

# GCMS-TQ8050 测定河底泥中有机磷酸酯类阻燃剂含量

## GCMSMS-112

**摘要：**本文建立了三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (GCMS-TQ8050) 测定河流底泥中 9 种有机磷酸酯类阻燃剂含量的内标方法。结果表明：在 1~200  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内，各组分线性相关系数  $r$  均在 0.999 以上。对 2  $\mu\text{g/L}$  有机磷酸酯类化合物标准溶液进行重复性实验，各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 均在 7.42% ( $n=6$ ) 以下，9 种有机磷酸酯类化合物最低检出限 (LOD) 均小于 0.06  $\mu\text{g/L}$ ，在 40  $\text{ng/g}$  加标浓度下，各组分的回收率分布在 53.1~124.2% 之间，本文可为河流底泥中有机磷酸酯类化合物的准确测定提供一种参考。

**关键词：**GC-MS/MS 有机磷酸酯

有机磷酸酯 (Organophosphate esters, OPEs) 是由不同取代基 (烷烃、氯代烷烃、芳香烃) 取代磷酸分子上的氢而形成的一类重要的有机磷酸酯类阻燃剂 (Organophosphorus flame retardants)。由于 OPEs 优异的阻燃性能以及多溴联苯醚类阻燃剂在世界范围内逐渐禁用，近年来 OPEs 在全球的生产量逐步增加并广泛应用于塑料、建筑材料、纺织品、家具等产品中。OPEs 作为一种添加型阻燃剂，主要与化学材料混合，很容易释放到周围环境中，目前已经在多个国家与地区的多种环境介质中检出。

多项研究表明，多种 OPEs 具有生物毒性，氯代 OPEs 甚至具有致癌性。为此，OPEs 已经受到了各国的高度关注。2010 年 10 月欧洲化学品管理局风险评估委员会 (RAC) 将三 (1,3- 二氯丙基) 磷酸酯 (TDCP) 阻燃剂列入欧盟致癌物质的分类中。

本文基于岛津公司三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8050，建立了测定河流底泥中有机磷酸酯类阻燃剂的内标方法。此方法的优点是实验结果受化学干扰小，灵敏度高，结果准确，可为河流底泥中有机磷酸酯类阻燃剂准确定量提供参考。

## 实验部分

### 1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪 (GCMS-TQ8050)

### 1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5Sil MS, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$  (1 min) \_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  \_200 $^{\circ}\text{C}$  (1 min) \_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  \_250 $^{\circ}\text{C}$  \_20/ $\text{min}$  \_300(5 min)

柱流量：1.2 mL/min

溶剂切割时间：2.5 min

检测器电压：调谐电压 +0.6 kV

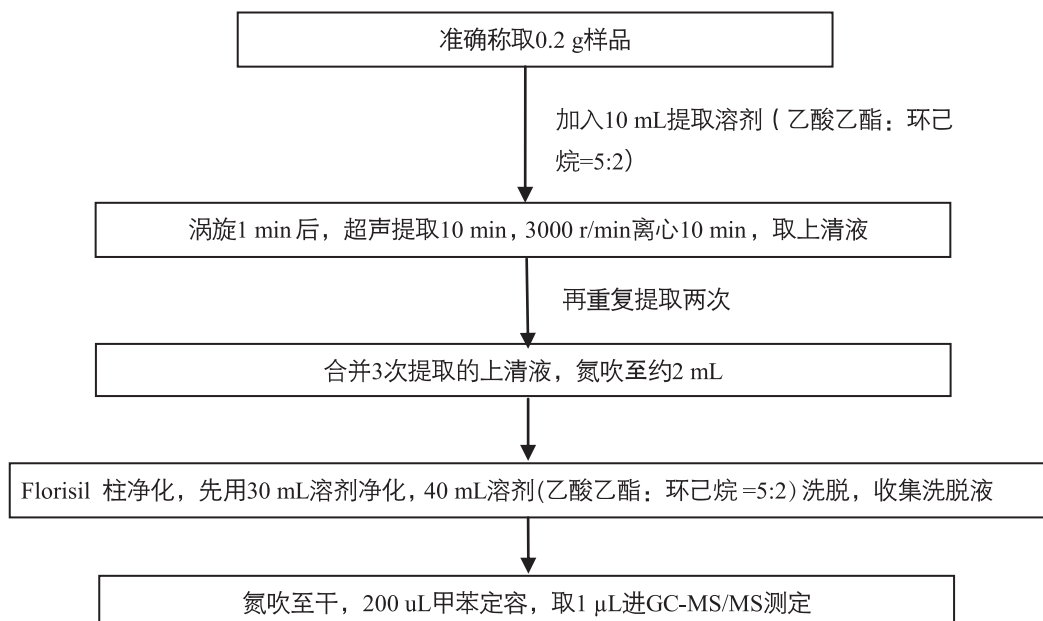
离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

MS 分辨率：Unit-Unit

采集方式：MRM，见表 1

### 1.3 样品前处理



## 结果讨论

### 2.1 标准样品的 MRM 图

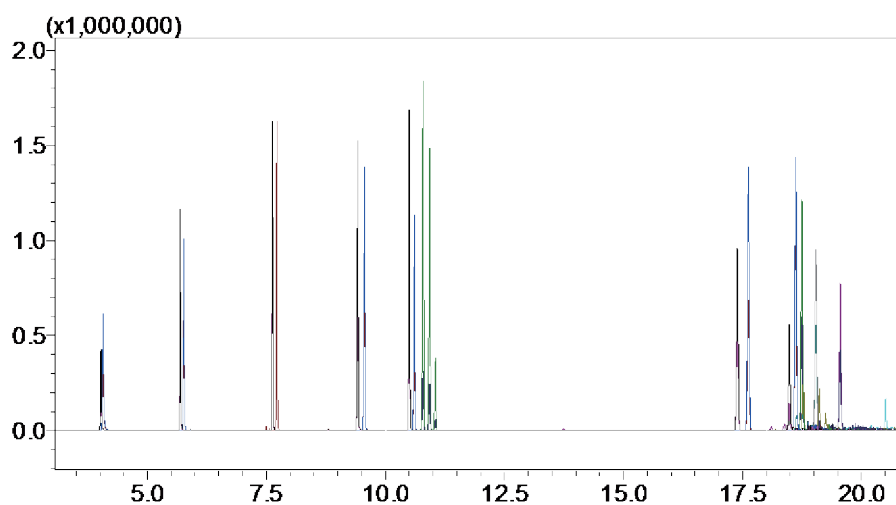


图1 有机磷酸酯类化合物 MRM 图 (50 μg/L)

表1 有机磷酸酯类化合物及对应内标物保留时间及MRM参数

No.	化合物名称	CAS.No.	英文缩写	保留时间 /min	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	磷酸三甲酯-d9	32176-12-8	TMP-d9	4.049	117.00>83.10	10	117.00>85.100	6
2	磷酸三甲酯	512-56-1	TMP	4.054	110.00>80.10	6	140.00>110.10	6
3	磷酸三乙酯-d15	135942-11-9	TEP-d15	5.675	167.00>103.10	10	103.00>83.10	18
4	磷酸三乙酯	78-40-0	TEP	5.768	155.00>99.10	16	155.00>127.10	6
5	磷酸三丙酯-d21	1253792-97-0	TnPP-d21	7.615	103.00>83.10	20	151.00>103.10	4
6	磷酸三丙酯	513-08-6	TnPP	7.708	99.00>81.10	16	141.00>99.10	6
7	磷酸三丁酯-d27	61196-26-7	TBP-d27	9.381	103.00>83.10	18	167.00>103.10	4
8	磷酸三丁酯	126-73-8	TBP	9.549	99.00>81.10	16	155.00>99.10	6
9	磷酸三(2-氯乙基)酯-d12	0-00-0	TCEP-d12	10.461	261.00>67.10	22	261.00>131.10	10
10	磷酸三(2-氯乙基)酯	115-96-8	TCEP	10.589	205.00>143.00	6	249.00>63.10	20
11	磷酸三(2-氯异丙基)酯-d18	0-00-0	TCPP-d18	10.774	212.00>131.10	10	293.00>103.20	30
12	磷酸三(2-氯异丙基)酯	13674-84-5	TCPP	10.913	201.00>125.10	6	277.00>99.20	28
13	磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯-d15	0-00-0	TDCIPP-d15	17.349	217.00>103.10	8	197.00>79.10	12
14	磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯	40120-74-9	TDCIPP	17.577	209.00>99.10	6	191.00>75.10	16
15	磷酸三苯酯-d15	0-00-0	TPhP-d15	18.571	243.00>176.30	28	341.00>223.10	28
16	磷酸三苯酯	115-86-6	TPhP	18.703	325.00>169.20	22	326.00>168.20	38
17	磷酸三(2-乙基己基)酯-d51	0-00-0	TEHP-d51	18.985	103.00>83.10	20	130.00>82.20	4
18	磷酸三(2-乙基己基)酯	78-42-2	TEHP	19.492	99.00>81.00	20	113.00>71.20	4

## 2.2 标准曲线与质量色谱图

用甲苯配置浓度为 1、5、10、20、50、100、200  $\mu\text{g/L}$  的混合标准溶液, 取 1  $\mu\text{L}$  标准溶液进样, 以目标组分与内标物浓度比值为横坐标, 目标组分与内标物峰面积比值为纵坐标, 绘制标准曲线, 9 种有机磷酸酯类化合物标准曲线及质量色谱图如图 2 所示; 浓度为 2  $\mu\text{g/L}$  的混标连续进样 6 针, 计算各组分峰面积的重复性。标准曲线方程、线性相关系数、检出限及重复性结果见表 2。

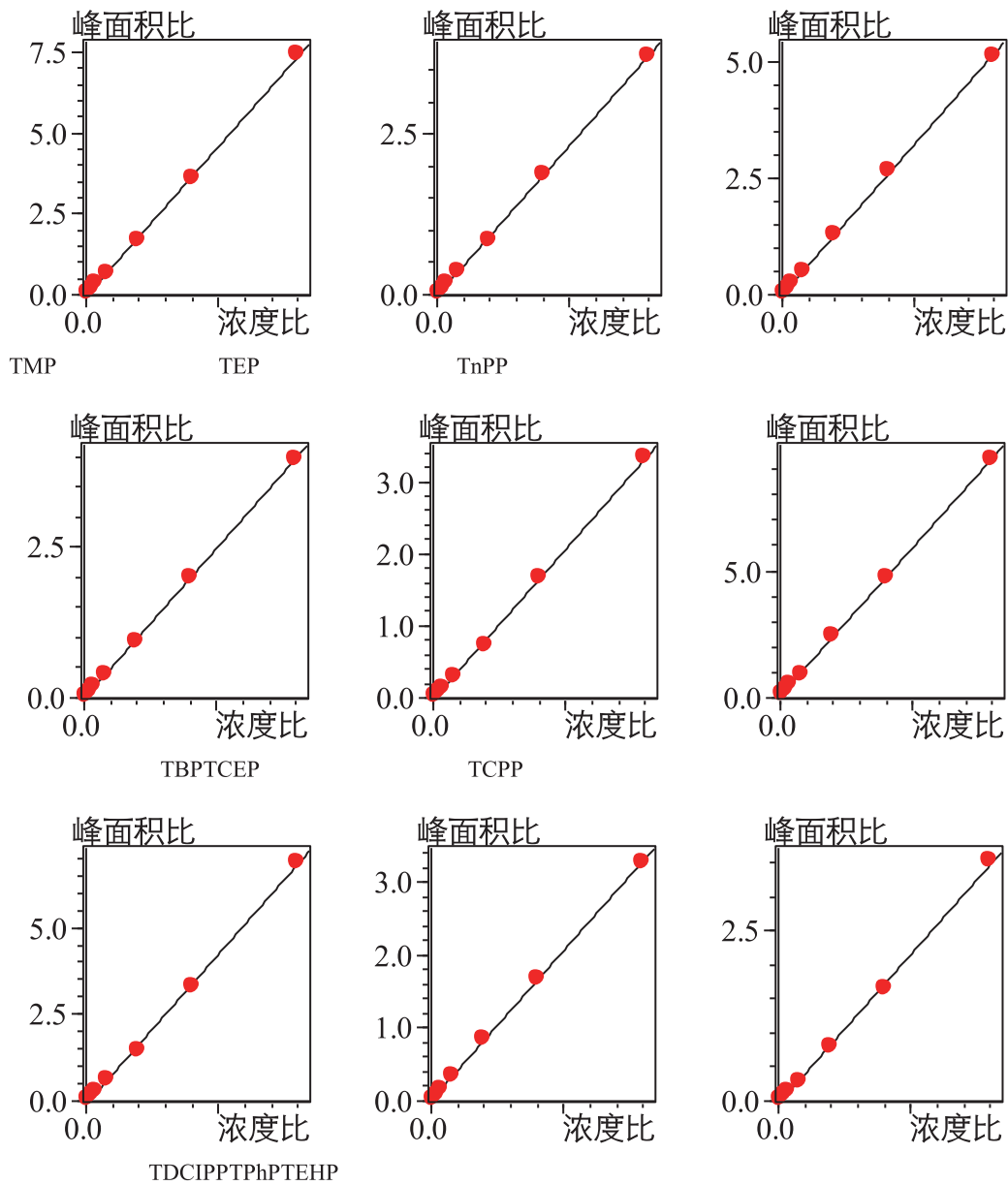
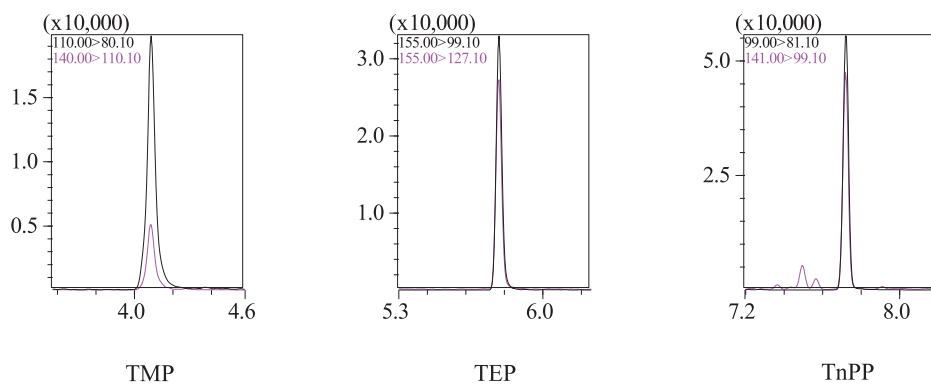


图2 有机磷酸酯类化合物标准曲线



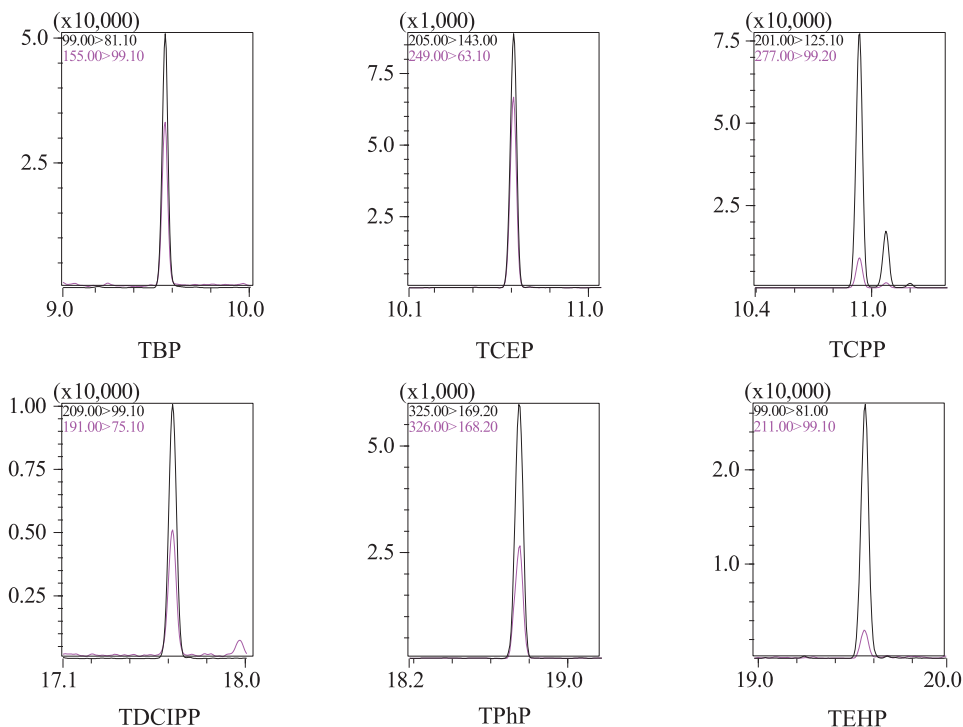


图3 有机磷酸酯类化合物质量色谱图(2 μg/L)

表2 有机磷酸酯类化合物标准曲线方程、线性相关系数、检出限及重复性

No.	化合物名称	标准曲线方程	相关系数 r	LOD (μg/L)	峰面积 RSD% (n=6)
1	TMP	$Y=1.8562X - 5.4805$	0.9997	0.021	2.44
2	TEP	$Y=0.9347X - 1.6086$	0.9997	0.010	3.22
3	TnPP	$Y=1.2970X - 1.8156$	0.9995	0.010	2.15
4	TBP	$Y=0.9958X - 1.2861$	0.9999	0.011	2.36
5	TCEP	$Y=0.8356X - 2.5137$	0.9993	0.052	3.43
6	TCPP	$Y=2.3370X - 8.0874$	0.9998	0.017	7.42
7	TDCIPP	$Y=1.7316X - 9.3738$	0.9991	0.016	2.41
8	TPhP	$Y=0.8202X - 1.3622$	0.9999	0.012	7.19
9	TEHP	$Y=0.8785X - 4.1030$	0.9993	0.012	4.38

### 2.3 重复性实验

对浓度为 2 μg/L 的 9 种有机磷酸酯类标准混合溶液连续进样 6 次，考察重复性，测定结果见表 2 中峰面积 RSD%。

### 2.4 回收率

在待测样品中添加 9 种有机磷酸酯类化合物标准混合溶液，添加水平为 40 ng/g，加标样品平行处理 3 份，样品的加标回收率结果见表 3。

表3 回收率实验结果

No.	化合物名称	添加浓度 40 ng/g	
		平均回收率(%)	RSD (%)
1	TMP	124.2	2.94
2	TEP	117.5	7.18
3	TnPP	109.6	1.43
4	TBP	106.8	5.70
5	TCEP	99.2	5.73
6	TCPP	53.1	2.60
7	TDCIPP	94.5	0.63
8	TPhP	106.7	5.76
9	TEHP	94.9	1.65

### 2.5 样品测试结果

取待测样品0.2 g,按1.2样品前处理流程处进行样品前处理,GCMS-TQ8050测定,样品定量结果如图4和表4所示。

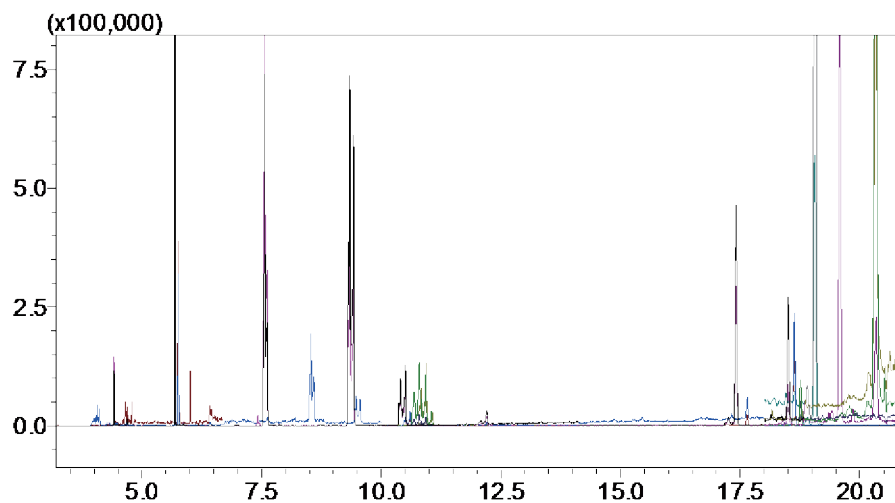


图4 样品 MRM图

表4 样品测试结果

No.	化合物名称	含量 (ng/g)
1	TMP	N.D
2	TEP	8.33
3	TnPP	N.D
4	TBP	17.59
5	TCEP	16.75
6	TCPP	3.91
7	TDCIPP	7.54
8	TPhP	7.47
9	TEHP	1.11

N.D 表示未检出

## ■ 结论

采用岛津公司三重四极杆气相色谱质谱联用仪(GCMS-TQ8050)对河流底泥中9种有机磷酸酯类阻燃剂进行测定。9种有机磷酸酯类阻燃剂标准曲线线性相关系数均大于0.999,目标化合物的检测限均小于0.06 μg/L及以下,在40 ng/g加标浓度下,各组分加标回收率分布在53.1~124.2%之间,此方法定量准确、灵敏度高,可为河流底泥中有机磷酸酯类化合物的准确测定提供一种参考。