

使用 Py/TD-GCMS 分析塑料中三异丙苯基磷酸酯 (PIP (3:1))

01-00191-CN

石井 寿成、工藤 恭彦、大林 贤一

使用益处

- ◆ 利用热裂解 / 热脱附 - 气质联用仪 (Py/TD-GCMS) 分析塑料中 PIP (3:1)，操作简单，无需使用有机溶剂。
- ◆ 采用 FASST (Scan/SIM 同时扫描) 采集技术和高灵敏度模式分析 PIP (3:1)，能同时对其它添加剂成分进行定性分析。
- ◆ 使用高分子添加剂数据库能对其它已被检测到的化合物进行快速鉴别。

前言

三异丙苯基磷酸酯 (PIP (3:1)) (CAS 号: 68937-41-7) 如图 1 所示,是具有 3 个异丙基化苯基的磷酸化合物。为增加可塑性和阻燃性而应用于聚氯乙烯 (PVC) 和聚氨酯等树脂材料。除此之外还可以增加耐磨损性和耐压缩性,用于液压油或润滑油、涂层剂、粘合剂、密封剂等各种材料当中。

另一方面,美国环境保护署 (U.S. EPA) 根据有毒物质控制法 (TSCA) 的第 6 条 h 项,将 PIP (3:1) 定位为属于所有难分解性、生物蓄积性、有毒性的化学物质 (PBT 物质) 之一,开始控制含有该物质的产品或成品在国内制造和交易。

在 IEC 62321-8¹⁾ 国际标准中,热裂解 / 热脱附 - 气质联用仪 (Py/TD-GCMS) 检测方法被用于邻苯二甲酸酯快速筛查。相较于传统的溶剂提取 + GCMS 方法,该方法不需要用到有机溶剂,因此成为目前备受关注的、环境友好、操作员易轻松上手的检测方法。本文介绍使用 Py/TD-GC-MS 测试塑料中 PIP (3:1) 化合物的应用实例。

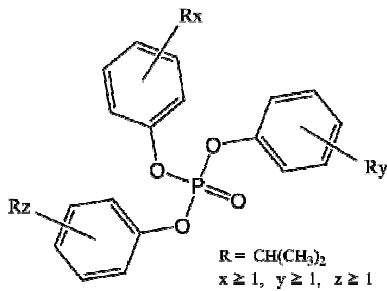

 图 1 PIP (3:1) 的结构式²⁾

 表 1 PIP (3:1) 的控制概要³⁾

目标	管控内容	允许浓度	管控开始时间
含 PIP (3:1) 产品或成品	加工及交易	无	2021 年 3 月 8 日
粘合剂或密封剂	加工及交易	无	2025 年 1 月 6 日
照片印刷用品	加工及交易	无	2022 年 1 月 1 日

备注) 控制解释由本公司独立完成。
控制的最新动向和不适用项目等请确认 U.S. EPA 的网站 (<https://www.epa.gov/>)。

分析条件

表 2 所示为本文中使用的设备、软件及分析条件。此外,除检测离子之外,分析条件与 Py-Screener™ 相同。

表 2 设备、软件、分析条件

裂解炉	:	EGA/PY3030D (Frontier Lab)
分析设备	:	GCMS-QP2020 NX
软件	:	GCMSsolution™ Ver. 4.53 + 高分子添加剂数据库
裂解炉	:	
加热温度	:	200 °C → (20 °C/min) → 300 °C → (5 °C/min) → 340 °C (1 min)
接口温度	:	300 °C
GC	:	
进样口温度	:	300 °C
控制模式	:	线速度 (52.1 cm/sec)
进样模式	:	分流 (分流比 50)
吹扫气流量	:	3.0 ml/min
载气	:	He
色谱柱	:	A-PBDE (15 m、0.25 mm I.D.、0.05 μm) (Frontier Lab)
GC 柱箱程序	:	80 °C → (20 °C/min) → 300 °C (5 min)
MS	:	
接口温度	:	320 °C
离子源温度	:	230 °C
离子化方式	:	EI 法
测定模式	:	FASST (Scan/SIM)
扫描范围	:	50 - 1000 amu

标准溶液的分析

PIP (3:1) 的标准溶液是使用丙酮稀释 PIP (3:1) 标准物质 (Chiron AS、P/N 8777.27) 制备的。然后,向样品杯内加入适量的 PIP (3:1) 标准溶液和 PVC 溶液,使 PIP (3:1) 的树脂中浓度为 1000 mg/kg,在室温下干燥后,通过 Py/TD-GC-MS 进行检测。图 2 所示为具有 3 个异丙基的 PIP (3:1) SIM 色谱图。虽然检测出多个色谱峰,但是这些均为不同异丙基结合位置的异构体。

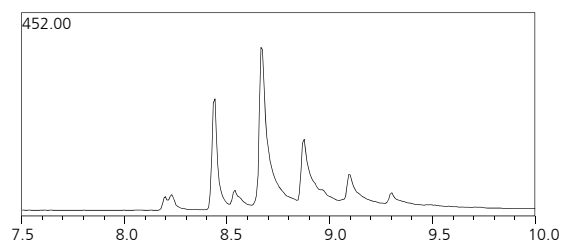


图 2 标准样品 (1000 mg/kg) 的 SIM 色谱图

■ 检出限、残余量的确认

然后，为确认塑料中 PIP (3 : 1) 的检出限和有无残余量，连续稀释配成不同浓度的 PIP (3 : 1) 标准溶液，同时与 PVC 溶液一同加入样品杯，在室温下干燥后，通过 Py/TD-GC-MS 进行检测。结果如图 3 所示，即使 PIP (3 : 1) 在塑料中浓度为 10 mg/kg，仍可检测。另一方面，检测 10000 mg/kg 的 PIP (3 : 1) 后，出现残余量。因此，检测高浓度的 PIP (3 : 1) 后，需要检测空白样品。

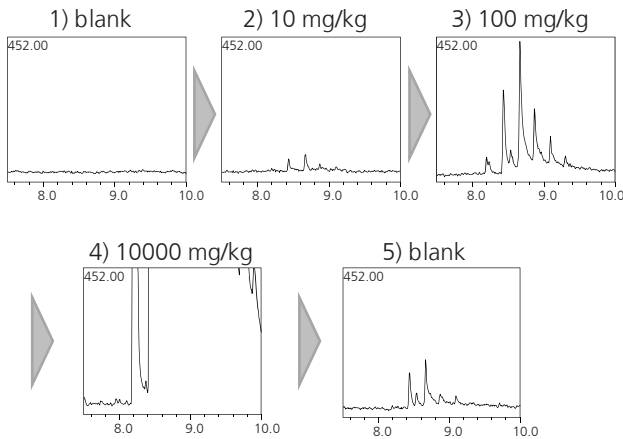


图 3 标准溶液稀释系列的检测结果 (SIM 色谱图) 按照 1) ~5) 的顺序完成检测。

■ 实际样品的分析

最后，测试了实际的塑料样品。使用切刀切取 0.5 mg 左右的 PVC 制瓶盖碎片，放入样品杯进行检测。此外，按照相同的步骤检测聚氨酯制海绵。所有样品中 PIP (3 : 1) 色谱峰的保留时间与标准溶液中 PIP (3 : 1) 的保留时间相同，结果如图 4 和图 5 所示。此外，对 Scan 谱图中 6.58 分钟的色谱峰，在高分子添加剂数据库中进行相似度检索，检索结果为磷酸三(1,3-二氯丙基)酯 (TDCPP) (相似度: 95)，是一种磷酸酯类阻燃剂。检索结果如图 5 所示。

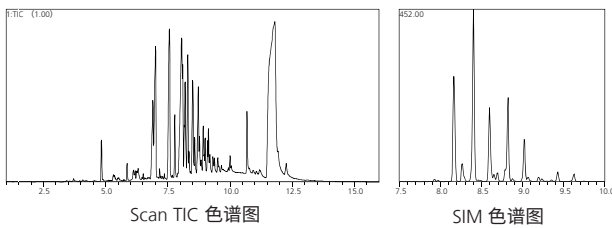


图 4 PVC 制瓶盖的检测结果

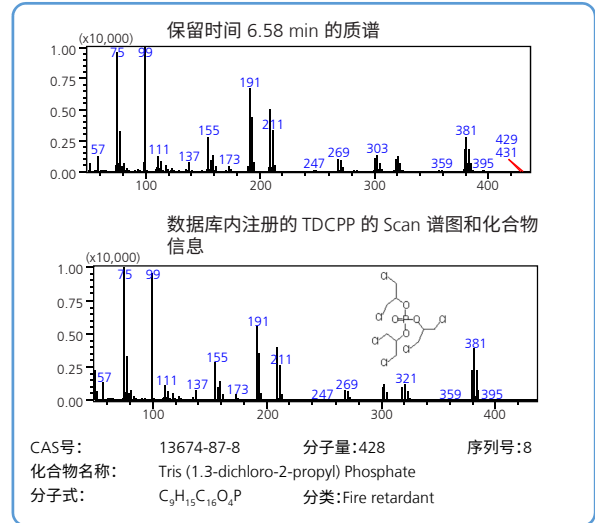
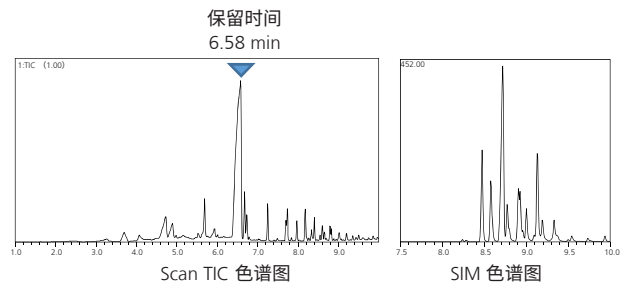


图 5 聚氨酯制海绵的检测结果

■ 总结

TSCA 控制当中未设定 PIP (3 : 1) 的允许浓度，因此需要不会遗漏极微量分析的设备。Py/TD-GC-MS 不需要有机溶剂或复杂的前处理过程，通过简单的步骤即可分析塑料中 PIP (3 : 1)。通过使用 FASST 模式，可高灵敏度分析 PIP (3 : 1) (检出限: 10 mg/kg) 的同时，还能定性分析其他有机添加剂。高分子添加剂数据库中注册有约 4900 个 Scan 谱图和添加剂分类 (阻燃剂、可塑剂等)，即使没有详细知识也可定性分析添加剂。

另一方面，还发现有出现 PIP (3 : 1) 残余量的可能。因此，检测高浓度的 PIP (3 : 1) 后，需要分析空白样品。

< 参考文献 >

- 1) IEC 62321-8:2017, Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 8: Phthalates in polymers by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), gas chromatography-mass spectrometry using a pyrolyzer/thermal desorption accessory (Py/TD-GC-MS)
- 2) U.S. EPA, Preliminary Information on Manufacturing, Processing, Distribution, Use, and Disposal: Phenol, isopropylated, phosphate (3 : 1) https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-08/documents/pip3-1_-_use_information_8-10-17.pdf
- 3) U.S. EPA, 40 CFR Part 751, REGULATION OF CERTAIN CHEMICAL SUBSTANCES AND MIXTURES UNDER SECTION 6 OF THE TOXIC SUBSTANCES CONTROL ACT <https://ecfr.federalregister.gov/current/title-40/chapter-I/subchapter-R/part-751>

岛津应用云



GCMS-QP、Py-Screener 和 GCMSsolution 是岛津制作所株式会社或其相关公司在日本及其他国家的商标。



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: 2021 年 6 月