

Py-GCMS (NCI 法) 快速检测塑料中短链和中链氯化石蜡

GCMS-461

摘要: 本文利用 PY-3030D+GCMS-QP2020 NX, 建立了 NCI 负化学源测定塑料中短链氯化石蜡 (SCCPs) 与中链氯化石蜡 (MCCPs) 的快速检测方法。该方法中 SCCPs 的标液为含氯量为 59% 的 C₁₀-C₁₃ 短链氯化石蜡, MCCPs 的标液为含氯量为 55% 的 C₁₄-C₁₇ 氯化石蜡。取浓度分别为 1000 mg/kg 的 SCCPs 与 MCCPs 固体标准品, 连续进样 5 次, 峰面积 RSD 分别为 2.3% 和 2.8%, 取浓度分别为 100 mg/kg 的 SCCPs 与 MCCPs 固体标准品, 连续进样 5 次, 峰面积 RSD 分别为 6.2% 和 7.1%。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 气相色谱质谱联用仪 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)。

氯化石蜡对人体是具有危害的, 其中 SCCPs 较长链产品毒性更大。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)。提案计划将四溴双酚 A (TBBP-A) 和中链氯化石蜡 (MCCPs) 加入 RoHS 限制物质清单中。其中 MCCPs 的添加量不得超过 0.1%。

本文利用 PY-3030D+GCMS-QP2020 NX 建立了塑料中短链氯化石蜡 (SCCPs) 与中链氯化石蜡 (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

气质联用仪 GCMS-QP2020 NX

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

GCMS 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

离子化方式: NCI

离子源温度: 150°C

色谱质谱接口温度: 320°C

检测器电压: 调谐电压 +0.7 kV

采集模式: FASST 方式, 离子信息见表 1

■ 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。

将浓度为 100 μg/mL SCCPs 标液 (C₁₀-C₁₃ 含氯 59%)，用环己烷稀释配制成 10 μg/mL SCCPs 标液。

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 5 μL 浓度为 10 μg/mL SCCPs 标液，充分混合均匀后室温下干燥，得到浓度为 100 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。

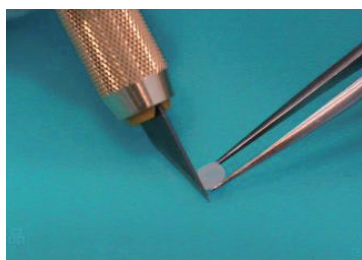
将浓度为 100 μg/mL MCCPs 标液 (C₁₄-C₁₇ 含氯 55%)，用环己烷稀释配制成 10 μg/mL MCCPs 标液。

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 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。

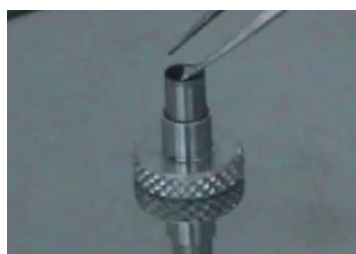
准确移取 10 μL 的空白 PVC 聚合物溶液 (50 mg/mL) 注入样品杯中，移取 5 μL 浓度为 10 μg/mL MCCPs 标液，充分混合均匀后室温下干燥，得到浓度为 100 mg/kg MCCPs 的 PVC 材质固体标准品。

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

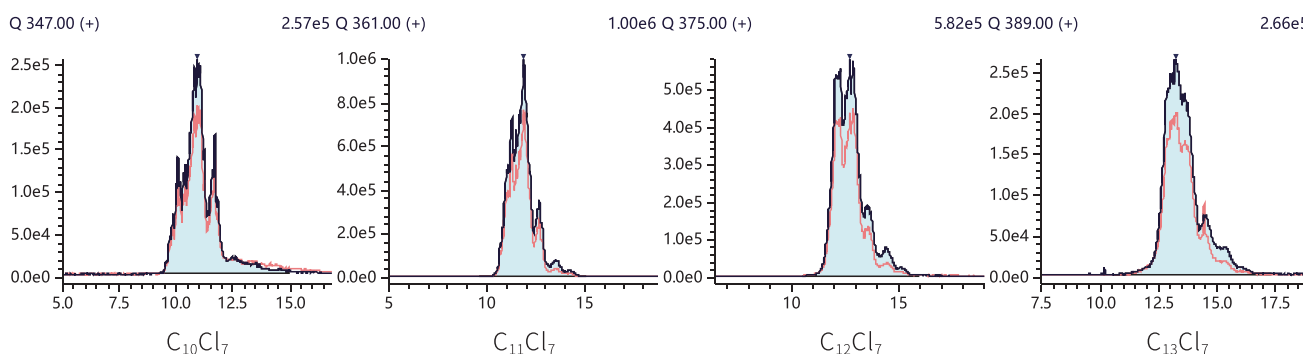


图 1 SCCPs 标准品质量色谱图 (1000 mg/kg)

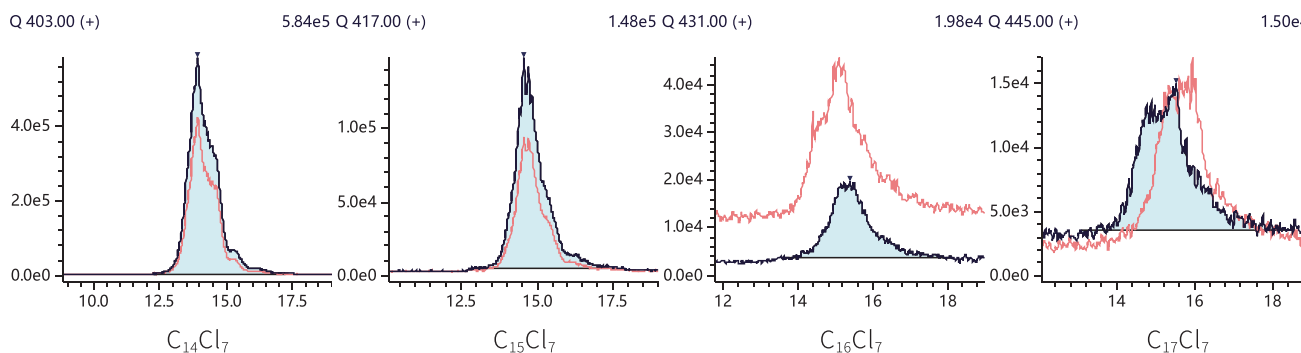


图 2 MCCPs 标准品质量色谱图 (1000 mg/kg)

表 1 SCCPs 与 MCCPs 组分信息

化合物名称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	
SCCPs	C ₁₀ Cl ₇	10.921	347	349
	C ₁₁ Cl ₇	11.873	361	363
	C ₁₂ Cl ₇	12.708	375	377
	C ₁₃ Cl ₇	13.240	389	391
MCCPs	C ₁₄ Cl ₇	13.923	403	405
	C ₁₅ Cl ₇	14.566	417	419
	C ₁₆ Cl ₇	15.175	431	433
	C ₁₇ Cl ₇	15.503	445	447

3.2 重复性实验

分别取浓度为 100 和 1000 mg/kg PVC 材质的 SCCPs 和 MCCPs 固体标准品, 连续进样 5 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	面积 4	面积 5	RSD (%)
1	SCCPs	100	19776254	19758985	17855339	17775876	17425026	6.2
		1000	165042286	157215123	156192785	158006715	161104292	2.3
2	MCCPs	100	5027768	5748380	5200396	5960177	5666744	7.1
		1000	48836950	51846439	51283949	49168507	51448723	2.8

3.3 样品测试

取两份塑料样品进行检测, 样品塑料 #1 SCCPs 与 MCCPs 均未检测到, 样品塑料 #2 这两种物质均有检出, 检测结果如表 3 所示, 样品谱图如图 3 与图 4 所示。

表 3 样品中 SCCPs 与 MCCPs 测定结果

样品名称	SCCPs 浓度 (mg/kg)	MCCPs 浓度 (mg/kg)
塑料 #1	N.D.	N.D.
塑料 #2	10786	1412

注: N.D. 表示未检出

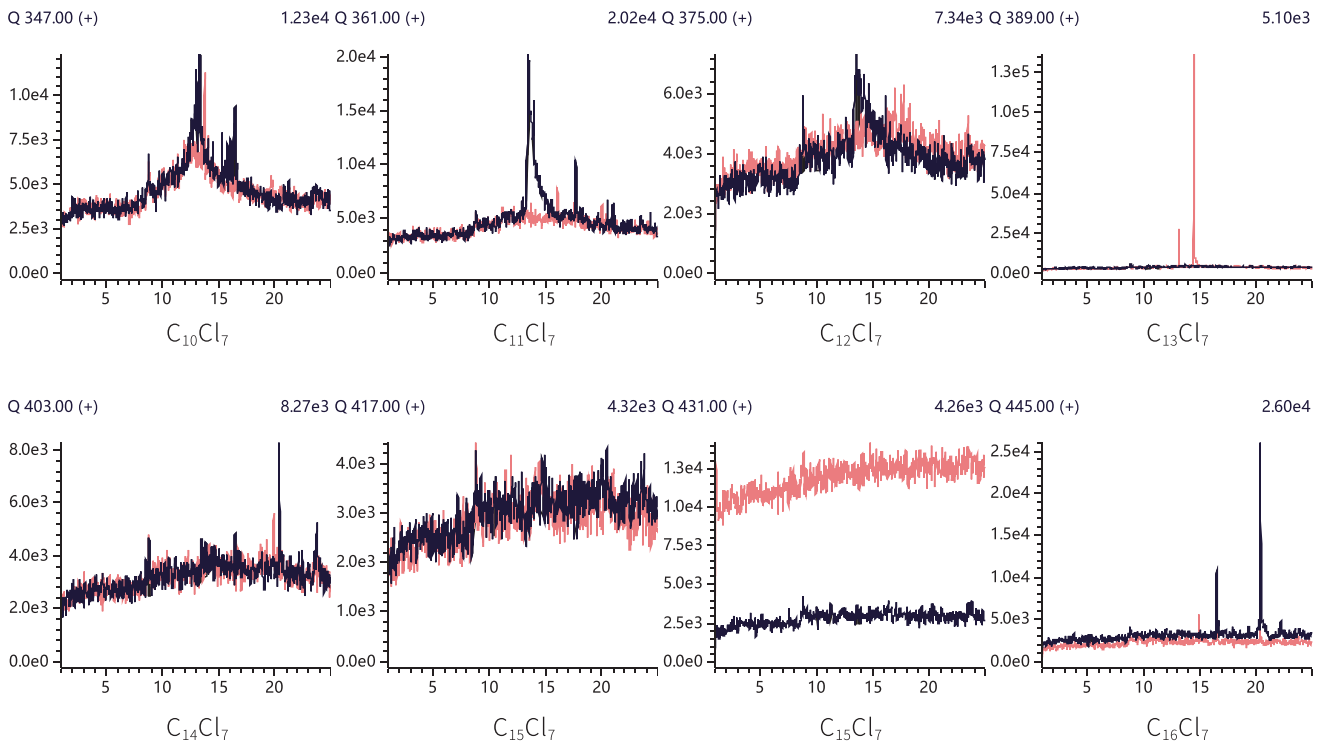


图3 塑料#1样品检测谱图

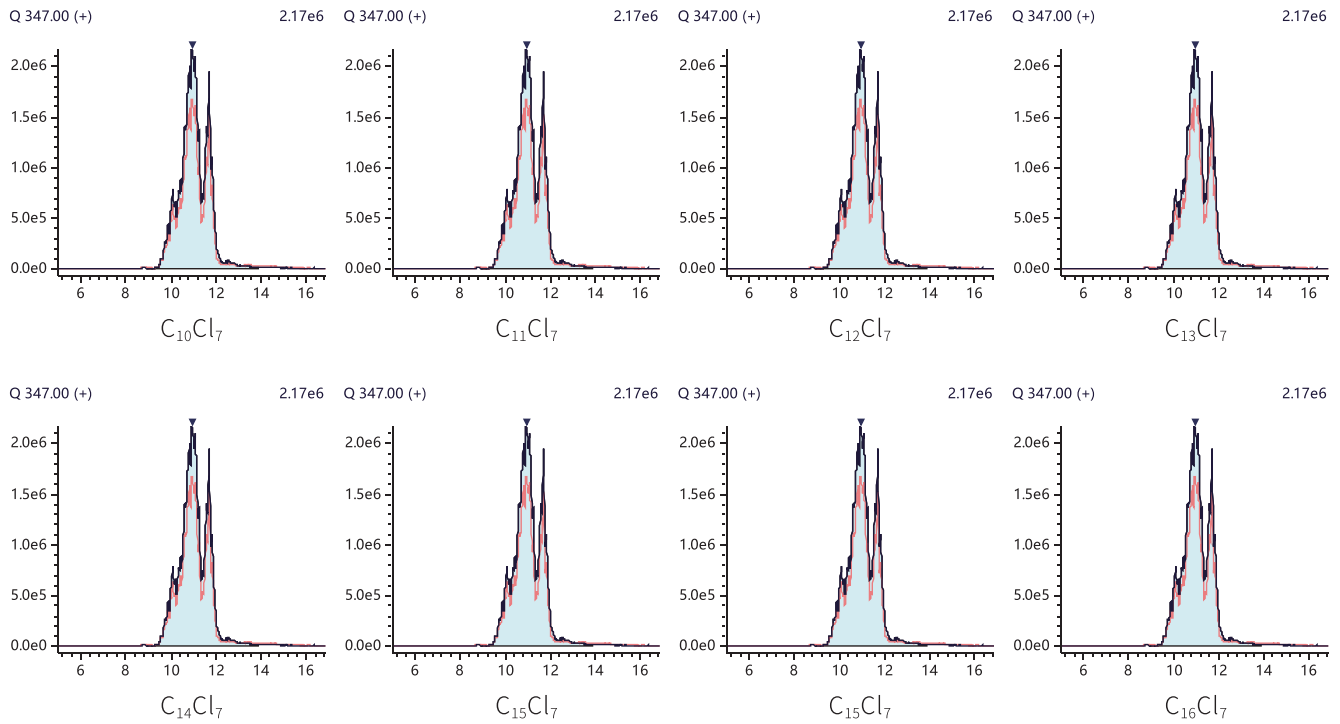


图4 塑料#2样品检测谱图

■ 结论

本文利用 PY-3030D+GCMS-QP2020 NX，建立了 NCI 负化学源测定塑料中短链氯化石蜡（SCCPs）与中链氯化石蜡（MCCPs）的快速检测方法。取浓度分别为 1000 mg/kg 的 SCCPs 与 MCCPs 固体标准品，连续进样 5 次，峰面积 RSD 分别为 2.3% 和 2.8%，取浓度分别为 100 mg/kg 的 SCCPs 与 MCCPs 固体标准品，连续进样 5 次，峰面积 RSD 分别为 6.2% 和 7.1%。该方法不需繁琐费时的前处理，操作简单，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。

岛津应用云

