

高效液相色谱法测定防焦剂CTP的有效成分含量

乐苏苏,董文武

(双钱集团上海轮胎研究所有限公司,上海 200245)

摘要:研究高效液相色谱(HPLC)仪测定防焦剂CTP有效成分含量的方法。结果表明:HPLC法测定防焦剂CTP有效成分质量分数的最佳色谱条件为检测波长 254 nm,流动相 甲醇/水(体积比为75/25),四丁基溴化铵质量浓度 0.20 g·L⁻¹,进样量 20 μL,柱温 30 ℃,流动相流速 1.0 mL·min⁻¹;与采用GB/T 24801—2009的手工滴定法相比,采用HPLC法测定防焦剂CTP的有效成分含量减少了人为因素干扰,操作简单,试验时间大幅缩短。HPLC法完全可替代手工滴定法快速、准确地测定防焦剂CTP的有效成分含量。

关键词:防焦剂CTP;高效液相色谱;手工滴定法;回收率

中图分类号:O657.7⁺2;TQ330.38⁺5 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)10-46-04

防焦剂CTP的化学名称为N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺,是一种高效硫化抑制剂,适用于使用次磺酰胺类或/和噻唑类促进剂/硫黄硫化体系的二烯类及低不饱和度橡胶,如天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、氯丁橡胶、异戊橡胶、顺丁橡胶、三元乙丙橡胶等,可以改善胶料抗焦烧性能,提高胶料贮藏稳定性,防止胶料存放时发生自然硫化,且对经受高热或具有焦烧倾向的胶料具有再生复原作用。

防焦剂CTP与其他橡胶助剂配合使用时活性不变,没有发泡、污染等不良副作用,少量添加可显著提高胶料加工安全性,有助于提高胶料压延和挤出工序生产效率,对胶料硫化速度和硫化胶物理性能影响不大^[1-2]。与其他防焦剂相比,防焦剂CTP用量小且效果好。

有效成分含量是评价防焦剂CTP质量的一项关键性指标,现行国家标准GB/T 24801—2009《橡胶防焦剂CTP》中规定的防焦剂CTP含量测定方法为手工滴定,操作复杂,且人为因素影响较大。

本工作采用高效液相色谱(HPLC)仪对防焦剂CTP有效成分含量进行测定,建立一套快速、有效的检测方法,为评估防焦剂CTP质量、优化轮胎配方和调整轮胎生产工艺、提高轮胎质量提供

依据。

1 实验

1.1 主要仪器与试剂

2695型HPLC仪和2489型紫外检测器,美国沃特世公司产品;色谱柱(C₁₈柱,4.6 mm×150 mm/5 μm),美国安捷伦公司产品;超声波处理器,天津恒高技术发展有限公司产品;甲醇,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;防焦剂CTP,不同厂家产品。

1.2 试验方法

用分析天平称取(0.010±0.000 5) g防焦剂CTP,置于洁净干燥的50 mL容量瓶中,加适量环己烷(色谱纯)充分溶解样品,并稀释定容,再用超声波超声处理5 min,使样品与溶剂充分混合;样品完全溶解后,取适量溶液,用孔径为45 μm的滤膜过滤后置于样品瓶中,制成待测溶液,进行HPLC检测。

2 结果与讨论

2.1 测试条件确定

2.1.1 检测波长

为确定HPLC法的检测波长,对防焦剂CTP的甲醇溶液进行紫外全波长(190~400 nm)扫描,发现在波长250 nm左右处有能量吸收峰,且前后没有其他干扰峰。文献[2]报道,防焦剂CTP的HPLC

作者简介:乐苏苏(1982—),女,浙江宁波人,双钱集团上海轮胎研究所有限公司工程师,学士,主要从事高分子材料的测试与应用研究工作。

仪检测波长为254 nm。因此本试验防焦剂CTP的HPLC法检测波长确定为254 nm。

2.1.2 进样量

本试验防焦剂CTP的HPLC法检测进样量为20 μL。

2.1.3 流动相组分

一般情况下,甲醇/水体系可以满足多数样品的分离要求^[3],且其粘度小、价格低,是反相色谱最常用的流动相。由于防焦剂CTP在水中的溶解度较小,在有机溶剂中的溶解度较大,综合考虑试剂的挥发性、毒性和成本等因素,本试验防焦剂CTP的HPLC法检测选用体积比为75/25的甲醇/水体系作为流动相。

2.1.4 流动相酸碱度调节剂

防焦剂CTP结构复杂,只采用有机溶剂/水的流动相体系,样品在较短的时间内很难达到理想的分离效果,分离时间过长,因此在其HPLC法检测的流动相中加入四丁基溴化铵缓冲液,调节溶液酸碱度。四丁基溴化铵溶液质量浓度方案如表1所示。

表1 四丁基溴化铵溶液质量浓度 g · L ⁻¹			
方案	质量浓度	方案	质量浓度
1	0.05	4	0.20
2	0.10	5	0.25
3	0.15	6	0.30

经多次试验发现,在防焦剂CTP的HPLC法检测的甲醇/水流动相体系中加入质量浓度为0.20 g · L⁻¹的四丁基溴化铵溶液(方案4)调整的酸碱度下,各组份能有效分离,且分离时间较短。

2.1.5 流动相流速

流动相流速不同,HPLC谱出峰的时间不同。经过验证,本试验防焦剂CTP的HPLC法检测的流动相流速控制在1.0 mL · min⁻¹较为适宜。

2.1.6 柱温

在防焦剂CTP的HPLC法检测中发现:柱温达到30 ℃时,泵的压力为10.27 MPa;当柱温为16 ℃时,泵的压力为13.06 MPa;当柱温较低时,色谱峰出现了前延峰,且出峰时间有所延迟,因此柱温宜控制在30 ℃左右。

2.2 HPLC谱

在上述最佳条件下测试防焦剂CTP的HPLC

谱,结果如图1所示。

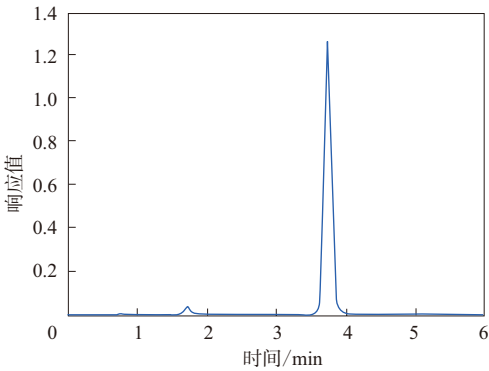


图1 分离后得到的HPLC谱

2.3 显著性检验

采用优化色谱条件的HPLC法和GB/T 24801—2009的手工滴定法对同一个防焦剂CTP样品有效成分质量分数进行测定,重复12次,结果如表2所示。

表2 采用HPLC法和手工滴定法测定的防焦剂CTP有效成分质量分数

项 目	HPLC法	手工滴定法
有效成分质量分数×10 ²		
第1次	98.5	98.5
第2次	98.8	97.8
第3次	98.9	98.2
第4次	98.3	98.0
第5次	98.0	98.3
第6次	98.1	98.3
第7次	97.9	98.5
第8次	98.1	98.0
第9次	98.9	98.1
第10次	98.4	98.2
第11次	98.4	98.1
第12次	98.2	97.8
平均值	98.4	98.1
标准偏差(S)	0.36	0.24
方差(S ²)	0.13	0.06

根据表2进行显著性检验。

(1) F检验法

$$F = \frac{S_A^2}{S_B^2} = 2.17$$

S_A²为HPLC法测试数据样本的方差,S_B²为传统手工滴定法测试数据样本的方差。查F分布表,α=0.05时,F_{0.95(11,11)}=2.82,F<F_{0.95(11,11)},说明两种测定方法测试数据的方差没有显著性差异,两种测定方法的精密度一致。

(2) *t*检验法

$$t = \frac{X_A - X_B}{S} \sqrt{\frac{11 \times 11}{22}} = 1.563$$

X_A 为HPLC法测试数据的平均值, X_B 为传统手工滴定法测试数据的平均值。查*t*分布表, $t_{0.05,22}=2.074$, $t < t_{0.05,22}$,说明两种测定方法的结果没有显著性差异。

采用优化色谱条件的HPLC法和手工滴定法对4个防焦剂CTP样品有效成分质量分数进行测定,结果如表3所示。

根据表3结果进行系统误差检验:

$$t = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{4}} = 2.50$$

查*t*分布表, $t_{0.05,3}=3.18$, $t < t_{0.05,3}$,说明两种测定方法不存在系统误差^[3]。

表3 HPLC法和手工滴定法测定的4个防焦剂CTP样品有效成分质量分数

项 目	样品编号			
	1	2	3	4
有效成分质量分数 $\times 10^2$				
HPLC法	98.6	97.8	97.5	96.5
手工滴定法	98.5	98.0	97.5	96.3
差值(<i>d</i>)	0.1	0.2	0	0.2

注:差值平均值($\bar{d}$)为0.125;差值的标准偏差(S_d)为0.10。

2.4 回收率试验

配制质量分数分别约为 $1\ 000 \times 10^{-6}$ 、 $2\ 000 \times 10^{-6}$ 、 $2\ 500 \times 10^{-6}$ 的25 mL试样各2份,分别加入相同质量分数的标样,进行加标回收试验,结果如表4所示。从表4可以看出,HPLC法测定的结果与实际值十分接近,说明本试验所建立的样品处理方法能够完全将待测样品中要分析的成分提取出来。

表4 HPLC测试法的回收率试验结果

项 目	试样编号					
	1	2	3	4	5	6
试样质量分数 $\times 10^6$	1 007.2	1 005.2	2 001.2	2 008.0	2 504.4	2 506.0
加标量 $\times 10^6$	1 002.4	1 002.4	2 003.2	2 003.2	2 503.2	2 503.2
质量分数测定值 $\times 10^6$	1 000.8	1 006.4	2 010.8	2 010.6	2 494.7	2 533.5
回收率/%	99.84	100.40	100.38	100.37	99.66	101.21

注:回收率平均值为100.31%,回收率相对标准偏差为0.54。

3 结论

(1) HPLC法测定防焦剂CTP有效成分质量分数的最佳色谱条件为:检测波长 254 nm,流动相甲醇/水(体积比为75/25),四丁基溴化铵质量浓度 $0.20\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,进样量 20 μL ,柱温 30 $^{\circ}\text{C}$,流动相流速 $1.0\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(2) 采用HPLC法测定的防焦剂CTP有效成分质量分数与采用GB/T 24801—2009的手工滴定法测定结果无显著差异,且HPLC法省去了手工滴定法的蒸馏和滴定步骤,减少了人为因素的干扰,操作简单,操作时间从1 h缩短到仅10 min。

(3) HPLC法测定结果与实际值十分接近,说明本试验建立的样品处理方法能够完全将待测样品中要分析的成分提取出来。

总的说来,HPLC法完全可替代手工滴定法,快速、准确测定防焦剂CTP的有效成分含量。

参考文献:

- [1] 梁星宇,周木英. 橡胶工业手册[M]. 北京:化学工业出版社. 1992: 181.
- [2] 刘燕生,吴育生,黄炜,等. 国产防焦剂CTP在橡胶中的应用[J]. 轮胎工业,1994,14(5):20.

收稿日期:2016-05-16

Determination of Active Ingredient Content of Scorch Retarder CTP by High Performance Liquid Chromatographic Method

LE Susu, DONG Wenwu

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

Abstract: A method for determining active ingredient content of scorch retarder CTP was developed using

high performance liquid chromatography (HPLC) instrument. The results showed that the optimum HPLC testing parameters were as follows: detection wavelength 254 nm, mobile phase methanol/water (with a volume ratio of 75/25), tetrabutylammonium bromide concentration $0.20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, injection volume 20 μL , column temperature 30°C , and mobile phase flow rate $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Compared with the manual titration method according to GB/T 24801—2009, HPLC method was simple, fast, and the interference of operator was minimized. HPLC method could completely replace manual titration and accurately determine active ingredient content in scorch retarder CTP.

Key words: scorch retarder CTP; high performance liquid chromatography; manual titration; recovery

第7届石化行业信息系统评选表彰大会 在蓉隆重举行

中图分类号: Z62; TQ330 文献标志码: D

2016年8月16日, 中国石油和化学工业联合会主办, 中国化工情报信息协会、中国石油和化学工业联合会信息部承办的第7届全国石油和化工信息系统评选表彰大会在四川成都隆重举行。会议总结交流了“十二五”期间石化行业信息系统的出色成绩和成功经验; 表彰了信息系统过去5年涌现的72项优秀成果、43家先进单位、119名先进工作者和49家优秀报刊。北京橡胶工业研究设计院在过去5年中, 信息工作成绩突出, 共获得全国石油和化工行业优秀信息成果奖5项, 其中2014年国际橡胶会议与百年梦想 百年创业——中国橡胶工业百年纪念大会、纪录片、纪念册均获得一等奖, 中国轮胎技术研讨会暨创新成果展示会获得二等奖, 全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会以及全国橡胶工业织物和骨架材料技术研讨会均获得三等奖。全国橡胶工业信息中心和《橡胶工业》编辑部荣获先进信息单位称号。《橡胶工业》《轮胎工业》荣获优秀报刊称号。田军涛、冯涛、朱嘉、齐琳荣获先进信息工作者称号。

中国石油和化学工业联合会副会长傅向升出席大会并做主旨讲话, 高度评价了过去5年信息单位在行业发展中的重要贡献。他指出, 信息系统作为行业决策、企业决策以及各项工作决策的参谋部, 必须从行业利益出发, 坚持服务宗旨, 紧紧围绕行业发展的中心任务开展工作, 在行业运行态势和重大问题、热点难点问题上做出正确判断、传导正确信息, 发挥正确的引领作用。这个责任非常重大, 也极具挑战。全体信息工作者必须牢记自己的责任, 一如既往地为企业、行业、政府的

需求当作大事去做, 坚持把服务行业发展作为工作的出发点和落脚点, 全心全意地做好服务。也只有这样, 才能赢得自身发展的广阔空间。

本届评选委员会主任、中国化工情报信息协会会长揭玉斌做评选工作总结报告。报告指出, 本次评选结果表明, 行业信息事业正在健康发展。全行业广大信息机构、信息工作者在更新观念、开拓创新、不断满足行业信息需求的进程中做出了许多新成绩, 积累出许多新经验, 涌现出许多勤奋工作、勇于创新的新典型。许多优秀成果对制定行业或区域的发展规划、产业政策、调控措施产生了重要影响; 许多先进单位、先进工作者和优秀报刊在本行业、本领域、本专业的信息研究与传播中发挥了重要作用, 创造了许多突出成绩。以评选表彰的方式宣传先进典型、交流成功经验、探讨改革思路, 正是本次评选的主要目的。

中国涂料工业协会《中国涂料》主编樊森、全国无机盐信息总站秘书长孙树明、中石化北京化工研究院《石油化工》副主编安静、兰州石油机械研究所《石油矿场机械》杂志社主任杨本灵分别代表优秀信息成果、先进信息单位、先进信息工作者、优秀报刊的获奖单位和个人做了经验介绍。中国石油和化学工业联合会信息与市场部主任祝昉做了题为《“十三五”石油和化工经济运行的新变化与新特点》的形势报告。

中国化工情报信息协会五届三次理事会议暨信息专业论坛同期召开。会议在总结本年度工作、研究下年度计划、通过相关议案的同时, 听取了特邀专家关于信息咨询服务、会展业务运营、电商平台建设、竞争情报系统方面的专题报告, 得到了与会代表的高度评价。

(冯 涛)