

Py-Screener 测定电子电气产品中的磷酸酯类阻燃剂

GCMS-318

摘要： 本文采用岛津 Py-Screener 邻苯二甲酸酯筛查系统，建立了电子电气产品中的磷酸酯类阻燃的筛查方法。对标准品重复进样 6 次，3 种磷酸酯类阻燃剂的浓度 RSD 小于 7%；对样品进行加标回收测试，在 1000 mg/kg 的加标水平时，回收率在 87.52%~111.87% 之间，RSD% 在 10% 以内。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 Py-Screener 电子电气产品 磷酸酯类阻燃剂

有机磷酸酯类阻燃剂 (OPEs) 凭借其品种丰富，价格低廉，与高聚物相容性好等优势，近年来作为溴代阻燃剂的替代品被广泛使用。目前常用的 OPEs 类阻燃剂约 20 多种，其中芳香基、卤素取代的磷酸酯类主要作为塑料消费品、纺织品、电子设备以及建筑、装修材料的阻燃添加剂。目前，欧盟 REACH 法规，美国密歇根州、加利福尼亚州、缅因州、夏威夷州、纽约州法令以及日本《家用产品有害物质控制法》112 法均对 OPEs 的限量提出明确要求，限量一般为

0.1% (1000 ppm)。岛津 Py-Screener 系统主要用于 RoHS 法规中邻苯二甲酸酯及溴类阻燃剂的筛查检测。本文应用 Py-Screener 系统中的标准方法建立了磷酸酯类阻燃剂的热裂解气相色谱质谱测定方法，将 Py-Screener 的筛查物质范围扩增，除玩具，家用电器外，纺织品也对磷酸酯类阻燃剂的添加进行管控，岛津 Py-Screener 系统应用领域也可从电子电气行业扩展到纺织品行业。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 气相色谱 - 质谱联用仪

PY-3030D 多功能热裂解进样器带 48 位 AS-1020E 自动进样器

1.2 分析条件

热裂解条件

裂解炉温度程序：200°C _20°C /min_300°C _5°C /min_340°C (1 min)

接口温度：300°C

流速控制方式：恒线速度方式

线速度：52.1 mL/min

进样方式：分流进样

分流比：50:1

离子化方式：EI

GCMS 条件

色谱柱：Rxi-1HT (15 m×0.25 mm×0.10 μm)

柱温程序：80°C _(20°C /min)_300°C (5 min)

进样口温度：300°C

离子源温度：230°C

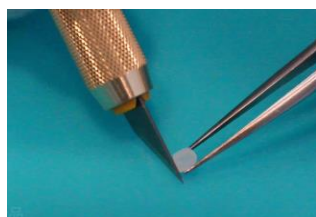
色谱质谱接口温度：320°C

检测器电压：调谐电压 +0.1 kV

采集模式：FASST，离子信息见表 1

■ 样品前处理

按照 Py-Screener 分析系统的前处理步骤，对标准物质和样品进行制备。称取 0.5 mg 左右的样品于 Eco- 样品杯中，添加少量石英棉覆盖样品，上机待测。



切取适量样品



入样品杯中称重后待测



加入石英棉

■ 结果讨论

3.1 3 种磷酸酯类阻燃剂的标准谱图

使用 Py-Screener 方法包中的方法，采集聚氯乙烯中磷酸酯类阻燃剂标准物质（其中 TCEP 和 TDCPP 的浓度分别为 1141 mg/kg, TCPP 的浓度为 1120 mg/kg），标准物质总离子流图见图 1，质量色谱图见图 2。

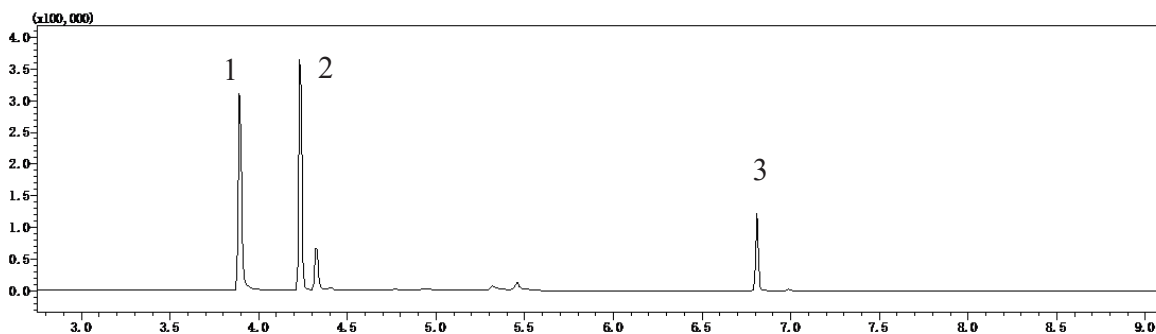


图 1. 3 种磷酸酯类阻燃剂的标准 TIC 图

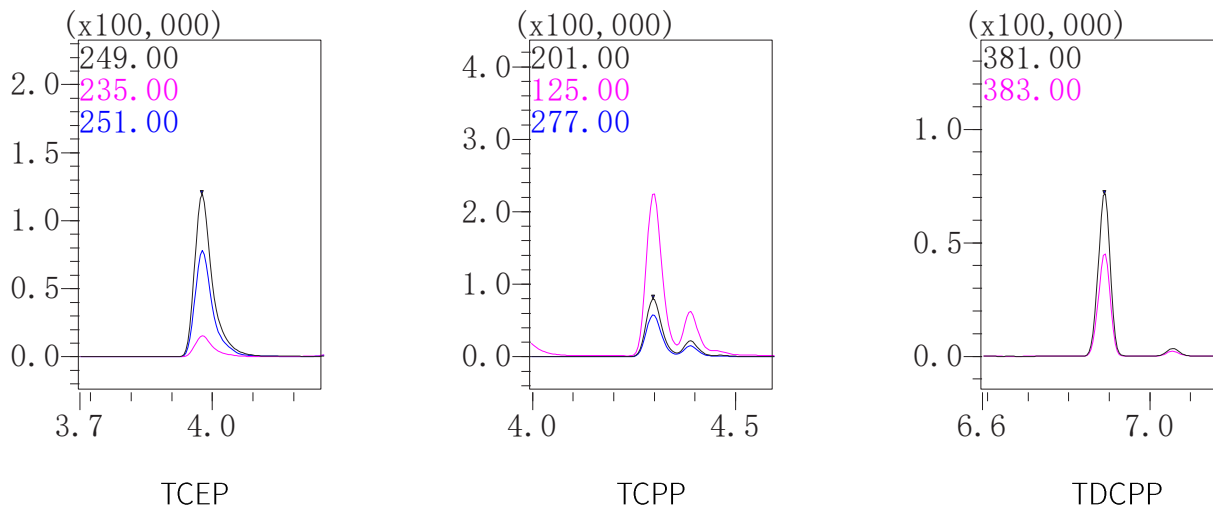


图 2. 3 种磷酸酯类阻燃剂的标准 MC 图

表 1. 磷酸酯类阻燃剂组分信息

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	磷酸三 (2- 氯乙基) 酯	TCEP	115-96-8	3.974	249	235, 251
2	磷酸三 (2- 二氯丙基) 酯	TCPP	13674-84-5	4.297	201	125, 277
3	磷酸三 (1, 3- 二氯异丙基) 酯	TDCPP	13674-87-8	6.888	381	383-

3.2 重复性测试结果

连续采集聚氯乙烯中磷酸酯类阻燃剂标准物质进行重复性实验，由于取样量不同，对结果峰面积有影响，所以以测得的各组分浓度（浓度单位：mg/kg）考察重复性，重复性测试结果见表 2。

表 2. 重复性测试结果 (n=6, 浓度单位: mg/kg)

ID	组分名称	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	RSD (%)
1	TCEP	1142.29	1076.37	1181.12	1131.23	1144.86	1053.92	3.90
2	TCPP	1230.65	1203.47	1168.75	1234.64	1260.11	1054.76	6.17
3	TDCPP	1157.50	1114.67	1094.50	1047.59	1042.21	976.15	5.89

3.3 样品测试及加标回收试验

取空白样品按照 2 前处理步骤进行测试，同时向空白样品中添加一定浓度的液体标准品，使得空白样品添加水平为 1000 mg/kg（含量为 0.1%），具体测试结果见表 3。

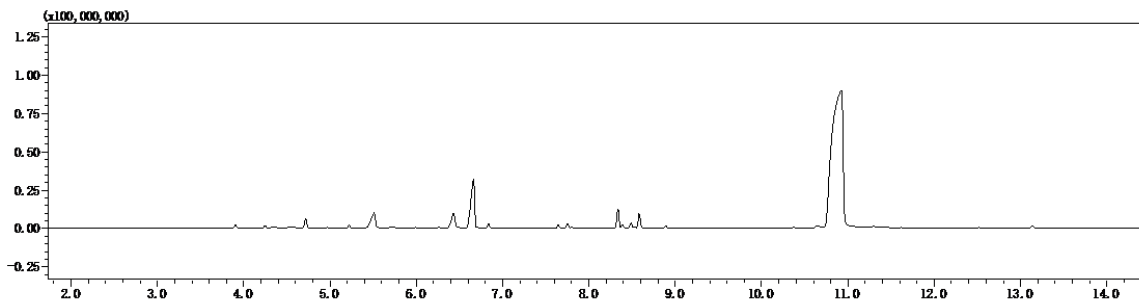


图 4. 添加回收浓度为 1000mg/kg 样品的 TIC 图

表 3. 样品及加标回收测试结果 (浓度单位: mg/kg)

ID	组分名称	空白样品		加标回收 (1000 mg/kg)			RSD (%)	回收率 (%)	
		1	2	1	2	3			平均值
1	TCEP	-	-	1174.97	1140.32	1110.21	1118.66	4.70	111.87
2	TCPP	4.89	6.95	1014.94	1253.43	942.97	937.72	8.52	93.77
3	TDCPP	-	-	936.89	1163.39	867.34	875.23	6.64	87.52

■ 结论

本文采用岛津 Py-Screener 邻苯二甲酸酯筛查系统，建立了一种方法对电子电气产品中的磷酸酯类阻燃剂进行分析。对标准品重复进样 6 次，3 种磷酸酯类阻燃剂的浓度 RSD 小于 7%；对样品进行加标回收测试，在 1000 mg/kg 的加标水平时，回收率在 87.52%~111.87% 之间，RSD% 在 10% 以内。使用该方法可对电子电气产品中的磷酸酯类阻燃剂进行筛查测试，相较于传统的溶剂萃取的方式，大大节省了前处理时间，提高了工作效率，适合高通量样品的分析。