

# 磷系-阻燃劑(Organophosphate Flame Retardants, OPFRs)

## 應用於液相層析串聯式質譜儀與氣相層析儀串聯式質譜儀

李靜宜/正修科技大學環境毒物與新興污染物研究中心

賴昱劭/正修科技大學環境毒物與新興污染物研究中心

### 引言

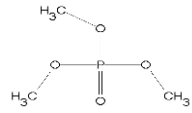
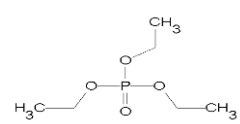
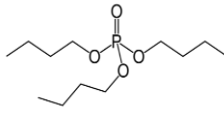
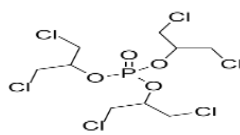
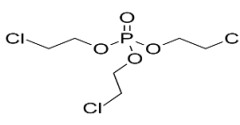
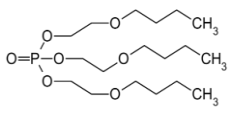
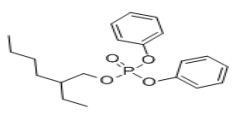
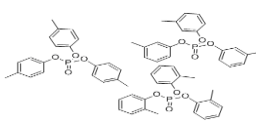
阻燃劑是用在塑料，紡織品和塗料中，為了抑制或抵禦火災的蔓延所加入的化學品。塑膠產品已廣泛用於日常生活中，除了機械特性的要求外，也日益重視阻燃防火的安全特性，為了符合產品設計對於阻燃塑膠材料的需求。目前添加型阻燃劑主要有有機阻燃劑和無機阻燃劑，鹵系阻燃劑（有機氯化物和有機溴化物）和非鹵。有機是以溴系、磷氮系、氮系和紅磷及化合物為代表的一些阻燃劑，無機主要是三氧化二銻、氫氧化鎂、氫氧化鋁、矽等阻燃體系。

阻燃劑的作用機理比較複雜，尚未十分明瞭。一般認為，鹵素化合物遇火受熱發生分解反應，分解出的鹵素離子與高分子化合物反應產生鹵化氫。後者與高分子化合物燃燒過程中大量增殖的活潑羥基遊離基 ( $\text{HO}\cdot$ ) 反應，使其濃度降低，燃燒速度減慢，直到火焰熄滅。鹵素中，溴的阻燃作用比氯大。含磷阻燃劑的作用在於它們燃燒時形成偏磷酸，偏磷酸聚合成非常穩定的多聚態，成為塑料的保護層而將氧隔絕。

有機磷系阻燃劑 (OPFRs) 逐漸取代傳統的有機溴系阻燃劑，並廣泛用於建材、家居、電子、紡織等行業。有機溴系阻燃劑因持久性、生物蓄積性、毒性等而在全球範圍內被逐步限制使用和淘汰。與溴系阻燃劑一樣，隨著有機磷系阻燃劑使用量的逐漸增加，同樣引起了人們對其影響的擔憂。由於 OPFRs 是通過物理混合而非化學鍵合的方式添加到聚合物材料中，因此，很容易通過磨損、浸出、溶解、揮發等方式釋放到環境中。研究結果中於室內空氣、灰塵、飲用水和土壤等多種環境介質中檢測出有機磷系阻燃劑[1-4]。正在進行的毒理學研究顯示，OPFRs 具有內分泌干擾、生殖發育和神經等多種潛在毒性[5-8]。國外已有國家頒布法律/法規以限制 OPFRs 在各種產品中的使用。加拿大《消費者產品安全法案》禁止兒童泡沫使用磷酸三(2-氯乙基)磷酸酯 (TCEP)；歐盟《玩具安全指令》對玩具中磷酸三(2-氯乙基)磷酸酯 (TCEP)、磷酸三(2-氯丙基)酯 (TCPP) 和磷酸三(1,3-二氯異丙基)酯 (TDCPP) 含量做出了規定。

有機磷阻燃劑大約可以分為含鹵素類、氧類、煙類及苯環類，實驗室在這些類別中以下列 8 項 OPFRs[表一]來做為實驗室分析方法開發。目前在研究開發磷系阻燃劑大多以液相串聯式質譜儀(LC/MS/MS)做為主要檢測工具，次之為氣相串聯式質譜儀(GC/MS/MS)，實驗室以此兩種儀器來做為檢測分析比較。

表一、有機磷阻燃劑

NO	Compound		Structure	M.W.	CAS No.
1	磷酸三甲酯	Trimethyl phosphate (TMP)		140.07	512-56-1
2	磷酸三乙酯	Triethyl phosphate (TEP)		182.15	78-40-0
3	磷酸三丁酯	Tributyl phosphate (TBP)		266.31	126-73-8
4	磷酸三(1-氯-2-丙基)酯	Tris(1-chloro-2-propyl) phosphate (TCPP)		327.57	13674-84-5
5	磷酸三(2-氯乙基)酯	Tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP)		285.49	115-96-8
6	磷酸三(丁氧基乙)酯	Tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP)		398.47	78-51-3
7	磷酸 2-乙基己基二苯	2-Ethylhexyl Duphenyl Phosphate(EHDP)		362.4	1241-94-7
8	磷酸三甲苯酯	Tricresyl phosphate and isomers (TCP)		368.36	1330-78-5

## 儀器設備

1.安捷倫液相串聯式質譜儀 LC/MS/MS 1260/6495C、Column : Poroshell 120 EC-C18 2.7  $\mu\text{m}$  ,3.0  $\times$ 50 mm。

表二、LC Conditions

Time	Mobile Phase A 0.1 % FA in water (%)	Mobile Phase A ACN (%)	Flow (mL / min)
0.0	95	5	0.5
2.0	95	5	0.5
5.0	45	55	0.5
10.0	25	75	0.5
12.0	5	95	0.5
15.0	5	95	0.5
16.0	95	5	0.5
23.0	95	5	0.5

表三、MS/MS Conditions

Compound	Precursor Ion (m/z)	Product Ion (m/z)	Fragmentor (V)	Collision Energy (eV)
TMP	141.10	109.0*	166	12
		79.0		20
TEP	183.20	99.0*	166	16
		155.0		4
TCEP	286.50	99.0*	166	24
		63.0		28
TCPP	328.58	99.0*	166	16
		175.0		8
TDCP	430.91 432.91	99.0*	166	28
		99.0		28
TBP	267.30	99.0*	166	12
		155.0		4
TBOEP	399.48	299.1*	166	8
		199.1		12
TCP	369.37	165.1*	166	50
		91.1		40
EHDP	363.41	251.0*	166	0
		77.0		48
TMP-D <sub>9</sub>	150.08	115.0	166	16
TEP-D <sub>15</sub>	198.25	102.0	166	16
TCEP-D <sub>12</sub>	298.57	67.1	166	28
TCPP-D <sub>18</sub>	346.69	102.0	166	20
TDCP-D <sub>15</sub>	446.01	102.0	166	24
TBP-D <sub>27</sub>	294.49	102.0	166	16
TBOEP-D <sub>27</sub>	426.65	317.2	166	8
TPHP-D <sub>15</sub>	342.39	82.1	166	48

2.安捷倫 GC/MS/MS 7890B/7000D、 Column：ZB-PAH 30 m×0.25 mm×0.20 μm。

GC Conditions

表四、Oven Program

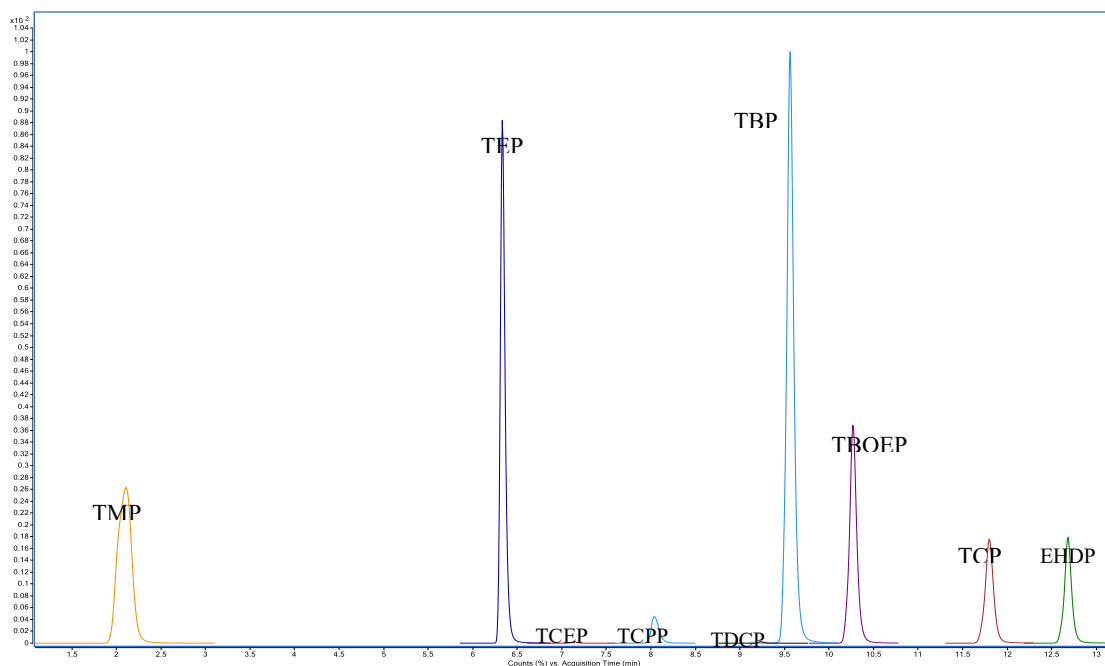
Rate(°C/min)	Value(°C)	Hold Time(min)
-	45	5
15	250	1
25	315	8

表五、MS/MS Conditions

Compound	Precursor Ion (m/z)	Product Ion (m/z)	Collision Energy (eV)
TMP		79	12
		95	10
TEP	99	63	40
		81	25
TBP	99	63	27
		27	18
TCPP	125	81	24
		99	12
TCEP	143	117	9
		249	12
TBOEP	113	94.7	15
		199	15
EHDP	241	175	20
		251	20
TCP	368	198.1	36
		165.1	36
		196.4	33
TMP-D <sub>9</sub>	117	83	10
		99.1	5
TEP-D <sub>15</sub>	167	103.1	10
		135	5
TBP-D <sub>27</sub>	103	80	17
		167	30
TCPP-D <sub>18</sub>	295.3	131.1	10
		293.3	10
TCEP-D <sub>12</sub>	261.3	131	10
		196.1	5
TDCP-D <sub>15</sub>	196.9	160	10
TBOEP-D <sub>27</sub>	125.9	100	15
		153.9	5
TPHP-D <sub>15</sub>	243	176.1	33
		223	41

## 結果與討論

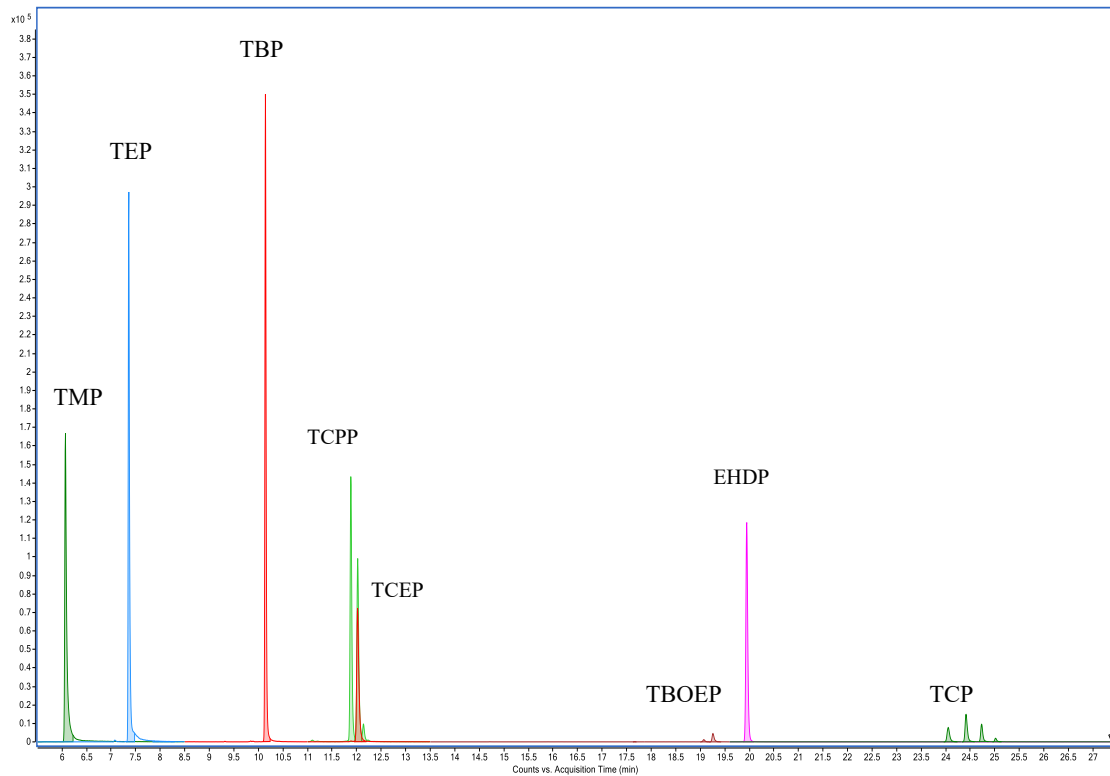
於液相層析串聯質譜儀分析磷系阻燃劑之層析圖如圖一中，TCEP、TCPP及TDCP因其含鹵素而感度較不佳，反之在氣相串聯式質譜儀中感度較好，如圖二。但氣相串聯式質譜儀中TBOEP感度較不好，此阻燃劑含有氧鍵，經裂解後感度不好。而在此研究中液相層析串聯質譜儀及氣相串聯式質譜儀各有其優缺點，液相串聯式質譜儀在前處理須注意萃取液，通常經由有機溶劑萃取後必須再轉為水相才能分析，而氣相串聯式質譜儀前處理以有機溶劑萃取後經淨化、濃縮及定量後，即可上機，以方便性上以氣相串聯式質譜儀較為方便。



圖一、磷系-阻燃劑以液相層析串聯質譜儀 MRM 模式分析，濃度為 5  $\mu\text{g/L}$  OPEs。

表六、LC/MS/MS Linear ranges

Compound	Linear ranges( $\mu\text{g} / \text{L}$ )	a	b	R <sup>2</sup>
TMP	2-50	0.503474	0.005974	0.9989
TEP	2-50	0.593212	0.020880	0.9928
TCEP	2-50	0.877783	0.000911	0.9954
TCPP	2-50	0.262249	0.011060	0.9990
TDCP	2-50	0.568954	0.010688	0.9979
TBP	2-50	0.465857	0.014420	0.9942
TBEP	2-50	0.638248	0.013450	0.9968
TCP	2-50	1.501072	-0.001747	0.9993
EDP	2-50	1.285406	0.008380	0.9994



圖二、磷系-阻燃劑以氣相層析質譜儀 MRM 模式分析，濃度為 50 µg/L OPEs

表七、GC/MS/MS Linear ranges

Compound	Linear ranges (ug/L)	RSD %
TMP	5 - 200	0.88
TEP	5 - 200	3.17
TBP	5 - 200	12.5
TCPP	5 - 200	11.6
TCEP	5 - 200	7.56
TBOEP	5 - 200	22.7
EHDP	5 - 200	20.1
TCP	5 - 200	12.5

## 參考文獻

1. Hartmann P C, Bürgi D, Giger W. Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air. *Chemosphere*, 2004, 57(8): 781-787.
2. Meeker J D, Stapleton H M. House dust concentrations of organophosphate flame retardants in relation to hormone levels and semen quality parameters. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(3): 318-323.
3. Wan W N, Zhang S Z, Huang H L, et al. Occurrence and distribution of organophosphorus esters in soils and wheat plants in a plastic waste treatment area in China. *Environmental Pollution*, 2016, 214: 349-353.
4. Ding J J, Shen X L, Liu W P, et al. Occurrence and risk assessment of organophosphate esters in drinking water from Eastern China. *Science of the Total Environment*, 2015, 538: 959-965.
5. YUAN S, HAN Y, MA M, et al. Aryl-phosphorus-containing flame retardants induce oxidative stress, the p53-dependent DNA damage response and mitochondrial impairment in A549 cells. *Environmental Pollution*, 2019, 250: 58-67.
6. HUANG C, LIN, YUAN S, et al. Aryl-and alkyl-phosphorus-containing flame retardants induced mitochondrial impairment and cell death in Chinese hamster ovary (CHO-k1) cells. *Environmental Pollution*, 2017, 230: 775-786.
7. DU Z, WANG G, GAO S, et al. Aryl organophosphate flame retardants induced cardiotoxicity during zebrafish embryogenesis: By disturbing expression of the transcriptional regulators. *Aquatic Toxicology*, 2015, 161: 25-32.
8. JI X Y, LIN, MA M, et al. In vitro estrogen-disrupting effects of organophosphate flame retardants. *Science of the Total Environment*, 2020, 727: 138484.
9. Xiao-wei Wang, Jing-fu Liu, Yong-gguang Yin. Development of an ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for high throughput deyermination of organophosphorus flame retardants in environmental water. *Journal of Chromatography A*, 1218(2011)6705-6711.
10. Maria Lorenzo, Jilian Campo, Yolanda Pico. Ultra-high-pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry method for the determination of – organophosphate flame retardants in water samples. *MethodsX* 3 (2016)343-349.

審稿者：余建源/正修科技大學環境毒物與新興污染物研究中心