

液相色谱质谱法快速检测塑料中的六溴环十二烷

Rapid Determination of Hexabromocyclododecane in Plastics samples

郇宇, 杨总, 秦孟姣, 郭立海

SCIEX 应用支持中心

Key words: Hexabromocyclododecanes, LC-MS/MS, TEM optimization, Plastics and Polymers

引言

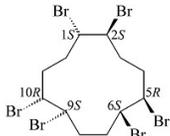
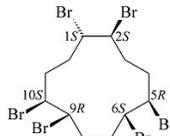
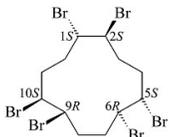
六溴环十二烷(hexabromocyclododecanes, HBCDs)是一种通过环十二烷三烯溴化反应而成的溴代阻燃剂。HBCDs存在多种异构体,但商品化的HBCDs主要包含三种1,2,5,6,9,10-HBCD(CAS号3194-55-6)的立体异构体,分别为 α -HBCD、 β -HBCD和 γ -HBCD,它们的结构式及CAS号见表1。HBCDs为常用的溴代阻燃剂,曾广泛应用于纺织品、电子产品、家具和建筑材料中。HBCDs具有强疏水性、生物蓄积性、长距离迁移性与持久性;毒理学研究表明,HBCDs具备内分泌干扰作用、发育神经毒性和甲状腺毒性,会诱导基因重组引发癌症等疾病。2013年,HBCDs被列入《斯德哥尔摩公约》的持久性有机污染物清单中,2018年,我国将其列为优先限用物质,2023年重点管控新污染物清单也包括多种HBCDs,目前HBCDs已经在我国全面禁止使用。

HBCDs在170-240度之间受热降解,其检测方法需考虑温度对结果稳定性的影响;2011-2018期间的多篇行业标准,都使用了液相色谱质谱方法检测食品、纺织品、高聚物以及环境样品中的HBCDs,采用ESI负模式,其子离子为特征性的溴离子;以上标准采用的离子源加热器温度在300-500度之间,本实验的研究表明:对于HBCDs这类热不稳定的化合物,需要根据采用的实验条件有针对性的优化离子源温度以获得最佳灵敏度。

六溴环十二烷易溶于丙酮、二氯甲烷和正己烷等溶剂中,从样品中提取HBCDs一般采用上述溶剂或它们的混合溶液。本实验发现采用丙酮提取,能完全溶解待测泡沫塑料样品,达到最好的提取效果;但溶解的塑料成分和液相色谱常用的甲醇、乙腈流动相都不相溶,需要用较为复杂的SPE净化除去这些共提取物;经过

充分优化后液质方法的灵敏度很高,而待测样品中HBCDs的含量通常较高(实测样品中在0.2~20000 mg/kg之间),可以通过乙腈大比例稀释的前处理方式沉淀共提取的塑料成分,实现对塑料样品中HBCDs的快速检测。

表1. 常见HBCDs的结构和理化性质

名称	CAS号	结构式	水中溶解度 ($\mu\text{g/L}$)	Log Kow
α -HBCD	134237-50-6		48.8	5.38
β -HBCD	134237-51-7		14.7	5.47
γ -HBCD	134237-52-8		2.10	5.80

实验方法:

1. 样品前处理

称量0.1-0.3克的塑料样品,以5毫升的丙酮溶解,取上清液用乙腈稀释5-50倍;离心沉淀析出的共提取的塑料成分,取上清液液质分析(如果浓度超出范围,可以进一步稀释)。

2. 液相色谱方法

流动相A: 5 mM 乙酸铵水溶液

流动相B: 乙腈:甲醇 (15:85)

色谱柱: 飞诺美 Kinetex C18, 2.6 μm , 3.0 \times 50 mm

液相色谱梯度:

时间 /min	流速 (ml/min)	A相 (%)	B相 (%)
0.0	0.5	30	70
0.5	0.5	30	70
2.0	0.5	5	95
5.1	0.5	5	95
5.3	0.5	30	70
7.0	0.5	30	70

3. 质谱方法

电喷雾离子源, 负电离模式

参数	设定值
喷雾电压IS	-4500V
气帘气CUR	25psi
气化温度TEM	280° C
喷雾气GS1	50psi
辅助加热气GS2	60psi
碰撞气CAD	Medium

MRM (多反应监控) 模式采集数据, MRM参数:

母离子 Q1	子离子 Q3	去簇电压DP/V	碰撞电压CE/V
640.6	79	-66	-45
640.6	81	-66	-45

HBCDs的多种异构体, 其MRM碎裂模式相同, 都是[M-H]⁻·Br⁻, 参数也基本相同

结果与讨论

1. 最佳离子源温度的优化

由于HBCDs热裂解, 其质谱信号灵敏度受离子源气化温度TEM影响最大, 本实验中采用FIA模式优化相同液相条件下的最优TEM值, 在160~360度之间, HBCDs的峰面积随温度变化先上升再下降, 最佳值在280度左右, 如图所示; 本实验内部的多次实验证明, 最优温度约在200-300度之间 (明显低于标准中的设定值)

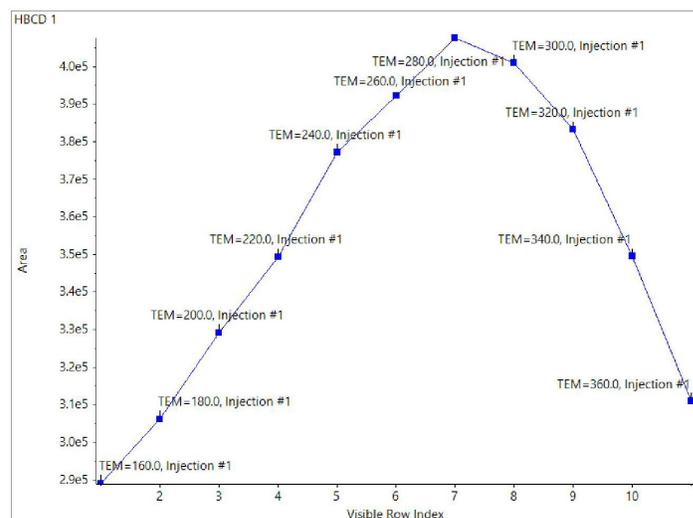


图1. 色谱峰面积随气化温度变化趋势图

2. 色谱条件的选择

HBCDs为弱极性化合物, 其色谱保留很强, 而 α -、 β 和 γ -HBCD三个异构体的水-辛醇分配系数有差异 (对应的水中溶解度也差别较大, 见表1) 通常都能色谱分开, 顺序为 α -、 β 和 γ -HBCD依次出峰, 而商品化的HBCDs中 γ -HBCD占绝大部分 (本次实验用的工业标准品中, 90%为 γ -HBCD)。本实验为了加速HBCDs的洗脱, 采取70%有机相起始的梯度, 仍实现了三个异构体的完全分离, 见色谱图1。HBCDs在ESI负离子模式下检测, 建议使用中性或偏碱性的流动相体系, 本实验中使用5 mM的乙酸铵水溶液为A相, 能满足灵敏度的要求; SCIEX其它技术文摘也有采用0.02%氨水溶液作为A相的, 灵敏度更高, 但要注意色谱柱的耐碱能力。

3. 线性范围

本实验采用工业的混合HBCDs为标准品，其中 γ -HBCD占90%，以 γ -HBCD对应色谱峰作曲线，在0.05-20 ng/mL的范围内线性良好， $R>0.997$ ；折算到塑料样品中可以检测到10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的HBCDs。

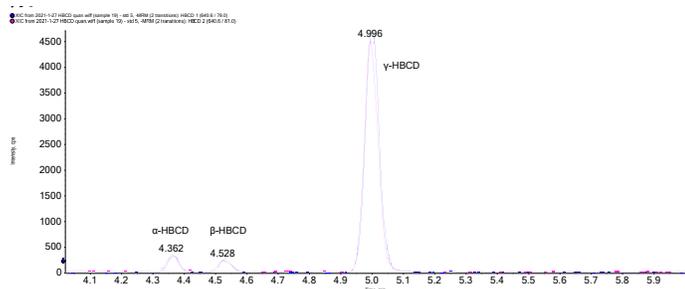


图2. 1.0ng/mL六溴环十二烷标准溶液色谱图，HBCDs的两个MRM通道离子为溴79/81阴离子，强度几乎完全相同，如图中蓝色和粉色色谱曲线所示。

4. 回收率和平行性

在空白塑料样品中加入一定浓度HBCDs标准液，得到提取后对应浓度为0.1, 0.5和2.0 ng/mL的加标样品溶液，三次平行的回收率分别为：78.3%、88.4%和91.5%。0.1 ng/mL HBCDs质控溶液的六次平行进样，峰面积RSD 4.5%

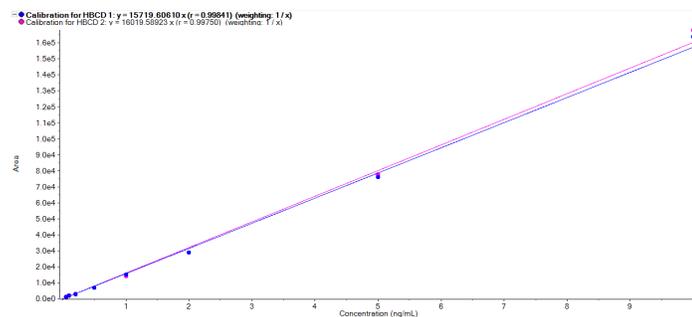


图3. HBCDs 0.05-20 ng/mL标准曲线 $R>0.997$

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2024 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-33496-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话：010-5808-1388
传真：010-5808-1390
全国咨询电话：800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话：021-2419-7201
传真：021-2419-7333
官网：sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话：020-8842-4017

官方微信：SCIEX-China

5. 实际样品的检测

初步测试了五类不同的泡沫塑料样品，其HBCDs的含量在0.25-18000 mg/kg之间，对较高含量的塑料样品，根据需要对提取液作多次稀释。

总结

本次实验建立了丙酮提取和沉淀净化，液质检测塑料样品中六溴环十二烷的方法；优化了色谱和质谱条件；方法灵敏度高、稳定性好，适用于上述塑料类包装材料中六溴环十二烷的快速检测。

参考文献

- RUO-MKT-02-9998-ZH-A水中六溴环十二烷和四溴双酚A的快速分析检测（SCIEX技术文摘）
- 六溴环十二烷的样品前处理和检测方法研究进展，《色谱》2022年第40卷第10期
- SN/T 3018-2011 塑料及其制品中六溴环十二烷的测定 液相色谱-质谱/质谱法
- SN/T 3481.1-2013 食品接触材料 高分子材料 六溴环十二烷的测定 第1部分：液相色谱-质谱/质谱法
- HY/T 261-2018海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法