

王妍力, 尹戈, 林黛琴, 等. 负化学源-气相色谱质谱法测定塑料儿童玩具中短链氯化石蜡($C_{10}-C_{13}$)含量[J]. 环境化学, 2021, 40(8): 2586-2588.

WANG Yanli, YIN Ge, LIN Daiqin, et al. Determination of short chain chlorinated paraffin ($C_{10}-C_{13}$) in plastic children's toys by negative chemical-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (8): 2586-2588.

负化学源—气相色谱质谱法测定塑料儿童玩具中 短链氯化石蜡($C_{10}-C_{13}$)含量

王妍力¹ 尹戈² 林黛琴¹ 聂绍丽¹

(1. 江西省产品质量监督检测院, 南昌, 330029; 2. 岛津企业管理(中国)有限公司, 上海, 200233)

摘要 本研究建立了负化学源-气相色谱质谱法(NCI-GC-MS)联用技术定量分析塑料儿童玩具中的短链氯化石蜡($C_{10}-C_{13}$)的分析方法. 样品经正己烷超声提取, 浓硫酸净化后, 采用负化学源-气相色谱质谱仪测定, 以外标法定量, 得到了较宽的线性范围和较低的定量检出限. 短链氯化石蜡($C_{10}-C_{13}$)的系列浓度为: $3.125-50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 相关系数(r)在0.997以上. 方法检出限为 $0.036\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 方法定量限为 $0.12\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 加标回收率在95.9%—115.2%之间, 相对标准偏差范围在2.8%—6.3%. 该方法操作简单、灵敏度高、准确可靠, 可用于塑料儿童玩具中短链氯化石($C_{10}-C_{13}$)含量测定.

关键词 负化学源-气相色谱质谱法(NCI-GC-MS), 短链氯化石蜡, 塑料儿童玩具.

Determination of short chain chlorinated paraffin ($C_{10}-C_{13}$) in plastic children's toys by negative chemical-gas chromatography-mass spectrometry

WANG Yanli¹ YIN Ge² LIN Daiqin¹ NIE Shaoli¹

(1. Jiangxi Institute of Supervision & Inspection on Product Quality, Nanchang, 330029, China;

2. Shimadzu China Co., Ltd, Shanghai, 200233, China)

Abstract A method was established for determination on short chain chlorinated paraffin ($C_{10}-C_{13}$) in plastic children's toys by negative chemical-gas chromatography-mass spectrometry (NCI-GC-MS). The samples were extracted with *n*-hexane, and the extracted solution was purified with 98% sulfuric acid and analyzed by NCI-GC-MS. A relatively wide linear range and a low limit of detection were obtained. The calibration curve of short chain chlorinated paraffin ($C_{10}-C_{13}$) ranged from $3.125\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and the correlation coefficient was over 0.997. The detection limit of the method was $0.036\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, the quantitative limit of the method was $0.12\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, the recoveries were 95.9%—115.2%, and the relative standard deviations were 2.8%—6.3%. The method is simple, sensitive, accurate and reliable, and can be used for the determination of short chain chlorinated paraffin ($C_{10}-C_{13}$) in plastic children's toys.

Keywords negative chemical ionization-gas chromatography-mass spectrometry (NCI-GC-MS), short chain chlorinated paraffin, plastic children's toys.

短链氯化石蜡(SCCPs)是一类含碳数为10—13不同氯化度的正构烷烃, 具有低挥发性、阻燃性及良好的电绝缘性等优点, 通常在塑料玩具生产中用作增塑剂和阻燃剂. 由于塑料玩具的使用对象多为儿童, 玩具中有害化学物质极易通过儿童的吮吸和咀嚼行为而释出, 因此具有极高的潜在风险^[1]. 其中, 短链氯化石蜡(SCCPs)具有持久性、生物毒性、致癌性, 对环境及生态系统均有影响, 还影响人的免疫系统和生殖系统, 特别是对发育不完全的儿童, 被一些发达国家限制或禁止使用^[2]. 有报道显示, 2017年至今, 欧盟RAPEX共通报了30多起中国出口的消费品中短链氯化石

蜡超标案例, 其中有近一半涉及到儿童玩具用品^[3]。

目前, 短链氯化石蜡的主要检测方法有色谱法和质谱法, 其中色谱法有气相色谱-电子捕获检测器法(GC-ECD)^[4-5], 质谱法则包括气相色谱-电子轰击质谱法(GC-EI-MS)^[6]、气相色谱-电子轰击串联质谱法(GC-EI-MS/MS)^[5,7]、气相色谱-负化学离子源质谱法(GC-NCI-MS)^[5,8-11]、大气压化学电离质谱法^[9]等。此外, 气相色谱质谱仪中的负化学源具有较弱电离性, 产生的碎片离子少, 以及对含卤原子(SCCPs(含 Cl)、PCBs(含 Cl)、PBDEs(含 Br)等)具有较好的选择性和较高的灵敏度等优点^[5,8-11], 被广泛的应用于强电负性元素的环境污染物监测。本文建立了气相色谱-负离子化学源质谱法(GC-NCI-MS)测定塑料儿童玩具中短链氯化石蜡含量的方法, 该方法能够快速检测塑料儿童玩具中短链氯化石蜡的含量, 为玩具企业提供技术支持和质量保障手段。

1 试验部分(Experimental section)

1.1 仪器与试剂

气相色谱质谱联用仪(GCMS-TQ8040 NX, 配有负化学电离源 NCI, 日本岛津公司); 色谱柱(DB-5MS 毛细管柱, 30 m×0.25 mm×0.25 μm); 电子天平(精确至 0.1 mg, AB204N, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司); 超声波清洗器(KQ-50B, 昆山市超声仪器有限公司); 涡旋振荡器(Vortex-Genie 2, 美国 SI); 冷冻粉碎机(6775, 美国 SPEX); 氮吹仪(N-EVAP 24, 美国 Organomation)

正己烷(色谱纯, Honeywell); 平均氯化度分别为 51.5%、55.5%、63.0% 的短链氯化石蜡(C₁₀—C₁₃)标准储备溶液(100 mg·L⁻¹, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)

1.2 仪器条件

1.2.1 气相色谱条件

色谱柱: DB-5MS 毛细管柱, 30 m×0.25 mm×0.25 μm; 进样模式: 不分流进样; 进样口温度: 300 °C; 程序升温: 初始温度为 80 °C, 以 40 °C·min⁻¹ 的升温速率升温至 300 °C 后保持 5 min; 载气为高纯氮气, 载气流量 2.0 mL·min⁻¹。

1.2.2 质谱条件

质谱接口温度为 280 °C; 负化学源电离(NCI); 反应气为甲烷, 反应气压力为 250 kPa; 溶剂延迟时间 2 min; 采集方式为 SIM。24 种短链氯化石蜡定性离子(m/z), 定量离子(m/z)见表 1。

表 1 24 种短链氯化石蜡的定量定性离子

Table 1 Quantitative and qualitative ions of SCCPs 24 homologue

分子式	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)	分子式	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)
C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	277	279	C ₁₂ H ₂₁ Cl ₅	307	305
C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	313	315	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆	341	343
C ₁₀ H ₁₅ Cl ₇	347	349	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₇	375	377
C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈	381	383	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₈	409	411
C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉	415	417	C ₁₂ H ₁₇ Cl ₉	443	445
C ₁₀ H ₁₂ Cl ₁₀	449	451	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₁₀	475	477
C ₁₁ H ₁₉ Cl ₅	293	291	C ₁₃ H ₂₃ Cl ₅	321	319
C ₁₁ H ₁₈ Cl ₆	327	329	C ₁₃ H ₂₂ Cl ₆	355	357
C ₁₁ H ₁₇ Cl ₇	361	363	C ₁₃ H ₂₁ Cl ₇	389	391
C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈	395	397	C ₁₃ H ₂₀ Cl ₈	423	425
C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉	429	431	C ₁₃ H ₁₉ Cl ₉	459	451
C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀	463	465	C ₁₃ H ₁₈ Cl ₁₀	493	491

1.3 样品前处理

用液氮冷冻粉碎机研磨剪碎至 10 mm×10 mm 以下的样品, 选取 0.85—1.40 mm 粒径的颗粒作为检测试样。称取约 0.5 g(精确至 0.1 mg)的检测试样, 放入螺口刻度试管(带密封盖), 加入 10 mL 正己烷, 在 60 °C 水温下超声萃取 60 min。取 5 mL 冷却后的提取液, 加入 98% 浓硫酸 5 mL, 在 800 r·min⁻¹ 的条件下涡旋 10 min。取上层有机溶液 4 mL 至离心管中, 加入 98% 浓硫酸 4 mL, 在 10000 r·min⁻¹ 的条件离心分离 10 min, 收集上层有机溶液氮吹至 1 mL, 并经 0.22 μm 的 Nylon 滤膜过滤, 备用。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 短链氯化石蜡(C₁₀—C₁₃)标准工作溶液

短链氯化石蜡(C₁₀—C₁₃)标准溶液等体积充分混匀, 用正己烷将其配制成 50 mg·L⁻¹ 的标准工作溶液, 再逐级稀释成 25、12.5、6.25、3.125 mg·L⁻¹ 的系列标准工作溶液。

2.2 工作曲线与定量检出限

使用组校准模式,以目标化合物峰面积与短链氯化石蜡的浓度绘制标准曲线.选取标线最低点(3.125 mg·L⁻¹)的标准工作液进行测试,按照 10 倍信噪比计算短链氯化石蜡的定量检出限,按照 3 倍信噪比计算短链氯化石蜡的定性检出限,结果如表 2 所示.

表 2 短链氯化石蜡线性范围、线性方程、相关系数、检出限、定量限

Table 2 Linear range, Linear equation, repeatability, limit of detection and limit of quantification of SCCPs

化合物	线性范围/(mg·L ⁻¹)	线性方程	相关系数(<i>r</i>)	检出限/(g·kg ⁻¹)	定量限/(g·kg ⁻¹)
短链氯化石蜡	3.125—50	$y=89088.28x-61306.97$	0.997	0.036	0.12

2.3 精密度及回收率

以样品空白为基质,分别加入 200、300、400 mg·kg⁻¹的短链氯化石蜡混合标准溶液,按照 1.3 节进行样品前处理,重复测定 6 次,结果取平均值和相对标准偏差,如表 3 所示.

表 3 精密度与回收实验结果

Table 3 Results of precision and recovery

样品名称	加标量/(mg·kg ⁻¹)	平均回收率/%	RSD/% (<i>n</i> =6)
塑料儿童玩具	200	95.9	6.3
	300	105.9	2.8
	400	115.2	4.6

2.4 样品测定

采用本研究建立的方法,随机采购 12 份塑料儿童玩具进行检测.其中,11 份样品未检出,1 份样品检出短链氯化石蜡含量为 0.13 g·kg⁻¹,低于欧盟法规对短链氯化石蜡要求的限值.

3 结论(Conclusion)

本研究建立了负化学源-气相色谱质谱法(NCI-GC-MS)分析塑料儿童玩具中短链氯化石蜡(C₁₀—C₁₃)的方法,可为塑料儿童玩具监督检测提供有力的技术依据.

参考文献 (References)

- [1] 王迎军,王亚韡,曾力希,等.短链氯化石蜡环境分析方法新进展[J].环境化学,2017,36(8):1700-1710.
- [2] 田恺,于智睿,于燕燕.儿童玩具中短链氯化石蜡检测研究进展[J].离子交换与吸附,2016,32(2):185-192.
- [3] 马玲玲,徐殿斗,陈扬,等.短链氯化石蜡分析方法[J].化学进展,2010,22(4):720-726.
- [4] 程淑艳.SPE-GC-ECD法测定塑料食品包装材料中的短链氯化石蜡[J].包装工程,2018,39(11):148-152.
- [5] 袁博.短链氯化石蜡分析方法及环境化学行为研究[D].北京:中国科学院研究生院,2012.
- [6] 张伟亚,万昕,李丽霞,等.固相萃取-气相色谱-质谱法测定皮革制品中短链氯化石蜡[J].色谱,2014,32(10):1152-1156.
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.中华人民共和国出入境检验检疫行业标准:橡胶和塑料制品中短链氯化石蜡的测定 气相色谱-串联质谱法 SN/T 3814—2014[S].北京:中国标准出版社,2014.
- [8] 幸苑娜,林志惠,冯岸红,等.气相色谱-负化学离子源质谱法测定聚氯乙烯塑料中的短链氯化石蜡[J].色谱,2015,33(2):182-187.
- [9] 马贺伟.皮革中短链氯化石蜡的液相色谱-大气压化学电离质谱分析[J].皮革科学与工程,2012,22(6):67-70.
- [10] RETH M, ZENCAK Z, OEHME M. New quantification procedure for the analysis of chlorinated paraffins using electron capture negative ionization mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1081(2): 225-231.
- [11] 国家市场监督管理总局、中国国家标准化管理委员会.中华人民共和国国家标准:中小学合成材料面层运动场地 GB 36246—2018[S].北京:中国标准出版社,2018.