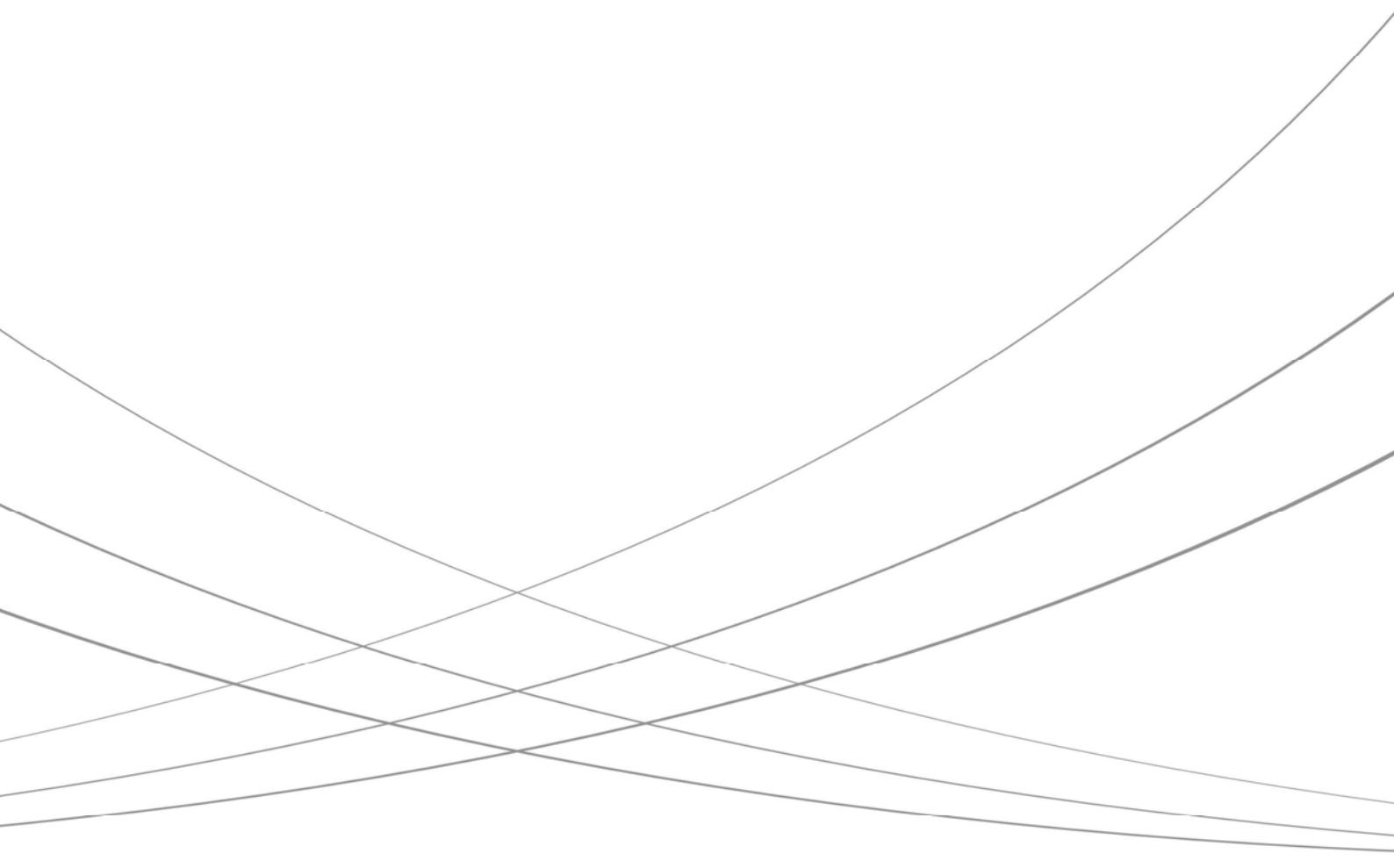


# 第三方检测解决方案

## —REACH 分册—



## 序 言

REACH 是欧盟法规《化学品注册、评估、许可和限制》(REGULATION concerning the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) 的简称, 是欧盟建立并于 2007 年 6 月 1 日起实施的化学品监管体系。REACH 指令要求凡进口和在欧洲境内生产的化学品必须通过注册、评估、授权和限制等一组综合程序。欧洲化学品管理署将评估每一个档案, 根据对几个因素的评估结果, 化学品可能会被禁止使用或者需要经过批准后才能使用。

REACH法规自2007年公布实施以来, 高关注物质 (SVHC) 清单在不断更新, 目前, 高关注物质 (SVHC) 物质已增加到151项。该法规广泛影响着机电、汽车、化工、轻工等几乎所有行业的产品及制造工序。根据REACH法规第7.2条款的规定, 当物品中含有SVHC物质质量分数超过0.1%, 并且该物质每年进入欧盟超过1吨/年/公司, 则该物品的生产商或进口商必须向欧盟化学品管理局进行通报。

国内REACH法规检测市场基本上被第三方检测机构所垄断, 第三方检测行业呈现出高速发展的态势, 但在出口产品质检方面因为其检测设备、人力、资金等各方面因素的限制, 在国际市场开发和商业化运作方面与国际权威检测机构还存在着一定的差距。因此提升自身的检测能力就成了我国第三方检测机构必须积极去做的一项功课。

岛津公司作为全球著名的分析仪器厂商, 进入中国已经30多年, 长期以来一直关注国内外各行业各项法规的实施, 积极应对, 及时提供全面、有效地整体解决方案。

针对我国第三方检测机构的需要, 岛津公司推出了《第三方检测解决方案 REACH分册》。本方案针对法规检测中倍受关注的短链氯化烷烃、六溴环十二烷、邻苯二甲酸酯、多环芳烃、二甲苯麝香、有机锡化合物、偶氮染料、金属化合物等建立了快速灵敏的检测方法, 其中岛津GCMS-QP2010 Ultra气相色谱质谱联用仪具有扫描范围宽, 高质量数调谐校正简便, 高质量范围偏差小, 配备预四极杆, 抗污染能力强, 在第三方检测机构检测中将发挥重要的作用。期待我们的工作为您带来有益的帮助。

岛津企业管理(中国)有限公司

## 目 录

REACH法规介绍.....	4
气相色谱质谱联用法检测电子电器塑料产品中短链氯化烷烃.....	12
气相色谱质谱联用法检测塑料产品中六溴环十二烷.....	15
气相色谱质谱联用法检测塑料制品中多溴联苯、多溴联苯醚.....	18
气相色谱质谱联用法检测塑料制品中15种邻苯二甲酸酯.....	22
气相色谱质谱联用法检测塑料制品中16种多环芳烃.....	26
气相色谱质谱联用法检测日化品中二甲苯麝香.....	30
气相色谱质谱联用法检测纺织品中有机锡化合物.....	33
气相色谱质谱联用法检测纺织品中禁用偶氮芳香胺.....	37
气相色谱质谱联用法检测电子产品清洁剂中的有毒溶剂.....	41
重铬酸钠、铬酸铅、铬酸铅黄、钼铬酸铅红的定量分析.....	44
氯化钴、五氧化二砷、三氧化二砷、三乙基砷酸酯、砷酸氢铅、铝硅酸盐、 氧化钴铝酸盐、铬酸铅、铬酸铅黄、钼铬酸铅红定量分析.....	45

## REACH法规介绍

REACH 是欧盟法规《化学品注册、评估、许可和限制》(REGULATION concerning the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) 的简称, 是欧盟建立并于 2007 年 6 月 1 日起实施的化学品监管体系。REACH 指令要求凡进口和在欧洲境内生产的化学品必须通过注册、评估、授权和限制等一组综合程序。欧洲化学品管理署将评估每一个档案, 根据对几个因素的评估结果, 化学品可能会被禁止使用或者需要经过批准后才能使用。

REACH 法规自 2007 年公布实施以来, 高关注物质 (SVHC) 清单在不断更新, 该法规广泛影响着机电、汽车、化工、轻工等几乎所有行业的产品及制造工序。根据 REACH 法规第 7.2 条款的规定, 当物品中含有 SVHC 物质质量分数超过 0.1%, 并且该物质每年进入欧盟超过 1 吨/年/公司, 则该物品的生产商或进口商必须向欧盟化学品管理局进行通报。目前, 高关注物质 (SVHC) 物质已增加到 151 项。151 项高关注物质清单如下:

2008年10月公布第一批高关注物质 (SVHC) 共计15项。

物质	EC 号	CAS 号	主要用途
蒽	204-371-1	120-12-7	染料中间体, 杀虫剂, 木材防腐剂
4,4'-二氨基二苯基甲烷	202-974-4	101-77-9	偶氮染料, 橡胶和环氧树脂助剂
邻苯二甲酸二丁酯	201-557-4	84-74-2	增塑剂
氯化钴	231-589-4	7646-79-9	干燥剂, 电镀, 橡胶助剂
五氧化二砷	215-116-9	1303-28-2	防腐剂, 染料特种玻璃和冶金助剂
三氧化二砷	215-481-4	1327-53-3	脱色剂, 氧化剂, 防腐剂
二水(合)重铬酸钠	234-190-3	7789-12-0 10588-01-9	染料, 防腐剂, 金属表面处理
二甲苯麝香	201-329-4	81-15-2	香料中定香剂
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	204-211-0	117-81-7	增塑剂
六溴环十二烷及其非对映异构体	247-148-4 及 221-695-9	25637-99-4 及 3194-55-6	阻燃剂
C10-13 短链氯化烷烃	287-476-5	85535-84-8	塑料增塑剂, 阻燃剂, 涂料, 涂层
三丁基氧化锡	200-268-0	56-35-9	纺织品, 皮革添加剂
磷酸氢铅	232-064-2	7784-40-9	防腐剂, 杀虫剂
邻苯二甲酸丁苄酯	201-622-7	85-68-7	增塑剂
三乙基磷酸酯	427-700-2	15606-95-8	防腐剂

2010年1月公布第二批高关注物质（SVHC）共计15项。2010年3月30日丙烯酰胺被加入。

2012年6月18日硅酸铝、耐火陶瓷纤维和氧化锆硅酸铝、耐火陶瓷纤维被删除。

物质	EC 号	CAS 号	主要用途
葱油	292-602-7	90640-80-5	主要用于制造其他物质，如提炼葱、碳黑，也用于炸药的还原剂
葱油，葱糊，轻油	295-278-5	91995-17-4	
葱油，葱糊，葱馏分	295-275-9	91995-15-2	
葱油，含葱量少	292-604-8	90640-82-7	
葱油，葱糊	292-603-2	90640-81-6	
高温煤焦油沥青	266-028-2	659969-93-2	用于涂料、塑料、橡胶
邻苯二甲酸二异丁酯	201-553-2	84-69-5	增塑剂
2,4-二硝基甲苯	204-450-0	121-14-2	制造染料中间体，炸药，油漆，涂料
磷酸三（2-氯乙基）酯	204-118-5	115-96-8	阻燃剂，阻燃性增塑剂
铅铬黄（C.I.颜料黄 34）	215-693-7	1344-37-2	用于制造涂料，油墨，橡胶等着色
钼铬红（C.I.颜料红 104）	235-759-9	12565-85-8	用于制造涂料，油墨，橡胶等着色
铬酸铅	231-846-0	7758-97-6	用于制造涂料，油墨，橡胶等着色
丙烯酰胺	201-173-7	79-06-1	絮凝剂，胶黏剂，造纸助剂，纤维改性与树脂加工剂

2010年6月18日公布第三批高关注物质（SVHC）共计8项。

物质	EC 号	CAS 号	主要用途
三氯乙烯	201-167-4	79-01-6	金属部件的清洁和除油，粘合剂
硼酸	233-139-2/234-343-4	10043-35-3/ 11113-50-1	多种用途如用于多种杀虫剂和防霉剂，食品添加剂等
无水四硼酸钠	215-540-4	1330-43-4 12179-04-3 1303-96-4	多种用途如用于玻璃、陶瓷清洁剂，工业液体，粘合剂等
水合四硼酸钠	235-541-3	12267-73-1	多种用途如用于玻璃、陶瓷清洁剂，工业液体，粘合剂等
铬酸钠	231-889-5	7775-11-3	实验试剂，制造其他铬化合物
铬酸钾	232-140-5	7789-00-6	多种用途如实验试剂，陶瓷着色剂，

			金属处理和涂层等
重铬酸铵	232-143-1	7789-09-5	多种用途如实验试剂，纺织品制造，金属处理，皮革鞣制等
重铬酸钾	231-906-6	7778-50-9	多种用途如实验试剂，纺织品制造，金属处理，皮革鞣制等

2010年12月15日公布第四批高关注物质（SVHC）共计8项。

物质	EC 号	CAS 号	主要用途
硫酸钴	233-334-2	10124-43-3	用途如油漆催干剂，轮胎胶粘剂，实验试剂等
硝酸钴	233-402-1	10141-05-6	主要用于生产其他化学物质和制造催化剂
碳酸钴	208-169-4	513-79-1	主要用于制造催化剂
醋酸钴	200-755-8	71-48-7	主要用于制造催化剂
乙二醇单甲醚	203-713-7	109-86-4	主要用于溶剂、化学品中间体，纺织工业用于染色助剂
乙二醇单乙醚	203-804-1	110-85-5	主要用于溶剂、化学品中间体
三氧化铬	215-607-8	1333-82-0	主要用于金属表面处理和水生性木材的防腐
由三氧化铬和及其低聚物生成的酸：铬酸，重铬酸，铬酸及重铬酸的低聚物	231-801-5 236-881-5	7738-94-5 13530-68-2	当三氧化二铬溶于水即产生此类物质，其溶液用于镀铬

2011年6月20日公布第五批高关注物质（SVHC）共计7项。

物质	EC 号	CAS 号	主要用途
乙二醇乙醚醋酸酯	203-839-2	111-15-9	主要用于金属、家具喷漆的溶剂，刷涂漆用溶剂等
铬酸锶	232-142-6	7789-06-2	用于轻金属防锈底漆，制造耐高温涂料，塑料和橡胶制品着色等
1,2-苯二酸-二(C7-11 支链与直链)烷基（醇）酯	271-084-6	68818-42-4	聚氯乙烯塑料增塑剂，粘合剂
联氨	206-114-9	7803-57-8 302-01-2	用作制药原料，也用于制发泡剂等
1-甲基-2-吡咯烷酮	212-828-1	872-50-4	用作溶剂及萃取剂

1,2,3-三氯丙烷	202-486-1	96-18-4	用作溶剂
1,2-苯二酸-二(C6-8 支链)烷基酯 (富 C7)	276-158-1	71888-89-6	聚氯乙烯塑料增塑剂, 密封剂和印刷油墨

2011年12月19日公布第六批高关注物质 (SVHC) 共计20项。

物质	EC 号	CAS 号	主要用途
氧化锆硅酸铝耐火陶瓷纤维			主要用在高温防火
砷酸钙	231-904-5	7778-44-1	生产铜、铅和贵金属的原材料
二乙二醇二甲醚	203-924-4	111-96-6	主要用于化学反应试剂, 也用作电池电解溶液和其他产品如胶粘剂
氢氧化铬酸锌钾	234-329-8	11103-86-9	航空, 钢铁, 汽车等涂层
硅酸铝耐火陶瓷纤维			主要用在高温防火
N,N-二甲基乙酰胺	204-826-4	127-19-5	用于溶剂, 工业涂层, 脱漆剂等
砷酸、原砷酸	231-901-9	7778-39-4	陶瓷玻璃融化和电路板的消泡剂
苦味酸铅	229-335-2	6477-64-1	在雷管的混合物中会少量用到
1,2-二氯乙烷	203-458-1	107-06-2	用于制造, 化学和制药工业的溶剂
邻甲氧基苯胺	201-963-1	90-04-0	用于着色纸的染料生产
砷酸铅	222-979-5	3687-31-8	生产铜、铅和贵金属的原材料
C.I.颜料黄 36; 锌铬黄; 锌黄	256-418-0	49663-84-5	汽车涂层, 航空航天涂层
对特辛基苯酚	205-426-2	140-66-9	用于生产聚合物的配制品和聚氧乙烯醚, 也会被用于粘合剂等
甲醛与苯胺的聚合物	500-036-1	25214-70-4	用于制造, 也用于环氧树脂固化剂
邻苯二甲酸二甲氧乙酯	204-212-6	117-82-8	用于塑料产品中的塑化剂
迭氮化铅	236-542-1	13424-46-9	用作民用和军用启动器或增压器的雷管和烟火装置的启动器
史蒂芬酸铅	239-290-0	15245-44-0	用于军用弹药和民用雷管
4,4'-二氨基-3,3'-二氯二苯甲烷	202-918-9	101-14-4	用于树脂固化剂和聚合物生产
酚酞	201-994-7	77-09-8	实验试剂, 医疗产品
铬酸铬	246-356-2	24613-89-6	用于航空, 钢铁和铝涂层行业的金属表面混合物

2012年6月18日公布第七批高关注物质（SVHC）共计13项。

物质	EC 号	CAS 号	主要用途
三甘醇二甲醚	203-977-3	112-49-2	主要用于生产和化学物质合成的溶剂和助剂，部分用于制动液
乙二醇二甲醚	203-794-9	110-71-4	主要用于生产和化学物质合成的溶剂和助剂，包括锂电池的电解液
三氧化二硼	215-125-8	1303-86-2	用于化学试剂，粘合剂，清洁剂等
甲酰胺	200-842-0	75-12-7	主要用作农药、医药生产的中间体
甲基磺酸铅	401-750-5	17570—76-2	主要用作电子元件的电镀过程
异氰尿酸三缩水甘油酯	219-514-3	2451-62-9	主要用作树脂及涂料固化剂
异氰脲酸B-三缩水甘油酯	423-400-0	59653-74-6	主要用作阻焊层的墨水，也用于电器绝缘材料，涂料和塑料稳定剂
米氏酮	202-027-5	90-94-8	主要用于三苯（基）甲烷染料和其他物质制造的中间体
4,4'-(对二甲氨基)二苯基甲烷	202-959-2	101-61-1	用于染料和其他物质生产的中间体
结晶紫；甲基紫；龙胆紫；碱性紫3	208-953-6	548-62-9	用于纸张染色，打印机墨盒、墨粉等
碱性蓝26	219-943-6	2580-56-5	用于纸张、塑料等产品的染色，油墨、清洁剂、涂料的生产
溶剂蓝4	229-851-8	6786-83-0	主要用于打印和书写墨水的生产
A,A-二[(二甲氨基)苯基]-4-甲氨基苯甲醇	209-218-2	561-41-1	主要用于打印和书写墨水的生产

2012年12月19日公布第八批高关注物质（SVHC）共计54项。

物质	EC 号	CAS 号	主要用途
十溴联苯醚	214-604-9	1163-19-5	阻燃剂
全氟十三酸	276-745-2	72629-94-8	油漆、纸张、纺织品、皮革等
全氟十二烷酸	206-203-2	307-55-1	油漆、纸张、纺织品、皮革等
全氟十一烷酸	218-165-4	2058-94-8	油漆、纸张、纺织品、皮革等
全氟代十四酸	206-803-4	376-06-7	油漆、纸张、纺织品、皮革等
偶氮二甲酰胺	204-650-8	123-77-3	聚合物、胶水、墨水
对特辛基苯酚乙氧基醚(包括界定明确的物质以及UVCB物质、聚合物和同系物)	-	-	油漆、油墨、纸张、胶水、纺织品

甲氧基乙酸	210-894-6	625-45-6	化学试剂中间体
N,N-二甲基甲酰胺	200-679-5	1968-12-2	皮革、印刷电路
4-壬基(支链与直链)苯酚(含有线性或分支、共价绑定苯酚的9个碳烷基链的物质,包括UVCB物质以及任何含有独立或组合的界定明确的同分异构体的物质)	-	-	油漆、油墨、纸张、胶水、橡胶制品
六氢邻苯二甲酸酐,包括该物质的左旋、右旋单体以及所有左旋、右旋的组合	201-604-9 236-086-3 238-009-9	85-42-7 13149-00-3 14166-21-3	生产树脂、橡胶、聚合物
甲基六氢苯酐、4-甲基六氢苯酐、甲基六氢化邻苯二甲酸酐、3-甲基六氢苯二甲酸酐,包括这4种物质的左旋、右旋单体以及相应物质所有左旋、右旋的组合	247-094-1 243-072-0 256-356-4 260-566-1	25550-51-0 19438-60-9 48122-14-1 57110-29-9	生产树脂、橡胶、聚合物
二丁基二氯化锡	211-670-0	683-18-1	纺织品和塑料、橡胶制品
氧化铅	215-267-0	1317-36-8	玻璃制品、陶瓷、颜料、橡胶
四氧化三铅	215-235-6	1314-41-6	玻璃制品、陶瓷、颜料、橡胶
氟硼酸铅	237-486-0	13814-96-5	电镀、焊接、分析试剂
碳式碳酸铅	215-290-6	1319-46-6	油漆、涂料、油墨、塑胶制品
钛酸铅	235-038-9	12060-00-3	半导体、涂料、电子陶瓷滤波器
钛酸铅锆	235-727-4	12626-81-2	光学产品、电子产品、电子陶瓷零件
硅酸铅	234-363-3	11120-22-2	玻璃搪瓷制品
掺杂铅的硅酸钡(铅含量超出CLP指令表述的致生殖毒性1A、DSD指令致生殖毒性1类的通用限制浓度限值;(EC) No 1272/2008 下指引号为082-001-00-6的一组含铅化合物)	272-271-5	68784-75-8	玻璃制品
溴代正丙烷	203-445-0	106-94-5	药物、染料、香料、中间体
环氧丙烷	200-879-2	75-56-9	中间体
支链和直链1,2-苯二羧二戊酯	284-032-2	84777-06-0	增塑剂
邻苯二甲酸二异戊酯	210-088-4	605-50-5	增塑剂
邻苯二甲酸正戊基异戊基酯	-	776297-69-9	增塑剂

乙二醇二乙醚	211-076-1	629-14-1	油漆、油墨、中间体
碱式乙酸铅	257-175-3	51404-69-4	油漆、涂层、脱漆剂、稀释剂
碱式硫酸铅	234-853-7	12036-76-9	塑胶制品
二盐基邻苯二甲酸铅	273-688-5	69011-06-9	塑胶制品
双(十八烷基)二氧代三铅	235-702-8	12578-12-0	塑胶制品
C16-18 脂肪酸铅盐	292-966-7	91031-62-8	塑胶制品
氨基氰铅盐	244-073-9	20837-86-9	防锈
硝酸铅	233-245-9	10099-74-8	染料、皮革、颜料
氧化铅与硫酸铅的复合物	235-067-7	12065-90-6	塑胶制品、电池
C.I.颜料黄 41	232-382-1	8012-00-8	油漆、涂层、玻璃陶瓷制品
氧化铅与硫化铅的复合物	263-467-1	62229-08-7	玻璃搪瓷制品
四乙基铅	201-075-4	78-00-2	燃油添加剂
三碱式硫酸铅	235-380-9	12202-17-4	颜料、塑胶制品、电池
磷酸氧化铅	235-252-2	12141-20-7	塑料的稳定剂
呋喃	203-727-3	110-00-9	溶剂、有机合成
硫酸二乙酯	200-589-6	64-67-5	生产染料、聚合物
硫酸二甲酯	201-058-1	77-78-1	生产染料、聚合物
3-乙基-2-甲基-2-(3-甲基丁基)噁唑烷	421-150-7	143860-04-2	橡胶制品
地乐酚	201-861-7	88-85-7	塑胶制品
4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯甲烷	212-658-8	838-88-0	绝缘材料、环氧树脂固化剂
4,4'-二氨基二苯醚	202-977-0	101-80-4	染料中间体、树脂合成
对氨基偶氮苯	200-453-6	1960-9-3	染料中间体
2,4-二氨基甲苯	202-453-1	95-80-7	染料、医药中间体及其他有机合成
2-甲氧基-5-甲基苯胺	204-419-1	120-71-8	中间体、染料合成
4-氨基联苯	202-177-1	92-67-1	染料和农药中间体
邻氨基偶氮甲苯	202-591-2	97-56-3	染料中间体
邻甲基苯胺	202-429-0	95-53-4	染料中间体
N-甲基乙酰胺	201-182-6	79-16-3	中间体

2013年6月20日公布第九批高关注物质（SVHC）共计6项。

物质	EC 号	CAS 号	主要用途
镉	231-152-8	7440-43-9	主要用于涂料，电子电器元件材料
氧化镉	215-146-2	1306-19-0	主要用于涂料，电子电器元件材料
全氟辛酸铵	223-320-4	3825-26-1	高效表面处理剂
全氟辛酸	206-397-9	335-67-1	皮革、纺织品等产品表面处理剂
邻苯二甲酸二戊酯	205-017-9	131-18-0	增塑剂
分支或线性的壬基酚，包括含有 9 个碳烷基链的所有独立的同分异构体和所有含有线性或分支 9 个碳烷基链的 UVCB 物质	-	-	涂料配方，乳化聚合添加物，清洁剂

2013年12月16日公布第十批高关注物质（SVHC）共计7项。

物质	EC 号	CAS 号	主要用途
硫化镉	215-147-8	1306-23-6	颜料，用于玻璃，塑料等着色
刚果红	209-358-4	573-58-0	实验指示剂，纺织品，纸制品等染色
直接黑 38	217-710-3	1937-37-7	纤维等产品染色和印花
邻苯二甲酸二己酯	201-559-5	84-75-3	增塑剂
1,2-亚乙基硫脲	202-506-9	96-45-7	合成橡胶促进剂
醋酸铅	206-104-4	301-04-2	用于制备各种铅盐，水质防护剂，颜料填充剂及重金属氰化过程的溶剂
磷酸三（二甲苯）酯	246-677-8	25155-23-1	阻燃剂，增塑剂

## 气相色谱质谱联用法检测电子电器塑料产品中短链氯化烷烃

**摘要:** 建立了以甲苯为溶剂进行索氏提取, 浓硫酸净化, GC-NCI-MS 分析电子电器塑料产品中短链氯化烷烃的检测方法。该方法操作简单、准确可靠, 重复性好。

**关键词:** 索氏提取 GC-NCI-MS 短链氯化烷烃

短链氯化烷烃(SCCP)是含有10-13个碳原子烷烃的氯代衍生物, 广泛地用于金属切割添加剂和润滑剂、油漆和密封剂的塑化剂、胶黏剂配方、塑料增塑剂和阻燃剂等。有越来越多的科学研究表明, SCCP具有环境持久性、生物累积性和远距离传输特性等特点, 可能对生态生态环境和人体健康产生潜在的毒害影响。在英国、德国、加拿大等地的河水、底泥、土壤甚至偏远的非工业地区均能检测出SCCP。同时, SCCP在鱼、陆地生物、人体及母乳也有检出。

短链氯化烷烃(SCCP)因具有持久性有机污染物(POPs)特性而引起高度关注, 已被《关于 POPs 的斯德哥尔摩公约》列为备选“新 POPs”之一。在欧盟《化学品注册、评估、授权和限制》(REACH)法规公布第一批 15 种高度关注性物质中, SCCP 榜上有名。

中国是世界第一大氯化烷烃生产国, 年产量高达 50 万吨。因此, 建立 SCCP 的分析方法具有非常重要的意义。

本文采用索氏法对样品进行提取, 经浓硫酸净化后再进行 GCMS 分析, 该方法操作简单、准确可靠, 重复性好。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器

岛津气相色谱-质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra (配备 NCI 离子源)

#### 1.2 色谱条件

色谱柱: Rtx-5 ms 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

进样口温度: 250℃

柱温程序: 120℃(1min) \_ 30℃/min \_ 160℃(5min) \_ 30℃/min \_ 310℃(10min)

恒线速度: 36 cm/sec

进样方式: 不分流进样 (1 min)

进样量: 1 μL

离子源温度: 250℃

色谱质谱接口温度: 290℃

采集方式: Scan

扫描范围: 60-600 m/z

### 2. 样品制备

准确称取 2g 粉碎后的样品, 加入 160mL 甲苯, 索氏提取 8 小时。待冷却后, 旋转蒸发近干, 准确加入 5 mL 正己烷。震荡后将正己烷转移至离心管中, 加入 1 mL 浓硫酸, 震荡 1 min 后在离心机上 3000 rpm 离心 1 min。重复净化 2 次, 取上层清液待测。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1 短链氯化烷烃 (SCCP) 的色谱图

由于 SCCP 碳链上的氯原子有许多可取代的位点，氯化比例也不固定，因此 SCCP 标准品种会含有无数种同系物、异构体、对映体及非对映异构体，所得色谱图为典型的共流出峰，保留时间跨度大，出峰谱图如下：

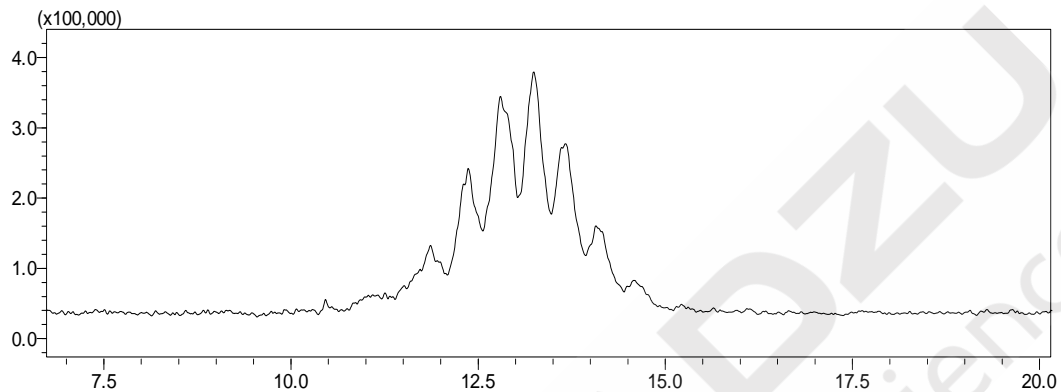


图1 短链氯化烷烃 (SCCP) 标准溶液 (100mg/L) 的色谱图

根据氯代程度不同 SCCP 标准品有 3 种，它们的氯含量分别是 51%，55.5%和 63%。三者保留时间有所差别。

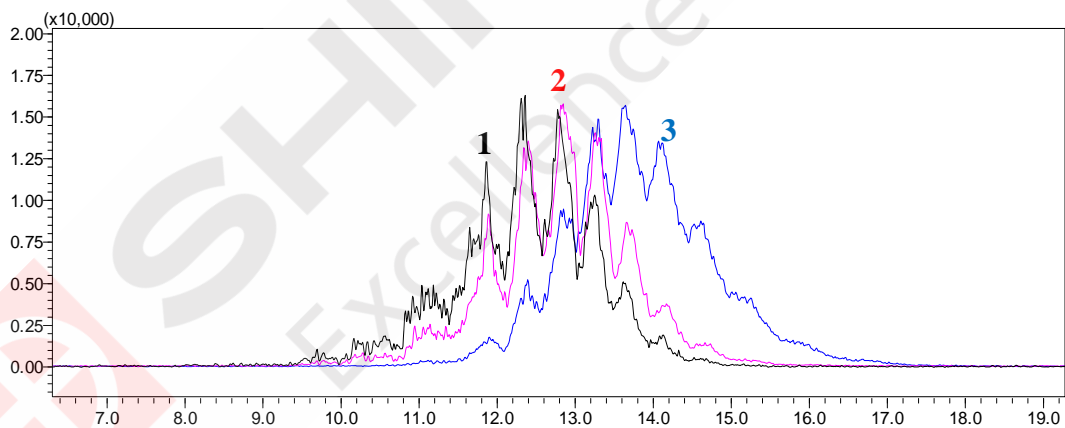


图2 三种 SCCP 标准溶液的色谱图

(1-SCCP 含氯 51%，2-SCCP 含氯 55.5%，3-SCCP 含氯 63%)

#### 3.2 标准曲线及检出限

取三种 SCCP (含氯量 51%、55.5%、63%) 标准溶液各 1mL，稀释成 10、20、30、50、100 mg/L 的标准系列浓度。以 Scan 方式进行采集。得到标准曲线和线性相关系数如下所示。以 3 倍信噪比计算检出限，以 10 倍信噪比计算定量限。结果见表 1。

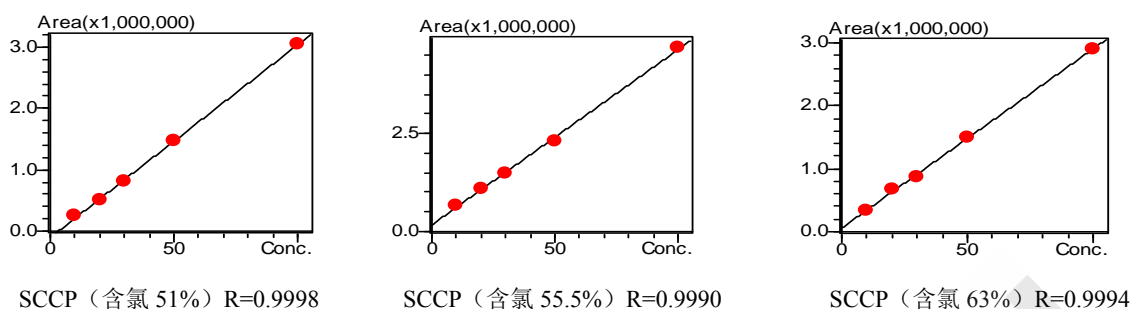


图 2 3 种短链氯化烷烃 (SCCP) 标准曲线

### 3.3 回收率测试

称取三份粉碎的电缆外皮样品各 2.0 g，分别加入浓度为 1000 mg/LSCCP 标准溶液 100 μL，添加浓度为 50mg/kg，按照上述前处理步骤进行回收率测试，结果见表 1。

表 1 短链氯化烷烃的回收率、检出限和定量限

化合物名称	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD (%)	检出限 (mg/L)	定量限 (mg/L)
	1	2	3				
SCCP (含氯 51%)	93.45	89.84	103.73	95.67	7.53	0.13	0.45
SCCP (含氯 55.5%)	78.92	93.45	91.21	87.86	8.90	0.03	0.10
SCCP (含氯 63%)	88.97	93.12	103.75	95.28	8.00	0.05	0.17

### 3.4 样品测定

对电缆外皮样品进行测定，该样品未检测出短链氯化烷烃。

## 4. 结论

本文采用索氏法对电子电器塑料样品进行提取，浓硫酸净化后再经 GC-NCI-MS 分析，方法操作简单，在 10~100mg/L 浓度范围内标准曲线线性良好，方法回收率在 78%~110%之间，且重复性好，定量准确，是检测电子电器塑料产品中短链氯化烷烃的有效手段。

## 气相色谱质谱联用法检测塑料制品中六溴环十二烷

**摘要：**塑料样品经索氏提取，硅胶柱净化、浓缩定容，用气相色谱质谱联用法对其中的六溴环十二烷进行定性和定量分析。

**关键词：**塑料 索氏提取 气相色谱质谱联用法 六溴环十二烷

六溴环十二烷（HBCD）是一种高溴含量的脂环族添加型阻燃剂，它具有用量低，阻燃效果好、对材料物理性能影响小等特点。主要用于 EPS，聚丙烯和其它苯乙烯树脂中，更能表现出它的优异性能。在 PBB/PBDE 被限制后，作为替代物被大量应用。尽管 HBCD 具有优良的阻燃效果，但其对人类和环境会构成潜在的长期的危害。国际环保组织已将其列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》（POPs）名单；目前世界各国特别是发达国家都在自觉控制 HBCD 的产量和排量。六溴环十二烷（HBCD）属于挪威 PoHS 管控的物质，也同属于欧盟 REACH 管控物质。

本文利用岛津公司的 GCMS-QP2010 Ultra 对中的六溴环十二烷（HBCD）进行分析，线性关系及重复性好，定量准确。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器

岛津气相色谱-质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra

#### 1.2 色谱条件

色谱柱：MXT-1 15 m × 0.28 mm × 0.1 μm

色谱柱温度：110 °C(2min) \_ 40°C/min \_ 250°C \_ 10°C/min \_ 300°C(2min) \_ 40°C/min \_ 325°C(5 min)

进样口温度：250 °C

线速度：66.8 cm/sec

进样方式：不分流进样 (1 min)

进样量：1 μL

离子源温度：250 °C

色谱-质谱接口温度：290 °C

采用 SCAN 全扫描模式进行定性分析，SIM 选择离子模式进行定量分析。

HBCD 定量离子 239 m/z；定性离子 157，319，399 m/z。

### 2. 样品制备

准确称取粉碎均匀 1.0 g 试样，加入 200 mL 甲苯，索氏提取 8 小时，浓缩至 5 mL，经玻璃硅胶层析柱净化，130 mL 正己烷洗脱，浓缩定容至 10 mL，过 0.45 μm 有机滤膜后上机测试。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1 六溴环十二烷色谱图

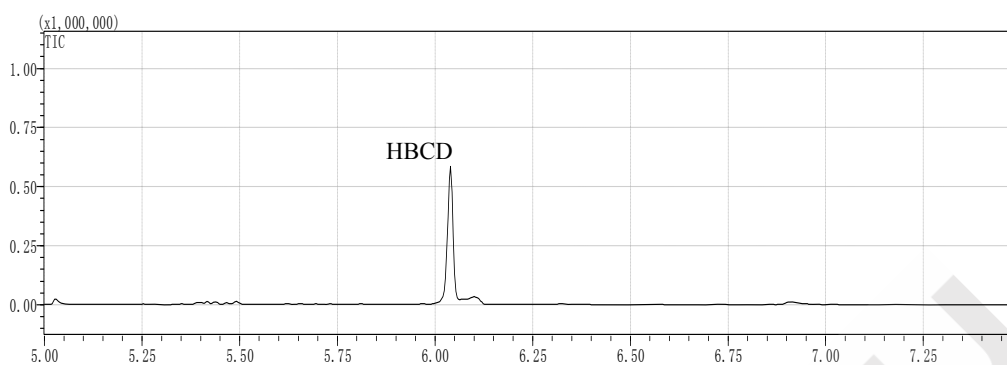


图1 六溴环十二烷标准溶液色谱图

### 3.2 标准曲线

配制浓度分别为 0.1、1.0、5.0、10.0 mg/L 的六溴环十二烷 (HBCD) 标准溶液, 以 SIM 方式采集, 得到的标准曲线如图 2 所示, 相关系数为 0.9995。

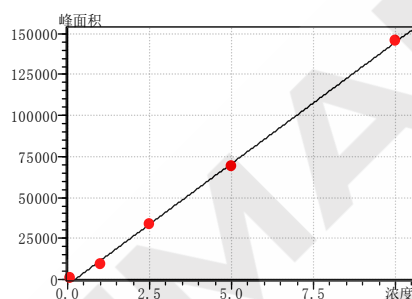


图2 六溴环十二烷标准曲线

### 3.3 重复性测试

取 1.0 mg/L 的六溴环十二烷 (HBCD) 标准溶液连续进样 5 次, 进行重复性实验, 峰面积及保留时间结果见表 2。

表2 HBCD 峰面积与保留时间重复性结果(n=5)

序号	峰面积	保留时间 (min)
1	7668	6.038
2	7172	6.037
3	7730	6.037
4	7682	6.037
5	7376	6.037
RSD(%)	3.2	0.01

### 3.4 检出限和定量限

以 3 倍信噪比计算六溴环十二烷检出限为 0.002 mg/L, 以 10 倍信噪比计算六溴环十二烷定量限为 0.007 mg/L。

### 3.5 回收率测试

称取三份试样各 1.0 g，将六溴环十二烷标准溶液添加于样品中，添加浓度为 1.0 mg/L，按上述方法进行样品前处理，考察方法回收率。加标试样中六溴环十二烷的平均回收率为 92.3%，完全满足检测的需要。

### 3.6 样品测试结果

取 1  $\mu$ L 塑料样品溶液进样，得到该样品的色谱图见图 3，该样品未检测出六溴环十二烷。

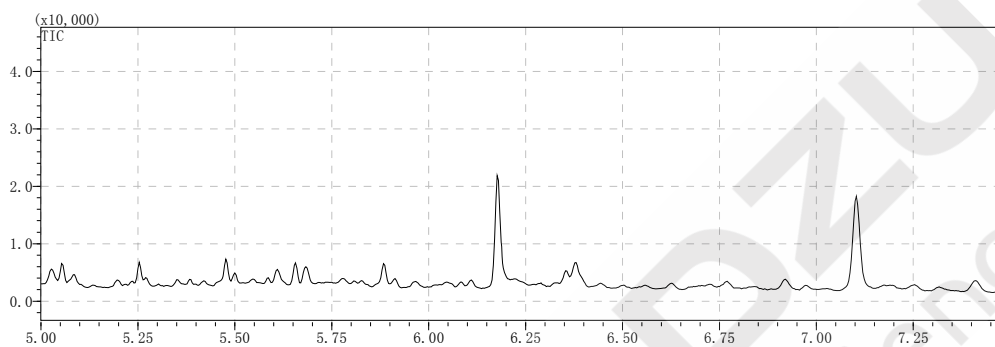


图 3 塑料样品色谱图

## 4. 结论

采用岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra 气相质谱联用仪，对塑料制品中的六溴环十二烷进行了分析，线性关系及重复性良好，定量准确，完全满足日常定性定量分析的要求。

## 气相色谱质谱联用法检测塑料制品中多溴联苯、多溴联苯醚

**摘要：**塑料样品经甲苯索氏提取、硅胶柱净化、浓缩定容后，用气相色谱质谱联用法对其中的多溴联苯、多溴联苯醚进行定性和定量分析。

**关键词：**塑料 索氏提取 气相色谱质谱联用法 多溴联苯 多溴联苯醚

多溴联苯(PBBs)、多溴联苯醚(PBDEs)是一种广泛使用的溴代阻燃剂，被广泛应用于塑料和电子产品中。该阻燃剂在自然环境中很难分解，可通过食物链在动物和人体内积聚，对环境和人体造成严重影响。其中十溴联苯醚已被欧盟 REACH 列入管控的高关注物质(SVHC)。

本文利用岛津公司的 GCMS-QP2010 Ultra 对塑料中的多溴联苯、多溴联苯醚进行分析，分离度、线性关系及重复性好。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器

岛津气相色谱-质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra

#### 1.2 色谱条件

色谱柱: MXT-1 15 m × 0.28 mm × 0.1 μm

进样口温度: 280°C

色谱柱温度: 110°C(2min) \_ 40°C/min \_ 250°C \_ 10°C/min \_ 300°C(2min) \_ 40°C/min \_ 325°C(5min)

恒线速度: 76 cm/sec

进样方式: 不分流进样 (1 min)

进样量: 1 μL

离子源温度: 230°C

色谱-质谱接口温度: 290°C

采用 SCAN 全扫描模式进行定性分析, SIM 选择离子模式进行定量分析, 选择离子见表 1。

表 1 溴类阻燃剂名称及选择离子

序号	化合物名称	选择离子 (m/z)
1	一溴联苯 monobromobiphenyl	234、232、152
2	二溴联苯 dibromobiphenyl	312、310、152
3	三溴联苯 tribromobiphenyl	392、390、230
4	四溴联苯 tetrabromobiphenyl	470、310、308
5	五溴联苯 pentabromobiphenyl	550、390、388
6	六溴联苯 hexabromobiphenyl	628、468、466
7	七溴联苯 heptabromobiphenyl	705、546、544
8	八溴联苯 octabromobiphenyl	785、546、544
9	九溴联苯 nonabromobiphenyl	864、705、703

10	十溴联苯	decabromobiphenyl	944、783、781
11	一溴联苯醚	monobromobiphenyl ether	250、248、141
12	二溴联苯醚	dibromobiphenyl ether	328、326、168
13	三溴联苯醚	tribromobiphenyl ether	408、406、248
14	四溴联苯醚	tetrabromobiphenyl ether	488、486、326
15	五溴联苯醚	pentabromobiphenyl ether	564、406、404
16	六溴联苯醚	hexabromobiphenyl ether	643、484、482
17	七溴联苯醚	heptabromobiphenyl ether	722、562、456
18	八溴联苯醚	octabromobiphenyl ether	801、642、639
19	九溴联苯醚	nonabromobiphenyl ether	881、721、719
20	十溴联苯醚	decabromobiphenyl ether	959、799、797

## 2. 样品制备

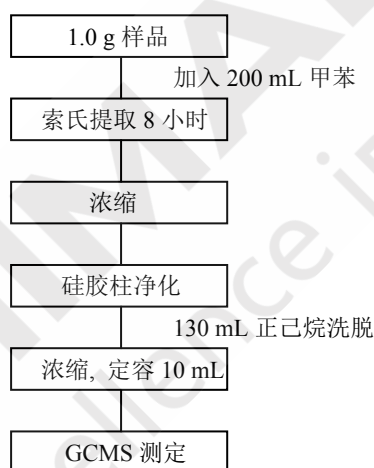


图 1 样品制备流程图

## 3. 结果与讨论

### 3.1 多溴联苯、多溴联苯醚色谱图

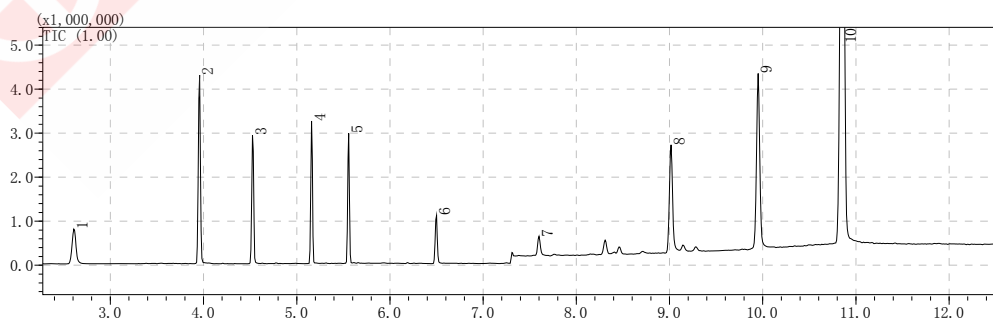


图 2 多溴联苯标液色谱图

(1. 1-PBB, 2. 2-PBB, 3. 3-PBB, 4. 4-PBB, 5. 5-PBB, 6. 6-PBB, 7. 7-PBB, 8. 8-PBB, 9. 9-PBB, 10. 10-PBB)

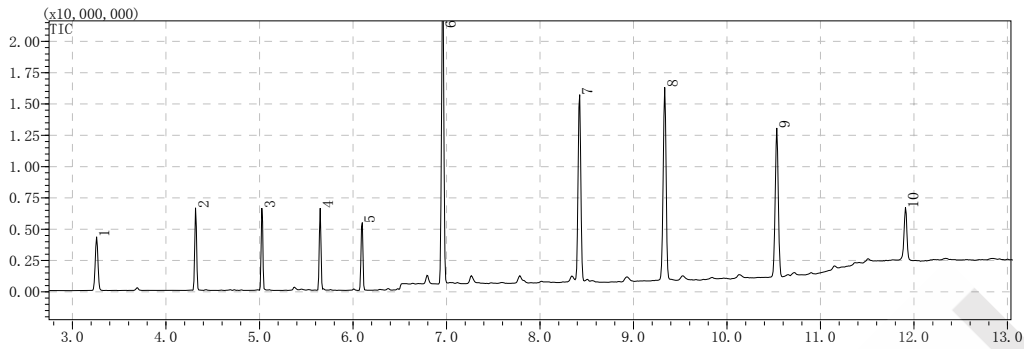


图3 多溴联苯醚标液色谱图

(1. 1-PBDE, 2. 2-PBDE, 3. 3-PBDE, 4. 4-PBDE, 5. 5-PBDE, 6. 6-PBDE, 7. 7-PBDE, 8. 8-PBDE, 9. 9-PBDE, 10. 10-PBDE)

### 3.2 标准曲线

将 10 种多溴联苯用甲苯稀释，配制成 0.5、1.0、5.0 mg/L 的多溴联苯混合标准溶液，将 10 种多溴联苯醚用甲苯稀释，配制成 0.5、1.0、5.0 mg/L 的多溴联苯醚混合标准溶液，以 SIM 方式采集，以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线，部分组分标准曲线如下：

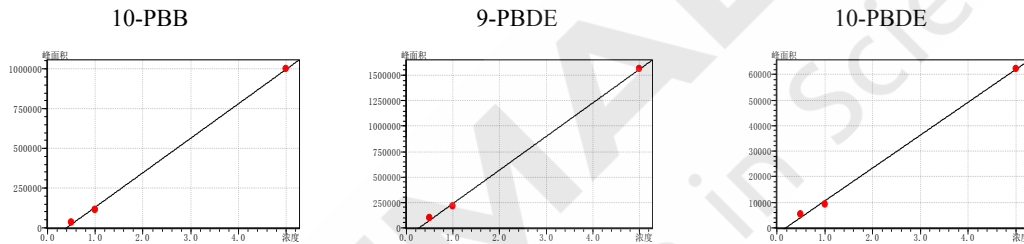


图4 部分多溴联苯、多溴联苯醚标准曲线

表2 多溴联苯、多溴联苯醚标准曲线相关系数、峰面积 RSD、检出限及定量限

序号	化合物名称	相关系数 R	峰面积 RSD (%, n=5)	检出限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)	平均回收率 (%, n=3)
1	一溴联苯	0.9999	2.5	0.001	0.003	92.1
2	二溴联苯	0.9994	1.8	0.001	0.003	88.4
3	三溴联苯	0.9996	1.1	0.001	0.003	90.7
4	四溴联苯	0.9990	1.7	0.001	0.003	93.7
5	五溴联苯	0.9997	1.8	0.001	0.003	93.8
6	六溴联苯	0.9991	3.8	0.001	0.003	95.1
7	七溴联苯	0.9997	2.6	0.001	0.003	96.7
8	八溴联苯	0.9994	1.1	0.002	0.007	91.4
9	九溴联苯	0.9996	3.7	0.003	0.01	94.6
10	十溴联苯	0.9992	3.8	0.003	0.01	97.7
11	一溴联苯醚	0.9991	1.9	0.001	0.003	95.3
12	二溴联苯醚	0.9990	1.4	0.001	0.003	94.1
13	三溴联苯醚	0.9992	34	0.001	0.003	90.2

14	四溴联苯醚	0.9994	1.7	0.001	0.003	93.4
15	五溴联苯醚	0.9989	2.2	0.001	0.003	91.1
16	六溴联苯醚	0.9991	3.4	0.001	0.003	95.5
17	七溴联苯醚	0.9990	4.1	0.002	0.006	93.8
18	八溴联苯醚	0.9991	3.6	0.003	0.01	96.8
19	九溴联苯醚	0.9996	3.1	0.003	0.01	95.2
20	十溴联苯醚	0.9997	4.0	0.004	0.02	94.9

### 3.3 重复性测试

分别取 1.0 mg/L 的多溴联苯和多溴联苯醚混合标准溶液进行重复性测试，结果见表 2。

### 3.4 检出限和定量限

以 3 倍信噪比计算多溴联苯及多溴联苯醚的检出限，以 10 倍信噪比计算多溴联苯及多溴联苯醚的定量限。结果见表 2。

### 3.5 回收率测试

称取三份空白样品各 1.0 g，将多溴联苯及多溴联苯醚混合标准溶液添加于样品中，添加浓度为 1.0 mg/L，按上述方法进行样品前处理，考察方法回收率。回收率测试见表 2，多溴联苯及多溴联苯醚平均回收率在 88%~97% 之间，完全满足检测的需要。

### 3.6 样品测试结果

取 1  $\mu$ L 塑料样品溶液进样，得到该样品的色谱图如下，该样品检测出十溴联苯醚含量为 571.9 mg/kg，其余组分未检测出。

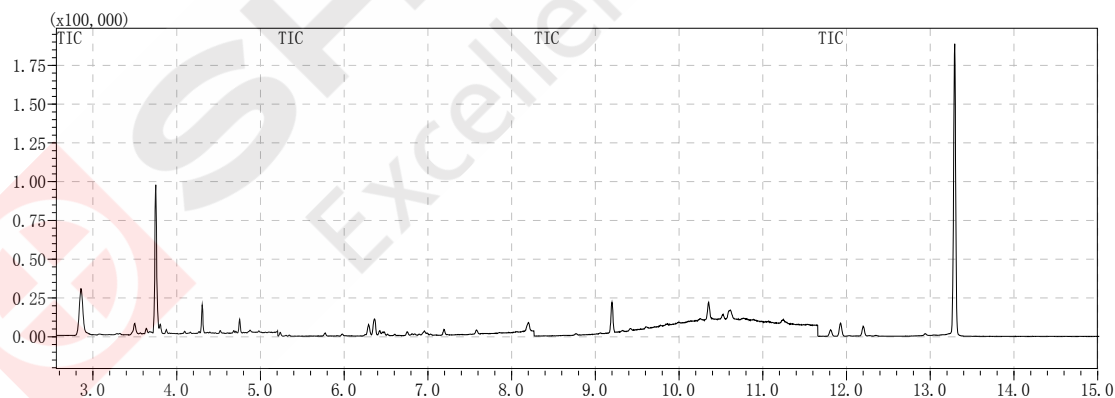


图 5 塑料样品色谱图

## 4. 结论

采用岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra 气相质谱联用仪，对塑料制品中的多溴联苯、多溴联苯醚进行了分析，结果线性关系及重复性良好，定量准确，完全能满足日常定性定量分析的要求。

## 气相色谱质谱联用法检测塑料制品中 15 种邻苯二甲酸酯

**摘要:** 建立了气质联用仪检测塑料制品中 15 种邻苯二甲酸酯的分析方法, 样品经三氯甲烷索氏提取, 硅胶层析柱净化, 用 GCMS 进行检测。15 种邻苯二甲酸酯的加标回收率在 75~111%之间, 均能满足日常检测的要求。

**关键词:** 气质联用仪 邻苯二甲酸酯

邻苯二甲酸酯 (PAEs), 是塑胶工业中最为常见的塑化剂。在日常工业上被广泛添加于高分子塑胶产品的生产, 亦可添加于胶合剂、涂料、油墨中。研究表明, 邻苯二甲酸酯是环境激素类物质中的一类重要化合物, 可混在食物、空气和其它物质中, 通过消化、呼吸器官和皮肤进入人体发挥类似雌激素的作用, 致使人体肢体畸形、内分泌失调、生殖系统病变等。

欧盟《化学品注册、评估、授权和限制》(REACH)法规中把邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯、邻苯二甲酸二异丁酯等列为高关注物质 (SVHC)。

本文采用岛津 GCMS 检测塑料制品中 15 种邻苯二甲酸酯, 样品经三氯甲烷提取后, 经硅胶层析柱净化, 方法能够有效的检测塑料制品中邻苯二甲酸酯的含量。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器

岛津气相色谱-质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra

#### 1.2 色谱条件

色谱柱: Rtx-5 ms, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序: 90°C(1 min)\_15°C/min\_210°C(2 min)\_5°C/min\_240°C(5 min)\_5°C/min\_250°C (5 min)\_25°C/min\_300°C(9 min)

进样口温度: 280°C

恒线速度方式: 37.0 cm/sec

进样方式: 不分流进样 (1 min)

进样量: 1 μL

离子源: 250°C

色谱质谱接口温度: 300°C

采集方式: SIM 模式, 各组分选择离子见表 1。

表 1 邻苯二甲酸酯组分名称及选择离子

No.	中文名称	英文缩写	定量离子(m/z)	参考离子(m/z)
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	163	194、133
2	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	149	223、205
3	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	149	223、205
4	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	149	104、207

5	邻苯二甲酸二-4-甲基-2-戊基酯	BMPP	149	251、167
6	邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯	DEEP	149	221、176
7	邻苯二甲酸二正戊酯	DPP	149	219、237
8	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	149	251、233
9	邻苯二甲酸丁基卞基酯	BBP	149	238、206
10	邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯	DBEP	149	193、176
11	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	149	167、249
12	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	149	167、279
13	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	279	149、261
14	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	293	149、275
15	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	307	149、289

## 2. 样品制备

准确称取粉碎均匀 1.0 g 试样，加入 200 mL 三氯甲烷，索氏提取 8 小时，浓缩至 5 mL，经玻璃硅胶层析柱净化，浓缩定容至 5 mL，过 0.45  $\mu\text{m}$  有机滤膜后上机测试。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 15 种邻苯二甲酸酯标准溶液谱图

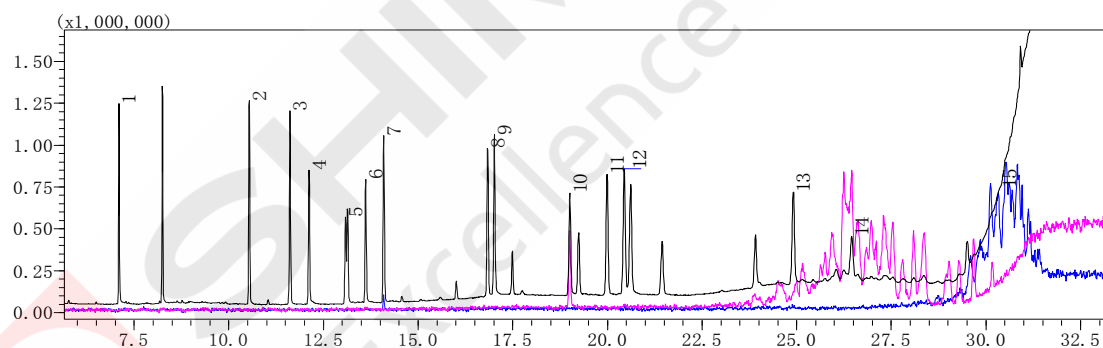


图 1 15 种邻苯二甲酸酯标准溶液色谱图

### 3.2 标准曲线

分别配制浓度为 0.05、0.1、0.5、1.0、5.0 mg/L 的邻苯二甲酸酯混合标准溶液（DINP、DIDP 的浓度分别为 2.0、4.0、20、40、80 mg/L），SIM 方式采集，以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线，部分邻苯二甲酸酯标准曲线如图 2 所示。取浓度为 0.1 mg/L（其中含 DINP、DIDP 浓度为 4.0 mg/L）的邻苯二甲酸酯混合标准连续进样 5 次，计算各邻苯二甲酸酯组分峰面积的相对标准偏差。以 3 倍信噪比和 10 倍信噪比分别计算 15 种邻苯二甲酸酯检出限及定量限，结果见表 2。

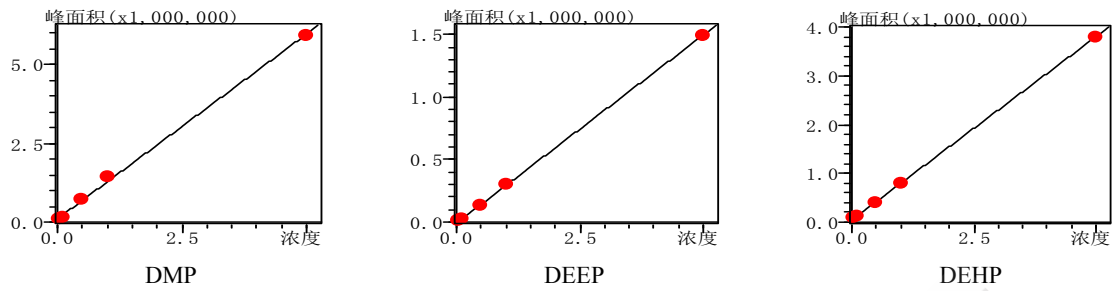


图2 部分邻苯二甲酸酯组分标准曲线

表2 邻苯二甲酸酯组分标准曲线相关系数、峰面积 RSD、检出限、定量限及回收率结果

No.	化合物名称	相关系数 R	峰面积 RSD (%, n=5)	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量限 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)
1	DMP	0.9993	3.6	0.51	1.6	89.7
2	DIBP	0.9983	1.0	0.49	1.5	110.9
3	DBP	0.9998	0.9	0.34	1.2	93.8
4	DMEP	0.9999	1.9	1.41	4.5	96.4
5	BMPP	0.9999	1.4	1.94	6.0	101.5
6	DEEP	0.9999	1.2	3.14	10.0	87.8
7	DPP	0.9991	1.0	1.31	4.0	89.9
8	DHXP	0.9998	1.2	0.46	1.5	100.9
9	BBP	0.9999	2.2	1.20	4.0	95.7
10	DBEP	0.9996	2.3	2.23	6.7	91.0
11	DCHP	0.9999	1.6	1.38	4.5	99.6
12	DEHP	0.9999	1.5	0.49	1.5	98.0
13	DNOP	0.9975	2.7	4.2	12.6	97.7
14	DINP	0.9934	2.6	21.07	100	79.2
15	DIDP	0.9964	5.0	22.03	100	75.2

### 3.3 回收率测试

在塑料样品中加入邻苯二甲酸酯混合标准溶液，其中添加 DMP、DNOP 等 13 种组分浓度为 0.1 mg/L，DINP、DIDP 浓度为 4.0 mg/L，按照上述前处理步骤进行样品前处理，塑料样品加标回收率结果见表 2。

### 3.4 样品测试

按照前述前处理步骤对塑料样品进行处理，该样品色谱图见图 3，测定结果见表 3。

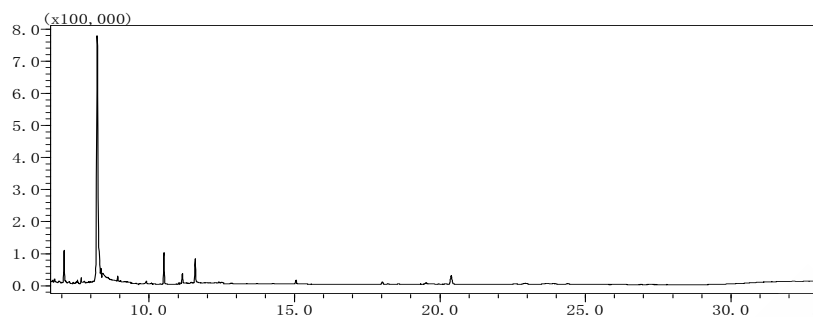


图3 塑料样品色谱图

表3 塑料样品测定结果

No.	化合物	含量 (mg/kg)	No.	化合物	含量 (mg/kg)
1	DMP	N.D	9	BBP	N.D
2	DIBP	N.D	10	DBEP	N.D
3	DBP	40.4	11	DCHP	N.D
4	DMEP	N.D	12	DEHP	62.2
5	BMPP	N.D	13	DNOP	N.D
6	DEEP	N.D	14	DINP	N.D
7	DPP	N.D	15	DIDP	N.D
8	DHXP	N.D			

注：N.D 为未检出

#### 4. 结论

采用岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra 气相质谱联用仪，对塑料制品中的 15 种邻苯二甲酸酯进行了分析，结果线性关系及重复性良好，15 种邻苯二甲酸酯的加标回收率在 75~111%之间，完全能满足日常定性定量分析的要求。

## 气相色谱质谱联用法检测塑料制品中 16 种多环芳烃

**摘要:** 塑料样品经甲苯超声提取、硅胶柱净化、浓缩定容后, 用气相色谱质谱联用法对其中的 16 种多环芳烃进行定性和定量分析。

**关键词:** 塑料 超声提取 气相色谱质谱联用法 16 种多环芳烃

多环芳烃 (PAHs) 是分子中含有两个以上的苯环的碳氢化合物, 包括萘、蒽、菲等 150 余种化合物。英文全称为 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 简称 PAHs。国际癌症研究中心 (IARC) (1976 年) 列出的 94 种对实验动物致癌的化合物, 其中 15 种属于多环芳烃, 由于苯并[a]芘是第一个被发现的环境化学致癌物, 而且致癌性很强, 故常以苯并[a]芘作为多环芳烃的代表。多环芳烃主要存在橡胶和柔性塑料的软化油, 橡胶和塑料中黑色染料, 油漆及防腐剂。多环芳烃的危害主要为强致癌物质, 损伤生殖系统, 易导致皮肤癌, 肺癌, 上消化道肿瘤, 动脉硬化, 不育症。

欧盟《化学品注册、评估、授权和限制》(REACH) 法规中对多环芳烃中蒽列入了第一批高关注物质 (SVHC)。

本文参照 ZEK01-2008, 利用岛津公司的 GCMS-QP2010 Ultra 对塑料中的 16 种多环芳烃进行分析, 分离度、线性关系及重复性好。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器

岛津气相色谱-质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra

#### 1.2 色谱条件

色谱柱: Rtx-5 ms 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

进样口温度: 280℃

柱温程序: 50℃(1min) \_ 30℃/min \_ 160℃ \_ 15℃/min \_ 200℃ \_ 5℃/min \_ 300℃(5min)

恒线速度: 44 cm/sec

进样方式: 不分流进样(1 min)

进样量: 1 μL

离子源温度: 230℃

色谱质谱接口温度: 290℃

采用 SCAN 全扫描模式进行定性分析, SIM 选择离子模式进行定量分析, 选择离子见表 1。

表 1 16 种多环芳烃选择离子

序号	化合物名称	选择离子
1	萘 (Naphthalene)	51, 64, 102, 128
2	蒽 (Acenaphthylene)	63, 76, 126, 152
3	蒽烯 (Acenaphthene)	63, 76, 126, 153
4	芴 (Fluorene)	82, 115, 139, 166
5	菲 (Phenanthrene)	76, 89, 152, 178
6	蒽 (Anthracene)	76, 89, 152, 178

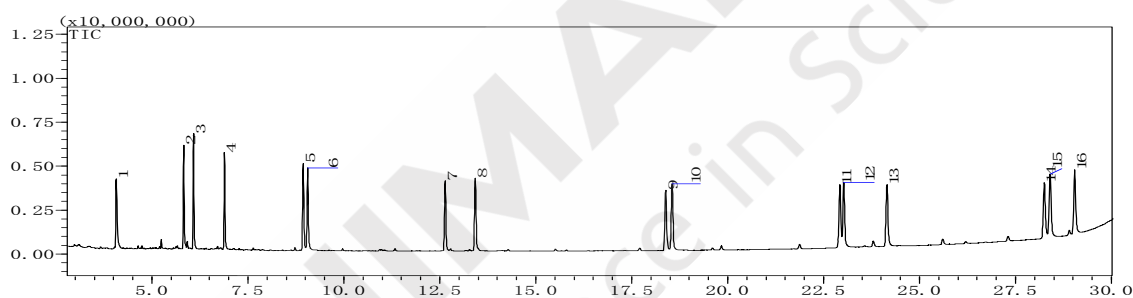
7	荧蒽 (Fluoranthene)	88, 101, 174, 202
8	芘 (Pyrene)	88, 101, 174, 202
9	苯并[a]蒽 (Benz[a]anthracene)	101, 114, 200, 228
10	屈 (Chrysene)	101, 114, 202, 228
11	苯并[b]荧蒽 (Benzo[b]fluoranthene)	113, 126, 224, 252
12	苯并[k]荧蒽 (Benzo[k]fluoranthene)	113, 126, 224, 252
13	苯并[a]芘 (Benzo[a]pyrene)	113, 126, 224, 252
14	茚并[1,2,3-cd]芘 (Indeno[1,2,3-cd]pyrene)	111, 124, 138, 276
15	二苯并[a,h]蒽 (Dibenz[a,h]anthracene)	125, 139, 250, 278
16	苯并[g,h,i]芘 (Benzo[g,h,i]perylene)	124, 138, 248, 276

## 2. 样品制备

准确称取 0.5 g 粉碎均匀的样品, 加入 20 mL 甲苯, 60℃ 水浴超声提取 1 小时。萃取液过 0.45 μm 有机滤膜后上机测试。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 16 种多环芳烃标准溶液色谱图



1 萘, 2 苊烯, 3 苊, 4 芴, 5 菲, 6 蒽, 7 荧蒽, 8 芘, 9 苯并[a]蒽, 10 屈, 11 苯并[b]荧蒽, 12 苯并[k]荧蒽, 13 苯并[a]芘, 14 茚并[1,2,3-cd]芘, 15 二苯并[a,h]蒽, 16 苯并[g,h,i]芘

图1 16种多环芳烃色谱谱图

### 3.2 标准曲线

分别配制 5.0、10、20、50、100 μg/L 的多环芳烃混合标准溶液, 取 1 μL 进样, 以 SIM 方式采集。以浓度作为横坐标, 峰面积作为纵坐标, 绘制标准曲线, 部分多环芳烃组分标准曲线如图 2 所示。检出限按照 3 倍的信噪比计算。取浓度为 5.0 μg/L 的多环芳烃混合标准溶液连续进样 5 次, 计算各组分峰面积的相对标准偏差。标准曲线的相关系数 (r)、最低检出限 (LOD) 及峰面积的相对标准偏差 (RSD) 见表 2。

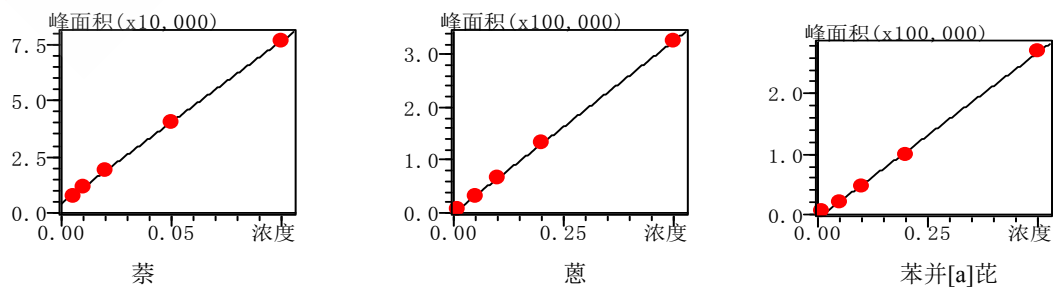


图2 部分多环芳烃组分标准曲线

表 2 16 种多环芳烃组分标准曲线相关系数、最低检出限、峰面积相对标准偏差及回收率结果

No.	化合物名称	相关系数 r	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	峰面积 RSD (% , n=5)	回收率 (%)
1	萘	0.9999	0.29	3.9	84.7
2	苊烯	0.9999	0.29	3.8	88.9
3	苊	0.9997	0.06	3.9	99.2
4	芴	0.9999	0.10	3.3	105.8
5	菲	0.9999	0.06	2.5	102.5
6	蒽	0.9999	0.05	3.0	104.9
7	荧蒽	0.9991	0.05	1.7	96.6
8	芘	0.9994	0.02	2.2	92.2
9	苯并[a]蒽	0.9994	0.06	2.2	94.2
10	屈	0.9999	0.04	3.7	90.2
11	苯并[b]荧蒽	0.9991	0.05	2.5	89.0
12	苯并[k]荧蒽	0.9994	0.07	2.9	103.3
13	苯并[a]芘	0.9994	0.09	2.2	103.3
14	茚并[1,2,3.cd]	0.9995	0.08	2.4	97.4
15	二苯并[a,h]蒽	0.9992	0.10	2.6	83.0
16	苯并[g,h,i]芘	0.9996	0.06	2.5	87.1

### 3.3 回收率实验

准确称取 0.5 g 塑料样品，将多环芳烃标准溶液添加于塑料样品中，添加浓度为  $10 \mu\text{g/L}$ ，按上述步骤进行样品处理，考察方法添加回收率，结果如表 2 所示。

### 3.4 样品测试

按照上述步骤对塑料样品进行处理，取  $1 \mu\text{L}$  进样。该样品色谱图见图 3，测定结果见表 3。

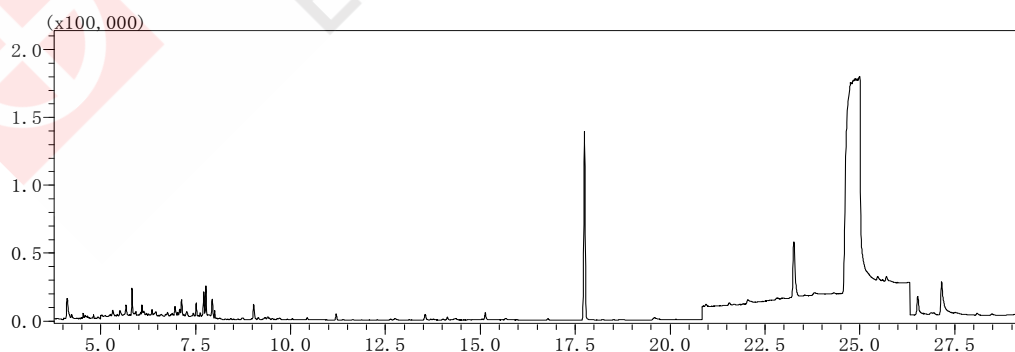


图 3 塑料样品色谱图

表3 塑料样品测定结果

No.	化合物名称	含量 (mg/kg)	No.	化合物名称	含量 (mg/kg)
1	萘	1.72	9	苯并[a]蒽	N.D
2	蒎烯	N.D	10	屈	N.D
3	蒎	N.D	11	苯并[b]荧蒽	N.D
4	芴	N.D	12	苯并[k]荧蒽	N.D
5	菲	N.D	13	苯并[a]芘	N.D
6	蒽	0.48	14	茚并	N.D
7	荧蒽	N.D	15	二苯并[a,h]	N.D
8	芘	N.D	16	苯并[g,h,i]芘	N.D

注：N.D 为未检出

#### 4. 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2010 Ultra 检测塑料制品中的多环芳烃，在 5.0~100  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，方法回收率在 83~105%之间，本方法操作简单，可有效地检测塑料制品中多环芳烃的含量。

## 气相色谱质谱联用法检测日化品中二甲苯麝香

**摘要:** 二甲苯麝香作为人造麝香的主要成分之一,广泛应用于化妆品、洗涤剂等日用化学品中,由于其易生物富集及对人体有致癌性,2008年,欧盟化妆品法规将二甲苯麝香与酮麝香划为“限量使用”之列,在五年内将被“全面禁用”。同时欧盟 REACH 法规也将其列入 15 种高关注度物质(SVHC)之一。本文使用 GCMS 法对日化品中的二甲苯麝香进行了检测。样品经溶剂超声萃取、SPE 净化后进样。校准曲线相关系数为 0.9997,连续 6 针进样(0.5 μg/L),峰面积 RSD 为 1.49%。样品添加回收率在 90~110%之间。对市售某一品牌的花露水、香皂和洗头膏进行检测,在花露水中检测到二甲苯麝香,含量为 18.8 mg/kg,香皂和洗头膏中未检出。

**关键词:** GCMS 日化品 二甲苯麝香

二甲苯麝香(Musk xylene),化学名为 5-叔丁基-2,4,6-三硝基间二甲苯,是具有类似麝香气味的人工合成的硝基化合物。由于其优良的定香能力和低廉的价格,作为天然麝香的替代原料,被广泛应用于化妆品、洗涤用品、护肤品和香水等日化产品中。二甲苯麝香具有较大的生物富集因子,在环境中较为稳定,对人体有致癌性而逐渐被各国作为化妆品中的限用原料,对二甲苯麝香在各种日化品中的含量都规定了限值。

2008 年欧盟化妆品法规将二甲苯麝香与酮麝香划为“限量使用”之列,规定在香水中≤1.0%,在化妆品中≤0.4%,在其他制品中≤0.03%,并在五年内“全面禁用”。欧盟化学品管理局(ECHA)公布的 15 种高关注度物质(SVHC)清单,二甲苯麝香不仅被列入其中,而且还是从 15 种 SVHC 中选出的第一批次的七种优先限制使用物质之一,必须经 ECHA 授权才能使用。

对于日化品中二甲苯麝香的检测,通常使用 GC/ECD 电子捕获检测器进行检测,也有使用 GCMS 进行检测。本文使用超声萃取、SPE 净化后,使用 GCMS 进行定量检测。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器

岛津气相色谱-质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra

#### 1.2 色谱条件

色谱柱: Rtx-5Sil ms 30 m×0.25 mm×0.25 μm

离子源温度: 200℃

柱温: 80℃(1min)\_20℃/min\_150℃\_10℃/min\_250℃(5 min)

色谱质谱接口温度: 280℃

进样口: 250℃

采集方式: SIM

载气控制方式: 线速度

定量离子: 282

线速度: 44.4 cm/sec

定性离子: 297

进样方式: 不分流 (1 min)

定量方法: 外标法

进样量: 1 μL

离子化方式: EI

## 2. 样品制备

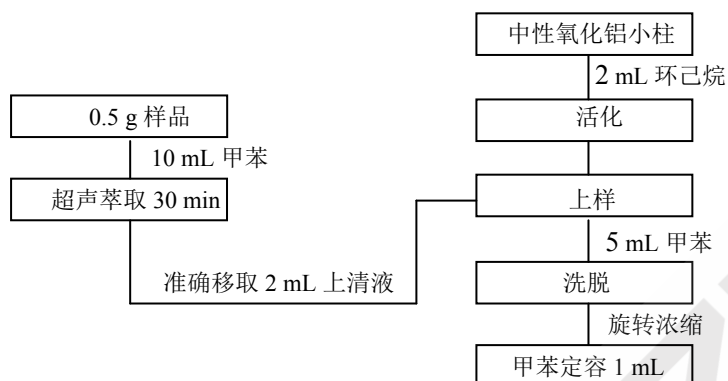


图1 样品前处理流程图

## 3. 结果与讨论

### 3.1 二甲苯麝香标准溶液色谱图

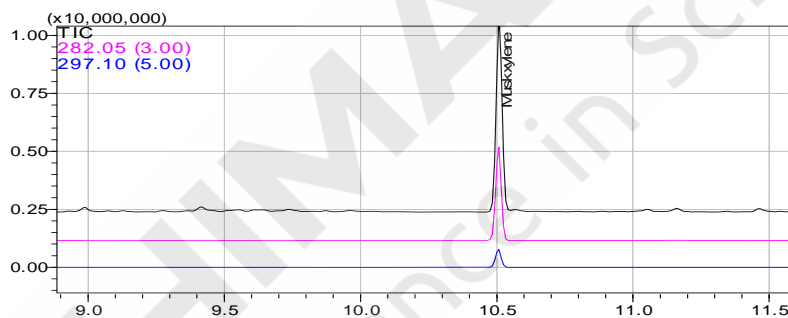


图2 二甲苯麝香标准溶液色谱图

### 3.2 标准曲线

配制 0.5、1.0、5.0、10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  二甲苯麝香标准溶液浓度系列，1  $\mu\text{L}$  进样，SIM 采集，得到标准曲线如下图 3 所示，相关系数为 0.9997。以 3 倍噪声计算二甲苯麝香检出限为 0.01  $\text{mg}/\text{L}$ ，以 10 倍噪声计算二甲苯麝香定量限为 0.04  $\text{mg}/\text{L}$ 。

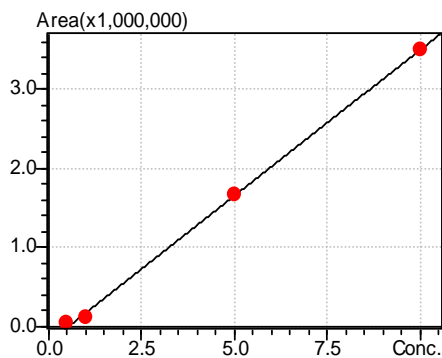


图3 二甲苯麝香标准曲线

### 3.3 仪器精密度测定

取 0.5  $\mu\text{g/mL}$  的二甲苯麝香标样溶液连续测定 5 次，考察仪器精密度。峰面积的 RSD % 为 1.30%，结果如表 1 所示。

表 1 二甲苯麝香重复性数据

No.	峰面积
1	42878
2	43183
3	42657
4	43493
5	42021
平均值	42846
RSD (%)	1.30

### 3.4 回收率测试

将二甲苯麝香标准溶液分别添加于对市售某品牌香皂、洗头膏和花露水中，添加浓度为 2  $\mu\text{g/mL}$ ，按上述进行样品前处理，考察方法回收率，得到回收率结果如下表 2 所示。进行回收率考察时，同时测定了上述三种样品的空白值，发现在花露水样品中含有二甲苯麝香，浓度为 1.88  $\mu\text{g/mL}$ ，换算到样品中的浓度为 18.8  $\text{mg/kg}$ 。图 4 为花露水样品色谱图。

表 2 回收率结果

	空白值 ( $\mu\text{g/mL}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/mL}$ )	回收率 (%)
香皂	N.D	2.10	105
洗头膏	N.D	1.93	96
花露水	1.88	4.01	106

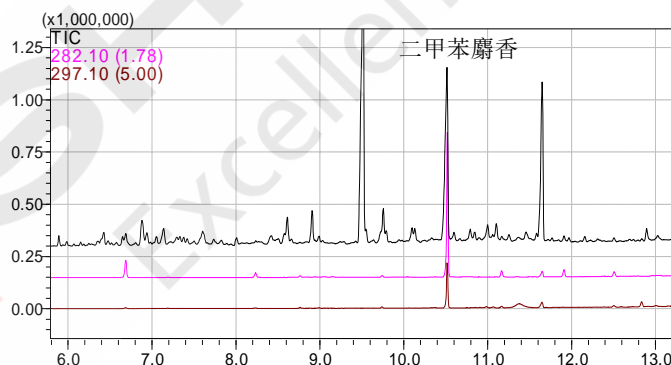


图 4 花露水样品谱图

## 4. 结论

本方法使用甲苯溶剂对日化品进行超声萃取，再经中性氧化铝小柱净化后用 GCMS 检测二甲苯麝香含量，样品处理简单、快速，方法回收率在 90~110% 之间。在 0.5~10  $\mu\text{g/mL}$  浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数为 0.9997。方法重复性良好，连续 6 次测定峰面积 RSD 为 1.49%。本方法可以有效检测日化品中二甲苯麝香的含量。

## 气相色谱质谱联用法检测纺织品中有机锡化合物

**摘要:** 纺织品样品中的有机锡用乙醇溶液提取, 提取液用四乙基硼酸钠将其衍生化后, 正己烷萃取, 通过气相色谱质谱联用法进行分析。

**关键词:** 纺织品 有机锡 四乙基硼酸钠 衍生化 气相色谱质谱联用法

有机锡会对人体健康造成伤害早已为人们所认同。但以前, 人们主要是关注环境中的有机锡会沿着食物链的不断传递而对人体健康造成影响。现在, 随着人们生活水平的提高, 纺织品因为与人体直接接触, 其中的有机锡含量也引起了人们的关注。

欧盟《化学品注册、评估、授权和限制》(REACH)法规中把有机锡化合物中的三丁基氧化锡、二丁基二氯化锡列入了高关注物质 (SVHC)。

本文参照 ISO 17353-2004, 利用岛津公司的 GCMS-QP2010 Ultra 对纺织品中的有机锡化合物进行分析, 分离度、线性关系及重复性好。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器

岛津气相色谱-质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra

#### 1.2 色谱条件

色谱柱: Rtx-5MS 30m × 0.25mm × 0.25 $\mu$ m

进样口温度: 280 $^{\circ}$ C

柱温程序: 80 $^{\circ}$ C\_20 $^{\circ}$ C/min\_300 $^{\circ}$ C(5min)

恒线速度: 42.5 cm/sec

进样方式: 不分流进样

进样量: 1 $\mu$ L

离子源温度: 260 $^{\circ}$ C

色谱质谱接口温度: 300 $^{\circ}$ C

采用 SCAN 全扫描模式进行定性分析, SIM 选择离子模式进行定量分析, 选择离子见表 1。

表 1 有机锡化合物选择离子

化合物名称	定量离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
一丁基氯化锡 (MBT)	235	177、179
二丁基氯化锡 (DBT)	263	261、179
三丁基氯化锡 (TBT)	291	179、263
一辛基锡 (MOT)	291	289、179
四丁基锡 (TeBT)	291	179、235
二辛基锡 (DOT)	375	263、179
三丙基锡 (TPT)	351	249、197
三环己基锡 (TCyT)	233	231、315

## 2. 样品制备

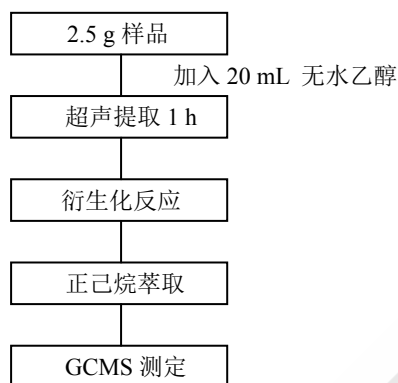


图 1 样品制备流程图

## 3. 结果与讨论

### 3.1 有机锡化合物标准溶液色谱图

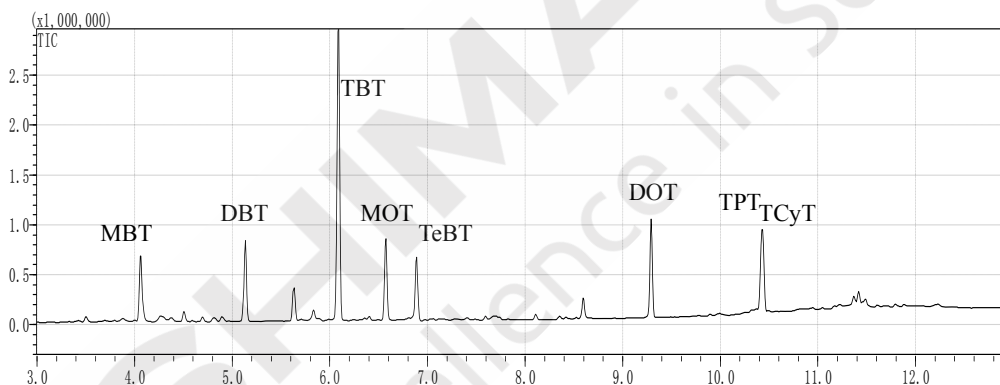


图 2 8 种有机锡化合物标准溶液色谱图

### 3.2 标准曲线

配制浓度分别为 0.02、0.05、0.5、1.0、2.5 mg/L 的 8 种有机锡化合物混合标准溶液，经衍生化处理，SIM 方式采集，以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线，部分有机锡化合物标准曲线如图 2 所示。取浓度为 0.5 mg/L 的有机锡化合物混合标准溶液，经衍生化处理后，连续进样 6 次，进行重复性测试，计算各组分峰面积的相对标准偏差。以 3 倍信噪比和 10 倍信噪比分别计算 8 种有机锡化合物检出限及定量限，结果见表 2。

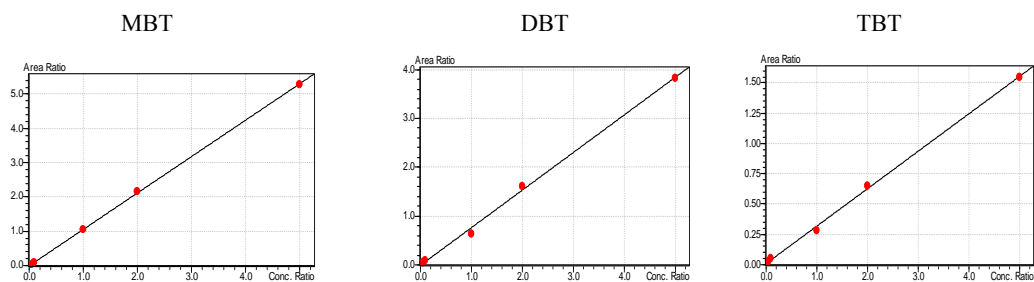


图3 部分有机锡化合物标准曲线图

表2 8种有机锡化合物标准曲线相关系数、峰面积RSD、检出限、定量限及回收率结果

No.	化合物名称	相关系数 R	峰面积 RSD (%, n=6)	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量限 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)
1	MBT	0.9999	3.8	0.004	0.02	98.2
2	DBT	0.9989	2.0	0.004	0.02	100.1
3	TBT	0.9983	1.1	0.004	0.02	100.7
4	MOT	0.9999	1.4	0.005	0.02	100.3
5	TeBT	0.9994	3.1	0.005	0.02	97.7
6	DOT	0.9992	1.8	0.006	0.02	102.4
7	TPT	0.9999	1.9	0.005	0.02	87.7
8	TCyT	0.9964	2.7	0.005	0.02	92.7

### 3.3 回收率测试

称取三份试样各 2.5 g，将有机锡化合物混合标准溶液添加于样品中，添加浓度为 0.5 mg/L，按上述方法进行样品前处理，考察方法回收率。回收率测试见表 2。8 种有机锡化合物平均回收率在 87%~104%之间，完全满足检测的需要。

### 3.6 样品测试

取 1 $\mu\text{L}$  样品溶液进样，得到该样品的色谱图及测定结果如下：

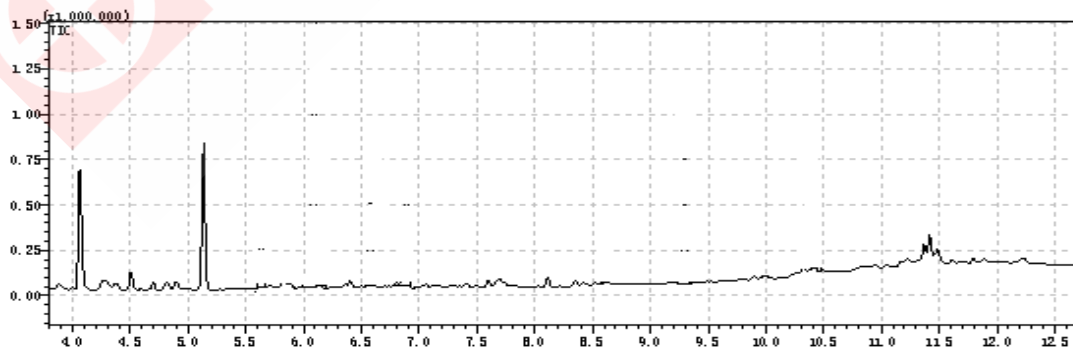


图4 纺织品样品色谱图

表3 纺织品样品测定结果

化合物名称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	含量 (mg/kg)
MBT	4.067	235	1.25
DBT	5.136	263	1.53
TBT	6.080	291	N.D
MOT	6.575	291	N.D
TeBT	6.892	291	N.D
DOT	9.297	375	N.D
TPT	10.426	351	N.D
TCyT	10.442	233	N.D

注：N.D 为未检出

#### 4. 结论

采用岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra 气相质谱联用仪，对纺织品样品中 8 种有机锡化合物进行了分析，分离度、线性关系及重复性良好，定量准确，8 种有机锡化合物平均回收率在 87%~104% 之间，完全满足日常定性定量分析的要求。

## 气相色谱质谱联用法检测纺织品中禁用偶氮芳香胺

**摘要:** 纺织品样品在柠檬酸盐缓冲溶液的介质中用连二亚硫酸钠还原分解,以产生可能存在的禁用芳香胺,经硅藻土柱净化,洗脱、浓缩定容,采用气相色谱质谱联用法进行分析。

**关键词:** 纺织品 禁用芳香胺 气相色谱质谱联用法

偶氮染料广泛用于各种产品的着色剂,诸如纺织品、纸张、皮革、食品和化妆品等。研究证明,偶氮染料在环境中能以不同途径还原降解为胺类物质,其中有些苯胺、联苯胺衍生物为众所周知的致癌物或怀疑具有致癌性的物质,对人类健康与环境构成极大的影响与危害。

欧盟《化学品注册、评估、授权和限制》(REACH)法规中把偶氮染料中的4,4'-二氨基二苯甲烷、邻甲基苯胺、2,4-二氨基甲苯等列入了高度关注性物质。

本文利用岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪,对纺织品中的偶氮染料进行分析,结果选择性,重复性且线性关系好,定量准确,完全满足检测的要求。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器

岛津气相色谱-质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra

#### 1.2 色谱条件

色谱柱: Rtx-5 MS 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm

进样口温度: 270℃

柱温程序: 60℃(1min)\_8℃/min\_210℃(12min)\_30℃/min\_300℃(5min)

恒线速度: 52 cm/sec

进样方式: 不分流进样 (1 min)

进样量: 1 μL

离子源温度: 250℃

色谱质谱接口温度: 290℃

采用 SCAN 全扫描模式进行定性分析, SIM 选择离子模式进行定量分析, 选择离子见表 1。

表 1 23 种偶氮芳香胺选择离子

序号	化合物名称	定量离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	邻甲苯胺	106	107, 79
2	2,4-二甲基苯胺/2,6-二甲基苯胺	121	120,106
3	2-甲氧基苯胺	123	108,136
4	对氯苯胺	127	129,65
5	2-甲氧基-5-甲基苯胺	122	137,94
6	4-氯邻甲苯胺	120	141,143
7	2,4-二氨基甲苯	106	121,94
8	2,4-二氨基苯甲醚	122	138,95
9	2,4,5-三氯苯胺	123	197,124
10	2-萘胺	143	115,116
11	5-硝基-邻甲苯胺	152	106,77

12	4-氨基联苯	169	168,141
13	4,4'-二氨基二苯醚	200	171,108
14	联苯胺	184	192,91
15	4,4'-二氨基二苯甲烷	198	106,182
16	邻氨基偶氮甲苯	106	225,134
17	3,3'-二甲基-4, 4'-二氨基二苯甲烷	226	225,120
18	3,3'-二甲基联苯胺	212	106,196
19	4,4'-二氨基二苯硫醚	216	184,80
20	3,3'-二氯联苯胺	252	254,126
21	4,4'-次甲基-双-(2-氯苯胺)	231	266,268
22	3,3'-二甲氧基联苯胺	244	201,229

## 2. 样品制备



图 1 样品制备流程图

## 3. 结果与讨论

### 3.1 23 种偶氮芳香胺标准溶液色谱图

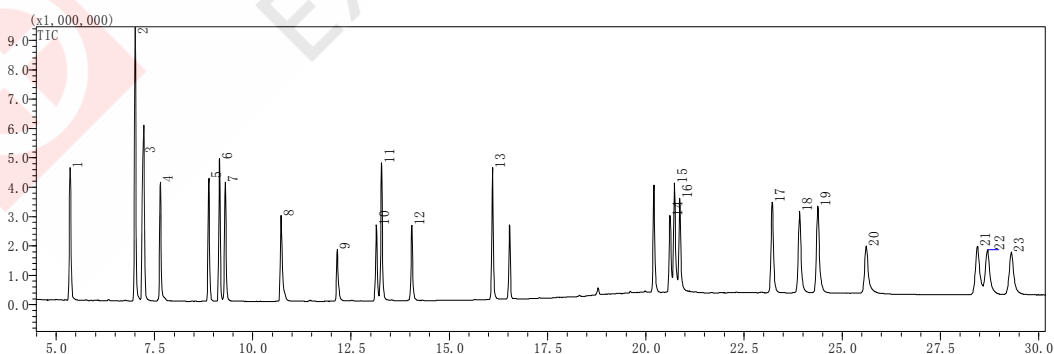


图 2 23 种偶氮芳香胺标准溶液色谱图

### 3.2 标准曲线

23 种偶氮芳香胺混合标准溶液用甲醇配制成一标准储备液，依此标准储备液配制出系列浓度分别为 0.1、0.5、1.0、5.0、10 mg/L。以 SIM 方式采集，以浓度作为横坐标，峰面积作为纵

坐标, 绘制标准曲线, 部分偶氮芳香胺化合物标准曲线如图 3 所示。取浓度为 1.0 mg/L 的偶氮芳香胺化合物混合标准溶液, 连续进样 6 次, 进行重复性测试, 计算各组峰面积的相对标准偏差。以 3 倍信噪比和 10 倍信噪比分别计算 23 种偶氮芳香胺化合物检出限及定量限, 结果见表 2。

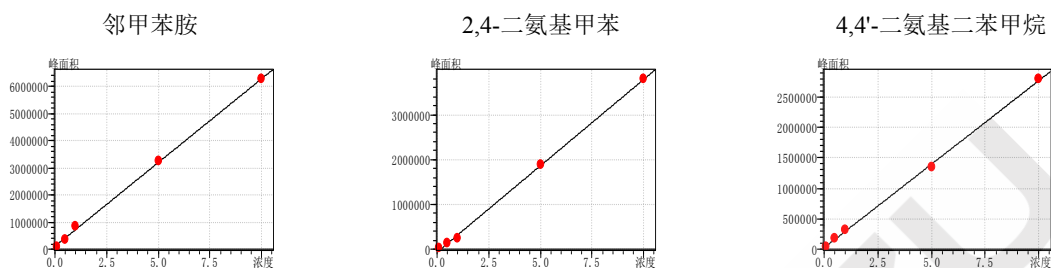


图 3 部分偶氮芳香胺化合物标准曲线

表 2 23 种偶氮芳香胺化合物标准曲线相关系数、峰面积 RSD、检出限、定量限及回收率结果

No.	化合物名称	相关系数 R	峰面积 RSD (% , n=5)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)	回收率 (% , n=5)
1	邻甲苯胺	0.9994	1.5	0.002	0.007	90.0
2	2,4-二甲基苯胺/2,6-二甲基苯胺	0.9999	1.1	0.001	0.004	86.4
3	2-甲氧基苯胺	0.9994	2.4	0.003	0.01	77.4
4	对氯苯胺	0.9985	1.3	0.003	0.01	91.5
5	2-甲氧基-5-甲基苯胺	0.9987	1.1	0.003	0.01	78.2
6	4-氯邻甲苯胺	0.9996	2.6	0.003	0.01	77.3
7	2,4-二氨基甲苯	0.9996	1.5	0.003	0.01	62.9
8	2,4-二氨基苯甲醚	0.9993	3.5	0.003	0.01	63.2
9	2,4,5-三氯苯胺	0.9988	3.2	0.005	0.02	91.3
10	2-萘胺	0.9994	1.4	0.002	0.007	91.7
11	5-硝基-邻甲苯胺	0.9997	3.2	0.005	0.02	81.9
12	4-氨基联苯	0.9992	1.4	0.001	0.004	71.3
13	4,4'-二氨基二苯醚	0.9994	1.3	0.005	0.02	83.0
14	联苯胺	0.9993	1.1	0.002	0.007	85.1
15	4,4'-二氨基二苯甲烷	0.9997	2.6	0.003	0.01	73.3
16	邻氨基偶氮甲苯	0.9999	1.6	0.003	0.01	90.8
17	3,3'-二甲基-4, 4'-二氨基二苯甲烷	0.9994	2.3	0.005	0.02	78.4
18	3,3'-二甲基联苯胺	0.9998	1.5	0.003	0.01	85.7
19	4,4'-二氨基二苯硫醚	0.9991	2.0	0.006	0.02	86.6
20	3,3'-二氯联苯胺	0.9994	3.6	0.006	0.02	87.6
21	4,4'-次甲基-双-(2-氯苯胺)	0.9990	4.4	0.008	0.03	90.0
22	3,3'-二甲氧基联苯胺	0.9999	1.8	0.006	0.02	86.4

### 3.5 回收率测试

称取三份试样各 1.0 g，将芳香胺混合标准溶液添加于样品中，添加浓度为 1.0 mg/L，按上述方法进行样品前处理，考察方法回收率。回收率测试见表 2，各芳香胺的平均回收率在 62~92% 之间，符合国家标准规定的要求。

### 3.6 样品测试结果

取某品牌全棉布料按前述前处理处理后测定，得到该样品的色谱图见图 4，该样品中含 2-奈胺 6.13 mg/kg，其余偶氮芳香胺化合物未检出。

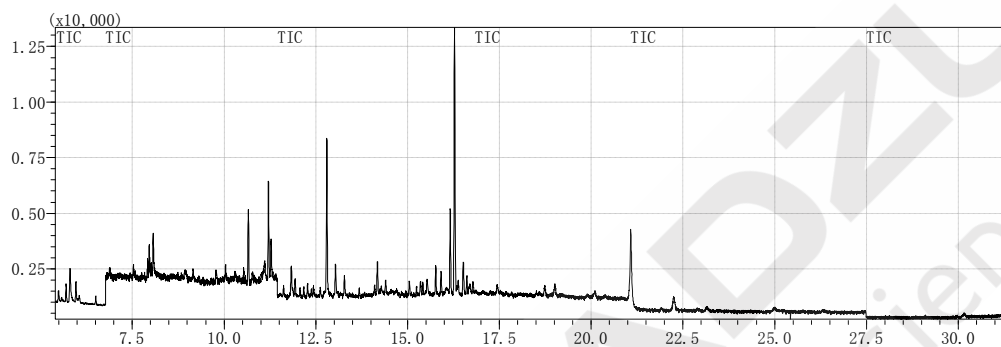


图 4 全棉布料样品色谱图

## 4. 结论

采用岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra 气相质谱联用仪，对纺织品中的偶氮染料进行分析，结果选择性，重复性且线性关系好，定量准确，完全能满足日常检测的要求。

## 气相色谱质谱联用法检测电子产品清洁剂中的有毒溶剂

**摘要:** 清洁剂样品经二氯甲烷/正己烷(1/1)超声提取,利用气相色谱质谱联用法对样品中的有毒溶剂进行分析。

**关键词:** 清洁剂 气相色谱质谱联用法 有毒溶剂

电子产品清洁剂用于电子产品、塑胶件上的松香及其它助焊剂、油污、指纹、尘粒等清洗,主要由优质表面活性剂、渗透剂、分散剂、缓蚀剂等配制而成。1,2,3-三氯丙烷、三氯乙烯常作为用作金属表面处理剂,电镀、上漆前的清洁剂、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯主要用于金属、家具喷漆的溶剂和刷涂漆用溶剂,也可用于金属、玻璃等硬表面清洗剂的配方中。人体经常接触含有以上溶剂的清洁剂,会可引起中毒。

欧盟《化学品注册、评估、授权和限制》(REACH)法规中已把三氯乙烯、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、1,2,3-三氯丙烷等列入了高度关注性物质。

本文利用岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra气相色谱质谱联用仪,对电子产品清洁剂中的有毒溶剂如三氯乙烯、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、1,2,3-三氯丙烷等进行分析,结果选择性,重复性且线性关系好,定量准确,完全满足检测的要求。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器

岛津气相色谱-质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra

#### 1.2 色谱条件

色谱柱: Rtx-Wax 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

进样口温度: 230℃

柱温程序: 50℃(1min)\_10℃/min\_230℃(3min)

恒线速度: 36 cm/sec

进样方式: 分流进样

分流比: 10:1

进样量: 1 μL

离子源温度: 200℃

色谱质谱接口温度: 250℃

采用 SCAN 全扫描模式进行定性分析, SIM 选择离子模式进行定量分析,选择离子见表 1。

### 2. 样品制备

准确称取 1.0 g 样品,加入 10 mL 二氯甲烷/正己烷(1/1),超声萃取 1h。萃取液用 0.45μm 有机滤膜过滤, GCMS 进行分析。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1 5 种溶剂标准色谱图

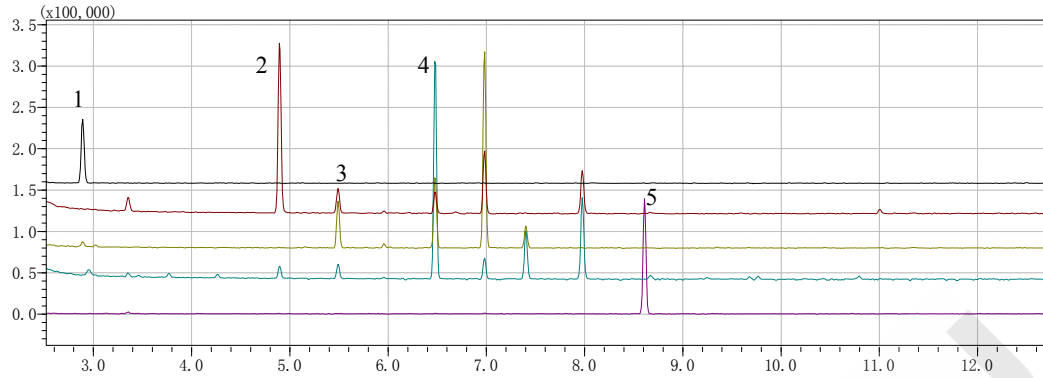


图1 5种溶剂标准色谱图

表1 5种溶剂保留时间及选择离子

序号	化合物名称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	三氯乙烯	2.865	95	130、132
2	乙二醇单甲醚	4.876	45	58、76
3	乙二醇单乙醚	5.474	59	45、72
4	乙二醇乙醚醋酸酯	6.468	43	59、72
5	1,2,3-三氯丙烷	8.608	75	97、110

### 3.2 标准曲线

将三氯乙烯、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、1,2,3-三氯丙烷 5 种组分用二氯甲烷/正己烷(1/1)配制成一混合标准储备液，依此储备液配制浓度为 1.0、2.0、5.0、10、20 mg/L 的系列混合标准溶液，以 SIM 方式采集，以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线，5 种物质标准曲线如图 2 所示。取浓度为 5.0 mg/L 的 5 种物质混合标准溶液，连续进样 5 次，进行重复性测试，计算各组分峰面积的相对标准偏差。以 3 倍信噪比和 10 倍信噪比分别计算 5 种物质检出限及定量限，结果见表 2。

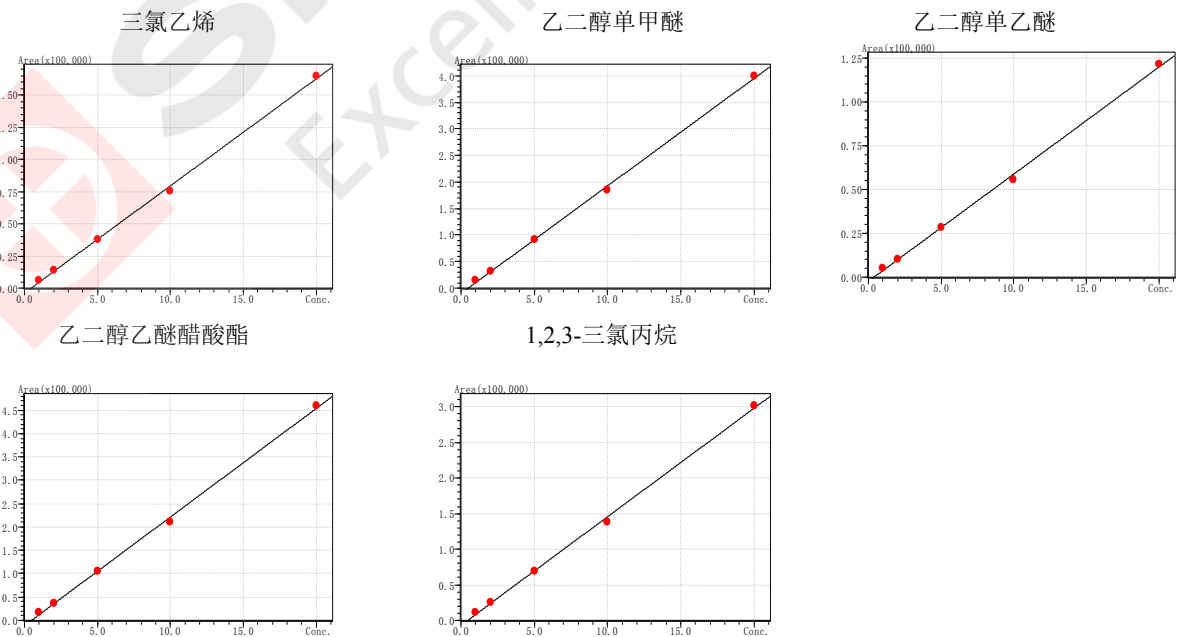


图2 5种化合物标准曲线

表 2 5 种化合物标准曲线相关系数、峰面积 RSD、检出限、定量限及回收率结果

No.	化合物名称	相关系数 R	峰面积 RSD (% , n=5)	检出限 (mg/L)	定量限 (mg/L)	回收率 (% , n=3)
1	三氯乙烯	0.9993	3.4	0.11	0.38	103.2
2	乙二醇单甲醚	0.9995	3.4	0.08	0.28	99.0
3	乙二醇单乙醚	0.9991	4.5	0.38	1.25	106.2
4	乙二醇乙醚醋酸酯	0.9992	4.6	0.18	0.60	102.5
5	1,2,3-三氯丙烷	0.9993	3.7	0.14	0.46	105.4

### 3.5 回收率测试

称取三份空白试样各 1.0 g, 将该 5 种物质混合标准溶液添加于样品中, 添加浓度为 5.0 mg/L, 按上述方法进行样品前处理, 考察方法回收率。回收率测试见表 2, 5 种物质的平均回收率在 99~107% 之间。

### 3.6 样品测试结果

取某品牌清洁剂按前述前处理处理后测定, 得到该样品的色谱图见图 3, 该样品未检出三氯乙烯、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、1,2,3-三氯丙烷。

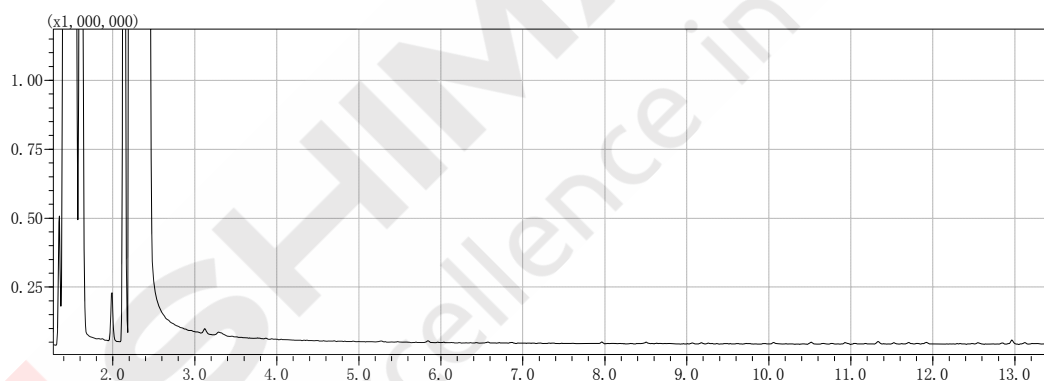


图 4 某品牌清洁剂样品色谱图

## 4. 结论

采用岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra 气相质谱联用仪, 对电子产品清洁剂中的三氯乙烯、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、1,2,3-三氯丙烷等有毒溶剂进行分析, 结果选择性, 重复性且线性关系好, 定量准确, 完全能满足日常检测的要求。

## 重铬酸钠、铬酸铅、铬酸铅黄、钼铬酸铅红的定量分析

### 1. 原理

重铬酸钠、铬酸铅、铬酸铅黄、钼铬酸铅红均用紫外可见分光光度计分别测试样品中  $\text{Cr}^{6+}$  含量，再分别换算为重铬酸钠、铬酸铅、铬酸铅黄、钼铬酸铅红的质量。

### 2. 样品前处理

#### 2.1 参考 EPA3060A:

取  $2.5 \pm 0.1$  g 的样品于 100 mL 烧杯中，加入 50 mL 消解液，0.4 g  $\text{MgCl}_2$ 、0.5 mL 5 M 磷酸缓冲溶液，搅拌 5 min，用锡纸将烧杯封口，加热至  $90 \sim 96^\circ\text{C}$  搅拌 60 min。冷却至室温，过滤，缓慢加入 5 M  $\text{HNO}_3$ ，将 pH 调制  $7.5 \pm 0.5$ ，定容至 100 mL。取 20 mL 样品液，加入 1 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，1 mL 显色剂二苯卡巴肼溶液，定容到 25 mL (必要时过滤)。同时取 20 mL 样品液，加入 1 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，定容到 25 mL。作为样品空白。用 UV 测试。

#### 2.2 参考 ISO 3613 Section 5.6 及 GB 9791-2003:

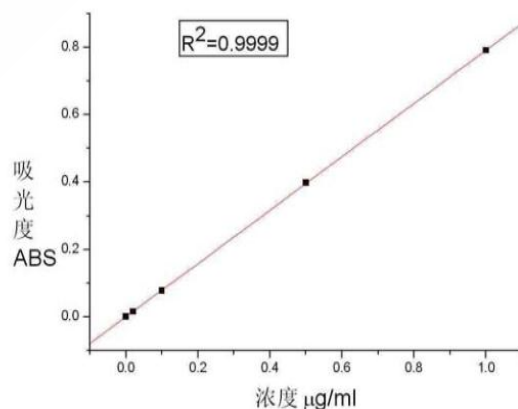
取  $50 \pm 5$  cm<sup>2</sup> 大小的样品，取 40 mL 去离子水，加热至沸腾，沸腾后加入样品，持续加热 5 min；加热后，取出样品，冷却到室温。加入 1 mL 磷酸缓冲溶液定容到 50 mL，取 20 mL 样品液，加入 1 mL 10%  $\text{HNO}_3$ ，1 mL 显色剂二苯卡巴肼溶液，定容到 25 mL。同时取 20 mL 样品液，加入 1 mL 10%  $\text{HNO}_3$ ，定容到 25 mL。作样品空白。用 UV 测试。

#### 2.3 参考 IEC62321 Ed.1(111/54/CDV) Annex C:

取  $2.5 \pm 0.1$  g 的样品于 100 mL 烧杯中，加入 50 mL 消解液，0.4 g  $\text{MgCl}_2$ ，0.5 mL 5 M 磷酸缓冲溶液，搅拌 5 min，用锡纸将烧杯封口，加热至  $90 \sim 96^\circ\text{C}$  搅拌 3 h；冷却到室温，过滤，缓慢加入 5 M  $\text{HNO}_3$ ，将 pH 调制  $7.5 \pm 0.5$ ，定容到 100 mL。取 20 mL 样品液，加入 1 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，1 mL 显色剂二苯卡巴肼溶液，定容到 25 mL (必要时过滤)。同时取 20 mL 样品液，加入 1 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，定容至 25 mL。作样品空白。用 UV 测试。

### 3. 测定数据

分别吸取 0.0、0.2、1.0、5.0、10 mL 六价铬标准溶液 ( $5 \mu\text{g}/\text{mL}$ )。加入 1 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，1 mL 显色剂二苯卡巴肼溶液，定容到 25 mL。静置 5~10 min 充分显色。UV 测试。此标准系列含六价铬浓度分别为 0.0、0.02、0.1、0.5、1.0 mg/L。该方法检出限为  $5 \mu\text{g}/\text{g}$ 。



## 氯化钴、五氧化二砷、三氧化二砷、三乙基砷酸酯、砷酸氢铅、铝硅酸盐、氧化钴铝酸盐、铬酸铅、铬酸铅黄、钼铬酸铅红 定量分析

### 1. 原理

氯化钴：用ICP 或AA 测试样品中钴含量，若没测到钴则判为N.D；若检测有钴则再用离子色谱测定样品中氯离子含量，若没有氯离子则判为N.D；若既有钴，又有氯则用钴离子和氯离子的含量分别换算为氯化钴含量，再取两者中的最小值。

五氧化二砷、三氧化二砷、三乙基砷酸酯：用ICP 或AA 测试样品中的总砷含量。进行换算。

砷酸氢铅：用ICP 或AA 测试样品中的总铅含量。进行换算。

铝硅酸盐：用ICP 或AA 测试样品中的总铝、总硅。进行换算。

氧化钴铝酸盐：ICP 或AA 测试样品中的总铝、总硅、总钴。进行换算。

铬酸铅、铬酸铅黄：用ICP 或AA 测试样品中的总铅、总铬；或UV测试六价铬含量。进行换算。

钼铬酸铅红：用ICP 或AA测试样品中的总铅、总铬、总钼；或UV测试六价铬含量。进行换算。

### 2. 仪器

岛津电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPE-9000，仪器工作条件如下表所示。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

### 3. 样品前处理



称样



消解



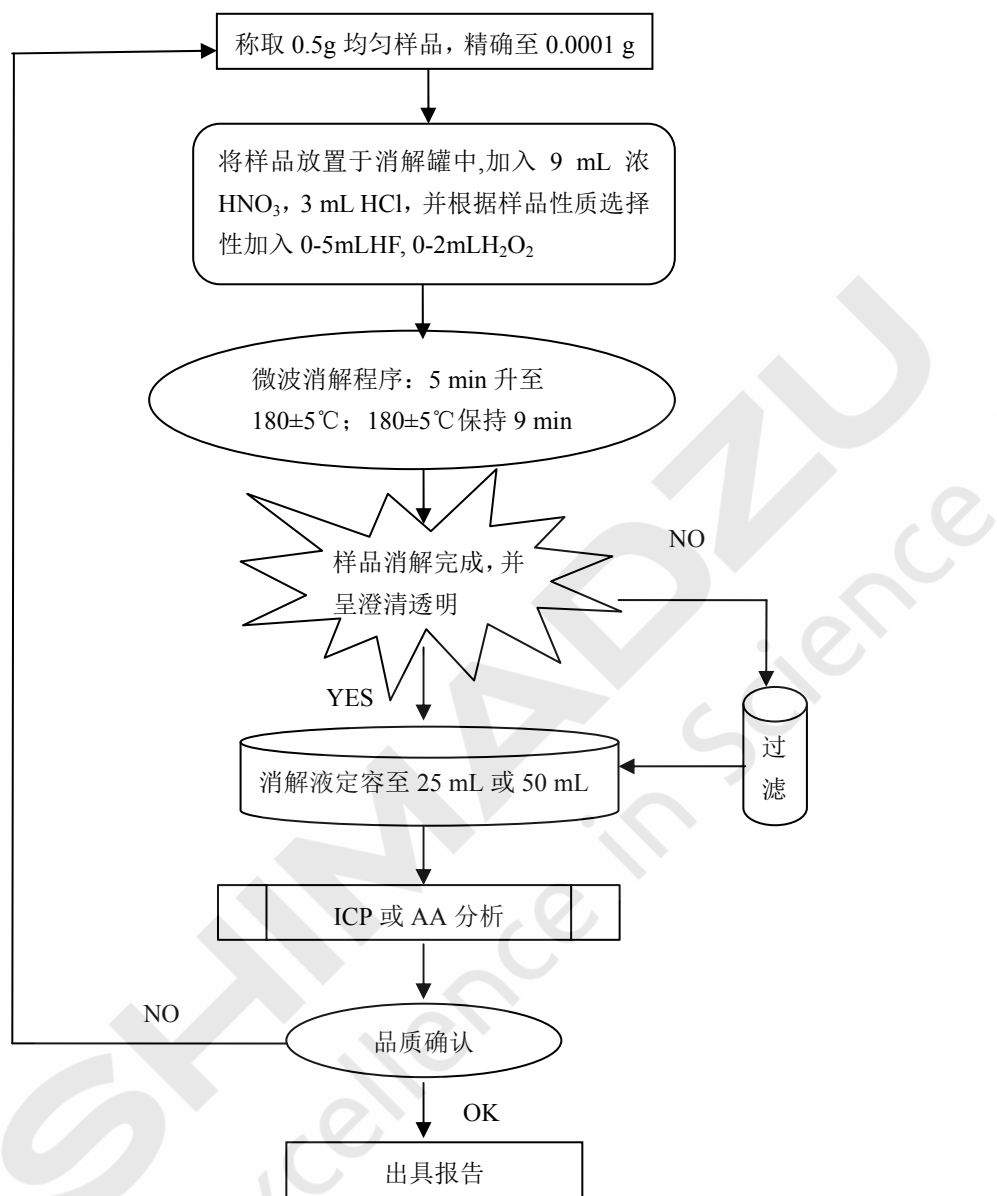
定容



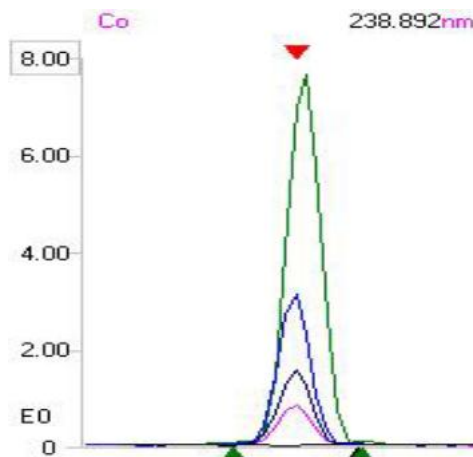
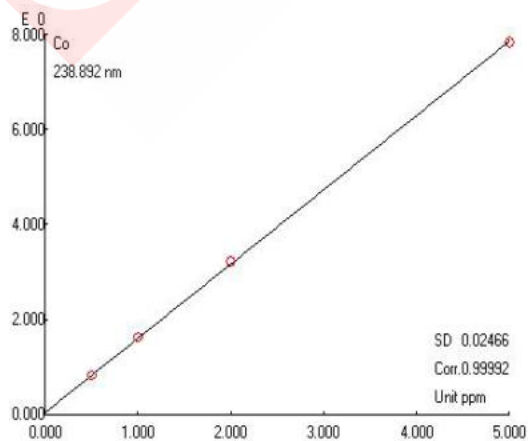
ICP 检测

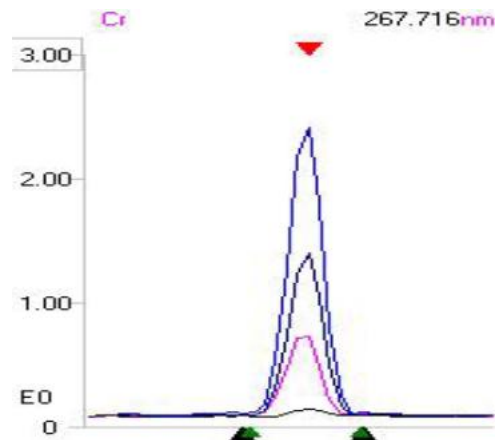
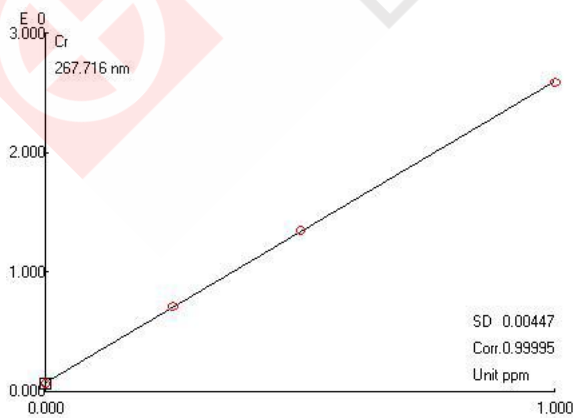
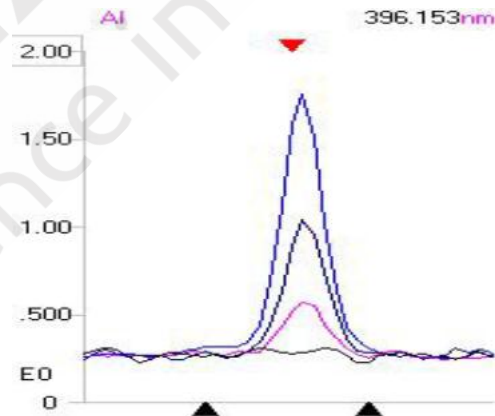
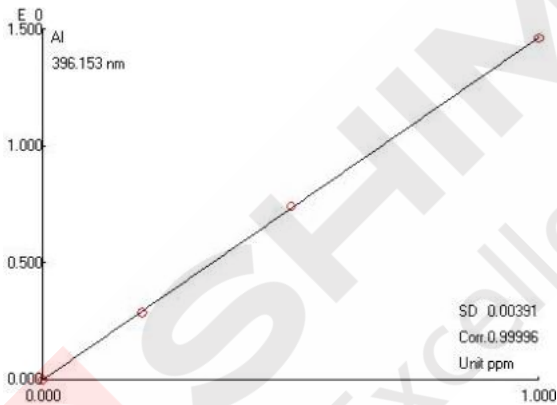
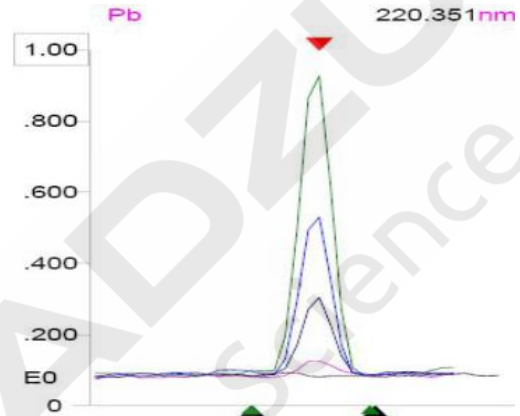
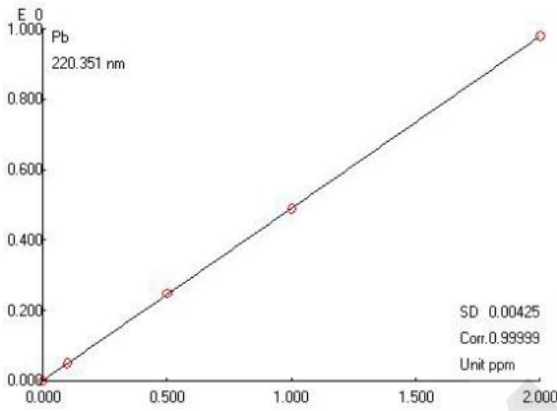
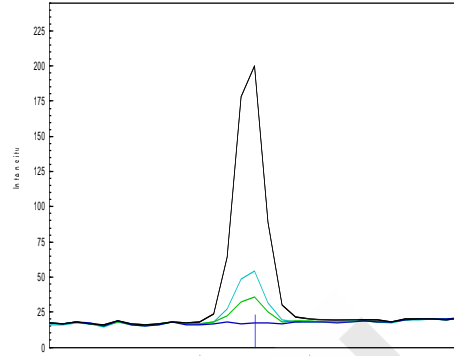
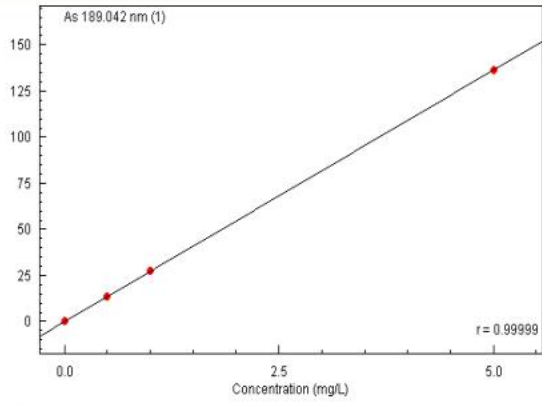


AA 检测



### 3. ICP 测定数据







本公司三条工厂获得 ISO 认证

JQA-0376

## ⊕ 岛津企业管理 ( 中国 ) 有限公司 / 岛津 ( 香港 ) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

### 北京

北京市朝阳区朝外大街 16 号中国人寿大厦 14F  
 邮政编码: 100020  
 电话: (010) 8525-2310/2312  
 传真: (010) 8525-2326/2329

### 上海

上海市淮海西路 570 号红坊 E 楼  
 邮政编码: 200052  
 电话: (021) 2201-3888  
 传真: (021) 2201-3555

### 沈阳

辽宁省沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层  
 邮政编码: 110001  
 电话: (024) 2383-6735  
 传真: (024) 2383-6378

### 四川

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞创意成都B座12层  
 邮政编码: 610015  
 电话: (028) 8619-8421/8422  
 传真: (028) 8619-8420

### 武汉

武汉市汉口建设大道568号新世界国贸大厦1座41层4116室  
 邮政编码: 430022  
 电话: (027) 8555-7910  
 传真: (027) 8555-7920

### 广州

广州市流花路109号之9达宝广场7楼  
 邮政编码: 510010  
 电话: (020) 8710-8603  
 传真: (020) 8710-8698

### 西安

西安市南二环西段88号老三届世纪星大厦24层G座  
 邮政编码: 710065  
 电话: (029) 8838-6016  
 传真: (029) 8838-6497

### 乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14层H座  
 邮政编码: 830000  
 电话: (0991) 230-6271/6272  
 传真: (0991) 230-6273

### 昆明

昆明市青年路 432 号天恒大酒店 908 室  
 邮政编码: 650021  
 电话: (0871) 315-2987  
 传真: (0871) 315-2991

### 南京

南京市中山南路 49 号商茂世纪广场 23 层 A1 座  
 邮政编码: 210005  
 电话: (025) 8689-0278  
 传真: (025) 8689-0237

### 重庆

重庆市渝中区青年路 38 号重庆国贸中心 1702 室  
 邮政编码: 400010  
 电话: (023) 6380-6057/6058  
 传真: (023) 6380-6551

### 深圳

深圳市福田区福华一路98号卓越大厦15楼1号  
 邮政编码: 518040  
 电话: (0755) 8340-2852  
 传真: (0755) 8389-3100

### 河南

郑州市郑东新区金水东路21号永和国际广场A区14层1405、1406室  
 邮政编码: 450046  
 电话: (0371) 8663-2981/2983  
 传真: (0371) 8663-2982

### 香港

Suite 1028, Ocean Centre, Harbour City.  
 Tsim Sha tsui, Kowloon, Hong-Kong  
 电话: (00852) 2375-4979  
 传真: (00852) 2199-7438

用户服务热线电话: 800-8100439  
 400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准  
 样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据

日本总公司工厂已通过ISO质量·环境管理体系的认证

注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知