

# LCMS-QTOF 测定水质中氯化石蜡

## LCMS-QTOF-063

**摘要：**短链氯化石蜡（SCCPs）是一种新型污染物，具有持久性、生物富集性以及潜在生物毒性。本研究使用岛津 LCMS-9050 超高效液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱联用仪，建立了水质中 SCCPs 的分析方法。通过氯含量 - 总响应因子作图，线性拟合相关系数良好 ( $R>0.93$ )；标准品溶液重复进样 6 次，实测氯浓度的相对标准偏差在 3% 以内；对空白样品进行加标回收率测试，实测氯浓度在 83.2%~84.4%。该方法仪器分析重现性好、结果较可靠，可有效应对水质样品中 SCCPs 的测定。

**关键词：**LCMS-Q-TOF 短链氯化石蜡 水质

### 技术特点：

- ❖ 通过 LCMS-9050 的高分辨特性，避免中链氯化石蜡等其它环境污染物对检测的干扰及影响。
- ❖ 氯含量 - 总响应因子线性拟合定量分析未知样品。

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。SCCPs 由于其具有持久性、生物富集性以及潜在生物毒性，而引起高度关注，被 IARC 归为 2B 类致癌物。全球主要市场均通过立法限制 SCCP 在成品中的使用，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。2022 年 12 月，SCCPs 纳入到生态环境部发布的《重点管控新污染物清单（2023 年版）》，标志着 SCCPs 的治理不仅是科研领域的前沿热点问题，如今更是提升到了“国策”

的高度。

由于 CPs 中部分低氯取代的 MCCPs 和高氯取代的 SCCPs 具有相近分子量，目前的色谱技术无法将其中各个化合物分离，用低分辨质谱也无法区分，采集所得的信号呈一鼓包形式，定量时以某一保留时间段的峰合并计算，且短链易受到中链的干扰，定量不准确。因此本研究采用高分辨质谱准确测定异构体的精确分子量来达到分辨不同异构体的目的。本文使用岛津 LCMS-9050 超高效液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱联用仪，建立了水质中 SCCPs 的分析方法。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 LCMS-9050 超高效液相色谱四极杆飞行时间质谱联用仪，具体配置为：

系统控制器：	CBM-40lite	脱气机：	DGU-403
输液泵：	LC-40B XR × 2	柱温箱：	CTO-40S
自动进样器：	SIL-40C XR	质谱仪：	LCMS-9050
色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.118		

### 1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack Scepter C18-120 (50 mm x 2.1 mm I.D., 1.9 μm)，岛津（上海）实验器材有限公司，P/N: 227-31012-03

流动相：A:10 mM 的乙酸铵水溶液；B: 甲醇

进样体积：5 μL

柱温：40°C

流速：0.5 mL/min

洗针液：甲醇 / 水 = 1:1 (v:v)

洗脱方式：梯度洗脱，初始浓度为 B 相 40%，时间程序见表 1。

表 1 液相梯度时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
2.00	Pumps	Pump B Conc.	40
4.00	Pumps	Pump B Conc.	100
6.50	Pumps	Pump B Conc.	100
7.00	Pumps	Pump B Conc.	40
10.50	Controller	Stop	

质谱条件

离子源参数

离子化模式：ESI-

雾化气流速：3.0 L/min

接口电压：-3.5 kV

干燥气流速：10.0 L/min

接口温度：300°C

加热气流速：10.0 L/min

D L 温度：250°C

加热模块温度：400°C

扫描模式：MS (m/z 200-1000)

1.3 样品前处理

样品前处理流程如图 1 所示：

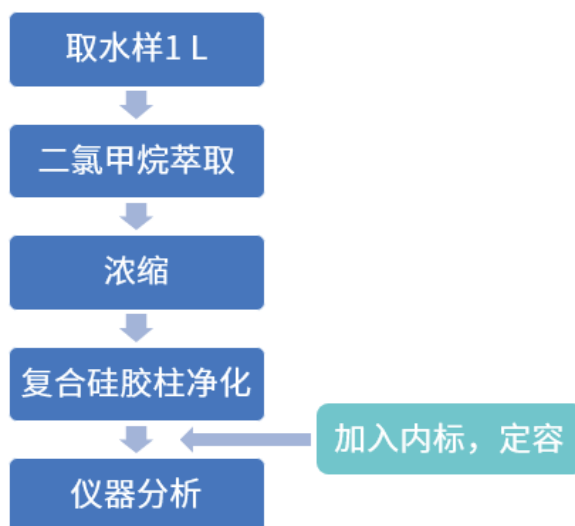


图 1 样品前处理流程示意图

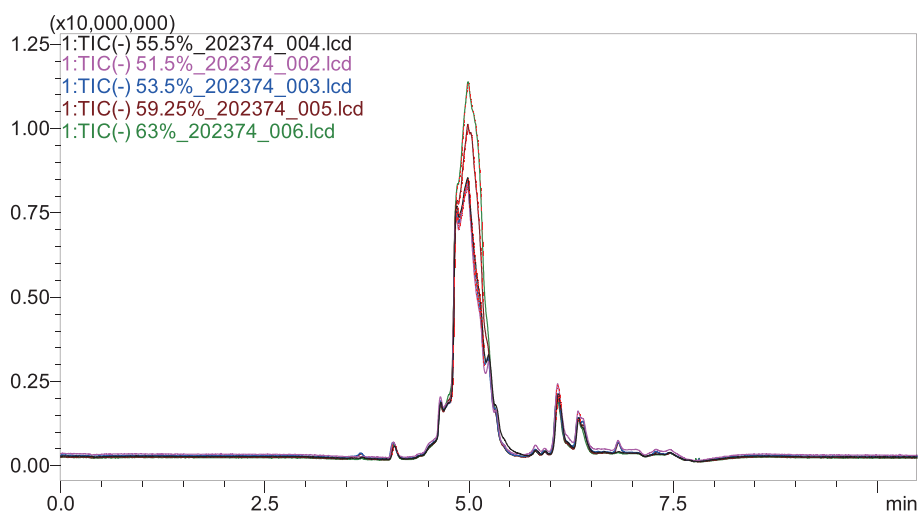
1.4 SCCPs 标准溶液配制

使用氯含量 - 总响应因子校正曲线法定量样品中的 SCCPs，将 10 μg/mL 氯含量为 51.5%、55.5%、63% 的 3 种标准溶液前两种等体积混合，后两种等体积混合，配制出氯含量为 53.5% 和 59.25% 的 2 种标准溶液，即获得 5 种氯含量的标准溶液。向上述 5 种氯含量的标准溶液中分别加入 20 μL 内标溶液（对羟基苯甲酸丁酯-d9，浓度 10.0 μg/mL），得到系列浓度 SCCPs 标准溶液。

■ 结果与讨论

2.1 SCCPs 总离子流图

将 1.4 中标准品溶液按照 1.2 分析条件上机分析，5 种不同氯含量的短链氯化石蜡标准品色谱图如图 2 所示。


 图2 5种不同氯含量的短链氯化石蜡（浓度 10  $\mu\text{g/mL}$ ）标准品色谱图

## 2.2 SCCPs 同族体信息

本研究包含  $\text{C}_{10-13}$  和  $\text{Cl}_{4-12}$  组合范围内的 36 个同族体和 1 个内标，其信息如表 2 所示，典型 SCCPs 同族体的 EIC 图如图 3 所示。

表 2 短链氯化石蜡同系物及内标保留时间及定量离子

No.	名称	定量离子 (m/z)	No.	名称	定性离子 (m/z)
1	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_4$	277.0079	19	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Cl}_4$	305.0403
2	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}_5$	312.9665	20	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{Cl}_5$	340.9978
3	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_6$	346.9276	21	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_6$	374.9589
4	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_7$	380.8886	22	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{Cl}_7$	408.9199
5	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_8$	416.8467	23	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_8$	444.8780
6	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_9$	450.8077	24	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{Cl}_9$	478.8390
7	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_{10}$	484.7687	25	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_{10}$	512.8001
8	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_{11}$	518.7298	26	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Cl}_{11}$	546.7611
9	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_{12}$	554.6879	27	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_{12}$	582.7192
10	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Cl}_4$	291.0246	28	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{Cl}_4$	319.0559
11	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Cl}_5$	326.9822	29	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{Cl}_5$	355.0135
12	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Cl}_6$	360.9432	30	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{Cl}_6$	388.9745
13	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}_7$	394.9043	31	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{Cl}_7$	422.9356
14	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Cl}_8$	430.8624	32	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{Cl}_8$	458.8937
15	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}_9$	464.8234	33	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Cl}_9$	492.8547
16	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_{10}$	498.7844	34	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Cl}_{10}$	526.8157
17	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}_{11}$	532.7454	35	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Cl}_{11}$	560.7767
18	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_{12}$	568.7035	36	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Cl}_{12}$	596.7348
IS	对羟基苯甲酸丁酯-d9	202.1435			

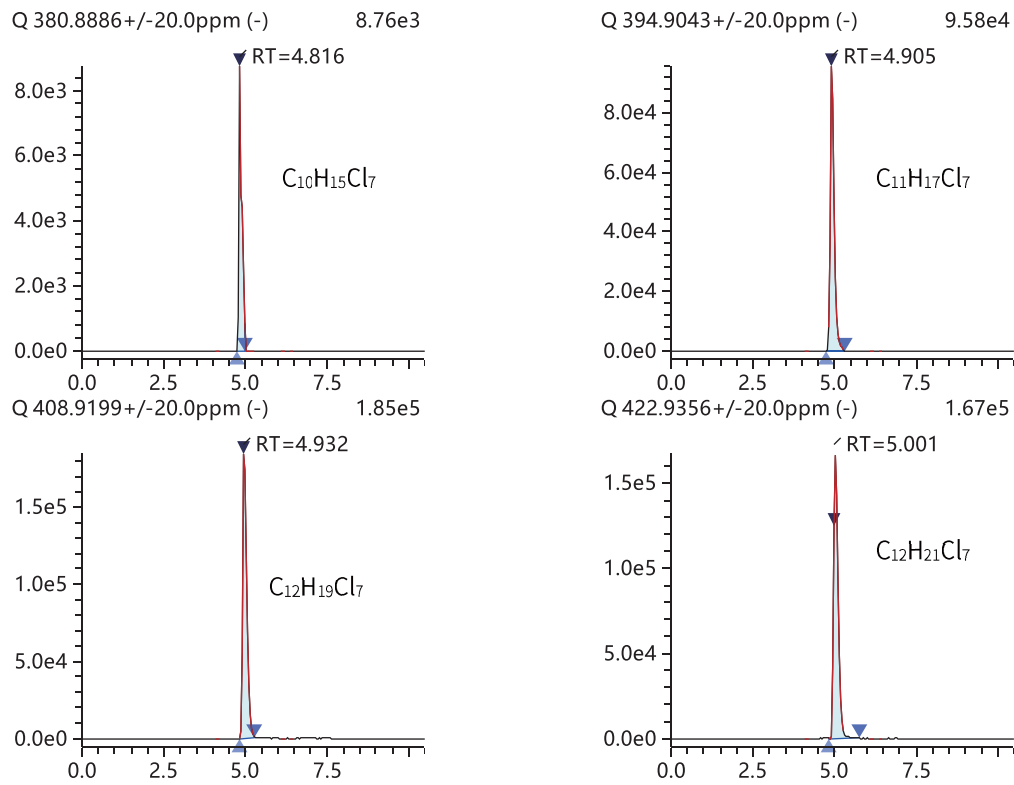


图3 SCCPs 标准溶液中部分物质的提取离子流色谱图

### 2.3 标准曲线

标准曲线建立方法参考 Reth 等人的论文<sup>[1]</sup>。本实验选取 50 μg/mL 系列标准品（包含 7 个氯含量），采用实测氯含量和总响应因子做线性拟合。结果如图 4 所示。

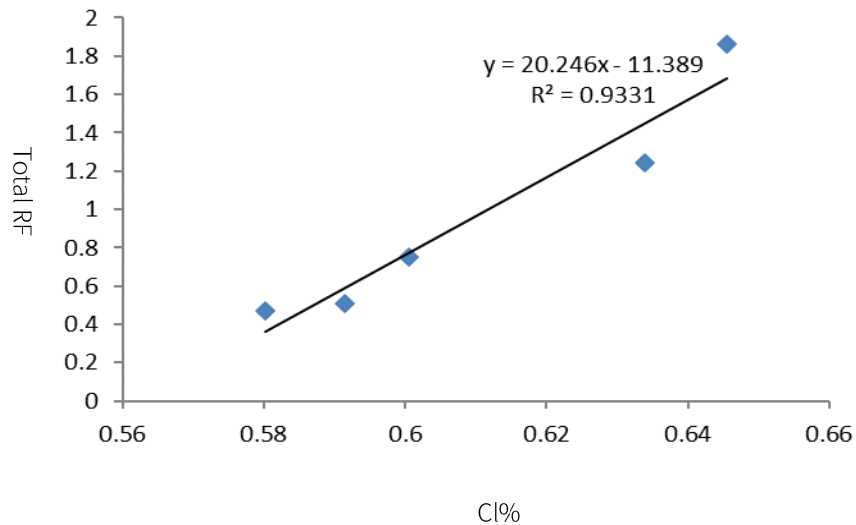


图4 氯含量 - 总响应因子曲线及线性相关系数

### 2.4 精密度实验

本实验采用 10 μg/mL 浓度下，氯含量 55.5% 标准样品，重复进样 6 次，结果见表 3。

表 3 氯含量 55.5% 重现性 (µg/mL)

	#1	#2	#3	#4	#5	#6	RSD (%)
实测氯浓度	9.84	9.32	9.78	10.00	9.96	10.01	2.63

## 2.5 加标回收率及样品测试

按照 1.2 分析条件对实际样品进行测试，样品中未检出 SCCPs。取上述实际样品，加入氯含量 55.5% 标准样品进行加标回收率测定，平行测定 3 次，其实测氯浓度在 83.2%~84.4% 之间。

表 4 加标回收率结果 (%) (n=3)

	平行 1	平行 2	平行 3
实测氯浓度	83.7	83.2	84.4

## ■ 结论

本文利用岛津 LCMS-9050 超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱联用仪，测定短链氯化石蜡的精确分子量数，建立了水质中 SCCPs 的分析方法。该方法排除中链氯化石蜡对短链氯化石蜡测定的干扰问题，解决了短链氯化石蜡测不准的难题，为测定短链氯化石蜡含量提供了可靠的检测方法。

### 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

