

# 超高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱法定性定量检测硫化胶中促进剂DPG

温 劭, 张清智, 吴爱芹

(青岛思通检测技术有限公司, 山东 青岛 266045)

**摘要:** 利用超高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱法, 以乙腈+水(含体积分数为0.000 3的甲酸)为流动相进行梯度洗脱, 采用ESI正离子模式, 对硫化胶中促进剂DPG进行定性定量分析。结果表明, 在质量浓度为1~1 000 ng·mL<sup>-1</sup>范围内, 促进剂DPG溶液标准曲线线性关系良好, 相关因数为0.993, 检出限为0.01 ng·mL<sup>-1</sup>, 回收率为94.0%~100.5%。

**关键词:** 超高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱; 促进剂DPG; 定性分析; 定量分析

**中图分类号:** TQ330.7<sup>+</sup>2; TQ330.38<sup>+</sup>5

**文章编号:** 1000-890X(2019)02-0151-04

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.02.0151

促进剂DPG为二苯胍类促进剂, 主要作为中速促进剂用于橡胶, 常与噻唑类、秋兰姆类及次磺酰胺类促进剂配合, 具有品种少、用量小的特点, 但又不可或缺, 是橡胶硫化促进剂重要品种之一。促进剂DPG可提高白炭黑与偶联剂硅烷化反应的效率, 随着绿色轮胎的发展, 白炭黑被广泛应用于轮胎工业, 促进剂DPG保持一种长期需求增长的势头<sup>[1-4]</sup>。

目前, 常用高效液相色谱(HPLC)法<sup>[5]</sup>测定硫化胶中促进剂DPG含量, 但在实际检测中, 因硫化胶成分复杂且互相干扰较大, 加之促进剂DPG极性较强, 在常规C<sub>18</sub>色谱柱上保留能力差, 与溶剂及其他小分子物质重叠时较难分离, 定量结果易产生误差; 同时, 色谱类仪器均仅以保留时间定性, 存在一定的误判。高分辨飞行时间质谱具有高分辨率、高灵敏度等特点, 可利用保留时间、一级质谱及二级碎片的准确质量数、离子丰度等手段对化合物进行准确定性, 同时也可利用标准品对复杂样品中关注的化合物进行准确定量, 定量结果不受基体及相邻或重叠物质干扰。超高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱(UPLC/Q-TOF MS)法具有灵敏度高、分析时间短、流动相消耗少、线

性范围良好等优点<sup>[6-7]</sup>, 而目前应用UPLC/Q-TOF MS法分析硫化胶中促进剂DPG含量的相关报道较少。

本工作采用UPLC/Q-TOF MS法对硫化胶中促进剂DPG进行定性检测, 确定含有促进剂DPG后再进行定量分析。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

含促进剂DPG的硫化胶片, 怡维怡橡胶研究院提供; 乙腈, LC-MS级, 美国Thermo Fisher公司产品; 甲酸, HPLC级, 西格玛公司产品; 甲酸, 色谱纯, 上海埃彼化学公司产品; 水, 娃哈哈纯净水; 有机系微孔滤膜, 孔径0.22 μm。

### 1.2 主要设备和仪器

Acquity UPLC超高效液相色谱仪、Xevo G2-S-Q-TOF四极杆串联飞行时间质谱仪和Waters 2695液相色谱(配置Waters2998二极管阵列检测器), 美国Waters公司产品; 超声波清洗器, 德国sartorius公司产品。

### 1.3 试样制备

将硫化胶片剪成2 mm见方的小块, 称取质量约0.3 g(精确到0.2 mg)的胶块, 用丙酮超声抽提1 h, 取出胶块, 抽提溶液冷却至室温后用乙腈稀释, 经0.22 μm有机膜过滤, 备用。

**作者简介:** 温劭(1977—), 女, 甘肃会宁人, 青岛思通检测技术有限公司工程师, 学士, 主要从事化合物结构质谱解析工作。

**E-mail:** wens@stonelab.com.cn

## 1.4 试验条件

### 1.4.1 液相色谱条件

色谱柱 BEH-C<sub>18</sub>柱(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm),柱温 30 °C,进样量 1 μL,流动相流速 0.3 mL·min<sup>-1</sup>。

### 1.4.2 Q-TOF MS条件

离子源为ESI源,正离子模式,毛细管电压 3.0 kV,离子源温度 140 °C,干燥气温度 400 °C,碰撞气流速 50 mL·min<sup>-1</sup>,干燥气流速 500 mL·min<sup>-1</sup>,全扫描范围质荷比 50~1 000。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析条件确定

#### 2.1.1 色谱条件优化

根据促进剂DPG的结构特点,分别考察了甲醇+水、乙腈+水、甲醇+水(含体积分数为0.000 1~0.001 5的甲酸)、乙腈+水(含体积分数为0.000 1~0.001 5的甲酸)几种流动相对促进剂DPG分离效果及峰型的影响,试验发现流动相为乙腈+水(含体积分数为0.000 3的甲酸)时,促进剂DPG保留时间适中且峰形较好,因而选择乙腈+水(含体积分数为0.000 3的甲酸)做流动相(B)。

为了保证较好的保留时间和峰形,同时让其他不被关注的组分能够及时地流出色谱柱,试验选用梯度洗脱,洗脱程序为:0 min,B体积分数为0.4的流动相;1 min,B体积分数为0.4的流动相;5 min,B体积分数为0.9的流动相;10 min,B体积分数为0.9的流动相;10.1 min,B体积分数为0.4的流动相;13 min,B体积分数为0.4的流动相。

#### 2.1.2 质谱条件优化

根据促进剂DPG分子特性和结构特点,选择电喷雾正离子电离模式,对离子源温度、干燥气温度、干燥气流速、碰撞气流速、毛细管电压、碰撞池电压等条件进行了优化,优化后离子强度较好,在ESI(+)模式下,促进剂DPG产生的准分子离子为[M+H],以母离子作为定量离子,子离子作为定性离子,提高了检测的灵敏度及专一性。

### 2.2 硫化胶中促进剂DPG定性检测

采用MSE模式采集促进剂DPG测试样质谱数

据,同时得到一级质谱及二级质谱数据,然后与标准样的一级质谱及二级质谱数据做对比,再结合保留时间,进行结构鉴定。如保留时间基本一致,一级质谱及二级质谱数据相似,则可判断测试样中有促进剂DPG,如以上3个因素有1个不匹配,则不能断定测试样中有促进剂DPG。

图1和2分别为促进剂DPG标准样的一级及二级质谱,图3和4分别为测试样的一级及二级质谱,对比可以判定,测试样含有促进剂DPG,不受干扰成分影响。

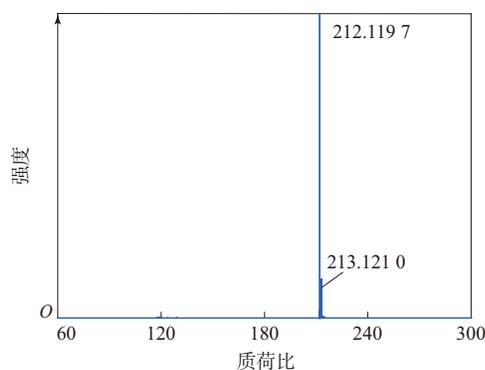


图1 促进剂DPG标准样一级质谱

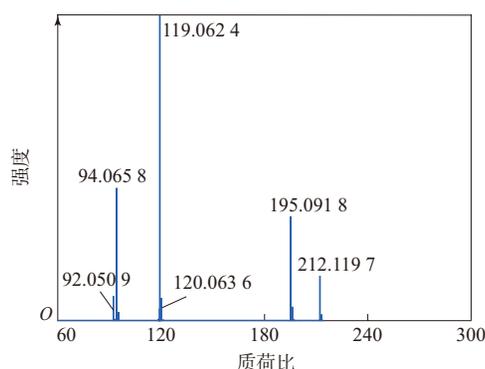


图2 促进剂DPG标准样二级质谱

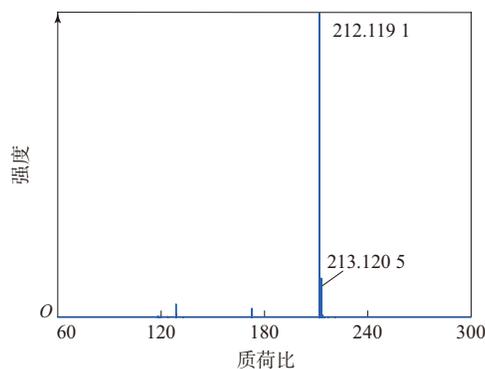


图3 测试样一级质谱

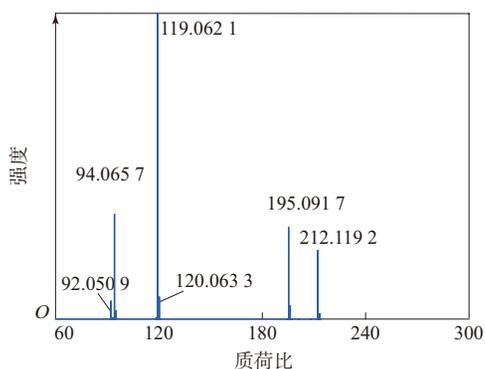


图4 测试样二级质谱

## 2.3 硫化胶中促进剂DPG定量检测

### 2.3.1 标准曲线及检出限

将促进剂DPG标准溶液依次稀释成质量浓度分别为1, 10, 100, 500和1 000  $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的系列标准液。分别取不同浓度的标准溶液1  $\mu\text{L}$ 进样, 选择准分子离子( $M+H$ : 212. 118 8)记录峰面积。每个浓度进样2次, 并对2次峰面积的平均值 $A$ 与质量浓度 $c$ 做曲线, 得到促进剂DPG的回归方程:  $A = 2.883c + 20.589$ , 相关因数 $R^2 = 0.993$ , 线性范围1~1 000  $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 结果见图5。检出限为0.01  $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

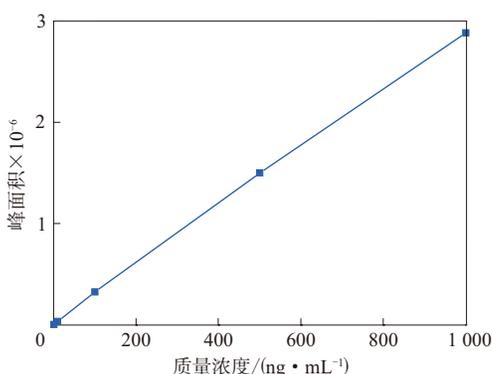


图5 促进剂DPG溶液标准曲线

### 2.3.2 精密度试验

取促进剂DPG质量浓度为224  $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的硫化胶抽提溶液, 连续进样6针, 测试的峰面积及保留时间见表1。从表1可以看出, 峰面积及保留时间的相对标准偏差分别为0.468%和0.180%。

### 2.3.3 准确度试验

采用加标回收的方法, 取已知促进剂DPG含量的硫化胶抽提溶液3份, 分别加入低、中、高3种浓度的标准溶液, 按上述方法测定促进剂DPG回

收率, 结果见表2。由表2可知, 促进剂DPG的回收率为94.0%~100.5%, 说明方法的准确度较高。

表1 促进剂DPG精密度试验结果

序号	保留时间/min	峰面积
1	5.83	421 043
2	5.82	419 997
3	5.82	419 078
4	5.83	422 314
5	5.81	421 784
6	5.84	424 727
平均值	5.83	421 491
相对标准偏差/%	0.180	0.468

表2 促进剂DPG回收率试验结果

样品中量/ ( $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	添加量/ ( $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	测定值/ ( $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	回收率/%
224	50	271	94.0
224	200	425	100.5
224	400	611	96.8

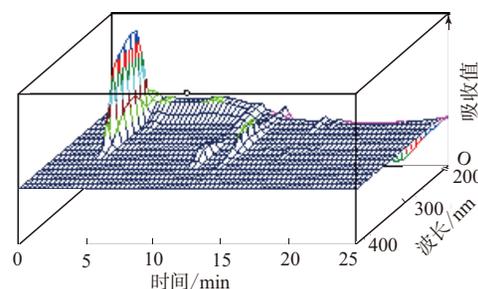
## 2.4 UPLC/Q-TOF MS与HPLC检测结果对比

对UPLC/Q-TOF MS定性检测出含有促进剂DPG的3个硫化胶测试样, 应用本文方法及HPLC外标法同时进行检测。HPLC采用甲醇+水(含体积分数为0.01的冰乙酸)作流动相, 采用梯度洗脱方式进行洗脱, 促进剂DPG出峰时间约为4.3 min。两种仪器检测结果见表3, 其中3<sup>#</sup>测试样全波段扫描谱见图6。

从表3可以看出, 1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>测试样促进剂DPG含

表3 促进剂DPG抽提溶液质量浓度的UPLC/Q-TOF与HPLC检测结果对比  $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 

试样编号	UPLC/Q-TOF	HPLC
1 <sup>#</sup>	123.03	123.23
2 <sup>#</sup>	113.89	114.23
3 <sup>#</sup>	97.84	115.93

图6 3<sup>#</sup>测试样全波段扫描谱

量的UPLC/Q-TOF MS与HPLC检测结果基本一致,3<sup>#</sup>测试样促进剂DPG含量的UPLC/Q-TOF MS检测结果明显小于HPLC检测结果。从图6可以看出,3<sup>#</sup>测试样在促进剂DPG出峰位置的杂质及背景对其检测结果均能产生影响,可导致检测结果偏高。由此可见,当样品背景较为复杂时,因促进剂DPG极性较强,与其他小分子极性有机物质较难分离,HPLC较难准确定量,而UPLC/Q-TOF MS不受分离状况的限制,可以做到准确定量。

### 3 结论

建立了硫化胶中促进剂DPG的UPLC/Q-TOF MS定性定量检测方法,该方法以乙腈+水(含体积分数为0.000 3的甲酸)为流动相进行梯度洗脱,采用ESI正离子模式,进行促进剂DPG的定性定量分析。结果表明,在质量浓度为1~1 000 ng·mL<sup>-1</sup>范围内,促进剂DPG溶液标准曲线线性关系良好, $R^2$ 为0.993,检出限为0.01 ng·mL<sup>-1</sup>,回收率为94.0%~100.5%。该方法结合了化合物的

保留时间和特征离子碎片,可对未知测试样中促进剂DPG进行快速定性,同时定量方法检出限、精密度等指标满足检测要求。该方法准确、快速、灵敏,适合于基体复杂的橡胶产品中促进剂DPG的定性定量检测。

### 参考文献:

- [1] 王子连,纪金权,张刚,等. 硫化剂HMDC和促进剂DPG对乙烯-丙烯酸酯橡胶性能的影响[J]. 橡胶科技,2016,14(10):28-31.
- [2] 王作龄,张卓娅. 橡胶试验方法(五十)[J]. 橡塑资源利用,2014(6):43-47.
- [3] 冉克勤,吕桂中. 橡胶促进剂DPG氧气氧化反应的终点测试分析及产品提纯技术[J]. 橡胶科技,2017,15(4):47-49.
- [4] 赵世库,王晓东,刘世刚. 橡胶硫化促进剂D生产技术现状综述[J]. 辽宁化工,1999,28(3):21-24.
- [5] 徐艳林,陈绪飞,高明. 高效液相色谱法测定橡胶塑解剂DBD的含量[J]. 橡胶工业,2018,65(3):344-345.
- [6] HG/T 2342—2010,硫化促进剂DPG[S].
- [7] 荣杰峰,毛树禄,钟坚海,等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定橡胶产品中4种秋兰姆类硫化促进剂含量[J]. 分析测试学报,2016,35(4):438-442.

收稿日期:2018-09-21

## Qualitative and Quantitative Analysis of Accelerator DPG in Vulcanizates by UPLC/Q-TOF MS

WEN Shao, ZHANG Qingzhi, WU Aiqin

(Stone Laboratory Co., Ltd, Qingdao 266045, China)

**Abstract:** A qualitative and quantitative analysis of the accelerator DPG in vulcanizates was established by UPLC/Q-TOF MS, gradient elution with acetonitrile + water (volume fraction of methanoic acid was 0.000 3) as mobile phase was applied, and ESI source and positive ion mode were used for mass-spectrometry. The results showed that, the standard curve of accelerator DPG solution had good linearity with the real value in the range of mass concentration from 1 to 1 000 ng·mL<sup>-1</sup>,  $R^2$  was 0.995, the detection limit was 0.01 ng·mL<sup>-1</sup>, and the recovery was 94.0%~100.5%.

**Key words:** UPLC/Q-TOF MS; accelerator DPG; qualitative analysis; quantitative analysis

### • 国内外动态 •

三元乙丙橡胶汽车真空制动助力软管及其制造方法 由浙江峻和橡胶科技有限公司申请的专利(公开号 CN 107246514A, 公开日期 2017-10-13)“三元乙丙橡胶汽车真空制动助力软管及其制造方法”,涉及的橡胶软管从内到外由内部

橡胶层、中间增强层和外部橡胶层3层材料构成。其中,内部橡胶层和外部橡胶层为三元乙丙橡胶胶料,中间增强层由芳纶纤维Kevlar编织构成。该产品生产效率高,耐热温度为100~150℃,使用寿命长,安全可靠。

(本刊编辑部 赵敏)