

GCMS 法测定纺织品中 7 种磷酸三酯类 阻燃剂

GCMS-305

摘要： 本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪建立了纺织品中 7 种磷酸三酯类阻燃剂的定量方法。在 5~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内 7 种磷酸三酯类化合物线性关系良好，相关系数均达到 0.9999 以上。5 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液连续进样 6 针，各组分峰面积 RSD% 均小于 5%。在加标浓度为 200 $\mu\text{g/kg}$ 条件下，加标回收率分布在 73.2%~110.8% 之间。该方法简单、方便，灵敏度高，可以有效监测纺织品中的磷酸三酯类阻燃剂的含量。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 纺织品 磷酸三酯类阻燃剂

磷酸三酯类化合物 (OPEs) 是由烷烃、芳香烃和卤代烷烃取代磷酸分子中的氢而形成的一类化合物，其中烷烃和芳香烃取代的 OPEs 增塑性能良好，含卤素的 OPEs 阻燃性能良好，故在纺织、化工和电子等行业常被作为增塑剂和阻燃剂使用。

近年对 OPEs 毒理学和环境化学的研究表明，其具有生物累积性，可通过食物链富集，对动物和人类产生潜在的神经毒性、生殖毒性和致癌性等危害。因此，欧洲化学品管理局 (European Chemicals Agency, ECHA) 已将磷酸三 (2-氯乙基) 酯 (TCEP)、磷酸三 (二甲苯) 酯 (TXP) 列入高度关注物质清单，同年，

ECHA 宣布将磷酸三 (1,3-二氯丙基) 酯 (TDCP) 列入欧盟致癌物质清单中。随着研究的深入，未来可能有更多的 OPEs 被关注。因此，建立纺织品中多种磷酸三酯类阻燃剂的快速测定方法对于纺织品质量控制具有积极意义。

本文参照 GB/T 24279-2009 《纺织品 禁 / 限用阻燃剂的测定》，采用岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX 建立了纺织品中 7 种磷酸三酯类阻燃剂的分析方法，该方法操作简单、灵敏度高，可以有效监测纺织品中磷酸三酯类阻燃剂的含量。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：InertCap 17 MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _20 $^{\circ}\text{C}$ /min _300 $^{\circ}\text{C}$ (15 min)

进样口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

流速控制方式：恒线速度方式

线速度：40.0 cm/sec

进样方式：不分流进样

高压进样：250kPa, 1min

离子化方式：EI

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.2 kV

采集模式：SIM，离子信息见表 1

■ 样品前处理

准确称取样品 (5 mm \times 5 mm) 1.0 g，置 50 mL 离心管中，加入 20 mL 乙腈，超声波清洗仪超声 15 min，取上清液 10 mL 于 15 mL 离心管中，加入 100 mg C18 粉末，旋涡震荡 1min，静置 5min 后，取上清液 5 mL 氮吹至近干，用正己烷定容至 1 mL，过 0.22 μm 滤膜后，GCMS 测定。

结果讨论

3.1 标准品色谱图

标准溶液色谱图见图 1，各组分出峰时间详见表 1。

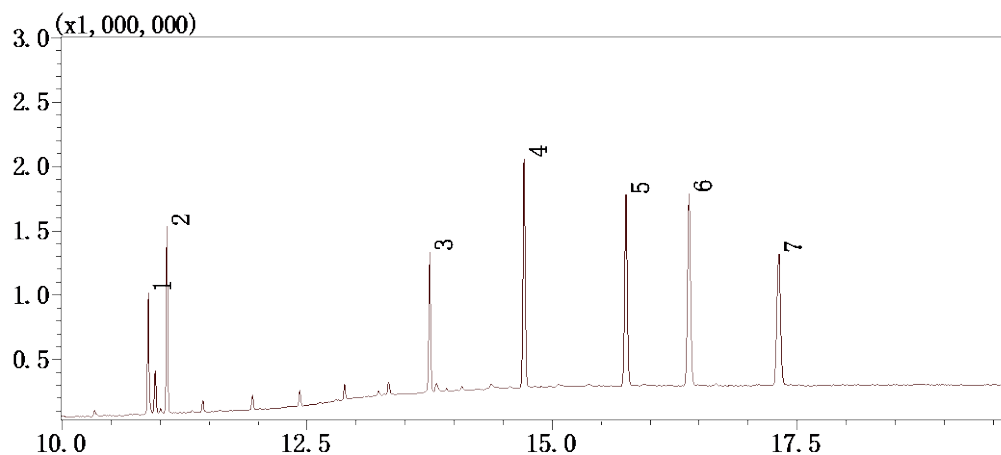


图 1 7 种磷酸三酯类阻燃剂混合标准溶液色谱图 (2 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

表 1 化合物名称、CAS 号、保留时间及特征离子

| No. | 化合物名称 | 英文名称 | CAS 号 | 保留时间 (min) | 定量离子 | 定性离子 |
|-----|-----------------|-------|------------|------------|------|---------|
| 1 | 磷酸三(2-氯丙基)酯 | TCPP | 13674-84-5 | 10.839 | 201 | 125、277 |
| 2 | 磷酸三(2-氯乙基)酯 | TCEP | 115-96-8 | 11.030 | 249 | 251、235 |
| 3 | 磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯 | TDCPP | 13674-87-8 | 13.713 | 381 | 383 |
| 4 | 磷酸三苯酯 | TPhP | 115-86-6 | 14.669 | 326 | 325、215 |
| 5 | 磷酸三邻甲苯酯 | o-TCP | 78-30-8 | 15.700 | 368 | 277 |
| 6 | 磷酸三间甲苯酯 | m-TCP | 563-04-2 | 16.340 | 368 | 367 |
| 7 | 磷酸三对甲苯酯 | p-TCP | 78-32-0 | 17.249 | 368 | 367 |

3.2 标准曲线及检出限

使用正己烷为溶剂，分别配制浓度为 5、10、20、50、100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的磷酸三酯类阻燃剂混合标准溶液，取 1 μL 进样，以浓度为横坐标，各化合物峰面积为纵坐标绘制标准曲线，各组分标准曲线及质量色谱图如图 2 和图 3 所示。根据 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 标准溶液数据，计算各化合物检出限，各化合物检出限以及线性相关系数如表 2 所示。

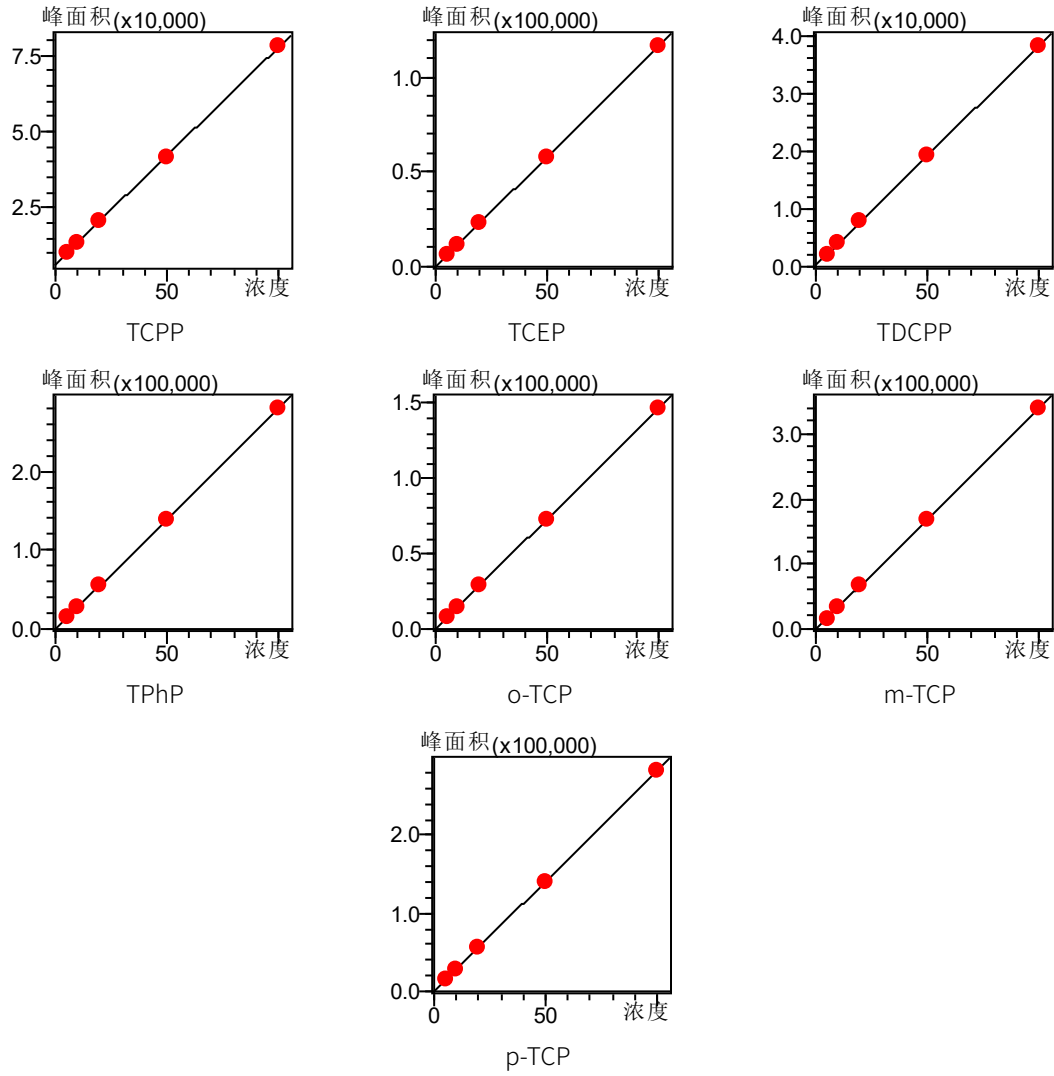


图2 磷酸三酯类阻燃剂标准曲线

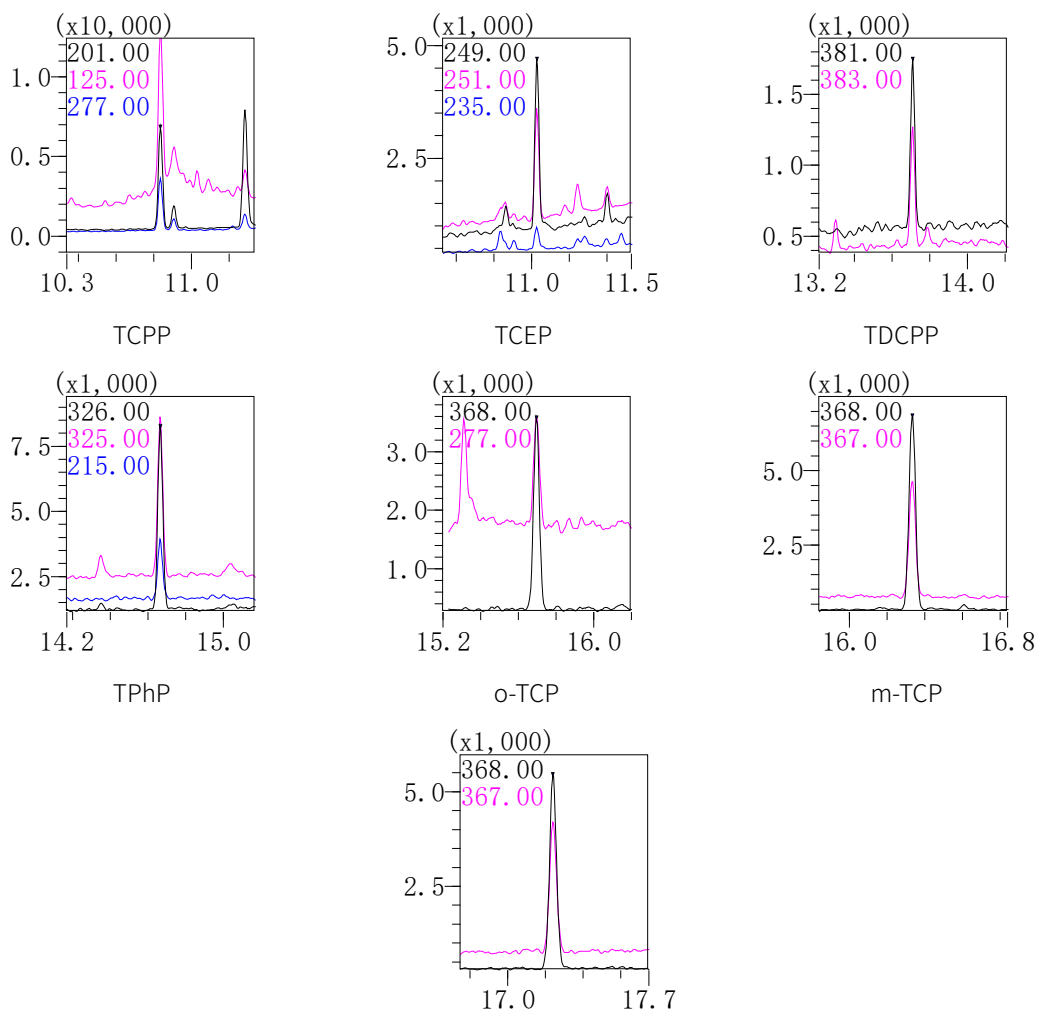

 图 3 7 种磷酸三酯类阻燃质量色谱图 (5 $\mu\text{g/L}$)

表 2 线性相关系数及检出限结果

| ID | 组分名称 | 相关系数 (R) | 检出限 ($\mu\text{g/L}$) | 5 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液 RSD% (n=6) |
|----|-------|----------|-------------------------|-----------------------------------|
| 1 | TCPP | 0.9999 | 0.19 | 3.01 |
| 2 | TCEP | 0.9999 | 0.39 | 3.75 |
| 3 | TDCPP | 0.9999 | 0.58 | 4.15 |
| 4 | TPhP | 0.9999 | 0.20 | 2.06 |
| 5 | o-TCP | 0.9999 | 0.22 | 1.08 |
| 6 | m-TCP | 0.9999 | 0.11 | 1.81 |
| 7 | p-TCP | 0.9999 | 0.13 | 0.85 |

3.3 重复性实验

取 5 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液, 连续进样 6 次, 考察仪器的重复性, 测定结果见表 2。7 种磷酸三酯类阻燃剂峰面积 RSD% 均小于 5%, 仪器的重复性良好。

3.4 加标回收率

取纺织品空白样品 1 g，加入磷酸三酯类阻燃剂标准样品储备液 20 μ L，使样品加标浓度为 200 μ g/kg，按照上述样品前处理过程，制备 3 个平行加标样品，处理完成后上机分析，其加标回收率结果见表 3 所示。从结果中可以看出，该方法的回收率在 73.2%~110.8% 之间，回收率结果良好。

表 3 样品加标回收率

| ID | 组分名称 | 回收率 % (n=3) |
|----|---------|-------------|
| 1 | T CPP | 110.8 |
| 2 | T CEP | 87.1 |
| 3 | T D CPP | 88.5 |
| 4 | T Ph P | 78.5 |
| 5 | o-TCP | 73.2 |
| 6 | m-TCP | 79.1 |
| 7 | p-TCP | 76.4 |

结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪测定纺织中 7 种磷酸三酯类阻燃剂含量，在 5~100 μ g/L 浓度范围内标准曲线线性良好，7 种磷酸三酯类阻燃剂校准曲线线性相关系数均在 0.9999 以上。5 μ g/L 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD% 均小于 5%，仪器精密度良好。对纺织品样品进行加标回收实验，当加标量为 200 μ g/kg 时，平行处理 3 份加标样品，7 种磷酸三酯类阻燃剂的平均回收率分布在 73.2%~110.8% 之间。实验结果表明：该方法样品前处理简单方便，方法灵敏度好，完全能够满足纺织品中磷酸三酯类阻燃剂含量测定要求。