

# 气相色谱质谱法测定塑料中6种磷酸酯类 阻燃剂的含量

刘芳\*

(华测检测认证集团股份有限公司, 深圳 518000)

**摘要:** **目的** 测定样品中磷酸酯类阻燃剂的含量, 为优化塑料制品的阻燃性提供有利的科学依据。**方法** 使用合适的溶剂将塑料样品中的磷酸酯类阻燃剂充分萃取出来, 通过 GC-MS 测定萃取液中磷酸酯类阻燃剂的含量。**结果** 该方法操作精细, 能有效去除杂质干扰, 方法线性好, 相关系数达到 0.995 以上; 精密度好, 相对标准偏差在 10% 以内; 进行了全过程的加标回收试验, 回收率为 80%~120%。**结论** 此方法准确可靠, 可用于塑料样品中磷酸酯类阻燃剂含量的测定。

**关键词:** 超声波萃取; 气相色谱质谱法; 磷酸酯阻燃剂

## Determination of the contents of 6 kinds of phosphate ester flame retardants in plastics by gas chromatography-mass spectrometry

LIU Fang\*

(Centre Testing International Group Co., Ltd., Shenzhen 518000, China)

**ABSTRACT: Objective** To determine the content of phosphoric ester flame retardants in samples and provide a scientific basis for optimizing the flame retardancy of plastic products. **Methods** The phosphoric ester flame retardants were extracted from plastic samples with suitable solvent, and the content of phosphoric ester flame retardants was determined by GC-MS. **Results** The method is fine and can effectively remove impurity interference, can effectively remove the interference of impurities, has a good linearity with a correlation coefficient of more than 0.995; has a good precision with a relative standard deviation of less than 10%; a spiked recovery test was carried out throughout the process, and the recovery rate was 80%~120%. **Conclusion** This method is accurate and reliable, and can be used for the determination of the content of phosphate ester flame retardants in samples.

**KEY WORDS:** ultrasonic extraction; gas chromatography-mass spectrometry; phosphate flame retardant

### 0 引言

随着塑料制品在日常生活中的广泛应用<sup>[1]</sup>, 所用到的塑料产品其安全性和环保性日益受到大众的关注。本研究聚焦于塑料中磷系阻燃剂的提取和含量测定, 在环保和健康方面具有重要意义。本文通过对塑料中磷酸酯类阻燃剂的研究, 以深入了解其在塑料中的作用机制和分布规律, 为后续优化塑料制品的阻燃性提供更有利的科学依据。同时, 对于开发出更高效、更安全的阻燃塑料制品, 满足不同领域的需求, 提供新的思路。

目前市场上针对磷酸酯类阻燃剂的测试方法有很多种<sup>[2]</sup>,

比较常见的仪器测试方法有气相色谱法检测<sup>[3-4]</sup>, GC-MS/MS 进行分析<sup>[5]</sup>, 更有用到超高效液相色谱法测试的方法<sup>[6]</sup>, 以及超高效液相色谱-高分辨质谱法测定其含量的方法<sup>[7-8]</sup>。本研究采用的是超声波萃取和气相色谱质谱法测试, 操作简单快捷, 节省了测试成本。更为促进磷系阻燃剂检测技术的准确性和效率保驾护航。

从人体健康的角度来看, 阻燃剂的残留量可能会通过多种途径进入到人体中, 例如皮肤接触、呼吸吸入以及饮食摄入等方式进入人体。长期暴露于阻燃剂存在的环境中, 也可能对人体的内分泌系统、生殖系统和免疫系统等造成一定的损害。据

\* 通信作者: 刘芳, 工程师, 研究方向: 磷系阻燃剂的测定。E-mail: lfang1008@163.com

\*Corresponding author: LIU Fang, Engineer, Centre Testing International Group Co., Ltd., Shenzhen 518000, China. E-mail: lfang1008@163.com

相关研究表明<sup>[9-10]</sup>,某些磷系阻燃剂可能具有潜在的致癌性和致畸性,影响人体的正常生理功能,例如干扰激素的分泌,儿童发育异常、降低成年人的生殖能力等。

从环境的角度来看,塑料中的阻燃剂可能会随着塑料的废弃和降解进入土壤、水体和大气中。这些阻燃剂在环境中难以降解,可能会在生物体内蓄积和残留,对生态系统造成一定的破坏。它们还有可能会影响土壤微生物的活性和群落结构,从而影响到土壤的肥力和生态功能。在水体中,阻燃剂可能会残留到水生生物的体内,对水生生物造成毒害,影响鱼类、贝类等水生生物的正常生长、繁殖和生存,破坏整个水生态的平衡。

从以上各方面来看,准确地测定塑料中磷酸酯类阻燃剂的含量具有重要的意义。这不仅有助于日常生活中评估塑料产品的安全性,有效地保障消费者的健康权益,为环境保护,以及

可持续发展提供了重要的科学依据,使得塑料行业朝着更加绿色、环保和安全的方向进行发展。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪:GC-MS QP2020 NX 岛津制作所  
超声波清洗机:SK8200B 35kHz ELMA 艾尔玛  
旋转蒸发仪:N-1100D-WD 东京理化

### 1.2 标准溶液与试剂

色谱丙酮,上海星可高纯溶剂有限公司  
色谱甲醇,上海星可高纯溶剂有限公司  
磷酸酯类阻燃剂标准物质,具体如表1。

表1 6种磷酸酯类阻燃剂标准物质信息  
Table 1 Information of 6 kinds of standard substances of phosphate ester flame retardants

序号	中文名称	简称	CAS No.	厂家
1	三(2,3-二溴丙基)磷酸酯	TDBPP	126-72-7	Dr.ehrenstorfer
2	三(1-氮丙啶基)氧化磷	TEPA	545-55-1	TRC
3	磷酸三(2-氯乙基)酯	TCEP	115-96-8	Dr.ehrenstorfer
4	二(2,3-二溴丙基)磷酸酯	DDBPP	5412-25-9	Bepure
5	磷酸三邻甲苯酯	TOCP	78-30-8	Bepure
6	磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯	TDCPP	13674-87-8	上海安谱

### 1.3 仪器与工作参数

分析天平(梅特勒托利多 ME-204E),精确至 0.1 mg,量程不少于 100 g;超声波清洗机(SK8200B 35 kHz):配有控温器,在不放入筐时每单位水浴面积功率至少达到 0.28 W/cm<sup>2</sup>;旋转蒸发仪(N-1100D-WD):可控制温度到 75°C,真空度至 3 kPa;氮吹仪;粉碎机或类似设备;日本岛津公司 GC-MS(QP2020NX 系列),配有 EI 源。工作条件:色谱柱为 DB-35MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)或其他相当的色谱柱;载气为氮气,纯度≥99.999%;载气流量 1.00 mL/min;进样方式不分流进样,1.0 min 后开阀;进样口温度为 250°C;进样量为 1.0 μL;溶剂延迟时间为 4 min;程序升温步骤的初始温度为 100°C,保持 1 min,以 30°C/min 的速率升温至 300°C,保持 3 min;色谱-质谱接口温度为 280°C;电离方式为 EI;电离能量为 70 eV;质量扫描范围为 50~800 amu;测定方式选择离子监测方式。

### 1.4 测试步骤

取代表性样品,将样品制成 5 mm×5 mm 的碎片,如果样品上粘有其他附着物,需使用合适的物理方法将附着物去除;使用粉碎机或类似设备将裁取的塑料粉碎,从通过孔径为 3 mm 以下的标准筛获取试样;用电子天平准确称取(0.5±0.01)g(精确至 0.001 g)样品于 50 mL 带密封盖的试管中;用瓶口分配器准确加入 20 mL 分析丙酮,使溶剂完全淹没试样,密封;放入超声萃取仪中,设置温度 40°C 超声萃取 25 min 后,过滤并转移萃取液至 250 mL 平底烧瓶中。再加 25 mL 丙酮于残渣中,于 40°C 超声波中重复萃取 25 min;过滤并合并萃取液至平底烧瓶中。在 45°C 的旋转蒸发仪上将萃取液旋至近干。置于氮吹仪中,室温下用氮气缓慢吹干。用 10 mL 丙酮溶解残留物,用 0.45 μm 过滤膜过滤至进样小瓶。滤液供 GC-MS 仪器分析。

### 1.5 标准工作曲线的配制

准确称取适量的每种有机磷阻燃剂标准物质,分别配制或相应浓度的标准储备溶液。在 0~4°C 避光密闭保存。

准备磷酸酯类阻燃剂不同浓度等级的校准溶液,其中 TEPA、TCEP、TDCPP、TOCP 浓度分别为:0.1、0.2、0.5、0.8、1.0、2.0 mg/L;DDBPP、TDBPP 浓度分别为:0.5、1.0、2.0、5.0、8.0、10.0 mg/L。用 GCMS 分别测定各浓度点校准液,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,作出校正曲线。混合标准溶液应该在 0~4°C 避光密闭保存。

## 2 结果与分析

### 2.1 实验条件优化

#### 2.1.1 仪器分析条件的优化

色谱分离优化:磷酸酯类阻燃剂一般具有类似的化学结构,因此,此类化合物可以同时提取并进行色谱分析。但由于其相似的结构,给色谱峰的分离也带来了一定的难度。实验的理想目标是既能让各化合物能达到基线分离,又能在较短的时间内都出峰,达到较高的测试效率。本次实验尝试了 5 种不同条件的升温速度,尝试了 DB-35MS/DB-5MS/DB-WAX/DB-5HT/DB-624 等几种不同型号的色谱柱,经过反复调试各项参数,优化后最后确定色谱条件,结果显示在本次实验给出的色谱条件下,6 种有机磷酸酯类化合物均能在 14 min 内出峰,且达到基线分离,色谱峰形良好。优化条件下 6 种有机磷酸酯类化合物的总离子流色谱图如图 1 所示。

质谱条件优化:为了减少其他杂峰的干扰,提高此方法的选择性和灵敏度,在尝试过多种不同的质谱温度条件,并综合评估各种参数对测试结果的影响后,我们确定了灵敏度最佳的

测试条件。在此基础上,采用全扫描模式进行定性分析,该模式能够全面捕捉样品中的离子信息,为后续定量分析提供可靠的依据。同时,为了更精确地测定目标化合物的含量,我们选择了选择离子监测(SIM)模式进行定量分析。SIM模式能够针对特定的离子进行监测,有效排除其他离子的干扰,从而提高分析的准确性和灵敏度。

### 2.1.2 提取溶剂的选择

根据大量的实验数据可知,检出磷系阻燃剂较多的材质是塑料(如PVC、PE、PP等),此类材质的化学结构特点是均为聚合物,结构稳定,耐酸碱,无吸水性,不溶于一般的溶剂。从相似相溶的角度考虑,溶剂的极性大小对萃取效率影响较大。在选取合适的溶剂时,还要考虑溶剂是否与目标物发生反应,溶剂的挥发性和稳定性等因素。综合上述因素,本实验选取实

验室常用的几种溶剂:丙酮、四氢呋喃;甲醇、甲苯;乙醇、乙腈以及甲醇等溶剂,考察其同时萃取6种有机磷酸酯化合物的综合效果。由于其他几种磷酸酯类阻燃剂检出阳性的样品较少,本次选取含有TCEP的塑料样品进行验证,在同一温度和萃取时间的实验条件下,分别使用不同的溶剂,对样品进行萃取。通过分析萃取后TCEP的含量,来分析验证最合适的溶剂。数据显示使用丙酮萃取时,目标物的含量更高。从溶剂极性和均衡性的角度考虑,丙酮属于中等级性的溶剂,其分子中的羰基(C=O)使得它含有一定的极性,能够与目标物形成适当的相互作用,既不过于强烈,又不过于微弱,有利于磷系阻燃剂的充分溶解和提取。对目标物提取均衡性和效果最为理想。实验最终选择丙酮为提取溶剂。实验结果具体如下表2。

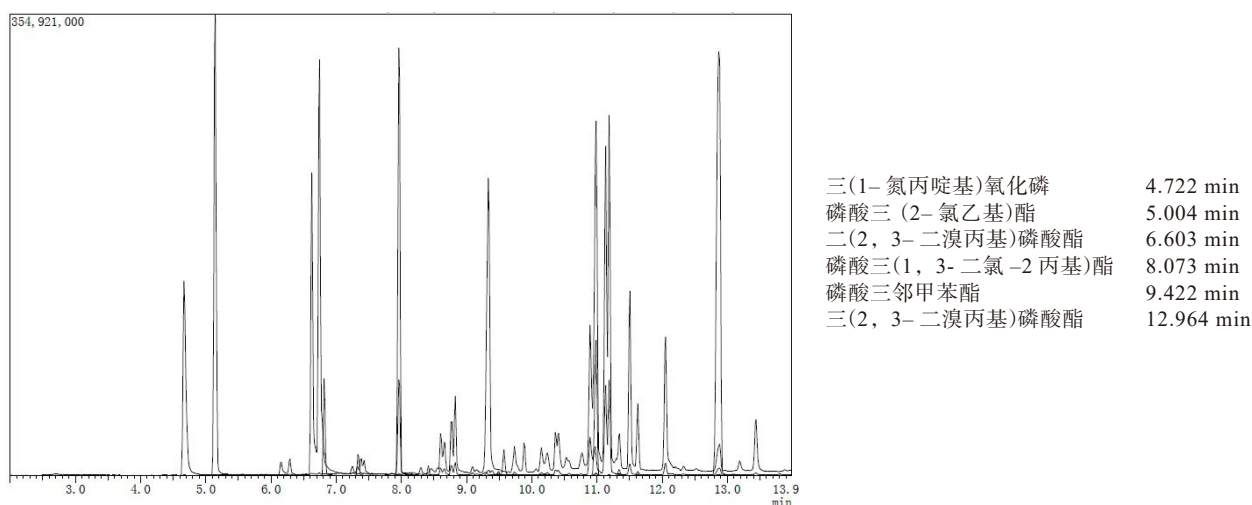


图 1 6 种磷酸酯类化合物的总离子流色谱图

Fig.1 Total ion current chromatogram of 6 kinds of phosphate ester compounds

表 2 不同溶剂萃取的比对实验

Table 2 Comparison experiments of extraction with different solvents

项目	含量(mg/kg)			
	丙酮	四氢呋喃: 甲醇	甲苯: 甲醇	乙腈
TCEP	12056	8005	9003	7585

## 2.2 线性范围

使用丙酮作为溶剂,我们将本方法中的6种磷酸酯阻燃剂的标准物质配制成标准工作曲线,其回归方程详细列于表3中。从表中可知,6种磷酸酯阻燃剂的线性相关系数均高达0.995以上。这一结果充分满足了本次实验对标准物质的高标准要求,同时,通过进一步对实验条件进行优化,极大地提升了实验结果的准确性和可靠性。

## 2.3 回收率试验

选择适用材质的样品,对样品进行加标实验,计算其加标回收率。实验选取未含有目标物的塑料样品,对样品进行空白加标实验,选取的加标浓度在线性范围内,且不会对样品基质产生显著影响。为了有助于评估方法的重现性和稳定性,对6种磷酸酯类阻燃剂分别进行了8次加标实验。实验结果表明,8

次实验的加标回收率均在90%~120%之间。回收率接近或略高于100%,表明实验的重现性良好,没有出现明显的系统误差或随机误差,提取过程相对完全,目标分析物能够被有效地从样品中提取出来。略高于100%的回收率,可能与基质效应、仪器误差、线性拟合或操作过程中的微小污染有关。在进一步的实验中,可以继续加强质量控制措施,确保实验的结果更具有准确性和可靠性。具体见表4。

表 3 磷酸酯类阻燃剂线性范围

Table 3 The linear range of phosphate ester flame retardants

名称	校准曲线	相关系数 $r^2$
TDBPP	$f(x)=754.038080x+729.956606$	0.999896
DDBPP	$f(x)=154.744864x+14.790737$	0.999532
TEPA	$f(x)=12468.196970x-1432.410612$	0.998353
TCEP	$f(x)=19682.290635x+1273.232361$	0.999268
TDCPP	$f(x)=3795.438017x+415.975480$	0.999187
TOCP	$f(x)=46694.132234x-5391.476605$	0.998271

## 2.4 精密度试验

选择适用材质的样品,由同一操作人员,在同一实验室内,使用同一台仪器、同一测试方法,并在同一天内做8个样品,

计算其相对标准偏差。根据测试结果可知, 分别的8次测量数据之间磷酸酯类阻燃剂的相对标准偏差均小于10%, 进一步证实了实验结果的稳定性和可靠性。在8次重复实验中, 磷酸酯类阻燃剂的测试结果非常接近, 没有出现大的波动或异常值。这证明了实验过程的稳定性和仪器的精确性。同时, 也证明实验过程中可能存在的随机误差和系统误差都得到了有效地控制。因此, 可以将该方法应用于更广泛的研究领域或实际生产中。如食品包装材料、家居产品或者消费品中的磷酸酯类阻燃剂含量的测定等, 具体见表5。

表4 回收率试验  
Table 4 Recovery test

项目	回收率(%)							
TDBPP	116	111	98	92	119	111	99	99
DDBPP	104	93	110	103	120	92	115	107
TEPA	96	106	109	106	102	96	98	103
TCEP	119	114	114	113	119	101	100	110
TDCPP	105	107	120	92	104	112	116	109
TOCP	113	118	114	104	114	110	110	107

表5 精密度试验  
Table 5 Precision test

项目	测试结果(mg/kg)						平均值(mg/kg)	RSD(%)		
TDBPP	233	222	196	185	237	221	199	198	211	9.166
DDBPP	209	187	221	207	239	184	230	214	211	9.183
TEPA	96	106	109	106	102	96	98	103	102	4.791
TCEP	119	114	114	113	119	101	100	110	111	6.518
TDCPP	105	107	120	92	104	112	116	109	108	7.956
TOCP	113	118	114	104	114	110	110	107	111	3.833

### 3 讨论与结论

本研究成功建立了一种同时测定塑料中6种有机磷酸酯阻燃剂残留量的检测方法, 使得磷酸酯类阻燃剂的测定在保证精确度和准确度的同时, 更加方便快捷、高效。

在提取方式上, 本方法采用丙酮超声提取, 相较于传统提取方法更加简单方便, 提取效率更高。如固相萃取时, 未过滤的样品可能导致柱堵塞, 降低回收率, 影响柱使用寿命。固相萃取的纤维涂层种类少, 装置昂贵, 选择性差。索氏提取的时间较长, 消耗的有机溶剂较多, 操作复杂, 不易自动化。加速溶剂萃取的能耗高, 成本较高, 装置需耐高温, 耐高压。微波辅助萃取对弱极性的磷酸酯类阻燃剂萃取效率偏低。超声提取能够使固体样品在超声波的空化作用下, 在溶剂中分散乳化, 促进有机磷酸酯阻燃剂的释放, 提高萃取效率。本方法萃取时间短, 产率高, 无需加热, 优化后能够实现自动化操作。本方法对提取液进行了多步处理, 包括旋转蒸发浓缩、氮气吹干和丙酮定容。多步处理能够更有效地去除杂质, 降低基质对目标物的干扰, 提高萃取回收率。也能降低基质对仪器的影响, 延长色谱柱的使用寿命, 提高检测的准确性和灵敏度。本研究也存在一些不足之处, 例如, 研究中仅针对特定的6种有机磷酸酯阻燃剂进行了检测, 对于其他可能存在的磷酸酯类阻燃剂的适用性还有待进一步验证。此外, 在实际应用中, 不同类型塑料的基质复杂性可能会对检测结果产生一定的干扰, 需要进一步优化方法以应对更广泛的塑料样品。

对于磷酸酯类阻燃剂的测定, 我们未来的研究方向可以进一步拓宽, 不仅限于扩大检测的阻燃剂种类, 还应深入探究不同塑料基质对阻燃剂检测结果的具体影响, 以及这些影响背后的机理。同时, 积极探索将现有检测技术与其他先进分析方法(如光谱分析、色谱-质谱联用技术等)相结合的可能性, 以期在提高检测的全面性和准确性的基础上, 进一步提高检测技术

的灵敏度和效率, 为阻燃剂的安全评估与合规性监测提供更加坚实的技术支撑。

### 参考文献

- [1] 胡肖, 颜龙, 黄傲, 等. 磷系阻燃剂在透明防火涂料中的应用研究进展[J]. 消防科学与技术, 2021, 40(07): 1061-1064.
- [2] 闫振飞, 廖伟, 冯承莲, 等. 典型有机磷酸酯阻燃剂分析方法研究进展[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(01): 94-108.
- [3] 潘萌, 佟玲, 田芹, 等. 加速溶剂提取-气相色谱-质谱法分析土壤和沉积物中15种有机磷酸酯类阻燃剂[J]. 岩矿测试, 2023, 42(06): 1165-1176.
- [4] 周小丽, 吕飞, 邵秋荣, 等. 超声萃取-气相色谱法测定聚氯乙烯塑料中磷酸酯阻燃剂[J]. 化工管理, 2020, 36(27): 45-46.
- [5] 余敏. GC-MS/MS法检测聚氨酯泡沫塑料中14种有机磷酸酯阻燃剂[J]. 中国塑料, 2023, 37(10): 8-14.
- [6] 张恒, 郭昌胜, 吕佳佩, 等. 在线固相萃取-超高效液相色谱法检测水中14种有机磷酸酯[J]. 环境化学, 2020, 39(04): 1047-1054.
- [7] 王轩, 郭战辉, 张弛, 等. 超高效液相色谱-高分辨质谱法测定牛奶中7种有机磷酸酯类阻燃剂[J]. 中国食品卫生杂志, 2023, 35(05): 692-698.
- [8] 李长于, 胡丹, 廖上富, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定EVA地垫中3种有机磷酸酯阻燃剂[J]. 塑料科技, 2019, 47(09): 110-114.
- [9] 徐怀洲, 王智志, 张圣虎, 等. 有机磷酸酯类阻燃剂毒性效应研究进展[J]. 生态毒理学报, 2018, 13(03): 19-30.
- [10] 张晓华, 赵繁荣, 胡建英. 我国人群有机磷阻燃剂暴露评估及其健康风险[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(03): 155-165.

### 作者简介

刘芳, 工程师, 研究方向: 磷系阻燃剂的测定。