

PY-GCMS 测定电子电气产品中四溴双酚 A

GCMS-402

摘要： 本文利用岛津 Py-Screener 系统建立了电子电气产品中四溴双酚 A 的快速检测方法。分别以浓度为 100 mg/kg 和 1000 mg/kg 的固体标准品连续进样 6 次考察仪器的重复性，峰面积 RSD 分别为 1.67% 和 5.76%，精密度良好。采用 100 mg/kg 固体标准品建立单点校准曲线计算未知样品中四溴双酚 A 的含量，某品牌电线皮产品有检出。该方法适用于电子电气产品中四溴双酚 A 的检测。

关键词： Py-Screener 系统 电子电气产品 四溴双酚 A

四溴双酚 A (TBBPA) 是一种多用途的溴化阻燃剂，作为溴化环氧树脂生产的前体在印刷电路板中起反应性阻燃的作用。它也被用作热塑性 EEE 组件的阻燃添加剂，例如由 ABS 塑料组成的外壳。随着国际环保日趋严格，人们越来越关注溴化阻燃剂对人体的危害。四溴双酚 A 的污染具有持久性，并且非常容易积累在人体内。长期接触四溴双酚 A 会妨碍大脑和骨骼发育，危害人体荷尔蒙系统。在被焚化处理时，会释放出溴化的二噁英和呋喃，这两种物质都是极易致癌物质。2017 年 10 月 27 日，世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单初步整理参考，四溴双酚 A 在 2A 类致癌物清单中。

欧洲一些国家的相关法律法规和各大公司的环境管理物质清单里，均对溴化阻燃剂作出了严格的管控要求。挪威 PoHS 指令要求，严格控制 TBBPA 含量大

于 1% 的消费品的生产、进口、出口和销售。2021 年 3 月 22 日，欧盟 RoHS 认证咨询机构 (Oeko-Institut) 在其网站上发布了“关于支持限制物质清单评审及新豁免提案评估的研究” (Pack 15) 的最终报告，报告中推荐将中链氯化石蜡 (MCCPs) 和四溴双酚 A (TBBPA) 两项物质列入 RoHS2.0 附件 II 的限制物质清单。其中 TBBPA 的添加量不得超过 0.1%。

基于此，本文应用 Py-Screener 系统建立了 TBBPA 的热裂解 - 气相色谱质谱测定方法，将 Py-Screener 的筛查物质范围扩增，以扩大 Py-Screener 系统的应用范围。相较于液相色谱法、液相色谱 - 质谱联用法或重氮甲烷衍生气相色谱 - 质谱联用法等要运用到繁琐的溶剂萃取等前处理步骤，该方法无需复杂的前处理过程，固体样品直接进样，样品用量少，灵敏度高，可以简单快捷的检测电子电气产品中的 TBBPA。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱 - 质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX
PY-3030D 热裂解进样器

1.2 分析条件

热裂解条件

裂解炉温度程序：200°C _20°C /min_300°C _5°C /min_340°C (1 min)

接口温度：300°C

GCMS 条件

色谱柱：Rxi-1HT

(15 m×0.25 mm×0.10 μm)

进样口温度：300°C

柱温程序：80°C _(20°C /min)_300°C (5 min)

流速控制方式：恒线速度 (52.1 cm/sec)

进样方式：分流进样

分流比：100:1

色谱质谱接口温度：320°C

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

检测器电压：调谐电压 +0.1 kV

采集模式：FASST，离子信息见表 1。

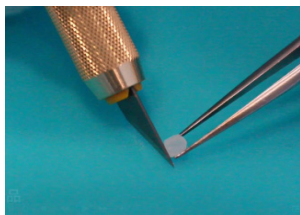
1.3 样品制备

1.3.1 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，再加入适量的 TBBPA 标准溶液，充分混合均匀后室温下干燥，得到浓度为 100 mg/kg 和 1000 mg/kg 的 TBBPA PS 材质固体标准品。

1.3.2 样品制备

称取约 0.5 mg 的样品至样品杯中，填充少量石英棉后上机分析。



切取适量样品



放入样品杯中称重后待测

■ 结果与讨论

2.1 标准品色谱图

分析 1.3.1 节制备的 100 mg/kg 的 PS 材质固体标准品，得到总离子流图见图 1，质量色谱图如图 2 所示。

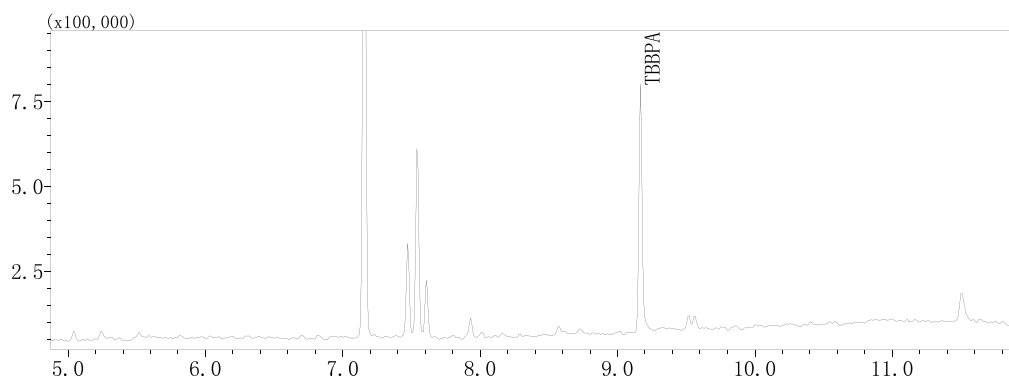


图 1 TBBPA 的 PS 材质固体标准品色谱图 (100 mg/kg)

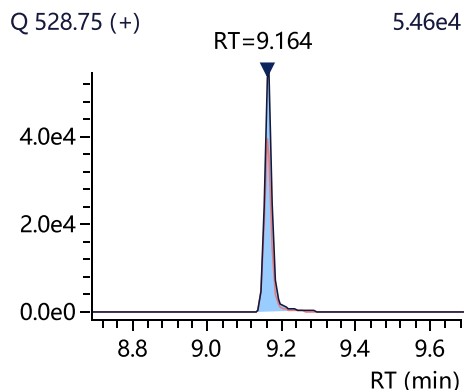


图 2 TBBPA 的质量色谱图 (100 mg/kg)

表 1 TBBPA 化合物信息

No.	化合物名称	英文简称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	四溴双酚 A	TBBPA	9.164	529	544, 527

2.2 重复性测试

分别取浓度为 100 mg/kg 和 1000 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 2。

表 2 重复性实验结果 (n=6)

化合物名称	化合物浓度 (mg/kg)	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
四溴双酚 A	100	82503	85866	83270	84700	83788	82124	1.67
	1000	767414	789634	847209	864542	771914	752689	5.76

2.3 实际样品测试

按照 1.3.2 的样品制备方法, 检测某品牌电线皮产品, 采用 100 mg/kg 固体标准品建立单点校准曲线计算样品中四溴双酚 A 的含量。该样品中四溴双酚 A 含量为 21.77 mg/kg, 其质量色谱图如图 4 所示。

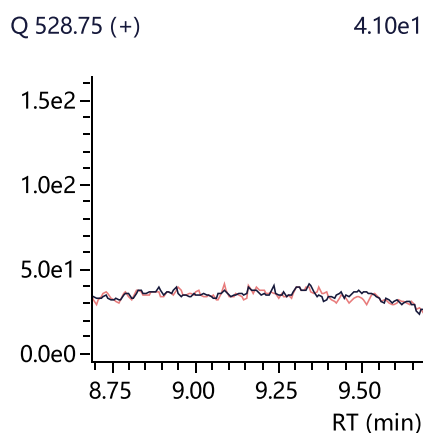


图 3 PS 基质空白

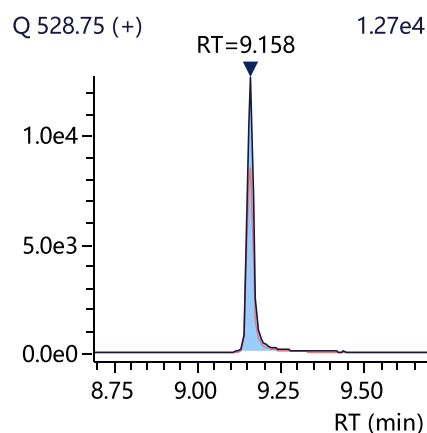


图 4 电线皮样品色谱图

■ 结论

本文利用岛津 Py-Screener 系统建立了电子电气产品中四溴双酚 A 的检测方法。分别以浓度为 100 mg/kg 和 1000 mg/kg 的固体标准品连续进样 6 次, 考察仪器的重复性, 峰面积 RSD 分别为 1.67% 和 5.76%, 精密度良好。采用 100 mg/kg 固体标准品建立单点校准曲线计算样品中四溴双酚 A 的含量, 某品牌电线皮产品检出含有四溴双酚 A。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, 可以简单快捷的检测电子电气产品中的四溴双酚 A。

岛津应用云

