



# 超声提取-浓硫酸萃取净化-负化学电离源气质联用测定运动场地合成材料面层中的短链氯化石蜡

## 前言

短链氯化石蜡（short chain chlorinated paraffins, SCCPs）是链长为10~13个碳原子的氯代烃混合物，氯含量为40~70%。其由石蜡经氯化制得，由于具有增塑和阻燃的功能，常被添加到塑胶跑道中。SCCPs具有远距离环境迁移能力、难降解、生物蓄积性和生态毒性等特点，被国际癌症研究机构划归为致癌2B类物质。我国于2018年11月强制执行的GB 36246—2018标准，对运动场地合成材料面层和非固体原料中SCCPs的含量进行了限制，规定合成材料面层成品和非固体原料中SCCPs含量均不得超过1.5 g/kg。

## Abstract

本应用采用超声提取-浓硫酸萃取净化-负化学电离源气质联用法建立了测定运动场地合成材料面层中的短链氯化石蜡（SCCPs）含量的方法。该方法对气相色谱和质谱的条件进行了优化，试样经超声提取、浓硫酸净化后，采用选择离子检测模式（SIM）扫描，外标法定量，并通过中链氯化石蜡（MCCPs）校正，排除假阳性干扰。

Author :

天美仪拓实验室设备（上海）有限公司 色谱市场部

## 实验部分

### 仪器配置

- SCION 456-GC-SQ气相色谱质谱联用仪，配备CI源；CP8400自动进样器
- 色谱柱：SCION-5ms 30m × 0.25mm × 0.25 μm (部件号SC32223)；

### 试剂

- 萃取溶剂：正己烷（色谱纯）
- 短链氯化石蜡（SCCPs, C<sub>10</sub>~C<sub>13</sub>）标准储备溶液：  
51.5%平均氯化度，100 mg/L  
55.5%平均氯化度，100 mg/L  
63.0%平均氯化度，100 mg/L
- 中链氯化石蜡（MCCPs, C<sub>14</sub>~C<sub>17</sub>）标准溶液
- 净化溶剂：浓硫酸（分析纯）

### 短链氯化石蜡（C<sub>10</sub>~C<sub>13</sub>）标准工作溶液的配制

将平均氯化度为51.5%、55.5%和63.0%的短链氯化石蜡（C<sub>10</sub>~C<sub>13</sub>）标准溶液等比例混合，充分混匀后，用萃取溶剂正己烷逐级稀释，得到5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、25 mg/L、50 mg/L、75 mg/L的系列标准工作溶液。

### 气相色谱-质谱分析条件

进样口温度 320°C

进样方式 不分流进样

载气及流速 He, 2 mL/min

升温程序 初温80°C，以40°C/min的速率升至280°C，保持5 min；

传输线温度 280°C

离子源温度 250°C

电离方式 电子捕获负化学电离源NCI, 50ev, 40μA

反应气 甲烷, 14.95psi

进样量 1μL



## 实验结果

### 电离能量的选择

使用负化学电离源，采用全扫描模式（SCAN），扫描范围270~495 amu，将电离能量分别设置为20ev、50ev、70ev、100ev、120ev、150ev，比较SCCPs的响应情况，所得SCCPs的TIC图见图1，由图1可知电离能量为20ev时，SCCPs的响应值较小，升至50ev之后，再增大电离能量，其响应值基本无变化。另经实验测试，在实际样品测定时对SCCPs产生较大干扰的是中长链氯化石蜡，因此选择能满足要求的较低的50ev作为测定的电离能量。

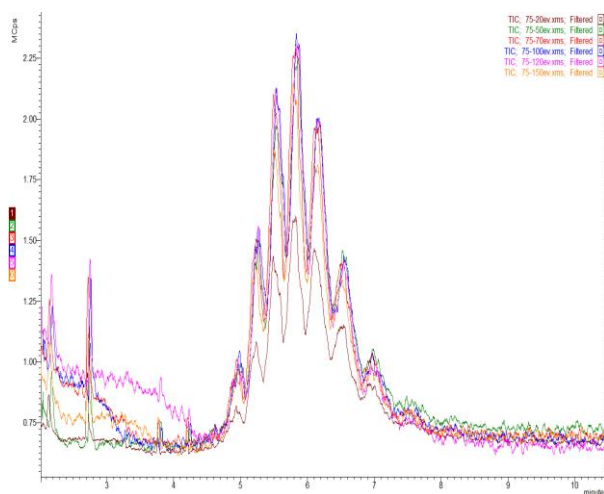


图1. 不同电离能量下SCCPs的TIC图对比

### SCCPs化合物定性

采用平均氯化度分别为51.5%、55.5%、63.0%配制的混合SCCPs标液，基本上覆盖了试样中可能含有的SCCPs化合物，混合标液中24种典型的化合物极性相似，在色谱柱上亦有相似的保留行为。SCCPs化合物总体上为五指簇峰，且一个峰中包含多种化合物，因此对24种组分的定性带来一定的困难。图2是SCCPs分别在SCAN和SIM模式下的总离子流图对比及与SIM模式下的MCCPs谱图对比，从图2上可以看出，SIM模式下的谱图峰形更好、噪音干扰更小、灵敏度更高，故而选用SIM模式进行定性和定量分析；且从MCCPs的TIC图可以看出其会对SCCPs的判定产生一定干扰，因此需要对每个组分都进行判定，具体见实际样品结果分析。

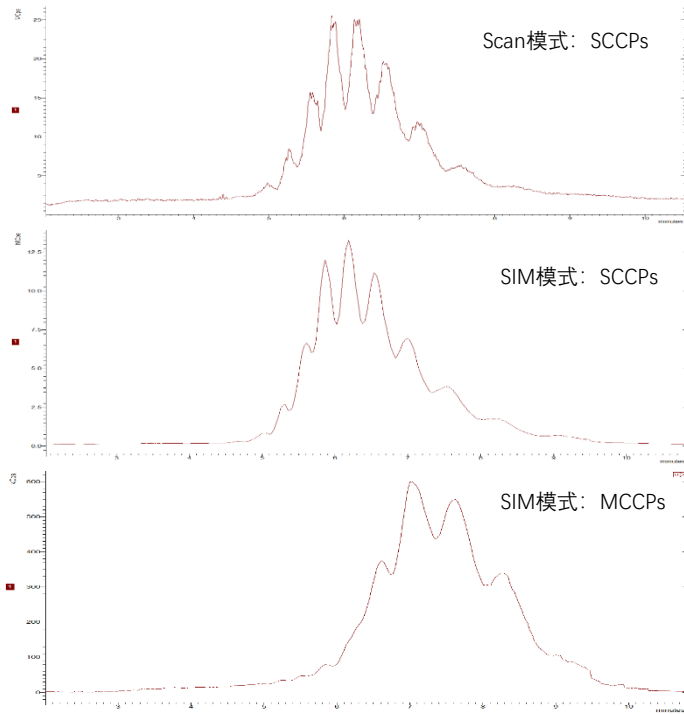


图2. SCAN 和SIM模式下的SCCPs谱图及SIM模式下MCCPs谱图对比

标准曲线的绘制

按照上述确定的实验条件依次从低浓度到高浓度进样并选用选择离子扫描模式（SIM），采用使用外标法校正，以24种SCCPs组分的色谱峰面积总和对混合标准溶液浓度作图，得到SCCPs的标准工作曲线，相关系数 $R^2$ 达0.9963，见图3。同时为进一步确定每种组分的出峰情况，分别计算24种组分的校正曲线，相关系数 $R^2$ 在0.9920~0.9994之间，24种SCCPs组分的保留时间、定量离子、辅助定性离子及线性相关系数（ $R^2$ ）详见下表1。由图3及表1可知，所有化合物各自的线性及总的定量校准曲线都达到了良好的线性关系，完全满足样品定性定量的要求。

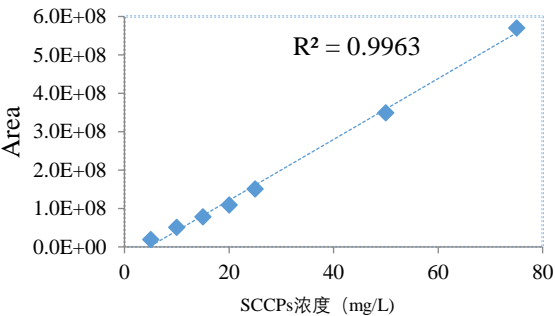


图3. SCCPs的校准曲线

表1. 线性结果

峰	RT (min)	化合物	定性离子	定量离子	回归系数 $R^2$	精密度 RSD (%，n=7)	平均回收率 (%，n=7)
1	4.66	C10H17Cl5	279	277	0.9992	3.30	93.46
2	5.19	C10H16Cl6	315	313	0.9983	4.03	96.09
3	5.52	C10H15Cl7	349	347	0.9992	2.33	94.22
4	5.82	C10H14Cl8	383	381	0.9966	2.13	93.51
5	6.54	C10H13Cl9	417	415	0.9952	3.07	94.06
6	6.97	C10H12Cl10	451	449	0.9985	3.03	90.99
7	4.94	C11H19Cl5	291	293	0.9994	3.38	93.28
8	5.50	C11H18Cl6	329	327	0.9993	4.16	92.95
9	5.79	C11H17Cl7	363	361	0.9974	2.53	92.78
10	6.13	C11H16Cl8	397	395	0.9950	2.22	93.63
11	6.60	C11H15Cl9	431	429	0.9954	2.85	95.23
12	7.38	C11H14Cl10	465	463	0.9959	2.58	95.90
13	5.23	C12H21Cl5	305	307	0.9978	2.21	93.85
14	5.56	C12H20Cl6	343	341	0.9966	2.62	91.94
15	6.10	C12H19Cl7	377	375	0.9953	2.67	91.97
16	6.50	C12H18Cl8	411	409	0.9944	2.74	94.04
17	7.09	C12H17Cl9	445	443	0.9960	2.79	95.54
18	7.76	C12H16Cl10	477	479	0.9966	3.03	95.43
19	5.54	C13H23Cl5	319	321	0.9963	3.09	91.34
20	5.82	C13H22Cl6	357	355	0.9943	3.00	91.34
21	6.22	C13H21Cl7	391	389	0.9935	2.88	92.65
22	6.99	C13H20Cl8	425	423	0.9956	3.01	94.39
23	7.61	C13H19Cl9	457	459	0.9958	2.91	95.20
24	8.31	C13H18Cl10	491	493	0.9920	2.07	94.97

回收率和精密度测定

选取空白基质溶液，对加标量为25 mg/L的样品重复测定7次，根据各化合物的响应值计算相对标准偏差和回收率，结果如表1所示，目标组分24种SCCPs化合物的RSD值在2.07~4.16%之间，平均回收率90.99~96.09%，说明该方法具有较好的准确度和重复性，结果可信。

实际样品分析

选取2种运动场地合成材料面层样品，利用建立好的方法进行分析，并通过对比MCCPs和SCCPs的谱图（保留时间、峰形、定性定量离子）对样品进行定性和定量分析。如图4所示，中长链氯化石蜡对SCCPs的测定明显存在较大干扰，尤其是样品1，仅看TIC图样品1在SCCPs出峰位置的总离子流色谱峰面积很大，远超过线性最高点（75mg/L）的峰面积，但实际SCCPs未检出。因此进一步比较各化合物的定

量离子和定性离子色谱图，并结合SCCPs和MCCPs标准溶液谱图，如图5（定量离子色谱图）和图8（定性离子色谱图）对于化合物 $C_{10}H_{17}Cl_5$ ，50 mg/L的MCCPs在目标位置不出峰，样品1是在目标峰后出峰且其保留时间与目标峰峰形存在较大偏差，样品2的保留时间与峰形都与SCCPs标准溶液保持一致，因此可推断样品1该组分为长链氯化石蜡（LCCPs）干扰。

样品2含有该组分；如图6和图8对于化合物 $C_{10}H_{16}Cl_6$ ，50 mg/L的MCCPs在目标峰位置出峰，其峰形明显与SCCPs存在较大区别，且响应值较小，样品1出峰情况类似 $C_{10}H_{17}Cl_5$ 为MCCPs和LCCPs干扰，样品2含有目标组分；如图7和图8对于化合物 $C_{11}H_{14}Cl_{10}$ ，样品1和样品2在目标位置都是MCCPs出峰。因此对于实际样品需对每个化合物的出峰情况进行判定。

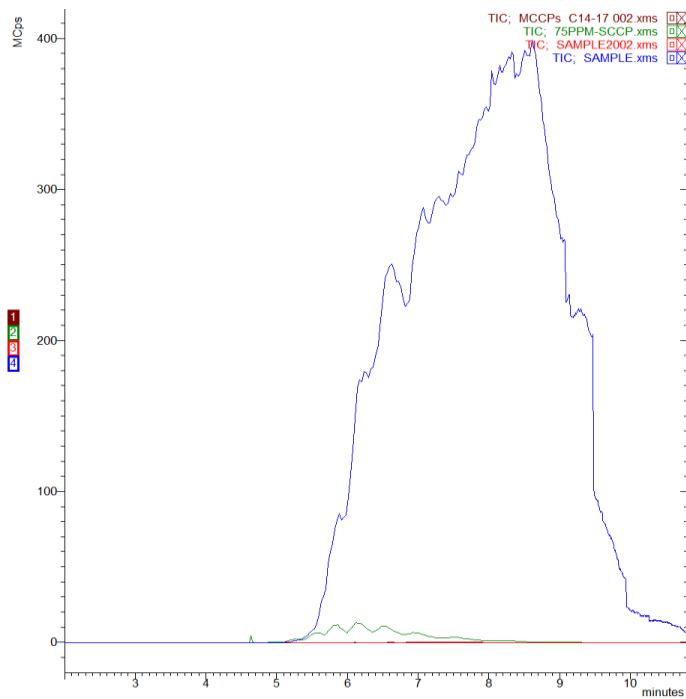


图4 SCCPs、MCCPs和2种样品TIC图对比

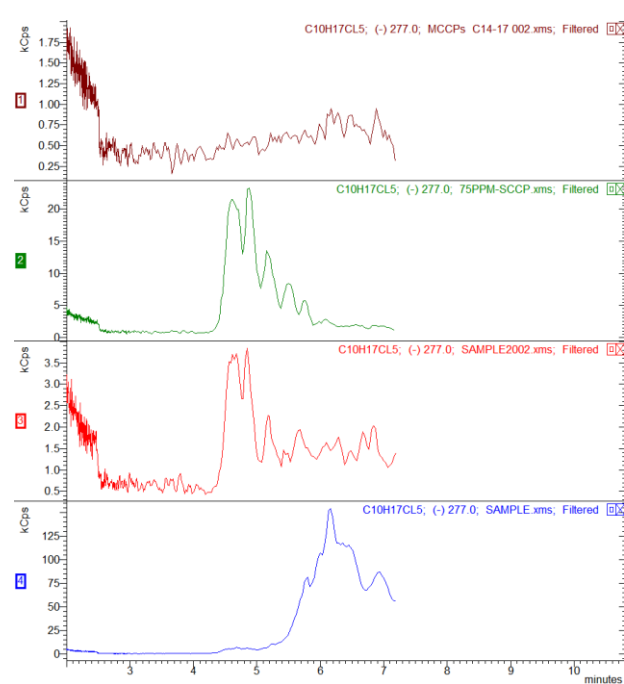


图5 SCCPs、MCCPs和2种样品中 $C_{10}H_{17}Cl_5$ 色谱图对比

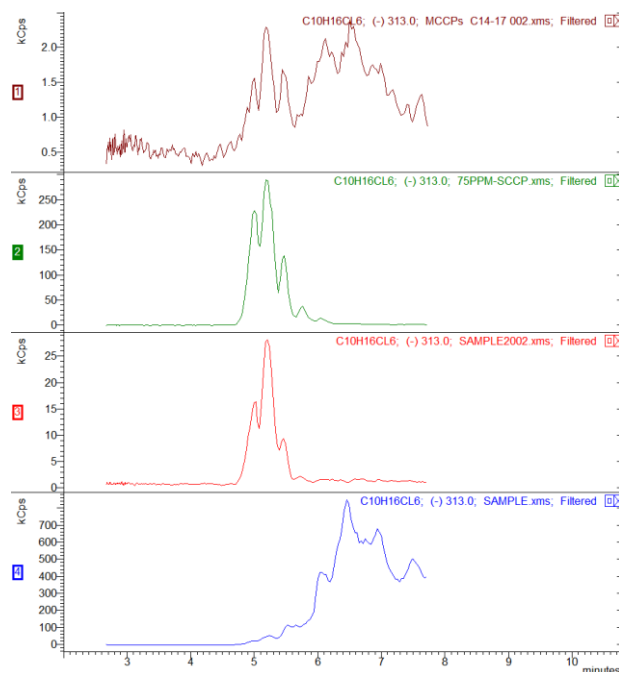


图6 SCCPs、MCCPs和2种样品中 $C_{10}H_{16}Cl_6$ 色谱图对比

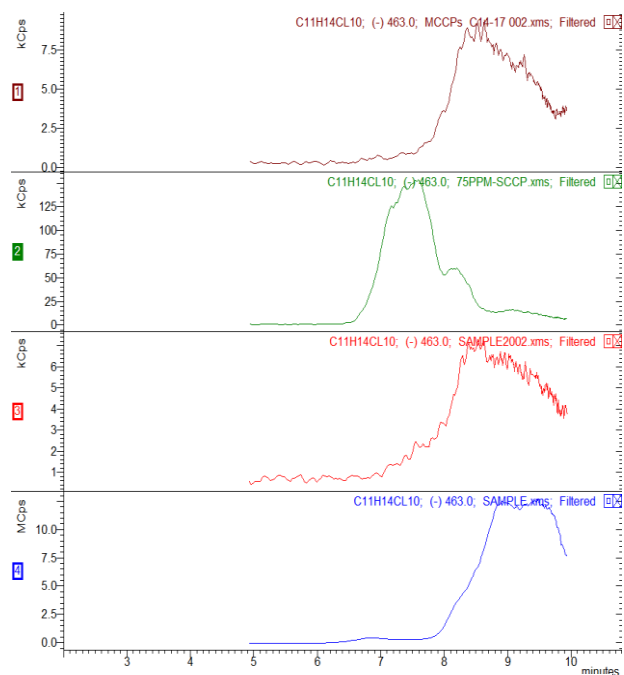


图7 SCCPs、MCCPs和2种样品中 $C_{11}H_{14}Cl_{10}$ 色谱图对比



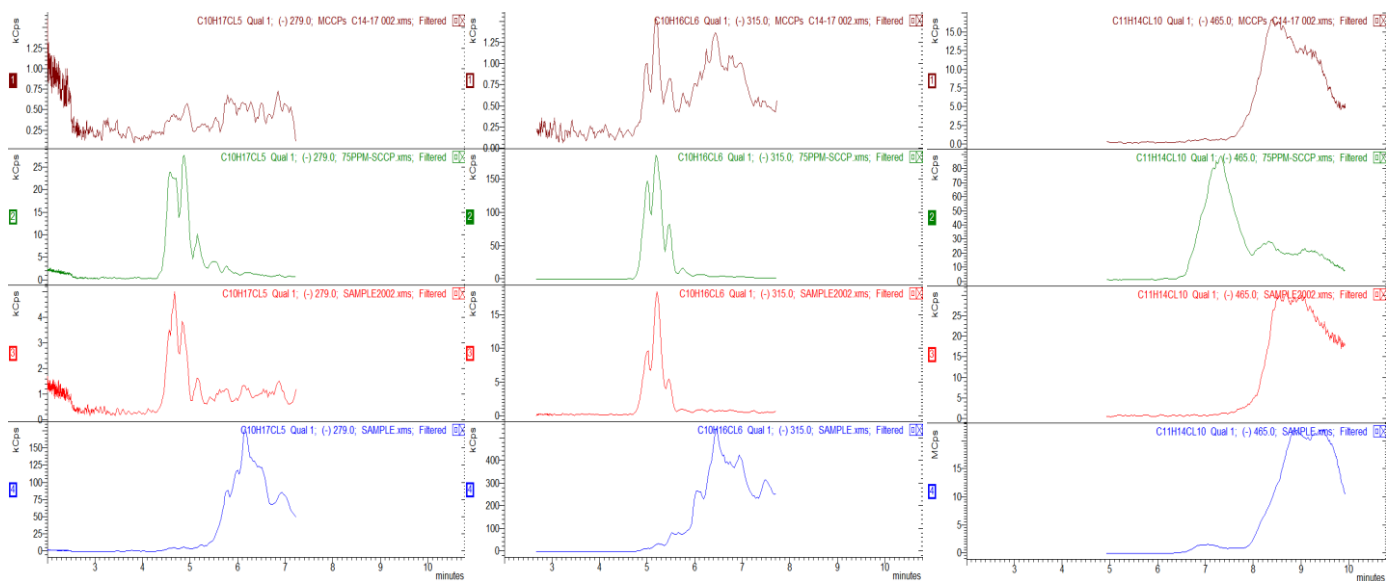


图8  $C_{10}H_{17}Cl_5$ 、 $C_{10}H_{16}Cl_6$ 、 $C_{11}H_{14}Cl_{10}$ 定性离子色谱图对比

图8 — MCCPs、— SCCPs、— 样品1、— 样品2

利用上述方法对样品1和样品2中每个组分进行判定，并通过图3的所得的校准曲线计算，样品1未检出SCCPs；样品2中SCCPs的含量为0.109 g/kg，低于国标GB 36246-2018的限值1.5g/kg。

## 实验结论

1. 该应用建立了复杂基体材料中SCCPs总含量的检测方法。以正己烷为提取溶剂，在5温度下利用超声波提取SCCPs，保证其提取效率，同时采用浓硫酸净化，可以有效去除提取液中基体杂质干扰。

2. 采用SIM模式，利用SCCPs和MCCPs中24对定性和定量离子的保留时间、峰形进行定性筛查，可以有效避免假阳性误判。

3. 本方法样品前处理简单快捷、成本低，重复性、回收率和准确度高，能满足运动场地合成材料面层等复杂基体材料中短链氯化石蜡（SCCPs）总含量的实际检测。





### 天美集团总部

香港新界葵涌永得利广场1座2606

t 852 - 27519488

e techcomp@techcomp.com.hk

### 天美仪拓实验室设备(上海)有限公司

上海市松江新桥民益路 201号16幢

t 021-67687200

e TIL\_CH@techcomp.cn

### 北京分公司

北京市朝阳区北苑路58号航空科技大厦404

t 010 - 64010651

e TIL\_CH@techcomp.cn

### 广州分公司

广州市海珠区南边路38号保利1918产业园自编20号楼A218

t 020-32644011

e TIL\_CH@techcomp.cn

400-810-7898

www.techcomp.cn

www.techcomp.com.hk



天美集团官方网站



天美集团官方微信