

# 超声萃取 -GCMS 法检测电子产品中溴类阻燃剂及 4 种邻苯二甲酸酯

GCMS-392

**摘要：**本实验使用溶剂超声萃取，利用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX，建立了电子电气产品中多溴联苯、多溴联苯醚及 4 种邻苯二甲酸酯同时检测的方法。24 种化合物在 0.05~4.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内，相关系数均在 0.995 以上。连续 6 次进样，各组分峰面积 RSD% 均小于 7%。基质加标回收率在 72.0~119.2% 之间，均能满足定量分析检测的要求。

**关键词：**气相色谱质谱联用法 电子电器产品 多溴联苯 多溴联苯醚 邻苯二甲酸酯

多溴联苯 (PBBs) 及多溴联苯醚 (PBDEs) 是溴类阻燃剂的一种，常用于印刷电路板、塑料、涂层、电线电缆及树脂类电子元件中。

多溴联苯 (醚) 是 POPs (持久性污染物) 的一种。它对人体主要危害为影响免疫系统、致癌、损害大脑及神经组织等，目前已被 IRAC 属于 2A 类致癌物。邻苯二甲酸酯类化合物也被证实具有生殖毒性。这些化合物被广泛使用于电子电器产品，并极易通过逸散的方式进入环境当中，成为无形的健康威胁。

国际电工委员会于 2008 年建立 IEC 62321 标准体系，旨在约束溴系阻燃剂及其他有害化合物在电子产品中的使用。近期，IEC 标准体系有了新的修订，拟新增第 12 部分，采用 GCMS 法同时测定 20 种 PBBs 和 PBDEs 以及 4 种邻苯二甲酸酯类有害物质。

本文采用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 建立了超声提取同时测定 20 种溴类阻燃剂及 4 种邻苯二甲酸酯类化合物的实验方法，回收率及检出限均满足检测要求。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2020 NX

### 1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5 HT,

15 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.1  $\mu\text{m}$

柱温程序：100 $^{\circ}\text{C}$  (2 min)  $_20^{\circ}\text{C}/\text{min}$   $_320^{\circ}\text{C}$  (3 min)

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式：色谱柱流量

色谱柱流量：1 mL/min

进样方式：不分流进样

进样量：1  $\mu\text{L}$

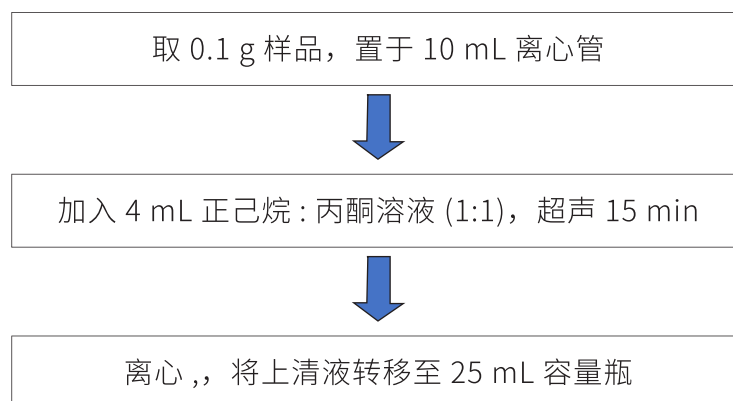
离子化方式：EI

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

采集模式：SIM, 各化合物组分信息见表 1

## ■ 样品前处理



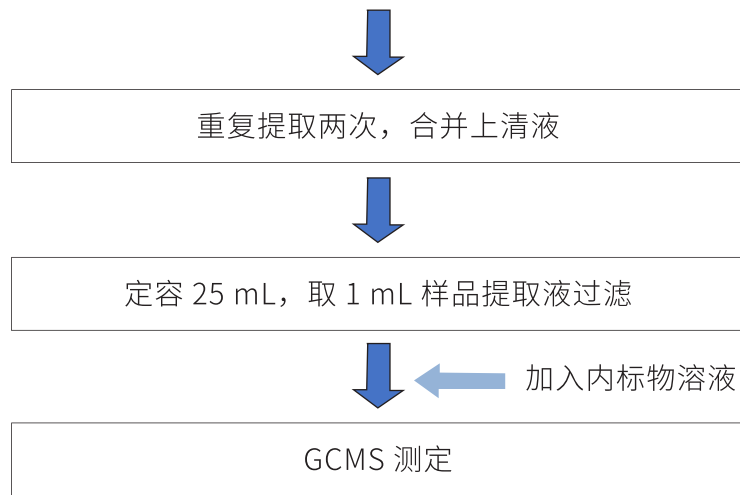


图 1 前处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准品图谱

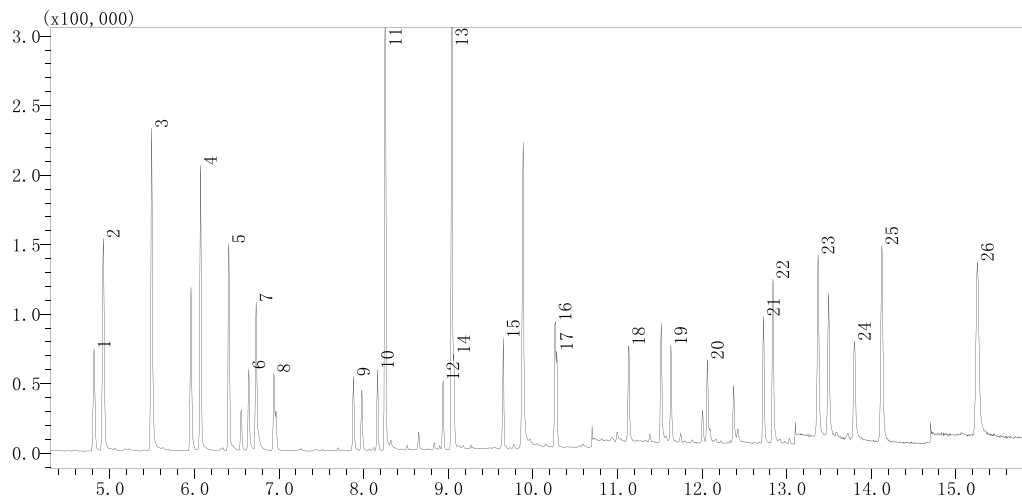


图 2 20 种多溴联苯、多溴联苯醚及 4 种邻苯类化合物标准溶液色谱图 (0.5  $\mu\text{g/mL}$ )

表 1 化合物信息、保留时间及选择离子

No.	化合物名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	一溴联苯	6876-00-2	4.810	141	248、250
2	一溴联苯醚	92-66-0	4.924	152	232、234
3	苯甲酸苄酯 (ISTD)	120-51-4	5.495	105	91、77
4	邻苯二甲酸二异丁酯	84-69-5	6.090	149	57、104
5	邻苯二甲酸二正丁酯	84-74-2	6.555	149	205、223
6	二溴联苯醚	83694-71-7	6.636	168	326、328
7	二溴联苯	92-86-4	6.723	152	312、310
8	三溴联苯	59080-34-1	6.960	392	390、231
9	三溴联苯醚	41318-75-6	7.872	246	248、408
10	四溴联苯	59080-37-4	8.156	310	308、470

11	邻苯二甲酸丁基苄酯	85-68-7	8.295	149	91、206
12	五溴联苯	59080-39-6	8.932	550	388、390
13	四溴联苯醚	189084-61-5	9.054	326	486、488
14	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	117-81-7	9.070	149	57、167
15	六溴联苯	59261-08-4	9.643	628	626、468
16	五溴联苯醚	182346-21-0	10.252	406	404、564
17	十氯联苯 (ISTD)	2051-24-3	10.274	498	356、428
18	六溴联苯醚	182677-30-1	11.120	486	643、482
19	七溴联苯	67733-52-2	11.620	708	627、629
20	七溴联苯醚	189084-68-2	12.048	562	564、724
21	八溴联苯	67889-00-3	12.716	786	704、707
22	八溴联苯醚	446255-56-7	12.823	642	801、640
23	九溴联苯	69278-62-2	13.358	863	705、703
24	九溴联苯醚	63387-28-0	13.781	719	721、880
25	十溴联苯醚	13654-09-6	14.110	943	783、785
26	十溴联苯	1163-19-5	15.225	799	797、959

### 3.2 标准曲线

用正己烷/丙酮(1:1)作为溶剂,配制多溴联苯及多溴联苯醚标准曲线溶液:0.1、0.2、0.5、1.0、2.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,各浓度点含内标物0.2  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,四种邻苯二甲酸酯类标准溶液0.1、0.4、1.0、2.0、4.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,各浓度点含内标物0.2  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。标准曲线信息见表3。

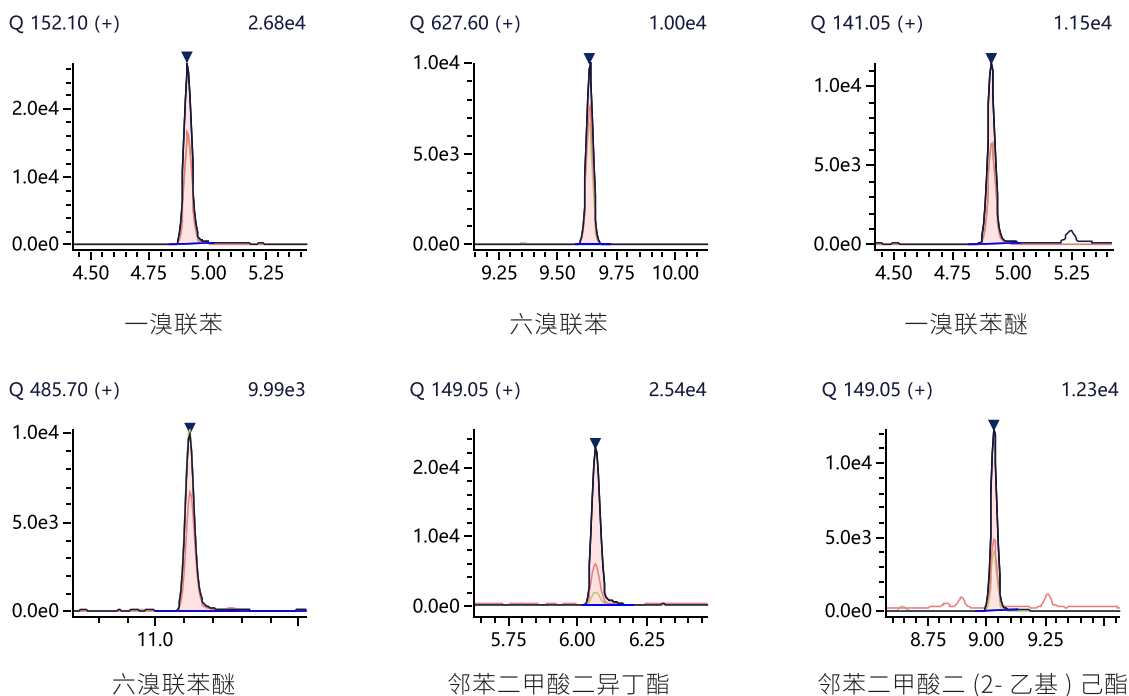


图3 部分多溴联苯、多溴联苯醚及邻苯二甲酸酯类化合物质量色谱图  
 (溴类化合物 0.2  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; 邻苯二甲酸酯 0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

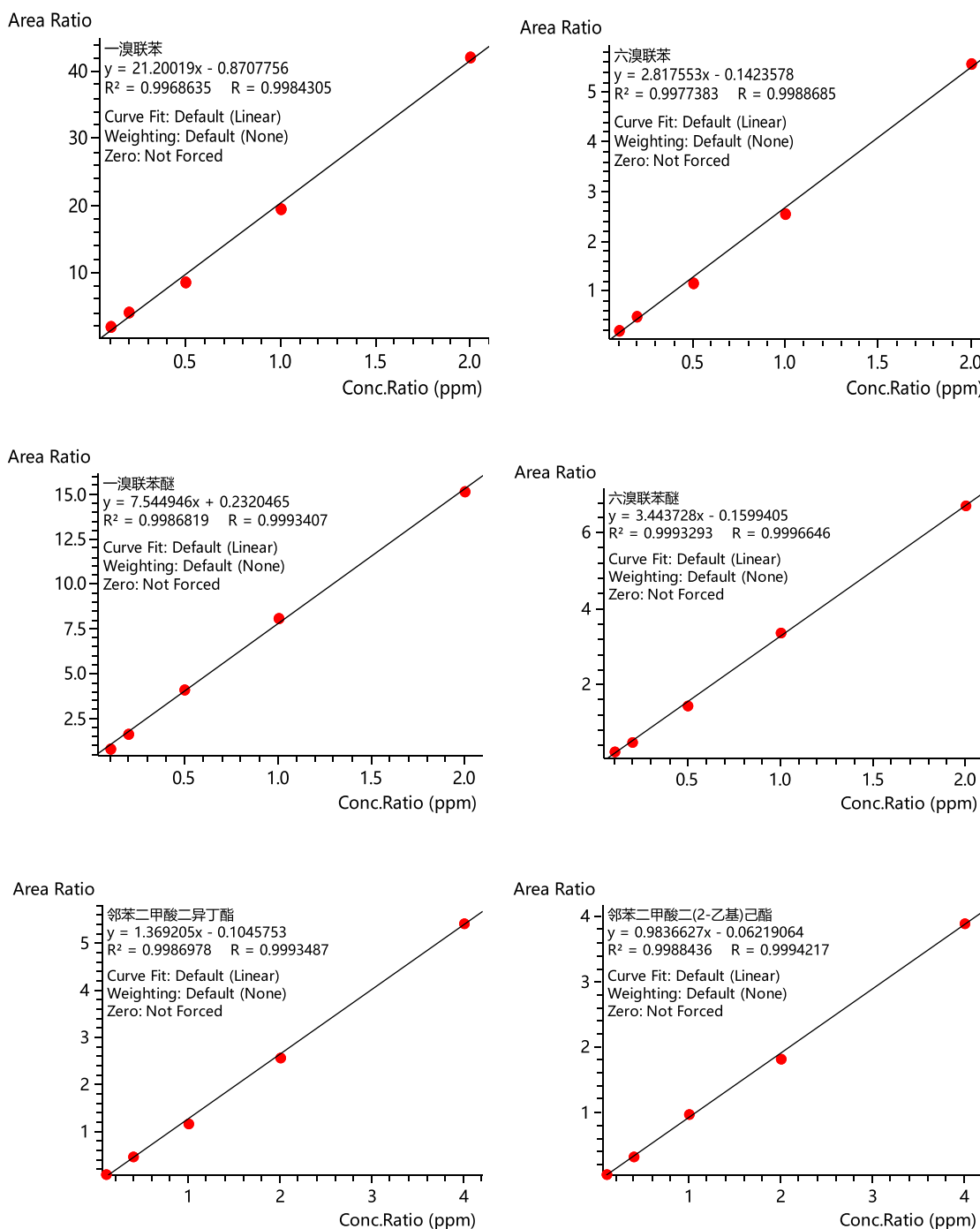


图 4 部分多溴联苯、多溴联苯醚及邻苯二甲酸酯类部分化合物曲线

表 2 24 种化合物标准曲线信息

No.	化合物名称	相关系数 R	浓度范围 (μg/mL)
1	一溴联苯	0.9991	0.1~2.0
2	二溴联苯	0.9992	0.1~2.0
3	三溴联苯	0.9989	0.1~2.0
4	四溴联苯	0.9989	0.1~2.0
5	五溴联苯	0.9987	0.1~2.0
6	六溴联苯	0.9990	0.1~2.0

7	七溴联苯	0.9998	0.1~2.0
8	八溴联苯	0.9997	0.1~2.0
9	九溴联苯	0.9998	0.1~2.0
10	十溴联苯	0.9998	0.1~2.0
11	一溴联苯醚	0.9993	0.1~2.0
12	二溴联苯醚	0.9995	0.1~2.0
13	三溴联苯醚	0.9998	0.1~2.0
14	四溴联苯醚	0.9994	0.1~2.0
15	五溴联苯醚	0.9988	0.1~2.0
16	六溴联苯醚	0.9992	0.1~2.0
17	七溴联苯醚	0.9993	0.1~2.0
18	八溴联苯醚	0.9984	0.1~2.0
19	九溴联苯醚	0.9987	0.1~2.0
20	十溴联苯醚	0.9990	0.1~2.0
21	邻苯二甲酸二异丁酯	0.9993	0.1~4.0
22	邻苯二甲酸二正丁酯	0.9997	0.1~4.0
23	邻苯二甲酸丁基苄酯	0.9995	0.1~4.0
24	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	0.9994	0.1~4.0

### 3.3 重复性、检出限及回收率测试

平行称取 6 份代表性样品，添加浓度水平为 0.20  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的 PBBs、PBDEs 和 0.4  $\mu\text{g}/\text{mL}$  邻苯二甲酸酯，经前处理后上机测定浓度值，考察方法重复性、检出限和回收率。检出限以 6 针结果的标准偏差的 3 倍计算。重复性及检出限结果见表 3，回收率结果表 4。

表 3 重复性及检出限和回收率结果 (n=6)

No.	化合物名称	浓度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )						RSD (%)	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	回收率 %
		1	2	3	4	5	6			
1	一溴联苯	0.135	0.138	0.144	0.145	0.151	0.150	4.31	0.019	72.0
2	二溴联苯	0.143	0.147	0.154	0.155	0.157	0.161	4.40	0.020	76.4
3	三溴联苯	0.155	0.156	0.162	0.163	0.167	0.167	3.21	0.016	80.8
4	四溴联苯	0.144	0.147	0.157	0.159	0.159	0.161	4.68	0.022	77.3
5	五溴联苯	0.179	0.175	0.177	0.177	0.181	0.177	1.27	0.007	88.9
6	六溴联苯	0.213	0.212	0.215	0.207	0.205	0.200	2.75	0.017	104.3
7	七溴联苯	0.223	0.243	0.220	0.235	0.226	0.209	5.31	0.036	113.0
8	八溴联苯	0.239	0.249	0.236	0.238	0.237	0.221	3.72	0.026	118.3
9	九溴联苯	0.196	0.204	0.199	0.201	0.209	0.194	2.69	0.016	100.2
10	十溴联苯	0.203	0.215	0.233	0.218	0.248	0.229	6.92	0.047	112.2
11	一溴联苯醚	0.165	0.167	0.178	0.178	0.181	0.184	4.42	0.023	87.8
12	二溴联苯醚	0.166	0.171	0.179	0.183	0.187	0.194	5.70	0.031	89.9
13	三溴联苯醚	0.235	0.208	0.206	0.224	0.216	0.235	5.81	0.039	110.4
14	四溴联苯醚	0.158	0.162	0.173	0.171	0.176	0.175	4.36	0.022	84.5

15	五溴联苯醚	0.150	0.149	0.158	0.156	0.161	0.161	3.31	0.015	77.9
16	六溴联苯醚	0.164	0.172	0.170	0.179	0.174	0.180	3.55	0.018	86.6
17	七溴联苯醚	0.173	0.188	0.191	0.192	0.189	0.193	3.92	0.022	93.8
18	八溴联苯醚	0.192	0.193	0.197	0.196	0.197	0.189	1.71	0.010	97.1
19	九溴联苯醚	0.221	0.226	0.225	0.212	0.213	0.206	3.75	0.024	108.6
20	十溴联苯醚	0.230	0.259	0.244	0.239	0.235	0.215	6.16	0.044	118.5
21	邻苯二甲酸二异丁酯	0.415	0.417	0.418	0.418	0.409	0.421	0.95	0.012	104.1
22	邻苯二甲酸二正丁酯	0.475	0.479	0.476	0.476	0.474	0.480	0.51	0.007	119.2
23	邻苯二甲酸丁基苄酯	0.414	0.414	0.415	0.413	0.410	0.415	0.49	0.006	103.4
24	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	0.411	0.408	0.407	0.407	0.412	0.417	0.91	0.011	102.6

### 3.5 样品测定

取某电子产品样品，按照上述前处理步骤处理后上机测定，检测多溴联苯(醚)及4种邻苯二甲酸酯，样品色谱图如下。该样品检测出邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯，含量为601.06 mg/kg。

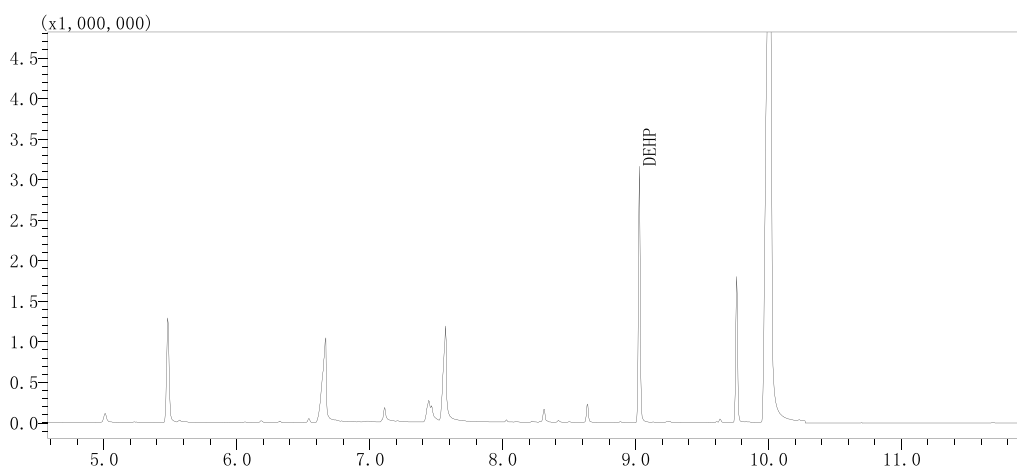


图5 样品色谱图

## ■ 结论

采用岛津公司气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 建立了电子电气产品中的多溴联苯、多溴联苯醚和4种邻苯二甲酸酯类化合物的检测方法。在0.1~4.0  $\mu\text{g/mL}$  浓度范围内各组线性相关系数 R 在 0.998 以上；6次平行加标实验，各组测定结果的 RSD% 均在 8% 以下，检出限在 0.06  $\mu\text{g/mL}$ ~0.047  $\mu\text{g/mL}$  之间，平均回收率在 72.0%~119.2% 之间；该方法满足定量分析的要求，可作为电子电气产品中的多溴联苯及多溴联苯醚、邻苯二甲酸酯类化合物检测之参考。

岛津应用云

