

液质联用检测有机磷阻燃剂

LCMS-017

摘要：应用液相色谱质谱串联技术，建立了三种有机磷阻燃剂同时检测方法。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。选择电喷雾正电离源 (ESI+)，选择离子监测模式 (SIM)，外标法定量。3 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。20 $\mu\text{g/L}$ 混标连续进样 6 次，三种有机磷阻燃剂的保留时间重复性在 0.35% 以下；峰面积重复性在 1.91% 以下，方法具有良好的重复性。

关键词：水 有机磷 阻燃剂 液质联用

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。本文同时检测了三种含磷阻燃剂，TBEP、TCPP 和 TPhP，其结构式如图 1 所示。

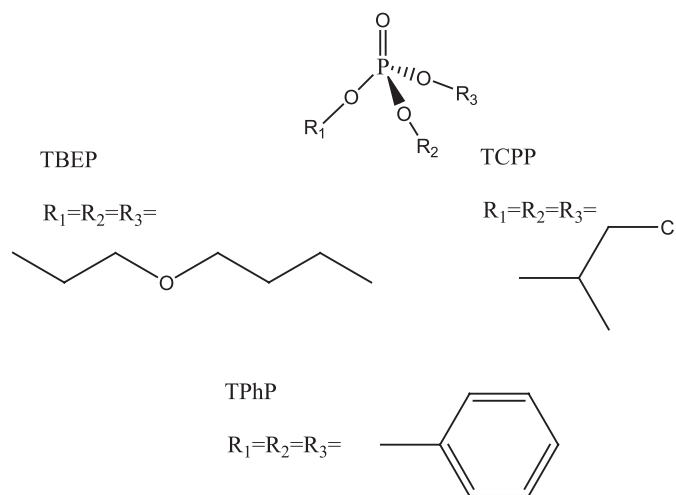


图 1 三种含磷阻燃剂的结构式

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。固相萃取是检测水中痕量有机物的常用富集方法，萃取柱一般使用 HLB 或 C18 填充，其中 HLB 效果较好。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。选择用量大、使用范围广且容易进入水体的 3 种 OPEs 为目标物。本法准确、简单，灵敏度满足实际工作需要。

实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂：

乙腈为 HPLC 级

三种 OPEs 的标准储备液 (1000 µg/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℃ 冰箱中保存。

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×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，LabSolutionsVer. 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. × 30 mm L., 2.2 µm)

流动相：0.1% 甲酸水溶液 / 乙腈 (A/B,v/v) 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

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

加热模块温度：400

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图 2 所示，出峰顺序为 TCPP、TPhP 和 TBEP。

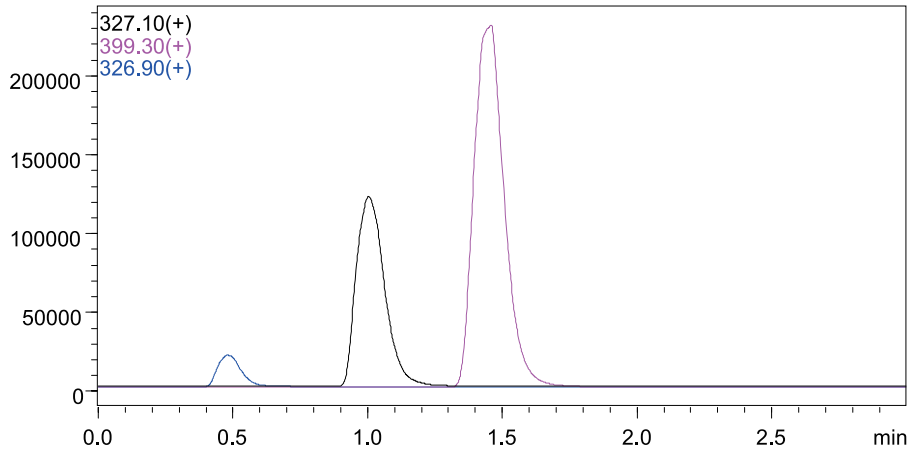
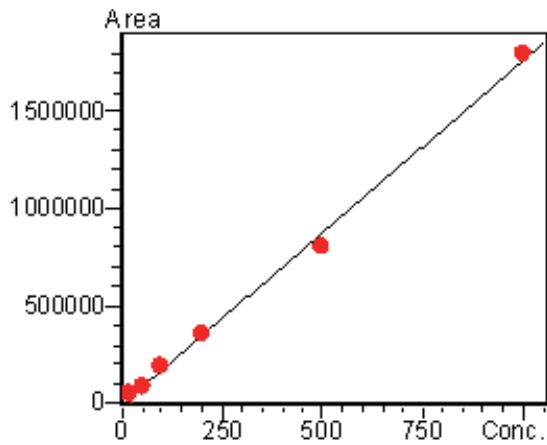


图 2 1 mg/mLOPEs 混标色谱图

2.2 线性关系

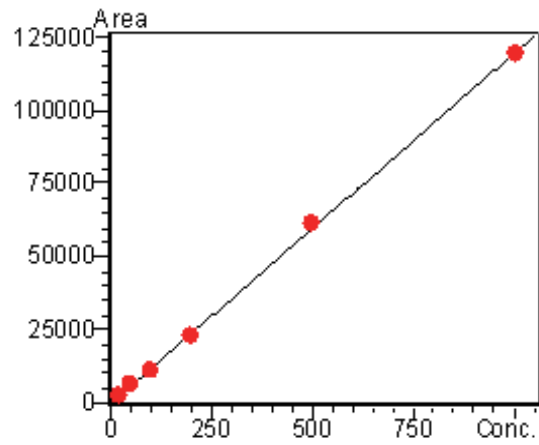
将浓度为 20、50、100、200、500 和 1000 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作溶液按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线。所得校准曲线线性关系良好，见图 3。



TBEP

$$Y = (1766.25)X + (-7267.35)$$

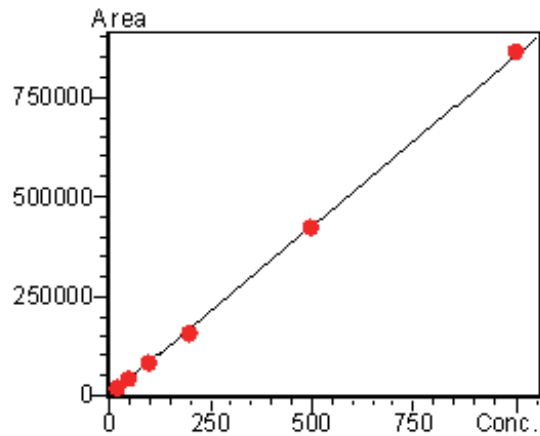
$$r = 0.9981$$



TCPPE

$$Y = (120.087)X + (-349.446)$$

$$r = 0.9997$$



TPhP

$$Y = (866.989)X + (-8713.52)$$

$$r=0.9998$$

图 3 OPEs 的标准曲线

2.3 重复性试验

取 20 ng/mL 混标连续测定 6 次，考察 3 种 OPEs 保留时间和峰面积的重复性，结果良好，如表 2 所示。

表 2 三种 OPEs 保留时间与峰面积的重复性 (n=6)

	TBEP		TCPP		TPhP	
	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	1.450	35717	0.491	2194	1.007	15497
2	1.447	35551	0.489	2162	1.013	15683
3	1.450	34010	0.488	2098	1.007	15162
4	1.448	35457	0.489	2146	1.010	15266
5	1.454	35482	0.489	2110	1.004	15642
6	1.449	35350	0.488	2195	1.013	15890
平均	1.450	35261	0.489	2151	1.009	15523
RSD(%)	0.17	1.62	0.18	1.91	0.35	1.71

■ 结论

使用岛津超高效液相色谱单四极杆质谱 LCMS-2020 建立了三种 OPEs 的同时检测方法。该方法分析速度快，重复性好，可满足实验检测需要。

 岛津全球应用技术开发支持中心