



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3787—2014

进出口纺织品中三-(1-氮杂环丙基) 氧化膦和 5 种磷酸酯类阻燃剂的测定 液相色谱-串联质谱法

Determination of TEPA and 5 phosphate flame retardants in textiles for
import and export—LC-MS/MS method

2014-01-13 发布

2014-08-01 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 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：中华人民共和国浙江出入境检验检疫局检验检疫技术中心。

本标准主要起草人：吴刚、赵珊红、裘慧、吴俭俭、郭方龙、王力君、张明誉。

进出口纺织品中三-(1-氮杂环丙基) 氧化膦和 5 种磷酸酯类阻燃剂的测定 液相色谱-串联质谱法

警告:使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了纺织品中三-(1-氮杂环丙基)氧化膦和 5 种磷酸酯类阻燃剂(参见附录 A)的液相色谱-串联质谱测定方法。

本标准适用于各类纺织品及其制品。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 原理

样品经甲醇超声提取,提取液经浓缩和定容后,用液相色谱-串联质谱测定,外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有规定,所用试剂均为色谱纯,色谱用水符合 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 甲醇。

4.2 乙腈。

4.3 乙酸铵。

4.4 超纯水。

4.5 氯化钠(分析纯)。

4.6 乙酸铵-乙腈水溶液(5 mmol/mL):准确称取 0.385 0 g 乙酸铵(4.3)和 10 mL 乙腈(4.2),用水溶解,转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水定容。

4.7 三-(1-氮杂环丙基)氧化膦(TEPA)标准品:纯度 $\geq 97.0\%$ 。

4.8 磷酸三(2-二氯丙基)酯(TCPP)标准品:纯度 $\geq 99.5\%$ 。

4.9 磷酸三(β -氯乙基)酯(TCEP)标准品:纯度 $\geq 98.5\%$ 。

4.10 磷酸三(2,3-二溴丙基)酯(TRIS)标准品:纯度 $\geq 95.0\%$ 。

4.11 磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯(TDCP)标准品:纯度 $\geq 99.0\%$ 。

4.12 双(2,3-二溴丙基)磷酸酯(DDBPP)标准品:纯度 $\geq 90.0\%$ 。

4.13 标准储备溶液:分别准确称取适量的标准品(4.7~4.12),分别用乙腈(4.2)配制成浓度约为1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的储备溶液;再各取适量上述储备溶液,用乙腈配制成混合标准储备溶液,其中TEPA、TCEP、TCP的浓度均为5 $\mu\text{g/mL}$;DDBPP和TDCP的浓度均为10 $\mu\text{g/mL}$;TRIS的浓度为20 $\mu\text{g/mL}$ 。

注:在4℃冰箱中避光保存条件下,标准储备溶液的有效期均为6个月。

4.14 混合标准工作溶液:分别移取适量混合标准储备液(4.13),用乙酸铵-乙腈水溶液(4.6)稀释,配制成混合标准工作液,其中TEPA、TCEP、TCP的浓度分别为0.1 $\mu\text{g/mL}$ 、0.3 $\mu\text{g/mL}$ 、0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、0.7 $\mu\text{g/mL}$ 、0.9 $\mu\text{g/mL}$;DDBPP和TDCP的浓度分别为0.2 $\mu\text{g/mL}$ 、0.6 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、1.4 $\mu\text{g/mL}$ 、1.8 $\mu\text{g/mL}$;TRIS的浓度分别为0.4 $\mu\text{g/mL}$ 、1.2 $\mu\text{g/mL}$ 、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 、2.8 $\mu\text{g/mL}$ 、3.6 $\mu\text{g/mL}$ 。

注:在4℃冰箱中避光保存条件下,混合标准工作溶液有效期为1周,最好现配现用。

5 仪器设备

5.1 液相色谱-串联质谱联用仪,带电喷雾离子源(ESI)。

5.2 液相色谱柱:Acquity UPLC® BEH, C_{18} , 1.7 μm , 2.1 mm \times 100 mm,或相当者。

5.3 超声波发生器:工作频率为40 kHz。

5.4 旋转真空蒸发器。

5.5 分析天平:感量为0.000 1 g与0.01 g。

5.6 涡旋仪。

5.7 提取器:带螺旋盖的玻璃管,50 mL。

5.8 有机相过滤膜:0.22 μm 。

5.9 平底烧瓶及量筒等玻璃器皿。

6 分析步骤

6.1 试样制备

取有代表性的样品,将其剪碎成约5 mm \times 5 mm小片,混匀。

6.2 提取

称取1.0 g上述剪碎样品(6.1),精确至0.01 g,置于带螺旋盖的玻璃提取器(5.7)中,先加入1 g氯化钠(4.5),再加入20 mL甲醇(4.1),使所有试样浸没于液体中,将反应器密封后,在超声波发生器(5.3)中超声提取30 min,将提取液转入平底烧瓶中。再加入20 mL甲醇(4.1)重复超声提取10 min,合并两次提取液。

6.3 浓缩

将提取液在40℃水浴中减压浓缩近干,然后用 N_2 吹干,加入2.0 mL乙腈(4.2),涡旋溶解残渣,用0.22 μm 滤膜过滤后,取100 μL 滤液,用乙酸铵-乙腈水溶液(4.6)将其混匀定容至1 mL,供液相色谱-串联质谱分析用。

6.4 液相色谱-串联质谱分析

由于测试结果取决于所使用仪器,因此不可能给出色谱分析的通用参数。设定的参数应保证色谱测定时被测组分与其他组分能够得到有效的分离,下面给出的参数证明是可行的:

a) 液相色谱条件

- 1) 色谱柱:Acquity UPLC®BEH C₁₈,1.7 μm,2.1 mm×100 mm,或相当者;
- 2) 流速:0.3 mL/min;
- 3) 柱温:40 ℃;
- 4) 进样体积:5 μL;
- 5) 流动相 A:乙腈,流动相 B:5 mmol/mL 乙酸铵溶液;
- 6) 梯度洗脱程序见表 1。

表 1 液相色谱梯度洗脱程序表

时间 min	流动相 A %	流动相 B %
0	10	90
1	10	90
3	60	40
5	70	30
6	100	0
6.1	10	90

b) 质谱条件

- 1) 离子源:电喷雾离子源(ESI);
- 2) 检测方式:正负离子多反应监测(MRM)模式;
- 3) 毛细管电压:3.0 kV(正/负离子);
- 4) 离子源温度:110 ℃;
- 5) 脱溶剂气温度:380 ℃;
- 6) 脱溶剂气(N₂)流速:600 L/h;
- 7) 锥孔反吹气(N₂)流速:50 L/h;
- 8) 碰撞气(Ar)流速:0.16 mL/min;
- 9) 其他质谱条件参见附录 B。

6.5 定性分析

在相同试验条件下,样品中待测物与同时检测的标准物质具有相同的保留时间,且样品定性离子的相对丰度与浓度接近的标准溶液谱图中对应的定性离子的相对丰度进行比较,若偏差不超过表 2 规定的范围,则可判定为样品中存在对应的待测物。

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

6.6 定量分析

外标法定量:根据样液中被测物质含量情况,选定浓度相近的标准工作溶液,对标准工作溶液与样液等体积参插进样测定,标准工作溶液和待测样液中,三-(1-氮杂环丙基)氧化磷和 5 种磷酸酯类阻燃

SN/T 3787—2014

剂的响应值均应在仪器的线性范围内。

注 1: 如果样液的检测响应值超出仪器检测的线性范围,可适当稀释后测定。

注 2: 在上述色谱条件下,三-(1-氮杂环丙基)氧化膦和 5 种磷酸酯类阻燃剂标准物的液相色谱-串联质谱总离子流图及多反应监测(MRM)质谱图参见附录 C。

7 结果计算

本方法测定结果以试样中阻燃剂 i 的检测结果显示,计算方法如式(1):

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V \times F}{A_{is} \times m} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X_i ——试样中阻燃剂 i 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_i ——试样提取液中阻燃剂 i 的峰面积(或峰高);

c_i ——标准工作溶液中阻燃剂 i 的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——样品萃取液定容体积,单位为毫升(mL);

F ——稀释因子;

A_{is} ——标准工作溶液中阻燃剂 i 的峰面积(或峰高);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

结果按 GB/T 8170 修约至小数点后两位。

8 测定低限

本方法中 TEPA、TCEP、TCPP 的测定低限均为 0.10 mg/kg;DDBPP 和 TDCP 的测定低限均为 0.20 mg/kg; TRIS 的测定低限为 0.40 mg/kg。

9 精密度

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试获得的两次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%。以大于这两个测定值的算术平均值的 20%的情况不超过 5%为前提。

10 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 使用的标准方法;
- b) 试验样品的详细描述;
- c) 试验结果;
- d) 试验日期;
- e) 试验中出现的异常情况;
- f) 与规定程序的偏离。

附 录 A
(规范性附录)

三-(1-氮杂环丙基)氧化膦和 5 种磷酸酯类阻燃剂化学信息

表 A.1 三-(1-氮杂环丙基)氧化膦和 5 种磷酸酯类阻燃剂化学信息表

中文名称	英文名称	缩写	化学文摘编号	化学分子式
三-(1-氮杂环丙基)氧化膦	tris-(aziridinyl)phosphine oxide	TEPA	545-55-1	C ₆ H ₁₂ N ₃ OP
双(2,3-二溴丙基)磷酸酯	bis(2,3-dibromopropyl)phosphate	DDBPP	5412-25-9	C ₆ H ₁₁ Br ₄ O ₄ P
磷酸三(β-氯乙基)酯	tris(2-chloroethyl)phosphate	TCEP	115-96-8	C ₆ H ₁₂ Cl ₃ O ₄ P
磷酸三(2-氯丙基)酯	tris(2-chloropropyl)phosphate	TCPP	13674-84-5	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P
三-(1,3-二氯异丙基)磷酸酯	tris-(1,3-dichloropropyl)phosphate	TDCP	13674-87-8	C ₉ H ₁₅ Cl ₆ O ₄ P
三(2,3-二溴丙基)磷酸酯	tris-(2,3-dibromopropyl)-phosphate	TRIS	126-72-7	C ₉ H ₁₅ Br ₆ O ₄ P

附录 B

(资料性附录)

三-(1-氮杂环丙基)氧化膦和 5 种磷酸酯类阻燃剂的质谱参数

表 B.1 三-(1-氮杂环丙基)氧化膦和 5 种磷酸酯类阻燃剂的质谱参数表

化合物	缩写	离子 极性	母离子 <i>m/z</i>	子离子 <i>m/z</i>	驻留时间 s	锥孔电压 V	碰撞电压 V
三-(1-氮杂环丙基)氧化膦	TEPA	+	173.88	130.73 *	0.1	30	14
				89.66	0.1	30	20
双(2,3-二溴丙基)磷酸酯	DDBPP	—	496.79	414.94 *	0.1	17	11
				334.99	0.1	17	14
磷酸三(β-氯乙基)酯	TCEP	+	284.81	222.76 *	0.1	30	14
				160.57	0.1	30	17
磷酸三(2-氯丙基)酯	TCPP	+	328.97	174.67 *	0.1	25	11
				98.11	0.1	25	20
三-(1,3-二氯异丙基)磷酸酯	TDCP	—	430.9	98.73 *	0.1	20	8
				208.84	0.1	20	11
三(2,3-二溴丙基)磷酸酯	TRIS	+	699.64	298.57 *	0.1	40	17
				498.86	0.1	40	14

注 1: * 离子用于定量。

注 2: 非商业性声明:附录 B 所列参数是在 Waters Acquity UPLC Quattro Premier XE 液相色谱-串联质谱仪完成的,此处列出试验用仪器型号仅是为了提供参考,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试不同厂家和型号的仪器。

附录 C

(资料性附录)

三-(1-氮杂环丙基)氧化膦和 5 种磷酸酯类阻燃剂的液相色谱-串联质谱色谱图和多反应监测质谱图

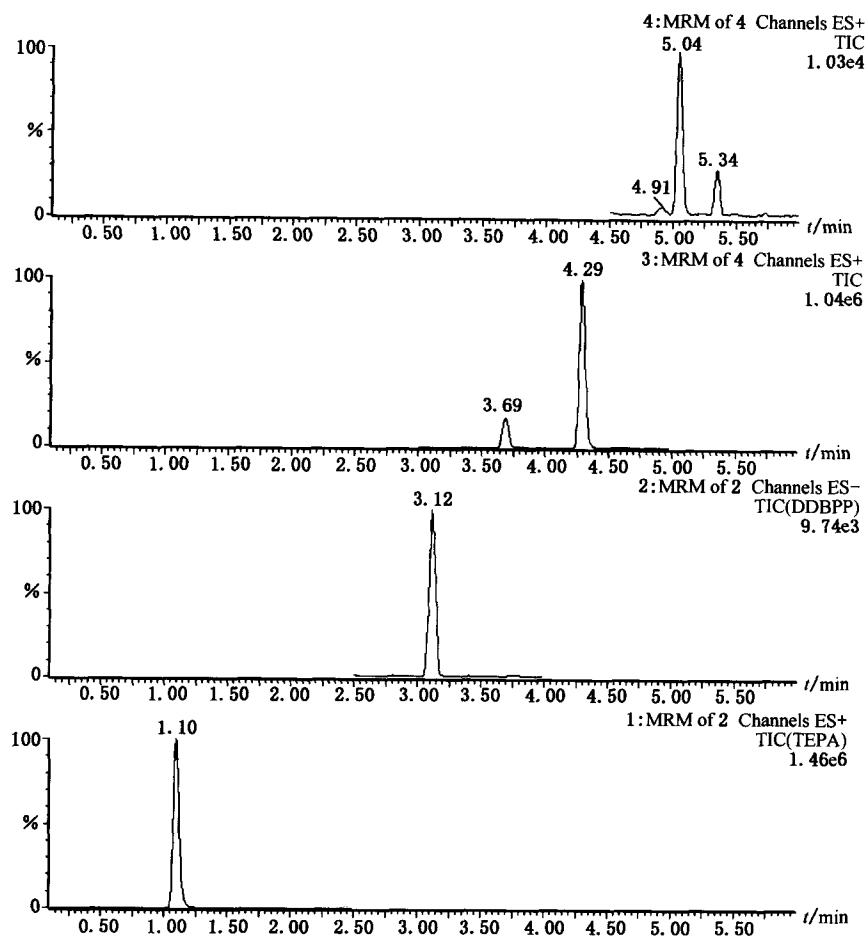


图 C.1 三-(1-氮杂环丙基)氧化膦和 5 种磷酸酯类阻燃剂的液相色谱-串联质谱色谱图

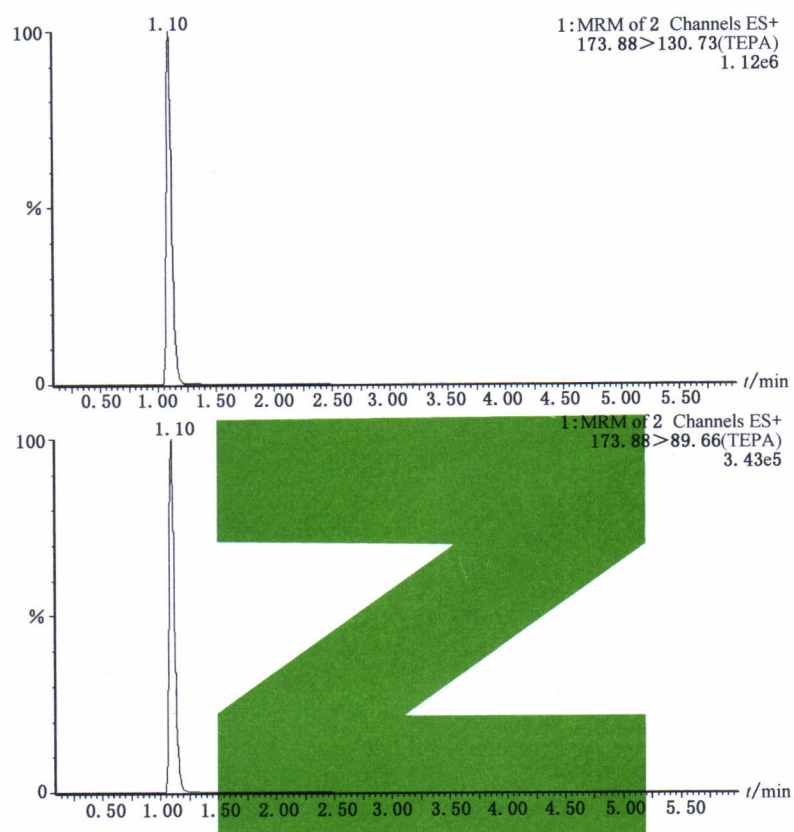


图 C.2 通道 1 的液相色谱-串联质谱多反应监测质谱图

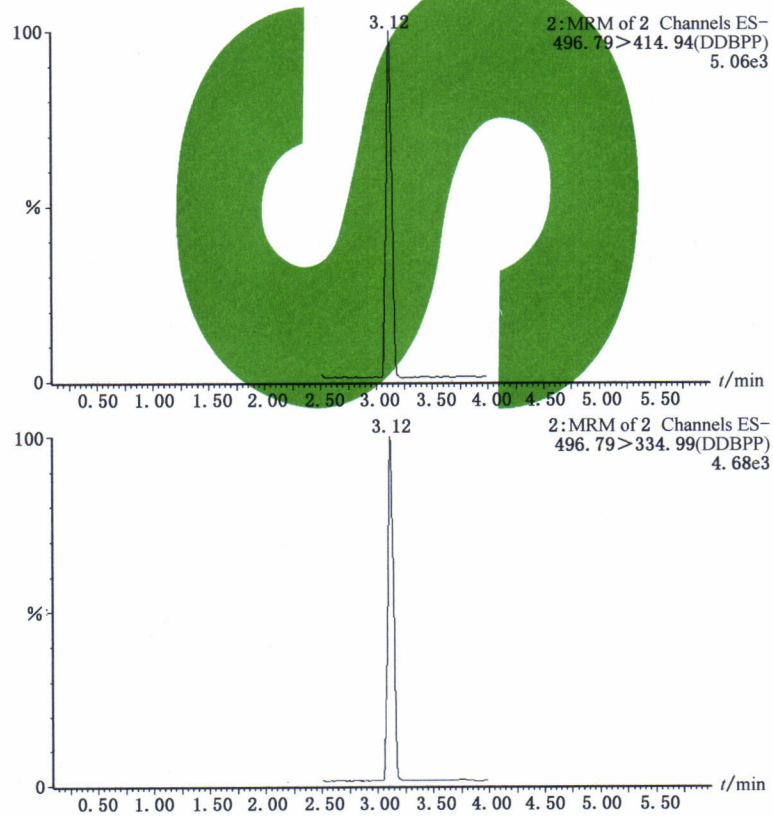


图 C.3 通道 2 的液相色谱-串联质谱多反应监测质谱图

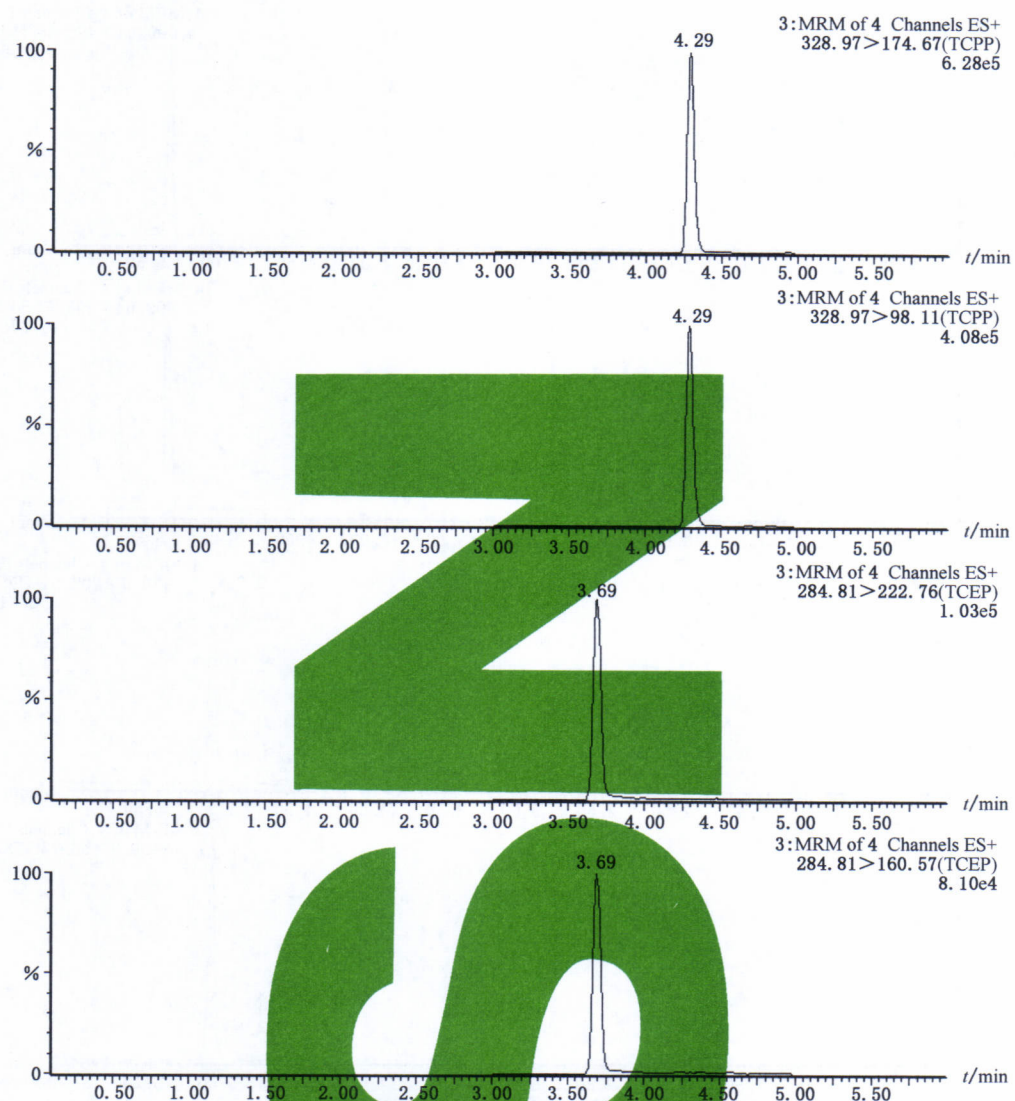


图 C.4 通道 3 的液相色谱-串联质谱多反应监测质谱图

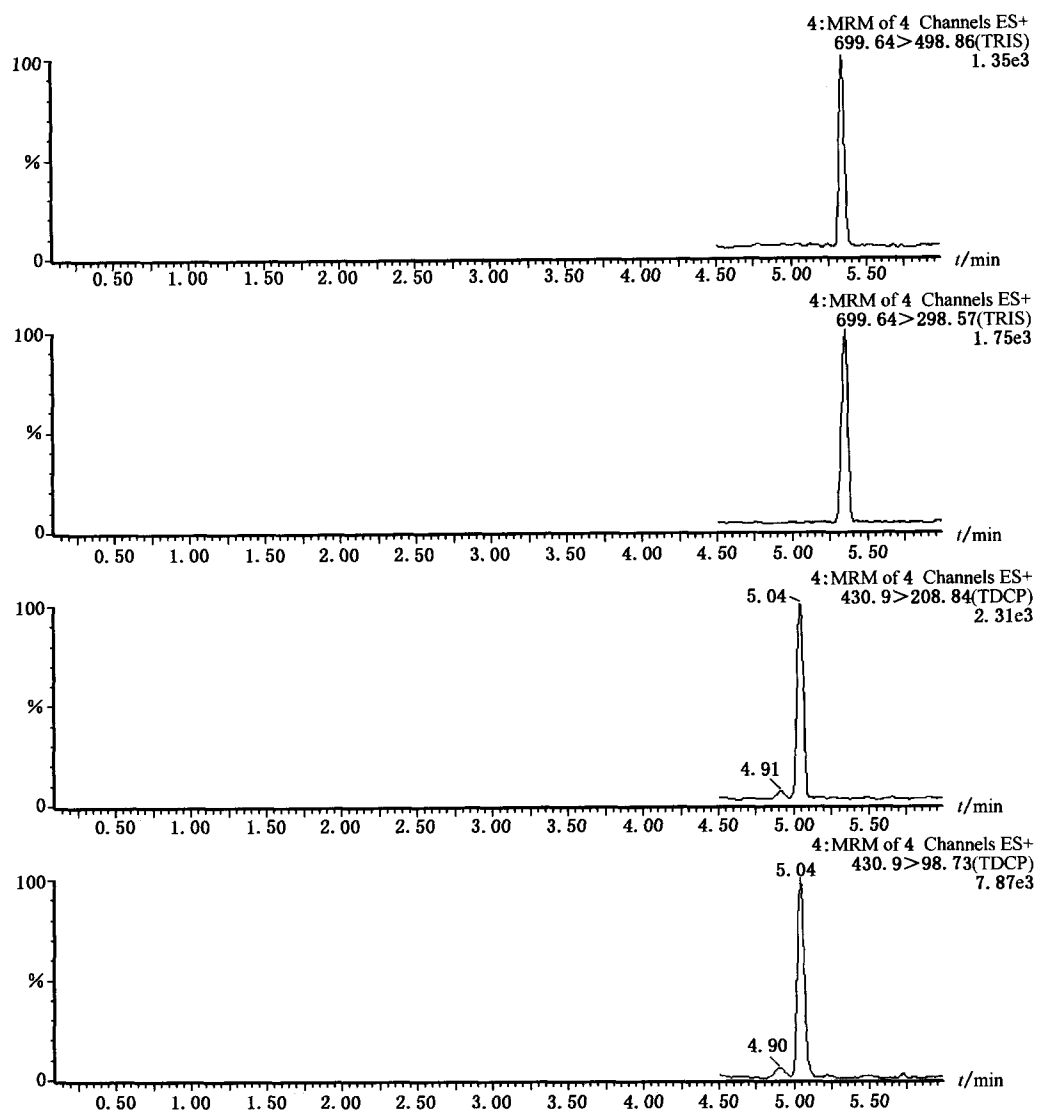


图 C.5 通道 4 的液相色谱-串联质谱多反应监测质谱图