

文章编号:1000-582X(2011)07-137-10

# 痕量 PBBs/PBDEs GC/MS 分析法中 PCB 及其衍生物干扰消除方法

华 丽<sup>1,2a,2b</sup>, 张洪权<sup>1</sup>, 张 蕾<sup>1</sup>, 刘 涛<sup>1</sup>, 黄元乔<sup>1</sup>

(1. 湖北第二师范学院 化学与生命科学学院, 湖北 武汉 430205; 2. 华中科技大学 a. 化学与化工学院, b. 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:** 电子电气产品中痕量阻燃剂聚溴联苯/聚溴联苯醚(PBBs/PBDEs)的检测通常采用气相色谱/质谱(GC-MS)联用法,但该法是建立在持久性污染物多氯化苯/多氯化萘(PCBs/PCNs)基础上,因此此类物质干扰不可避免。为了解决此类问题,提出了2种解决方法:1)阴离子化学电离-气相色谱/质谱联用法(GC/MS-NICI)和电子轰击-气相色谱/质谱联用法(GC/MS-EI)联合使用;2)以 YMC ODS-C<sub>18</sub> 为载体,基质固相分散法(MSPD)吸附分离。结果显示,前者可以同时洞察聚溴联苯和联苯醚的分子链断裂后阴离子碎片[Br]<sup>-</sup>, [HBr<sub>2</sub>]<sup>-</sup>和分子链段碎片[M+2]<sup>+</sup>, [M+4]<sup>+</sup>, [M+6]<sup>+</sup>, [M+8]<sup>+</sup>的滞留峰,增加了对溴系阻燃剂的选择性。后者可以有效分离多种多氯化苯与聚溴联苯醚的色谱峰,这为溴系阻燃剂气相色谱/质谱联用分析法中多氯化苯及其衍生物干扰提供了新的解决方法。采用此方法对8类电子电气产品中10种聚溴联苯醚和多氯化苯进行加标回收实验及精密度分析,回收率在60%~98%,相对误差在9.5%以内,符合国际电工委员会(IEC)对溴系阻燃剂检测精度要求,说明方法具有较高的可靠性,也为我国电子电气业更好遵守 RoHS 指令提供了技术支持。

**关键词:** PBBs/PBDEs/PCBs; GC/MS 分析法; MSPD 法; 衍生物干扰; 消除

**中图分类号:** O653

**文献标志码:** A

## Interference elimination of PCB and its ramification in determining trace PBBs/PBDEs by GC/MS

HUA Li<sup>1,2a,2b</sup>, ZHANG Hong-quan<sup>1</sup>, ZHANG Lei<sup>1</sup>, LIU Tao<sup>1</sup>, HUANG Yuan-qiao<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Life Science, Hubei University of Education, Wuhan, Hubei 430205, P. R. China; 2a. School of Chemistry and Chemical Engineering; 2b. School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, P. R. China)

**Abstract:** The normal method to determine the trace brominated flame retardants such as polybrominated biphenyls (PBBs) and polybrominated diphenylethers (PBDEs) contained in the electronic and electrical products is gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). However, the method is based on the determinations of the persistent organic pollutants (POPs) such as polychlorinated biphenyls (PCBs), and polychlorinated naphthalene (PCNs) etc. The interferences of those compounds are inevitable. Therefore,

收稿日期:2011-03-05

基金项目:湖北省教育厅高校产学研合作重点资助项目(C2010071);湖北省教育厅重点项目资助(D20093103);湖北第二师范学院《应用化学》校级重点学科建设计划项目;湖北第二师范学院优秀中青年创新团队建设计划项目;和湖北第二师范学院校管重点项目(2009A005)

作者简介:华丽(1974-),女,华中科技大学博士后,主要从事光谱和色谱分析,(E-mail)txuehua001@yahoo.cn。

in order to overcome this problem, two methods e. g. 1) The combination use of gas chromatography negative ion chemical ionization mass spectrometry (GC-NICI-MS) and gas chromatography-electron impact-mass spectrometry (GC-EI-MS) is employed, 2) a matrix solid-phase dispersion (MSPD) method with YMC ODS-C<sub>18</sub> as carrier is developed. The result show that, by the former method, the brominated isomers or ramifications are distinguished remarkably from other halogen compounds because that anion fragment retention peaks of [Br]<sup>-</sup>, [HBr<sub>2</sub>]<sup>-</sup> and molecule chain fragment retention peaks of [M+2]<sup>+</sup>, [M+4]<sup>+</sup>, [M+6]<sup>+</sup>, [M+8]<sup>+</sup> are observed simultaneously, and thus the selectivity to determine bromine-containing retardant flames is greatly improved. Using the latter method, the gas chromatographic peaks of multiple polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenylethers can be efficiently separated. Thus provides a project to solve interferences of POPs in brominated flame retardants' determinations. The standard addition experimental results of 10 kinds of BDEs/PCBs belonging to 8 sorts of electronic and electrical equipment show this method has a high precision and reliability due to 60%~98% recovery and <9.5% relative error, which meet the needs regulated by the IEC Commission. It provides a technical support for electronic and electrical industries in China to further comply with RoHS directive.

**Key words:** polybrominated biphenyls (PBBs) / polybrominated diphenylethers (PBDEs)/ polychlorinated biphenyls (PCBs); gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS); matrix solid-phase dispersion (MSPD); ramifications interference; elimination

关于阻燃剂聚溴联苯/聚溴联苯醚(Polybrominated biphenyls/polybrominated diphenylethers, PBBs/PBDEs)在环境介质、生物体及人体组织含量分布、生物链中迁移富集特性已在过去几年内引起了国际环境学家的高度关注。人们在关注其化学行为和环境归趋同时,也在积极探寻快速、准确测定痕量溴系阻燃剂的方法。随着欧盟 RoHS(Restriction of Hazardous Substances)指令颁布<sup>[1]</sup>,溴系阻燃剂痕量分析在电子电气业中已成为热点。目前,常用的方法是气相色谱-低分辨质谱(gas chromatography/low-resolution mass spectrometry, GC/LRMS)<sup>[2]</sup>和高分辨色谱-高分辨质谱(high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS)<sup>[3]</sup>、GC/MS/MS法<sup>[4]</sup>、高效液相色谱分离法(high performance liquid chromatography, HPLC)<sup>[5]</sup>、傅立叶-红外光谱法等,其中,GC-MS法应用最广泛,该法精确,检测限可低至 10<sup>-6</sup> mg/kg。但该法的标准程序是建立在测定 PCBs、PVC 基础上<sup>[6-7]</sup>,因此这些物质的干扰不可避免。最典型干扰物为多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs),多氯化萘(Polychlorinated naphthalenes, C<sub>10</sub>H<sub>8-x</sub>Cl<sub>x</sub> (x ≥ 3), PCNs),二氧杂芑(Dioxins,戴奥辛)。溴系阻燃剂种类繁多(109种),且结构上与 PCBs/PCNs 相似增加了分析的难度<sup>[8-10]</sup>,尤其是当材质成份复杂,背景杂峰繁多,分析某一特定构象结构的阻燃剂极其困难<sup>[11]</sup>。与此同时,GC-MS法分析前试样需高温消

解,部分阻燃剂会热/裂解产生低分子氯化物(PCBs),使分析误差增大。一些文献介绍了气相色谱毛细管柱越长,溴系同系物分离效果就越好,待测目标物干扰就越少<sup>[12-15]</sup>,但气相色谱柱柱长一般都不会超过 50~60 m。阻燃剂的分析不再局限于检测出总量,对同系物或同分异构体分别精确检测是新的要求。

鉴于此,笔者提出新的方法去解决电子电气产品中阻燃剂 GC-MS 分析法的干扰:1)阴离子化学电离(gas chromatography negative ion chemical ionization mass spectrometry, GC/MS-NICI)和电子轰击(gas chromatography-electron impact-mass spectrometry, GC-EI-MS)2种方式联合使用;2)以十八烷基-反相硅胶填料(YMC ODS-C<sub>18</sub>)为载体,基质固相分散法(Matrix solid-phase dispersion method, MSPD)吸附分离。将这2种方法结合使用,可以有效地解决多种多氯化苯对聚溴联苯醚的色谱峰干扰。

为了提高分析精密度,采用 MSPD 法结合固相萃取法(Solid Phase Extraction, SPE)<sup>[16-17]</sup>前处理试样,取得了较好效果,为我国电子电气业更好遵守 RoHS 指令提供技术支持。

## 1 实验部分

参考国际电工委员会 IEC 62321, US-EPA 1613:1994, US-EPA 8270C:1996, US-EPA 8260B, 8061A, 8082, 8121, 8141A 等方法<sup>[18-20]</sup>,对电子电气产品

中 PBBs/PBDEs 进行痕量分析。

有的聚溴联苯或联苯醚标准品命名是 IUPAC 国际系统命名法。

### 1.1 材料、试剂及仪器

材料、试剂和仪器规格及来源见表 1 所示。所

表 1 实验所用的材料、试剂及仪器规格和来源

材料	规格	来源
氧化铝(矾土)	150 目	北京吉诺思科贸有限公司
硅酸镁	60~100 目	北京吉诺思科贸有限公司
十八烷基-硅胶 (YMC ODS-C <sub>18</sub> )	70~230 目	北京吉诺思科贸有限公司
医用注射器	25 mL	华中科技大学校医院
己烷	分析纯	香港九龙先进技术工业有限公司
浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	分析纯	香港九龙先进技术工业有限公司
标准品: 聚溴联苯 (BB002, BB007, BB026, BB049, BB103, BB153, BB194, BB206, BB209)	分析纯(纯度大于 99.99%), 1, 2, 5, 10, 100 ppm(使用时用甲苯稀释)	Cambridge Isotope Lab. 香港九龙先进技术工业有限公司代理
标准品: 聚溴联苯醚 (BDE002, BDE008, BDE028, BDE047, BDE099, BDE153, BDE183, BDE203, BDE206, BDE209)	分析纯(纯度大于 99.99%), 1, 2, 5, 10, 100 ppm(使用时用甲苯稀释)	Cambridge Isotope Lab. 香港九龙先进技术工业有限公司代理
混合 BB/BDE 标准品: EO-5099, Firemaster BP-6 250	分析纯(纯度大于 99.99%), 1, 2, 5, 10, 100ppm(使用时用甲苯稀释)	Cambridge Isotope Lab. 香港九龙先进技术工业有限公司代理
MSPD 实验所用标准品: PCB-199, BDE-47, PCB-180, BDE-77, BDE-66, BDE-71, BDE-75, BDE-49, BDE-100	分析纯(纯度大于 99.99%) 1, 2, 5, 10, 100 ppm, (使用时用甲苯稀释)	Cambridge Isotope Lab. 香港九龙先进技术工业有限公司代理
加标实验标准品: BDE002, BDE008, BDE028, BDE047, BDE099, BDE153, BDE183, BDE203, BDE206, BDE209; PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB138, PCB153, PCB180, PCB-199	分析纯(纯度大于 99.99%), 1, 2, 5, 10, 100 ppm(使用时用甲苯稀释)	Cambridge Isotope Lab. 香港九龙先进技术工业有限公司代理
仪器	规格或操作条件	来源
微波消解仪	Anton Paar GmbH	Austria-Europe
电子天平	精确到 0.1mg	上海方瑞仪器有限公司
气相色谱-质谱联用仪(带有可程序控制升温毛细管柱的无分流进样口进样和 TurboMassTM 软件)	高分辨 Clarus 500 GC-MS	PerkinElmer Inc., USA
静态顶空自动进样器	平衡温度: 180 °C; 平衡压力: 1.5 × 10 <sup>5</sup> Pa; 平衡时间: 45 min; 传输线温度: 180 °C; 定量环境温度: 185 °C	PerkinElmer Inc., USA

## 1.2 操作条件

1) 色谱柱。100% 甲基聚硅氧烷, 温度限值  $\geq 340$  °C, 长度 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.32  $\mu\text{m}$ 。质谱仪配有每秒可重复选择性地激发 12 m/z 离子束的离化器, 且其产生的电子能量达到 70eV。扫描范围为 200~800 a. m. u, 生产厂家推荐使用值为 200~960 a. m. u。

2) 色谱操作条件。升温程序如下: 100 °C 下保留 1 min, 然后以 8 °C/min 的速率升至 200 °C 并保留 1 min, 再以 2 °C/min 的速率升至 240 °C 保留 5 min, 以 2 °C/min 的速率升至 270 °C 保留 24 min, 以 5 °C/min 的速率升至 300 °C 保留 10 min。其他条件为: 载气为高纯氦气, 纯度 99.999%, 流速为 1.1 mL/min; 进样口温度 270 °C, 无分流进样, 进样量为 1  $\mu\text{L}$ 。

3) 质谱操作条件: 质谱仪配有每秒可重复选择性地激发 12 m/z 离子束的离化器, 且其产生的电子能量达到 70eV。扫描范围为 200~800 a. m. u, 生产厂家推荐使用值为 200~960 a. m. u。电离方式为电子轰击 (EI<sup>+</sup>), 阴离子化学电离方式 (NICI), 源温度 220 °C; 接口温度: 250 °C; 传输线温度: 220 °C; 检测器电压: 350 V; 测定方式: 全扫描 (Fullscan) + 单离子检测模式 (SIM), 全程扫描速率最大为 6 500 Da/s, 最大扫描频率为 60 次/s。

## 1.3 试样前处理与加标回收实验

参考 US EPA 3500B, 3540C, 3535, 3541, 3542, 5000, 5032, 5035 等方法, 采用微波消解法制样, 机械切割或液氮冷冻粉碎试样。称取 0.5 g 试样向其中加入丙酮和正己烷各 10 mL, 装入微波消解罐, 消解程序见文献[21]。完毕后, 过滤, 正己烷定容至 25 mL, 抽取 1.5 mL 进行 GC-MS 分析。

加标回收实验: 在测定溶液样品的同时于同一样品的子样中加入一定量的标准品进行测定, 将其测定结果扣除样品的测定值以计算回收率, 回收率计算公式见文献[21]。

## 1.4 MSPD-模板固相分散法实验步骤

酸化硅酸镁: 将 60 g 硅酸镁与 40 g 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%) 混合静置 3 h 后烘干制成。基质固相分散法 (MSPD, Matrix solid-phase dispersion method) 步骤: 先将两支注射器中装入 2 g 酸化硅酸镁和 1.5 g 氧化铝作为吸附剂, 推压注射器挤出空气, 并使夹心空间只有 8 mL。将已制成溶液的试样中加入上节几种标准品后取出 3 mL 与 1g C<sub>18</sub> 于研钵中边研边搅数分钟。然后用装上吸附剂的注射器吸取研钵中

的试样溶液, 两支注射器交换使用, 不断振动, 使溶液与吸附剂混合均匀, 静置 2 h 后, 挤出试样溶液, 过滤进行检测。同时将注射器中载体取出, 用 30 mL 正己烷洗提, 液氮吹气浓缩成 2 mL 后检测。为了对比, 对 MSPD 实验之前的试样加标检测。

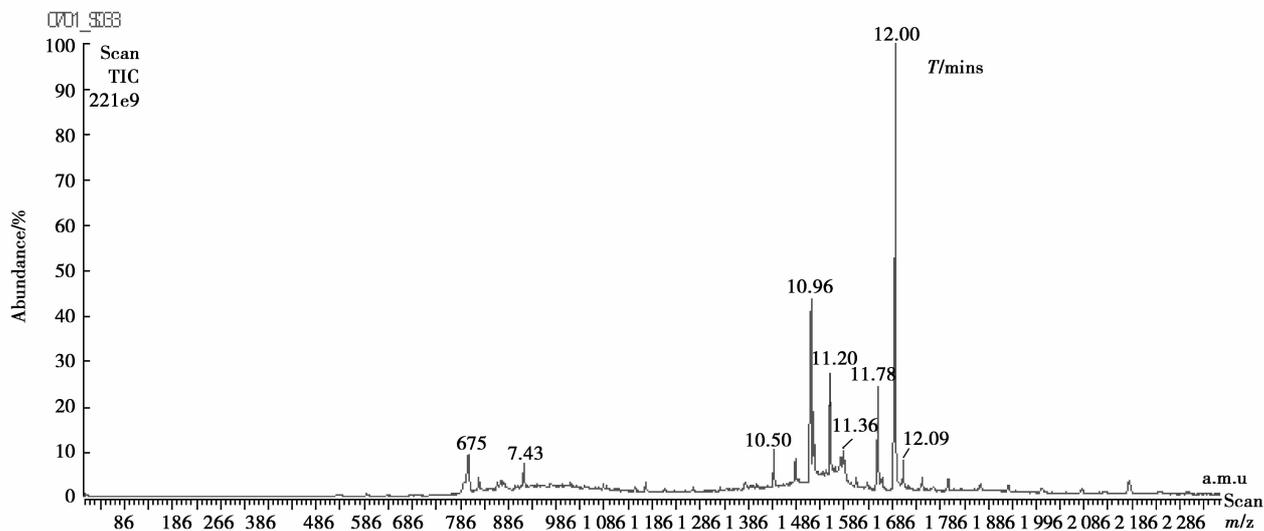
## 2 结果与讨论

### 2.1 GC/MS-NICI 与 GC/MS-EI 法联合使用

由于有机物分子在受磁场或电离能量激发后, 碎片离子多, 谱峰杂, 产生同一特征质谱峰不一定是同一种物质或同一种离子, 如二溴联苯醚 (di-BDEs) 与五氯联苯 (penta-CBs) 在质荷比为 326a. m. u 位置处具有相同或相近的离子峰, 单一的质谱图是无法定性判别是哪一种物质, 因此, 必须采用特殊的前分离技术或多种测试技术综合运用。GC-MS 法中最常见的 2 种质谱电离模式是 NICI 和 EI, 两者在有机同系物定性、定量微量分析中各有优劣, 前者对含溴阴离子如 [Br]<sup>-</sup>、[HBr<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 灵敏度和选择性较高; 后者灵敏度稍差, 但这种方式电离产生的分子离子, 通常为 [M]<sup>+</sup>、[M-Br]<sup>+</sup>、[M-2Br]<sup>+</sup>, 可以有效地洞察有机物的分子结构, 2 种方法联合使用可以更准确地判别有机同系物的类别<sup>[22-23]</sup>, 提高对溴系阻燃剂同系物的分离和鉴别。

笔者联合使用这 2 种方法, 对一摄影机某塑料部件进行分析, 其 GC-MS 谱图如图 1(a), 在  $t=12$  min 位置处出现一个特征峰, 与八溴联苯醚 (Octa-BDE) 在  $t=11.99$  min 处离子峰相似, 是否就是 Octa-BDE 很难断定。为了进一步确认, 先采用 GC-NICI-MS 法分析此处的质谱峰, 结果如图 1(b) 所示, 该质谱图中有离子峰为 79a. m. u 和 161a. m. u, 这 2 个是 [Br]<sup>-</sup>、[HBr<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 的特征离子峰, 前者是溴同位素 <sup>79</sup>Br 产生的离子, 后者是 <sup>80</sup>Br 和同位素 <sup>81</sup>Br 产生的离子, 卤素类其他元素都不存在这 2 种同位素谱峰, 因此可以准确地判定该有机物中一定含有溴, 而非其他卤素类或 PCN 同系物。

为了进一步确证滞留时间 12.0 min 时有机物类别, 采用 GC-EI-MS 产生质谱, 如图 1(c) 所示, 图中出现了 642, 723, 804, 806, 808, 810a. m. u 等离子峰, 其中 642a. m. u 是 BDE203 (2, 2', 3, 4, 4', 5, 5', 6-八溴联苯醚) 失去一个 <sup>79</sup>Br, <sup>81</sup>Br 后产生的碎片离子峰。723a. m. u 是 BDE203 失去一个 <sup>79</sup>Br 后的碎片特征峰, 加上后面出现的几种分子碎片离子峰 [M+2]<sup>+</sup>, [M+4]<sup>+</sup>, [M+6]<sup>+</sup>, [M+8]<sup>+</sup>, 进一步说明该同系物是溴系阻燃剂 BDE203。



(a) 摄影机某塑料部件气相色谱/质谱图 (GC/MS) (扫描时间段为2~18 mins)

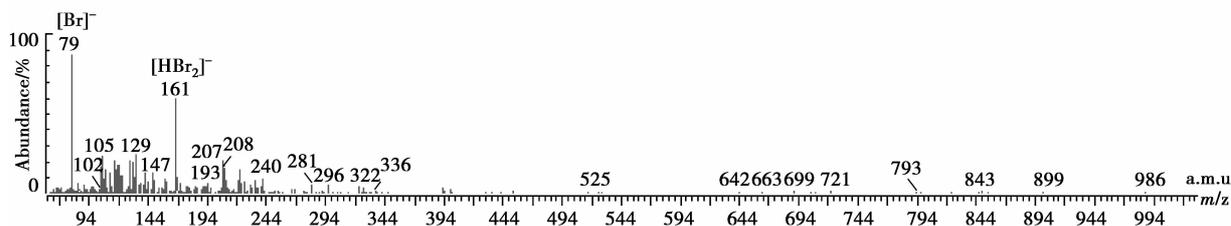
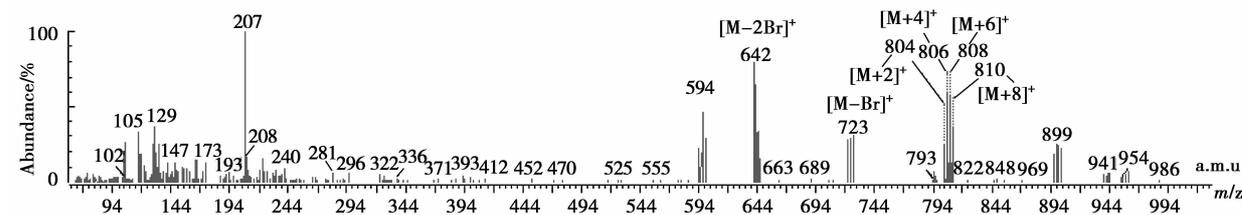
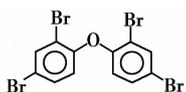
(b) 摄影机某塑部件在 $t=12.0$  min处的NICI-MS质谱图(c) 摄影机某塑部件在 $t=12.0$  min处的EI-MS质谱图

图 1 摄影机某塑部件中阻燃剂分析图谱

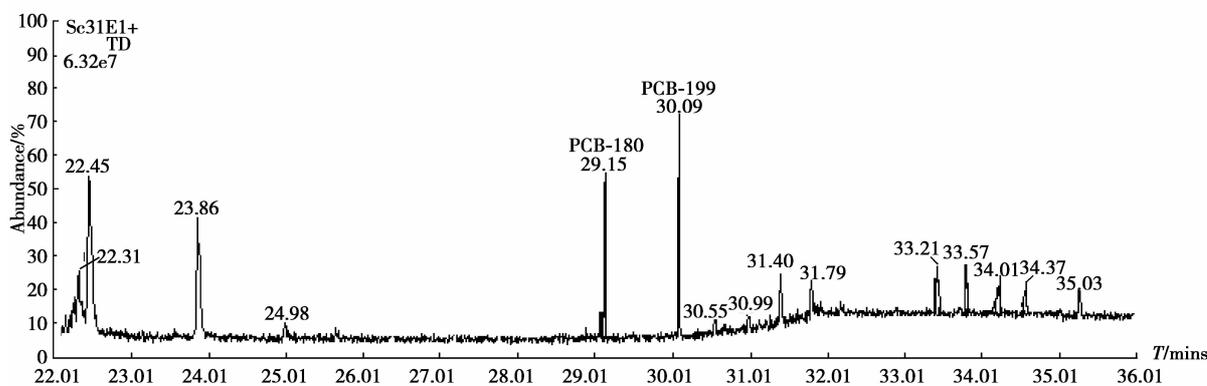
采用同样方法,可获得四溴联苯醚(Tetra-BDE)的准确定量,图 2 (a)、(b)为键盘某部位的 GC-MS 色谱图和  $t=8.26$  min 处质谱图,经过上述方法,根据  $t=8.26$  min 处分子离子峰 326 a. m. u 和特征离子峰 486, 484, 223 a. m. u 可以有效地确定在

8.26 min 出峰的是  物质,而非别的物质。

## 2.2 MSPD 法消除 PCBs/PCNs 干扰

有机分析中另类同系物干扰是环境分析中的难点问题,传统方法是采用多步分离,多步提纯方式加以消除,这些方法步骤烦琐,溶剂使用量大,时间长,目标物质量损失高,回收率低<sup>[24]</sup>。采用吸附剂如硅土、硅酸镁或 ODS 硅胶作为载体的模板固相分散法一直以来受到环境分析工作者的关注,在生物制药和食品业的应用较为广泛,且有不少文献报道效果令人满意<sup>[25-27]</sup>。文中采用此法消除溴系阻燃剂检测中卤素他类有机同系物干扰,结果证明十分有效。





(c) 经 MSPD 实验后固相物经己烷洗提后的气相色谱图

图 3 MSPD 实验前后 PCB 与 BDE 分析图谱

图 3(a)是未经 MSPD 实验的试样加标溶液的色谱图,从中可以看出,7 种 BDE 同系物之间出峰分离较好,没有 2 种 BDE 峰重叠。可是 PCB 和 BDE 峰之间几乎分别不出来,如图中四溴联苯醚-47 (tetra-BDE-47)与七氯联苯-180(hepta-CB-180),四溴联苯醚-66 (tetra-BDE-66)与八氯联苯-199(octa-CB-199)化合物共洗提出来,谱峰重叠。这种现象在 GC-MS 分析中经常会出现,归因于 PCBs 和 BDEs 结构的相似性。因此进行 MSPD 实验,结果如图 3(b)所示。从中可知,只有 PBDE 同系物离子峰,没有 PCB 特征离子峰,表明已经消除了 PCB 对 PBDE

的干扰。图 3(c)是 MSPD 实验后,吸附在固相介质上的物质经洗提后产生的色谱图,2 种 PCB 均被检测到。由此可见,采用 MSPD 固相分散法可以有效地消除 PCB/PCN 对 PBBs/PBDEs 分析的干扰。

### 2.3 聚溴联苯或联苯醚的特征及定性离子峰

为了评估上述这些方法综合运用对结果精确度影响,选择 RoHS 指令限定的 8 大类电子电气产品进行研究,有效获得当前在电子电气产品中最常见的 10 种溴系阻燃剂 GC-MS 检测中的链段碎片中丰度相对较高、质量数较大的离子峰作为该类物质的特征离子峰,结果见表 2 所示。

表 2 10 种常见的聚溴联苯/联苯醚的特征及定性离子峰

序号	聚溴联苯	滞留时间/min	分子量	特征峰 /a. m. u	定性离子峰 /a. m. u
1	一溴联苯 (Mono-BB)	3.17	233	152	234 232 152
2	二溴联苯 (Di-BB)	4.81	312	152	312 310 314
3	三溴联苯 (Tri-BB)	6.65	391	232	392 150 232
4	四溴联苯 (Tetra-BB)	7.51	470	389	470 310 390
5	五溴联苯 (Penta-BB)	8.30	549	469	550 390 467
6	六溴联苯 (Hexa-BB)	9.85	628	550	628 468 546
7	七溴联苯 (Hepta-BB)	10.97	707	146	706 233 306
8	八溴联苯 (Octa-BB)	12.06	786	146	785 466 544
9	九溴联苯 (Nona-BB)	12.67	864	112	864 705 703
10	十溴联苯 (Deca-BB)	13.20	944	144	943 783 623
序号	聚溴联苯醚	滞留时间/min	分子量	特征峰 /a. m. u	定性离子峰 /a. m. u
1	一溴联苯醚 (Mono-BDE)	3.23	249	141	250 168 141
2	二溴联苯醚 (Di-BDE)	5.56	326	168	139 328 168
3	三溴联苯醚 (Tri-BDE)	7.16	407	246	408 406 248

续表

序号	聚溴联苯	滞留时间/min	分子量	特征峰 /a. m. u	定性离子峰 /a. m. u
4	四溴联苯醚(Tetra-BDE)	8.27	486	326	488 223 326
5	五溴联苯醚(Penta-BDE)	9.27	565	404	564 406 297
6	六溴联苯醚(Hexa-BDE)	10.16	644	484	643 484 375
7	七溴联苯醚(Hepta-BDE)	10.96	723	562	722 562 456
8	八溴联苯醚(Octa-BDE)	11.99	802	642	723 806 808
9	九溴联苯醚(Nona-BDE)	13.00	881	720	881 721 719
10	十溴联苯醚(Deca-BDE)	13.94	960	400	959 799 795

## 2.4 回收率分析

溴系阻燃剂试样预处理复杂,步骤繁多,获得足够的回收率是准确定性定量的前提。美国环保局提出的方法(US EPA Method 1614)中规定 RoHS 指令限定的 10 种聚溴联苯或联苯醚的回收率在 50%~125%之间才符合要求。任意选取 8 种电子电气产品进行 BDEs/PCBs 加标回收实验,求相对误差(5 次平均),其结果见表 3。根据《中华人民共

和国电子信息产品中有毒有害物质检测方法》(SJ/T 11365—2006)规定,电子电气产品中误差精度要求为:在重复性条件下获得的 5 次独立测试结果的平均相对误差值不得超过 10%。回收率实验显示,10 种试样的回收率在 60%~98%,相对误差在 9.5%以内,符合国际电工委员会(IEC 62321)提出的对溴系阻燃剂检测要求<sup>[28]</sup>。

表 3 8 种电子电气产品的加标回收率实验结果

试样	回收率/%										相对误差 /%
	BDE047	BDE066	BDE153	BDE209	BDE203	PCB-118	PCB-138	PCB-180	PCB-153	PCB-199	
冰箱	—	75.3	—	—	—	—	—	—	—	78.1	3.4
电吹 风机	70.2	—	87.4	—	—	—	—	—	—	—	4.5
灯具	80.1	80.3	—	—	—	78.6	—	—	—	—	6.7
继电器	90.5	—	97.4	—	86.5	—	—	—	—	—	9.1
摄像机	96.3	—	—	—	—	—	—	70.4	—	—	9.3
PCB 板	—	—	—	—	—	—	92.1	—	—	—	6.7
键盘	—	—	—	—	—	—	78.4	—	—	74.6	4.5
电容器	—	—	—	—	—	—	—	74.3	—	—	7.8

## 2.5 精密度及检出限

在上述气相色谱/质谱操作条件下,对 5 个工作曲线进行分析,得出相应的线性关系及仪器精密度(5 次平均)和检出限。按照 HJ/T 168—2004 及其修订稿(2009)中有关规定方法计算最低检出限,结

果见表 4。检测物的含量在  $5\sim 10^4 \mu\text{g}/\text{kg}$  范围内呈良好的线性关系,线性方程和检出限如表 3 所示。表中各目标物相关系数  $r$  为  $0.999\sim 0.9999$ ,待测物的最低检出限低于  $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表 4 10 种聚溴联苯或聚溴联苯醚线性关系、相关系数、最低检出限( $n=5$ )

聚溴联苯	线性关系	相关系数( $r$ )	最低检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$
BB002	$Y=125\ 258.23X+1\ 215$	0.999 3	6.7
BB007	$Y=533\ 115.32X+1\ 111$	0.999 5	3.2
BB026	$Y=353\ 611.15X+2\ 356$	0.999 1	4.5
BB049	$Y=193\ 125.33X+1\ 220$	0.999 7	6.4
BB103	$Y=351\ 223.71X+1\ 546$	0.999 2	3.5
BB153	$Y=498\ 723.12X+2\ 712$	0.999 7	3.1
BB194	$Y=254\ 145.17X+5\ 678$	0.999 5	1.5
BB206	$Y=421\ 345.12X+3\ 201$	0.999 3	3.7
BB209	$Y=122\ 089.45X+2\ 253$	0.999 0	4.1
聚溴联苯醚	线性关系	相关系数	最低检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$
BDE002	$Y=128\ 569.45X+1\ 245$	0.999 5	1.3
BDE008	$Y=254\ 536.77X+1\ 541$	0.999 4	1.2
BDE028	$Y=325\ 522.15X+5\ 641$	0.999 8	8.3
BDE047	$Y=457\ 895.36X+1\ 023$	0.999 6	4.6
BDE099	$Y=258\ 945.33X+2\ 013$	0.999 2	6.5
BDE153	$Y=451\ 262.26X+1\ 278$	0.999 3	9.2
BDE183	$Y=657\ 812.56X+3\ 212$	0.999 8	3.3
BDE203	$Y=214\ 589.44X+3\ 926$	0.999 4	7.1
BDE206	$Y=312\ 546.21X+1\ 285$	0.999 1	6.4
BDE209	$Y=294\ 516.37X+2\ 115$	0.999 1	6.5

### 3 结 语

针对 GC-MS 法分析电子电气产品中阻燃剂 PBBs/PBDEs 国际标准程序中存在的问题,笔者提出了新的解决方法,即采用 GC-NICI-MS 和 GC-EI-MS 联合使用,可大大提高色谱分析中对溴类阻燃剂的选择性;采用基质固相分散法(MSPD)也可较好地分离和消除 PCBs/PCNs 对 PBBs/PBDEs 的干扰,从而提高分析的灵敏度;通过回收率和 5 次重复测试相对误差分析,其回收率在 60%~98% 之间,相对误差在 10% 以内,检测物的含量在  $5\sim 10^4 \mu\text{g}/\text{kg}$  范围内呈良好的线性关系,相关系数  $r$  为 0.999~0.999 9,待测物的最低检出限低于  $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,说明方法具有较高的精密度,这为我国 EE 业遵守 RoHS 符合性实践提供了基础技术支持。

#### 参考文献:

[1] The European Parliament, Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment[J]. Official Journal of the European Union, 2003,27(1):19-37.  
 [2] ACKERMAN L K, WILSON G R, SIMONICH S L.

Quantitative analysis of 39 polybrominated diphenyl ethers by isotope dilution GC/low-resolution MS[J]. Analytical Chemistry, 2005,77(7):1979-1987.

[3] KATSUNORI A, KATSUYUKI Y. Application of a bioassay using DR-ecoscreen cells to the determination of dioxins in ambient air: A comparative study with HRGC-HRMS analysis [J]. Environmental Science Technology, 2009,43(19):7478-7483.  
 [4] BECHMANN B, GUTZKI F M, TSIKAS D. Sensitivity enhancement of a GC - MS - MS method for asymmetric dimethylarginine (ADMA) by plasma ultrafiltrate reduction [J]. Analytical Biochemistry, 2008,372(2):264-266.  
 [5] ZHANG B, LI X F, YAN B. Advances in HPLC detection-towards universal detection[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008,390(1):299-301.  
 [6] BACHER R, BALLSCHMITER K. Separation of polychlorodibenzo-p-dioxins and dibenzofurans on the new polar stationary phase DB dioxin [J]. Chromatographia, 1992,34:137-142.  
 [7] MATSUMURA T, TSUBOTA H, IKEDA Y, et al. Improving analytical confidence in the determination of PCBs in complex matrices by a sequential GC-MS approach [J]. Organohalogen Compounds, 1998(35):141.  
 [8] HALLGREN S, DARNERUD P O. Polybrominated

- diphenyl ethers (PBDEs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and chlorinated paraffins (CPs) in rats-testing interactions and mechanisms for thyroid hormone effects[J]. *Toxicology*, 2002, 177(2/3):227-243.
- [9] TADA Y, FUJITANI T, YANO N, et al. Effects of tetrabromobisphenol A, brominated flame retardant, in ICR mice after prenatal and postnatal exposure[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2006, 44(8):1408-1413.
- [10] ALLCHIN C, LAW R, ZEGERS B, et al. Method for the analysis of polybrominated diphenylethers in sediments and biota [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2001, 20(10):591-599.
- [11] RYAN R J, CONACHER H B S, PANOPIO L G, et al. Gas chromatographic separations of all 136 tetra- to octapolychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans on nine different stationary phases [J]. *Journal of Chromatography*, 1991, 541:131-183.
- [12] HALLDIN K, BERG C, BERGMA A, et al. Distribution of bisphenol A and tetrabromobisphenol A in quail eggs, embryos and laying birds and studies on reproduction variables in adults following in ovo exposure [J]. *Architectural Toxicological*, 2001, 75(10):597-603.
- [13] HERZKE D, KALLENBORN R, VETTER W, et al. Determination of bioaccumulative brominated flame retardants and natural halogenated compounds in eggs of Norwegian bird of prey [J]. *Organohalogen Compound*, 2001, 51:264-267.
- [14] VETTER W, ALDER L, KALLENBORN R, et al. Determination of Q1 an unknown organochlorine contaminant in human milk and further environmental samples[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 110(3):401-409.
- [15] MARSH G, HU J, JAKOBSSON E, et al. Synthesis and characterization of 32 polybrominated diphenyl ethers [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33:3033-3307.
- [16] 乌日娜, 牛乐, 胡虹. MSPD 和 SPE 两种方法前处理苹果(汁)中棒曲霉素的比较研究[J]. *食品工业科技*, 2008(5):277-280.
- WU ER-NA, LIU LE, HU HONG. A comparative study on the pretreatment of patulin in apple and apple juice with MSPD and SPE techniques[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2008(5):277-280.
- [17] 王艳红. 鸡肉中氟喹诺酮类残留 MSPD-HPCE 检测方法研究[M]. 安徽:安徽农业大学, 2008.
- [18] International Electronic Committee. Procedures for the determination of levels of lead, cadmium, mercury, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenylethers in electrotechnical products[S]. [S. l.]:IEC, 2005:8-91.
- [19] U. S. Environmental Protection Agency Office of Water Engineering and Analysis Division. EPA 1613: tetra-through octa-chlorinated dioxins and furans by isotopedilution HRGC /HRMS[S]. Washington D. C. : [s. n.], 1994.
- [20] US Environmental Protection Agency. Method 8270c, Semivolatile organic compounds by gas chromatography and mass spectrometry [EB/OL]. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3630c.pdf>.
- [21] 华丽, 侯汉娜, 吴田, 等. 电子电气产品中 PBBs/PBDEs 痕量分析[J]. *湖北第二师范学院学报*, 2010, 27(2):23-30.
- HUA LI, HOU HAN-NA, WU TIAN, et al. Determinations of trace PBBs/PBDEs contained in electronic and electrical products[J]. *Journal of Hubei University of Education*, 2010, 27(2):23-30.
- [22] SJODIN A, CARLSSON H, THURESSON K, et al. Flame retardants in indoor air at an electronics recycling plant and at other work environments [J]. *Environmental Science Technology*, 2001, 35(3):448-454.
- [23] SELLSTROM U, KIERKEGAARD A, JANSSON B. Polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from a Swedish river [J]. *Environmental Toxicology Chemistry*, 1998, 17(6):1065-1072.
- [24] MARTENS D, GFRERER M, WENZL T, et al. Unexpectedly high concentration of mycotoxins can be found in relation to the severity of the Fusarium[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002(372):562-568.
- [25] KISHIDA K, FURUSAWA N. Ingentaconnect matrix solid-phase dispersion extraction and high-performance liquid chromatographic determination of residual sulfonamides in chicken[J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 937(1):49-55.
- [26] LING Y C, HUANG I P. Multiresidue determination of pesticides in honey by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography with electron-capture detection [J]. *Chromatography*, 1995(40):259-266.
- [27] RODIL R, CARRO A M, LORENZO R A, et al. Multi-residue screening of chlorinated and brominated compounds from aquaculture samples using matrix solid-phase dispersion-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1071(1/2):93-98.
- [28] International Electronic Committee. Procedures for the determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated biphenyl ether) in electrotechnical products[S]. [S. l.]:IEC, 2005:32-34.