

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2020032501

杨晨, 宋善军, 张玮庭, 等. 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): 2683-2692.

YANG Chen, SONG Shanjun, ZHANG Weiting, et al. 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): 2683-2692.

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*

杨晨^{1,2} 宋善军^{2**} 张玮庭^{1,2} 金津^{1,2} 李彭辉¹ 金星龙¹

(1. 天津理工大学, 天津, 300384; 2. 中国计量科学研究院, 北京, 100029)

摘要 本研究基于气相色谱串联电感耦合等离子体质谱技术(GC-ICP-MS), 建立并优化了儿童塑料玩具中常见的3种多溴联苯醚(PBDEs)和3种有机磷酸酯(OPEs)的同时测定新方法, 其中包括2,2',4,4',5-五溴联苯醚(BDE-99)、2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚(BDE-153)、十溴联苯醚(BDE-209)、三(正丁基)磷酸酯(TNBP)、2-乙基己基二苯基磷酸酯(EHDPP)、磷酸三-2-乙基己基酯(TEHP). 采用甲苯超声辅助萃取技术对聚丙烯(PP)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)和聚氯乙烯(PVC)3种塑料材质的玩具样品进行样品前处理. 通过优化, 所建立的方法在0.20—10.00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 浓度范围内具有良好的线性关系($r^2 > 0.99$). PBDEs的方法检出限和定量限分别为0.15—2.50 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和0.40—6.00 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 加标回收率为 $98.5\% \pm 5.5\%$. OPEs的检出限和定量限分别为10.00—38.00 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和25.00—85.00 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 加标回收率为 $92.5\% \pm 8.5\%$. 应用实际样品对基质效应进行考察, 结果表明PP、ABS和PVC基体对PBDEs和OPEs的响应没有明显的影响, 所建立方法很好地控制了基质效应. 将建立的方法应用于28个玩具样品的分析检测, 分别检出了BDE-209、TNBP、EHDPP和TEHP, 各化合物检出浓度范围为178.19—60628.77 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 其中BDE-209的检出率最高, 浓度范围为178.19—1088.59 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 通过与欧盟颁布的REACH指令阈值比较, 表明当前BDE-209的检出浓度未超过指令的限值.
关键词 气相色谱/电感耦合等离子体联用, 多溴联苯醚, 有机磷酸酯, 塑料玩具.

Determination of polybrominated diphenyl ethers and organophosphate esters in children's plastic toys using gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry

YANG Chen^{1,2} SONG Shanjun^{2**} ZHANG Weiting^{1,2} JIN Jin^{1,2}
LI Penghui¹ JIN Xinglong¹

(1. Tianjin University of Technology, Tianjin, 300384, China; 2. National Institute of Metrology, China, Beijing, 100029, China)

Abstract: An analytical method based on gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (GC-ICP-MS) for simultaneous determination of three polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and three organophosphate esters (OPEs) in plastic toys was developed and optimized. The target analytes were 2,2',4,4',5-pentabromobiphenyl ether (BDE-99), 2,2',4,4',5,5'-

2020年3月25日收稿(Received: March 25, 2020).

* 中国计量科学研究院基本科研业务费(AKY1720)和天津市重点研发计划科技支撑重点项目(18YFZCSF01400)资助.

Supported by the Basic Research Foundation of National Institute of Metrology, China (AKY1720) and Tianjin Key Research and Development Plan Science and Technology Support Key Projects (18YFZCSF01400).

** 通讯联系人, Tel: 010-64524787, E-mail: songsj@nim.ac.cn

Corresponding author, Tel: 010-64524787, E-mail: songsj@nim.ac.cn

hexabromobiphenyl ether (BDE-153), decabromobiphenyl ether (BDE-209), tri (n-butyl) phosphate (TNBP), 2-ethylhexyl diphenyl phosphate (EHDPP) and tri-2-ethylhexyl phosphate (TEHP). Polypropylene (PP), acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS), and polyvinyl chloride (PVC) materials were obtained as target matrices. Ultrasonic-assisted extraction with toluene was used for sample preparation. The developed method exhibited satisfying linearity in the concentration range of 0.20—10.00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($r^2 > 0.99$). The detection limit (LOD) and limit of quantitation (LOQ) for PBDEs were 0.15—2.50 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ and 0.40—6.00 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. The spiked recovery was 98.5% \pm 5.5%. The LOD and LOQ for OPEs were 10.00—38.00 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ and 25.00—85.00 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ and the spiked recovery was 92.5% \pm 8.5%. The matrix effect was investigated using spiked plastics. No obvious matrix effects were observed for all three plastic materials. To further verify its practicability, the method was applied to the analysis of 28 toy samples. BDE-209, TNBP, EHDPP and TEHP were detected in some samples. The detected concentration of each compound was in the range of 178.19—60628.77 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. The detected ratio of BDE-209 was highest with a concentration range of 178.19—1088.59 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. The levels of detected BDE-209 were under the threshold value of the REACH regulation published by European Union.

Keywords: gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, polybrominated diphenyl ethers, organophosphate esters, plastic toy.

多溴联苯醚(PBDEs)是一种典型的溴代阻燃剂,由于其价格低廉,阻燃效果好,从上世纪70年代开始,在世界范围内得到广泛的应用^[1].由于PBDEs对环境和人体健康的负面影响,五溴二苯醚和八溴二苯醚在2009年被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》^[2].2017年,十溴二苯醚也正式被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》^[3].有机磷酸酯(OPEs)作为常用的阻燃剂,成为了潜在的替代产品^[4-5].然而一系列毒理学研究表明,部分OPEs对生物体具有一定的毒性效应,因此,其潜在的环境健康风险同样引起了世界范围内的广泛关注^[6].

根据其结构特征和理化性质,PBDEs和OPEs的检测方法主要有高效液相色谱法^[7]、气相色谱法^[8]、液相色谱-质谱法^[9]、气相色谱-质谱法^[10]等.为了保障仪器分析的准确性,一般需要对样品进行前处理,最大限度的减少非目标物的干扰,降低基质的影响.近年来,快速发展的气相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术(GC-ICP-MS)为复杂基体中含溴和含磷有机物的检测提供了新的解决方案^[11-12].Novak等采用GC-ICP-MS分析了7种常见的PBDEs^[11].García-López等同样采用GC-ICP-MS实现了11种OPEs的分析测定^[12].ICP-MS对于具有复杂结构的有机化合物,可充分将样品中大多数元素离子化,且在分析过程中选择性检测Br、P元素,不会受到其他元素的干扰,可降低基质对实际样品分析结果的影响^[13].

PBDEs(BDE-209为主)和OPEs属于目前市场上消费量较大的两类阻燃剂,部分单体会被添加在儿童玩具产品中^[14-15].本研究建立并优化了可用于PBDEs和OPEs同时检测的GC-ICP-MS方法,并应用建立的方法对28个儿童玩具中的PBDEs(2,2',4,4',5-五溴联苯醚(BDE-99)、2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚(BDE-153)、十溴联苯醚(BDE-209))和OPEs(三(正丁基)磷酸酯(TNBP)、2-乙基己基二苯基磷酸酯(EHDPP)、磷酸三-2-乙基己基酯(TEHP))进行了分析检测.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器与试剂

仪器:Agilent 7890B气相色谱仪串联8800电感耦合等离子体质谱仪(GC-ICP-MS,Agilent);超声装置(snoic P,Elma);离心机(TDL-60B,Anke);毛细管柱(DB-5,15 m \times 0.25 mm \times 0.1 μm ,Agilent);氮吹仪(8125,Organomation);电子天平(XP205,Mettler Toledo);超纯水装置(Milli-Q).

标准品:2,2',4,4',5-五溴联苯醚(BDE-99)、2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚(BDE-153)、十溴联苯醚(BDE-209)、三(正丁基)磷酸酯(TNBP)、2-乙基己基二苯基磷酸酯(EHDPP)、磷酸三-2-乙基己基酯

(TEHP);内标:3,3',4,4'-四溴联苯醚(BDE-77)、磷酸三丁酯(TNBP-d27)均购自 AccuStandard 公司。

试剂:甲苯(色谱纯,J.T. Baker 公司)、异辛烷(HPLC grade, MERCK 公司)。

样品:所有儿童玩具均附有说明书;PVC,ABS,PP 空白塑料委托广东金发科技有限公司合成。

1.2 样品前处理

收集了 28 件塑料儿童玩具,包括 PVC、ABS、PP 等 3 种塑料材质。收集样品的具体分类见表 1。首先用浸水的无尘纸预先对玩具样品进行擦拭,最大限度减少外部的干扰。待样品干燥后,使用剪刀将塑料玩具样品剪成均匀的碎片,经液氮冷冻研磨处理,得到粒径小于 2000 μm 的粉末。将粉末放入玻璃具塞试管中,加入 5 mL 甲苯,通过超声辅助萃取对样品进行前处理。超声辅助萃取的时间为 15 min,离心分离时间为 10 min,转速为 3000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。在得到的上清液中加入 1 mL 异辛烷沉淀杂质,取有机相到安瓿瓶中,萃取过程重复 3 次。通过缓流氮气将样品浓缩至近干,加入 1 mL 甲苯进行定容,然后通过 0.22 μm 的有机滤膜后转移至棕色气相进样瓶中,等待进一步分析。

表 1 塑料玩具样品的概况

Table 1 Overview of collected plastic toys

样品编号 Sample serial number	样品材质 Sample material	包括塑料玩具类型 Plastic toys types	样品数量 Number of samples
1—15	PVC	恐龙模型、公仔娃娃、玩具枪	15
16—22	ABS	滑道小颗粒、积木、遥控汽车、雪花片	7
23—28	PP	雪花片、仿真垃圾箱、管道积木、聪明棒	6

1.3 仪器分析

通过 GC-ICP-MS 对儿童塑料玩具样品中 3 种 PBDEs (BDE-99、BDE-153、BDE-209) 和 3 种 OPEs (TNBP、EHDPP、TEHP) 进行分析。

色谱条件为:采用安捷伦 DB-5(15 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.1 \mu\text{m}$) 毛细管柱;进样口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$,载气为高纯氦气,采用恒流模式,流速为 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样模式为不分流进样,进样量为 2 μL ;升温程序:初始温度为 90 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率上升至 180 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,再以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率上升至 240 $^{\circ}\text{C}$,保持 0 min,再以 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率上升至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 20 min;Agilent GC 7890B 与 Agilent 8800 ICP-MS 通过一根 1/16 英寸加热的惰性传输线进行串联,将色谱柱 DB-5 毛细管柱安装在 GC 色谱柱接口和 GC 柱温箱内 ICP 传输线接口之间,利用预加热的载气将气相色谱流出物高效带入等离子体中,传输线温度设置为 280 $^{\circ}\text{C}$ 。

电感耦合等离子体质谱条件包括:射频功率、积分时间、采样深度、载气流速、选择气含量、检测元素等,具体参数见表 2。

表 2 电感耦合等离子体质谱条件

Table 2 Instrumental parameters for ICP-MS

参数 Parameters	设置值 Values	参数 Parameters	设置值 Values
射频功率 RF power	1500 W	载气(Ar)流速 Carrier gas flow rate	1.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
积分时间 Integration time	0.1 s	可选气体(Ar/O ₂ , 80:20, V/V) Optional gas	10%
采样深度 Sampling depth	8.0 mm	检测元素同位素 Isotope detected	⁷⁹ Br、 ⁸¹ Br、 ³¹ P

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 仪器参数优化

2.1.1 色谱参数优化

为了对目标物进行准确的定性定量分析,首先通过气相色谱对目标物进行有效的分离。弱极性色谱柱对 PBDEs 和 OPEs 都有较好的分离效果,使用 30 m 长度的色谱柱虽然能有效的将目标物和干扰物分

开,但由于 BDE-209 易高温降解^[16],本研究采用了(15 m×0.25 mm×0.1 μm)的 DB-5 色谱柱对目标物进行分离^[17].通过优化色谱升温程序,实现了 3 种多溴联苯醚和 3 种有机磷酸酯的色谱分离(图 1),具体的保留时间和检测元素见表 3.

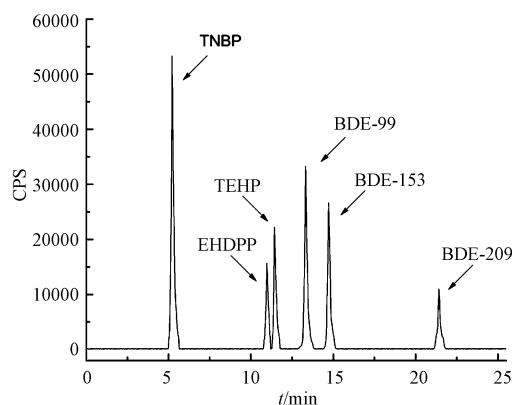


图 1 PBDEs(0.5 μg·mL⁻¹)和 OPEs(5.0 μg·mL⁻¹)的色谱图
Fig.1 Chromatogram of PBDEs(0.5 μg·mL⁻¹) and OPEs(5.0 μg·mL⁻¹)

表 3 目标物的保留时间和检测元素同位素

Table 3 Retention time and monitored isotopes

化合物 Compound	保留时间 RT/min	检测元素同位素 Monitored Isotope
BDE-99	13.319	⁷⁹ Br/ ⁸¹ Br
BDE-153	14.781	⁷⁹ Br/ ⁸¹ Br
BDE-209	21.395	⁷⁹ Br/ ⁸¹ Br
TNBP	5.523	³¹ P
EHDPP	10.956	³¹ P
TEHP	11.427	³¹ P

2.1.2 质谱参数优化

为了获得 PBDEs 和 OPEs 的最佳信号强度,对 ICP-MS 的射频功率、载气流速、选择气含量以及采样深度等参数进行了优化.在反应碰撞气体的选择上,氧气反应模式下通过质量转移的方式,P 可反应生成 PO⁺,可以有效降低背景噪声,能够提高含磷化合物的灵敏度^[18].Liu 等的研究则采用氢气作为反应气显著提高了对于溴化物的检测灵敏度^[19].二者均选择充分应用 ICP-QQQ 的化学反应模式来实现消除干扰及降低基线.然而通过本研究表明,在 no gas 模式下进行分析即可满足仪器分析灵敏度的需求,而这很可能由于研究样品(高分子聚合物材料)基质相对单一,GC 本身具备较强分离能力,且 GC-ICP-MS 产生的干扰离子比液体进样产生的少,因此,选择反应气体对干扰去除效果有限,且在一定程度上减弱了监测目标的响应强度,从而对灵敏度没有明显改善^[20].由于本研究目标为含碳有机化合物,容易导致 ICP 中形成圆锥积碳^[11].因此,可选气体采用氩氧混合气(Ar/O₂, 80:20, V/V).在满足去除积碳的基础上,考察了可选气体含量的影响.结果表明目标元素的响应与可选气体含量成负相关关系,通过优化,最终选择的可选气体含量为 10%(图 2).

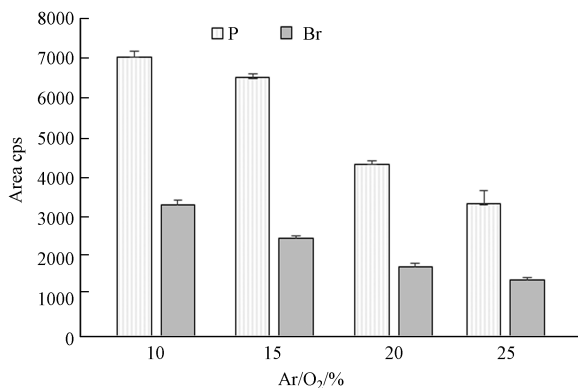


图 2 氩氧混合气含量(%)对目标元素响应的影响

Fig.2 Influence of Ar/O₂ content (%) for the response of target elements

2.2 样品前处理条件优化

本研究在贾永娟等^[21]关于塑料制品前处理方法

的基础上,对前处理进行了优化,主要考察了萃取溶剂、萃取次数和沉淀剂的选择.在萃取溶剂的选择上,分别采取丙酮、二氯甲烷、甲苯做萃取溶剂进行超声萃取,设置样品量为 0.2 g,水浴温度为 50 ℃,结果表明 3 种溶剂对 Σ PBDEs 和 Σ OPEs 的提取效率均高于 80%(图 3(a)),其中甲苯对于样品的溶解效果较好,因此选择甲苯作为萃取溶剂.此外,分别考察了异辛烷、正己烷、甲醇作为沉淀剂的效果,结果表明在以异辛烷作为沉淀剂时,固液分离明显.在此基础上,进一步优化了超声萃取的次数,设置每次超声时间为 15 min,水浴温度为 50 ℃,分别对样品进行了 1、2、3、4 次超声萃取,结果显示超声循环 3 次后,检出浓度趋于平稳,表明 3 次超声萃取后回收率达到稳定(图 3(b)).综上,选择甲苯作为萃取溶剂,正己烷作为沉淀剂,在超声振荡条件下萃取 15 min,共重复萃取 3 次,方法回收率可达 90%以上.

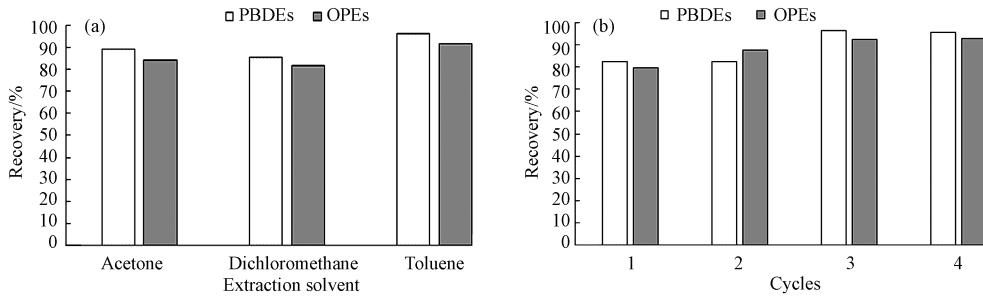


图 3 萃取溶剂(a)和超声萃取次数(b)对萃取效率的影响

Fig.3 Effect of extraction solvent(a) and ultrasonic extraction cycles(b) on extraction efficiency

2.3 方法性能评价

2.3.1 方法线性范围,检出限和定量限

采取空白塑料基体制备的基质溶液逐级稀释已配制的标准溶液,用于考察方法的检出限和定量限,以 3 倍信噪比时的浓度作为方法的检出限,以 10 倍信噪比时的浓度作为方法的定量限.结果表明, PBDEs 定量限在 0.40—6.00 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, OPEs 定量限在 25.00—85.00 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间.分别配制浓度水平为 0.20、1.00、2.00、5.00、10.00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 PBDEs (BDE-99、BDE-153、BDE-209) 和 OPEs (TNBP、EHDPP、TEHP) 的系列混合标准溶液,以各目标物信号强度为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线.3 种 PBDEs 和 3 种 OPEs 的响应在考察范围内均具有良好的线性关系($r^2 > 0.99$),满足测量塑料样品中 PBDEs 和 OPEs 的要求,具体参数见表 4.

表 4 GC-ICP-MS 分析 PBDEs 和 OPEs 的性能参数

Table 4 Performance of GC-ICP-MS for PBDEs and OPEs analysis

化合物 Compound	线性范围 Linear range/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	线性决定系数 Coefficient of determination (r^2)	检出限 LOD/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	定量限 LOQ/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)
BDE-99	0.20—10.00	0.990	0.15	0.40
BDE-153	0.20—10.00	0.998	0.40	1.00
BDE-209	0.20—10.00	0.994	2.50	6.00
TNBP	0.20—10.00	0.992	10.00	25.00
EHDPP	0.20—10.00	0.998	38.00	85.00
TEHP	0.20—10.00	0.996	25.00	60.00

2.3.2 基质效应

样品的基质效应(matrix effects)是指在进行仪器分析时,经过样品前处理后残留的样品基质或溶液本身可能会抑制或增强待测组分的雾化效率、离子化过程等,进而影响测量结果的准确性和重复性^[22]. Ziarrusta 等运用 GC-MS 和 GC-MS/MS 对动物体内 PBDEs 进行分析,基质效应分别达到了 185%—263% 和 162%—236%^[23]. Rodil 等通过 LC-MS/MS 对水体中 OPEs 进行了分析,基质效应可以达到 112%—208%^[24].这些文献表明,有机质谱检测结果容易受到基质的影响.由于 ICP-MS 等离子体的高温可使得样品气化、解离、原子化和电离,对于具有复杂结构的有机化合物,在等离子体高温、高射频功率下,可以

将样品中大多数元素离子化.另外 ICP 又是特定元素的检测技术,且在分析过程中只检测 Br、P 元素,不会受到其他非溴和非磷化合物的干扰,可以降低基质对实际样品分析结果的影响^[13].为了考察 PBDEs、OPEs 在 3 种塑料(PVC,ABS,PP)样品中的基质效应,配制 $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准溶液,以及经处理后的空白塑料基质加标溶液($1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$).进样分析后计算基质效应,其计算公式如下:

$$\text{ME}(\%) = \frac{B}{A} \times 100\% \quad (1)$$

通过比较目标物在标准溶液($A, n=3$)中的响应和基质加标溶液($B, n=3$)中的响应来评价基质效应(matrix effects, ME).结果显示 PBDEs 在 3 种基体中的基质效应为 103%—108%之间,OPEs 的基质效应为 102%—110%之间,实验结果受基质影响不明显,表明该方法有效控制了基质效应,详细信息见表 5.

表 5 PVC、ABS、PP 中 PBDEs 和 OPEs 的基质效应

Table 5 Matrix effects of PBDEs and OPEs in PVC, ABS, PP

化合物 Compound	塑料基质 Plastic matrix	基质效应 Matrix effect	化合物 Compound	塑料基质 Plastic matrix	基质效应 Matrix effect
PBDEs	PVC	108%	OPEs	PVC	102%
	PP	103%		PP	110%
	ABS	107%		ABS	107%

2.3.3 方法准确性及精密度

本研究采用基质加标回收率来评估方法准确性,采用平行样品测量结果的相对标准偏差来评估方法精密度.在 PVC、ABS、PP 等 3 种空白材质的样品中,分别添加 $100 \mu\text{L}$ 的 $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 混合标准溶液(BDE-99、BDE-153、BDE-209、TNBP、EHDPP、TEHP),依照上述的样品前处理、色谱质谱条件进行实验.结果表明在 PVC 样品中,PBDEs 的回收率为 $98.5\% \pm 5.5\%$,OPEs 的回收率为 $87.5\% \pm 3.5\%$;在 ABS 样品中,PBDEs 的回收率为 $98.5\% \pm 3.5\%$,OPEs 的回收率为 $93.0\% \pm 3.0\%$;在 PP 样品中,PBDEs 的回收率为 $100.5\% \pm 1.5\%$,OPEs 的回收率为 $95.5\% \pm 5.5\%$.所以在本研究的 3 种材质中,PBDEs 的加标回收率为 $98.5\% \pm 5.5\%$,OPEs 的加标回收率为 $92.5\% \pm 8.5\%$.

以标准加入回收实验的回收率来验证方法的精密度.在空白 PVC、ABS、PP 等 3 种材质中,分别添加 $100 \mu\text{L}$ 的 $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合标准溶液,每种材质测定 3 个平行样品.依照优化条件进行实验,结果表明在 PVC 样品中,PBDEs 的相对标准偏差(RSD, $n=5$)为 3.1%,OPEs 为 4.4%;在 ABS 样品中,PBDEs 为 2.5%,OPEs 为 3.3%;在 PP 样品中,PBDEs 为 1.8%,OPEs 为 4.1%.与已有相关文献进行比较发现,方法的回收率与已有报道水平相当,而方法测量结果的相对标准偏差有效控制在 5.0% 以内,很好的保证了测量结果的稳定性,相关文献的回收率和精密度见表 6.表明所建立方法前处理效率稳定,适用于考察的三类塑料基质中 PBDEs 和 OPEs 的定量检测.

2.4 实际样品检测

通过建立的 GC-ICP-MS 分析方法共测定了 28 个儿童塑料玩具样品.本研究所有样品中 PBDEs 和 OPEs 的检出浓度总结在表 7 中.其中 BDE-209、TNBP、EHDPP 和 TEHP 的检出率分别为 50%、7.1%、3.6%、3.6%,浓度范围为 $178.19\text{—}60628.77 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Σ PBDEs 和 Σ OPEs 的检出率分别为 50%、10.7%,浓度范围分别为 $178.19\text{—}1088.59$ 、 $506.18\text{—}68925.88 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$.

在所有样品中,BDE-209 的检出率最高,表明 BDE-209 可能被广泛的添加在这三类塑料材质当中.BDE-99 和 BDE-153 均未被检测到,很大程度上得益于我国对于五溴联苯醚生产和使用的严格控制^[2].BDE-209 虽然同样在 2017 年被加入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》当中,但由于其生产和使用并未完全禁止,以及某些玩具可能使用再生塑料制造,所以在塑料玩具样品中仍有较高的检出率^[3].TNBP、EHDPP、TEHP 的检出率仅分别为 7.1%、3.6%、3.6%.虽然 OPEs 逐渐被作为替代阻燃剂的一种选择,成为近些年比较常用的一种阻燃剂,但低检出率可能是由于 OPEs 在所考察样品中的应用率仍较低.

表 6 相关参考文献中回收率和精密度

Table 6 Recovery rate and RSD in related references

化合物 Compound	回收率 Recovery/%	精密度 Precision/%	分析仪器 Analytical Instruments	材质 Material	参考文献 References
PBDEs	82.9—109.9	2.3—5.3	GC-MS	塑料杯子	姚澄 等(2017) ^[25]
	94.2—100.5	0.2—5.0	GC-MS/MS	塑料制品	梁多多 等(2019) ^[26]
	94.3—100.3	0.1—2.3	GC-MS/MS	塑料制品	张艳君 等(2019) ^[27]
	85.5—107.0	1.1—6.6	HPLC-MS/MS	电子电器塑料产品	李佐卿 等(2007) ^[28]
	87.4—103.1	<2.0	HPLC	ABS 塑料	贾永娟 等(2010) ^[21]
	82.0—115.0	<5.0	GC-MS	电子电器塑料产品	李玮 等(2009) ^[29]
OPEs	80.2—119.6	1.5—9.4	GC-MS/MS	塑料包装	王莉 等(2017) ^[30]
	85.4—110.6	<5.0	GC-MS	PVC 塑料	望秀丽 等(2017) ^[31]
	89.5—107.3	<8.9	GC-MS	儿童手推车	赖晓芳 等(2015) ^[32]
	86.6—93.8	<2.3	GC-MS	电子电器塑料产品	周五端 等(2016) ^[33]
	101.1—104.0	0.8—3.5	GC-MS	PVC 塑料	徐善浩 等(2010) ^[34]
	85.9—95.2	<8.0	GC-MS	塑料产品	周小丽 等(2018) ^[35]

另外,检测结果表明,在 ABS 材质的所有样品中均检测到 BDE-209 的存在,检出率达到 100%,可能是由于 BDE-209 仍是 ABS 塑料产品常用的阻燃剂之一^[36-37].OPEs 均在 PVC 材料中检出,在 PP、ABS 材料中没有检出,可能是由于不含氯原子的烷基取代的 OPEs (TEHP、TNBP、EHDPP) 在作为阻燃剂的同时,也常被作为增塑剂添加在 PVC、合成橡胶等塑料材料中^[38].

REACH 指令是欧盟对进入其市场的所有化学品进行预防性管理的法规,几乎涉及到所有行业的产品及制造工序,要求高度关注物质在商品中添加的含量不能超过总物品总重量的 0.1%^[39].在这项研究中,通过是否超过 REACH 指令的阈值,以评估当前儿童玩具的安全性,由于目标物中只有 BDE-209 被明确加入到 REACH 法规附录当中^[40],所以本研究只对 BDE-209 进行了评估.研究结果表明 28 个塑料样品中 BDE-209 最大检出浓度对应的质量含量比限值低 3 个数量级,符合 REACH 指令的要求.

表 7 儿童塑料玩具样品中 PBDEs 和 OPEs 的检出浓度

Table 7 Detected concentrations of PBDEs and OPEs in children's plastic toy samples

材质 Plastic material	样品 Sample	检出浓度 Detection concentration/(ng·g ⁻¹)					
		PBDEs			OPEs		
		BDE-99	BDE-153	BDE-209	TNBP	EHDPP	TEHP
PVC	1	—	—	591.11	—	—	—
	2	—	—	254.06	—	—	—
	3	—	—	321.11	—	—	—
	4	—	—	728.55	—	—	—
	5	—	—	1088.59	—	—	—
	6	—	—	—	—	—	—
	7	—	—	—	—	—	—
	8	—	—	—	—	—	—
	9	—	—	—	523.98	—	—
	10	—	—	—	—	60628.77	8297.11
	11	—	—	—	—	—	—
	12	—	—	1006.30	—	—	—
	13	—	—	—	—	—	—
	14	—	—	—	506.18	—	—
	15	—	—	—	—	—	—

续表7

材质 Plastic material	样品 Sample	检出浓度 Detection concentration/(ng·g ⁻¹)					
		PBDEs			OPEs		
		BDE-99	BDE-153	BDE-209	TNBP	EHDPP	TEHP
ABS	16	—	—	670.67	—	—	—
	17	—	—	402.93	—	—	—
	18	—	—	452.72	—	—	—
	19	—	—	397.34	—	—	—
	20	—	—	533.45	—	—	—
	21	—	—	653.34	—	—	—
	22	—	—	533.45	—	—	—
PP	23	—	—	—	—	—	—
	24	—	—	—	—	—	—
	25	—	—	178.19	—	—	—
	26	—	—	—	—	—	—
	27	—	—	—	—	—	—
	28	—	—	—	—	—	—

注：—，未检出 not detected

3 结论 (Conclusion)

本研究建立并优化了可用于儿童塑料玩具中 PBDEs、OPEs 的同时测定的气相色谱串联电感耦合等离子体质谱法 (GC-ICP-MS)。该方法在一次进样的过程中, 可以同时检测 PBDEs 和 OPEs 进行定量分析, 提高了检测效率。通过基质效应考察, 所建立 GC-ICP-MS 对于考察的 PVC、ABS 和 PP 基体中 PBDEs 和 OPEs 的基质效应去除效率明显, 方法的灵敏度和稳定性满足塑料样品中相关阻燃剂的分析检测的需求。将建立的方法应用到 28 个塑料玩具样品的分析中, 检测出了 BDE-209、TNBP、EHDPP、TEHP, 其中 BDE-209 的检出率最高。根据检测数据, 结合 REACH 指令的阈值对所收集的儿童玩具的安全性进行了评估, 结果表明 28 个玩具样品中 BDE-209 的质量含量均符合 REACH 指令的要求。

参考文献 (References)

- [1] 吕任生, 黄启飞, 杨玉飞, 等. 日用塑料制品中 PBDEs 的污染特征及其人体健康暴露风险[J]. 环境科学研究, 2015, 28(1): 74-81.
LV R S, HUANG Q F, YANG Y F, et al. Pollution characteristics of PBDEs in daily plastic products and their human health exposure risk [J]. Environmental Science Research, 2015, 28 (1): 74-81(in Chinese).
- [2] MULDER M D, HEIL A, KUKU K P, et al. Reprint of: Long-range atmospheric transport of PAHs, PCBs and PBDEs to the central and eastern Mediterranean and changes of PCB and PBDE congener patterns in summer 2010[J]. Atmospheric Environment, 2015, 121: 66-74.
- [3] JIN H L, YUAN C, WEN J X. Polybrominated diphenyl ethers in articles: A review of its applications and legislation[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(5):4312-4321.
- [4] WEI G L, LI D Q, ZHUO M N, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers: Sources, occurrence, toxicity and human exposure[J]. Environmental Pollution, 2015, 196:29-46.
- [5] HOU R, XU Y, WANG Z. Review of OPFRs in animals and humans: Absorption, bioaccumulation, metabolism, and internal exposure research[J]. Chemosphere, 2016, 153:78-90.
- [6] Veen I V D, BORE J D. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis[J]. Chemosphere, 2012, 88(10): 1119-1153.
- [7] 邵明武, 丁中华, 王覃. 高效液相色谱法 (HPLC) 在 RoHS 检测中的应用研究[J]. 中国测试技术, 2008, 34(1): 116-117, 120.
SHAO M W, DING Z H, WANG Q. Research on the application of high performance liquid chromatography (HPLC) in RoHS detection [J]. China Measurement Technology, 2008, 34 (1): 116-117, 120 (in Chinese).
- [8] KIM D H, PARK S J, CHOI Y W, et al. Optimization of solvent for the determination of polybrominated diphenyl ethers in high-impact polystyrene by GC/ECD[J]. Bulletin- Korean Chemical Society, 2012, 33(10):3485-3488.

- [9] NERIN C, CANELLAS E, VERA P, et al. A common surfactant used in food packaging found to be toxic for reproduction in mammals[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2018, 113:115-124.
- [10] 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):1186-1191.
LAI X F, FENG A H, XING Y N, et al. Determination of three organophosphate ester flame retardants in baby carriages by gas chromatography-mass spectrometry combined with solid phase extraction [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2015, 33 (11): 1186-1191 (in Chinese).
- [11] NOVAK P, ZULIANI T, MILA I R, et al. Development of an analytical procedure for the determination of polybrominated diphenyl ethers in environmental water samples by GC-ICP-MS[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 827:64-73.
- [12] GARCIA-LOPEZ M, RODRIGUEZ I, CELA R, et al. Determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in sediment samples using microwave-assisted extraction and gas chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2009, 79(3):824-829.
- [13] YHANG C, LI X, CHEN Y, et al. The compound-independent center Calibration of polybrominated diphenyl ethers isomers using gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1576: 120-130.
- [14] IONAS A C, DIRTU A C, ANTHONISSEN T, et al. Downsides of the recycling process: Harmful organic chemicals in children's toys[J]. *Environment International*, 2014, 65:54-62.
- [15] IONAS A C, ULEVICUS J, GOMEZ A B, et al. Children's exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) through mouthing toys [J]. *Environment International*, 2016, 87:101-107.
- [16] KIERKEGA A, SELLSTR M U, MCLACHLAN M S. Environmental analysis of higher brominated diphenyl ethers and decabromodiphenyl ethane[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(3):364-375.
- [17] LARRAZABAL D, ANGELES M, ELJARRATE, et al. Optimization of quadrupole ion storage mass spectrometric conditions for the analysis of selected polybrominated diphenyl ethers. Comparative approach with negative chemical ionization and electron impact mass spectrometry [J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2004, 39(10):1168-1175.
- [18] NELSON J, HOPFER H, SILVA F, et al. Evaluation of GC-ICP-MS/MS as a new strategy for specific heteroatom detection of phosphorus, sulfur, and chlorine determination in foods[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2015, 63(18):4478-4483.
- [19] LIU L, LIU A, ZHANG Q, et al. Determination of tetrabromobisphenol-A/S and their main derivatives in water samples by high performance liquid chromatography coupled with inductively coupled plasma tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1497:81-86.
- [20] 李冰, 胡静宇, 赵墨田. 碰撞/反应池 ICP-MS 性能及应用进展[J]. *质谱学报*, 2010, 31(1):1-11.
LI B, HU J Y, ZHAO M T. Performance and application progress of collision/reaction cell ICP-MS [J]. *Chinese Journal of Mass Spectrometry*, 2010, 31 (1): 1-11 (in Chinese).
- [21] 贾永娟, 邵明武, 李蕾. 高效液相色谱法检测丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料中多溴联苯醚[J]. *分析实验室*, 2010, 29(12):63-65.
JIA Y J, SHAO M W, LI L. Detection of polybrominated diphenyl ethers in acrylonitrile-butadiene-styrene plastics by high performance liquid chromatography [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2010, 29 (12):63-65(in Chinese).
- [22] 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):95-101.
WEN Y Y, CHEN Z H, OU Y, et al. Rapid determination method of nine organic phosphate ester flame retardants in textiles by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2015,43 (9): 95-101 (in Chinese).
- [23] ZIARRUSTA H, OLIVEREA M, DELGAEAO A, et al. Multiscreening determination of organic pollutants in molluscs using matrix solid phase dispersion[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1391:18-30.
- [24] RODIL R, QUINTANA, JOSE B, et al. Liquid chromatography tandem mass spectrometry determination of nonionic organophosphorus flame retardants and plasticizers in wastewater samples[J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(10):3083-3089.
- [25] 姚澄, 黄加列, 戴璐瑶, 等. 塑料制品中溴代阻燃剂多溴联苯醚的检测[J]. *浙江化工*, 2017, 48(12):39-42.
YAO C HAUNG J L, DAI L Y, et al. Detection of brominated flame retardant polybrominated diphenyl ethers in plastic products [J]. *Zhejiang Chemical Industry*, 2017, 48(12):39-42(in Chinese).
- [26] 梁多多, 伞桂艳. GC-MS/MS 法同时测定塑料制品中15种多溴二苯醚的含量[J]. *现代化工*, 2019, 39(12):237-242, 247.
LIANG D D, SAN G Y. Simultaneous determination of 15 polybrominated diphenyl ethers in plastic products by GC-MS/MS method [J]. *Modern Chemical Industry*, 2019, 39 (12): 237-242, 247 (in Chinese).
- [27] 张艳君. GC-MS/MS 法快速测定塑料制品中18种多溴二苯醚的含量[J]. *塑料科技*, 2019, 47(11):134-139.
ZHANG Y J. Rapid determination of 18 polybrominated diphenyl ethers in plastic products by GC-MS/MS [J]. *Plastic Technology*, 2019, 47 (11): 134-139(in Chinese).
- [28] 李佐卿, 俞雪钧, 殷居易, 等. 电子电气产品中多溴联苯和多溴二苯醚的高效液相色谱/串联质谱法测定[J]. *分析科学学报*, 2007, 23(4):421-424.
LI Z Q, YU X J, YIN J Y, et al. Determination of polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in electronic and electrical

- products by high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Science, 2007, 23 (4): 421-424 (in Chinese).
- [29] 李玮, 卢春山, 李康, 等. 气相色谱-质谱联用检测塑料产品中溴化阻燃剂[J]. 分析化学, 2009, 37(9): 1319-1323.
LI W, LU C S, LI K, et al. Detection of brominated flame retardants in plastic products by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37 (9): 1319-1323 (in Chinese).
- [30] 王莉, 王斌, 董浩, 等. GC-MS/MS 法对焙烤食品及其塑料包装材料中 25 种磷酸三酯类与邻苯二甲酸酯类化合物的同时测定 [J]. 分析测试学报, 2017, 36(11): 1287-1295.
WANG L, WANG B, DONG H, et al. Simultaneous determination of 25 phosphate triesters and phthalates in baked foods and their plastic packaging materials by GC-MS/MS [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2017, 36 (11): 1287-1295 (in Chinese).
- [31] 望秀丽, 于文佳, 卫碧文, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱-质谱法测定塑料中 7 种有机磷酸酯阻燃剂和增塑剂 [J]. 分析实验室, 2017, 36(1): 109-113.
WANG X L, YU W J, WEI B W, et al. Determination of 7 organophosphate flame retardants and plasticizers in plastics by accelerated solvent extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017, 36 (1): 109-113 (in Chinese).
- [32] 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): 1186-1191.
LAI X F, FENG A H, XIN Y N, et al. Determination of three organic phosphate flame retardants in children's strollers by solid phase extraction-gas chromatography/mass spectrometry [J]. Chinese journal of Chromatography, 2015, 33 (11): 1186-1191 (in Chinese).
- [33] 周五端, 胡春元, 全晓玲. 气相色谱-质谱法测定电子电器塑料产品中三(2-氯乙基)磷酸酯 [J]. 广东化工, 2016, 43(20): 166-167.
ZHOU W D, HU C Y, TONG X L. Determination of tris (2-chloroethyl) phosphate in electronic and electrical plastic products by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43 (20): 166-167 (in Chinese).
- [34] 徐善浩, 邹蓓蕾, 袁丽凤, 等. 超声萃取/气相色谱-质谱联用法对 PVC 制品中三(2-氯乙基)磷酸酯的快速测定 [J]. 分析测试学报, 2010, 29(9): 978-980.
XU S H, TONG B L, YUAN L F, et al. Rapid determination of tris (2-chloroethyl) phosphate in PVC products by ultrasonic extraction/gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2010, 29 (9): 978-980 (in Chinese).
- [35] 周小丽, 郭珩, 李芹, 等. 气相色谱-质谱法测定塑料中 7 种有机磷酸酯阻燃剂的含量 [J]. 理化检验: 化学分册, 2018, 54(1): 70-74.
ZHOU X L, GUO H, LI Q, et al. Determination of the content of 7 organic phosphate flame retardants in plastics by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Physical and Chemical Inspection: Chemical Section, 2018, 54 (1): 70-74 (in Chinese).
- [36] 赵文聘, 徐长旭. 阻燃 ABS 的配方及工艺研究 [J]. 塑料科技, 2002, 152(6): 11-13.
ZHAO W P, XU C X. Study on the formula and process of flame retardant ABS [J]. Plastics Science and Technology, 2002, 152 (6): 11-13 (in Chinese).
- [37] 申欣, 陈利华. ABS 阻燃剂的应用与发展趋势 [J]. 塑料科技, 2010, 38(8): 92-96.
SHEN X, CHEN L. Application and development trend of ABS flame retardant [J]. Plastics Science and Technology, 2010, 38 (8): 92-96 (in Chinese).
- [38] MARKLUND A, ANDERSSON B, HAGLUND P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in air from various indoor environments [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2005, 7(8): 814.
- [39] 王雪, 陈汉. 欧盟 REACH 法规全球化及对中国的启示 [J]. 西安电子科技大学学报(社会科学版), 2018, 28 (1): 64-73.
WANG X, CHEN H. Globalization of EU REACH regulation and its enlightenment to China [J]. Journal of Xidian University (Social Science Edition), 2018, 28 (1): 64-73 (in Chinese).
- [40] SCC. Decabromodiphenyl ether restrictions have been added to the REACH regulations by European Union [EB/OL]. [2020-02-15]. http://www.mepscc.cn/zxly/hxpgl/201703/t20170328_450696.shtml