

高效液相色谱法测定防老剂TMQ有效成分含量的不确定度评定

卢媛, 刘丽, 张丽杰

(山东玲珑轮胎股份有限公司, 山东 招远 265400)

摘要:对高效液相色谱法测定防老剂TMQ的主要有效成分2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉的二、三、四聚体(简称二、三、四聚体)总含量的不确定度进行评定。建立测定防老剂TMQ的二、三、四聚体总含量的数学模型,分析测量过程中各不确定度来源,包括称取样品质量、容量瓶定容、测量重复性和仪器测量引入的不确定度,并对各个不确定度分量进行量化,得到测量结果的合成标准不确定度与扩展不确定度。

关键词:防老剂;有效成分;不确定度;高效液相色谱

中图分类号:TQ330.38⁺2;TQ330.7

文章编号:2095-5448(2022)01-0041-04

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2022.01.0041



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

防老剂TMQ(防老剂RD)是一种喹啉类防老剂,对热氧老化的防护非常有效,对金属的催化氧化也有极强的抑制作用,因此被广泛应用于轮胎及其他橡胶制品中^[1-2]。防老剂TMQ的主要有效成分是2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉的二、三、四聚体(以下简称二、三、四聚体),特别是二聚体的防老化效果极好,若二、三、四聚体总含量低,胺类杂质含量高,则会导致轮胎或橡胶制品在使用过程中易喷霜及抗龟裂和耐屈挠性能较差^[3-5]。

不确定度用以表征测量的可能误差范围,是与测量结果质量相关的参数。对防老剂TMQ有效成分含量的检测结果进行不确定度评定,能够有效地反映检测的准确度和置信度。本工作主要依据JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》对高效液相色谱法测定防老剂TMQ的二、三、四聚体总含量的不确定度进行评定,以期防老剂TMQ有效成分含量的准确测量提供可靠依据。

作者简介:卢媛(1985—),女,山东德州人,山东玲珑轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶材料的品质分析与研究工作。

E-mail:yuan_lu@linglong.cn

1 实验

1.1 主要原材料

防老剂TMQ,山东华润化工有限公司产品;乙腈,色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司产品;甲醇,色谱纯,国药集团化学试剂有限公司产品;四丁基溴化铵,分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司产品;超纯水,自制。

1.2 仪器

1200型高效液相色谱仪(紫外检测器),美国安捷伦公司产品;XS3DU型电子天平,瑞士梅特勒-托利多公司产品;LD-UPF-I-5L型纯水机,成都越纯科技有限公司产品。

1.3 测试分析

按照GB/T 8826—2019《橡胶防老剂2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物(TMQ)》测试防老剂TMQ的二、三、四聚体总含量。其步骤如下。

(1)流动相制备。流动相A:将乙腈通过0.22 μm的滤膜过滤。流动相B:将质量浓度为0.20 g·L⁻¹的四丁基溴化铵溶液通过0.22 μm的滤膜过滤。

(2)称取0.01 g研细的防老剂TMQ(精确至0.000 1 g)置于洁净干燥的10 mL容量瓶中,用乙腈溶解并稀释至刻度,待高效液相色谱仪各项操

作条件稳定后,采用自动进样器进样20 μL ,待出峰完毕后,用色谱工作站进行结果处理。

2 数学模型及不确定度来源

2.1 数学模型

防老剂TMQ的二、三、四聚体的质量分数(w_j)用下式计算

$$w_j = \frac{A_j}{\sum A_i} \times 100\%$$

式中, A_j 为二聚体、三聚体或四聚体的峰面积; $\sum A_i$ 为各组分峰面积之和。

此式是根据测量原理给出的,并没有考虑各种随机因素对测量结果的影响,在评定测量不确定度时必须考虑各种随机因素影响引入的不确定度分量,在测量模型中引入一个数值等于1的重复性系数(f_r)。 f_r 的相对标准不确定度 $[u_r(f_r)]$ 等于在重复性条件下重复测量某个量(x)所得到的一组测量值的相对标准不确定度 $[u_r(\bar{x})]$,从而合并评定了各种随机因素影响引入的不确定度分量,因此测量二、三、四聚体总含量的数学模型为

$$w_j = f_r \frac{A_j}{\sum A_i} \times 100\%$$

2.2 测量不确定度来源

由标准规定的测量过程及数学模型可知,防老剂TMQ的二、三、四聚体总含量测定的不确定度来源主要有称取样品质量引入的不确定度 $[u_r(m)]$ 、容量瓶定容引入的不确定度 $[u_r(V)]$ 、测量重复性引入的不确定度 $[u_r(f_r)]$ 及仪器测量引入的不确定度 $[u_r(A_s)]$ 。

3 各不确定度分量的评估

3.1 $u_r(m)$

根据电子天平检定结果中给出的20 $^{\circ}\text{C}$ 、0~0.5 g测量范围时示值误差为0.002 mg,未给出不确定度的置信水平或分布情况信息,因此计算标准不确定度时假设为均匀分布,则天平称量样品质量引入的标准不确定度(u_m)为

$$u_m = \frac{0.002}{\sqrt{3}} = 0.0012 \text{ mg}$$

即相对标准不确定度 $u_r(m)$ 为

$$u_r(m) = \frac{u_m}{10} = \frac{0.0012}{10} = 0.00012$$

3.2 $u_r(V)$

容量瓶定容引入的不确定度来源主要有3个方面,即容量瓶体积引入的不确定度、液体充满至容器刻度的估读误差引入的不确定度以及容器和溶液温度与校正温度不同引入的不确定度。

本次试验样品定量体积为10 mL,采用10 mL的A级容量瓶定容,A级容量瓶容量允许公差为0.02 mL,按照三角分布,则容器体积引入的标准不确定度(u_{v1})为

$$u_{v1} = \frac{0.02}{\sqrt{6} \times 10} = 0.00082 \text{ mL}$$

液体充满至容量瓶刻度时的估读误差为0.05 mL,按照三角分布,液体定容刻度估读引入的标准不确定度(u_{v2})为

$$u_{v2} = \frac{0.05}{\sqrt{6} \times 10} = 0.002 \text{ mL}$$

实验室的温度控制在 $(25 \pm 10) ^{\circ}\text{C}$ 范围内,因此引起容量瓶与液体的膨胀或收缩,由于液体试剂的体积变化大于容量瓶,因此只考虑液体试剂样品浓度的变化并通过试剂(乙腈)的体积膨胀系数进行计算。乙腈的体积膨胀系数为 $1.37 \times 10^{-3} ^{\circ}\text{C}^{-1}$,假设为均匀分布,由溶液温度引入的相对标准不确定度(u_{v3})为

$$u_{v3} = \frac{10 \times 10 \times 1.37 \times 10^{-3}}{\sqrt{3} \times 10} = 0.0079$$

将此3项合成得相对标准不确定度 $u_r(V)$ 为

$$\begin{aligned} u_r(V) &= \sqrt{u_{v1}^2 + u_{v2}^2 + u_{v3}^2} \\ &= \sqrt{0.00082^2 + 0.002^2 + 0.0079^2} \\ &= 0.0082 \end{aligned}$$

3.3 $u_r(f_r)$

防老剂有效成分测量是实验室常规检测项目,为得到一个可靠性较高的重复性标准偏差作为预评定的重复性标准偏差,对同一批次防老剂TMQ样品进行6次平行测量,结果如表1所示。

表1 平行测定6次结果

序号	样品质量/ mg	定容体积/ mL	样品质量浓度/ (mg $\cdot$ mL $^{-1}$)	二、三、四聚体 质量分数/%
1	10.618	10	1.0618	49.79
2	10.238	10	1.0238	49.35
3	10.611	10	1.0611	50.10
4	10.194	10	1.0194	49.11
5	10.259	10	1.0259	49.68
6	10.533	10	1.0533	49.59

单次测量的试验标准偏差按照贝塞尔公式计算

$$S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.35\%$$

单次测量的相对标准偏差(R)为

$$R = \frac{S(x)}{\bar{x}} = \frac{0.35}{49.60} = 0.0071$$

由于标准要求重复测量次数为2,计算本次测量平均值的相对标准偏差 $[R(\bar{x})]$ 为

$$R(\bar{x}) = \frac{R}{\sqrt{n}} = \frac{0.0071}{\sqrt{2}} = 0.005$$

由此计算得到的 $R(\bar{x})$ 即为重复测量引入的 $u_r(f_r)$,即 $u_r(f_r) = R(\bar{x}) = 0.005$ 。

3.4 $u_r(A_s)$

仪器测量时引入的不确定度主要包括仪器数据处理系统引入的不确定度和峰面积重复性测量产生的不确定度。

根据仪器校准证书给出的定量重复性允许误差为1.93%,假设为均匀分布,则仪器数据处理系统引入的不确定度 $u(A_{S1})$ 为

$$u(A_{S1}) = \frac{0.0193}{\sqrt{3}} = 0.011$$

相对标准不确定度 $[u_r(A_{S1})]$ 为

$$u_r(A_{S1}) = \frac{u(A_{S1})}{\sqrt{n}} = \frac{0.011}{\sqrt{6}} = 0.0045$$

峰面积重复测量产生的不确定度包含试样进样量的不确定度,本次评定采用同一标准液重复进样6次,峰面积测量结果见表2。

表2 重复测量6次二、三、四聚体峰面积

项 目	测量序号						平均值
	1	2	3	4	5	6	
二聚体峰面积	15 266.69	15 205.35	15 356.44	15 103.42	15 314.86	15 467.21	15 285.66
三聚体峰面积	7 572.40	7 686.20	7 766.06	7 597.04	7 569.75	7 443.77	7 605.87
四聚体峰面积	2 811.14	2 855.91	2 884.05	2 891.68	2 926.20	2 904.88	2 878.98

从表2可以看出,二、三和四聚体峰面积的平均值分别为15 285.66,7 605.87和2 878.98,根据JJF 1059.1—2012标准确定度的A类评定方法,采用贝塞尔公式分别计算3组峰面积单个测量值的标准偏差为

$$S_1(A_{S2}) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (A_{S1i} - \bar{A}_{S1})^2} = 42.32$$

$$S_2(A_{S2}) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (A_{S2i} - \bar{A}_{S2})^2} = 45.42$$

$$S_3(A_{S2}) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (A_{S3i} - \bar{A}_{S3})^2} = 40.55$$

二、三和四聚体峰面积的相对标准不确定度分别为

$$u_{r1}(A_{S2}) = \frac{S_1(\bar{A}_{S2})}{\bar{A}_{S1}} = \frac{S_1(A_{S2})}{\bar{A}_{S1} \times \sqrt{6}} = 0.0011$$

$$u_{r2}(A_{S2}) = \frac{S_2(\bar{A}_{S2})}{\bar{A}_{S2}} = \frac{S_2(A_{S2})}{\bar{A}_{S2} \times \sqrt{6}} = 0.0024$$

$$u_{r3}(A_{S2}) = \frac{S_3(\bar{A}_{S2})}{\bar{A}_{S3}} = \frac{S_3(A_{S2})}{\bar{A}_{S3} \times \sqrt{6}} = 0.0057$$

则峰面积重复性测量引入的相对标准不确定度 $u_r(A_{S2})$ 为

$$\begin{aligned} u_r(A_{S2}) &= \sqrt{u_{r1}^2(A_{S2}) + u_{r2}^2(A_{S2}) + u_{r3}^2(A_{S2})} \\ &= \sqrt{0.0011^2 + 0.0024^2 + 0.0057^2} \\ &= 0.0063 \end{aligned}$$

由 $u_r(A_{S1})$ 和 $u_r(A_{S2})$ 得到 $u_r(A_s)$ 为

$$\begin{aligned} u_r(A_s) &= \sqrt{u_r^2(A_{S1}) + u_r^2(A_{S2})} \\ &= \sqrt{0.0045^2 + 0.0063^2} \\ &= 0.0077 \end{aligned}$$

4 相对标准不确定度的合成与扩展

4.1 合成标准不确定度

表3示出了各不确定度分量。

表3 各不确定度分量

评定因子	不确定度来源	概率分布	评定类型	相对标准不确定度
$u_r(m)$	称量样品质量	均匀分布	B类	0.00012
$u_r(V)$				0.00082
u_{r1}	容器体积	三角分布	B类	0.00082
u_{r2}	定容刻度估读	三角分布	B类	0.002
u_{r3}	溶液温度	均匀分布	B类	0.00079
$u_r(f_r)$	测量重复性		A类	0.005
$u_r(A_s)$				0.0077
$u_r(A_{S1})$	仪器测量处理系统	三角分布	B类	0.0045
$u_r(A_{S2})$	峰面积测量重复性		A类	0.0063

各分量的相对合成标准不确定度 $[u_r(x)]$ 为

$$\begin{aligned} u_r(x) &= \sqrt{u_r^2(m) + u_r^2(V) + u_r^2(f_i) + u_r^2(A_s)} \\ &= \sqrt{0.00012^2 + 0.0082^2 + 0.005^2 + 0.0077^2} \\ &= 0.012 \end{aligned}$$

4.2 扩展不确定度与测量结果

当自由度未知时,在95%的置信概率下,包含因子 $k_{0.95}=2$,则测定结果的扩展不确定度 $[U_c(x)]$ 为

$$U_c(x) = u_r(x) \bar{x} k_{0.95} = 0.012 \times 0.4960 \times 2 = 0.0119$$

因此,本工作采用高效液相色谱仪测定的防老剂TMQ的二、三、四聚体总质量分数可以表示为 $(49.60\% \pm 1.19\%)$ 。

5 结论

本工作对高效液相色谱法测定防老剂TMQ主要有效成分二、三、四聚体含量的不确定度进行评定,通过对二、三、四聚体含量测定结果的不确定

度分量分析可知,测定结果的不确定度主要来源是样品定容时刻度估读、测量重复性、仪器测量系统,因此在试验过程中要准确定容,同时确保重复测量过程的一致性以降低由此引入的不确定度,提高检测结果的可信度。

参考文献:

- [1] 萧楠. 备受关注的橡胶防老剂TMQ[J]. 中国石油和化工, 2005(4): 24-26.
- [2] 卢佳,王璨,董栋,等. 3种胺类防老剂的检测与分析[J]. 橡胶科技, 2016,14(3):45-48.
- [3] 周宏斌,徐静,张延东,等. 高二聚体含量防老剂TMQ在胶料中的应用[J]. 橡胶科技, 2012,10(11):22-24.
- [4] 李淑娟,范山鹰,周乃东,等. 防老剂TMQ中有效成分含量的测定[J]. 橡胶工业, 2007,54(7):437-439.
- [5] 董兴旺,张小飞,任福君,等. 混炼工艺对防老剂TMQ残余量及胶料性能的影响[J]. 轮胎工业, 2020,40(10):614-617.

收稿日期:2021-07-20

Evaluation of Uncertainty in Determination of Active Component Content of Antioxidant TMQ by HPLC

LU Yuan, LIU Li, ZHANG Lijie

(Shandong Linglong Tire Co., Ltd, Zhaoyuan 265400, China)

Abstract: The uncertainty of total content of dimer, trimer and tetramer of 2, 2, 4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline (referred to as dimer, trimer and tetramer), the main active component of antioxidant TMQ, was evaluated by high-performance liquid chromatography (HPLC). A mathematical model for determining the total content of dimer, trimer and tetramer of antioxidant TMQ was established. The sources of uncertainty in the test process, including uncertainties introduced by weight of the sample, the constant volume of the volumetric flask, the measurement repeatability and the instrument were analyzed. Each uncertainty component was quantified, and the combined standard uncertainty and extended uncertainty of the measurement results were obtained.

Key words: antioxidant; active component; uncertainty; HPLC

声 明

《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》均不收取审稿费。任何机构、个人以任何名义向作者收取审稿费均为诈骗行为。请广大作者互相转告,勿信诈骗信息。作者投稿请直接登录官网(www.rubbertire.com.cn),在投稿系统中可查询稿件录用结果。有任何疑问请及时与编辑部联系。