

GC-MS/MS 法测定水质中 8 种对苯二胺类化合物含量

GCMSMS-381

摘要： 本文利用岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8040 NX，建立了水质中 8 种对苯二胺类化合物的检测方法。在 10~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，8 种对苯二胺类化合物的线性相关系数 R 均大于 0.998。取浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液连续 6 次进样，各化合物峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 在 9% 以下，重复性良好。加标回收率实验，加标浓度为 60 ng/L ，8 种对苯二胺类化合物的平均回收率为 70.2%~110.3%，完全满足检测的要求。

关键词： GC-MS/MS 法 水质 对苯二胺类化合物

技术特点：

- ❖ 前处理采用二氯甲烷萃取，快速简便。
- ❖ 采用 MRM 方法进行数据采集，有效地去除干扰，提高了检测灵敏度。

在橡胶工业领域，N，N'- 取代对苯二胺是广泛使用的抗氧化剂，人们将常见的对苯二胺类抗氧化剂统一称为 PPDs。为延缓橡胶制品的老化而添加的化学品称为防老剂，主要可以分为三类，第一类是酚类防老化剂（包括单酚，多酚，对苯二酚，硫代双酚等）；第二类是亚磷酸脂和亚硫酸脂类；第三类是胺类防老化剂（主要包括苯胺，喹啉衍生物，二苯胺类，对苯二胺类等）。据估计，全球每年生产近 31 亿条轮胎，对 PPDs 有较高的需求。

然而，橡胶制品的广泛使用导致 PPDs 及其衍生

物大量释放到环境中。残留的防老剂可能会污染环境，对生态造成影响，尤其是对苯二胺类橡胶防老剂具有较高的生物毒性，因此 PPDs 及其衍生物的环境水平和健康风险引起人们极大关注。

本文利用岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8040 NX，建立了水质中 8 种对苯二胺类化合物的检测方法，该方法线性、重复性、检出限等均满足标准中检测的要求，可为水质中对苯二胺的测定提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪

1.2 分析条件

色 谱 柱：SH-I-5Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱 温 程 序：100 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_15 $^{\circ}\text{C}$ /min_300 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

进 样 口 温 度：300 $^{\circ}\text{C}$

载 气 控 制 方 式：恒流 (1 mL/min)

进 样 方 式：分流进样

分 流 比：20:1

进 样 量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接 口 温 度：300 $^{\circ}\text{C}$

检 测 器 电 压：绝对值 1.5 kV

采 集 方 式：MRM 模式，化合物信息见表 1

■ 样品制备

量取 500 mL 水样，转入分液漏斗，加入 30 mL 二氯甲烷振摇 10 min，
静置 10 min 以上，收集有机相。



重复萃取 2 次，合并有机相，有机相脱水。



有机相浓缩到 1 mL 以下，加入 10 μL 内标，二氯甲烷定容至 1.0 mL，
上机待测。

■ 结果与讨论

3.1 标准品色谱图

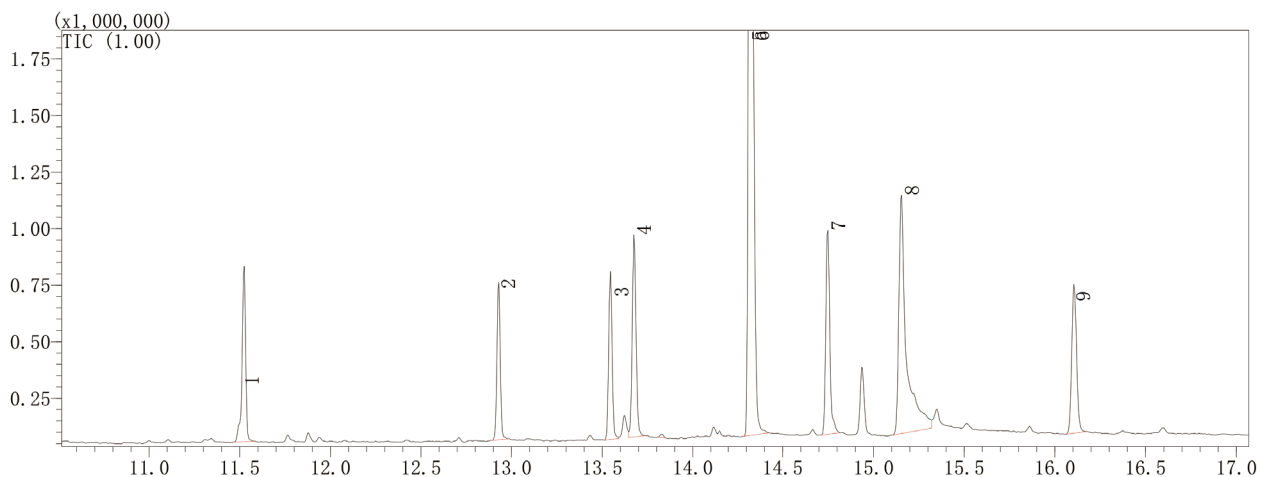


图 1 8 种对苯二胺类化合物和内标混合标准溶液色谱图 (1 mg/L)

表 1 化合物信息表

No.	化合物名称	英文简称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	N- 异丙基 -N'- 苯基对苯二胺	IPPD	11.524	101-72-4	226.20>211.10	226.20>169.10
2	N-(1,3- 二甲基丁基)-N'- 苯基对苯二胺	6PPD	12.929	793-24-8	268.20>211.10	268.20>168.80
3	N-(1,4- 二甲基戊基)-N'- 苯基苯 -1,4- 二胺	7PPD	13.547	3081-01-4	282.20>211.20	282.20>168.50
4	3,3'- 二氯联苯胺 -D6 (内标)	/	13.658	93951-91-8	258.10>159.60	
5	4-(2- 辛氨基) 联苯胺	8PPD	14.320	15233-47-3	296.20>211.20	296.20>169.20
6	N- 环己基 -N'- 苯基对苯二胺	CPPD	14.324	101-87-1	266.20>130.20	266.20>223.10
7	N,N'- 二苯基对苯二胺	DPDD	14.750	74-31-7	260.10>183.10	260.10>167.30
8	N,N'- 双 (甲基苯基)- 对苯二胺	DTPD	15.151	27417-40-9	288.20>183.20	288.20>182.00
9	N,N'- 双 (4- 甲基苯基)- 对苯二胺	DTPD- OEKANAL	16.138	620-91-7	288.20>197.00	288.20>170.20

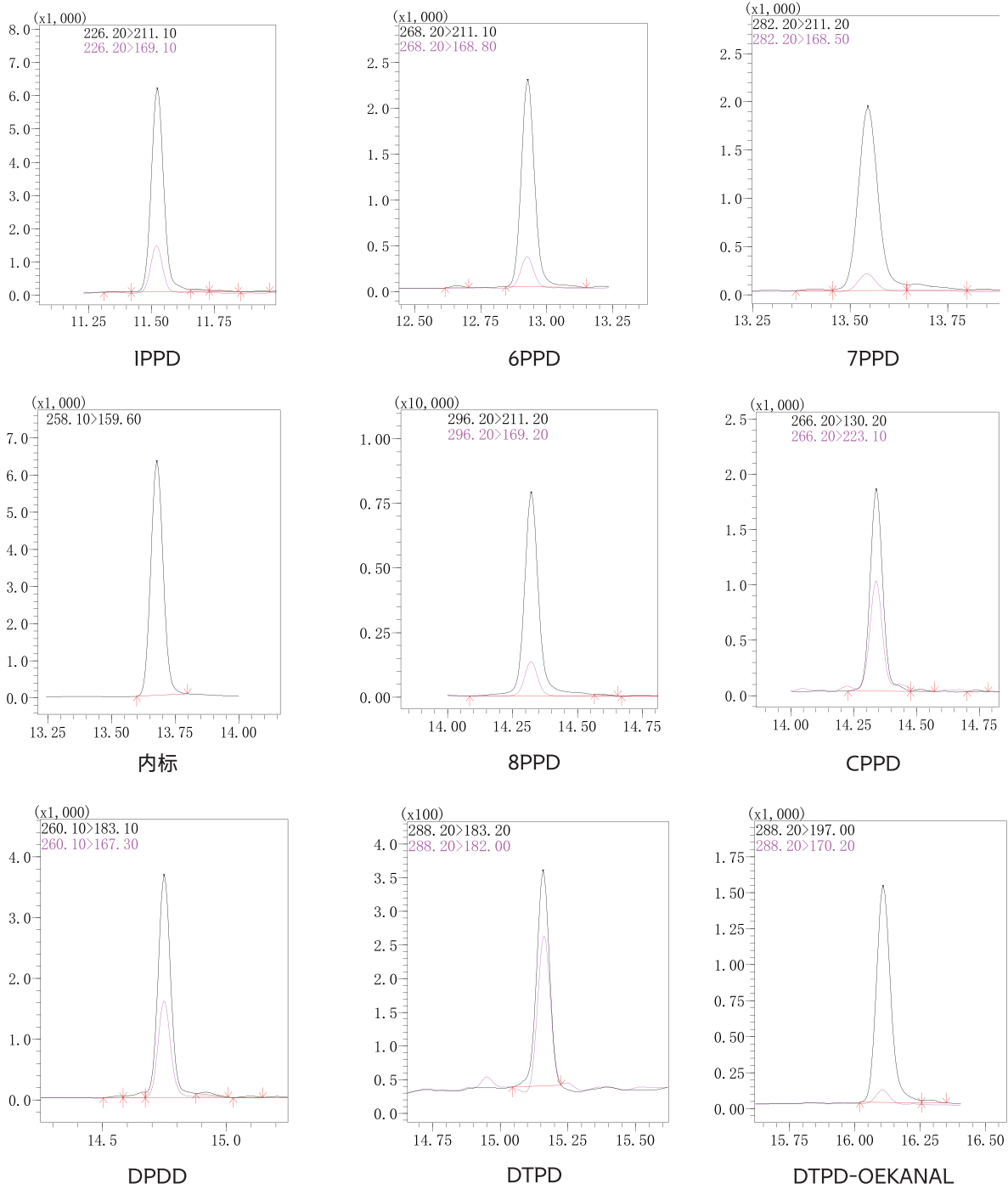


图2 8种对苯二胺类化合物质量色谱图 (10 µg/L)

3.2 标准曲线及检出限

配制 8 种对苯二胺类化合物标准系列溶液，浓度分别为 10 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、150 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ ，添加内标，使内标的浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ ，混合均匀后进行分析。以目标物浓度比为横坐标，以目标峰面积比为纵坐标，建立标准曲线。8 种对苯二胺类化合物标准曲线见图 3，线性相关系数见表 2。以浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液结果计算检出限 ($S/N=3$)，检出限结果见表 2。

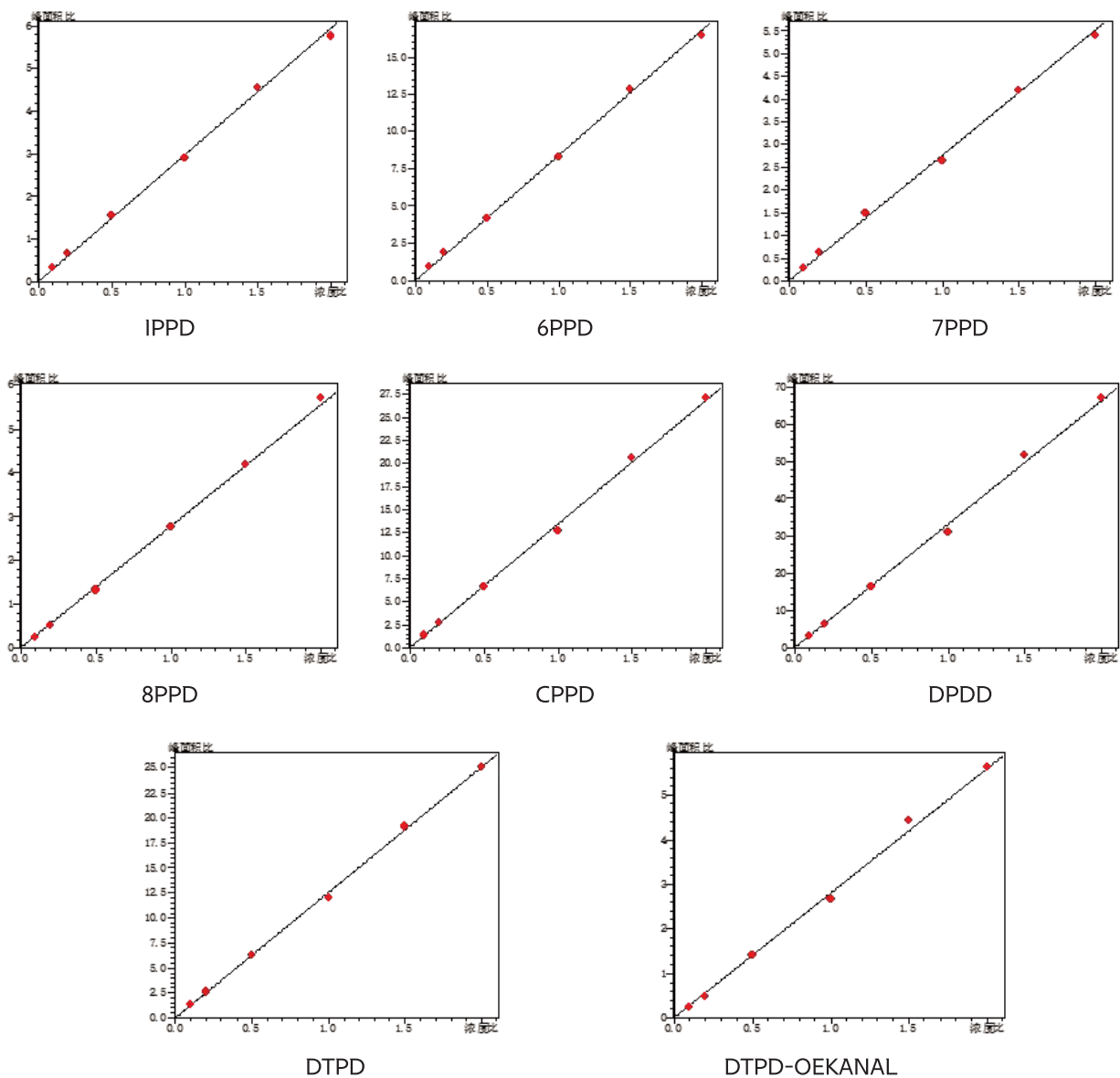


图 3 8 种对苯二胺化合物标准曲线

表 2 标准曲线信息及检出限

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 (ng/L)
1	IPPD	0.9993	0.10
2	6PPD	0.9990	1.47
3	7PPD	0.9982	0.90
4	8PPD	0.9993	0.31
5	CPPD	0.9997	1.17
6	DPDD	0.9990	0.10
7	DTPD	0.9990	2.04
8	DTPD-OEKANAL	0.9996	0.31

3.3 重复性测试

取浓度为 10 µg/L 标准溶液连续 6 次进样，进行重复性测试。具体结果见表 3。

表 3 重复性结果 (n=6)

No.	名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	IPPD	19581	21689	23119	21949	23800	23454	4.52
2	6PPD	6477	8041	8045	7464	8427	7562	6.36
3	7PPD	6689	6775	6380	6756	7349	7681	7.83
4	8PPD	26884	31110	33179	31686	32758	31618	8.62
5	CPPD	5236	6449	6254	6528	6113	6344	2.85
6	DPDD	12144	13573	12429	13819	14012	15070	6.17
7	DTPD	1055	1200	1113	1192	1094	1244	6.34
8	DTPD-OEKANAL	5314	5793	5749	6136	5545	6125	6.75

3.4 样品测试结果及回收率考察

取地下水样品进行加标实验，加标浓度为 60 ng/L，平行 3 份，按前述前处理后，上机测定。回收率结果见表 4。

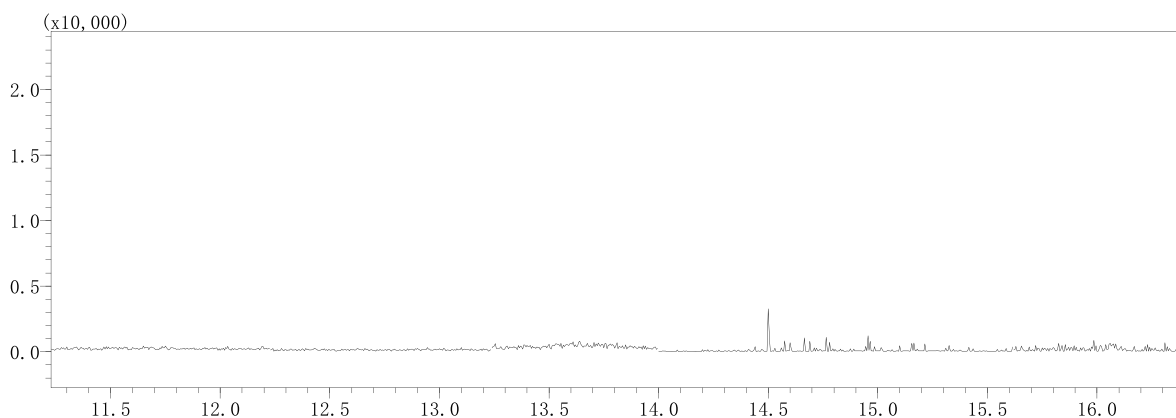


图 4 地下水样品色谱图

表 4 样品测试结果及加标回收率结果

No.	化合物名称	样品浓度 (ng/L)	加标样品测定浓度 (ng/L)			加标回收率 (%)	RSD (%) (n=3)
			1	2	3		
1	IPPD	N.D.	41.6	42.8	42.0	70.2	1.49
2	6PPD	N.D.	48.6	51.0	48.8	82.5	2.64
3	7PPD	N.D.	67.2	67.6	63.6	110.3	3.41
4	8PPD	N.D.	54.2	56.4	49.2	88.8	6.78
5	CPPD	N.D.	55.8	54.8	54.4	91.7	1.18
6	DPDD	N.D.	51.4	48.6	46.0	81.2	5.53
7	DTPD	N.D.	62.8	60.0	58.4	100.7	3.57
8	DTPD-OEKANAL	N.D.	64.4	63.0	59.2	103.6	4.30

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文采用岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8040 NX，建立了水质中 8 种对苯二胺类化合物的检测方法。在 10~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，8 种对苯二胺类化合物线性相关系数在 0.9982~0.9997 之间，线性良好。取浓度 10 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液连续测定 6 针，8 种对苯二胺类化合物峰面积 RSD 小于 9%，重复性良好。加标试验中，加标浓度为 60 ng/L，8 种对苯二胺类化合物平均回收率为 70.2-110.3%。该方法线性、重复性、检出限等均满足检测的要求，可为水质中对苯二胺的测定提供参考。

岛津应用云

