



中华人民共和国国家标准

GB/T 6029—2016
代替 GB/T 6029—1996

硫化橡胶 促进剂的测定 薄层色谱法

Rubber, vulcanized—Determination of accelerants—
Thin layer chromatographic method

2016-10-13 发布

2017-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 6029—1996《硫化橡胶中促进剂的检定 薄层色谱法》。与 GB/T 6029—1996 相比,主要技术变化如下:

- 删除了展开剂“正己烷-甲苯溶液”(见 1996 年版 4.1.4);
- 增加了对浓氨水浓度的规范(见 4.2.1);
- 增加了对仪器使用要求的规范(见 5.1,5.2,5.3);
- 增加了对仪器名称的规范(见 5.4);
- 增加了玻璃板规格要求(见 5.9);
- 增加了超声波萃取方法(见 7.1);
- 修改了标准谱图的记录与保存方式(见 10.1,1996 年版的 10.1);
- 增加了试验报告部分(见第 11 章)。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会(SAC/TC 35)归口。

本标准起草单位:双钱集团股份有限公司、西双版纳州质量技术监督综合检测中心、广州市华南橡胶轮胎有限公司、中国石油天然气股份有限公司独山子石化公司研究院、北京橡胶工业研究设计院。

本标准主要起草人:顾勤、刀建华、商伟俊、孙枫、范山鹰、裴成玉、毕学瑞、周秀良、王文祥、丁晓英。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB 6029—1985、GB/T 6029—1996。

硫化橡胶 促进剂的测定 薄层色谱法

警告：使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题，使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了使用薄层色谱测定硫化橡胶中促进剂的方法。

本标准适用于硫化橡胶和混炼胶中促进剂(噻唑类、次磺酰胺类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类和胍类)及其部分转化物的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 3516 橡胶 溶剂抽出物的测定

3 原理

在薄层层析过程中，由于促进剂及其转化物化学结构的不同，导致在液-固相中分配系数的差异，以此达到分离的目的。在薄层板或涂有硅胶的玻璃板上进行点样、展开和显色。然后按形成图谱中斑点的颜色、形状及比移值 R_f 来确定相应的促进剂。

4 试剂

4.1 一般规定

4.1.1 本标准中所用溶液以“%”表示的均指质量分数(特殊注明除外)。

4.1.2 当溶液中出现浑浊、沉淀或颜色变化等现象时，应重新制备。

4.1.3 除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

4.2 展开剂

4.2.1 浓氨水

质量分数为 25%~28%。

4.2.2 无水乙醇-浓氨水-甲苯溶液

取 0.5 mL 的无水乙醇和 0.05 mL 的浓氨水，加入到 100 mL 的甲苯溶液中。

4.2.3 丙酮-浓氨水-甲苯溶液

取 10 mL 丙酮和 0.2 mL 的浓氨水，加入到 100 mL 的甲苯中。

4.2.4 无水乙醇-冰乙酸-甲苯溶液

取 30 mL 的无水乙醇和 10 mL 的冰乙酸,加入到 60 mL 的甲苯溶液中。

4.2.5 无水乙醇-正己烷-甲苯溶液

取 12 mL 的无水乙醇和 30 mL 的正己烷,加入到 58 mL 的甲苯中。

4.3 显色剂

4.3.1 2,6-二氯醌氯亚胺乙醇溶液(0.2%)

将 0.2 g 2,6-二氯醌氯亚胺溶于 100 g 无水乙醇中(宜现用现配,配制后保存于冰箱中冷藏)。

4.3.2 缓冲喷雾剂

将 3.5 g 氢氧化钠和 23.4 g 四硼酸钠溶于水中,稀释至 1 000 mL,与 2,6-二氯醌氯亚胺乙醇溶液配合使用。

4.3.3 苯并戊三酮乙醇溶液(0.2%)

将 0.2 g 苯并戊三酮溶于 100 g 无水乙醇中。

4.3.4 硫酸铜溶液(1%)

将 1 g 硫酸铜溶于水中,稀释至 100 mL。

4.3.5 淀粉-碘化钾溶液

将 1%的淀粉溶液和 10%的碘化钾混合于茶色试剂瓶中。

4.3.6 碘化钾-淀粉-硫酸溶液

将淀粉-碘化钾溶液(4.3.5),用硫酸酸化,控制 pH 值为 4~5。

4.3.7 漂白粉溶液(5%)

将 5 g 漂白粉溶于水中,稀释至 100 mL。使用时配制,取其清液使用。

4.4 薄层板吸附剂

硅胶-G(薄层层析用)。

4.5 薄层板胶粘剂

羧甲基纤维素钠(0.1%~0.2%):将 0.1 g~0.2 g 羧甲基纤维素钠溶于水中,稀释至 100 mL。

4.6 其他试剂

4.6.1 石油醚:沸程为 40℃~60℃;

4.6.2 三氯甲烷。

5 仪器

5.1 烘箱:能进行空气循环,温度可控制在 $(110\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。

- 5.2 分析天平:精确至 0.1 mg。
- 5.3 点样器:玻璃毛细管(直径为 0.5 mm,长度为 100 mm)或微量注射器。
- 5.4 色谱展开缸:密闭玻璃槽(长度为 125 mm,宽度为 70 mm,高度为 220 mm)。(可选)
- 5.5 抽提装置:按 GB/T 3516 中规定。
- 5.6 喷雾瓶:玻璃喷雾瓶或医用喉头喷雾瓶。
- 5.7 超声波清洗器。(可选)
- 5.8 薄层层析板。
- 5.9 玻璃板:规格为:200 mm×50 mm、200 mm×70 mm、200 mm×200 mm,厚度:3 mm~5 mm。(可选)
- 5.10 涂布器:能在玻璃板(5.9)上均匀涂布厚度为 0.2 mm~0.3 mm 硅胶层的装置。(可选)

6 薄层板及展开缸的制备

6.1 薄层层析板的制备

将薄层板吸附剂(4.4)与薄层板胶粘剂(4.5)按 1:2 的比例调成糊状,用涂布器(5.10)将糊状硅胶涂于玻璃板(5.9)上。在室温下放置干燥至硅胶固化。涂层厚度应保持在 0.2 mm~0.3 mm。然后放入烘箱(5.1)中,在 $(110\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下干燥活化 1.5 h~2 h。活化后的薄层板应在干燥器内保存,但不得超过 4 d,否则应再次活化方可使用。或可使用市售的符合规格的薄层层析板。

6.2 色谱展开缸的制备

在色谱展开缸(5.4)内加入试验所选用的展开剂,液面距色谱展开缸底 15 mm~20 mm。轻微搅拌,静置至液面稳定,即可使用。展开剂可重复使用数次。

7 操作步骤

7.1 试样的制备

称取已剪成 1 mm×1 mm×1 mm 的试样 2.5 g~3.0 g,用滤纸包好放入抽提装置(5.5)中,用丙酮抽提 2 h~4 h,将抽提液在低于 70 °C 的温度下浓缩至 5 mL 左右待用。也可用丙酮和三氯甲烷在常温下浸泡 30 min 或者置于超声波清洗器(5.7)中间断性超声萃取 30 min,取其清液待用。

7.2 点样

7.2.1 点样体积在 5 μL 左右时,可得到最好的色谱图,最多不超过 10 μL ,体积太大时展开后的斑点不易集中。为此可适当调节抽提液浓度,以便在所限定的点样体积内得到最好的色谱图。

7.2.2 在距薄层层析板(5.8)一端 25 mm 处轻划一条基线,距基线 150 mm 处轻划一条上限线,用玻璃毛细管或微量注射器于基线上点样,点样斑点直径不应超过 6 mm,太大会影响分离效果。同一块板上可点数个样品斑点,各点间隔不小于 15 mm~20 mm,待点样斑点稍干后即可展开。

7.3 展开

将已点好试样的薄层板有点样斑点的一端朝下置于色谱展开缸(5.4)中。为保证试样在色谱展开缸(5.4)内为展开剂的蒸汽所饱和,可在展开缸内壁贴一张滤纸。在展开过程中勿打开展开缸盖。待饱和状态的展开剂上升至上限线时将板取出,晾干后显色。展开时环境温度不应低于 18 °C,否则影响分辨率。

7.4 显色

将展开后的薄层板用显色剂喷淋后斑点颜色即可显现。待显色稳定(约 30 min 左右)进行结果判定。若选用 2,6-二氯醌氯亚胺乙醇溶液(4.3.1)为显色剂及缓冲喷雾剂(4.3.2),先喷淋 2,6-二氯醌氯亚胺乙醇溶液(4.3.1),晾干后再喷淋缓冲喷雾剂(4.3.2)。

如果出现严重拖尾现象而影响测定结果时,可将点好试样抽出液的薄层板先在石油醚(4.6.1)中展开至薄层板顶端,取出薄层板在通风处自然晾干后再在所需展开剂中展开,显色。

8 展开剂及显色剂的选择

8.1 由于试样中所含促进剂类别不同,测定时应根据促进剂种类选用相应的展开剂及显色剂。

8.2 一般样品分析均可选用展开剂无水乙醇-浓氨水-甲苯溶液(4.2.2)或丙酮-浓氨水-甲苯溶液(4.2.3)展开,选用显色剂 2,6-二氯醌氯亚胺乙醇溶液(4.3.1)及缓冲喷雾剂(4.3.2)显色。

8.3 测定二硫代氨基甲酸盐类促进剂时,可选用无水乙醇-浓氨水-甲苯溶液(4.2.2)、丙酮-浓氨水-甲苯溶液(4.2.3)或无水乙醇-正己烷-甲苯溶液(4.2.5)展开,用 2,6-二氯醌氯亚胺乙醇溶液(4.3.1)及缓冲喷雾剂(4.3.2)显色,或用硫酸铜溶液(4.3.4)显色。

8.4 测定胍类促进剂,可选用无水乙醇-冰乙酸-甲苯溶液(4.2.4)展开,用漂白粉溶液(4.3.7)显色。

8.5 在硫化橡胶中,测定次磺酰胺类促进剂,仅可测出其分解产物噻唑类化合物及相应的胺类化合物。例如对加入促进剂 CBS(*N*-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺)或促进剂 DCBS(*N,N*-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺)测定时,可测到噻唑类促进剂的斑点及环己胺或二环己胺的斑点。环己胺及二环己胺的测定可按以下方法:取剪细的硫化橡胶样品 3.0 g~4.0 g,用三氯甲烷或丙酮在常温下浸泡 1 h,选用无水乙醇-冰乙酸-甲苯溶液(4.2.4)或无水乙醇-正己烷-甲苯溶液(4.2.5)展开,用苯并戊三酮乙醇溶液(4.3.3)显色,然后在(110±2)℃烘箱(5.1)内烘约 5 min。显桃红色。

8.6 测定混炼胶中次磺酰胺类促进剂与噻唑类促进剂,展开后可选用淀粉-碘化钾溶液(4.3.5)显色,前者显蓝色,后者显白色。测定二苯并噻唑促进剂,2-硫醇基苯并噻唑及其锌盐和含有此类化合物的促进剂,展开后可选用碘化钾-淀粉-硫酸溶液(4.3.6)显色,前者显蓝色,后者显白色。

9 试验结果

9.1 结果计算

比移值 R_f 按式(1)计算:

$$R_f = \frac{a}{A} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

a ——基线至斑点中心的距离,单位为毫米(mm);

A ——基线至上限线的距离,单位为毫米(mm)。

R_f 值保留两位小数。

9.2 结果判别

按照各自实验室的标准谱图与试样谱图进行比较,按斑点的颜色、形状及 R_f 值,初步确定促进剂类别,然后用预测的促进剂,选择合适的溶剂溶解配成溶液,在同一块薄层板上将试样抽出液与预测的促进剂或转化物按上述方法点样、展开、显色进行对比方可最终确定结果。

10 标准谱图

10.1 取原材料促进剂为标准样品,用合适的溶剂溶解后,配制成 1 mg/mL~10 mg/mL 浓度的溶液,按上述方法点样、展开、显色。将得到的谱图用照片记录并保存。

10.2 因为试样中有各种不同组分,许多促进剂都是由多种组分组成,并且有多种的斑点形状,有些甚至拖尾、条状等,所以准确的图形和照片比只用单一的颜色和 R_f 值更重要,斑点的颜色及形状更有助于结果判断。

11 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 引用标准的名称及编号;
 - b) 样品的详细说明;
 - c) 试验条件:展开剂类型和体积比,抽提或浸泡方法和所使用的溶剂;
 - d) 试验结果: R_f 值和促进剂的名称或种类;
 - e) 在试验过程中观察到的任何异常现象;
 - f) 试验日期。
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
硫化橡胶 促进剂的测定 薄层色谱法
GB/T 6029—2016

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2016年11月第一版

*

书号: 155066 • 1-54810

版权专有 侵权必究



GB/T 6029-2016