

应用气相色谱-四极杆飞行时间质谱分析氯化石蜡的新方法

作者

高伟, 吴静和王亚韡
中国科学院生态环境研究中心
环境化学与生态毒理学国家重点实验室
中国北京
王雯雯
安捷伦科技(中国)有限公司
中国北京

摘要

氯化石蜡 (CPs) 是一类大规模生产和应用的工业产品, 应用广泛。但是, 由于它们包含各种同族体和同分异构体, 是环境中组成最复杂的一类有机氯代污染物, 其分析方法面临极大挑战。本研究开发出一种针对短链 CPs (SCCPs) 和中链 CPs (MCCPs) 的分析方法, 该方法使用在负化学电离模式 (NCI) 下操作的气相色谱-四极杆飞行时间高分辨率质谱联用系统 (GC-NCI-Q-TOF-HRMS)。利用氯化度与 CPs 总响应因子之间的线性关系定量分析了 CPs 含量和同族体分布模式。实现一次进样, 定量分析了 24 种 SCCPs 同族体和 24 种 MCCPs 同族体。使用 TOF-HRMS 提取特征质量数, 可以实现对 SCCPs 和 MCCPs 的区分, 并有效避免其他化学物质 (例如 PCB) 引起的干扰。SCCPs 和 MCCPs 检测限分别为 24–81 ng/mL 和 27–170 ng/mL。将这些结果与气相色谱-低分辨率质谱联用系统在相同电离模式 (GC-NCI-LRMS) 下获得的结果进行比较, 表明所开发的技术是一种更准确、便捷的方法, 适用于不同环境基质样品中的 CPs。

前言

氯化石蜡 (CPs)，也称为多氯代正构烷烃，几十年来一直广泛用于各种商业产品中^[1,2,3]。商品化 CPs 混合物可分为三类：

- 短链氯化石蜡 (SCCPs) C₁₀-C₁₃
- 中链氯化石蜡 (MCCPs) C₁₄-C₁₇
- 长链氯化石蜡 (LCCPs) C > 17

其中，SCCPs 因具有高毒性而备受关注^[2]；但是，由于 MCCPs 和 SCCPs 在环境中共存，并且 MCCPs 可通过环境过程（例如燃烧）转化为 SCCPs，因此 MCCPs 环境问题也引起了关注。

由于工业混合物的复杂性以及 CPs 不同同族体之间的互相干扰，环境样品中 CPs 的准确定量一直是研究者所面临的挑战^[4]。目前，文献报道已经开发出许多不同的方法来测定环境基质中的 SCCPs 和 MCCPs^[5-9]。但是，不同的方法面临着一些挑战，例如成本高，以及具有相同名义质量的其他氯代污染物与 CPs 之间产生干扰的风险。此外，还必须解决与 SCCPs 和 MCCPs 同族体之间的干扰，并且应考虑碎裂模式造成的特征质量数重叠。考虑到这些挑战，本应用简报介绍了一项已发表的关于新型分析方法开发的研究，该方法基于 GC-NCI-Q-TOF-HRMS 系统，能够在单次进样中同时分析 SCCPs 和 MCCPs^[10]。利用高分辨率 TOF 扫描模式直接定量分析 SCCPs，并避免环境

样品中 MCCPs 可能产生的干扰。通过提取精确质量，对 24 种不同的 SCCPs 同族体（链长 C₁₀-C₁₃，含有 5-10 个氯原子）和 24 种 MCCPs 同族体（链长 C₁₄-C₁₇，含有 5-10 个氯原子）进行了分析。此外，还对低于 5 个氯原子和链长小于 10 的 CPs 进行了研究。使用开发的方法分析了一系列环境基质样品，证明该方法是一种用于分析环境样品中 CPs 的更准确、便捷的方法。

实验部分

试剂和标准品

农药分析级溶剂购自 J.T. Baker (Phillipsburg, NJ, USA)。溶于环己烷和 ε-六氯环己烷 (ε-HCH 的环己烷溶液，10 ng/μL，纯度 99.9%) 的 SCCPs 混合物 (100 ng/μL，C₁₀-C₁₃，氯化度为 51%、55.5% 和 63%，纯度 100%) 与 MCCPs 混合物 (100 ng/μL，C₁₄-C₁₇，氯化度为 42%、52% 和 57%，纯度 100%) 溶液购自 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany)。1,5,5,6,6,10-六氯癸烷 (¹³C₁₀，100 ng/μL，溶于环己烷，纯度 ≥ 98%) 和 1,5,5,6,6,10-六氯癸烷（未标记，100 ng/μL，溶于环己烷，纯度 ≥ 98%）购自 Cambridge Isotope Laboratories (Andover, USA)。

仪器条件

气相色谱条件	
气相色谱系统	Agilent 7890B, 配备 CTC 自动进样器
色谱柱	Agilent HP-5MS UI, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm (部件号 19091S-433 UI)
载气	氦气
柱温箱升温程序	100 °C 下保持 1 分钟，以 5 °C/min 升至 160 °C 并保持 2 分钟，以 30 °C/min 升至 310 °C 并保持 10 分钟
流速	1.0 mL/min
进样口温度	280 °C
进样量	2 μL
进样模式	不分流，1.5 min 后开启吹扫
传输线温度	280 °C
Q-TOF MS 条件	
质谱系统	Agilent 7200 GC-Q-TOF-MS
电离模式	负化学电离 (NCI)
离子源温度	150 °C
四极杆温度	150 °C
质量数范围	50-600 m/z
谱图采集速率	5 Hz, 以棒状图和轮廓图两种模式采集
采集模式	4 GHz 高分辨率

样品前处理

为测试 NCI-TOF-HRMS 方法的性能，对几种环境基质样品中的 SCCPs 和 MCCPs 进行了分析。使用被动式空气采样器 (Xpress-Application Developer, XAD) 获取空气样品。工业 CPs 产品由制造商友情提供。食品样品购自几家知名的快餐店。样品前处理基于此前报道的方法^[11,12]，稍有修改。简言之，将冷冻干燥的样品 (1 g) 与硅藻土 (5 g) 混合，并加入 $^{13}\text{C}_{10}$ -1,5,5,6,6,10-六氯癸烷 (10 ng) 作为替代内标和定量内标，然后进行加速溶剂萃取 (ASE)。利用旋转蒸发法将提取物浓缩至约 1 mL。然后净化提取物，在 1.5 cm 硅胶-Florisil 复合色谱柱上进行分馏，该色谱柱填充有 Florisil (3 g)、中性硅胶 (2 g)、酸性硅胶 (5 g, 30%) 和无水硫酸钠 (4 g) (自下而上填充)。用正己烷 (50 mL) 对色谱柱进行老化，并用正己烷 (40 mL) 洗脱样品 (馏分 1 包含多氯联苯和毒杀芬)，然后用二氯甲烷 (50 mL) 和正己烷 (50 mL) 进行洗脱 (馏分 2 包含 CPs 和 HCH)。利用旋转蒸发法将第二馏分浓缩至约 2 mL，氮吹下进一步浓缩至接近干燥。然后将馏分复溶于环己烷 (200 μL) 中。加入 ϵ -HCH (10 ng) 作为进样内标以测定样品回收率，然后进行 MS 分析。环己烷用作仪器空白来监测仪器系统是否被污染。在空白进样后，未观察到 CPs。

结果与讨论

定量方法工作流程和自动积分程序

图 1 显示了基于氯化度与响应因子之间关系的定量方法的工作流程。

在 NCI-LRMS 方法中，传统上采用手动积分，与参比标样的峰形和保留时间进行比较。在 NCI-TOF-MS 方法中，观察到提取离子色谱 (EIC) 峰与标准品相当，因为高分辨率 MS 消除了基质干扰。利用 Agilent MassHunter 定量分析软件 B.07

进行自动积分。将 SCCPs 和 MCCPs 的精确质量以及定量和定性离子及其保留时间 (表 1) 添加到该方法中。构建新的批处理文件，并导入数据文件。积分结果可直接转移至客户自行创建的 excel 表中，以计算图 1 中列出的后续结果。基于响应因子和氯化度的线性关系的定量方法补偿了参比 CPs 混合物和实际样品之间响应因子的差异^[8]。图 2 显示了 MCCPs 和 SCCPs 的响应因子 (RF: 内标调节响应与 CPs 含量之比) 与计算出的氯化度 (%) 之间的线性关系。

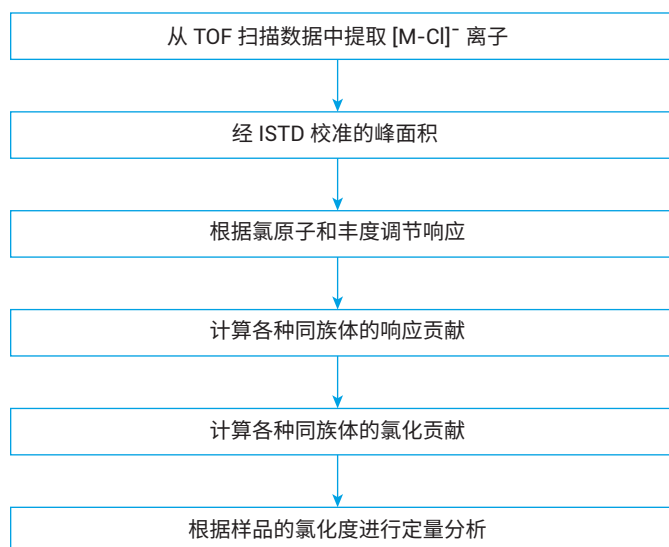


图 1. 用于 CPs 的定量方法工作流程。有关该定量方法的详细信息，请参见参考文献 10

表 1. 每种同族体的 SCCPs 和 MCCPs 的定量和定性 [M-Cl]⁻ 离子的精确质量, 平均分子量、保留时间和检测限 (下页续)

SCCPs 和 MCCPs 同族体 (n, z)	定量离子		定性离子		平均分子量	保留时间 (min)	LOD (ng/mL)
	m/z [M-Cl] ⁻	丰度	m/z [M-Cl] ⁻	丰度			
SCCPs							
C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	279.0006	37.60%	277.0009	29.40%	314.5	9.5-14	11.8
C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	312.9671	35.60%	314.9641	22.70%	349	11-13.5	7.5
C ₁₀ H ₁₅ Cl ₇	346.9281	32.30%	348.9251	25.90%	383.5	11.5-14	5.2
C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈	380.8891	28.60%	382.8862	27.50%	418	12.5-14.5	4.78
C ₁₀ H ₁₄ Cl ₉	416.8472	27.80%	414.8501	24.80%	452.5	12.5-14.5	3.2
C ₁₀ H ₁₂ Cl ₁₀	450.8082	27.10%	448.8112	21.20%	487	11.5-16	1.1
C ₁₁ H ₁₅ Cl ₅	293.0217	37.20%	291.0246	29.10%	328.5	10-14	9.05
C ₁₁ H ₁₆ Cl ₆	326.9437	35.20%	328.9798	22.50%	363	11-14	6.5
C ₁₁ H ₁₇ Cl ₇	360.9437	32.00%	362.9408	25.60%	397.5	12-14.5	1.6
C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈	394.9048	28.30%	396.9018	27.20%	432	12-14.5	0.75
C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉	430.8628	27.50%	428.8658	24.50%	466.5	12.5-14.5	0.75
C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀	464.8239	26.70%	462.8268	20.90%	501	13.5-15.5	0.75
C ₁₂ H ₂₀ Cl ₅	307.0373	36.80%	305.0403	28.70%	342.5	11-14	5.55
C ₁₂ H ₁₉ Cl ₆	340.9984	34.80%	342.9954	22.30%	377	11.5-14	5.15
C ₁₂ H ₁₈ Cl ₇	374.9594	31.70%	376.9564	25.30%	411.5	12.4-14.6	1.45
C ₁₂ H ₁₇ Cl ₈	408.9204	28.00%	410.9175	26.90%	446	12.5-15	1.2
C ₁₂ H ₁₆ Cl ₉	444.8785	27.10%	442.8814	24.20%	480.5	13-15	1
C ₁₂ H ₁₅ Cl ₁₀	478.8395	26.40%	476.8425	20.70%	515	13.5-16	1
C ₁₃ H ₂₂ Cl ₅	321.053	36.30%	319.0059	28.40%	356.5	11.5-14.5	10
C ₁₃ H ₂₁ Cl ₆	355.0123	34.40%	357.0111	22.00%	391	12.2-15	8.7
C ₁₃ H ₂₀ Cl ₇	388.975	31.30%	390.9721	25.00%	425.5	12.5-14.5	3.5
C ₁₃ H ₁₉ Cl ₈	422.9361	27.70%	424.9331	26.60%	460	13-15.5	2
C ₁₃ H ₁₈ Cl ₉	458.8941	26.80%	456.8971	24.00%	494.5	12.5-17	2
C ₁₃ H ₁₇ Cl ₁₀	492.8552	26.10%	490.8581	20.40%	529	14-17	1.75

表 1. 每种同族体的 SCCPs 和 MCCPs 的定量和定性 [M-Cl]⁻ 离子的精确质量, 平均分子量、保留时间和检测限

SCCPs 和 MCCPs 同族体 (n, z)	定量离子		定性离子		平均分子量	保留时间 (min)	LOD (ng/mL)
	m/z [M-Cl] ⁻	丰度	m/z [M-Cl] ⁻	丰度			
MCCPs							
C ₁₄ H ₂₅ Cl ₅	335.0686	37.60%	333.0716	29.40%	370.5	12.2-14.2	9.3
C ₁₄ H ₂₄ Cl ₆	369.0697	35.60%	371.0267	22.70%	405	12.4-14.6	2.6
C ₁₄ H ₂₃ Cl ₇	402.9907	32.30%	404.9877	25.90%	439.5	12.8-15.2	5.5
C ₁₄ H ₂₂ Cl ₈	436.9517	28.60%	438.9488	27.50%	474	13.6-15.8	7.5
C ₁₄ H ₂₁ Cl ₉	472.9098	27.80%	470.9127	24.80%	508.5	14-16.8	3.5
C ₁₄ H ₂₀ Cl ₁₀	506.8708	27.10%	504.8738	21.20%	543	15-18	3.1
C ₁₅ H ₂₇ Cl ₅	349.0843	37.20%	347.0872	29.10%	384.5	12.2-14.4	7.7
C ₁₅ H ₂₆ Cl ₆	383.0453	35.20%	385.0424	22.50%	419	12.5-15.5	10
C ₁₅ H ₂₅ Cl ₇	417.0063	32.00%	419.0034	25.60%	453.5	13.8-15.2	38
C ₁₅ H ₂₄ Cl ₈	450.9674	28.30%	452.9644	27.20%	488	13.5-16.8	5.6
C ₁₅ H ₂₃ Cl ₉	486.9254	27.50%	484.9284	24.50%	522.5	14.6-18	4.6
C ₁₅ H ₂₂ Cl ₁₀	520.8865	26.70%	518.8894	20.90%	557	15.5-19.5	2.1
C ₁₆ H ₂₉ Cl ₅	363.0999	36.80%	361.1029	28.70%	398.5	12.5-15.5	9.6
C ₁₆ H ₂₈ Cl ₆	397.061	34.80%	399.058	22.30%	433	13.5-15.5	11.7
C ₁₆ H ₂₇ Cl ₇	431.022	31.70%	433.019	25.30%	467.5	13.8-15.8	7.9
C ₁₆ H ₂₆ Cl ₈	464.983	28.00%	466.9801	26.90%	502	14.4-17.4	2.3
C ₁₆ H ₂₅ Cl ₉	500.9411	27.10%	502.9381	24.20%	536.5	15.5-19.5	1.6
C ₁₆ H ₂₄ Cl ₁₀	534.9021	26.40%	532.9051	20.70%	571	16.5-21	0.9
C ₁₇ H ₃₁ Cl ₅	377.1156	36.30%	375.1185	28.40%	412.5	12.5-15	8.6
C ₁₇ H ₃₀ Cl ₆	411.0766	34.40%	413.0737	22.00%	447	13.4-15.2	9.3
C ₁₇ H ₂₉ Cl ₇	445.0376	31.30%	447.0347	25.00%	481.5	13-17.5	2.7
C ₁₇ H ₂₈ Cl ₈	478.9987	27.70%	480.9957	26.60%	516	14.5-19	1
C ₁₇ H ₂₇ Cl ₉	514.9567	26.80%	512.9597	24.00%	550.5	16.5-20.5	1.2
C ₁₇ H ₂₆ Cl ₁₀	548.9178	26.10%	546.9207	20.40%	585	18-23	1.3

检测限 (LOD) 和线性范围

仪器 LOD 被确定为在 95% 置信水平下,五次重复进样的信号强度的标准偏差乘以学生 t 检验值。在标准品中,丰度最高离子可以被检出的浓度用来计算该同族体的仪器检出限。在实际样品中,一个同族体的定量和定性离子均有响应,且符合其理论比例才算检出。结果表明, MCPPs 的 LOD 在 27–170 ng/mL 范围内,而 SCCPs 的 LOD 在 24–81 ng/mL 范围内。表 1 提供了各个同族体的 LOD。使用加权线性回归在 0.25–100 ng/μL 浓度范围内拟合由 55.5% Cl SCCPs、52% Cl MCPPs 和 57% Cl MCPPs 混合物的标准溶液获得的强度值,确定 NCI-Q-TOF-HRMS 方法的线性。图 3 显示了相应的拟合曲线。结果表明, SCCPs 和 MCPPs 的线性范围均可达

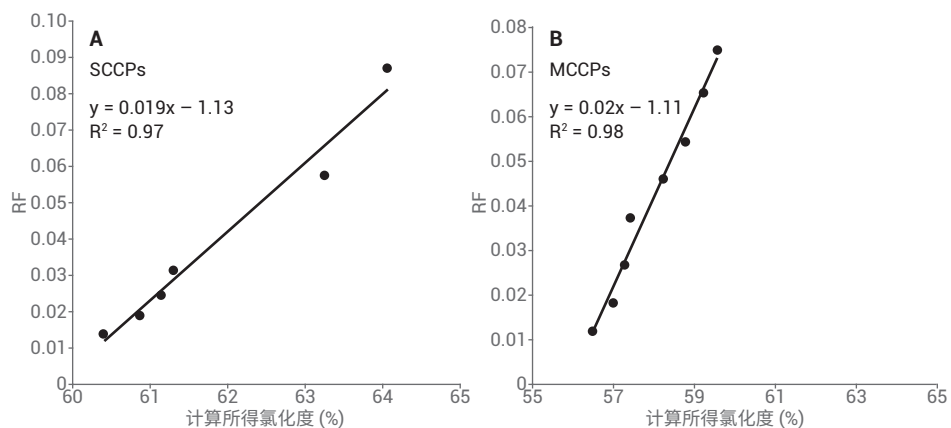


图 2. MCPPs 和 SCCPs 的总响应因子 (RF: 内标调节响应与 CPs 含量之比) 与计算出的所得氯化度 (%) 之间的线性关系。A) 10 ng/μL SCCPs 的标准曲线 (通过混合 51.5% Cl、55.5% Cl 和 63% Cl SCCPs 标准品获得不同的氯化度)。B) 10 ng/μL MCPPs 的标准曲线 (通过混合 42% Cl、52% Cl 和 57% Cl MCPPs 标准品获得不同的氯化度)

到三个数量级,高于 NCI-LRMS 方法的线性范围^[8]。这样宽的线性范围是由于,组成 CPs 的同族体众多,即使在总浓度较高的情况下也没有异构体达到其上限。

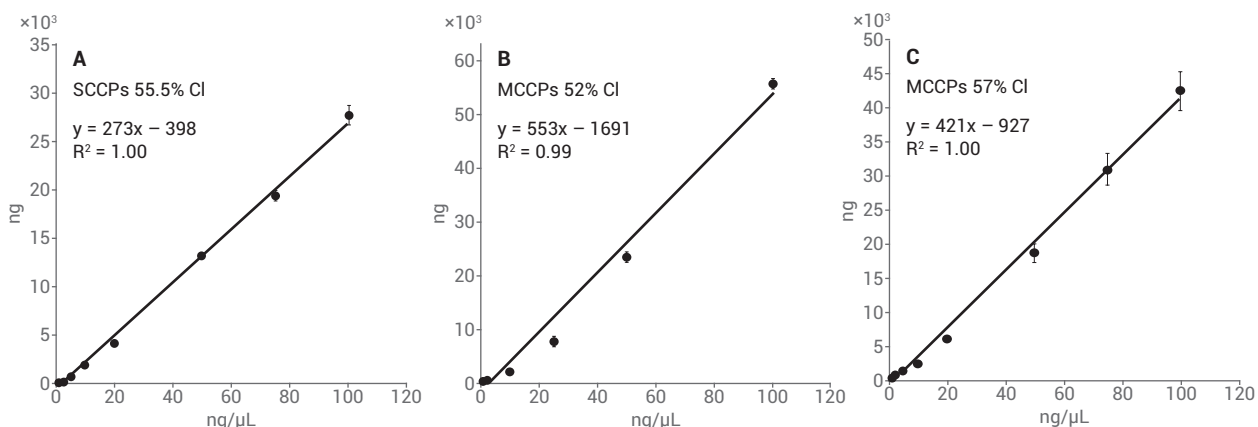


图 3. A) 55.5% 氯代 SCCPs 混合物 (0.25–100 ng/μL) 的线性。B) 52% 氯代 MCPPs 混合物 (0.25–100 ng/μL) 的线性。C) 57% 氯代 MCPPs 混合物 (0.25–100 ng/μL) 的线性

准确度和重现性

在不同的氯化百分比 (51.5% Cl SCCPs、55.5% Cl SCCPs、63% Cl SCCPs、52% Cl MCCPs 和 57% Cl MCCPs) 下, 计算平均实测浓度 ($n = 5$) 与参比 SCCPs 和 MCCPs 混标之比, 得到准确度。表 2 列出了结果。

使用 NCI-TOF-MS 方法, 获得的 SCCPs 和 MCCPs 的相对准确度分别在 86%–124% 和 114%–129% 范围内。当使用 SCCPs 和 MCCPs 的二元混标时, 观察到的阳性偏差要大于单一混标的阳性偏差。

重现性包括日内和日间重复进样结果 ($n = 18$, 55% Cl SCCPs 和 52% Cl MCCPs 的加标浓度均为 1、10 和 100 ng/L) 的标准偏差来确定。利用 NCI-TOF-MS 获得的三种浓度水平下日间进样的 SCCPs 的相对标准偏差 (RSD) 分别为 2.55%、1.95% 和 3.58%。对于 MCCPs, 相应的 RSD 分别为 12.3%、7.37% 和 0.97%。

CPs 分析中分辨率的影响

分辨率与质量数偏差 (DM) 之间的关系由公式 1 确定。

$$\text{分辨率} = \frac{M}{DM}$$

公式 1.

M 为碎片离子的 m/z 比, DM 为两个相邻峰之间的质量数差值。

表 2. NCI-TOF-HRMS 方法的准确度和重现性

性能测试	参考浓度 (ng/ μ L)	计算浓度 (\pm 误差) (ng/ μ L)	准确度 ^a	二元混标	参考浓度 (ng/ μ L)	计算浓度 (\pm 误差) (ng/ μ L)	准确度 ^a
SCCPs 检测							
51% Cl SCCPs	5.00	4.30 (\pm 0.41)	86%				
55% Cl SCCPs	10.00	10.00 (\pm 0.19)	100%	55% Cl SCCPs 和 57% Cl MCCPs (1:1, v/v 20 ng/ μ L)	10.00	12.43 (\pm 4.6)	124%
63% Cl SCCPs	10.00	12.05 (\pm 0.14)	120%				
MCCPs 检测							
52% Cl MCCPs	10.00	12.13 (\pm 0.89)	121%				
57% Cl MCCPs	10.00	11.36 (\pm 0.71)	114%	55% Cl SCCPs 和 57% Cl MCCPs (1:1, v/v 20 ng/ μ L)	10.00	12.89 (\pm 0.27)	129%

^a 准确度定义为计算出的 CPs 浓度和 CPs 参考浓度的百分比

公式 1 表明, 信号的分辨率与物质的质量数相关。在本例中, 大多数 CPs 目标离子的 m/z 在 300–500 范围内, 对于 96 个定量和定性碎片, 分离两个最接近的 m/z 值 $C_{12}H_{16}^{35}Cl_7^{37}Cl_2$ (478.8395 Da) 和 $C_{17}H_{28}^{35}Cl_6^{37}Cl$ (478.9987 Da) 碎片所需的

最低分辨率为 3000 (表 3)。在本研究中, 选择的离子源温度为 150 °C, 以最大程度减小除 $[M-Cl]^-$ 以外的碎裂模式^[5,11]。因此, 本研究中使用的 TOF-HRMS 方法的分辨率为 12000–15000, 适用于分离 SCCPs 和 MCCPs 的 48 种同族体。

表 3. 生成具有相同名义质量的碎片离子的 MCCPs 和 SCCPs 同族体的精确质量, 以及两种离子之间的 D 值

名义质量	同族体	精确质量	同族体	精确质量	D 值 ^a (ppm ^b)
417	C ₁₀ Cl ₉	416.8472	C ₁₅ Cl ₇	417.0063	382
451	C ₁₀ Cl ₁₀	450.8082	C ₁₅ Cl ₈	450.9674	353
431	C ₁₁ Cl ₉	430.8628	C ₁₆ Cl ₇	431.022	369
465	C ₁₁ Cl ₁₀	464.8239	C ₁₆ Cl ₈	464.983	342
445	C ₁₂ Cl ₉	444.8785	C ₁₇ Cl ₇	445.0376	358
479	C ₁₂ Cl ₁₀	478.8395	C ₁₇ Cl ₈	478.9987	333

^a 两个离子质量的差值

^b 百万分之一

此外，即使经过复杂的样品前处理程序，仍发现存在基质干扰^[14]。在 NCI-LRMS 系统下，将 SIM 结合保留时间窗口来消除自干扰。但是，这种方法并未获得令人满意的结果（图 4：±0.5 amu 处的 EIC），因为无法实现组分的基线分离。图 4 显示，在提取精确质量时，采用 50 ppm 的质量容差，可以在很大程度上避免来自基质的干扰以及 CPs 自干扰（例如，由 C₁₀Cl₁₀ 和 C₁₅Cl₈ 生成的 m/z 451）。在图 4 中，将 MCCPs 作为干扰物质对待，而将 SCCPs 视为目标物。

环境样品分析和两种方法的比较

为评估在 CPs 环境测量质量方面的改善^[13]（图 5），必须对当前 HRMS 方法的结果与之前报道的 LRMS 方法的结果进行比较^[11,12]。定量分析工业产品、食品和基于 XAD 的空气样品中的 SCCPs 和 MCCPs，对 NCI-TOF-HRMS 方法进行了评估（图 5）。食品样品中 SCCPs 的浓度范围为 70–73172 ng/g。此外，基于 XAD

的空气样品中 SCCPs 的浓度范围为 0.04–29 ng/m³。最后，对于工业品，CP-52 产品 200 μL 中 10 (ng/μL) SCCPs 的含量范围为 54–1651 ng。还比较了使用两种不同的 MS 方法获得的 SCCPs 含量和氯化值（图 5）。

在基于 XAD 的空气样品中，使用 NCI-TOF-HRMS 方法检测结果普遍低于使用 NCI-LRMS 方法获得的结果，但以下两种情况除外：浓度极低的样品（13 bz）和浓度极高（14 dppl）的样品。通过 NCI-TOF-HRMS 测得的 SCCPs 浓度与通过 NCI-LRMS 获得的 SCCPs 浓度比值在 0.19–0.92 之间。

相反，由于基质效应不同，获得的食物样品的结果也有所不同。通过 NCI-TOF-HRMS 测得的 SCCPs 浓度与通过 NCI-LRMS 获得的 SCCPs 浓度比值在 0.16–2.55 之间。

对于工业 CPs 产品，使用 NCI-TOF-HRMS 方法获得的浓度通常高于使用 NCI-LRMS

方法所获得的结果，但 CP8 除外，因为 CP8 的 SCCPs 含量非常低。通过 NCI-TOF-HRMS 测得的 SCCPs 浓度与通过 NCI-LRMS 测得的结果比值在 3.79–6.05 之间。

为进一步考察使用两种方法获得的结果不相同的原因，对使用 NCI-TOF-HRMS 方法和 NCI-LRMS 方法获得的 SCCPs 的各种同族体含量进行了比较（图 6）。比较结果表明，在空气中，含氯原子较少且链长较短的 SCCPs 占主导地位，而在工业产品中则相反。在高分辨率下，检测含氯原子较少的 CPs 响应较低。因此，对于 XAD 的空气样品中发现的轻质组分，通过 NCI-TOF-HRMS 测得的含量较高，而对于工业产品中发现的重质组分，通过 NCI-TOF-HRMS 测得的含量较低（图 6）。然而，所获得的绝对含量的差异并不表示与真实值之间存在显著偏差。如上所述，氯含量不同的 CPs 表现出与不同仪器条件相关的各种响应模式，这主要是由于氯化度的不同。

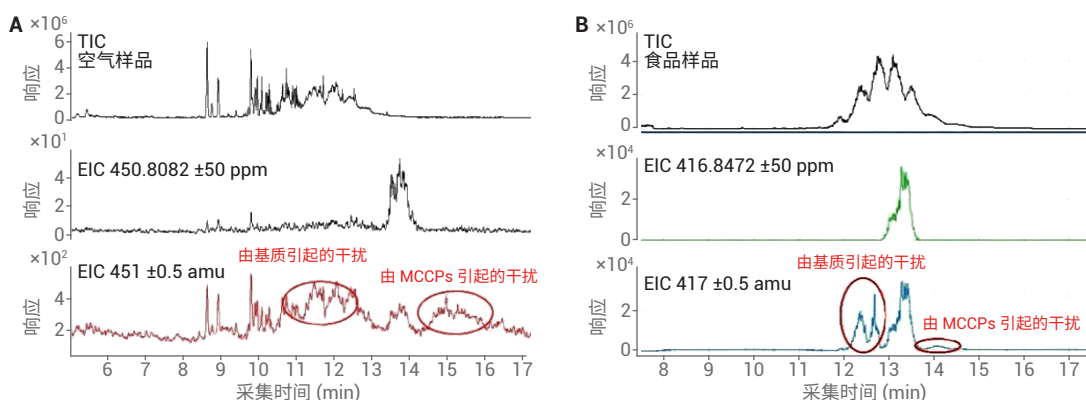


图 4. 通过精确质量提取消除样品中的基质效应，如 EIC 比较结果所示。A) 在不同的质量提取窗口（50 ppm 和 0.5 amu）下，空气样品的总离子流色谱图（TIC）及相应的 EIC 提取结果（C₁₀Cl₁₀）；B) 在不同的质量提取窗口（50 ppm 和 0.5 amu）下，食品样品的 TIC 及相应的 EIC 提取结果（C₁₀Cl₉）

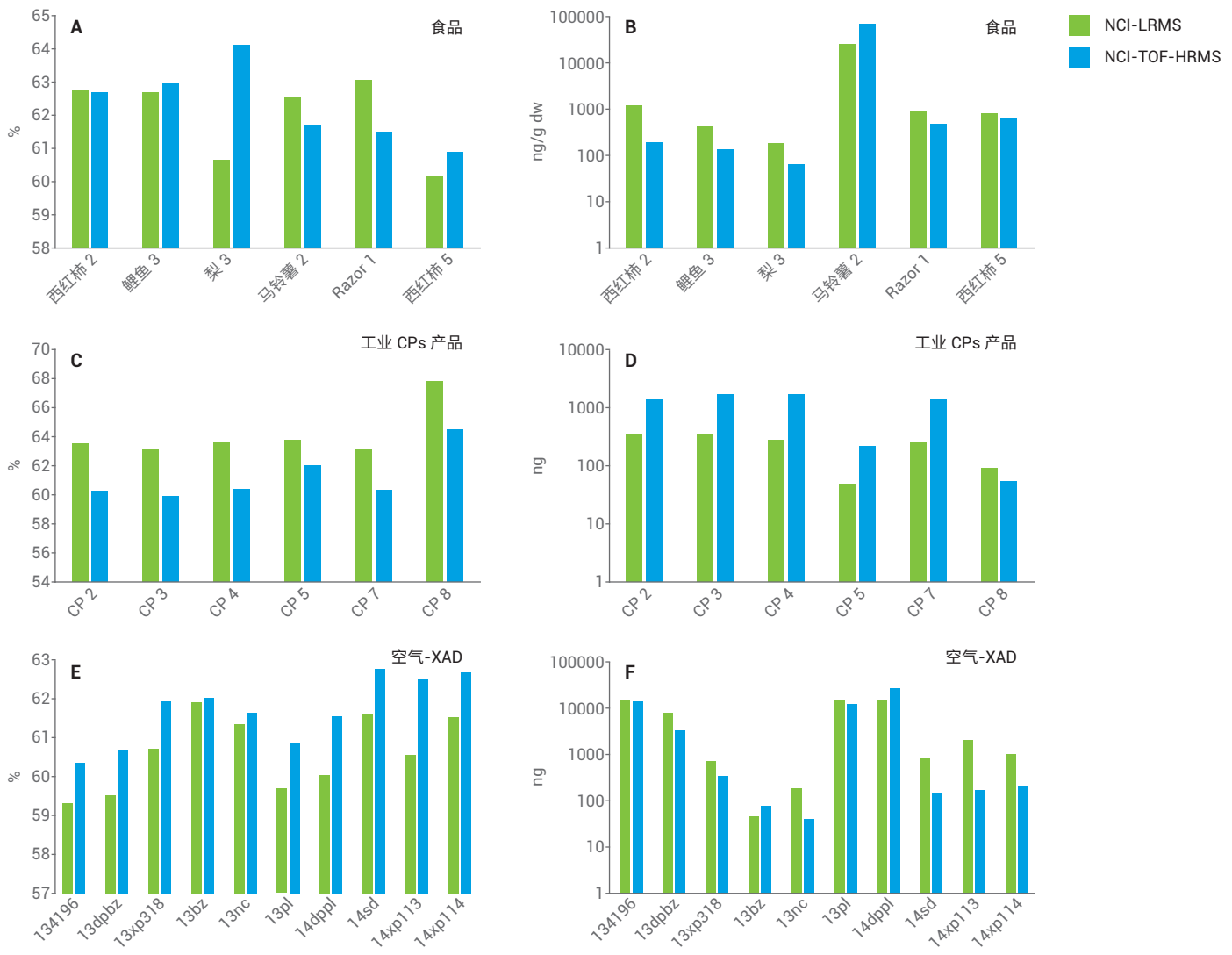


图 5. 通过 NCI-TOF-HRMS 方法 (蓝色条) 和 NCI-LRMS 方法 (绿色条) 获得的氯化度和 SCCPs 含量计算值的比较: (A) 食品样品中氯化度计算值的比较, (B) 食品样品中的含量比较, (C) 工业 CPs 产品中氯化度计算值的比较, (D) 工业 CPs 产品中的含量比较, (E) 基于 XAD 的空气样品中氯化度计算值的比较, 以及 (F) 基于 XAD 的空气样品中的含量比较

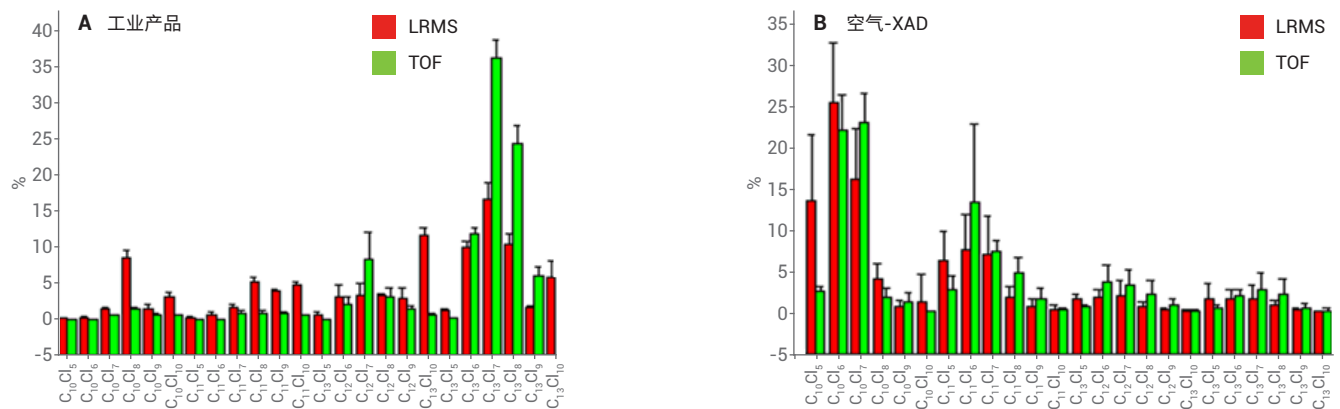


图 6. 使用 NCI-TOF-HRMS 方法 (绿色条) 和 NCI-LRMS 方法 (红色条) 获得的 SCCPs 单个同系物含量的比较: (A) 工业产品中 SCCPs 的同系物组分布, 以及 (B) 基于 XAD 的空气样品中 SCCPs 的同系物组分布

使用 NCI-TOF-HRMS 方法获得的氯含量计算值通常高于使用 NCI-LRMS 方法计算出的氯化度，但工业 CPs 产品和两种食品样品（马铃薯 2 和 Razor 1）除外。造成这种差异的可能原因是 LRMS 在低氯代 CPs 的特征质量 (m/z 值 300 左右) 处受基质干扰较严重，具有假阳性的响应，从而导致测出的 CPs 氯化度偏低。

本研究仅使用 NCI-Q-TOF-HRMS 系统对 MCCPs 进行了分析。由于文献中缺乏可用的参比数据，因此未得到 MCCPs 的实验间比较结果。本研究的结果表明，空气中的 MCCPs 浓度低于其他基质，且基于 XAD 的样品中 MCCPs 的浓度范围为 0.04–0.89 ng/m³。在食品样品中，MCCPs 含量在 603 ng/g–7478 ng/g 之间。对于工业产品，六个 CP-52 产品 (CP2、CP3、CP4、CP5、CP7 和 CP8) 中 10 ng/μL LCPs (SCCPs + MCCPs) 的浓度

在 3796–6235 ng 范围内 (CPs 的总含量应为 2000 ng)，表明结果被高估。计算出的工业产品的氯化度可能处于氯含量与 MS 响应的校准曲线的低浓度端。氯化度与定量结果成反比，相对于环境基质，工业产品中较低的氯含量可能导致 CPs 浓度被高估。结果表明，应在更宽的氯化范围内合成更有针对性的参比标样，以建立用于不同基质的更准确的定量和定性 CPs 分析方法。

时间效率以及在常规分析中的适用性

与早期需要单独运行四次以采集所有必要的 SIM 离子进行鉴定和定量分析的 LRMS 方法^[11,12] 不同，全新的 HRMS 方法只需进样一次。HRMS 方法提供了更高的选择性，可以在没有显著干扰的情况下有效使用自动峰积分，无需 LRMS 数据所需的费时的手动积分。这一组合将样品的分析周期由几个月缩短为几天。

结论

与已有的 GC/NCI-LRMS 方法相比，新颖的 GC-Q-TOF-MS 方法在分析环境样品中的 CPs 时具有诸多优势。该方法在同时分析复杂环境样品中的 SCCPs 和 MCCPs 时尤其高效，并且通过精确质量提取，可有效消除 CPs 内部的干扰。比较由不同环境样品定量的结果表明，高分辨率 TOF-MS 方法能够减少来自不同基质的干扰。此外，GC-Q-TOF-MS 方法表现出与之前的方法相当的线性范围和检测限，并具有更高的准确度。另外，由于该方法在分析时间和定量过程方面具有很高的效率，因此适用于大量样品的高通量分析。应考虑进一步应用该 GC-Q-TOF-MS 方法，以更准确地分析不同基质中的 CPs。

参考文献

1. Muir, G. A.; Stern, G. T.; Tomy, J.; Paasivirta (Eds.) *The Handbook of Environmental Chemistry*, in: D.C.G., Springer: New York, 2000
2. European Commission, Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. *Official J. Eur. Commun.* **2000**
3. De Boer, J. *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer: Berlin Heidelberg, 2016, 2010
4. Van Mourik, L. M.; et al. Recent developments in capabilities for analysing chlorinated paraffins in environmental matrices: a review. *Chemosphere* **2015**, 136, 259–272
5. Tomy, G. T.; et al. Quantifying C₁₀–C₁₃ polychloroalkanes in environmental samples by high-resolution gas chromatography/electron capture negative ion high-resolution mass spectrometry. *Anal. Chem.* **1997**, 69, 2762–2771
6. Reth, M.; Oehme, M. Limitations of low resolution mass spectrometry in the electron capture negative ionization mode for the analysis of short- and medium-chain chlorinated paraffins. *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, 378, 1741–1747
7. Korytar, P.; et al. Characterization of polychlorinated n-alkanes using comprehensive two-dimensional gas chromatography–electron-capture negative ionization time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2005**, 1086, 71–82
8. 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
9. Steinberg, S. M.; Emerson, D. W. On-line dechlorination–hydrogenation of chlorinated paraffin mixtures using GC and GC/MS. *Environ. Monit. Assess.* **2012**, 184, 2119–2131
10. 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
11. Zeng, L. X.; et al. Spatial and vertical distribution of short chain chlorinated paraffins in soils from wastewater irrigated farmlands. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45, 2100–2106
12. Wang, T.; et al. Summer-winter concentrations and gas-particle partitioning of short chain chlorinated paraffins in the atmosphere of an urban setting. *Environ. Pollut.* **2012**, 171, 38–45
13. Sverko, E.; et al. Improving the quality of environmental measurements on short chain chlorinated paraffins to support global regulatory efforts. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46, 4697–4698
14. Chen, L. G.; et al. Sample pretreatment optimization for the analysis of short chain chlorinated paraffins in soil with gas chromatography–electron capture negative ion-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2013**, 1274, 36–43

查找当地的安捷伦客户中心：

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

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

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，2017
2017年10月9日，中国出版
5991-8583ZHCN

