

微波萃取-GC-MS 法测定软包装材料中有机磷酸酯

黄志远¹, 刘长玲²

(1. 长春医学高等专科学校, 长春 130031; 2. 吉林化工学院, 吉林 132022)

摘要: **目的** 建立有效的阻燃剂使用规范和监管制度, 利用微波萃取-GC-MS 法测定软包装材料中 5 种有机磷酸酯阻燃剂的含量。**方法** 以软包装材料为研究对象, 样品经微波萃取, 采用 DB-5 色谱柱分离, 利用 GC-MS 进行测定。**结果** 在 0.2~50.0 mg/kg 范围内, 线性相关系数均大于 0.9994, 线性关系良好; 检出限在 0.05~0.10 mg/kg 之间, 定量限在 0.2~0.5 mg/kg 之间; 加标回收率在 85.6%~104.7% 之间, 相对标准偏差为 1.3%~2.5%。**结论** 文中方法简便、快速, 能够满足软包装材料中对 5 种有机磷酸酯阻燃剂检测的要求。

关键词: 软包装; 有机磷酸酯阻燃剂; 微波萃取; 气相色谱-质谱法

中图分类号: TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)21-0058-05

Determination of Organic Phosphate in Soft Packaging Materials by Microwave Extraction-GC-MS

HUANG Zhi-yuan¹, LIU Chang-ling²

(1. Changchun Medical College, Changchun 130031, China; 2. Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

ABSTRACT: The work aims to establish an effective flame retardant usage specifications and regulatory system, and determine the content of 5 kinds of organic phosphate flame retardants in soft packaging materials by microwave extraction-GC-MS method. Taking the soft packing material as the research object, the samples were extracted by microwave, separated by the DB-5 chromatographic column, and determined by GC-MS. In the range of 0.2~50.0 mg/kg, the linearly dependent coefficients were greater than 0.9994, and the linear relationship was good; the detection limit was 0.05~0.10 mg/kg and the limit of quantitation was 0.2~0.5 mg/kg; the rate of recovery was 85.6%~104.7% of standard addition, and the relative standard deviation ranged from 1.3%~2.5%. The proposed method is simple and rapid, and it can meet the requirements of the detection of 5 kinds of organic phosphate flame retardants in the soft packaging materials.

KEY WORDS: soft packaging; organic phosphate flame retardant; microwave extraction; gas chromatography-mass spectrometry

有机磷酸酯是一类重要的有机磷酸酯阻燃剂, 是由不同烃类取代基取代磷酸分子上的氢所形成的磷酸酯类化合物, 具有阻燃效果持久、可塑性强、与聚合物基材相容性好、耐水、耐候、耐热、耐迁移等特点, 且具有低烟、无毒、低卤等优点, 符合阻燃剂的发展方向, 广泛应用于塑料、建材、纺织、化工及电子等行业^[1-3]。有机磷酸阻燃剂化学性质稳定, 具有生物积累性, 长期接触会对人体产生不利影响, 如免疫系统功能恶化, 生殖系统障碍, 甲状腺功能不足, 人的行为、记忆和学习能力丧失, 具有致癌性等^[1-3]。

随着世界环保意识的增强, 世界主要发达国家或经济体纷纷立法限制其使用^[4-6]。

目前, 有机磷酸酯阻燃剂的测定方法主要有气相色谱法^[7-8]、高效液相色谱-质谱联用法 (LC-MS)^[9-10]和气相色谱-质谱法 (GC-MS)^[11-14], 主要研究对象为纺织品、塑料、污水、沉积物 (污泥) 和生物样品^[13-16], 关于软包装材料中有机磷酸酯阻燃剂的检测方法报道较少。这里以软包装材料为研究对象, 样品经微波萃取, DB-5 色谱柱分离, 质谱法测定, 建立微波萃取-GC-MS 法测定软包装材料中有

收稿日期: 2016-12-11

作者简介: 黄志远 (1979—), 女, 长春医学高等专科学校讲师, 主要研究方向为有机合成。

机磷酸酯阻燃剂含量的检测方法，该法简便、准确、灵敏，可为软包装材料中有机磷酸酯阻燃剂的规范化使用及其检验检测提供分析方法。

1 实验

1.1 试剂与仪器

主要试剂：乙腈、甲醇、甲苯、乙酸乙酯、正己烷，色谱纯，德国 MERCK 公司；磷酸三（2-氯乙基）酯（CAS 登记号为 115-96-8，质量分数≥97.0%），磷酸三（1, 3-二氯异丙基）酯（CAS 登记号为 13674-87-8，质量分数≥96.0%），磷酸三苯酯（CAS 登记号为 115-86-6，质量分数≥95%），上海安谱科学仪器有限公司；磷酸三（2-氯丙基）酯（CAS 登记号为 13674-84-5，质量分数≥95.5%），三甲苯磷酸酯（CAS 登记号为 563-04-2，质量分数≥95%），日本东京化成工业株式会社。

有机磷酸酯阻燃剂标准储备溶液的制备：分别准确称取适量的 TCEP，TCPP，TDCP，TTP，TMCP 标准品，用甲苯配制成质量浓度为 1 g/L 的标准储备

液。有机磷酸酯阻燃剂混合标准溶液的制备：用甲苯逐级稀释成适用浓度的混合标准溶液。

主要仪器：气相色谱-质谱仪，Agilent 7890A-5975C 型，美国 Agilent 公司；微波萃取仪，MSP-100E 型，北京瑞利分析仪器公司；电子天平，BS2242S 型，赛多利斯(上海)贸易有限公司；旋转蒸发仪，RE5003 型，上海越众仪器设备有限公司；萃取振荡器，KH-B 型，常州市凯航仪器有限公司；超细粉碎机，WFJ-8 型，江阴市双诚药化机械设备有限公司；氮吹仪，HGC-12D 型，天津市恒奥科技发展有限公司；超纯水器，Milli-Q 型，美国密理博公司。

1.2 色谱质谱条件

使用 DB-5 型毛细管色谱柱，规格为 30 m×250 μm×0.25 μm。在 100 ℃下保持 2 min，以 20 ℃/min 的速度升温至 160 ℃，保持 1 min，再以 10 ℃/min 的速度升温至 300 ℃，保持 5 min。进样口温度为 270 ℃，质谱接口温度为 280 ℃，载气为氮气，体积分数≥99.999%，流速为 1 mL/min。电离方式为 EI，进样方式为脉冲不分流，进样量为 1 μL，测定方式选择离子监测方式。定量和定性离子见表 1。

表 1 有机磷酸酯阻燃剂保留时间及定性、定量离子
Tab.1 The retention time of organic phosphate flame retardant and its qualitative and quantitative ions

名称	缩写	保留时间/min	碎片离子的质荷比	
			定性离子	定量离子
磷酸三（2-氯乙基）酯	TCEP	7.28	63.2, 143.4, 204.9	249.5
磷酸三（2-氯丙基）酯	TCPP	7.43	99.2, 125.6, 157.2	201.8
磷酸三（1,3-二氯异丙基）酯	TDCP	10.82	75.2, 99.2, 208.9	191.6
磷酸三苯酯	TTP	12.06	169.2, 215.6, 326.1	325.2
三甲苯磷酸酯	TMCP	12.31	165.4, 179.7, 280.8	368.2

1.3 样品前处理

准确称取样品 1.0 g（精确至 0.1 mg），置于微波萃取罐中，加入 20 mL 甲苯，涡旋震荡 1 min，70 ℃下萃取 30 min，收集上清液至 50 mL 离心管中。样品残渣中再加入 20 mL 甲苯，进行第 2 次微波萃取，收集上清液至 50 mL 离心管，并将所有上清液合并。以 8000 r/min 离心 5 min，上清液转移至鸡心瓶中，旋转蒸发至 3~4 mL，过 PSA 净化小柱，用甲苯清洗鸡心瓶 3 次。净化液经氮吹仪吹干，用甲苯溶解并定容至 1 mL，经 0.22 μm 有机系过滤膜过滤，供 GC-MS 测定。除不称取试样外，均按上述测定条件和步骤进行空白试验，评估仪器、溶剂和器皿中有机磷酸酯的本底水平。

1.4 标准曲线绘制

取 100 mg/L 的标准储备液 2.5 mL 于 50 mL 容量瓶中，甲苯定容至刻度，配置为 5 mg/L 的中间储备液，逐级稀释至质量浓度为 2.0, 1.0, 0.5, 0.2, 0.1,

0.05, 0.02, 0.01 mg/L 的混合标准溶液。在上述色谱质谱条件下进行测定，以特征离子色谱峰面积为纵坐标，以标准溶液浓度为横坐标，绘制标准曲线，求回归方程和相关系数。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的确定

取 1.0 mg/L 的有机磷酸酯阻燃剂标准溶液，以流动注射的方式进样，通过电喷雾源中的正、负离子扫描模式，分别在质荷比为 50~500 的扫描范围内，对有机磷酸酯阻燃剂进行一级质谱扫描。确定母离子质谱峰后，通过碰撞的方式进行二级质谱分析，优化碰撞电能量，使有机磷酸酯阻燃剂母离子与特征碎片离子相应强度达到最大，选择合适的子离子，以所选母离子及其子离子进行多反应监测扫描，确定质谱条件。结果显示，按照 1.2 节色谱质谱条件对 TCEP，TCPP，TDCP，TTP，TMCP 进行分离，见图 1，5

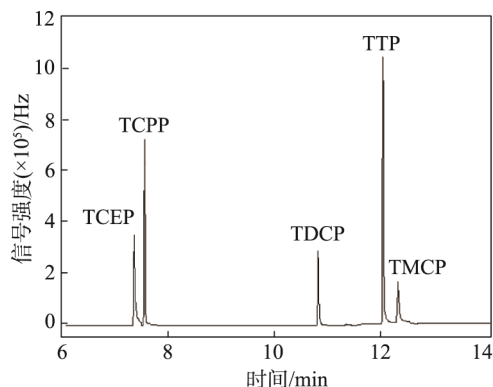


图1 有机磷酸酯阻燃剂标准物质 GC-MS 色谱
Fig.1 GC-MS chromatogram of organic phosphate flame retardant standard substances

种有机磷酸酯阻燃剂在 13 min 内完成分离检测, 各化合物峰分离完全, 峰形对称而尖锐。

2.2 萃取溶剂的选择

乙腈、甲醇、甲苯、乙酸乙酯、正己烷这 5 种不同极性的溶剂对有机磷酸酯阻燃剂的萃取效果见图 2。由图 2 可知, 甲苯萃取效果最好, 回收率平均值为 86.5%, 且色谱峰杂质较少, 正己烷和甲醇萃取率次之。综合考虑萃取效果、试剂价格和毒性, 这里选择甲苯作为萃取溶剂。

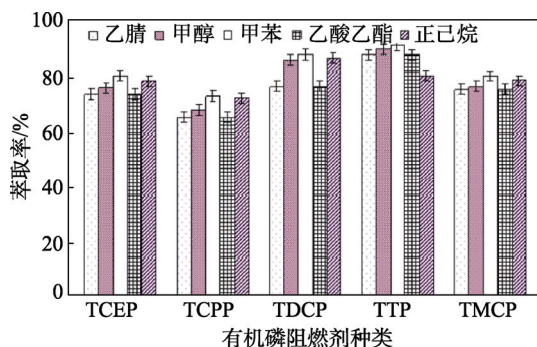


图2 不同溶剂对有机磷酸酯阻燃剂萃取效果的影响
Fig.2 Effect of different solvents on the extraction efficiency of organic phosphate flame retardant

2.3 萃取条件的优化

微波萃取、超声萃取、振荡萃取等方式对有机磷酸酯阻燃剂的萃取效果见图 3。由图 3 可知, 按平均萃取率排序, 从高到低依次为微波萃取 (90.4%)、超声萃取 (86.5%)、振荡萃取 (83.3%)。微波萃取时, 上清液清澈、易分离, 因此这里选择微波萃取作为萃取方式。

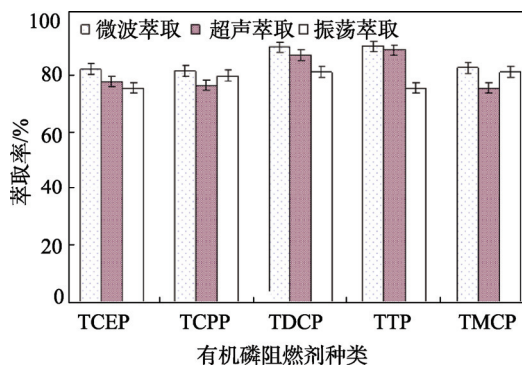


图3 不同萃取方式对有机磷酸酯阻燃剂萃取效果的影响
Fig.3 Effect of different extraction methods on the extraction efficiency of organic phosphate flame retardant

2.4 线性范围和检出限

配制 5 种有机磷酸酯阻燃剂混合标准溶液, 质量浓度分别为 50.0, 20.0, 10.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.2 mg/L, 按照 1.2 节色谱质谱条件进行测定, 以目标物特征离子色谱峰面积为纵坐标 (y), 以标准溶液浓度为横坐标 (x), 绘制标准曲线, 得到回归方程, 见表 2。以空白样品基质稀释标准溶液至信噪比为 10 时作为定量限 (LQD), 信噪比为 3 时作为检出限 (LOD)。由表 2 可知, 在 0.2 ~ 50.0 mg/kg 范围内, 线性相关系数均大于 0.9994, 表明线性关系良好。5 种有机磷酸酯阻燃剂的检出限范围在 0.05 ~ 0.10 mg/kg 之间, 定量限范围在 0.2 ~ 0.5 mg/kg 之间。由空白试验检测结果得知, 仪器、溶剂和器皿中有机磷酸酯的测定值均低于检出限。

表 2 线性方程、相关系数、检出限、定量限

Tab.2 Linear equation, correlation coefficient, detection limit, quantitative limit

化合物	标准曲线	线性范围/(mg·kg ⁻¹)	相关系数	检出限/(mg·kg ⁻¹)	定量限/(mg·kg ⁻¹)
TCEP	$y=81408.3x-24131.8$	0.5 ~ 50.0	0.9998	0.10	0.5
TCPP	$y=47812.3x-22716.6$	0.2 ~ 50.0	0.9996	0.05	0.2
TDCP	$y=54168.4x-21317.6$	0.2 ~ 50.0	0.9991	0.05	0.2
TTP	$y=41023.6x-21056.8$	0.5 ~ 50.0	0.9993	0.10	0.5
TMCP	$y=34016.9x-15477.4$	0.5 ~ 50.0	0.9994	0.10	0.5

2.5 方法回收率与精密度

准确称取 1.0 g 不含阻燃剂的软包装材料样品, 加入 20 mL 甲苯溶液, 再分别加入 1 mL 质量浓度为 0.2, 25.0, 50.0 mg/L 的混合标准溶液, 充分均匀后

真空干燥, 按 1.2 和 1.3 节进行测定, 6 次平行测定的结果见表 3。由表 3 可知, 在添加质量浓度为 0.2 ~ 50.0 mg/L 的范围内, 包装材料中 5 种有机磷酸酯阻燃剂加标回收率在 85.6% ~ 104.7% 之间, 相对标

表 3 加标回收率和精密度 Tab.3 Recovery rate of standard addition and precision			
化合物	添加水平/(mg·kg ⁻¹)	回收率 平均值/%	相对标 准偏差/%
TCEP	0.5	92.4	1.9
	25.0	91.9	2.5
	50.0	95.3	1.6
TCPP	0.2	94.9	2.4
	25.0	94.2	1.3
	50.0	93.9	1.8
TDCP	0.2	94.4	1.9
	25.0	95.7	2.0
	50.0	96.9	2.1
TTP	0.5	93.4	2.1
	25.0	94.2	1.8
	50.0	96.1	2.3
TMCP	0.5	92.8	1.4
	25.0	93.9	1.6
	50.0	94.9	2.3

准偏差为 1.3%~2.5%。这说明所建方法重复性和回收率较好。

2.6 实际样品的检测

随机选取 30 份软包装材料（聚氯乙烯、聚丙烯、高密度聚乙烯、聚酰胺、玻璃纸、纸质、木质等材料），按 1.2 节和 1.3 节测定 5 种有机磷酸酯阻燃剂的含量，所得 GC-MS 色谱见图 4。结果表明，30 份试样中，17 份软包装材料中检出有机磷酸酯阻燃剂，其中 TCEP 和 TDCP 的检出值最高，分别为 32.6、24.3 mg/kg，仅有 6 份软包装材料产品标签标识中注明了具体的有机磷酸酯阻燃剂和含量。这表明软包装材料存在安全隐患，文中方法简便、快速，能够满足软包装材料中有机磷酸酯阻燃剂检测的要求。

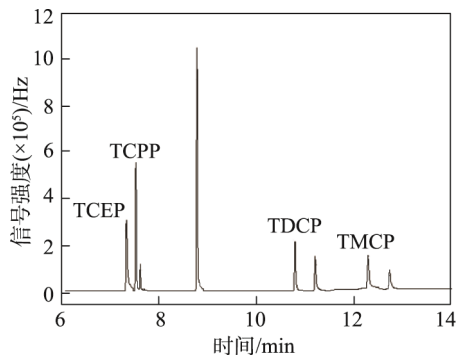


图 4 实际样品中有机磷酸酯阻燃剂 GC-MS 色谱
Fig.4 GC-MS chromatogram of organic phosphate flame retardant in real samples

3 结语

以软包装材料为研究对象，样品经微波萃取，

DB-5 色谱柱分离，质谱法测定，建立了微波萃取-GC-MS 法测定软包装材料中有机磷酸酯阻燃剂含量的检测方法。该法简便、重现性好、回收率高，可为软包装材料政府行政监管部门提供检验检测的相关技术方法。

参考文献：

[1] 曾铭, 苏小东, 蒋小良, 等. 有机磷酸酯阻燃剂分析方法研究进展[J]. 化学试剂, 2013, 35(5): 423—426.
ZENG Ming, SU Xiao-dong, JIANG Xiao-liang, et al. Research Progress on Analytical Methods of Organic Phosphate Flame Retardant[J]. Chemical Reagent, 2013, 35(5): 423—426.

[2] MEEKER J D, STAPLETON H M. Urinary Phthalate Metabolites in Relation to Preterm Birth in Mexico City[J]. Environmental Health Perspectives, 2009, 117(10): 1587—1592.

[3] 魏风军, 贾秋丽, 郭福全, 等. PP/纳米 SiO₂/氮磷阻燃剂复合材料的研究[J]. 包装工程, 2016, 37(9): 16—20.
WEI Feng-jun, JIA Qiu-li, GUO Fu-quan, et al. PP/nano-SiO₂/N-P Compound Flame Retardant Composites[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(9): 16—20.

[4] UMEZU T, YONEMOTO J, SOMA Y, et al. Tris (2-chloro-ethyl) Phosphate Increases Ambulatory Activity in Mice: Pharmacological Analyses of Its Neurochemical Mechanism[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 1998, 148(1): 109—116.

[5] 李翠薇, 杨祖彬. 食品软包装生产过程环保性能及发展对策探讨[J]. 包装工程, 2011, 32(13): 112—116.
LI Cui-wei, YANG Zu-bin. Environmental Protection Performance of Food Soft Packaging Production Process and Its Development Countermeasure[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(13): 112—116.

[6] 余丽, 匡华, 徐丽广, 等. 食品包装用纸中残留污染物分析[J]. 包装工程, 2015, 36(1): 6—11.
YU Li, KUANG Hua, XU Li-guang, et al. Residual Contaminant Analysis in Paper Packaging of Food[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(1): 6—11.

[7] 曾铭, 喻零春, 尹君玲. 超声波提取-气相色谱法测定包装材料中的有机磷酸酯[J]. 包装与食品机械, 2014, 32(4): 70—72.
ZENG Ming, YU Ling-chun, YIN Jun-ling. Ultrasonic Extraction-gas Chromatography Method for the Determination of Packaging Materials of the Organic Phosphate[J]. Packaging and Food Machinery, 2014, 32(4): 70—72.

[8] 慕俊泽, 李宣, 张斌, 等. 气相色谱法测定纺织品中的三种有机磷酸酯阻燃剂[J]. 色谱, 2007, 25(3): 389—391.
MU Jun-ze, LI Xuan, ZHANG Bin, et al. Determination of Three Kinds of Organic Phosphate Flame Re-

- tardant in Textiles by Gas Chromatography[J]. Chromatography, 2007, 25(3): 389—391.
- [9] 高欣, 郑如兰, 戴传云, 等. 超高效液相色谱-质谱法测定儿童玩具中氯系有机磷酸酯类阻燃剂[J]. 分析测试学报, 2013, 32(12): 1507—1510.
GAO Xin, ZHENG Ru-lan, DAI Chuan-yun, et al. Determination of Chlorine in Children's Toys by Ultra Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry[J]. Analysis and Testing, 2013, 32(12): 1507—1510.
- [10] 李惠. 超声萃取-液质联用法测定涂料中禁用阻燃剂的方法研究[J]. 中国科技信息, 2014, 16(12): 53—54.
LI Hui. Method of Ultrasonic Extraction and Liquid Chromatography for the Determination of Forbidden Flame Retardants in Coatings[J]. China Science and Technology Information, 2014, 16(12): 53—54.
- [11] MA Yong-qing, CUI Kun-yan. Microwave-assisted Extraction Combined with Gel Permeation Chromatography and Silica Gel Cleanup Followed by Gas Chromatography-mass Spectrometry for the Determination of Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers in Biological Samples[J]. Analytica Chimica Acta, 2013(1): 47—53.
- [12] 陈梅, 蒋小良. GC-MS 法测定电子电气塑料产品中的磷酸三(2-氯乙基)酯[J]. 理化测试, 2013, 40(9): 85—89.
CHEN Mei, JIANG Xiao-liang. Determination of Phosphoric Acid Three (2-Chloride Ethyl) Ester[J]. Physical and Chemical Test, 2013, 40(9): 85—89.
- [13] 王成云, 李丽霞, 谢堂堂, 等. 超声萃取/气相色谱-串联质谱法同时测定纺织品中 6 种禁用有机磷酸酯阻燃剂[J]. 分析测试学报, 2011, 30(8): 917—921.
WANG Cheng-yun, LI Li-xia, XIE Tang-tang, et al. Simultaneous Determination of 6 Banned Organic Phosphate Flame Retardant in Textiles by Ultrasonic Extraction/Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry[J]. Journal of Analytical and Testing, 2011, 30(8): 917—921.
- [14] 王成云, 龚叶青, 谢堂堂, 等. 纺织品中禁用有机磷酸酯阻燃剂的超声萃取-气相色谱/质谱-选择离子监测法测定[J]. 分析科学学报, 2012, 28(5): 652—656.
WANG Cheng-yun, GONG Ye-qing, XIE Tang-tang, et al. Ultrasonic Extraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry for the Determination of Organic Phosphate Flame Retardant in Textiles[J]. Journal of Analytical Science, 2012, 28(5): 652—656.
- [15] VAN D, DIRTU A C, ALI N. Multi-residue Method for the Determination of Brominated and Organophosphate Flame Retardants in Indoor Dust[J]. Talanta, 2012, 89(1): 292—300.
- [16] 鹿建霞, 季雯, 马盛韬, 等. 气相色谱/质谱法检测灰尘、土壤和沉积物中有机磷酸酯[J]. 分析化学研究报告, 2014, 42(6): 859—865.
LU Jian-xia, JI Wen, MA Sheng-tao, et al. Gas Chromatography/Mass Spectrometry Detection of Dust, Soil and Sediment Organic Phosphate Chemical Analysis[J]. Research Report, 2014, 42(6): 859—865.