

高效液相色谱法测定多功能助剂KA9188的有效含量

董文武, 蒋泽权, 刘 强, 曹 俊

(双钱集团上海轮胎研究所有限公司, 上海 200245)

摘要:采用高效液相色谱(HPLC)法测定多功能助剂KA9188的有效含量。结果表明:采用HPLC法测定多功能助剂KA9188的最佳色谱条件为检测波长 284 nm, 流动相 乙腈/水, 柱温 35 ℃, 进样量 5 μL, 流动相流速 1.5 mL·min⁻¹, 在此条件下进行梯度洗脱, 测试结果的线性相关性好, 精密度和回收率高。该方法操作简便, 分离效果和准确性好, 实用性强。

关键词:多功能助剂; 高效液相色谱法; 有效含量

中图分类号: O657.7⁺2; TQ330.38⁺5 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2017)08-45-03

朗盛公司的多功能助剂KA9188(Vulcuren[®] VP KA9188, 以下简称KA9188)既是硫化剂,也是抗硫化返原剂,主要用于天然橡胶(NR)、异戊橡胶(IR)、丁苯橡胶(SBR)和顺丁橡胶(BR)及其并用胶中。KA9188参与硫黄硫化时会形成热力学稳定且具有柔性的混合交联键[结构为R-S_x-(CH₂)₆-S_x-R, 其中x≤3]^[1]。这种结构的混合交联键不仅具有单硫和双硫交联键的稳定性,还有类似多硫交联键的柔顺性,可提高胶料的热稳定性和抗硫化返原性^[2]。KA9188适宜在普通和半有效硫化体系中与硫黄和噻唑或次磺酰胺类促进剂配合使用,其硫化胶具有适宜的动静态模量和硬度,较小的压缩永久变形,较低的生热,良好的拉伸性能、抗撕裂性能、弹性和抗蠕变性能等^[3]。KA9188在绿色载重子午线轮胎中的应用研究^[4]表明:KA9188用量不小于1.2份时,可以体现出抗硫化返原效果,有效地提高硫化胶的撕裂强度;在半有效和有效硫化体系中,KA9188替代部分硫黄,硫化胶的耐磨性能大幅提高。

KA9188的使用效果与其品质密切相关。有效含量是评价KA9188品质的重要技术指标。目前高效液相色谱(HPLC)法是最有效、最先进的

化合物有效含量测试手段,但是国内在HPLC法测定化合物有效含量方面几乎处于空白。我公司与朗盛(青岛)研发中心合作,建立了一套适用于KA9188有效含量测定的HPLC法。该方法在国内具有先进性和创新性,有助于促进橡胶助剂检测能力的提升。

现将采用HPLC仪测定KA9188有效含量的方法介绍如下。

1 实验

1.1 主要原材料

KA9188, 德国朗盛公司产品;乙腈和四氢呋喃, 色谱纯, 美国天地有限公司产品;水, 色谱纯, 美国J. T. Baker公司产品。

1.2 主要仪器

2695型HPLC仪和2489型UV检测器, 美国Waters公司产品;色谱柱(C18柱, 4.6 mm×150 mm/5 μm), 美国安捷伦公司产品。

1.3 试样制备

准确称取(0.10±0.000 1) g试样,置于洁净干燥的100 mL棕色容量瓶中,加入1 mL四氢呋喃,摇动数秒,待试样完全溶解后,用乙腈稀释定容至刻度,并充分摇匀溶液。取适量溶液,用0.2 μm过滤膜过滤,将滤液置于干净的试样瓶中,即制成待测试样溶液,进行HPLC检测。

作者简介:董文武(1975—),男,上海人,双钱集团上海轮胎研究所有限公司高级工程师,硕士,主要从事原材料研发与测试工作。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件优化

2.1.1 波长

HPLC仪检测波长一般都选择试样有最大吸收峰的波长,以获得最高的灵敏度和抗干扰能力^[5]。通过紫外可见分光光度计全波长扫描,发现KA9188的乙腈溶液在可见光区无明显吸收峰,当波长为280 nm时有最大吸收峰。本研究检测波长确定为284 nm。

2.1.2 流动相

在HPLC分析中,选择适宜的流动相对改善试样分离效果起良好的辅助作用。反相色谱的流动相通常以水作为基础溶剂,再加入一定量能与水互溶的极性调整剂(如甲醇、乙腈和四氢呋喃等)。极性调整剂的性质及配比对溶质的保留值和分离选择性有显著影响。乙腈/水系统作为流动相的分离效果优于甲醇/水系统,这是因为乙腈的粘度较小,传质阻抗小,有利于柱效提高,同时相应的谱峰较窄,峰形较好,乙腈适宜的截止波长可低至185~205 nm,可满足较宽的紫外光波长检测要求。因此,本研究选用乙腈/水系统作为流动相。

2.1.3 柱温

柱温是影响分离度及分析时间的因素之一。一般情况下,柱温升高可使流动相粘度降低,从而改善传质过程并降低柱压,但温度过高对分离选择性有一定的影响,且流动相易产生气泡。随着柱温升高,组分的保留时间缩短,当柱温超过35℃时,组分的保留时间差偏小,导致组分分离效果差,同时柱温过高会影响色谱柱的使用寿命。因此,本研究确定柱温为35℃。

2.1.4 进样量

在液相色谱分析中,进样量是影响检测器灵敏度的关键因素之一。此外,进样量还会影响谱峰的峰宽和峰形,严重时甚至影响试样分离效果。试验表明:KA9188溶液进样量太小时,检测灵敏度较差;进样量为10 μL时,色谱峰发生拖尾现象;进样量为5 μL时,效果最好。因此,本研究进样量确定为5 μL。

2.1.5 流动相流速

流动相流速对保留时间有一定的影响。流动相流速过低,测试时间延长,测试效率降低;流动

相流速太快,系统压力增高,色谱柱易被冲塌。试验发现,流动相流速为1.5 mL·min⁻¹时,开始进样时的柱压已达14.4 MPa,而本研究用色谱柱允许的最高使用压力为27.6 MPa。综合考虑分离效果、分析效率和柱压等情况,确定适宜的流动相流速为1.5 mL·min⁻¹。

2.1.6 洗脱方案

HPLC分析常用的两种洗脱方式为等度洗脱和梯度洗脱。KA9188中含有极性差别较大的多个组分,为了使各组分均有合适的容量因子(*k*)并分离良好,需采用梯度洗脱。

经过反复试验确定了优化洗脱方案,其流动相梯度如表1所示。在该优化洗脱方案下各组分能有效分离,且分离时间较短。

表1 优化洗脱方案的流动相梯度

洗脱时间/min	流动相体积分数	
	流动相A(水)	流动相B(乙腈)
0	0.15	0.85
3.00	0.15	0.85
13.00	0	1.00
15.00	0	1.00
15.10	0	1.00

在优化洗脱方案下分离KA9188试样的HPLC谱如图1所示。

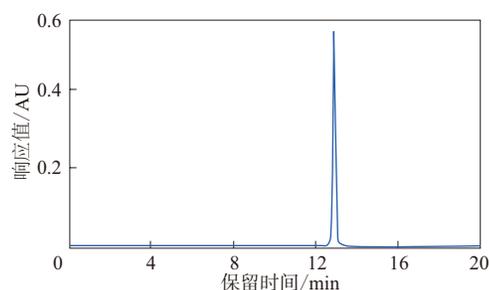


图1 优化洗脱方案下分离KA9188试样的HPLC谱

2.2 回归方程及相关因数

分别配制浓度为2, 4, 8, 20, 40, 60, 80, 100 mg·L⁻¹的KA9188试样溶液,在优化条件下进行HPLC分析。对浓度(*x*)和对应的峰面积(*y*)进行线性回归,得到的线性回归方程如表2所示。

表2 线性回归方程及相关因数

项 目	数 据
线性回归方程	$y = 3.6883x + 3.6932$
相关系数	0.9999

从表2可以看出,相关因数达到0.999 9,说明在本研究优化方案下测试结果的线性关系良好,可以满足分析要求。

2.3 精密度与准确度试验

2.3.1 精密度

精密度表示某试样多次测试结果的离散程度,是衡量测试值重复性的重要指标。

对同一KA9188试样溶液在优化条件下进行HPLC测试,平行测定6次,测得的KA9188有效成分质量分数分别为0.844 6,0.842 9,0.843 3,0.843 9,0.845 2,0.845 0,相对标准偏差为0.09%。可以看出,精密度试验结果波动小,相对标准偏差小于2.0%,即本试验方法的精密度较高。

2.3.2 重现性

重现性是评价测试方法可靠性的主要指标。

取同一批次制备的6份KA9188试样溶液,在优化条件下进行HPLC测试。测得的KA9188有效成分质量分数分别为0.839 2,0.838 8,0.837 3,0.838 0,0.841 2,0.836 8,相对标准偏差为0.16%。这说明本研究建立的试验方法稳定、可靠。

2.3.3 加标回收率

回收率试验用于表征测定值与真实值的符合程度。本研究进行3个水平的加标回收率试验,结果如表3所示。

从表3可以看出,采用本工作测试方法的回收率为98%~104%,说明本工作测试方法的准确度较高。

表3 加标回收率试验结果

序号	试样量× 10 ⁶	加标量× 10 ⁶	加标后测定 值×10 ⁶	回收率/%
1	50	50	102	104.0
2	100	80	182	102.5
3	150	120	268	98.3

3 结论

(1)用HPLC法测定KA9188有效含量的最佳测试条件为:检测波长 284 nm,流动相 乙腈/水,柱温 35 ℃,进样量 5 μL,流动相流速 1.5 mL·min⁻¹,采用梯度洗脱。

(2)用HPLC法测定KA9188有效含量操作简便,快速有效,分离效果和准确性好,稳定可靠,实用性强,测试结果的线性相关性好,精密度和回收率较高。

参考文献:

- [1] Kleiner T, Jeske W, Loreth W. 提高胶料热稳定性的新型交联剂[J]. 黄向前,译. 轮胎工业,2003,23(5):294-299.
- [2] 山西省化工研究所编. 塑料橡胶加工助剂[M]. 北京:化学工业出版社,2002:938-942.
- [3] Buding H, Jeske W, Weidenhaupt H J. Vulcuren Trial Product KA9188: A New Bifunctional Crosslinker for Diene Rubber[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe,2001,54(1):8-13.
- [4] 彭俊彪,谢斌,汪灵,等. 抗硫化返原剂KA9188在绿色载重轮胎中的应用[J]. 轮胎工业,2016,36(5):287-291.
- [5] 侯璐,钱和. 高效液相色谱法测定刺梨中维生素C的含量[J]. 食品工业科技,2009(8):311-313.

收稿日期:2017-05-11

Determination of Effective Content of Multifunctional Additive KA9188 by High Performance Liquid Chromatography

DONG Wenwu, JIANG Zequan, LIU Qiang, CAO Jun

(Double Coin Group Shanghai Tire Research Institute Co., Ltd, Shanghai 200245, China)

Abstract: The effective content of multifunctional additive KA9188 was determined by high performance liquid chromatography (HPLC). The results showed that the optimum chromatographic conditions were as follows: the detection wavelength was 284 nm, the mobile phase was acetonitrile/water, the column temperature was 35 ℃, the injection volume was 5 μL, and the mobile phase flow rate was 1.5 mL·min⁻¹. Under these conditions, gradient elution was performed. It was found that the linearity of the test results was good, and the precision and recovery were high. The method was simple to perform with good separation results and high test accuracy.

Key words: multifunctional additive; high performance liquid chromatography; effective content