



工作简报

气相色谱法测定电子产品中十溴联苯醚

涂逢樟^{1,2}, 林竹光^{2*}, 姚辉梅¹, 李小波², 彭淑女²

(1. 龙岩学院 化学与材料学院, 龙岩 364000;

2. 厦门大学 化学化工学院化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005)

摘要: 提出了气相色谱法测定电子产品中十溴联苯醚的方法。样品先后用甲苯超声提取和浓硫酸提取, 所得有机相经硅胶层析柱净化和二氯甲烷洗脱后, 以 PCB-103 为内标物, 采用气相色谱法, 用电子捕获检测器检测。十溴联苯醚与内标峰面积的比值对十溴联苯醚与内标物质量浓度比值在 0.01 ~ 10.0 mg · L⁻¹ 范围内呈线性, 检出限 (3S/N) 为 8.0 μg · kg⁻¹。方法用于电视机塑料外壳中十溴联苯醚的测定, 相对标准偏差 (n=5) 为 2.2% ~ 8.9%, 回收率在 92.1% ~ 95.3% 之间。

关键词: 气相色谱电子捕获检测器法; 十溴联苯醚; 电子产品

中图分类号: O657.7

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2010)05-0493-04

GC Determination of Decabromodiphenyl Ether in Electronic Products

TU Feng-zhang^{1,2}, LIN Zhu-guang^{2*}, YAO Hui-mei¹, LI Xiao-bo², PENG Shu-nü²

(1. Dept. of Chemistry and Material Science, Longyan College, Longyan 364000, China;

2. Dept. of Chemistry, College of Chem. and Chem. Eng., Key Lab. of Modern Analytical Science sponsored by the Ministry of Education, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Contents of decabromodiphenyl ether (BDE-209) in electronic products was determined by GC. The sample was extracted with toluene and con. H₂SO₄ in succession. The organic phase was purified and concentrated on silica-gel chromatographic column and eluted with dichloromethane. The dluate was used for GC-ECD analysis after adding PCB-103 as internal standard. Linear relationship between values of peak area ratios of the BDE-209 standard to internal standard and mass concentration of BDE-209 was obtained in the range of 0.01 - 10.0 mg · L⁻¹, with detection limit (3S/N) of 8.0 μg · kg⁻¹. The proposed method was applied to the analysis of plastic shells of TV-sets, giving values of RSD s (n=5) in the range of 2.2% - 8.9% and recovery in the range of 92.1% - 95.3%.

Key words: GC-ECD; Decabromodiphenyl ether; Electronic products

为降低火灾的发生频率和危害程度, 添加型的多溴联苯醚 (Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 作为一大类阻燃物质, 已经被越来越广泛地应用于各种消费产品尤其是电子产品中。如各种电视机和计算机的线路板, 各种电缆, 以及各种纺织品、塑料和家具产品中^[1]。然而, 电子电气产品废弃后, 若进行简单填埋、焚烧或没有任何预处理的回

收, 将会对环境造成严重的污染^[2-3]。欧盟于 2002 年 2 月颁布了关于报废电子电气设备指令 (WEEE) 和关于在电子电气设备中限制使用某些有害物质指令 (ROHS) 两项新指令。目前关于 PBDEs 的研究主要集中在水体、土壤、大气等环境和生物体的毒性方面^[4-5], 样品的前处理过程、净化过程和分析过程都存在较大的差异^[6], 常采用气相色谱-质谱联用法^[7-10]、气相色谱法^[11]和高效液相色谱法^[12-13]进行测定。其中同位素在线稀释高分辨率质谱法用于 PBDEs 的分析取得了较好的结果^[14], 但对设备和人员要求较高。本工作采用气相色谱法, 用电子捕获检测器测定了电子电气产品塑料部件中含溴阻燃

收稿日期: 2009-01-07

基金项目: 国家基础科学人才培养基金 (J0630429)

作者简介: 涂逢樟 (1977 -), 男, 福建长汀人, 讲师, 硕士, 主要从事毛细管电泳、色质联用的研究。

* 联系人

剂十溴联苯醚的含量。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 4890D 气相色谱仪,配⁶³Ni-ECD 电子捕捉检测器,HP 3398a 色谱工作站,自制的氮吹浓缩装置;自制的减压过滤装置。

硅胶粒径 75 ~ 150 μm,650 马弗炉中烘烤 4 h,使用前再于 140 烘箱中烘烤 2 h 以上,加 5% 超纯水去活,按质量比 1 : 1 加入浓硫酸,搅拌均匀,保存于密闭容器内。

内标物:PCB-103 质量浓度(100 ± 0.13) mg · L⁻¹,1 mL 规格密封于玻璃安瓿瓶中。

标准物质:十溴联苯醚粉末密封于玻璃瓶中。

十溴联苯醚标准溶液:用正己烷-二氯甲烷(1 + 1)混合试剂将十溴联苯醚标准物质配制成 40.0 mg · L⁻¹ 标准储备溶液;再根据分析需要,用正己烷配制成含 7.5 μg · L⁻¹ PCB-103 内标物的系列标准溶液。

正己烷和二氯甲烷均为色谱纯;无水硫酸钠为分析纯(650 马弗炉中烘烤 4 h)。

1.2 气相色谱分析条件

HP-5 毛细管柱(15 m × 0.53 mm,1.5 μm),氮气为载气(> 99.999%),柱头压 120 kPa,柱流量控制模式为恒压力,不分流进样 1.00 μL,分流阀开启时间 0.75 min,进样口温度 270,检测器温度 300。色谱柱升温程序:初温 110,以 8 · min⁻¹ 速率升至 300,保留 40 min。

1.3 试验方法

(1) 提取:根据样品拆解后各个部分材料的性质,将样品通过裁剪、破碎或冷冻粉碎等方式制得粒径小于 1 mm 的颗粒。称取样品 0.5 ~ 5.0 g 于离心试管中,加入甲苯 20 mL,置于超声波清洗器内水浴超声提取 20 min。提取液浓缩至 5 mL,加入浓硫酸 5 mL,振荡 5 min,以 3 000 r · min⁻¹ 转速离心 5 min,取出提取液,再用正己烷-丙酮(1 + 1)混合试剂 10 mL 分两次洗涤浓硫酸层,合并提取液,置于 40 恒温水浴中,氮吹浓缩至体积 5 mL 左右。

(2) 净化:在玻璃净化柱(20 cm × 1.5 cm)底先加入少许玻璃棉和 1 cm 厚的无水硫酸钠,再依次填入中性硅胶 1.0 g,浓硫酸酸化硅胶(浓硫酸与硅胶质量比 1 : 1) 4.0 g,中性硅胶 0.5 g,硝酸银硅胶 1.0 g,无水硫酸钠 2.0 g,轻轻敲实。先用正己烷

10 mL 预淋洗净化柱,弃去洗脱液;再将浓缩后的提取液转移至净化柱头部,用正己烷 10 mL 洗脱,再用二氯甲烷 30 mL 洗脱。待洗脱结束后将洗脱液置于 40 恒温水浴中,氮吹浓缩至 0.5 mL,然后加入 7.5 μg · L⁻¹ PCB-103 内标物的标准溶液 1.00 mL,转移至带刻度的测试瓶中,最终氮吹定容至 1.00 mL,低温密封保存测试液,按气相色谱分析条件进行测定。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理条件的选择

2.1.1 提取剂

试验以正己烷、丙酮、甲苯、二氯甲烷、乙醚、乙酸乙酯、丙酮-正己烷(1 + 1)混合溶剂为提取剂,比较了各种溶剂的提取效果。结果表明:采用丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯和丙酮-正己烷(1 + 1)混合溶剂作为提取剂时,电视机塑料外壳会全部溶解,提取效率较高,但同时也提取出更多的杂质,此时可以选用样品的溶剂同时又是目标物十溴联苯醚的溶剂来排除基体的干扰;而正己烷、乙醚作为提取剂时样品外观没有起什么变化,样品内部的十溴联苯醚目标物无法进入提取剂溶液中,提取效率较低。试验选择甲苯作为提取剂。

2.1.2 净化剂

试验比较了弗罗里硅土、中性氧化铝、硅胶及粉状活性炭 4 种常用吸附剂的净化效果。结果表明:含十溴联苯醚目标物的提取液经过复合硅胶柱净化,总体效果能够满足分析要求。试验选择硅胶作为净化剂。

2.1.3 洗脱剂

对十溴联苯醚目标物,若采用弱极性的洗脱剂(如正己烷),将消耗较多的溶剂,约 120 ~ 200 mL。试验中采用二氯甲烷作为洗脱溶剂,结果表明:二氯甲烷对十溴联苯醚目标物能达到最佳净化效果,用二氯甲烷 20 mL 能使大部分十溴联苯醚洗脱下来,但洗脱剂用量不宜超过 50 mL,否则色素等杂质也同时被洗脱,增加干扰。为保证目标物的回收率,试验选择二氯甲烷用量为 30 mL。

2.2 进样系统试验条件的优化

2.2.1 气化室温度

气化室温度是主要考虑的问题,它的设定不仅要参考试样组分的沸点及其分压,还要考虑色谱柱固定相和隔垫的最高使用温度。含溴阻燃剂阻燃的

特性决定了这些目标物在气相色谱分析过程中会因气化室温度太高而易于分解和降解,进样口温度太低又不能使目标物完全气化,所以必须选择合适的气化室温度。

在保持其他条件不变的前提下,分别测定在不同气化室温度下十溴联苯醚分解率的变化。结果表明:气化室温度高于 280 时,十溴联苯醚的分解率随进样口温度的升高而迅速增大;气化室温度为 260~270 时,十溴联苯醚的响应值最大,即其分解率为最小。虽然适当降低气化室温度有利于十溴联苯醚的分析,但通过连续运行空白溶剂发现,气化室温度低于 220 时,十溴联苯醚产生的后续交叉污染的程度也愈严重;当气化室温度为 220 时,依然存在较为明显的交叉污染,严重影响后续样品的分析;而当气化室温度高于 250 时,污染的情况可得到很好的改善。因此含溴阻燃剂的最佳气化室温度为 270 。

2.2.2 进样方式

采用不分流进样方式,可提高分析灵敏度,又能消除分流歧视效应带来的影响,适合残留 PBDEs 等痕量物质的分析要求。为了克服溶剂峰拖尾现象,试验中采用瞬间不分流进样方式,比较了不同的瞬间不分流时间 0.20,0.40,0.75,1.30,2.00 min 对十溴联苯醚响应值的影响,试验结果表明:分流阀开启时间为 0.75 min 时,响应值最大,峰形较好。

2.3 分离系统试验条件的优化

2.3.1 色谱柱

色谱柱是气相色谱的核心部件。毛细管柱具有填充柱无法比拟的高柱效能和高分离效率等特点,毛细管柱的固定液类型是持久性污染物分析中首要考虑的因素,目前可选的固定液有近 200 种,但应用最广泛的是侧链为甲基或被其他基团取代的聚硅氧烷类固定液。多溴联苯醚的极性都较小,适宜采用弱极性固定液。

毛细管柱的规格(柱长、内径和固定液膜厚)也是影响色谱分离效率的主要因素。色谱柱越长越能分离组成复杂的试样,但分析时间也加长,价格也更高,十溴联苯醚分解速度也加快;内径越小柱效越高,但柱容量却变小;厚液膜会改善分离效果,但柱流失也同时增加,所以选择毛细管柱及其固定相时应该综合考虑以上几个参数。

试验选择固定液为 5% (质量分数) 苯基-95% (质量分数) 甲基聚硅氧烷的 HP-5 商品毛细管柱,

其规格为 15 m (柱长) \times 0.53 mm (内径) \times 1.5 μ m (膜厚)。

2.3.2 色谱柱温度

试验采用 15 m 的短柱,同时将柱箱温度迅速升至 HP-5 柱最高使用温度,从而使十溴联苯醚在较短的时间内流出,这样既防止了十溴联苯醚在色谱柱中停留时间过长而造成降解,又提高了分析效率。试验比较了不同柱温 280,290,300 下十溴联苯醚的响应值。试验表明:柱温越低,十溴联苯醚保留时间越长、色谱峰形越矮、峰展宽越大;柱温越高,十溴联苯醚保留时间越短、色谱峰形越高、峰展宽越小,但是 HP-5 商品毛细管柱长期运行在 300 以上将造成较大的柱流失,甚至损坏毛细管柱。试验选择柱温为 300。每次试验前应空跑基线数次,以赶净进样口、色谱柱、检测器中空气等残留,使色谱柱流失恒定,从而获得较低的基线水平。

2.4 电子俘获检测器的参数设定

电子俘获检测器使用过程中除要设定合适的辅助气和阳极清洗气流量外,还要设定合适的温度。电子俘获检测器温度规定不能低于 250,否则检测器的性能不容易恒定。试验中将电子俘获检测器温度设定为 300,与柱程序升温的最高温度相等,这样既防止了柱内流出物遇冷后凝聚于检测器内,又保证了检测器的性能稳定。

2.5 工作曲线与检出限

按仪器分析条件对 0.01~10.0 mg \cdot L⁻¹ 十溴联苯醚系列标准溶液分别进样 1.00 μ L 进行测定,以十溴联苯醚与内标物的峰面积比值对十溴联苯醚与内标物的质量浓度比值作线性回归分析,线性回归方程为 $y = 0.0308x - 0.0601$,相关系数为 0.9994。方法的检出限(3S/N)为 8.0 μ g \cdot kg⁻¹。

2.6 方法的回收率和精密度

称取电视机塑料外壳样品 0.1 g,加入不同浓度的含 7.5 μ g \cdot L⁻¹ PCB-103 内标物的十溴联苯醚标准溶液,按试验方法进行样品处理,按仪器工作条件进行测定,当标准加入量分别为 100,800,1000 μ g \cdot kg⁻¹,测得回收量为 83.6,460.5,953.0 μ g \cdot kg⁻¹,计算得回收率分别为 93.6%,92.1%,95.3%,相对标准偏差(n=5)分别为 8.9%,7.8%,2.2%。

2.7 样品分析

选择电视机外壳等样品,按试验方法测定十溴联苯醚含量,测定结果分别为 0.0044% (1[#]),

0.572 7 % (2[#])。

欧盟 ROHS 指令明确规定 PBDE s 的最大允许含量为 0.1 % (即 1 000 mg · kg⁻¹)。从分析结果可以看出:电视机外壳 2 号样品中十溴联苯醚的含量为欧盟 ROHS 指令规定最大限值的 5.7 倍,而电视机外壳 1 号样品中十溴联苯醚的含量相对较低;某品牌电线电缆塑料绝缘部分和某地毯中未检测到十溴联苯醚 (或低于检出限);同时发现电线电缆样品的色谱图前半部分 (五溴联苯醚出峰位置) 出现一族很大的色谱峰,但通过前期建立的 PBDE s 气相色谱-负离子化学源-质谱法进行确证,并未发现溴系阻燃剂的存在,疑为多氯联苯类阻燃剂。

参考文献:

[1] KALANTZI O I, MARTIN F L. Different levels of polybrominated diphenyl ethers (PBDE s) and chlorinated compounds in breast milk from two U. K. regions[J]. Environ Health Persp, 2004, 112(10):1085-1091.

[2] 陈多宏,李丽萍,毕新慧,等. 典型电子垃圾拆解区大气中多溴联苯醚的污染[J]. 环境科学, 2008, 29(8): 2105-2110.

[3] 李英明,王桂斌,王亚,等. 电子垃圾拆解地大气中二噁英、多氯联苯、多溴联苯醚的污染水平及相分配规律[J]. 科学通报, 2008, 53(2):165-171.

[4] POLO M, GOMEZ-NOYA G, QUINTANA J B. Development of a solid-phase microextraction gas chromatography/ tandem mass spectrometry method for polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in water samples[J]. Anal Chem, 2004, 76(4):1054-1062.

[5] SJODIN A, JONES R S, LAPEZA C R. Semiauto-

mated high-throughput extraction and cleanup method for the measurement of polybrominated diphenyl ethers, polybrominated biphenyls and polychlorinated biphenyls in human serum[J]. Anal Chem, 2004, 76(7):1921-1927.

[6] 宋晟. ROHS 指令中多溴联苯、多溴联苯醚的前处理研究[J]. 计量与测试技术, 2009, 36(3):28-29.

[7] 薛秋红,牛增元,李艳秋,等. GC/MS 法测定电子电气塑料件中的限用含溴阻燃剂[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(7):50-53.

[8] 罗峰. 气相色谱-质谱测定塑胶中多溴联苯和多溴联苯醚[J]. 光谱实验室, 2008, 25(1):23-27.

[9] 许骅,方能虎,卫碧文,等. ABS 塑料中阻燃剂多溴联苯醚的检测方法[J]. 理化检验-化学分册, 2009, 45(1):63-65.

[10] 王丽琴,蒋京鑫,柯桢. 气相色谱-质谱联用仪测定电子产品中多溴联苯和多溴联苯醚[J]. 分析仪器, 2009, 2:21-24.

[11] 邵玉婉,邵超英,张琢. 气相色谱法测试纺织品中多溴联苯阻燃剂[J]. 印染, 2008, 19:30-34.

[12] 王成云,杨左军,张伟亚. 微波辅助萃取-高效液相色谱法测定塑料中的溴系阻燃剂[J]. 塑料助剂, 2006, 56(2):39-43.

[13] 王成云,杨左军,张伟亚. 塑料中溴系阻燃剂的高效液相色谱法测定[J]. 深圳职业技术学院学报, 2006(1):31-36.

[14] VETTER W A. GC/ ECI-MS method for the identification of lipophilic anthropogenic and natural brominated compounds in marine samples chromatographic and ionization properties of polybrominated diphenyl ethers using GC- High Resolution MS with metastable atom bombardment and electron impact ionization[J]. Anal Chem, 2001, 73(20):4951-4957.

(上接第 492 页)

表 4 样品分析结果对比

Tab. 4 Comparison of analytical results of sample

元素	本法测定值 w/ %	电位滴定法测定值 w/ %	RSD / %
Cr	15.42	15.25	0.50
Ti	2.48	2.505	0.23
Nb	1.00	1.022	0.092
Al	0.74	0.761	0.36
Fe	6.58	6.638	0.19
B	0.005 1	-	1.37

当的测定数据,并且实现了对多种元素的同时分析,

节约了分析时间,提高了工作效率。

参考文献:

[1] 王刚,张秉刚,冯吉才,等. 镍基高温合金叶片焊接修复技术的研究进展[J]. 焊接, 2008(1):20-23.

[2] BETTERIDGE W, HESLOP J. The nimonic alloys [M]. 2nded. London: Edward Arnold, 1974.

[3] 倪雪飞. 高温合金分析的进展[J]. 理化检验-化学分册, 1997, 33(8):38-41.

[4] 叶苑才,孟广政,杨菊亭,等. ICP-AES 法在钢铁及其合金分析中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 1991, 11(4):61-70.