



GCMS快速分析聚合物中多溴联苯和多溴联苯醚

No.GCMS-013

摘要：溴系阻燃剂是目前世界上产量最大的有机阻燃剂之一,其中主要是PBDE和PBB类物质。其危害主要表现在：
①PBDE在生物链中非常稳定,具有生物富集性,可通过食物链方式对人体产生危害。②溴- 锑阻燃体系在热裂解及燃烧时会生成大量的烟尘及腐蚀性气体,产生有毒致癌的多溴代苯并口恶口英多溴代二苯并呋喃。因此,很多国家已经禁止使用多溴联苯和多溴联苯醚作为高聚物的阻燃剂。欧盟于2002年2月颁布了《关于报废电子电气设备指令》(WEEE)和《关于在电子电气设备中限制使用某些有害物质指令》(ROHS)两项新指令,要求从2006年7月1日起,新投放市场的电子电气产品禁用超过标准要求的铅、汞、镉、六价铬等4种重金属,多溴二苯醚(PBDE)及多溴联苯(PBB)两类含溴阻燃剂共6种有害物质;我国信息产业部也于2006年2月28日制定了《电子信息产品污染控制管理办法》,限制使用这6种有害物质,将于2007年3月1日起施行。

随着政策法规的相继出台,目前各个行业对多溴联苯(PBBs)与多溴联苯醚(PBDEs)的分析方法很多,但是由于多溴联苯与多溴联苯醚溴代数量不同,从一溴到十溴的溴系阻燃剂沸点相差很多,沸程很宽,结果造成分析时间延长。目前常规分析方法的分析时间都在30分钟左右。本方法使用岛津QP-2010plus气质联用仪对样品进行分析,采用高压进样,10米长气相色谱柱,使分析时间大大缩短,整个分析时间为7.8分钟,节约了分析的周期,提高了工作效率。

关键词：GCMS QP-2010 Plus PBDE PBB 快速分析

■ 仪器

GCMS QP-2010 Plus

■ 仪器分析条件

色谱柱: RTX-200 10m × 0.18mm × 0.4 μm

色谱柱温度: 80°C(1min) 60°C/min 280°C 100°C/min 330°C(3min)

载气流速: 2mL/min 氦气

进样口温度: 280°C

接口温度: 330°C

离子源温度: 250°C

电离方式: EI

进样方式: 高压不分流进样 (200kpa 2min)

进样量: 1 μL

溶剂延迟: 2 min

质量扫描范围 (SCAN): 100 - 1000 amu

选择离子扫描分组

分组时间	扫描离子
2.5-2.9	152, 232, 234
2.9-3.1	141, 250, 248
3.1-3.4	152, 310, 312, 314
3.4-3.7	230, 232, 390, 392, 168, 326, 328, 330
3.7-4.1	310, 389, 391, 470
4.1-4.3	388, 390, 469, 547, 549
4.3-4.6	468, 625, 627, 629, 326, 484, 486, 488
4.6-5.0	404, 406, 563, 565
5.0-5.5	482, 484, 486, 643, 561, 563, 721, 723
5.5-5.8	466, 625, 704, 706, 639, 641, 643, 801
5.8-6.1	544, 546, 782, 784, 786
6.1-6.5	783, 941, 943, 945
6.5-7.5	797, 799, 801, 959

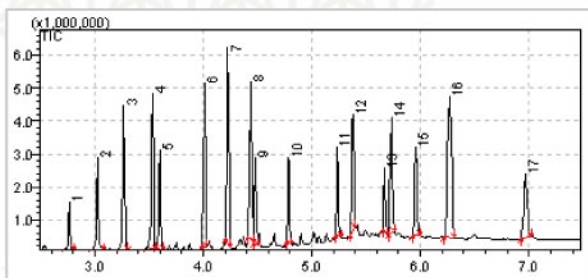


图1 快速分析方法总离子流图

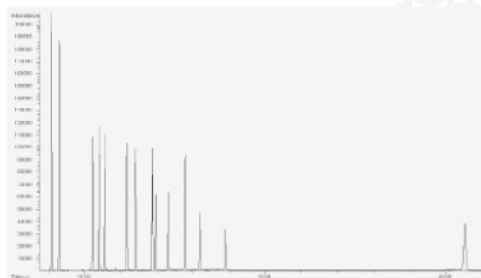
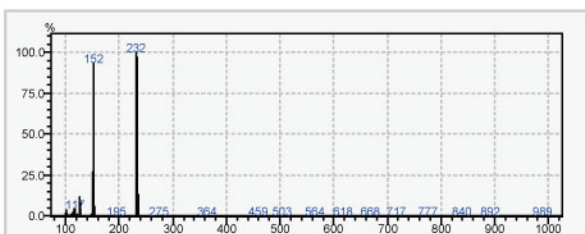
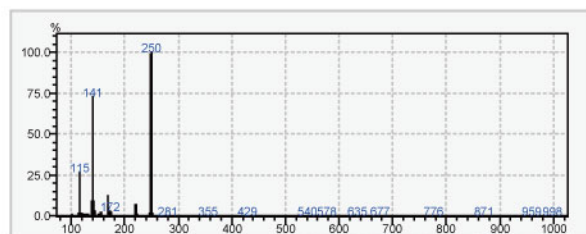


图2 常规分析方法总离子

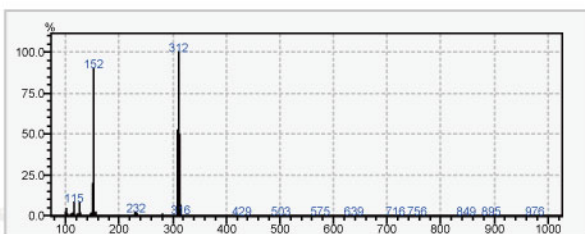
以下为十七种多溴联苯醚的质谱图。



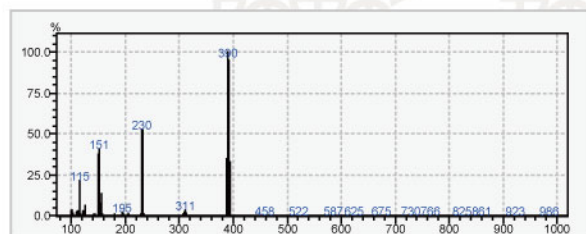
一溴联苯质谱图



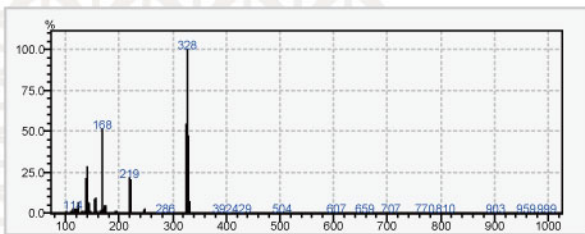
一溴联苯质谱图



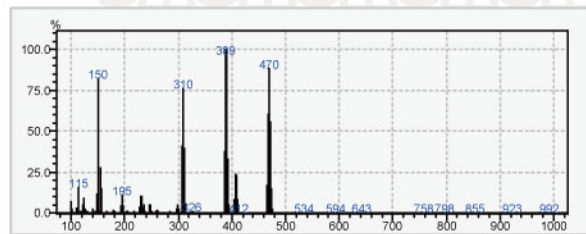
二溴联苯质谱图



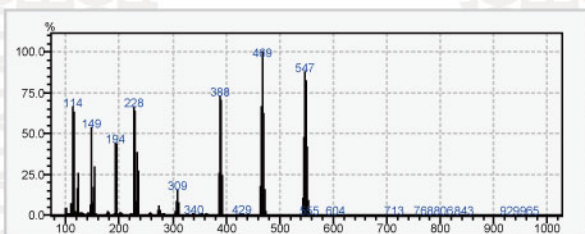
三溴联苯质谱图



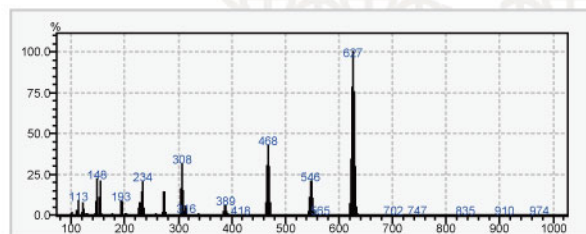
二溴联苯醚质谱图



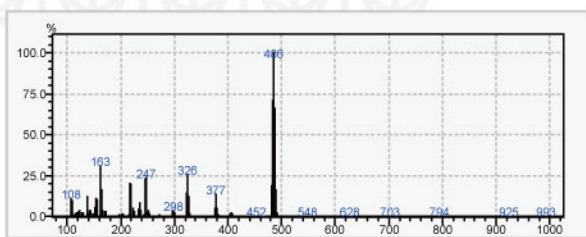
四溴联苯质谱图



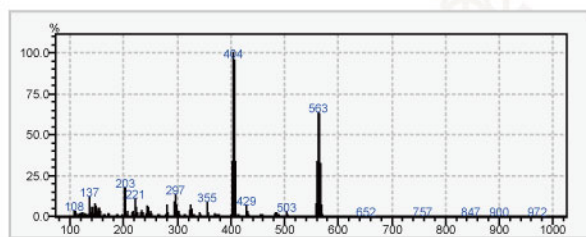
五溴联苯质谱图



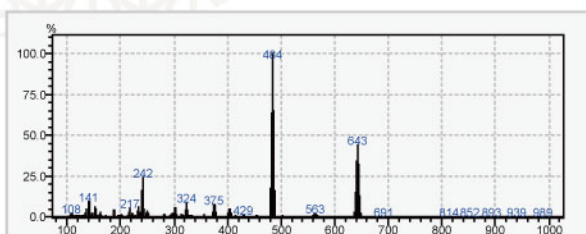
六溴联苯质谱图



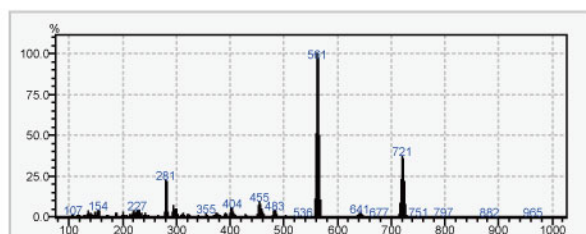
四溴联苯醚质谱图



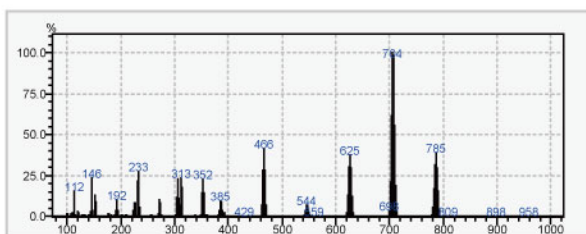
五溴联苯醚质谱图



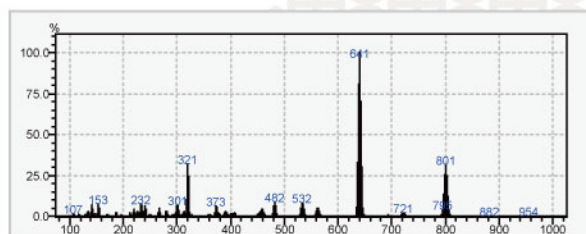
六溴联苯醚质谱图



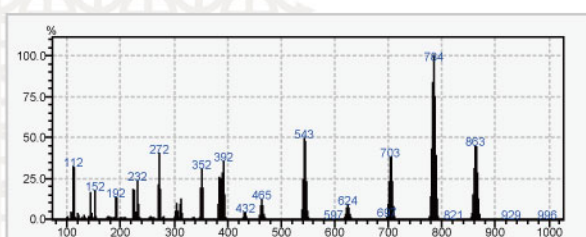
七溴联苯醚质谱图



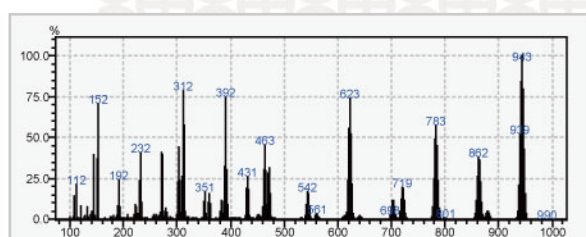
八溴联苯醚质谱图



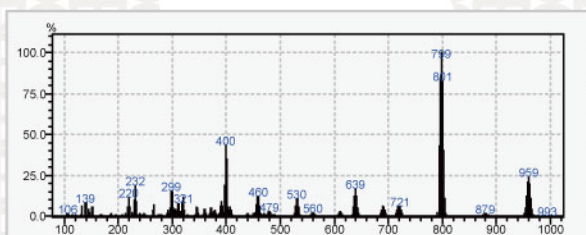
八溴联苯醚质谱图



九溴联苯醚质谱图



十溴联苯醚质谱图



十溴联苯醚质谱图

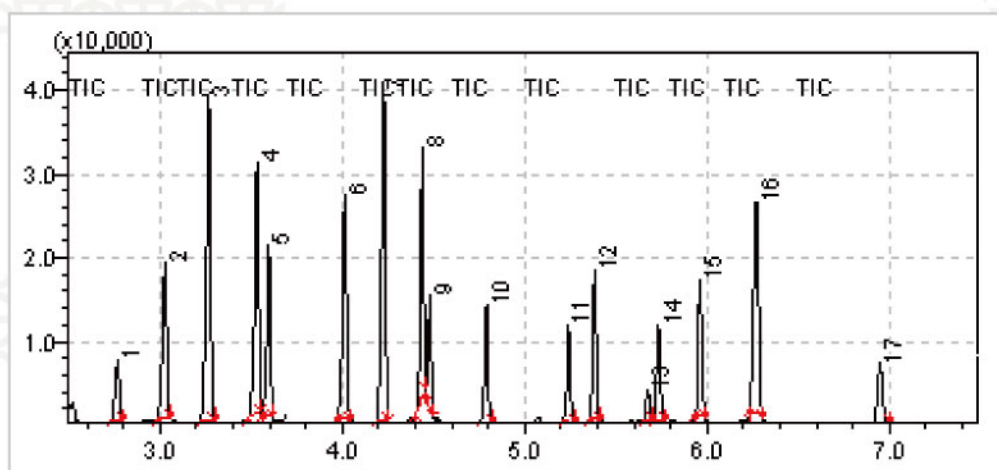


图3 快速分析方法（选择离子扫描）

表1 快速方法选择离子表

ID	化合物名称	保留时间 (min)	选择离子	定量离子
1	一溴联苯	2.767	152,232,234	234
2	一溴联苯醚	3.027	141,250,248	250
3	二溴联苯	3.267	152,310,312,314	312
4	三溴联苯	3.530	230,232,390,392	390
5	二溴联苯醚	3.593	168,326,328,330	328
6	四溴联苯	4.010	310,389,391,470	391
7	五溴联苯	4.227	388,390,469,547,549	469
8	六溴联苯	4.437	468,625,627,629	627
9	四溴联苯醚	4.477	326,484,486,488	486
10	五溴联苯醚	4.787	404,406,563,565	404
11	六溴联苯醚	5.237	482,484,486,643	484
12	七溴联苯醚	5.380	562,564,722,724	562
13	八溴联苯	5.670	466,625,704,706	704
14	八溴联苯醚	5.7300	639,641,643,801	641
15	九溴联苯	5.957	544,546,782,784,786	546
16	十溴联苯	6.263	783,941,943,945	943
17	十溴联苯醚	6.943	797,799,801,959	799

表2 快速方法线性方程

化合物	分子量	分子式	线性范围 (mg/kg)	线性方程
一溴联苯	233	C ₁₂ H ₉ Br	0.0005-5	Y = 76344.7X + 170.7995 R ² = 0.9999945 R = 0.9999972
一溴联苯醚	249	C ₁₂ H ₉ BrO	0.001-10	Y = 161970.9X + 2269.179 R ² = 0.999938 R = 0.999969
二溴联苯	312	C ₁₂ H ₆ Br ₂	0.0005-5	Y = 127744.1X + 15219.36 R ² = 0.9984618 R = 0.9992306
三溴联苯	391	C ₁₂ H ₃ Br ₃	0.001-10	Y = 114000.6X + 9026.727 R ² = 0.9992385 R = 0.9996192
二溴联苯醚	328	C ₁₂ H ₆ Br ₂ O	0.0005-5	Y = 211394.4X + 6431.134 R ² = 0.999509 R = 0.9997545
四溴联苯	470	C ₁₂ H ₆ Br ₄	0.0005-5	Y = 68879.62X + 4475.651 R ² = 0.9979414 R = 0.9989701
五溴联苯	549	C ₁₂ H ₃ Br ₅	0.0005-5	Y = 125328.4X + 18741.03 R ² = 0.9887196 R = 0.9943438
六溴联苯	628	C ₁₂ H ₃ Br ₆	0.0005-5	Y = 162611.0X + 17238.87 R ² = 0.9942201 R = 0.9971058
四溴联苯醚	486	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	0.0005-5	Y = 131962.8X + 4073.344 R ² = 0.9995163 R = 0.9997581
五溴联苯醚	565	C ₁₂ H ₃ Br ₅ O	0.0005-5	Y = 92796.96X + 4044.496 R ² = 0.9991233 R = 0.9995616
六溴联苯醚	644	C ₁₂ H ₃ Br ₆ O	0.0005-5	Y = 94405.54X + 2605.802 R ² = 0.9995824 R = 0.9997912
七溴联苯醚	723	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	0.001-10	Y = 64855.47X + 6136.175 R ² = 0.9987012 R = 0.9993504
八溴联苯	786	C ₁₂ H ₂ Br ₈	0.001-10	Y = 24425.26X - 704.4033 R ² = 0.9998857 R = 0.9999429
八溴联苯醚	802	C ₁₂ H ₂ Br ₈ O	0.001-10	Y = 65294.96X + 3126.334 R ² = 0.999624 R = 0.999812
九溴联苯	864	C ₁₂ HBr ₉	0.001-10	Y = 85826.47X + 1387.214 R ² = 0.9999687 R = 0.9999844
十溴联苯	944	C ₁₂ Br ₁₀	0.01-10	Y = 114987.0X + 12880.52 R ² = 0.9981352 R = 0.9990672
十溴联苯醚	960	C ₁₂ Br ₁₀ O	0.01-10	Y = 109721.1X - 8170.214 R ² = 0.9993161 R = 0.999658

结论

从图1两张总离子流图可以很清楚的看到，快速分析方法只用了7分钟就分析了17种PBDE和PBB,而常规的分析方法用了20多分钟分析了14种，快速方法所用的分析时间只有常规分析方法的三分之一。快速分析方法不仅时间比常规分析方法大大缩短，而且可以达到很好的分离效果，从总离子流图上能够清楚的看到每个组分之间完全分离，可以进行定性分析。

表2可以看出本方法各个组分线性关系良好，能够对组分进行快速分析和快速定量。