

团体标准

《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》

编制说明
(征求意见稿)

黄河水利职业技术学院

《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》编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

根据 2024 年 1 月中国膜工业协会标准化委员会发出的“关于下达《地表水中橡胶添加剂及氧化产物的测定 液相色谱-串联质谱法》团体标准计划的通知”（膜协标委〔2024〕03 号），项目计划号 2024T001-ZGM。

（二）工作过程

起草阶段：2024 年 1 月底至 4 月初，起草组根据制定原则和工作思路，结合专家意见，完成修订初稿编写工作。2024 年 4 月举行第二次专家研讨会，对标准初稿提出意见。

征求意见：

标准审查：。

主要参编单位：本标准由黄河水利职业技术学院和河南师范大学等单位共同起草。

标准编制原则和确定标准主要内容

（一）标准编制原则

编写规则依据 GB/T1.1-2009《标准化工作导则第 1 部分：标准的结构和编写》，编制内容以体现标准的先进性、适用性和安全性为原则：

1、先进性

标准技术要求在应用需求的基础上提出地表水中 12 种新型污染物——橡胶添加剂及氧化产物的分析方法，实验方法借鉴国际最新分析技术，具有技术先进性特点。

2、适用性

标准中的要求、试验方法等方法便于实施，标准中术语和定义、型号的技术要求等内容易于被其他的标准或文件所引用。

（二）标准的主要内容

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'-苯基苯-1, 4-二胺（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（IPPD-Q）、

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。

2 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。

3 分析步骤

3.1 提取和净化

3.1.1 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。

3.1.2 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 μL浓度为1 μg/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。

3.2 液相色谱-串联质谱测定

3.2.1 液相色谱参考条件

- a) 色谱柱：C₁₈柱，100 mm×2.1 mm（内径），粒径1.8 μm或性能相当色谱柱；
- b) 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；
- c) 流速：0.30 mL/min；
- d) 柱温：45℃；
- e) 进样体积：2.0 μL。

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

3.1.2 质谱参考条件

- a) 电离方式：电喷雾电离；
- b) 扫描方式：正离子扫描；
- c) 检测方式：多反应监测（MRM）。

4 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。

三、主要试验（或验证）的分析、综述报告、技术经济论证，预期的经济效果。

本标准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，将有效助力国家新型污染物评估治理体系建设。

四、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的

对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况；

本文件不涉及该情况。

五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本文件符合我国有关法律、法规的要求。

六、重大分歧意见的处理经过和依据。

无

七、废止现行有关标准的建议

无

八、其他应予说明的事项

无