

采用热裂解 - 气相色谱 - 质谱联用技术定量分析 轮胎橡胶中的抗降解添加剂 (6PPD)

01-00952-cn

Ayaka Miyamoto, Yoshihiro Aoyama

特点描述

- ◆ 分析流程简便，仅需切取少量样品碎片放入样品杯，无需预处理。
- ◆ 使用含树脂溶液的校准标准品，可在与样品实际状态高度接近的条件下进行分析，提升定量检测的可靠性。
- ◆ 借助岛津聚合物添加剂数据库，可获取已鉴定化合物的添加剂信息。

■ 引言

6PPD (N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺) 是一种广泛应用于各类橡胶制品的抗降解剂 (抗氧化剂)，其化学结构如图 1 所示。在轮胎中，6PPD 可有效延缓老化、延长使用寿命，发挥重要作用。然而，6PPD 会与大气中的臭氧反应时，生成剧毒物质 6PPD-醌 (6PPD-Q)。

汽车轮胎磨损过程中会释放微米级颗粒 (即轮胎道路磨损颗粒, TRWP)，这些颗粒中含有 6PPD-Q 及其他多种化学物质。雨天时，此类颗粒被冲刷进入河流等水体，以微塑料形式在环境中累积，

其对生态系统及环境造成的负面影响已引发严重关切。研究证实,6PPD-Q 会导致鲑科鱼类 (尤其是银鲑) 急性死亡。¹⁾

目前，尚无兼具轮胎稳定性、性能保障且对环境影响极小的商业替代品。替代品研究需要准确评估橡胶制品中的 6PPD 含量，并客观判定替代化合物是否能在保证同等稳定性与性能的前提下，降低对环境的影响。

本文介绍了使用热裂解 - 气相色谱 - 质谱联用系统 (Py-GC-MS) 测定轮胎橡胶中的 6PPD 含量。

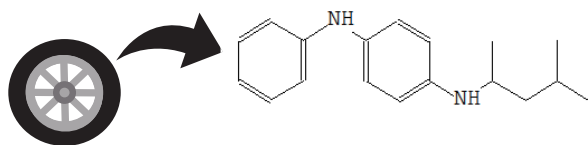


图 1 6PPD 的化学结构

■ 分析流程

ISO/TS 21396²⁾ 标准规定了采用 Py-GC-MS 测定土壤和沉积物中 TRWP 质量浓度的方法。本研究的方法与该标准类似，均采用 Py-GC-MS，但对分析条件进行了优化。分析流程示意图见图 2。

有关图 2 所示逸出气体分析 (EGA-MS) 方法的分析条件及结果详情，请参阅[应用报告第 01-00901 号](#)。

本文采用的热脱附 (TD) -GC/MS 法分析条件见表 1。热脱附温度基于 EGA-MS 法的测试结果选定。

分析方法：逸出气体质谱分析法 (EGA-MS)

目的：聚合物材料鉴定、热脱附温度确定



分析方法：热脱附 (TD) -GC/MS

目的：添加剂鉴定与 6PPD 定量分析



图 2 分析流程

表 1 TD-GC/MS 分析条件

仪器	: EGA/PY-3030D 多次进样热裂解仪
热裂解装置	: AS-1020E 自动进样器 (Frontier Laboratories Ltd.)
GC-MS	: GCMS-QP2020 NX
TD-GC-MS	
热裂解器	: 双短程分析
分析模式	: 60 °C-20 °C/min-370 °C (1min)
热脱附温度	: 300 °C (自动)
ITF 温度	: 300 °C
气相色谱	
色谱柱	: SH-5SII MS (30 m × 0.25 mm I.D., df = 0.25 μm) ^{*1}
柱箱温度	: 40 °C (0 min) → 25 °C/min → 250 °C (0 min) → 15 °C/min → 310 °C (20 min)
进样单元	: 300 °C
载气	: He
控制模式	: 恒定线速度 (40.0 cm/s)
进样方式	: 分流
分流比	: 15
质谱仪	
ITF 温度	: 320 °C
离子源温度	: 200 °C
电离方式	: EI
测试模式	: SCAN (m/z 44-500)
事件时间	: 0.3 sec

*1 P/N: 221-76127-30

■ 样品制备

校准标准品通过将目标化合物 (6PPD) 标准溶液与树脂溶液混合制备而成。以样品中所用的丁苯橡胶 (SBR) 溶液作为校准标准品, 确保校准标准品与样品具有相同的热脱附率。

6PPD 标准溶液通过将 6PPD 溶于甲苯稀释制得。向样品杯中加入 1 μL 6PPD 标准溶液和 20 μL 树脂溶液, 制备含有规定量 6PPD 的校准标准品。混合物经室温干燥后, 采用 TD-GC/MS 进行分析 (图 3)。

以轮胎橡胶碎片作为样品。用刀具切取约 0.5 mg 轮胎橡胶, 并添加玻璃棉防止样品散落。该样品通过 TD-GC/MS 进行分析。

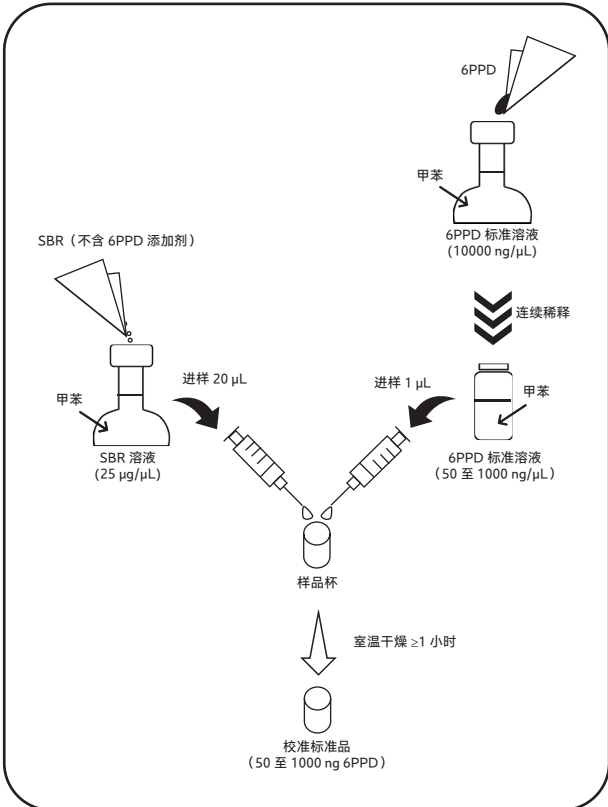


图 3 校准标准品的制备

■ 添加剂定性分析

轮胎橡胶分析获得的总离子流 (TIC) 色谱图如图 4 所示。同时使用 NIST-23 和岛津聚合物添加剂谱库进行谱库检索。约 10.43 分钟处洗脱峰的谱库检索结果如图 5 所示。根据岛津聚合物添加剂谱库结果, 该峰被判定为抗降解剂 Nocrac 6C (化学物质 6PPD 的商品名)。

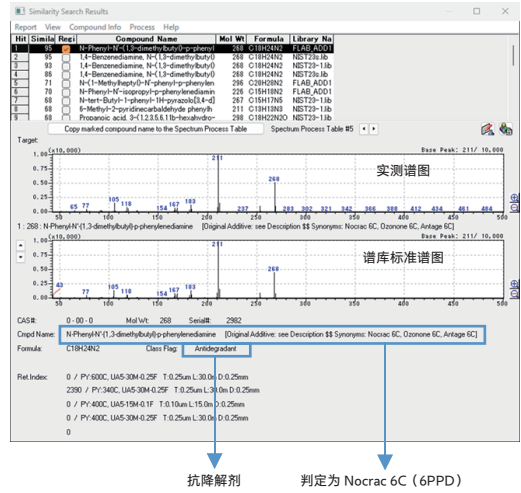


图 5 基于聚合物添加剂谱库的定性分析

■ 定量离子研究

图 6 显示了 1000 ng 6PPD 校准标准品的 TIC 及质量色谱图。基于 m/z 211 和 m/z 268 离子的高信号强度, 且不受树脂组分干扰, 分别将其选为定量离子和参考离子。

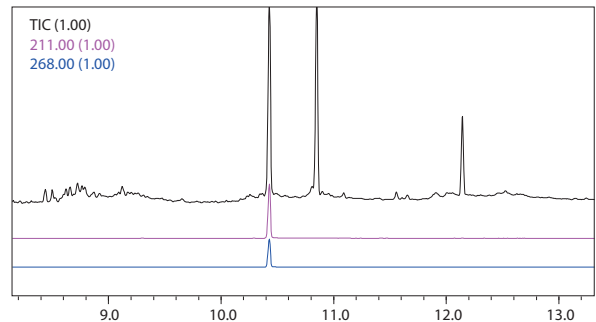


图 6 校准标准品 (1000 ng) 的 TIC 及质量色谱图

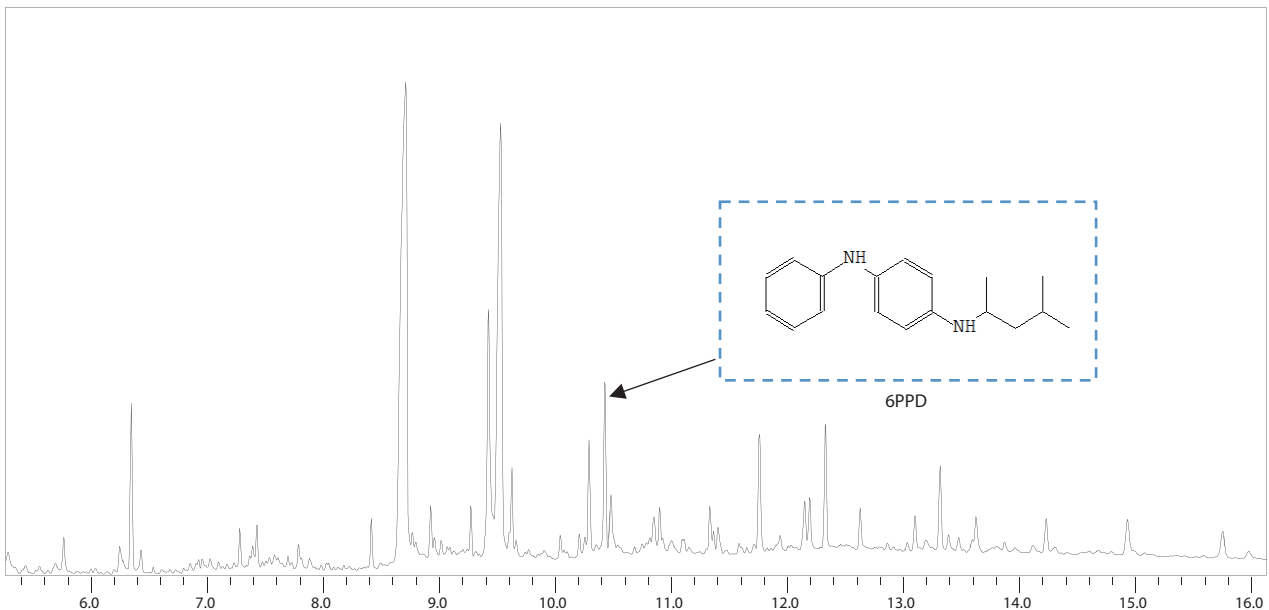


图 4 轮胎橡胶碎片的 TIC 色谱图

■ 校准曲线

通过分析含 0、50、250、500 和 1000 ng 6PPD 的校准标准品，绘制外标法校准曲线。校准曲线线性良好， R^2 值高于 0.999（图 7）。

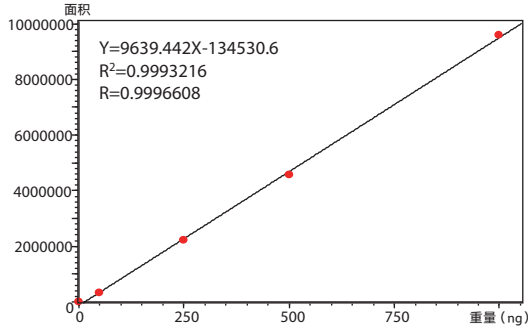


图 7 6PPD 校准曲线

■ 重复性、定量限与检出限验证

连续分析 50 ng 6PPD 校准标准品 7 次，基于 %RSD 考察重复性。定量限 (LOQ) 与检出限 (LOD) 按下列方法计算。该方法重复性良好，%RSD 低于 5.0%。同时，该方法的检出限为 3.0 ng，灵敏度满足实际应用需求（表 2）。

LOQ 和 LOD 的计算方法

$LOQ = 10\sigma / \text{斜率}$	斜率：校准曲线斜率
$LOD = 3\sigma / \text{斜率}$	σ ：50 ng 时的标准偏差

表 2 重复性、定量限与检出限

50 ng 时的 %RSD	LOQ (ng)	LOD (ng)
3.3	10.2	3.0

■ 样品分析

轮胎橡胶中测得的 6PPD 含量如表 3 所示。分析显示，该轮胎橡胶 6PPD 的含量为 1200 mg/kg。

表 3 6PPD 定量结果

分析样品 (mg)	6PPD 重量 (ng)	6PPD 浓度 (mg/kg)
0.53	620	1200

■ 结论

通本文采用 Py-GC-MS 法对轮胎橡胶中的添加剂 6PPD 进行了分析。该方法在校准曲线线性、校准标准品重复性、定量限和检出限方面均获得了良好结果。

研究通过岛津聚合物添加剂谱库对该添加剂进行了定性鉴定。

致谢

衷心感谢 Hatano Jidosha Kogyo 的 Yoshihiro Hatano 先生为本应用报告文章提供样品等慷慨帮助。

< 参考文献 >

- 1) [Tian et al., Science, 371 \(2021\) 185-189](#)
- 2) ISO/TS 21396:2017 Rubber — Determination of mass concentration of tire and road wear particles (TRWP) in soil and sediments — Pyrolysis-GC/MS method

< 相关应用报告文章 >

1. 轮胎橡胶基材与添加剂分析—裂解气相色谱-质谱/火焰光度检测器分流法—[应用报告第 01-00901 号](#)
2. 使用 LCMS-8060 三重四极杆质谱仪分析河水与本地溪流基质中的 6-PPD-醌—[应用报告第 SSI-LCMS-133 号](#)
3. 使用配备聚合物添加剂和 F-Search 聚合物谱库的 Py-GC/MS 系统对未知聚合物进行详细分析—[技术报告](#)

岛津应用云



Nexera 和 LabSolutions 是岛津制作所或其附属公司在日本和 / 或其他国家 / 地区的商标。



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话：800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2025 年 10 月

> 请填写调查问卷

相关产品

某些产品可能更新为更新的型号。



> GCMS-QP2020 NX

气相色谱质谱仪



> GCMS-QP2050

气相色谱质谱仪

相关解决方案

> 化学品

> 塑料

> 工程材料

> 橡胶

> 汽车行业

> 价格咨询

> 产品咨询

> 技术服务 / 支持咨询

> 其他咨询