

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3352—2012

进出口建筑用粘接剂中 磷酸酯类增塑剂的测定

Determination of phosphate plasticizers in adhesives used
in buliding for import and export

2012-12-12 发布

2013-07-01 实施



中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

中华人民共和国出入境检验检疫

行 业 标 准

进出口建筑用粘接剂中
磷酸酯类增塑剂的测定

SN/T 3352—2012

*

中国标准出版社出版
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100013)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)
总编室:(010)64275323

网址 www.spc.net.cn

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 18 千字

2013 年 6 月第一版 2013 年 6 月第一次印刷

印数 1—1 600

*

书号: 155066 • 2-25189 定价 16.00 元

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。
本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。
本标准起草单位：中华人民共和国厦门出入境检验检疫局。
本标准主要起草人：赖莺、蔡延平、林睿、葛秀秀、林海霞、林伟靖、黄龙。

进出口建筑用粘接剂中
磷酸酯类增塑剂的测定

1 范围

本标准规定了进出口建筑用粘接剂中六种磷酸酯增塑剂(三甲基磷酸酯、三乙基磷酸酯、三丁基磷酸酯、三-(2-氯乙基)磷酸酯、三-(2-乙基己基)磷酸酯、三苯基磷酸酯)含量的测定方法,包括第一法气相色谱-质谱法(GC-MS)和第二法气相色谱法(GC)。气相色谱-质谱法为仲裁法。

本标准适用于进出口建筑用粘接剂中三甲基磷酸酯、三乙基磷酸酯、三丁基磷酸酯、三-(2-氯乙基)磷酸酯、三-(2-乙基己基)磷酸酯、三苯基磷酸酯含量的测定。

2 第一法 气相色谱-质谱法(GC-MS 法)

2.1 原理

试样用甲醇超声提取,提取液经过滤后,用气相色谱-质谱法测定和确证,外标法定量。

2.2 试剂和材料

2.2.1 甲醇:色谱纯。

2.2.2 磷酸酯类增塑剂标准品:见表 1。

表 1 六种磷酸酯类增塑剂标准品

序号	名称	英文名称	英文缩写	CAS 号	纯度 %
1	三甲基磷酸酯	Trimethyl phosphate	TMP	512-56-1	≥97
2	三乙基磷酸酯	Triethyl phosphate	TEP	78-40-0	≥97
3	三丁基磷酸酯	Tributyl phosphate	TBP	126-73-8	≥97
4	三-(2-氯乙基)磷酸酯	Tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP	115-96-8	≥97
5	三-(2-乙基己基)磷酸酯	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	TEHP	78-42-2	≥97
6	三苯基磷酸酯	Triphenyl phosphate	TPP	115-86-6	≥97

2.2.3 标准储备溶液(1 000 mg/L):准确称取六种磷酸酯增塑剂标准品各 0.10 g(精确到 0.000 1 g),置于 100 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度。标准贮备液于 0℃~4℃条件下储存,有效期 2 个月。

2.2.4 标准工作溶液:移取适量标准储备液(2.2.3),用甲醇(2.2.1)稀释成适用浓度的标准工作溶液。

2.2.5 有机相滤膜:0.22 μm。

2.3 仪器和设备

2.3.1 气相色谱仪,配有质谱检测器。

2.3.2 旋涡混合器。

2.3.3 超声波清洗器(功率≥220 W)。

- 2.3.4 离心机:转速不低于 4 000 r/min。
- 2.3.5 电子天平:感量 0.1 mg。

2.4 分析步骤

2.4.1 提取

称取经混匀后的试样约 0.20 g(精确到 0.000 1 g),置于 50 mL 具塞比色管,用甲醇(2.2.1)稀释至刻度。在旋涡混合器上混匀后,超声波萃取 15 min,转移至 50 mL 具塞离心管,以 4 000 r/min 的速度离心 8 min,取上清液用 0.22 μm 有机相滤膜(2.2.5)过滤,滤液供气相色谱-质谱仪测定。

2.4.2 测定

2.4.2.1 气相色谱-质谱测定参考条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不能给出色谱/质谱分析的普遍参数。下列参数已被证明对测试是合适的:

- 2.4.2.1.1 色谱柱:HP-5 30 m×0.25 mm×0.25 μm 毛细管柱或性能类似的分析柱。
- 2.4.2.1.2 程序升温:初始温度 50 ℃,保持 3 min,30 ℃/min 升至 240 ℃,10 ℃/min 升至 300 ℃,保持 15 min;
- 2.4.2.1.3 进样口温度:250 ℃;
- 2.4.2.1.4 质谱接口温度:280 ℃;
- 2.4.2.1.5 离子源温度:230 ℃;
- 2.4.2.1.6 四极杆温度:150 ℃;
- 2.4.2.1.7 载气:氦气(纯度>99.999%),1.0 mL/min 恒流;
- 2.4.2.1.8 进样量:1 μL;
- 2.4.2.1.9 进样方式:分流进样,分流比 10:1;
- 2.4.2.1.10 电离方式:EI;
- 2.4.2.1.11 溶剂延迟:5 min;
- 2.4.2.1.12 质谱扫描方式:同时采集全扫描(SCAN)和选择离子模式(SIM)数据;
- 2.4.2.1.13 全扫描(SCAN)范围:10~500 m/z;
- 2.4.2.1.14 选择离子模式(SIM)采集参数:参见表 A.1。

2.4.2.2 定性测定

按照上述条件测定试样和标准工作溶液,如果试样的质量色谱峰保留时间与标准品一致,允许偏差小于±2.5%;定性离子对的相对丰度与浓度相当的标准工作溶液的相对丰度一致,相对丰度允许偏差不超过表 2 规定的范围,则可判断样品中存在相应的被测物。

表 2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度 %	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许的最大偏差 %	±20	±25	±30	±50

2.4.2.3 定量测定

根据试样中被测物的含量,选取响应值相近的标准工作溶液进行分析。以目标化合物的峰面积为

纵坐标,浓度为横坐标绘制标准工作曲线,外标法定量。标准工作溶液和样液中待测物的响应值均应在仪器线性响应范围内,如果含量超过标准曲线范围,应用甲醇(2.2.1)稀释到适当浓度后分析。标准工作溶液与样液等体积穿插进样测定。在上述色谱条件下,六种磷酸酯标准溶液的气相色谱-质谱选择离子监测图参见图 B.1。

2.4.3 空白试验

除不加试样外,均按上述操作步骤进行。

2.5 结果计算

按式(1)计算试样中磷酸酯的含量。

$$X_i = \frac{(c - c_0) \times V}{m} \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X_i ——试样中被测组分的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c ——样液中被测组分浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- c_0 ——空白试验被测组分浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);
- m ——试样质量,单位为克(g);
- f ——稀释因子。

计算结果保留三位有效数字。

2.6 测定低限

本方法对六种磷酸酯类增塑剂的测定低限见表 3。

表 3 六种磷酸酯类增塑剂的测定低限

序号	磷酸酯名称	测定低限 mg/kg
1	三甲基磷酸酯	12.5
2	三乙基磷酸酯	12.5
3	三丁基磷酸酯	12.5
4	三-(2-氯乙基)磷酸酯	12.5
5	三-(2-乙基己基)磷酸酯	5
6	三苯基磷酸酯	12.5

2.7 精密度

2.7.1 重复性

同一操作者用同一仪器在恒定的实验条件下对同一个测定物质,按正常和正确的实验方法操作,获得的两个连续测定结果之间的差,不大于这两个测定值的算术平均值的 10%。

2.7.2 再现性

不同操作者,不同实验室对同一测定物质,按正常和正确的实验方法操作,获得的两个连续测定结

果之间的差,不大于这两个测定值的算术平均值的 15%。

3 第二法 气相色谱法(GC 法)

3.1 原理

试样用甲醇超声萃取,提取液经过滤后,用气相色谱-火焰光度检测器(GC-FPD)测定。根据其保留时间定性,外标法定量。

3.2 试剂和材料

- 3.2.1 甲醇:色谱纯。
- 3.2.2 磷酸酯类增塑剂标准品:见表 1。
- 3.2.3 标准储备溶液(1 000 mg/L):准确称取六种磷酸酯增塑剂标准品各 0.10 g(精确到 0.000 1 g),置于 100 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度。标准储备液于 0℃~4℃条件下储存,有效期 2 个月。
- 3.2.4 标准工作溶液:移取适量标准储备液(3.2.3),用甲醇(3.2.1)稀释成适用浓度的标准工作溶液。
- 3.2.5 有机相滤膜:0.22 μm。

3.3 仪器和设备

- 3.3.1 气相色谱仪:配火焰光度检测器(FPD)。
- 3.3.2 旋涡混合器。
- 3.3.3 超声波清洗器(功率≥220 W)。
- 3.3.4 离心机:转速不低于 4 000 r/min。
- 3.3.5 电子天平:感量 0.1 mg。

3.4 分析步骤

3.4.1 提取

称取经混匀后的试样约 0.20 g(精确到 0.000 1 g),置于 50 mL 具塞比色管,用甲醇(3.2.1)稀释至刻度。在旋涡混合器上混匀后,超声波萃取 15 min,转移至 50 mL 具塞离心管,以 4 000 r/min 的速度离心 8 min,取上清液用 0.22 μm 有机相滤膜(3.2.5)过滤,滤液供气相色谱-火焰光度检测器测定。

3.4.2 测定

3.4.2.1 气相色谱-火焰光度检测参考条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不能给出色谱分析的普遍参数。下列参数已被证明对测试是合适的:

- 3.4.2.1.1 色谱柱:HP-50 30 m×0.53 mm×1 μm 毛细管柱或性能类似的分析柱。
- 3.4.2.1.2 程序升温:初始温度 50℃,保持 3 min,30℃/min 升至 240℃,10℃/min 升至 300℃,保持 18 min。
- 3.4.2.1.3 进样口温度:250℃。
- 3.4.2.1.4 加热器辅助传输线:240℃。
- 3.4.2.1.5 载气:氮气,纯度≥99.999%,流速 3 mL/min。
- 3.4.2.1.6 氢气流量:150 mL/min。
- 3.4.2.1.7 空气流量:110 mL/min。
- 3.4.2.1.8 进样量:1 μL。

3.4.2.1.9 进样方式:不分流。

3.4.2.2 定性、定量测定

根据试样中被测物的含量,以保留时间进行定性,选取响应值相近的标准工作溶液进行分析。以目标化合物的峰面积为纵坐标,浓度为横坐标绘制标准工作曲线,外标法定量。标准工作溶液和样液中待测物的响应值均应在仪器线性响应范围内,如果含量超过标准曲线范围,应用甲醇(3.2.1)稀释到适当浓度后分析。在上述色谱条件下,六种磷酸酯标准溶液的气相色谱图参见图 C.1。

3.4.3 空白试验

除不加试样外,均按上述操作步骤进行。

3.5 结果计算

同 2.5。

3.6 测定低限

本方法对六种磷酸酯类增塑剂的测定低限见表 4。

表 4 六种磷酸酯类增塑剂的测定低限

序号	磷酸酯名称	测定低限 mg/kg
1	三甲基磷酸酯	2.5
2	三乙基磷酸酯	2.5
3	三丁基磷酸酯	2.5
4	三-(2-氯乙基)磷酸酯	2.5
5	三-(2-乙基己基)磷酸酯	5
6	三苯基磷酸酯	5

3.7 精密度

3.7.1 重复性

同一操作者用同一仪器在恒定的实验条件下对同一个测定物质,按正常和正确的实验方法操作,获得的两个连续测定结果之间的差,不大于这两个测定值的算术平均值的 10%。

3.7.2 再现性

不同操作者,不同实验室对同一测定物质,按正常和正确的实验方法操作,获得的两个连续测定结果之间的差,不大于这两个测定值的算术平均值的 15%。

附 录 A
(资料性附录)
标准物质选择离子模式(SIM)采集参数

表 A.1 标准物质选择离子模式(SIM)采集参数

物质名称	定量离子 (<i>m/z</i>)	参照离子 1 (<i>m/z</i>)	参照离子 2 (<i>m/z</i>)	参照离子 3 (<i>m/z</i>)	丰 度 比
三甲基磷酸酯	110	79	95	27	100 : 34.7 : 27 : 12
三乙基磷酸酯	155	99	127	84	100 : 104.1 : 58.6 : 50.8
三丁基磷酸酯	99	155	211	125	100 : 18.7 : 10.5 : 7.7
三-(2-氯乙基)磷酸酯	249	63	205	143	100 : 116 : 50.9 : 49.5
三-(2-乙基己基)磷酸酯	99	113	71	326	100 : 25.4 : 16.2 : 1.2
三苯基磷酸酯	326	77	170	—	100 : 58.7 : 24.2

附 录 B
(资料性附录)

六种磷酸酯标准溶液的气相色谱-质谱选择离子监测图

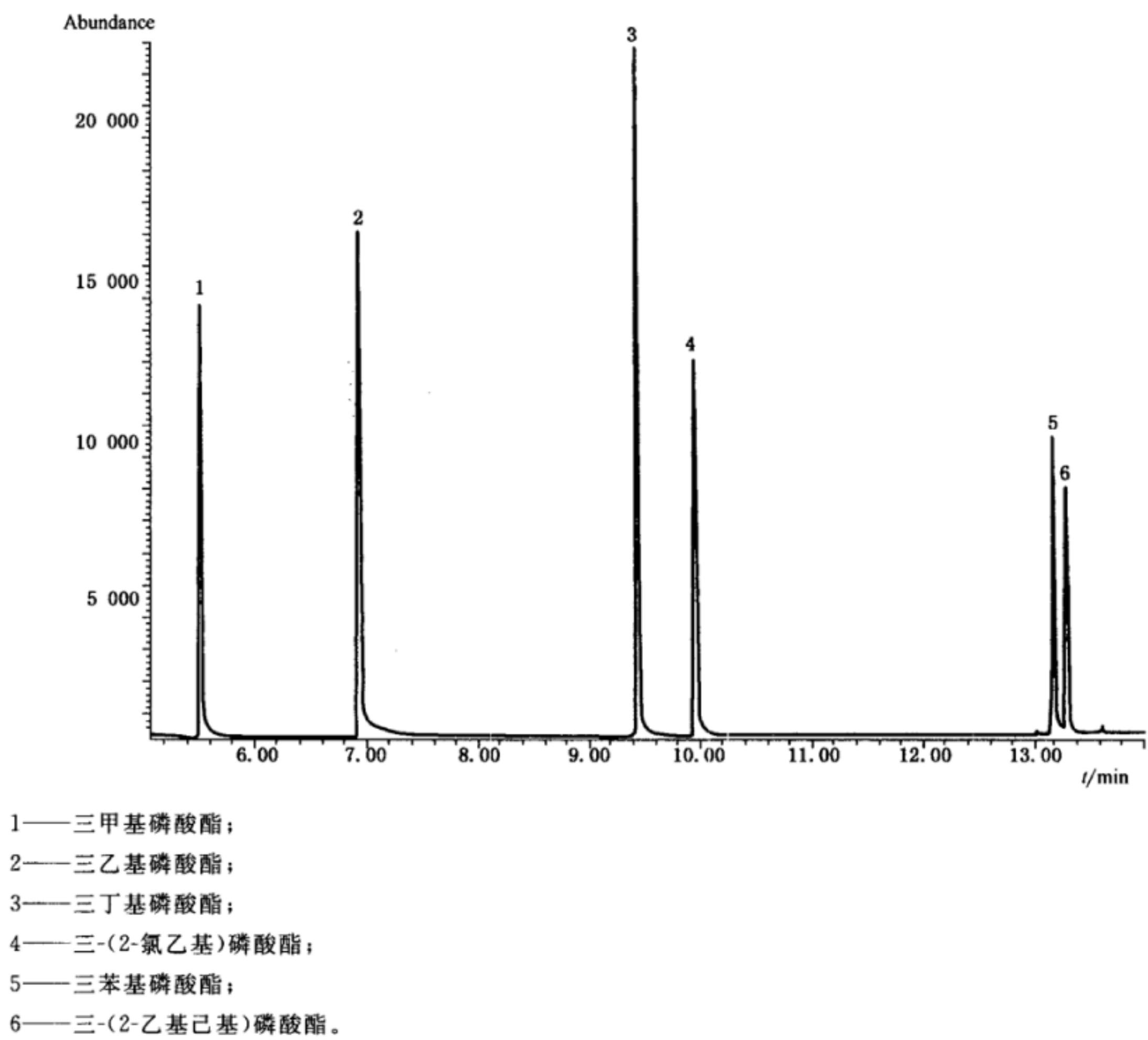
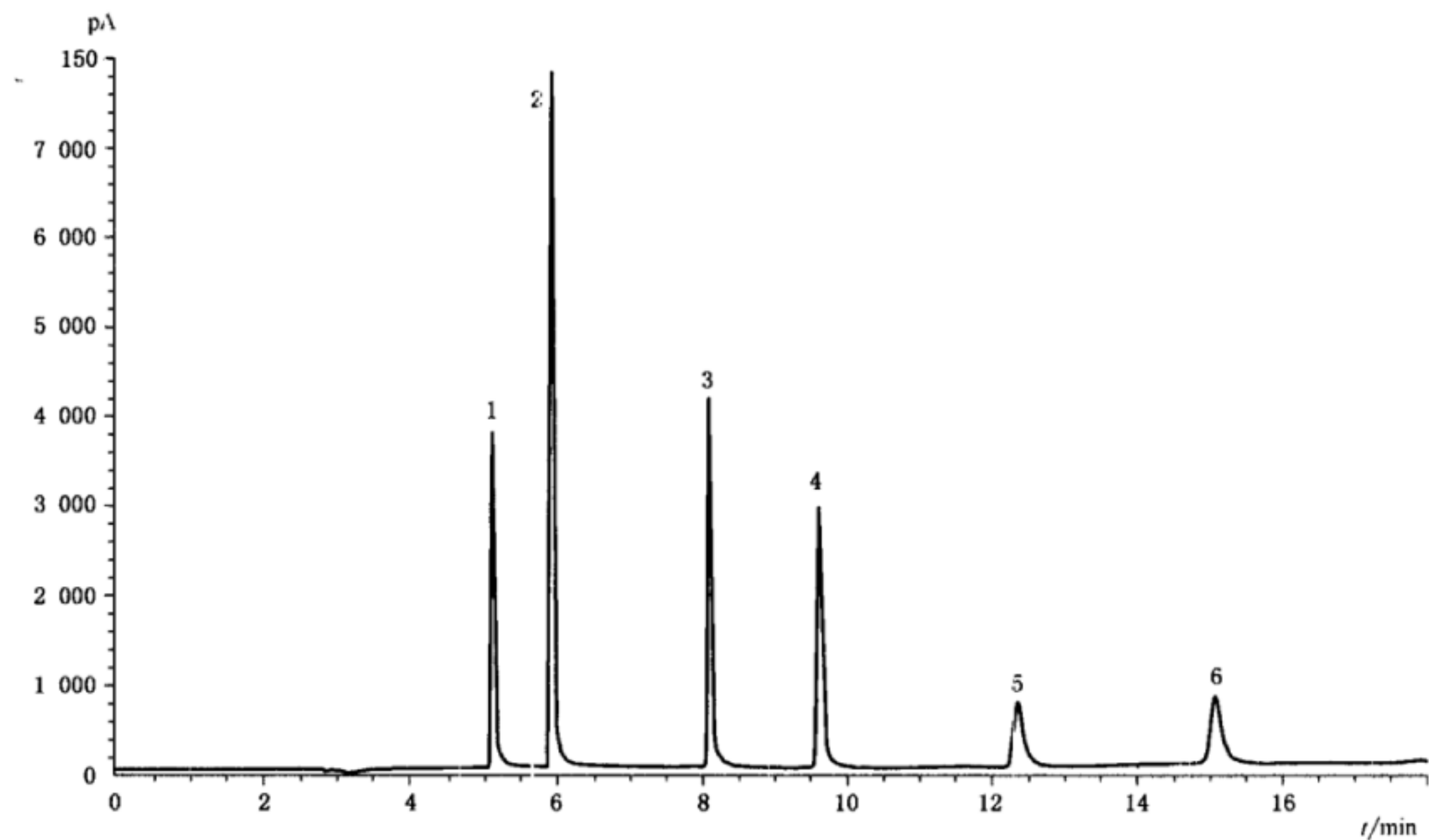


图 B. 1 六种磷酸酯标准溶液的气相色谱-质谱选择离子监测图

附 录 C
(资料性附录)
六种磷酸酯标准溶液的气相色谱图



- 1——三甲基磷酸酯；
- 2——三乙基磷酸酯；
- 3——三丁基磷酸酯；
- 4——三-(2-氯乙基)磷酸酯；
- 5——三-(2-乙基己基)磷酸酯；
- 6——三苯基磷酸酯。

图 C.1 六种磷酸酯标准溶液的气相色谱图



SN/T 3352-2012

版权专有 侵权必究

*

书号:155066·2-25189

定价: 16.00 元