

短链氯化石蜡(C₁₀-C₁₃)含量的测试 气相色谱-电子捕获负化学电离源质谱法

G. 1 概述

本附录规定了用气相色谱-质谱法测定合成材料面层成品及其原料中短链氯化石蜡(C₁₀-C₁₃)的含量的方法。

G. 2 原理

样品采用正己烷或其他合适的溶剂作为萃取溶剂进行超声萃取, 所得试样溶液经浓硫酸净化处理后, 用气相色谱-电子捕获化学电离源质谱仪进行定性定量分析。

本方法详细给出了内标法定量的测试步骤, 实验室也可以经方法确认后采用外标法进行定量分析。

G. 3 试剂和材料

G. 3. 1 萃取溶剂

正己烷或其他合适的溶剂, 分析纯。

G. 3. 2 内标标准物质

可选用 e-六六六(CAS 编号: 6108-10-7, 100mg/L)、1, 1, 1, 3, 10, 11-六氯十一烷(CAS 编号: 601523-28-8, 100mg/L), 或其他合适的内标物质。

G. 3. 3 短链氯化石蜡(C₁₀-C₁₃)标准储备溶液

51. 5%平均氯化度, 100mg/L。

55. 5%平均氯化度, 100mg/L。

63. 0%平均氯化度, 100mg/L。

G. 3. 4 浓硫酸

分析纯。

G. 4 仪器和设备

G. 4. 1 气相色谱-质谱联用仪：配有电子捕获负化学电离源。

C. 4. 2 超声波发生器。

G. 4. 3 电子天平：精确度 0. 1mg。

G. 4. 4 离心机：转速 5000r/min ~ 20000r/min。

G. 5 分析步骤

G. 5. 1 短链氯化石蜡(C₁₀-C₁₃)标准工作溶液

将平均氯化度为 51. 5%、55. 5%和 63. 0%的短链氯化石蜡(C₁₀-C₁₃)标准溶液等比例混合, 充分混匀后, 用萃取溶剂((G. 3. 1)将其配制成 5mg/L、10mg/L、15mg/L、20mg/L、25mg/L、50mg/L 的系列标准工作溶液, 其中内标浓度为 5mg/L。根据需要可配制成其他合适的浓度。

G. 5. 2 超声波萃取

称取约 0. 5g 样品, 精确至 0. 1mg, 放入螺口刻度试管(带密封盖), 加入 1mL 内标(G. 3. 2)和 9mL 萃取溶剂(G. 3. 1), 用超声波发生器在 60℃水温下超声萃取 60min, 摇匀冷却后待处理。

注 1: 高浓度样品可进行两次萃取测试。

注 2: 如果试样溶液中有颗粒物, 取一部分试液经 0. 45μm 有机系微孔滤膜过滤后用于检测分析。

G. 5. 3 净化

取 5mL 试样溶液于玻璃管, 并加入 5mL 98%浓硫酸, 混匀并用离心机分离, 收集上层有机溶液。重复以上操作直至下层酸溶液澄清或至白色, 此过程不超过 5 次。

此溶液可依据其实际情况直接进样, 或者用萃取溶剂(G. 3. 1)稀释后测试。

G. 5. 4 气相色谱-质谱分析条件

由于测试结果取决于所使用的仪器, 因此不可能给出仪器分析的普适参数, 可参考的仪器条件如下:

a) 色谱柱: DB-5MS 毛细管柱, $30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.1\mu\text{m}$, 或其他具有相当性质的毛细管柱;

b) 进样口温度: 300°C ;

c) 柱温: 程序升温, 80°C 保持以 $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300°C 保持 5min;

d) 质谱接口温度: 280°C ;

e) 离子源温度: 200°C ;

f) 质量扫描范围: $50\text{amu} \sim 550\text{amu}$;

g) 进样方式: 不分流进样;

h) 电离方式: 电子捕获负化学源电离(ECNI);

i) 载气: 氦气(99.999%), 流量为 $2.0\text{mL}/\text{min}$;

j) 反应气: 甲烷, 流速为 $1.5\text{mL}/\text{min}$;

k) 进样量: $1.0\mu\text{L}$;

l) 溶剂延迟: 2.0min 。

G. 5. 5 试验

分别取 $1\mu\text{L}$ 标准工作溶液与试样溶液注入色谱仪, 按分析条件操作。通过比较试样与标样的保留时间及特征离子进行定性或定量分析。

G. 5. 6 定性定量分析

根据各实验室仪器所适合的分析条件对标准溶液及试样溶液进行分析, 根据色谱峰的保留时间和特征离子的相对丰度进行定性分析, 在确认是短链氯化石蜡($\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$)的条件

下，采用定量离子进行定量分析。

定量分析参考表 G. 1 中的定量离子，采用内标法定量。

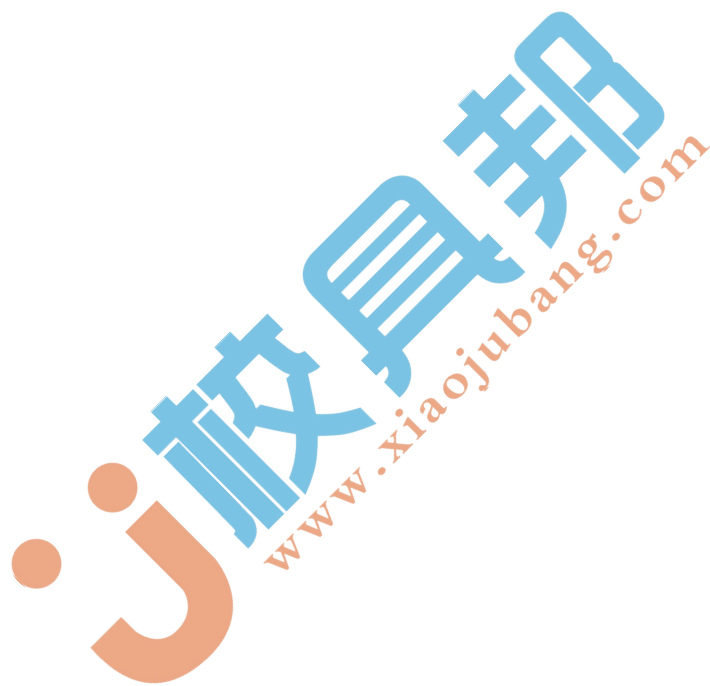


表 G. 1 短链氯化石蜡(C₁₀-C₁₃)的定性参考离子和定量选择离子

序号	分子式	特征离子
		定性参考离子
1	C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	279
2	C ₁₀ H ₁₆ Cl ₅	315
3	C ₁₀ H ₁₅ Cl ₇	349
4	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈	383
5	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉	417
6	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₁₀	451
7	C ₁₁ H ₁₉ Cl ₅	291
8	C ₁₁ H ₁₈ Cl ₆	329
9	C ₁₁ H ₁₇ Cl ₇	363
10	C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈	397
11	C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉	431
12	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀	465
13	C ₁₂ H ₂₁ Cl ₅	305
14	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆	343
15	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₇	377
16	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₈	411
17	C ₁₂ H ₁₇ Cl ₉	445
18	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₁₀	477
19	C ₁₃ H ₂₃ Cl ₅	319
20	C ₁₃ H ₂₂ Cl ₆	357
21	C ₁₃ H ₂₁ Cl ₇	391
22	C ₁₃ H ₂₀ Cl ₈	425
23	C ₁₃ H ₁₉ Cl ₉	457
24	C ₁₃ H ₁₈ Cl ₁₀	491

G. 5. 7 空白试验

除不加试样外，均按上述分析步骤进行。

G. 6 结果计算

按式(G. 1)计算待测液中短链氯化石蜡(C₁₀-C₁₃)的浓度：

$$c = \frac{1}{L} \times \frac{A}{A_s} \dots\dots\dots (G.1)$$

式中：

c——待测液中短链氯化石蜡(C₁₀-C₁₃)的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

A——待测液中短链氯化石蜡(C₁₀-C₁₃)的峰面积；

L——短链氯化石蜡(C₁₀-C₁₃)内标标准曲线的斜率；

A_s——待测液中短链氯化石蜡(C₁₀-C₁₃)内标物的峰面积。

按式(G. 2)计算试样中短链氯化石蜡(C₁₀-C₁₃)的含量：

$$w = \frac{(c - c_0) \times V \times f}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (G.2)$$

式中：

ω——试样中短链氯化石蜡(C₁₀-C₁₃)的含量，单位为克每千克(g/kg)；

c——待测液体中短链氯化石蜡(C₁₀-C₁₃)的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

c₀——空白试样中短链氯化石蜡(C₁₀-C₁₃) 的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V——待测液的体积，单位为毫升(mL)；

f——待测液的稀释因子；

m——试样的质量，单位为克(g)。

G. 7 检出限

本方法短链氯化石蜡($C_{10}-C_{13}$)含量的参考检出限为 0.1g/kg。

G. 8 精密度

同一实验室相同条件下, 在短时间内对同一被测对象, 两次独立测定结果的绝对差值不应大于其算术平均值的 15%。

