

GCMS (NCI) 法测定聚合物样品中的短链氯化石蜡

GCMS-468

摘要: 本文采用溶剂超声提取法, 萃取塑料制品中的短链氯化石蜡, 利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪, 建立了 NCI 负化学电离 GCMS 法测定塑料制品中短链氯化石蜡的方法。在 2.5~50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内, 替代物及短链氯化石蜡线性相关系数均在 0.999 以上。取浓度为 2.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 短链氯化石蜡标准溶液, 连续进样 6 针, 短链氯化石蜡峰面积 RSD 小于 3%。替代物加标回收率良好, 该方法完全满足日常检测分析的要求。

关键词: 气相色谱质谱联用仪 负化学电离源 塑料制品 短链氯化石蜡

氯化石蜡 (Chlorinated paraffins, CPs) 是一类不同碳链长度正构烷烃的氯取代产物。根据碳链长度的不同, 氯化石蜡可以分为短链氯化石蜡 ($\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$, SCCPs)、中链氯化石蜡 ($\text{C}_{14}\text{-C}_{17}$, MCCPs)、长链氯化石蜡 ($\text{C}_{18}\text{-C}_{30}$, LCCPs)。

氯化石蜡具有持久性、生物累积性和生物毒性, 2017 年, 短链氯化石蜡与十溴联苯醚一同被列入《斯德哥尔摩公约》POPs 列表, 成为 30 种拟禁用取缔的 PBT 物质。作为《公约》缔约方和最大的氯化石蜡生产出口国, 中国于 2021 年 10 月发布了《新污染物治理行动方案 (征求意见稿)》和《重点管控新污染物清单》, 禁止短链氯化石蜡、十溴联苯醚、六氯丁二烯等 7 类化学物质的生产、加工使用和进出口。

目前氯化石蜡的定量检测主要采用气相色谱质谱法。由于氯化石蜡成分十分复杂, 在电子轰击源 (EI 源) 的作用下, 氯化石蜡主要获得 m/z 89、105、91 等以 C-C 键断裂的碎片离子, 因此 EI 源下的质谱图无法区分 SCCPs 和 MCCPs。而负化学电离源 (NCI 源) 可以获得化合物的分子离子信息, 因此可以通过准分子离子对此进行鉴别。同时 NCI 对于卤素化合物的灵敏度极高, 因此非常适合于氯化石蜡的定性定量分析的离子化方式。

本文利用岛津 GCMS-QP 2020 NX 气质联用仪, 采用负化学电离的方式, 建立了一套 SCCPs 定性定量的分析方法, 该方法准确可靠, 可用于塑料等聚合物中短链氯化石蜡的检测。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 配 NCI 源

1.2 分析条件

色谱柱: SH-Rxi-5 SILMS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序: 120 $^{\circ}\text{C}$ _12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (13 min)

进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式: 恒线速度

线速度: 41.8 cm/s

进样方式: 不分流进样

进样量: 1 μL

离子化方式: NCI

反应气: 甲烷, 0.4 MPa

离子源温度: 150 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

采集模式: FASST

■ 样品前处理

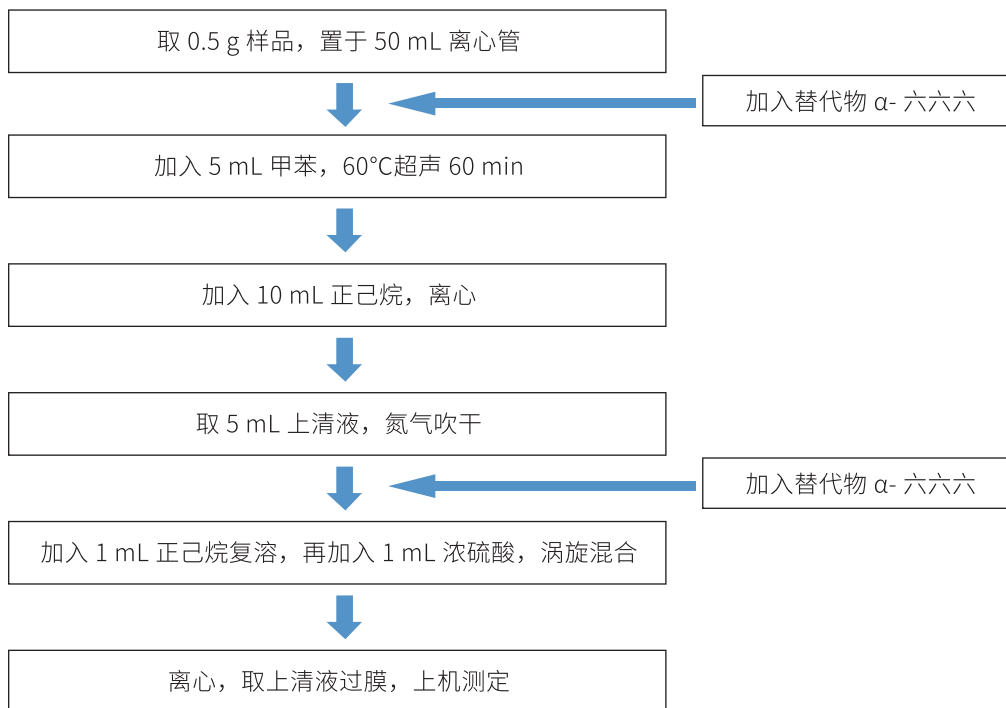


图 1 前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标准溶液配制及谱图

将浓度均为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，氯含量分别为 55.5% 和 63% 的 SCCPs (CAS No. 85535-84-8) 标准溶液，以正己烷为溶剂，按照表 1 方式配制标准曲线。最终得到为含 Cl 量为 59% 的 SCCPs 标准曲线溶液。SCCPs 标准溶液色谱图如图 2 所示。各化合物信息见表 2。

表 1 SCCPs 标液配制

浓度梯度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	移取体积 (μL)				
	SCCPs (55.5% Cl)	SCCPs (63% Cl)	a- 六六六	γ - 六六六	正己烷
2.5	13.3	11.7	5.0	10.0	960.0
5.0	26.7	23.4	10.0	10.0	930.0
10	53.3	46.7	15.0	10.0	875.0
25	133.3	116.8	20.0	10.0	720.0
50	266.5	233.5	25.0	10.0	465.0

注：a- 六六六、 γ - 六六六储备液浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$

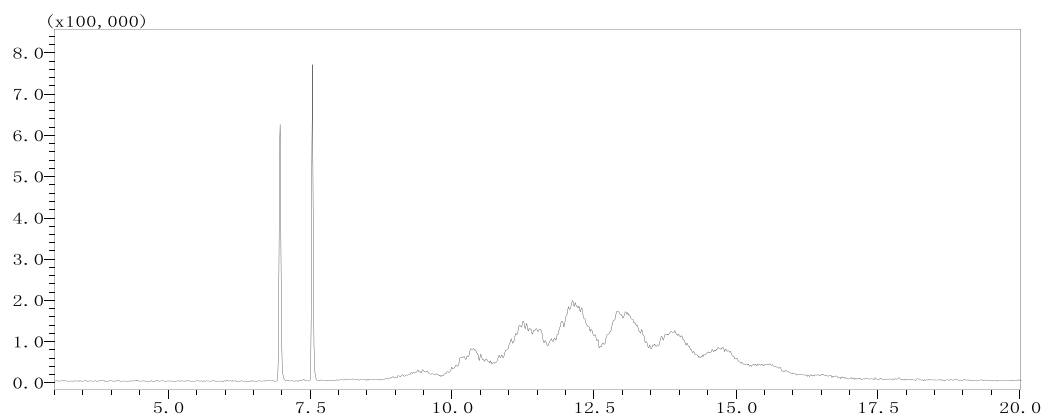


图2 SCCPs 标准溶液色谱图 (50 µg/mL)

表2 化合物信息

No.	化合物名称	英文简称	CAS 号	异构体	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	a- 六六六	a--HCH	319-84-6	--	6.949	255	257
2	γ- 六六六	γ--HCH	58-89-9	--	7.532	255	257
3	短链氯化石蜡	SCCPs	85535-84-8	C ₁₀ Cl ₇	11.084	347	349
				C ₁₁ Cl ₇	12.107	361	363
				C ₁₂ Cl ₇	13.099	375	377
				C ₁₃ Cl ₇	13.951	389	391

3.2 氯化石蜡采集离子选择及标准曲线建立

研究表明^[1], 氯化石蜡由一系列氯取代数不同的烷烃分子组成, 氯化石蜡分子中 Cl 原子取代数可能为 5~10 不等。本文选择 Cl 原子取代位数为 7 的 SCCPs 异构体作为定量通道。

在 NCI 电离模式下, 氯化石蜡主要获得 [M-Cl]⁺ 的准分子离子。质谱采集离子信息如表 2 所示, 其质量色谱图见图 3。

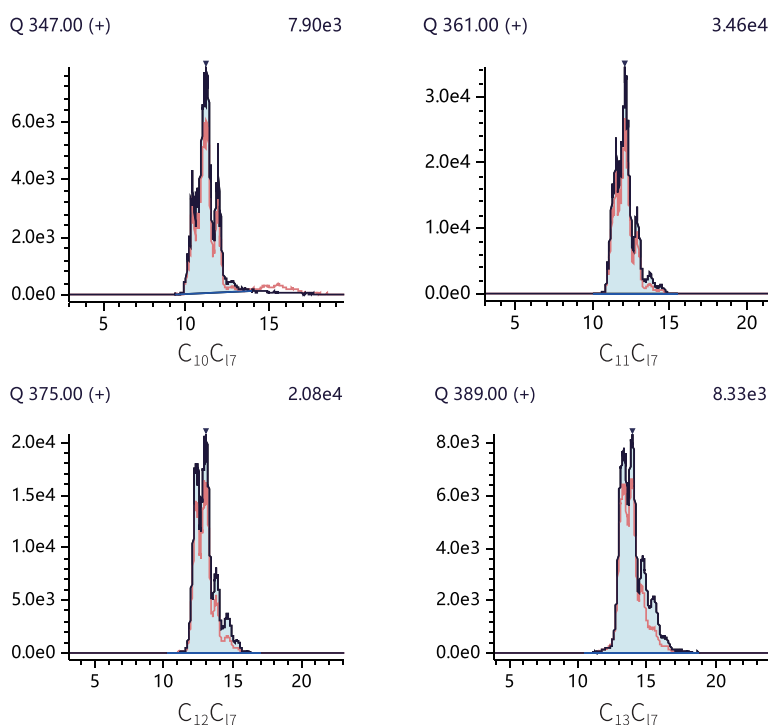


图3 SCCPs 质量色谱图

将 SCCPs 各离子通道峰面积加和，作为 SCCPs 总峰面积，采用总峰面积与浓度建立组校准曲线。

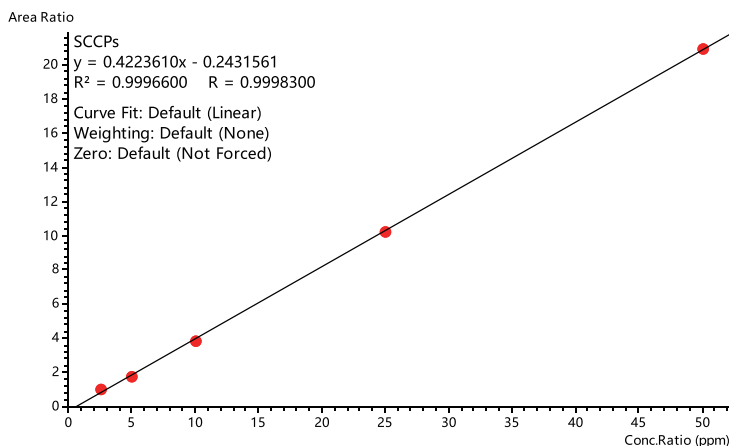


图 4 SCCPs 组校准曲线信息

3.3 检出限

取浓度为 2.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 短链氯化石蜡标液，以 3 倍信噪比计算仪器检出限。检出限结果如下表 3。

表 3 氯化石蜡各异构体检出限 (S/N=3)

No.	SCCPs 异构体	检出限 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
1	C_{10}Cl_7	0.30
2	C_{11}Cl_7	0.16
3	C_{12}Cl_7	0.14
4	C_{13}Cl_7	0.44

3.4 重复性测试

取浓度为 2.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 短链氯化石蜡标准溶液，连续进样 6 针，考察峰面积重复性，测定结果见表 4。

表 4 重复性结果 (n=6)

No.	SCCPs 异构体	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	C_{10}Cl_7	15017	15479	15006	14732	14759	15440	2.1
2	C_{11}Cl_7	63847	64901	65460	65296	67175	64900	1.7
3	C_{12}Cl_7	51655	51218	53002	55369	53197	52492	2.8
4	C_{13}Cl_7	24762	24100	25368	24988	25301	25562	2.1

3.5 样品结果及加标回收率测试

称取 0.5 g ABS 塑料，加入替代物 α -六六六，加标浓度为 3.0 mg/kg ，按上述前处理后上机测定，测定 SCCPs 含量结果。平行实验 3 次，替代物回收率结果见表 5。

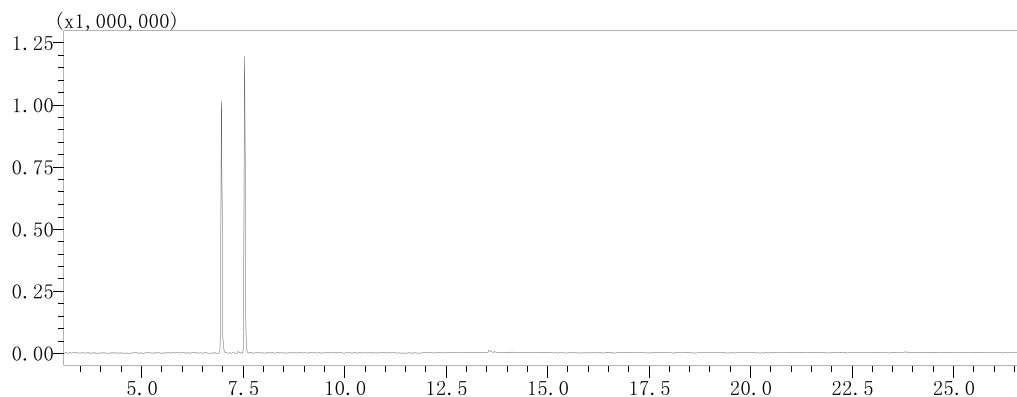


图 5 样品色谱图

表 5 样品中 SCCPs 测定结果及替代物回收率

No.	样品结果	替代物浓度 (mg/kg)			替代物回收率 (%)
		1	2	3	
1	N.D.	2.96	3.05	3.09	101.3

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了 NCI 负化学电离测定塑料制品中短链氯化石蜡的方法。在 2.5~50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内，替代物及短链氯化石蜡线性相关系数均在 0.999 以上。取浓度为 2.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 短链氯化石蜡标准溶液，连续进样 6 针，短链氯化石蜡峰面积 RSD 小于 3%。替代物加标回收率为 101.3%。该方法完全满足日常定量分析的要求，可作为塑料制品中短链氯化石蜡检测的参考。

岛津应用云

