

使用Iontec Z10 GC-MS 测试多溴二苯醚

作者 柴美云 邓小辉 上海艾恩质谱仪器有限公司



前言

多溴二苯醚（PBDEs）是一种广泛用于电子电气产品中的溴代阻燃剂，在自然环境中难以降解，具有神经损害、内分泌干扰等高毒性累计损害的特点。PBDEs 因其分子量大、易高温热分解，一直是 GCMS 分析的难点之一。

参照中华人民共和国国家标准 GBT 39560.12-2024 《电子电气产品中某些物质的测定第 12 部分：气相色谱-质谱法同时测定聚合物中的多溴联苯、多溴二苯醚和邻苯二甲酸酯》，使用艾恩质谱 Z10 GCMS 对多溴二苯醚进行分析，分离度、线性、重现性和检出限都表现优秀。

实验部分

标准品配置

本文所用的标准品如下：

十种多溴二苯醚，溶剂甲苯，浓度 50 mg/L，品牌 BePure。标记物二溴八氟联苯（DBOFB），溶剂甲苯，浓度 50 mg/L，品牌安谱瑾世。内标十氯联苯 PCB209，溶剂甲苯，浓度 50 mg/L，品牌安谱瑾世。使用甲苯（≥99.9，农残级，品牌国药）逐级将多溴二苯醚和标记物 DBOFB 稀释至 0.05mg/L、0.15mg/L、0.25mg/L、0.35mg/L 和 0.45 mg/L 的混合标准溶液。内标浓度均为 0.2mg/L。

仪器

Z10 气质联用仪参数设置如下表 1。

表 1. Z10 气质联用仪设置参数

配有自动进样器的 Z10 气相色谱参数	
衬管	单锥，4 mm 内径，不带玻璃毛
色谱柱	DB-5HT，15 m × 0.25 mm × 0.1 μm
进样口	310°C，不分流，进样量 1μL
色谱柱气路	He 载气，恒流模式，1.5mL/min
柱温箱程序	初始温度 80°C，保持 1min，以 20°C/min 的速率升到 340°C，保持 2min
载气设置	吹扫时间 0.6min，吹扫流量 70mL/min； 载气节省时间 3min，节省流量 20mL/min
Z10 质谱参数	
扫描模式	定性 SCAN，定量 SIM，定性定量离子见下表 2
溶剂延迟	3min
传输线温度	320°C
离子源温度	300°C
扫描质量	120 Da~970 Da
扫描速率	4000 Da/sec

表 2. 多溴二苯醚采集参数

编号	化合物	CAS 号	分子式	保留时间	离子：定量离子*	分组
1	4-溴二苯醚	101-55-3	C ₁₂ H ₉ BrO	4.95 5	*141.0 / 248.0	1
2	4,4'-二溴八氟联苯	10386-84-2	C ₁₂ B ₂ F ₈	4.96 2	*296.0 / 456.0	1
3	4,4'-二溴二苯醚	2050-47-7	C ₁₂ H ₈ Br ₂ O	6.51 4	168.0 /*328.0	2
4	2,4,4'-三溴二苯醚	41318-75-6	C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	7.63 4	*248.0 / 408.0	3
5	2,2',4,4'-四溴二苯醚	5436-43-1	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	8.68 0	*325.8 / 483.6	4
6	2,2',4,4',6-五溴二苯醚	189084-64-8	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	9.43 4	403.8 /*561.6	5
7	十氯联苯 PCB 209	2051-24-3	C ₁₂ Cl ₁₀	10.0 23	*214.0 / 356.0	6
8	2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	207122-15-4	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	10.2 39	483.6 /*643.5	6
9	2,2',3,4,4',5',6'-七溴二苯醚	207122-16-5	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	11.3 46	561.6 /*721.4	7
10	2,2',3,4,4',5,5',6'-八溴二苯醚	337513-72-1	C ₁₂ H ₂ Br ₈ O	12.3 94	641.5 /*643.5	8
11	2,2',3,3',4,4',5,5',6'-九溴二苯醚	63387-28-0	C ₁₂ HBr ₉ O	13.4 46	*719.4 / 879.2	9
12	十溴二苯醚	1163-19-5	C ₁₂ Br ₁₀ O	14.2 70	*799.3 / 959.1	1 0

结果与讨论

线性

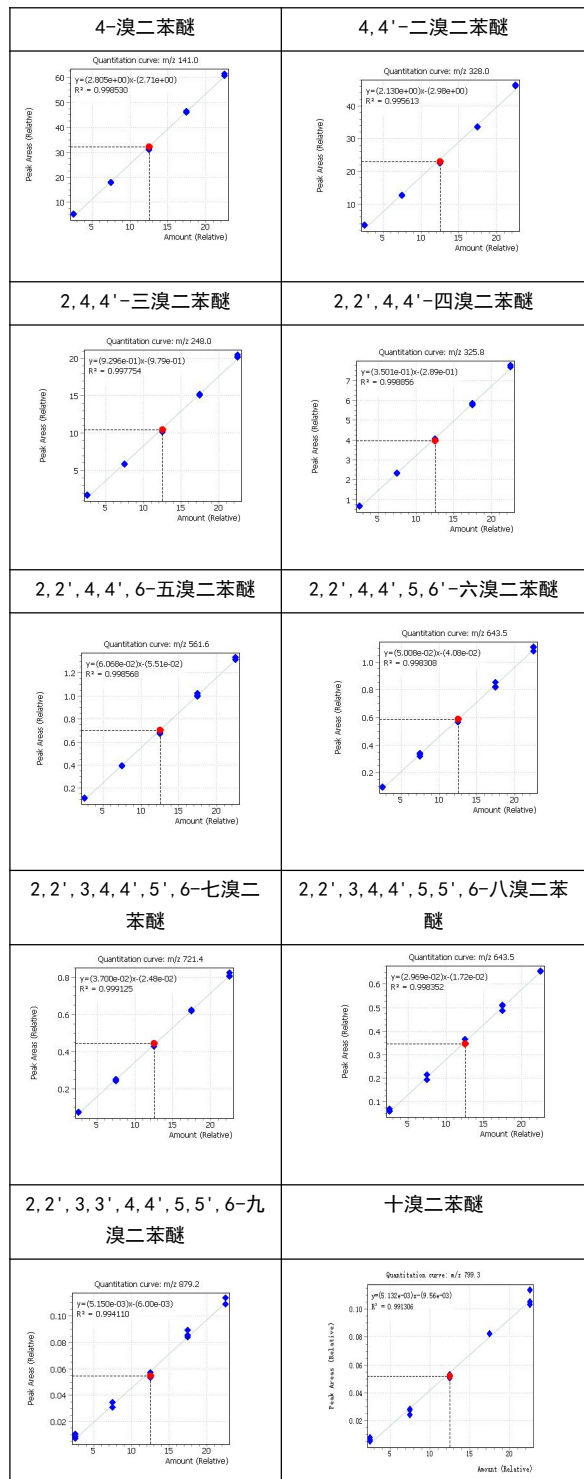


图 1. 多溴二苯醚线性图（内标法，线性范围 50-450ug/L）

对浓度为 0.05mg/L、0.15mg/L、0.25mg/L、0.35mg/L、和 0.45 mg/L 的混合标准溶液进行分析，绘制校准曲线。10 种多溴二苯醚，以及标记物 4,4'-二溴八氟联苯的相关系数如图 1 所列。所有化合物均

在 0.05-0.45 mg/L 内表现出良好的线性，所有化合物的判定系数 $R^2 \geq 0.991$ 。

重现性

表 3. 峰面积及保留时间重现性

编号	化合物	峰面积 RSD, % (n=8)		保留时间 RSD, % (n=8)	
		0.05m g/L	0.45m g/L	0.05m g/L	0.45mg /L
1	4-溴二苯醚	1.315	0.769	0.021	0.028
2	4,4'-二溴八氟联苯	1.486	0.771	0.019	0.026
3	4,4'-二溴二苯醚	2.555	1.037	0.023	0.023
4	2,4,4'-三溴二苯醚	2.776	1.035	0.012	0.015
5	2,2',4,4'-四溴二苯醚	2.369	2.993	0.012	0.015
6	2,2',4,4',6-五溴二苯醚	3.648	1.024	0.010	0.013
7	PCB 209	2.509	1.979	0.009	0.015
8	2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	1.328	2.983	0.009	0.010
9	2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚	2.306	1.092	0.011	0.011
10	2,2',3,4,4',5,5',6-八溴二苯醚	2.554	1.976	0.010	0.011
11	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴二苯醚	6.732	4.748	0.011	0.007
12	十溴二苯醚	12.74	5.847	0.010	0.012

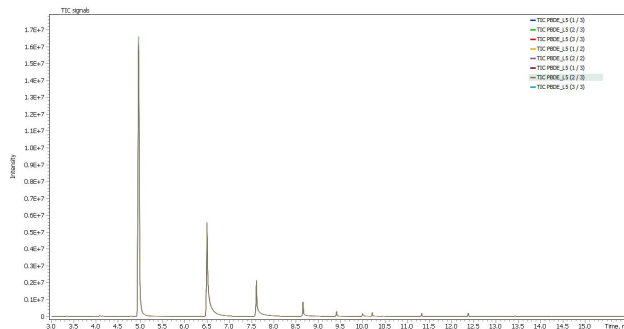


图 2. 0.05mg/L 连续 8 针叠加图

分别取 0.05mg/L 和 0.45mg/L 的多溴联苯醚混合标准溶液进行重现性测试，峰面积及保留时间重现性见表 3。0.05mg/L 连续 8 针叠加图见图 2。

所有化合物 0.05 mg/L 连续 8 针峰面积 RSD 均小于 13%，所有化合物 0.45 mg/L 连续 8 针峰面积 RSD 均小于 6%，满足《GBT 39560.12-2024/IEC 62321-12:2023 电子电气产品中某些物质的测定 第 12 部分

气相色谱-质谱法测定聚合物中的多溴联苯、多溴二苯醚和邻苯二甲酸酯》RSD 均小于 15% 要求。所有化合物 0.05 mg/L 和 0.45 mg/L 连续 8 针保留时间 RDS 均小于 0.03%。

仪器检出限

本文采用浓度为 0.05 mg/L 的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。在自由度 $n=7$ 、 $\alpha=0.01$ （置信区间为 99%）时，计算得到多溴二苯醚 IDL 如图 3 所示。所有化合物的 IDL 均小于 20ug/L。

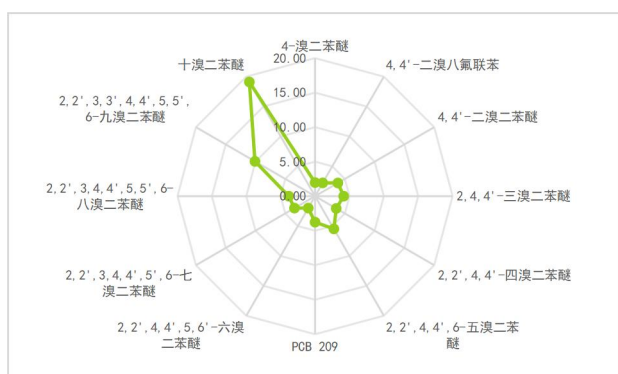


图 3. 多溴二苯醚检出限

结论

使用艾恩在 Z10 GCMS 分析多溴二苯醚，结果表明，Z10 GCMS 具有良好的线性和重复性，所有化合物的 R^2 均大于 0.991。0.05 mg/L 连续 8 针峰面积 RSD 均小于 13%，满足 GBT 39560.12-2024 小于 15% 要求。所有化合物 0.05 mg/L 和 0.45 mg/L 连续 8 针保留时间 RSD 均小于 0.03%。

参考文献

1. GBT 39560.12-2024/IEC 62321-12:2023 电子电气产品中某些物质的测定 第 12 部分气相色谱-质谱法测定聚合物中的多溴联苯、多溴二苯醚和邻苯二甲酸酯