



# 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3621—2013

---

## 玩具材料中三(2-氯乙基) 磷酸酯的测定 GC-MS 法

Determination of tris (2-chloroethyl) phosphate in toy materials—  
Gas chromatography—Mass spectrography

2013-08-30 发布

2014-03-01 实施

---

中 华 人 民 共 和 国  
国家质量监督检验检疫总局 发 布

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 和 GB/T 20001.4—2001 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

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：中华人民共和国广东出入境检验检疫局、中华人民共和国上海出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：蚁乐洲、兰顺杰、杨丹华、杨荣静、李金玲、黄理纳、刘伟红、简妙娟、周懿琦、张锐波、潘沛鸿。

## 玩具材料中三(2-氯乙基) 磷酸酯的测定 GC-MS 法

### 1 范围

本标准规定了玩具材料中三(2-氯乙基)磷酸酯的气相色谱质谱联用的检测方法。

本标准适用于玩具及儿童用品中聚氨酯(PU)或者聚氯乙烯(PVC)材料的三(2-氯乙基)磷酸酯的测定。

### 2 原理

采用丙酮/四氢呋喃混合溶剂对试样中的三(2-氯乙基)磷酸酯进行超声波提取,提取液使用气相色谱/质谱联用仪(GC/MS)测定,外标法定量。

### 3 试剂和材料

除非另有规定,仅使用分析纯及以上的试剂。

#### 3.1 丙酮

#### 3.2 四氢呋喃

#### 3.3 丙酮/四氢呋喃混合溶液:1:1(体积比)

#### 3.4 三(2-氯乙基)磷酸酯标准品(CAS号 115-96-8):纯度不低于 97%

3.5 标准储备溶液:准确称取三(2-氯乙基)磷酸酯标准品(3.4)(精确至 0.1 mg),用丙酮/四氢呋喃混合溶液(3.3)配制成 500 mg/L 的储备液,于 4℃冰箱中避光保存。

3.6 标准工作溶液:将标准储备溶液(3.5)用丙酮/四氢呋喃混合溶液逐级稀释至 0.5 mg/L,1.0 mg/L,2.0 mg/L,5.0 mg/L 的标准工作溶液,于 4℃冰箱中避光保存。

### 4 仪器和设备

4.1 气相色谱/质谱联用仪(GC/MSD):带 EI 源。

4.2 超声波:最大功率不低于 1 400 W,带温度控制功能。

4.3 微孔过滤器(有机相):孔径 0.45 μm。

4.4 容器:50 mL 的具塞玻璃瓶。

4.5 分析天平:感量为 0.1 mg。

### 5 分析步骤

#### 5.1 制备

将有代表性的试样剪成约 2 mm×2 mm 以下碎片,混匀。称取约 1 g(精确至 1 mg)试样两份(供平行测定用)。

5.2 处理

将试样置于 50 mL 的具塞玻璃瓶中(4.4),加入 20 mL 丙酮/四氢呋喃混合溶液(3.3),置于超声波中(4.2),超声提取 1 h。

取试液经微孔过滤器(4.3)过滤后,进行气相色谱-质谱分析。

5.3 空白实验

除不加试样外,按 5.2 进行处理。

5.4 气相色谱/质谱测定(GC/MS)

5.4.1 气相色谱/质谱条件

所设定的仪器参数应保证被测组分与其他组分能够得到有效的分离,已被证明是可行的,仅作为参考的参数如下:

- a) 色谱柱:HP-5 MS 柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm,或相当者;
- b) 进样口温度:280 ℃;
- c) 色谱质谱接口温度:280 ℃;
- d) 进样方式:不分流进样;
- e) 载气:氦气,纯度≥99.999%;控制方式:恒流;流速:1.5 mL/min;
- f) 程序升温:50 ℃保持 1 min 后,以 30 ℃/min 的速度上升到 280 ℃,保持 5 min;
- g) 进样量:1 μL;
- h) 离子源:EI 源;
- i) 电离能量:70 eV;
- j) 扫描方式:全扫描的总离子流图(TIC)定性,选择离子监测(SIM)定量;
- k) 四极杆温度:150 ℃;
- l) 离子源温度:230 ℃;
- m) 溶剂延迟时间:2 min。

5.4.2 定性分析

根据试液中被测物含量情况,选取浓度相近的标准工作溶液,标准工作溶液和待测试液中三(2-氯乙基)磷酸酯的响应值均应在仪器检测的线性范围内,若试液的检测响应值超过线性范围,要适当稀释后测定。

如果试液的色谱峰的保留时间与标准工作溶液相差不超过 0.5%,并且在扣除背景后的样品质谱图中,所有选择离子均出现,而且其丰度比与标准品的丰度比相一致(相对丰度>50%,允许±10%的偏差;相对丰度在 20%~50%之间,允许±15%的偏差;相对丰度在 10%~20%之间,允许±20%的偏差;相对丰度≤10%,允许±50%的偏差),则可判断样品中存在三(2-氯乙基)磷酸酯。

注:在 5.4.1 中所列的 GC-MS 工作条件下,三(2-氯乙基)磷酸酯的保留时间及选择离子及其丰度比参见表 1;总离子流色谱图和质谱图参见附录 A。

表 1 GC-MS 测定参数

中文名	英文名	CAS 号	化学分子式	保留时间 min	选择离子 <i>m/z</i>	丰度比
三(2-氯乙基) 磷酸酯	Tris (2-chloroethyl) phosphate	115-96-8	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	4.51	63,249*, <u>143</u> ,251	100:36:25:23
注:选择离子中的数字带*的是第一定量离子,带下划线的是第二定量离子。						

### 5.4.3 定量分析

本标准采用外标法对三(2-氯乙基)磷酸酯进行定量分析。在色谱图中,选取适当的定量选择离子(参见表 1)进行峰面积积分,按公式(1)计算样品中三(2-氯乙基)磷酸酯的含量。

## 6 结果计算

样品中三(2-氯乙基)磷酸酯的含量按式(1)计算,取两次测定结果的平均值,结果保留至个位数。

$$X_i = \frac{(c_s - c_B) \times V \times D}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$X_i$  ——试样中三(2-氯乙基)磷酸酯的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

$c_s$  ——试液中三(2-氯乙基)磷酸酯的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$c_B$  ——空白中三(2-氯乙基)磷酸酯的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$V$  ——加入丙酮/四氢呋喃混合溶液的体积,单位为毫升(mL);

$D$  ——稀释倍数;

$m$  ——试样质量,单位为克(g)。

## 7 测定低限、回收率和精密度

本方法的测定低限为:1 mg/kg。

在试样中定量加入适当的已知浓度的标准溶液,按上述检测步骤 5 进行回收率分析,本标准聚合物中的三(2-氯乙基)磷酸酯回收率为 88%~109%。

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 20%,在 95%的置信度为前提。

本标准的精密度参见附录 B。

SN/T 3621—2013

附录 A  
(资料性附录)

三(2-氯乙基)磷酸酯的色谱图和质谱图

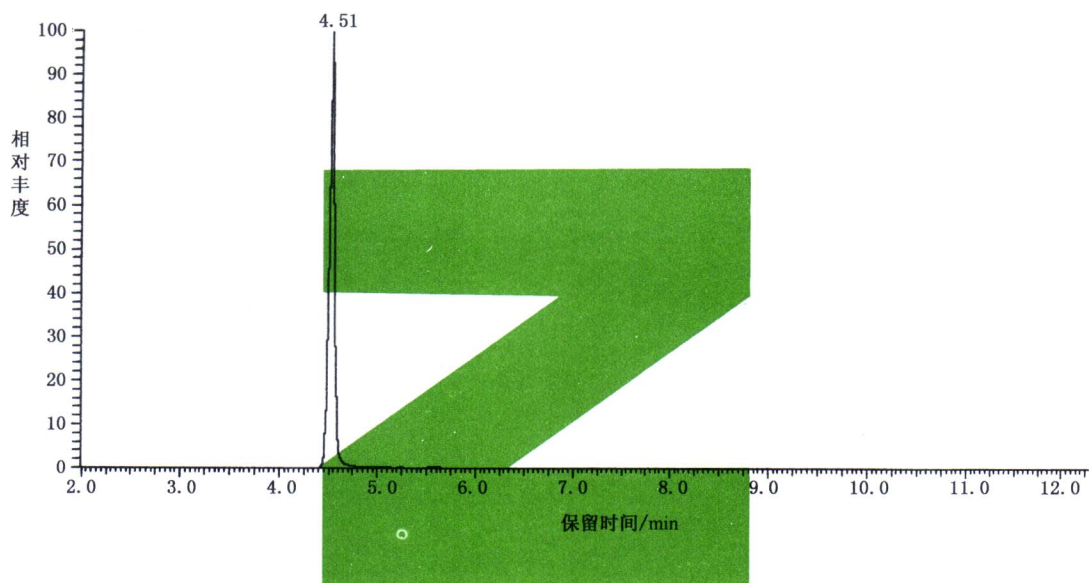


图 A.1 三(2-氯乙基)磷酸酯的 GC-MS 的总离子流色谱图(TIC)

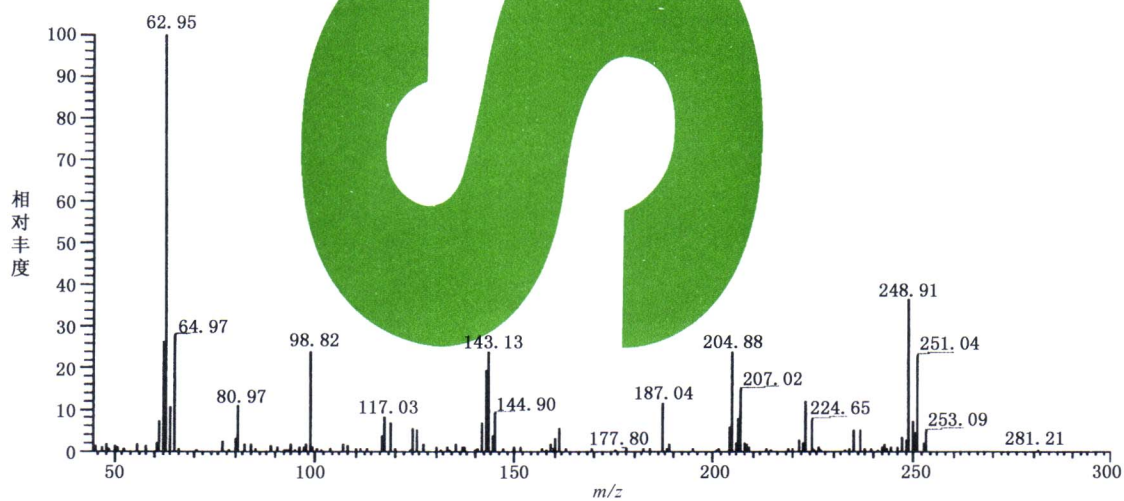


图 A.2 三(2-氯乙基)磷酸酯的 GC-MS 的质谱图

附 录 B  
(资料性附录)  
精 密 度

选取有代表性的 PVC 和 PU 塑料玩具样品,在 6 间实验室中按照本标准进行测试,并对实验室间试验结果按照 GB/T 6379.1《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 1 部分:总则和定义》和 GB/T 6379.2《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》进行统计分析,数据如表 B.1 所示。

表 B.1 实验室间三(2-氯乙基)磷酸酯试验数据的统计

样品编号	X	S <sub>r</sub>	CV <sub>r</sub>	r	S <sub>R</sub>	CV <sub>R</sub>	R
	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg
PVC-H	983	61	6.2	171	102	10.4	286
PU-L	20.8	1.1	5.4	3.1	2.5	12.3	7.1
<p>注:符号说明</p> <p>X——平均值;</p> <p>S<sub>r</sub>——重复性标准差;</p> <p>CV<sub>r</sub>——重复性变异系数;</p> <p>r——重复性限=2.8×S<sub>r</sub>;</p> <p>S<sub>R</sub>——再现性标准差;</p> <p>CV<sub>R</sub>——再现性变异系数;</p> <p>R——再现性限=2.8×S<sub>R</sub>。</p>							