

GCMS 负化学电离法测定土壤中的短链氯化石蜡

GCMS-353

摘要：短链氯化石蜡（SCCPs）是近年来环境科学与分析化学的热点之一，因其结构复杂性决定了建立分析方法极具挑战性。本研究使用岛津 GCMS-QP2020 NX，建立了 NCI 负化学源测定土壤样品 SCCPs 的方法。通过多类型标准品，使用“氯含量 - 总响应因子”作校准曲线，线性拟合回归系数良好 ($R^2 > 0.87$)。考察土壤实际样品，样品中 C10 和 C11 是主要的组分，分别占到总 SCCPs 的 66.4% 和 21.7%。该方法是目前学术界测定 SCCPs 的经典方法之一，在测定 SCCPs 浓度的同时，亦可考察 SCCPs 的同族体分布，为研究 SCCPs 的污染来源，迁移转化等提供技术支持。

关键词：气相色谱质谱仪 短链氯化石蜡 土壤 负化学电离

短链氯化石蜡 (SCCPs, 碳原子数 10-13 个) 是一类人工合成的直链正构烷烃氯代衍生物。SCCPs 主要用于塑料、橡胶用品的辅助增塑剂和阻燃剂、密封胶、粘合剂以及金属加工液等。SCCPs 具有持久性、生物富集性以及潜在生物毒性。2017 年 4 月，SCCPs 被正式列入斯德哥尔摩公约受控名单（附录 A）中。中国是世界第一大氯化石蜡生产国，年产量超过 100 万吨。氯化石蜡的大量生产与使用使得这类复杂化合物在各地的环境介质中被广泛检出，且其含量水平普遍比传统持久性有机物如多氯联苯（PCBs）和多溴联苯醚（PBDEs）至少高出 1-2 个数量级。

我国土壤污染治理处于初级阶段，国务院印发的《土壤污染防治行动计划》，要求开展土壤污染调查，掌握土壤环境质量状况。土壤作为污染物的源和汇，对有机污染物具有一定的吸附作用，并且随环境条件影响将污染物排放到其他环境介质中，因此，对于土壤中 SCCPs 的赋存情况与环境特性是我们亟待研究和关注的问题。GC-LRMS 在负化学电离源（NCI）模式下对于多卤代有机物有良好的响应，且能够考察各同族体的分布特征，因此是分析 SCCPs 的经典方法之一。本研究采用岛津 GCMS-QP2020 NX（NCI）法测定土壤中 SCCPs 的含量和同族体分布。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：Rx-5 MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

柱温：80°C (1 min) / 15°C / min / 270°C (5 min)

进样口温度：260°C

流速控制方式：恒压方式

压力：37.7 kPa

进样方式：不分流进样

离子化方式：NCI

离子源温度：200°C

色谱质谱接口温度：280°C

检测器电压：调谐电压 +0.3 kV

SIM 采集模式：离子信息见表 1。

■ 样品前处理

样品前处理流程如图 1 所示

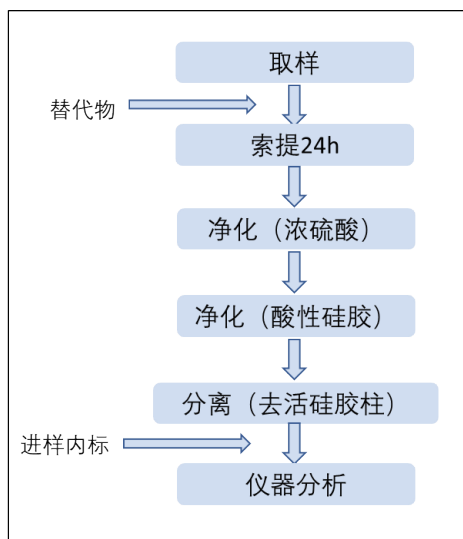


图 1 土壤样品前处理流程示意图

■ 结果与讨论

3.1 SCCPs 标准溶液配制

参照文献【1】的方法，将浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，氯含量为 51.5% 和 55.5% 的 SCCPs 标液按体积比 1: 1 混合，得到氯含量为 53.5% 的标液；将浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，氯含量为 55.5% 和 63% 的 SCCPs 标液按体积比 1:1 混合，得到氯含量为 59.25% 的标液，共得到氯含量为 51.5%、53.5%、55.5%、59.25% 和 63% 五种氯含量的标液，在标液中加入替代内标和进样内标（SCCPs 标准品最终浓度 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ），以氯含量 55.5% 标准品为例，测定的短链氯化石蜡单体如下图 2 所示。

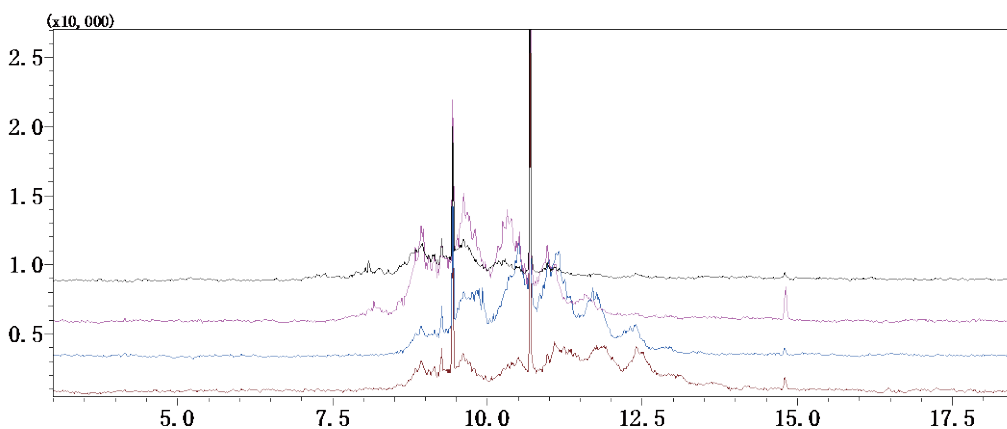


图 2 氯含量 55.5% 的短链氯化石蜡 (10 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 标准品色谱图

注：为了减少中链氯化石蜡 MCCPs 对于目标组分的干扰，因此同一个样品运行 4 针，从上往下依次为 $\text{C}_{10}/\text{C}_{15}$ 、 $\text{C}_{11}/\text{C}_{16}$ 、 $\text{C}_{12}/\text{C}_{17}$ 和 $\text{C}_{13}/\text{C}_{14}$ 的 TIC 图。

3.2 SCCPs 同族体信息

SCCPs 中同一个分子式因为氯取代位置不同, 或包含了成百上千的同分异构体, 这些异构体的保留时间不尽相同, 导致在色谱图上呈现簇峰。在 NCI 模式下, 待测物响应受到氯含量响应很大, 通常 NCI 源对于氯原子数小于 5 的同族体响应较弱, 导致低氯组分的歧视。除了总量考察外, 各同族体的分布也是目前研究的热点。有文献报道, SCCPs 的潜在毒性和生物富集性与氯原子取代数目和碳链长度有关。本研究包含 C₁₀₋₁₃ 和 Cl₅₋₁₀ 组合范围内的 24 个同族体, 其信息如表 1 所示, 典型同族体的 MC 图如图 3 所示。

表 1 短链氯化石蜡不同单体及内标保留时间及定性定量离子

No.	名称	平均分子量	平均保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	¹³ C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	359.0	9.440	323.00	325.00
2	C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	314.5	7.075	279.00	277.00
3	C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	349.0	8.755	312.90	314.90
4	C ₁₀ H ₁₅ Cl ₇	383.5	9.686	346.90	348.90
5	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈	418.0	10.273	380.90	382.90
6	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉	452.5	11.348	416.80	414.80
7	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₁₀	487.0	12.400	450.80	448.80
8	C ₁₁ H ₁₉ Cl ₅	328.5	8.171	293.00	291.00
9	C ₁₁ H ₁₈ Cl ₆	363.0	9.444	327.00	325.00
10	C ₁₁ H ₁₇ Cl ₇	397.5	10.393	360.90	362.90
11	C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈	432.0	10.957	394.90	396.90
12	C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉	466.5	11.615	430.90	428.90
13	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀	501.0	12.567	464.80	462.80
14	C ₁₂ H ₂₁ Cl ₅	342.5	10.534	307.00	305.10
15	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆	377.0	9.927	341.00	343.00
16	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₇	411.5	11.130	374.90	376.90
17	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₈	446.0	11.777	408.90	410.90
18	C ₁₂ H ₁₇ Cl ₉	480.5	12.394	444.90	442.90
19	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₁₀	515.0	13.415	478.80	476.80
20	C ₁₃ H ₂₃ Cl ₅	356.5	10.633	321.10	319.10
21	C ₁₃ H ₂₂ Cl ₆	391.0	11.116	355.00	357.00
22	C ₁₃ H ₂₁ Cl ₇	425.5	11.878	389.00	391.00
23	C ₁₃ H ₂₀ Cl ₈	460.0	12.404	422.90	424.90
24	C ₁₃ H ₁₉ Cl ₉	494.5	13.101	458.90	456.90
25	C ₁₃ H ₁₈ Cl ₁₀	529.0	13.684	492.90	490.90
26	Dechlorane 603	638.0	14.800	236.90	238.90

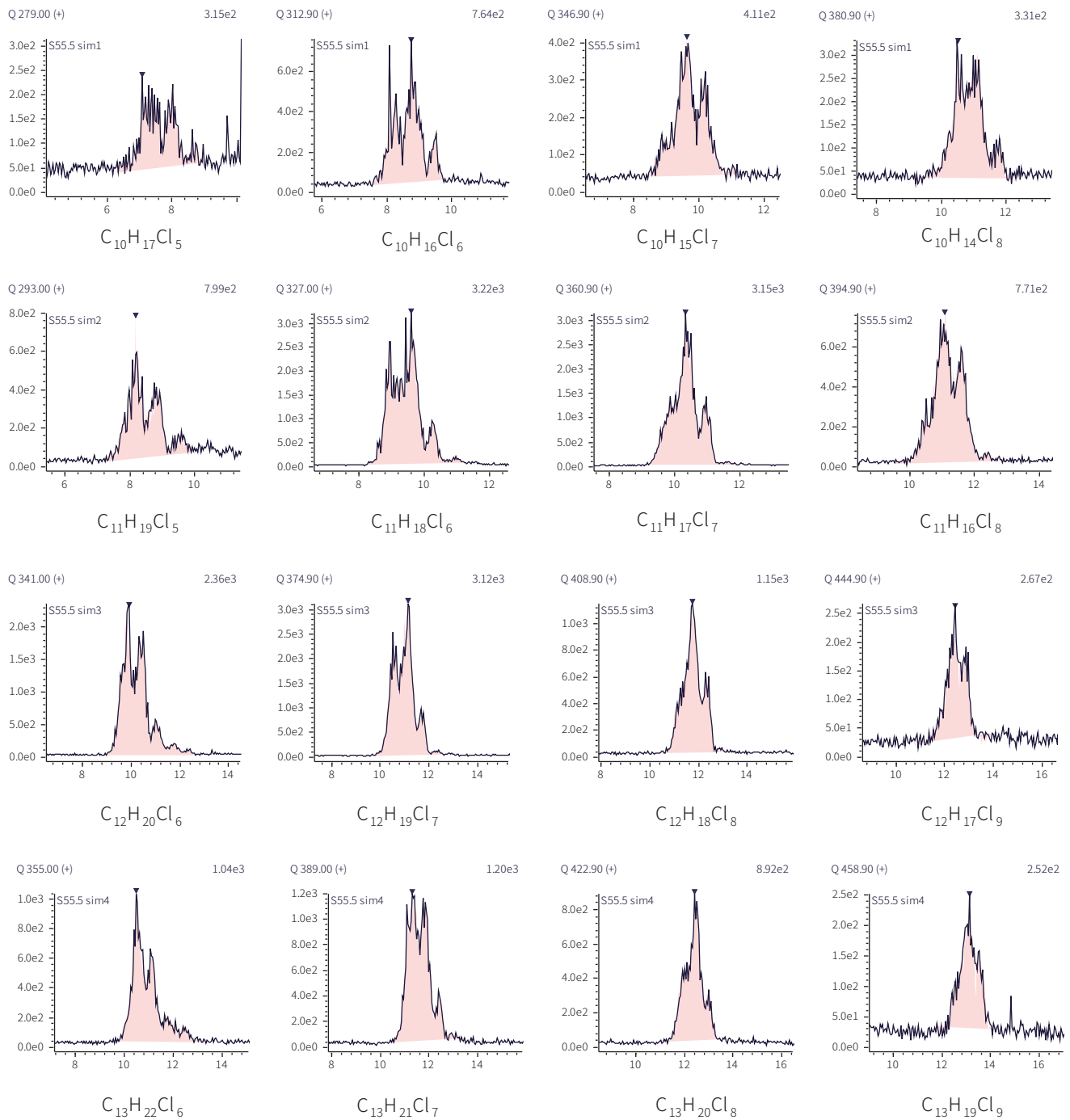


图 3 氯含量 55.5% 的短链氯化石蜡标准品中不同单体 MC 图 (篇幅所限, 仅罗列响应较高的单体)

3.3 标准曲线

根据文献【2】的研究结果，若在 NCI 模式下需要考察同族体的分布，通常需将标准品的氯含量和总响应因子做线性拟合。参考 Tomy 方法，将五种标液进行分析，每个标液分析 4 针，其目的是（1）增加各目标和参考离子的扫描时间；（2）人为将可能存在干扰的 SCCPs 和 MCCPs 分在同一组，必要时通过解二元一次方程（文献【3】）或目视比对法将两者区分。根据如下公式（1）-（4）计算出 Total response factor 和 Chlorine content，以 Total response factor 为纵坐标，Chlorine content 为横坐标进行拟合，得到校准曲线（图 4）。

$$Relative\ total\ CP\ area = \sum_i \frac{area_i(congenergroup)}{area_i(ISTD)} \quad (1)$$

$$Total\ response\ factor\ (CP\ mixture) = \frac{rel.\ total\ CP\ area(Std.)}{amount\ CPs(Std.)} \quad (2)$$

$$Chlorine\ content = \sum_i \frac{rel.\ area(cong.group)_i \cdot chlorine\ content(cong.group)_i}{rel.\ total\ CP\ area} \quad (3)$$

$$Total\ response\ factor = ax + b \quad (4)$$

其中，area：峰面积；congener group：24 种 SCCPs 单体；Chlorine content：标准品计算得出的氯含量；a：由 Total response factor 和 Chlorine content 通过线性拟合得到的方程的斜率，b：方程截距。

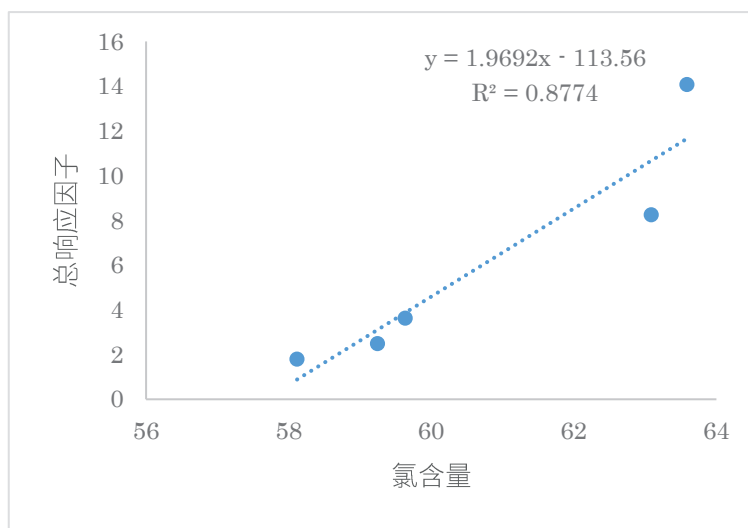


图 4 Total response factor 和 Chlorine content 曲线及线性相关系数

3.4 检测限

根据 10 μg/mL 的 55.5% 标样数据，以 3 倍信噪比 (peak to peak) 计算短链氯化石蜡检测限，如表 2 所示，Cl₅ 的 LOD 明显偏高，这是由于 NCI 源对低氯的响应歧视所导致的；部分 Cl₁₀ 同族体的 LOD 也偏高，这与其在标准品中所占的百分比比较低有关。

表 2 氯含量 55.5% 的标准品各单体的检测限 (LOD, $\mu\text{g}/\text{mL}$)

No.	名称	LOD	No.	名称	LOD
1	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}_5$	38.96	13	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{Cl}_5$	4.82
2	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_6$	2.27	14	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_6$	0.90
3	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_7$	2.94	15	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{Cl}_7$	0.33
4	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_8$	2.32	16	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_8$	0.77
5	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_9$	15.00	17	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{Cl}_9$	3.49
6	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_{10}$	16.22	18	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_{10}$	15.00
7	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Cl}_5$	2.43	19	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{Cl}_5$	176.47
8	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Cl}_6$	0.42	20	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{Cl}_6$	1.05
9	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}_7$	0.33	21	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{Cl}_7$	1.14
10	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Cl}_8$	1.05	22	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{Cl}_8$	2.00
11	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}_9$	8.93	23	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Cl}_9$	7.61
12	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_{10}$	6.16	24	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Cl}_{10}$	44.12

3.5 样品测定结果

分析了三个土壤样品, 典型土壤样品 (#1) SCCPs 的色谱图见图 5, 同族体分布见图 6, 定量结果见表 2。

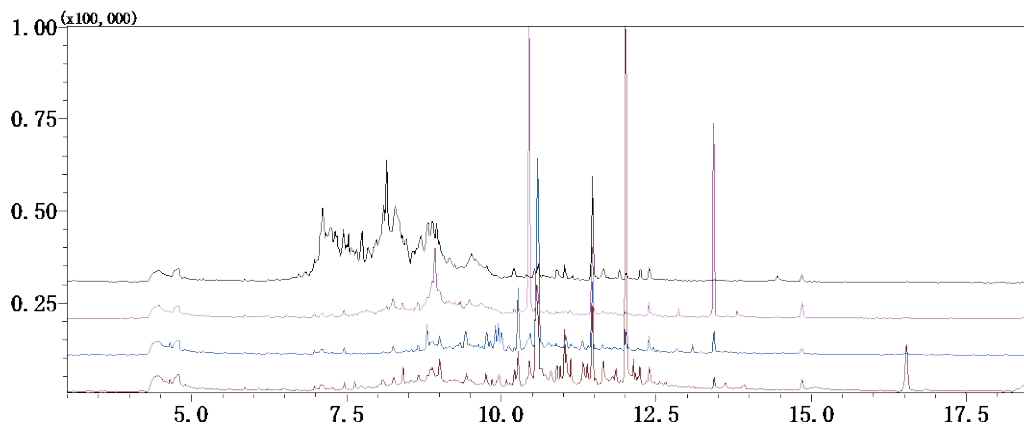


图 5 典型土壤样品的色谱图

注: 为了减少 MCCPs 的干扰, 因此同一个样品运行四针, 从上往下依次为 $\text{C}_{10}/\text{C}_{15}$ 、 $\text{C}_{11}/\text{C}_{16}$ 、 $\text{C}_{12}/\text{C}_{17}$ 和 $\text{C}_{13}/\text{C}_{14}$ 的 TIC 图。

表 3 土壤样品 SCCPs 测定结果

样品 ID	定量结果 (ng/g dw)	替代物回收率 (%)
#1	197	82
#2	336	93
#3	2350	75

图 6 展示了该样品的 24 种 SCCPs 同族体分布。从碳链分布看 C₁₀ 和 C₁₁ 是主要的组成，分别占到总 SCCPs 的 66.4% 和 21.7%；从氯原子数目看，Cl₆ 和 Cl₅ 是主要的成分。

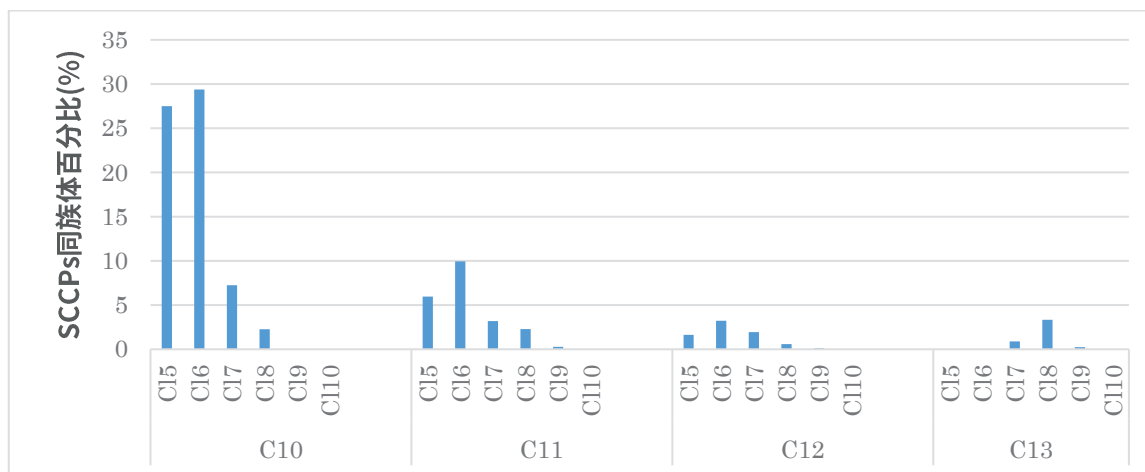


图 6 土壤样品中 SCCPs 同族体的分布

■ 结论

本研究使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，建立了 NCI 负化学源分析土壤样品 SCCPs 的方法。采用多类型标准品氯含量 - 总响应因子作图，线性拟合回归系数良好 ($R^2 > 0.87$)。以 3 倍信噪比 (peak to peak) 计算氯含量 55.5% SCCPs 标准品各同族体的检出限，LOD 范围在 0.33-176 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，这与 NCI 源对氯取代数目的敏感性以及标准品组成紧密相关。考察土壤实际样品，样品中 C₁₀ 和 C₁₁ 是主要的组分，分别占到总 SCCPs 的 66.4% 和 21.7%。该方法是目前科研界测定 SCCPs 的经典方法之一，可以考察 SCCPs 的浓度和同族体分布，为研究 SCCPs 的污染来源，迁移转化等提供技术支持。

参考文献

- [1] Reth M., Zencak Z., Oehme M et al. New quantification procedure for the analysis of chlorinated paraffins using electron capture negative ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1081:225-231
- [2] Tomy G.T., Stem G.A., Muir D.C.G. et al. Quantifying C10-C13 Polychloroalkanes in Environment Samples by High Resolution Gas Chromatography/Electron Capture Negative Ion Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*. 1997, 69:2762-2771
- [3] Zeng L., Wang T., Han W., et al. Spatial and Vertical Distribution of Short Chain Chlorinated Paraffins in Soils from Wastewater Irrigated Farmlands. *Environmental Science & Technology*. 2011, 45(6): 2100-2106.

岛津应用云

