

GCMS (NCI) 法测定运动场地面层合成材料中短链氯化石蜡

GCMS-359

摘要: 本文建立了气相色谱质谱法负化学离子化方式检测运动场地面层合成材料中短链氯化石蜡 (C_{10} - C_{13}) (SCCPs) 的定量方法。样品经正己烷超声萃取 60min, 提取液使用浓硫酸净化后, 使用 GCMS 对 SCCPs 的 24 组同系物进行分离和检测。在 5.0 mg/L 浓度下, 连续 6 次进样, SCCPs 24 组同系物峰面积 RSD% 值均小于 10.0%。以 3 倍信噪比 (peak to peak) 计算检测限, 24 组同系物检测限在 0.049 mg/L-2.53 mg/L 之间。加标回收实验中, 加标浓度为 25 mg/kg 和 100 mg/kg, SCCPs 平均加标回收率为 122.2% 和 107.5%。实验结果证明: 此方法能够较为准确的测定运动场地面层合成材料中短链氯化石蜡的含量。

关键词: GCMS NCI 短链氯化石蜡

氯化石蜡是正构烷烃的氯化衍生物, 由于其稳定性、黏性、耐火性和低蒸气压, 被作为金属切割添加剂和润滑剂、油漆和密封剂的塑化剂、胶黏剂配方和阻燃剂等广泛地使用。氯化石蜡是运动场地面层合成材料中主要的有毒氯化物, 按碳链长不同可分为短链氯化石蜡 (short chain chlorinated paraffins, SCCPs, C_{10} - C_{13})、中链氯化石蜡 (medium chain chlorinated paraffins, MCCPs, C_{14} - C_{17}) 和长链氯化石蜡 (long chain chlorinated paraffins, LCCPs, C_{18} - C_{30})。根据

文献报道, SCCPs 毒性较中长链氯化石蜡大, 所以受到了广泛的关注。

本文参考 GB 36246-2018《中小学合成材料面层运动场地》附录 G, 采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪结合负化学离子化方式 (NCI) 建立了运动场地面层合成材料中 SCCPs 的内标定量方法, 该方法简单方便, 能够较为准确的检测运动场地面层合成材料中短链氯化石蜡的含量。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

色谱柱: SH-Rxi-5 Sil MS, 30 m×0.25 mm×
0.25 μm

柱温程序: 80°C (0 min)_40°C /min_300°C (5 min)

进样口温度: 300°C

进样方式: 不分流进样

进样量: 1 μL

柱流量: 2 mL/min

离子化方式: NCI

反应气: 异丁烷, 99.95%

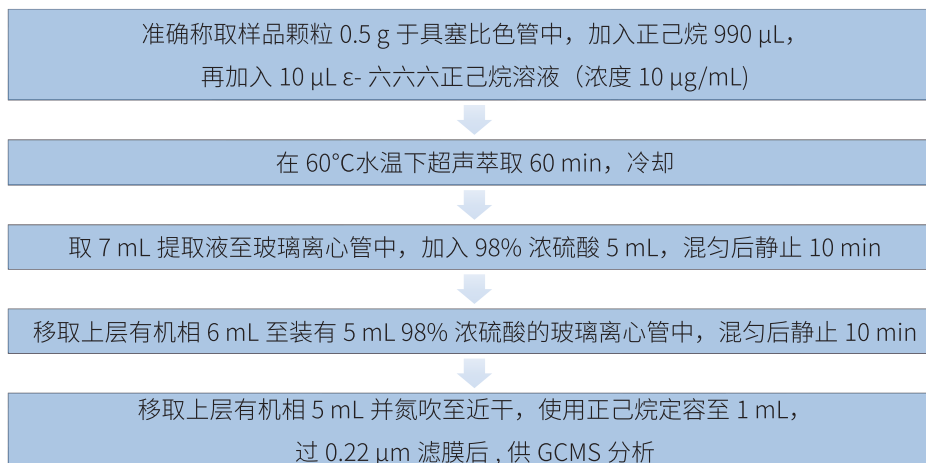
反应气压力: 70 kPa

离子源温度: 200°C

接口温度: 280°C

采集模式: SIM, 参数见表 1

■ 样品前处理



■ 结果与讨论

3.1 短链氯化石蜡标准溶液配制

将浓度为 100 μg/mL，氯含量为 51.5%、55.5% 和 63.0% 的短链氯化石蜡（C₁₀-C₁₃）标准溶液等比例混合，充分混匀后用正己烷将其配置成 5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、25 mg/L、40 mg/L、50 mg/L 的系列 SCCPs 标准标液，选取 ε- 六六六作为内标，准确添加到标液中，浓度为 0.05 mg/L。

3.2 短链氯化石蜡 TIC 图

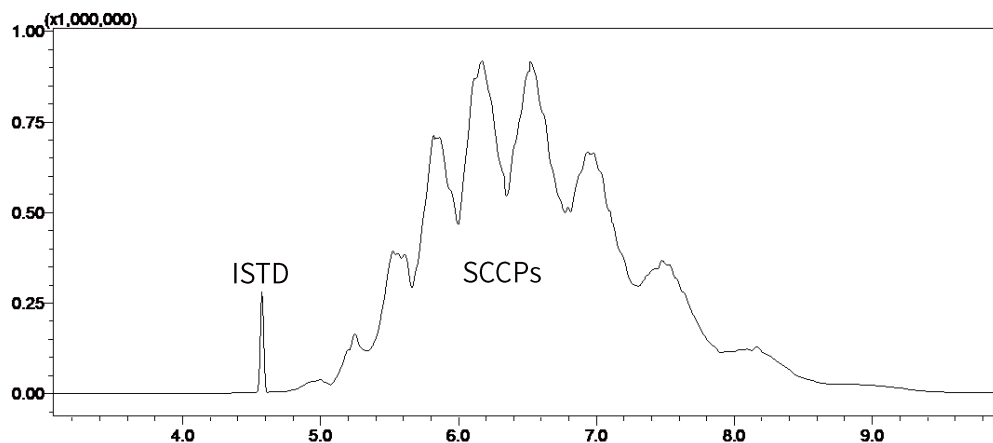


图 1 短链氯化石蜡 TIC 图 (50 mg/L)

表 1 SCCPs₂₄ 组同系物的保留时间及用于定量计算的 [M-Cl]⁺ 特征离子

SCCPs 同系物	保留时间 /min	m/z		SCCPs 同系物	保留时间 /min	m/z	
		定量离子	定性离子 (相对丰度 /%)			定量离子	定性离子 (相对丰度 /%)
C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	4.27-5.37	277.0	279.0(127.27)	C ₁₂ H ₂₁ Cl ₅	4.81-6.84	307.0	305.0(78.48)
C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	4.68-6.26	313.0	315.0(60.44)	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆	5.06-7.09	341.0	343.0(65.58)
C ₁₀ H ₁₅ Cl ₇	5.02-6.72	347.0	349.0(77.95)	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₇	5.36-7.93	375.0	377.0(75.50)
C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈	5.36-6.72	381.0	383.0(71.82)	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₈	5.96-8.61	409.0	411.0(96.06)

C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉	5.34-8.60	415.0	417.0(17.17)	C ₁₂ H ₁₇ Cl ₉	6.33-9.32	445.0	443.0(91.01)
C ₁₀ H ₁₂ Cl ₁₀	6.33-9.02	449.0	451.0(24.80)	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₁₀	6.76-9.43	479.0	477.0(81.69)
C ₁₁ H ₁₉ Cl ₅	4.49-6.46	293.0	291.0(78.24)	C ₁₃ H ₂₃ Cl ₅	4.95-7.70	321.0	319.0(72.08)
C ₁₁ H ₁₈ Cl ₆	4.77-6.68	327.0	329.0(62.93)	C ₁₃ H ₂₂ Cl ₆	5.16-8.00	355.0	357.0(93.16)
C ₁₁ H ₁₇ Cl ₇	5.33-6.77	361.0	363.0(79.86)	C ₁₃ H ₂₁ Cl ₇	5.42-8.77	389.0	391.0(80.41)
C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈	5.35-7.98	395.0	397.0(91.41)	C ₁₃ H ₂₀ Cl ₈	6.16-9.37	423.0	425.0(93.06)
C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉	5.46-9.01	429.0	431.0(90.78)	C ₁₃ H ₁₉ Cl ₉	6.64-9.55	459.0	457.0(94.51)
C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀	6.40-9.32	463.0	465.0(34.88)	C ₁₃ H ₁₈ Cl ₁₀	7.17-9.85	493.0	491.0(79.11)

3.3 短链氯化石蜡及部分同系物标准曲线

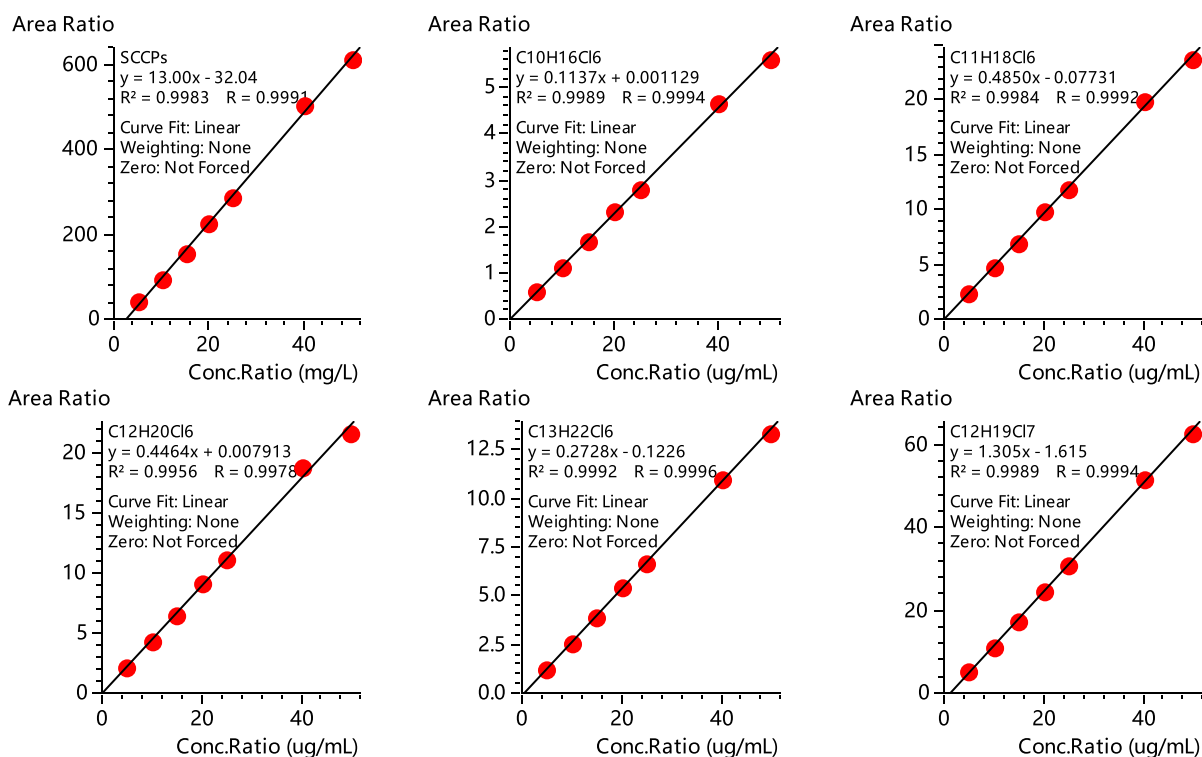
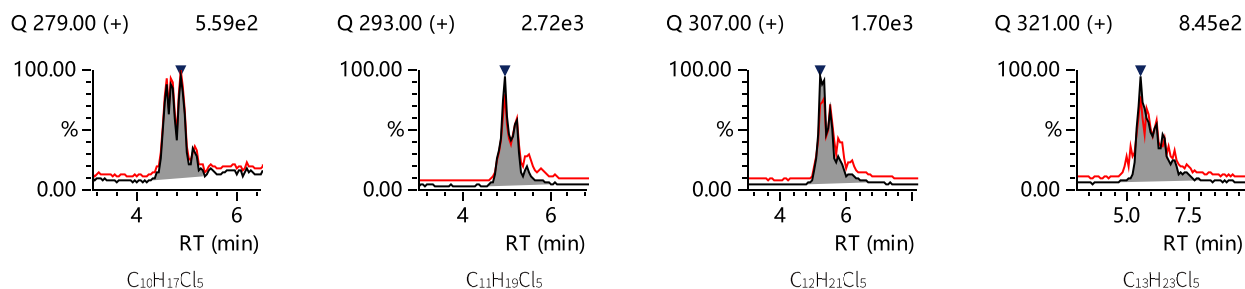


图 2 短链氯化石蜡及部分同系物标准曲线 (浓度范围 5~50 mg/L)



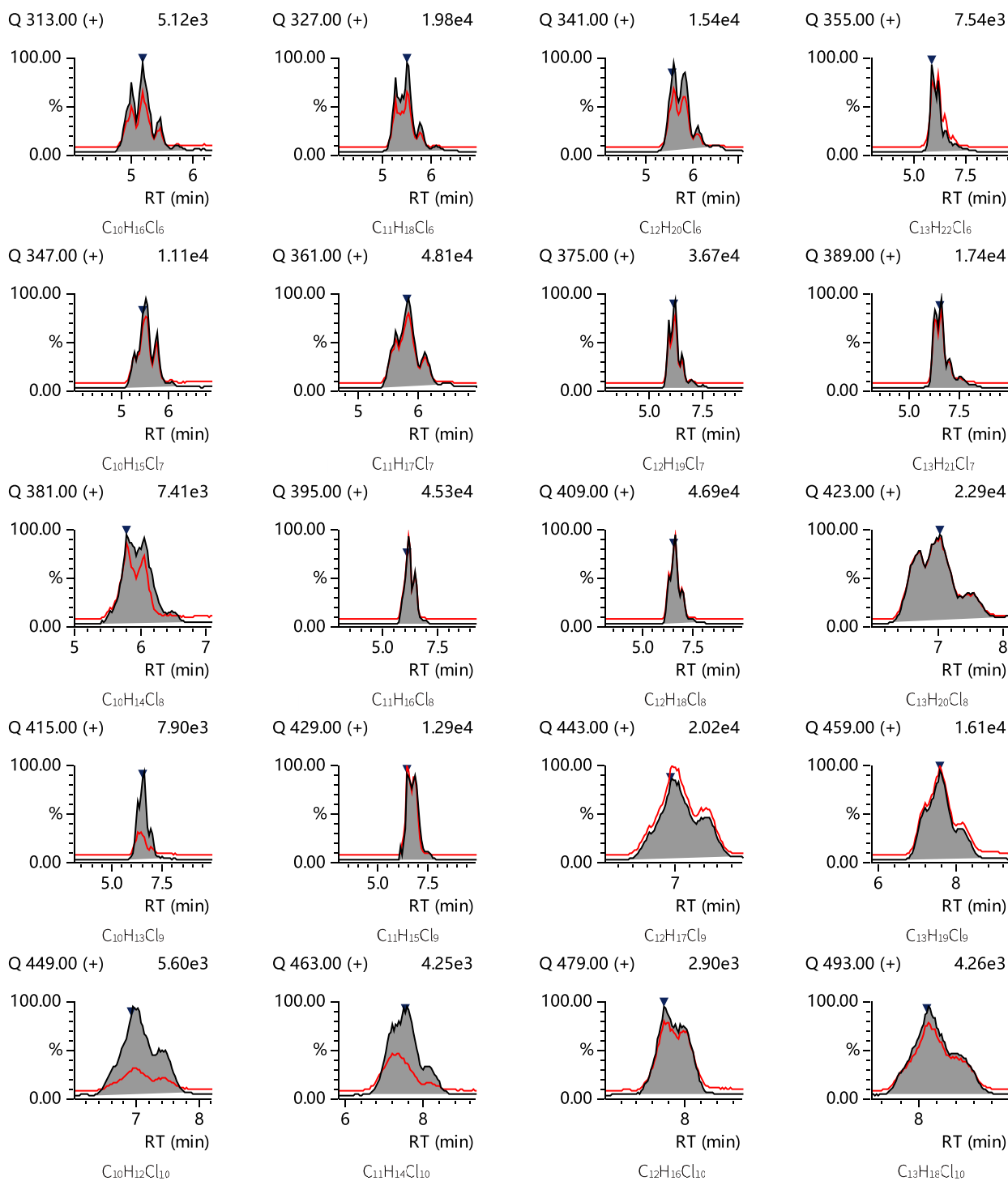


图3 短链氯化石蜡 24 组同系物质量色谱图 (50 mg/L)

3.4 精密度及检测限

对 5 mg/L 的标准样品, 重复进样 6 次, 对定量离子积分得质量色谱图面积, 6 次测定峰面积重复性见表 2。根据 5 mg/L 的标样数据, 以 3 倍信噪比 (peak to peak) 计算短链氯化石蜡 24 组同系物检出限, 如表 2 所示。

表 2 短链氯化石蜡 24 组同系物线性相关系数、重复性及检出限

SCCPs 同系物	线性相关 系数 /R ²	RSD % (n=6)	LOD (mg/L)	SCCPs 同系物	线性相关 系数 /R ²	RSD % (n=6)	LOD (mg/L)
C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	0.9978	6.16	2.53	C ₁₂ H ₂₁ Cl ₅	0.9970	3.56	0.85
C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	0.9989	7.99	0.53	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆	0.9956	8.35	0.24
C ₁₀ H ₁₅ Cl ₇	0.9983	8.87	0.21	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₇	0.9989	8.77	0.054
C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈	0.9983	8.09	0.37	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₈	0.9976	6.94	0.049
C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉	0.9971	9.58	0.36	C ₁₂ H ₁₇ Cl ₉	0.9964	6.84	0.18
C ₁₀ H ₁₂ Cl ₁₀	0.9965	7.98	0.67	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₁₀	0.9902	6.93	2.08
C ₁₁ H ₁₉ Cl ₅	0.9983	8.36	0.67	C ₁₃ H ₂₃ Cl ₅	0.9948	7.25	2.12
C ₁₁ H ₁₈ Cl ₆	0.9984	8.53	0.17	C ₁₃ H ₂₂ Cl ₆	0.9992	9.62	0.23
C ₁₁ H ₁₇ Cl ₇	0.9972	7.76	0.078	C ₁₃ H ₂₁ Cl ₇	0.9987	8.56	0.12
C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈	0.9984	7.05	0.057	C ₁₃ H ₂₀ Cl ₈	0.9982	7.49	0.17
C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉	0.9972	6.69	0.23	C ₁₃ H ₁₉ Cl ₉	0.9961	6.21	0.24
C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀	0.9948	7.64	0.91	C ₁₃ H ₁₈ Cl ₁₀	0.9891	7.76	1.42

3.5 回收率实验

以运动场地面层合成材料为基质，进行加标回收测试，SCCPs 加标浓度为 25、100 mg/kg，加标样品前处理过程如前述样品前处理过程，加标样品回收率结果见表 3。

表 3 短链氯化石蜡加标回收率实验结果

化合物	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	平均回收率 (%)
SCCPs	25	112.0	122.2
		116.6	
		138.7	
	100	108.9	107.5
		98.5	
		115.2	

3.6 运动场地面层合成材料测定结果

使用 NCI-GCMS 法对中小学运动场地常用的 4 种面层合成材料进行分析，样品中 SCCPs 谱图如图 3，样品测试结果见表 4。

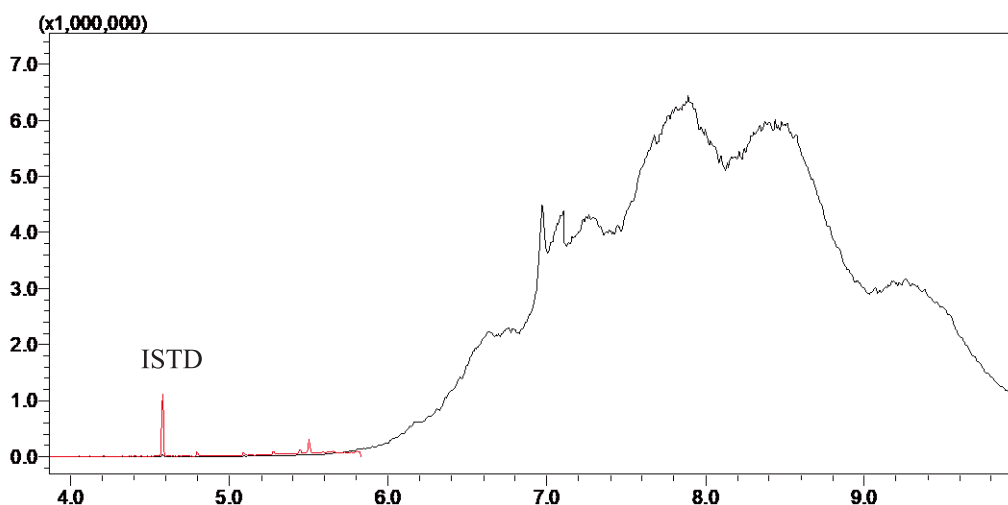


图3 运动场地面层合成材料样品谱图

表4 4种运动场地面层合成材料中 SCCPs 含量

样品	含量 (mg/kg)	样品	含量 (mg/kg)
塑胶跑道 1#	19.27	塑胶跑道 3#	8.89
塑胶跑道 2#	3.44	塑胶跑道 4#	185.84

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪结合负化学离子源 (NCI) 检测运动场地面层合成材料中的短链氯化石蜡 (C₁₀-C₁₃) 含量。实验结果表明: 对 SCCPs 24 组同系物进行独立分析, 在 5.0 mg/L 浓度下, 连续 6 次进样, 24 组同系物峰面积 RSD% 值均小于 10.0%。以 3 倍信噪比 (peak to peak) 计算检测限, 24 组同系物检测限分布在 0.049 mg/L-2.53 mg/L 之间。对运动场地面层合成材料样品进行加标回收实验, 加标浓度为 25 mg/kg 和 100 mg/kg, SCCPs 平均加标回收率分别为 122.2% 和 107.5%。此方法能够较为准确的测定运动场地面层合成材料中短链氯化石蜡的含量。

参考文献:

1. Reth M, Zencak Z, Oehme M. New quantification procedure for the analysis of chlorinated paraffins using electron capture negative ionization mass spectrometry. J Chromatogr A, 2005, 1081: 225.
2. Tomy G T, Stern G A, Muir D C G, et al. Quantifying C₁₀-C₁₃ polychloroalkanes in environmental samples by high-resolution gas chromatography/electron capture negative ion high-resolution mass spectrometry. Anal Chem, 1997, 69: 2762-2771
3. 袁博, 王亚韡, 傅建捷, 张庆华*, 江桂斌. 氯化石蜡分析方法的研究及土壤样品中氯化石蜡的测定. 科学通报, 2010, 55(19):1879-1885

岛津应用云

