

# 气质联用法测定多溴联苯、多溴二苯醚等阻燃剂

## 实验部分

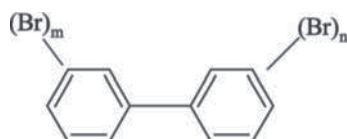
### 试剂和材料

#### 标准溶液

CATO LCEM100011-TO PBBs-Mix10 100ug/mL in Toluene

表1 多溴联苯标准溶液化合物表

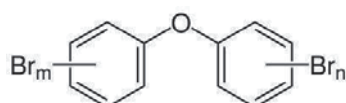
化合物名称	CAS No	浓度ug/mL
2-一溴联苯	2052-07-5	100.1
2,5-二溴联苯	57422-77-2	99.5
2,4,6-三溴联苯	59080-33-0	100.9
2,2',5,5'-四溴联苯	59080-37-4	100.3
2,2',4,5',6-五溴联苯	59080-39-6	100.9
2,2',4,4',6,6'-六溴联苯	59261-08-4	98.5
2,2',3,4,4',5,5'-七溴联苯	67733-52-2	100.6
八溴联苯(七溴+八溴+九溴)	27858-07-7	100.0
2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯	69278-62-2	99.4
十溴联苯	13654-09-6	100.3



CATO LCEM100010-TO PBDEs-Mix10 100ug/mL in Toluene

表2 多溴二苯醚标准溶液化合物表

化合物名称	CAS No	浓度ug/mL
4-一溴二苯醚	101-55-3	99.9
4,4'-二溴二苯醚	2050-47-7	100.0
3,3',4-三溴二苯醚	147217-80-9	100.1
3,3',4,4'-四溴二苯醚	93703-48-1	100.7
2,2',4,4',6-五溴二苯醚	189084-64-8	100.2
2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	207122-15-4	100.3
2,2',3,4,4',5,6-七溴二苯醚	189084-67-1	100.0
2,2',3,4,4',5,5',6'-八溴二苯醚	337513-72-1	100.3
2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴二苯醚	63387-28-0	100.5
十溴二苯醚	1163-19-5	100.1



### 仪器配置

SCION 456-SQ气质联用仪配置分流/不分流进样口

毛细管色谱柱:-5HT 15m×0.25mm×0.10um

衬管:单鹅颈带玻纤棉去活衬管

进样口:S/SL分流不分流进样口



### 标液准备

#### 标准储备液

将两种采购的标准溶液精确移取1mL至5mL容量瓶中,用甲苯定容,制得20ug/mL的标准储备液。

#### 标准工作液

用微量进样针移取相应体积的标准储备液到1mL容量瓶,用甲苯定容。详见表3:

表3 多溴联苯、多溴二苯醚标准工作液配制(甲苯溶解)

浓度级别	目标浓度(ug/mL)	原液浓度(ug/mL)	移液体积(uL)	定容体积(mL)
1	0.05	20	2.5	1
2	0.15	20	7.5	1
3	0.25	20	12.5	1
4	0.35	20	17.5	1
5	0.45	20	22.5	1

仪器条件

气相色谱条件

进样口温度	280℃
进样模式：	分流/不分流，不分流时间 0.01~0.75min
载气	He
载气流速	1 mL/min
柱温程序	110℃(2min)→40℃/min → 200℃→10℃/min→260℃ →20℃/min→340℃(2min)
质谱分析条件	
调谐	69:129:502 = 100:50:6
传输线	300℃
离子源	EI, 230℃, 70eV
全扫描	100-1000Da, 时间3~15min, 驻 留时间100ms
SIM扫描	见表4。

实验结果

TIC色谱图如图1所示：20ug/mL多溴联苯和多溴二苯醚标准溶液的各10种组分均良好分离。对待测化合物使用定量、定性离子查找，NIST谱库检索，并对照标准品证书，确定出保留时间位置，并进行标注，化合物表见表5。

如图2所示，0.05ug/mL的十溴联苯和十溴二苯醚在SIM模式下响应良好，干扰很小，信噪比分别为：1841和310(Peak to Peak)，当使用RMS表示时则分别为1353和744。

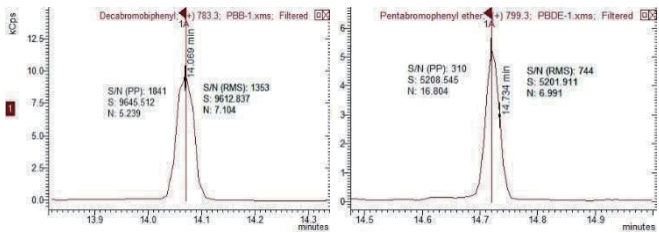


图2 十溴联苯(上)和十溴 联苯醚(下) 0.05ug/mL标准溶液信噪比

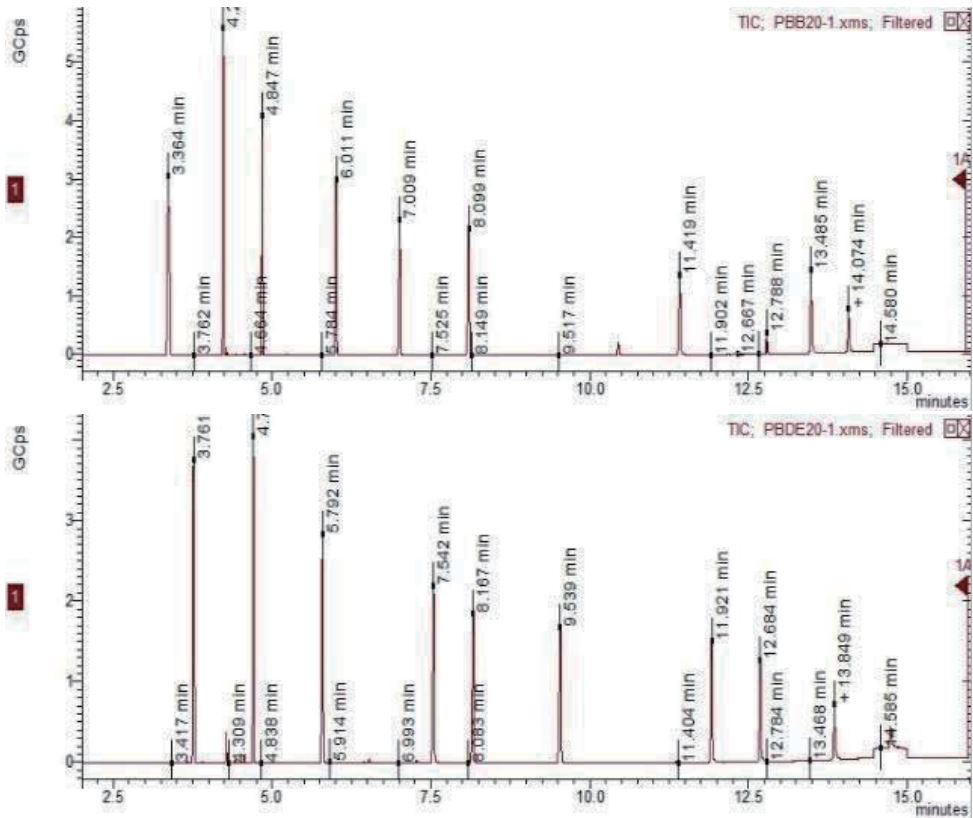


图1 多溴联苯(上)和多溴二苯 醚(下) 20ug/mL标准储备液色谱图

表4 多溴联苯和多溴二苯醚化合物表

化合物名称	CAS No	保留时间(min)	定量离子 (Da)	定性离子 (Da)	驻留时间
2-一溴联苯	2052-07-5	3.36	231.9	233.9	50
2,5-二溴联苯	57422-77-2	4.23	311.8	309.8 313.8	50
2,4,6-三溴联苯	59080-33-0	4.84	389.8	387.8 391.8	50
2,2',5,5'-四溴联苯	59080-37-4	6.01	309.8	307.8 467.7	50
2,2',4,5',6-五溴联苯	59080-39-6	7.01	387.7	385.7 545.6	50
2,2',4,4',6,6'-六溴联苯	59261-08-4	8.10	467.6	465.6 627.5	50
2,2',3,4,4',5,5'-七溴联苯	67733-52-2	11.42	545.6	543.6 705.4	50
八溴联苯(七溴+八溴+九溴)	27858-07-7	12.80	625.5	623.5 627.5	50
2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯	69278-62-2	13.49	703.4	701.4 705.4	300
十溴联苯	13654-09-6	14.06	783.3	781.3 785.3	300
4-一溴二苯醚	101-55-3	3.77	247.9	249.9	50
4,4'-二溴二苯醚	2050-47-7	4.71	327.8	325.8 329.8	50
3,3',4-三溴二苯醚	147217-80-9	5.79	405.8	403.8 407.8	50
3,3',4,4'-四溴二苯醚	93703-48-1	7.54	325.8	323.8 483.7	50
2,2',4,4',6-五溴二苯醚	189084-64-8	8.16	403.7	401.7 561.6	50
2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	207122-15-4	9.53	483.6	481.6 643.5	50
2,2',3,4,4',5,6'-七溴二苯醚	189084-67-1	11.91	561.6	559.6 721.4	50
2,2',3,4,4',5,5',6'-八溴二苯醚	337513-72-1	12.67	641.5	639.5 643.5	50
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-九溴二苯醚	63387-28-0	13.84	719.4	717.4 721.4	300
十溴二苯醚	1163-19-5	14.73	799.3	797.3 959.1	300

表5 标准曲线线性范围及重复性测试结果(多溴联苯和多溴二苯醚0.05ug/mL)

化合物名称	CAS No	线性范围	R2	RSD (n=10)
2-一溴联苯	2052-07-5	0.05-0.45µg/mL	0.999924	0.0232
2,5-二溴联苯	57422-77-2	0.05-0.45µg/mL	0.999923	0.0104
2,4,6-三溴联苯	59080-33-0	0.05-0.45µg/mL	0.999632	0.0102
2,2',5,5'-四溴联苯	59080-37-4	0.05-0.45µg/mL	0.999430	0.0117
2,2',4,5',6-五溴联苯	59080-39-6	0.05-0.45µg/mL	0.998236	0.0060
2,2',4,4',6,6'-六溴联苯	59261-08-4	0.05-0.45µg/mL	0.997821	0.0118
2,2',3,4,4',5,5'-七溴联苯	67733-52-2	0.05-0.45µg/mL	0.997148	0.0072
八溴联苯(七溴+八溴+九溴)	27858-07-7	0.05-0.45µg/mL	0.995255	0.0058
2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯	69278-62-2	0.05-0.45µg/mL	0.998291	0.0053
十溴联苯	13654-09-6	0.05-0.45µg/mL	0.995100	0.0048
4-一溴二苯醚	101-55-3	0.05-0.45µg/mL	0.999581	0.0057
4,4'-二溴二苯醚	2050-47-7	0.05-0.45µg/mL	0.999304	0.0331
3,3',4-三溴二苯醚	147217-80-9	0.05-0.45µg/mL	0.998552	0.0073
3,3',4,4'-四溴二苯醚	93703-48-1	0.05-0.45µg/mL	0.997245	0.0158
2,2',4,4',6-五溴二苯醚	189084-64-8	0.05-0.45µg/mL	0.995888	0.0139
2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	207122-15-4	0.05-0.45µg/mL	0.996194	0.0071
2,2',3,4,4',5,6'-七溴二苯醚	189084-67-1	0.05-0.45µg/mL	0.999572	0.0081
2,2',3,4,4',5,5',6'-八溴二苯醚	337513-72-1	0.05-0.45µg/mL	0.998891	0.0078
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-九溴二苯醚	63387-28-0	0.05-0.45µg/mL	0.996374	0.0093
十溴二苯醚	1163-19-5	0.05-0.45µg/mL	0.999035	0.0082

对前述5个浓度的标准工作液分别进样测试, 使用SCAN+SIM模式采集, 使用SIM方法定量, 制作标准曲线。如表5所示, 在校准曲线浓度范围为0.05~0.45 $\mu\text{g/mL}$ 内, 线性系数 $r^2$ 值均达到了0.995以上, 线性关系良好, 符合外标法定量的要求, 也符合IEC 62321-6:2015的内标法定量要求。

使用0.05 $\mu\text{g/mL}$ 的多溴联苯和多溴二苯醚标准溶液分别进样10次进行重复性测试, 测试结果显示重复性良好, 色谱峰基本重合, 保留时间无偏移。峰面积重复性数据见表6, RSD值介于0.0048%~0.0331%之间, 重复性结果优异。由此可见, 仪器进样误差很小, 在可接受范围内; 对PBB和PBDE的定量无需使用复杂的内标法, 仅用外标法即可定量分析给出可靠的结果, 这可以极大得降低操作难度, 减轻操作工作量, 减短测试时间, 并适当降低试剂成本。

## 结论

本文通过优化气相色谱质谱的参数条件, 对多溴联苯和多溴二苯醚进行了测试。

使用SIM定量方法对标准溶液的20种物质进行分析, 线性、重复性、信噪比数据都非常良好, 可见, 仪器方法完全满足相关标准的要求。

标准溶液中未涵盖的同分异构体可根据特征离子定性, 并使用标液中化合物响应值参考计算其浓度。

## 参考文献

- [1] IEC 62321-6:2015 Determination of Certain Substances in Electrotechnical Products – Part6: Polybrominated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers in Polymers by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)
- [2] GB/T26125-2011 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
- [3] QC/T 944-2013 汽车材料中多溴联苯(PBBs)和多溴二苯醚(PBDEs)的检测方法

## SCION SQ与众不同的特点

