



中华人民共和国国家标准

GB/T 4499—2016
代替 GB/T 4499—1997

硫化橡胶 防老剂的测定 薄层色谱法

Rubber, vulcanized—Determination of antidegradants—
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 4499—1997《硫化橡胶中防老化剂的测定 薄层色谱法》。与 GB/T 4499—1997 相比,主要技术变化如下:

- 增加了“试验定性所用防老剂标准品”的说明(见 4.6);
- 修改了点样斑点体积的描述(见 7.2.1,1997 年版的 7.2);
- 增加了展开剂使用的描述(见 7.3);
- 增加了展开后斑点位置的描述(见 7.3);
- 增加了“ R_f 保留两位小数”的要求(见 9.1,1997 年版的 8.1);
- 增加了试验报告部分(见第 10 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:西双版纳州质量技术监督综合检测中心、中国石油天然气股份有限公司独山子石化研究院、广州市华南橡胶轮胎有限公司、北京橡胶工业研究设计院、沈阳市化工学校、青岛伊科思新材料股份有限公司、双钱集团股份有限公司。

本标准主要起草人:郑向前、孙枫、周秀良、范山鹰、脱锐、林庆菊、吴秀萍、杨映华、王文祥、梁亚平、丁晓英、牛华峰、左继强。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB 4499—1984、GB/T 4499—1997。

硫化橡胶 防老剂的测定 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

本标准规定了用薄层色谱对硫化橡胶中防老剂进行测定的方法。

本标准适用于测定硫化橡胶或混炼橡胶中的防老剂(醛胺类、酮胺类、仲胺类、对苯二胺类、双酚类、多元酚类以及磷酸酯类)。

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,由于防老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。在薄层层析硅胶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 来确定相应的防老剂。

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 的丙酮和 0.2 mL 的浓氨水,加入到 100 mL 的甲苯溶液中。

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(建议现用现配,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(4.3.1)配合使用。

4.4 薄层层析硅胶板吸附剂

硅胶-G(自制薄层层析硅胶板时使用)。

4.5 薄层层析硅胶板胶粘剂

质量分数为 0.1%~0.2%的羧甲基纤维素钠溶液,前一天配制,使用时取其清液(自制薄层层析硅胶板时使用)。

4.6 防老剂标准品

试验定性用。

4.7 其他试剂

4.7.1 石油醚:沸程为 40℃~60℃。

4.7.2 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 ± 2) ℃。

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:密闭玻璃缸(长度为 125 mm,宽度为 70 mm,高度为 220 mm)。

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 薄层层析硅胶板。

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 薄层层析板及色谱展开缸的制备

6.1 薄层层析硅胶板的制备

将薄层层析硅胶板吸附剂(4.4)与薄层层析硅胶板胶粘剂(4.5)按 1:2 的比例调成糊状,用涂布器将糊状硅胶涂于玻璃板上,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

放入烘箱中,在 $(110\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下干燥活化 1.5 h~2 h。活化后的薄层层析硅胶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硅胶板(5.8)。

6.2 色谱展开缸的制备

在色谱展开缸内加入试验所选用的展开剂,液面距缸底 15 mm~20 mm。轻微搅拌,静置至液面稳定即可使用。由于展开剂易挥发,且挥发速率不一致,因此应尽量密闭色谱展开缸,以保证展开剂极性的一致性。展开剂可重复使用,但重复使用次数不宜过多。

7 操作步骤

7.1 试样的制备

7.1.1 称取已剪成直径约 1 mm 的试样 2.5 g~3.0 g,用滤纸包好放入抽提器中,用丙酮或无水乙醇抽提 2 h~4 h,将抽提液在低于 50°C 的温度下浓缩至 5 mL 左右待用。为了避免防老剂的热分解,也可用其他方法,如用丙酮或无水乙醇在常温下浸泡 8 h~12 h,也可用三氯甲烷在常温下浸泡 30 min,取其清液待测。如果浸泡效果不理想,可使用超声振荡。

7.1.2 如果试样中含油量过大影响结果时,可用无水乙醇抽提。浓缩冷却后,油和乙醇分层,取乙醇层进行试验,或将点好试样抽提液的薄层层析硅胶板先在石油醚中展开至薄层层析硅胶板顶端,取出薄层层析硅胶板在通风处自然晾干后,再在所需展开剂中展开、显色。

7.2 点样

7.2.1 点样体积在 $5\ \mu\text{L}$ 左右时,可得到最好的色谱图,最多不超过 $10\ \mu\text{L}$,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 在距薄层层析硅胶板一端 25 mm 处轻划一条基线,距基线 150 mm 处轻划一条上限线,用毛细管或微量注射器于基线上点样,点样体积要尽可能适中,直径在 2 mm~4 mm 为宜,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,待点样斑点稍干后即可展开。

7.3 展开

将已点好试样抽提液的薄层层析硅胶板有点样斑点的一端朝下置于色谱展开缸中。为保证在色谱展开缸内为展开剂的蒸汽所饱和,可在色谱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,晾干后待显色。展开时环境温度不应低于 18°C ,否则影响分辨率。应控制基线至斑点的距离在基线至上限线距离的 50%~80%之间,否则更换极性适合的展开剂。

7.4 显色

将展开后的薄层层析硅胶板用 2,6-二氯醌氯亚胺乙醇溶液(4.3.1)喷淋,晾干后再用缓冲喷雾剂(4.3.2)喷淋,斑点颜色即可显现。待显色稳定(30 min 左右)进行鉴定。

注:可参见附录 A 根据具体情况选择合适的展开剂和显色剂。

8 试验结果

8.1 结果计算

比移值 R_f 按式(1)计算:

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

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 保留两位小数。

8.2 结果判断

参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，初步确定防老剂类别，然后用预测的防老剂标准品(4.6)，选择合适的溶剂溶解配成溶液，在同一块薄层层析硅胶板上将试样抽提液与预测的防老剂标准品(4.6)按上述方法点样、展开、显色进行对比，方可最终确定结果。

9 标准谱图

- 9.1 取防老剂标准品(4.6)，用合适溶剂溶解后，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。将得到的谱图照像记录并保存。
- 9.2 因为很多复杂的防老剂包含不同的组分，并且有不同的斑点形状，有些甚至呈拖尾和条状等，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。

10 试验报告

- 试验报告应包括下列内容：
- a) 本标准的名称和编号；
 - b) 样品的详细信息；
 - c) 试验条件：展开剂类型和体积比，抽提浸泡方法和所使用的溶剂；
 - d) 试验结果： R_f 值和防老剂名称或种类；
 - e) 在试验过程中观察到的任何异常现象；
 - f) 试验日期。

附 录 A
(资料性附录)
展开剂和显色剂的选择

展开剂和显色剂的选择随分析者所遇到的具体情况而定,下面所列举的展开剂和显色剂供参考。

A.1 展开剂

A.1.1 乙酸乙酯-正庚烷溶液

取 10 mL 的乙酸乙酯加入到 90 mL 的正庚烷中。

A.1.2 甲苯

A.1.3 乙酸乙酯-甲苯溶液

取 5 mL 的乙酸乙酯加入到 95 mL 的甲苯溶液中。

A.1.4 二乙胺-环己烷溶液

取 25 mL 的二乙胺加入到 75 mL 的环己烷中。

A.1.5 甲苯-正庚烷溶液

取 50 mL 的甲苯加入到 50 mL 的正庚烷中。

A.2 显色剂

A.2.1 取 1 g 重氮化对氨基苯磺酸,1 g 对氨基苯磺酸和 1 g 亚硝酸钾溶于 1 mol/L 的 200 mL 盐酸中。

A.2.2 过氧化苯甲酰甲苯溶液(40 g/L)(当天使用)。

A.2.3 吐仑试剂:取质量分数为 5% 的硝酸银溶液 0.5 mL 和 2 滴 2 mol/L 的氢氧化钠溶液混合。在此沉淀中滴加 2%(体积分数)氨水溶液,至沉淀消失,并加入等体积的 95%(体积分数)乙醇溶液。

A.2.4 硝酸铋溶液:将 7.5 g 无水硝酸铋溶解于 1 mL 硝酸和 150 mL 水的混合液中。

A.2.5 2,6-二氯醌氯亚胺乙醇溶液(0.1%)。

A.2.6 与 A.2.5 共同使用的缓冲喷雾剂:溶解 3.3 g 氢氧化钠和 23.4 g 十水合四硼酸钠于 1 000 mL 水中。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
硫化橡胶 防老剂的测定 薄层色谱法
GB/T 4499—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 • 1-54811

版权专有 侵权必究



GB/T 4499—2016