

ICS 点击此处添加 ICS 号

CCS 点击此处添加 CCS 号

T/ZGM

中国膜工业协会团体标准

T/ZGM XXXX—XXXX

地表水中 12 种橡胶添加剂及氧化产物的测定 液相色谱-串联质谱法

Determination of 12 rubber additives and their oxidation products in surface water—
Liquid chromatography-tandem mass spectrometry

(征求意见稿)

2024 - XX - XX 发布

2024 - XX - XX 实施

中国膜工业协会 发布



版 权 保 护 文 件

版权所有归属于该标准的发布机构。除非有其他规定，否则未经许可，此发行物及其章节不得以其他形式或任何手段进行复制、再版或使用，包括电子版，影印件，或发布在互联网及内部网络等。使用许可请与发布机构获取。

目 次

前 言.....	III
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 原理.....	2
5 试剂与材料.....	2
5.1 试剂.....	3
5.2 标准品.....	3
5.3 标准溶液配制.....	3
6 仪器设备.....	3
7 水试样采集与保存.....	3
7.1 水试样的采集.....	3
7.2 样品保存.....	3
8 分析步骤.....	3
8.1 提取和净化.....	3
8.2 液相色谱-串联质谱测定.....	4
9 结果计算.....	4
10 质量控制和质量保证.....	5
10.1 精密度.....	5
10.2 空白分析.....	5
10.3 校准.....	5
10.4 平行样测定.....	5
10.5 样品加标回收率测定.....	5
11 定量限和回收率.....	5
11.1 定量限.....	5
11.2 回收率.....	5
附 录 A （资料性）液相色谱-串联质谱检测的 12 种橡胶添加剂及氧化产物的中英文名称、仪器检出限和定量限.....	6
附 录 B （规范性）液相色谱-串联质谱检测的 12 种橡胶添加剂及氧化产物以及内标物质和回收率指示物的保留时间、扫描模式、监测离子对、驻留时间和碰撞能量.....	7
附 录 C （规范性）地表水中 12 种橡胶添加剂及氧化产物的中英文名称、化学登记号（CAS 号）、分子式、检出限和回收率及 RSD.....	8

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国膜工业协会提出并归口。

本文件起草单位：黄河水利职业技术学院

本文件主要起草人：

地表水中 12 种橡胶添加剂及氧化产物的测定液相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了液相色谱串联质谱法测定地表水中12种溶解态橡胶添加剂及氧化产物浓度的方法原理、试剂材料、仪器设备、样品采集与保存、分析步骤、结果计算、质量控制和质量保证等要求。

本文件适用于地表水中N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺(防老剂4020, 6PPD)、N-(1,4-二甲基戊基)-N'-苯基对苯二胺(防老剂4050, 7PPD)、N-环己基-N'-苯基对苯二胺(防老剂4010, CPPD)、N-异丙基-N'-苯基对苯二胺(防老剂4010NA, IPPD)、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺醌(6PPD-Q)、N-异丙基-N'-苯基对苯二胺醌(IPPQ)、对氨基二苯胺(2N)、对羟基二苯胺(4OH)、4-亚硝基二苯胺(4-NOH)、2,4,6-三[双(甲氧甲基)氨基]-1,3,5-三嗪(HMMM)、N-亚硝基二苯胺(NDPA)、1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉(TMQ)的测定和确证。

当水样体积为300 mL, 本标准的方法检出限为0.36~1.13 ng/L, 测定下限为0.73~2.83 ng/L, 详见表A.1。

注: 12种橡胶添加剂及氧化产物的中英文名称、化学登记号(CAS号)、分子式和定量限参见附录A.1。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中, 注日期的引用文件, 仅该日期对应的版本适用于本文件; 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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 91.2—2022 地表水环境质量监测技术规范

HJ 168-2020 环境监测分析方法标准制订技术导则

3 术语和定义

GB/T 6682—2008、HJ 91.2—2022和HJ 168-2020界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

一级水

一级水用于有严格要求的分析试验, 包括对颗粒物有要求的试验。如高效液相色谱分析用水。

[来源: GB/T 6682—2008, 4.1]

3.2

溶解态 dissolved form

可通过孔径为0.45 μm滤膜的地表水中的污染物形态。

[来源: HJ 91.2—2022, 定义3.22]

3.3

方法检出限 method detection limit

用特定分析方法在给定的置信度内可从样品中定性检出待测物质的最低浓度或最小量。

[来源: HJ 168-2020, 术语和定义3.1]

3.4

测定下限 minimum quantitative detection limit

在限定误差能满足预定要求的前提下,用特定分析方法能够准确定量测定待测物质的最低浓度或最小量。

[来源: HJ 168-2020, 术语和定义3.2]

3.5

精密度 precision

在规定条件下,独立测试结果间的一致程度。

[来源: HJ 168-2020, 术语和定义3.5]

3.6

重复性 repeatability

指在同一实验室,使用同一方法由同一操作者对同一被测对象使用相同的仪器和设备,在相同的测试条件下,相互独立的测试结果之间的一致程度。

[来源: HJ 168-2020, 术语和定义3.6]

3.7

空白试验 blank test

指对不含待测物质的样品,用与实验室样品同样的操作步骤进行的试验。对应的样品称为空白样品,简称空白。

[来源: HJ 168-2020, 术语和定义3.16]

3.8

校准 calibration

在规定条件下,为确定计量仪器或测量系统的示值或实物量具或标准物质所代表的值与相对应的被测量的已知值之间关系的一组操作。

[来源: HJ 168-2020, 术语和定义3.17]

3.9

回收率指示物 surrogate standards

一种在任何样品中都不可能发现的纯物质,其在样品提取和进行其它处理前被加入的等分和量是已知的。它的量是同样品中其它组分一样被测定,它的作用是监控每个样品的方法性能。

3.10

内标物 internal standard substances

加到样品、提取物或标准溶液中已知量的纯物质,是用来测定同一溶液中其它分析物质和替代物的相对响应值。内标物质必须是分析的样品组分中所不含有的,一般是目标物的氘代物,用来体现目标物的基底效应。

4 原理

采用固相萃取技术富集地表水中溶解态橡胶添加剂及其氧化产物,分别用甲醇和乙腈洗脱,洗脱液收集并浓缩后,用液相色谱串联质谱检测;根据所选择特征离子及裂解产生的2对离子的质荷比、丰度比和色谱峰的保留时间定性,内标法定量。

5 试剂与材料

5.1 试剂

- 甲醇 (CH₃OH)：色谱纯
- 乙腈 (CH₃CN)：色谱纯
- 甲酸 (CH₂O₂)：色谱纯
- 超纯水：GB/T 6682规定的一级水
- 氯化钠 (NaCl)：优级纯，在450 °C下烘烤4 h，冷却后，贮于磨口玻璃瓶中密封保存
- 玻璃纤维滤膜：0.45 μm
- 固相萃取柱：亲水亲脂平衡型固相萃取柱，500 mg/6 mL
- 高纯氮：纯度不低于99.999%

5.2 标准品

12种橡胶添加剂及氧化产物标准品，氘代回收率指示物N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺醌-d5 (6PPD-Q-d5)，氘代内标物质二苯甲酮-d10 (BP-d10)，纯度≥95%，4 °C以下冷藏。

5.3 标准溶液配制

分别准确吸取适量的12种橡胶添加剂及氧化产物的标准混合工作液至100 mL棕色容量瓶中，准确加入20 μL浓度为1 μg/mL的同位素内标工作液（含内标物BP-d10，20.0 ng），用流动相A稀释至刻度，该橡胶添加剂及氧化产物标准系列工作液的质量浓度分别为0.02、0.05、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0和50.0 ng/mL，它们对应的同位素内标浓度都为20.0 ng/mL。临用现配。

6 仪器设备

- 液相色谱串联质谱仪：配电喷雾离子源 (ESI) 及三重四级杆质量检测器
- 分析天平：感量0.1 mg
- 水样过滤装置
- 固相萃取仪
- 浓缩装置（旋转蒸发仪或氮吹仪）
- 超声波清洗器
- 一般实验室常用仪器

7 水试样采集与保存

7.1 水试样的采集

按照《地表水环境质量监测技术规范》(HJ 91.2-2022)的规定采集水样，将采集获得的全部原始样品倒入洁净的棕色玻璃容器内，密封作为试样，贴好标签。

7.2 样品保存

样品采集后应避光于4 °C以下冷藏保存，在7 d内萃取，萃取后的样品应避光于4 °C以下冷藏，在14 d内分析完毕。

8 分析步骤

8.1 提取和净化

8.1.1 样品预处理

将0.45 μm的玻璃纤维滤膜置于过滤装置，抽取地表水样品通过过滤装置滤除颗粒态杂质。准确称取300.0 mL过滤后的水样装于棕色玻璃瓶中。

8.1.2 固相萃取

①固相萃取柱活化：将萃取柱安装在固相萃取仪上，依次用10 mL甲醇和10 mL超纯水以1.5 mL/min的流速活化萃取柱。在活化过程中，萃取柱保持湿润状态。

②样品富集：在过滤后的300 mL水样中加入1.8 g的NaCl（富集所用水样体积根据水质情况可适当增减，保证NaCl的添加比例为6 g/L）并加入30 μ L浓度为1 μ g/mL的回收率指示物工作液（含30 ng的6PPD-Q-d5），混合均匀后以1.5 mL/min的流速流过已活化好的萃取柱。

③干燥：用10 mL甲醇和超纯水混合溶液（50:50，v/v），以10 mL/min的流速淋洗萃取柱后，真空抽滤10 min或用高纯氮气吹萃取柱30 min，使柱干燥。

④洗脱：先后用10 mL甲醇和10 mL乙腈以0.5 mL/min的速度分别洗脱萃取柱，收集并合并两次洗脱液。

⑤浓缩：用浓缩装置将洗脱液浓缩至0.5 mL，并加入含20 ng内标物质BP-d10的标液，然后用50%甲醇溶液稀释至最终体积为1 mL待测。

⑥空白试验：在分析样品的同时，应做空白试验，即用超纯水代替水样，按与样品测定相同步骤（8.1.2①—⑤）分析。

8.2 液相色谱-串联质谱测定

8.2.1 液相色谱参考条件

- 色谱柱：C₁₈柱，100 mm×2.1 mm（内径），粒径1.8 μ m或性能相当色谱柱；
- 流动相：A为甲醇，B为水溶液（含有0.1%的甲酸）；流动相梯度洗脱条件见表1；
- 流速：0.30 mL/min；
- 柱温：45°C；
- 进样体积：2.0 μ L。

表1 流动相及梯度洗脱条件

时间 /min	流动相A /%	流动相B /%
0.00	50	50
3.00	98	2
8.00	98	2
8.10	50	50
10.00	50	50

8.2.2 质谱参考条件

- 电离方式：电喷雾电离；
- 扫描方式：正离子扫描；
- 检测方式：多反应监测（MRM），多反应监测条件见附录B。

9 结果计算

按内标法计算样品中橡胶添加剂及氧化产物的质量浓度，先将一定重量的纯物质作为内标物加到一定量的被分析样品混合物中，根据测试样和内标物的质量比及其相应的色谱峰面积之比即相对校正因子（ f ），来计算被测组分的含量：

$$f = \frac{A_s / m_s}{A_r / m_r} \dots\dots\dots(1)$$

再取含有内标物的待测组分溶液进样，记录色谱图，然后根据含内标物的待测组分溶液色谱峰响应值，计算含量（ m_i ）：

$$m_i = f \times \frac{A_i}{A_s / m_s} \dots\dots\dots(2)$$

最后计算样品中橡胶添加剂及氧化产物的质量浓度（ ω_i ）：

$$\omega_i = \frac{m_i \times V}{V_0} \dots\dots\dots(3)$$

式中： A_s ——内标物的峰面积或峰高；
 A_r ——对照品的峰面积或峰高；
 m_s ——加入内标物的量，ng；
 m_r ——对照品的量，ng；
 ω_i ——样品中组分*i*的质量浓度，ng/L；
 ρ_i ——从标准曲线中查得组分*i*的质量浓度，ng/mL；
 V ——萃取液浓缩后的体积，mL；
 V_0 ——水样体积，L。

10 质量控制和质量保证

10.1 精密度

在重复性测定条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不超过其算术平均值的20%。

10.2 空白分析

每次分析至少做一个实验室空白，实验室空白中每个目标污染物的浓度不得检出。

10.3 校准

每批样品应绘制标准曲线，相关系数应 ≥ 0.990 ，否则重新绘制标准曲线。

每20个样品或每批次样品（少于20个样品）应测定一个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对偏差应 $\leq 20\%$ ，否则，须重新绘制标准曲线。

10.4 替代标准品回收率测定

每个样品均加入替代标准品。替代标准品的加标回收率应在40%~120%之间。

10.5 平行样测定

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）需做1个平行双样，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

10.6 样品空白加标回收率测定

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）需做1个样品空白加标样，空白加标样与原样品在完全相同的测试条件下进行分析。加标回收率应在50%~120%之间。

11 定量限和回收率

11.1 定量限

本方法的12种物质的定量限参见附录A

11.2 回收率

本方法的12种物质的回收率数据参见附录C。

附录 A

(资料性)

液相色谱-串联质谱检测的 12 种橡胶添加剂及氧化产物的中英文名称、仪器检出限和定量限

表A.1 液相色谱-串联质谱检测的 12 种橡胶添加剂及氧化产物的中英文名称、仪器检出限和定量限

组分名称	英文缩写	仪器检出限 ng/mL	仪器测定下限 ng/mL
N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺	6PPD	0.05	0.10
N-(1,4-二甲基戊基)-N'-苯基对苯二胺	7PPD	0.02	0.05
N-环己基-N'-苯基对苯二胺	CPPD	0.05	0.10
N-异丙基-N'-苯基对苯二胺	IPPD	0.02	0.05
N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺醌	6PPD-Q	0.05	0.10
N-异丙基-N'-苯基对苯二胺醌	IPPD-Q	0.20	0.50
对氨基二苯胺	2N	0.10	0.20
对羟基二苯胺	4OH	0.10	0.20
4-亚硝基二苯胺	4-NOH	0.02	0.05
1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉	TMQ	0.10	0.20
N-亚硝基二苯胺	NDPA	0.05	0.10
2,4,6-三[双(甲氧甲基)氨基]-1,3,5-三嗪	HMMM	0.02	0.05

附录 B

(规范性)

液相色谱-串联质谱检测的12种橡胶添加剂及氧化产物以及内标物质和回收率指示物的保留时间、扫描模式、监测离子对、驻留时间和碰撞能量

表B.1 液相色谱-串联质谱检测的 12 种橡胶添加剂及氧化产物以及内标物质和回收率指示物的保留时间、扫描模式、监测离子对、驻留时间和碰撞能量

序号	物质名称	保留时间 min	母离子 m/z	扫描模式	破裂电压 V	子离子 m/z	驻留时间 ms	碰撞能 eV
1	6PPD	3.2	269.19	ESI ⁺	116	184.2*	5	25
						107.1	5	57
2	7PPD	3.6	283.21	ESI ⁺	131	184.3*	5	25
						185	5	17
3	CPPD	3.0	267.18	ESI ⁺	131	185*	5	17
						93.1	5	41
4	IPPD	1.1	227.15	ESI ⁺	111	184.2*	5	17
						107.1	5	45
5	6PPD-Q	4.8	299.17	ESI ⁺	146	215*	5	17
						187.1	5	33
6	IPPD-Q	3.8	257.22	ESI ⁺	136	187.1*	5	29
						77.1	5	60
7	2N	1.01	185.1	ESI ⁺	121	108*	5	29
						80.3	5	60
8	4OH	2.9	186.08	ESI ⁺	111	109*	5	29
						92.3	5	21
9	4-NOH	3.6	199.08	ESI ⁺	65	181.2*	5	29
						128.1	5	49
10	TMQ	4.1	174.12	ESI ⁺	131	144.3*	5	33
						91.1	5	41
11	HMMM	3.2	391.4	ESI ⁺	91	177.1*	5	29
						359.1	5	5
12	NDPA	4.1	199.08	ESI ⁺	65	181.2*	5	29
						128.1	5	49
13	6PPD-Q-d5	4.8	304.2	ESI ⁺	151	220.1*	5	17
						192.1	5	33
14	BP-d10	4.1	193.22	ESI ⁺	106	82*	5	37
						109.9	5	17

*表示定量离子。

附录 C

(规范性)

地表水中12种橡胶添加剂及氧化产物的中英文名称、化学登记号（CAS号）、分子式、检出限和回收率及RSD

表C.1 液相色谱-串联质谱检测的12种橡胶添加剂及氧化产物的中英文名称、化学登记号（CAS号）、分子式和检出限

组分名称	英文缩写	化学登记号	分子式	300 mL 水样 方法检出限 ng/L	300 mL 方 法测定下限 ng/L
N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺	6PPD	793-24-8	C ₁₈ H ₂₄ N ₂	0.36	0.73
N-(1,4-二甲基戊基)-N'-苯基对苯二胺	7PPD	3081-01-4	C ₁₉ H ₂₆ N ₂	0.17	0.43
N-环己基-N'-苯基对苯二胺	CPPD	101-87-1	C ₁₈ H ₂₂ N ₂	0.35	0.70
N-异丙基-N'-苯基对苯二胺	IPPD	101-72-4	C ₁₅ H ₁₈ N ₂	0.11	0.29
N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺醌	6PPD-Q	2754428-18-5	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₂	0.32	0.64
N-异丙基-N'-苯基对苯二胺醌	IPPD-Q	68054-73-9	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂	1.13	2.83
对氨基二苯胺	2N	101-54-2	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	0.95	1.89
对羟基二苯胺	4OH	122-37-2	C ₁₂ H ₁₁ NO	0.54	1.08
4-亚硝基二苯胺	4-NOH	156-10-5	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O	0.14	0.35
1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉	TMQ	147-47-7	C ₁₂ H ₁₅ N	0.55	1.10
N-亚硝基二苯胺	NDPA	86-30-6	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O	0.45	0.91
2,4,6-三[双(甲氧甲基)氨基]-1,3,5-三嗪	HMMM	3089-11-0	C ₁₅ H ₃₀ N ₆ O ₆	0.13	0.32

表C.2 地表水中12种橡胶添加剂及氧化产物的回收率及RSD

序号	物质名称	水样回收率 (%)					
		100 ng	RSD	10 ng	RSD	1 ng	RSD
1	6PPD	89.50	7.3	84.13	1.4	55.74	5.3
2	7PPD	58.27	7.6	78.57	12.6	54.93	14.5
3	CPPD	93.23	5.9	87.56	6.4	56.07	14.6
4	IPPD	100.03	5.5	111.66	6.0	80.57	5.4
5	6PPD-Q	84.13	2.5	85.03	3.1	90.55	13.3
6	IPPD-Q	98.90	2.1	96.67	4.1	98.55	11.2
7	2N	64.00	5.8	52.73	6.4	59.42	14.1
8	4OH	75.00	9.8	96.80	2.7	136.03	6.4
9	4-NOH	86.67	3.7	81.17	2.9	68.00	9.0
10	TMQ	57.81	3.4	59.03	9.0	65.00	14.7
11	HMMM	97.23	6.0	65.00	6.8	99.93	7.5
12	NDPA	50.20	1.7	58.27	6.6	74.83	5.5