

# 有机磷阻燃剂与碳纳米材料的吸附机理研究

LCMS-020

**摘要：**应用液相色谱质谱串联技术，建立了六种有机磷阻燃剂检测方法。以 C18 反相色谱柱为分析柱，0.1% 甲酸乙腈 -0.1% 甲酸水溶液为流动相，采用 LCMS-2020 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)。六种 OPEs (有机磷阻燃剂) 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 0.9964 以上。使用单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、氧化型单壁碳纳米管和氧化型多壁碳纳米管以固定的固液投料比进行吸附实验，实验数据分别使用 FM 模型、Langmuir 模型和 DA 模型进行拟合，DA 模型拟合结果很好，可以用来模拟真实的吸附过程。

**关键词：**有机磷阻燃剂吸附机理

水目前有机磷阻燃剂的使用量逐年上升，2007 年有机磷阻燃剂使用量占总使用量的 17%，超过了溴代阻燃剂。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。本文同时检测了六种含磷阻燃剂，TCPP、TCEP、TBEP、TnBP、TPhP 和 TCrP，其结构式如图 1 所示。从结构上看，他们都是磷酸三脂类物质，都带一个磷酸基团，但是他们的取代基团差异较大，有苯环类、烷烃类和醚类，TPhP 和 TCrP 含有苯环，在水溶液中溶解度较小。

这些有机磷阻燃剂进入环境后并非都是安全。两个氯取代的 TCEP 由于较强的毒性，在 90 年代中期被一氯的 TCPP 逐渐取代。但环境中这两种含氯阻燃剂都存

在，它们已被证实具有潜在致癌性，而无氯有机磷阻燃剂中 TPhP、TnBP、TCrP 被证实具有神经毒性，而 TBEP 也具有致癌作用。目前对于有机磷阻燃剂的研究多集中于其在环境中分布，含量和对生物毒理效应，而在迁移转化和界面吸附行为研究还鲜有报道。

本文建立了岛津高效液质联用仪 LCMS-2020 开发了有机磷阻燃剂的检测方法。并讨论了有机磷阻燃剂在单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、氧化型单壁碳纳米管和氧化型多壁碳纳米管等四种吸附材料上的吸附模型。对环境污水处理有理论上的借鉴意义。

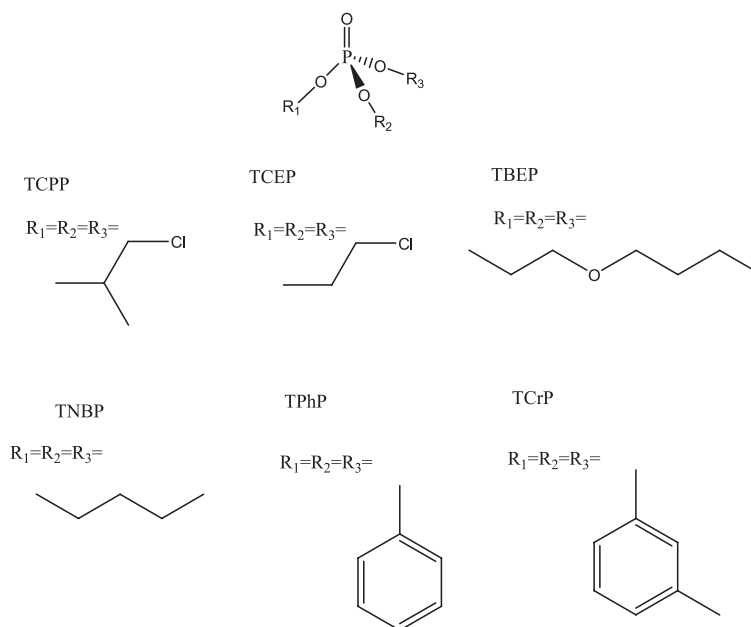


图 1 六种有机磷阻燃剂的结构式

## 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

#### 1.1.1 试剂:

乙腈为 HPLC 级

六种 OPEs 的标准储备液 (1000 μg/mL): 分别准确称取 0.0100 g 六种 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。

多壁碳纳米管和单壁碳纳米管从深圳市纳米港有限公司购买。氧化型单壁碳纳米管和氧化型多壁碳纳米管由实验室制备得到。

#### 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, LabSolutions Ver. 5.41 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

#### 液相条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODS2.0 mm I.D. × 30 mm L, 2.2 μm

流动相: A: 0.1% 甲酸水溶液

B: 0.1% 甲酸乙腈溶液

梯度程序: 0-1.5 min, 30-90% B; 1.5-1.6 min, 90%B; 1.6-1.61 min, 90%-30%B; 3 min 分析结束。

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

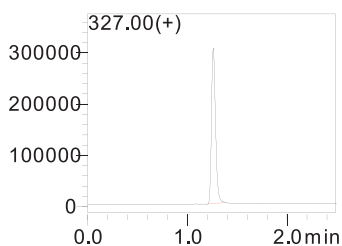
OPEs 标准品的配制方法:

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。

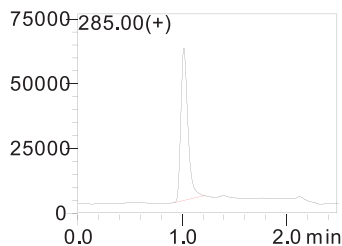
## 结果与讨论

### 2.1 标准溶液的色谱图

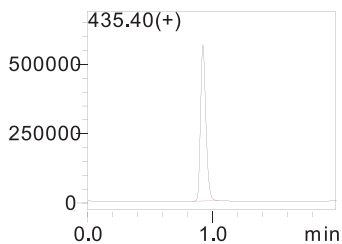
1 mg/mL 的标准工作液色谱图如下图 2 所示, 为了研究的方便, 每种化合物均配制成单一标准, 分别为 TCPP、TCEP、TBEP、TnBP、TPhP 和 TCrP。



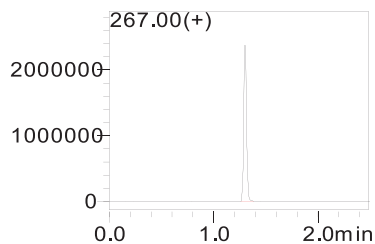
1mg/mL TCPP



1mg/mL TCEP



1mg/mL TBEP



1mg/mL TnBP

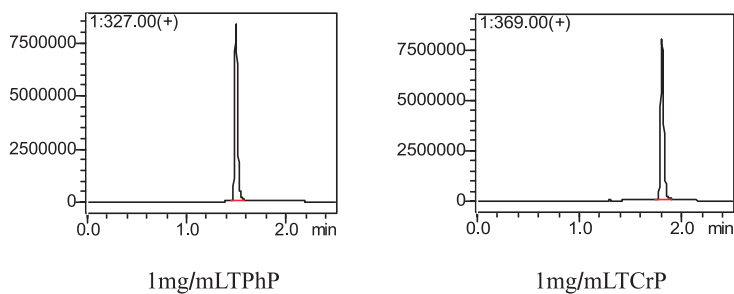


图2 1mg/mL OPEs 的单标色谱图

## 2.2 线性关系

将浓度为 20、50、100、200、500 和 1000 $\mu$ 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，如下图 3 所示。

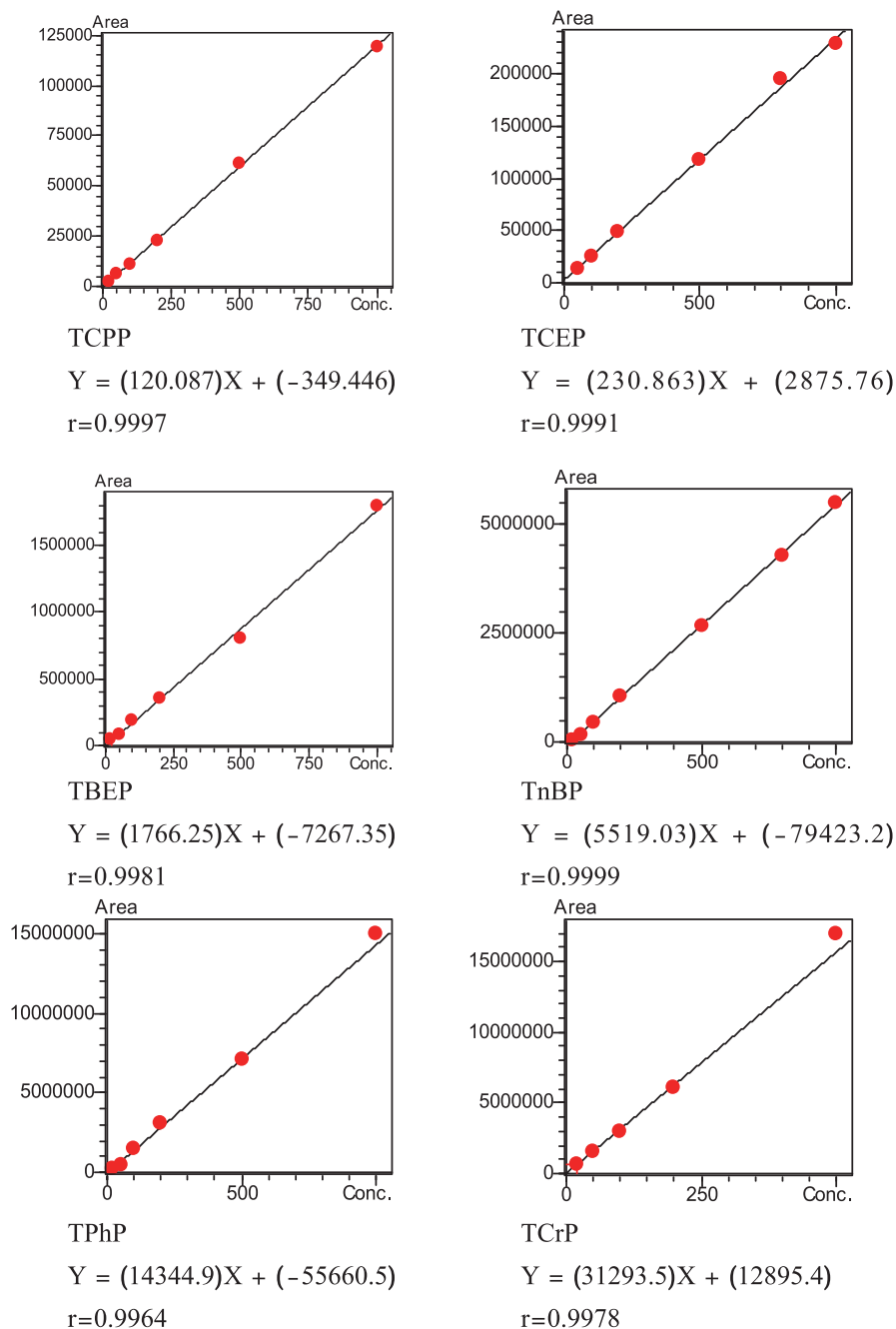


图3 六种 OPEs 的工作曲线

### 2.3 吸附试验

有机磷阻燃剂的吸附机理与其结构和物化性质是相关的，见表 1。六种有机磷阻燃剂的溶解度，Kow 和分子大小都有较大差异，因此吸附行为各不相同。

表 1 六种有机磷阻燃剂的物化性质

| OPEs | MW <sup>a</sup> | C <sub>s</sub> <sup>b</sup> | logK <sub>ow</sub> <sup>c</sup> | ρ <sup>d</sup> | V <sub>s</sub> <sup>e</sup> | MV <sup>f</sup> | Vi/100 <sup>g</sup> |
|------|-----------------|-----------------------------|---------------------------------|----------------|-----------------------------|-----------------|---------------------|
| TCEP | 285.49          | 7820                        | 1.44                            | 1.419          | 205                         | 209.89          | 1.053               |
| TCPP | 327.57          | 1080                        | 2.59                            | 1.288          | 255.61                      | 261.28          | 1.347               |
| TnBP | 266.31          | 400                         | 4                               | 0.97           | 269.85                      | 269.61          | 1.56                |
| TBEP | 398.47          | 1300                        | 3.75                            | 1.02           | 387.98                      | 399.42          | 2.283               |
| TPhP | 326.28          | 1.9                         | 4.59                            | 1.206          | 257.86                      | 277.76          | 1.668               |
| TCrP | 368.36          | 0.36                        | 5.11                            | 1.16           | 306.69                      | 328.66          | 1.932               |

注：MW 摩尔分子质量 (g/mol)；C<sub>s</sub> 水中溶解度 (mg/L)；Kow 油水分配系数；ρ 密度 (g/cm<sup>3</sup>)；V<sub>s</sub> 摩尔体积 (cm<sup>3</sup>/mol)；MV 分子体积 (Å<sup>3</sup>)；Vi 本征体积 (mL/mol)。

对于吸附剂，我们选择了单壁和多壁碳纳米管，由于在生产过程或暴露在环境中都能在碳纳米管表面发生氧化作用，生产羟基，羰基和羧基，从而改变碳纳米管表面的物化特性，因此我们通过硝酸氧化的办法，制备了氧化单壁和多壁碳管，也就是四种吸附剂。同时加入 NaN<sub>3</sub> 杀菌消除细菌降解的影响。摇床中室温振荡三天，取出溶液过滤后检测。

等温吸附试验中通过模型公式对吸附等温线进行拟合从而推测可能的吸附机理是非常重要的也是常用的方法，FM 和 Lm 是使用最为广泛的两种吸附模型。而我们这里选择了基于 polany 理论的 DA 模型，它最大的优点有两个，1 是具有非常宽的适用范围，2 是提供了两个重要指标信息——最大吸附容量和吸附自由能，也是所有分子作用力的总和。DA 模型拟合图见图 4。

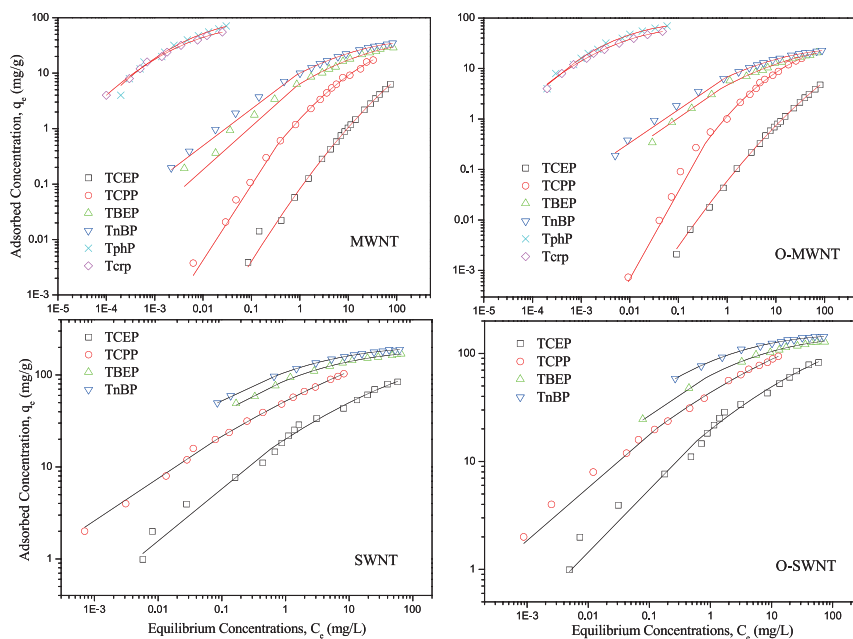


图 4 六种 OPEs 在四种碳纳米材料表面的吸附曲线

## ■ 结论

使用岛津超高效液相色谱单四极杆质谱 LCMS-2020 建立了六种 OPEs 的检测方法。并研究了有机磷阻燃剂在四种碳纳米管上的吸附机理，并使用 DA 模型进行拟合。DA 模型能够在很广的范围内拟合吸附等温线，真实模拟有机磷阻燃剂在碳纳米管上的吸附行为。最大吸附体积与分子大小密切相关，而与相互作用力无关。碳纳米管非均质性表面形成了不同疏水极性的位点。有机磷阻燃剂与碳纳米管表面的主要作用力为疏水作用和  $\pi-\pi$  作用，而氢键作用贡献有限。