

# 使用高分辨率 7250 GC/Q-TOF 通过负离子化学电离 (CI) 和低能量 EI 分析短链氯化石蜡 (SCCP)

## 作者

Sofia Nieto 和 Matthew Curtis  
安捷伦科技有限公司  
Santa Clara, CA, USA

Pierre Dumas  
魁北克省国家公共卫生研究所  
(INSPQ), QC, 加拿大

## 摘要

使用 Agilent 7250 系列高分辨率精确质量 GC/Q-TOF，通过一种包括负离子化学电离 (NCI) 和低能量电子轰击电离 (LE-EI) 的综合分析方法，分析了一组最具挑战性的化合物，即短链氯化石蜡 (SCCP)。

当前研究的重点是评估安捷伦 GC/Q-TOF 的 LE-EI 和 NCI 模式对 SCCP 分析的适用性，并说明每种技术的优势。

## 前言

氯化石蜡 (CP) 是链长在 C<sub>10</sub> 至 C<sub>30</sub> 之间且氯化程度不同 (通常为 30% 至 75%) 的多氯烷烃的复杂混合物。根据碳链长度的不同可将其分为短链 (C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>)、中链 (C<sub>14</sub>-C<sub>17</sub>) 和长链 (> C<sub>17</sub>)。氯化石蜡, 特别是短链氯化石蜡 (SCCP) 具有生物累积性, 并且在环境中具有持久性<sup>[1,2]</sup>。它们是金属加工过程中润滑剂和冷却剂的常用组分, 同时也常用作塑料和其他材料 (例如涂料、橡胶配方、粘合剂和密封剂) 的阻燃剂<sup>[3]</sup>。

由于这些化合物的自干扰以及对复杂的工业基质中其他成分 (如 PCB 和毒杀芬) 的干扰, 使得这些化合物的分析极具挑战。因此, 强烈建议使用高分辨率质谱技术来分析这些化合物<sup>[4]</sup>。除高选择性外, 用于分析 SCCP 的技术还必须具备高灵敏度。这便是安捷伦高分辨率 GC/Q-TOF 的用武之地, 它能够分析这类极具挑战性的化合物, 尤其是能够结合两种电离技术: CI 和低能量 EI。

本应用简报证明了使用安捷伦 GC/Q-TOF 分析 SCCP 时两种互补采集模式 (负离子 CI 和低能量 EI) 的优势。

## 实验部分

### 样品

纯 SCCP 同系物购自 Dr. Ehrenstorfer GmbH (德国)、Chiron (挪威) 和 Cambridge Isotope Laboratories (USA), 如表 1 所示。氯含量为 51%、55.5% 和 63% 的 SCCP 混标购自 Dr. Ehrenstorfer GmbH

表 1. 纯同系物标准品列表

单个 SCCP 同系物				
C	H	Cl	氯位置	
10	18	4	2, 5, 6, 9 + 1, 2, 9, 10 <sup>a</sup>	
10	17	5	1, 2, 5, 6, 9 (2 en) <sup>a</sup>	
10	16	6	1, 1, 1, 3, 9, 10 <sup>b</sup> - 1, 5, 5, 6, 6, 10 <sup>c</sup> - 1, 2, 5, 6, 9, 10 (2 en) <sup>a</sup>	
10	15	7	1, 2, 4, 5, 6, 9, 10 和 1, 2, 5, 5, 6, 9, 10 <sup>a</sup>	
10	14	8	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 <sup>a</sup>	
10	13	9	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 <sup>a</sup>	
11	20	4	1, 1, 1, 3 + 1, 2, 10, 11 <sup>b</sup>	
11	18	6	1, 1, 1, 3, 10, 11 <sup>b</sup>	
11	16	8	1, 1, 1, 3, 9, 11, 11, 11 <sup>b</sup>	
12	22	4	1, 1, 1, 3 <sup>p</sup>	
12	20	6	1, 1, 1, 3, 10, 11 <sup>b</sup>	
12	18	8	1, 1, 1, 3, 10, 12, 12, 12 <sup>e</sup>	
13	24	4	1, 1, 1, 3 <sup>p</sup>	
13	22	6	1, 1, 1, 3, 12, 13 <sup>b</sup>	
13	20	8	1, 1, 1, 3, 11, 13, 13, 13 <sup>b</sup>	

SCCP 同系物购自:

<sup>a</sup> Dr. Ehrenstorfer GmbH, 德国

<sup>b</sup> Chiron, 挪威

<sup>c</sup> Cambridge Isotope Laboratories, USA

表 2. Agilent GC/Q-TOF 采集参数

GC 和 MS 条件	NCI	低能量 EI
色谱柱	Agilent DB-5ms UI, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm	
进样量	1 μL	
进样模式	不分流	
进样口温度	280 °C	
柱温箱升温程序	40 °C 保持 1 min; 以 25 °C/min 升至 320 °C; 保持 9.8 min	
载气	氦气, 1.2 mL/min, 恒流	
传输线温度	290 °C	
质量数范围	m/z 50-650	
谱图采集速率	5 Hz	
四极杆温度	150 °C	
离子源温度	150 °C	
电子能量	200 eV	22 eV
发射电流	40 μA	1 μA

(德国)。最高浓度标准品中 SCCP 的最终总浓度为 5 ng/μL。同位素标记的 1,5,5,6,6,10-六氯癸烷 (<sup>13</sup>C<sub>10</sub>) 购自 Cambridge Isotope Laboratories (USA), 并用作内标。

### 数据采集与处理

将 Agilent 7890B 气相色谱系统与配备低能量 EI 离子源和可互换 CI 离子源的高分辨率 Agilent 7250 GC/Q-TOF 联用, 分析了 SCCP 混标以及纯同系物标准品。在负离子 CI (使用甲烷作为反应气) 和低能量 EI (22 eV) 下采集数据。表 2 列出了 GC/Q-TOF 采集参数。

使用 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm 膜厚的 Agilent DB-5ms 毛细管色谱柱进行气相色谱分离, 使用氦气作为载气, 流速为 1.2 mL/min。以 5 Hz 的速率采集全谱数据, 质量数范围为 50-650 m/z。40% 甲烷气体用作 NCI 的反应气。

使用 Agilent MassHunter 定量和定性分析软件版本 10 处理数据。

## 结果与讨论

### 采用甲烷作为反应气在负离子 CI 模式下的 SCCP 谱图

使用纯同系物标准品评估了 SCCP 的 NCI 碎裂模式。使用与 HES 兼容的 CI 离子源并以甲烷作为反应气，SCCP 的 NCI 谱图显示了轻微碎裂。[M]<sup>-</sup>、[M-HCl]<sup>-</sup>，以及在少数情况下 [M-H]<sup>-</sup> 是主要的离子（图 1）。在上述条件下，没有观察到碳主链的明显碎裂，且其他离子（如 [M-2Cl]<sup>-</sup>）以很小的比例存在。这与使用 NCI Q-TOF 进行的一项单独研究所报告的结果不同，该研究中主要离子为 [M-2Cl]<sup>-</sup> 和 [M-Cl]<sup>-</sup><sup>[5]</sup>。其碎裂模式在一定程度上取决于氯的数量，同系物氯含量越高，[M]<sup>-</sup> 相对丰度也越高。对于大多数 SCCP 同系物来说，存在一种主要的分子离子是一种巨大的优势，因为这样可以使使用特异性更高的离子来进行定性和定量分析。

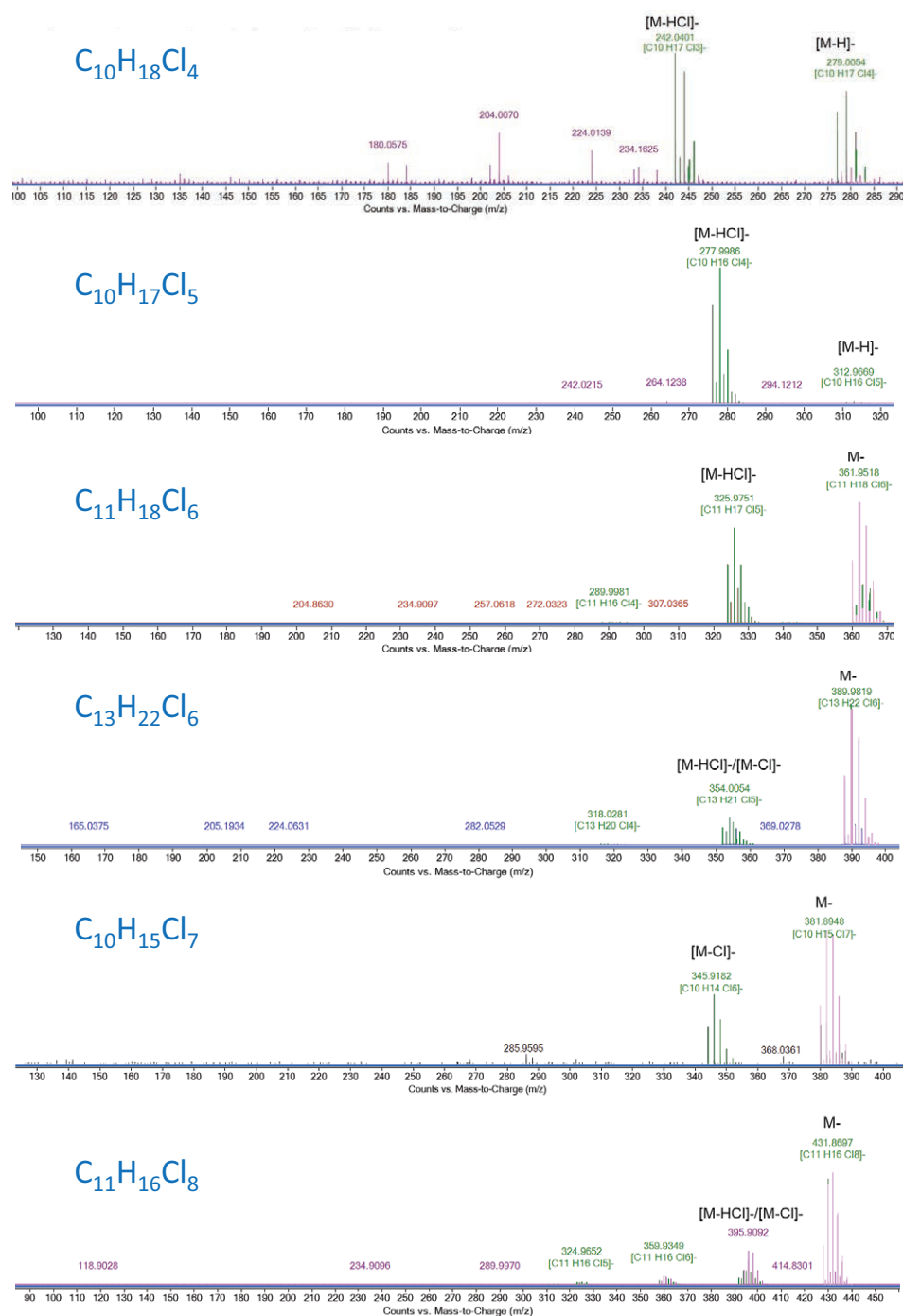


图 1. 各个同系物标准品的 NCI 谱图示例

## SCCP 混标的 NCI 分析

用纯同系物标准品进行谱图评估后，分析了氯含量为 51%、55.5% 和 63% 的复杂 SCCP 混合物。

图 2 展示了氯含量为 55.5% 的 SCCP 混合物的精确质量提取离子色谱图 (EIC)。可轻松观察到碳链长度为  $C_{10}$ - $C_{13}$ 、氯原子数为 5-8 的同系物。出于简化目的，仅显示了丰度最高的物质。响应值在很大程度上取决于氯数量，碳链长度对响应值的影响较小。

使用可用的纯同系物标准品，并根据四个校准点对 SCCP 混标中的 SCCP 进行定量 (图 3)。纯同系物标准品中不存在 SCCP 混标中鉴定出的几种丰度较高的同系物 (图 2, 表 1)，因此，使用 MassHunter 定量分析软件 10 的继承校准参比功能，根据具有相同氯数量和碳链长度最为接近的可用同系物标准品来估算这几种同系物的含量。

表 3 汇总了 SCCP 混标的 NCI 定量结果。根据单独的同系物标准品校准获得的定量结果为：51%、55.5% 和 63% Cl 的 SCCP 混合物中 SCCP 分别约为 71%、93% 和 78%。

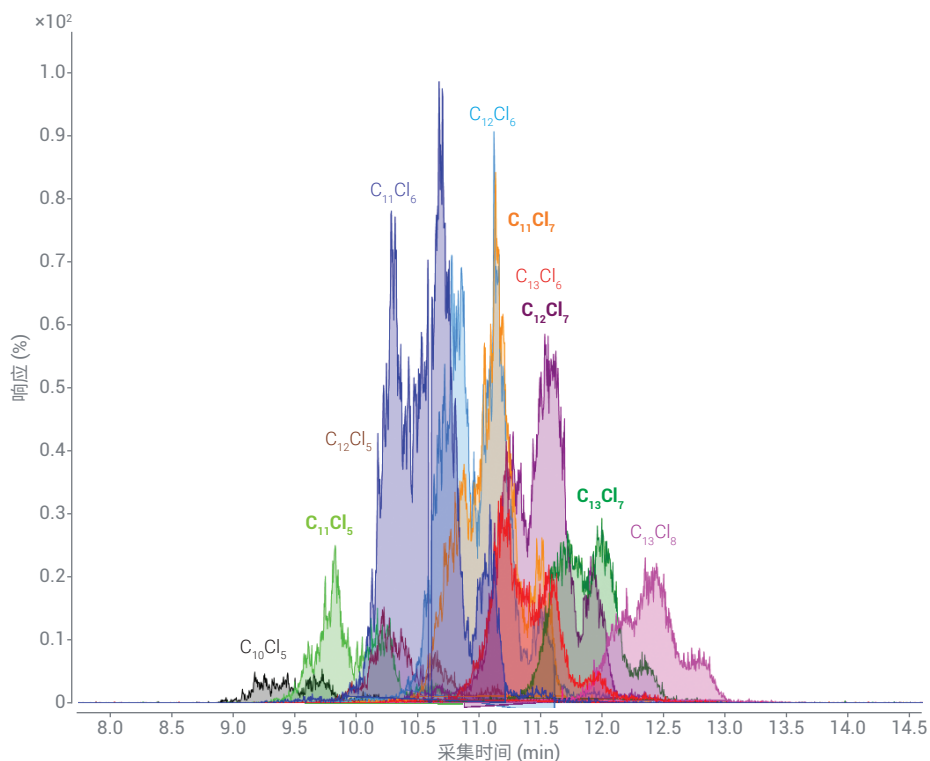


图 2. 在含 55.5% Cl 的 SCCP 混标中鉴定出的丰度最高的同系物的 EIC 叠加图。使用  $\pm 20$  ppm 精确质量窗口提取 EIC。C<sub>11</sub>Cl<sub>5</sub>、C<sub>11</sub>Cl<sub>7</sub>、C<sub>12</sub>Cl<sub>7</sub> 和 C<sub>13</sub>Cl<sub>7</sub> 同系物 (以粗体显示) 在纯同系物标准品中不存在

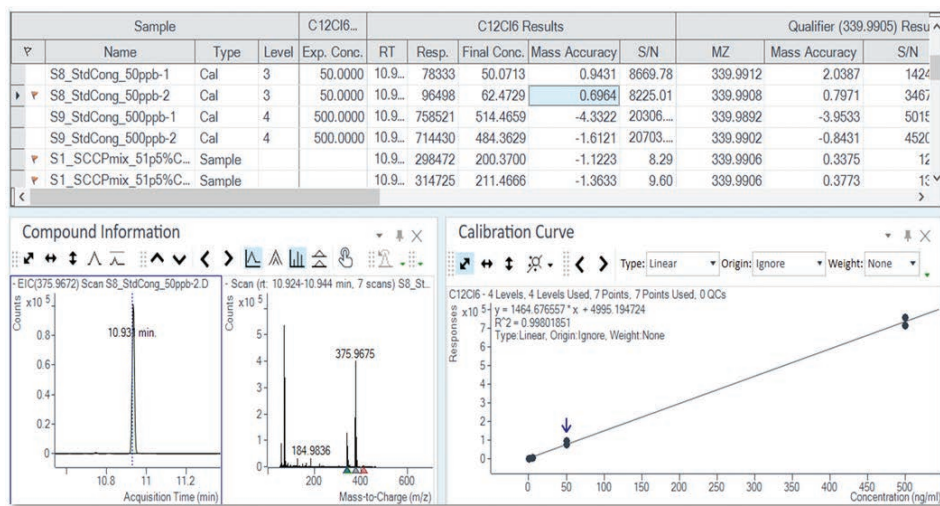


图 3. NCI 模式下纯同系物标准品 (C<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>) 的校准曲线示例

## SCCP 的低能量 EI 分析

为了提高氯含量较低的 SCCP 同系物的检测灵敏度和定量准确度，使用了低能量 EI 方法。传统的 70 eV EI 会导致 SCCP 分子高度碎裂，不能提供足够的特有离子簇来进行单独鉴定。对 10–25 eV 范围内的多个低电子能量进行了评估，以确定最佳值。由于这些分析物的结构，当电子能量设置为 22 eV 时，实现了谱图和信号响应的最佳组合。

数据表明，与负离子 Cl 相比，低能量 EI 的 SCCP 分子的碎裂程度更高（图 4）。但是，此技术可以更灵敏地检测出氯含量较低的同系物，例如 C<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>，图 5）。图 6 展示

表 3. 含 51%、55.5% 和 63% Cl 的 SCCP 混标的 NCI 定量结果。根据相同氯原子数量的同系物标准品估计的含量以蓝色突出显示

同系物	RT 范围 (min)	浓度, ppb			%		
		51%	55.5%	63%	51%	55.5%	63%
C <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub>	8.8–9.1	115.5	193.7	23	2.3	3.9	0.5
C <sub>10</sub> Cl <sub>5</sub>	9–10.3	106.1	135.3	84.3	2.1	2.7	1.7
C <sub>10</sub> Cl <sub>6</sub>	9.6–10.8	5.9	15.3	41.7	0.1	0.3	0.8
C <sub>10</sub> Cl <sub>7</sub>	10.1–11.2	0.9	6.7	51.6	0.02	0.1	1
C <sub>10</sub> Cl <sub>8</sub>	10–11.3	2.5	4.4	38	0.05	0.1	0.8
C <sub>11</sub> Cl <sub>4</sub>	9.2–10	189.2	96.2	36.6	3.8	1.9	0.7
C <sub>11</sub> Cl <sub>5</sub>	9.5–10.5	364.6	340.7	89.4	7.3	6.8	1.8
C <sub>11</sub> Cl <sub>6</sub>	10–10.8	342	614.5	330.3	6.8	12.3	6.6
C <sub>11</sub> Cl <sub>7</sub>	10.5–11.7	70.4	353.2	825.9	1.4	7.1	16.5
C <sub>11</sub> Cl <sub>8</sub>	11–12.5	3.3	25.4	210.6	0.1	0.5	4.2
C <sub>12</sub> Cl <sub>4</sub>	9.4–10.5	290.7	129.8	11.1	5.8	2.6	0.2
C <sub>12</sub> Cl <sub>5</sub>	10–11.2	351.3	253.7	31.3	7.0	5.1	0.6
C <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub>	10.3–11.5	205.9	240.2	46.8	4.1	4.8	0.9
C <sub>12</sub> Cl <sub>7</sub>	10.9–12.1	331.9	733.3	763.7	6.6	14.7	15.3
C <sub>12</sub> Cl <sub>8</sub>	11.4–12.6	9.5	49.3	167.3	0.2	1	3.3
C <sub>13</sub> Cl <sub>5</sub>	10.1–11.3	218.8	126.5	12.3	4.4	2.5	0.2
C <sub>13</sub> Cl <sub>6</sub>	10.8–11.8	200.9	161.9	26.1	4	3.2	0.5
C <sub>13</sub> Cl <sub>7</sub>	11.4–12.5	642.3	865.9	497.4	12.8	17.3	9.9
C <sub>13</sub> Cl <sub>8</sub>	11.9–13	84.9	287.8	628.2	1.7	5.8	12.6
总计					70.7	92.7	78.2

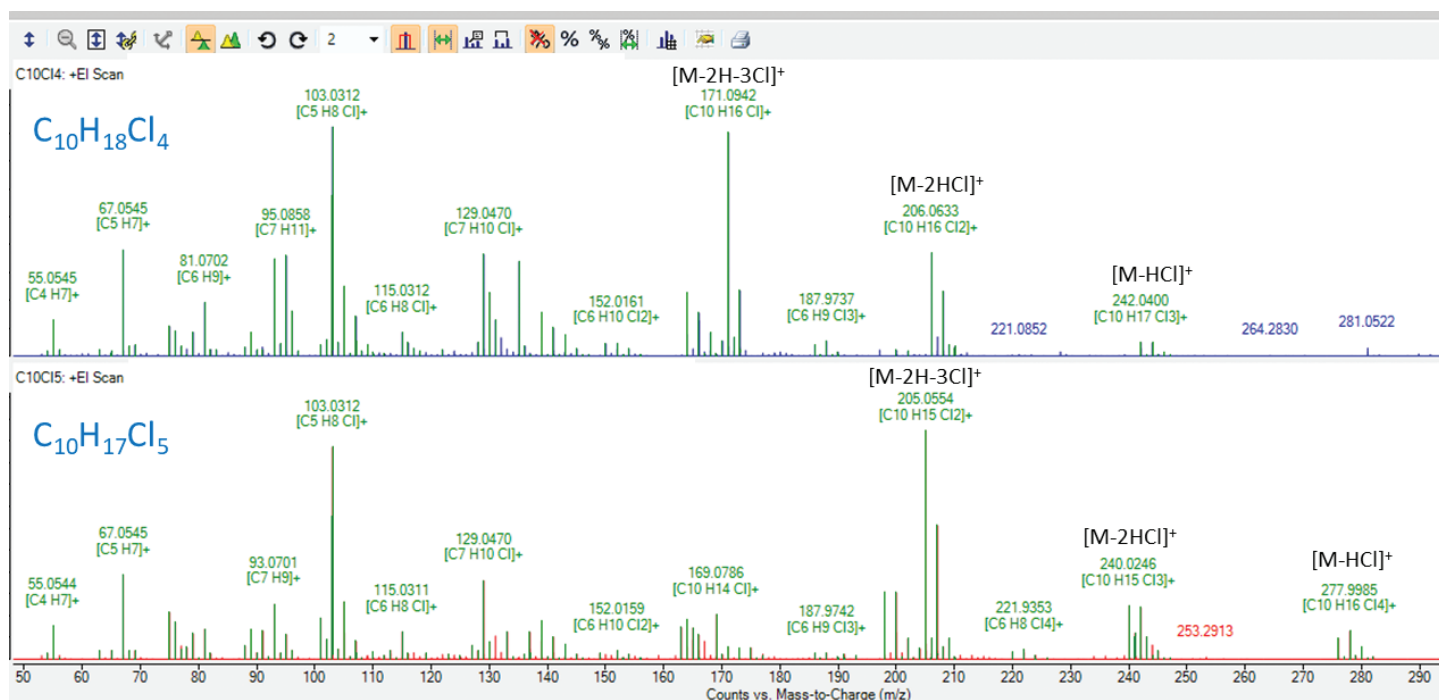


图 4. 采用 22 eV 电离获得的 C<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub> 和 C<sub>10</sub>Cl<sub>5</sub> 同系物的低能量 EI 谱图，标注了碎片分子式

了使用低能量 EI 模式对 55.5% CI SCCP 混标中  $C_{10}Cl_4$  同系物的定量分析。55.5% CI SCCP 混标中该同系物的估计含量为 4.0%，与采用 NCI 模式获得的定量结果相当。

使用较低电子能量会立即损失 HCl，因此不会进一步减少碎裂。但是，低能量 EI 有助于更可靠地对氯含量较低的 SCCP 进行鉴定和定量。

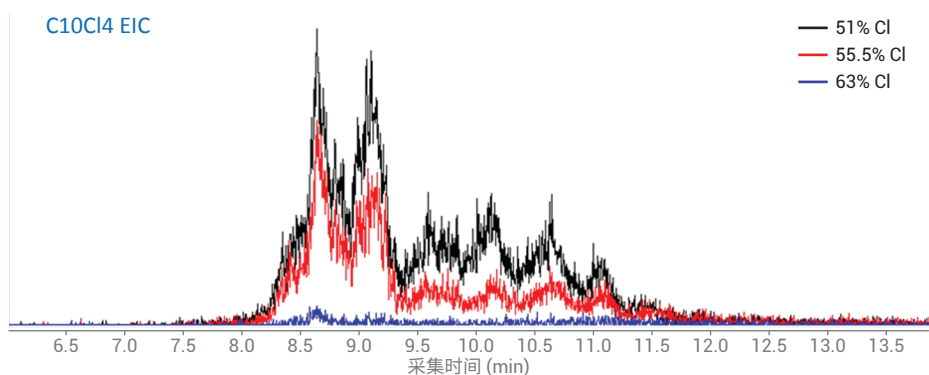


图 5. 不同 %CI SCCP 混标的  $C_{10}Cl_4$  同系物的低能量精确质量提取离子叠加色谱图

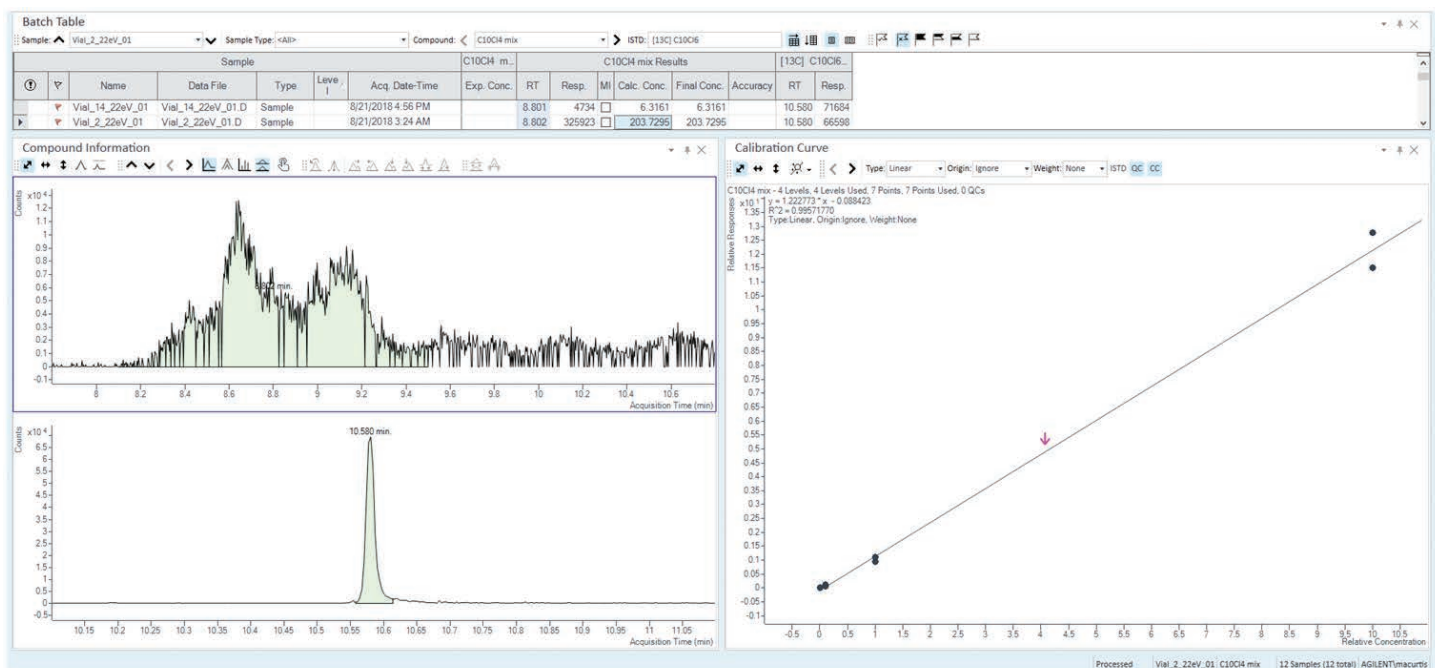


图 6. 使用低能量 EI 并根据纯同系物标准品的校准曲线，计算得到的 55.5% CI 混标中  $C_{10}Cl_4$  同系物的浓度

## 结论

Agilent 7250 GC/Q-TOF 系统配备了低能量 EI 离子源和可互换 CI 离子源，可采用负离子 CI 和低能量 EI 模式进行 SCCP 分析，以确保对不同氯化程度的 SCCP 同系物均具有高选择性和灵敏度。

负离子化学电离技术碎裂程度低，可大大简化 SCCP 谱图，而低能量 EI 对氯含量较低的 SCCP 具有更高的灵敏度。

## 参考文献

1. Persistent Organic Pollutants Review Committee, Short-chained chlorinated paraffins: Risk Profile: Document UNEP/POPS/POPRC.2 **2017**
2. Houde, M. *et al.* Bioaccumulation and Trophic Magnification of Short- and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Food Webs from Lake Ontario and Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*(10), 3893-9
3. Chlorinated Paraffins Industry Association (CPIA). Chlorinated Paraffins: A Status Report. **2009**
4. Zencak, Z. *et al.* Evaluation of Four Mass Spectrometric Methods for the Gas Chromatographic Analysis of Polychlorinated n-Alkanes. *J. Chromatogr. A* **2004**, *1067*, 295-301
5. Gao, W. *et al.* Quantification of Short- and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Environmental Samples by Gas Chromatography Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2016**, *1452*, 98-106

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2019  
2019年10月10日，中国出版  
5994-1429ZHCN

