别为 190 和 210 nm。在采集色谱数据时, 所用溶剂截止波长要求比目标物质的检测波长至少小 20 nm 以上。为了提高检测灵敏度, 本工作促进剂 TMTD 的检测波长选择 215 nm, 则溶剂截止波长需在 195 nm 以下, 因此重点考察以乙腈/水作为流动相。

采用不同乙腈/水体积比的流动相, 通过分析样品提取液的色谱, 考察目标物质与干扰物质的分离情况来确定合适的乙腈/水体积比。

在 1.0 mL·min⁻¹ 流速、不同乙腈/水体积比下促进剂 TMTD 的 HPLC-DAD 色谱如图 4 所示。

从图 4 可以看出: 当乙腈体积占比从 30% 增大到 90%, 目标物质的保留时间从 12.1 min 左右缩短到 3.4 min 左右, 目标物质的峰型更加对称, 响应值变大; 但是随着乙腈体积占比增大, 样品中杂质与



乙腈/水体积比: 1—30/70; 2—50/50; 3—70/30; 4—90/10。

图4 不同乙腈/水体积比下促进剂TMTD的HPLC-DAD色谱

Fig. 4 HPLC-DAD chromatograms of accelerator TMTD under different volume proportions of acetonitrile/water

目标物质无法顺利分开,影响目标物质的分析,较为理想的流动相乙腈/水体积比为50/50。本工作选择体积比为50/50的乙腈/水作为流动相,此条件下目标物质的保留时间在6.7 min左右,峰型对称,干扰少,适合橡胶样品的分析。

2.3 柱温的选择

将柱温分别设为25, 35, 45和55 °C进行试验,结果表明,柱温对目标物质的保留时间、峰面积、峰型以及目标物质与杂质分离情况的影响均不明显。本工作柱温选择35 °C,略高于室温,较好控制,这既能保证测试结果稳定,又有利于延长色谱柱的寿命。

2.4 提取溶剂的选择

促进剂TMTD溶于甲醇、乙腈、丙酮、二氯甲烷、氯仿和正己烷等多种有机溶剂,从溶剂的毒性以及使用频率考虑,本工作考察了甲醇、丙酮、二氯甲烷、正己烷4种提取溶剂。

结果表明,二氯甲烷能溶解橡胶,但在测试中会引入大量杂质,且杂质在含水的流动相中易析出,污染和堵塞仪器,需要采取步骤复杂的净化措施,因此二氯甲烷不适合用作促进剂TMTD的提取溶剂。

采用超声提取法研究甲醇、丙酮、正己烷3种溶剂的提取效果,超声条件为在室温下超声30 min。3种提取溶剂的促进剂TMTD的HPLC-DAD色谱如图5所示。

从图5可以看出,溶剂提取效果优劣的顺序为丙酮、甲醇、正己烷。因此本工作选择丙酮作为提取溶剂。

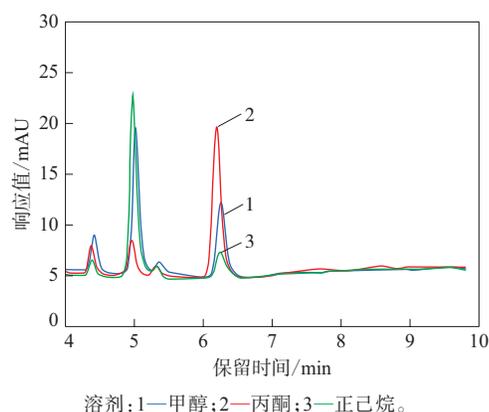


图5 不同提取溶剂的促进剂TMTD的HPLC-DAD色谱
Fig. 5 HPLC-DAD chromatograms of accelerator TMTD with different extraction solvents

2.5 超声提取时间的选择

提取瓶中加入1 g样品,加入15 mL丙酮,在室温下分别超声提取10, 20, 30, 40和50 min,收集提取液进行色谱测试,比较超声提取时间对样品提取效率(以峰面积表征)的影响,结果如表1所示。

由表1可知:超声提取时间过短,提取不完全;超声提取时间过长,促进剂TMTD可能降解,造成测试结果变小;当超声提取时间为30 min时提取效率最大。因此本工作超声提取时间选择30 min。

表1 超声提取时间对样品提取效率的影响
Tab. 1 Effect of ultrasonic extraction time on sample extraction efficiency

超声提取时间/min	峰面积	超声提取时间/min	峰面积
10	53.5	40	74.3
20	71.8	50	72.1
30	75.9		

2.6 提取次数的选择

在提取瓶中加入1 g样品,加入15 mL丙酮,超声提取30 min,收集提取液,提取液过滤、测试;再次加入10 mL丙酮,在相同条件下超声提取,收集提取液,提取液过滤、测试;再次加入10 mL丙酮,在相同条件下超声提取,收集提取液,提取液过滤、测试。

结果表明:3次提取液测试的峰面积分别为46.3, 9.8, 1.4;第1次提取效率即可达到85%左右,提取2次时提取效率可达到97%以上,达到分析测试的要求。因此本工作提取次数选为2,第1和第2次提取溶剂丙酮体积分别为15和10 mL,提取液合并后用丙酮定容至25 mL。

综上所述,促进剂TMTD检测的最佳试验步骤为:在提取瓶中加入1 g样品,加入15 mL丙酮,在室温下超声提取30 min,收集提取液;再加入10 mL丙酮,在室温下超声提取30 min,收集提取液;2次提取液合并,定容至25 mL,过滤;采用体积比为50/50的乙腈/水作为流动相进行洗脱,在DAD波长为215 nm下进行测试。

2.7 方法的线性关系及检出限和定量限

配制促进剂TMTD质量浓度为0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的一系列标准工作液,进行HPLC-DAD测试,绘制促进剂TMTD质量浓度(y)与峰面积(x)的标准工作曲线(见图6),得到的线性方程为 $y=24.54x-2.027$,线性相关因数为0.999 8。

在空白基质中加入低质量浓度(0.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的促进剂TMTD标准工作液,按照上述最佳试验步骤处理,测试,采用设备自带处理软件计算信噪

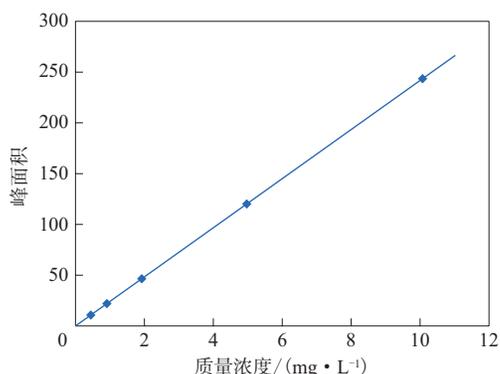


图6 促进剂TMTD的标准工作曲线

Fig. 6 Standard working curve of accelerator TMTD

比,采用3倍数信噪比测试检出限,10倍信噪比测试定量限,计算获得检出限和定量限。

结果表明,当促进剂TMTD标准工作液的质量浓度在0.5~10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,标准工作曲线的线性相关因数为0.999 8,检出限为0.6 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,测定低限为2.0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.8 加标回收率和精密度

选用空白橡胶样品为空白基质,分别加入质量浓度为0.5, 2.0, 10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的促进剂TMTD标准溶液,按最佳试验步骤分别处理和测试6次,计算加标回收率和精密度,结果如表2所示。

表2 本方法的加标回收率和精密度($n=6$)

Tab. 2 Spiked recoveries and precisions of this method ($n=6$)

质量浓度 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均加标回收率 / %	相对标准偏差 / %
0.5	82.8	4.22
2.0	85.4	3.82
10.0	81.4	3.25

从表2可以看出,本方法促进剂TMTD测定的加标回收率大于81%,相对标准偏差小于4.3%。

3 结论

采用HPLC-DAD测定橡胶中促进剂TMTD含量的方法为:橡胶样品加入丙酮,经超声提取,提取液过滤,在室温下采用体积比为50/50的乙腈/水作为流动相进行洗脱,在DAD波长为215 nm下进行HPLC-DAD测试。当标准工作液的质量浓度在0.5~10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,标准工作曲线的线性相关因数为0.999 8。空白样品的加标回收试验结果表明,在优化试验条件下,本方法的加标回收率大于81%,测定低限为2.0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,可满足橡胶样品中促进剂TMTD的测试要求。

参考文献:

- [1] VRYZAS Z, PAPADAKIS E N, PAPADOPOULOU-MOURKIDOU E. Microwave-assisted extraction (MAE)-acid hydrolysis of dithiocarbamates for trace analysis into baccho and peaches[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2002, 50 (8): 2220-2226.
- [2] FROSCHE P J, WAHL R, BAHMER F A, et al. Contact urticaria to rubber gloves is IgE-mediated[J]. Contact Dermatitis, 2010, 14 (4): 241-245.
- [3] 荣杰峰,毛树禄,钟坚海,等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定橡胶产品中4种秋兰姆类硫化促进剂含量[J]. 分析测试学报, 2016, 35 (4): 438-442.

- 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, 35 (4) : 438-442.
- [4] DIKLAND H, CHENG B J. Nitrosamine[J]. Automobile Technology & Material, 2005 (5) : 30-33.
- [5] PRASAD M H, PUSHPAVATHI K, REDDY P P, et al. Cytogenetic damage in lymphocytes of rubber industry workers[J]. Environmental Research, 1986, 40 (1) : 199-201.
- [6] UTER W, HEGEWALD J, PFAHLBERG A, et al. Contact allergy to thiurams: Multifactorial analysis of clinical surveillance data collected by the IVDK network[J]. International Archives of Occupational and Environmental Health, 2010, 83 (6) : 675-681.
- [7] 宋凤朝, 王飞, 侯家瑞, 等. 环保型促进剂TBzTD的应用及环保性能研究[J]. 中国橡胶, 2011, 27 (21) : 32-34.
- SONG F C, WANG F, HOU J R, et al. Application and environmental performance of environmental friendly accelerator TBzTD[J]. China Rubber, 2011, 27 (21) : 32-34.
- [8] 许允成, 朱杰丽, 张宇, 等. 人参及制品中二硫代氨基甲酸盐类杀菌剂残留量的测定研究[J]. 吉林农业大学学报, 2004, 26 (2) : 181-197.
- XU Y C, ZHU J L, ZHANG Y, et al. Studies on residue determination of dithiocarbamate antimicrobial in panax ginseng and its articles[J]. Journal of Jilin Agricultural University, 2004, 26 (2) : 181-197.
- [9] TATSUHIKO K, MIHO Y, NOBUKO M. Development of a high-sensitivity quantitative analytical method for determining polycarbamate by gas chromatography-mass spectrometry incorporating temperature-programmable inlet on-column injection[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1074 : 155-161.
- [10] 陈鹭平, 李久兴, 吴敏, 等. 非衍生化/液相色谱-串联质谱法测定食品中的二硫代氨基甲酸酯类农药残留[J]. 分析测试学报, 2013, 32 (3) : 287-292.
- CHEN L P, LI J X, WU M, et al. Determination of dithiocarbamates in foodstuffs by LC-MS/MS[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2013, 32 (3) : 287-292.
- [11] CRNOGORAC G, SCHWACK W. Determination of dithiocarbamate fungicide residues by liquid chromatography/mass spectrometry and stable isotope dilution assay[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2007, 21 (24) : 4009-4016.
- [12] HAYAMA T, TAKADA M. Simple and rapid method for the determination of ethylenebisdithiocarbamate fungicides in fruits and vegetables using liquid chromatography with tandem mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008, 392 (5) : 969-976.
- [13] 祝伟霞, 杨冀州, 刘亚凤, 等. 固相萃取净化-液相色谱串联质谱确证茶叶中的6种乙撑双二硫代氨基甲酸酯类农药残留[J]. 分析测试学报, 2010, 29 (11) : 1109-1113.
- ZHU W X, YANG J Z, LIU Y F, et al. Determination of 6 ethylenebis dithiocarbamates residues in tea by liquid chromatography tandem mass spectrometry with solid-phase extraction purification[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2010, 29 (11) : 1109-1113.
- [14] 沈金灿, 谢丽琪, 肖来龙, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定红茶和绿茶中7种硫代氨基甲酸酯类除草剂[J]. 分析化学, 2009, 37 (12) : 1795-1799.
- SHEN J C, XIE L Q, XIAO L L, et al. Determination of seven thiocarbamate herbicides in black tea and green tea by liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry detection[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37 (12) : 1795-1799.

收稿日期: 2022-02-28

Determination of Accelerator TMTD in Rubber by High Performance Liquid Chromatography Method

YOU Zhiyong, CHEN Gaoqun, GAO Gongmin, RONG Jiefeng, MAO Shulu

(Comprehensive Technology Centre of Quanzhou Customs, Quanzhou 362200, China)

Abstract: A method for the determination of accelerator TMTD content in rubber by high performance liquid chromatography-diode array detector (HPLC-DAD) was studied. The best test steps obtained were as follows: the rubber sample was extracted by ultrasonic with acetone for 30 min twice at room temperature, the extraction solution was combined, volume-fixed and filtered, then it was eluted with acetonitrile/water with a volume ratio of 50/50 as the mobile phase, and HPLC-DAD detection was performed at a DAD wavelength of 215 nm. When the mass concentration of the accelerator TMTD standard working solution was in the range of $0.5 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the linear correlation coefficient of the standard working curve was 0.999 8, the spiked recovery rate of the blank sample was greater than 81%, and the lower limit of determination was $2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Key words: accelerator TMTD; rubber; content; HPLC; DAD; ultrasonic extraction