

气相色谱法测定纺织品中 8 种磷酸酯类化合物含量

GC-284

摘要：磷酸酯类化合物通常作为阻燃剂及增塑剂添加到纺织产品中，但因对人体有害被归为限用物质。本文使用 GC-2030（FPD 检测器）建立了纺织品中 8 种磷酸酯类化合物含量的分析方法。结果表明，本方法磷酸酯类化合物的回收率较高，重复性良好，操作简单便捷，分析速度快，适用于纺织品中磷酸酯类化合物的测定。

关键词：气相色谱仪 纺织品 磷酸酯

技术特点：

- ❖ 采用 FPD 检测器测试含磷化合物，选择性好，检出限低。
- ❖ 采用组校准的功能可将同一标物多个同分异构体物质合并处理分析。

有机磷酸酯类化合物在纺织品中通常作为有效的阻燃剂及增塑剂被添加到产品中。然而研究表明，有机磷酸酯类阻燃剂在生物体内具有生殖毒性、发育毒性、神经毒性、内分泌毒性等多种毒性效应。因此对此类物质进行监测具有实际意义。

FPD 检测器是一类选择性检测器，具有对含硫、磷等元素的物质高选择性的特点。

本文参考《GB/T 42696-2023 纺织品 磷酸酯类化合物的测定》中气相色谱的方法，使用岛津气相色谱仪 GC-2030 配备 FPD 检测器，建立了纺织品中 8 种有机磷酸酯类化合物含量测定的方法。实验结果表明，该方法简单便捷，线性良好，重复性高，可用于纺织品中磷酸酯类化合物含量的测定。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪：Nexis GC-2030（FPD 检测器）

1.2 分析条件

GC 参数：

色谱柱：SH-Rxi-5Sil-MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序：70°C (1 min)_10°C /min_250°C (10 min)

进样口温度：245°C

载气控制方式：恒线速度，40 cm/sec

进样方式：不分流进样

检测器：FPD

进样时间：2 min

检测器温度：250°C

进样量：1 μL

空气流量：90 mL/min

载气：氮气

氢气流量：62.5 mL/min

■ 样品前处理

取 1 g 样品剪碎后置于 50 mL 提取管中，加入 15 mL 乙酸乙酯，超声萃取后上机测试。

■ 结果与讨论

3.1 标准品谱图

有机磷酸酯标准品色谱图和化合物信息分别见图 1 和表 1。

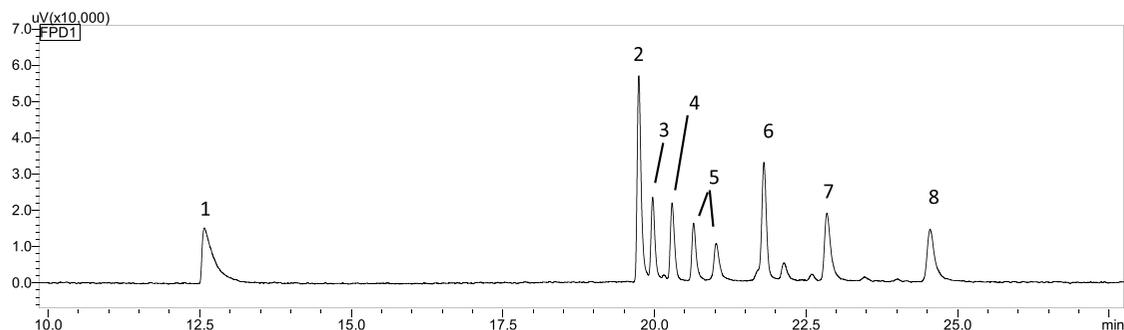


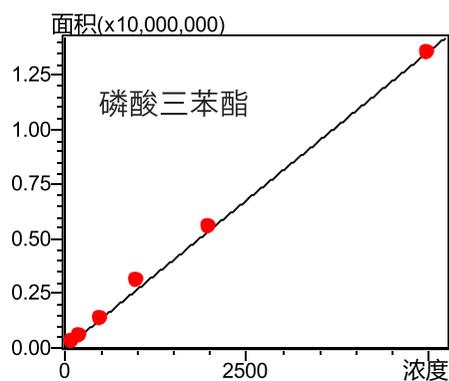
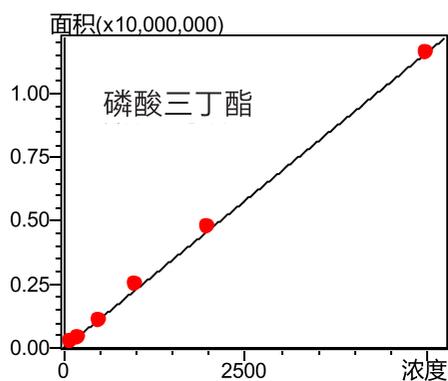
图 1 8 种有机磷酸酯标准溶液色谱图 (浓度: 100 $\mu\text{g/L}$)

表 1 化合物信息表

| No. | 中文名称 | 英文名称 | CAS# | 保留时间 (min) |
|-----|---------|------|------------|---------------|
| 1 | 磷酸三丁酯 | TBP | 126-73-8 | 12.582 |
| 2 | 磷酸三苯酯 | TPP | 115-86-8 | 19.749 |
| 3 | 磷酸二苯辛酯 | DPOP | 1241-94-7 | 19.978 |
| 4 | 磷酸三辛酯 | TOP | 78-42-2 | 20.298 |
| 5 | 磷酸甲苯二苯酯 | CDP | 26444-49-5 | 20.653/21.026 |
| 6 | 磷酸邻三甲苯酯 | ToCP | 78-30-8 | 21.812 |
| 7 | 磷酸间三甲苯酯 | TmCP | 563-04-2 | 22.851 |
| 8 | 磷酸对三甲苯酯 | TpCP | 78-32-0 | 24.554 |

3.2 标准曲线与检出限

精确量取有机磷酸酯标准储备液适量, 用乙酸乙酯稀释, 配制成浓度为 100、200、500、1000、2000、5000 $\mu\text{g/L}$ 系列标准工作液; 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标进行线性拟合, 制作标准曲线。根据 100 $\mu\text{g/L}$ 标样数据, 以 3 倍信噪比计算各目标组分的仪器检出限, 标准曲线见图 2, 线性相关系数以及检出限见表 2。



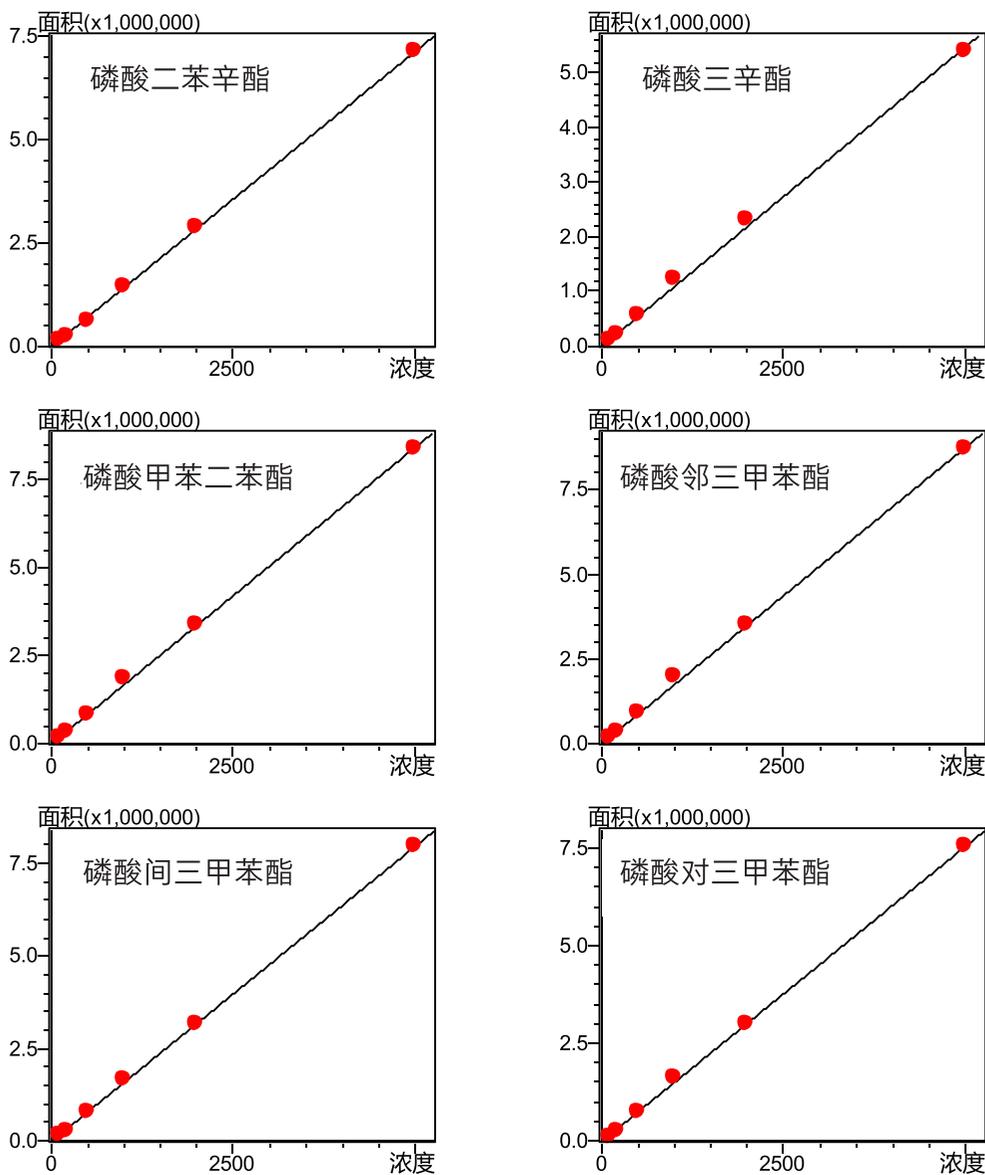


图 2 8 种磷酸酯类物质标准曲线

表 2 线性相关系数及仪器检出限

| No. | 化合物名称 | 相关系数 R | 检出限 (µg/L) |
|-----|---------|--------|------------|
| 1 | 磷酸三丁酯 | 0.9997 | 4.61 |
| 2 | 磷酸三苯酯 | 0.9996 | 1.29 |
| 3 | 磷酸二苯辛酯 | 0.9998 | 2.67 |
| 4 | 磷酸三辛酯 | 0.9991 | 3.23 |
| 5 | 磷酸甲苯二苯酯 | 0.9996 | 6.06 |
| 6 | 磷酸邻三甲苯酯 | 0.9996 | 2.44 |
| 7 | 磷酸间三甲苯酯 | 0.9999 | 3.37 |
| 8 | 磷酸对三甲苯酯 | 0.9997 | 4.17 |

3.3 重复性

取 100 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液 1 μL 进气相色谱仪，连续进样 6 次，以目标物峰面积考察仪器重复性，结果如表 3。

表 3 峰面积重复性结果 (n=6)

| No. | 目标物 | 峰面积 | | | | | | RSD(%) |
|-----|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | |
| 1 | 磷酸三丁酯 | 241708 | 259649 | 250791 | 256962 | 238483 | 268179 | 4.45 |
| 2 | 磷酸三苯酯 | 291989 | 308399 | 298521 | 303644 | 295621 | 313447 | 2.68 |
| 3 | 磷酸二苯辛酯 | 139866 | 140968 | 137642 | 139724 | 133269 | 142030 | 2.25 |
| 4 | 磷酸三辛酯 | 125846 | 133904 | 134204 | 135943 | 125420 | 131378 | 3.42 |
| 5 | 磷酸甲苯二苯酯 | 172170 | 173319 | 180420 | 169947 | 158732 | 166680 | 4.25 |
| 6 | 磷酸邻三甲苯酯 | 189694 | 203569 | 194340 | 199782 | 195358 | 203594 | 2.81 |
| 7 | 磷酸间三甲苯酯 | 162042 | 163055 | 157956 | 161791 | 153269 | 169268 | 3.31 |
| 8 | 磷酸对三甲苯酯 | 156791 | 153965 | 156858 | 148609 | 159785 | 158592 | 2.58 |

3.4 空白样品及加标测试结果

取一纯棉样品按照步骤 2 进行处理后上机检测，样品色谱图见图 3，样品中未检出 8 种磷酸酯类化合物。以此样品作为空白样品，进行加标测试，加标浓度水平为 1.5 mg/kg ，平行制样三次，平均回收率测试结果见表 4。

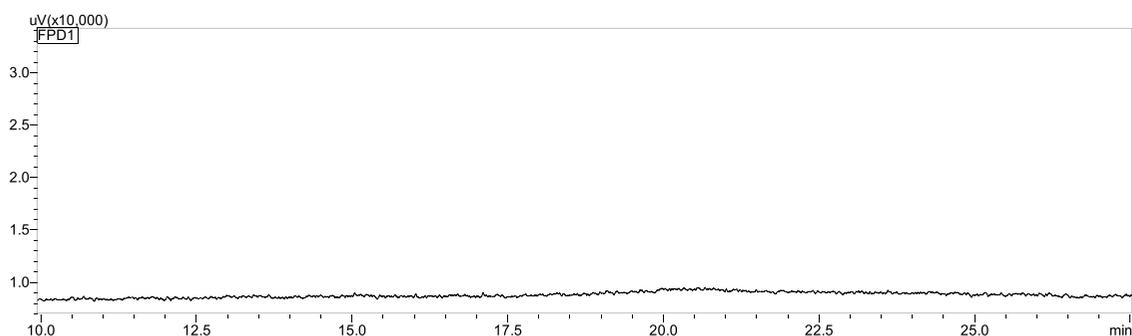


图 3 纯棉样品色谱图

表 4 加标回收率结果

| No. | 目标物 | 样品含量 (%) | 样品加标测试值 ($\mu\text{g/L}$) | | | 平均回收率 (%) |
|-----|---------|----------|-----------------------------|---------|---------|-----------|
| | | | 1 | 2 | 3 | |
| 1 | 磷酸三丁酯 | N.D. | 108.67 | 107.023 | 108.641 | 108.1 |
| 2 | 磷酸三苯酯 | N.D. | 107.17 | 107.231 | 107.277 | 107.2 |
| 3 | 磷酸二苯辛酯 | N.D. | 102.19 | 107.089 | 110.364 | 106.5 |
| 4 | 磷酸三辛酯 | N.D. | 118.27 | 123.075 | 124.652 | 120.0 |
| 5 | 磷酸甲苯二苯酯 | N.D. | 94.15 | 104.38 | 101.968 | 100.2 |
| 6 | 磷酸邻三甲苯酯 | N.D. | 103.79 | 102.943 | 104.906 | 103.9 |
| 7 | 磷酸间三甲苯酯 | N.D. | 94.15 | 95.765 | 94.978 | 94.9 |
| 8 | 磷酸对三甲苯酯 | N.D. | 101.73 | 97.728 | 97.383 | 98.9 |

■ 结论

本文使用 GC-2030 (FPD 检测器) 建立了纺织品中 8 种磷酸酯类化合物含量的分析方法。结果表明, 在 100~5000 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内, 8 种磷酸酯类物质线性相关系数 R 大于 0.999。取浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液重复进样 6 次, 峰面积的 RSD 小于 5%, 仪器重现性良好。对空白样品进行加标回收实验, 添加标准品浓度水平为 1.5 mg/kg, 平均回收率在 94-120% 之间。该方法灵敏度高、重复性好, 简单便捷, 可用于纺织品中磷酸酯类化合物含量的测定。

岛津应用云

