

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

267 536

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 36/26

(21) PV 3421-88.D

(22) Přihlášeno 20 05 88

(40) Zveřejněno 13 06 89

(45) Vydáno 02 07 90

(75)
Autor vynálezu

VAŠÁTKOVÁ JIŘINA RNDr., BRNO

(54)

Způsob stanovení směsí retardérů hoření

(57) Směs retardérů hoření arylfosfátového typu a fenolických i fosfitových antioxidantů se analyzuje separací kapalinovou chromatografií se selektivní detekcí arylfosfátů při 250 nm a fenolických i fosfitových antioxidantů při 280 nm. Volba dělicího systému se řídí charakterem fosfitového antioxidantu použitého ve směsi. Pro alkylsubstituované fenylfosfity se k dělení použije nepolární /reversní/ fáze, pro arylsubstituované fenylfosfity polární /normální/ fáze.

Vynález se týká analytického stanovení směsi retardérů hoření arylfosfátového typu ve směsích-fenolických i fosfitový antioxidant, zejména v polyaryleterech.

Polyaryletery jako náročný konstrukční materiál jsou pro použití v automobilovém a elektrotechnickém průmyslu upravovány přidavkem fenolického a fosfitového antioxidantu pro zvýšení termooxidační stability a přidavkem retardéru hoření typu triarylfosfátu pro snížení hořlavosti při aplikaci.

Testy běžně používané ke stanovení termooxidační stability polymerů jsou zdlouhavé. Pro rychlé posouzení kvality polymerů jak z hlediska finálních výrobků, tak pro kontrolu dávkování aditiv ve výrobním procesu je nutná analytická kontrola.

Běžně užívaná metodika k rychlé kontrole dávkování aditiv - UV spektrofotometrie - naráží zde na okolnost, že absorpční pásy všech aditiv leží v poměrně úzkém rozmezí 260 až 280 nm a do té míry se překrývají, že znemožňují vyhodnocení. Navíc je UV - spektrum směsi komplikováno přítomností proměnlivého množství fenolických nečistot. Podobné problémy, plynoucí z více-složkového charakteru použitých aditiv, zabráňují i použití IČ - spektrofotometrie.

Řešením problému je separace jednotlivých složek směsi vhodnou chromatografickou metodou. Je popsána separace isomerních isopropylfenylfosfátů, sloužící ke kontrole reakční směsi v procesu výroby retardérů hoření metodou plynové chromatografie. Tato metodika však není vhodná pro stanovení většiny fosfitových antioxidantů, neboť se při zvýšené teplotě rozkládají a neposkytují reprodukovatelné výsledky. Totéž platí i o některých výšemolekulárních typech fenolických antioxidantů. V těchto případech se používá vysokoúčinná kapalinová chromatografie /HPLC, dále jen kapalinová chromatografie/. Tato metodika byla aplikována i na isopropylfenylfosfáty s cílem preparativní separace složek modelových směsí se stejným počtem isopropylových skupin v molekule.

Kapalinová chromatografie byla pro svoji univerzální použitelnost a šetrnost zvolena i pro separaci a stanovení retardérů hoření a fosfitových i fenolických antioxidantů v plastech.

V tomto případě je však situace komplikována dvěma problémy:

Analyzovaná tříložková směs aditiv obsahuje v průměru až 75 dílů retardéru hoření, ale pouze 2 - 5 dílů fenolického antioxidantu, přičemž je nutno vyhovět požadavku, aby nebyla překročena mez postačující přesnosti pro jeho stanovení. Navíc jsou arylfosfátové retardéry hoření směsí 5 - 9 složek s různým proměnlivým zastoupením isopropylfenylových skupin. Tyto složky se svým retenčním časem řadí mezi slabé píky složek fenolických a fosfitových antioxidantů. Chromatogram se stává nepřehledný ve smyslu správného přiřazení rozdělených složek jednotlivým aditivům a slabé píky fenolických a fosfitových antioxidantů jsou rušeny píky arylfosfátů.

Aby bylo možno použít kapalinovou chromatografii pro analýzu uvedené směsi aditiv bylo třeba provést optimalizaci dělení s ohledem na citlivé stanovení fenolického antioxidantu a zabezpečit jednoznačné přiřazení rozdělených složek jednotlivým aditivům.

Předmětem vynálezu je způsob stanovení směsi retardérů hoření triarylfosfátového typu a fenolických i fosfitových antioxidantů kapalinovou chromatografií s UV - detekcí, při kterém se polarita dělicího systému řídí polaritou fosfitového antioxidantu a retardéry hoření se detekují UV-detektorem při 250 nm a fenolické a fosfitové antioxidanty při 280 nm.

Zvláště je předmětem vynálezu způsob stanovení směsi retardérů hoření a antioxidantů, při kterém se pro dělení směsi obsahující alkylsubstituované fenylfosfity použije nepolární /reversní/ fáze a jako pohyblivá fáze alkohol s 3 až 10 % objemovými vody a pro dělení směsi obsahující arylsubstituované fenylfosfity se použije polární /normální/ fáze a jako pohyblivá fáze -hexany nebo -heptany s 0,2 až 2 % hmotnostními isopropanolu.

Při optimalizaci dělicích podmínek bylo podrobným průzkumem zjištěno, že řídící roli má charakter přítomného fosfitového antioxidantu:

V případě, že je fenylová skupina fosfitu substituována lineárním nebo rozvětveným alkylem, je optimálního rozdělení dosaženo s použitím nepolární /reversní/ fáze s mobilní fází o malém obsahu vody /2 až 10 % objemových/ v etylalkoholu nebo metylalkoholu. Tento dělicí systém poskytne optimální rozdělení směsi s fosfitovými antioxidanty jako jsou:

tris/4-nonylfenyl/ fosfit a

tris/2,4 - di- terc. butyl-fenyl/ fosfit.

Pro arylsubstituované fenylfosfity, například tris /2,4-/1'fenyletyl/ fenyl/ fosfit je naopak optimálního rozdělení dosaženo na polární /normální/ fázi s mobilní fází n-hexanem nebo n-heptanem s malým obsahem /do 2 % objemových/ isopropylalkoholu. Tento způsob umožní stanovení všech složek fosfitového antioxidantu, včetně podílu arylsubstituovaných fenolů.

V obou případech vyhovují uvedené dělicí podmínky požadavku, aby retenční čas minoritní složky směsi - fenolického antioxidantu - byl v rámci optimálního rozdělení všech složek co nejmenší.

Další požadavek, jednoznačné přiřazení rozdělených piků jednotlivým aditivům a současně dostatečná citlivost stanovení minoritní složky směsi se podařilo vyřešit způsobem detekce složek.

Způsob selektivní UV - detekce při stanovení dle tohoto vynálezu využívá rozdílu spektrálních charakteristik v UV - oblasti. Arylfosfáty mají maximum absorpce při 260 nm, fosfitové antioxidanty při 270 nm a fenolické antioxidanty při 280 nm. Fenolické antioxidanty jako minoritní složka směsi jsou detektovány při 280 nm, tedy s plnou citlivostí. Citlivost fosfitových antioxidantů je při této vlnové délce poněkud potlačena, přibližně v míře odpovídající jejich většímu zastoupení ve směsi. Hlavní složka směsi - erylfosfáty - jsou při této vlnové délce potlačeny do té míry, že jejich piky nepřesahují příliš šum základní linie záznamu a dají se nastavením integrátoru vyloučit. Vlnová délka 280 nm je tedy selektivní pro stanovení fenolického a fosfitového antioxidantu. Arylfosfáty je možno naopak selektivně stanovit při vlnové délce 250 nm, kdy dojde k úplnému potlačení detekce antioxidantů a detekce arylfosfátů je dostatečně citlivá.

Tento způsob detekce vylučuje možnost vzniku hrubé chyby při přiřazení piků a umožňuje tak stanovení aditiv vedle sebe. Navíc zvyšuje správnost stanovení malých obsahů antioxidantů.

Výhodami stanovení směsi aditiv s použitím postupu podle tohoto vynálezu jsou:

1. Dosažení optimální účinnosti dělení uvedených aditiv s použitím dělicích podmínek v závislosti na typu fosfitového antioxidantu.
2. Možnost stanovit všechna aditiva v extraktu jednoduchým způsobem vedle sebe.
3. Jednoduchá a jednoznačná detekce aditiv
4. Zvýšená přesnost stanovení aditiv, zvláště fenolických antioxidantů, které jsou v nejnižší koncentraci

Obsah jednotlivých aditiv je hodnocen ze součtu všech příslušných složek metodou vnější kalibrace. Koncentrační rozmezí stanovených aditiv lze ovlivnit velikostí extrahovaného vzorku. Metoda vyhovuje pro provozně používané koncentrační rozmezí jednotek procent retardérů hoření a desetin až setin procenta fosfitových a fenolických antioxidantů.

Aditiva se z polymeru před analýzou izolují extrakcí vhodnou směsí rozpouštědel, nejlépe pod zpětným chladičem, případně za míchání. Extrakt se zbaví rozpuštěných podílů polymeru ochlazením, zakoncentruje se a přídavek mobilní fáze se doplní na změřený objem. K analýze se nastříkuje při 250 nm pro stanovení složek retardérů hoření, při 280 nm se stanoví fenolický a fosfitový antioxidant. Uvedený způsob selektivní detekce má obecnou platnost pro směsi různých komerčních produktů antioxidantů a triarylfosfátových retardérů hoření. V závislosti na typu fosfitového antioxidantu se zvolí chromatografický systém a mobilní fáze se upraví, jak je uvedeno v příkladech.

Vyhodnocení obsahu se provede metodou vnější kalibrace s použitím součtu všech složek jednotlivého aditiva. Fenolické antioxidanty jsou jednosložkové, takže jejich vyhodnocení je jednoznačné. Fosfitové antioxidanty mohou obsahovat malé množství /1 až 5 % hmotnostních/ produktů hydrolýzy, které pro analýzu není třeba brát v úvahu. V případě tris /2,4 - /1'- fenyletyl/ fenyl/ fosfitu, který obsahuje značné množství doprovodných isomerních arylfenolů, se jeho obsah vyhodnocuje ze součtu ploch všech složek, přičemž se plochy fenolických příměsí násobí koeficientem převodu odezvy fenol - fosfit, získaným pro použitý detektor. Arylfosfátové retardéry hoření jsou vícesložková aditiva. Podrobným průzkumem bylo zjištěno, že přestože se zastoupení jednotlivých isopropylfenylfosfátů v různých výrobních šaržích liší, součet všech jejich ploch koresponduje velmi dobře s nastříknutým množstvím. Tato skutečnost umožňuje provést poměrně velmi přesné stanovení obsahu retardéru hoření bez vyhodnocení obsahu jednotlivých isopropylfenylfosfátů.

Vynález objasní následující příklady:

V příkladech jsou uvedeny výsledky analýz uměle připravených roztoků směsí adiv v běžně používaných koncentračních poměrech a aplikace postupu pro analýzu těchto adiv v konstrukčním plastru. V příkladech jsou pro přehlednost aditiva uvedena pod obchodními názvy. Jejich chemické složení je uvedeno v seznamu použitých aditiv. U každého příkladu je uveden použitý dělicí systém, jehož volba je určována především typem fosfitového antioxidantu. Použitý UV - detektor byl Model 655A Merck Hitachi. Přiřazení piků se provede pro retardér hoření při 250 nm a pro antioxidanty při 280 nm nástřikem standardního roztoku, který se použije současně jako vnější kalibrace. Odhad relativní směrodatné odchylky, v %, byl vypočten z rozpětí dvou paralelních stanovení, % bez označení jsou hmotnostní.

Seznam použitých aditiv

Fenolické antioxidanty

obchodní
název

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. oktadecyl-3-/3', 5'-di-terc. butyl -4'-hydroxy fenyl/
propionát | Irganox 1076 |
| 2. tetrakis /metylen-3, /3',5'-di-terc. butyl/-4'-hydro-
xy fenyl-propionát/2 metan | Irganox 1010
Fenozan 23 |
| 3. 1,3,5 - trimetyl - 2,4,6 tris /3',5'-diterc.
butyl-4'-hydroxybenzyl/ benzen | Ionox 330
Antioxidant 330 |

Fosfitové antioxidanty

- | | |
|---|----------------------------|
| 1. tris /4-nonylfenyl/ fosfit | Irgafos TNP
Weston TNPP |
| 2. tris /2,4 - di-terc.butylfenyl/ fosfit | Irgafos 168 |
| 3. tris [2,4 - /1' - fenyletyl/ fenyl] fosfit | Antioxidant 6 |

Retardéry hoření: trikresylfosfát
směs isopropylfenylfosfátů

Disflamo 11 TKP
Retar 131

Příklad 1

Analýza modelové směsi Retar 131, Antioxidant 6 a Irganox 1010 v poměru 50 : 20 : 1.

Byl připraven roztok směsí aditiv navážením 95,0 mg Retaru 131, 33,8 mg Antioxidantu 6 a 2,2 mg Irganoxu 1010 a rozpuštěním v 50 ml azeotropní směsi benzen - etanol. Separace složek byla provedena na koloně Li Chrosorb CN5 s mobilní fází 1 % objemových isopropylalkoholu v n -

- heptanu s průtokem 60 ml/h. K analýze bylo při nastavení detektoru 250 nm nastříknuto 25 ul směsí a pro kalibraci 25 ul standardního roztoku Retaru 131. Bylo nalezeno 93,2 mg Retaru 131 /98 % teorie, $v = 5$ % rel./ Obdobně při 280 nm bylo nastříknuto 25 ul směsí a pro kalibraci po 25 ul standardních roztoků Antioxidantu 6 a Irganoxu 1010. Bylo nalezeno 32,4 mg Antioxidantu 6 /96 % teorie, $v = 4$ % relativní/ a 2,0 mg Irganoxu 1010 /90 % teorie, $v = 8$ % relativní/

Příklad 2

Kontrola obsahu aditiv v granulátu s požadovaným obsahem 3,27 % Retaru 131, 0,93 % Antioxidantu 1010.

Byla provedena extrakce 1 g granulátu azeotropní směsí etanol : benzen /32,4 : 67,6 objemově/ varem pod zpětným chladičem a za míchání po dobu 4 hod. Po ochlazení na teplotu 5 - 10°C byl extrakt odstředěn, odpařen do sucha /při teplotě maximálně 50°C/, zbytek rozpuštěn ve 2 ml dichlormetanu a doplněn do 5 ml mobilní fáze. Separace, detekce a vyhodnocení bylo provedeno stejným způsobem jako v příkladu 1. Bylo nalezeno 3,15 % Retaru 131 / $v = 9,5$ % relativní/, 0,50 % Antioxidantu 6 / $v = 4,5$ % relativní/ a 0,11 % Irganoxu 1010 / $v = 6,0$ % relativní/.

Příklad 3

Analýza modelové směsí Retar 131, Irgafos 168 a Irganox 1076 v poměru 50 : 20 : 1.

Roztok směsí aditiv obsahoval 98,5 mg Retaru 131, 40,2 mg Irganoxu 1076 v 50 ml etylalkoholu. Separace složek byla provedena na koloně plněné reversní fází LiChrosorb RP - 18; mobilní fází byl 93 % etylalkohol. Detekce, kalibrace a vyhodnocení obsahu Retaru 131 bylo provedeno stejným způsobem jako v příkladu 1. Antioxidanty se ve směsí detekují při 280 nm, vnější kalibrace se provede nástřikem standardních roztoků Irgafosu 168 a Irganoxu 1076. Detekci při 250 nm bylo nalezeno 99,2 mg Retaru 131 /101 % teorie, $v = 4$ % relativní/, 38,0 mg Irgafosu 168 /95 % teorie, $v = 7$ % relativní/ a 2,2 mg Irganoxu 1076 /92 % teorie, $v = 8$ % relativní/

Příklad 4

Analýza modelové směsí Disflamol TP, Weston TNPP a Ionox 330 v poměru 50 : 20 : 1.

Roztok směsí aditiv obsahoval 87,9 mg Disflamolu TP, 37,6 mg Westonu TNPP a 1,73 mg Ionoxu 330 v 50 ml etylalkoholu. Separace složek byla provedena na koloně LiChrosorb RP-8 s mobilní fází 93 % objemových etylalkoholů. Detekci při 250 nm bylo nalezeno 89,1 mg Disflamolu TP /101 % teorie, $v = 5$ % relativní/, detekci při 280 nm 34,9 mg Westonu TNPP /93 % teorie, $v = 6$ % relativní/ a 1,58 mg Ionoxu 330 /91 % teorie, $v = 8$ % relativní/

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob stanovení směsí retardérů arylfosfátového typu a fenolických i fosfitových antioxidantů kapalinovou chromatofíí s UV detekcí, vyznačený tím, že polarita dělicího systému se řídí polaritou fosfitového antioxidantu a retardéry hoření se detekují UV detektorem při 250 nm a fenolické a fosfitové antioxidanty při 280 nm.
2. Způsob stanovení podle bodu 1, vyznačený tím, že pro dělení směsí obsahují alkylsubstituované fenylfosfity se použije reversní pevná t.j. nepolární fáze a jako pohyblivá fáze alkohol s 3 až 10 % hmotnostními vody.
3. Způsob stanovení podle bodu 1, vyznačený tím, že pro dělení směsí obsahující arylsubstituované fenylfosfity se použije normální t.j. polární fáze a jako pohyblivá fáze hexany anebo heptany s 0,2 až 2 % hmotnostními isopropanolu.