

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.09.012

废弃液晶面板偏光膜中磷系阻燃剂的微波萃取及气相色谱-质谱法测定

邓毅¹, 顾卫华², 陈梦君¹

(1. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010;
2. 上海第二工业大学 资源与环境工程学院, 上海 201209)

摘要: 废弃液晶面板(LCD)中所含的磷酸三苯酯(TPP)属典型的磷系无卤阻燃剂, 具有稳定性高、挥发少、分解时低烟、低毒等优点。利用微波萃取技术提取废弃 LCD 偏光膜中的 TPP, 考察了料液比、萃取温度和时间、萃取剂种类对萃取效果的影响, 并基于气相色谱-质谱(GC-MS)技术建立 TPP 的标准检测和分析方法。GC-MS 分析结果表明: TPP 在 0.5~10 mg/L, 线性相关系数可达 0.999 6, 线性关系良好, 测定下限为 0.51 mg/L, 方法平均回收率为 97.33%~101.00%, 相对标准偏差为 2.06%~2.70%, 可满足废弃 LCD 中 TPP 提取过程的检测要求。微波萃取结果表明, 在优化条件(萃取剂为丙酮、料液比 1:50、萃取温度 55 ℃、萃取时间 20 min、功率 250 W)下, TPP 提取率为 95.20%~96.32%。研究结果为绿色、高效回收废弃 LCD 提供理论基础和实践经验。

关键词: 偏光膜; 磷系阻燃剂; 微波萃取; 气相色谱-质谱法(GC-MS)

中图分类号: TF804.2

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2024)09-0109-05

Microwave Extraction of Phosphorus-based Flame Retardant in Polarizing Film from Waste LCD and Determination by GC-MS

DENG Yi¹, GU Weihua², CHEN Mengjun¹

(1. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;

2. School of Resources and Environmental Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

Abstract: Triphenyl phosphate (TPP) contained in waste liquid crystal displays (LCDs) is a typical phosphorus-based non-halogenated flame retardant with the advantages of high stability, low volatility, low smoke and low toxicity during decomposition. The microwave extraction technique was used to extract TPP from waste LCD polarizing film, and the effects of material-liquid ratio, extraction temperature, extraction time and extractant type on extraction effect were investigated. A standard detection and analysis method for TPP based on gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was established. The results of GC-MS analysis show that the linear correlation coefficients of TPP reach up to 0.999 6 in the range of 0.5—10 mg/L with good linearity, and the lower limit of detection is 0.51 mg/L. The average recoveries of the method ranges from 97.33% to 101.00% with the relative standard deviations (RSDs) ranging from 2.06% to 2.70%, which can satisfy the requirements of the detection of TPP extraction

收稿日期: 2024-01-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51974262); 四川省科技厅重点研发计划项目(2019YFS0450)

作者简介: 邓毅(1987-), 男, 博士研究生, 高级工程师; 通信作者: 陈梦君(1981-), 男, 博士, 教授

process in waste LCDs. The microwave extraction results show that TPP extraction rate is 95.20%—96.32% under the optimum conditions including acetone as the extractant, material-liquid ratio of 1 : 50, extraction temperature of 55 °C, extraction time of 20 min, and power of 250 W. This study provides theoretical basis and practical experience for environmentally friendly and efficient recycling of waste LCD.

Key words: polarizing film; phosphorus-based flame retardant; microwave extraction; GC-MS

随着显示技术的进步,液晶显示器已经逐渐取代传统的阴极射线管显示器(CRT)^[1-3]。据统计,2017年全球液晶面板出货面积达到1.81亿m²,预测数据显示,2021年全球液晶面板需求达2.15亿m²^[2-4]。废弃LCD组分复杂,既具有污染性,又具有显著的资源性,LCD偏光膜中所含的磷酸三苯酯(Triphenyl phosphate, TPP)属典型的无卤阻燃剂^[5]。2003年欧盟公布的《限制某些有害物质在电子电气设备中使用指令》(ROHS指令)和《废旧电子电气设备指令》(WEEE指令)中对阻燃剂燃烧产物的腐蚀性和毒性等参数进行了规定和约束^[6]。传统的溴代/氯代阻燃剂在阻燃过程中会释放大量的烟雾和剧毒气体,如溴化氢、氯化氢等,而以TPP为代表的有机磷系无卤阻燃剂则具有稳定性高、挥发少、分解时低烟、低毒等优点,同时,TPP不但具阻燃作用,亦可作为材料的增塑剂,在阻燃领域具有非常重要的地位。自20世纪70年代以来,有机磷酸酯阻燃剂(OPFRs)^[7]在各种基于聚合物的工业和消费品中的使用量越来越大,例如电子产品、油漆、纺织品、家装材料、交通运输等行业,其用量仅次于卤系阻燃剂^[8-9]。TPP作为典型有机磷系无卤阻燃剂的代表,是目前广泛使用的环保型阻燃剂,全球市场对磷系阻燃剂的需求正在不断增长。综上,从废弃LCD中回收TPP具有显著的环境和经济效益。

TPP作为阻燃性增塑剂广泛添加在LCD偏光膜中,偏光膜^[7]是一种具有偏光性能的塑料薄膜材料,其主要成分是TPP、三醋酸纤维素(CTA)和聚乙烯醇(PVA),其中,CTA及PVA为高分子有机物,难溶于有机溶剂,而TPP为小分子有机化合物,可采用溶剂萃取法将其溶解下来^[7]。

目前,电子电器产品中阻燃剂的回收提取方法主要为萃取法,包括索氏萃取、超声波萃取、自动索氏萃取、微波辅助萃取、超临界萃取和快速溶剂萃取等。WANG等^[9]以丙酮为提取剂,对偏光膜进行索氏萃取,将提取液浓缩并利用GC-MS进行分析,提取液中TPP占86.53%。王璟^[10]通过湿法粉碎浮选法分离废印刷电路板中金属与含阻燃剂树脂,再

采用超临界CO₂萃取技术回收废印刷电路板中的阻燃剂,超临界CO₂萃取的最高萃取率可达98.72%。WANG等^[11]研究了采用超临界CO₂从废电器覆铜板中萃取有机磷系阻燃剂磷酸三苯酯的工艺条件,结果表明,在温度343 K、压力25 MPa的条件下,萃取率达到90%。

以上研究大部分是从有机溴系阻燃剂中提取,而有机溴系阻燃剂已受到使用限制,目前及未来将广泛应用的是磷系阻燃剂,但对其进行萃取回收的研究比较少。此外,目前应用较多的索氏萃取法耗时久、效率低、萃取剂用量大、能耗高,不适合大规模工业化生产;而超临界CO₂技术的条件苛刻、设备复杂、成本高,同样不适于大规模工业化生产。作为一种新兴的环保技术,微波萃取技术在许多废弃物的再资源化和污染物处理领域得到了广泛应用,但目前利用微波萃取法进行磷酸三苯酯(TPP)的提取尚无文献报道。本研究利用微波萃取技术提取废弃LCD偏光膜中的TPP,并基于气相色谱-质谱(GC-MS)技术建立TPP的标准检测和分析方法,为绿色、高效的回收废弃LCD提供理论基础和实践经验。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890B-5977B型气相色谱-质谱联用仪;UWave-2000型微波萃取仪;MS105DU型万分之一电子天平;RE-52AA型旋转蒸发仪;SHB-IIIS循环水式多用真空泵。

废旧笔记本电脑(上海某环保公司)。磷酸三苯酯(CAS115-86-6, >99.0%),乙酸乙酯(HPLC级),丙酮、甲醇、乙醇、乙腈和甲苯均为分析纯试剂。

标准储备溶液配制:称取0.1 g TPP于100 mL容量瓶中,用乙酸乙酯溶解并定容,配置成质量浓度为1 g/L的标准储备溶液,

1.2 样品采集处理及萃取试验

对废旧笔记本电脑进行人工拆解,得到废旧偏光膜,将其剪至10 mm×10 mm左右的碎片,放入粉碎机破碎,过20目筛备用。准确称取样品1.0 g,

精确到 0.000 1 g,置于四颈烧瓶中,加入转子,加入 50 mL 萃取剂,置于微波萃取仪中(图 1),输入萃取功率为 250 W,设置一定的萃取条件,完成后冷却至室温再过滤,收集滤液,旋转蒸发至干,用乙酸乙酯定容并适当稀释,经 0.45 μm 微孔过滤膜过滤,采用气相色谱-质谱法测定。

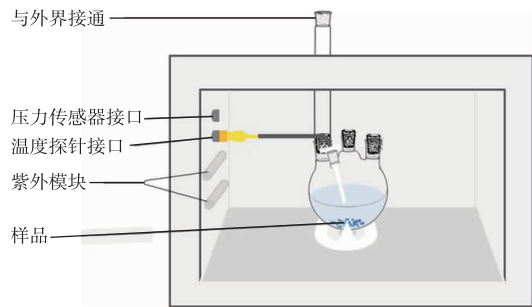


图 1 微波萃取仪示意图
Fig. 1 Schematic diagram of microwave extraction

1.3 气相色谱-质谱分析

使用 DB-5HT 型气相色谱柱,规格为 15 m×0.25 mm×0.1 μm。色谱柱升温程序:初温 50 ℃保留 2 min,以 30 ℃/min 升至 200 ℃保留 2 min,再以 8 ℃/min 升至 260 ℃;纯度≥99.999% 氦气流速为 1 mL/min;脉冲不分流进样,进样口温度 250 ℃;自动进样,进样体积为 1 μm;质谱条件:GC-MS 接口温度 280 ℃、四极杆温度 150 ℃、离子源温度 240 ℃、电子轰击离子源(EI)电压 70 eV。采集方式:全扫描(SCAN),质荷比扫描范围 50~500;溶剂延迟 7.0 min。

2 结果与讨论

2.1 TPP 检测方法确认

2.1.1 TPP 的色谱图

按仪器工作条件对磷酸三苯酯标准物质进行检测,得出总离子流色谱图,如图 2 所示。

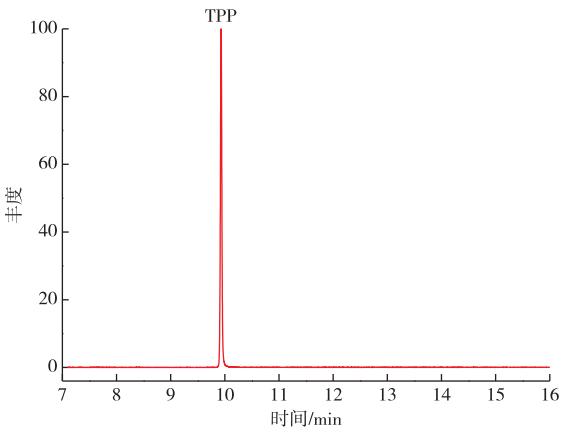


图 2 磷酸三苯酯标准物质 GC-MS 色谱图
Fig. 2 GC-MS chromatogram of triphenyl phosphate standard substances

2.1.2 标准曲线和检出限

将标准储备溶液逐级稀释至质量浓度分别为 0.5、1.0、2.0、5.0、10 mg/L 的 TPP 标准溶液。分别移取 1 μL 注入气相色谱-质谱仪,按上述色谱质谱条件进行测试,以磷酸三苯酯的质量浓度为横坐标,其对应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线,磷酸三苯酯的质量浓度在 0.5~10 mg/L 范围内呈线性。其线性回归方程为:Y=192591.2x-45854.3,相关系数为 0.999 64。制备 10 个校准同系物浓度为 0.5 mg/L 的标准溶液,计算测定结果的标准偏差,根据标准偏差计算方法检出限(0.13 mg/L),并以 4 倍检出限作为测定下限(0.51 mg/L)。

2.1.3 精密度和回收试验

准确称取 1.0 g 不含磷酸三苯酯的塑料材料样品,加入 10 mL 丙酮溶液,再分别加入 1 mL 质量浓度为 2、3 mg/L 的磷酸三苯酯标准溶液,充分混匀后真空干燥,按 1.2 节方法进行 7 次平行测定,其加标回收率、测定值的标准偏差(SD)和相对标准偏差(RSD)见表 1,其中,用相对标准偏差表示方法精密度。

表 1 加标回收率和精密度
Table 1 Recovery rate of standard addition and precision

化合物	添加水平/ (mg·L ⁻¹)	实测值/(mg·L ⁻¹)							回收率 平均值/%	RSD/%
TPP	2	2.10	2.00	2.07	1.94	2.04	1.98	2.01	97.33	2.70
	3	2.94	2.94	2.94	2.94	2.99	2.89	2.80	101.00	2.06

2.2 TPP 微波萃取条件优化

2.2.1 萃取剂

考虑到各种溶剂的化学性质、毒性等因素,选取甲醇、乙醇、丙酮、乙腈、甲苯/乙醇(4:1)5 种不同

极性的有机溶剂对样品进行萃取效果比较。结果表明(图 3),在一定的萃取条件下,丙酮对偏光膜中目标物的提取效率(95.20%~96.32%)明显高于其他溶剂(61.28%~71.04%),故试验选择丙酮作为萃取溶剂。

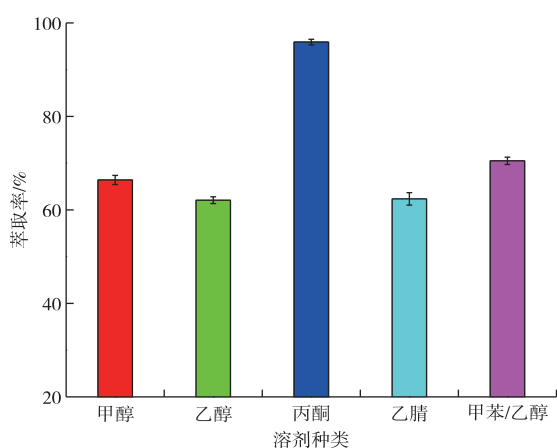


图3 溶剂种类对磷酸三苯酯萃取效果的影响

Fig. 3 Effect of different solvents on extraction rate of triphenyl phosphate

2.2.2 萃取温度

微波萃取可对萃取物中的不同组分进行选择加热,从而使目标物质从体系中分离出来,较高的温度益于提高有机物的溶解度,有助于破坏有机物与基团活性位之间的黏附力和内聚力,从而提高目标物的扩散速率。试验在常压条件下进行,操作简便,同时能达到较高萃取效果,故萃取温度设定低于相应的萃取溶剂沸点,当以丙酮为萃取溶剂时,萃取温度分别选择 35、45 和 55 $^{\circ}\text{C}$,结果表明(图 4),温度上升,萃取率提高,因此确定萃取温度为 55 $^{\circ}\text{C}$ 。

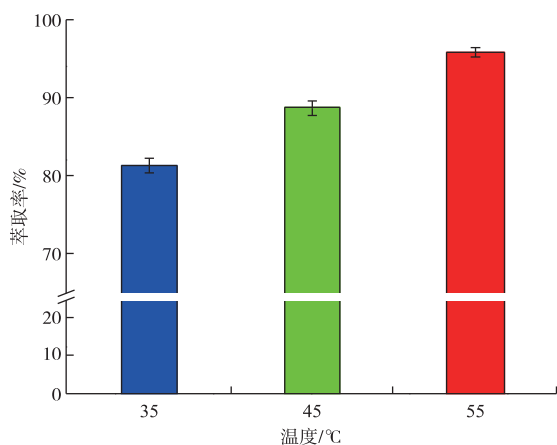


图4 温度对磷酸三苯酯萃取效果的影响

Fig. 4 Effect of temperature on extraction rate of triphenyl phosphate

2.2.3 萃取时间

在一定范围内,随着时间的延长,萃取效率先提高后趋于稳定。按表 2 的升温方法进行试验,结果表明(图 5),萃取效率在 20 min 后无明显变化,因

此 20 min 为最佳萃取时间。

表2 微波萃取的升温程序

Table 2 Heating procedure for microwave extraction				
序列	升温时间/ min	温度/ $^{\circ}\text{C}$	保持时间/ min	总时间/ min
1	5	55	10	15
2			15	20
3			20	25
4			25	30

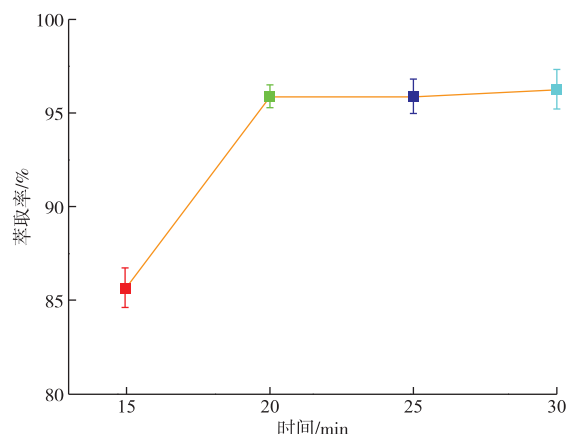


图5 时间对磷酸三苯酯萃取效果的影响

Fig. 5 Effect of time on extraction rate of triphenyl phosphate

2.2.4 料液比

分别准确称量 0.5、1.0、1.5 和 2.0 g 样品加入 50 mL 的丙酮溶液,考察不同的料液比对萃取率的影响。试验结果显示(图 6),料液比对试验结果无较大影响,相对而言,样品质量为 1.0 g 时,萃取率最高。故选择称样量为 1.0 g,萃取剂体积 50 mL 为最佳的料液比。

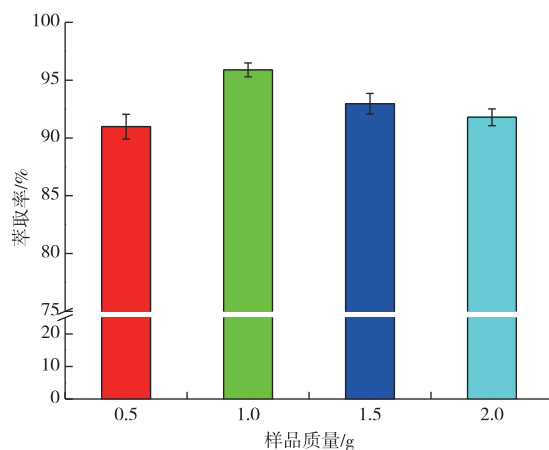


图6 料液比对磷酸三苯酯萃取效果的影响

Fig. 6 Effect of material-liquid ratio on extraction rate of triphenyl phosphate

2.3 产物表征

图7为偏光膜萃取物的红外光谱图。图中 $1\,050\text{ cm}^{-1}$ 左右为 P—O—(C) 的特征吸收; $1\,230\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰来自 P=O 的结构; $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为TPP中苯环的骨架振动,而 760 cm^{-1} 和 700 cm^{-1} 处的吸收峰为单取代苯环的特征吸收。综上,偏光膜萃取产物与TPP标准品红外光谱图吻合,同时,萃取产物经GC-MS检测确认为纯TPP。

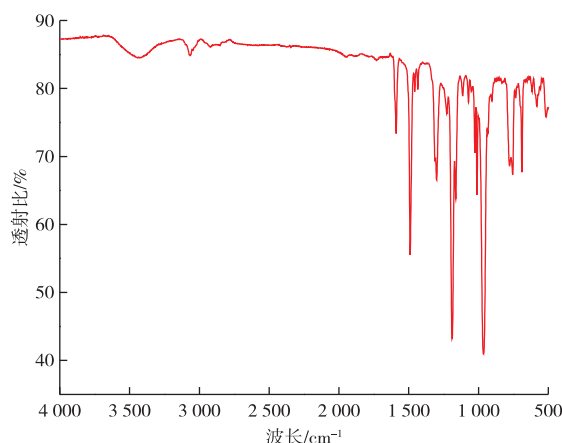


图7 TPP标准品与偏光膜萃取物的红外光谱图

Fig. 7 IR spectrogram of TPP and extract from polarizing film

3 结论

1)利用微波萃取技术提取废弃LCD偏光膜中的TPP。GC-MS分析结果表明,TPP在 $0.5\sim 10\text{ mg/L}$ 线性相关系数可达 $0.999\,6$,线性关系良好,测定下限为 0.51 mg/L ,方法平均回收率为 $97.33\%\sim 101.00\%$,相对标准偏差为 $2.06\%\sim 2.70\%$,方法简便快速且重复性较高,可满足废弃LCD中TPP提取过程的检测要求。

2)微波萃取结果表明,在优化条件(萃取剂为丙酮、料液比 $1:50$ 、萃取温度 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、萃取时间 20 min 、功率 250 W)下,TPP提取率可达 $95.20\%\sim 96.32\%$ 。

3)傅里叶变换红外光谱和GC-MS对萃取产物进行结构确认,萃取产物为纯TPP。

参考文献

[1] 王瑞雪,马恩,王燕萍,等. 废弃液晶面板中钨回收的研究现状及展望[J]. 有色金属(冶炼部分),2019(9):38-44.
WANG R X, MA E, WANG Y P, et al. Research progress and outlook of indium recycling from waste liquid crystal display panels[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(9):38-44.

[2] WANG Q Z, ZHAO H X, XU L, et al. Uptake and translocation of organophosphate flame retardants(OPFRs) by hydroponically grown wheat(*Triticum aestivum* L.)[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 174(15): 683-689.
[3] 耿存珍,段玉双,王艺璇,等. 有机磷系阻燃剂的全球污染现状[J]. 生态毒理学报,2016,11(2):124-133.
GENG C Z, DUAN Y S, WANG Y X, et al. Pollution status on organophosphorus flame retardants at the global scale[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2):124-133.
[4] VAN DER VEEN I, DE BOER J. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis[J]. Chemosphere, 2012, 88:1119-1153.
[5] 王燕萍,王瑞雪,张承龙,等. 废弃液晶面板中有机热解炭还原回收钨的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(7):55-61.
WANG Y P, WANG R X, ZHANG C L, et al. Study on recovery of indium from waste liquid crystal panels by organic pyrolytic carbon reduction[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2021(7):55-61.
[6] 马立群,肖添远,孟爽,等. 磷系阻燃剂在常用塑料中的应用进展[J]. 工程塑料应用,2017,45(11):136-139.
MA L Q, XIAO T Y, MENG S, et al. Application progress of phosphorous flame retardant in common plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(11):136-139.
[7] MA J, YE X, JIN B. Structure and application of polarizer film for thin-film-transistor liquid crystal displays[J]. Displays, 2011, 32(2), 49-57.
[8] 王瑞雪. 热解和亚/超临界水条件下废旧液晶面板中有机物的降解机理及热解炭还原钨的研究[D]. 上海:上海交通大学,2016.
WANG R X. Study on degradation mechanism of organic matter in waste liquid crystal panels and reduction of indium by pyrolysis carbon under the conditions of pyrolysis and sub-supercritical water[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2016.
[9] WANG R X, XU Z M. Pyrolysis mechanism for recycle renewable resource from polarizing film of waste liquid crystal display panels [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 278:311-319.
[10] 王璟. 超临界 CO_2 萃取废印刷电路板中阻燃剂的研究[D]. 厦门:厦门大学,2008.
WANG J. Study on supercritical CO_2 extraction of flame retardants from waste printed circuit boards[D]. Xiamen: Xiamen University, 2008.
[11] WANG H T, HIRAHARA M, GOTO M, et al. Extraction of flame retardants from electronic printed circuit board by supercritical carbon dioxide [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2004, 29(3), 251-256.