

Py-GC (ECD) 法快速检测塑料中氯化石蜡

GC-224

摘要：本文利用 PY-3030D+GC-2030（搭载电子捕获检测器），建立了分析塑料中短链和中链氯化石蜡含量的快速筛查方法。该方法采用氯含量分别为 59% 和 55% 的短链氯化石蜡（SCCPs）和中链氯化石蜡（MCCPs）对样品进行单点定量。取浓度分别为 1000 和 2000 mg/kg 的 SCCPs 与 MCCPs 固体标准品，连续进样 3 次，峰面积 RSD 变化范围在 5.00-6.84% 之间。结果表明，该方法简便，快捷，可以作为电子电气设备的塑料材料中 SCCPs 与 MCCPs 的快速筛查方法。

关键词：热裂解 气相色谱仪 短链氯化石蜡 中链氯化石蜡

氯化石蜡是烷烃的氯化衍生物，具有低挥发性、阻燃、电绝缘性良好等优点，可以作为电子电气设备的塑料材料中的阻燃剂与增塑剂。按照碳链长度不同可分为短链氯化石蜡（SCCPs, C₁₀-C₁₃）、中链氯化石蜡（MCCPs, C₁₄-C₁₇）和长链氯化石蜡（LCCPs, C₁₈-C₃₀）。

氯化石蜡对人体具有危害性，其中 SCCPs 较中长链产品毒性更大。2017 年，世界卫生组织国际癌症研究机构公布了致癌物清单初步参考，平均碳链长

度为 C₁₂ 和平均氯化程度约为 60% 的氯化石蜡在 2B 类致癌物清单中。2022 年 5 月 20 日，欧盟委员会在其官网发布了一项针对 RoHS 指令限制物质的提案 (Initiative)。提案计划将中链氯化石蜡 (MCCPs) 加入 RoHS 限制物质清单中，其添加量不得超过 0.1%。

本文利用 PY-3030D+GC (ECD) 建立了塑料中 SCCPs 与 MCCPs 的快速检测方法。该方法简便，快捷，可以作为电子电气设备的塑料材料中 SCCPs 与 MCCPs 的快速筛查方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

PY-3030D 热裂解进样器

气相色谱仪 Nexis GC-2030

1.2 分析条件

PY 条件

裂解炉温度：200°C _20°C /min_300°C _5°C /min_340°C (1 min)

接口温度：300°C

GC 条件

色谱柱：SH-Rxi-5Sil MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

柱温程序：120°C _12°C /min_300°C (10 min)

进样口温度：300°C

流速控制方式：恒线速度方式

线速度：45.0 cm/s

进样方式：分流进样

分流比：50:1

检测器温度：300°C

电流：2.5 nA

ECD 气流量：15 mL/min(氮气)

■ 样品前处理

2.1 标准品制备

2.1.1 PVC 材质 SCCPs 固体标准品

准确称取一定质量的空白 PVC 聚合物溶于四氢呋喃中，配制成 50 mg/mL 的空白 PVC 聚合物溶液。

准确移取 10 μL 的空白 PVC 聚合物溶液 (50 mg/mL) 注入样品杯中，移取 5 μL 浓度为 100 μg/mL SCCPs 标液，充分混合均匀后室温下干燥，得到浓度为 1000 mg/kg SCCPs 的 PVC 材质固体标准品。

准确移取 10 μL 的空白 PVC 聚合物溶液 (50 mg/mL) 注入样品杯中, 移取 10 μL 浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ SCCPs 标液, 充分混合均匀后室温下干燥, 得到浓度为 2000 mg/kg SCCPs 的 PVC 材质固体标准品。

2.2.2 PVC 材质 MCCPs 固体标准品

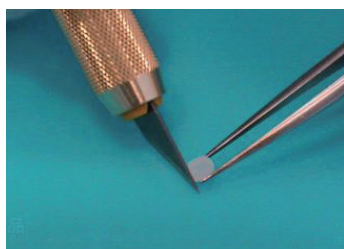
准确称取一定质量的空白 PVC 聚合物溶于四氢呋喃中, 配制成 50 mg/mL 的空白 PVC 聚合物溶液。

准确移取 10 μL 的空白 PVC 聚合物溶液 (50 mg/mL) 注入样品杯中, 移取 5 μL 浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ MCCPs 标液, 充分混合均匀后室温下干燥, 得到浓度为 1000 mg/kg MCCPs 的 PVC 材质固体标准品。

准确移取 10 μL 的空白 PVC 聚合物溶液 (50 mg/mL) 注入样品杯中, 移取 10 μL 浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ MCCPs 标液, 充分混合均匀后室温下干燥, 得到浓度为 2000 mg/kg MCCPs 的 PVC 材质固体标准品。

2.2 样品制备

称取约 0.5 mg 的样品至样品杯中, 填充少量石英棉后上机分析。



切取适量样品



放入样品杯中称重后待测

■ 结果与讨论

3.1 SCCPs 与 MCCPs 固体标准品色谱图

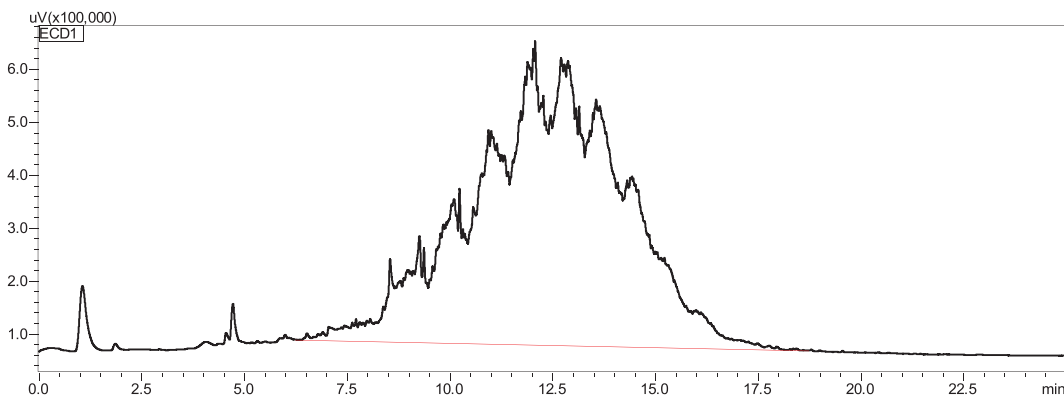


图 1 SCCPs 标准品质量色谱图 (2000 mg/kg)

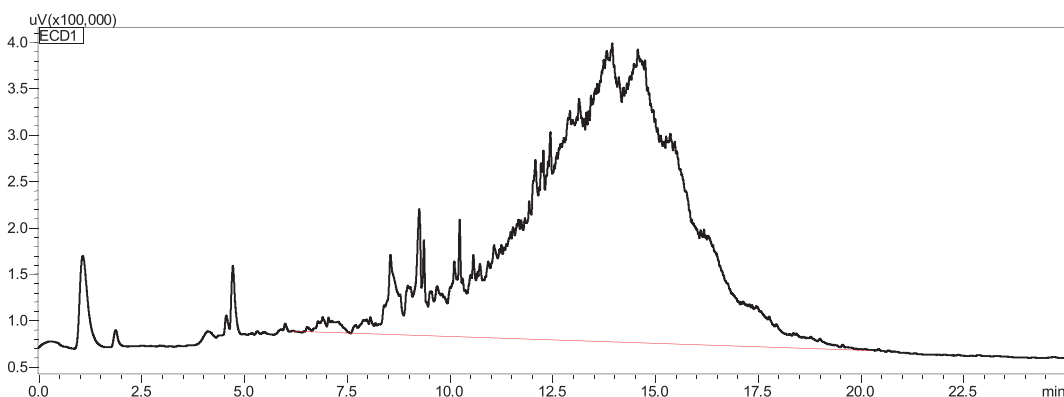


图 2 MCCPs 标准品质量色谱图 (2000 mg/kg)

3.2 重复性实验

分别取浓度为 1000 和 2000 mg/kg PVC 材质的 SCCPs 和 MCCPs 固体标准品，连续进样 3 次，考察仪器的重复性，测试结果见表 2。

表 2 SCCPs 与 MCCPs 重复性结果

No.	化合物名称	浓度 (mg/kg)	面积 1	面积 2	面积 3	平均峰面积	RSD (%)
1	SCCPs	1000	8.22E+07	9.15E+07	8.08E+07	8.49E+07	6.84
		2000	1.36E+08	1.35E+08	1.48E+08	1.40E+08	5.15
2	MCCPs	1000	5.83E+07	5.40E+07	5.93E+07	5.72E+07	5.00
		2000	7.76E+07	8.10E+07	7.09E+07	7.65E+07	6.69

3.3 样品测试

取 3 个塑料样品进行检测，分别用 SCCP 和 MCCP 标准品对其进行对量。3 个样品检测结果如表 3 所示，样品谱图如图 3-5 所示。

表 3 样品中 SCCPs 与 MCCPs 测定结果 (mg/kg)

样品名称	SCCPs 浓度	MCCPs 浓度
1# 塑料	N.D.	N.D.
2# 塑料	396	724
3# 塑料	12500	22900

注：N.D. 表示未检出

SCCPs 结果以氯含量 59% 的标准品定量，MCCPs 结果以氯含量 55% 的标准品定量

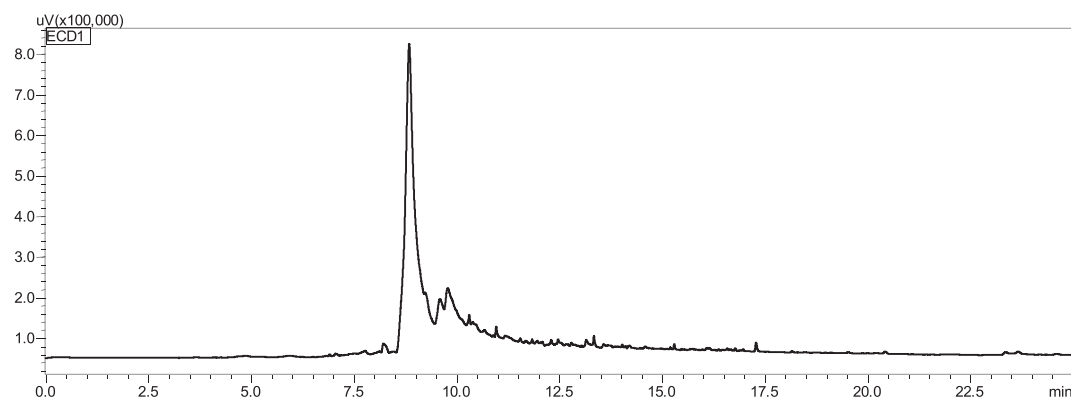


图 3 1# 塑料样品检测谱图

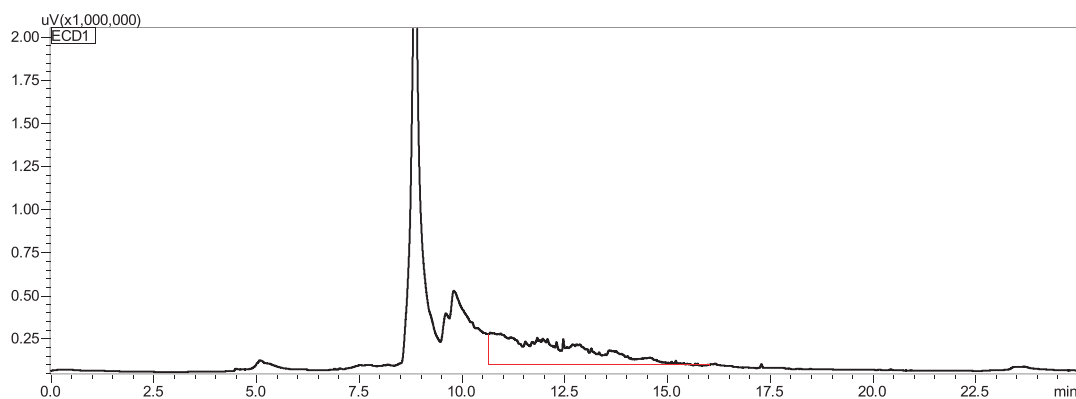


图 4 2# 塑料样品检测谱图

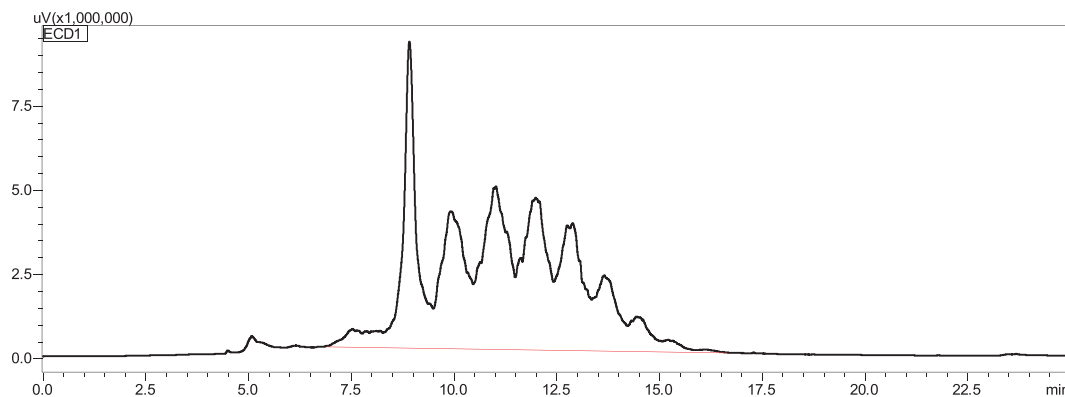


图 5 3# 塑料样品检测谱图

■ 结论

本文利用 PY-3030D+GC (ECD) ，建立了测定塑料中 SCCPs 与 MCCPs 的快速筛查方法。取浓度分别为 1000 和 2000 mg/kg 的 SCCPs 与 MCCPs 固体标准品，连续进样 3 次，峰面积 RSD 变化在 5.00-6.84%。对实际塑料样品进行测定，结果分别以 SCCPs 和 MCCPs 进行报告。该方法不需繁琐费时的前处理，操作简单，可以用于电子电气设备的塑料材料中 SCCPs 与 MCCPs 的快速筛查检测。

岛津应用云

