

固相萃取净化-超高效液相色谱法测定硫化胶中促进剂的含量

赖冠君, 韩 潇

(万力轮胎股份有限公司, 广东 广州 510940)

摘要:采用固相萃取净化-超高效液相色谱法测定硫化胶中促进剂的含量,并用外标法进行定量。结果表明:促进剂TBBS、CBS和DCBS的质量浓度分别为0.1~0.3、0.2~0.5和0.5~1 mg·L⁻¹时,相关因数分别为0.999 5、0.999 5和0.999 8,相对标准偏差为0.033%~0.214%,定量限分别为0.05、0.1和0.12 g·kg⁻¹,检出限分别为0.008、0.020和0.004 mg·L⁻¹;回收率均大于98%。该方法测定时间短、精密度高、重复性好。

关键词:固相萃取;超高效液相色谱;促进剂;含量

中图分类号:O657.7;TQ330.38⁺5 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2018)00-0000-04

硫化促进剂是轮胎行业最基本的生产原料之一,在胶料硫化过程中能缩短硫化时间,降低硫化温度,节约生产成本,提高生产效率。促进剂TBBS(N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺)、促进剂CBS(N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺)和促进剂DCBS(N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺)均可与天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶和异戊橡胶配合使用^[1]。

目前,促进剂TBBS、DCBS和CBS的含量分析主要按照GB/T 21840—2008和GB/T 21184—2007进行,测试方法为高效液相色谱法^[2],测试时间为15~20 min。该方法在测试样品量较大的情况下相对耗时,且测试结果重复性仅为1.2%。硫化胶中促进剂含量的其他测定方法还有气相色谱法^[3]和薄层色谱法^[4-5]等,这些方法存在样品分离度低和测试结果重复性差等问题。采用固相萃取柱和超高效液相色谱仪,搭配Eclipse Plus C18不锈钢色谱柱和二极阵列检测器使用,可以缩短测试时间,降低成本,具有良好的精密度和准确度。

本工作采用固相萃取净化-超高效液相色谱法测定硫化胶中促进剂的含量,并用外标法进行定量。

作者简介:赖冠君(1990—),男,广东清远人,万力轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶性能检测与应用研究工作。

E-mail:849836686@qq.com

1 实验

1.1 主要试剂和样品

乙腈,色谱纯,市售品;促进剂TBBS、促进剂DCBS和促进剂CBS混合标准品,纯度不小于97%,市售品;二氯甲烷和甲醇,分析纯,广州化学试剂厂产品;硫化胶,自制。

1.2 主要仪器

Agilent 1290 Infinity II型超高效液相色谱仪,配有DAD二极管阵列检测器,美国安捷伦科技有限公司产品;KQ2200E型超声波清洗机,昆山市超声仪器有限公司产品;XSE205DU型电子天平,瑞士梅特勒-托利多公司产品;H2O-II-1-T型纯水机,德国赛多利斯科技有限公司产品;固相萃取柱,自制。

1.3 色谱分析

试验条件:色谱柱 ZORBAX Eclipse Plus C18色谱柱,流动相 乙腈/水混合溶液(体积比为75:25),流速 0.3 mL·min⁻¹,进样量 1 μL,检测波长 280 nm,柱温 26 ℃,运行时间 5 min,洗脱方式 无梯度洗脱。

1.4 样品制备

1.4.1 标准溶液

称取0.1 g促进剂混合标准品至100 mL容量瓶中,用二氯甲烷/甲醇混合溶液(体积比为60:40)稀释至刻度线下方,在超声清洗机中震荡5 min,使其完全溶解。取出后冷却至室温,加入二氯甲

烷/甲醇混合溶液至刻度处,分别配制质量浓度为 $0.1\sim 1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的已知纯度促进剂混合标准溶液。

1.4.2 样品溶液

称取 0.5 g (精确到 0.1 mg)剪碎并混合均匀的硫化胶试样置于 100 mL 容量瓶中,用二氯甲烷/甲醇混合溶液(体积比为 $60:40$)稀释至刻度线下方,在超声清洗机中震荡 5 min ,使其完全溶解。取出后移入固相萃取柱,冷却至室温,加入二氯甲烷/甲醇混合溶液,静置 $1\sim 2\text{ h}$,取 1 mL 上层清液,通过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 厚过滤膜过滤,吸取 $1\text{ }\mu\text{L}$ 进样液体。

1.5 测试分析

待测试仪器状态稳定后注入质量浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液,若相邻两针峰面积变化率小于 1% ,则按照不同浓度标准溶液、样品溶液的顺序测定其中促进剂的含量。

2 结果与讨论

2.1 标准溶液分析

在同一色谱条件下,分别对不同浓度标准溶液依次进样,每个样品进行3次平行测定,取平均值,结果如表1所示。由表1可知,标准溶液质量浓度的相对标准偏差(RSD)为 $0.033\%\sim 0.214\%$ 。

以标准溶液中促进剂的质量浓度为横坐标,其对应的峰面积为纵坐标作图,如图1—3所示。

表1 不同浓度标准溶液色谱分析结果

项 目	标样1	标样2	标样3	标样4	标样5
促进剂TBBS					
质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
峰面积	256.10	375.17	501.24	635.03	751.02
RSD/%	0.157	0.041	0.132	0.033	0.061
项 目	标样6	标样7	标样8	标样9	标样10
促进剂CZ					
质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.200	0.275	0.350	0.425	0.500
峰面积	432.52	458.50	481.82	508.50	531.57
RSD/%	0.102	0.142	0.089	0.183	0.117
项 目	标样11	标样12	标样13	标样14	标样15
促进剂DZ					
质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.500	0.625	0.750	0.875	1.000
峰面积	1 052.40	1 351.54	1 645.32	1 954.32	2 257.65
RSD/%	0.159	0.214	0.081	0.069	0.126

由图1—3可知,在特定范围内,促进剂TBBS,CBS和DCBS的峰面积与质量浓度呈线性关系,回归方程分别为:促进剂TBBS $y=124.97x+128.8$,相关因数(R^2)为 $0.999\ 5$;促进剂CBS $y=330.8x+366.8$, R^2 为 $0.999\ 5$;促进剂DCBS $y=301.3x+748.3$, R^2 为 $0.999\ 8$ 。

稀释标准溶液进样分析后得到促进剂的定量限:促进剂TBBS $0.05\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,促进剂CBS 0.1

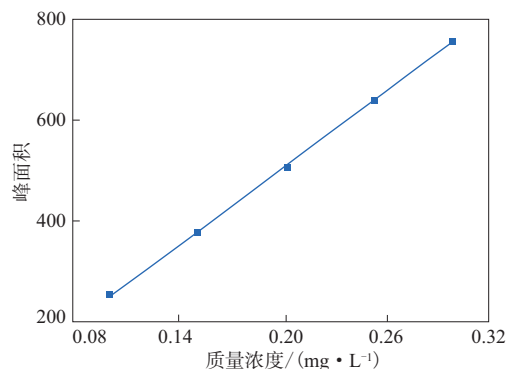


图1 促进剂TBBS的峰面积-质量浓度曲线

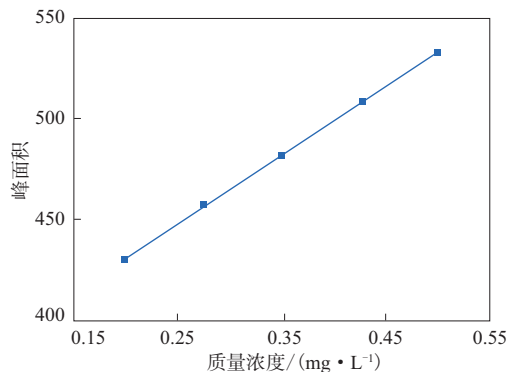


图2 促进剂CBS的峰面积-质量浓度曲线

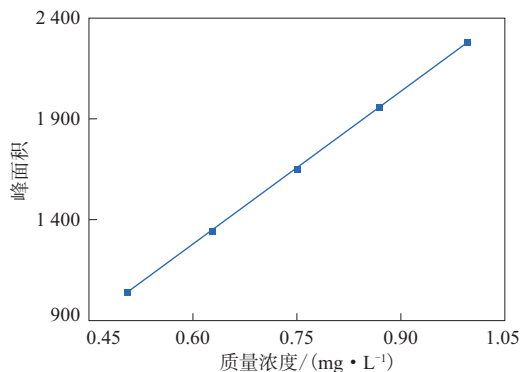


图3 促进剂DCBS的峰面积-质量浓度曲线

$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,促进剂DCBS $0.12 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。以3倍信噪比计算得到促进剂的检出限:促进剂TBBS $0.008 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,促进剂CBS $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,促进剂DCBS $0.004 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2 样品溶液分析

对5个硫化胶试样进行测试分析,结果如表2所示。由表2可知,3个试样检出促进剂TBBS,2个试样检出促进剂CBS,1个试样检出促进剂DCBS。

2.3 加标回收试验

分别对促进剂TBBS,CBS和DCBS进行加标

表2 试样中促进剂的含量		mg · kg ⁻¹				
类 别	试样编号					
	1	2	3	4	5	
促进剂TBBS	—	0.18	0.23	—	0.15	
促进剂CZ	0.34	0.22	—	—	—	
促进剂DZ	—	—	—	0.57	—	

回收。将标准溶液添加到样品溶液中,加标浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,加标量为1 mL,重复测试10次,回收率计算结果分别如表3—5所示。

从表3—5可以看出,促进剂TBBS,CBS和DCBS的回收率均在98%以上,且测定重复性较好,分别为0.031%,0.032%和0.01%,这说明前处

表3 促进剂TBBS的加标回收结果

项 目	试验序号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
峰面积	474.2	476.7	474.0	476.8	476.1	477.5	476.3	476.8	476.3	476.4
回收率/%	98.787	98.782	98.795	98.807	98.789	98.796	98.813	98.809	98.809	98.808
平均回收率/%	98.799 5									
重复率/%	0.031									

表4 促进剂CBS的加标回收结果

项 目	试验序号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
峰面积	517.1	516.9	516.4	517.8	515.8	517.3	515.7	515.7	515.9	515.8
回收率/%	98.943	98.944	98.951	98.945	98.935	98.944	98.919	98.942	98.937	98.936
平均回收率/%	98.939 6									
重复率/%	0.032									

表5 促进剂DCBS的加标回收结果

项 目	试验序号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
峰面积	499.1	503.8	508.5	499.1	501.5	501.3	499	510.3	495.3	498.8
回收率/%	99.462	99.451	99.457	99.454	99.452	99.463	99.452	99.454	99.461	99.454
平均回收率/%	99.456									
重复率/%	0.010									

理及检测方法几乎不受硫化胶基体的影响。

3 结论

采用固相萃取净化-超高效液相色谱法测定促进剂TBBS,CBS和DCBS的含量,促进剂质量浓度在 $0.1 \sim 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内其峰面积与质量浓度呈线性关系,相对标准偏差为0.033%~0.214%。促进剂TBBS,CBS和DCBS的定量限分别为0.05,0.1和 $0.12 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,检出限分别为0.008,0.02和 $0.004 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,回收率均在98%以上,重复率分别为0.031%,0.032%和0.01%。该方法净化分离度高,重复性好,测试成本低。

参考文献:

[1] 杨慧明,张勇,白文智. 高效液相色谱法测定橡胶促进剂TBBS[J]. 分析测试技术与仪器,2002,8(4):245-247.
[2] 延威,黄德雄,周丹青. 气相色谱-质谱联用法鉴定硫化胶中促进剂[J]. 橡胶工业,2018,65(2):223-226.
[3] 李海燕,董彩玉,范山鹰. 硫化胶中促进剂NS的定性检测[J]. 橡胶工业,2016,63(8):502-505.
[4] 崔庆新,刘桂华,牛梅菊. 气相色谱法测定促进剂NS的纯度[J]. 橡胶工业,2005,52(9):562-562.
[5] 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, 2016,46(2):231-233.

收稿日期:2018-09-26

Determination of Accelerator Content in Vulcanizate by Solid Phase Extraction and Purification-Ultra Performance Liquid Chromatography Method

LAI Guanjun, HAN Xiao

(Wanli Tire Corporation Limited, Guangzhou 510940, China)

Abstract: The content of accelerator in vulcanizate was determined by solid phase extraction and purification-ultra performance liquid chromatography method, which was quantified by external standard method. The results showed that, when the mass concentrations of accelerator TBBS, accelerator CBS and accelerator DCBS were respectively $0.1 \sim 0.3$, $0.2 \sim 0.5$ and $0.5 \sim 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the correlation factors were 0.999 5, 0.999 5 and 0.999 8, respectively, the relative standard deviations were $0.033\% \sim 0.214\%$, and the limits of quantification were respectively 0.05 , 0.1 and $0.12 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, the detection limits were respectively 0.008 , 0.020 and $0.004 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the recovery rates were all more than 98%. The method had short testing time, high precision and good repeatability.

Key words: solid phase extraction; ultra performance liquid chromatography; accelerator; content