

促进剂 CZ 稳定性分析

李海燕, 范山鹰

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:通过高效液相色谱法测定促进剂 CZ 的纯度, 考察在不同储存条件下促进剂 CZ 的稳定性。结果表明:以固体形式贮存时, 促进剂 CZ 分解速度缓慢;但配制成溶液 8 h 后, 其纯度明显下降。

关键词:促进剂 CZ; 高效液相色谱; 纯度; 稳定性

次磺酰胺类促进剂是橡胶工业用的重要助剂, 而促进剂 CZ 又是其中常用的品种之一。促进剂 CZ 的化学名为 N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺, 较纯的工业品为白色或浅灰色粉末。据国内文献报道, 促进剂 CZ 的储存稳定期为半年, 长时间受热易分解。而据日本文献报道, 次磺酰胺类促进剂应在 5℃ 以下保存, 每 90 天必须重新进行液相色谱分析, 以标定其纯度, 并且标准样品溶液配制好后应在 4 h 内进行纯度测定。促进剂 CZ 稳定性的研究对橡胶助剂生产企业和橡胶制品生产企业有着普遍的实用意义。本工作主要采用高效液相色谱法(简称 HPLC), 通过对促进剂 CZ 纯度的测定来研究其稳定性。

1 实验

1.1 试剂和仪器

促进剂 CZ, 实验室收集样品, 分别收集于 1993 年 4 月, 2007 年 1 月, 2009 年 12 月; 促进剂 NS, 实验室收集样品; 甲醇、乙腈, 色谱纯, 百灵威科技有限公司产品; 二氯甲烷, 分析纯, 北京化学

试剂公司产品; 二次蒸馏水。

HC-4A 高效液相色谱仪, 日本岛津公司产品; 超声波清洗器; Kromasil-C18 色谱柱。

1.2 色谱条件

Kromasil-C18 色谱柱尺寸 5 μm $\times$ 4.6 mm $\times$ 200 mm, 流动相为甲醇与水, 检测波长 254 nm, 柱温 (28 $\pm$ 2) $^{\circ}\text{C}$, 流速 1.0 mL $\cdot$ min $^{-1}$, 进样量 10 μL 。

1.3 试样溶液的配制

用称量瓶准确称取促进剂 CZ 样品 (0.0500 $\pm$ 0.0010) g, 加入 10 mL 甲醇使之溶解, 将溶液转移到 100 mL 容量瓶中, 用甲醇定容到刻度后放在超声波浴中振荡 3 min。所有促进剂 CZ 样品都按相同方法处理。

对于促进剂 NS 样品, 溶剂选用二氯甲烷/甲醇(体积比 60/40)的混合液, 其他操作步骤与促进剂 CZ 相同。

1.4 纯度测定方法

特色谱仪稳定后, 注入处理好的试样溶液 10 μL (用 4.5 μm 过滤头过滤), 采集谱图, 用面积归一法计算试样纯度。

2 结果与讨论

2.1 试验条件的确定

2.1.1 流动相的选择

常用的液相色谱流动相有乙腈、甲醇和水。根据以往测定促进剂 CZ 纯度的经验,先采用乙腈和水作为流动相进行试验,当流动相乙腈/水的体积比为 75/25 时,样品的分离结果见图 1。采用甲醇和水混合液作为流动相,流动相甲醇/水的体积比为 70/30,样品的分离结果见图 2。从图 1 和图 2 可以看出,两者的分离效果相近,根据流动相的选择原则,选择以甲醇和水作为流动相。

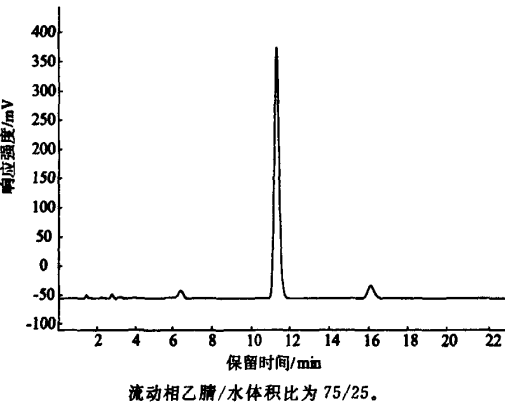


图 1 促进剂 CZ 的液相色谱之一

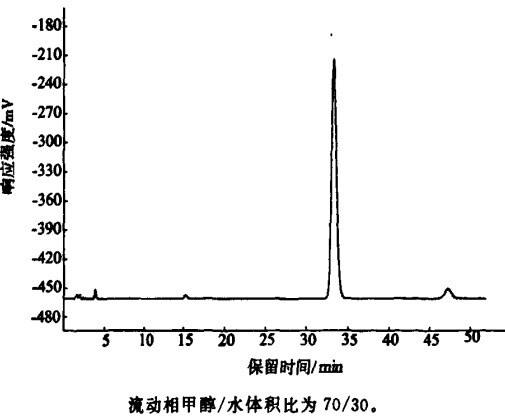


图 2 促进剂 CZ 的液相色谱之二

2.1.2 流动相最佳配比的选择

甲醇和水的配比合适才能使样品中促进剂 CZ 和杂质完全分离开,并使其可能的分解产物的吸收峰出现在柱保留的范围内。通过试验确定出

流动相甲醇和水的最佳体积比是 70/30。

2.1.3 流动相流速和柱温的选择

流动相流速和柱温的设定也可作为改善分离度的手段。流动相流速减小,保留时间延长;柱温升高,可减小流动相的黏度,改善峰形,缩短保留时间。综合考察结果,确定流动相流速 $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温 $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

经过多次试验,确定测定促进剂 CZ 纯度的液相色谱条件: C18 柱,流动相甲醇/水体积比 70/30,检测波长 254 nm ,流动相流速 $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样量 $10\text{ }\mu\text{L}$,柱温 $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 促进剂 CZ 纯度的测定

2.2.1 纯度测定

由于促进剂 CZ 无标准样品,无条件采用外标法进行定量计算,因此利用面积归一法进行定量计算,在同一试验条件下对不同样品的测定结果进行比较。取 2007 年收集的样品,按前述试验方法进行测定,液相色谱如图 2 所示。按面积归一法则得促进剂 CZ 纯度为 91.96%。图 2 中保留时间在 33 min 的峰为促进剂 CZ 的吸收峰,保留时间在 4 min 的峰是促进剂 CZ 主要分解产物的峰。

在试验过程中发现取样位置不同对促进剂纯度的测定结果有很大的影响。以 2009 年收集的促进剂 CZ 样品为例,取其表面部分测得的纯度为 88.64%,而取其中间部分测得的纯度为 96.10%。

2.2.2 重复性测定

为了考察该实验方法的准确性以及面积归一法的重复性,将 2007 年收集的促进剂 CZ 样品平行称量 5 份,分别配制成溶液,溶液编号分别为 1*, 2*, 3*, 4* 和 5*, 依次进行液相色谱实验,并使用面积归一法进行定量计算,结果如表 1 所示。

表 1 促进剂 CZ 纯度测定结果的重复性

项 目	数 值	项 目	数 值
纯度/%	-	4* 样	91.73
1* 样	91.90	5* 样	91.85
2* 样	91.96	纯度平均值/%	91.82
3* 样	91.67	纯度标准偏差	0.12

由表1可见,5次测定结果重复性较好,标准偏差仅为0.12,说明面积归一法可作为该试验的定量计算方法。

2.3 影响促进剂 CZ 稳定性的因素

本试验分别考察固体样品和样品溶液稳定性的影响因素。对于固体样品,主要讨论存储时间和高温潮湿环境对其有效含量的影响;对于样品溶液,主要讨论保存时间和温度的影响。

2.3.1 固体样品

2.3.1.1 存储时间

对收集于1993、2007和2009年的促进剂 CZ 样品分别进行纯度测定,同时对3个促进剂 NS 样品(分别收集于1993、2004和2009年)进行纯度测定以作对比。液相色谱分别见图3和4。

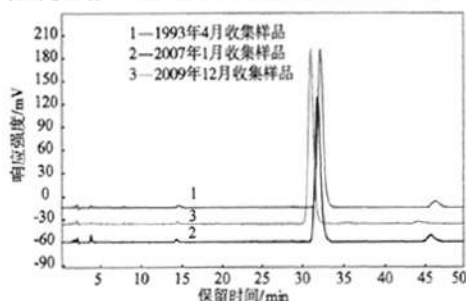


图3 不同存储时间的促进剂 CZ 液相色谱

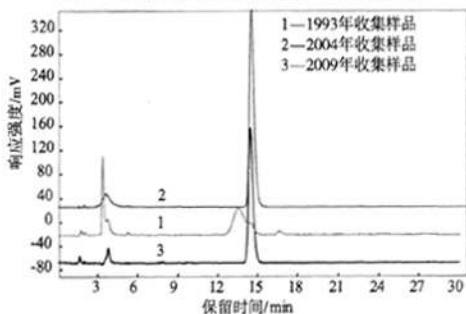


图4 不同存储时间的促进剂 NS 液相色谱

从图3和4可以看出:促进剂 CZ 在常温下储存时间较长时纯度有较明显的变化,1993年收集的促进剂 CZ 样品目前纯度仅为82.84%,说明固体样品会发生缓慢分解;促进剂 NS 在常温下存放时,1993年收集的样品目前纯度仅为44.33%;随着储存时间的延长,促进剂 NS 分解加重,分解产物峰(4 min左右的吸收峰)由1个

变成了2个。

对2007年收集的促进剂 CZ 样品和2009年收集的促进剂 CZ 样品分别在2010年1月和2010年6月进行了纯度测定,发现2个样品的纯度测定结果均发生了变化。试验结果见图5。可以看出:促进剂 CZ 固体样品放置时间越长,分解速度越快;在测定时间相同时,2007年样品比2009年样品纯度降低更多。

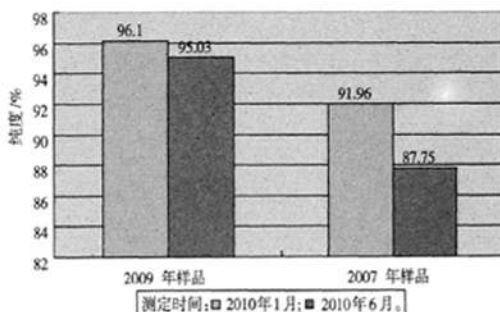


图5 促进剂 CZ 纯度随存储时间的变化

2.3.1.2 温度和湿度

本试验考察了温度和湿度对促进剂稳定性的影响。将促进剂 CZ(2007年收集的样品)和促进剂 NS(2009年收集的样品)固体在潮湿高温环境下存放40 d,测定其纯度,试验结果见图6。

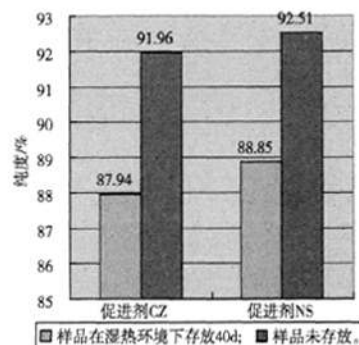


图6 湿热环境下促进剂纯度的变化

由图6可以看出:在潮湿高温环境下存放40 d,促进剂 CZ 的纯度由91.96%下降至87.94%,促进剂 NS 的纯度由92.51%降至88.85%,说明在潮湿、高温环境下,促进剂分解加速,纯度降低。促进剂 CZ 在常温干燥环境下放置5个月与在湿热环境下放置40 d 纯度下降幅度差不多,进一步

说明了湿热环境会加速促进剂的分解。

2.3.2 溶液样品

2.3.2.1 保存时间

将促进剂 CZ 配制成溶液后,在 1 个月内连续进行纯度的测定,选择有代表性的色谱图列于图 7。可以看到,随着保存时间延长,保留时间 4 min 左右的吸收峰(即促进剂 CZ 分解产物峰)逐渐增大且逐渐分为 2 个峰,同时促进剂 CZ 的吸收峰相对减小。

表 2 更直观地表现了促进剂 CZ 溶液纯度随时间的变化情况。由表 2 可以看出:在样品溶液配制 8 h 后纯度即开始发生明显变化,说明促进剂 CZ 样品配制成溶液以后,最好在 8 h 以内进行测定;随着放置时间延长,样品溶液纯度逐渐降低,放置 1 个月后其纯度仅为 16.25%。

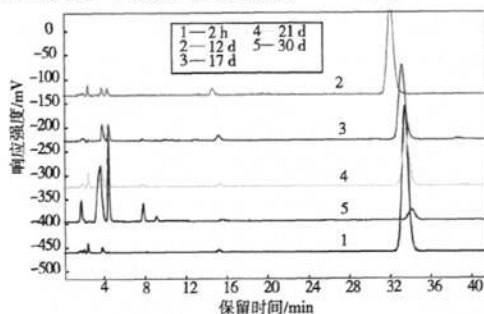


图 7 不同保存时间的促进剂 CZ 溶液液相色谱

表 2 促进剂 CZ 溶液纯度随保存时间的变化

保存时间	纯度/%	保存时间	纯度/%
1 h	91.97	14 h	88.11
2 h	91.90	12 d	73.07
3 h	91.96	17 d	65.02
4 h	91.99	19 d	61.01
5 h	91.96	21 d	54.91
6 h	91.90	24 d	38.56
7 h	91.49	26 d	29.82
8 h	90.35	30 d	16.25

2.3.2.2 保存温度

试验考察了保存温度较高时,促进剂 CZ 纯度的变化。将配置好的促进剂溶液在 40 ℃ 恒温条件下放置,在不同的保存时间进行液相色谱试验测定其纯度,并与在室温(26 ℃)保存条件下样

品的纯度数据相对比,结果见图 8。可以看出,促进剂 CZ 溶液在较高温度下发生较明显的变化,即在较高温度下促进剂 CZ 溶液分解速度更快。

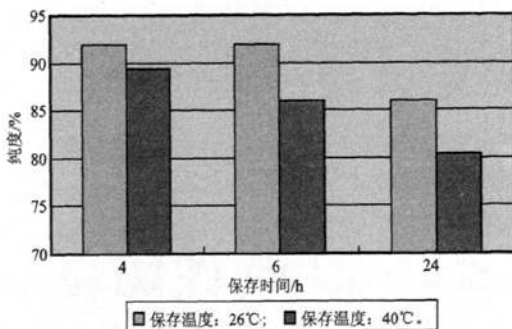


图 8 在不同保存温度下促进剂 CZ 溶液纯度的变化

3 结论

采用高效液相色谱法对促进剂 CZ 样品稳定性的影响因素进行了考察,结果表明:

(1)促进剂 CZ 固体在保存过程中会随时间延长而发生分解,建议对次磺酰胺类促进剂定期检测其纯度;

(2)促进剂 CZ 固体在潮湿环境下存放,分解加快,因此应保持干燥的储存环境;

(3)测定促进剂 CZ 纯度时,建议配制好的溶液应在 8 h 内进行测定,8 h 后促进剂 CZ 纯度开始明显下降;

(4)配制好的促进剂 CZ 溶液应在常温环境下放置,高温会加速分解。

参考文献:略

