

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ
ANALYTICAL CHEMISTRY

УДК 543.054 +614.37
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-289-295>

Поступила в редакцию 10.10.2017
Received 10.10.2017

А. В. Юхник, С. М. Лещёв

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСКОРИТЕЛЕЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ
В ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ
ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Аннотация. Разработана методика одновременного определения альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата и этилцимата в водных вытяжках, полученных в ходе выполнения санитарно-химических исследований методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Определение основано на градиентном разделении альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата и этилцимата, извлеченных водой из объектов исследования, на колонке Waters XTerra MS C18 длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, зернением фазы 5 мкм, при рабочих длинах волн детектора 265 и 320 нм. Время удерживания составило (мин): для альтакса – $10,3 \pm 0,2$, каптакса – $3,6 \pm 0,2$, тиурама Д – $9,0 \pm 0,2$, тиурама Е – $12,3 \pm 0,2$, цимата – $11,0 \pm 0,2$, этилцимата – $15,5 \pm 0,2$. Показано, что методика линейна в диапазоне 0,05 – 0,60 мкг/мл для альтакса, 0,005–0,60 мкг/мл для каптакса, 0,005–0,75 мкг/мл для тиурама Д и тиурама Е, 0,01–0,90 мкг/мл для цимата и этилцимата. С использованием калибровочного графика и стандартного отклонения аналитического сигнала рассчитан предел определения, который составил (мкг/мл): 0,01 – для альтакса, 0,002 – для каптакса, 0,003 – для тиурама Д, 0,005 – для тиурама Е, 0,01 – для цимата и этилцимата.

Ключевые слова: ускорители вулканизации, альтакс, каптакс, тиурам Д, тиурам Е, цимат, этилцимат, высокоэффективная жидкостная хроматография

Для цитирования. Юхник, А. В. Количественное определение ускорителей вулканизации в полимерных материалах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / А. В. Юхник, С. М. Лещёв // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 289–295. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-289-295>

A. V. Yukhnik, S. M. Leschev

Belarusian State University, Minsk, Belarus

**DETERMINATION OF VULCANIZATION ACCELERATORS IN ANALYSIS OF POLYMER MATERIALS
BY HPLC**

Abstract. A method of simultaneous determination of altax, captax, thiuram D, thiuram E, thimate and ethylthimate in aqueous extracts in the sanitary-chemical analysis by high performance liquid chromatography has been developed. Determination was based on the gradient separation of altax, captax, thiuram D, thiuram E, thimate, ethylthimate extracted by water from test objects using Waters XTerra MS C18 column of 250 mm length, internal diameter 4.6 mm, graining phase 5 μm , while UV detection wavelengths were 265 nm and 320 nm. Retention times were 10.3 ± 0.2 min for altax, 3.6 ± 0.2 min for captax, 9.0 ± 0.2 min for thiuram D, 12.3 ± 0.2 min for thiuram E, 11.0 ± 0.2 min for thimate, 15.5 ± 0.2 min for ethylthimate. It has been shown that the method is linear in the range of 0.05–0.60 mkg/ml for altax, 0.005–0.60 mkg/ml for captax, 0.005–0.75 mkg/ml for thiuram D and thiuram E, 0.01–0.90 mkg/ml for thimate and ethylthimate. Using the calibration graph and standard deviations of analytical signal, following limits of quantification were calculated: 0.01 mkg/ml for altax, 0.002 mkg/ml for captax, 0.003 mkg/ml for thiuram D, 0.005 mkg/ml for thiuram E, 0.01 mkg/ml for thimate and ethylthimate.

Keywords: vulcanization accelerators, altax, captax, thiuram D, thiuram E, thimate, ethylthimate, high performance liquid chromatography

For citation. Yukhnik A. V., Leschev S. M. Determination of vulcanization accelerators in analysis of polymer materials by HPLC. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 3, pp. 289–295 (In Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-289-295>

Введение. Полимерные материалы благодаря их высокой эластичности, большой прочности, высокому сопротивлению к истиранию, воздухо-, газо- и водонепроницаемости, высоким диэлектрическим характеристикам, возможности придания им морозо- и теплостойкости, стойкости к агрессивным средам широко используются в различных отраслях народного хозяйства. Существенное влияние на формирование комплекса физико-механических, химических и эксплуатационных свойств полимерных изделий оказывают малые добавки в составе реакционных смесей, известные под названием ускорители вулканизации. В современной технологии полимерного производства важнейшее значение имеют органические ускорители. Наиболее распространенными органическими ускорителями вулканизации являются альтакс, каптакс, тиурам Д, тиурам Е, цимат и этилцимат (рис. 1). Эти соединения выполняют универсальные функции. Они не только ускоряют процесс вулканизации, но и играют основную роль при формировании пространственной структуры, от которой зависят физико-механические, химические и эксплуатационные свойства изделий [1].

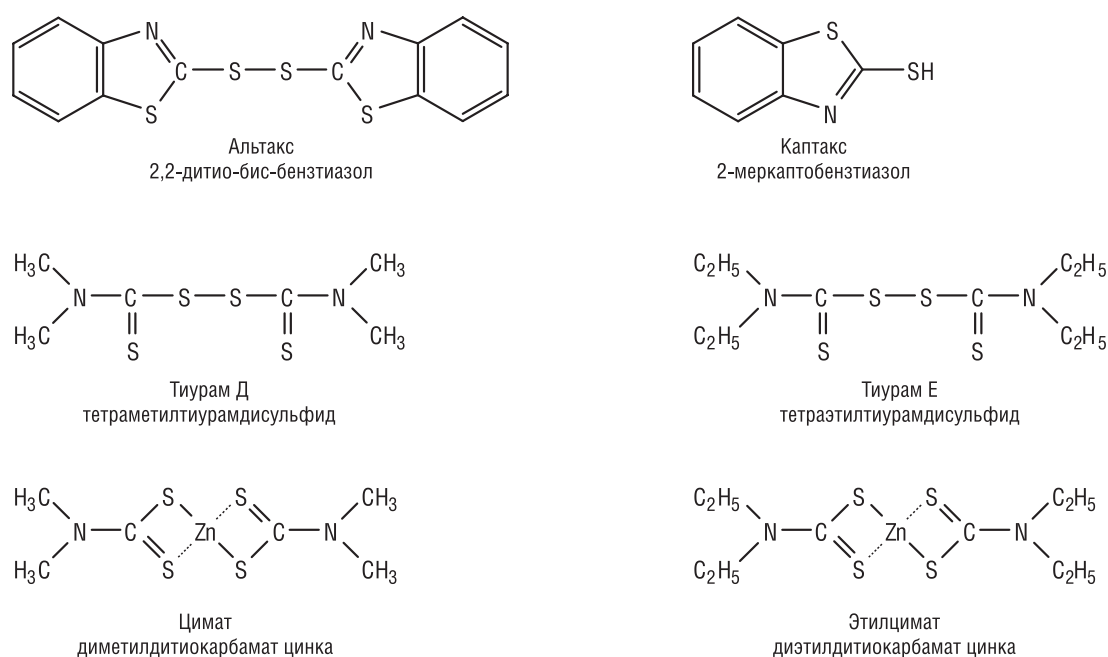


Рис. 1. Структурные формулы

Fig. 1. Structure formulas

Химическая природа эластомеров и ингредиентов, входящих в состав полимерных композиций, обуславливают возможность перехода в контактирующие с ними среды веществ, способных в ряде случаев оказывать отрицательное влияние на здоровье людей. В целях защиты здоровья населения и обеспечения безопасности применения полимерных изделий, предназначенных для медицинских целей, контакта с пищевыми продуктами и парфюмерно-косметической продукцией, для детей и подростков, разработана система подтверждения их качества и безопасности.

Санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования, изложенные в Технических регламентах Таможенного союза ТР ТС 007/2011 «О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков», ТР ТС 008/2011 «О безопасности игрушек», ТР ТС 019/2011 «О безопасности средств индивидуальной защиты» и Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требованиях к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору, устанавливают максимальные значения показателей химической безопасности полимерных материалов и изделий из них.

Согласно ТР ТС 007/2011 и ТР ТС 008/2011, максимально допустимые количества миграции (ДКМ) в водную среду из продукции, предназначенной для детей и подростков, альтакса и каптакса составляют 0,4 мг/л, тиурама Д, тиурама Е и этилцимата – 0,5, цимата – 0,6 мг/л [2, 3]. Согласно ТР ТС 019/2011 ДКМ, в водную среду из средств индивидуальной защиты альтакса и каптакса составляют 0,4 мг/л, тиурама Д и тиурама Е – 0,5, цимата – 0,6, этилци-

мата – 0,05 мг/л [4]. По Единым санитарно-эпидемиологическим и гигиеническим требованиям к изделиям медицинского назначения ДКМ в водную среду альтакса и каптакса составляют 0,15 мг/л, тиурама Д и тиурама Е – 0,5, цимата – 0,03, этилцимата – 0,01 мг/л [5].

Цель исследования – разработать методику определения содержания альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата и этилцимата при совместном присутствии в водных вытяжках, полученных при санитарно-химическом анализе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Материалы и методы. Исследования проводились на жидкостном хроматографе фирмы Agilent Technologies, оснащенный диодно-матричным детектором, обеспечивающим возможность выполнения анализа при нескольких длинах волн одновременно. В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрила и воды для хроматографии, скорость подвижной фазы составила 1,0 мл в минуту, а объем вводимой пробы – 100 мкл. Все испытания проводились при температуре 20 ± 2 °С.

Линейность и диапазон применения устанавливали по серии стандартных растворов, содержащих от 0,05 до 0,60 мкг/мл альтакса, от 0,005 до 0,60 мкг/мл каптакса, от 0,005 до 0,75 мкг/мл тиурама Д и тиурама Е и от 0,01 до 0,90 мкг/мл цимата и этилцимата. Исходный стандартный раствор готовили растворением стандартного образца в ацетонитриле. Рабочие стандартные растворы получали путем соответствующего разбавления исходного стандартного раствора водой для хроматографии.

Объектами исследования при разработке методики являлись водные растворы альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата, этилцимата и водные вытяжки из детских игрушек, воздушных шаров, хирургических, ортопедических и смотровых латексных перчаток. Водные вытяжки из резиновых детских игрушек и латексных воздушных шаров готовили, согласно СанПиН 2.4.7.14-34-2003 [6]. Исследуемый образец тщательно промывали нагретой водопроводной водой, ополаскивали дистиллированной водой, просушивали фильтровальной бумагой. Образец измельчали на кусочки 1×1 см², взвешивали и помещали в стеклянный сосуд с пришлифованной пробкой, заливали дистиллированной водой, предварительно нагретой до 37 °С, в соотношении массы образца (г) к объему водной вытяжки (см³) 1 : 10. В другой стеклянный сосуд с пришлифованной пробкой наливали предварительно нагретую до 37 °С дистиллированную воду (контрольная проба). Сосуды с образцом и контрольной пробой выдерживали в сушильном шкафу в течение 3 ч при температуре 37 °С. Затем вытяжки выливали в сухие стерильные контейнеры, охлаждали до комнатной температуры и анализировали.

Водные вытяжки из резиновых и латексных перчаток готовили, согласно Инструкции 1.1.10-12-41-2006 [7]. У образца измеряли общую площадь поверхности (с точностью до 1 см²), разделяли на части и помещали в стеклянный сосуд с пришлифованной пробкой, заливали дистиллированной водой, предварительно нагретой до 37 °С, в соотношении площади поверхности образца (см²) к объему модельной среды (см³) 6 : 1. В другой стеклянный сосуд с пришлифованной пробкой наливали предварительно нагретую до 37 °С дистиллированную воду (контрольная проба). Сосуды с образцом и контрольной пробой выдерживали в сушильном шкафу в течение 72 ч при температуре 37 °С. Затем вытяжки выливали в сухие стерильные контейнеры, охлаждали до комнатной температуры и анализировали.

Результаты и их обсуждение. Разработанная методика одновременного определения содержания альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата и этилцимата, извлеченных водой из объектов исследования, основана на градиентном разделении на колонке Waters XTerra MS C18 длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, зернением фазы 5 мкм при рабочих длинах волн детектора 265 и 320 нм. Время удерживания составило (мин): для альтакса $10,3 \pm 0,2$, каптакса $3,6 \pm 0,2$, тиурама Д $9,0 \pm 0,2$, тиурама Е $12,3 \pm 0,2$, цимата $11,0 \pm 0,2$, этилцимата $15,5 \pm 0,2$ (рис. 2).

Учитывая, что задачей исследования было одновременное определение ускорителей вулканизации в водных вытяжках, условия хроматографирования подбирали таким образом, чтобы время хроматографирования не превышало 30 мин и коэффициенты асимметрии пиков лежали в диапазоне от 0,8 до 1,2. При выбранных условиях хроматографирования наблюдаются четкие симметричные пики, коэффициенты асимметрии составили: 0,90 – для альтакса, 0,92 – для каптакса, 0,99 – для тиурама Д, 0,99 – для тиурама Е, 0,96 – для цимата и 0,88 – для этилцимата.

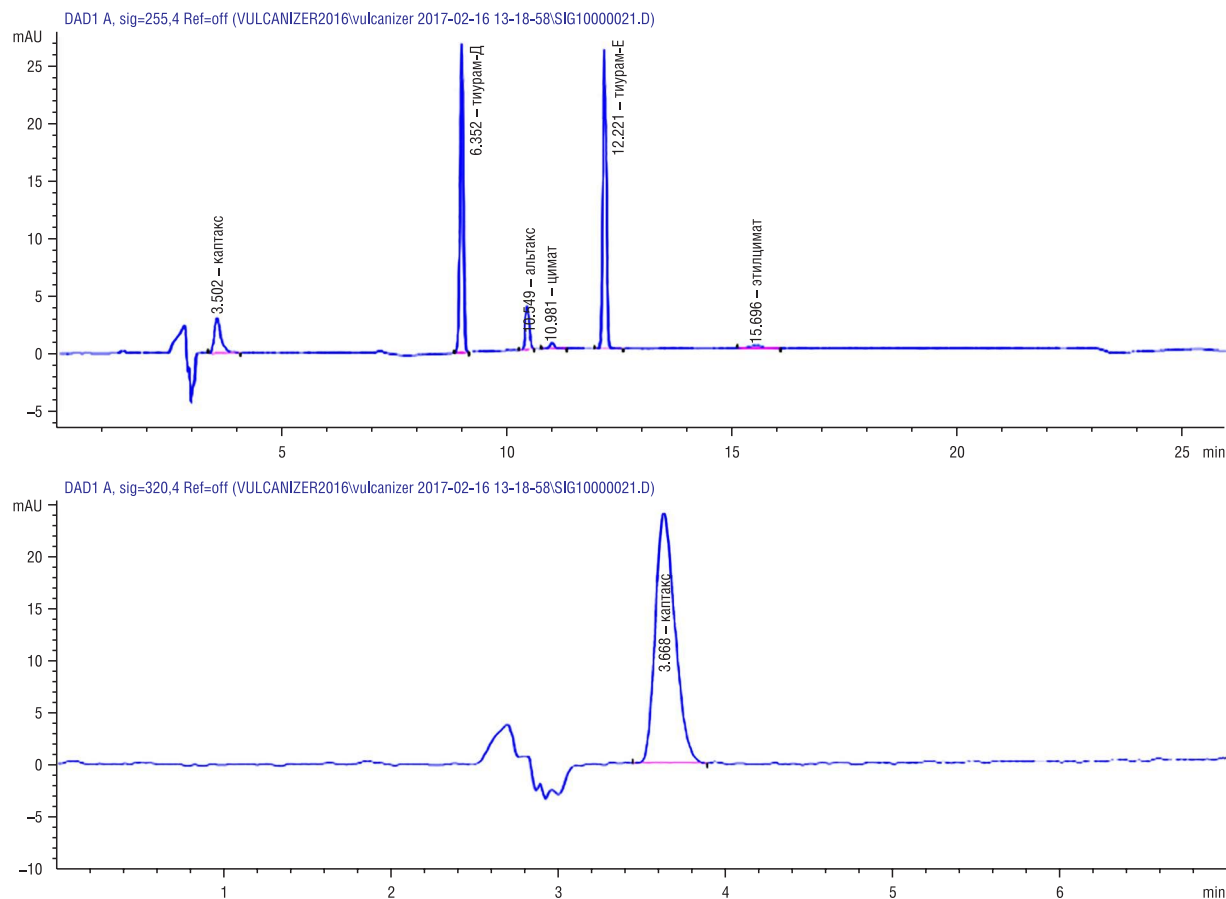


Рис. 2. Хроматограммы стандартного раствора с концентрациями альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата и этилцимата на уровне ДКМ для детских игрушек

Fig. 2. Chromatograms of the standard solution with concentrations of altax, captax, thiuram D, thiuram E, thimate and ethylthimate at the level of PMQ for children's toys

Для установления длин волн детектирования снимали спектры стандартных растворов в области от 210 до 400 нм (рис. 3). Длину волны детектирования выбирали по максимумам поглощения наименее чувствительных веществ, для которых предусмотрены наименьшие значения допустимых количеств миграции, т.е. по цимату и этилцимату она составила 265 нм. Так как для каптакса при данной длине волны наблюдался минимум поглощения, то для его детектирования была выбрана длина волны, соответствующая его максимуму поглощения – 320 нм.

Линейность методики устанавливалась как зависимость полученного аналитического сигнала от фактического содержания определяемого вещества в анализируемом растворе. Критерием приемлемости результатов был коэффициент корреляции линейной зависимости площадей пиков от фактического содержания определяемого вещества. Определяли зависимость площадей пиков стандартных растворов от концентрации в диапазоне от 0,05 до 0,60 мкг/мл для альтакса, от 0,005 до 0,60 мкг/мл для каптакса, от 0,005 до 0,75 мкг/мл для тиурама Д и тиурама Е и от 0,01 до 0,90 мкг/мл для цимата и этилцимата. С использованием полученного массива данных строили калибровочные зависимости по методу наименьших квадратов, а также определяли параметры линейного уравнения вида $y = bx + a$ (где y – площадь пика, в $mAu \cdot s$; x – фактическая концентрация, в мкг/мл). В результате были получены линейные зависимости с уравнениями вида $y = 29,8x + 0,548$ с коэффициентом корреляции 0,9998 для альтакса, $y = 651x + 0,713$ с коэффициентом корреляции 0,9998 для каптакса, $y = 278x + 0,073$ с коэффициентом корреляции 0,9999 для тиурама Д, $y = 245x + 1,33$ с коэффициентом корреляции 0,9999 для тиурама Е, $y = 21,9x + 0,982$ с коэффициентом корреляции 0,9996 для цимата и $y = 47,6x + 0,745$ с коэффициентом корреляции 0,9996 для этилцимата.

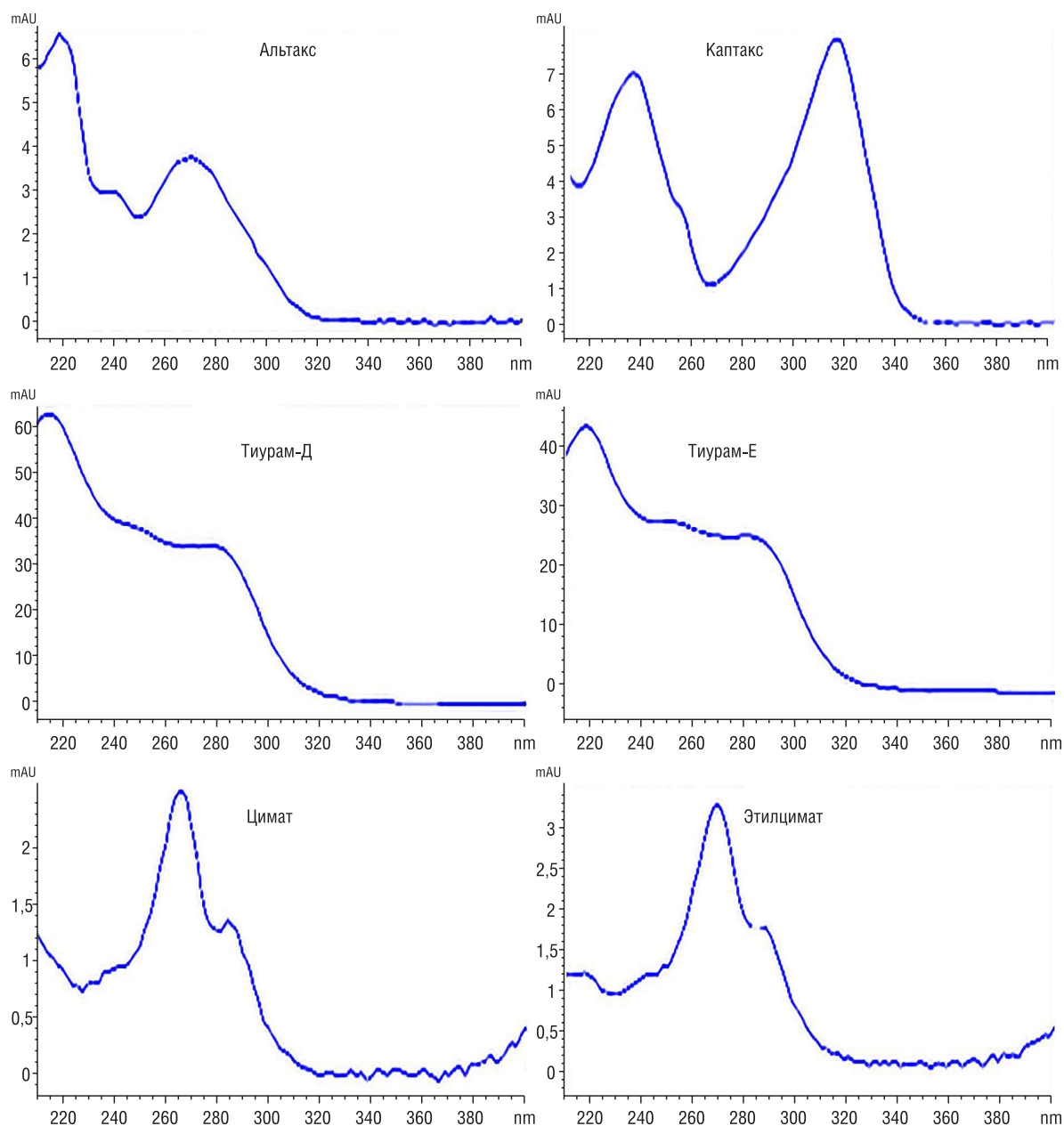


Рис. 3. Спектры стандартных растворов альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата и этилцимата

Fig. 3. Spectra of standard solutions of altax, captax, thiuram D, thiuram E, thimate and ethylthimate

В ходе апробации разработанной методики одновременного определения альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата и этилцимата были исследованы детские игрушки производства АО «Чебоксарское производственное объединение им. В.И. Чапаева» (Россия) и УП «Радуга» ОАО «Актамир» (Беларусь), воздушные шары производства «Ге Лан Иу Чжэцзян КО, ЛТД» (Китай) и «GE.MA.R.Srl» (Италия), хирургические стерильные латексные перчатки и ортопедические латексные перчатки повышенной прочности производства УП «Униксфарм» (Беларусь), перчатки латексные смотровые производства «Laboratoires Eugomedis» (Франция).

Было установлено, что детские мячи полые резиновые производства АО «Чебоксарское производственное объединение им. В.И. Чапаева» (Россия) и шары воздушные (фигура гусеница) производства «GE.MA.R.Srl» (Италия) (рис. 4) не соответствуют ТР ТС 007/2011 и ТР ТС 008/2011 по показателю ДКМ каптакса, а воздушные шары производства «Ге Лан Иу Чжэцзян КО, ЛТД» (Китай) не соответствуют по показателю ДКМ цимата и этилцимата. Также было установлено, что все проанализированные перчатки не соответствуют Единым санитарно-эпидемиологическим и гигиеническим требованиям к изделиям медицинского назначения по показателю ДКМ этилцимата.

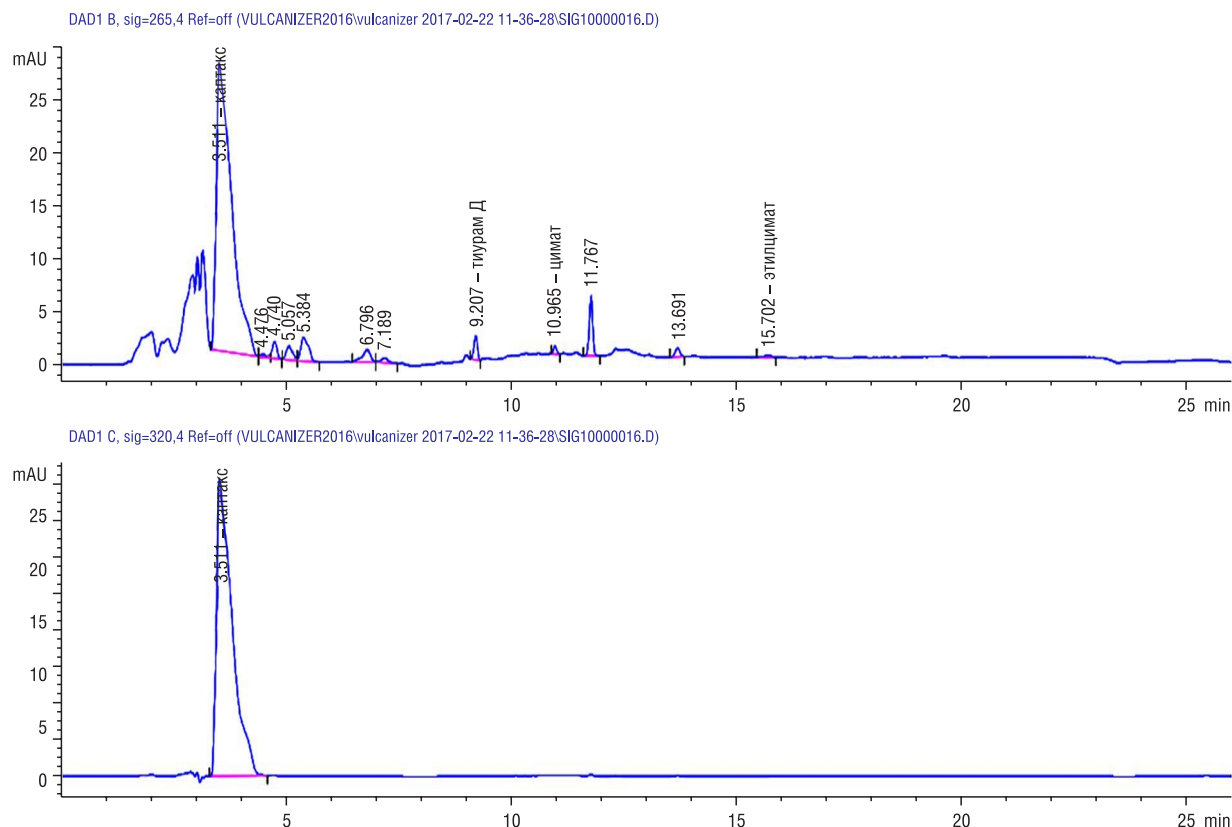


Рис. 4. Хроматограммы водной вытяжки из воздушных шаров производства Италия

Fig. 4. Chromatograms of water extracts from balloons produced in Italy

Заключение. Разработана методика одновременного определения альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата и этилцимата методом ВЭЖХ в водных вытяжках, получаемых в ходе выполнения санитарно-химических испытаний. Разработанная методика позволяет с высокой чувствительностью и селективностью по отношению к сопутствующим компонентам полимерных композиций выполнять совместное определение альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата и этилцимата в водных вытяжках без дополнительной очистки и концентрирования. Методика была апробирована при исследованиях качества детских игрушек, воздушных шаров и медицинских латексных перчаток.

Список использованных источников

1. Блох, Г.А. Органические ускорители вулканизации каучуков: учебн. пособие / Г.А. Блох. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1972. – 559 с.
2. О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков [Электронный ресурс]: ТР ТС 007/2011 : утв. решением Комиссии Таможенного союза 23 сентября 2011г. № 797. – Режим доступа: http://www.tsouz.ru/kts/kts31/documents/p_797_1.pdf. – Дата доступа: 12.02.2018.
3. О безопасности игрушек [Электронный ресурс]: ТР ТС 008/2011: утв. Решением Комиссии Таможенного Союза от 23.09 2011. № 798 6. – Режим доступа: http://www.tsouz.ru/kts/kts31/documents/p_798_3.pdf. – Дата доступа: 1.07.2012.
4. О безопасности средств индивидуальной защиты [Электронный ресурс]: ТР ТС 019/2011.: утв. Решением Комиссии Таможенного Союза от 9 декабря 2011 г. № 878. – Режим доступа: <http://www.tsouz.ru/db/techreglam/documents/tp%20ts%20siz.pdf>. – Дата доступа: 1.06.2012.
5. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Глава II, Раздел 18 [Электронный ресурс]: утв. Решением Комиссии Таможенного союза от 28 мая 2010 года № 299. – Режим доступа: <http://www.svetlce.by/wp-content/uploads/2013/02/EST.pdf> – Дата доступа: 1.07.2010.
6. Игрушки и игры. Гигиенические требования безопасности. Методы контроля. Требования к производству и реализации [Электронный ресурс]: санитарные правила и нормы 2.4.7.14-34-2003: утв. Главным государственным санитарным врачом Республики Беларусь от 30 декабря 2003 г. № 213. – Режим доступа: <http://naviny.org/2003/12/30/by48830.htm>

7. Инструкция 1.1.10-12-41-2006. Гигиеническая оценка изделий медицинского назначения, медицинской техники и материалов, применяемых для их изготовления [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.rspch.by/Docs/InstrSC_MedI.pdf. – Дата доступа: 22.11.2006.

8. Методические указания по санитарно-гигиенической оценке резиновых и латексных изделий медицинского назначения. – М., 1988. – 136 р.

References

1. Bloch G. A. *Organic accelerators for vulcanization of elastomers*. Leningrad, Khimiya Publ., Leningrad Branch, 1972. 559 p. (in Russian).

2. Technical Regulations of the Customs Union 007/2011. *About safety of products intended for children and teenagers*. Available at: http://www.tsouz.ru/kts/kts31/documents/p_797_1.pdf. (accessed 12 February 2018).

3. Technical Regulations of the Customs Union 008/2011. *About safety of toys*. Available at: http://www.tsouz.ru/kts/kts31/documents/p_798_3.pdf (accessed 1 July 2011).

4. Technical Regulations of the Customs Union 019/2011. *About safety of personal protective equipment*. Available at: <http://www.tsouz.ru/db/techreglam/documents/tp%20ts%20siz.pdf> (accessed 1 June 2012).

5. *Unified sanitary-epidemiological and hygienic requirements for goods subjected to sanitary-epidemiological supervision (control). Chapter II, section 18*. Available at: <http://www.svetlge.by/wp-content/uploads/2013/02/EST.pdf> (accessed 1 July 2010).

6. Sanitary rules and regulations 2.4.7.14-34-2003. *Toys and games. Hygienic safety requirements. Methods of control. Requirements for production and sales*. Available at: <http://naviny.org/2003/12/30/by48830.htm> (accessed 1 July 2010).

7. Инструкция 1.1.10-12-41-2006. *Hygienic evaluation of medical products, medical equipment and materials used for manufacture*. Available at: http://www.rspch.by/Docs/InstrSC_MedI.pdf (accessed 22 November 2011).

8. *Methodical instructions on sanitary-hygienic evaluation of rubber and latex medical products*. Moscow, 1988. 136 p.

Информация об авторах

Юхник Анна Владимировна – аспирант, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: anett89@list.ru

Лещев Сергей Михайлович – д-р хим. наук, профессор, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com

Information about the authors

Anna V. Yukhnik – Postgraduate student, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anett89@list.ru

Sergey M. Leschev – D. Sc. (Chemistry), Professor, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com