

沉淀分离-气相色谱法测定聚氯乙烯塑料制品中的 磷酸甲苯酯类增塑剂

吴莉莉* 沈兵 应晓虹 孔繁迪

(嘉兴出入境检验检疫局, 嘉兴 314001)

摘 要 建立了沉淀分离前处理技术结合气相色谱法测定聚氯乙烯塑料制品中磷酸甲苯酯类增塑剂含量的分析方法。采用四氢呋喃作溶剂将聚氯乙烯塑料溶解, 以甲醇为沉淀剂, 有效地将增塑剂从聚合物中分离出来, 再采用气相色谱-火焰光度检测器进行分析。磷酸甲苯酯的 3 种异构体在 0.1~2.0 mg/L 范围内线性关系良好, 相关系数大于 0.999, 方法平均回收率在 82.9%~99.1% 之间, 测定结果的相对标准偏差为 0.8%~5.9%, 方法的检出限为 50 mg/kg。本方法操作简便, 准确性好, 适用于聚氯乙烯塑料中磷酸甲苯酯类增塑剂含量的测定。

关键词 聚氯乙烯; 磷酸甲苯酯; 增塑剂; 沉淀分离; 气相色谱

1 引 言

聚氯乙烯(Polyvinylchloride, PVC)是世界上产量最大的塑料产品之一, 价格便宜, 应用广泛。根据用途加入不同的添加剂, 聚氯乙烯塑料可呈现不同的物理性能和力学性能。在聚氯乙烯树脂中加入适量增塑剂, 如邻苯二甲酸酯、磷酸甲苯酯等, 可制成多种硬质、软质和透明制品。因此, 它成为一种广泛应用的合成材料。

磷酸甲苯酯, 又称磷酸三甲苯酯(Tricresyl phosphate, Tritolyl phosphate, TCP), 是现代工业的一种重要化工原料。它有 3 种异构体: 磷酸三邻甲苯酯(Tri-*o*-Tolylphosphate, 2-TCP)、磷酸三间甲苯酯(Tri-*m*-tolylphosphate, 3-TCP)和磷酸三对甲苯酯(Tri-*p*-tolylphosphate, 4-TCP)。磷酸甲苯酯主要用于塑料增塑剂和喷漆增塑剂, 在塑料制品中可以起到良好的增塑作用。尽管与邻苯二甲酸二乙酯和邻苯二甲酸二甲氧乙酯等毒性较大的邻苯二甲酸酯类增塑剂相比, 它的毒性相对较小, 但经呼吸道、消化道和皮肤吸收, 仍会损害神经系统, 急性大量中毒会出现恶心、呕吐、腹泻、肌肉痉挛性疼痛、肢无力、瘫痪等症状。因此, 当将它应用于与人体密切接触的塑料制品中时, 需要对其用量进行控制。目前, 欧盟方法 EN71 中采用液相色谱法对玩具中的磷酸甲苯酯迁移量进行检测, 日本《食品卫生法》中规定了磷酸甲苯酯的限量为 1000 mg/kg。然而, 我国目前尚未有相关限量和检测标准, 因此聚氯乙烯制品中磷酸甲苯酯类增塑剂测定方法的建立, 对于加强我国聚氯乙烯制品卫生质量的监督管理, 提高我国塑料制品检测技术水平, 制定塑料制品的安全监控和应对技术措施, 打破国外技术性贸易壁垒, 促进对外贸易的发展等诸多方面将具有重要的意义。

目前, 有关磷酸甲苯酯类增塑剂含量的检测方法报道不多。张渝等^[1]采用分散式固相萃取净化-气相色谱-质谱联用测定土壤中的邻苯二甲酸酯; 吴惠勤等^[2]采用气相色谱-质谱法测定多种食品中 21 种邻苯二甲酸酯; Goenechea 等^[3]采用气相色谱-氮磷检测器(GC-NPD)检测血液中的磷酸甲苯酯含量; Mutsuga 等^[4]采用乙腈过夜提取, C₁₈ 固相萃取柱薄层净化结合高效液相色谱法(HPLC)分析聚氯乙烯制品中的磷酸甲苯酯。近年来, 对磷酸甲苯酯的检测方法逐渐多样化, 如文献^[5,6]中提到了可以用气相色谱法、液相色谱法、气相色谱-质谱联用法及电化学法进行检测。本研究采用四氢呋喃溶解-甲醇沉淀法处理 PVC 样品, 建立了简便、快速测定 PVC 制品中磷酸甲苯酯含量的气相色谱-火焰光度检测器(GC-FPD)法。

2011-05-20 收稿; 2011-09-02 接受
* E-mail: wllchem@yahoo.com.cn.

2 实验部分

2.1 仪器、试剂与材料

Agilent 6890 气相色谱仪(美国安捷伦公司),配有火焰光度检测器(FPD)、自动进样器。磷酸甲苯酯 3 种异构体标准品(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司):磷酸三邻甲苯酯(Tri-*o*-Tolylphosphate, 2-TCP, CAS: 78-30-8, 纯度大于 97.0%)、磷酸三间甲苯酯(Tri-*m*-tolylphosphate, 3-TCP, CAS: 563-04-2, 纯度大于 98.0%)、磷酸三对甲苯酯(Tri-*p*-tolylphosphate, 4-TCP, CAS: 78-32-0, 纯度大于 99.0%);内标物标准品(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司):磷酸三苯酯(Triphenyl phosphate, TPP, CAS: 115-86-6, 纯度大于 99.0%);四氢呋喃和甲醇为进口色谱纯。

2.2 样品前处理

将 PVC 制品试样剪碎至单个颗粒 ≤ 0.005 g 的细小颗粒,混匀,准确称取试样 0.05 g(精确至 1 mg)于可密封的玻璃小瓶中,加入 5 mL 四氢呋喃,振荡 30 min 或涡旋使样品完全溶解,缓慢加入 10 mL 甲醇使 PVC 聚合物沉淀析出,边加入边搅拌,静置 10 min 使聚合物沉淀完全,滤纸过滤后,用甲醇冲洗沉淀 3 次,合并滤液至 25 mL 容量瓶中,加入 100 μ L 50 mg/L 的内标液,用甲醇定容,进行 GC 分析。同时进行空白实验。

2.3 色谱条件

DB-1701 毛细管色谱柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m),升温程序:120 $^{\circ}$ C 下,以 30 $^{\circ}$ C/min 升至 240 $^{\circ}$ C,恒温 1 min;再以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 280 $^{\circ}$ C,恒温 8 min;进样口温度:280 $^{\circ}$ C;载气:高纯氮气($\geq 99.999\%$),流量 1.5 mL/min;不分流进样;进样量:2 μ L;检测器温度:250 $^{\circ}$ C;氢气流量:65 mL/min,空气流量:90 mL/min。

3 结果与讨论

3.1 前处理方式

3.1.1 提取方式的选择 塑料制品的提取方式主要有超声波提取法、振荡提取法、微波提取法、索氏提取法、沉淀分离法、加速溶剂萃取法及固相微萃取法等^[7~12]。如 GB/T 21928-2008《食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定》中采用了超声波提取法,GB/T 22048-2008《玩具及儿童用品 聚氯乙烯塑料中邻苯二甲酸酯增塑剂的测定:适用于含聚氯乙烯材料的玩具及儿童用品中 DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP 和 DIDP 共 6 种邻苯二甲酸酯增塑剂的测定》中采用了索氏提取法;SN/T 2249-2009《塑料及其制品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的测定 气相色谱-质谱法:适用于塑料及其制品中 12 种邻苯二甲酸酯的测定》中采用了微波提取法;CPSC-CH-C1001-09.1 中采用了沉淀分离法等。各种提取方法针对样品特性和目标物质的不同各有优劣。振荡提取法简易、方便、环保,但提取效率较低;超声波提取法简便、污染小、提取液比较干净,但塑料颗粒内部的目标物无法提取完全;索氏提取法提取相对比较彻底,但耗时长,溶剂耗量大,实验要求高;微波提取法提取效率高,但对于塑料样品消解较为困难,对仪器要求高,提取液杂质多,且有时会造成目标物分解;沉淀分离法提取完全,但适用范围窄,且提取液较脏一些。综合相关文献和这些因素,本研究选择了超声提取法和沉淀分离法进行实验。

超声提取的效果与样品颗粒度密切相关。将磷酸甲苯酯加标的 PVC 制品试样剪碎至单个颗粒度分别为 ≤ 0.05 g, ≤ 0.01 g和 ≤ 0.005 g,进行超声提取对比实验,回收率见表 1。结果表明,样品颗粒越小,超声提取的效率越高。再对超声提取法和沉淀分离法的提取效率进行比较,回收率见表 2。从表 2 可知,超声提取方式无法保证提取完全,且精密性较差;沉淀分离法则不受 PVC 制品尺寸和制作工艺影响,均能实现磷酸甲苯酯从 PVC 制品中完全提取。因此本方法选择沉淀分离法处理 PVC 制品。

3.1.2 四氢呋喃和甲醇的用量 称样量为 0.05 g 时,5 mL THF 可以将 PVC 溶解。THF 的用量过少会导致一些 PVC 样品溶解不完全;THF 的用量过多会导致沉淀效率降低。逐滴缓缓加入沉淀剂甲醇,对于一般的 PVC 样品,7~8 mL 可以基本将 PVC 沉淀出来;继续滴加甲醇,溶液的澄清度没有明显变化。为避免 PVC 样品的个异性的影响,将甲醇用量增加到 10 mL,以尽可能保证 PVC 沉淀完全。

表 1 不同颗粒度样品超声提取效果的比较

Table 1 Comparison of efficiencies of ultrasonic extraction of different granularity samples

化合物 Compound	颗粒度 Granularity	回收率 Recovery(%)	相对标准偏差 RSD(% , n=6)
磷酸三邻甲苯酯 Tri- <i>o</i> -Tolylphosphate, 2-TCP	≤0.05 g	22.2	20.7
	≤0.01 g	34.3	9.05
	≤0.005 g	37.3	14.4
磷酸三间甲苯酯 Tri- <i>m</i> -tolylphosphate, 3-TCP	≤0.05 g	28.5	17.4
	≤0.01 g	42.4	12.8
	≤0.005 g	59.1	8.20
磷酸三对甲苯酯 Tri- <i>p</i> -tolylphosphate, 4-TCP	≤0.05 g	17.4	14.2
	≤0.01 g	37.8	10.9
	≤0.005 g	45.4	10.1

表 2 超声提取和沉淀分离提取效果的比较

Table 2 Comparison of efficiencies of ultrasonic extraction and precipitation separation methods

化合物 Compound	超声提取法 Ultrasonic extraction		沉淀分离法 Precipitation separation method	
	回收率 Recovery(%)	相对标准偏差 RSD(% , n=6)	回收率 Recovery(%)	相对标准偏差 RSD(% , n=6)
磷酸三邻甲苯酯 2-TCP	37.3	14.6	85.6	4.00
磷酸三间甲苯酯 3-TCP	59.1	8.20	94.6	3.90
磷酸三对甲苯酯 4-TCP	45.4	10.1	99.1	5.88

3.2 气相色谱检测器的选择

由于磷酸甲苯酯中含有磷,所以可以选用对磷响应较高的选择性检测器进行检测,以获得更高的灵敏度和清晰易辨的谱图。实验表明,0.5 mg/L 磷酸甲苯酯标准溶液用火焰光度检测器(FPD)检测的峰型比较对称,峰宽较小,3种异构体的峰面积在2500 pA左右,仪器测定下限可达到0.1 mg/L;2.0 mg/L 磷酸甲苯酯标准溶液用氮磷检测器(NPD)检测的峰型相对拖尾,峰宽较大,3种异构体的峰面积仅约为40 pA,仪器测定下限为0.5 mg/L。FPD对磷酸甲苯酯的响应比NPD更高,且峰型更好,故最终选择了FPD进行检测。

3.3 方法线性关系与检出限

在本方法所确定的实验条件下,磷酸甲苯酯的浓度在0.1~2.0 mg/L范围内与响应值有良好的线性关系,线性关系方程分别为 $A_{2-TCP} = 5182.467C_{2-TCP} - 46.162 (r=0.9999)$, $A_{3-TCP} = 4671.718C_{3-TCP} - 17.909 (r=0.9999)$, $A_{4-TCP} = 4711.573C_{4-TCP} - 28.260 (r=0.9998)$ 。其中A为峰面积,C为增塑剂标准溶液的浓度(mg/L)。

本方法测定下限是根据国家有关对磷酸甲苯酯最高残留限量(MRL)要求和方法、仪器的检测能力,经添加回收实验测定而确定的($S/N \geq 10$)。3种异构体的测定下限和确证下限均设定为50 mg/kg。

3.4 方法准确度与精密度

通过对自制已知磷酸甲苯酯含量的控制样品进行检测计算回收率的方法,表征方法的测定准确度。3份自制PVC样品中磷酸甲苯酯的含量分别为42.5,86.8和501.0 mg/kg。按本检测方法所确定的实验条件,对每个浓度样品平行测定6次,实验结果见表3。回收率在82.9%~99.1%之间;相对标准偏差在0.8%~5.9%之间。图1~3为磷酸甲苯酯甲醇标准溶液、空白样品和自制加标样品的实测色谱图。

表 3 磷酸甲苯酯的添加回收实验结果

Table 3 Recovery results of spiked samples

化合物 Compound	添加水平 Added (mg/kg)	实际测得量 Found (mg/kg)	回收率 Recovery(%)	相对标准偏差 RSD(% , n=6)
磷酸三邻甲苯酯 2-TCP	42.5	36.4	85.6	4.0
	86.8	78.9	90.9	2.4
	501	415.2	82.9	0.8
磷酸三间甲苯酯 3-TCP	42.5	40.2	94.6	3.9
	86.8	84.3	97.1	3.5
	501	446.5	89.1	1.1
磷酸三对甲苯酯 4-TCP	42.5	42.1	99.1	5.9
	86.8	73.2	84.3	5.9
	501	465.2	92.9	1.2

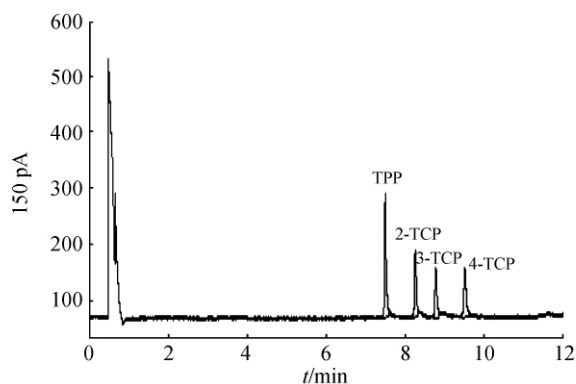


图1 0.1 mg/L 磷酸甲苯酯甲醇标准溶液(含内标)色谱图

Fig.1 Chromatogram of 0.1 mg/L tricresyl phosphate dissolved in methanol (including internal standard)

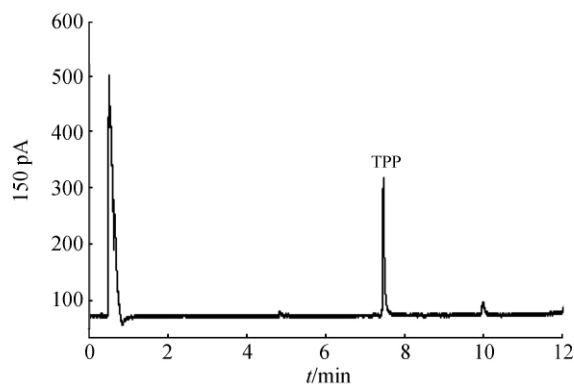


图2 空白样品(含内标)色谱图

Fig.2 Chromatogram of blank sample (including internal standard)

3.5 实际样品分析

使用本检测方法对不同聚氯乙烯塑料样品进行实际检测(表4),结果表明,本方法可将增塑剂从聚合物中有效分离出来,适用于聚氯乙烯塑料中磷酸甲苯酯类增塑剂含量的测定。

表4 聚氯乙烯塑料样品中磷酸甲苯酯含量的检测结果
Table 4 Contents of tricresyl phosphate in PVC samples

样品编号 Sample No.	磷酸甲苯酯含量 Contents of tricresyl phosphate (mg/kg)		
	磷酸三邻 甲苯酯 2-TCP	磷酸三间 甲苯酯 3-TCP	磷酸三对 甲苯酯 4-TCP
1	76.3	90.6	85.5
2	<50	<50	<50
3	128.5	150.9	117.0
4	58.6	71.4	50.2

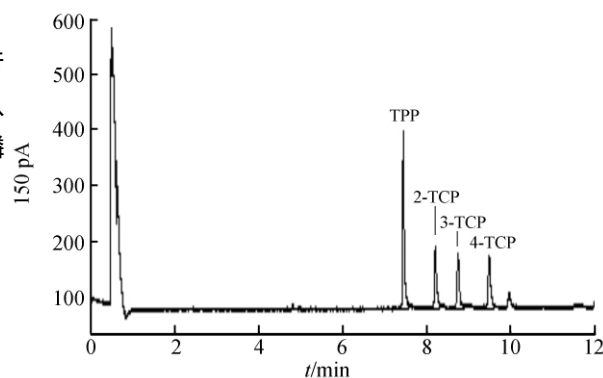


图3 加标样品(加标水平 42.5 mg/kg)色谱图

Fig.3 Chromatogram of spiked sample (added 42.5 mg/kg)

4 结论

本实验建立了沉淀分离前处理技术结合气相色谱法测定聚氯乙烯塑料制品中磷酸甲苯酯类增塑剂含量的分析方法,前处理过程简单、快速,仪器检测方法满足国际法规要求。方法准确度与精密度实验结果表明,方法的重现性好、准确性高,能够满足聚氯乙烯塑料制品中磷酸甲苯酯类增塑剂的测定要求。

References

- ZHANG Yu, ZHANG Xin-Shen, YANG Ping, ZHANG Dan. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2009**, 37(10):1535~1538
张渝, 张新申, 杨坪, 张丹. *分析化学*, **2009**, 37(10):1535~1538
- WU Hui-Qin, ZHU Zhi-Xin, HUANG Xiao-Lan, LIN Xiao-Shan, HUANG Fang, MA Ye-Fen, LUO Hui-Tai, DENG Xin, PAN Liang-Jun. *Journal of Instrumental Analysis*, **2011**, 30(10): 1079~1087
吴惠勤, 朱志鑫, 黄晓兰, 林晓珊, 黄芳, 马叶芬, 罗辉志, 邓欣, 潘亮君. *分析测试学报*, **2011**, 30(10): 1079~1087
- Goenechea S, Raab U. *Chromatographia*, **1995**, 41(9/10): 610~611
- Mutsuga M, Kawamura Y, Watanabe Y, Maitani T. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, **2003**, 44(1): 26~31
- Nola D G, Kibby J, Mazurek W. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1200(2): 211~216

- 6 Simonian L A, Vertelov K G, Gale F W. *Electrochemical Detection of Tricresyl Phosphate*. 210th ECS Meeting, Cancun, October 29–November 3, **2006**
- 7 LIU Li, MOU Jun. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2002**, 30(3):289~291
刘丽, 牟峻. 分析化学, **2002**, 30(3):289~291
- 8 WEI Xing-Li, SHI Gong-Hui, LIN Long. *Polyvinyl Chloride*, **2010**, 38(3): 29~31
韦兴利, 施恭辉, 林珑. 聚氯乙烯, **2010**, 38(3): 29~31
- 9 LI Dan, ZHOU Ming-Hui, LIU Ying-Feng, ZHENG Jian-Guo, ZHAI Cui-Ping. *Plastics Science and Technology*, **2010**, 38(3): 92~96
李丹, 周明辉, 刘莹峰, 郑建国, 翟翠萍. 塑料科技, **2010**, 38(3): 92~96
- 10 ZHANG Wei-Ya, WANG Cheng-Yun, LIU Li, MAI Zhi-Xi, JIANG Fan, LIU Min. *Plastics Science and Technology*, **2009**, 37(5): 77~81
张伟亚, 王成云, 刘丽, 麦志喜, 江帆, 刘闽. 塑料科技, **2009**, 37(5): 77~81
- 11 LI Bo-Ping, LIN Qin-Bao, SONG Huan, LI Li-Li. *Chinese J. Appl. Chem.*, **2008**, 25(1): 63~66
李波平, 林勤保, 宋欢, 李莉莉. 应用化学, **2008**, 25(1): 63~66
- 12 ZHANG Wei-Ya, WANG Cheng-Yun, LIU Li. *Plastics Science and Technology*, **2007**, 35(2): 74~78
张伟亚, 王成云, 刘丽. 塑料科技, **2007**, 35(2): 74~78

Determination of Tricresyl Phosphate Plasticizer in Polyvinylchloride Plastic by Precipitation Separation-Gas Chromatographic Method

WU Li-Li*, SHEN Bing, YING Xiao-Hong, KONG Fan-Di
(*Jiaxing Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Jiaxing 314001, China*)

Abstract A method was established for the determination of tricresyl phosphate(TCP) plasticizer in polyvinylchloride (PVC) plastic by precipitation separation pretreatment and gas chromatographic (GC) method. The sample was dissolved by tetrahydrofuran (THF), and methanol was added into the solution to produce PVC precipitates, then the tricresyl phosphate was effectively separated from PVC polymer. Tricresyl phosphate in the solution was analyzed by GC with flame photometric detector (FPD). The linear range of the determination was 0.1–2.0 mg/L with the correlation coefficient of 0.999. The average recoveries ranged from 82.9% to 99.1%, and the RSD ranged from 0.8% to 5.9%. The detection limit was as low as 50 mg/kg. This developed method is simple, effective and suitable for the determination of tricresyl phosphate plasticizer in polyvinylchloride plastic.

Keywords Polyvinylchloride; Tricresyl phosphate; Plasticizer; Precipitation-separation; Gas chromatography

(Received 20 May 2011; accepted 2 September 2011)