

利用热裂解（热解吸）-GC-MS 分析树脂中的 UV-328 和得克隆

01-00488-cn

辻畑仁美、工藤恭彦

特点描述

- ◆ 热裂解（热解吸）-GC-MS 不使用有机溶剂，操作简单，可同时筛查分析树脂中的 UV-328 和得克隆。
- ◆ 通过 Scan/SIM 同步分析，可一次性完成定性和定量分析。

简介

作为添加剂，UV-328 用作紫外线吸收剂，得克隆（下称“DP”）用作含氯阻燃剂。UV-328 用于要求耐光性的汽车涂装和涂料，DP 用于要求阻燃性和绝缘性的电缆、电线涂层等的各种工业产品。

另一方面，斯德哥尔摩公约将 UV-328 和 DP 定义为在环境中具有高度持久性、生物蓄积性、生物毒性，并可能具有长距离迁移性的化学物质。因此，对含有该物质的产品及成型品进行检查的必要性与日俱增。

传统上使用溶剂萃取 GC-MS 法可以对每种成分进行精确定量分析，但该方法需要大量的有机溶剂、长时间的萃取工作和较高的分析技能。而热裂解（热解吸）-GC-MS (Py/TD-GC-MS) 法已被国际标准 IEC 62321-8 采用，不需要溶剂萃取，可以直接分析树脂样本，因此，对分析树脂中的添加剂非常有效。

在本文中研究了使用 Py/TD-GC-MS 快速、便捷地筛查树脂中 UV-328 和 DP 的方法。

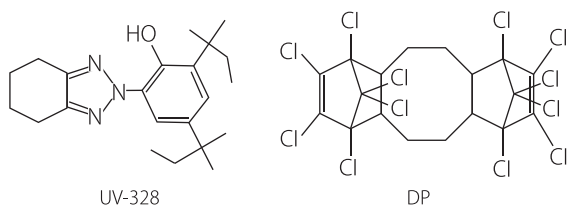


图 1 结构式

样本的制备和分析条件

UV-328 和 DP 的标准溶液分别使用甲苯稀释 UV-328 和 DP 进行制备。然后，在样品杯中加入适量的 UV-328 和 DP 的标准溶液及树脂溶液，使 UV-328 和 DP 的树脂中浓度达到既定的浓度，在室温下干燥后，使用 Py/TD-GC-MS 进行了分析。

实际样本准备的是液晶模块和包覆线。用刀具切割，将约 0.2 mg 放入样品杯中，使用 Py/TD-GC-MS 进行了分析。

表 1 所示为使用的设备、软件和分析条件。

表 1 分析条件

| | |
|---------|---|
| 裂解炉 | : 多发射裂解炉 EGA/PY-3030D + 自动发射进样器 AS-1020E (Frontier Lab 公司) |
| GC-MS | : GCMS-QP 2020 NX |
| 色谱柱 | : SH-1MS 带保护柱 (长 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.1 μm + 2 m 保护柱) (P/N S227-36346-01) |
| [裂解炉] | |
| 分析模式 | : 中心馏分 EGA (热萃取法) |
| 加热炉温度 | : 200°C - 20°C/min - 300°C - 5°C/min - 340°C (1 min) |
| 接口温度 | : 300°C (Manual) |
| [GC] | |
| 样本气化室温度 | : 300°C |
| 载气 | : He |
| 控制模式 | : 线速度控制 (52.1 cm/sec) |
| 进样方式 | : 分流比 (1:50) |
| 柱温箱温度 | : 80°C - 20°C/min - 320°C (4 min) |
| [MS 条件] | |
| 离子源温度 | : 230°C |
| 接口温度 | : 320°C |
| 电离法 | : EI |
| 测定模式 | : Scan/SIM 同步分析 (Scan m/z 50-1000) |
| 事件时间 | : Scan 0.15 sec/SIM 0.1 sec |

定量离子的研讨

分析了 UV-328 和 DP 的树脂中浓度为 1000 mg/kg 的标准样本（母材树脂：PVC、PS、ABS、PET）。图 2 表示标准样本（PVC 树脂中浓度 1000 mg/kg）的测定结果。成功分离、检测到两种成分，几乎没有受到源自树脂的成分的干扰。DP 检测到 2 个峰，判断为异构体。将来自各种树脂的干扰少，信号强度大的 m/z 351.2 (UV-328)、271.8 (DP) 作为定量离子。

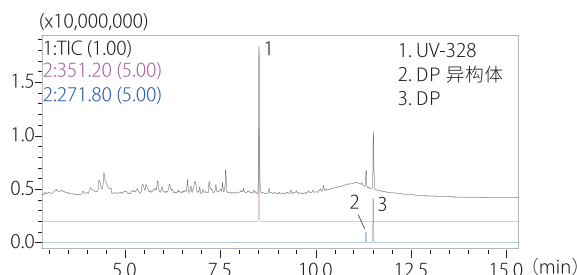


图 2 标准样本 (PVC 树脂中浓度 1000 mg/kg) 的总离子流色谱图 (TIC) 和 SIM 色谱图

■ 校准曲线的确认

分析 UV-328 和 DP 的 PVC 树脂中浓度为 0、100、500、1000、2000 mg/kg 的标准样本，绘制了校准曲线。DP 的面积值是将 2 个峰（DP 和 DP 异构体）相加计算的。

各成分的校准曲线的线性 R^2 均达到 0.998 以上，结果良好（表 2）。

■ 重现性和检出限的确认

连续 3 次分析 UV-328 和 DP 的 PVC 树脂中浓度为 1000 mg/kg 的标准样本，确认了重现性 %RSD。此外，连续 8 次分析 PVC 树脂中浓度 100 mg/kg 的标准样本，通过 Student 的 t 检验（置信区间 99%）计算了检出限（MDL）（表 2）。

重现性 %RSD 为 5% 以下，结果良好。另外，两种成分的 MDL 均低于 50 mg/kg，表明其作为确定是否存在该物质的筛查分析方法，具有足够的灵敏度。

表 2 校准曲线的线性、重现性和 MDL

| 化合物名称 | 线性 R^2 | %RSD at 1000 mg/kg | MDL (mg/kg) |
|--------|----------|--------------------|-------------|
| UV-328 | 0.998 | 1.3 | 9.3 |
| DP | 0.999 | 4.6 | 23 |

■ 多种树脂母材中的回收率评估

对 UV-328 和 DP 的树脂中浓度为 1000 mg/kg 的标准样本（母材树脂：PVC、PS、ABS、PET）进行 4 次连续分析。使用上述校准曲线计算定量值，评估了回收率（图 3）。

平均回收率为 104~111%（UV-328）、96~134%（DP），表明筛选分析具有充分的定量精度。

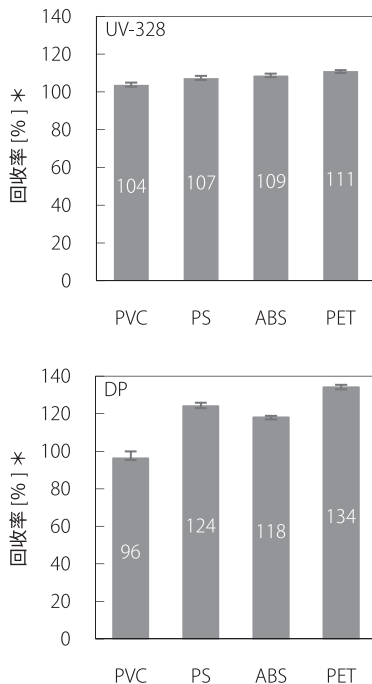


图 3 多种树脂母材中的 UV-328 和 DP 的回收率

* 误差线表示标准偏差。

■ 实际样本的测定结果

使用刀具切割液晶模具和包覆线的多处位置，进行了 3 次连续分析。从液晶模块的第 2 层材料观察到源于 UV-328 的峰，从包覆线中观察到源于 DP 的峰。

图 4 和图 5 分别表示液晶模块和包覆线的 TICC 和 SIM 色谱图。表 3 和表 4 分别表示从液晶模块、包覆线检测到的化合物的平均定量值和定量值的重现性 %RSD。

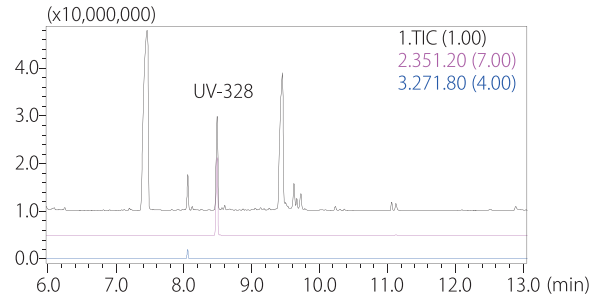


图 4 液晶模块的 TICC 和 SIM 色谱图

表 3 液晶模块的相似度、平均定量值和重现性 (n=3)

| 化合物名称 | 相似度 | %RSD at 1000 mg/kg | %RSD |
|--------|-----|--------------------|------|
| UV-328 | 90 | 3.8×10^3 | 5.1 |

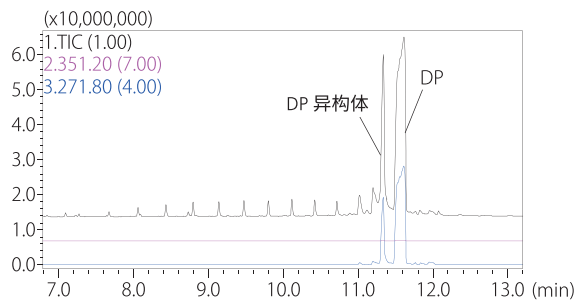


图 5 包覆线的 TICC 和 SIM 色谱图

表 4 包覆线的相似度、平均定量值和重现性 (n=3)

| 化合物名称 | 相似度 | 平均定量值 (mg/kg) | %RSD |
|--------|-----|-------------------|------|
| DP | 89 | 8.4×10^4 | 6.5 |
| DP 异构体 | 86 | | |

■ 结论

本文中，使用 Py/TD-GC-MS 分析了 POPs 法规新增成分 UV-328 和 DP。通过校准曲线的线性、重现性、检出限、多种树脂母材中的回收率评估，表明其作为确定是否存在该物质的筛查分析方法，具有足够的灵敏度和定量精度。

Py/TD-GC-MS 不需要溶剂萃取，可直接分析树脂样本，因此，可以快速、便捷地筛查树脂中的 UV-328 和 DP。

岛津应用云



GCMS-QP 和 GCMSsolution 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家 / 地区的商标。



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话：800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2022 年 12 月