

气相色谱质谱联用法检测多溴联苯醚

GCMS-055

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醚进行定性和定量分析。

关键词：塑料 索氏提取 多溴联苯醚 气相色谱质谱联用法

多溴联苯醚(PBDEs)是一种广泛使用的溴代阻燃剂，被广泛应用于纺织、建材、塑料和电子等产品中。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。欧盟已对塑料业的环保标准进行了修改，在(ROHS)中规定全面禁止PBDEs含溴阻燃剂的使用。本文利用岛津公司生产的最新的GCMS-QP2010SE对PBDEs进行分析，分离度、重现性好。

实验部分

1.1 仪器

日本岛津GCMS-QP2010SE气相色谱-质谱联用仪，EI离子源，AOC-20i自动进样器，GCMSsolution工作站。

1.2 色谱条件

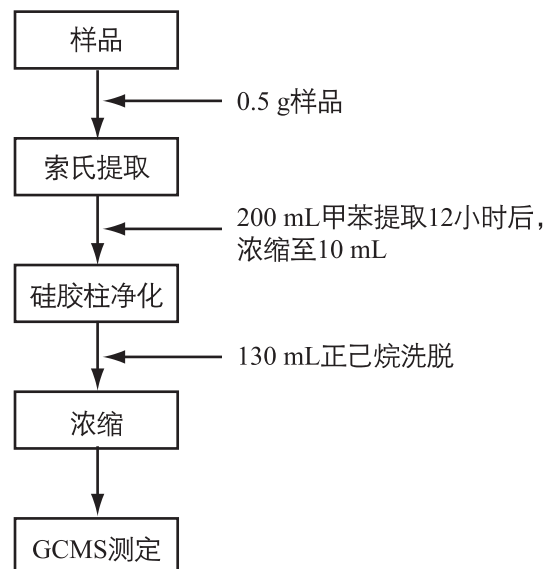
色谱柱：MXT-1, 15 m×0.28 mm×0.1 μm
 进样口温度：280℃
 色谱柱温度：110℃(2 min) 40℃/min 250℃ 10℃/min
 300℃(2 min) 40℃/min 325℃(5 min)
 载气：He, 流速：1.6 mL/min
 进样方式：不分流进样
 进样量：1 μL
 离子源温度：250℃
 色谱-质谱接口温度：290℃

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 多溴联苯醚选择离子表

	化合物名称	选择离子	定量离子
1	一溴联苯醚	141,250,248	141
2	二溴联苯醚	328,326,168	328
3	三溴联苯醚	408,406,246	406
4	四溴联苯醚	488,486,326	486
5	五溴联苯醚	564,566,406,404	406
6	六溴联苯醚	643,641,484,482	484
7	七溴联苯醚	723,721,562,560	562
8	八溴联苯醚	801,799,642,639	642
9	九溴联苯醚	881,879,721,719	719
10	十溴联苯醚	959,961,799,797	799

1.3 样品的制备



结果与讨论

2.1 多溴联苯醚色谱图及质谱图

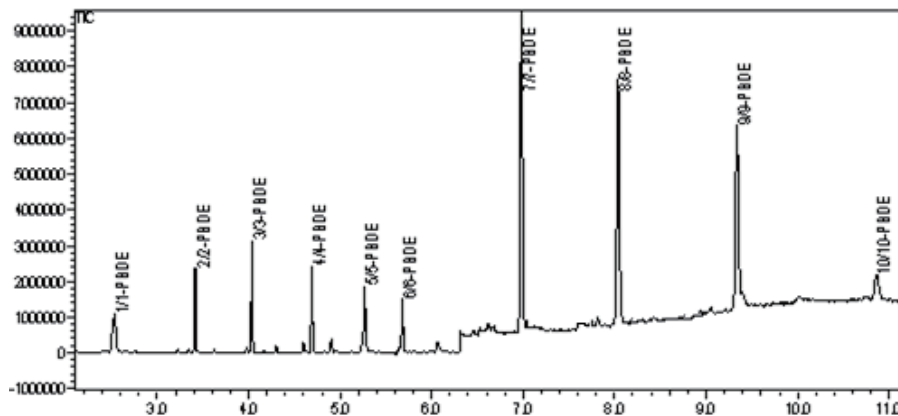
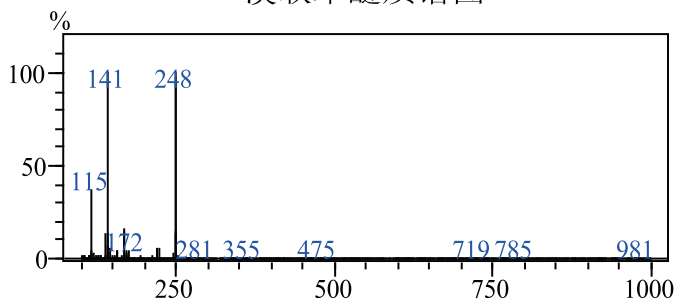
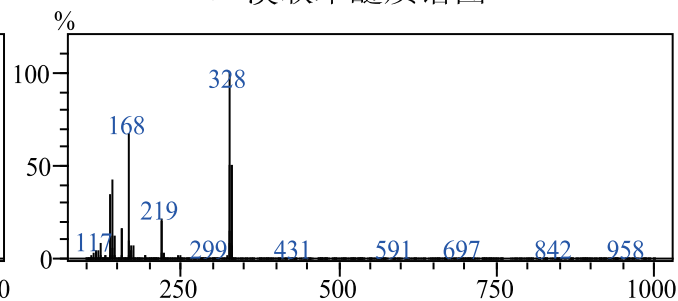


图1 5 mg/L多溴联苯醚TIC谱图

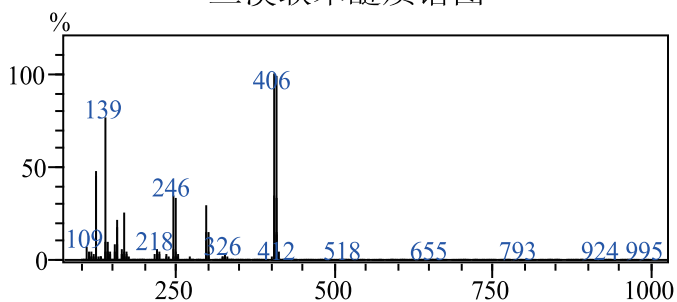
一溴联苯醚质谱图



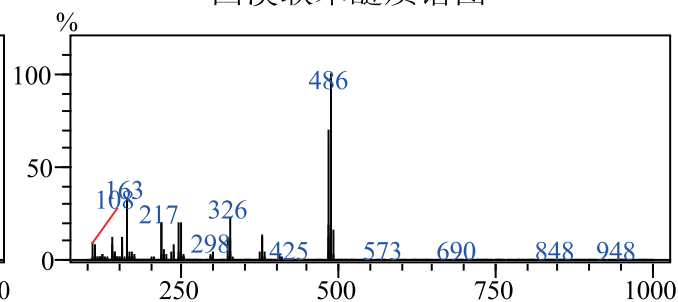
二溴联苯醚质谱图



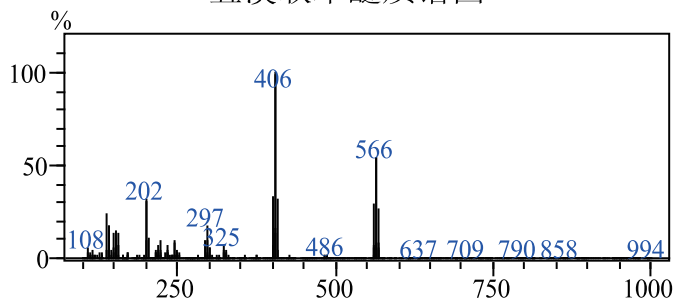
三溴联苯醚质谱图



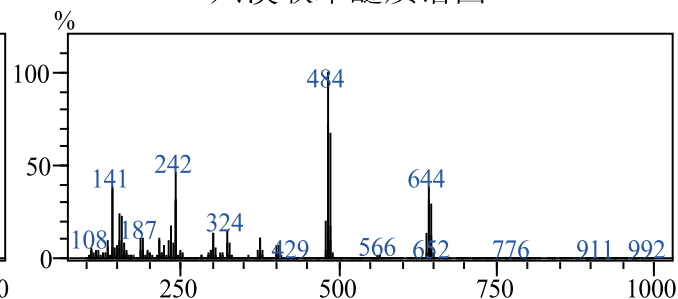
四溴联苯醚质谱图



五溴联苯醚质谱图



六溴联苯醚质谱图



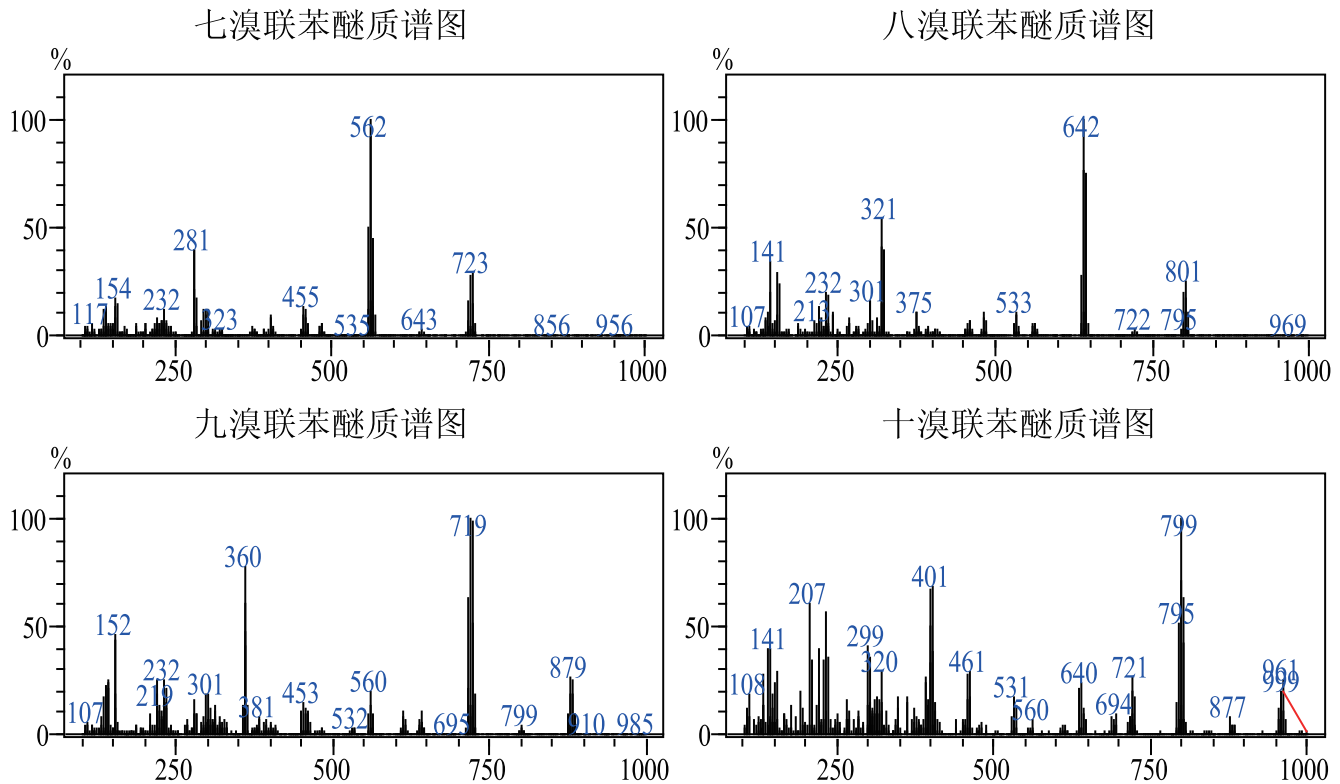


图2 多溴联苯醚质谱图

2.2 标准曲线

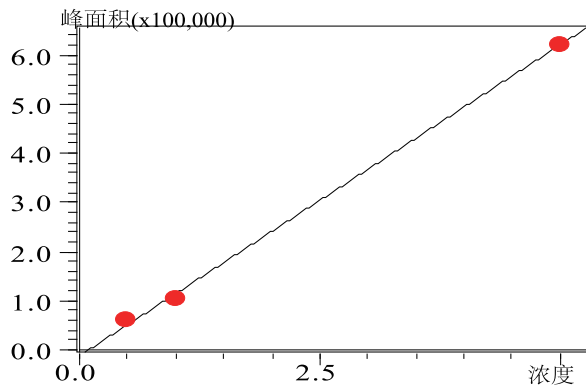
配制标准曲线浓度系列，1 μL进样，SIM方式采集，得到标准曲线及方程如下：

表2 多溴联苯醚标准曲线方程及相关系数

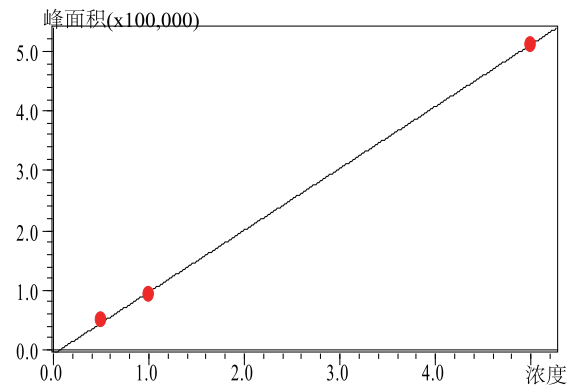
化合物名称	保留时间(min)	定量离子	标准曲线浓度 (mg/L)	线性方程	相关系数
一溴联苯醚	2.542	141	5,1,0.5	$Y=126480.3X-12026.71$	0.9995
二溴联苯醚	3.422	328	5,1,0.5	$Y=103643.3X-6848.123$	0.9999
三溴联苯醚	4.040	406	5,2,0.5	$Y=60201.43X+401.4286$	0.9999
四溴联苯醚	4.697	486	5,1,0.5	$Y=56797.82X-4841.281$	0.9998
五溴联苯醚	5.277	406	5,2,0.5	$Y=41678.0X-4832.0$	0.9994
六溴联苯醚	5.689	484	5,1,5,0.5	$Y=45051.87X-3774.687$	0.9999
七溴联苯醚	6.996	562	5,1,0.5	$Y=116511.3X-32719.49$	0.9989
八溴联苯醚	8.057	642	5,1,0.5	$Y=94074.34X-29218.08$	0.9985
九溴联苯醚	9.356	719	5,1,0.5	$Y=45317.86X-13169.37$	0.9992
十溴联苯醚	10.887	799	5,1,0.5	$Y=22753.22X-7797.308$	0.9989

各组分标准曲线如下：

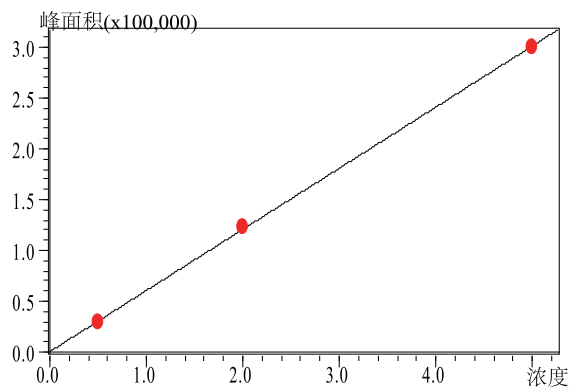
一溴联苯醚



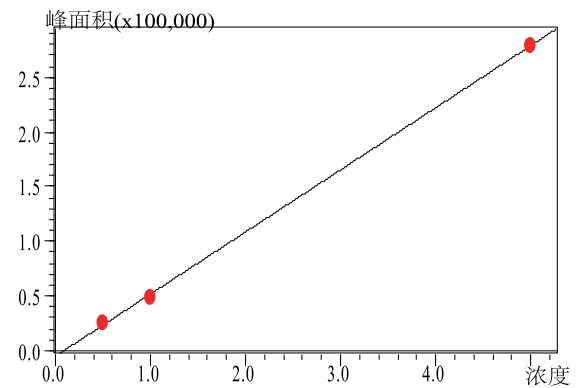
二溴联苯醚



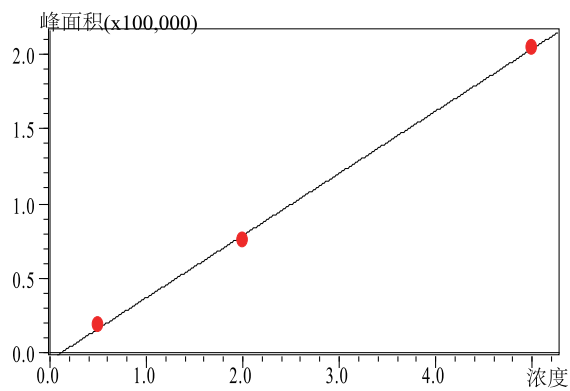
三溴联苯醚



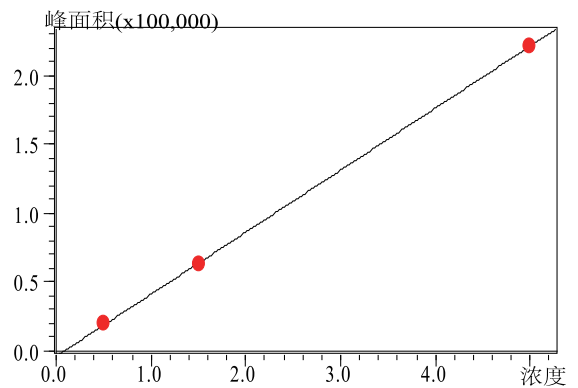
四溴联苯醚



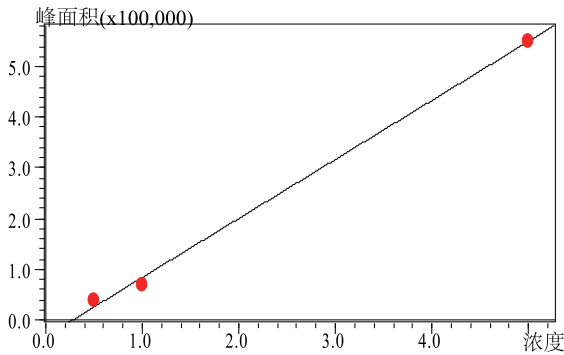
五溴联苯醚



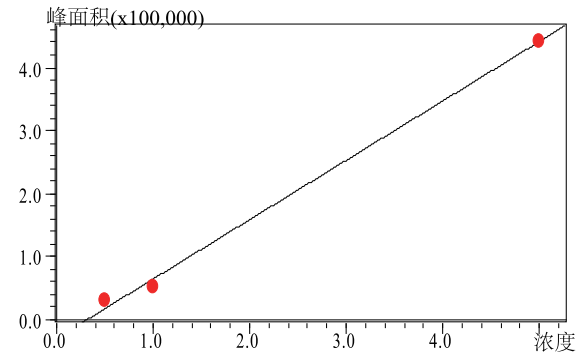
六溴联苯醚



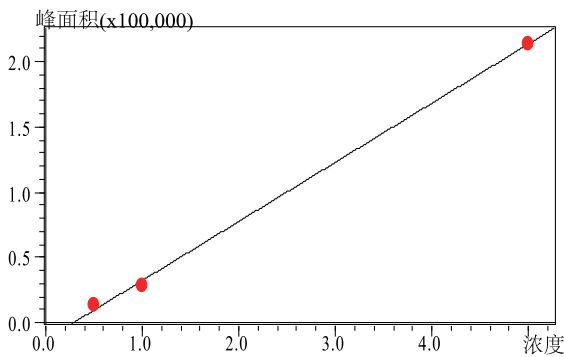
七溴联苯醚



八溴联苯醚



九溴联苯醚



十溴联苯醚

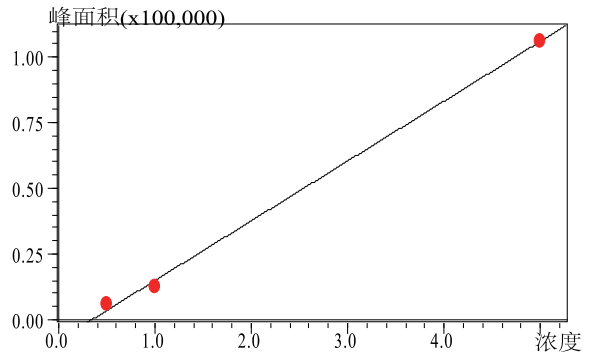


图3 多溴联苯醚标准曲线图

2.3 重现性测试

取0.5 mg/L标液连续进样十次，面积及保留时间重现性结果见表3、表4，结果表明重现性良好。

表3 面积重现性测试(n=10)

	1-PBDE	2-PBDE	3-PBDE	4-PBDE	5-PBDE	6-PBDE	7-PBDE	8-PBDE	9-PBDE	10-PBDE
1	51,476	40,101	23,246	19,687	14,434	15,062	26,045	21,606	8,784	4,487
2	50,646	40,267	22,040	18,855	13,883	14,455	23,940	18,647	8,335	4,076
3	50,912	38,346	21,648	18,269	14,130	14,426	25,435	18,555	8,004	3,870
4	50,224	39,299	22,023	19,198	14,383	14,372	23,353	18,950	7,885	3,226
5	49,348	39,374	21,727	18,630	13,715	14,636	24,786	19,228	8,336	4,181
6	49,555	41,316	20,990	17,658	13,127	13,637	22,772	18,236	7,587	4,016
7	47,528	38,182	20,775	18,155	13,731	13,476	22,863	18,879	8,607	4,467
8	49,290	39,101	22,037	19,848	14,828	14,962	25,916	20,150	9,081	4,650
9	49,425	40,561	21,944	18,676	14,343	15,345	24,113	18,536	8,348	4,255
10	53,251	41,980	22,518	19,353	14,162	14,659	24,616	20,480	8,634	4,199
RSD(%)	3.07	3.08	3.21	3.71	3.40	4.05	4.87	5.57	5.33	9.63

表4 保留时间重现性测试(n=10)

	1-PBDE (min)	2-PBDE (min)	3-PBDE (min)	4-PBDE (min)	5-PBDE (min)	6-PBDE (min)	7-PBDE (min)	8-PBDE (min)	9-PBDE (min)	10-PBDE (min)
1	2.542	3.422	4.040	4.697	5.277	5.689	6.996	8.057	9.356	10.887
2	2.543	3.422	4.041	4.697	5.278	5.691	6.997	8.057	9.358	10.899
3	2.543	3.422	4.041	4.697	5.278	5.690	6.997	8.059	9.357	10.902
4	2.544	3.422	4.040	4.696	5.277	5.690	6.995	8.056	9.356	10.887
5	2.543	3.422	4.040	4.697	5.279	5.692	6.998	8.059	9.358	10.884
6	2.543	3.423	4.041	4.698	5.279	5.692	6.998	8.059	9.358	10.897
7	2.543	3.423	4.041	4.697	5.279	5.692	6.999	8.058	9.359	10.890
8	2.544	3.423	4.041	4.698	5.279	5.692	6.999	8.059	9.359	10.893
9	2.545	3.424	4.043	4.699	5.280	5.692	7.000	8.059	9.360	10.899
10	2.546	3.425	4.043	4.700	5.281	5.694	7.001	8.062	9.365	10.898
RSD(%)	0.046	0.030	0.027	0.025	0.024	0.025	0.026	0.020	0.028	0.057

2.4 回收率测试

塑料样品中，加入一定量的10 mg/L PBDEs标准溶液，按上述方法进行前处理，测试回收率，回收率在87%~95%之间。

2.5 样品测试

按上述方法测定塑料样品，得到样品的色谱图及测定结果如下：

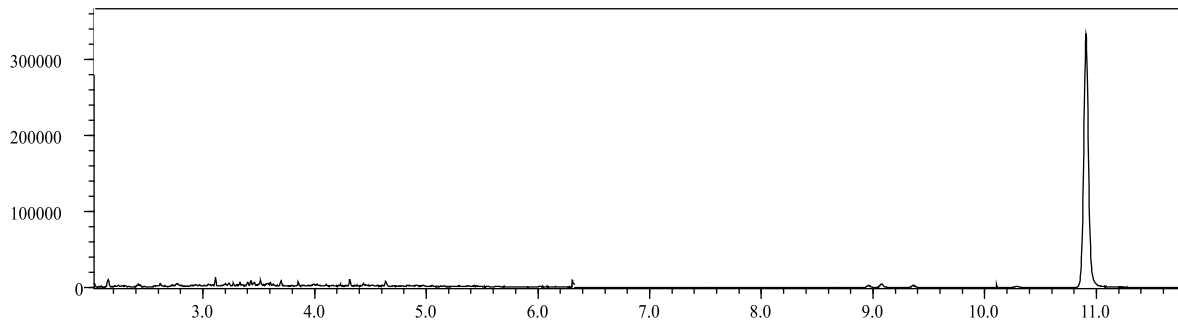


图4 塑料样品TIC谱图

表5 塑料样品测定结果

化合物名称	保留时间(min)	定量离子	含量(mg/Kg)
一溴联苯醚	2.533	141	未检出
二溴联苯醚	3.417	328	未检出
三溴联苯醚	4.033	406	未检出
四溴联苯醚	4.692	486	未检出
五溴联苯醚	5.267	406	未检出
六溴联苯醚	5.683	484	未检出
七溴联苯醚	6.983	562	未检出
八溴联苯醚	8.042	642	未检出
九溴联苯醚	9.342	719	未检出
十溴联苯醚	10.867	799	431.35

讨论

采用岛津公司生产的最新的GCMS-QP2010SE气相色谱联用仪，对多溴联苯醚进行了分析，结果表明线性关系及重现性良好，定量准确，完全能满足企业日常定性定量分析的要求。