

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2018.01.016

# 液相色谱-质谱法测定橡胶制品中的福美双

武彤<sup>1</sup>,徐文野<sup>1</sup>,赵慧<sup>1</sup>,张兰兰<sup>2</sup>,王华<sup>2</sup>,严洪连<sup>2</sup>

(1. 长春轨道客车股份有限公司工程研究中心, 长春 130062; 2. 广州广电计量检测股份有限公司, 广州 510656)

**摘要** 建立了测定橡胶制品中福美双的液相色谱-质谱法。以甲醇为萃取溶剂,对橡胶制品超声萃取,选用 ACQUITY UPLC(R)BEH C<sub>18</sub> 色谱柱,用超高效液相色谱-二极管阵列-质谱联用仪对福美双进行检测。在优化的分析条件下,福美双于3 min内获得对称的色谱峰,分离效果良好。福美双的质量浓度在0.5~10 mg/L范围内与其色谱峰面积呈良好的线性关系,相关系数 $r^2$ 大于0.999,检出限为0.5 mg/L,7次重复性测定结果的相对标准偏差小于4%,样品加标回收率为94.0%~107.9%。该测试方法方便快捷,测试结果准确、可靠,满足橡胶制品中福美双的定量测定要求。

**关键词** 液相色谱-质谱法;福美双;橡胶制品

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

文章编号: 1008-6145(2018)01-0064-04

## Determination of thiram in rubber product by liquid chromatography-mass spectrometry

WU Tong<sup>1</sup>, XU Wenye<sup>1</sup>, ZHAO Hui<sup>1</sup>, ZHANG Lanlan<sup>2</sup>, WANG Hua<sup>2</sup>, YAN Honglian<sup>2</sup>

(1. Engineering Research Center of CRRC Changchun Railway Vehicles Co., Ltd., Changchun 130062, China;

2. Guangzhou GRG Metrology & Test Co., Ltd., Guangzhou 510656, China)

**Abstract** Liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) method was set up to determine thiram in plastic. Rubber samples were extracted with methanol in an ultrasonic bath, chromatographic column of ACQUITY UPLC(R) BEH C<sub>18</sub> column was chosen, thiram was analyzed by liquid chromatography-mass spectrometry. Under the optimized conditions, very good chromatographic peak and separation effect were obtained in 3 min, the mass concentration of thiram has good linearity with the chromatographic peak area in the range of 0.5-10 mg/L with the correlation coefficient more than 0.999. The detection limit was 0.5 mg/L, the relative standard deviation of determination results was less than 4%(n=7), the recoveries of spiked sample were 94.0%-107.9%. The result shows that this method is accurate and reliable, and it is satisfy for detection requirements.

**Keywords** liquid chromatography mass spectrometry; thiram; rubber product

福美双,化学名为二硫化四甲基秋兰姆,具有一定毒性,对皮肤和粘膜有刺激作用<sup>[1-4]</sup>,可以治疗疫病等菌类感染疾病。它是一种性能优良的植物杀菌剂,抗菌谱广,作用显著,主要用于处理种子和土壤,防治禾谷类黑穗病和多种作物的苗期立枯病等也有显著效果。

除作为植物杀菌剂外,福美双在橡胶工业中是天然橡胶的超速促进剂,也可作硫化剂,商品名为TMTD。福美双常作为噻唑类促进剂的第二促进剂,也可与其它促进剂并用作为连续胶料的促进剂,可改善橡胶的耐热性和耐老化性能,适用于天然橡胶、

丁苯橡胶、丁腈橡胶等含有双键的不饱和橡胶。

轨道交通设备的内装材料、密封材料和减震材料等大量使用工业橡胶制品,如橡胶地板布、密封条、橡胶风挡、电线电缆等,这些橡胶材料中可能含有福美双。2014年,中国铁路总公司发布铁总科技[2014]50号文件《时速350公里中国标准动车组暂行技术条件》<sup>[5]</sup>,文件中提出了对禁用和限用材料的要求,同年,中国北车股份有限公司发布了标准Q/CNR J00011-2014《轨道交通装备产品禁用及限用物质》<sup>[6]</sup>,其中福美双被列入限用材料。

福美双的检测通常采用气相色谱法和高效液

通信作者: 王华; E-mail: 376694798@qq.com; 收稿日期: 2017-10-27

引用格式: 武彤,徐文野,赵慧,等. 液相色谱-质谱法测定橡胶制品中的福美双[J]. 化学分析计量,2018,27(1): 64-67.

WU T, XU W Y, ZHAO H, et al. Determination of thiram in rubber product by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Chemical analysis and meterage, 2018, 27(1): 64-67.

相色谱法<sup>[7-11]</sup>,主要用于其在农产品或食品中的残留量研究<sup>[12-15]</sup>,色谱方法前处理过程比较复杂,仪器分析时间较长。笔者利用福美双溶于甲醇、丙酮等有机溶剂的特点,对比不同溶剂的萃取效率,调节仪器的分析参数,建立了快速测定橡胶制品中福美双的样品前处理和液相色谱-质谱联用分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

液相色谱-质谱联用仪:SQD2型,美国沃特世公司;

超声波清洗器:2300 HT型,上海安谱科学仪器有限公司;

精密电子分析天平:X205BDU型,感量为0.01 mg,瑞士梅特勒-托利多公司;

分析天平:AL204型,感量为0.1 mg,瑞士梅特勒-托利多公司;

甲醇:色谱纯,上海安谱科学仪器有限公司;

福美双标准物质:纯度为98.0%,德国Dr. Ennenstorfer公司;

福美双标准溶液:1000 mg/L,用精密电子分析天平准确称取10 mg(具体称样量需根据纯度进行换算)福美双标准物质,置于10 mL烧杯中,用少量甲醇溶解,转移至10 mL容量瓶中,用少量甲醇清洗烧杯两次,全部转入容量瓶中,用甲醇定容至标线;

实验用水为一级水。

### 1.2 仪器工作条件

#### 1.2.1 超高效液相色谱

色谱柱:ACQUITY UPLC(R)BEH C<sub>18</sub>柱(100 mm×2.1 mm,1.7 μm,美国沃特世公司);柱温:40℃;流动相:10 mmol/L乙酸铵水溶液-乙腈(1:9);分析时间:0~3 min;洗脱方式:等度洗脱;流动相流量:0.2 mL/min;进样体积:1 μL;检测器:二极管阵列检测器(PDA);波长扫描范围:190~400 nm;采集时间:0~3 min;扫描通道:277 nm;扫描速率:20点/s。

#### 1.2.2 质谱

电离方式:电喷雾正模式电离ESI<sup>+</sup>;毛细管电压:1.5 kV;锥孔电压:50 V;去溶剂气温度:450℃;去溶剂气流量:850 L/h;载气:液氮(纯度为99.999%);扫描模式:全扫描(SCAN,扫描范围为 $m/z$  100~400),选择离子扫描(SIR,扫描离子 $m/z$  241)。

### 1.3 样品处理

取代表性的橡胶测试样品,在样品中间位置取样,剪碎,最大尺寸不超过2 mm,称取(1.0 g±0.1)g(精确至0.1 mg)样品,置于60 mL反应瓶中,加入10 mL甲醇溶剂,盖紧后放入超声波清洗器中,设定温度为70℃,萃取时间为60 min。取出后冷却到室温状态,取萃取溶液进行离心处理,用0.22 μm滤膜过滤样品,装入进样小瓶。

### 1.4 定性定量方法

按照1.2仪器工作条件,对1.3种待测样品溶液进行定性分析,利用色谱峰面积外标法进行定量分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取溶剂选择

根据福美双在不同溶剂中的溶解性,分别选择甲醇、甲苯、丙酮、乙醇等有机溶剂进行对比分析,考察不同溶剂萃取效率的差异。试验发现,甲醇的萃取效果最好,在液相色谱-质谱测定过程中,待测物质受到溶剂干扰最小,因此选用甲醇作为萃取溶剂。

### 2.2 色谱柱选择

对比研究了长度分别为50,100,250 mm的色谱柱,其中250 mm色谱柱因其固定相粒径大,主要用于普通高效液相色谱分析,待测物能够得到分离,但耗时较长,不能达到快速测定的目的。50 mm,100 mm的色谱柱通常用于超高效液相色谱,而用50 mm的色谱柱进行试验时发现出峰太早,待测物容易受到溶剂峰的干扰,分离效果不理想,用100 mm的色谱柱时,福美双在3 min内可以得到形状理想的色谱峰,并能获得很好的分离效果。因此选择100 mm长的色谱柱。

### 2.3 检测波长选择

对福美双进行紫外扫描,福美双的紫外吸收光谱图见图1。

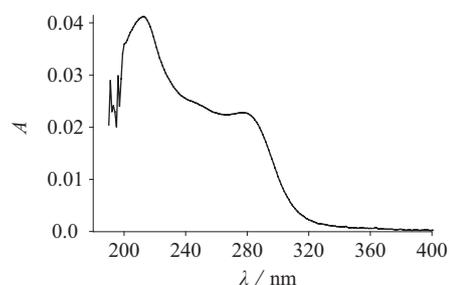


图1 福美双的紫外吸收光谱图

由图1可知,福美双在紫外区域有两个吸收峰,分别对应于波长212,277 nm,而溶剂在212 nm波

长处有强吸收,从而干扰测定,故选择福美双的最佳分析波长为 277 nm,在此波长处溶剂的干扰可以忽略。

#### 2.4 其它分析条件的选择

福美双含有氨基,具有一定的碱性,在一定的酸度条件下电离后容易带上正电,因此在流动相中加入一定浓度的酸性物质(如甲酸、乙酸等),使得福美双在电喷雾正模式电离条件下充分电离,形成带正电的待测离子,然后通过质谱检测器进行检测。

选择 2~15 mmol/L 的乙酸铵水溶液与乙腈进行洗脱程序设定,当乙酸铵水溶液-乙腈为 1:9 进行等度洗脱时,3 min 内即可获得理想的分离效果。选择质谱直接进样的方式进行方法优化,毛细管电压和锥孔电压分别选择 0.2~3.5 kV 及 0~120 V 进行试验,当选择毛细管电压为 1.5 kV,锥孔电压为 50 V 时,质谱检测器获得最好的响应。

#### 2.5 福美双的色谱图

取空白橡胶样品,福美双加标浓度为 2 mg/L,按优化的方法进行前处理和进样分析,色谱图如图 2。由图 2 可以看出,福美双可以在 3 min 时间内得到对称的色谱分离峰,选用甲醇作萃取溶剂时,受到的基质干扰较小。用 PDA 和 MS 同时进行测定,当遇到基质比较复杂的样品时,用两种方法同时进行辅助定性,分析结果更加准确可靠。

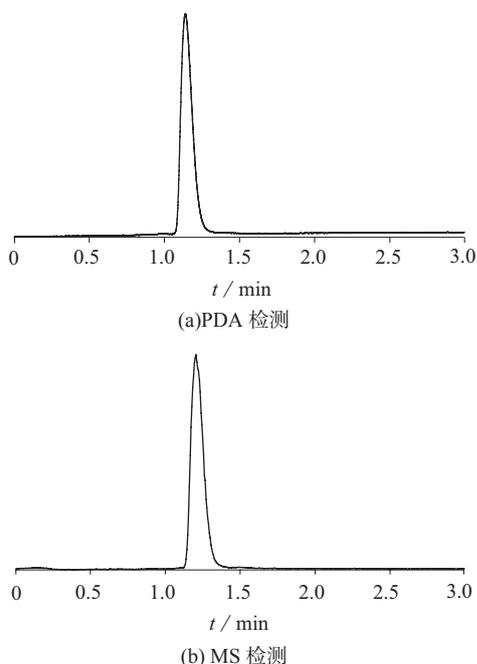


图2 福美双的色谱图

#### 2.6 线性方程

分别取福美双标准溶液适量,用甲醇稀释制成

质量浓度分别为 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 mg/L 的系列标准工作溶液,在 1.2 仪器工作条件下分别测定,以溶液的质量浓度  $X$  为横坐标,色谱峰面积  $Y$  为纵坐标,进行线性回归,计算得线性回归方程为  $Y=198.5X+11.1$ ,相关系数  $r^2=0.9991$ 。此结果表明,在 0.5~10 mg/L 范围内,福美双的质量浓度与色谱峰面积线性关系良好,满足橡胶制品中福美双的测试要求。

#### 2.7 方法检出限

在 1.2 仪器工作条件下,对不同浓度的福美双标准溶液进行测定,用 3 倍信噪比确定福美双的检出限为 0.5 mg/L,空白试验结果均小于方法检出限,可以满足橡胶制品中福美双的测试要求。

#### 2.8 精密度试验

取 7 个空白橡胶样品,剪碎,最大尺寸不超过 2 mm,称取  $(1.0 \pm 0.1)$  g 样品,置于 60 mL 反应瓶中,分别加入 200  $\mu$ L 100 mg/L 的福美双标准溶液,再加入 9.8 mL 甲醇,盖紧后置于超声波清洗器中,设定温度为 70  $^{\circ}$ C,萃取 60 min,冷却至室温,用 0.22  $\mu$ m 微孔滤膜过滤,得到 7 个加标质量浓度均为 2 mg/L 的测试样品,分别测定,测定结果见表 1。由表 1 可知,测定结果的相对标准偏差为 3.32%,表明该分析方法精密度高,能够满足测试要求。

表1 精密度试验结果

测定值/(mg·L <sup>-1</sup> )	平均值/(mg·L <sup>-1</sup> )	RSD/%
1.918, 2.007, 1.923, 2.042, 1.982, 2.063, 1.894	1.976	3.32

#### 2.9 加标回收试验

取 3 个空白橡胶样品,剪碎,最大尺寸不超过 2 mm,称取  $(1.0 \pm 0.1)$ g 样品,置于 60 mL 反应瓶中,各加入 50, 200, 1000  $\mu$ L 质量浓度为 100 mg/L 福美双标准溶液,再各加入 9.95, 9.8, 9 mL 甲醇,盖紧后置于超声波清洗器中,设定温度为 70  $^{\circ}$ C,萃取时间为 60 min,冷却至室温,将样品通过 0.22  $\mu$ m 微孔滤膜过滤,每个加标浓度重复测定 6 次,计算平均加标回收率,结果见表 2。

表2 加标回收试验结果

加标量/(mg·L <sup>-1</sup> )	测定值/(mg·L <sup>-1</sup> )	平均值/(mg·L <sup>-1</sup> )	平均回收率/%
0.5	0.451, 0.447, 0.517, 0.502, 0.450, 0.453	0.470	94.0
2	2.118, 1.958, 1.979, 2.166, 2.102, 1.965	2.048	102.4
10	11.134, 10.763, 11.096, 9.876, 10.682, 11.197	10.791	107.9

由表 2 可知,在设定的前处理及分析条件下,福美双的空白样品加标平均回收率为 94.0%~107.9%,表明该测试方法准确度高,满足橡

胶制品中福美双的测试要求。

### 3 结语

建立了一种 UPLC-PDA-MS 法测定橡胶制品类材料中福美双的分析测试方法。该方法检出限低,精密度好,样品加标回收率高,满足橡胶制品中福美双的测试要求。

#### 参考文献

- [1] 于永利,杨景峰,巴雅斯胡,等.高残留农药福美双对斑马鱼胚胎脊索的特异性影响[J].环境科学研究,2011,24(11): 1297-1304.
- [2] 李家奎,毕丁仁,潘思轶,等.福美双对肉仔鸡肝功能和胫骨软骨发育不良的影响[J].畜牧兽医学报,2006,37(9): 889-892.
- [3] 张建鹏,高奕,贾伟,等.福美双和铜对肉鸡胫骨软骨发育不良的影响[J].畜牧与兽医,2009,41(8): 20-23.
- [4] 于永利,陈彤,魏素香,等.福美双对斑马鱼早期胚胎原始生殖细胞和形态发育的影响[J].生态毒理学报,2014,9(6): 1133-1140.
- [5] TJ/CL 342-2014 时速 350 公里中国标准动车组暂行技术条件[S].
- [6] Q/CNR J00011-2014 轨道交通装备产品禁用及限用物质[S].
- [7] 张晓茹,叶进刚,王丽珍,等.福美双、福美锌 80% 可湿性粉剂的高效液相色谱分析[J].农药科学与管理,2014,35(2): 32-35.
- [8] 林诗云,吴晓波,马莉莉,等.甲基硫菌灵、福美双、硫磺可湿性粉剂的高效液相色谱分析[J].云南民族大学学报(自然科学版),2011,20(3): 217-219.
- [9] 蔡志敏,刘志娟.高效液相色谱法测定 40% 硫磺·三唑酮·福美双可湿性粉剂[J].化工技术与开发,2002,31(4): 35-36.
- [10] 宋吉利,王开宇.甲基硫菌灵、福美双复配制剂的液相色谱分析[J].化工标准·计量·质量,2004,24(10): 29-31.
- [11] 赵伟.福美双、三唑酮悬浮剂的同效液相色谱分析[J].化工标准·计量·质量,2001,21(4): 27-27.
- [12] 李恒,杨仁斌,蒋为,等.福美双在水稻和稻田土壤中残留动态研究[J].农药科学与管理,2009,30(2): 26-29.
- [13] 孟凡立,崔兆丰,王志坤,等.高效液相色谱法检测福美双在蔬菜及土壤中的残留[J].东北农业大学学报,2010,41(6): 28-31.
- [14] 王会利,陈长龙,胡继业,等.百菌清和福美双在蘑菇上的残留研究[J].农药学报,2006,8(3): 283-287.
- [15] 王寒.气相色谱法测定 4 种二硫代氨基甲酸盐类杀菌剂在土壤中的残留[J].广东化工,2017,44(7): 225-226.

### 一种酸处理炭载体负载的铱基催化剂及其制备方法和应用

申请公布号: CN 107486191A 申请公布日: 2017.12.19

申请人: 中国科学院大连化学物理研究所

**摘要** 一种用于甲醇经羰基化制乙酸甲酯的酸处理载体负载催化剂及其制备方法。由主活性组分和载体两部分组成,主活性组分为铱和过渡金属或其氧化物助剂,其含量为催化剂重量的 0.01%~5.0% 和 0.1%~30%;载体为酸处理炭载体,包括经过酸处理椰壳炭或杏壳炭及其他酸处理的碳化载体。酸处理的目的在于提高乙酸甲酯选择性,降低甲烷。按本发明提供一种通过浸渍法将金属负载在酸处理载体上,形成 Ir 基催化剂。在固定床反应器中,在一定的温度和压力以及本催化剂作用下,CH<sub>3</sub>OH/CO 可高活性、高选择性地转化为乙酸甲酯,且降低了甲烷的选择性。

### 一种金刚石薄膜微波等离子体化学气相沉积方法及装置

申请公布号: CN 107475692A 申请公布日: 2017.12.15

申请人: 甘志银

**摘要** 本发明提供了一种利用磁控技术提高金刚石薄膜微波等离子体化学气相沉积设备沉积速率的方法和装置。该方法包含以下步骤:在微波等离子体化学气相沉积工艺中利用磁场形成电子捕集阱,电子在捕集阱的约束下,在衬底上方固定区域作封闭的曲线运动,电子在运动过程中碰撞反应气体碰撞生成前驱反应基团和石墨组织抑制基团,从而提高反应基团浓度,实现金刚石薄膜沉积速率的提高。使用该方法的反应腔装置由微波源、螺钉调配器、定向耦合器、同轴天

线、波导装置、调节活塞、谐振腔、石英罩、磁场发生装置等组成。本发明优点是可以显著提高金刚石微波等离子体化学气相沉积工艺的薄膜沉积速率,工艺和装置简单,便于实施。

### 一种液相法制备层状硼材料的方法

申请公布号: CN 10748776A 申请公布日: 2017.12.19

申请人: 北京化工大学

**摘要** 本发明涉及一种液相法制备层状硼材料的方法,包括以下步骤: (1) 常温常压下,将金属硼化物加入到含有氧化剂的分散剂中进行反应,得到层状硼材料和金属盐; (2) 清洗步骤 (1) 的反应后的物质以除去所述金属盐,干燥剩余物即得到所述层状硼材料。

### 液相表面增强拉曼光谱传感器的制备方法及其核酸检测的应用

申请公布号: CN 107478641A 申请公布日: 2017.12.15

申请人: 南京邮电大学

**摘要** 本发明公开了液相表面增强拉曼光谱传感器的制备方法及其核酸检测的应用。该传感器包含检测基底和 SERS 探针两部分。检测基底为四面体 DNA 探针修饰的磁核枝杈状金壳纳米颗粒, SERS 探针为表面修饰有能与目标核酸杂交的特定碱基序列和拉曼信号分子的金纳米颗粒。检测是,将检测基底、SERS 探针与待检测液体样品混合,通过碱基互补配对形成“检测基底目标核酸 SERS 探针”夹心结构复合物,借助外加磁场分离检测液中的复合物并富集后进行 SERS 测试,利用 SERS 信号实现了对于血清中核酸的高灵敏、特异性检测,检测限达到 fM,可实现在血清等复杂环境中检测核酸标志物。