

有机磷阻燃剂吸附模型研究

LCMS-019

摘要: 应用液相色谱质谱串联技术,建立了五种有机磷阻燃剂检测方法。以 C18 反相色谱柱为分析柱,乙腈-0.1% 甲酸溶液为流动相,采用 LCMS 进行定量分析。选择电喷雾正电离子源 (ESI+),选择离子监测模式 (SIM)。5 种 OPEs 在 $20^{-}1000 \mu\text{g/L}$ 范围内均具有良好的线性关系,线性相关系数达 0.9981 以上。使用多壁碳纳米管以固定的固液投料比进行吸附实验,实验数据分别使用 FM 模型和 Langmuir 模型进行模拟,FM 模型拟合结果更好,说明吸附的机理主要是多层吸附。

关键词: 有机磷阻燃剂 吸附机理

含溴阻燃剂因其难降解毒性大,很多国家已经明令禁止使用。有机磷阻燃剂 (OPEs) 是继含溴阻燃剂之后在工业上广泛使用的化合物,全球年消耗量高达 10 亿吨。每年报废的电器产品导致大量的 OPEs 排放到环境中,然而其潜在的环境影响尚未引起足够的重视。本文同时检测了五种含磷阻燃剂,TCPP、TCEP、TMP、TBEP 和 TNBP,其结构式如图 1 所示。

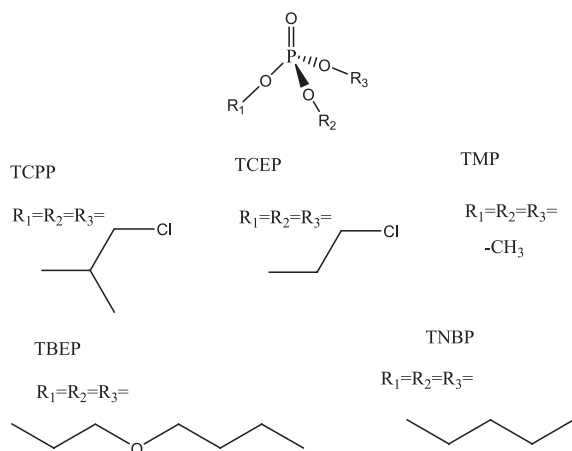


图1 五种有机磷阻燃剂的结构式

OPEs 在水体中的污染尤为危险,直接影响人体健康。进入水体环境中的 OPEs 种类多、来源广、性质差别较大,多以痕量存在,因此检测难度大、分析成本高。OPEs 的相对分子质量较大、挥发性低且有一定极性,多使用液质联用进行检测。

本文建立了岛津高效液质联用仪 LCMS-2020 测定水中有机磷阻燃剂的方法。并讨论了有机磷阻燃剂在多壁碳纳米吸附材料上的吸附模型。对环境污水处理有理论上的借鉴意义。

实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂:

乙腈为 HPLC 级

五种 OPEs 的标准储备液 (1000 $\mu\text{g/mL}$): 分别准

确称取 0.0100 g 三种 OPEs 标准品,用少量二氯甲烷溶解后,甲醇定容至 10 mL,作为 OPEs 的标准储备液,在 4°C 冰箱中保存。

多壁碳纳米管, BET 比表面积 89.28 m^2/g ; BET 孔径 138.43 nm; 深圳市纳米港有限公司购买。

1.1.2 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱单四极杆质谱仪 LCMS-2020 系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 输液泵, DGU-20A₅ 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-2020 单四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.41 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODS (2.0 mm I.D. \times 30 mm L., 2.2 μm)

流动相: A: 0.1% 甲酸水溶液 B: 乙腈

梯度程序

Time (min)	B Conc.
0.01	30
1.5	90
1.6	30
3	30

流速: 0.4 mL/min

柱温: 40°C

进样量: 5 μL

质谱条件

离子化模式: ESI 源, 正离子离子喷雾电压: 4.5 kV

雾化气: 氮气 1.5 L/min

干燥气: 氮气 10 L/min

DL 温度: 250°C

加热模块温度: 400°C

扫描模式：选择离子监测（SIM）

1.3 样品处理

OPEs 标准品的配制方法：

用甲醇稀释成浓度分别为 20、50、100、200、500 和 1000 ng/mL 的混合标准工作溶液。

结果与讨论

2.1 标准溶液的色谱图

1 mg/mL 的标准工作液色谱图如下图 2 所示，为了研究的方便，每种化合物均配制成单一标准，分别为 TCPP、TCEP、TMP、TBEP 和 TNBP。

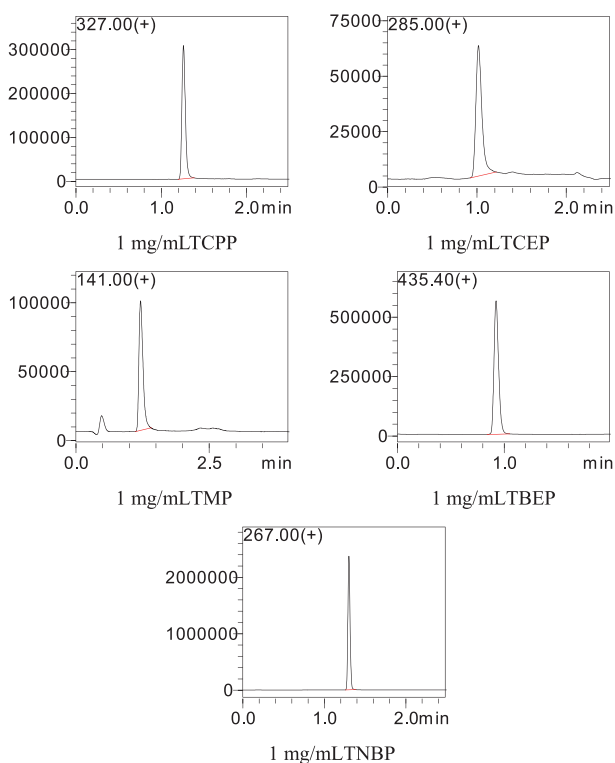


图2 1 mg/mL OPEs 的单标色谱图

2.2 线性关系

将浓度为 20、50、100、200、500 和 1000 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作溶液按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线。所得校准曲线线性关系良好，如下图 3 所示。

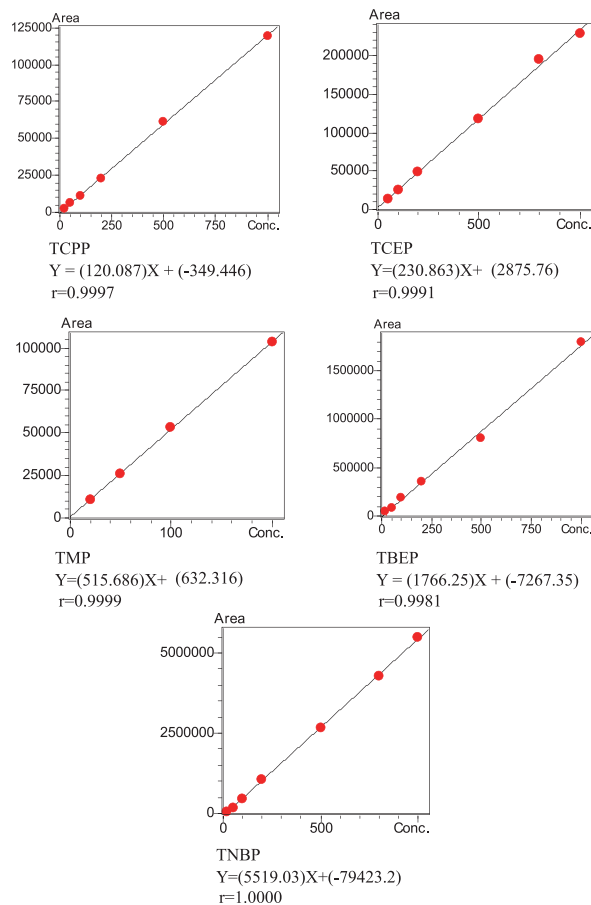


图3、五种 OPEs 的工作曲线

2.3 吸附试验

有机磷阻燃剂的吸附机理与其结构和物化性质是相关的，见表 1。

表1、五种有机磷阻燃剂的物化性质

名称	缩写	分子量	logKow	Density(g/cm ³)	π	β	α
Tri(chloropropyl) phosphate	TCPP	327.57	2.59	1.288	1.95	0.90	0.09
Tri(2-chloroethyl) phosphate	TCEP	285.49	1.44	1.419	1.95	0.90	0.09
Trimethyl phosphate	TMP	140.07	-0.65	1.155	0.90	1.05	0
Tributoxyethyl phosphate	TBEP	398.47	3.75	1.02	1.71	2.40	0
Tri-n-butyl phosphate	TNBP	266.31	4	0.97	0.90	1.05	0

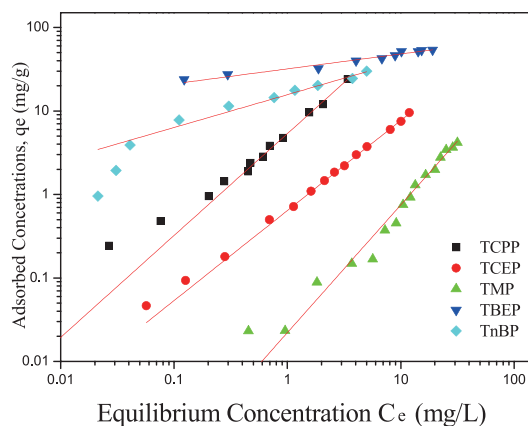
使用多壁碳纳米管对五种有机磷阻燃剂进行吸附，吸附的固液投料比见下表 2 所示。有机磷阻燃剂悬浮在水溶液中，并加入多壁碳纳米管进行吸附，同时加入 NaN_3 杀菌消除细菌降解的影响。摇床中室温振荡三天，取出溶液过滤后检测。

表2、多壁碳纳米管对五种有机磷阻燃剂的吸附数据

名称	TCP Ce (mg/L)	TCP qe (mg/g)	TCEP Ce (mg/L)	TCEP qe (mg/g)	TMP Ce (mg/L)	TMP qe (mg/g)	TBEP Ce (mg/L)	TBEP qe (mg/g)	TNBP Ce (mg/L)	TNBP qe (mg/g)
固液比	40mg/ 10mL		40mg/ 10mL		20mg/ 10mL		5mg/ 10mL		5mg/ 10mL	
1	0.008	0.123	0.056	0.046	0.453	0.023	0.122	23.754	0.021	0.957
2	0.026	0.243	0.126	0.093	0.953	0.023	0.297	27.404	0.030	1.938
3	0.076	0.481	0.280	0.179	1.822	0.088	0.754	30.490	0.040	3.918
4	0.202	0.949	0.692	0.498	3.702	0.148	1.882	32.235	0.110	7.778
5	0.277	1.430	1.135	0.716	5.664	0.167	2.972	34.054	0.304	11.391
6	0.449	1.887	1.616	1.095	7.255	0.372	4.039	39.921	0.762	14.474
7	0.472	2.381	2.124	1.468	9.092	0.453	5.231	41.536	0.974	16.050
8	0.610	2.847	2.602	1.849	10.496	0.751	6.816	42.366	1.161	17.676
9	0.698	3.825	3.194	2.201	12.145	0.927	8.904	46.190	1.855	20.289
10	0.914	4.771	3.750	2.562	13.408	1.295	9.468	49.063	2.297	23.405
11	1.258	7.185	4.055	2.986	16.565	1.717	10.141	51.717	3.744	24.510
12	1.558	9.610	5.044	3.738	20.054	1.972	13.830	52.339	4.268	27.462
13	2.063	11.984	8.065	5.982	22.437	2.781	15.280	53.439	4.991	30.016
14	2.989	14.252	10.03	7.490	25.156	3.421	17.257	53.484	6.045	31.908
15	3.268	19.182	11.02	8.494	28.677	3.661	19.109	53.780	7.405	33.189
16	3.401	24.149	11.92	9.518	31.645	4.177	22.987	54.025	--	

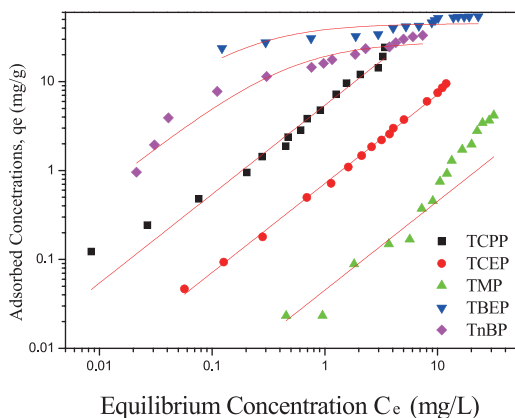
使用 FM 模型和 Langmuir 模型对表 1 中的数据进行模拟，拟合的结果如下。

$$\text{FM} : q_e = K_f C_e^{1/n}$$



	n	K _f	1/n	R ²	MWSE
TCP	16	5.214±0.341	0.922±0.045	0.941	0.0037
TCEP	16	0.710±0.014	1.008±0.013	0.994	0.0003
TMP	16	0.021±0.005	1.506±0.097	0.881	0.0075
TBEP	16	31.881±0.699	0.172±0.011	0.957	0.0003
TnBP	16	12.960±1.056	0.569±0.037	0.890	0.0065

Langmuir model: $q_e = Q_m B C_e / (1 + B C_e)$



	n	Q _m	B	R ²	MWSE
TCP	16	17151.33±314.34	3.16±0.06	0.933	0.0041
TCEP	16	12015.76±101.31	5.94±0.05	0.994	0.0004
TMP	16	13699.92±103.25	3.29±0.02	0.679	0.0201
TBEP	16	45.02±2.34	5.72±1.79	0.659	0.0021
TnBP	16	28.27±2.49	2.10±0.36	0.947	0.0031

结论

使用岛津超高效液相色谱单四极杆质谱 LCMS-2020 建立了五种 OPEs 的检测方法。并研究了有机磷阻燃剂在多层壁碳纳米管上的吸附机理，分别用 FM 模型和 Langmuir 模型进行模拟，FM 模型拟合结果更好，说明吸附的机理主要是多层吸附。