

GC-MS 法测定电子电气产品中多溴联苯和多溴联苯醚

王成娟

1 前言

多溴联苯 (PBBs) 和多溴联苯醚 (PBDEs) 各有约 209 种同系物, 属于溴化阻燃剂, 溴化阻燃剂由于其优异的阻燃性能, 被广泛的用于电子电器、塑料、电线电缆、电路板、建材等产品中; 由于其在环境中残留时间长、难分解、不易挥发, 易在生物以及人体中蓄积从而危害免疫系统、生殖系统、内分泌系统等, 同时还有致癌的可能性, 被列为全球性的有机污染物。目前常用的检测方法有气相色谱-质谱联用法, 高效液相色谱法及液相色谱-质谱联用法等。本文经过检测条件的优化, 建立了国产 GC-MS3200 型气质联用仪测定一溴至十溴多溴联苯和多溴联苯醚的分析方法, 本法具有分析时间短、简单快速、准确可靠的特点, 可以满足欧盟法规要求。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

GC-MS3200 型气相色谱-质谱联用仪, 超声波仪, 涡旋混合器, 0.45 μ m 有机相一次性过滤头。
多溴联苯混合标准溶液, 多溴联苯醚混合标准溶液, 异辛烷 (色谱纯), 甲苯 (色谱纯)。

2.2 样品处理

样品经液氮冷冻粉碎机粉碎后, 准确称取 0.1g 样品于具塞玻璃试管中, 超声萃取, 静置 10min, 取部分上层溶液经 0.45 μ m 有机相过滤头过滤至小样品瓶中, 待上机检测。

2.3 分析条件

2.3.1 气相色谱条件

DB-5MS (15m \times 0.25mm \times 0.1 μ m) 石英毛细管柱, 恒流模式, 柱流量: 1.5mL/min, 不分流进样, 进样量: 1 μ L, 进样口: 320 $^{\circ}$ C, 吹扫流量: 2mL/min, 柱温: 80 $^{\circ}$ C 保持 1min, 以 20 $^{\circ}$ C/min 速率升至 340 $^{\circ}$ C 保持 5min。

2.3.2 质谱条件

EI 源, 离子源温度: 230 $^{\circ}$ C, 电子能量: 70eV, ; 接口温度: 320 $^{\circ}$ C, 电子倍增器高压: 1350V, 溶剂延迟: 2min, 扫描质量数范围: 210~970u。

2.4 实验结果

2.4.1 样品谱图

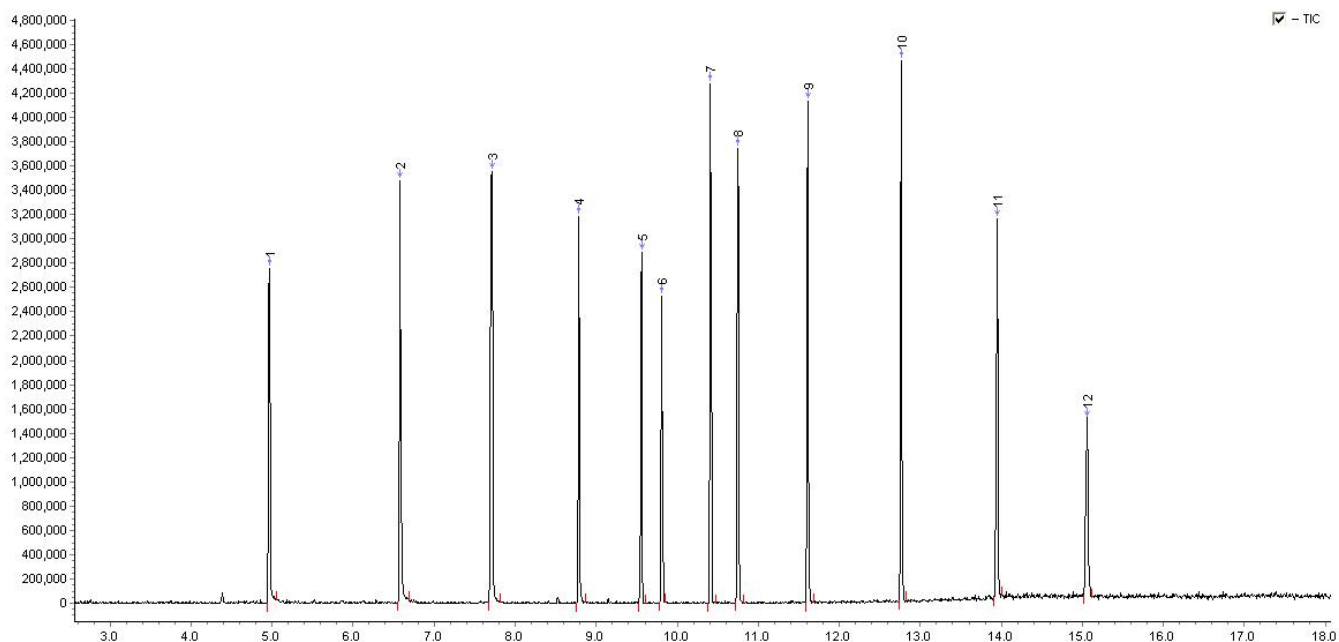


图 1 多溴联苯醚标样色谱图

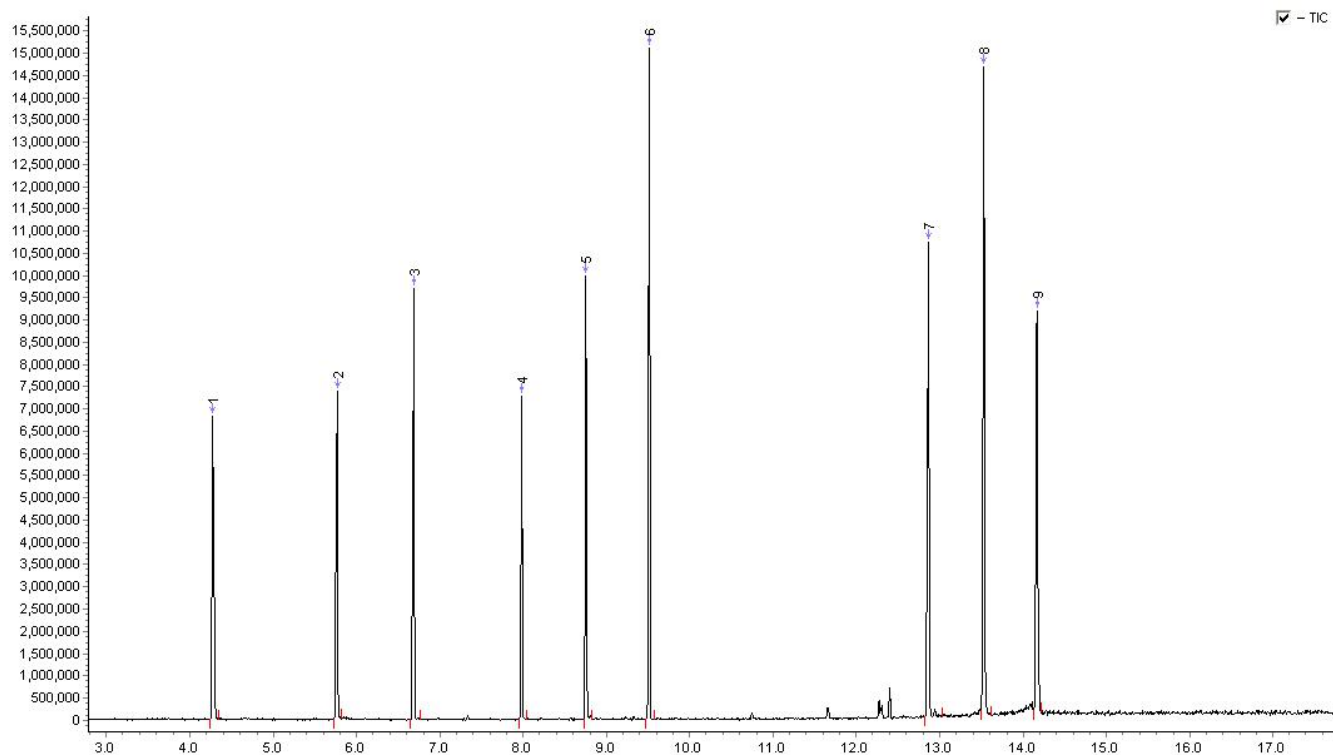


图 2 多溴联苯标样色谱图

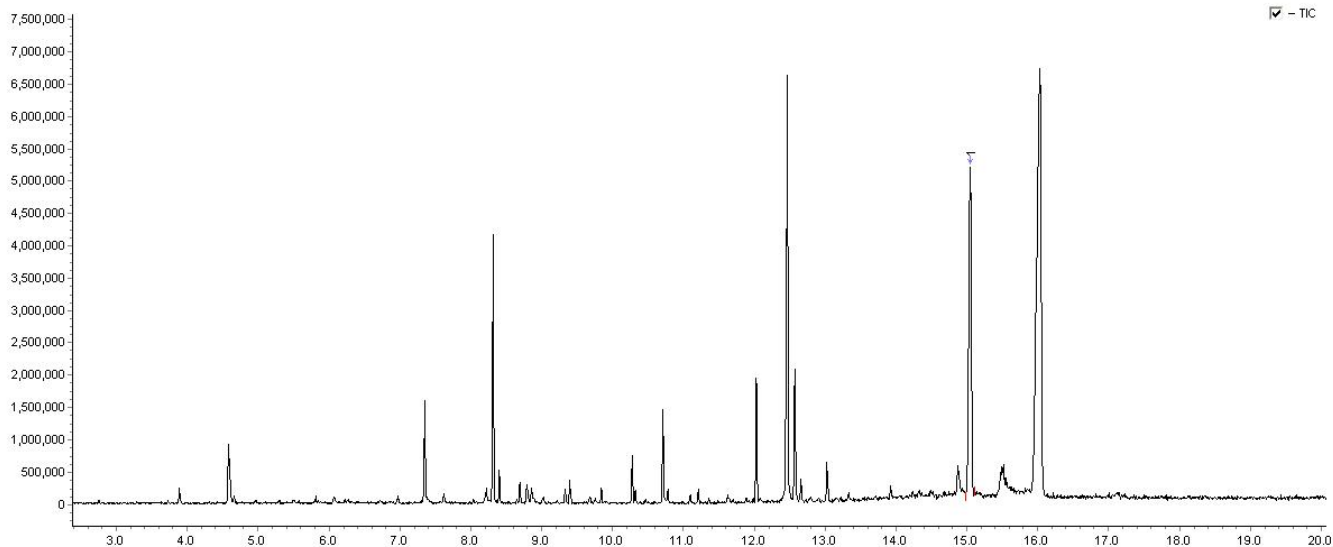


图3 塑料颗粒样品色谱图

表1 多溴联苯醚化合物相关信息

序号	中文名称	CAS号	分子式	保留时间 min	特征离子
1	4-溴联苯醚	101-55-3	C ₁₂ H ₉ BrO	4.95	248, 250
2	4,4'-二溴联苯醚	2050-47-7	C ₁₂ H ₈ Br ₂ O	6.57	328, 326, 330
3	2',3,4-三溴联苯醚	147217-78-5	C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	7.70	246, 248, 406, 408
	2,4,4'-三溴联苯醚	41318-75-6			
4	2,2',4,4'-四溴联苯醚	5436-43-1	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	8.77	326, 486, 484, 488
5	2,2',4,4',5-五溴联苯醚	60348-60-9	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	9.55	404, 406, 564, 566
6	2,2',4,4',6-五溴联苯醚	189084-64-8	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	9.80	404, 406, 564, 566
7	2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚	68631-49-2	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	10.40	484, 644, 642, 646
8	2,2',4,4',5,6'-六溴联苯醚	207122-15-4	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	10.74	484, 644, 642, 646
9	2,2',3,4,4',5',6-七溴联苯醚	207122-16-5	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	11.61	562, 564, 722, 724
10	2,2',3,4,4',5,5',6-八溴联苯醚	337513-72-1	C ₁₂ H ₂ Br ₈ O	12.76	642, 640, 802, 800
11	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯醚	63387-28-0	C ₁₂ HBr ₉ O	13.95	720, 722, 880, 882
12	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十溴联苯醚	1163-19-5	C ₁₂ Br ₁₀ O	15.08	800, 960, 962, 958

表 2 多溴联苯化合物相关信息

序号	中文名称	分子式	保留时间 min	特征离子
1	2-溴联苯	C ₁₂ H ₉ Br	4.27	232, 234
2	2,5-二溴联苯	C ₁₂ H ₈ Br ₂	5.75	312,310,314
3	2,4,6-三溴联苯	C ₁₂ H ₇ Br ₃	6.67	230,232,390,392
4	2,2',5,5'-四溴联苯	C ₁₂ H ₆ Br ₄	7.98	310,389,470,391
5	2,2',4,5',6-五溴联苯	C ₁₂ H ₅ Br ₅	8.75	388,390,469,228
6	2,2',4,4',6,6'-六溴联苯	C ₁₂ H ₄ Br ₆	9.50	627,625,468,547
7	八溴联苯	C ₁₂ H ₂ Br ₈	12.85	784,782,704,706
8	九溴联苯	C ₁₂ H ₂ Br ₉	13.52	862,864,782,784
9	十溴联苯	C ₁₂ Br ₁₀	14.16	941,943,862,783

2.4.2 标准曲线

分别准确移取一定量的多溴联苯醚或多溴联苯的标准储备溶液于容量瓶中，用合适的溶剂分别稀释成合适浓度的标准系列溶液，取 1μL 进 GC-MS 测定，以组分相应的峰面积为横坐标，浓度为纵坐标绘制标准曲线。多溴联苯醚浓度系列为 0.3、0.5、1、2、3、5 μg/mL；多溴联苯浓度系列为 0.3、0.5、1、2.5、5 μg/mL。

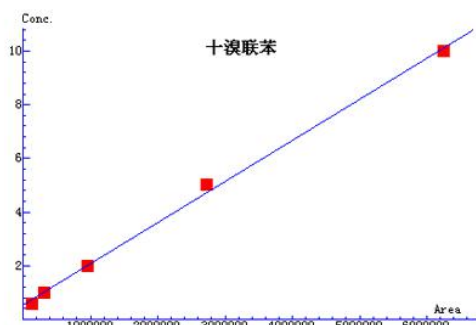
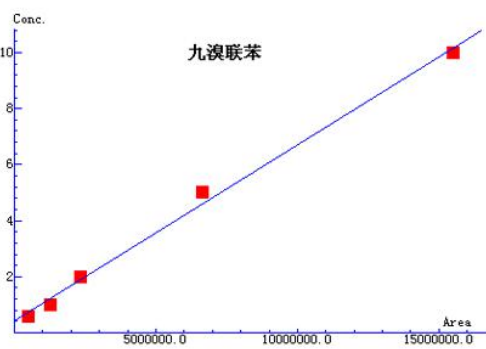
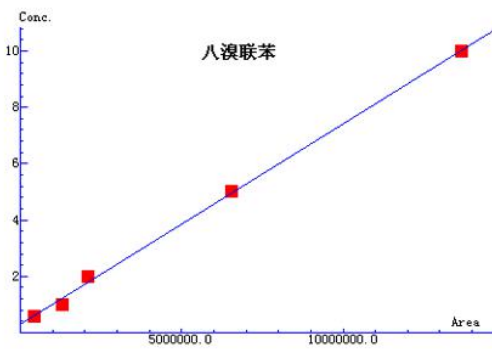
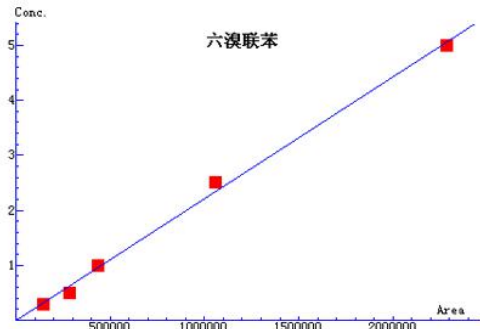
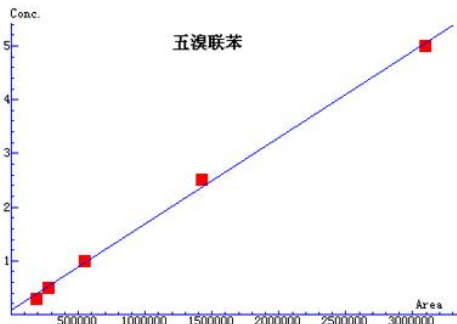
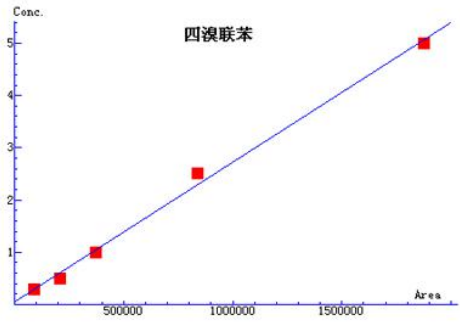
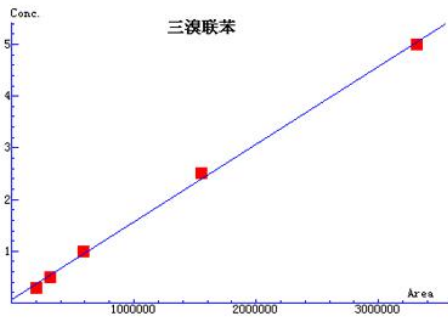
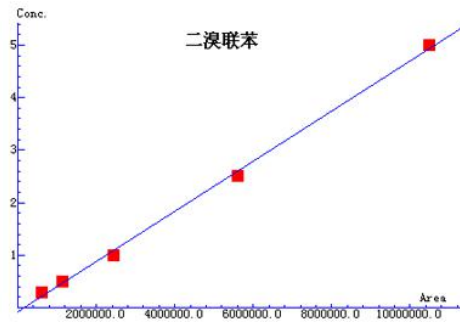
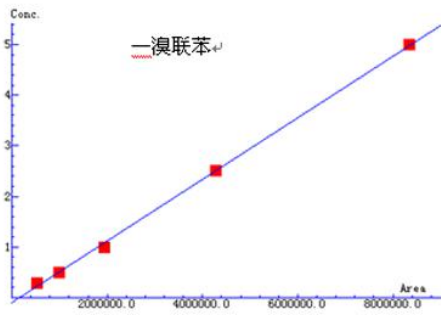
表 3 多溴联苯醚线性方程和线性相关系数

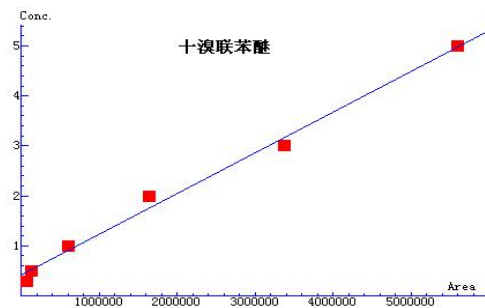
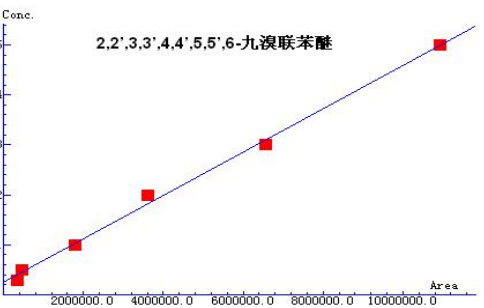
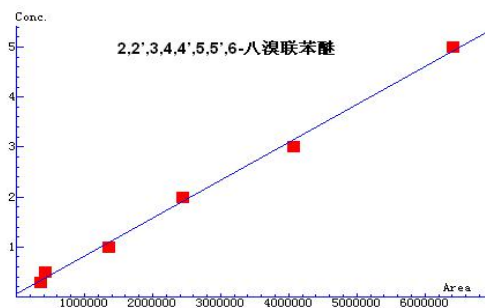
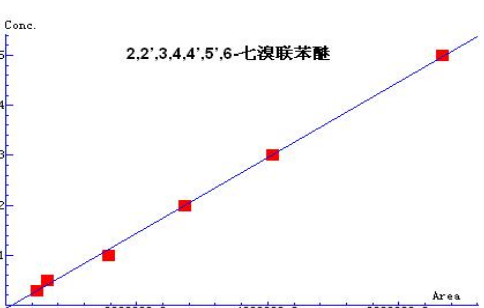
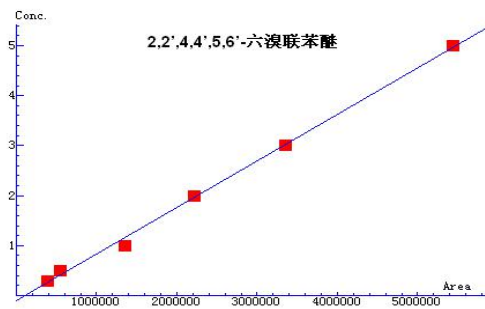
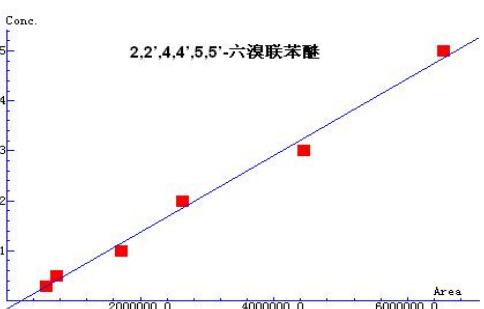
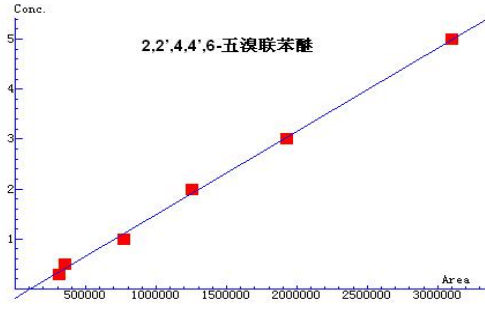
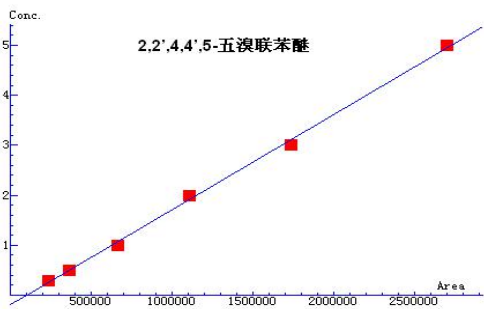
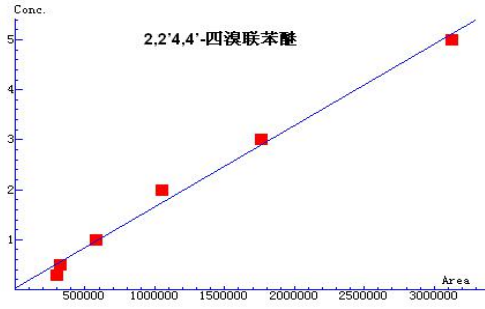
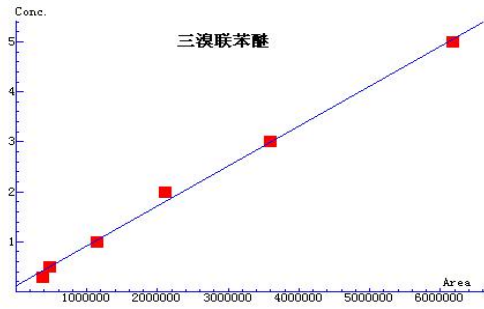
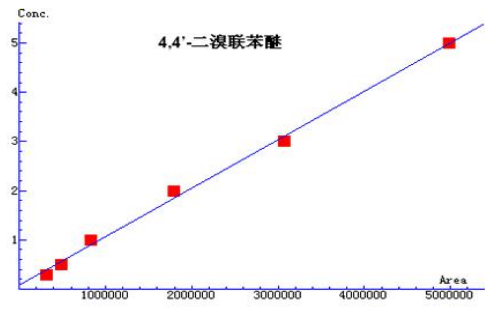
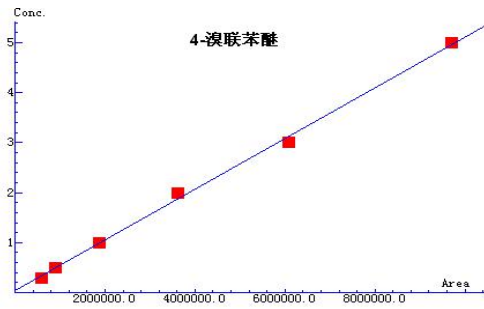
序号	中文名称	保留时间 min	线性方程	线性相关系数
1	4-溴联苯醚	4.95	$y=0.000001*x+0.039876$	0.9990
2	4,4'-二溴联苯醚	6.57	$y=0.000001*x+0.080829$	0.9982
3	2',3,4-三溴联苯醚 2,4,4'-三溴联苯醚	7.70	$y=0.000001*x+0.120681$	0.9983
4	2,2',4,4'-四溴联苯醚	8.77	$y=0.000002*x+0.030957$	0.9956
5	2,2',4,4',5-五溴联苯醚	9.55	$y=0.000002*x-0.194663$	0.9992
6	2,2',4,4',6-五溴联苯醚	9.80	$y=0.000002*x-0.176883$	0.9992
7	2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚	10.40	$y=0.000001*x-0.165341$	0.9958
8	2,2',4,4',5,6'-六溴联苯醚	10.74	$y=0.000001*x-0.097566$	0.9989
9	2,2',3,4,4',5',6-七溴联苯醚	11.61	$y=0.000001*x-0.070768$	0.9993
10	2,2',3,4,4',5,5',6-八溴联苯醚	12.76	$y=0.000001*x+0.060738$	0.9982

11	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯醚	13.95	$y=0.0000*x+0.25306$	0.9983
12	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十溴联苯醚	15.08	$y=0.000001*x+0.415394$	0.9960

表 4 多溴联苯线性方程和线性相关系数

序号	中文名称	保留时间 min	线性方程	线性相关系数
1	2-溴联苯	4.27	$y=0.000001*x-0.095968$	0.9996
2	2,5-二溴联苯	5.75	$y=0.0000*x-0.076088$	0.9990
3	2,4,6-三溴联苯	6.67	$y=0.000002*x+0.064758$	0.9993
4	2,2',5,5'-四溴联苯	7.98	$y=0.000003*x+0.050567$	0.9980
5	2,2',4,5',6-五溴联苯	8.75	$y=0.000002*x+0.082875$	0.9990
6	2,2',4,4',6,6'-六溴联苯	9.50	$y=0.000002*x-0.005167$	0.9984
7	八溴联苯	12.85	$y=0.000001*x+0.294588$	0.9991
8	九溴联苯	13.52	$y=0.000001*x+0.423745$	0.9977
9	十溴联苯	14.16	$y=0.000002*x+0.541717$	0.9990





2.4.3 样品测定结果

表5 样品中多溴联苯醚的测试结果

序号	中文名称	英文简称	保留时间 min	样品含量 mg/kg
1	4-溴联苯醚	BDE-003	4.95	ND
2	4,4'-二溴联苯醚	BDE-015	6.57	ND
3	2',3,4-三溴联苯醚	BDE-033	7.70	ND
4	2,4,4'-三溴联苯醚	BDE-028	7.70	ND
5	2,2',4,4'-四溴联苯醚	BDE-047	8.77	ND
6	2,2',4,4',5-五溴联苯醚	BDE-099	9.55	ND
7	2,2',4,4',6-五溴联苯醚	BDE-100	9.80	ND
8	2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚	BDE-153	10.40	ND
9	2,2',4,4',5,6'-六溴联苯醚	BDE-154	10.74	ND
10	2,2',3,4,4',5',6-七溴联苯醚	BDE-183	11.61	ND
11	2,2',3,4,4',5,5',6-八溴联苯醚	BDE-203	12.76	ND
12	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯醚	BDE-206	13.95	ND
13	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十溴联苯醚	BDE-209	15.08	256

注：ND 表示未检出

表6 样品中多溴联苯的测试结果

序号	中文名称	分子式	保留时间 min	样品含量 mg/kg
1	2-溴联苯	C ₁₂ H ₉ Br	4.27	ND
2	2,5-二溴联苯	C ₁₂ H ₈ Br ₂	5.75	ND
3	2,4,6-三溴联苯	C ₁₂ H ₇ Br ₃	6.67	ND
4	2,2',5,5'-四溴联苯	C ₁₂ H ₆ Br ₄	7.98	ND
5	2,2',4,5',6-五溴联苯	C ₁₂ H ₅ Br ₅	8.75	ND
6	2,2',4,4',6,6'-六溴联苯	C ₁₂ H ₄ Br ₆	9.50	ND
7	八溴联苯	C ₁₂ H ₂ Br ₈	12.85	ND
8	九溴联苯	C ₁₂ H ₂ Br ₉	13.52	ND
9	十溴联苯	C ₁₂ Br ₁₀	14.16	ND

注：ND 表示未检出

2.5 结果与讨论

采用国产 GC-MS3200 型气质联用仪建立了多溴联苯和多溴联苯醚的检测方法；从实验结果来看，多溴联苯和多溴联苯醚在测定浓度范围内线性关系良好，分析速度快、简单、准确而可靠，可以满足其检测要求。