

# GCMS (NCI) 法测定电子电气产品中的中链氯化石蜡

## GCMS-531

**摘要:** 本文采用溶剂超声提取法, 萃取电子电气产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 负化学电离法测定电子电气产品中中链氯化石蜡的方法。采用多类型 MCCPs 标准品以氯含量 - 总响应因子作图, 线性拟合回归系数良好。连续 6 针标样各单体峰面积重复性均小于 10%。对实际样品进行加标回收实验, 加标水平为 10 mg/kg, 平均回收率为 107.1%。本方法可以考察 MCCPs 的浓度和同族体分布, 为电子电气产品中中链氯化石蜡的定量测试提供技术支持。

**关键词:** 气相色谱质谱联用仪 负化学电离 电子电气产品 中链氯化石蜡

### 技术特点:

- ❖ 使用负化学电离模式测试电子电气产品中的中链氯化石蜡, 灵敏度高。
- ❖ 根据氯化石蜡实测氯含量和总响应因子进行定量, 定量准确。

氯化石蜡 (CPs) 是一类人工合成的直链正构烷烃氯代衍生物, 在电子电气行业中应用广泛, 主要用于塑料、橡胶用品的辅助增塑剂和阻燃剂、密封剂、粘合剂以及金属加工液等。根据碳链长度的不同, 氯化石蜡可以分为短链氯化石蜡 ( $C_{10}$ - $C_{13}$ , SCCPs)、中链氯化石蜡 ( $C_{14-17}$ , MCCPs)、长链氯化石蜡 ( $C_{18}$ - $C_{30}$ , LCCPs)。氯化程度从 30-70% (w/w) 不等。

鉴于氯化石蜡具有持久性、生物累积性和生物毒性, 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; 2022 年 5 月, 欧盟委员会在其官网发布了一项关于 ROHS 指令 (2011/65/

EU) 限制物质的提案程序, 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。因此, 如何快速准确测试电子电气产品中氯化石蜡的含量是值得关注的问题。

目前氯化石蜡的定量检测主要采用气相色谱质谱法。GCMS 在负化学电离 (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, 是分析 SCCPs 和 MCCPs 的经典方法之一。本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪, 参考 GB/T 40030-2021 《电子电气产品中中链氯化石蜡的检测方法》, 建立了 MCCPs 的定性定量分析方法。

## ■ 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 SIL MS, 15 m×0.25 mm×0.1 μm

柱 温 程 序 : 100°C \_50°C /min\_300°C (5 min)

进 样 口 温 度 : 300°C

载 气 控 制 方 式 : 恒 压

入 口 压 力 : 50 kPa

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, 0.3 MPa

离 子 源 温 度 : 260°C

色 谱 质 谱 接 口 温 度 : 300°C

采 集 模 式 : FASST

### 1.3 样品前处理

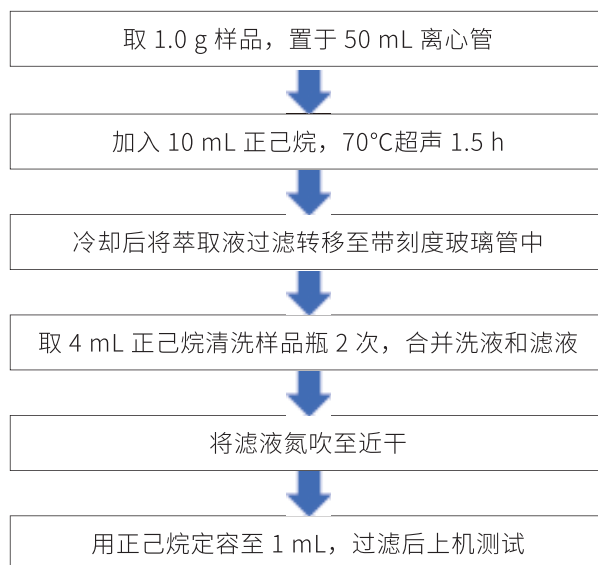


图 1 样品处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 2.1 MCCPs 标准溶液配制

购得氯含量为 42%、52 和 57% 的三种 MCCPs 工业标准品。将氯含量为 42%、52% 和 57% 的 MCCPs 标液按下表 1 混合，得到氯含量分别为 44%、47%、50%、52% 和 57% 五种氯含量的标准储备液。用正己烷稀释标液，得到浓度为 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的线性溶液，上机测试。图 2 为氯含量 57% 标准品的总离子流色谱图。

表 1 不同氯含量中链氯化石蜡混标配制比例

MCCPs 标准品	MCCPs 混标编号				
	M1	M2	M3	M4	M5
42%MCCPs	8	5	2	—	—
52%MCCPs	2	5	8	10	—
57%MCCPs	—	—	—	—	10
MCCPs混标含氯量	44%	47%	50%	52%	57%

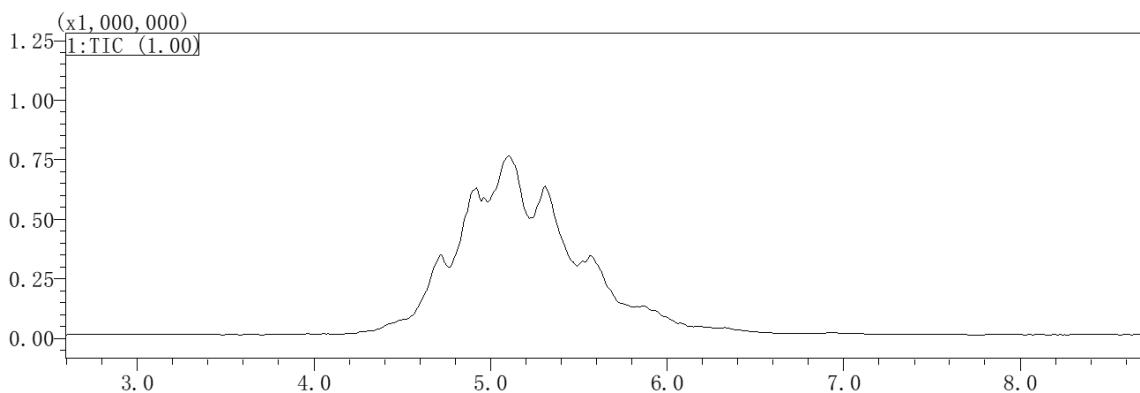


图 2 氯含量 57% 的中链氯化石蜡 (50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 标准品的总离子流图

### 2.2 标准曲线

相较 EI 源，NCI 源对于氯化石蜡有更好的响应，但是其响应和氯含量呈现正相关，在定量时，通常需将各标准品的实测氯含量和总响应因子做线性拟合。参照标准配置了 44%、47%、50%、52% 和 57% 五种氯

含量的标液（浓度均为 50 μg/mL），校准曲线计算过程如公式（1）-（4）：首先计算出总响应因子（Total response factor）和 NCI 源条件下的实测氯含量（Chlorine content），再以总响应因子为纵坐标，实测氯含量为横坐标进行拟合，得到曲线（图 3）。

$$\text{Relative total CP area} = \sum_i \frac{\text{area}_i(\text{congener group})}{\text{area}_i(\text{ISTD})} \quad (1)$$

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

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

$$\text{Total response factor} = ac + b \quad (4)$$

其中，area：峰面积；congener group：24 种 MCCPs 单体；Chlorine content：标准品计算得出的氯含量（实测氯含量）；a：由总响应因子和实测氯含量通过线性拟合得到的方程的斜率，b：方程截距。

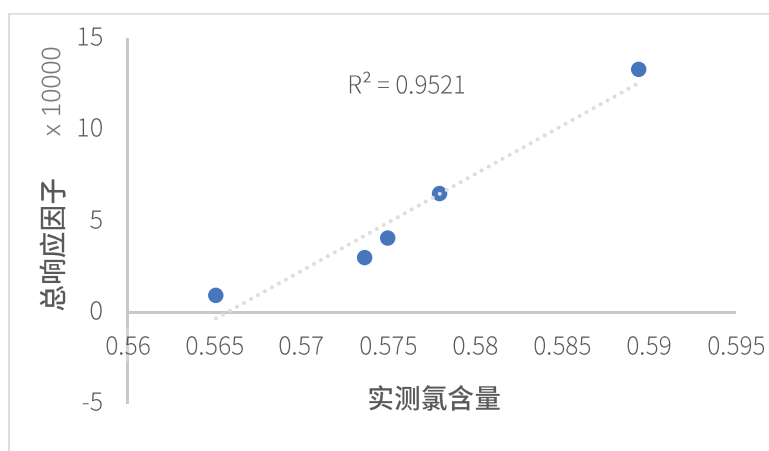


图 3 MCCPs 标准品总响应因子和实测氯含量曲线及线性回归系数

### 2.3 MCCPs 同族体信息

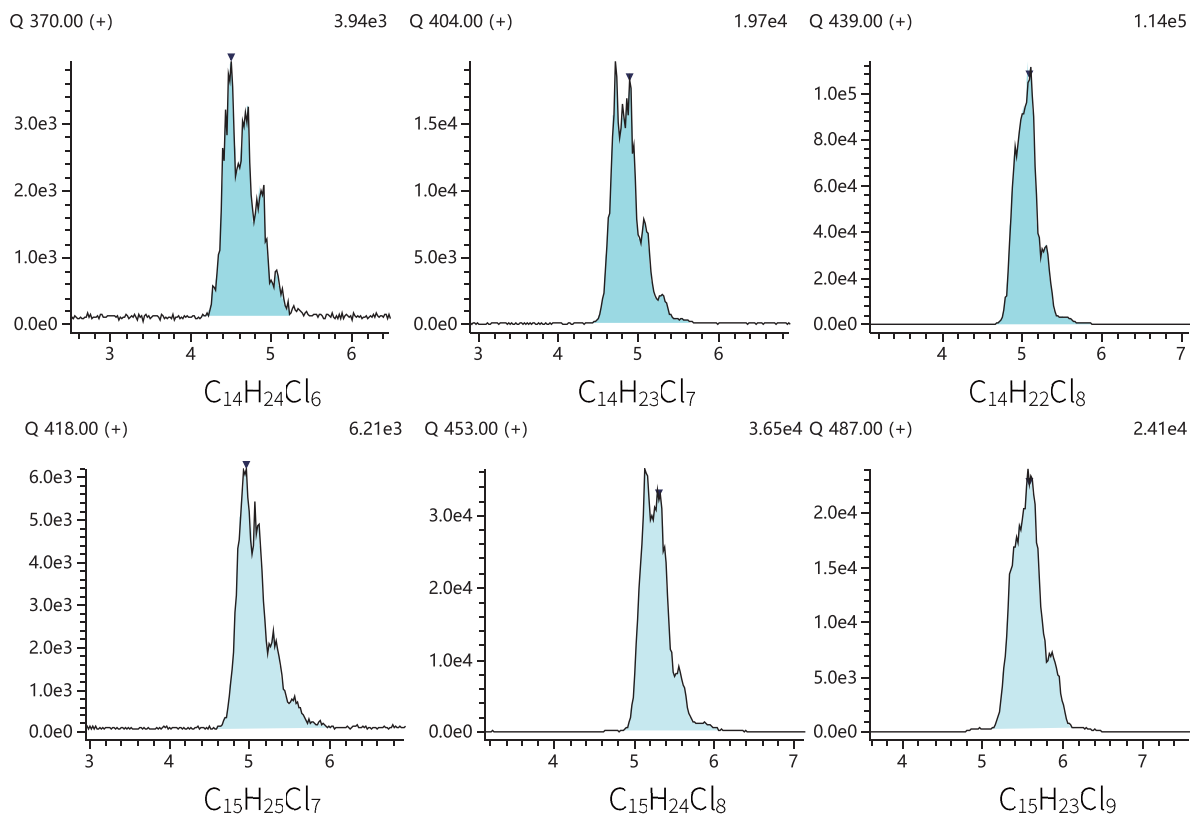
本研究包含 C<sub>14-17</sub> 和 Cl<sub>5-10</sub> 组合范围内的 24 个同族体，其信息如表 2 所示。

表 2 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)	定量离子 (m/z)
1	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>5</sub>	370.5	4.439	335.0	333.0
2	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>6</sub>	405.0	4.496	370.0	368.0
3	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>7</sub>	439.5	4.711	404.0	402.0
4	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>8</sub>	474.0	5.070	439.0	437.0
5	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>9</sub>	508.5	5.311	473.0	471.0
6	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>10</sub>	543.0	5.570	508.0	506.0
7	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>5</sub>	384.5	4.818	349.0	347.0
8	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>6</sub>	419.0	5.292	384.0	382.0

9	$C_{15}H_{25}Cl_7$	453.5	4.950	418.0	416.0
10	$C_{15}H_{24}Cl_8$	488.0	5.315	453.0	451.0
11	$C_{15}H_{23}Cl_9$	522.5	5.569	487.0	485.0
12	$C_{15}H_{22}Cl_{10}$	557.0	5.898	522.0	520.0
13	$C_{16}H_{29}Cl_5$	398.5	4.678	363.0	361.0
14	$C_{16}H_{28}Cl_6$	433.0	5.095	398.0	396.0
15	$C_{16}H_{27}Cl_7$	467.5	5.308	432.0	430.0
16	$C_{16}H_{26}Cl_8$	502.0	5.351	467.0	465.0
17	$C_{16}H_{25}Cl_9$	536.5	5.862	501.0	499.0
18	$C_{16}H_{24}Cl_{10}$	571.0	6.269	536.0	534.0
19	$C_{17}H_{31}Cl_5$	412.5	4.866	377.0	375.0
20	$C_{17}H_{30}Cl_6$	447.0	5.285	412.0	410.0
21	$C_{17}H_{29}Cl_7$	481.5	5.110	446.0	444.0
22	$C_{17}H_{28}Cl_8$	516.0	5.559	481.0	479.0
23	$C_{17}H_{27}Cl_9$	550.5	6.019	515.0	513.0
24	$C_{17}H_{26}Cl_{10}$	585.0	6.722	550.0	548.0

图 4 为 MCCPs 单体的质量色谱图，由于存在数量繁多的同分异构体，因此在谱图上呈现为簇峰，且保留时间跨度范围较大。



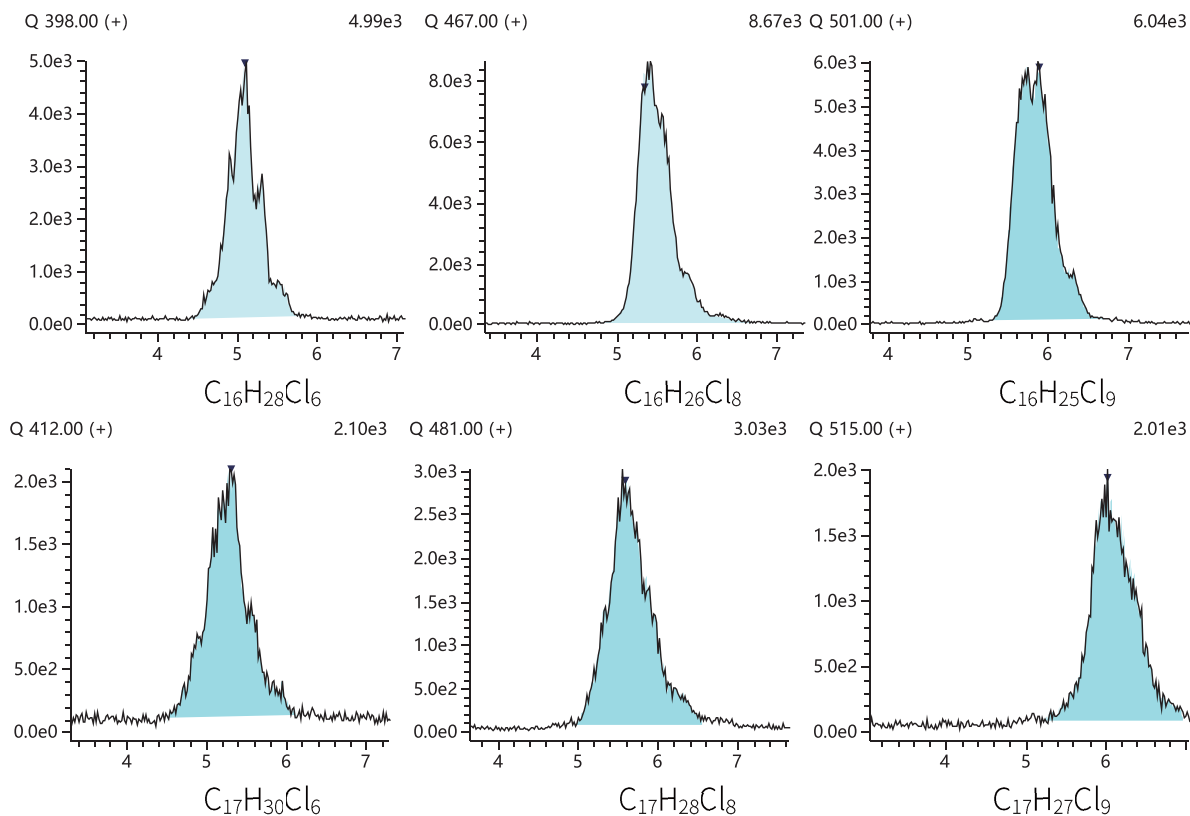


图 4 氯含量 57% 的中链氯化石蜡标准品中部分单体 MC 图

## 2.4 重复性测试

取氯含量为 57% 的浓度为 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准样品，连续进样，考察仪器峰面积的重复性，测定结果见表 3。

表 3 氯含量 57% 的标准品重复性测试结果

No.	名称	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	面积 6	平均面积	RSD (%)
1	$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{Cl}_5$	15157	14458	17154	17446	16450	16604	16212	7.20
2	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{Cl}_6$	101520	101063	101429	101542	99450	100664	100945	0.80
3	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Cl}_7$	447682	447317	444628	442459	441094	441881	444177	0.64
4	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Cl}_8$	2285201	2194541	2204143	2152061	2128871	2121208	2181004	2.80
5	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{Cl}_9$	1225642	1196472	1146103	1108585	1075475	1063757	1136006	5.76
6	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cl}_{10}$	34244	30537	30664	29902	28161	26461	29995	8.78
7	$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{Cl}_5$	14491	14360	17215	16128	17351	16513	16010	8.17
8	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{Cl}_6$	29248	30580	25777	28790	26414	28212	28170	6.38
9	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{Cl}_7$	155931	152398	150740	141242	148155	148036	149417	3.32
10	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Cl}_8$	876357	857920	825522	812119	797230	788404	826259	4.19
11	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{Cl}_9$	612295	589400	577880	562283	521800	522400	564343	6.48
12	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{Cl}_{10}$	23260	24025	22786	20975	21213	18846	21851	8.63
13	$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{Cl}_5$	66392	66284	66836	63132	68625	68311	66597	2.95
14	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cl}_6$	132017	125047	121540	124789	125678	124282	125559	2.77

15	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>7</sub>	69269	64885	67024	62702	60143	59604	63938	6.00
16	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>8</sub>	251281	235780	233099	227358	223786	224812	232686	4.40
17	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>9</sub>	194376	183487	176798	177740	171146	167006	178426	5.41
18	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>10</sub>	10811	10700	10032	9190	8739	9290	9794	8.72
19	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>5</sub>	42988	42800	45505	40130	43357	42780	42927	3.99
20	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>6</sub>	66717	74140	71848	64308	69041	69919	69329	5.08
21	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>7</sub>	43295	42650	41759	38207	41753	38765	41072	5.10
22	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>8</sub>	104936	99110	90926	89420	95809	88889	94848	6.69
23	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>9</sub>	64832	64271	58002	61064	60193	57016	60896	5.24
24	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>10</sub>	4841	5553	4980	4691	5428	5846	5223	8.68

## 2.5 样品测定结果

根据图 1 的前处理流程，测试某电线样品中的 MCCPs，样品中未检出 MCCPs，色谱图下图 5 所示。

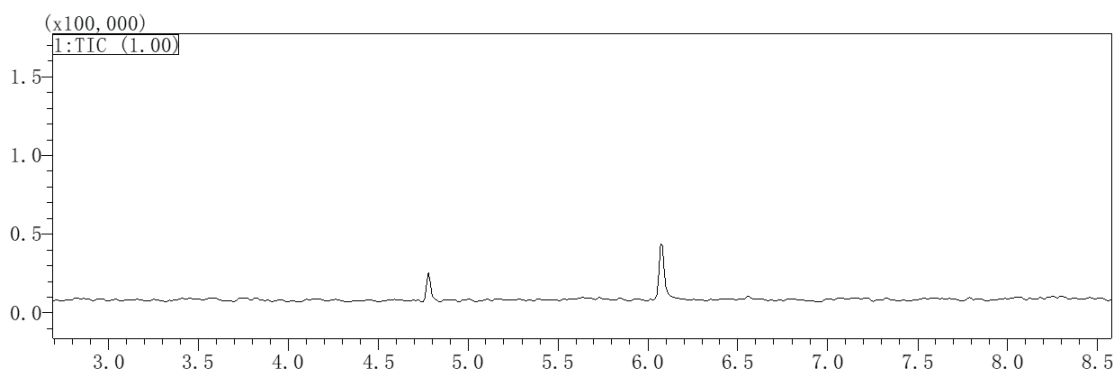


图 5 某电线样品色谱图

## 2.6 加标回收率

对上述电线样品进行加标回收实验，加标水平为 10 mg/kg，按图 1 处理并做 3 个平行样。样品加标回收率结果见表 4。

表 4 加标样品测试结果

组分名称	实际测得值 (mg/kg)			平均回收率 (%)
	1	2	3	
MCCPs	10.58	10.80	10.76	107.1

## ■ 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 负化学源测定电子电气产品中 MCCPs 的方法。采用多类型工业标准品氯含量 - 总响应因子作图，线性拟合回归系数良好。连续 6 针标样重复性中各单体峰面积 RSD<10%。在 10 mg/kg 加标水平下，加标平均回收率为 107.1%。本方法重复性好，定量准确，可为电子电气产品中 MCCPs 的测试提供参考。

岛津应用云

