

Py-Screener 系统检测电子电气产品中 20 种溴类阻燃剂

GCMS-294

摘要： 本文利用岛津 Py-Screener 系统建立了电子电气产品中 20 种 PBBs 和 PBDEs 的快速筛查方法。以浓度为 100 mg/kg 的标准品连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 7.62%，精密度良好。该方法适用于电子电气产品中 20 种溴类阻燃剂的快速筛查。

关键词： Py-Screener 热裂解 溴类阻燃剂

多溴联苯 (polybrominated biphenyls, 简称 PBBs) 和多溴二苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, 简称 PBDEs) 这两类物质因其优异的阻燃效果, 被广泛应用于电子电气产品中, 在这些产品的制造、使用、回收或抛弃的过程中, PBBs 和 PBDEs 进入到空气、水、土壤中, 成为到处扩散的持久性的有机污染物, 对环境 and 人体造成严重危害。欧盟颁布的 RoHS 指令 (《电子电气设备中限制使用某些有害物质指令》) 规定进入欧盟市场的 8 类电子电气产品不得包含 PBBs 和 PBDEs 在内的 10 种有害物质, PBBs 和 PBDEs 的最大允许限量为 1000 mg/kg。我国和欧盟 RoHS 指令以及日本等国家

限量一致。

PBBs 和 PBDEs 的检测主要采用溶剂提取 - 净化 - 液体进样 - 色谱 / 质谱联用仪技术或液相质谱技术进行分析。样品提取方法包括: 索式抽提、微波萃取、快速溶剂萃取、超声提取等。操作烦琐费时, 溶剂用量大, 不利于生产企业对其产品的快速检测。

本文利用岛津 Py-Screener 系统建立电子电气产品中 20 种 PBBs 和 PBDEs 的快速筛查方法, 相对于传统索氏抽提、微波萃取等, 该方法样品不需要做前处理, 直接称样上机分析就能得到结果, 可以简单快捷的筛选电子产品中的 PBBs 和 PBDEs。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 气相色谱 - 质谱联用仪

PY-3030D 多功能热裂解进样器带 48 位 AS-1020E 自动进样器

1.2 分析条件

色谱柱: SH-Rxi-1HT (15 m × 0.25 mm × 0.1 μm)

柱温程序: 80°C_20°C/min_300°C (5 min)

进样口温度: 300°C

流速控制方式: 线速度

线速度: 52.1 cm/sec

进样方式: 分流进样

离子化方式: EI

离子源温度: 230°C

接口温度: 320°C

采集模式: SIM 模式。各组分选择离子见表 1。

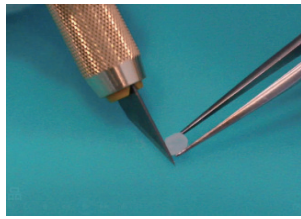
■ 样品制备

2.1 固体标准品的制备

准确称取一定质量的 PS 聚合物溶于二氯甲烷试剂中, 配制成一定浓度的 PS 聚合物溶液。用微量注射器吸取一定量的 PS 聚合物溶液注入样品杯中, 再分别加入适量的 PBBs 和 PBDEs 混合标准溶液, 室温下干燥后, 得到一定浓度的 PBBs 和 PBDEs 的 PS 材质固体标准品。

2.2 样品制备

按照 Py-Screener 分析系统的要求, 对样品进行制备。



切取适量样品



放入样品杯中称重后待测

■ 结果与讨论

3.1 PBBs 和 PBDEs 的 PS 材质固体标准品色谱图

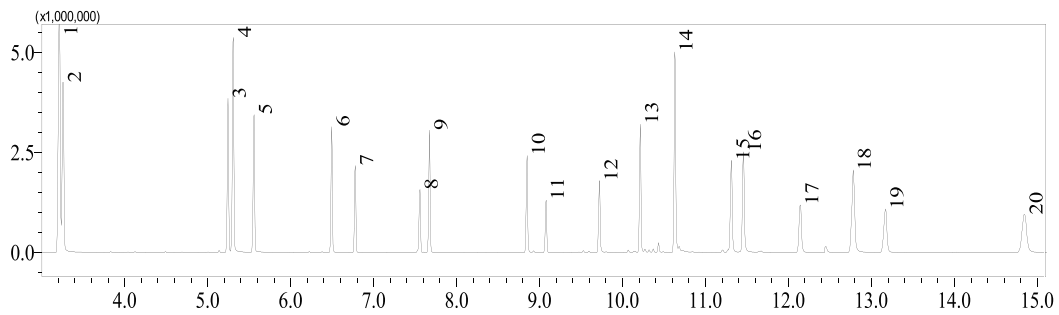
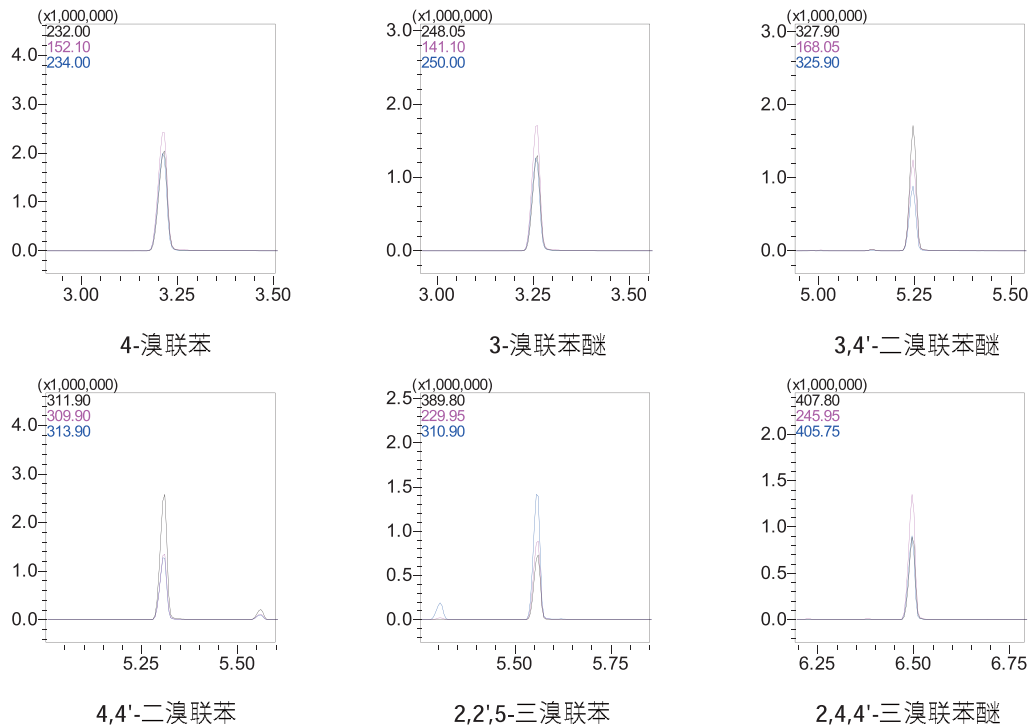


图 1 PBBs 和 PBDEs 的 PS 材质固体标准品 TIC 图 (1000 mg/kg)



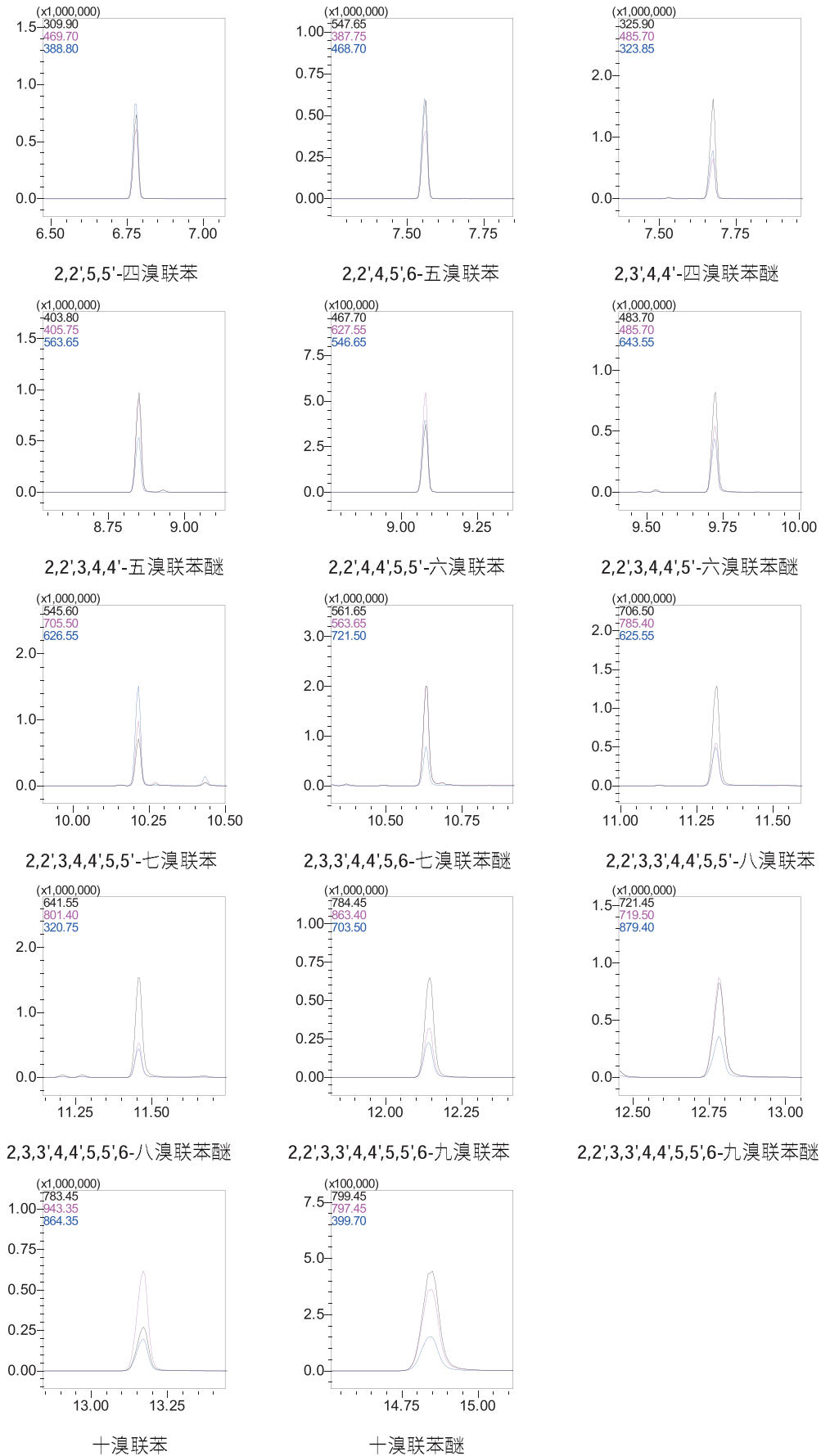


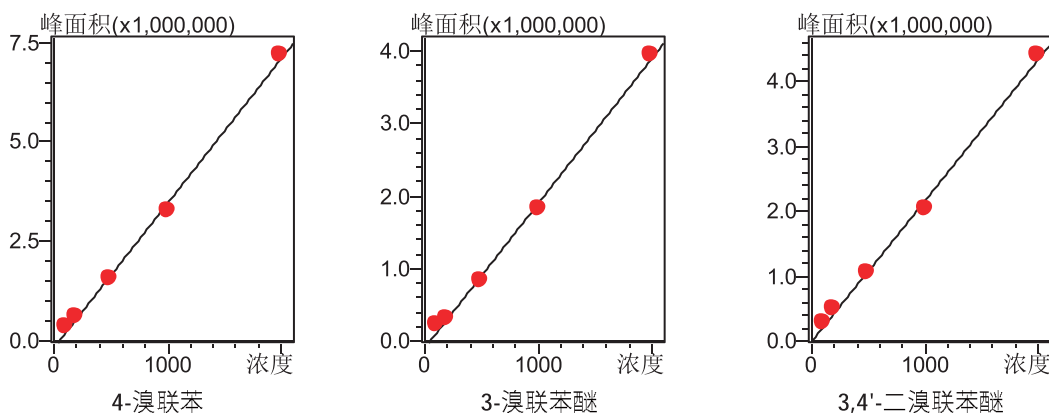
图2 20种化合物的质量色谱图 (1000 mg/kg)

表 1 PBBs 和 PBDEs 各组分信息

No.	中文名称	化合物简称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	4- 溴联苯	BB-3	3.210	232	152, 234
2	3- 溴联苯醚	BDE-2	3.259	248	141, 250
3	3,4'- 二溴联苯醚	BDE-13	5.241	328	168, 326
4	4,4'- 二溴联苯	BB-15	5.304	312	310, 314
5	2,2',5'- 三溴联苯	BB-18	5.557	390	230, 311
6	2,4,4'- 三溴联苯醚	BDE-28	6.494	408	246, 406
7	2,2',5,5'- 四溴联苯	BB-52	6.777	310	389, 470
8	2,2',4,5',6- 五溴联苯	BB-103	7.552	548	388, 469
9	2,3',4,4'- 四溴联苯醚	BDE-66	7.669	326	324, 486
10	2,2',3,4,4'- 五溴联苯醚	BDE-85	8.838	404	406, 564
11	2,2',4,4',5,5'- 六溴联苯	BB-153	9.072	468	547, 628
12	2,2',3,4,4',5'- 六溴联苯醚	BDE-138	9.710	484	486, 644
13	2,2',3,4,4',5,5'- 七溴联苯	BB-180	10.205	546	627, 706
14	2,3,3',4,4',5,6- 七溴联苯醚	BDE-190	10.622	562	564, 722
15	2,2',3,3',4,4',5,5'- 八溴联苯	BB-194	11.296	707	626, 786
16	2,3,3',4,4',5,5',6- 八溴联苯醚	BDE-205	11.446	642	321, 801
17	2,2',3,3',4,4',5,5',6- 九溴联苯	BB-206	12.124	784	704, 863
18	2,2',3,3',4,4',5,5',6- 九溴联苯醚	BDE-206	12.756	721	719, 879
19	十溴联苯	BB-209	13.145	784	864, 943
20	十溴联苯醚	BDE-209	14.820	799	400, 797

3.2 标准曲线和检出限

按照 2.1 步骤分别配制浓度为 100、200、500、1000 和 2000 mg/kg 的 PBBs 和 PBDEs 的 PS 材质固体标准品，上机分析。以浓度为横坐标，目标化合物峰面积为纵坐标制作标准曲线，由于篇幅有限，部分化合物的标准曲线如图 3 所示。根据 100 mg/kg 的标准品数据，计算 20 种化合物的检出限，各化合物检出限以及线性相关系数如表 2 所示。



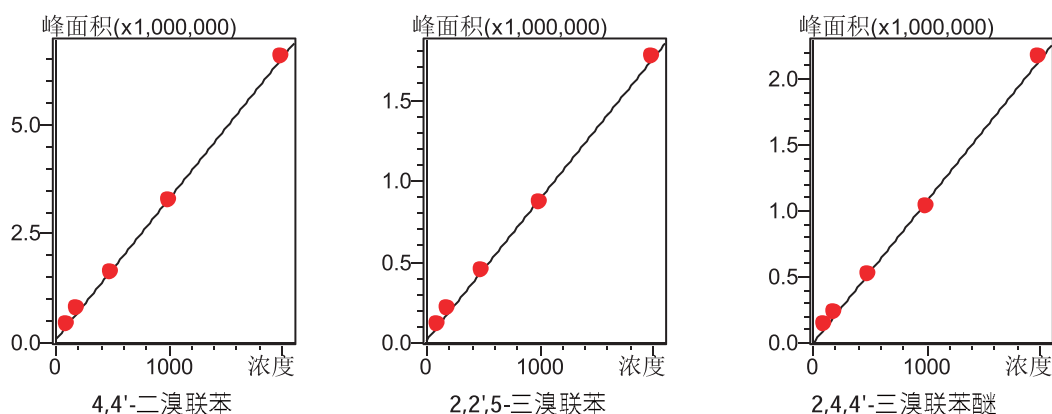


图3 部分化合物的标准曲线

表2 各组分相关系数及检出限

ID	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (mg/kg)	ID	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (mg/kg)
1	4- 溴联苯	0.9985	2.01	11	2,2',4,4',5,5'- 六溴联苯	0.9990	0.43
2	3- 溴联苯醚	0.9985	2.28	12	2,2',3,4,4',5'- 六溴联苯醚	0.9991	7.02
3	3,4'- 二溴联苯醚	0.9984	2.60	13	2,2',3,4,4',5,5'- 七溴联苯	0.9984	14.64
4	4,4'- 二溴联苯	0.9997	0.32	14	2,3,3',4,4',5,6- 七溴联苯醚	0.9999	8.68
5	2,2',5- 三溴联苯	0.9997	0.44	15	2,2',3,3',4,4',5,5'- 八溴联苯	0.9982	1.50
6	2,4,4'- 三溴联苯醚	0.9992	0.11	16	2,3,3',4,4',5,5',6- 八溴联苯醚	0.9999	18.58
7	2,2',5,5'- 四溴联苯	0.9999	0.12	17	2,2',3,3',4,4',5,5',6- 九溴联苯	0.9997	0.09
8	2,2',4,5',6- 五溴联苯	0.9996	0.11	18	2,2',3,3',4,4',5,5',6- 九溴联苯醚	0.9999	30.43
9	2,3',4,4'- 四溴联苯醚	0.9999	0.13	19	十溴联苯	0.9996	0.21
10	2,2',3,4,4'- 五溴联苯醚	0.9999	0.13	20	十溴联苯醚	0.9985	0.18

3.3 重复性实验

取浓度为 100 mg/kg 的标准品，连续进样 6 次，考察仪器的重复性。实验测定结果见表 3。

表3 各组分重复性结果

No.	中文名称	峰面积 RSD%	No.	中文名称	峰面积 RSD%
1	4- 溴联苯	3.33	11	2,2',4,4',5,5'- 六溴联苯	3.87
2	3- 溴联苯醚	1.51	12	2,2',3,4,4',5'- 六溴联苯醚	4.68
3	3,4'- 二溴联苯醚	3.12	13	2,2',3,4,4',5,5'- 七溴联苯	4.19
4	4,4'- 二溴联苯	3.68	14	2,3,3',4,4',5,6- 七溴联苯醚	4.45
5	2,2',5- 三溴联苯	3.57	15	2,2',3,3',4,4',5,5'- 八溴联苯	5.50
6	2,4,4'- 三溴联苯醚	2.44	16	2,3,3',4,4',5,5',6- 八溴联苯醚	4.31
7	2,2',5,5'- 四溴联苯	2.95	17	2,2',3,3',4,4',5,5',6- 九溴联苯	4.67
8	2,2',4,5',6- 五溴联苯	3.83	18	2,2',3,3',4,4',5,5',6- 九溴联苯醚	6.50
9	2,3',4,4'- 四溴联苯醚	3.76	19	十溴联苯	5.08
10	2,2',3,4,4'- 五溴联苯醚	1.81	20	十溴联苯醚	7.62

3.4 样品测试结果

按照 2.2 样品制备步骤取样，上机分析，测定结果如下：

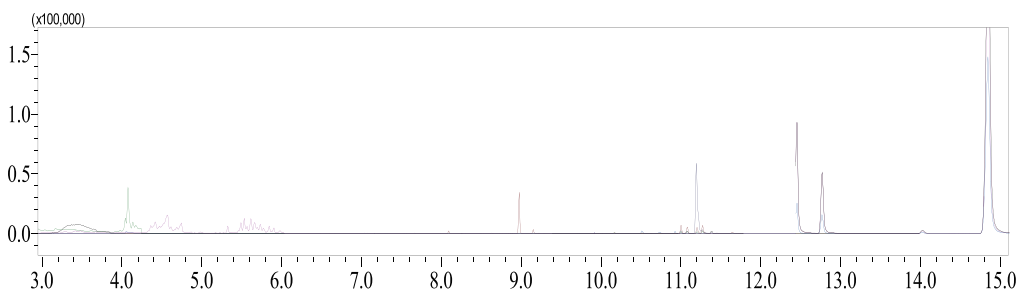


图 4 样品色谱图

表 4 样品测试结果

No.	中文名称	测试结果 (mg/kg)	No.	中文名称	测试结果 (mg/kg)
1	4- 溴联苯	N.D	11	2,2',4,4',5,5'- 六溴联苯	N.D
2	3- 溴联苯醚	N.D	12	2,2',3,4,4',5'- 六溴联苯醚	N.D
3	3,4'- 二溴联苯醚	N.D	13	2,2',3,4,4',5,5'- 七溴联苯	N.D
4	4,4'- 二溴联苯	N.D	14	2,3,3',4,4',5,6- 七溴联苯醚	N.D
5	2,2',5'- 三溴联苯	N.D	15	2,2',3,3',4,4',5,5'- 八溴联苯	N.D
6	2,4,4'- 三溴联苯醚	N.D	16	2,3,3',4,4',5,5',6- 八溴联苯醚	N.D
7	2,2',5,5'- 四溴联苯	N.D	17	2,2',3,3',4,4',5,5',6- 九溴联苯	N.D
8	2,2',4,5,6'- 五溴联苯	N.D	18	2,2',3,3',4,4',5,5',6- 九溴联苯醚	57
9	2,3',4,4'- 四溴联苯醚	N.D	19	十溴联苯	N.D
10	2,2',3,4,4'- 五溴联苯醚	N.D	20	十溴联苯醚	577

备注：N.D 为未检出。

■ 结论

本文利用岛津 Py-Screener 系统建立了电子电气产品中 20 种 PBBs 和 PBDEs 的快速筛查方法。在 100~1000 mg/kg 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上。以浓度为 100 mg/kg 的标准品连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 7.62%，精密度良好。相对于传统索氏抽提、微波萃取等，该方法样品不需要做复杂前处理，直接称样上机分析就能得到结果，可以更简单快捷的筛选电子电气产品中的溴类阻燃剂。

岛津应用云

