

文章编号:1007-2780(2017)05-0357-04

FPD 气相色谱法测定液晶材料中 微量有机磷杂质

霍学兵*, 韩锦伟, 张 鹏, 耿红超, 葛 强, 丁兴立

(阜阳欣奕华材料科技有限公司, 安徽 阜阳 236000)

摘要:建立了一种液晶材料中微量有机磷杂质的 FPD 气相色谱分析测试方法,可以同时测试液晶材料中微量三苯基氧磷和三苯基磷杂质。方法重现性好,结果相对标准偏差(RSD, $n=5$)分别为 4.4% 和 5.6%,有机磷杂质的添加回收率为 80%~110%。实验对于液晶材料工业化过程中磷成分的分析方法建立具有较好的指导意义。

关键词:液晶材料;有机磷杂质;FPD

中图分类号:O753⁺.2 文献标识码:A doi:10.3788/YJYXS20173205.0357

Determination of organic phosphorus impurities in liquid crystal materials by FPD gas chromatography

HUO Xue-bing*, HAN Jin-wei, ZHANG peng, GENG Hong-chao, GE Qiang, DING Xing-li

(Fuyang Sineva Material Technology Co., Ltd, Fuyang 236000, China)

Abstract: A FPD-GC method for determination of organic phosphorus impurities in liquid crystal material was established. The method with good reproducibility can be applied to simultaneous determination of triphenylphosphine and triphenylphosphine oxide. The relative standard deviations (RSD, $n = 5$) of triphenylphosphine oxide and triphenylphosphine were 4.4% and 5.6%. The recoveries ranged from 80% to 110%. The experiment has a good guiding significance to the establishment of the analytical method in the process of industrialization.

Key words: liquid crystal material; organic phosphorus impurities; FPD

1 引 言

近年来日新月异的液晶显示带动液晶材料的

快速发展,同时也对液晶材料品质提出了更高的要求。液晶中微量有害杂质都可能对其信赖性带来严重影响,造成品质下降^[1-2]。由于液晶材料配方中常用端烯类单体生产采用 Wittig 反应,合成过

收稿日期:2016-09-18;修订日期:2016-10-20.

* 通信联系人, E-mail: huoxuebing@sineva.com.cn

程中三苯基膦和三苯基氧膦两种有机膦杂质会不可避免的引入。有机膦杂质是一种有害杂质^[3],有必要开发针对性的测试方法对其进行品质管控。对有机膦的测试方法一般有 GC-MS^[4], P-NMR^[5], HPLC-MS^[6], GC^[7]等方法,一般用于食品及环境监测,但是以上方法样品前处理复杂并且不适用于基体复杂的液晶材料。本文开发了 FPD 气相色谱法,此定量分析方法可以同时测定液晶材料中三苯基膦和三苯基氧膦两种杂质,实现了对液晶材料中微量有机膦杂质的精确定量分析。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

三苯基膦和三苯基氧膦(色谱级,北京化学试剂公司提供);甲苯(Merck 色谱级)其他试剂均为 AR 或 CP。

Agilent 7890B 气相色谱仪(色谱柱 HP-5 30 m×0.25 mm×0.25 μm; FPD)。

2.2 色谱条件

色谱柱 HP-5 30 m×0.25 mm×0.25 μm;进样口温度 300 °C,载气压力 10 psi(1 psi=6.895 kPa),高纯氮气,分流 5:1 进样;柱箱温度 150 °C 保持 4 min 然后 10 °C/min 到 290 °C 保持 20 min;检测器 FPD 磷滤光片 300 °C, H₂ 流量 75 mL/min,空气流量 100 mL/min,尾吹气流量 60 mL/min;进样量 1 μL。

2.3 样品分析方法

2.3.1 标准曲线的制作

标准溶液的配制:三苯基氧膦直接用甲苯配制成 10、4、2、1、0.2 μg/mL 的标准溶液;三苯基膦先用母体 M 稀释 10⁴ 倍后再用甲苯配制 10、4、2、1、0.2 μg/mL 的标准溶液。所有溶液直接进色谱仪进行分析。实验中每个浓度平行进样三次,计算三次所得目标色谱峰面积的平均值,根据所得平均值作色谱峰面积的标准工作曲线。

2.3.2 测试样品配置

称取 5 g 样品,精确到 0.001 g,在容量瓶用甲苯稀释到 10 mL 作为测试样品。测试样品直接进色谱仪进行分析。

2.3.3 有机膦杂质含量计算

样品中微量三苯基氧膦百分含量用如下方法计算:

$$W_1(\%) = c_1 \times 10^{-3} / m$$

样品中微量三苯基膦百分含量用如下方法计算:

$$W_2(\%) = c_2 \times 10^{-3} / m$$

其中: c_1 和 c_2 分别是按照标准曲线计算出目标组分的三苯基氧膦和三苯基膦浓度(μg/mL); m 是测试样品的称样质量(g)。

3 结果与讨论

3.1 色谱条件的选择

考虑在杂质分离出的情况下,尽量缩短分析时间,最终选择的色谱条件为:色谱柱 HP-5(30 m×0.25 mm×0.25 μm),进样口温度 300 °C,载气压力 10 psi,高纯氮气,分流比 5:1;柱箱温度 150 °C 保持 4 min 然后 10 °C/min 到 290 °C 保持 20 min;检测器 FPD 磷滤光片,检测器温度 300 °C, H₂ 流量 75 mL/min,空气流量 100 mL/min,尾吹气流量 60 mL/min;进样量 1 μL。在此色谱条件下三苯基膦和三苯基氧膦能得到很好的分离效果,杂质谱图见图 1。

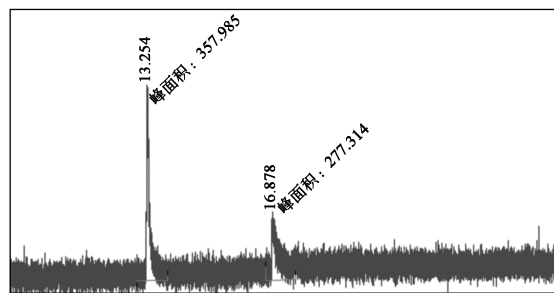


图 1 有机膦杂质典型谱图

Fig.1 Typical chromatogram of impurities

注:13.254 min 峰为三苯基膦,16.878 min 峰为三苯基氧膦

3.2 方法的线性分析

在 3.1 的色谱条件下,分别对 10、4、2、1、0.2 μg/mL 浓度的三苯基氧膦和三苯基膦标准溶液进行测定,以峰面积和标准液浓度做标准工作曲线。发现在上述浓度范围内线性关系良好,回归系数不小于 0.999 5。工作曲线和回归系数见表 1。

表 1 有机磷杂质工作曲线和回归系数

Tab.1 Linearity curve and regression coefficient

Impurities	Working curve	Regression coefficient
Triphenylphosphine oxide	$A = 512.2c + 14.00$	0.999 9
Triphenylphosphine	$A = 502.5c + 8.48$	0.999 5

注:A 为峰面积。 c 为分析杂质的浓度($\mu\text{g/mL}$)

3.3 方法的回收率、精密度及最低检出限

三苯基氧磷和三苯基磷标准溶液($2 \mu\text{g/mL}$)

按照 3.1 方法对同一样品重复测定 5 次。峰面积

重复性较好,计算 RSD 分别为 4.4% 和 5.6%。详细数据见表 2。

表 2 测试数据的 RSD

Tab.2 Test data of RSD

Impurities	Area					RSD%
Triphenylphosphine oxide	1 019	1 028	1 136	1 079	1 050	4.4
triphenylphosphine	1 068	1 079	1 108	1 010	1 179	5.6

在样品中加入已知量的杂质,计算方法的回

收率在 80%~110%。详细数据见表 3。

表 3 杂质回收率数据

Tab.3 Data of recoveries of impurities

Impurities	Content/%	Added standard/%	Standard founded/%	Recoveries/%
Triphenylphosphine oxide	0.000 00	0.000 10	0.000 11	110
	0.000 00	0.000 20	0.000 21	105
	0.000 00	0.000 30	0.000 32	106
Triphenylphosphine	0.000 00	0.000 10	0.000 08	80
	0.000 00	0.000 20	0.000 18	90
	0.000 00	0.000 30	0.000 27	90

根据三倍基线噪音估算本方法的三苯基氧磷和三苯基磷在样品中的最低检出限均为 0.1 ppm ($1 \text{ ppm} = 1 \times 10^{-6}$)。

3.4 测试过程干扰因素及测试注意事项

FPD 虽然是硫磷化合物的专属检测器,但实验中发现,含氟类的液晶单体在 FPD 上有响应。测试过程中发现有个别含有氟类液晶单体的液晶样品会干扰到有机磷杂质的测试。此干扰可以通过 GC-MS 来确认,确认后可以通过适当减低测试样品称样质量和更换不同极性色谱柱的方法来

解决。

测试中注意事项:在一定条件下三苯基磷在溶液中会出现不稳定的现象^[8],要求在整个实验过程中对于三苯基磷的标准溶液和测试样品溶液应该现配现用。

3.5 液晶样品测试

按照本文方法对国内外不同型号的四款液晶样品进行测试,只有一款液晶材料检出微量三苯氧磷杂质。数据见表 4。

表 4 不同型号的液晶样品有机磷杂质含量
Tab.4 Content of organic phosphorus impurities

Impurities	Sample1	Sample2	Sample3	Sample4
Triphenylphosphine oxide	ND	ND	ND	ND
Triphenylphosphine	ND	0.000 03	ND	ND

4 结 论

本文建立了一种液晶材料中微量有机磷杂质的分析测试方法,此方法可以同时测试液晶材料中

微量三苯基氧磷和三苯基磷杂质,该方法重现性好,RSD 值分别为 4.4% 和 5.6%,杂质回收率在 80%~110%,满足测试液晶材料中微量有机磷杂质控制的测试要求。实验对于液晶材料的工业化过程中磷成分的分析方法建立有较好的指导意义。

参考文献:

- [1] 邵哲,黄丽贤,张彦,等.碘化物杂质对 TFT 液晶性能的影响[J].液晶与显示,2014,29(4):495-498.
SHAO Z, HUANG L X, ZHANG Y, *et al.* Influence of iodide impurity on TFT liquid crystal mixture [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2014, 29(4): 495-498. (in Chinese)
- [2] 霍学兵.炔类单体液晶反应过程中杂质的分析检测[D].北京:清华大学,2010.
HUO X B. Analysis of impurities in the synthesis of Tolane liquid crystals [D]. Beijing: Tsinghua University, 2010. (in Chinese)
- [3] 韩文明,宋晓龙,谭玉东,等.三苯基磷对 TFT 液晶材料信赖性的影响[C]//2014 中国平板显示学术会议论文集.南京:中国光学学会电子行业协会液晶分会,2014:324-325.
HAN W M, SONG X L, TAN Y D, *et al.* Influence of triphenylphosphine on thereliability of TFT liquid crystal materials [C]//2014 *China FPD Conference*. Nanjing: China Optical Society Electronic Industry Association LCD Branch, 2014: 324-325. (in Chinese)
- [4] 王玉红.气质联用法检测有机磷农药[J].食品安全导刊,2015(21):153.
WANG Y H. Determination of organophosphorous pesticides by GC-MS [J]. *China Food Safety Magazine*, 2015 (21): 153. (in Chinese)
- [5] 冯伟莹,朱元荣,吴丰昌,等.³¹P-NMR 分析湖泊植物和藻类有机磷方法优化及形态研究[J].中国环境科学,2016,36(2):562-568.
FENG W Y, ZHU Y R, WU F C, *et al.* Optimization of extraction and parameters for ³¹P-NMR analysis of organic phosphorus extracted from aquatic plants and algae [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(2): 562-568. (in Chinese)
- [6] 吴春英,谷风,白鹭,等.固相萃取-超高效液相色谱-三重四级杆质谱联用仪同时测定水中有机磷农药残留[J].化学试剂,2016,38(6):528-532.
WU C Y, GU F, BAI L, *et al.* Simultaneous determination of organophosphorus pesticides residued in water using solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chemical Reagents*, 2016, 38(6): 528-532. (in Chinese)
- [7] 韩笑,刘怡菲,韩茜.气相色谱法测定粮食中有机磷农药残留量的方法研究[J].粮食储藏,2014,43(6):37-40.
HAN X, LIU Y F, HAN Q. Determination of the content of organic phosphorus pesticide in the grain by gas chromatography [J]. *Grain Storage*, 2014, 43(6): 37-40. (in Chinese)
- [8] 张强,李惠萍.毛细管气相色谱法测定三苯基磷的含量[J].石油化工,1996,25(9):653-655.
ZHANG Q, LI H P. Determination of the content of triphenyl phosphine by capillary gas chromatography [J]. *Petrochemical Technology*, 1996, 25(9): 653-655. (in Chinese)

作者简介:霍学兵(1974—),男,河北深县人,1998年毕业于兰州大学,2010年于清华大学获得硕士学位,主要从事液晶显示材料的分析工作。E-mail:huoxuebing@sineva.com.cn