

GCMS 负化学电离法测定儿童用品中的短链氯化石蜡

GCMS-390

摘要：短链氯化石蜡是一种新型污染物，广泛的使用于快速消耗品（如儿童玩具）中。本研究使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，建立了 NCI 负化学源测定儿童用品中 SCCPs 的方法。采用多类型标准品，通过氯含量 - 总响应因子作图，线性拟合相关系数良好 ($R>0.94$)。以 3 倍信噪比 (peak to peak) 计算氯含量 55.5% SCCPs 标准品的检出限，LOD 为 0.90 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；对该标准品重复进样 6 次，峰面积的相对标准偏差在 7% 以内。该方法前处理简单，仪器分析重现性好、灵敏度高、结果较可靠，可有效应对儿童用品中 SCCPs 的测定。

关键词：气相色谱质谱仪 短链氯化石蜡 儿童用品 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，氯含量在 30-70% 之间。SCCPs 主要用于塑料、橡胶用品的辅助增塑剂、阻燃剂、密封剂、粘合剂以及金属加工液等。中国是世界第一大氯化石蜡生产国，2013 年的年产量超过 100 万吨，年产能超过 160 万吨。SCCPs 具有持久性、生物富集性以及潜在生物毒性（被 IARC 归为 2B 类致癌物）。2017 年 4 月，SCCPs 被正式列入关

于持久性有机污染的《斯德哥尔摩公约》受控名单（附录 A）中。有报道显示，2017 年至今，欧盟 RAPEX 共通报了 30 多起中国出口的消费品中短链氯化石蜡超标案例，其中有近一半涉及到儿童玩具用品。

目前，GCMS (NCI) 源是测定氯化石蜡的主要方法之一，可以同时考察总量和同族体分布。本研究采用岛津 GCMS-QP2020 NX (NCI) 法测定儿童用品中 SCCPs 的含量。

■ 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 (15 m \times 0.25 mm \times 0.1 μm)

柱温：100°C (1 min) _ 20°C /min_ 300°C (9 min)

进样口温度：280°C

流速控制方式：恒线速方式

线速度：52.6 cm/sec

进样方式：不分流进样

进样量：1 μL

离子化方式：NCI

离子源温度：200°C

色谱质谱接口温度：300°C

检测器电压：调谐电压 +0.2 kV

采集模式：SIM (离子信息见表 1)

■ 样品前处理

2.1 SCCPs 标准溶液配制

将氯含量为 51.5%、55.5% 和 63% 的 SCCPs 原液按照一定配比和稀释，配制成 51.5%、53.5%、55.5%、56.25%、57.75%、59.25% 和 63% 的七种氯含量的标液，并加入进样内标 (ϵ -HCH)，SCCPs 标准品浓度 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，内标浓度 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

用同样方法，另配制一条 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 SCCPs 氯含量梯度校准曲线，内标浓度 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2.2 样品前处理

样品前处理流程如图 1 所示：

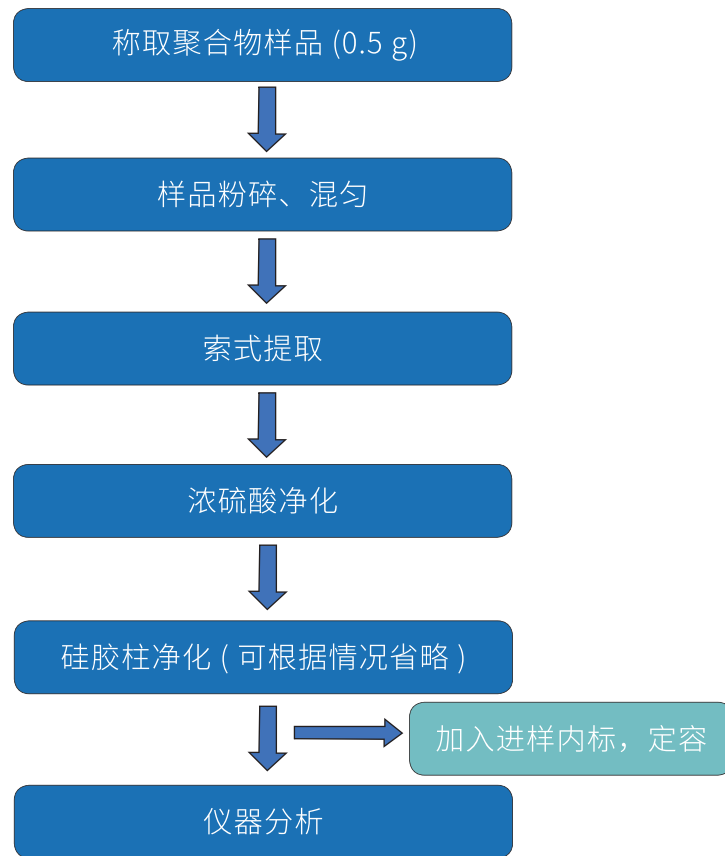


图 1 样品前处理流程示意图

■ 结果与讨论

3.2 SCCPs 总离子流图

以 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度为例，各不同氯含量标准品的总离子流如图 2 所示。

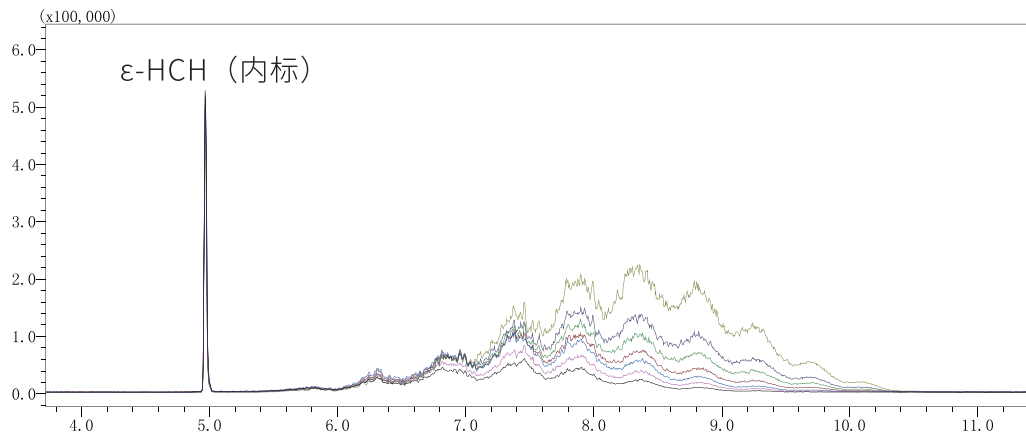


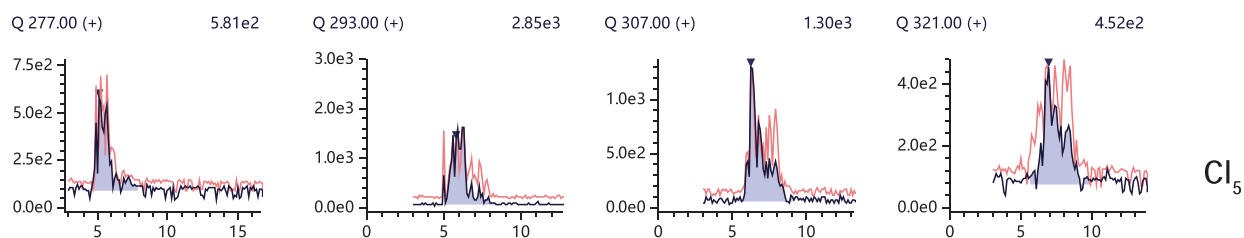
图 2 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度七种不同氯含量的短链氯化石蜡标准品色谱图

3.2 SCCPs 同族体信息

本研究包含 C₁₀₋₁₃ 和 Cl₅₋₁₀ 组合范围内的 24 个同族体和 1 个内标, 其信息如表 1 所示, 典型 SCCPs 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	e-HCH	281.0	5.000	255.00	257.00
2	C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	314.5	9.735	277.00	279.00
3	C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	349.0	5.741	313.00	315.00
4	C ₁₀ H ₁₅ Cl ₇	383.5	7.275	347.00	349.00
5	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈	418.0	7.963	381.00	383.00
6	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉	452.5	8.415	415.00	417.00
7	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₁₀	487.0	9.885	449.00	451.00
8	C ₁₁ H ₁₉ Cl ₅	328.5	5.820	293.00	291.00
9	C ₁₁ H ₁₈ Cl ₆	363.0	6.737	327.00	329.00
10	C ₁₁ H ₁₇ Cl ₇	397.5	7.384	361.00	363.00
11	C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈	432.0	7.880	395.00	397.00
12	C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉	466.5	8.800	429.00	431.00
13	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀	501.0	9.423	463.00	465.00
14	C ₁₂ H ₂₁ Cl ₅	342.5	6.310	307.00	305.00
15	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆	377.0	7.029	341.00	343.00
16	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₇	411.5	7.968	375.00	377.00
17	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₈	446.0	8.437	409.00	411.00
18	C ₁₂ H ₁₇ Cl ₉	480.5	8.871	443.00	445.00
19	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₁₀	515.0	9.813	475.00	477.00
20	C ₁₃ H ₂₃ Cl ₅	356.5	6.885	321.00	319.00
21	C ₁₃ H ₂₂ Cl ₆	391.0	7.547	355.00	357.00
22	C ₁₃ H ₂₁ Cl ₇	425.5	8.500	389.00	391.00
23	C ₁₃ H ₂₀ Cl ₈	460.0	8.893	423.00	425.00
24	C ₁₃ H ₁₉ Cl ₉	494.5	9.360	459.00	457.00
25	C ₁₃ H ₁₈ Cl ₁₀	529.0	9.990	493.00	491.00



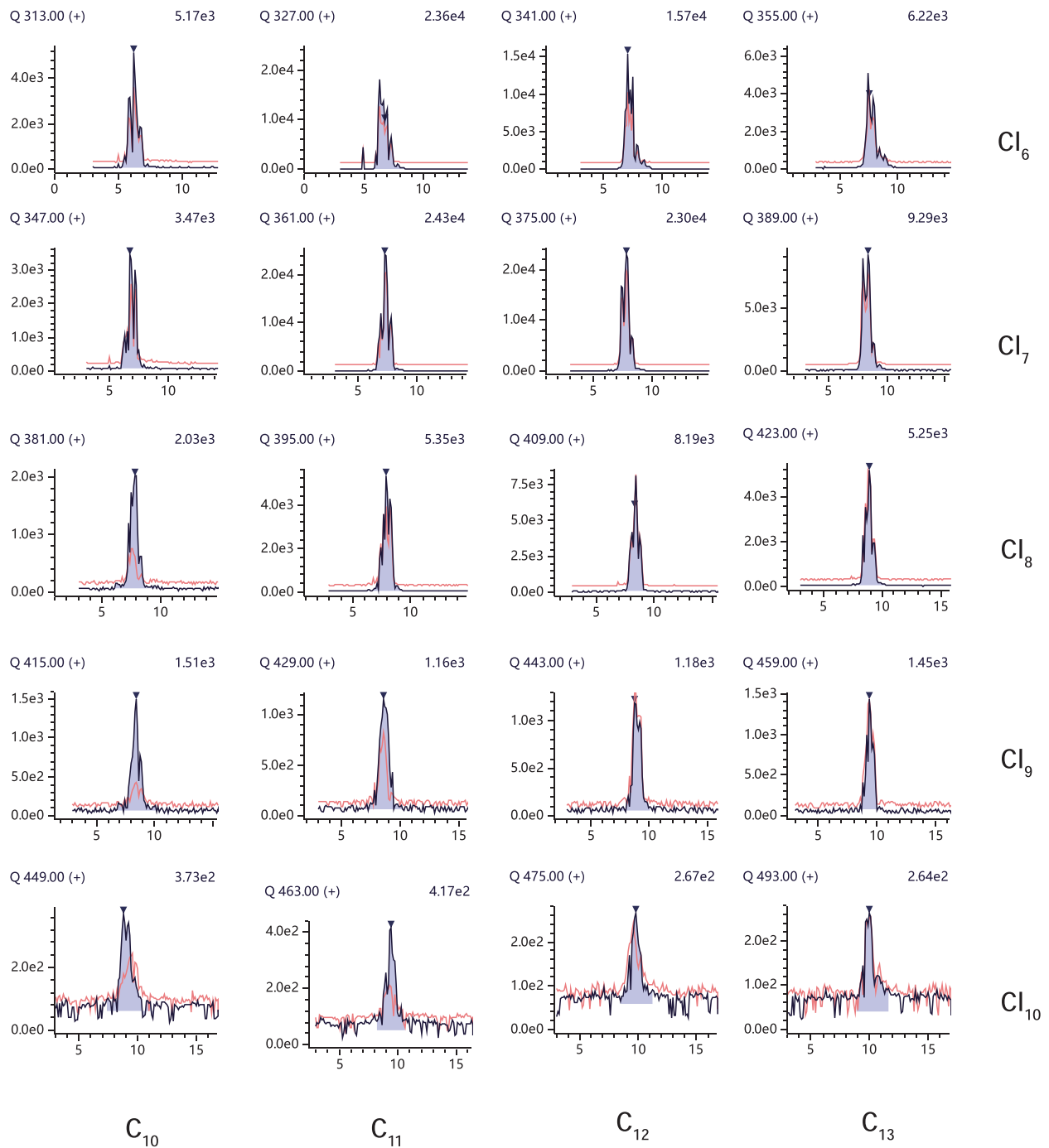


图3 50 ng/mL 氯含量 55.5% 的短链氯化石蜡标准品中不同单体 MC 图

3.3 标准曲线

标准曲线建立方法参考 Reth 等人的论文 [1]。本实验选取 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 系列标准品（包含 7 个氯含量），采用实际氯含量和总响应因子做线性拟合。结果如图 4 所示：

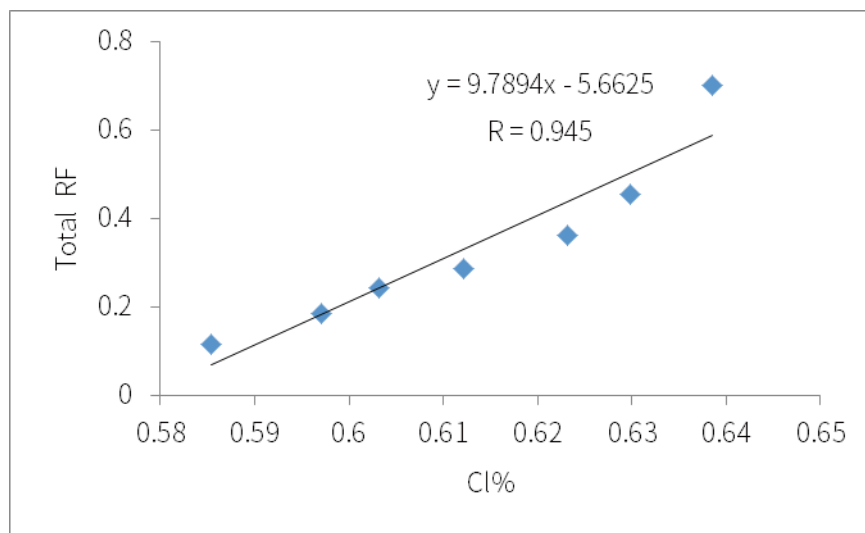


图 4 氯含量 - 总响应因子曲线及线性相关系数

3.4 重现性和检测限

由于 NCI 源不同 SCCPs 单体响应差异大，本实验采用 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度下，氯含量 55.5% 标准样品，重复进样 6 次，对 TIC 面积进行积分，6 次测定峰面积重复性见表 2，以 3 倍信噪比 (peak to peak) 估算短链氯化石蜡检出限。

表 2 氯含量 55.5% 的标准品峰面积重现性和检测限 (LOD, $\mu\text{g}/\text{mL}$)

	#1	#2	#3	#4	#5	#6	RSD (%)	LOD
峰面积	270321	311561	262113	266167	284523	298886	6.99	0.90

3.5 样品测定结果

按照上文所述前处理步骤分析四个样品，典型样品谱图如图 5 所示，定量结果列于表 3。

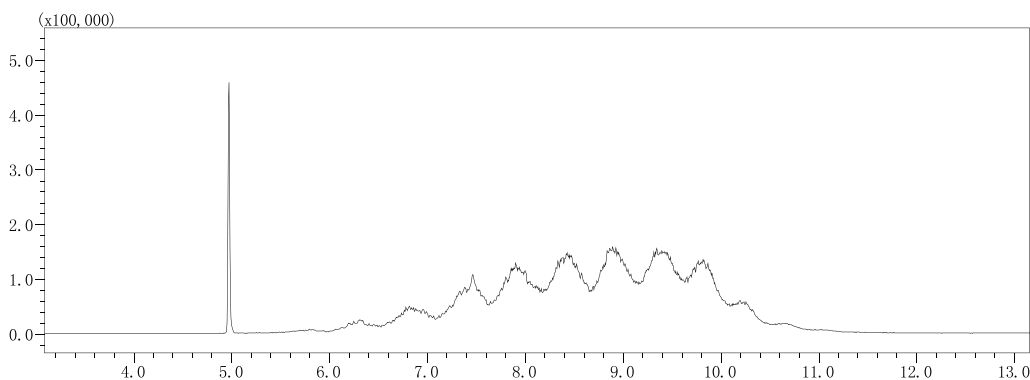


图 5 典型样品的谱图

表 3 样品中 SCCPs 测定结果

样品编号	浓度 (mg/kg)	样品编号	浓度 (mg/kg)
#1	2351	#3	2002
#2	2916	#4	3403

■ 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 负化学源测定儿童用品中 SCCPs 的方法。采用多类型标准品氯含量 - 总响应因子作图，线性拟合相关系数良好 ($R>0.94$)。以 3 倍信噪比 (peak to peak) 计算氯含量 55.5%SCCPs 标准品的检出限，LOD 为 $0.90 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。对该标准品重复进样 6 次，峰面积的相对标准偏差在 7% 以内。实际样品中测出 SCCPs。该方法前处理简单，仪器分析重现性好、灵敏度高、结果较可靠，可有效应对儿童用品中 SCCPs 的测定。

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

岛津应用云

