

电缆线外皮中PBDE的 LC-APCI-MS检测

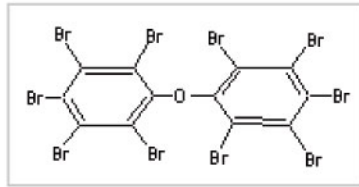
No.LCMS-008

摘要：多溴联苯醚(PBDE)是全球性环境污染物，属于溴系阻燃剂。本文建立了十溴联苯醚（Deca-BDE）的LC-APCI-MS定量分析方法,并对电缆外皮经过索氏提取硅胶柱净化方法之后的样品进行分析测定。

关键词：LC-APCI-MS 多溴联苯醚(PBDE) 阻燃剂 索氏提取

多溴联苯醚(Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)属于溴系阻燃剂的一种，由于其阻燃效率高，热稳定性好，添加量少，对材料性能影响小，因而常作为一种添加型阻燃剂被广泛应用在电子等领域中[1]。

目前RoHS方法中经常采用GCMS法测定PBDE，但十溴联苯醚其分子结构较大，化学结构易断裂，本文对电缆线外皮样品进行索氏抽提，硅胶柱净化，建立了液相色谱-大气压化学离子化-质谱法对十溴联苯醚进行分析的检测方法，该方法灵敏度高，稳定性好，可用于实际样品的分析检测。十溴联苯醚化学结构式如下：



Deca-BDE M.W. 959.12 C12Br100

■ 试验部分

1. 标准品和试剂

Deca-BDE标准品（Cambridge Isotope Laboratories, Inc），用丙酮作为溶剂，配制成10 μg/mL的溶液，4℃冷藏。丙酮为色谱纯（Fisher Scientific, USA）；实验用水为超纯水。

2. 仪器

Shimadzu LCMS-2010EV高效液相色谱-质谱联用仪（含LC-20AB二元泵，DGU-20A5在线脱气机，SIL-20AC自动进样器，CTO-20AC柱温箱，大气压化学离子化接口的四极杆质谱检测器以及LCMSsolution 3.2色谱工作站），Milli-Q Gradient A10超纯水器(Millipore Inc.USA), N2发生器（ANEST IWATA）。

■ 方法与结果

1. 色谱条件

流动相由水-丙酮（A-B, v/v）组成，流速0.8ml/min，色谱柱为Shimadzu VP-ODS（150mm×4.6 mm I.D., 5 μm）柱温40℃，进样量10ul。梯度洗脱的时间程序如下：

Time	Module	Action	Value
0.01	Pumps	B.Conc	85
2.00	Pumps	B.Conc	85
5.00	Pumps	B.Conc	100
10.00	Pumps	B.Conc	100
10.10	Pumps	B.Conc	85
15.00	Pumps	B.Conc	85
15.10	Controller	Stop	

2. 质谱检测参数

质谱检测模式：大气压化学离子化（APCI）；离子极性：Negative；雾化气流速2.5L/min，反吹气0.02MPa，接口温度（Interface Temp）：400℃，曲形脱溶剂装置（CDL）温度：250℃；加热块(Block)温度：200℃；接口电压（Interface Voltage）：4.5kV；检测器电压1.50 kV。N₂纯度（99.99%）。

3. 结果

采用全扫描(m/z 200–1000)方式采集信号，得到Deca-BDE的质谱图(Fig.1)，由图可知，Deca-BDE的基峰为486.6。

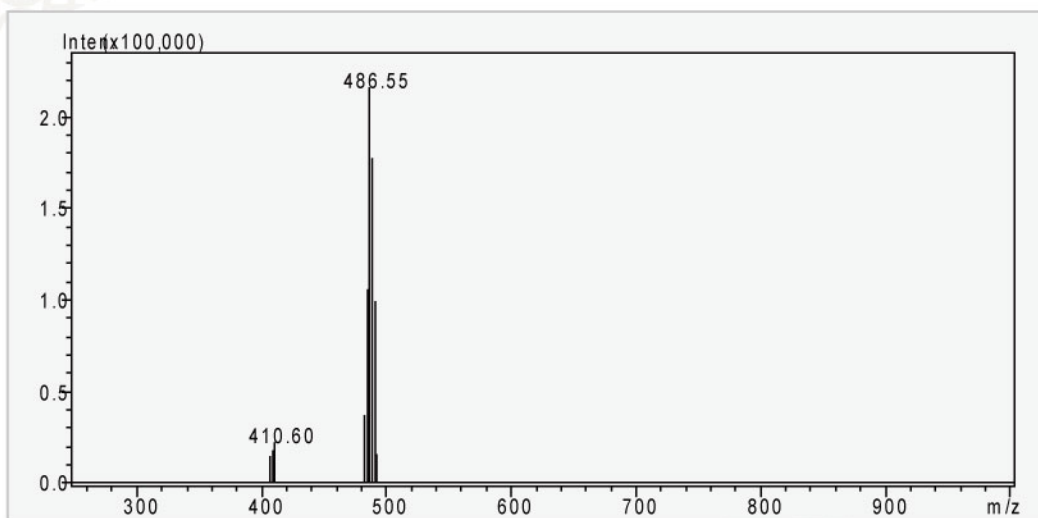


Fig.1 Deca-BDE的质谱图

采用选择性离子监测方式（SIM）时，选择m/z 486.6作为定量离子，m/z 488.6离子作为其定性的辅助离子。Fig.2是10ppb标准品在SIM方式时得到的质量色谱图，进样体积为10 μL。

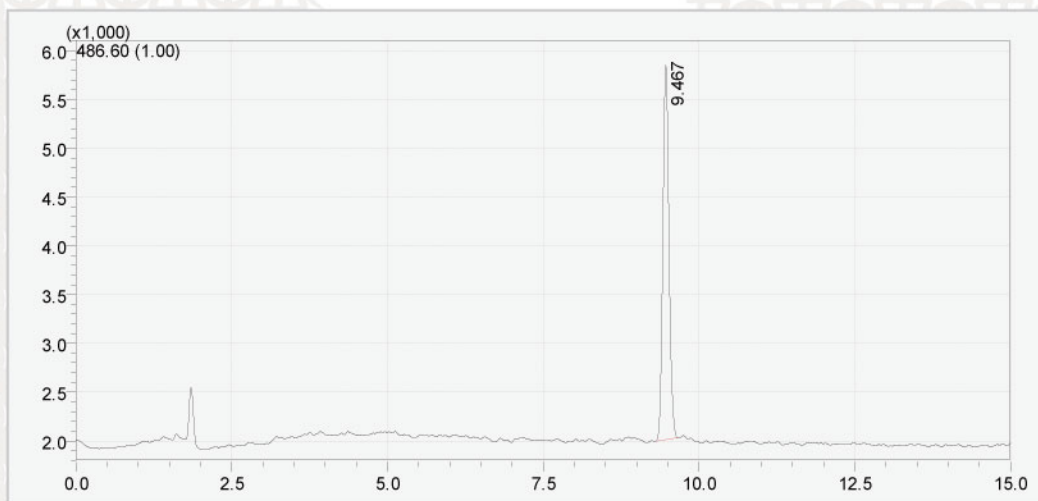


Fig 2 10ppb标准品溶液谱图

3.1 标准曲线

将Deca-BDE标准品溶液用丙酮逐步稀释，配制成浓度为1, 5, 10, 100, 1000ng/ml的Deca-BDE标准溶液。Y代表峰面积，X代表浓度（ng/ml），得到标准曲线方程 $Y = 1,924.748X + 9,000.205$ （ $r = 0.99992$ ）

3.2 信噪比计算

对最低浓度点1ppb标准品溶液谱图计算，得到Sigma 3.0时，信噪比S/N=51。

3.3 精密度

对100ppb浓度的标准溶液进行精密度考察，其分析结果如表1所示：

表1. 保留时间Rt和峰面积 (n=5)

N	Rt(min)	Area
1	9.50	231175
2	9.50	220126
3	9.52	234642
4	9.52	238375
5	9.49	235227
\bar{X}	9.51	231909
RSD%	0.2	3.0

该分析条件下Deca-BDE保留时间和峰面积具有良好的重现性。

3.4 样品中Deca-BDE测定

● 前处理

取样品约0.25克，用100mL甲苯在170℃条件下索氏提取24小时，之后浓缩至5mL。用洗脱溶剂130mL正己烷将5mL甲苯浓缩液在5克硅胶柱上净化，最后把正己烷样品溶液浓缩，定容至10mL见问题。

● 样品分析结果

空白电缆线外皮样品，空白电缆线外皮添加Deca-BDE标准品5ug以及未知电缆线外皮样品经过前处理后的分析谱图如图Fig.3-1, Fig3-2, Fig3-3（见问题）所示，进样体积为1μL。经过计算得到Deca-BDE回收率为68.2%。未知电缆线外皮样品所含Deca-BDE为33.4ug/g。

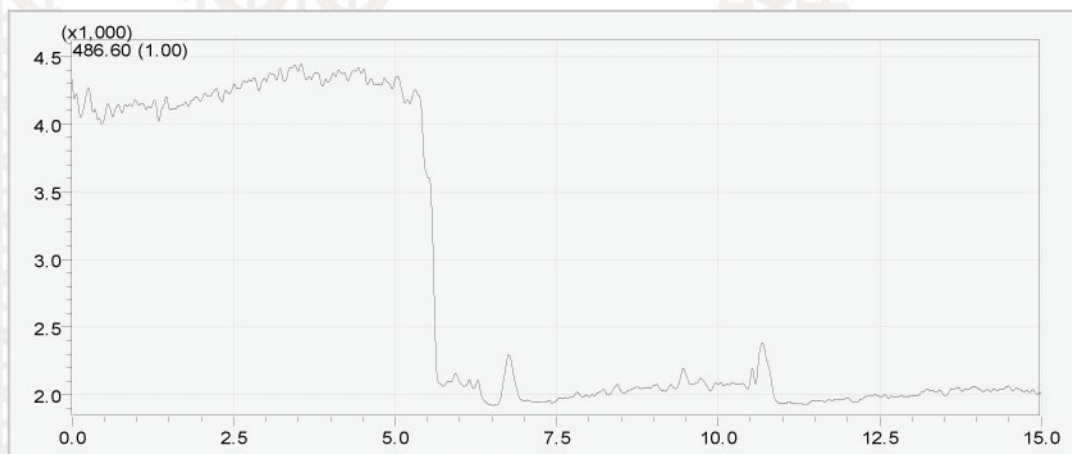


Fig.3-1 空白电缆线外皮经前处理后的分析图谱

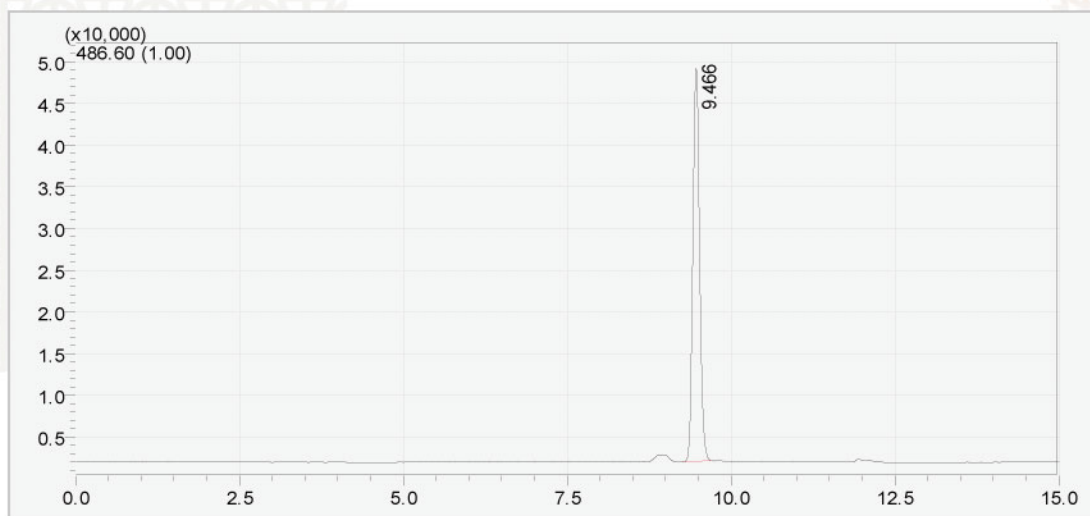


Fig.3-2 空白电缆线外皮添加标准品后经前处理的分析谱

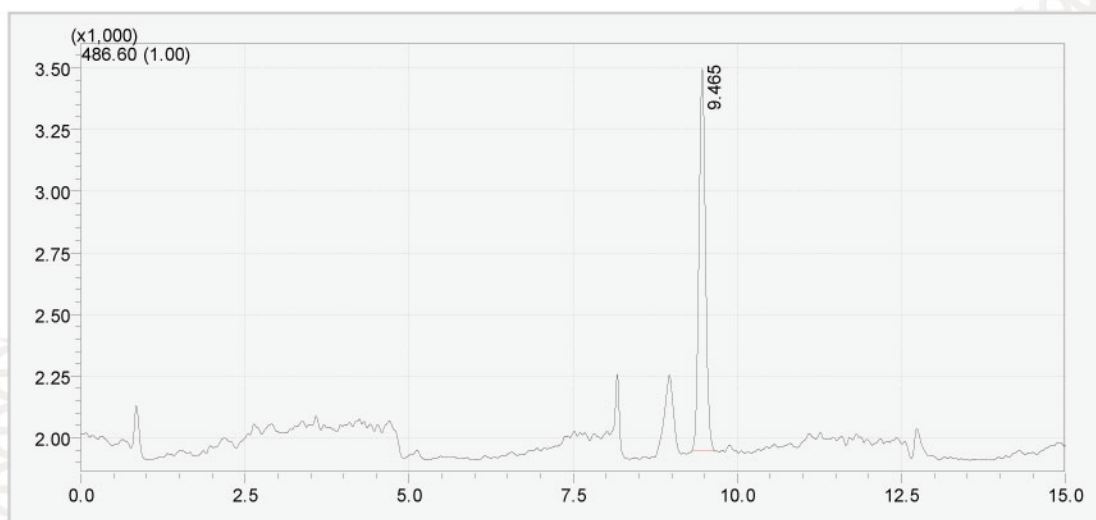


Fig. 3-3 电缆线外皮样品经前处理后的分析谱图

结论

本文建立Deca-BDE的LC-APCI-MS检测方法，稳定性和灵敏度比较高，可以很好地用于对电子类产品等各种样品中十溴联苯醚的分析检测。

参考文献

- [1].刘汉霞，张庆华等，多溴联苯醚及其环境问题 化学进展 17（3），2005，554-562