

利用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱/ 5977B 单四极杆气质联用系统快速 检测多溴联苯和多溴二苯醚

作者

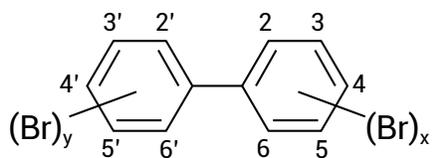
王阳阳、冯爽
安捷伦科技（中国）有限公司

摘要

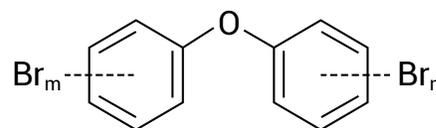
本文利用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱/5977B 单四极杆气质联用系统建立了一种快速检测多溴联苯和多溴二苯醚的方法。该方法运行时间为 8.8 min，比国际电工委员会 (IEC) 标准检测方法 IEC 62321-6: 2015 所需的分析时间缩短了近 50%；所分析的多溴联苯和多溴二苯醚化合物在 0.1–5.0 mg/L 的浓度范围内获得了良好的线性，相关系数 R^2 均高于 0.994；且各种化合物的仪器检测限均低于 15 $\mu\text{g/L}$ 。

前言

多溴联苯 (Polybrominated biphenyls, PBBs) 和多溴二苯醚 (Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 是常见的溴系阻燃剂，由于其优异的阻燃性能，被广泛应用于各种消费产品，特别是电子电器产品当中。随着这些电器产品的淘汰和废弃，多溴联苯和多溴二苯醚进入到空气、水、土壤等循环系统中，成为日常环境中肆意扩散的持久性有机污染物。该类化合物在环境中残留周期长、难分解、不易挥发，且易在生物以及人体脂肪中蓄积，对人体免疫系统、大脑及神经组织造成危害，并有可能致癌。因此，越来越多国家开始关注多溴联苯和多溴二苯醚的使用。



PBB



PBDE

欧盟于 2003 年 1 月 27 日正式发布了《报废电子电气设备指令》(WEEE-2002/96/EC)^[1] 和《关于在电子电气设备中禁止使用某些有害物质指令》(RoHS-2002/95/EC)^[2]，要求自 2006 年 7 月 1 日起，WEEE 指令所规定的电子电气产品在进入欧洲市场时，不得包含 RoHS 指令中规定的多溴联苯和多溴二苯醚等有害物质。我国于 2016 年 7 月 1 日正式实施新版的《电器电子产品有害物质限制使用管理办法》(中国版 RoHS 2.0)，也要求电器电子产品中多溴联苯和多溴二苯醚的含量需满足小于 0.1% 的限量要求。

目前多溴联苯和多溴二苯醚的检测方法主要参考中国国家标准 GB/T 26125—2011《电子电气产品六种限用物质(铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴二苯醚)的测定》和国际电工委员会发布的标准 IEC 62321-6:2015^[3]。两个标准均采用气相色谱质谱联用仪(GC-MS)分析多溴联苯和多溴二苯醚，但是这两类化合物在受热时容易发生脱溴降解，例如工业上应用最广泛的十溴联苯醚在受热时容易降解为九溴二苯醚和八溴二苯醚，因此在检测过程中一般使用长度较短且膜厚较薄的色谱柱和较快的升温速率方法，从而缩短十溴二苯醚在色谱柱中的保留时间，减少其脱溴降解。例如，标准方法 IEC 62321-6: 2015^[3] 中采用长度为 15 m、内径为 0.25 mm、膜厚为 0.1 μm 的色谱柱和 40 °C/min 的升温速率对多溴联苯和多溴二苯醚进行分析，其所需的运行时间为 16.25 min。

全新的 Intuvo 9000 气相色谱系统采用色谱柱直接加热技术，相比于通过空气浴加热色谱柱的传统气相色谱系统，其具有升温速率更快等优点，有利于多溴联苯和多溴二苯醚的快速分析。本文利用 Intuvo 9000 气相色谱/5977B 单四极杆气质联用系统成功开发出了一一种快速检测多溴联苯和多溴二苯醚的方法。

实验部分

标准品和试剂

本文所用的多溴联苯和多溴二苯醚纯标准品均购自 AccuStandard；所用试剂为甲苯，色谱纯，购自 Merck。准确称取各种标准品 10 mg (精确到 0.01 mg) 分别溶于甲苯中并定容至 10 mL，得到浓度为 1000 mg/L 的单一标准品储备液；然后取单一标准品储备液各 100 μL，用甲苯定容至 10 mL，得到浓度为 10 mg/L 的混合中间溶液。

仪器

本文采用 Intuvo 9000 气相色谱/5977B 单四极杆气质联用系统，在选择离子监测模式(SIM)和电子轰击电离(EI)下运行，所用离子源为 Inert Plus，其拉出极透镜的孔径为 6 mm。

气相色谱条件

色谱柱	Agilent DB-5HT, 15 m × 0.25 mm × 0.1 μm
进样模式	脉冲不分流进样，进样量 1 μL
进样口温度	280 °C
衬管	单锥，4 mm 内径，不带玻璃毛
载气	氦气，恒流，1.2 mL/min
柱温箱程序	在 100 °C 下保持 1 min，以 50 °C/min 的速率升至 340 °C 并保持 3 min
传输线温度	340 °C

质谱条件

离子透镜	6 mm
溶剂延迟	2 min
离子源	EI
采集模式	SIM
调谐文件	Atune.u
离子源温度	350 °C
四极杆温度	150 °C
采集参数	见表 1

表 1. 多溴联苯和多溴二苯醚化合物的采集参数

化合物	保留时间	分组	增益因子	定量离子	定性离子
一溴联苯	2.821	1	0.5	232	234, 152
一溴二苯醚	3.128	1	0.5	248	250, 141
二溴联苯	3.519	2	0.5	312	152, 310
二溴二苯醚	3.835	2	0.5	328	326, 168
三溴联苯	3.928	2	0.5	390	292, 230, 151
三溴二苯醚	4.337	3	1	406	408, 248
四溴联苯	4.42	3	1	389	310, 470, 150
五溴联苯	4.736	3	1	469	388, 548, 550
四溴二苯醚	4.876	3	1	485.8	487.8, 325.9
六溴联苯	5.024	3	1	627.7	467.8, 308, 466
五溴二苯醚	5.164	3	1	563.7	565.7, 403.8, 406
六溴二苯醚	5.768	4	1	483.8	643.7, 481.8
七溴联苯	5.815	4	1	626.7	705.8, 547.7, 385.8
七溴二苯醚	5.963	4	1	561.7	563.7, 723.7
八溴二苯醚	6.233	4	1	641.7	639.7, 801.6, 320.8
八溴联苯	6.289	4	1	785.6	704.6, 465.7, 625.7
九溴联苯	6.633	5	2	863.5	784.6, 705.6, 545.7
九溴二苯醚	6.856	5	2	721.6	879.6, 719.6
十溴联苯	7.042	5	2	943.5	783.5, 623.6
十溴二苯醚	7.627	6	3	799.5	959.5, 797.6

混合标准溶液的配制

利用甲苯逐级稀释多溴联苯和多溴二苯醚的混合中间溶液，得到浓度分别为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 和 5.0 mg/L 的混合标准溶液。

结果与讨论

Intuvo 的快速分离

本文利用 Intuvo 9000 气相色谱系统的色谱柱直接加热技术，柱温箱能够以 50 °C/min 的速率从 100 °C 升温至 340 °C，与通过空气浴加热色谱柱的传统气相色谱系统相比，升温速率大大加快。如图 1 所示为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 和 5.0 mg/L 6 个浓度下多溴联苯和多溴二苯醚混合标准溶液的总离子流叠加色谱图，20 种多溴联苯和多溴二苯醚化合物在 8 min 内全部流出，且所有化合物分离度均良好。与 IEC 62321-6:2015 标准中所列的 16 min 分析时间（见图 2）相比，分析效率有效提高一倍，样品通量显著增加。

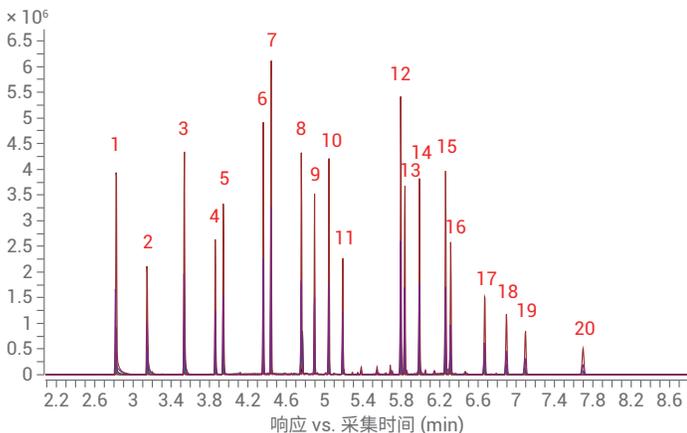


图 1. 6 个浓度的多溴联苯和多溴二苯醚混合标准溶液的总离子流叠加图：
1. 一溴联苯；2. 一溴二苯醚；3. 二溴联苯；4. 二溴二苯醚；5. 三溴联苯；
6. 三溴二苯醚；7. 四溴联苯；8. 五溴联苯；9. 四溴二苯醚；10. 六溴联苯；
11. 五溴二苯醚；12. 六溴二苯醚；13. 七溴联苯；14. 七溴二苯醚；15. 八溴二苯醚；
16. 八溴联苯；17. 九溴联苯；18. 九溴二苯醚；19. 十溴联苯；20. 十溴二苯醚

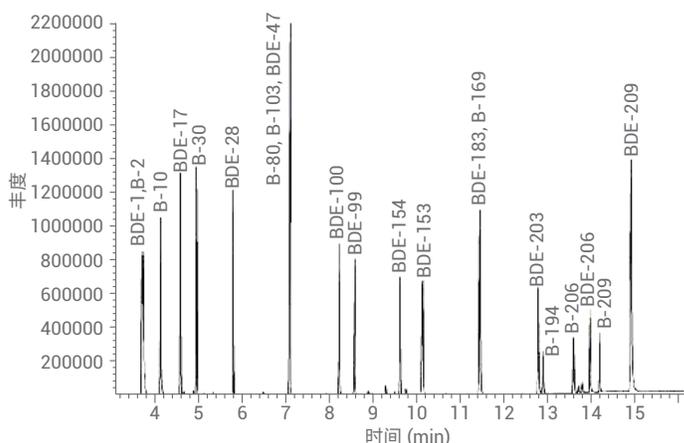


图 2. IEC 62321-6:2015 中多溴联苯和多溴二苯醚化合物的总离子流色谱图^[3]

线性

对浓度为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 和 5.0 mg/L 的混合标准溶液进行分析，绘制校准曲线。20 种多溴联苯和多溴二苯醚化合物的线性范围和相关系数如表 2 所列。其中，除九溴二苯醚和十溴二苯醚的线性范围为 0.2-5.0 mg/L 以外，其它 18 种化合物均在 0.1-5.0 mg/L 内表现出良好的线性，所有化合物的相关系数 $R^2 \geq 0.994$ 。

表 2. 多溴联苯和多溴二苯醚化合物的线性范围和相关系数

化学名	线性范围 (mg/L)	线性方程	相关系数 (R^2)
一溴联苯	0.1-5	$Y = 222651.35X + 9032.51$	0.996
一溴二苯醚	0.1-5	$Y = 137845.64X + 4680.94$	0.997
二溴联苯	0.1-5	$Y = 223963.81X + 7740.18$	0.996
二溴二苯醚	0.1-5	$Y = 168872.52X + 68773.32$	0.994
三溴联苯	0.1-5	$Y = 137213.72X + 5755.34$	0.996
三溴二苯醚	0.1-5	$Y = 193443.08X + 7610.94$	0.994
四溴联苯	0.1-5	$Y = 103108.77X + 2703.44$	0.997
五溴联苯	0.1-5	$Y = 129205.14X + 2960.67$	0.997
四溴二苯醚	0.1-5	$Y = 183662.50X + 5218.22$	0.995
六溴联苯	0.1-5	$Y = 115377.77X + 1579.74$	0.999
五溴二苯醚	0.1-5	$Y = 97392.08X + 2034.85$	0.996
六溴二苯醚	0.1-5	$Y = 293661.54X + 4839.26$	0.997
七溴联苯	0.1-5	$Y = 60220.16X + 1961.89$	0.999
七溴二苯醚	0.1-5	$Y = 168381X + 788.76$	0.995
八溴二苯醚	0.1-5	$Y = 144478.61X + 12592.09$	0.997
八溴联苯	0.1-5	$Y = 102265.13X + 4994.27$	0.998
九溴联苯	0.1-5	$Y = 94644.96X + 14880.90$	0.997
九溴二苯醚	0.2-5	$Y = 102302.97X + 16975.61$	0.998
十溴联苯	0.1-5	$Y = 74510.80X + 16652.98$	0.995
十溴二苯醚	0.2-5	$Y = 70342.76X + 14949.15$	0.996

重现性

对 0.1 mg/L 多溴联苯和多溴二苯醚的混合标准溶液连续分析 8 次，以评估本文所述方法的重现性。图 3 所示为 20 种化合物的定量离子叠加色谱图，从图中可以看出，即使在校正曲线的最低浓度点，化合物的保留时间和色谱峰响应都表现了很好的重复性。分析结果的相对标准偏差 (RSD) 均小于 6% (见表 3)，表明该方法具有优异的重现性。

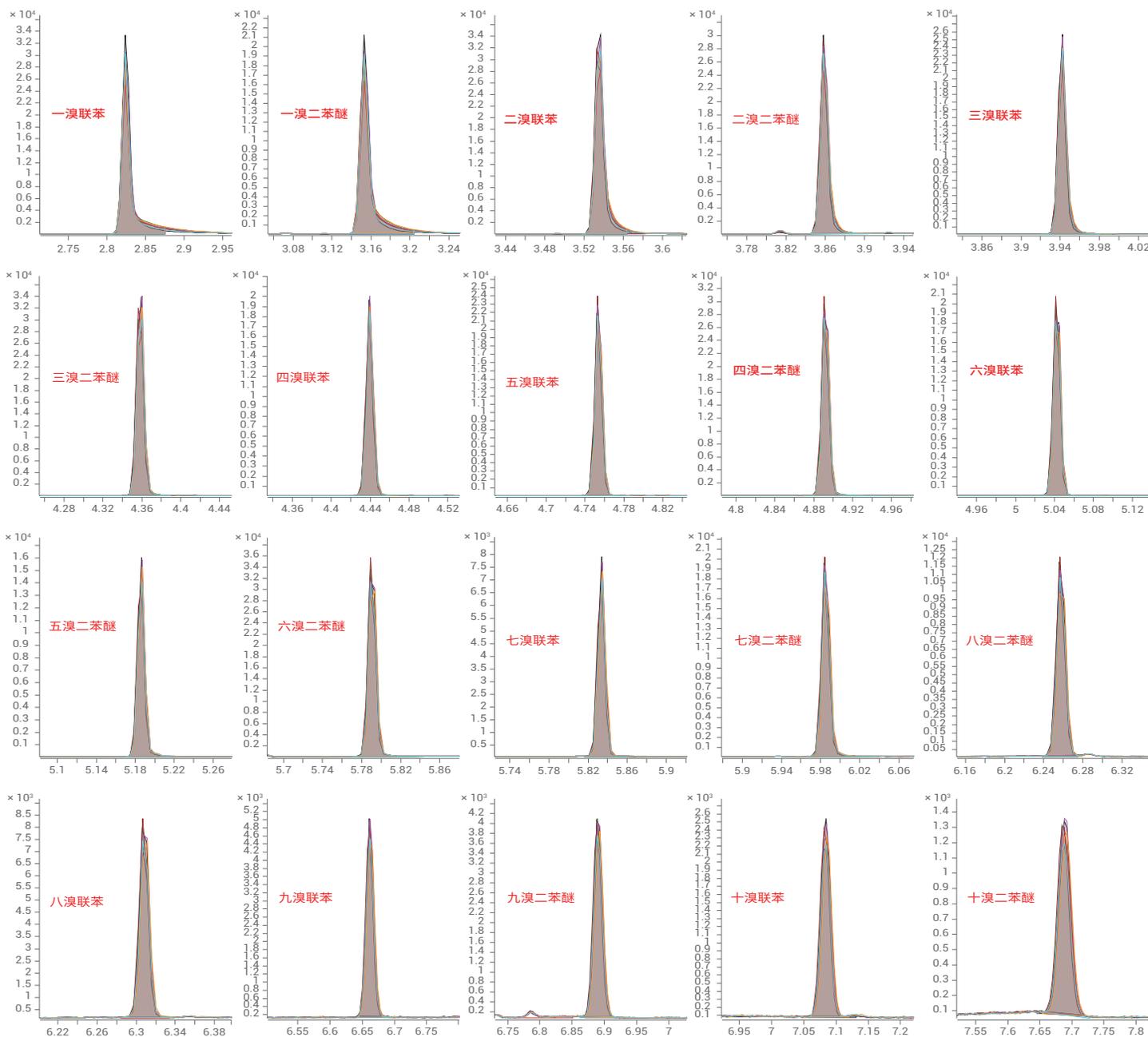


图 3. 0.1 mg/L 混合标准溶液连续分析 8 次所得到的各种化合物的定量离子叠加图

表 3. 0.1 mg/L 混合标准溶液连续分析 8 次所得到的各种化合物的相对标准偏差 (RSD)

化合物	RSD
一溴联苯	5.28%
一溴二苯醚	5.21%
二溴联苯	5.26%
二溴二苯醚	5.02%
三溴联苯	5.06%
三溴二苯醚	5.00%
四溴联苯	4.80%
五溴联苯	4.68%
四溴二苯醚	4.86%
六溴联苯	4.86%
五溴二苯醚	4.99%
六溴二苯醚	5.26%
七溴联苯	5.47%
七溴二苯醚	5.09%
八溴二苯醚	5.45%
八溴联苯	4.97%
九溴联苯	5.32%
九溴二苯醚	5.20%
十溴联苯	5.09%
十溴二苯醚	5.25%

表 4. 0.05 mg/L 混合标准溶液连续分析 8 次所得到的 RSD 及计算得出的 IDL

化合物	RSD	IDL (µg/L)
一溴联苯	4.12%	6.2
一溴二苯醚	3.20%	4.8
二溴联苯	2.71%	4.1
二溴二苯醚	2.68%	4.0
三溴联苯	2.53%	3.8
三溴二苯醚	3.62%	5.4
四溴联苯	3.77%	5.6
五溴联苯	3.94%	5.9
四溴二苯醚	4.43%	6.6
六溴联苯	4.11%	6.2
五溴二苯醚	6.29%	9.4
六溴二苯醚	6.29%	9.4
七溴联苯	5.96%	8.9
七溴二苯醚	7.57%	11.3
八溴二苯醚	7.21%	10.8
八溴联苯	7.18%	10.8
九溴联苯	8.56%	12.8
九溴二苯醚	9.43%	14.1
十溴联苯	7.75%	11.6
十溴二苯醚	9.19%	13.8

仪器检测限

仪器检测限 (IDL) 是指无样品基质存在、不考虑任何样品前处理步骤的影响、在与样品测定完全相同的分析条件下, 分析仪器能够检测被分析物的最低浓度或含量。IDL 与仪器能够从背景噪音中分辨的最小响应信号相对应, 其计算公式为:

$$IDL = t_{\alpha,n} \times RSD \times \text{标样浓度/含量}$$

本文采用浓度为 0.05 mg/L 的多溴联苯和多溴二苯醚混合标准溶液作为 IDL 测试溶液, 进行 8 次连续测试。并在上述计算公式中的自由度 $n = 7$ 、 $\alpha = 0.01$ (置信区间为 99%) 时, 从 t 分布表中查得 $t_{\alpha,n} = 2.998$, 由此计算得到各种多溴联苯和多溴二苯醚化合物的 IDL 结果, 如表 4 所列。从所得结果中可以得到, 所有化合物的 IDL 均低于 15 µg/L, 完全满足 IEC 62321-6:2015 的方法性能要求。

结论

本文利用 Intuvo 9000 气相色谱/5977B 单四极杆气质联用系统建立了一种快速分析多溴联苯和多溴二苯醚的方法。该方法借助 Intuvo 9000 气相色谱系统的色谱柱直接加热技术，能够加快升温速率，在 8.8 min 内即可完成对 20 种多溴联苯和多溴二苯醚化合物的分析，分析时间仅为 IEC 62321-6: 2015 所需时间的一半左右。并且该方法具有优异的准确度、重现性和灵敏度。所分析的各种化合物在 0.1–5.0 mg/L 的浓度范围内表现出良好的线性，相关系数 R^2 均高于 0.994；且各种化合物的仪器检测限均低于 15 $\mu\text{g/L}$ ，满足 IEC 62321-6:2015 的要求。

参考文献

1. DIRECTIVE 2002/96/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE). DIRECTIVE 2002/96/EC. Official Journal of the European Union. Feb. 13. 2003
2. DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. DIRECTIVE 2002/95/EC. Official Journal of the European Union. Feb. 13. 2003
3. Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 6: Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in polymers by gas chromatography -mass spectrometry (GC-MS). IEC 62321-6:2015. International Electrotechnical Commission(IEC). Jun. 05. 2015

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2018
2018年4月19日，中国出版
5991-9333ZHCN

