

GCMS 负化学电离法测定土壤中的中链氯化石蜡

GCMS-386

摘要：本研究使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，建立了 NCI 负化学电离源测定土壤样品 MCCPs 的方法。土壤样品经过提取、净化后仪器分析。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 ($R^2 > 0.95$)。考察土壤实际样品，样品中 C_{14} 和 C_{15} 是主要的组分，分别占到总 SCCPs 的 67% 和 27%。本方法可以考察 MCCPs 的浓度和同族体分布，为研究 MCCPs 的污染来源，迁移转化等提供技术支持。

关键词：气相色谱质谱仪 中链氯化石蜡 甾醇 负化学电离

氯化石蜡 (CPs) 是一类人工合成的直链正构烷烃氯代衍生物，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。根据碳链长度可分为短链 (SCCPs, C_{10-13})、中链 (MCCPs, C_{14-17}) 和长链氯化石蜡 (LCCPs, C_{18-30})。

考虑到 SCCPs 的潜在生物毒性等性质，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。MCCPs 具有与 SCCPs 类似的化学结构，因此越来越多的作为 MCCPs 的替代品之一。另外，我国的氯化石蜡产品主要以氯含量进行区别，因此同一个产品中可能包含了多种碳链长度的 CPs。目前关于 MCCPs 的研究相对较少，但已有的研究指出，MCCPs

可能存在和 SCCPs 类似的 POPs 性质；也有国内外学者提出，未来需要将 CPs 作为整体进行限制。

土壤作为污染物的源和汇，对有机污染物具有一定的吸附作用，并且随环境条件影响将污染物排放到其他环境介质中。考虑到 MCCPs 的产量和化学结构，对于土壤中 MCCPs 的赋存情况与环境特性是我们亟待研究和关注的问题。GC-LRMS 在负化学电离源 (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。本研究采用岛津 GCMS-QP2020 NX (NCI) 法测定土壤中 MCCPs 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 样品前处理

样品前处理流程如图 1 所示

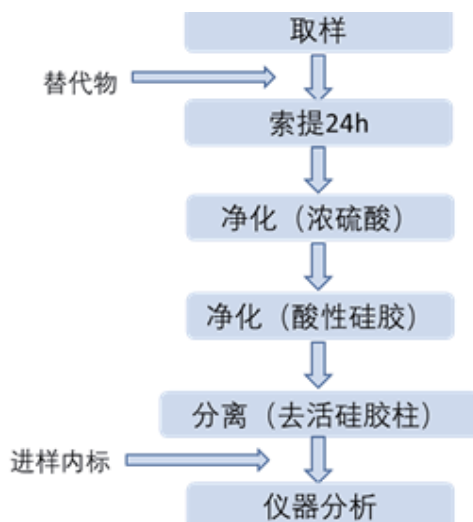


图 1 土壤样品前处理流程示意图

1.3 分析条件

色谱柱：Rtx-5 MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)
柱温：80°C (1 min)_15°C/min_270°C (5 min)
进样口温度：260°C
流速控制方式：恒压方式
压力：37.7 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
离子源温度：200°C
色谱质谱接口温度：280°C
检测器电压：调谐电压 +0.3 kV
SIM 采集模式：离子信息见表 1。

■ 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% 和 52% 的 MCCPs 标液按体积比 1:1 混合，得到氯含量为 47% 的标液；将氯含量为 52% 和 57% 的 MCCPs 标液按体积比 1:1 混合，得到氯含量为 54.5% 的标液，由此共得到 42%、47%、52%、54.5% 和 57% 五种氯含量的标液，在标液中加入替代物内标 ($^{13}\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_6$)、进样内标 (Dechlorane 603) 与适量溶剂 (定容体积 1 mL)，令上机溶液中各 MCCPs 工业标准品浓度 10 μg/mL，替代物和进样内标浓度 50 ng/mL。图 2 展示了氯含量 52% 标准品的 GCMS 谱图。

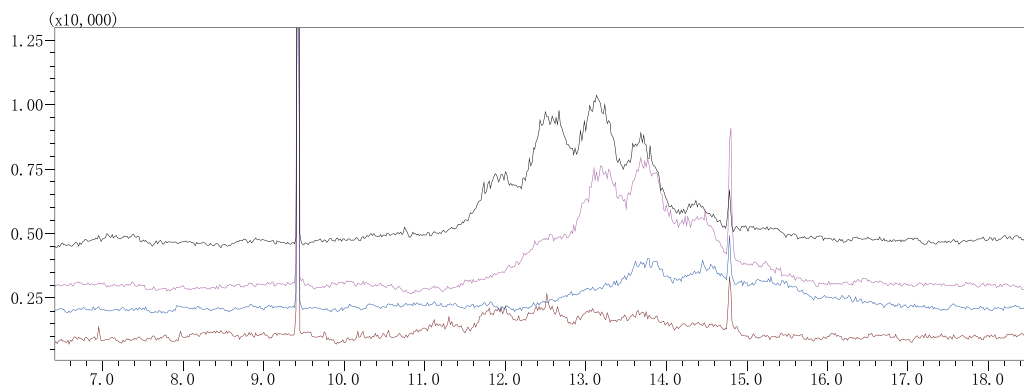


图 2 氯含量 52% 的中链氯化石蜡 (10 μg/mL) 标准品中的谱图。

注：由于样品中 SCCPs 对 MCCPs 存在明显干扰，因此在样品分析时，需要同时采集 SCCPs 和 MCCPs 的离子，便于进行后续区分。同时由于氯化石蜡同一分子式存在较多的异构体，导致峰宽范围很大。综合考虑以上各种因素，为了提高分析的准确度、灵敏度和重现性，同一个样品实际采集 4 针，图 2 从上往下依次为 $\text{C}_{10}/\text{C}_{15}$ 、 $\text{C}_{11}/\text{C}_{16}$ 、 $\text{C}_{12}/\text{C}_{17}$ 和 $\text{C}_{13}/\text{C}_{14}$ 的谱图。

2.2 标准曲线

相较 EI 源，NCI 源对于氯化石蜡检测有更好的响应，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。本研究配置了 42%、47%、52%、54.5% 和 57% 五种氯含量的标液 (浓度均为 10 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)。

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

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

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

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

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。

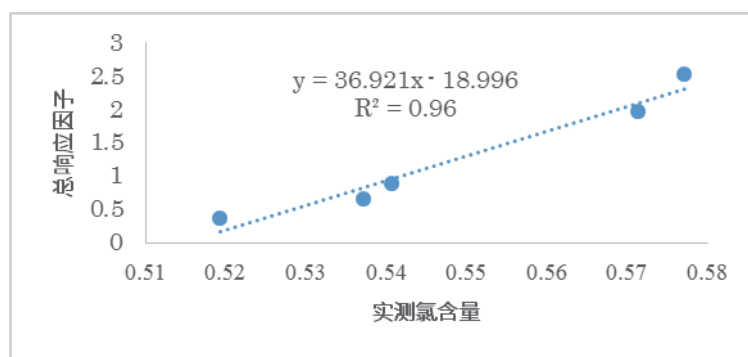


图3 MCCPs 标准品总响应因子和实测氯含量曲线及线性回归系数

2.3 MCCPs 同族体信息

本研究包含 C₁₄₋₁₇ 和 Cl₅₋₁₀ 组合范围内的 24 个同族体，其信息如表 1 所示。

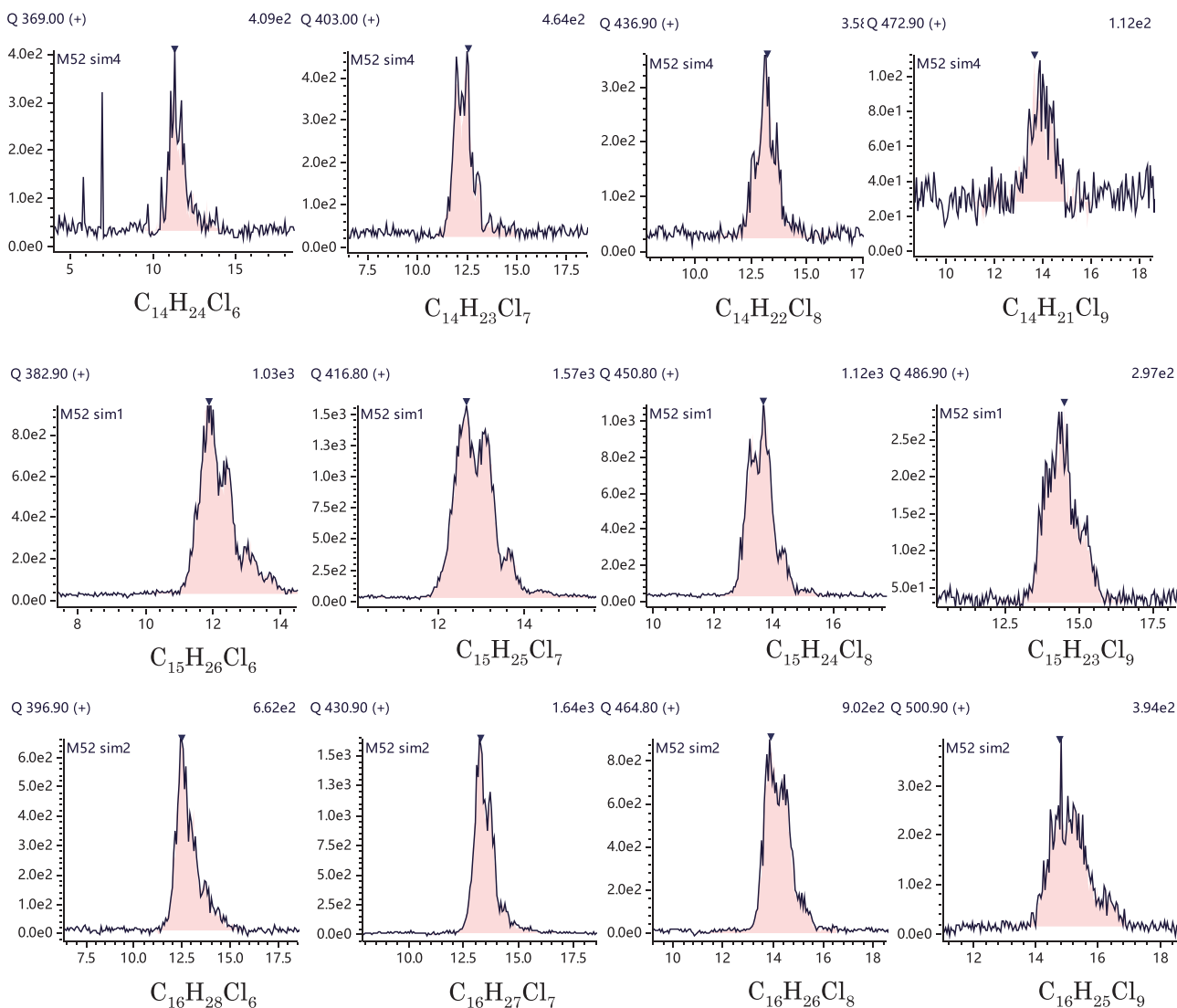
表 1 短链氯化石蜡不同单体及内标保留时间及定性定量离子

No.	名称	平均分子量	平均保留时间 (min)	平均保留时间 (min)	定性离子 (m/z)	运行方法号 ^a
1	¹³ C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	359.0	9.440	323.00	325.00	1,2,3,4
2	C ₁₄ H ₂₅ Cl ₅	370.5	10.531	335.10	333.10	4
3	C ₁₄ H ₂₄ Cl ₆	405.0	11.299	369.00	371.00	4
4	C ₁₄ H ₂₃ Cl ₇	439.5	12.519	403.00	405.00	4
5	C ₁₄ H ₂₂ Cl ₈	474.0	13.203	436.90	438.90	4
6	C ₁₄ H ₂₁ Cl ₉	508.5	13.631	472.90	470.90	4
7	C ₁₄ H ₂₀ Cl ₁₀	543.0	14.790	506.90	504.90	4
8	C ₁₅ H ₂₇ Cl ₅	384.5	11.050	348.90	346.90	1
9	C ₁₅ H ₂₆ Cl ₆	419.0	11.878	382.90	380.90	1
10	C ₁₅ H ₂₅ Cl ₇	453.5	12.667	416.80	414.80	1
11	C ₁₅ H ₂₄ Cl ₈	488.0	13.685	450.80	448.80	1
12	C ₁₅ H ₂₃ Cl ₉	522.5	14.483	486.90	484.90	1
13	C ₁₅ H ₂₂ Cl ₁₀	557.0	15.182	520.90	518.90	1

14	$C_{16}H_{29}Cl_5$	398.5	11.650	362.90	360.90	2
15	$C_{16}H_{28}Cl_6$	433.0	12.454	396.90	394.90	2
16	$C_{16}H_{27}Cl_7$	467.5	13.236	430.90	428.90	2
17	$C_{16}H_{26}Cl_8$	502.0	13.885	464.80	462.80	2
18	$C_{16}H_{25}Cl_9$	536.5	14.794	500.90	498.90	2
19	$C_{16}H_{24}Cl_{10}$	571.0	-	534.90	532.90	2
20	$C_{17}H_{31}Cl_5$	412.5	13.649	376.90	374.90	3
21	$C_{17}H_{30}Cl_6$	447.0	13.080	410.90	408.90	3
22	$C_{17}H_{29}Cl_7$	481.5	13.779	444.90	442.90	3
23	$C_{17}H_{28}Cl_8$	516.0	14.601	478.80	476.80	3
24	$C_{17}H_{27}Cl_9$	550.5	15.483	514.90	512.90	3
25	$C_{17}H_{26}Cl_{10}$	585.0	-	548.90	546.90	3
26	Dechlorane 603	638.0	14.800	236.9	238.90	1,2,3,4

a. 运行方法号 1、2、3、4 分别对应 C_{10}/C_{15} 、 C_{11}/C_{16} 、 C_{12}/C_{17} 和 C_{13}/C_{14} 的 SIM 方法。内标的离子在所有方法中都采集。

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。



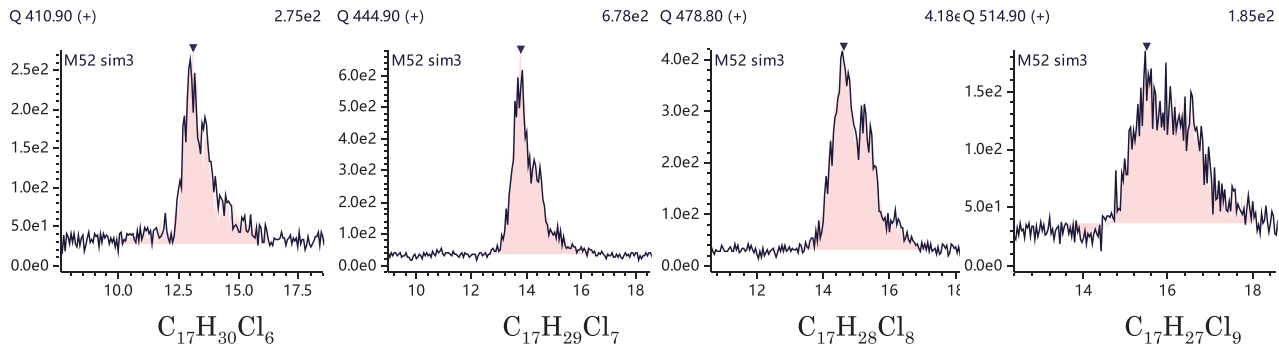


图4 氯含量 52% 的中链氯化石蜡标准品中不同单体 MC 图 (篇幅所限, 仅罗列响应较高的单体)

2.4 检测限

根据 10 µg/mL 的 52% 标样数据, 以 3 倍信噪比 (peak to peak) 计算中链氯化石蜡检出限, 如表 2 所示, Cl₅ 的 LOD 明显偏高, 这是由于 NCI 源对低氯的响应歧视所导致的; 部分 Cl₁₀ 同族体的 LOD 也偏高, 这与其在工业标准品中所占的百分比较低有关。

表 2 氯含量 52% 的标准品各单体的检测限 (LOD, µg/mL)

No.	名称	LOD	No.	名称	LOD
1	C ₁₄ H ₂₅ Cl ₅	18.52	13	C ₁₆ H ₂₉ Cl ₅	3.68
2	C ₁₄ H ₂₄ Cl ₆	24.00	14	C ₁₆ H ₂₈ Cl ₆	1.27
3	C ₁₄ H ₂₃ Cl ₇	1.99	15	C ₁₆ H ₂₇ Cl ₇	0.56
4	C ₁₄ H ₂₂ Cl ₈	2.40	16	C ₁₆ H ₂₆ Cl ₈	0.89
5	C ₁₄ H ₂₁ Cl ₉	9.17	17	C ₁₆ H ₂₅ Cl ₉	1.72
6	C ₁₄ H ₂₀ Cl ₁₀	-	18	C ₁₆ H ₂₄ Cl ₁₀	34.48
7	C ₁₅ H ₂₇ Cl ₅	7.58	19	C ₁₇ H ₃₁ Cl ₅	22.90
8	C ₁₅ H ₂₆ Cl ₆	0.83	20	C ₁₇ H ₃₀ Cl ₆	3.28
9	C ₁₅ H ₂₅ Cl ₇	0.54	21	C ₁₇ H ₂₉ Cl ₇	1.23
10	C ₁₅ H ₂₄ Cl ₈	0.66	22	C ₁₇ H ₂₈ Cl ₈	2.07
11	C ₁₅ H ₂₃ Cl ₉	2.97	23	C ₁₇ H ₂₇ Cl ₉	5.83
12	C ₁₅ H ₂₂ Cl ₁₀	14.22	24	C ₁₇ H ₂₆ Cl ₁₀	-

2.5 样品测定结果

根据图 1 的前处理流程, 检测了某土壤样品的 MCCPs, 样品的 GCMS 谱图见图 5。

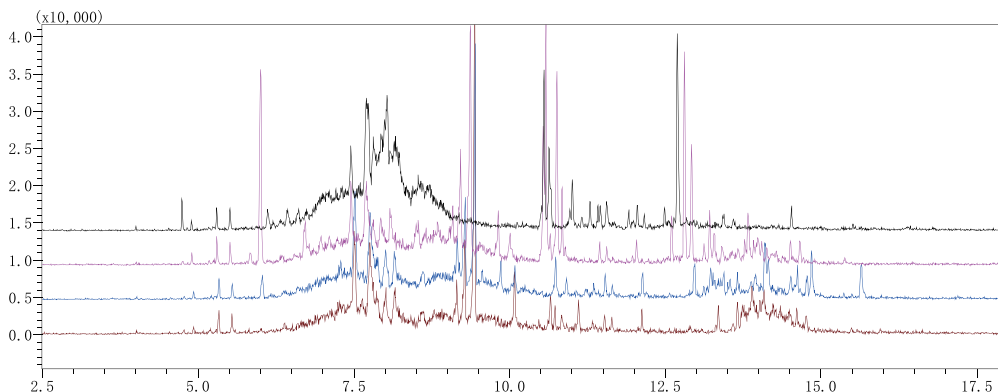


图 5 典型土壤样品的色谱图

(为了提高分析的灵敏度和重现性, 该方法同一个样品运行 4 针, 从上往下依次为 C₁₀/C₁₅、C₁₁/C₁₆、C₁₂/C₁₇ 和 C₁₃/C₁₄ 的谱图。)

对于样品定量，根据公式 (1) - (4)，首先计算出氯含量，再根据校准曲线求得总响应因子，最后计算样品中的 MCCPs 总体浓度与同族体分布。该土壤样品的定量结果见表 3。

表 3 土壤样品 SCCPs 测定结果 ($\mu\text{g/g d.w.}$)

样品 ID	定量结果	替代物内标回收率 (%)
#1	1.3	83

图 6 展示了该样品的 24 种 MCCPs 同族体分布。从碳链分布看 C_{14} 和 C_{15} 是主要的组成，分别占到总 SCCPs 的 67% 和 27%；从氯原子取代数目看， Cl_7 和 Cl_8 是主要的成分。

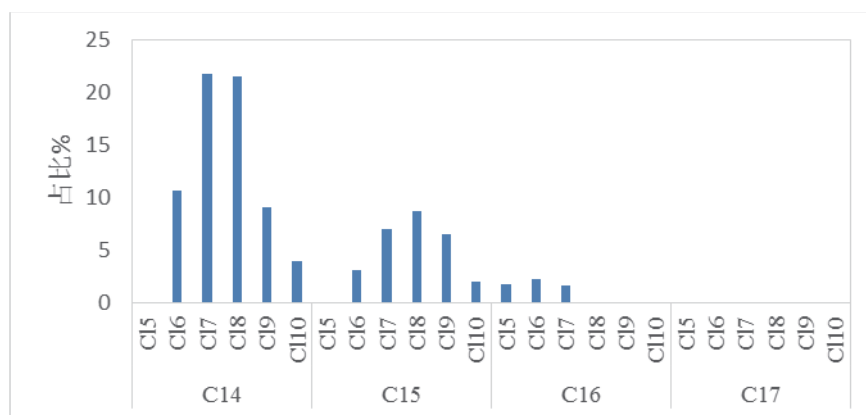


图 6 土壤样品 SCCPs 测定结果 ($\mu\text{g/g d.w.}$)

■ 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 负化学源测定土壤样品 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 ($R^2 > 0.95$)。以 3 倍信噪比 (peak to peak) 计算氯含量 52% 的 MCCPs 标准品各同族体的检出限，大多数组分 LOD 范围在 0.54-35 $\mu\text{g/mL}$ ，且 LOD 与 NCI 源对氯取代数目的敏感性以及标准品组成紧密相关。考察土壤实际样品，样品中 C_{14} 和 C_{15} 是主要的组分，分别占到总 SCCPs 的 67% 和 27%。本方法可以考察 MCCPs 的浓度和同族体分布，为研究 MCCPs 的污染来源，迁移转化等提供技术支持。

岛津应用云

