1. 广东省分析测试协会发布

xxxx-xx-xx发布 xxxx-xx-xx实施

塑料橡胶制品中短链氯化石蜡的测定 液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法

**Determination of short chain chlorinated paraffins in** **plastic and rubber products——HPLC-Q-TOF/MS method**

（征求意见稿）

T/GAIAxxx—xxxx

T/GAIA

广东省分析测试协会团体标准

ICS xxx

中国标准文献分类号

1. 前言

本标准依据GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准由广东省分析测试协会提出并归口。

本标准起草单位：广东省测试分析研究所（中国广州分析测试中心）

本标准主要起草人：

本标准系首次发布。

1. 塑料橡胶制品中短链氯化石蜡的测定 液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法
   1. 范围

本标准规定了短链氯化石蜡（SCCPs）的液相色谱-四极杆-飞行时间质谱测定方法。

本标准适用于塑料橡胶制品（如电缆、塑胶地板、塑胶跑道等）及氯化石蜡原料中SCCPs的测定。

* 1. 规范性引用文件

下列文件中条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

* 1. 原理

塑料橡胶制品经二氯甲烷提取后，将溶剂转换为乙腈。氯化石蜡原料经乙醇溶解后，乙腈稀释。高效液相色谱（HPLC）分离，电喷雾质谱负离子模式电离，四极杆-飞行时间质谱（Q-TOF/MS）全扫描方式监测，利用氯化石蜡目标物分子式（C10~13，Cl5~13）的 2 个同位素离子作为定性定量离子，同位素离子峰面积比定性，外标法定量。

* 1. 试剂和材料
     1. 甲醇：色谱纯。
     2. 乙醇：色谱纯。
     3. 乙腈：色谱纯。
     4. 二氯甲烷：色谱纯。
     5. 乙酸铵：色谱纯。
     6. 水：GB/T 6682 规定的一级水。
     7. 标准物质：氯含量为 51.5%、55.5%与63% 的SCCPs标准物质，浓度为 100 mg/L，环己烷介质。
     8. 标准储备溶液（10 mg/L）：分别取氯含量为 51.5%、55.5%与63% 的SCCPs标准品（100 mg/L）各1 mL混合后，取 1 mL氮气吹至干，加入 10 mL乙腈复溶，储存于 4 ℃冰箱中。
     9. 混合标准工作溶液配制：取适量标准储备液，用乙腈稀释不同浓度的标准工作溶液，置 4 ℃冰箱保存。
     10. 滤膜：0.2 μm，有机系。
  2. 仪器
     1. 高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI）。
     2. 分析天平：感量 0.1 mg。
     3. 超声波发生器。
     4. 离心机，转速大于或等于 5 000 r/min。
     5. 水浴式氮吹浓缩仪。
  3. 测定步骤
     1. 样品处理

塑料橡胶制品：取 0.5 g （精确至0.01g）粉碎后的样品于 10 mL具塞试管中，加入 5 mL二氯甲烷超声处理 10 min，离心取上清液，重复提取一次，合并上清液，用二氯甲烷定容至10 mL，取 1 mL溶液，氮吹至干，用10 mL乙腈复溶，过 0.20 μm微孔滤膜后，供HPLC-Q-TOF/MS分析。

氯化石蜡原料：取0.1 g （精确至0.01g）样品溶于10 mL乙醇，取1 mL样品，用乙腈稀释至10 mL，过 0.20 μm微孔滤膜后，供HPLC-Q-TOF/MS分析。

实际样品在定量测定时，若浓度过高，需根据样品溶液浓度稀释至线性范围内准确定量。

* + 1. 测定
       1. 液相色谱参考条件

a) 色谱柱：Poroshell 120 PFP色谱柱，2.7 μm，100 mm×2.1 mm (i.d.)或性能相当者；

b) 流动相：A相：10 mmol/L乙酸铵水溶液，B相：甲醇，梯度洗脱，流动相B的比例：0~1 min，80% B；1~8 min，80% B~100% B；8~11 min，100% B；11.1~13 min，80% B；

c) 流速：0.2 mL/min；

d) 柱温：30 ℃；

e) 进样量：2 μL。

* + - 1. 质谱参考条件

a) 离子源：Agilent双喷Jet Stream源（或性能相当的其它离子源），负离子扫描；

b) 检测方式：一级扫描模式（MS Scan）；

c) 数据采集模式：High Resolution (4 GHz)模式；

d) 毛细管电压：3000 V；

e) 干燥气：流速：8 L/min，温度：350 ℃；

f) 雾化气压力：0.24 MPa；

g) 鞘流气：温度：350 ℃，流速：11 L/min；

h) 喷嘴电压：750 V；

i) 毛细管出口电压：150 V；

h) 扫描范围：m/z 100~1100

j) 定量离子与定性离子的准确质量数及其理论丰度比见表1。

表1 定量离子与定性离子的准确质量数及其理论丰度比

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| SCCPs 单体 | 定量离子（m/z） | 定性离子（m/z） | 同位素比  (定性离子/定量离子) |
| C10H17Cl5 | 312.9671 | 314.9642 | 0.64 |
| C10H16Cl6 | 346.9281 | 348.9252 | 0.80 |
| C10H15Cl7 | 380.8891 | 382.8862 | 0.96 |
| C10H14Cl8 | 416.8472 | 414.8502 | 0.89 |
| C10H13Cl9 | 450.8083 | 448.8112 | 0.78 |
| C10H12Cl10 | 484.7693 | 486.7664 | 0.86 |
| C11H19Cl5 | 326.9828 | 328.9799 | 0.64 |
| C11H18Cl6 | 360.9438 | 362.9409 | 0.80 |
| C11H17Cl7 | 394.9048 | 396.9019 | 0.96 |
| C11H16Cl8 | 430.8629 | 428.8658 | 0.89 |
| C11H15Cl9 | 464.8239 | 462.8268 | 0.78 |
| C11H14Cl10 | 498.7849 | 500.782 | 0.86 |
| C11H13Cl11 | 532.7459 | 534.7464 | 0.96 |
| C12H21Cl5 | 340.9984 | 342.9955 | 0.64 |
| C12H20Cl6 | 374.9594 | 376.9565 | 0.80 |
| C12H19Cl7 | 408.9205 | 410.9175 | 0.96 |
| C12H18Cl8 | 444.8786 | 442.8815 | 0.89 |
| C12H17Cl9 | 478.8396 | 476.8425 | 0.78 |
| C12H16Cl10 | 512.8006 | 514.7977 | 0.86 |
| C12H15Cl11 | 546.7616 | 548.7587 | 0.96 |
| C12H14Cl12 | 582.7196 | 580.7226 | 0.93 |
| C13H23Cl5 | 355.0141 | 357.0112 | 0.65 |
| C13H22Cl6 | 388.9751 | 390.9722 | 0.81 |
| C13H21Cl7 | 422.9361 | 424.9332 | 0.97 |
| C13H20Cl8 | 458.8942 | 456.8971 | 0.89 |
| C13H19Cl9 | 492.8524 | 490.8582 | 0.78 |
| C13H18Cl10 | 526.8163 | 528.8134 | 0.86 |
| C13H17Cl11 | 560.7773 | 562.7744 | 0.96 |
| C13H16Cl12 | 596.7354 | 594.7383 | 0.93 |
| C13H15Cl13 | 630.6964 | 628.6993 | 0.85 |

* + 1. 液相色谱-四极杆-飞行时间质谱测定
       1. 定性测定

在相同实验条件下，样品中待测物质的保留时间与标准溶液中对应的保留时间偏差在 ±2.5% 之内；且样品谱图中被测组分同位素离子丰度比与表 1 相同，质量数偏差 <10 ppm，离子丰度比偏差 <20%，则可判定为样品中存在对应的待测物。

* + - 1. 定量测定

在仪器最佳工作条件下，对混合标准工作溶液进样，以30个定量离子的总的提取离子峰面积为纵坐标，标准工作溶液浓度为横坐标绘制标准工作曲线。用标准工作曲线对样品进行定量，样品溶液中待测物的响应值应在仪器测定的线性范围内。SCCPs标准溶液的提取离子色谱（EIC）图见图A.1，SCCPs标准溶液的质谱图见图A.2。

* + 1. 空白试验

取二氯甲烷或乙醇溶剂为空白样品，按上述测定条件和步骤进行。空白样品不应检出SCCPs。

* + 1. 结果计算

SCCPs标准曲线的绘制：将质量浓度为 10 mg/Ｌ的SCCPs标准储备液，用乙腈逐级稀释，得到 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mg/L的系列标准工作液，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。结果按（1）式计算。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *X* = | | | *C* | *×* | *V* | *×* | 1000 | …………………………（1） |
| *M* | 1000 |
| 式中： | |  |  | | | | | | |
| *X* | |  | 试样中待测短链氯化石蜡含量，单位为毫克/千克（mg/kg）； | | | | | | |
|  |
| *C* | |  | 由回归方程算得样品中短链氯化石蜡浓度，单位为毫克/升（mg/L）； | | | | | | |
|  |
| *V* | |  | 样品溶液最终定容体积，单位为毫升（mL）； | | | | | | |
|  |
| *M* | |  | 样品溶液所代表最终试样的质量，单位为克（g）。 | | | | | | |
|  |

* + 1. 检出限

本方法中塑料橡胶制品中SCCPs的检出限（MDL）为 100 mg/kg，氯化石蜡原料中SCCPs的MDL为 500 mg/kg。

* + 1. 精密度

在完全相同条件下进行重复测试获得的两次独立测试结果的绝对差值，不大于这两个测定值的算术平均值的 20%。

（资料性附录）

短链氯化石蜡标准溶液的提取离子色谱图和质谱图。



图 A.1 短链氯化石蜡标准溶液的提取离子色谱（EIC）图

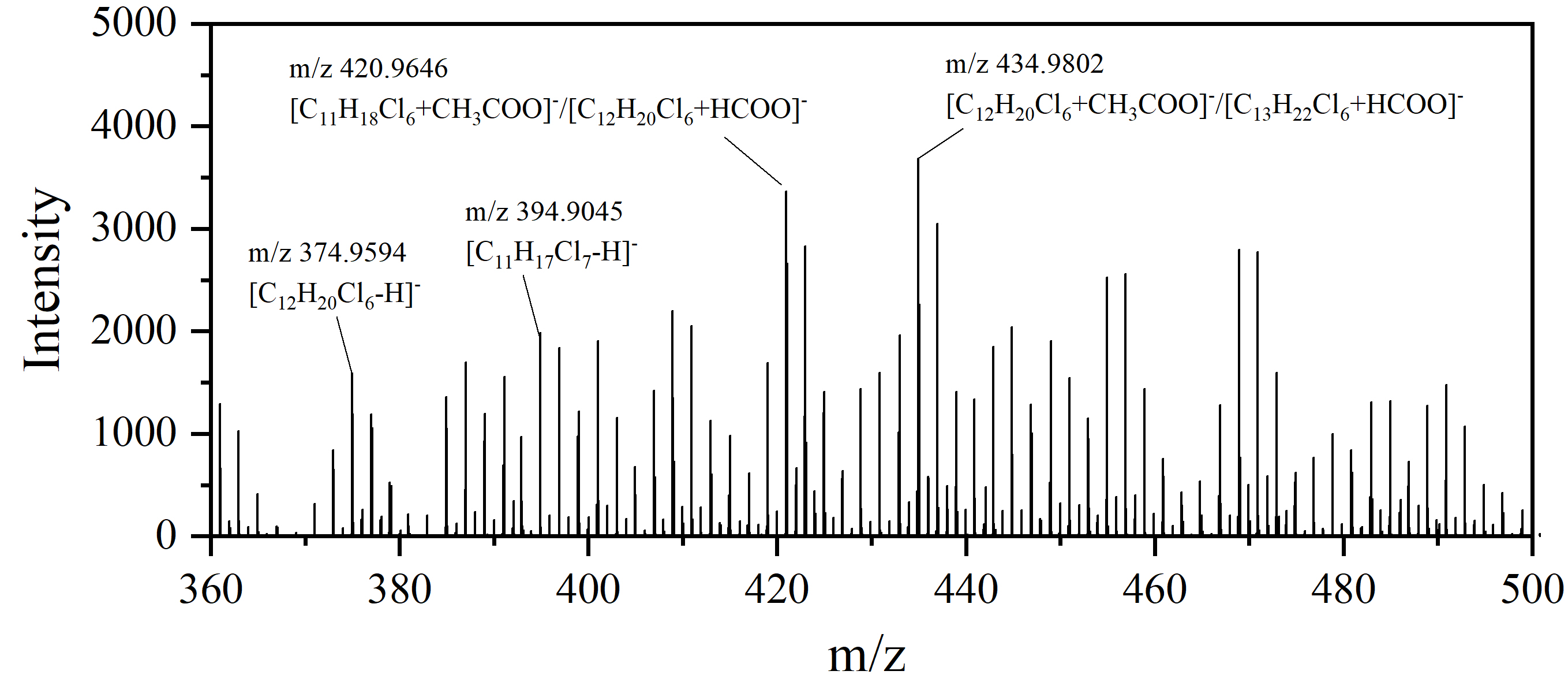


图 A.2短链氯化石蜡标准溶液的质谱图

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_