

气相色谱 - 质谱法测定电子电器产品中短链氯化石蜡

余玮 余翀天

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词

ISQ 单四级杆质谱仪；电子电器；TG-5SILMS 色谱柱

目标

建立简单，高效的气相色谱质谱检测方法，灵敏、快速测定电子电器产品中短链氯化石蜡的含量。

引言

短链氯化石蜡 (SCCP) chloro (Short Chain Chlorinated Paraffins), 按含氯量可分为：42%、48%、50-52%、65-70% 四种。前三者淡黄色粘稠液体，后者为黄色粘稠液体。其被广泛使用在电缆中，也可用于制水管、地板、薄膜、人造革、塑料制品和日用品等。主要用作阻燃剂及增塑剂。短链氯化石蜡具有生物毒性，影响免疫系统和生殖系统。被认为是对环境危险的物质，对水生物有很强的毒性，并对水生环境带来长期负面影响^[1]。

在欧盟 REACH 法规中，SCCP 也被定义为高度关注物质即 SVHC。产品当中如果含有此类物质并达到一定程度，企业需要向欧盟化学品管理局申请授权或通报，也可能被要求将相关信息传达给下游买家或普通消费者^[1]。SCCPs 被列在美国环境保护局 (EPA) 的 TRI (Toxic Release Inventory) 名单中；被加拿大环境保护法列为优先有毒物质；并且也被列入欧洲水框架指令的优先危险物质名单中。因此，加强对 SCCPs 的管控已经成为各国检测行业的重要任务^[1]。中链氯化石蜡环保测试要求值在 50 mg/Kg，短链氯化石蜡环保测试要求值在 30mg/kg。

目前，SCCP 测试方法有以下几种：GCMS 电子电离法：标品可定量，但几乎无法区别 MCCP（中链氯化石蜡）与 SCCP（短链氯化石蜡）。GC-ECD 法：仪器简单，可定量，但同样无法区别 MCCP 与 SCCP。这两种方法，实际样品分析中极难定性定量，因为基质较标品杂，同时国产氯化石蜡通常是 C9-C25 的混合物。还有一种碳骨架法，是



定性最佳方法，定量准确度也高。但需要加氢催化，短链氯化石蜡检测 C10-13 的饱和烃，中链检测 C14 - 17 的饱和烃，GC/FID/MS 检测。催化剂为氯化钯。GC 载气为氢气，操作极为繁琐。

结合 ThermoFisher 真空锁技术，可随时更换 CI 源的特点，采用气相色谱 - 负化学源质谱 (CI) 进行定性、定量。本方法操作简单，检出限远低于标准限定要求^[2]。

仪器

Trace1310-ISQ 气相色谱质谱联用仪，配 EI、CI 源 (Thermo Scientific)；AS1310 自动进样器 (Thermo Scientific) 漩涡混合器 (Thermo Scientific)

耗材

色谱柱: TG-5SiIMS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) (Thermo Scientific, PN:26096-1420)

试剂与标准品

42%、48%、50-52% 短链氯化石蜡标准品: 含量 ≥ 95.0%,

Dr.Ehrenstorfer ,

甲苯, 色谱纯

标准溶液的制备: 将 42%、48%、50-52% 三种短链氯化石蜡标准品 1:1:1 混和。配制成 2ug/mL、4ug/mL、6ug/mL、8ug/mL、10ug/mL 的标准曲线。

样品前处理

准确称取 0.5g 样品, 粉碎至粒径 ≤ 1mm。加入甲苯溶液 120ml, 70°C 索氏提取 6 小时, 取样, 待 GCMS 分析。

实验条件

色谱柱: TG-5SiIMS (30m × 0.25mm × 0.25μm,

PN: 26096-1420) ;

柱温: 80°C (1min), 15°C /min 升至 300°C (10min);

进样模式: 不分流进样, 不分流时间为 1min; 进样量: 1 μL;

进样口温度: 280°C ;

载气: 氦气 (99.999%) , 恒流模式, 1 mL/min;

质谱离子源温度: 300°C , 传输线温度: 300°C ;

扫描模式:

EI 方法: 传输线温度: 280°C ; 离子源温度: 250°C ;

SCAN 范围: 50-550; SIM: 89、115

NCI 方法: 传输线温度: 280°C ; 离子源温度: 220°C ;

甲烷气流量: 1.5ml/min, SCAN 范围: 50-550 选择离

子: 347/349 (C10); 361/363 (C11); 375/377 (C12); 389/391

(C13)

结果与讨论

EI 与 CI 谱图对比: 图 1 为短链氯化石蜡的 EI 总离子流图及选择离子图谱, 由图中可以看出 EI 总离子流图不能进行很好的定性定量判别, 同时不能区分不同碳含量组分 (C10、C11、C12、C13); 图 2 为短链氯化石蜡的 CI 总离子流图及不同碳含量组分 (C10、C11、C12、C13) 的选择离子图谱, 由此可见, CI 更能摒弃基质干扰, 更好地进行短链氯化石蜡定性定量判别。

线性关系: 将标准中间液 (100mg/L) 用甲苯稀释配制成系列浓度 2、4、6、8、10mg/L 的标准溶液, 以测定峰面积为纵坐标, 以对应标准溶液浓度为横坐标, 绘制标准曲线如表 1 所示。结果表明, 在 2-10mg/L 范围内具有良好线性关系。

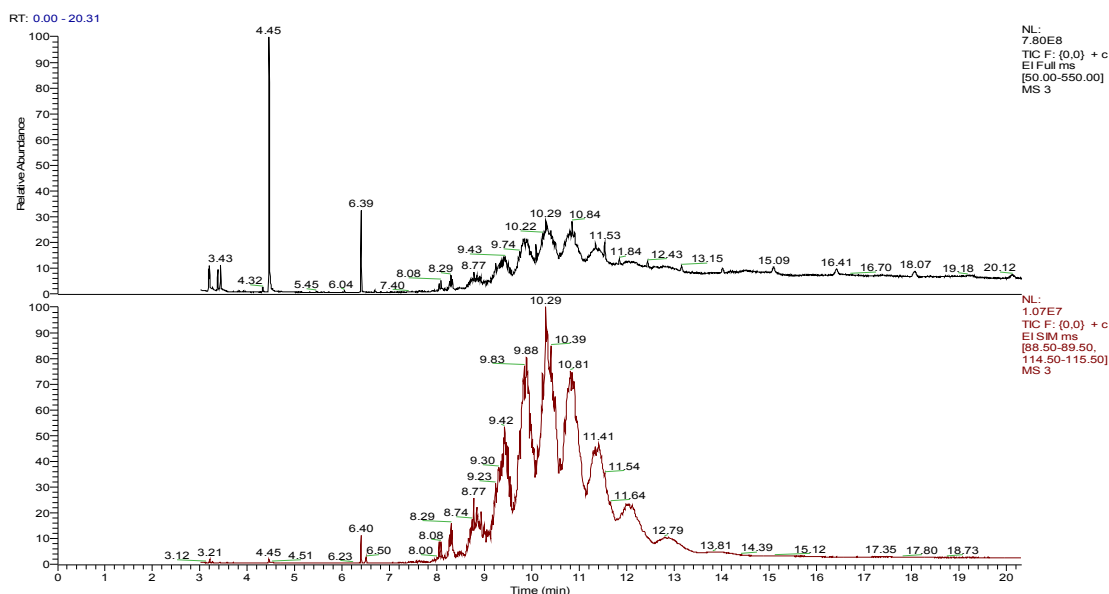


图 1. 标准品 EI 总离子流图及 SIM 图 (特征离子: 69、115)

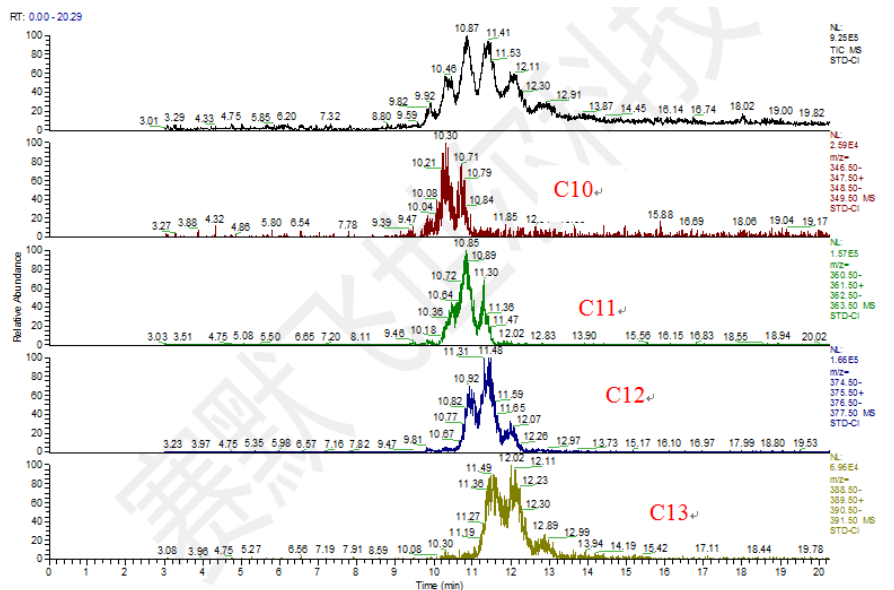


图 2. 标准品 CI 总离子流图及 SIM 图 (特征离子 347/349(C10); 361/363(C11); 375/377(C12); 389/391(C13))

表 1. 保留时间及线性

序号	化合物	保留时间 /min	线性范围 / mg/L	相关系数
1	C11	10.21, 10.30, 10.79	2-10	0.9991
2	C12	10.92, 11.48, 12.07	2-10	0.9962
3	C13	11.49, 12.02, 12.99	2-10	0.9950

实际样品测定

利用建立的分析方法，采用化学电离方式分别分析短链氯化石蜡样品，谱图见下：样品中含有少量 C12、C13 短链氯化石蜡组分，低于线性最低点 2ppm，该样品用 EI 扫描时干扰非常大，使用 NCI 扫描时干扰小，可以有效进行判别，表明 TRACE 1310 ISQ-NCI 能很好的去除干扰，准确的对 SCCP 进行定量和定性。

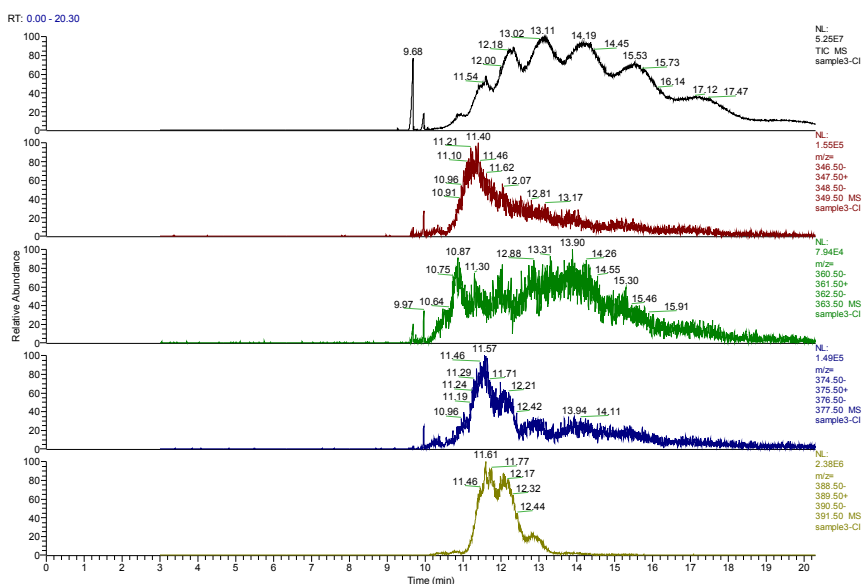


图 3. 实际样品的 CI 总离子流图及 SIM 图 (特征离子 347/349(C10); 361/363(C11); 375/377(C12); 389/391(C13))

结论

样品中 C12、C13 短链氯化石蜡组分，该样品用 EI 扫描时干扰非常大，使用 NCI 扫描时干扰小，可以有效进行判别，表明 TRACE 1310 ISQ-NCI 能很好的去除干扰，准确的对 SCCP 进行定量和定性。上述分析结果表明，TRACE 1310-ISQ NCI 气相色谱质谱联用仪有非常高的灵敏度，同时仪器重现性好，稳定性佳，能够非常好的 SCCP 定量定性的分析。

参考文献

- [1] 唐恩涛, 姚丽芹. 氯化石蜡行业现状及发展趋势 [J]. 中国氯碱, 2005 (2): 1-3.
- [2] SN/T 2570-2010 皮革中短链氯化石蜡的测定 气相色谱法

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

免费服务热线：800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
S C I E N T I F I C