

GCMS 法测定纺织品中 8 种磷酸酯类化合物含量

GCMS-548

摘要：磷酸酯类化合物通常作为阻燃剂及增塑剂添加到纺织产品中，但添加了磷酸酯类物质的纺织产品在穿着时会转移至人体内从而产生健康隐患。本文使用 GCMS-QP2050 建立了纺织品中 8 种磷酸酯类化合物含量的分析方法。结果表明，本方法磷酸酯类化合物的回收率较高，重复性良好，操作简单便捷，分析速度快，适用于纺织品中磷酸酯类化合物的测定。

关键词：气相色谱质谱联用仪 纺织品 磷酸酯

技术特点：

- ❖ 采用 Smart SIM+ 功能生成 SIM 方法，节省灯丝开启时间。
- ❖ 采用组校准的功能可将同一标物多个同分异构体物质合并处理分析。

磷酸酯类化合物是增塑剂的主要种类之一，兼有阻燃和增塑双重功能。用它作增塑剂的制品在耐磨性、耐水性和电气性方面可得到改善。然而添加磷酸酯类阻燃剂的纺织品在与皮肤接触的过程中，此类物质可能迁移至人体内，从而导致慢性神经中毒，因此对此类物质进行监测具有实际意义。

本文参考《GB/T 42696-2023 纺织品 磷酸酯类化合物的测定》中 GCMS 的方法，使用岛津气质联用仪 GCMS-QP2050，建立了纺织品中 8 种有机磷酸酯类化合物含量测定的方法。实验结果表明，该方法简单便捷，线性良好，重复性高，可用于纺织品中磷酸酯类化合物含量的测定。

■ 实验部分

1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2050

1.2 GC 分析条件

色谱柱：	SH-I-5SiI-MS, 30 m×0.25 mm ×0.25 μm		
柱温程序：	70°C (1 min)_15°C /min_250°C (7 min)_30°C /min_300°C (3 min)		
进样口温度：	250°C	线速度：	35 cm/sec
进样方式：	不分流进样	离子源温度：	250°C
进样量：	1 μL	接口温度：	250°C
载气控制方式：	恒线速度	采集模式：	SIM, 离子信息见表 1

■ 样品前处理

取 1g 样品剪碎后置于 50 mL 提取管中，加入 15 mL 乙酸乙酯，超声萃取后过滤膜，上机测试。

■ 结果与讨论

3.1 标准品色谱图

有机磷酸酯标准品色谱图和化合物信息分别见图 1 和表 1。

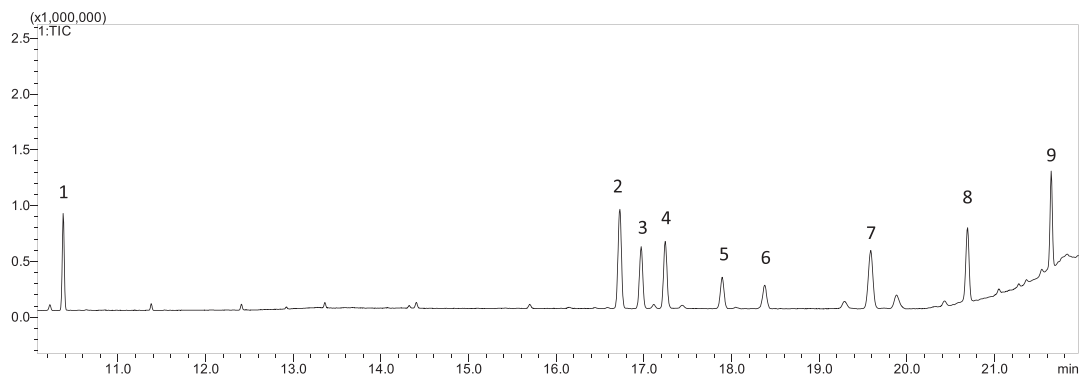


图 1 8 种有机磷酸酯标准溶液色谱图 (浓度: 1 mg/L)

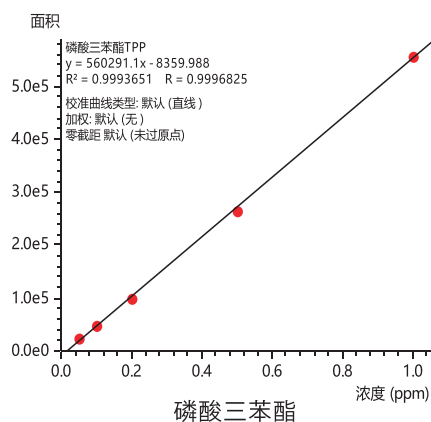
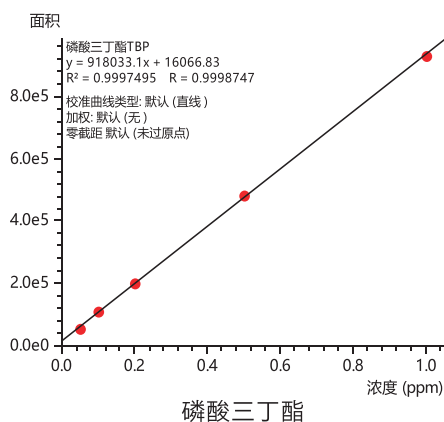
表 1 化合物信息表

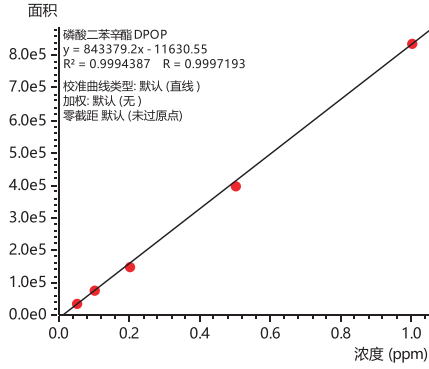
No.	中文名称	英文简称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	磷酸三丁酯	TBP	126-73-8	10.377	99	125, 55, 211
2	磷酸三苯酯	TPP	115-86-8	16.726	326	170, 215, 233
3	磷酸二苯辛酯	DPOP	1241-94-7	16.969	251	94, 170, 362
4	磷酸三辛酯	TOP	78-42-2	17.247	99	71, 113, 211
5	磷酸甲苯二苯酯I	CDP I	26444-49-5	17.895	340	165, 229, 247
6	磷酸甲苯二苯酯II	CDP II		18.382	340	77, 165, 184
7	磷酸邻三甲苯酯	ToCP	78-30-8	19.585	165	368, 181, 277
8	磷酸间三甲苯酯	TmCP	563-04-2	20.693	368	165, 243, 261
9	磷酸对三甲苯酯	TpCP	78-32-0	21.651	368	107, 165, 198

注: 磷酸甲苯二苯酯 (CDP I) 和磷酸甲苯二苯酯 (CDP II) 互为同分异构体。

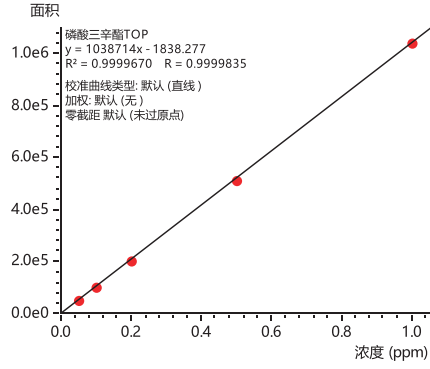
3.2 标准曲线、检测限及重复性

精确移取有机磷酸酯标准储备液, 用乙酸乙酯稀释, 配制浓度为 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0 mg/L 的系列标准工作液。以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标进行线性拟合, 制作标准曲线, 标准曲线见图 2, 各化合物的质量色谱图见图 3, 线性相关系数见表 2。

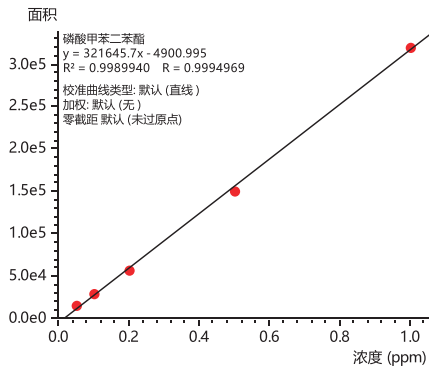




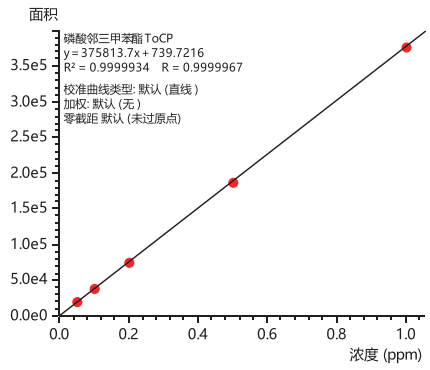
磷酸二苯辛酯



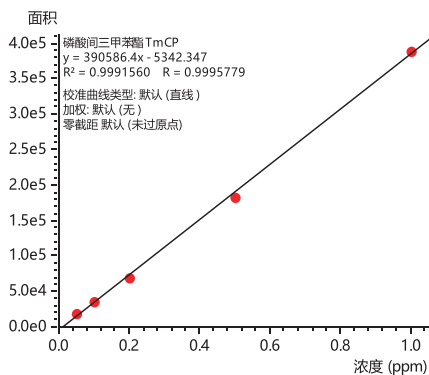
磷酸三辛酯



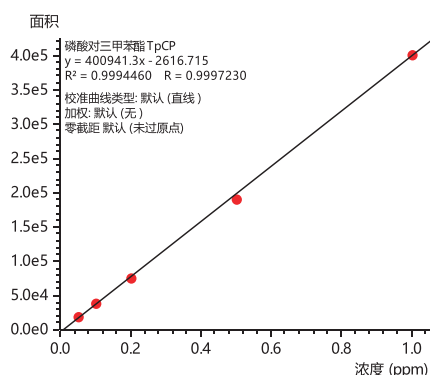
磷酸甲苯二苯酯



磷酸邻三甲苯酯

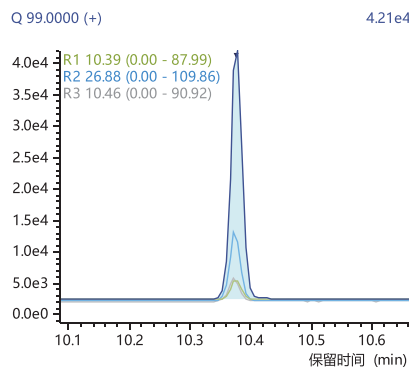


磷酸间三甲苯酯

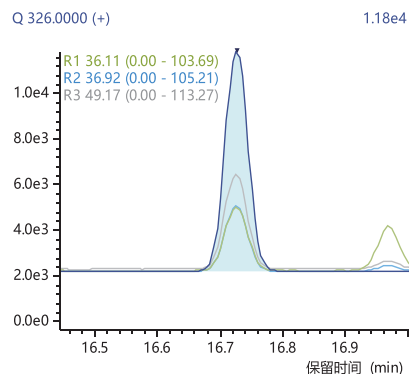


磷酸对三甲苯酯

图 2 8 种磷酸酯类物质标准曲线



磷酸三丁酯



磷酸三苯酯

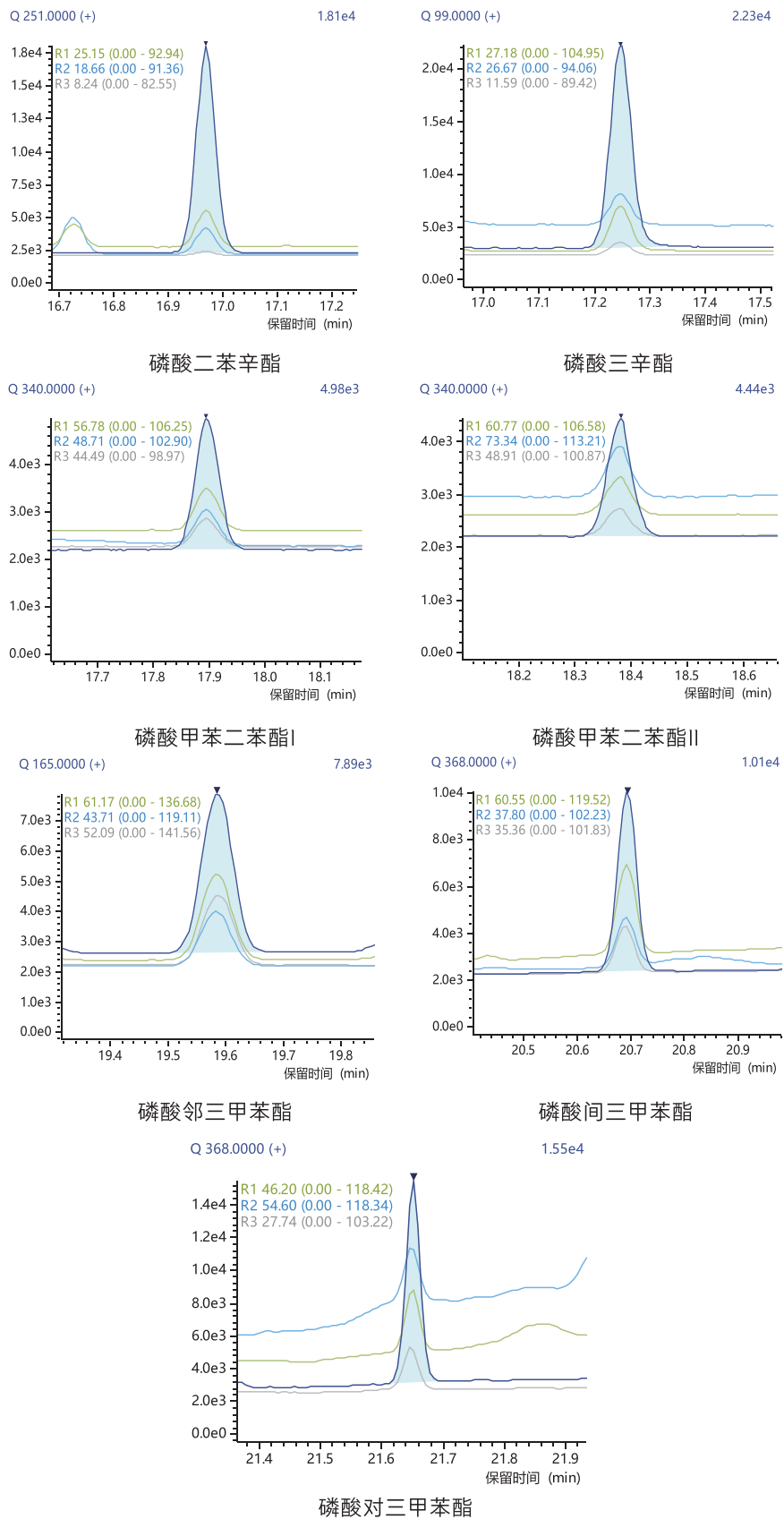


图3 8种磷酸酯类物质MC图(0.05 mg/L)

根据 0.05 mg/L 标样数据，以 3 倍信噪比计算各目标组分的仪器检出限。取 0.05 mg/L 标准溶液，连续进样 6 次，以考察仪器重复性，具体结果见表 2。

表 2 线性相关系数、仪器检出限及仪器重复性

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 (μg/L)	RSD (%)
1	磷酸三丁酯	0.9998	0.08	2.34
2	磷酸三苯酯	0.9996	0.15	2.07
3	磷酸二苯辛酯	0.9997	0.24	3.04
4	磷酸三辛酯	0.9999	0.28	2.83
5	磷酸甲苯二苯酯	0.9995	0.57	2.64
6	磷酸邻三甲苯酯	0.9999	2.24	2.39
7	磷酸间三甲苯酯	0.9995	0.35	2.35
8	磷酸对三甲苯酯	0.9997	2.59	2.59

3.3 空白样品及加标测试结果

取一纯棉样品按照步骤 2 进行处理后上机检测，样品色谱图见图 3，样品中未检出 8 种磷酸酯类化合物。以此样品作为空白样品，进行加标测试，加标浓度水平为 1.5 mg/kg，平行制样三次，平均回收率测试结果见表 3。

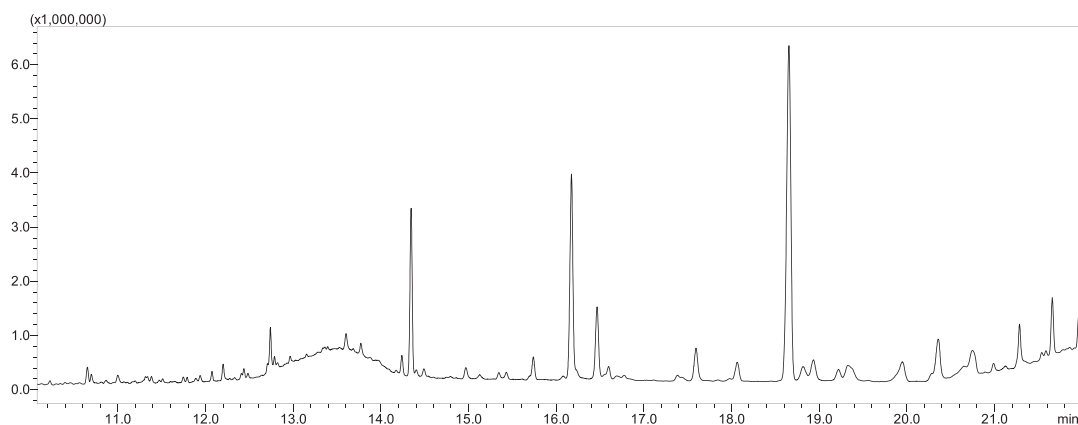


图 3 样品色谱图

表 3 加标回收率结果

No.	化合物名称	样品含量 (%)	样品加标测试值 (mg/kg)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	磷酸三丁酯	N.D.	1.31	1.38	1.40	90.8
2	磷酸三苯酯	N.D.	1.59	1.64	1.64	108.1
3	磷酸二苯辛酯	N.D.	1.68	1.76	1.76	115.5
4	磷酸三辛酯	N.D.	1.61	1.62	1.64	107.9
5	磷酸甲苯二苯酯	N.D.	1.65	1.76	1.77	115.2
6	磷酸邻三甲苯酯	N.D.	1.67	1.76	1.74	114.7
7	磷酸间三甲苯酯	N.D.	1.44	1.50	1.52	99.2
8	磷酸对三甲苯酯	N.D.	1.62	1.70	1.73	111.9

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文使用 GCMS-QP2050 建立了纺织品中 8 种磷酸酯类化合物含量的分析方法。结果表明，在 0.05-1.0 mg/L 的浓度范围内，8 种磷酸酯类物质线性相关系数 R 大于 0.999。取浓度为 0.05 mg/L 的标准溶液重复进样 6 次，峰面积的 RSD 小于 5%，仪器重复性良好。对空白样品进行加标回收实验，添加标准品浓度水平为 1.5 mg/kg，平均回收率在 90-116% 之间。该方法灵敏度高、重复性好，简单便捷，可用于纺织品中磷酸酯类化合物含量的测定。

岛津应用云

