

气相色谱法测定聚磷酸酯阻燃剂 EPPE 中磷酸三乙酯的残留量

王 洵^{1,2}, 姚 莎^{1,2*}, 张淑娟^{1,2}, 何 蓉^{1,2}

(1. 云南省化工研究院有限公司, 云南 昆明 650228;

2. 云南省化工产品质量监督检验站, 云南 昆明 650228)

摘要:采用气相色谱法实现了聚磷酸酯阻燃剂 EPPE 中磷酸三乙酯残留量的直接测定。试样用 *N,N*-二甲基甲酰胺溶解, 采用 HP-5 石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 分离、氢火焰离子化检测器 (FID) 进行检测。该方法磷酸三乙酯浓度在 10.00~100.0 μg/mL 范围内线性关系良好, 线性相关系数为 0.999 8, 相对标准偏差 (*RSD*) 在 0.22%~1.67% 之间, 加标回收率在 98.8%~103.7% 范围内, 检出限为 0.0003%, 能够满足 EPPE 中残留磷酸三乙酯含量的分析检测要求。

关键词:气相色谱法; 聚磷酸酯阻燃剂 EPPE; 磷酸三乙酯; 残留量

中图分类号: O657.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S1-0412-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.075

Determination of triethyl phosphate residue in polyphosphate ester flame retardant EPPE by gas chromatography

WANG Huan^{1,2}, YAO Sha^{1,2*}, ZHANG Shu-juan^{1,2}, HE Rong^{1,2}

(1. Yunnan Chemical Research Institute Co., Ltd., Kunming 650228, China;

2. Yunnan Chemical Product Quality Supervision & Inspection Station, Kunming 650228, China)

Abstract: The direct determination of residual amount of triethyl phosphate (TEP) in EPPE, a polyphosphate ester flame retardant, is achieved by means of gas chromatography. The samples are dissolved in *N,N*-dimethylformamide, separated by using an HP-5 quartz capillary column (30 m×0.25 mm×0.25 μm), and detected by hydrogen flame ionization detector (FID). This method shows a good linear relationship for TEP concentration ranging from 10.00 μg/mL to 100.0 μg·mL⁻¹, with a linear correlation coefficient of 0.999 8. The relative standard deviation (*RSD*) is between 0.22% and 1.67%, the recovery rate of spiked samples is between 98.8% and 103.7%, and the detection limit is 0.0003%. This method can meet the requirements for the analysis and detection of TEP residues in EPPE.

Key words: gas chromatography; polyphosphate ester flame retardant; EPPE; triethyl phosphate; residual amount

有机磷系阻燃剂是一种阻燃性能良好的阻燃材料,其低烟、无毒、环境友好的特性满足了安全、环保的要求^[1],是未来精细磷化工发展的重要方向,可最大限度地提高磷化工产业的附加值。有机磷系阻燃剂因其与高分子材料结合性能好,通过分子设计可集 P、N、C 等阻燃元素于一体,阻燃效能高^[2-4]。EPPE 作为聚磷酸酯高性能助剂,是一种高效、绿色、无卤的新型有机磷系阻燃剂,特别适用于高档汽车海绵和高档家具海绵,其较低的用量即可达到规定的阻燃效果;还可用于布匹面料、涂料的阻燃使用^[5]。磷酸三乙酯 (TEP) 作为生产 EPPE 的重要原料,其残留量是 EPPE 产品质量的关键控制指标之一。同时,在 EPPE 生产过程中需监控反应过程,因此需要对其中的磷酸三乙酯含量进行测定。

采用超高/高效液相色谱-串联质谱法对磷酸三乙酯残留进行检测已成功应用于蔬菜^[6]、小龙虾^[7]、饮用水^[8]、米粉^[9]、血清和尿液^[10]、纺织品^[11]等;采用气相色谱-质谱法进行磷酸三乙酯残留检测也已有报道,如鞋用材料^[12]、东江表层沉积物^[13]等。此类方法准确度高,但设备昂贵、运行成本高,且与本研究对象体系差别较大。基于此,本研究建立了气相色谱法测定聚磷酸酯阻燃剂 EPPE 中磷酸三乙酯残留量的方法。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

Agilent 7890A 气相色谱仪,美国 Agilent 公司生产;ME204 电子天平,瑞士 METTLER TOLEDO 公司

收稿日期:2025-01-21;修回日期:2025-03-12

作者简介:王洵 (1989-),男,硕士,助理工程师,研究方向为化工产品、农药、微生物检测方法,1198034773@qq.com;姚莎 (1988-),女,硕士,高级工程师,研究方向为农药、肥料、精细化工 (有机化工方向) 等领域产品质量检测与分析方法,通讯联系人, yaosha40607031@163.com。

生产。

1.2 试剂

磷酸三乙酯(质量分数为 99.5%)、磷酸三丁酯(TBP)(质量分数为 99%),上海麦克林生化科技有限公司生产;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,广东光华科技股份有限公司生产。

磷酸三乙酯标准储备溶液:准确称取适量磷酸三乙酯,用 *N,N*-二甲基甲酰胺配制成 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 磷酸三乙酯标准储备溶液。

内标标准储备溶液:准确称取适量磷酸三丁酯,用 *N,N*-二甲基甲酰胺配制成 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 磷酸三丁酯标准储备溶液。

2 实验方法

2.1 色谱条件

色谱柱:HP-5(5%二苯基+95%二甲基聚硅氧烷)石英毛细管柱,30 m \times 0.25 mm(内径) \times 0.25 μm (膜厚)或相当者;柱温:初始温度 80 $^{\circ}\text{C}$,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升温至 220 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,再以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升温至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 8 min;气化室温度:250 $^{\circ}\text{C}$;检测器温度:280 $^{\circ}\text{C}$;气体流量:载气(N_2)1.2 mL/min、氢气(H_2)30 mL/min、空气 300 mL/min、补偿气(N_2)25 mL/min;进样方式:分流进样,进样口分流比 5:1;进样量:1 μL 。

2.2 试样溶液的制备

称取试样约 1 g 于 50 mL 容量瓶中,用移液管准确移取 5 mL 内标标准储备溶液,用 *N,N*-二甲基甲酰胺定容至刻度,摇匀。过 0.45 μm 有机相 PTFE 微孔滤膜,待气相色谱仪测定。

2.3 标准工作曲线的绘制

准确移取适量的 TEP 标准储备溶液 1.00、2.00、3.00、5.00、10.00 mL 分别于 5 个 50 mL 容量瓶中,分别加入 5.00 mL 内标标准储备溶液,用 *N,N*-二甲基甲酰胺定容至刻度,摇匀。配制成磷酸三乙酯的浓度分别为 10、20、30、50、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$,内标溶液浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准工作溶液。

按 2.1 所列测定条件,分别将磷酸三乙酯标准工作溶液依次注入气相色谱仪中,根据标准工作溶液的测定结果绘制标准工作曲线,以标准工作溶液中各浓度磷酸三乙酯与内标的峰面积比(A/A_i)为纵坐标,磷酸三乙酯与内标的相对浓度(C/C_i)为横坐标,绘制标准工作曲线。

2.4 试样溶液的测定

取适量待测液 2.2,按照色谱条件 2.1 进行测

定,记录色谱峰的保留时间和峰面积,由试样溶液中磷酸三乙酯与内标的峰面积比,根据标准工作曲线得到待测溶液中磷酸三乙酯的浓度。同时,进行平行试验。样品中磷酸三乙酯的含量按下式(1)进行计算:

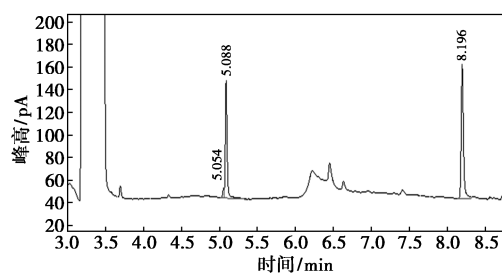
$$w = (c \times V \times k) / (m \times 10\,000) \quad (1)$$

式中: w 为试样中磷酸三乙酯的含量,%; c 为试样溶液中磷酸三乙酯的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; V 为测定用试样溶液的体积,mL; k 为稀释倍数; m 为样品质量,g。

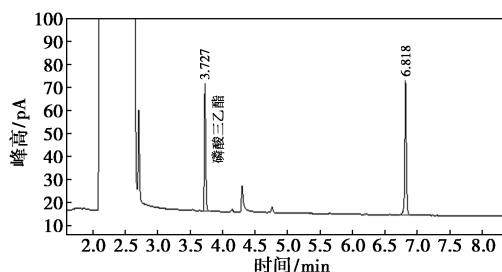
3 结果与分析

3.1 色谱柱的选择

基于待测体系的组分构成,分别选择 HP-5 石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)、DB-1701 石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) 进行测定,考察目标物的响应情况及与基质的分离情况,见图 1。经实验研究,极性更强的 DB-1701 色谱柱进行实际样品测定时,磷酸三乙酯保留时间推后但未与其他杂质分开,结果见图 1(a),且相比 HP-5 色谱柱样品中其他杂质组分出峰时间均推后,其他杂质完全出峰需要消耗的时间更长,影响检测效率。HP-5 色谱柱能够使磷酸三乙酯与其他杂质组分完全分离,结果见图 1(b),因此,选择 HP-5 色谱柱进行样品中磷酸三乙酯的测定。



(a) DB-1701 石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)



(b) HP-5 石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

图 1 样品分离效果色谱图

3.2 检测器的选择

气相色谱法常用检测器有氢火焰离子化检测器(FID)、硫磷检测器(FPD)、热导检测器(TCD)等。

TCD 检测器对于部分无机物和大多数有机物均有响应,但灵敏度偏低,不适用于微量和痕量分析。FPD 检测器为硫磷专属检测器,对含 P 化合物检测的灵敏度明显高于 FID、TCD,但是由于样品主要成分为磷系化合物,均在 FPD 检测器有响应,会造成本底极高,同时容易污染检测器。FID 检测器作为通用型检测器,对大多数有机化合物均有较高的响应,灵敏度能够一般分析检测要求,故选择该检测器进行实验。

3.3 进样口温度的选择

磷酸三乙酯沸点为 215~216℃,本方法对进样口温度在 210~260℃ 范围内进行测试,从 210℃ 开始每增加 10℃ 为一个进样口温度测试值,使用含 500 μg/mL 磷酸三丁酯内标的样品溶液进行测试。以磷酸三乙酯的峰面积、峰高为参考依据,选定进样口温度。本试验中,以进样口温度为横坐标、相应温度下的峰面积为纵坐标做趋势图。经测试,在此温度范围内,对磷酸三乙酯的响应值(包括峰面积和峰高)几乎无影响,测试结果见图 2,但对样品中其他杂质响应值的影响较大。进样口温度设置为 250℃ 和 260℃ 时,其他杂质峰面积一致,即在进样口温度达到为 250℃ 时,峰面积趋于稳定。从 240℃ 开始至 210℃,其他杂质峰面积明显变小,而且温度越低峰面积越小,主要是由于其他杂质在气化室未完全气化停留在进样系统导致的,进样系统污染易导致样品检测的重复性变差。因此,本方法中确定进样口温度为 250℃。

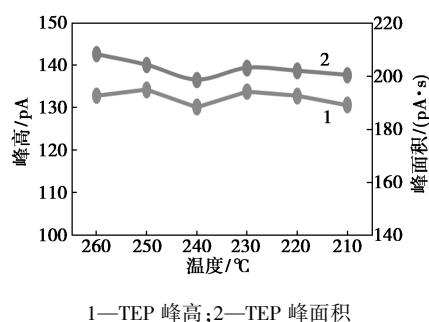


图 2 磷酸三乙酯峰面积和峰高随进样口温度变化曲线

3.4 分流比的选择

考察了分流比分别为 20:1、10:1、5:1 时检测的灵敏度和精密度。采用含 10 μg/mL 磷酸三乙酯实际样品在不同分流比条件下进行 6 次测定,测试的精密度及磷酸三乙酯峰面积数据见表 1。由于本方法的测定对象为磷酸三乙酯残留量,分流比选择 5:1,具有较高的灵敏度和精密度。

表 1 不同分流比对磷酸三乙酯检测的精密度及灵敏度的影响

项目	分流比	RSD/%	平均峰面积
磷酸三乙酯	20:1	4.1	4.01
	10:1	3.1	6.86
	5:1	1.4	11.55

3.5 线性关系和检出限

根据标准工作溶液的测定结果绘制标准工作曲线,以标准工作溶液中各浓度磷酸三乙酯与内标的峰面积比(A/A_i)为纵坐标,磷酸三乙酯与内标磷酸三丁酯的相对浓度(C/C_i)为横坐标。其线性回归方程为 $y=0.7966x-0.0037$,相关系数为 0.9998,呈现良好线性关系,满足定量分析要求。

基于实际空白样品中添加磷酸三乙酯标准品分析结果,按 3 倍信噪比计算对应的浓度为方法的检出限。确定本方法的检出浓度为 0.06 μg/mL,方法中称样量为 1.0 g,将其换算成样品中含量,计算出本方法检出限为 0.0003%。

3.6 精密度与准确度

采取 3 种不同浓度的样品,对于每一种浓度,进行 6 次平行独立试验,计算平均值和相对标准偏差。实际样品精密度测试数据见表 2。从表 2 中可以看出,不同磷酸三乙酯含量的样品检测的 RSD 值为 0.22%~1.67%,说明该方法具有良好的精密度。

表 2 样品中磷酸三乙酯检测的精密度

	磷酸三乙酯含量/%		
	样品 1	样品 2	样品 3
第 1 次	0.137	0.268	0.526
第 2 次	0.137	0.267	0.527
第 3 次	0.141	0.268	0.524
第 4 次	0.139	0.266	0.525
第 5 次	0.135	0.268	0.526
第 6 次	0.136	0.266	0.526
平均值	0.138	0.267	0.525
RSD/%	1.67	0.41	0.22

采用向样品中添加已知量的待测目标物验证方法的准确度。称取低浓度样品,设置高、中、低不同添加水平。对于每一种浓度,进行 6 次平行独立试验。按 2.2 方法进行样品提取,采用同样的色谱条件依次对样品进行检测。分别计算高、中、低三个浓度的加标回收率,实验数据见表 3。不同添加水平

的平均添加回收率在 98.8%~103.7%之间,说明该方法的准确性好,符合分析要求。

表 3 样品中磷酸三乙酯检测的准确度

	磷酸三乙酯分析值/ μg		
	样品 1	样品 2	样品 3
第 1 次	344.6	2002	4596
第 2 次	347.7	2002	4608
第 3 次	366.8	2004	4584
第 4 次	357.7	1988	4592
第 5 次	341.1	2009	4594
第 6 次	342.4	1990	4600
添加量/ μg	337.5	2000	4650
平均回收率/%	103.7	100.0	98.8

4 结论

本研究建立了测定聚磷酸酯阻燃剂 EPPE 中磷酸三乙酯的残留量的气相色谱法。该方法精密度和准确度良好,灵敏度高,能够满足聚磷酸酯阻燃剂 EPPE 生产及质量控制中对磷酸三乙酯残留量检测的需求。

参考文献

- [1] 胡元文,徐智,刘生鹏,等.新型磷系阻燃剂的合成及应用研究进展[J].武汉工程大学学报,2024,46(5):473-481.
- [2] 刘晓双.磷系阻燃剂的应用及研究进展[J].山东化工,2022,51(13):83-84,88.
- [3] 刘仿军,武菊,李亮,等.六苯氧基环三磷腈的合成及其阻燃应用[J].武汉工程大学学报,2013,35(4):48-51.
- [4] 王承慧,张英强,杨晨熙,等.含 DOPO 阻燃环氧树脂的研究进展[J].应用技术学报,2022,22(4):321-325,352.
- [5] 龙德晓,马航,万邦隆,等.复合型无卤液体阻燃剂开发及其应用研究[J].山东化工,2024,53(18):51-55.
- [6] 许珊珊,孙文芳,杨雯,等.高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 9 种有机磷阻燃剂的含量[J].理化检验(化学分册),2021,57(6):500-506.
- [7] 彭凌峰,赵芳,申长鑫,等.超高效液相色谱-串联质谱法检测小龙虾中 7 种有机磷酸酯类阻燃剂[J].食品安全质量检测学报,2022,13(8):2405-2412.
- [8] 许红睿,李凌,张付刚,等.膜式固相萃取-超高效液相色谱-质谱联用法测定饮用水中 11 种有机磷酸酯阻燃剂[J].中国卫生检验杂志,2022,32(13):1560-1563,1578.
- [9] 王溪,凌映茹,张昊,等.超高效液相色谱-串联质谱法检测婴儿米粉中 11 种有机磷阻燃剂[J].食品工业科技,2022,43(17):298-305.
- [10] 吴文琪,王晓霞,刘文彬,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定血清和尿液中有机磷酸酯及其代谢物[J].分析化学,2024,52(9):1346-1354.
- [11] 温裕云,陈志华,欧延,等.纺织品中 9 种有机磷酸酯类阻燃剂的超高效液相色谱-串联质谱快速测定方法[J].分析化学,2015,43(9):1342-1348.
- [12] 牛燕.气相色谱-串联质谱法测定鞋用合成材料中 15 种有机磷阻燃剂[J].福建分析测试,2020,29(6):8-15.
- [13] 阮伟,谭晓欣,罗孝俊,等.东江表层沉积物中的有机磷系阻燃剂[J].中国环境科学,2014,34(9):2394-2400.■
- [14] 光谱(ICP-OES)法测定植物样品中的磷、硫[J].中国无机分析化学,2021,11(6):126-130.
- [15] 曾江萍,王家松,郑智慷,等.高压密闭酸解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锑矿石中 10 种元素[J].理化检验-化学分册,2021,57(9):788-793.
- [16] 陈硕,李兵,谭海军,等.高压密闭消解-ICP-OES 法同时测定赤泥中主量、次量与痕量元素[J].现代化工,2021,41(5):241-244.
- [17] 张元,赵文志,梁中恺,等.电感耦合等离子体质谱/发射光谱法测定地球化学样品前处理条件的优化选择[J].现代化工,2021,41(7):245-250.
- [18] 吴俊,李策,任小荣等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定多金属矿中二氧化硅[J].冶金分析,2022,42(2):33-39.
- [19] 张莹莹,百万里.碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铝用炭素材料中 15 种元素[J].冶金分析,2022,42(10):43-50.
- [20] 高玉花,宋传洪,张同生,等.低温密闭碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定岩石矿物中二氧化硅[J].化学分析计量,2021,30(10):42-44.
- [21] 游大虎.电感耦合等离子体发射光谱法测定矿石中银的研究[J].福建分析测试,2021,30(1):42-46.■

(上接第 411 页)

- [3] 王晓星,李玲娜,谭伟,等.高压密闭消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锂矿中锂[J].冶金分析,2024,44(9):53-57.
- [4] 刘涛,李念占.发射光谱法定量分析水系沉积物中的铜、铅、锌、银、钼[J].黄金,2003,24(8):45-48.
- [5] 李禄宏,赵淑宏.基于 X 荧光光谱分析法测定铅锌铜矿石中的主次组分[J].世界有色金属,2017,(1):110-111.
- [6] 赵伟,夏传波,姜云,等.X 射线荧光光谱法测定透辉石中氧化钙、氧化镁和二氧化硅[J].冶金分析,2018,38(3):29-34.
- [7] 苏建芝,罗学辉,邓华,等.熔融制样-X 射线荧光光谱法测定锰矿石及大洋多金属结核中 15 种主次成分[J].冶金分析,2024,44(7):62-67.
- [8] 袁慧.电热板消解-动能歧视模式-电感耦合等离子体质谱法测定化探样品中银量[J].当代化工研究,2023(18):34-36.
- [9] 陈立华.原子吸收法测定矿石中银的几种溶矿方法比较[J].有色矿冶,2010,26(6):51-53.
- [10] 罗学辉,苏建芝,鹿青,等.熔融制样 X 射线荧光光谱法测定铜矿石中 16 种主次量元素[J].岩矿测试,2014,33(2):230-235.
- [11] 端爱玲,王思远,董艳红,等.微波消解-电感耦合等离子体发射