

# GCMS(NCI) 法测定聚合物样品中的中链氯化石蜡

## GCMS-470

**摘要:** 本文采用溶剂超声提取法, 萃取塑料制品中的中链氯化石蜡, 利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪, 建立了 NCI 负化学电离法测定塑料制品中中链氯化石蜡的方法。在 2.5~50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内, 替代物及中链氯化石蜡线性相关系数均在 0.999 以上。取浓度为 2.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  中链氯化石蜡标准溶液, 连续进样 6 针, 中链氯化石蜡峰面积 RSD 小于 6%。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 塑料制品 中链氯化石蜡

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)。氯化程度从 30-70% (w/w) 不等。氯化石蜡具有低挥发性、高阻燃性和绝缘性等有点, 因此被广泛用作塑料产品的阻燃剂和增塑剂。

氯化石蜡具有持久性、生物累积性和生物毒性, 可以在自然环境中长距离传播。据报道, 我国 SCCPs 和 MCCPs 在大气和自然水体中的含量远高于发达国家的含量水平。

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, 氯取代位置不同的

各种同分异构体在色谱上以群峰形式出峰, 短链和中链氯化石蜡难以色谱分离, 必须借助质谱予以区分。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 MCCPs 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中链氯化石蜡的检测。

## 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  $\mu\text{m}$

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

进样口温度: 250°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  $\mu\text{L}$

离子化方式: NCI

反应气: 甲烷, 0.4 MPa

离子源温度: 150°C

色谱质谱接口温度: 280°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  $\mu\text{g/mL}$ ，氯含量为 52% 和 57% 的 MCCPs (CAS No. 85535-85-9) 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 55%Cl 的 MCCPs 标准曲线溶液。MCCPs 标准溶液色谱图如图 2 所示，各化合物信息见表 2。

表 1 MCCPs 标液配制方法

浓度梯度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	移取体积 ( $\mu\text{L}$ )				
	MCCPs (52% Cl)	MCCPs (57% Cl)	a- 六六六	$\gamma$ - 六六六	正己烷
2.5	10.0	15.0	5.0	10.0	960.0
5.0	20.0	30.0	10.0	10.0	930.0
10	40.0	60.0	15.0	10.0	875.0
25	100.0	150.0	20.0	10.0	720.0
50	200.0	300.0	25.0	10.0	465.0

注：a- 六六六、 $\gamma$ - 六六六标准储备液浓度为 50  $\mu\text{g/mL}$

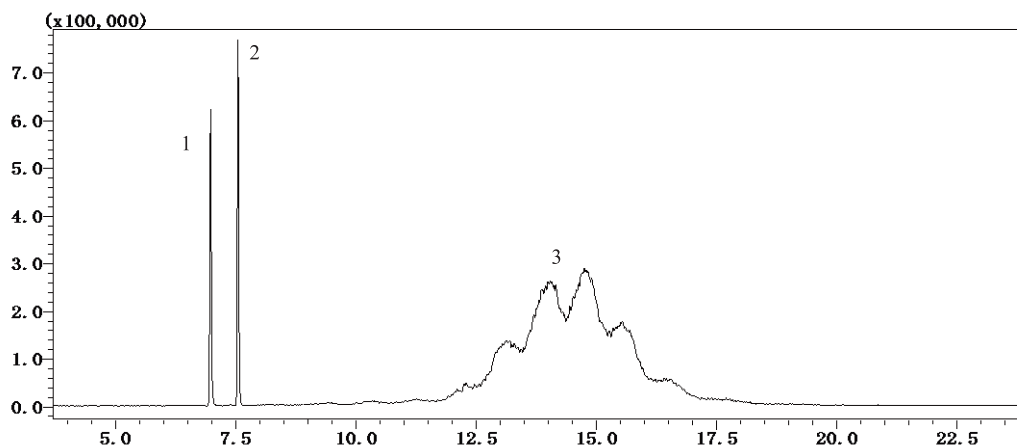


图2 MCCPs 标准溶液色谱图 (50 µg/mL)

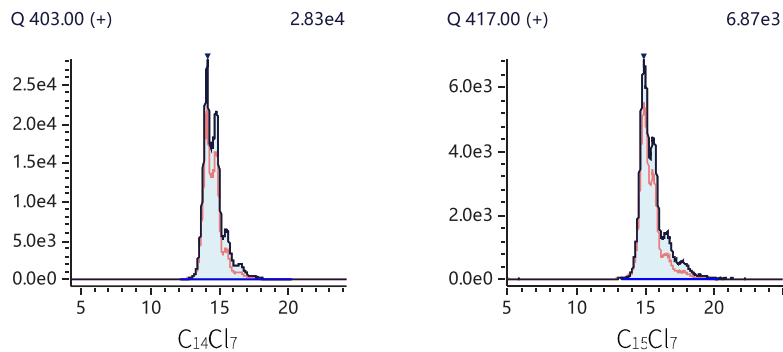
表2 化合物信息

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	α-六六六	α-HCH	319-84-6	--	6.949	255	257
2	γ-六六六	γ-HCH	58-89-9	--	7.532	255	257
3	中链氯化石蜡	MCCPs	85535-85-9	C <sub>14</sub> Cl <sub>7</sub>	14.220	403	405
				C <sub>15</sub> Cl <sub>7</sub>	14.940	417	419
				C <sub>16</sub> Cl <sub>7</sub>	13.831	431	433
				C <sub>17</sub> Cl <sub>7</sub>	14.682	445	447

### 3.2 选择离子及标准曲线建立

研究表明<sup>[1]</sup>, 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 MCCPs 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]<sup>+</sup> 的准分子离子。质谱采集离子信息如下表 2 所示, 其质量色谱图见图 3。



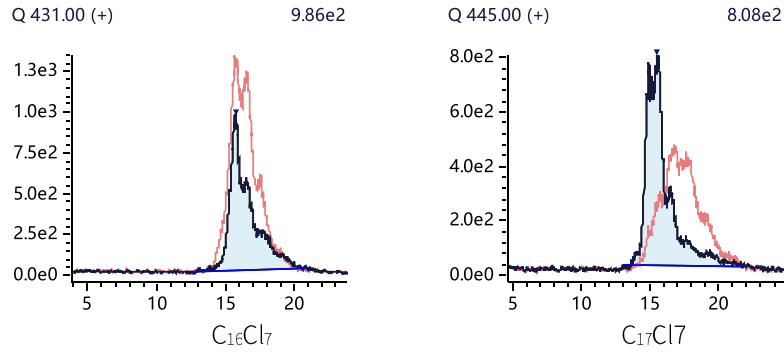


图3 MCCPs 质量色谱图

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

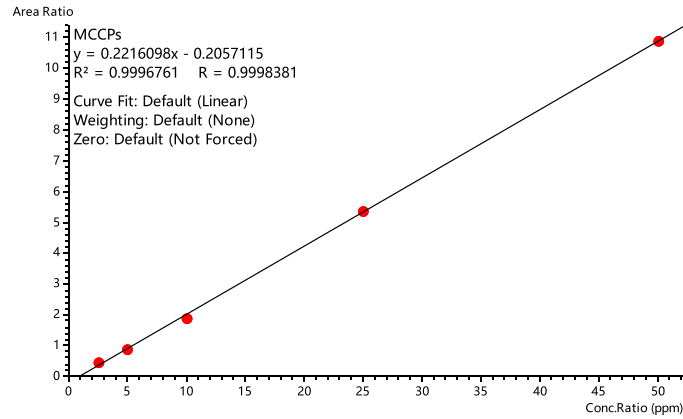


图4 MCCPs 组校准曲线信息

### 3.3 检出限

以浓度为 2.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  中链氯化石蜡标准溶液，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

No.	MCCPs 异构体	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )
1	$\text{C}_{14}\text{Cl}_7$	0.11
2	$\text{C}_{15}\text{Cl}_7$	0.63
3	$\text{C}_{16}\text{Cl}_7$	2.14
4	$\text{C}_{17}\text{Cl}_7$	1.40

### 3.4 重复性测试

取浓度为 2.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  中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.	MCCPs 异构体	峰面积						RSD
		1	2	3	4	5	6	
1	C <sub>14</sub> Cl <sub>7</sub>	60399	55557	59751	59614	58811	59963	3.0
2	C <sub>15</sub> Cl <sub>7</sub>	19391	20508	18052	19619	18482	18015	5.2
3	C <sub>16</sub> Cl <sub>7</sub>	19448	19873	18573	19267	20322	20808	4.0
4	C <sub>17</sub> Cl <sub>7</sub>	33869	33455	35949	33916	32518	35182	3.6

### 3.5 样品结果及加标回收率测试

平行称取 3 份 0.5 g ABS 塑料, 加入替代物  $\alpha$ -六六六, 加标浓度为 3.0 mg/kg, 按上述前处理后上机测定, MCCPs 及替代物  $\alpha$ -六六六测定结果见表 5。

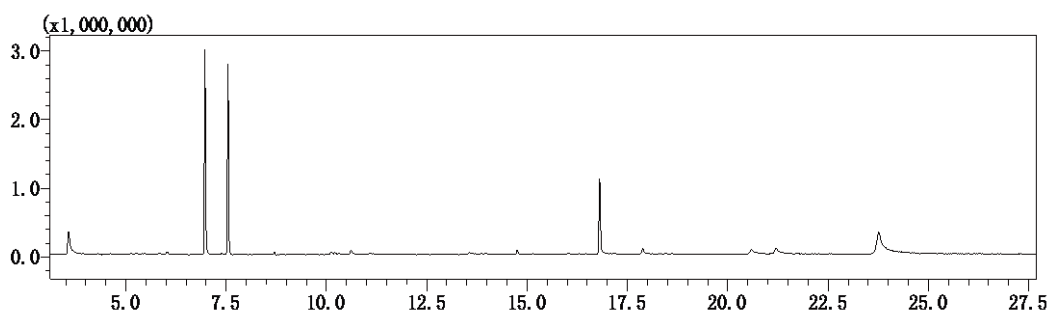


图 5 样品色谱图

表 5 样品中 MCCPs 含量结果及替代物回收率结果

No.	样品结果	替代物浓度 (mg/L)			替代物回收率 (%)
		1	2	3	
1	N.D.	2.68	3.05	3.10	98.1

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 负化学源测定塑料制品中中链氯化石蜡的检测方法。在 2.5~50  $\mu\text{g/mL}$  浓度范围内, 替代物及中链氯化石蜡线性相关系数均在 0.999 以上; 取浓度为 2.5  $\mu\text{g/mL}$  中链氯化石蜡标准溶液, 连续进样 6 针, 中链氯化石蜡峰面积 RSD 在 6% 以下; 替代物加标回收率为 98.1%。该方法完全满足日常定量分析的要求, 可作为塑料制品中中链氯化石蜡检测的参考。

岛津应用云

