

GC-MS/MS 法测定聚氨酯泡沫中 14 种有机磷酸酯含量

GCMSMS-302

摘要： 本文使用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了聚氨酯泡沫中 14 种有机磷酸酯类化合物的检测方法。样品经丙酮提取浓缩定容后上机测试。分析结果表明：14 种有机磷酸酯类化合物在 1~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内标准曲线均线性良好，线性相关系数大于 0.999，各组分的仪器检出限为 0.004-0.059 $\mu\text{g/L}$ 。加标样品平均回收率在 73.3~99.1 % 之间。该方法操作简单，灵敏度高，可适用于聚氨酯泡沫中有机磷酸酯类化合物的检测。

关键词： 气相色谱 - 三重四极杆气质联用仪 有机磷酸酯 聚氨酯泡沫

技术特点：

- ❖ 14 种有机磷酸酯类化合物在色谱柱上分离良好。
- ❖ MRM 采集方式，有效提高检测灵敏度。

聚氨酯泡沫塑料是一种性能优良的缓冲材料，具有极佳的弹性和柔软性，常常用于精密仪器、高档工艺品等物品的缓冲包装或衬垫缓冲材料，也可制成精致的、保护性极好的包装容器，还可采用现场发泡对物品进行缓冲包装。聚氨酯泡沫塑料由于含有可燃的碳氢链、密度小、比表面积大，所以易燃烧分解，并产生大量有毒烟雾，会造成一定的安全隐患。因此，一般需要通过添加阻燃剂来提高产品的阻燃性，以延缓燃烧、阻烟，从而使着火部位自熄。

近年来，有机磷酸酯类（简称 OPEs）阻燃剂的应用越来越广泛。其阻燃效果持久，与聚合物基材相容性好，在基材中较稳定，耐水、耐热，能够经受阳光照射、风吹雨淋、温度变化，因此需求量和

生产量都逐年增加。然而，OPEs 具有生物累积性，长期与之接触会对人体产生不利的影响，且具有一定的致癌性。过量使用 OPEs 可能对人类健康、环境安全造成危害。因此，许多国家和地区颁布法律法规限制 OPEs 的使用。

本文参考《DB 35/T 2001-2021 聚氨酯泡沫中 14 种有机磷酸酯类阻燃剂鉴定技术规程》，利用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了聚氨酯中 14 种有机磷酸酯类化合物的检测方法。样品经丙酮提取，氮吹浓缩，定容后上机测试。该方法灵敏度高，重复性好，定量准确，适用于聚氨酯泡沫中有机磷酸酯类物质的检测。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪

1.2 分析条件

色 谱 柱：	SH-I-5Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm		
柱 温 程 序：	50°C (1 min)_20°C /min_180°C (3 min)_5°C /min_250°C _20°C /min_280°C (3 min)		
进 样 口 温 度：	250°C	离子源温度：	230°C
载 气 控 制 模 式：	恒线速度	接 口 温 度：	250°C
线 速 度：	36.5 cm/s	检 测 器 电 压：	调谐电压 +0.6 kV
进 样 方 式：	不分流进样	采 集 方 式：	MRM，化合物信息见表 1
进 样 量：	1 μL		

1.3 样品前处理



图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准品溶液色谱图

14 种有机磷酸酯类标准溶液色谱图如图 2 所示，化合物相关信息见表 1，化合物质量色谱图见图 3。

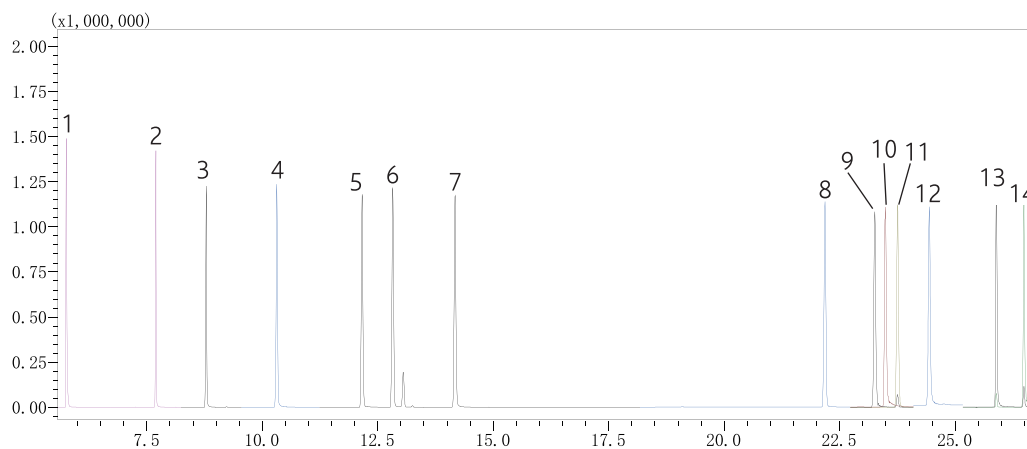


图 2 14 种有机磷酸酯类化合物标准溶液色谱图 (100 µg/L)

表 1 14 种有机磷酸酯类化合物采集参数信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间	定量离子对 (m/z)	CE(V)	定性离子对 (m/z)	CE(V)
1	磷酸三乙酯	TEP	78-40-0	5.760	155.00>99.00	9	127.00>99.00 155.00>127.00	6 6
2	磷酸三丙酯	TPP	513-08-6	7.695	99.00>81.00	18	141.00>99.00 99.00>63.00	6 27
3	磷酸三异丁酯	TiBP	126-71-6	8.786	99.00>81.00	18	155.00>99.00 99.00>63.00	6 30
4	磷酸三丁酯	TBP	126-73-8	10.317	99.00>81.00	18	155.00>99.00 99.00>63.00	6 30
5	磷酸三(2-氯乙基)酯	TCEP	115-96-8	12.161	205.00>143.00	6	249.00>125.00 205.00>63.00	12 18

6	磷酸三(2-氯丙基)酯	T CPP	13674-84-5	12.824	201.00>125.00	6	125.00>99.00 125.00>81.00	12 24
7	磷酸二丁苯酯	DBPP	2528-36-1	14.173	175.00>77.10	18	174.00>94.10 175.00>51.10	18 30
8	磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯	TDCPP	13674-87-8	22.184	209.00>99.00	6	99.00>81.00 191.00>75.00	18 12
9	磷酸三苯酯	TPhP	115-86-6	23.260	215.00>168.10	18	233.00>168.10 325.00>169.10	30 21
10	磷酸三(丁氧基乙基)酯	TBEP	78-51-3	23.490	199.00>101.10	6	125.00>99.00 199.00>57.10	12 12
11	磷酸二苯异辛酯	DPOP	1241-94-7	23.754	251.00>77.10	30	251.00>152.10 250.00>170.10	21 9
12	磷酸三(2-乙基己基)酯	TEHP	78-42-2	24.444	99.00>81.00	18	99.00>63.00 113.00>71.10	30 3
13	磷酸三邻甲苯酯	TOCP	78-30-8	25.894	181.00>166.10	12	368.00>165.20 368.00>181.20	33 9
14	磷酸三间甲苯酯	TMCP	563-04-2	26.491	368.00>165.10	30	367.00>91.10 367.00>197.10	30 18

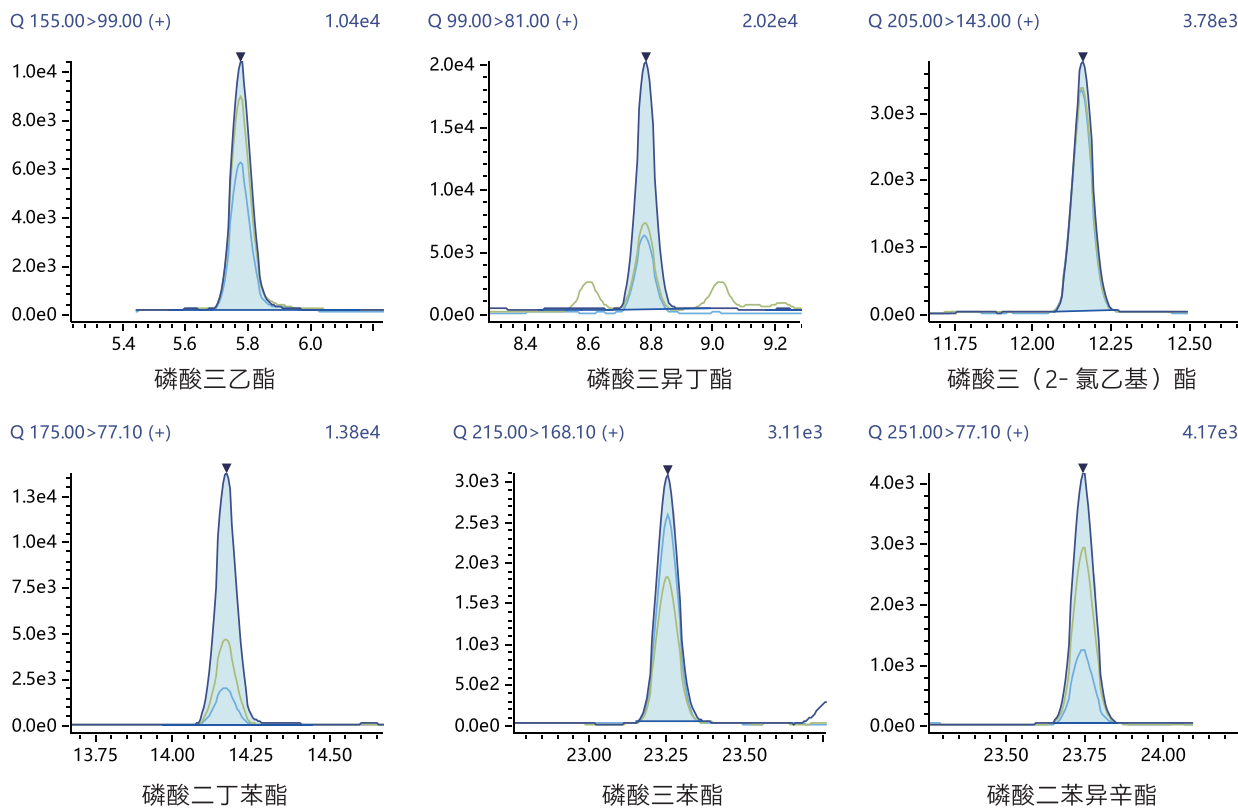


图3 部分化合物质量色谱图 (1 μg/L)

2.2 标准曲线和重复性测试

配置目标物浓度为 1、5、10、20、50、100 和 200 $\mu\text{g/L}$ 标准系列，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性拟合，部分化合物标准曲线如下所示。根据 1 $\mu\text{g/L}$ 标样数据，以 3 倍信噪比计算各化合物仪器检出限。各化合物标准曲线相关系数及检出限如下表 2 所示。

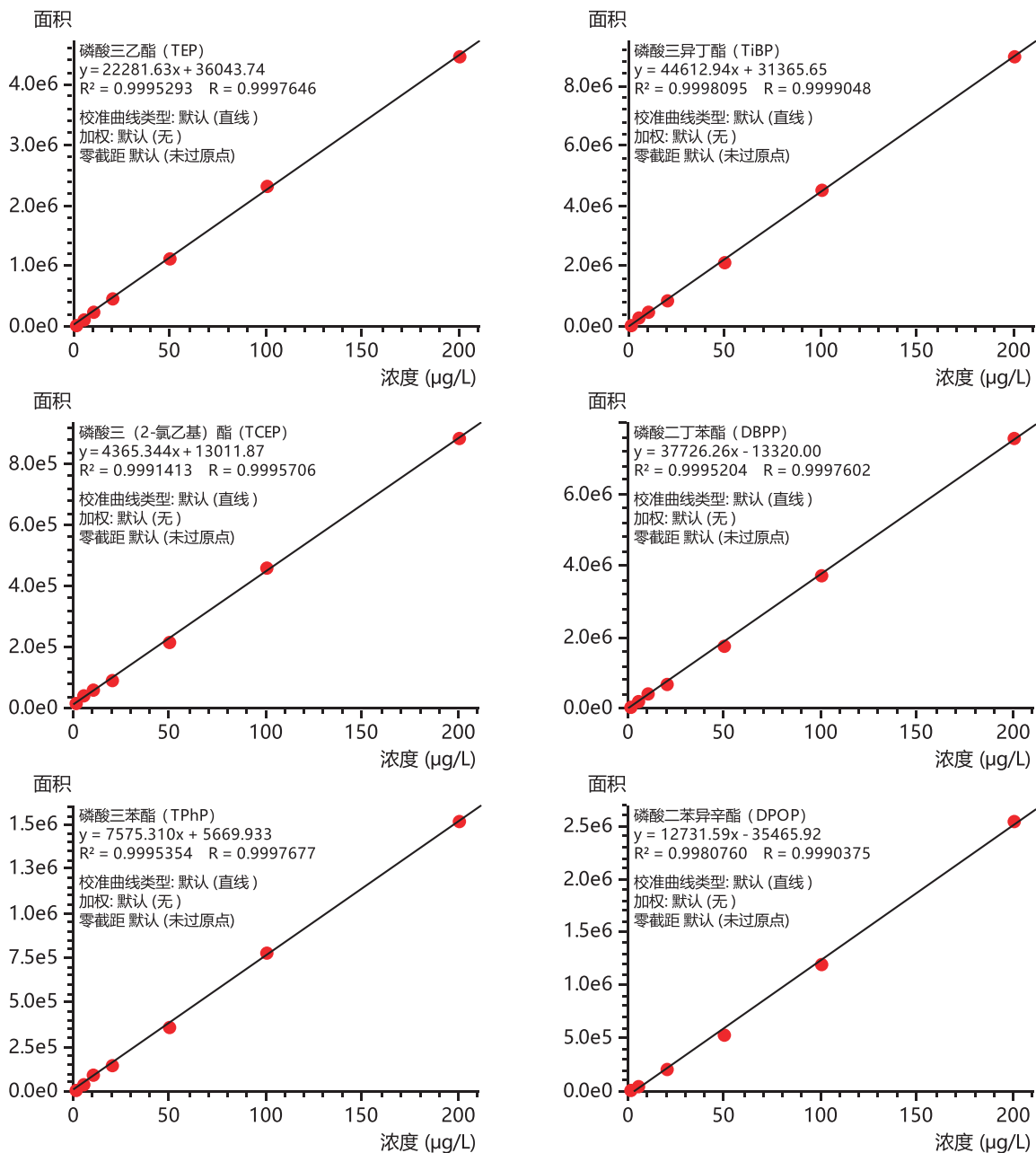


图 4 部分化合物标准曲线 (1-200 $\mu\text{g/L}$)

表 2 14 种有机磷酸酯类化合物曲线相关系数和仪器检出限

No.	目标物	相关系数 R	仪器检出限 (µg/L)
1	TEP	0.9997	0.017
2	TPP	0.9998	0.023
3	TiBP	0.9999	0.025
4	TBP	0.9998	0.010
5	TCEP	0.9995	0.005
6	TCPP	0.9998	0.004
7	DBPP	0.9997	0.007
8	TDCPP	0.9993	0.008
9	TPhP	0.9997	0.016
10	TBEP	0.9992	0.045
11	DPOP	0.9990	0.009
12	TEHP	0.9990	0.016
13	TOCP	0.9995	0.059
14	TMCP	0.9992	0.045

2.3 重复性测试

取浓度为 5 µg/L 的标准溶液，重复进样 6 次，考察仪器重复性，各组分峰面积及 RSD% 见表 3。

表 3 重复性测试结果

No.	组分名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	TEP	199415	199139	189198	192528	164283	158096	9.81
2	TPP	282723	301849	301862	313289	303530	289596	3.65
3	TiBP	302686	311622	319680	335693	332121	325619	3.90
4	TBP	245437	247164	268571	277396	267896	275487	5.30
5	TCEP	27020	27177	28663	31489	28975	29864	5.84
6	TCPP	92845	94613	98513	102100	100845	99304	3.68
7	DBPP	205804	224498	223998	233887	236516	234699	5.07
8	TDCPP	30626	32189	34146	36884	34844	36023	6.90
9	TPhP	50036	52001	54332	55016	58638	58884	6.43
10	TBEP	2065	2149	2174	2146	2389	2077	5.41
11	DPOP	47116	48725	49808	49501	52983	53268	4.83
12	TEHP	77508	80714	82210	90400	86487	85329	5.46
13	TOCP	52568	54624	55558	59890	62336	63916	7.85
14	TMCP	16619	18414	18173	20028	20207	20353	7.83

2.4 实际样品测试与加标回收率测试

取某聚氨酯泡沫样品，按上述方法进行检测，样品中未检出有机磷酸酯类物质。以此样品为基质，添加目标化合物标准溶液，添加浓度为 0.05 mg/kg，平行处理 3 份，实际样品色谱图见图 4，样品加标测定结果及加标回收率结果见表 4。

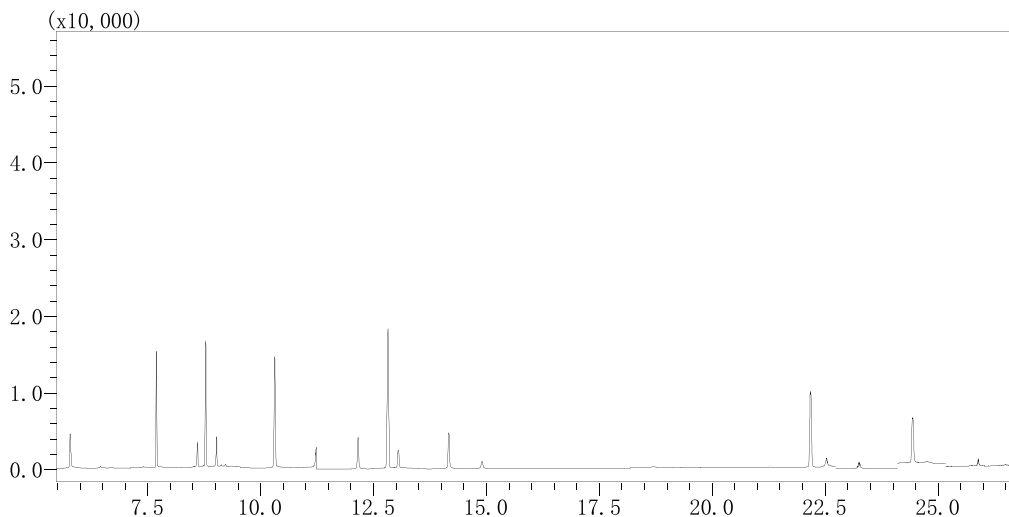


图 4 某聚氨酯泡沫色谱图

表 4 样品加标回收率结果

No.	化合物名称	样品浓度 (mg/kg)	加标样测定浓度 (mg/kg)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	TEP	N.D.	0.045	0.046	0.044	90.6
2	TPP	N.D.	0.045	0.046	0.044	90.4
3	TiBP	N.D.	0.046	0.046	0.045	91.4
4	TBP	N.D.	0.045	0.046	0.044	89.6
5	TCEP	N.D.	0.037	0.038	0.035	73.3
6	TCPP	N.D.	0.037	0.037	0.038	74.7
7	DBPP	N.D.	0.045	0.046	0.045	91.2
8	TDCPP	N.D.	0.037	0.038	0.038	74.8
9	TPhP	N.D.	0.044	0.045	0.045	89.4
10	TBEP	N.D.	0.038	0.040	0.036	76.1
11	DPOP	N.D.	0.048	0.049	0.049	97.3
12	TEHP	N.D.	0.047	0.048	0.045	92.7
13	TOCP	N.D.	0.049	0.051	0.049	99.1
14	TMCP	N.D.	0.044	0.048	0.048	93.5

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文利用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了聚氨酯泡沫中 14 种有机磷酸酯类化合物的检测方法。14 种有机磷酸酯类化合物在 1~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内标准曲线均线性良好，线性相关系数大于 0.999，各组分的仪器检出限为 0.004-0.059 $\mu\text{g/L}$ 。取浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液，连续进样 6 针，各化合物峰面积 RSD 均小于 10%，精密度良好。在 0.05 mg/kg 的空白样品加标水平下，各化合物的回收率在 73.3~99.1% 之间。该方法适合于聚氨酯泡沫中有机磷酸酯类物质的检测。

岛津应用云

