

GCMS 法测定塑料制品中六氯丁二烯、异丙基化磷酸三苯酯和十溴二苯醚

GCMS-428

摘要： 本文采用溶剂超声提取法，萃取塑料制品中六氯丁二烯（HCBd）、异丙基化磷酸三苯酯（PIP(3:1)）和十溴二苯醚（Deca-BDE），利用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 进行检测。各化合物在 0.1~1.5 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内，线性相关系数均在 0.998 以上，取浓度为 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准溶液，连续 6 次进样，各组分峰面积 RSD% 均小于 6%，加标回收率在 103.8%~105.7% 之间，完全满足日常定量分析检测的要求。

关键词： 气质联用仪 塑料制品 六氯丁二烯 异丙基化磷酸三苯酯 十溴二苯醚

美国有毒物质控制法案，即 TSCA (Toxic Substances Control Act)，于 2021 年 1 月 6 发布了 5 项 PBT 化合物的管控规则，禁止进口或当地生产的商品中有意添加六氯丁二烯、异丙基化磷酸三苯酯和十溴二苯醚。几乎所有的商品均面临新法规的管控要求。

十溴二苯醚 (Deca-BDE) 是一种高效广谱的阻燃剂，由于其 POPs 特性以及潜在健康风险，早已被 RoHs 法规限制使用。六氯丁二烯 (HCBd) 是一种挥发性卤代烃，主要用作溶剂、热载体、热交换剂、水力系统用液体、洗液，也用于合成橡胶工业。挥发进入大气后，通过吸入、摄入或以皮肤吸收后进入人体。2019 年，六氯丁二烯与十溴二苯醚、短链氯化石蜡等

一同列入斯德哥尔摩公约的管控要求。异丙基化磷酸三苯酯 (PIP(3:1)) 是一种非卤素类的阻燃剂，主要用于橡胶制品和 PVC 塑料阻燃输送带、电缆、氯丁橡胶、橡胶等合成橡胶的阻燃增塑。

对于企业而言，需尽快了解法规的管控要求，制定适合自己企业的管控方案，通过测试或者供应链调查来确定产品的符合性。

本文利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，采用超声提取的方式，建立了塑料制品中六氯丁二烯、异丙基化磷酸三苯酯和十溴二苯醚的检测方法，该方法简便，线性、重复性、回收率均满足日常检测要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5HT，15 m \times 0.25 mm \times 0.10 μm

柱温程序：65 $^{\circ}\text{C}$ _20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _75 $^{\circ}\text{C}$ _30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _320 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

色谱柱流量：2 mL/min

进样方式：不分流进样

进样量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

采集模式：SIM，离子信息见表 1。

■ 样品前处理

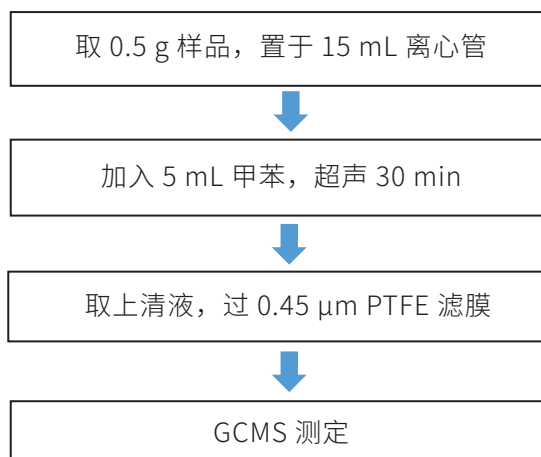


图 1 前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标准品图谱

HCBD、PCTP、PIP(3:1) 标准溶液色谱图如图 2 所示，各化合物信息见表 1。

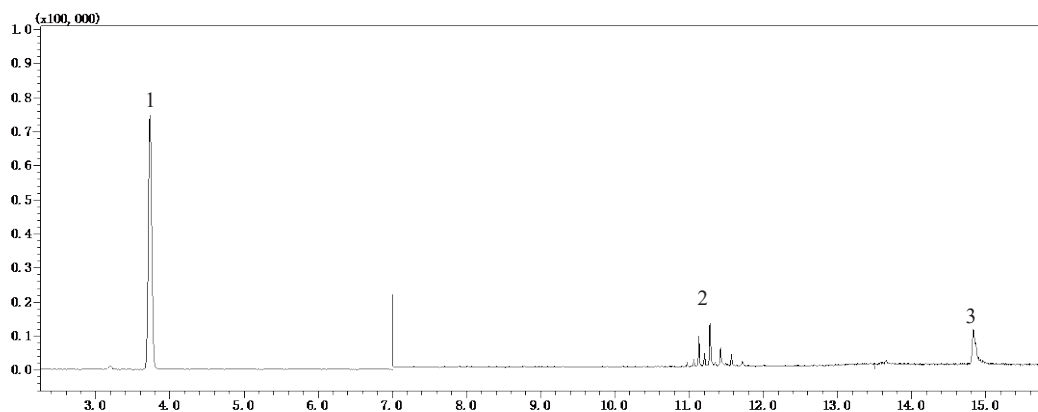


图 2 六氯丁二烯、异丙基化磷酸三苯酯和十溴二苯醚标准溶液色谱图 (0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

表 1 化合物信息

No.	化合物名称	英文简称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	六氯丁二烯	HCBD	87-68-3	3.729	225	118, 227
2	异丙基化磷酸三苯酯	PIP(3:1)	68937-41-7	11.300	452	335, 453
3	十溴联苯醚	Deca-BDE	1163-19-5	14.818	799	798, 959

3.2 标准曲线及检出限

以甲苯为溶剂，配制混和标准溶液曲线，六氯丁二烯和异丙基化磷酸三苯酯 (3:1) 浓度梯度为 0.1、0.2、0.3、0.5、1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，十溴联苯醚浓度梯度为 0.1、0.2、0.3、0.5、1.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。以最低浓度点的色谱峰信噪比计算化合物检出限。标准曲线及检出限信息见表 2。

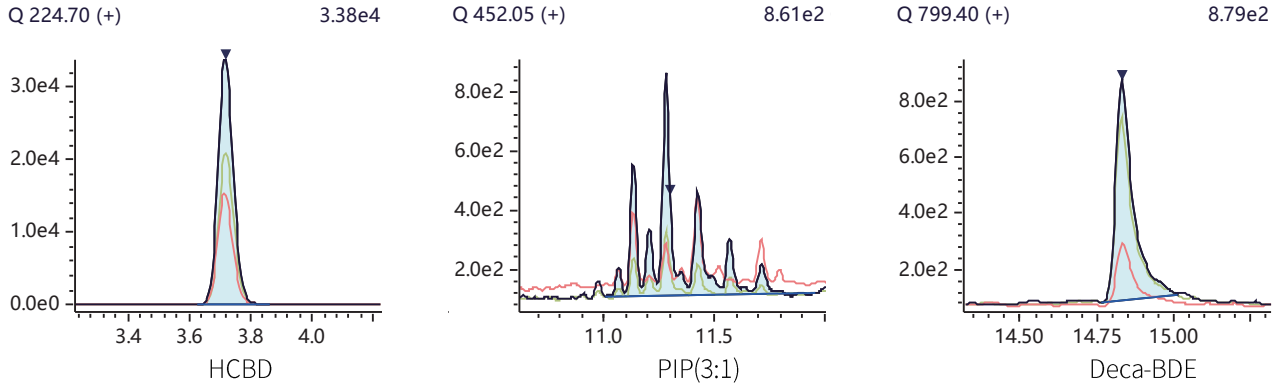


图3 HCBd、PIP(3:1) 和 Deca-BDE 质量色谱图 (浓度 0.1 µg/mL)

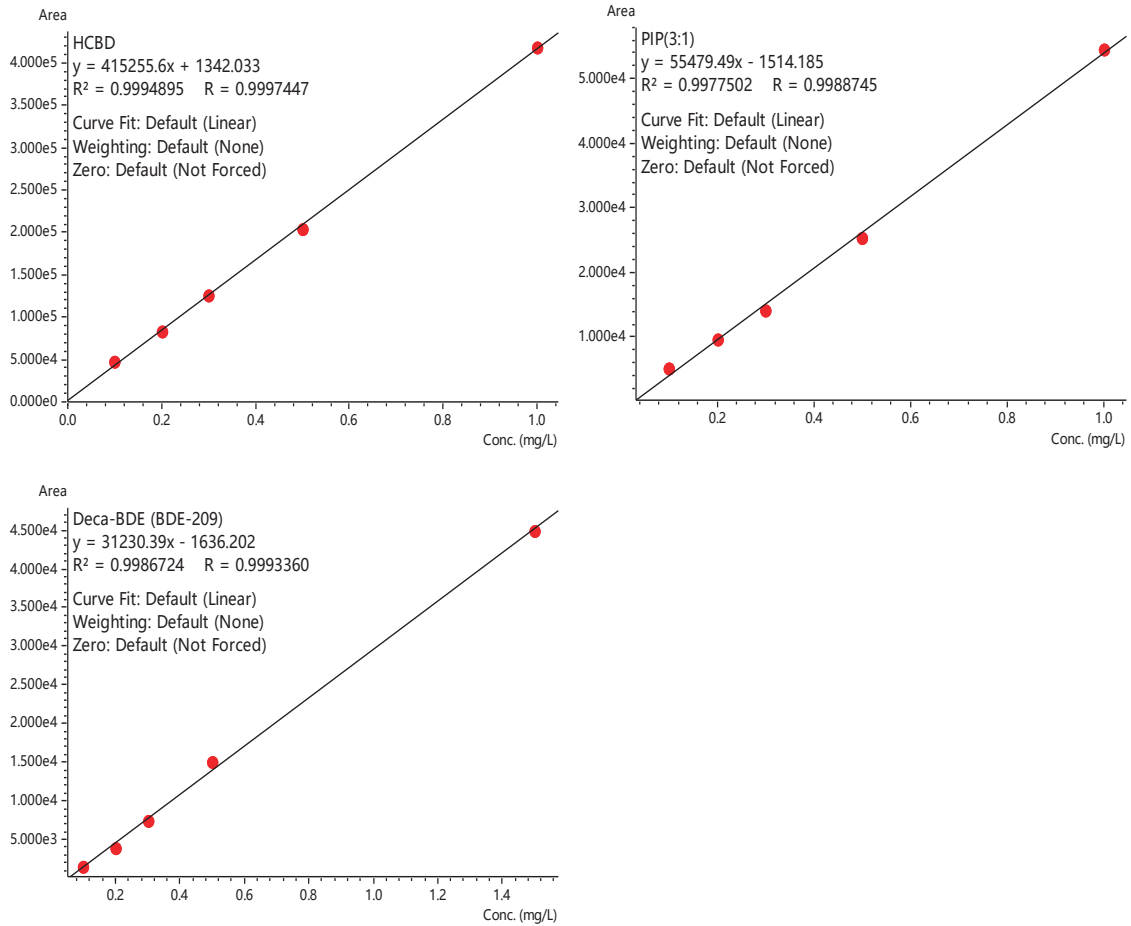


图4 HCBd、PIP(3:1) 和 Deca-BDE 标准曲线

表2 标准曲线信息及检出限

No.	化合物名称	相关系数	浓度范围 (µg/mL)	检出限 (µg/mL)
1	HCBd	0.9997	0.1~1.0	0.0008
2	PIP(3:1)	0.9989	0.1~1.0	0.0192
3	Deca-BDE	0.9993	0.1~1.5	0.0133

3.3 重复性测试

取浓度为 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准溶液，连续进样 6 针，通过色谱峰峰面积 RSD 考察仪器重复性。重复性结果见表 3。

表 3 重复性结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD(%)
		1	2	3	4	5	6	
1	HCBD	79140	78808	78311	78372	79613	78292	0.7
2	PIP(3:1)	6469	6621	6452	6187	6636	6545	2.5
3	Deca-BDE	3014	3133	2917	3204	2948	2768	5.2

3.4 加标回收率测试

称取 0.5 g 空白 PC 塑料样品，按照 2.0 mg/kg 浓度水平加入混合标准溶液，前处理后上机测定，计算各化合物含量结果。平行实验 3 次，根据平均结果计算回收率。

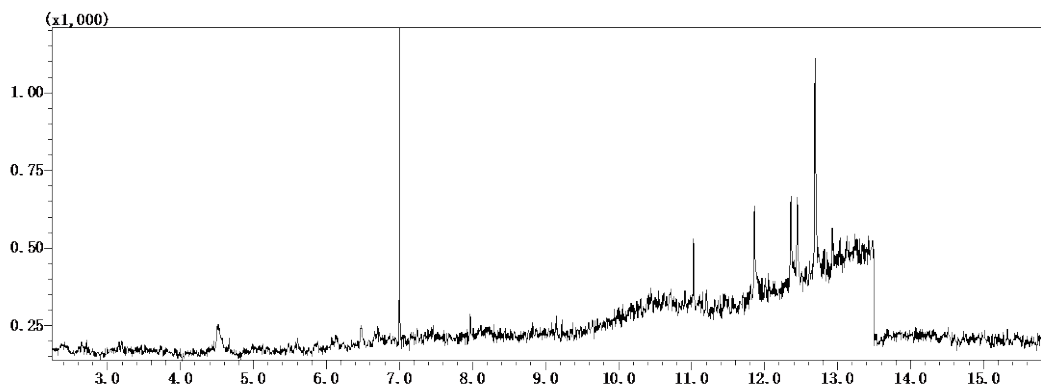


图 5 PC 塑料样品色谱图

表 4 回收率结果

No.	化合物名称	样品结果 (mg/kg)	样品实测浓度 (mg/kg)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	HCBD	N.D.	2.36	2.16	2.26	103.8
2	PIP(3:1)	N.D.	2.11	2.10	2.07	105.7
3	Deca-BDE	N.D.	2.37	2.28	2.26	104.2

注：N.D. 表示未检出

结论

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了塑料制品中六氯丁二烯、异丙基化磷酸三苯酯和十溴二苯醚的检测方法。在 0.1~1.5 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内，各组分线性相关系数在 0.998 以上，取浓度为 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准溶液，连续 6 次进样，各组分峰面积 RSD 均在 6% 以下，样品加标回收率在 103.8%~105.7% 之间。该方法完全满足日常定量分析检测的要求，可作为塑料制品中六氯丁二烯、异丙基化磷酸三苯酯和十溴二苯醚检测的参考。

岛津应用云

