

热脱附-气相色谱质谱法测定电子电气产品 聚合物材料中多溴联苯和多溴联苯醚

余淑媛^{1,2}, 杨俊凡¹, 苏丹¹, 吴景武¹, 谢堂堂¹, 任聪^{*1}

(1. 深圳海关, 广东深圳 518067; 2. 深圳市检验检疫科学研究院, 广东深圳 518045)

摘要:多溴联苯(PBBs)和多溴联苯醚(PBDEs)为持久性的有机污染物,因此对电子电气产品聚合物材料中PBBs和PBDEs含量的测定和控制具有重要意义。以往在对其进行测定前常需先对样品进行前处理,操作较为繁琐或需样品量较大。实验采用热脱附方式将目标化合物从样品中脱附出来进入气质联用仪进行分析,只需mg级别样品量就可实现直接固体进样-气相色谱质谱法(GC-MS)对电子电气产品聚合物材料中PBBs和PBDEs的测定。对热脱附条件包括热脱附温度、热脱附时间、热脱附升温速率等进行了优化,结果表明,在优化的实验条件下,方法线性范围为100~2000mg/kg,相关系数为0.996以上,方法检出限在5.4~24.8mg/kg之间,定量限在18.0~82.6mg/kg之间。按照实验方法对聚丙烯标准物质ERM-EC591中PBBs和PBDEs进行7次平行测定,结果表明,对于含量高于定量限的PBBs和PBDEs,测定值与认定值基本吻合,测定结果的相对标准偏差(RSD)均小于15%。采用实验方法对20批电子电气产品聚合物材料中PBBs和PBDEs进行定性定量分析,并与标准方法GB/T 26125—2011附录A索氏萃取气相色谱质谱法的结果进行比对,结果表明,电子电气产品聚合物材料中PBBs和部分PBDEs的含量都在定量限以下,部分PBDEs的结果与标准方法的相对误差在3.7%~15.7%之间。

关键词:多溴联苯(PBBs);多溴联苯醚(PBDEs);电子电气产品;聚合物材料;热脱附;气相色谱质谱法

中图分类号:O657.7;O657.6

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2020)03-0025-07

多溴联苯(PBBs)和多溴联苯醚(PBDEs)这两类物质因其优异的阻燃效果,被广泛应用于塑料橡胶这些电子电气产品聚合物材料中,在这些产品的制造、使用、回收或抛弃的过程中,PBBs和PBDEs进入到空气、水、土壤中,成为到处扩散的持久性的有机污染物,对环境对人体造成严重伤害^[1-2]。为了保护环境以及人类生态健康,PBBs和PBDEs类有机污染物已被欧盟和中国等众多法律法规与标准列为限制使用的物质。2013年,欧盟颁布了RoHS指令《电子电气设备中限制使用某些有害物质指令》,该指令规定进入欧盟市场的8类电子电气产品聚合

物材料不得含有包括PBBs和PBDEs在内的6种有害物质,PBBs和PBDEs的最大允许限量为1000mg/kg。国标GB/T 26572也有相似要求。因此,测定电子电气产品聚合物材料中的PBBs和PBDEs具有重要意义。

目前对PBBs和PBDEs的分析大多集中于电子电气产品^[3]、纺织皮革制品^[4]、环境样品^[5-6]、动物样品^[7],主要采用气相色谱法^[8]、气相色谱质谱法^[7-9]、液相色谱法^[4]和液相色谱质谱法^[3]进行分析,这些方法在进样前均需进行繁琐的样品前处理,如采用索氏提取、微波萃取对样品中的目标物进行

收稿日期:2019-05-30

基金项目:国家重点研发计划(2018YFF0215502);国家质量监督检验检疫总局科技计划项目(2013IK018、2017IK249);深圳市标准化战略资金(2016BZYZHY0219)

作者简介:余淑媛(1976—),女,高级工程师,博士,主要从事消费品中有害物质的检测与研究;E-mail:szciqysy@126.com

*通讯联系人:任聪(1974—),男,高级工程师,硕士,主要从事电子电气产品中有害物质的检测与研究;E-mail:705533768@qq.com

提取,前处理时需要的溶剂量大,环境不友好且费时。值得指出的是通常使用的标准方法如 GB/T 26125—2011《电子电气产品 六种限用物质(铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴联苯醚)的测定》在进行定量分析前,为了充分提取样品中的 PBBs 和 PBDEs,样品需要被粉碎至 500 μm 以下,通常使用液氮粉碎,这一操作一般需要的样品量为几 g 到几十 g,对于样品量较少尤其是电子电气产品整机拆解的小部件样品很可能达不到实验所需的用量。虽然可以利用 X 射线荧光光谱法(XRF)^[10]对电子电气产品样品中的总溴进行筛选,但 XRF 不能对溴的存在状态进行准确识别。本文利用裂解器的热脱附功能,在选定的条件下将目标化合物从电子电气产品聚合物材料中脱附出来进入气质联用仪进行分析,建立了直接固体进样-气相色谱质谱法(GC-MS)测定样品中 PBBs 和 PBDEs 的方法。实验方

法基本不需使用有机溶剂,所需样品用量在 mg 级,应用于电子电气产品聚合物材料中 PBBs 和 PBDEs 的测定,结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

GCMS-QP2010Ultra 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司);EGA/PY-3030D 裂解器(日本岛津公司)。

实验所用 PBBs 和 PBDEs (AccuStandard 公司)的名称和纯度见表 1;7 种聚合物材料的原生塑胶粒,7 种聚合物材料分别为聚苯乙烯(PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚碳酸酯(PC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯(PP)、热塑性丁苯橡胶(SBS)及异戊二烯橡胶(IR);聚丙烯标准物质 ERM-EC591(欧盟标准局,含有部分 PBBs 和部分 PBDEs)。

表 1 实验所用的 PBBs 和 PBDEs

Table 1 PBBs and PBDEs used in the experiment

序号 No.	化合物名称 Compound name	纯度 Purity/%	序号 No.	化合物名称 Compound name	纯度 Purity/%
1	4-溴联苯	99.80	11	3-溴联苯醚	98.50
2	4,4'-二溴联苯	99.80	12	3,4'-二溴联苯醚	99.00
3	2,2',5-三溴联苯	98.10	13	2,4,4'-三溴联苯醚	99.00
4	2,2',5,5'-四溴联苯	99.90	14	2,3',4,4'-四溴联苯醚	99.50
5	2,2',4,5',6-五溴联苯	99.90	15	2,2',3,4,4'-五溴联苯醚	99.30
6	2,2',4,4',5,5'-六溴联苯	98.80	16	2,2',3,4,4',5'-六溴联苯醚	99.80
7	2,2',3,4,4',5,5'-七溴联苯	98.00	17	2,3,3',4,4',5,6-七溴联苯醚	99.00
8	2,2',3,3',4,4',5,5'-八溴联苯	99.90	18	2,3,3',4,4',5,5',6-八溴联苯醚	98.00
9	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯	96.20	19	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯醚	98.90
10	十溴联苯	99.90	20	十溴联苯醚	99.90

1.2 实验方法

1.2.1 脱附条件

热脱附温度为 340 °C,热脱附时间为 60 s,升温速率为 20 °C/min。热裂解/热脱附炉接口温度为 300 °C。

1.2.2 气相色谱条件

DB-1 色谱柱(15 m × 0.25 mm × 0.1 μm);升温程序:初温为 80 °C,以 20 °C/min 升至 300 °C,保温时间为 5 min;进样口温度为 300 °C;载气为高纯氦(纯度不小于 99.999%);载气控制方式:恒线速度为 52.1 cm/s,分流进样。

1.2.3 质谱条件

电离方式为电子轰击(EI);电离能量:70 eV;离子源温度:230 °C;色谱-质谱接口温度:320 °C;溶剂延迟时间:1.5 min;扫描范围:33~1000 amu;采用总离子流色谱图(TIC)定性分析;选择离子监测

(SIM)进行定量分析。

1.3 实验方法

1.3.1 参考阳性样品的制备

聚合物材料由于具有良好的绝缘性、稳定性以及品种多、易加工等特点广泛应用于电子电气产品中,为使电子电气产品遇火难燃或离火自熄,常在聚合物中添加 PBBs 和 PBDEs 类化合物作为阻燃剂进行改性^[11]。电子电气产品中常用的聚合物材料有 ABS、PS、PC、PMMA、PP、橡胶等。因此实验选择这 7 种聚合物材料为考察对象。PBBs 化学通式为 C₁₂H₍₀₋₉₎Br₍₁₋₁₀₎,PBDEs 化学通式为 C₁₂H₍₀₋₉₎Br₍₁₋₁₀₎O,两者相似,仅差一个氧原子,依溴原子数量不同分为 10 个同系组,均有 209 种同系物。鉴于相同溴原子个数同系组的各化合物结构基本一致,性质基本相同,仅选择同系组中的一个化合物作为代表。实验

选取不同溴原子数量的 PBBs 和 PBDEs 的 20 种化合物(见表 1)作为研究对象。

参考国际电工委员会标准 IEC 62321-8-2017 中 8.5.2 方法,将 PBBs、PBDEs 和聚合物材料采用有

机溶剂分别溶解,然后以一定比例混合,室温下将有机溶剂挥发,制备成相应的参考阳性样品。PBBs 和 PBDEs 可采用甲苯溶解,聚合物材料可用不同的有机溶剂溶解,所用溶剂参见表 2。

表 2 溶解聚合物材料所用的有机溶剂

Table 2 Organic solvents for dissolving different polymer materials

聚合物材料 Polymer materials	PS	ABS	PC	PMMA	PP	SBR	IR
有机溶剂 Organic solvents	二氯甲烷	丙酮	二氯甲烷	二氯甲烷	十氢萘或二甲苯	三氯甲烷	三氯甲烷

1.3.2 样品预处理

先将塑料、橡胶等聚合物样品用剪刀、钳子、冷冻研磨机等类似工具将样品碎成小块或粉末,备用。

1.3.3 样品的分析

称取 0.5 mg 样品置于样品杯中,按照选定的实验条件进行测定。参考阳性样品和样品空白(样品空白可选用空白样品杯或者 1.1 中的原生塑胶粒)的测定参照进行。

2 结果与讨论

2.1 热脱附条件的优化

利用裂解器的热脱附功能,在控制的加热条件下,使聚合物材料中 PBBs 和 PBDEs 得以脱附出来。对影响热脱附结果的实验条件如热脱附温度、热脱附时间、热脱附升温速率等进行了优化。除非另有说明,以下条件优化所用的样品为 PBBs 和 PBDEs 质量分数均为 1000 mg/kg 的参考阳性样品。

2.1.1 热脱附温度

裂解器的加热过程分为两个阶段,第 1 个阶段为热脱附过程,这一过程中聚合物材料中添加的有机物被脱附、“蒸发”出来,所检测到的产物不发生化学键的断裂;第 2 个阶段为热裂解过程,这一过程因为高温聚合物发生裂解,检测到的化合物是从聚合物材料下断裂下来的热裂解产物。控制裂解器的温度条件,可使其发生脱附或裂解反应。固定升温速率为 20 °C/min,分别设置裂解器温度为 100~700 °C 进行试验。结果表明:PBBs 和 PBDEs 在 340 °C 之前脱附完全,ABS、PS、PC、PMMA、PP、SBS、IR 分别在 380、360、480、350、420、350、400 °C 后开始裂解。脱附的目的是把 PBBs 和 PBDEs 从聚合物材料中脱附出来,当温度达到聚合物的裂解温度后,将产生大量裂解产物,可能干扰 PBBs 和 PBDEs 的分析,因此热脱附最高温度设置一般不超过聚合物的裂解温度。实验选择热脱附温度为 340 °C。

2.1.2 热脱附时间

固定热脱附的初始温度为 100 °C,升温速率为 20 °C/min,热脱附温度为 340 °C,依次以热脱附时间为 20、40、60、80、100 s 进行试验,结果见图 1。从图 1 中可以看出,随着热脱附时间从 20 s 增加到 60 s,大部分 PBBs 和 PBDEs 目标组分的峰面积也随之逐渐增大,但当热脱附时间从 60 s 继续增加到 100 s 时,大部分 PBBs 和 PBDEs 目标组分的响应基本趋于平稳,只有个别组分有所升高或下降,具体见图 1。其中,图 1 中标注的序号与表 1 相同序号的化合物对应。实验选择热脱附时间为 60 s。

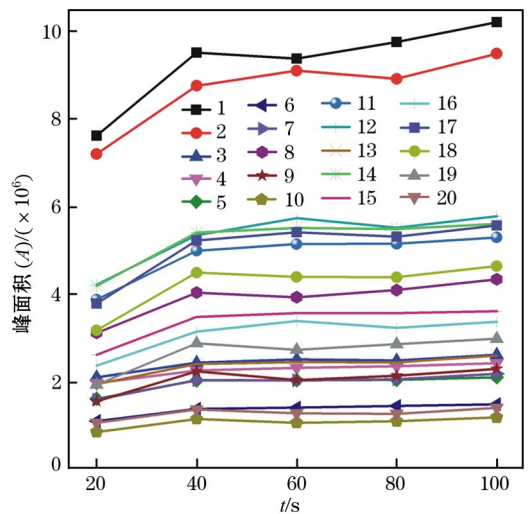


图 1 热脱附时间对峰面积的影响

Fig. 1 Effect of thermal desorption time on peak area

2.1.3 热脱附升温速率

按照实验方法,分别选取热脱附升温速率为 2 °C/min 和 20 °C/min 进行比较试验,结果见图 2。其中,图 2 中标注的序号与表 1 相同序号的化合物对应。从图 2 可以看出,当热脱附升温速率分别为 2 °C/min 和 20 °C/min 时,PBBs 和 PBDEs 目标组分的峰面积没有明显差异。为节省分析时间,实验选择热脱附升温速率为 20 °C/min。

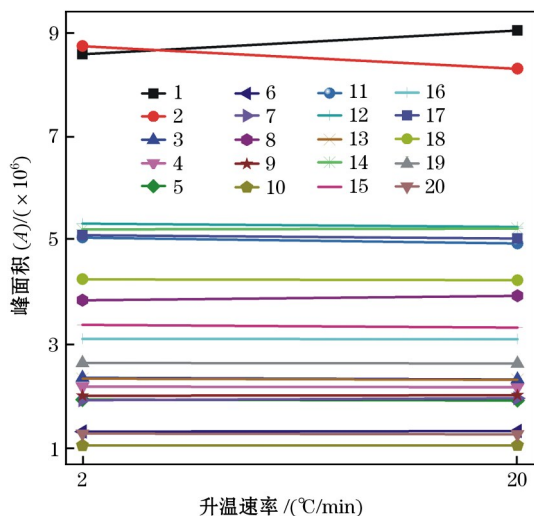


图 2 热脱附升温速率对峰面积的影响
Fig. 2 Effect of heating rate of thermal desorption on peak area

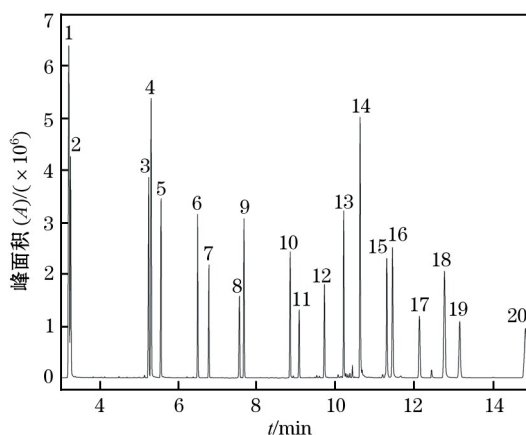


图 3 PBBs 和 PBDEs 质量分数均为 100 mg/kg 的参考阳性样品的典型色谱图
Fig. 3 Typical chromatograms of reference positive samples with mass fractions of PBBs and PBDEs of 100 mg/kg

2.2 保留时间与测定质荷比

在选定的实验条件下,对以 PS 材料为基体的 PBBs 和 PBDEs 质量分数均为 100 mg/kg 的参考阳性样品进行分析,其色谱图见图 3, 20 种化合物的保留时间和所监测离子的测定质荷比(m/z)见表 3。

2.3 方法的评价

2.3.1 线性范围和相关系数

采用 1.3.1 方法制备了 ABS、PS 等 7 种聚合物材料为基体的参考阳性样品校准系列(各 PBBs 和 PBDEs 的质量分数分别 100、200、500、1000、

表 3 PBBs 和 PBDEs 的保留时间与测定质荷比

Table 3 Retention time and the test mass-charge ratio for PBBs and PBDEs

峰号 No.	化合物 Compound	保留时间 Retention time/min	测定质荷比 The test mass-charge ratio	
			定性 Qualitative	定量 Quantitative
1	4-溴联苯	3.21	152,234	232
2	4,4'-二溴联苯	5.30	310,314	312
3	2,2',5-三溴联苯	5.56	230,311	390
4	2,2',5,5'-四溴联苯	6.78	389,470	310
5	2,2',4,5',6-五溴联苯	7.55	388,469	548
6	2,2',4,4',5,5'-六溴联苯	9.07	547,628	468
7	2,2',3,4,4',5,5'-七溴联苯	10.21	627,706	546
8	2,2',3,3',4,4',5,5'-八溴联苯	11.30	626,786	707
9	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯	12.12	704,863	784
10	十溴联苯	13.14	864,943	784
11	3-溴联苯醚	3.26	547,628	468
12	3,4'-二溴联苯醚	5.24	486,644	484
13	2,4,4'-三溴联苯醚	6.49	627,706	546
14	2,3',4,4'-四溴联苯醚	7.67	564,722	562
15	2,2',3,4,4'-五溴联苯醚	8.84	626,786	707
16	2,2',3,4,4',5'-六溴联苯醚	9.71	321,801	642
17	2,3,3',4,4',5,6-七溴联苯醚	10.62	704,863	784
18	2,3,3',4,4',5,5',6-八溴联苯醚	11.45	719,879	721
19	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯醚	12.76	864,943	784
20	十溴联苯醚	14.82	400,797	799

2 000 mg/kg),在选定的实验条件下考察 20 种 PBBs 和 PBEDs 的线性关系,以色谱峰面积(A)为纵坐标,以对应的质量分数(单位为 mg/kg)为横坐标绘制校准曲线。结果表明:在所测定的含量范围内,7 种材料中的 PBBs 和 PBDEs 均呈现良好的线性关系,相关系数 r 均达到 0.996 以上。

2.3.2 方法检出限和定量限

标准方法 GB/T 26125—2011^[11] 要求利用 GC-

MS 方法测定 PBBs 和 PBEDs 的方法检出限应不大于 100 mg/kg。为此,采用 1.3.1 节方法参照制备了 ABS、PS 等 7 种材料为基体的各 PBBs 和 PBEDs 的质量分数均为 100 mg/kg 的参考阳性样品,按照实验方法分别进行 7 次测定,计算标准偏差,参照参考文献[12]以其 3 倍标准偏差计算方法检出限,10 倍标准偏差计算定量限,结果见表 4。由表 4 可见,方法检出限在 5.4~24.8 mg/kg 之间,定量限在 18.0~

表 4 方法检出限和定量限

Table 4 Limit of detection and limit of quantification for the method

mg/kg

序号 No.	化合物 Compound	检出限 Limit of detection							定量限 Limit of quantification								
		PS	ABS	PC	PM	MA	PP	SBR	IR	PS	ABS	PC	PM	MA	PP	SBR	IR
1	4-溴联苯	14.9	15.0	14.7	12.3	10.2	15.0	15.9	49.7	50.0	49.0	41.0	34.0	50.0	53.0		
2	4,4'-二溴联苯	15.4	16.3	15.2	10.7	14.9	18.1	12.3	51.3	54.3	50.7	35.7	49.7	60.3	41.0		
3	2,2',5-三溴联苯	15.9	18.3	13.6	13.4	19.3	20.6	14.7	53.0	61.0	45.3	44.7	64.3	68.7	49.0		
4	2,2',5,5'-四溴联苯	13.7	14.7	14.1	12.2	15.7	16.3	17.1	45.7	49.0	47.0	40.7	52.3	54.3	57.0		
5	2,2',4,5',6-五溴联苯	16.8	17.1	16.6	9.9	16.3	22.1	8.2	56.0	57.0	55.3	33.0	54.3	73.7	27.3		
6	2,2',4,4',5,5'-六溴联苯	19.3	19.5	15.4	12.4	18.7	12.9	13.4	64.3	65.0	51.3	41.3	62.3	43.0	44.7		
7	2,2',3,4,4',5,5'-七溴联苯	21.6	10.6	13.7	24.3	24.8	14.1	8.0	72.0	35.3	45.7	81.0	82.6	47.0	26.7		
8	2,2',3,3',4,4',5,5'-八溴联苯	20.8	15.8	16.2	21.8	15.9	7.4	6.3	69.3	52.7	54.0	72.7	53.0	24.7	21.0		
9	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯	11.6	10.4	11.4	9.7	11.1	13.4	6.8	38.7	34.7	38.0	32.3	37.0	44.7	22.7		
10	十溴联苯	12.8	8.7	12.6	13.8	12.3	9.4	9.8	42.7	29.0	42.0	46.0	41.0	31.3	32.7		
11	3-溴联苯醚	6.1	6.2	6.8	9.1	8.8	8.7	9.2	20.3	20.7	22.7	30.3	29.3	29.0	30.7		
12	3,4'-二溴联苯醚	12.1	12.2	11.9	13.1	11.6	9.1	14.5	40.3	40.7	39.7	43.7	38.7	30.3	48.3		
13	2,4,4'-三溴联苯醚	8.1	8.2	10.7	9.1	10.4	13.1	15.2	27.0	27.3	35.7	30.3	34.7	43.7	50.7		
14	2,3',4,4'-四溴联苯醚	16.8	16.9	16.6	17.8	16.3	16.0	10.5	56.0	56.3	55.3	59.3	54.3	53.3	35.0		
15	2,2',3,4,4'-五溴联苯醚	7.8	7.9	7.6	8.8	7.3	13.5	12.4	26.0	26.3	25.3	29.3	24.3	45.0	41.3		
16	2,2',3,4,4',5'-六溴联苯醚	21.8	12.9	13.7	16.8	14.4	14.8	10.7	72.7	43.0	45.7	56.0	48.0	49.3	35.7		
17	2,3,3',4,4',5,6-七溴联苯醚	14.7	14.8	14.5	15.7	14.2	13.8	12.8	49.0	49.3	48.3	52.3	47.3	46.0	42.7		
18	2,3,3',4,4',5,5',6-八溴联苯醚	12.2	12.3	11.1	10.5	10.8	8.9	9.3	40.7	41.0	37.0	35.0	36.0	29.7	31.0		
19	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯醚	13.5	9.6	8.9	8.7	12.5	9.3	8.1	45.0	32.0	29.7	29.0	41.7	31.0	27.0		
20	十溴联苯醚	5.6	5.7	5.4	6.1	6.6	7.2	7.7	18.7	19.0	18.0	20.3	22.0	24.0	25.7		

82.6 mg/kg 之间。

3 样品分析

3.1 标准物质和参考阳性样品

按照实验方法,对聚丙烯标准物质 ERM-EC591 进行 7 次平行测定,对含量高于定量限的化合物进行定量分析,低于定量限的化合物做定性分析,测定结果见表 5。相同溴原子个数同系组的各化合物结构基本一致,性质基本相同,可以认为,相同浓度的同系组中每个化合物的峰面积基本一致。对于同系组中的不同化合物,采用相同的线性方程进行计算。由表 5 可见,ERM-EC591 中所含的 10 种化合物(2',3,3',4,4',6,6'-八溴联苯醚和 2,2',3,4,4',5,6,6'-八溴联苯醚因无法分离被视为 1 种)除 2,4,4'-三溴联苯醚因含量低于检出限未被检出外,其他 9

种均被检出,其中 7 种化合物含量高于定量限,这 7 种 PBBs 和 PBDEs 的平行 7 次测定结果的平均值与认定值基本吻合,相对标准偏差均小于 15%。同时采用实验方法对 100、500 和 2000 mg/kg 3 个含量水平的以 PS 为基体的参考阳性样品分别进行 7 次平行测定,20 种 PBBs 和 PBDEs 测定结果的相对标准偏差均小于 15%。

3.2 实际样品

采用实验方法对 20 批电子电气产品聚合物材料中 PBBs 和 PBDEs 进行定性定量分析,并与标准方法 GB/T 26125—2011 附录 A 索氏萃取气相色谱质谱法的结果进行比对,其中检测 PBBs 或 PBDEs 的样品共 5 批,结果见表 6。结果表明,电子电气产品聚合物材料中 PBBs 和部分 PBDEs 的含量都在定量限以下,实验方法对部分 PBDEs 平行测定 7 次结果的平均值与

表 5 聚丙烯标准物质 ERM-EC591 中 PBBs 和 PBDEs 的认定值和测定值

Table 5 Certified value and determination results of PBBs and PBDEs in polypropylene CRM of ERM-EC591

序号 No.	化合物 Compound	认定值 Certified/ (mg/kg)	测定值 Found/ (mg/kg)	平均值 Average/ (mg/kg)	相对标准 偏差 RSD/%
1	2,4,4'-三溴联苯醚	2.55±0.6	—	—	
2	2,2',4,4'-四溴联苯醚	245±23	249,273,362,318,360,291,310	309	13.7
3	2,2',4,4',6-五溴联苯醚	66±7	69,73,100,88,93,75,88	83	13.9
4	2,2',4,4',5-五溴联苯醚	320±40	355,362,468,415,423,377,416	400	10
5	2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚	44±1.0	检出,但在定量限以下		
6	2,2',4,4',5,6'-六溴联苯醚	26±0.6	检出,但在定量限以下		
7	2,2',3,4,4',5',6-七溴联苯醚	87±8	88,94,123,109,114,96,109	104	11.9
8	2,2',3,3',4,4',6,6'-八溴联苯醚+ 2,2',3,4,4',5,6,6'-八溴联苯醚	52±9	60,61,86,76,82,63,69	71	14.7
9	十溴联苯	740±80	740,777,911,812,851,788,800	813	6.8
10	十溴联苯醚	780±90	821,853,982,888,927,864,876	889	5.9

表 6 两种方法对电子电气产品聚合物材料中 PBDEs 的测定结果比对

Table 6 Determination results comparison of polybrominated diphenyl ethers in polymer materials of electronic and electrical products by two methods

样品 Sample	化合物 Compound	实验方法 Proposed method			标准方法测定值 Found by standard method/(mg/kg)	相对误差 Relative error/ %
		测定值 Found/ (mg/kg)	平均值 Average/ (mg/kg)	相对标准 偏差 RSD/%		
电器插头外皮 1	2,3',4,4'-四溴联苯醚	350,398,449,412,445,361,356	396	10.5	467	15.2
	2,2',3,4,4'-五溴联苯醚	338,390,436,403,433,349,348	385	12.7	333	15.7
	2,3,3',4,4',5,6-七溴联苯醚	440,432,376,430,472,380,382	416	8.9	453	8.2
	十溴联苯醚	1068,872,1150,981,998,824,809	957	13.4	1100	13.0
电器插头外皮 2	十溴联苯醚	469,597,557,631,581,462,455	536	13.6	498	7.6
电器插头外皮 3	十溴联苯醚	653,578,674,612,744,506,573	620	12.6	598	3.7
黑色塑胶部件	十溴联苯醚	713,625,753,729,746,611,625	686	9.2	757	9.4
白色塑胶外壳	十溴联苯醚	868,933,770,925,952,879,881	887	6.8	931	4.7

标准方法测定值的差值在 3.7%~15.7%之间(见表 6),同时也可见实际样品中易存在 PBDEs。

参考文献:

[1] AMELIA K, JONAS B, ULRIKA F. Identification of the flame retardant decabromodiphenyl ethane in the environment[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(12): 3247-3253.

[2] ANDREAS S, HAKAN C, KAJ T, et al. Electronics recycling plant and at other work environments[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(3): 448-454.

[3] 李佐卿, 俞雪钧, 殷居易, 等. 电子电气产品中多溴联苯和多溴二苯醚的高效液相色谱/串联质谱法测定[J]. 分析科学学报, 2007, 23(4): 421-423.

LI Zuo-qing, YU Xue-jun, YIN Ju-yi, et al. Determination of polybrominated biphenyls and polybrominated biphenyl ethers in electrical and electronic equipments by liquid chromatography/tandem mass spectrum [J]. Journal of Analytical Science, 2007, 23(4): 421-423.

种溴代阻燃剂[J]. 分析实验室, 2014, 33(1): 73-75.

ZHANG Rui, ZHANG Zhi-hui, LIU Zhuo-qin, et al. Determination of 20 kinds of brominated flame retardants in leather by HPLC method[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014, 33(1): 73-75.

[5] 王亚伟, 张庆华, 刘汉霞, 等. 高分辨气相色谱-高分辨质谱测定活性污泥中的多溴联苯醚[J]. 色谱, 2005, 23(5): 492-495.

WANG Ya-wei, ZHANG Qing-hua, LIU Han-xia, et al. Determination of polybrominated diphenyl ethers in sewage sludge by high resolution gas chromatography coupled with high resolution mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2005, 23(5): 492-495.

[6] Li Q, Loganath A, Chong Y S, et al. Determination and occurrence of polybrominated diphenyl ethers in maternal adipose tissue from inhabitants of Singapore[J]. Chromatography B-analytical Technologies in the Biomedical and Life Science, 2005, 819(2): 253-257.

[7] 林竹光, 张莉莉, 孙若男, 等. 动物肝脏中九种多溴联苯醚

- 残留量的 GC-NCI/MS 分析[J].分析试验室,2008,27(7):30-34.
- LIN Zhu-guang, ZHANG Li-li, SUN Ruo-nan, et al. Determination of nine polybrominated diphenyl ethers residues in animal liver by gas chromatography-negative[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2008, 27(7): 30-34.
- [8] 孙凤臻,戴尽璇.索氏萃取-GC-ECD法测定电子产品中多溴二苯醚[J].化工时刊,2011,25(1):141-143.
- SUN Feng-can, DAI Jin-xuan. Soxhlet extraction and GC-ECD for measurement of PBDEs in electronic products [J]. Chemical Industry Times, 2011, 25(1): 141-143.
- [9] 叶曦雯,牛增元,张清智,等.气相色谱-质谱法测定压敏胶及其制品中的多溴联苯与多溴二苯醚[J].分析测试学报,2013,32(10):1251-1253.
- YE Xi-wen, NIU Zeng-yuan, ZHANG Qing-zhi, et al. Determination of PBBs and PBDEs in pressure-sensitive adhesive and its products by GC-MS[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2013, 32(10): 1251-1253.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 26125—2011 电子电气产品六种限用物质(铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴联苯醚)的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [11] 涂逢樟. 食品与电器产品中多溴联苯和多溴联苯醚残留的气相色谱-质谱分析方法研究与应用[D]. 厦门: 厦门大学, 2007.
- [12] 田强兵. 分析化学中检出限和测定下限的探讨[J]. 化学分析计量(Chemical Analysis and Meterage), 2007, 16(3): 72-73.

Determination of polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in polymer materials of electronic and electrical products by gas chromatography-mass spectrometry with thermal desorption

YU Shu-yuan^{1,2}, YANG Jun-fan¹, SU Dan¹, WU Jing-wu¹

XIE Tang-tang¹, REN Cong^{*1}

(1. Shenzhen Customs, Shenzhen 518067, China; 2. Shenzhen Inspection & Quarantine Research Institute, Shenzhen 518045, China)

Abstract: Polybrominated biphenyls (PBBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) belong to persistent organic pollutants, so it was of great significance to determine and control the contents of PBBs and PBDEs in polymer materials of electronic and electrical products. In traditional methods, the sample should be pretreated before determination, which was cumbersome or relatively large amount of samples were required. After the target compounds were desorbed from the sample by thermal desorption and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), the determination of PBBs and PBDEs in polymer materials of electronic and electrical products by GC-MS with direct solid injection was realized with only mg-level amount of sample required. The thermal desorption conditions such as thermal desorption temperatures, thermal desorption time and heating rate were optimized. The results showed that the linear range was 100-2000 mg/kg with correlation coefficient higher than 0.996 under the optimized experimental conditions. The limits of detection were between 5.4 mg/kg and 24.8 mg/kg, and the limits of quantification were between 18.0 mg/kg and 82.6 mg/kg. The contents of PBBs and PBDEs in certified reference material of polypropylene (ERM-EC591) were determined for parallel 7 times according to the experimental method. The determination results were basically consistent with the certified values for PBBs and PBDEs when their contents were higher than the limits of quantification. The relative standard deviation (RSD, $n=7$) was less than 15%. Qualitative and quantitative analysis of PBBs and PBDEs in 20 batches of polymer materials of electronic and electrical products were carried out with the experimental method. The determination results were compared with those obtained by GC-MS with soxhlet extraction in appendix A of standard method of GB/T 26125-2011. The results showed that the contents of all PBBs and partial PBDEs in polymer materials of electronic and electrical products were below the limits of quantification. The relative errors of determination results of other PBDEs with those obtained by standard method were between 3.7% and 15.7%.

Key words: polybrominated biphenyls (PBBs); polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); electronic and electrical product; polymer material; thermal desorption; gas chromatography-mass spectrometry