

电子电器产品中禁用物质检测方法(之二)

有机溴系阻燃剂质谱分析方法

One of Forbidden Substance Inspection Method in Electronic & Electric Appliance --Analysis on PolyBromoDiphenyl Ethers

李德仁¹,

LI De-ren¹,

冯爽², 唐璐²

Feng-shuang², Tang Lu²

(1. 亚洲瓦里安科技公司; 2. 美国瓦里安公司大中华)

(1. Varian Technologies Asia; 2. Varian Technologies USA)

摘要: 本文依相关欧盟 ROHS 玩具, 电器产品等相关要求, 针对溴系阻燃剂中受限物质——多溴二苯醚建立了气相色谱-二级质谱检测方法。该方法具有低检出限, 定性定量准确, 稳定性高, 操作容易及运行成本低等优点。

关键词: WEEE; RoHS; 多溴二苯醚; 气相色谱-二级串联质谱联用法; 检出限

中图分类号: TQ016.1

文献标识码: A

文章编号: 1003-0107(2006)01-0056-02

Abstract: In this paper, polybrominated diphenylethers is determined by gas chromatography-tandem mass spectrometry. This method has many advantages including simple, steady, quick, exact, low cost and low limit.

Key words: WEEE; RoHS; PBDEs; Gas chromatography-two level series GCMS; LLD

CLC number: TQ016.1

Document code: A

Article ID: 1003-0107(2006)01-0056-02

1. 前言

多溴二苯醚 (PolyBromo-Diphenyl Ethers, 简称 PBDEs) 是一系列含溴原子的芳香族化合物 (结构式见图 1-1), 根据苯环上溴原子的个数和位置的不同, 多溴二苯醚总共有 209 种同分异构体。多溴二苯醚是一种重要的溴系阻燃剂, 由于其具有极高的性价比, 从上个世纪 60 年代中期之后就被作为高聚物 (例如塑料、橡胶、涂料、纸张、木材等等) 的阻燃剂广泛使用, 是目前产量最大的阻燃剂之一。但是, 随着科技的发展, 科研人员通过长期、大量的试验研究表明, 多溴二苯醚是脂溶性的, 扩散到环境中的多溴二苯醚会通过食物链传递并最终沉积在人体当中, 成为人体致癌、致畸的“潜在杀手”; 并且多溴二苯醚在燃烧后会生成有毒致癌的多溴带二苯并二噁烷和多溴带二苯并呋喃, 因此, 在很多国家和地区已经开始禁止使用多溴二苯醚作为高聚物的阻燃剂。

我国信息产业部颁布的《电子

信息产品污染防治管理办法》和欧盟颁布的《关于在电子电气设备中限制使用某些有害物质的指令》(即 RoHS 指令) 中都规定, 将禁止在电子电气设备中使用多溴联苯 (已经停产多年) 和多溴二苯醚。2006 年 7 月 1 日之后, 被检出含有多溴二苯醚等六类有害物质 (铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯、多溴二苯醚) 的电子电气产品将不能进入欧盟市场。所以, 关于电子电气产品中多溴二苯醚的检测工作已被提升到非常重要的层面上来。目前, 工业上生产三种多溴二苯醚, 即十溴二苯醚、八溴二苯醚及五溴二苯醚, 它们均为添加型阻燃剂。由于生产工艺的原因, 只有十溴二苯醚是单一化合物, 其他两者都是混合物。

多溴二苯醚的检测方法主要是气相色谱法和气相色谱质谱联用法。本文运用 Varian 4000 型气相色谱-多级质谱联用仪对多溴二苯醚标样进行气相色谱-二级串联质谱联用法检测, 通过气相色谱分离

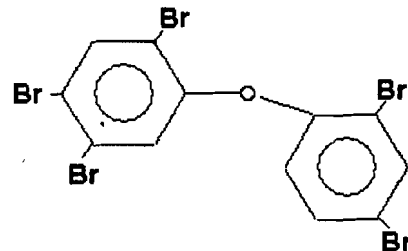


图 1-1

- 五溴二苯醚 (PBDE-99) 的结构式

目标化合物, 运用二级串联质谱进行准确的定性、定量检测。并对不同多溴二苯醚标样的色谱保留时间, 质谱仪检出下限和校正范围进行了讨论。

2. 实验部分

2.1 仪器

Varian 4000 型气相色谱-多级质谱联用仪 (10-1000amu), 配置 Varian 1177 分流/不分流进样口, Varian Rapid-MS Column, Varian MS 6.41 质谱工作站。

2.2 试剂与药品

多溴二苯醚标样: 7 种多溴二苯

表2-1 标样中7种多溴二苯醚的分子式、缩写和分子量

标样化学名	分子式	缩写	分子量
2,2',4-Tribromodiphenylether (三溴二苯醚)	C12H7OBr3	BDE-17	406.91
2,2',4,4'-Tetrabromodiphenylether (四溴二苯醚)	C12H6OBr4	BDE-47	485.81
2,3',4,4'-Tetrabromodiphenylether (四溴二苯醚)	C12H6OBr4	BDE-66	485.81
2,2',4,4',6-Pentabromodiphenylether (五溴二苯醚)	C12H5OBr5	BDE-100	564.71
2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenylether (六溴二苯醚)	C12H4OBr6	BDE-153	643.61
2,2',3,4,4',5',6-Heptabromodiphenylether (七溴二苯醚)	C12H3OBr7	BDE-183	722.51
Decabromodiphenylether (十溴二苯醚)	C12OBr10	BDE-209	959.21

表2-2 气相色谱仪条件

进样口	250℃, 不分流进样
脉冲进样	45psf, 1.6分钟
进样体积	2.0 μL
载气	氦气, 2.0 ml/min 恒流
程序升温条件	80℃保持1.50 min, 12℃/min 升至250℃, 25℃/min 升至300℃, 300℃保持5.33min
离子阱温度	220℃
传输线温度	280℃
Manifold 温度	80℃
离子化方式	EI 70 ev

表2-3 质谱仪条件

BDE	时间 (min)	母离子 (m/z)	窗口	存储水平 (m/z)	碰撞电压 (V)	碰撞时间 (msec)	子离子范围 (m/z)
	0.00				溶剂延迟		
17	9.00	407	9	150	2.1	20	240-255
47,66	11.00	486	11	150	2.4	20	320-335
100	13.00	565	11	150	2.6	20	395-415
153	14.80	644	11	150	2.7	40	475-495
183	16.00	723	12	150	3.2	40	550-570
209	20.00	960	14	150	3.5	40	790-810

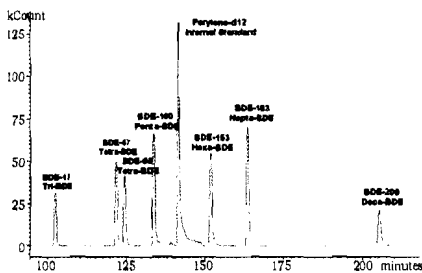


图3-1 浓度为500pg/μL的7种多溴二苯醚混标的EI/MS/MS总离子流色谱图

醚的混标

多溴二苯醚浓度: 5 μg/mL (BDE-17, BDE-47, BDE-66, BDE-100, BDE-153, BDE-183), 10 μg/mL (BDE-209), 详见表2-1

所有化学试剂均为试剂级或HPLC级

2.3 实验条件

2.3.1 气相色谱仪条件(见表2-2)

2.3.2 质谱仪条件(见表2-3)

3. 结果与讨论

3.1 色谱结果讨论

考虑到十溴二苯醚的沸点较高、热稳定性不是很好,所以本方法中使用了Varian专利的Rapid-MSTM技术,使混合样品在低气压相色谱柱中实现分离,与常规色谱技术相比,分析时间大大缩短(常规的色谱技术分析时间至少需要30-40分钟,而Rapid-MSTM技术使7种多溴二苯醚在21分钟内即可全部分离流出),从而不但降低了热不稳定组分在高温色谱柱中停留的时间,也可以提高分析效率。(总离子

表3-1 多溴二苯醚分析的校正范围和方法检出限

化合物	含溴原子数	母离子 (m/z)	校正范围 (pg/μL)	相关系数 R ²	方法检出限 (pg/μL)	定量离子 (m/z)
BDE-17	3	407	1-1000	0.9986	0.309	246+248
BDE-47	4	486	1-1000	0.9997	0.225	324+326+328
BDE-66	4	565	1-1000	0.9994	0.165	324+326+328
BDE-100	5	264	1-1000	0.9994	0.207	402+404+406
BDE-153	6	644	1-1000	0.9986	0.233	482+484+486
BDE-183	7	723	1-1000	0.9980	0.263	560+562+564+566
BDE-209	10	960	2-2000	0.9993	0.764	796+798+800+802+804

流色谱图见图3-1)。

3.2 二级质谱(MS/MS)过程讨论

二级质谱串联技术的工作过程是:在第一级质量分析器中选择并只保留某质荷比的母离子(从而排除了化学杂讯的干扰),通过碰撞诱导解离(CID)母离子,使其产生子离子,在第二级质量分析器中扫描、检测子离子。在本方法中,选定各化合物的分子离子作为母离子,母离子在碰撞解离的过程中脱掉两个溴原子,得到相应的子离子(裂解过程见图3-2)。因此,可以通过检测特定的子离子,来判定某类多溴二苯醚的存在,并通过其离子流色谱图进行定量测定。

二级质谱串联技术的优势在于:最大限度的降低了基质等化学杂讯的干扰,从而最大限度地降低了台式质谱仪的检出下限,并且可以通过其特有的多反应监测技术(MRM)来定性、定量分析色谱上没有完全分离的化合物组分。多溴二苯醚定量曲线的下限可以从1 pg/μL开始,所以,运用本方法,可以节约昂贵的标准样品,并且通过减少进样量来降低实际样品对气相色谱系统和质谱系统的污染。

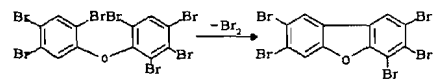


图3-2 2,2',3,4,4',5'6七溴二苯醚(PBDE-183) MS/MS脱溴过程

3.3 定量校正曲线

我们对三溴、四溴、五溴、六溴、七溴二苯醚配制了相同浓度级别的校正液,浓度从低到高依次为

射频电路 PCB 板的电磁兼容性设计

EMC Design of PCB Board of Radio-frequency Circuit

牟志新, 丁高, 张望
(西安电子科技大学 机电工程学
院, 西安 710071)

Mu Zhi-xin, Ding Gao, Zhang Wang
(Mechanical-electronic Engineering
Institute of Xi'dian University, Xi'an
710071, China)

摘要:从 PCB 布局、PCB 布线(电源线、地线、时钟线及信号线的最优化布线原则)和补铜箔等几个方面讨论了在 PCB 设计中如何抑制射频干扰及实现系统电磁兼容性的方法, 实践证明, 该方法在抑制电磁干扰方面是比较有效且非常经济的。

关键词:电磁干扰; 印制板设计; 计算机安全

中图分类号: TN4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-0107(2006)01-0058-04

Abstract: The paper discusses how to control the EMI in designing PCB at the following points (part placement, routing, the effective design of vcc, ground, clock and signal translation routing) and copper pour. By way of practice, the method is more effective in controlling electromagnetic interference and is economical.

Key words: EMI; PCB design; Computer safety

CLC number: TN4 **Document code:** A **Article ID:** 1003-0107(2006)01-0058-04

引言

电磁干扰(EMI)指电子产品中的电磁能量通过传导或辐射方式传播出去的过程。抑制 EMI 无论在商业上还是军事上都具有重要的实用价值。在印制板(PCB)层面上抑制 EMI 与传统“包容”屏蔽措施相比更

具经济性和实用性。

描述 EMC 的模式主要有三个因素: ①干扰源; ②受扰对象; ③耦合路径。

本文从 PCB 布局、PCB 布线及补铜箔等几个方面讨论了在 PCB 设计中如何合理抑制射频干扰及实现系

统电磁兼容的方法, 实践证明, 该方法对抑制电磁干扰比较有效且非常经济。

1. 器件放置

1.1 器件布局

由于 SMT 一般采用红外炉再流

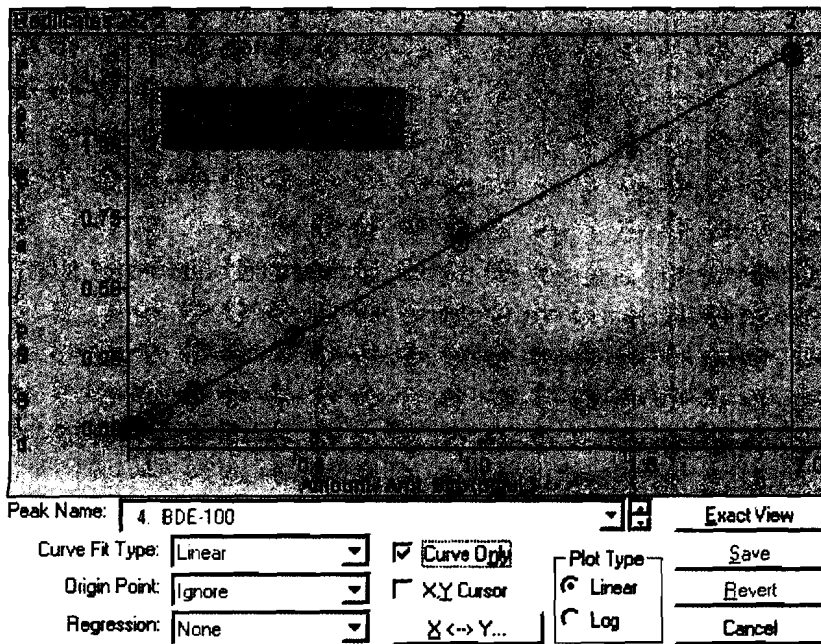


图 3-3 BDE-100 的线性定量曲线和线性相关关系

1、2、5、10、100、250、500 和 1000 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$; 对十溴二苯醚配制了两倍的浓度范围。校正方法是内标法,

定量离子选择了子离子簇中的特征离子。方法得到了很好的校正曲线, 7 种多溴二苯醚的线性相关系

数 R2 均在 0.9980 至 0.9997 的范围内(详见图 3-3 和表 3-1)。

4. 小结

本文成功运用 Varian 4000 型气相色谱-多级质谱联用仪(质量数范围 10-1000amu)对多溴二苯醚进行了气相色谱-二级串联质谱联用检测, 该方法能达到极低的检测限, 大大降低运行成本、提高分析效率, 简单易行, 可以用于日常的多溴二苯醚等等化合物的分析检测。

参考文献:

- [1] L.Y.Zhu and R.A.Hites, Anal. Chem., 75, 6696-6700, 2003.
- [2] R.Brittain, Varian Application Note 75.
- [3] 欧育湘. 阻燃剂——制造、性能及应用[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1997. ◆