

气相色谱-负化学源质谱法测定电子电气产品 聚合物材料中的卤代磷酸酯阻燃剂

幸苑娜, 叶淋泉, 冯岸红, 叶雨萌, 王 欣, 陈泽勇

(深圳市计量质量检测研究院, 广东 深圳 518109)

摘要: 采用丙酮作为萃取溶剂, 对电子电气产品聚合物材料中的卤代磷酸酯阻燃剂超声萃取 1.5 h 后, 浓缩、定容、上机。为提高仪器分析方法的选择性, 减少前处理流程, 选取负化学电离(NCI)模式, 在离子源温度 210 °C、甲烷气流量 2.5 mL/min 条件下对目标分析物进行定性定量分析。结果表明, 磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)和磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)在 0.1~10 mg/L 浓度范围内, 磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯(TDCP)和磷酸三(2,3-二溴丙基)酯(TDBP)在 0.010~10 mg/L 浓度范围内, 均有良好的线性关系, 相关系数(R^2)大于 0.999。TCEP 和 TCPP 的检出限和定量限分别为 0.010 mg/kg(S/N=3)和 0.10 mg/kg(S/N=10); TDCP 和 TDBP 的检出限和定量限分别为 0.001 mg/kg(S/N=3)和 0.010 mg/kg(S/N=10)。本方法对空白样品中目标分析物的加标回收率为 85.6%~108.9%, 相对标准偏差为 8.5%。分析了 30 批次实际样品, 包括丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚氯乙烯(PVC)、印刷电路板(环氧树脂为主要成分)和聚丙烯(PP)等电子电气产品聚合物材料, 有 2 批次检出 TCPP, 其含量分别为 367.5 mg/kg、695.2 mg/kg。可见, 电子电气产品聚合物材料中存在一定的卤代磷酸酯阻燃剂污染风险。

关键词: 气相色谱-质谱(GC/MS); 负化学电离源(NCI); 电子电气产品; 卤代磷酸酯; 阻燃剂

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2017)05-0584-07

doi: 10.7538/zpxb.2016.0136

Determination of Halogenated Phosphate Ester Flame Retardants in Polymer Material of Electrical and Electronic Products by GC-NCI-MS

XING Yuan-na, YE Lin-quan, FENG An-hong, YE Yu-meng, WANG Xin, CHEN Ze-yong

(Shenzhen Academy of Metrology and Quality Inspection, Shenzhen 518109, China)

Abstract: Halogenated phosphate ester flame retardants in polymer material of electrical and electronic products were extracted by ultrasound with acetone solvent for 1.5 h, then the extract was evaporated to almost dryness and dissolved with 1.0 mL *n*-hexane, and detected by instrument. In order to improve method selectivity and reduce sample

收稿日期: 2016-08-16; 修回日期: 2016-09-29

基金项目: 广东省质量技术监督局科技项目基金(2014PJ03)资助

作者简介: 幸苑娜(1983—), 女(汉族), 广东梅州人, 高级工程师, 从事消费品有害物质检测技术研究。

E-mail: xingyn@smq.com.cn

通信作者: 叶淋泉(1986—), 男(汉族), 福建福州人, 硕士研究生, 分析化学专业。E-mail: yelinquan@foxmail.com

网络出版时间: 2017-04-13; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20170413.0905.002.html>

preparation procedure, negative chemical ionization (NCI) model was selected. Target analytes were determined qualitatively and quantitatively at 210 °C of ion source temperature with 2.5 mL/min of methane gas flow. The linear range of *tris*(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) and *tris*(1-chloro-2-propyl) phosphate (TCPP) are 0.10-10 mg/L with $R^2 \geq 0.999$, while *tris*(1,3-dichloro-2-propanol) phosphate (TDCP) and *tris*(2,3-dibromo-1-propanol) phosphate (TDBP) are 0.010-10 mg/L with $R^2 \geq 0.999$. The limit of detection ($S/N=3$) is 0.010 mg/kg for TCEP and TCPP, and 0.001 mg/kg for TDCP and TDBP. The limit of quantitative ($S/N=10$) is 0.10 mg/kg for TCEP and TCPP, and 0.010 mg/kg for TDCP and TDBP. The feasibility of this method was demonstrated by determination of halogenated phosphate ester fire retardants in electrical and electronic products with spiked recoveries, which is in the range of 85.6%-108.9%, the relative standard deviation (RSD) is less than 8.5%. 30 actual samples were analyzed, including acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS), polyvinyl chloride (PVC), printed circuit board which was mainly made from epoxy resin and polypropylene (PP). Only two samples are detected with TCPP concentration of 367.5 mg/kg and 695.2 mg/kg. Therefore, there is a certain risk of halogenated phosphate ester flame retardants for polymer material of electrical and electronic products.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS); negative chemical ionization (NCI); electrical and electronic products; halogenated phosphate ester; flame retardants

为保证电子电气产品在额定电流、电压条件下正常工作,对聚合物材料的阻燃性能有一定的要求。卤代磷酸酯阻燃剂因具有阻燃、隔热、隔氧、生烟量少、不易形成有毒气体等优点而被广泛应用于电子电气产品聚合物材料中,如磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)适用于酚醛树脂、聚氯乙烯、聚丙烯酸酯、聚氨酯等;磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯(TDCP)适用于软、硬质聚氨酯泡沫塑料、环氧树脂、不饱和树脂、聚酯纤维等。根据欧盟法规(EC) No 1272/2008^[1], TCEP为2类致癌和1B类生殖毒性物质, TDCP为2类致癌物质。欧盟环境与健康风险评估科学委员会从分子结构、物理化学性质、诱变毒理学等方面对磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)进行了风险评估,认为其具有潜在致癌性^[2]。国际癌症研究机构将磷酸三(2,3-二溴丙基)酯(TDBP)列为2A类致癌物质^[3]。

目前,消费品中磷酸酯阻燃剂的测试研究主要集中于纺织产品^[4-6]和儿童用品^[7-8],鲜有关于电子电气产品中卤代磷酸酯阻燃剂的研究报道。电子电气产品材料种类繁多、基质复杂,容易对卤代磷酸酯阻燃剂的测定造成干扰。鉴

于卤代磷酸酯阻燃剂在电子电气产品聚合物材料中的广泛应用及其对人体健康的危害,有必要对其测试方法进行研究。

本研究拟采用高选择性的气相色谱-负化学电离源质谱法(GC-NCI-MS)测定电子电气产品聚合物材料中的卤代磷酸酯,并与传统的气相色谱-电子轰击源质谱法(GC-EI-MS)进行比较,希望通过提高仪器分析方法的选择性,降低样品基体杂质干扰,简化前处理净化流程,提高电子电气产品中卤代磷酸酯阻燃剂的检测效率。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

TRACE DSQ II 气相色谱-质谱仪:美国 Thermo Fisher 公司产品,配有 EI 和 CI 离子源及 Xcaliber 数据处理系统;SK2510HP 超声萃取仪:上海科导超声仪器有限公司产品;Laborata 4003 旋转蒸发仪:德国 Heidolph 公司产品;有机相滤膜(0.22 μm):日本岛津公司产品。

卤代磷酸酯阻燃剂标准物质(TCEP 纯度 $\geq$

98.5%, TCPP 纯度 $\geq$ 95.5%, TDCP 纯度 $\geq$ 96%, TDBP 纯度 $>$ 93.0%);均为德国 Dr. Ehrenstorfer 公司产品;正己烷:色谱纯,美国 Merck 公司产品;丙酮、正己烷、甲苯溶剂:均为分析纯,广州化学试剂厂产品。

1.2 样品前处理

电子电气产品一般由多种材料组成,如玻璃、金属、树脂、塑胶等,可根据 GB/Z 20288—2006《电子电气产品中有害物质检测样品拆分通用要求》对其进行拆分获得检测单元。卤代有机磷酸酯阻燃剂主要添加在电子电气产品聚合物材料类的检测单元中。

将拆分获得的聚合物材料检测单元样品剪碎至小于 0.3 cm $\times$ 0.3 cm $\times$ 0.3 cm,准确称取 1 g 样品(精确至 0.000 1 g)于 50 mL 带塞锥形瓶中,加入 30 mL 丙酮,超声萃取 1.5 h。将样

品溶液全部转移至鸡心瓶中,于 35 $^{\circ}$ C 水浴旋转蒸发浓缩至近干,准确加入 1 mL 正己烷,经 0.22 μ m 滤膜过滤后,上机检测。

1.3 实验条件

1.3.1 色谱条件 采用 DB-5HT 毛细管色谱柱(15 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m)对目标分析物进行分析;起始柱温 60 $^{\circ}$ C,保持 1 min,以 20 $^{\circ}$ C/min 速率升至 280 $^{\circ}$ C,保持 3 min;进样口温度 250 $^{\circ}$ C,进样量 1 μ L,不分流进样,1 min 后开阀;载气为高纯 He,纯度 $\geq$ 99.999%,流速 1 mL/min。

1.3.2 质谱条件 负化学源电离(NCI)模式,离子源温度 210 $^{\circ}$ C,传输线温度 280 $^{\circ}$ C,全扫描模式,扫描范围 m/z 70~650,溶剂延迟时间 5 min,目标分析物的定性和定量离子碎片列于表 1。

表 1 4 种卤代磷酸酯阻燃剂的定性和定量离子

Table 1 Qualitative and quantitative ions of four halogenated phosphate ester flame retardants

出峰顺序 Peak No.	化合物 Compounds	分子式 Molecular formulas	分子质量 Molecular weights	定性离子 Qualitative ions	定量离子 Quantative ions
1	TCEP	C ₆ H ₁₂ Cl ₃ O ₄ P	285.3	222.92, 224.92	220.92
2	TCPP	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P	327.6	250.92, 252.92	248.92
3	TDCP	C ₉ H ₁₅ Cl ₆ O ₄ P	430.9	316.85, 320.85	318.85
4	TDBP	C ₉ H ₁₅ Br ₆ O ₄ P	697.6	159.86, 616.56	80.93

2 结果与讨论

2.1 萃取溶剂的选择

由于目前市场上没有商品化的有机磷酸酯阳性基质标样,本实验用含有 TCPP 的印刷电路板作为阳性基质标样,对卤代有机磷酸酯的萃取条件进行优化。

实验考察了丙酮、甲苯、正己烷、丙酮-正己烷溶液(1:1, V/V)4 种萃取溶剂对阳性基质样品中 TCPP 的萃取效果,结果示于图 1。可见,丙酮的萃取效果最好,正己烷的最差。这是由于卤代磷酸酯阻燃剂均含有 Cl 或 Br 等电负性较强的吸电子基团,分子极性较大,根据相似相溶原理,极性溶剂的萃取效果要优于弱极性或非极性溶剂,因此,本实验选择丙酮作为萃取溶剂。

2.2 萃取时间的选择

实验比较了 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 和 3.0 h

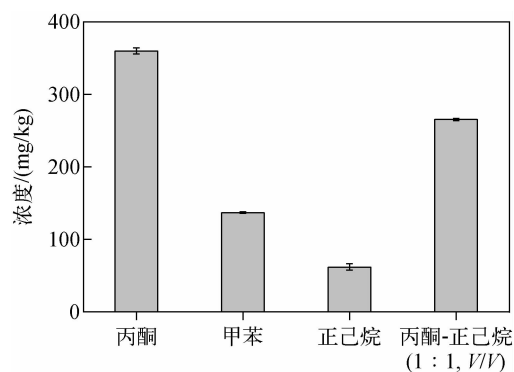


图 1 不同萃取溶剂对阳性基质样品中 TCPP 的萃取效果($n=3$)

Fig. 1 Extract concentrations of TCPP in positive matrix sample with different solvents ($n=3$)

超声萃取时间条件下,阳性基质样品中 TCPP 的萃取效果,结果示于图 2。可见,萃取浓度随

着超声萃取时间的延长而升高,在 1.5 h 时达到最高,之后随着超声萃取时间的延长而下降。这可能是因为卤系磷酸酯阻燃剂在超声萃取时间过长时会产生一定程度的降解,导致其萃取浓度降低。因此,本实验选取 1.5 h 作为萃取时间。

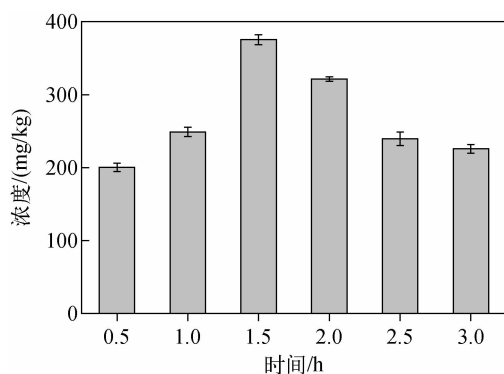


图 2 不同超声萃取时间条件下阳性基质样品中 TCP 的萃取效果 ($n=3$)

Fig. 2 Extract concentrations of TCP in positive matrix sample with different ultrasonic extraction time ($n=3$)

2.3 电离模式的选择

电子电气产品材料的基质非常复杂,如印刷电路板成分包括酚醛棉纸、环氧树脂、压克力酸共聚物、硫酸钡、高沸点石油脑、溶剂和其他各种添加剂等。因此,对电子电气产品中的目标分析物进行测定分析时容易受到基质干扰。在 EI 电离模式下,主要通过引入固相萃取净化处理来降低样品基质对目标分析物测定的干扰影响^[6,8],但增加了前处理流程和时间,导致检测效率低、成本高。

化学电离源(CI)是一种软电离源,主要获得准分子离子,包括正化学电离(PCI)和负化学电离(NCI)两种模式。卤代磷酸酯阻燃剂因含有 Cl 或 Br 等强电负性的吸电子基团,在电离过程中容易形成负电荷离子峰,选用 NCI 模式的选择性强、背景干扰少。未经固相萃取净化的阳性基质样品中, TCP 的 GC-EI-MS 和 GC-NCI-MS 总离子流色谱图示于图 3。在 NCI 模式下, TCP 基本不存在基质干扰;在 EI 模式下, TCP 存在明显的基质干扰,影响定量的准确性,且其响应信号比 NCI 模式

低。可见,对于卤系磷酸酯阻燃剂来说,与 EI 电离模式相比, NCI 模式下目标分析物的选择性强、基质干扰作用小、响应灵敏度高,可以免去固相萃取的净化前处理过程,操作简便、检测效率高。因此,本实验选择 NCI 电离模式。

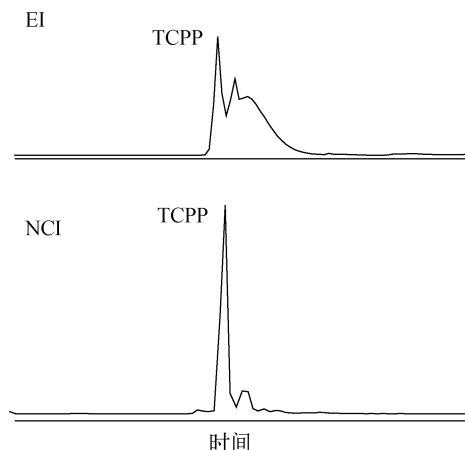


图 3 阳性基质样品中 TCP 化合物在不同电离模式下的总离子流色谱图

Fig. 3 Total ion chromatograms of TCP in positive matrix sample with different ionization models

2.4 离子源温度的选择

离子源温度直接影响样品的离子化效率,从而影响检测灵敏度。实验比较了离子源温度分别为 110、150、170、190、210、230、250 °C 时 4 种卤代磷酸酯阻燃剂的响应情况,结果示于图 4。可见, TCEP、TCP、TDCP、TDBP 在 210 °C 时的响应最强。因此,本实验选择最优的离子源温度为 210 °C。

2.5 甲烷气流量的选择

CI 源是通过引入大量离子-分子反应产生活性离子,活性离子再与目标分析物分子发生离子-分子反应,从而使目标分析物分子实现电离。本实验选择常用的甲烷气作为反应气,考察了甲烷气流速分别为 1.0、2.0、2.5、3.0、4.0 mL/min 条件下, 4 种卤代磷酸酯阻燃剂的响应情况,结果示于图 5。可见,随甲烷气流速改变, TDBP 的响应值变化不大,但 TCEP、TCP、TDCP 在甲烷气流速为 2.5 mL/min 时的响应信号强度最强。因此,选择最佳甲烷气流速为 2.5 mL/min。

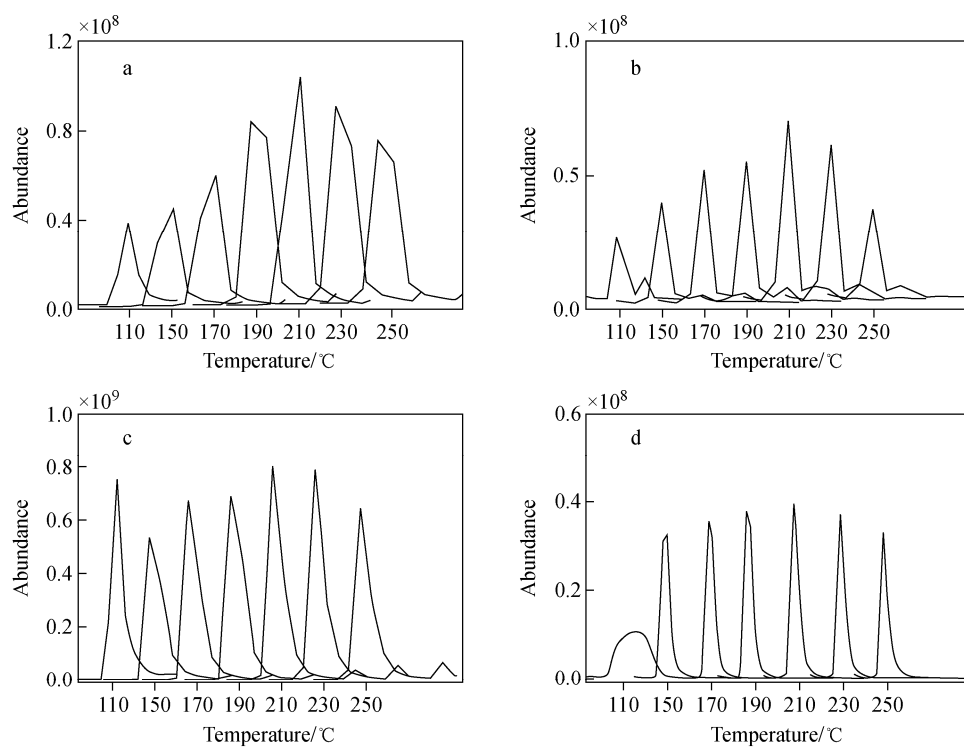


图 4 不同离子源温度下,TCEP(a)、TCPP(b)、TDCP(c)、TDBP(d)的响应情况

Fig. 4 Abundances of TCEP (a), TCPP (b), TDCP (c), TDBP (d) at different ion source temperatures

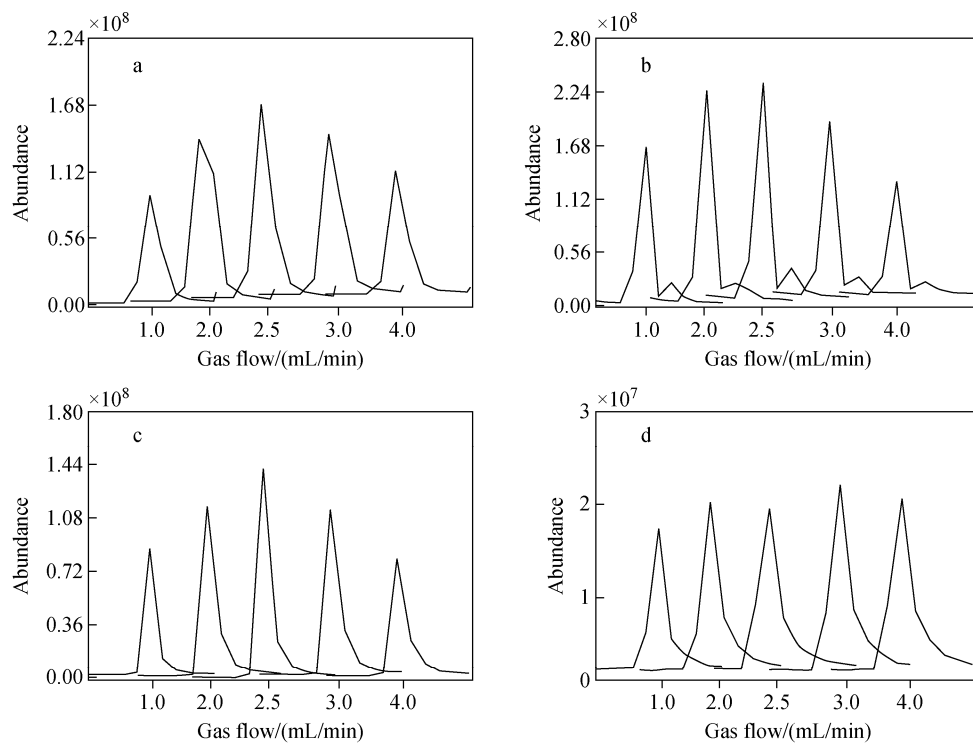


图 5 不同甲烷气流量条件下,TCEP(a)、TCPP(b)、TDCP(c)、TDBP(d)的响应情况

Fig. 5 Abundances of TCEP (a), TCPP (b), TDCP (c), TDBP (d) at different methane gas flows

2.6 质谱裂解机理解析

4种卤代磷酸阻燃剂的全扫描质谱图示于图6,据其筛选出的定量和定性离子列于表1。由于Cl和Br都是同位素元素,故TCEP、TCPP、TDCP和TDBP的指纹质谱图谱均呈现特征的同位素离子峰簇。可推断,TCEP、TCPP和TDCP 3种含氯磷酸酯阻燃剂主要是在甲烷反应气的作用下失去1个含氯支链,形成电负性强的碎片离子峰;TDBP虽与TDCP分子结构相似,但是Br的电负性强于Cl,Br原子更倾向于吸电子后断裂形成HBr⁻,因此,TDBP质谱图的碎片离子比TDCP的小且多。

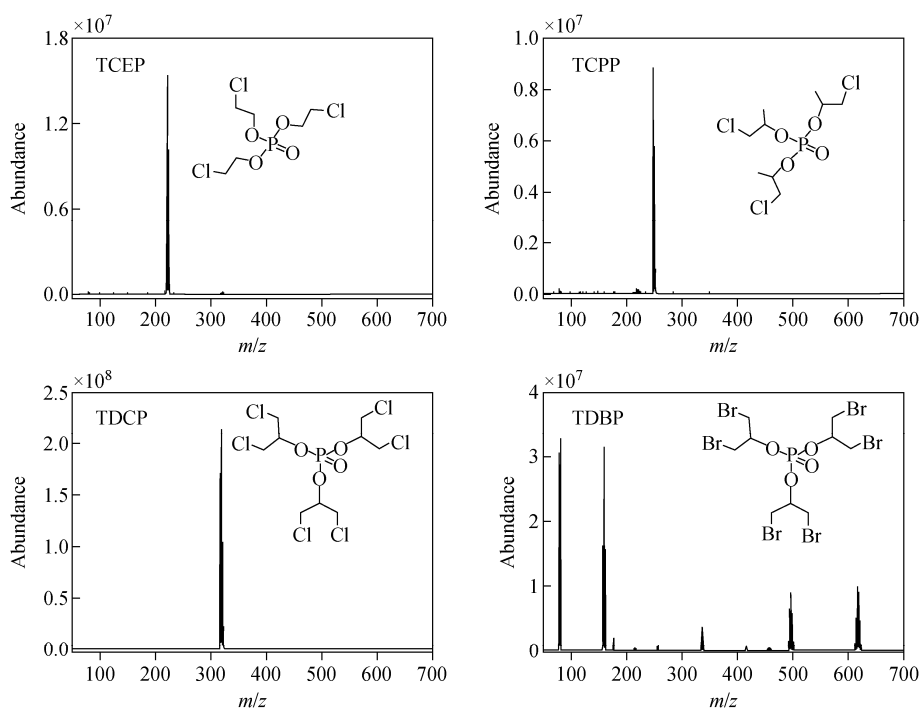
2.7 方法的检出限、定量限和线性范围

逐级稀释标准溶液,以3倍信噪比(S/N)

确定检出限(LOD)、以10倍信噪比(S/N)确定定量限(LOQ)。CI源的质谱响应灵敏度与目标分析物中卤元素的含量呈正相关,TDCP和TDBP分子中的卤元素含量是TCEP和TCPP的2倍,因此,TDCP和TDBP的方法检出限和定量限低于TCEP和TCPP。TCEP、TCPP、TDCP和TDBP的线性范围、相关系数、检出限和定量限列于表2。

2.8 回收率和精密度

本实验对不含目标分析物的空白样品进行加标回收实验,空白样品中TCEP、TCPP的添加浓度为0.010 mg/kg,TDCP、TDBP的添加浓度为0.0010 mg/kg。结果表明,6次平行测定的回收率为85.6%~108.9%,相对标准偏差为8.5%。



2.9 实际样品测定

采用本研究建立的 GC-NCI-MS 法对市售的电子电气产品聚合物材料中 4 种卤代磷酸酯阻燃剂进行测定。在分析的 30 批次样品中,8 批次为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS) 塑料,7 批次为聚氯乙烯 (PVC) 塑料,10 批次为印刷电路板 (环氧树脂为主要成分),5 批次为聚丙烯 (PP) 塑料。从其中 2 批次印刷电路板中检测出 TCPP,含量分别为 367.5 mg/kg、695.2 mg/kg。

3 结论

本研究建立了 GC-NCI-MS 法检测电子电气产品聚合物材料中 4 种卤代磷酸酯阻燃剂。根据卤代磷酸酯阻燃剂含有 Cl 或 Br 等强电负性吸电子基团的特性,选择使用 NCI 电离模式。与 EI 电离模式相比,NCI 模式可显著降低样品基体杂质干扰,免去固相萃取的净化前处理过程,显著提高电子电气产品中卤代磷酸酯阻燃剂的检测效率。采用该方法分析了 30 批次实际样品,从其中 2 批次样品中检出了 TCPP,含量分别为 367.5 mg/kg、695.2 mg/kg。可见,电子电气产品聚合物材料中存在一定的卤代磷酸酯阻燃剂污染风险。

参考文献:

- [1] EU Law and Publications. Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006[EB/OL]. 2016-04-01 [2016-09-29]. <http://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/f6f9f521-c748-4879-8751-b0363abe2414/language-en/format-PDFA1A/source-16897200>.
- [2] European Commission. Commission Directive 2014/79/EU of 20 June 2014 amending Appendix C of Annex II to Directive 2009/48/EC of the European Parliament and of the Council on the safety of toys, as regards TCEP, TCPP and TDCPP[EB/OL]. 2014-06-20[2016-09-29]. <http://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/22365c2d-f904-11e3-831f-01aa75ed71a1/language-en/format-PDFA1A/source-16897310>.
- [3] International Agency for Research on Cancer. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans; list of classifications, volumes 1-116 [EB/OL]. 2016-9-16 [2016-9-29]. http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php.
- [4] 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阻燃剂[J]. 色谱,2007,25(3): 389-391.
MU Junze, LI Xuan, ZHANG Bin, et al. Determination of three organophosphorous flame retardants in textiles by gas chromatography[J]. Chinese J Chrom, 2007, 25(3): 389-391(in Chinese).
- [5] 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 种禁用有机磷阻燃剂[J]. 分析测试学报,2011,30(8):917-921.
WANG Chengyun, LI Lixia, XIE Tangtang, et al. Simultaneous determination of six kinds of banned organophosphorous flame retardants in textiles by gas chromatography tandem mass spectrometry combined with ultrasonic extraction[J]. J Instr Anal, 2011, 30(8): 917-921(in Chinese).
- [6] 幸苑娜,王欣,陈泽勇,等. 固相萃取-气质联用法测定纺织品中的磷酸三酯类阻燃剂[J]. 分析化学,2012,40(9):1 403-1 408.
XING Yuanna, WANG Xin, CHEN Zeyong, et al. Application of solid phase extraction (SPE) and GC-MS to determine organophosphate esters fire retardant in textile[J]. Chinese J Anal Chem, 2012, 40(9): 1 403-1 408(in Chinese).
- [7] 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酯类阻燃剂[J]. 分析测试学报,2013,32(12):1 507-1 510.
GAO Xin, ZHENG Rulan, DAI Chuanyun, et al. Simultaneous determination of six kinds of banned organophosphorous flame retardants in textiles by gas chromatography tandem mass spectrometry combined with ultrasonic extraction[J]. J Instr Anal, 2013, 32(12): 1 507-1 510(in Chinese).
- [8] 赖晓芳,冯岸红,幸苑娜,等. 固相萃取-气相色谱/质谱联用法测定儿童手推车中 3 种有机磷酸酯阻燃剂[J]. 色谱,2015,33(11):1 186-1 191.
LAI Xiaofang, FENG Anhong, XING Yuanna, et al. Determination of three organophosphate ester flame retardants in baby carriages by gas chromatography-mass spectrometry combined with solid phase extraction[J]. Chinese J Chrom, 2015, 33(11): 1 186-1 191(in Chinese).