

分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定聚氨酯制品中 25 种有机磷阻燃剂

杨 阳^{1,2}, 任洁芳¹, 唐纱丽¹, 曹 慧¹, 周学军¹, 王 瑾¹

(1. 浙江省产品质量安全科学研究院, 浙江 杭州 310018; 2. 浙江大学环境与资源学院, 浙江 杭州 310058)

摘要: 本研究建立了液相色谱-串联质谱法检测聚氨酯制品中 25 种有机磷阻燃剂 (organophosphate flame retardants, OPFRs), 并对提取溶剂和固相萃取方式等前处理过程进行优化。结果表明, 采用乙腈提取样品后, 经柱层层析硅胶 (Si) 和 *N*-丙基乙二胺吸附剂 (PSA) 分散固相萃取可有效消除基质效应的影响。净化后的提取液经 Kinetex[®] C18 色谱柱 (2.6 μm \times 3 mm, 150 mm), 在 0.1% 甲酸水-甲醇溶液梯度洗脱下分离, 电喷雾电离正离子多反应监测模式分析。方法学验证结果表明, 25 种 OPFRs 在各自浓度范围呈现良好的线性关系 ($r > 0.999$), 检出限和定量限分别在 0.02~0.50、0.05~1.00 mg/kg 之间。3 个浓度水平的加标回收率在 61.09%~114.89% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 在 0.27%~13.92% 之间。该方法的各项指标均能够满足检测要求, 同时该净化方式避免了商品化固相萃取小柱的繁琐流程, 成本低廉、耗时短、操作简便, 可提高批量样品的分析效率。采用该方法检测实际样品, 发现 OPFRs 广泛存在于日用消费品中, 应加强对该类产品中 OPFRs 赋存情况的关注。

关键词: 有机磷阻燃剂 (OPFRs); 液相色谱-串联质谱 (LC-MS/MS); 分散固相萃取; 聚氨酯材料

中图分类号: O657.63 文献标志码: A 文章编号: 1004-2997(2025)02-0206-11

DOI: 10.7538/zpxb.2024.0091 CSTR: 32365.14.zpxb.2024.0091

Determination of 25 Organophosphate Flame Retardants in Polyurethane Products by Dispersive Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

YANG Yang^{1,2}, REN Jie-fang¹, TANG Sha-li¹, CAO Hui¹, ZHOU Xue-jun¹, WANG Jin¹

(1. Zhejiang Institute of Product Quality and Safety Science, Hangzhou 310018, China;

2. College of Environment & Resource Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Organophosphate flame retardants (OPFRs) have widely used in the manufacturing of plastics, textiles, foam products and various building materials because of their dual roles of flame retardants and plasticizers. With in-depth studies of toxicology research, the multiple toxicity of OPFRs to human health has been gradually revealed. It is of great significance to establish accurate detection and quantitative methods of OPFRs in various industrial products and pay attention to the presence of OPFRs for understanding the exposure risk of OPFRs. A method of liquid chromatography tandem mass spectrometry was established for the determination of 25 OPFRs in polyurethane products. A convenient ultrasonic extraction method with organic solvent was used to

extract OPFRs from samples. In order to improve the accuracy of the method, the pre-treatment processes such as extraction solvents and solid phase extraction methods were optimized. The experimental results showed that acetonitrile extraction has the highest effectiveness. Subsequently, the extraction solution was further dispersed with silica gel (Si, 200 mg) and *N*-propyl ethylene diamine adsorbent (PSA, 200 mg), which can effectively eliminate the matrix effect and improve the accuracy of the method. The purified solution was separated on a Kinetex® C18 column (2.6 μm × 3 mm, 150 mm) under the gradient elution of 0.1% formic acid water and methanol, and analyzed by electrospray ionization positive ion mode with multi-reaction monitoring. The results of methodological verification indicated that the calibration curves of 25 OPFRs show an excellent linear correlation ($r > 0.999$) in the specific concentration ranges. The limits of detection (LODs) and the limits of quantitation (LOQs) of the method are 0.02-0.50, 0.05-1.00 mg/kg, respectively. The recoveries of low, medium and high spiked level are between 61.09% and 114.89%. The relative standard deviations (RSDs) range from 0.27% to 13.92%. All the results of method verification can meet the detection requirement. At the meanwhile, while the efficiency of batch sample analysis is improved, the purification process avoids the complicated procedures using commercial solid phase column extraction, and exhibits low cost, short time and simple operation. The method was further applied to detect commercially available polyurethane products. It was found that OPFRs have been widely used in consumer products such as toys and household products, and the concentration of OPFRs in some products should be noticeable. Thus, health risks may be caused with long-term exposure, and more attention should be paid to the presence of OPFRs in such products.

Key words: organophosphate flame retardants (OPFRs); liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS); dispersive solid phase extraction; polyurethane materials

有机磷阻燃剂(OPFRs)是一类被广泛用于塑料、纺织品、泡沫制品以及各种建筑材料的具有阻燃及增塑作用的化学助剂^[1-2]。作为传统阻燃剂的替代品,OPFRs的产量和使用量逐年增长^[3]。在工业生产过程中,该类化学助剂一般采用物理方式添加,因此,产品使用过程中的接触、磨损均会导致OPFRs的释放^[4]。近年来,在各种环境和生物介质中检出OPFRs的报道层出不穷^[5-8]。随着研究的深入,OPFRs的毒理学信息逐渐被揭露^[9]。据报道^[10-12],OPFRs对人体健康表现出多重毒性,包括内分泌紊乱、代谢干扰、神经和发育毒性以及致癌等。

目前,已有部分国家和地区对部分OPFRs的使用做出限制,如《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》、欧盟79/663/EEC指令等。我国相关标准对消费品中OPFRs的检测方法还不够全面,仅涉及少数几种OPFRs,如磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、三(1-氯-2-丙基)磷酸酯(TCPP)、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯(TDCP)等^[13-14]。然而,OPFRs类化合物种类多样,物质间化学性质

差异明显,同时,消费品的复杂基质易造成检测干扰,针对特定材质样品开发较为适用的检测方法势在必行。

聚氨酯类发泡制品具有保温、隔震、隔音等优势,被广泛用于日用品、包装、装饰等消费品领域^[15]。为降低火灾隐患,OPFRs被添加到该类制品的生产过程中使其获得阻燃性能^[16]。针对该类制品中多种OPFRs的测试方法较为有限,且多采用气相色谱法^[17-19],相较于气相色谱法或气相色谱-质谱法,液相色谱-质谱法表现出灵敏度高、条件温和、高通量及高准确度等优势,适用于多种性质各异目标化合物的高通量分析。

本课题组在前期预实验研究中发现,聚氨酯类发泡制品较强的基质效应会干扰测定结果,导致部分OPFRs回收率较低,无法满足准确定量的要求,需对提取液进行有效净化以消除基质干扰。目前,文献报道的前处理过程中的净化方式多使用商品化固相萃取柱(如Florisisil、C18、HLB等)净化提取液^[3,20],在大批量处理样品时存在耗时较长、成本较高等缺点。同时,OPFRs理化性

质差异较大,不同类型固相萃取柱对不同目标物的富集及萃取效果存在较大差异。因此,需要改进净化方式节约成本、简化前处理流程,建立可以同时准确检测多种 OPFRs 的前处理方法体系。

本工作拟基于液相色谱-串联质谱技术检测聚氨酯发泡制品中 25 种 OPFRs,优化提取溶剂、固相萃取材料和实验步骤,旨为相关监管部门及技术研究机构针对 OPFRs 的风险监测提供技术支持。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

LC-20AD 高效液相色谱仪:日本 Shimadzu 公司产品;QTRAP5500 三重四极杆-串联质谱仪:美国 AB SCIEX 公司产品;电子天平:德国梅特勒-托利多公司产品;超声波清洗器:上海生析超声仪器有限公司产品;氮吹仪:杭州奥盛仪器有限公司产品;涡旋混合器:太仓市华利达实验设备有限公司产品;Milli-Q 超纯水仪:美国 Millipore 公司产品;Agilent Bond Elut Florisil (1 000 mg, 6 mL)、Agilent Bond Elut Carbon/NH₂ (500 mg/500 mg, 6 mL)、Oasis HLB (200 mg, 6 mL)、Oasis MCX (60 mg, 3 mL) 和 CNWBOND Si/PSA (500 mg/500 mg, 6 mL) 固相萃取小柱:美国 Agilent 公司产品;0.22 μm 尼龙滤头:上海安谱实验科技股份有限公司产品。

三苯基氧膦、磷酸三正己酯、磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯、三(1-氯-2-丙基)磷酸酯标准品:北京曼哈格有限公司产品;其余 OPFRs 标准品均为上海安谱实验科技股份有限公司产品。

甲醇、乙腈:均为色谱纯,德国 Merck 公司产品;正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯:均为色谱纯,美国 Fisher 公司产品;甲酸(色谱纯):阿拉丁试剂(上海)有限公司产品;柱层层析硅胶(Si, 200~300 目):上海纳辉干燥试剂厂产品;N-丙基乙二胺吸附剂(PSA):月旭科技(上海)股份有限公司产品。

1.2 溶液配制

准确称量 10 mg(精确至 0.1 mg)各 OPFRs 标准品,用甲醇溶解并定容至 10 mL,配制成 1 000 mg/L 标准储备溶液,于-18 °C 保存。分别准确量取 200 μL 标准储备溶液,混合后定容至

10 mL,配制成 20 mg/L 混合标准储备液,于-18 °C 保存。实验时,取一定量的混合标准储备液,用乙腈配制成 0.5、1、2、5、10、20、50、100 μg/L 标准工作溶液,现配现用。

1.3 样品前处理

本研究所涉及的样品包含儿童玩具、日杂用品和包装产品等,均为质地较软的发泡材质,将待测样品剪碎(<5 mm×5 mm×5 mm)后密封保存。实验时,称取 0.2 g(精确至 0.000 1 g)样品,放入 15 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈,室温超声 30 min。将提取液转移至洁净玻璃试管中,由于试样为多孔发泡材质,易吸附液体,转移时用洁净玻璃棒将试样中液体挤出。继续向离心管中的残余部分加入 10 mL 乙腈,再次超声提取 30 min,合并 2 次所得的提取液,用乙腈定容至 20 mL。移取 2 mL 提取液于洁净玻璃试管中,加入 200 mg Si 和 200 mg PSA,涡旋 1 min,静置后吸取上清液,经 0.22 μm 尼龙滤头过滤,过滤液使用 LC-MS/MS 进行定性定量分析。

1.4 实验条件

1.4.1 色谱条件 Kinetex®C18 色谱柱(2.6 μm×3 mm, 150 mm);柱温 40 °C;流动相:0.1%甲酸水溶液(A)和甲醇(B);流速 400 μL/min;梯度洗脱条件:0.01~2 min(75%~80%B), 2~6 min(80%~95%B), 6~10 min(95%B), 10~13 min(75%B), 13~15.01 min(75%~95%B);进样体积 2 μL。

1.4.2 质谱条件 采用电喷雾电离正离子(ESI⁺)、多反应监测(MRM)模式,气帘气(CUR)压强 2.4×10⁵ Pa,电压(IS)5 500 V,离子源温度(TEM)500 °C,雾化气(GS1)压强 3.8×10⁵ Pa,辅助气(GS2)压强 3.8×10⁵ Pa。

25 种 OPFRs 的质谱参数列于表 1,标准溶液色谱图示于图 1。可见,在 15 min 内可获得较好的分离。

2 结果与讨论

2.1 提取溶剂的优化

本研究所涉及的 25 种 OPFRs 的物理化学性质各异,由于大多数 OPFRs 的亲脂性大于亲水性^[4],因此选取乙腈、甲醇、正己烷、二氯甲烷和乙酸乙酯等有机溶剂作为超声提取溶剂,采用不含目标化合物的聚氨酯材质空白样品进行基质加标回收实验,对比各溶剂的提取效果。为避免

表1 25种OPFRs的质谱参数
Table 1 MS parameters of 25 OPFRs

化合物 Compound	CAS号 CAS number	缩写 Abbreviation	保留时间 Retention time/min	母离子 Precursor ion (<i>m/z</i>)	子离子 Product ion (<i>m/z</i>)	去簇电压 Declustering potential/V	碰撞能量 Collision energy/eV
磷酸三甲酯	512-56-1	TMP	1.66	140.9	109.0*, 79.1	110	23, 28
磷酸三乙酯	78-40-0	TEP	1.99	183.1	99.0*, 127.0, 155.1	80	23, 15, 11
磷酸三丙酯	513-02-0	TiPP	2.75	225.1	99.0*, 141.0, 182.9	60	20, 12, 8
磷酸三异丙酯	513-08-6	TPrP	2.99	225.1	99.1*, 141.0, 182.9	70	22, 12, 10
磷酸三正丁酯	126-71-6	TiBP	4.94	267.3	99.0*, 155.0, 211.3	90	19, 12, 9
磷酸三异丁酯	126-73-8	TnBP	5.08	267.1	99.0*, 154.7, 211.2	75	22, 15, 11
磷酸三己基酯	2528-38-3	TPeP	7.02	309.3	99.0*, 169.0, 239.2	50	22, 15, 12
磷酸三正己酯	2528-39-4	THP	8.45	351.2	99.1*, 267.2	70	22, 14
有机磷酸三戊酯	78-51-3	TBEP	5.54	399.3	198.9*, 298.9	150	19, 17
磷酸三 (丁氧基乙基)酯	78-42-2	TEHP	11.50	435.3	99.1*, 323.3, 211.0	90	14, 10, 14
磷酸三苯酯	115-86-6	TPhP	4.19	327.1	152.1*, 215.2, 250.9	150	47, 34, 34
磷酸三(二甲苯)酯	25155-23-1	TXP	8.03	411.2	194.0*, 178.9, 105.1	60	39, 52, 40
三(2,6-二甲氧基苯) 膦	85417-41-0	TDMPP	8.01	411.2	194.1*, 271.2, 178.9	85	41, 49, 42
三苯基氧化膦	1241-94-7	EHDPP	6.87	363.1	251.0*, 77.1	60	13, 50
2-乙基己酯二苯基磷 酸酯	26444-49-5	MDPP	4.94	341.0	152.1*, 165.0, 229.0	100	44, 38, 32
三苯基氧膦	791-28-6	TPPO	2.76	279.2	201.1*, 173.1, 77.0	80	37, 43, 53
间苯二酚二(磷酸二 苯酯)	563-04-2	TMCP	6.32	369.1	166.1*, 91.0, 243.0	200	36, 38, 36
双酚A双磷酸二苯酯	78-30-8	TOTP	6.23	369.1	165.9*, 91.1, 181.2	190	36, 37, 33
磷酸三间甲苯酯	57583-54-7	RDP	5.89	575.1	481.0*, 419.2, 405.2	50	46, 46, 51
磷酸三邻甲苯	5945-33-5	BDP	7.63	693.1	367.1*, 327.1,	25	44, 39
三(2,6- 二甲氧基苯)膦	68937-41-7	TIPPP	8.50	453.3	327.0*, 369.5, 411.1	200	41, 32, 23
磷酸三(2-氯乙基)酯	115-96-8	TCEP	2.07	285.0	62.9*, 99.2, 223.0	140	45, 30, 17
三(1-氯-2-丙基) 磷酸酯	13674-84-5	TCPP	2.88	327.0	99.0*, 174.9, 250.8	100	25, 16, 12
磷酸三(1,3-二氯-2- 丙基)酯	13674-87-8	TDCP	4.04	430.7	99.0*, 208.9, 320.9	170	29, 21, 15
磷酸三(2,3-二溴丙 基)酯	126-72-7	TDBPP	4.75	697.6	360.4*, 441.2, 413.4	70	16, 13, 20

注: *为定量离子

试剂对仪器的影响,用正己烷、二氯甲烷和乙酸乙酯提取后,将提取液在40℃下氮吹至干,经乙腈复溶过滤后再进行检测。不同提取溶剂对OPFRs的萃取回收率示于图2。结果表明,乙腈

对大部分OPFRs表现出较好的提取效果;乙酸乙酯、二氯甲烷和正己烷对相对分子质量较小的TMP、TEP等易挥发物质的回收率较低(<10%),可能是溶剂转换过程中加热和氮吹导致了损失;

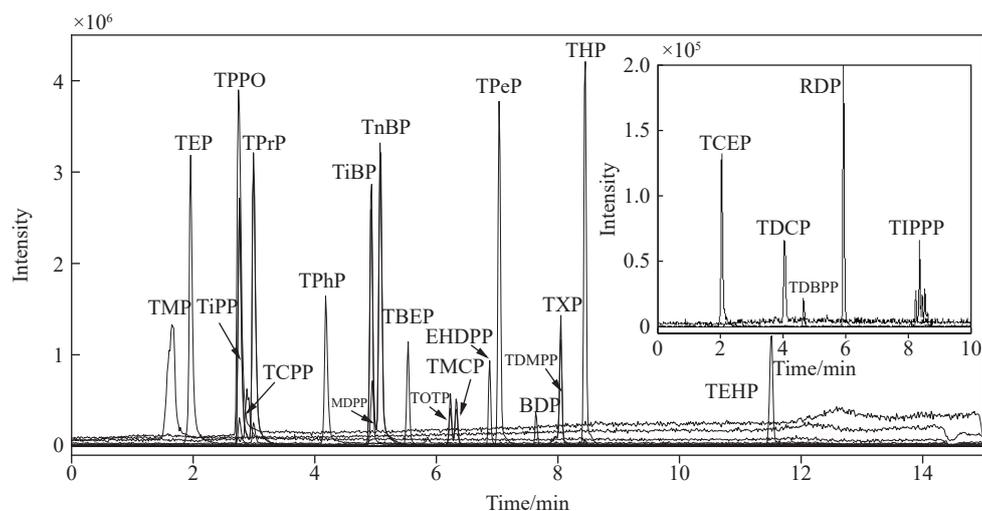


图1 25种OPFRs标准溶液的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of 25 OPFRs standard solutions

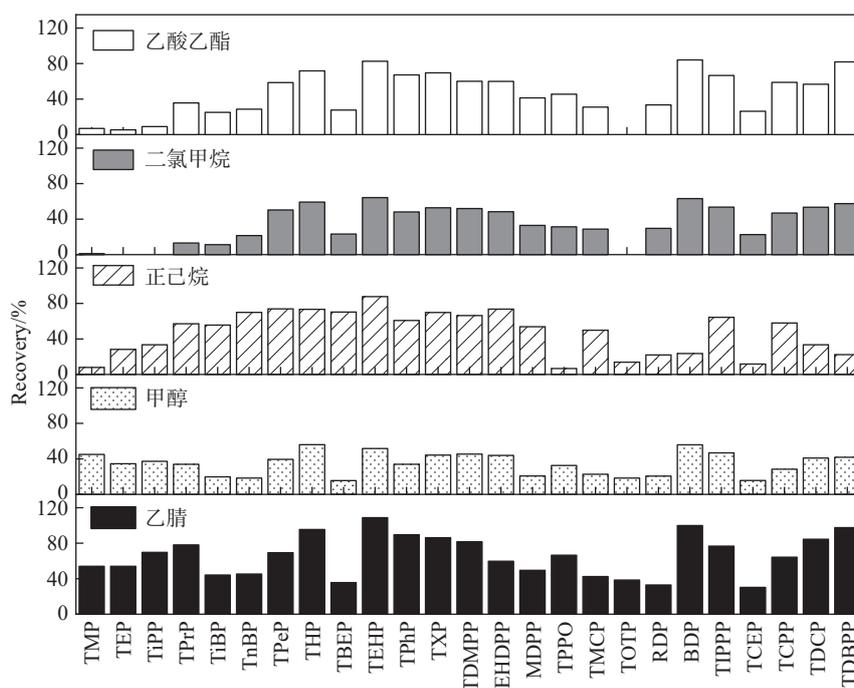


图2 不同提取溶剂对25种OPFRs的萃取回收率

Fig. 2 Extraction recoveries of 25 OPFRs using different extracting solvents

TiBP、TnBP、TBEP、MDPP、RDP和TCEP等物质的回收率较低,可能是基质效应的影响。此外,在对样品进行初步筛查后,选取部分检出OPFRs的试样对几种溶剂的提取效果进行验证,发现对于同一试样,乙腈提取时测得的OPFRs含量更高。综上,选取乙腈作为提取溶剂考察该过程基质效应的影响。

2.2 基质效应

选取不含目标化合物的聚氨酯制品作为空白样品,按照1.3节方法制备空白样品基质溶液,分别用空白基质溶液和乙腈配制的OPFRs混合标准工作溶液检测并绘制标准曲线。以空白基质溶液和混合标准工作溶液的标准曲线斜率比值作为基质因子,用于评价基质效应。所有

目标物的基质因子示于图3。基质因子越接近1,表明基质效应越弱;基质因子处于0.8~1.2范围时,认为基质效应可接受;基质因子大于1.2时,认为对目标物存在基质增强;基质因子小于0.8时,认为对目标物存在基质抑制。结果表明,该样品材质基质对TMP、TEP、TiBP、TnBP、TBEP、MDPP、TMCP、TOTP及TCEP存在明显的基质抑制作用。因此,以上物质在提取过程中具有较低的回收率,为改善基质效应的影响,拟采用固相萃取方式对提取液进行净化。

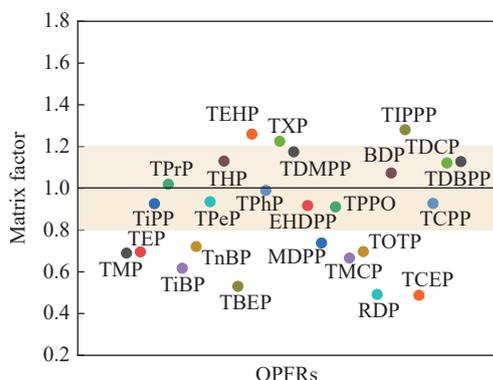
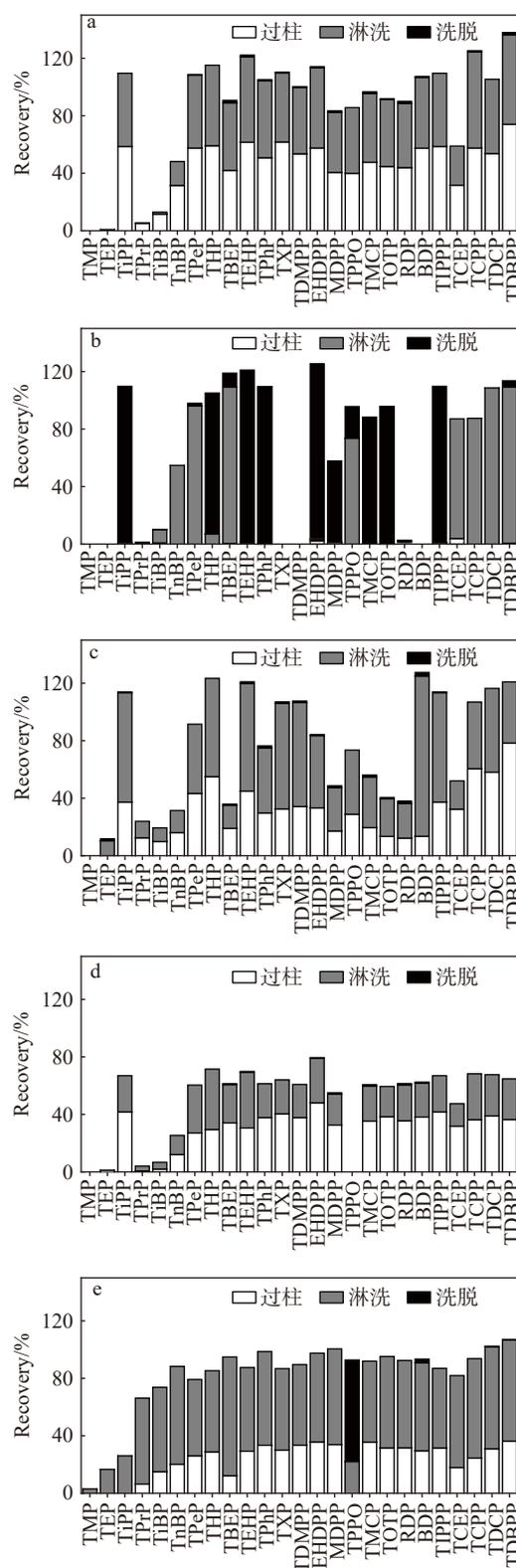


图3 乙腈提取25种OPFRs的基质效应
Fig. 3 Matrix effects of acetonitrile extraction of 25 OPFRs

2.3 净化过程的优化

2.3.1 固相萃取小柱 本研究采用传统的固相萃取小柱 Florisil、NH₂-Carbon、HLB、MCX 和 Si/PSA 净化提取液。首先,采用3 mL 乙酸乙酯和乙腈活化 Florisil、NH₂-Carbon 和 Si/PSA 柱,3 mL 水、乙酸乙酯和乙腈活化 HLB 和 MCX 柱;活化后,取2 mL 提取液缓慢过柱,随后分别用3 mL 乙腈和乙酸乙酯淋洗及洗脱。为明确各小柱的净化或富集作用,将各阶段收集的液体在40 °C 下氮吹至干,随后用2 mL 乙腈复溶,过0.22 μm 尼龙滤头后测试。各固相萃取小柱不同阶段的净化效果示于图4a~4e。结果表明,Florisil、HLB、MAX和 Si/PSA 小柱在上样和淋洗阶段均有较多目标物质流出,表明以上填料对目标物质的保留作用较弱,仅可以去除基质中的杂质干扰;NH₂-Carbon 小柱对不同 OPFRs 的吸附保留能力区别较大,不适用多种 OPFRs 的同时净化或萃取。此外,由于氮吹过程的损失,TMP 和 TEP 在所有小柱的净化过程中均呈现极低的回收率。计算各固相萃取柱的总回收率,结



注: a. Florisil; b. NH₂-Carbon; c. HLB; d. MCX; e. Si/PSA

图4 各固相萃取柱不同阶段的回收率

Fig. 4 Recoveries of each solid phase extraction column under different stages

果示于图5。相较而言, Si/PSA小柱表现出更好的净化作用, 大部分OPFRs回收率相对较高。

2.3.2 分散固相萃取 通过对比固相萃取小柱, 发现 Si/PSA小柱的净化性能相对较优, 但TMP、TEP等小分子易挥发物质在氮吹步骤中易损失。因此, 尝试采用 Si和PSA组分以分散固相萃取方式直接对提取液进行净化, 具体过程如下: 取2 mL提取液于玻璃试管中, 加入一定量的 Si和PSA, 涡旋1 min, 静置后取上清液过滤测试。通过优化 Si和PSA用量, 选定分散固相萃取剂用量为200 mg Si和200 mg PSA。分散固

相萃取和 Si/PSA固相萃取柱的回收率示于图6。可见, 使用200 mg Si和200 mg PSA分散固相萃取能够有效净化提取液, 总体效果优于 Si/PSA小柱, 避免了柱子活化及氮吹等步骤, 在提高回收率的同时节约了成本, 简化了操作流程。因此, 选择分散固相萃取方式对提取液进行净化。此外, 采用乙腈提取不含目标物的空白样品, 提取液经分散固相萃取后用于配制标准溶液, 绘制标准曲线, 以该标准曲线斜率和乙腈直接配制的标准曲线斜率的比值计算基质因子, 结果示于图7。提取液经净化后, TEP和TCEP的基质因

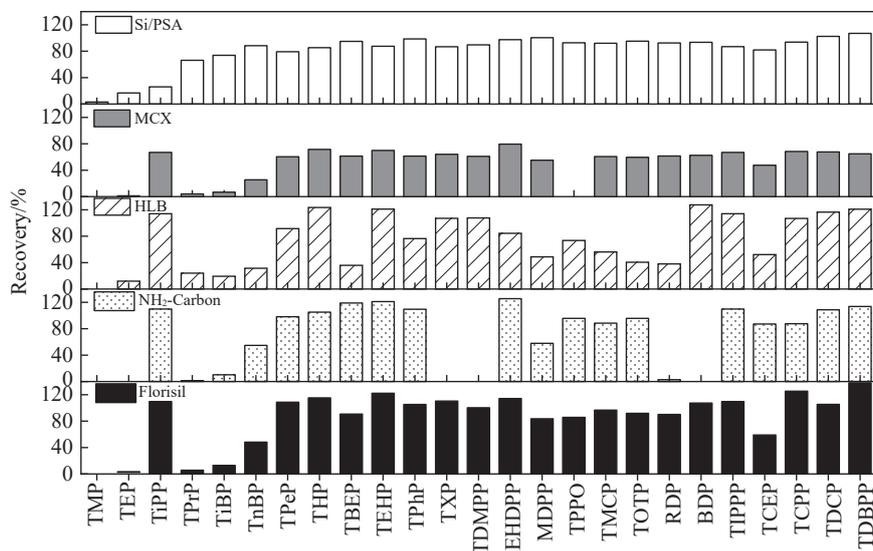


图5 各固相萃取柱的总回收率

Fig. 5 Total recoveries of each solid phase extraction column

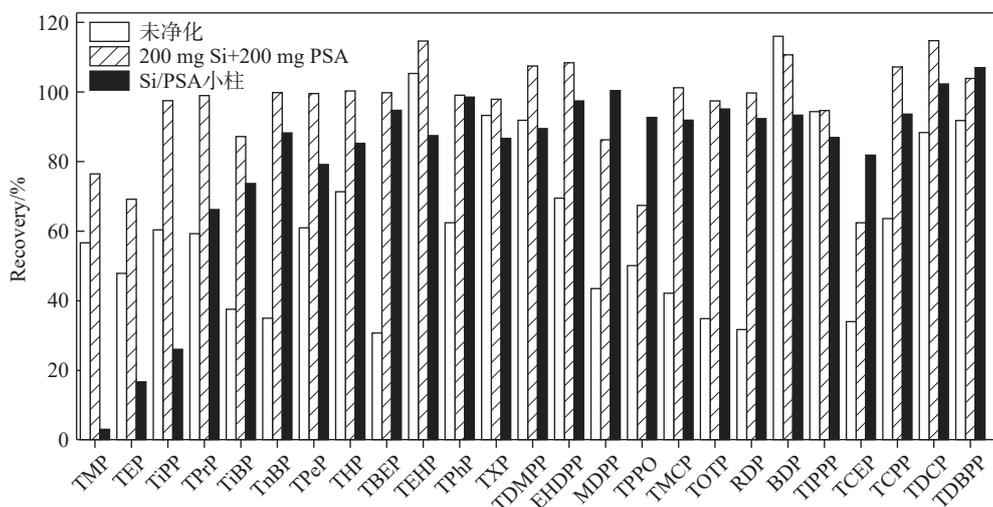


图6 分散固相萃取和 Si/PSA固相萃取柱的回收率对比

Fig. 6 Comparison of recoveries of dispersed solid phase extraction and Si/PSA solid phase extraction column

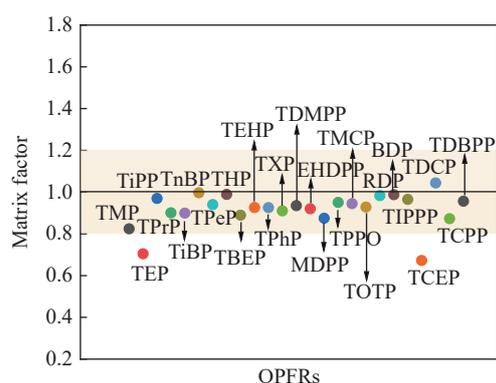


图7 经分散固相萃取后,乙腈提取25种OPFRs的基质效应

Fig. 7 Matrix effects of 25 OPFRs extracted by acetonitrile after dispersed solid phase extraction

子由未净化时的0.69和0.49升至0.71和0.67,其余物质的基质因子均位于0.8~1.2之间,表明经Si和PSA分散固相萃取后,有效降低了基质效应的影响。

2.4 方法学验证

用乙腈配制含25种OPFRs的混合标准工

作溶液,浓度依次为0.5、1、2、5、10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$,按照1.4节条件进行测试,绘制标准曲线。经测试,所有OPFRs在各自浓度范围内呈现良好的线性关系,相关系数均(r) ≥ 0.999 。通过空白样品加标测试后,分别以3倍和10倍信噪比确定方法的检出限(LOD)和定量限(LOQ),结果列于表2。可见,25种OPFRs的LOD在0.02~0.50 mg/kg 之间,LOQ在0.05~1.00 mg/kg 之间。对空白样品进行低(LOQ)、中(2.5 mg/kg)、高(5 mg/kg)3个浓度水平的加标实验,其中,低水平加标时,根据各物质的LOQ,TPPO、TCPP和TDCP加标1 mg/kg ,TMP、MDPP、TiPPP、TCEP和TDBPP加标0.5 mg/kg ,TPhP加标0.2 mg/kg ,TEP、TMCP、TOTP、RDP和BDP加标0.1 mg/kg ,其余物质加标0.05 mg/kg ,每个浓度设置3个平行样,计算加标回收率和相对标准偏差(RSD),验证方法的准确性和精密度。结果表明,25种OPFRs的加标回收率在61.09%~114.89%之间,RSD在0.27%~13.92%之间。该方法能够满足检测要求。

表2 25种OPFRs的线性关系、检出限、定量限、回收率和相对标准偏差

Table 2 Linear relationship, limits of detection (LODs), limits of quantitation (LOQs), spiked recoveries and relative standard deviations (RSDs) of 25 OPFRs

化合物 Compound	线性范围 Linear range/(mg/L)	相关系数 Correlation coefficient(r)	检出限 LOD /(mg/kg)	定量限 LOQ /(mg/kg)	加标I Spiked I (LOQ, $n=3$)		加标II Spiked II (2.5 mg/kg, $n=3$)		加标III Spiked III (5 mg/kg, $n=3$)	
					回收率 Recovery /%	相对标准 偏差 RSD/%	回收率 Recovery /%	相对标准 偏差 RSD/%	回收率 Recovery /%	相对标准 偏差 RSD/%
TMP	1~50	0.999	0.20	0.50	70.33	3.43	76.50	3.71	75.05	2.65
TEP	1~100	0.999	0.05	0.10	65.13	2.39	69.24	4.20	61.27	3.43
TiPP	0.5~50	0.999	0.02	0.05	74.80	5.08	97.58	3.63	83.31	1.40
TPrP	0.5~100	0.999	0.02	0.05	69.07	7.02	99.06	4.17	78.94	1.66
TiBP	0.5~50	0.999	0.02	0.05	75.00	11.61	87.25	5.44	74.23	3.30
TnBP	0.5~100	0.999	0.02	0.05	78.87	4.63	99.91	3.29	74.92	1.26
TPeP	0.5~100	0.999	0.02	0.05	90.67	2.75	99.66	2.20	72.57	2.87
THP	0.5~100	0.999	0.02	0.05	89.13	6.45	100.40	2.74	73.59	1.09
TBEP	0.5~50	0.999	0.02	0.05	90.27	3.62	99.89	5.13	95.38	2.54
TEHP	0.5~50	0.999	0.02	0.05	82.60	3.54	114.76	1.09	112.26	2.59
TPhP	1~100	0.999	0.10	0.20	93.23	0.52	99.18	3.25	92.56	3.85
TXP	0.5~50	0.999	0.02	0.05	91.53	3.47	97.99	1.16	93.46	4.60
TDMPP	0.5~50	0.999	0.02	0.05	99.60	3.43	107.58	2.41	101.25	2.81
EHDPP	0.5~50	0.999	0.02	0.05	89.13	8.39	108.51	6.81	102.96	5.20

续表

化合物 Compound	线性范围 Linear range/(mg/L)	相关系数 Correlation coefficient(<i>r</i>)	检出限 LOD /(mg/kg)	定量限 LOQ /(mg/kg)	加标I Spiked I (LOQ, <i>n</i> =3)		加标II Spiked II (2.5 mg/kg, <i>n</i> =3)		加标III Spiked III (5 mg/kg, <i>n</i> =3)	
					回收率 Recovery /%	相对标准 偏差 RSD/%	回收率 Recovery /%	相对标准 偏差 RSD/%	回收率 Recovery /%	相对标准 偏差 RSD/%
					MDPP	1~50	0.999	0.10	0.50	72.34
TPPO	1~50	0.999	0.50	1.00	78.35	1.95	67.45	5.89	68.73	2.88
TMCP	1~50	0.999	0.05	0.10	94.80	5.49	101.31	4.02	93.33	3.87
TOTP	1~50	0.999	0.05	0.10	86.47	7.21	97.52	2.75	99.77	0.62
RDP	1~50	0.999	0.05	0.10	96.37	8.59	99.82	4.36	100.87	4.17
BDP	1~100	0.999	0.05	0.10	81.47	2.95	110.81	6.57	108.33	4.29
TiPPP	1~50	0.999	0.20	0.50	98.58	4.78	94.75	3.07	100.37	0.53
TCEP	1~50	0.999	0.20	0.50	62.60	2.95	62.45	5.72	61.09	5.18
TCPP	2~100	0.999	0.50	1.00	97.78	7.43	107.30	3.28	99.43	1.75
TDCP	1~100	0.999	0.50	1.00	107.85	7.65	114.89	6.24	108.74	9.07
TDBPP	1~50	0.999	0.10	0.50	78.93	3.83	103.99	3.26	100.79	3.38

2.5 实际样品检测

本实验收集了市售 26 个聚氨酯发泡制品, 包括玩具 ($n=9$)、日杂用品 ($n=14$) 及包装泡沫 ($n=3$), 采用本方法检测样品中 OPFRs 含量。其中, 在玩具类产品中共检测到 10 种 OPFRs, 包括 TEP ($n=4$, 0.10~1.72 mg/kg)、TiPP ($n=3$, 0.08~0.48 mg/kg)、TPPr ($n=1$, 0.14 mg/kg)、TiBP ($n=3$, 0.11~0.36 mg/kg)、TBEP ($n=2$, 1.16~1.47 mg/kg)、TEHP ($n=4$, 0.06~2.52 mg/kg)、TPhP ($n=5$, 0.50~8.69 mg/kg)、EHDPP ($n=5$, 0.12~63.62 mg/kg)、TCPP ($n=1$, 6.44 mg/kg) 和 TDBPP ($n=1$, 0.96 mg/kg), 有 1 个样品的 TCPP 含量高达 6.44 mg/kg, 超过欧盟《玩具阻燃剂指令》2009/48/EC 附件 2 附录 C 中对于该物质的限制 (≤ 5 mg/kg)。在 14 个日杂用品中, 有 7 个样品检出 OPFRs, 包括 TiBP ($n=4$, 0.10~3.71 mg/kg)、TnBP ($n=2$, 0.35~3.32 mg/kg)、TPhP ($n=4$, 0.47~5.23 mg/kg)、EHDPP ($n=1$, 0.16 mg/kg) 和 TEHP ($n=1$, 0.10 mg/kg)。在 1 个包装泡沫中检出 TEP、TiBP、TPeP、THP 和 TCEP, 含量分别为 0.44、0.23、0.15、0.19、0.29 mg/kg。

3 结论

本研究基于 LC-MS/MS 技术检测聚氨酯材质制品中的有机磷阻燃剂, 通过优化提取有机溶剂和固相萃取材料, 最终采用 PSA 和 Si, 该分散

固相萃取方式有效降低了聚氨酯发泡材质的基质干扰, 实现了该材料产品中 25 种 OPFRs 的同时高效提取和净化, 总体效果优于商品化 Si/PSA 等固相萃取小柱。通过方法学验证, 该方法的各项指标均能够满足检测要求。基于该方法对部分市售聚氨酯制品进行检测, 发现 OPFRs 广泛存在于玩具、日杂用品等消费品中, 且部分产品中 OPFRs 浓度水平较高, TiBP、TPhP 和 EHDPP 被频繁检出, 长期接触可能对人体健康产生危害。

参考文献:

- [1] 陈世存, 陶芳, 丁锦建, 洪文俊, 郭良宏. 新型有机磷阻燃剂环境污染物的研究进展[J]. *环境化学*, 2021, 40(4): 949-963.
CHEN Shicun, TAO Fang, DING Jinjian, HONG Wenjun, GUO Lianghong. Research progress of emerging organophosphate flame retardants environmental pollutants[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(4): 949-963 (in Chinese).
- [2] 马麟, 陈萌, 白桦, 柏冬, 李明, 马强. 超分子溶剂萃取-超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱质谱法测定纺织品中 15 种有机磷酸酯类阻燃剂[J]. *质谱学报*, 2020, 41(6): 556-568.
MA Lin, CHEN Meng, BAI Hua, BAI Dong, LI Ming, MA Qiang. Determination of 15 organophosphate ester flame retardants in textiles by supramolecular solvents-based extraction and ultra-performance liquid chromatog-

- raphy-quadrupole/Orbitrap mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2020, 41(6): 556-568(in Chinese).
- [3] 侯敏敏, 史亚利, 蔡亚岐. 超高效液相色谱-串联质谱法测定医用口罩中有机磷酸酯[J]. *分析测试学报*, 2021, 40(10): 1 439-1 445.
HOU Minmin, SHI Yali, CAI Yaqi. Determination of organophosphate esters in medical masks by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2021, 40(10): 1 439-1 445(in Chinese).
- [4] 杨吉双, 张庆合, 苏立强. 食品中有机磷酸酯阻燃剂检测技术的研究进展[J]. *色谱*, 2020, 38(12): 1 369-1 380.
YANG Jishuang, ZHANG Qinghe, SU Liqiang. Advances in the development of detection techniques for organophosphate ester flame retardants in food[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(12): 1 369-1 380(in Chinese).
- [5] TIAN Y X, CHEN H Y, MA J, LIU Q Y, QU Y J, ZHAO W H. A critical review on sources and environmental behavior of organophosphorus flame retardants in the soil: current knowledge and future perspectives[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 452: 131 161.
- [6] 季麟, 高宇, 田英. 有机磷阻燃剂生产使用及我国相关环境污染研究现状[J]. *环境与职业医学*, 2017, 34(3): 271-279.
JI Lin, GAO Yu, TIAN Ying. Review on production, application, and environmental pollution of organophosphate flame retardants in China[J]. *Journal of Environmental & Occupational Medicine*, 2017, 34(3): 271-279 (in Chinese).
- [7] ZHAO F, CHEN M, GAO F, SHEN H, HU J. Organophosphorus flame retardants in pregnant women and their transfer to chorionic villi[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(11): 6 489-6 497.
- [8] VYKOUKALOVÁ M, VENIER M, VOJTA Š, MELY-MUK L, BEČANOVÁ J, ROMANAK K, PROKEŠ R, OKEME J O, SAINI A, DIAMOND M L, KLÁNOVÁ J. Organophosphate esters flame retardants in the indoor environment[J]. *Environment International*, 2017, 106: 97-104.
- [9] 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(3): 155-165.
ZHANG Xiaohua, ZHAO Fanrong, HU Jianying. Exposure assessment and health risk of organophosphate flame retardants in general population in China[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2021, 16(3): 155-165(in Chinese).
- [10] YU Y, YU X, ZHANG D, JIN L, HUANG J, ZHU X, SUN J, YU M, ZHU L. Biotransformation of organophosphate esters by rice and rhizosphere microbiome: multiple metabolic pathways, mechanism, and toxicity assessment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(4): 1 776-1 787.
- [11] 周圆驾, 廖哈钰, 毛张琦, 张剑云. 有机磷阻燃剂的毒性及其作用机制研究进展[J]. *工业卫生与职业病*, 2023, 49(6): 560-564.
ZHOU Yuanyuan, LIAO Hanyu, MAO Zhangqi, ZHANG Jianyun. Progress in the study of toxicity mechanisms of organophosphorus flame retardants[J]. *Industrial Health and Occupational Diseases*, 2023, 49(6): 560-564(in Chinese).
- [12] LIU M, LI A, MENG L, ZHANG G, GUAN X, ZHU J, LI Y, ZHANG Q, JIANG G. Exposure to novel brominated flame retardants and organophosphate esters and associations with thyroid cancer risk: a case-control study in eastern China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(24): 17 825-17 835.
- [13] GB/T 40908-2021 家具产品及其材料中禁限用物质测定方法 阻燃剂[S]. 北京: 全国家具标准化技术委员会, 2021.
- [14] GB/T 36922-2018 玩具中有机磷阻燃剂含量的测定 气相色谱-质谱联用法[S]. 北京: 全国玩具标准化技术委员会, 2018.
- [15] 冯文静, 李守平, 陈雅君, 钱立军. 软质聚氨酯泡沫阻燃技术的研究进展[J]. *中国塑料*, 2020, 34(3): 93-102.
FENG Wenjing, LI Shouping, CHEN Yajun, QIAN Lijun. Research progress in flame retardant technology for flexible polyurethane foam[J]. *China Plastics*, 2020, 34(3): 93-102(in Chinese).
- [16] 王怡佳, 张燕, 陈婷, 刘继延, 刘学清. 聚氨酯/甲基二苯基氧化膦的冷结晶及阻燃性能研究[J]. *中国塑料*, 2023, 37(5): 104-109.
WANG Yijia, ZHANG Yan, CHEN Ting, LIU Jiyan, LIU Xueqing. Cold crystallization and flame retardancy of polyurethane/methyldiphenylphosphine compounds [J]. *China Plastics*, 2023, 37(5): 104-109(in Chinese).
- [17] 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.
YU Min. Determination of 14 organophosphate ester flame retardants in polyurethane foam through GC-MS/MS[J]. *China Plastics*, 2023, 37(10): 8-14(in Chinese).

- [18] 陶琳, 田野, 刘胜, 王乐, 王辉, 许宏民. 气相色谱-质谱法测定聚氨酯泡沫中 3 种阻燃剂[J]. 理化检验-化学分册, 2015, 51(11): 1 520-1 523.
TAO Lin, TIAN Ye, LIU Sheng, WANG Le, WANG Hui, XU Hongmin. GC-MS determination of 3 flame retardants in polyurethane foams[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2015, 51(11): 1 520-1 523(in Chinese).
- [19] 杨晨, 宋善军, 张玮庭, 金津, 李彭辉, 金星龙. 气相色谱/电感耦合等离子体质谱联用法测定儿童塑料玩具中多溴联苯醚及有机磷酸酯阻燃剂[J]. 环境化学, 2020, 39(10): 2 683-2 692.
YANG Chen, SONG Shanjun, ZHANG Weiting, JIN Jin, LI Penghui, JIN Xinglong. Determination of polybrominated diphenyl ethers and organophosphate esters in children's plastic toys using gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(10): 2 683-2 692(in Chinese).
- [20] 韩超, 梁存珍, 高欲乾, 关东. 水体中 27 种有机磷阻燃剂(OPFRs)的检测及风险评估[J]. 环境工程学报, 2022, 16(5): 1 737-1 747.
HAN Chao, LIANG Cunzhen, GAO Yuqian, GUAN Dong. Determination and risk assessment of 27 organophosphorus flame retardants (OPFRs) in water[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(5): 1 737-1 747(in Chinese).

(收稿日期: 2024-06-02; 修回日期: 2024-07-10)