**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

**编制说明**

**广东省测试分析研究所（中国广州分析测试中心）**

2020 年 7 月 30 日

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 项目背景**

1.1**制定本标准的意义**

氯化石蜡(CPs)是石蜡油氯化而成的含有不同碳数不同氯原子的同系物，包含上万个化合物及同分异构体。具有耐燃、抗高压、电绝缘性优良、成本低等多种优点。可用作增塑剂与阻燃剂等，广泛应用于各生产领域。CPs结构式如图1所示，其通用分子式可表达为CnH2n+2-zClz（n=10~30，z＝1~17）,按照碳链长度可分成短链氯化石蜡（C10~13，SCCPs）、中链氯化石蜡（C14~17，MCCPs）和长链氯化石蜡（大于C18，LCCPs）[1]。国外从20世纪30年代起出现了氯化石蜡商品，我国从20世纪50年代末开始生产氯化石蜡，到2003年底成为氯化石蜡第一生产大国。研究发现，SCCPs具有持久性、生物蓄积性、远距离环境迁移能力，并对水生生物及哺乳动物具有毒性效应[2]。近年来短链氯化石蜡因其具有持久性污染物而引起了广泛关注，欧盟颁布法案EU 2015/2030，于2015年12月4日生效，针对短链氯化石蜡（SCCP）在消费产品中的限量又有更新：继续允许生产、投放市场和使用含有短链氯化石蜡低于1%（质量分数）的物质或制剂；禁止短链氯化石蜡含量等于或者大于0.15%（质量分数）的产品[3]。2017年SCCPs被列入了《关于持久性有机污染物的斯德哥摩尔公约》附件A受控清单[4]。



图1 氯化石蜡C11H17Cl7结构式

由于碳链长短、取代氯原子数目和取代位置的不同，以及氯元素两种稳定同位素（35Cl和37Cl）的存在，导致氯化石蜡中含有数以万计的同系物、同分异构体及同位素异构体，这就给SCCPs的分离、识别和测定造成了极大的困难，如何准确测定短链氯化石蜡的含量问题一直是世界难题。目前，SCCPs测定的标准方法主要采用气相色谱-质谱法（GC/MS）[5]。但由于MCCPs严重干扰SCCPs的测定，导致测定结果偏高。有文献报道，世界不同实验室间测定结果偏差大且最大相差有370倍之多。世界卫生组织(WTO)指出，由于分析方法存在缺陷，目前所报道的SCCPs的数据只能作为真实水平的“估值”，须谨慎对待。在实际中出现由于检测方法原因导致相关产品中SCCPs结果不准确，影响对产品的真实评价及贸易。

1.2 **研究现状**

目前，短链氯化石蜡检测标准主要为GC-MS方法。但由于低分辨质谱无法区分SCCPs与MCCPs，使得其检测结果偏差较大。收集国内外文献资料发现，2010年后，高分辨质谱技术已成为分析SCCPs的发展趋势。气相色谱（GC）、高效液相色谱（HPLC）结合飞行时间质谱（TOF/MS）、轨道阱质谱（Obitrap/MS）等高分辨质谱技术已广泛应用于SCCPs的分析测定[6-9]。其中，由于GC/MS分析SCCPs过程中，一般采用电子捕获负化学离子源（ECNI），其使用范围相对较少。而相对于Obitrap/MS，四极杆-飞行时间质谱（Q-TOF/MS）的使用范围更广。因此，HPLC-Q-TOF/MS越来越多的应用到SCCPs的检测。

**1.3 项目目标**

本项目采用HPLC-Q-TOF/MS法制定塑料橡胶制品及氯化石蜡原料中短链氯化石蜡检测方法的团体标准，以便于准确评价塑料橡胶制品及氯化石蜡原料中短链氯化石蜡含量，为氯化石蜡行业的质量监控提供科学的检测方法。

**2 工作简况**

**2.1. 任务来源**

广东省测试分析研究所（中国广州分析测试中心）承担制定的《氯化石蜡制品中短链氯化石蜡的测定 液相色谱高分辨质谱法》标准，是广东省分析测试协会2019年团体标准制修订计划项目（第一批），项目批文号为：粤测协字 [2019] 1号，项目计划编号为：GAIA/JH 20190102，项目完成期限为：2020年1月。

**2.2 主要工作过程**

**2.2.1 标准化过程**

本标准在前期方法研究的基础上，对高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱方法的前处理条件、色谱条件和质谱参数进行了优化，建立了短链氯化石蜡测定的标准方法。并进一步对所建立的方法进行了线性关系、准确度和精密度等方法学验证。

本标准经广州海关技术中心、广州市质量监督检测研究院、广东产品质量监督检验研究院等实验室验证，方法的加标回收率、精密度等均符合要求，可以检测氯化石蜡制品中短链氯化石蜡。

本标准的征求意见稿在网上公开发布，向全社会征求意见，为期一个月。征求意见，有 个单位（个人）返回了征求意见表，完全同意单位（个人） 个，同意但有修改意见或建议的单位（个人） 个，按照反馈意见对本标准进一步完善，形成了标准送审稿。

**2.2.2 项目调整**

（1）标准名称原为“氯化石蜡制品中短链氯化石蜡的测定 液相色谱高分辨质谱法”，但氯化石蜡制品表述不恰当，修改为塑料橡胶制品，高分辨质谱法范围太宽，修改为四极杆-飞行时间质谱法。因此，标准名称修改为“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”。

（2）由于项目方法验证过程中发现，若样品中中链氯化石蜡含量显著高于短链氯化石蜡时，原方法的回收率较低，需对方法进行调整。故本项目的完成时间申请至2020年8月，并获得了广东省分析测试协会标委会的批准。

**3. 标准制修订的基本原则**

本标准是依据GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草编写的。

**4. 方法的技术研究**

**4.1仪器与材料**

**4.1.1 仪器**

本标准编制小组采用型号为Agilent 1290 HPLC与6540 Q-TOF/MS的液质联用仪。

**4.1.2 材料**

（1）试剂：

本标准中甲醇、乙腈、乙醇、二氯甲烷、正己烷等有机类试剂均为HPLC级。乙酸铵：HPLC级。

（2）标准物质：

本标准中所用的标准物质均为Dr Ehrenstorfer标准溶液，浓度均为100 mg/mL，环己烷介质。

**4.1.3 实验器皿**

由于实验室环境中存在短链氯化石蜡，实验过程中，非定量的玻璃器皿使用前，均用重铬酸钾硫酸洗液浸泡后，重蒸水冲洗干净，烘干，定量用的玻璃器皿清洁干净后，使用前均用二氯甲烷涮洗2~3遍，以确保以去除背景有机物的干扰。

**4.2 方法研究与条件优化**

**4.2.1 前处理方法**

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：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。

**4.2.2 HPLC-Q-TOF/MS方法**

色谱条件：

色谱柱：Poroshell 120 PFP色谱柱，2.7 μm，100 mm×2.1 mm (i.d.)；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；流速：0.2 mL/min；柱温：30 ℃；进样量：2 μL。

质谱条件：

离子源：Agilent双喷Jet Stream源，负离子扫描；检测方式：一级扫描模式（MS Scan）；数据采集模式：High Resolution (4 GHz)模式；毛细管电压：3000 V；干燥气：流速：8 L/min，温度：350 ℃；雾化气压力：0.24 MPa；鞘流气：温度：350 ℃，流速：11 L/min；喷嘴电压：750 V；毛细管出口电压：150 V；扫描范围：m/z 100~1100，定量离子与定性离子的准确质量数及理论丰度比见表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 |

**4.2.3色谱条件优化**

分别试验了水、10 mmol/L甲酸铵、10 mmol/L酸铵，以及甲醇与乙腈为流动相，结果发现，当以水为流动相时，SCCPs响应值不稳定，不同时间下响应值差异较大。而在乙酸铵水溶液与甲醇流动相体系下SCCPs具有较高且稳定的响应信号，不同乙酸铵浓度下SCCPs变化不明显。试验最终选择10 mmol/L乙酸铵水溶液与甲醇为流动相。

在前期研究血液样品中氯化石蜡分析方法发现，相对于C18柱，PFP色谱柱对于SCCPs与实验过程中引入的背景干扰物的分离效果较好，降低了SCCPs检测时的基质效应。因此，试验采用Agilent Poroshell 120 PFP column (2.1 mm×100 mm, 2.7 μm) 色谱柱进行色谱分离。由于部分样品中MCCPs显著高于SCCPs，同时SCCPs与MCCPs的色谱保留时间相近，MCCPs会抑制SCCPs的电离，降低方法准确度。如图2，在MCCPs为主要CPs的样品中，基质加标样品中SCCPs的峰面积显著低于标准品SCCPs的峰面积。不同流动相梯度下，SCCPs与MCCPs的分离效果不同，MCCPs对SCCPs具有不同的抑制作用。比较三种梯度下（表2）SCCPs回收率结果发现，SCCPs提取离子色谱峰越宽（图2），SCCPs的回收率越高。试验选择梯度3为最终流动相梯度。

表2 三种流动相梯度

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 梯度1 | t/min | 0 | 1 | 8 | 11 | 11.1 | 13 |
| B/% | 40 | 40 | 100 | 100 | 40 | 40 |
| 梯度2 | t/min | 0 | 1 | 8 | 11 | 11.1 | 13 |
| B/% | 70 | 70 | 100 | 100 | 70 | 70 |
| 梯度3 | t/min | 0 | 1 | 8 | 11 | 11.1 | 13 |
| B/% | 80 | 80 | 100 | 100 | 80 | 80 |

注：梯度1，2的流速为0.25 mL/min；梯度3流速为0.2 mL/min。

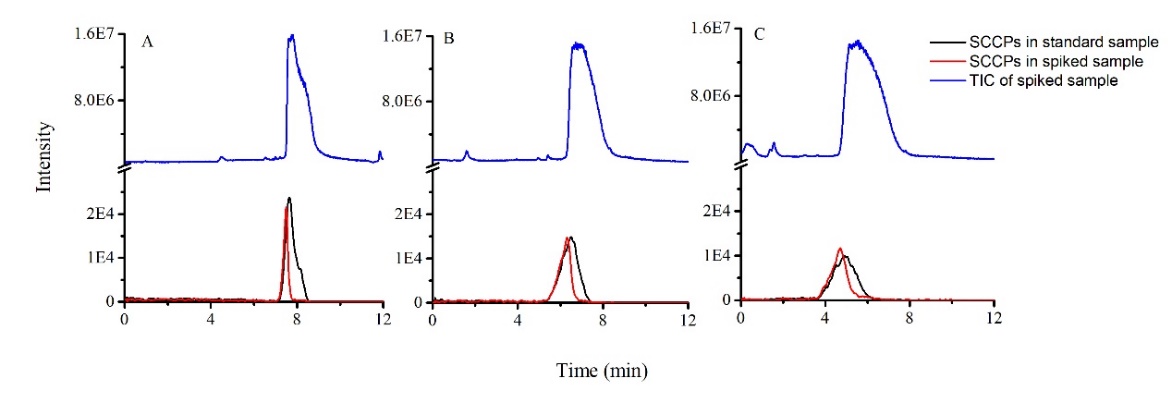


图2 不同流动相梯度下MCCPs对SCCPs电离的抑制作用（A：梯度1；B：梯度2；C：梯度3）

**4.2.4 质谱条件的优化**

对1, 2, 5, 6, 9, 10-六氯癸烷进行HPLC-Q-TOF/MS分析发现，SCCPs可形成[M-H]-，[M+Cl]-，[M+HCOO]-，[M+CH3COO]-四种离子（图3），其中[M+Cl]-响应值太低，而[CnH2n+2-mClm+CH3COO]-与[Cn+1H2n+4-mClm+HCOO]-（如：[C10H16Cl6+CH3COO]-与[C11H18Cl6+HCOO]-）具有相同的m/z，不能区分。因此，试验采用[M-H]-作为定性定量离子。当氯取代数低于5时，SCCPs极性较低，不易离子化。选取C10～13，Cl5～13共30个SCCPs分子式，每个分子式选取其最高丰度的两个同位素离子为定性与定量离子，同时以其丰度比为定性条件，丰度比误差＜20%（表1）。通过优化鞘气温度、鞘气流量、毛细管电压、锥孔电压等质谱参数，SCCPs响应强度达到最大。SCCPs标准品的质谱图见图4。

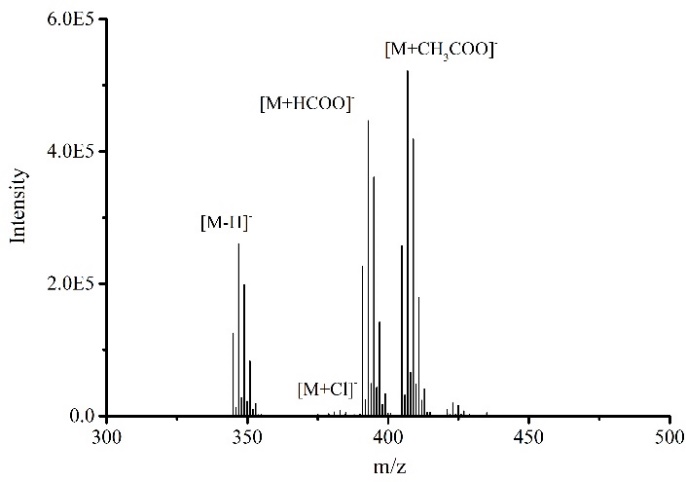


图3 1, 2, 5, 6, 9, 10-六氯癸烷质谱图

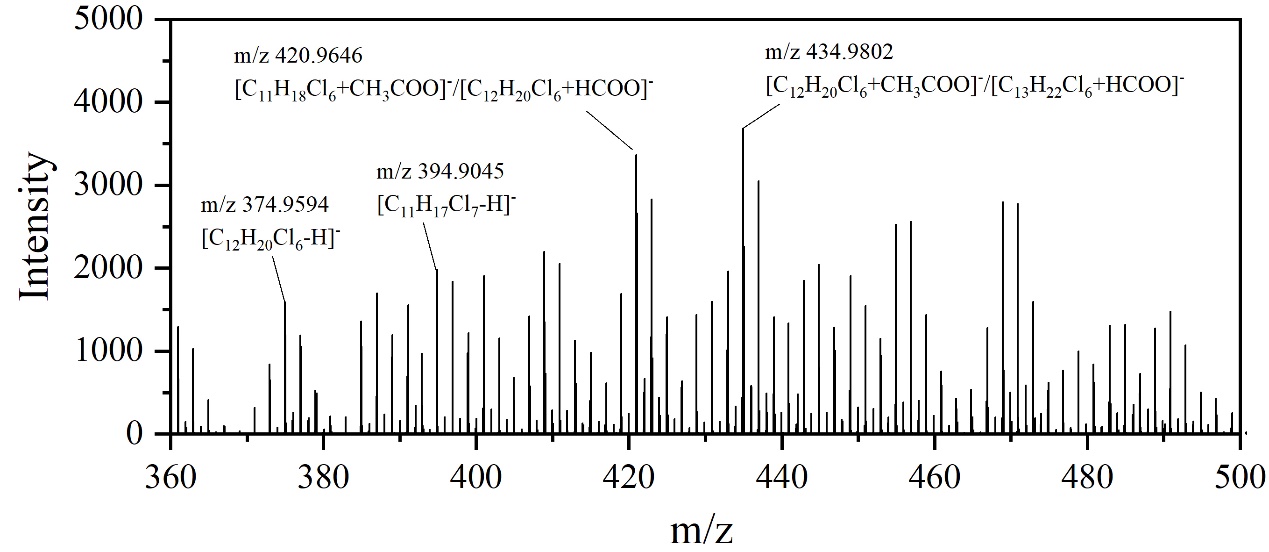


图4 SCCPs标准品质谱图

研究表明，在CPs同系物中，质量最相近的m/z为同碳链[CnH2n+2-mClm-H]-与[CnH2n+3-mClm-1+Cl]-，如[C10H15Cl7-H]-的定量离子m/z 380.8891与[C10H16Cl6+Cl]-的同位素峰m/z 380.9077，两者相差0.0186。同时，部分CPs产品中具有不饱和CPs，其中[CnH2n+2-mClm-H]-与[CnH2n-mClm-H]-质量数相近，如[C10H16Cl6-H]-的定量离子m/z 346.9281与其对应的不饱和CPs[C10H14Cl6-H]-的同位素峰m/z 346.9096，两者相差0.0185，区分两个离子需要的分辨率为346.9/0.0185=18751。在HPLC-Q-TOF/MS中，如图5，对m/z 346.9281在Extended Dynamic Range (2GHz)状态下的分辨率为16918，不能完全分辨m/z 346.9281与m/z 346.9096两个离子，在Centroid数据采集模式下识别为一个离子。而在High Resolution (4GHz) 状态下的分辨率为34279，可分辨m/z 346.9281与m/z 346.9096两个离子。因此，试验采用High Resolution (4GHz)模式进行数据采集。

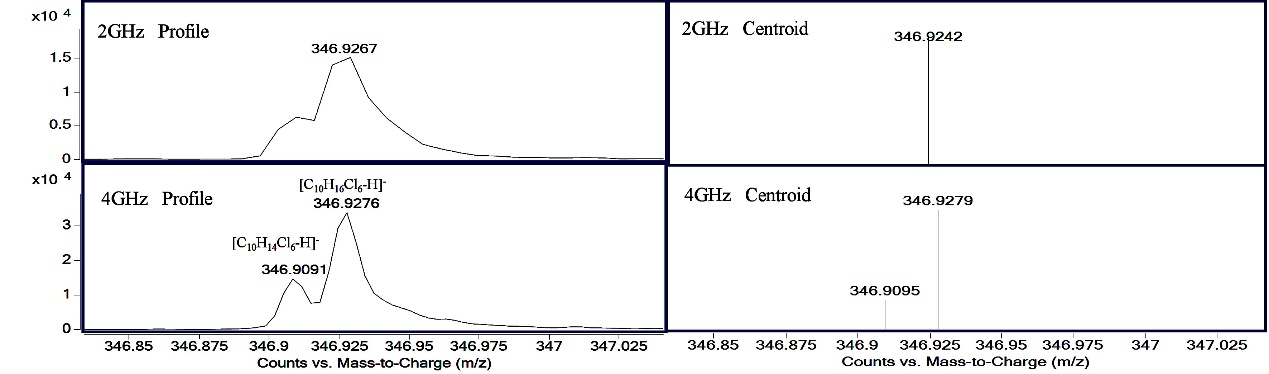


图5 不同分辨率模式下[C10H16Cl6-H]- 与[C10H14Cl6-H]-的质谱图

**4.2.5 前处理条件的优化**

（1）提取条件的选择

由于氯化石蜡极性较低，文献中常采用二氯甲烷、正己烷为提取溶剂。试验比较了正己烷、二氯甲烷、正己烷-二氯甲烷（1：1）为提取溶剂发现，二氯甲烷提取效果最好。分别比较了5 ml、10 mL、20 mL二氯甲烷对0.5 g电缆样品的提取效果发现，5 mL、10 mL、20 mL的提取效果无明显差别。对比不同超声时间（10 min、20 min、40 min）与提取次数（1次、2次、3次）的提取效果，试验最终选择5 mL二氯甲烷超声10 min提取2次。

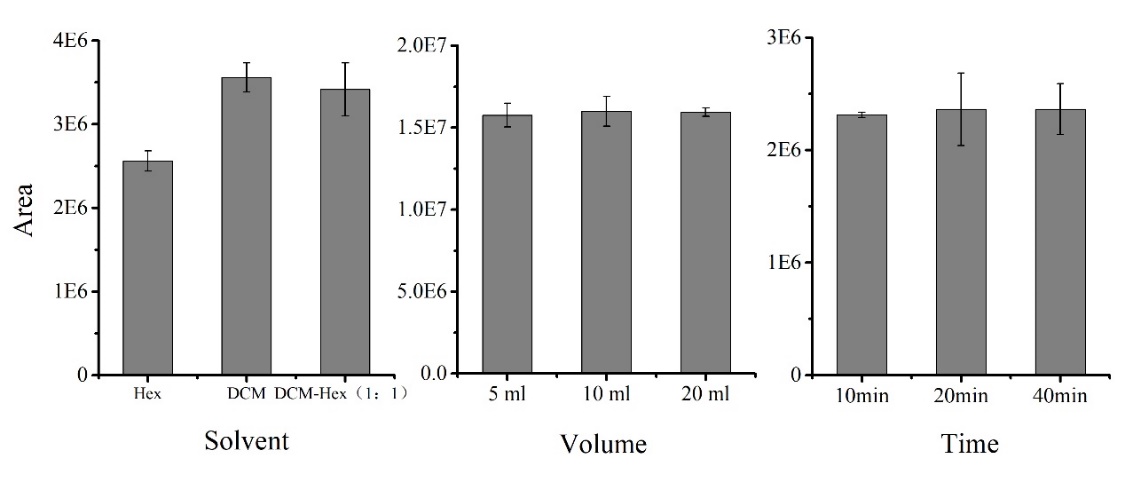


图6 不同提取条件下SCCPs的响应值

（2）样品定容体积的选择

由于MCCPs与SCCPs性质相近，前处理过程无法分离，当样品中MCCPs浓度显著高于SCCPs时，需通过稀释样品达到降低基质效应的目的。试验分别测试了0.5 g样品至10 mL、50 mL（稀释5倍）、100 mL（稀释10倍）下的基质加标回收率，分别为43.8%、50.7%、65.9%。若再提高样品稀释倍数，方法检出限较低，试验选择0.5 g到10 mL，稀释10倍后上样。

由于稀释倍数较高，其它低含量杂质，如稳定剂、色料及润滑剂等添加剂浓度较低，对SCCPs检测无明显影响，因此提取溶剂可不经过其它净化手段，稀释后直接上机测定。

**4.2.6 标准曲线**

配制浓度依次为0.5 μg/mL、1 μg/mL、2 μg/mL、5 μg/mL、10 μg/m的SCCPs标准工作液系列（此为参考浓度序列）。在该浓度范围内SCCPs的相关系数为0.9998。

图 7 SCCPs标准曲线

**4.2.7 实验室空白**

为保证实验用水、试剂、器具以及检测过程中所接触的仪器设备各部件不会对样品测试带来干扰和影响，本实验测试7次实验室空白样品，结果SCCPs均未检出。

**4.2.8 检出限**

采用低浓度样品（241 μg/g）重复测定7次后，根据3倍标准偏差计算检出限，10倍标准偏差为定量限，结果见表3。SCCPs的测定低限为25.2 μg/g，可满足欧盟法案对制品中SCCPs限量要求（0.15%）[4]。

表3 方法检出限与方法定量限

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定值（μg/g） | | | | | | | 平均值（μg/g） | 标准偏差（μg/g） | 检出限（μg/g） | 定量限（μg/g） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 230.4 | 228.0 | 244.4 | 247.0 | 239.5 | 247.4 | 248.0 | 240.7 | 8.39 | 25.2 | 83.8 |

**4.2.9 精密度**

对高低浓度两个电缆样品在一天之内测定6份平行样品，计算日内精密度。平行测定6天，计算日间精密度，结果见表4。

表4 精密度数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | | 测定值（mg/g） | | | | | | 平均值（mg/g） | 相对标准偏差/% |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 日内精密度 | 样品1 | 0.17 | 0.18 | 0.18 | 0.20 | 0.19 | 0.21 | 0.19 | 7.93 |
| 样品2 | 48.07 | 49.06 | 51.10 | 51.49 | 52.86 | 52.60 | 50.86 | 3.78 |
| 日间精密度 | 样品1 | 0.23 | 0.19 | 0.20 | 0.24 | 0.18 | 0.27 | 0.22 | 16.58 |
| 样品2 | 53.48 | 49.70 | 53.26 | 52.28 | 48.35 | 56.01 | 52.18 | 5.31 |

**4.2.10 准确度**

对三种样品（电缆、塑胶地板、塑胶跑道）进行加标回收。由于样品稀释倍数较高，而标准溶液浓度较低，试验测试在低浓度加标水平（200 μg/g）下的回收率。

表4 加标回收率数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 回收率/% | | | 平均值/% | 相对标准偏差/% |
| 1 | 2 | 3 |
| 电缆 | 113.0 | 118.6 | 103.9 | 111.8 | 6.66 |
| 塑胶地板 | 61.3 | 67.3 | 60.8 | 63.1 | 5.72 |
| 塑胶跑道 | 70.7 | 69.9 | 71.0 | 70.5 | 0.83 |

注：地板和跑道样品中中链氯化石蜡显著高于短链氯化石蜡含量，产生基质抑制效应，回收率较低。

**5 与现行相关法律、法规和强制性标准的关系**

符合现行相关法律、法规和强制性标准的规定。

本标准与“GB 36246-2018中小学合成材料面层运动场地”的异同之处：

相同点：本标准与标准“GB 36246-2018中小学合成材料面层运动场地”中SCCPs定量过程均采用三种SCCPs（51.5% Cl、55.5% Cl与63% Cl）对照品1:1:1混合后，通过SCCPs特征离子提取峰面积的总和为定量标准。

不同点：标准“GB 36246-2018中小学合成材料面层运动场地”采用GC-MS检测，而本方法采用HPLC-Q-TOF/MS方法检测，可排除中MCCPs的干扰。

**6 重大意见分歧的处理依据和结果**

本标准的编写过程中无重大意见分歧。

**7 预期的社会经济效益及贯彻实施标准的要求和措施建议**

**7.1 预期的社会经济效益**

“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”团体标准的制定和发布，可为短链氯化石蜡的监控提供了一个科学的检测方法，有利于政府相关部门对塑料橡胶制品及氯化石蜡原料的质量安全监控，保护合规氯化石蜡生产企业的利益。

**7.2 贯彻实施标准的要求和措施建议**

本标准发布后，建议起草单位和广东省分析测试协会联合向相关检测机构开展标准的培训，并向氯化石蜡生产企业进行标准宣贯。

**8 结 论**

本法采用高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱技术，制定了塑料橡胶制品中短链氯化石蜡的检测方法。方法经广州海关技术中心、广州市质量检测检验研究院、广东产品质量监督检验研究院等单位验证（验证报告另附），表明本方法准确可靠，适用于塑料橡胶制品中短链氯化石蜡的监测。

参考文献

1. Zeng L X, Wang T, Ruan T, Liu Q, Wang Y W, Jiang G B. Levels and distribution patterns of short chain chlorinated paraffins in sewage sludge of wastewater treatment plants in China. Environ. Pollut., 2012, 160: 88－94.

2. Reth M, Zencak Z, Oehme M. New quantification procedure for the analysis of chlorinated paraffins using electron capture negative ionization mass spectrometry. J. Chromatogr. A, 2005, 1081, 225-231.

3. Xia D, Gao L, Zhu S, Zheng M H. Anal. Separation and screening of short-chain chlorinated paraffins in environmental samples using comprehensive two-dimensional gas chromatography with micro electron capture detection. Bioanal. Chem., 2014, 406: 7561-7570.

4 COMMISSION REGULATION (EU) 2015/2030:amending Regulation (EC) No 850/2004 of the European Parliament and of the Council on persistent organic pollutants as regards Annex I. Official Journal of the European Union, 2015, 298:1-3.

5. 中小学合成材料面层运动场地. 中华人民共和国国家标准. GB 36246-2018.

6. Li T, Wan Y, Gao S X, Wang B L., Hu J. Y. High-Throughput Determination and Characterization of Short-, Medium-, and Long-Chain Chlorinated Paraffins in Human Blood. Environ. Sci. Technol., 2017, 51, 3346-3354.

7. Xia D, Gao L R., Zheng M H., Tian Q C., Huang H T., Qiao L. A Novel Method for Profiling and Quantifying Short- and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Environmental Samples Using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography-Electron Capture Negative Ionization High-Resolution Time-of-Flight Mass Spectrometry. Environ. Sci. Technol., 2016, 50, 7601−7609.

8. Krätschmer K, Cojocariu C, Schächtele A, Malisch R,Vetter W. Chlorinated paraffin analysis by gas chromatography Orbitraphigh-resolutionmass spectrometry: Method performance, investigation of possible interferences and analysis of fish samples. J. Chromatogr. A，2018, 1539, 53-61.

9. Wu Y, Gao S T, Liu Z Y, Zhao J, Ji B J, Zeng X Y, Yu Z Q. The quantification of chlorinated paraffins in environmental samples by ultra-high-performance liquid chromatography coupled with Orbitrap Fusion Tribrid mass spectrometry. J. Chromatogr. A，2019, 1593, 102-109.