

GCMS 法测定纺织品中 20 种多溴联苯和多溴联苯醚含量

GCMS-580

摘要：多溴联苯 (PBBs) 和多溴联苯醚 (PBDEs) 是一类持久性有机污染物，纺织品领域常常作为阻燃剂使用。本文采用岛津 GCMS-QP2050 气质联用仪建立了纺织品中 20 种多溴联苯和多溴联苯醚的检测方法。在 20~500 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各组分线性良好，相关系数均在 0.995 以上；取浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续进样 6 次，各组分峰面积的相对标准偏差均小于 5%，精密度良好。本方法操作简单，分析速度快，适用于纺织品中多溴联苯和多溴联苯醚的检测。

关键词：气相色谱质谱联用仪 纺织品 多溴联苯 多溴联苯醚

技术特点：

- ❖ 使用甲苯溶剂超声萃取纺织品中目标组分，前处理简单。
- ❖ 利用检测器程序升压功能，有效提升高沸点组分响应值，各目标物检出限优于标准要求 1-2 个数量级。

多溴联苯 (PBBs) 和多溴联苯醚 (PBDEs) 是一类添加型阻燃剂，广泛应用于纺织、电子电器和塑料等高聚物的阻燃处理。同时，PBBs 和 PBDEs 是典型的持久性有机污染物，在环境中不易降解，能长距离迁移并可在生物体中蓄积。在生物毒性方面能干扰内分泌，影响甲状腺激素和性激素；环境方面，在燃烧时会产生毒性更强的多溴代苯并二噁英和多溴联苯并呋喃，具有潜在的致畸、致癌性。

关于纺织品中 PBBs、PBDEs 的检测，本文参考《GB/T 24279.1-2018 纺织品 某些阻燃剂的测定 第 1 部分：溴系阻燃剂》的前处理，使用岛津气质联用仪 GCMS-QP2050，建立了纺织品中 20 种多溴联苯和多溴联苯醚的测定方法。实验结果表明，该方法简单便捷，线性及重复性好，可用于纺织品中多溴联苯和多溴联苯醚的测定。

■ 实验部分

1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2050

1.2 分析条件

色谱柱：	SH-Rxi-1HT, 15 m×0.25 mm ×0.1 μm	色谱柱流量：	1 mL/min
柱温程序：	110°C (2 min)_40°C /min_250°C _10°C /min_300°C (2 min)_40°C /min_325°C (5 min)	离子源温度：	230°C
进样口温度：	280°C	接口温度：	300°C
进样方式：	不分流进样	采集模式：	SIM
进样量：	1 μL		
载气控制方式：	恒流量		
电压程序：	3.242~7.2 min (调谐电压 +0.2 kV) ; 7.2~13.523 min (调谐电压 +0.3 kV)		

■ 样品前处理

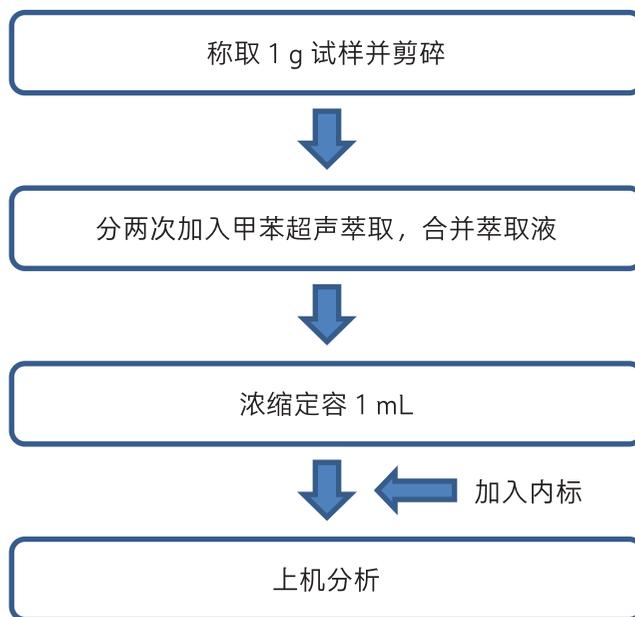


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标准品色谱图

PBBs 和 PBDEs 标准品色谱图和化合物信息分别见图 2 和表 1。

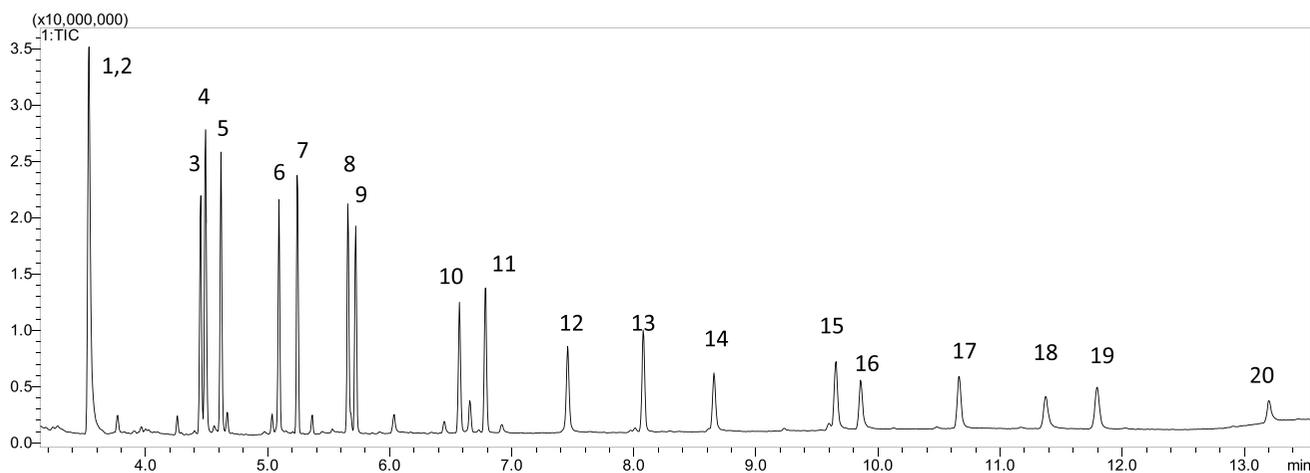


图 2 20 种 PBB 和 PBDE 色谱图 (浓度: 1 mg/L)

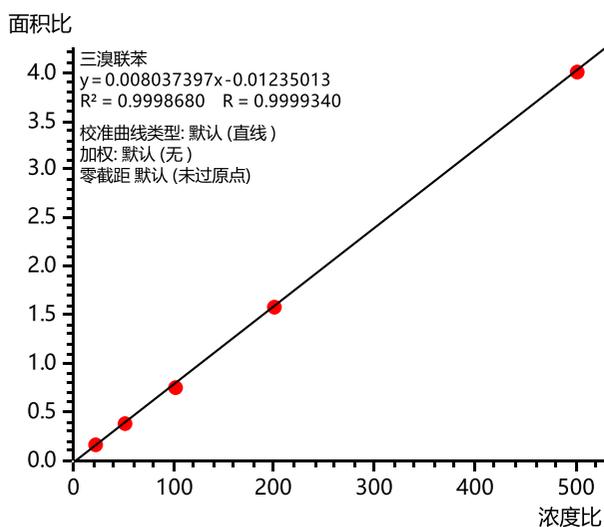
表 1 化合物信息表

No.	中文名称	英文简称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	一溴联苯	Mono-BB	92-66-0	3.542	152	232、234
2	一溴联苯醚	Mono-BDE	6876-00-2	3.541	141	248、250
3	二溴联苯醚	Di-BDE	83694-71-7	4.456	168	326、328
4	二溴联苯	Di-BB	92-86-4	4.495	152	312、310

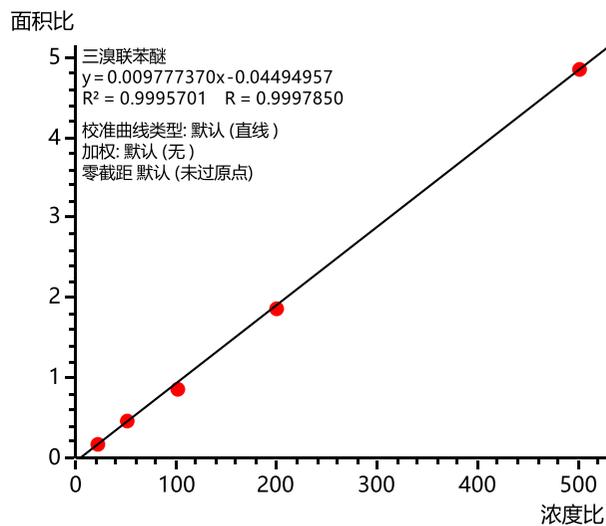
5	三溴联苯	Tri-BB	59080-34-1	4.626	392	390、231
6	三溴联苯醚	Tri-BDE	41318-75-6	5.095	246	248、408
7	四溴联苯	Tetra-BB	59080-37-4	5.249	310	308、470
8	五溴联苯	Penta-BB	59080-39-6	5.660	550	388、390
9	四溴联苯醚	Tetra-BDE	189084-61-5	5.725	326	486、488
10	五溴联苯醚	Penta-BDE	182346-21-0	6.580	406	404、564
-	¹³ C-十氯联苯(内标)	¹³ C-PCB-209	105600-27-9	6.668	510	512、440
11	六溴联苯	Hex-BB	59261-08-4	6.794	628	626、468
12	六溴联苯醚	Hex-BDE	182677-30-1	7.472	486	643、482
13	七溴联苯	Hepta-BB	67733-52-2	8.094	708	627、629
14	七溴联苯醚	Hepta-BDE	189084-68-2	8.665	562	564、724
15	八溴联苯	Octa-BB	67889-00-3	9.668	786	704、707
16	八溴联苯醚	Octa-BDE	446255-56-7	9.871	642	801、640
17	九溴联苯	Nona-BB	69278-62-2	10.684	863	705、703
18	九溴联苯醚	Nona-BDE	63387-28-0	11.388	719	721、880
19	十溴联苯	Deca-BB	13654-09-6	11.820	943	783、785
20	十溴联苯醚	Deca-BDE	1163-19-5	13.223	799	797、959

3.2 标准曲线、检测限及重复性

精确移取多溴联苯和多溴联苯醚标准储备液，用甲苯稀释，配制浓度为 20、50、100、200、500 μg/L 的系列标准工作液。各浓度点含内标物 ¹³C-PCB-209 浓度为 100 μg/L。以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标进行线性拟合，制作标准曲线，标准曲线见图 3，部分化合物的质量色谱图见图 4，线性相关系数见表 2。



三溴联苯



三溴联苯醚

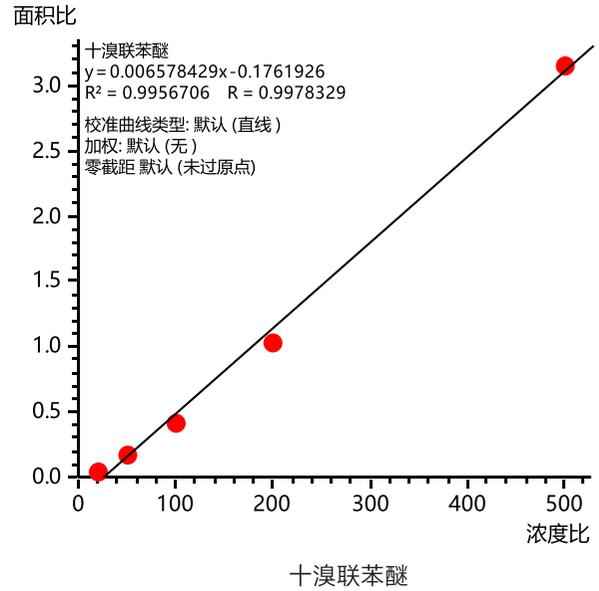
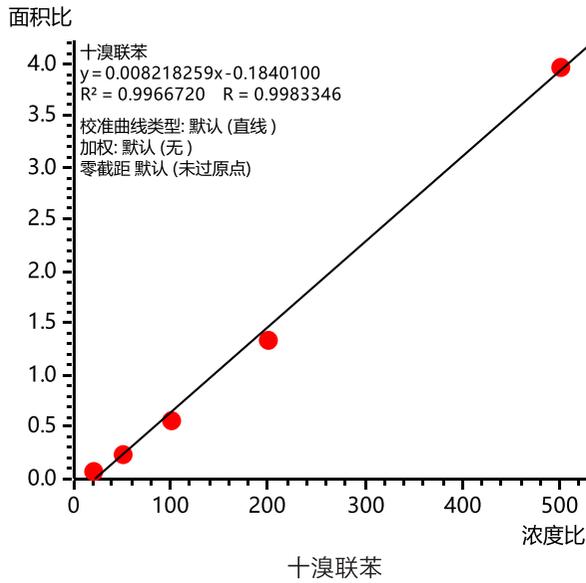
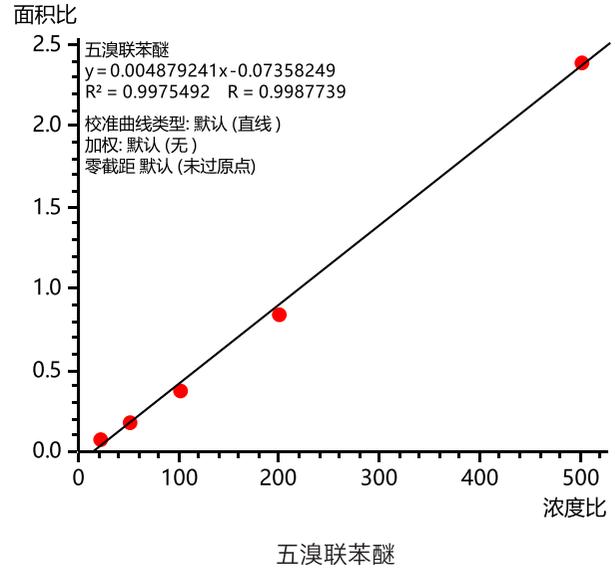
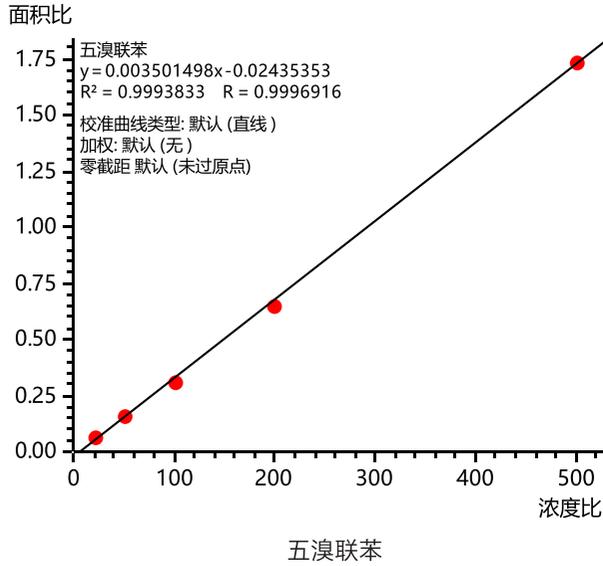
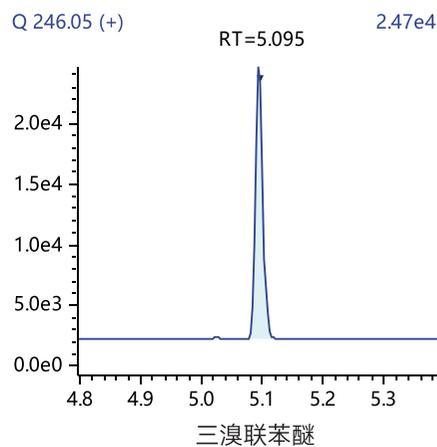
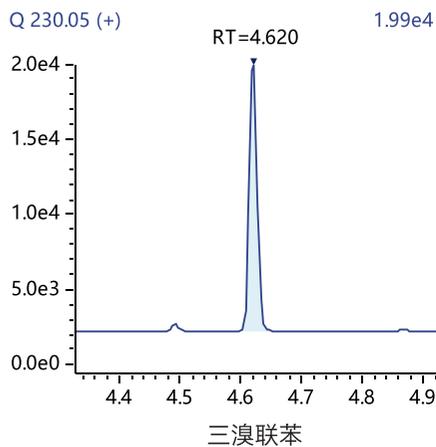


图3 部分多溴联苯和多溴联苯醚标准曲线



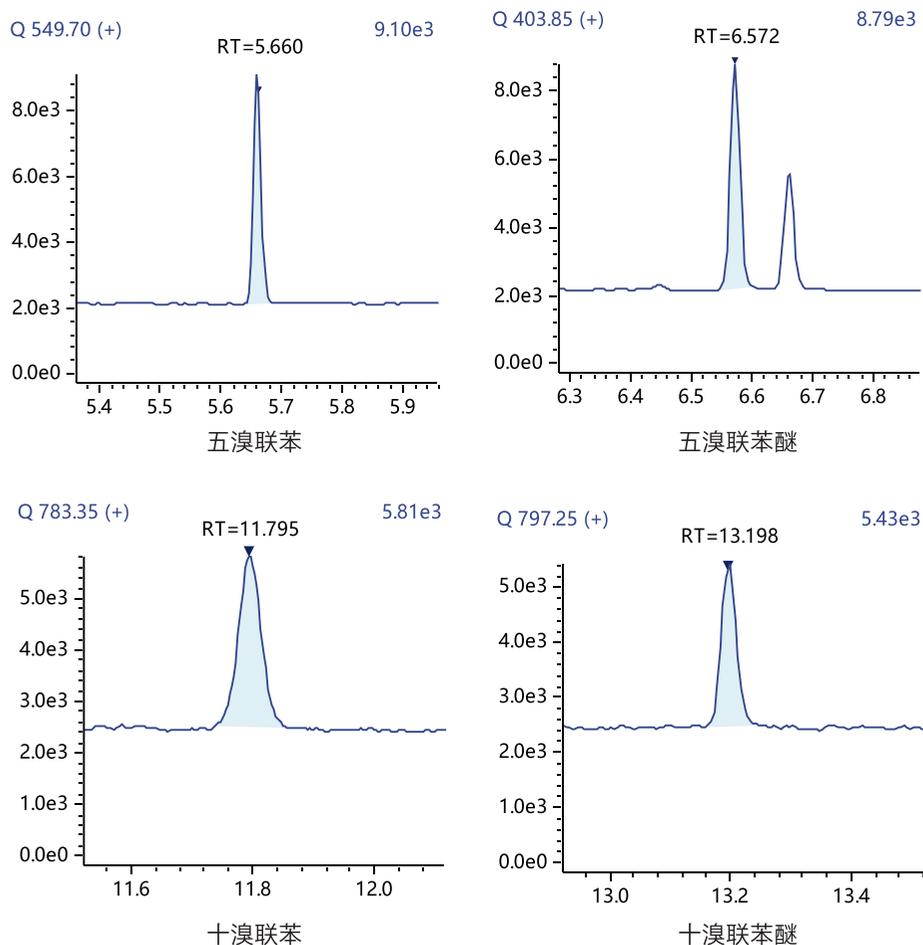


图 4 部分多溴联苯和多溴联苯醚质量色谱图 (20 $\mu\text{g/L}$)

根据 20 $\mu\text{g/L}$ 标样数据, 以 3 倍信噪比计算各目标组分的仪器检出限。取 20 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液, 连续进样 6 次, 以考察仪器重复性, 具体结果见表 2。

表 2 线性相关系数、仪器检出限及仪器重复性

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)	平均回收率 (%)
1	一溴联苯	0.9998	0.04	4.6	74.8
2	一溴联苯醚	0.9997	0.06	2.9	81.2
3	二溴联苯醚	0.9999	0.23	1.5	87.8
4	二溴联苯	0.9998	0.11	1.4	81.7
5	三溴联苯	0.9999	0.48	1.4	86.5
6	三溴联苯醚	0.9997	0.09	1.2	86.9
7	四溴联苯	0.9998	0.11	1.3	92.5
8	五溴联苯	0.9996	0.18	1.5	89.5
9	四溴联苯醚	0.9994	0.09	1.9	90.0
10	五溴联苯醚	0.9987	0.11	2.0	92.0
11	六溴联苯	0.9994	0.84	1.0	93.4

12	六溴联苯醚	0.9976	0.14	2.4	90.6
13	七溴联苯	0.9978	0.69	2.0	93.5
14	七溴联苯醚	0.9977	0.16	2.8	97.0
15	八溴联苯	0.9970	0.64	3.0	94.8
16	八溴联苯醚	0.9975	0.41	1.5	94.9
17	九溴联苯	0.9989	0.75	2.3	90.6
18	九溴联苯醚	0.9972	1.01	3.9	89.6
19	十溴联苯	0.9983	1.82	4.0	87.6
20	十溴联苯醚	0.9978	1.18	4.0	85.6

3.3 空白样品及加标测试

取一纯棉样品按照步骤 2 进行处理后上机检测，样品色谱图见图 5，样品中未检出目标物。以此样品作为空白样品，进行加标测试，加标浓度水平为 0.1 mg/kg，平行制样三次，平均回收率测试结果见表 2。

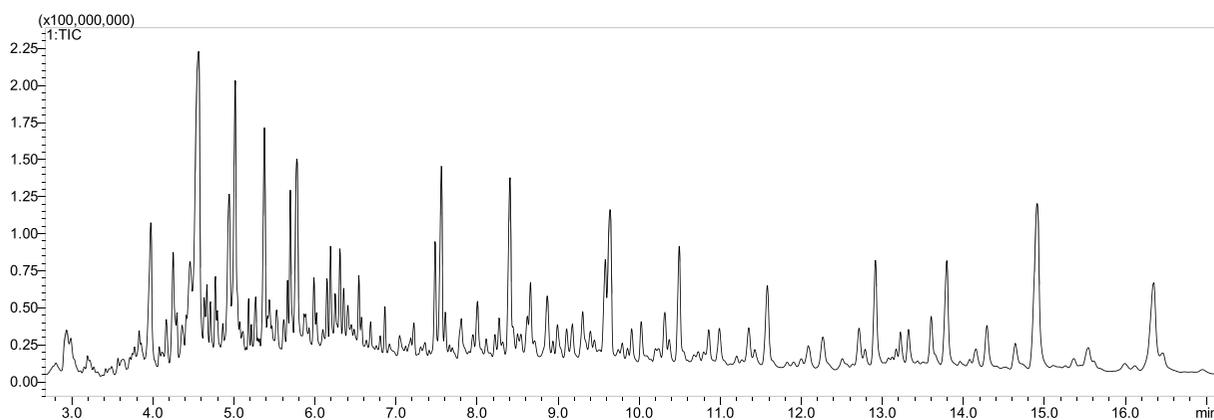


图 5 样品色谱图

■ 结论

本文使用 GCMS-QP2050 建立了纺织品中 20 种多溴联苯和多溴联苯醚含量的分析方法。结果表明，在 20-500 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内，各类物质线性相关系数 R 大于 0.995。取浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液重复进样 6 次，峰面积的 RSD 小于 5%，仪器重复性良好。对空白样品进行加标回收实验，添加标准品浓度水平为 0.1 mg/kg，平均回收率在 70-100% 之间。该方法灵敏度高、重复性好，简单便捷，可用于纺织品中多溴联苯和多溴联苯醚含量的测定。

岛津应用云

