



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3815—2014

橡胶和塑料制品中磷酸三(2-氯乙基) 酯的测定 气相色谱-质谱法

Determination of tris(2-chloroethyl)phosphate in the rubber and
plastic products—Gas chromatography-mass spectrometry 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。

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：中华人民共和国宁波出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：徐善浩、林振兴、邬蓓蕾、华正江、袁丽凤、罗川。

橡胶和塑料制品中磷酸三(2-氯乙基) 酯的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了橡胶和塑料制品中磷酸三(2-氯乙基)酯的气相色谱-质谱联用测定方法。
本标准适用于橡胶和塑料制品中磷酸三(2-氯乙基)酯的测定。

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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 方法提要

试样经乙酸乙酯超声提取后,用气相色谱-质谱联用仪测定和确证,外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有规定,仅使用分析纯及以上试剂。

4.1 乙酸乙酯。

4.2 磷酸三(2-氯乙基)酯标准物质(CAS号:115-96-8);纯度 $\geq 98\%$ 。

4.3 磷酸三(2-氯乙基)酯标准储备溶液(1 mg/mL):准确称取0.1 g(精确至0.1 mg)磷酸三(2-氯乙基)酯标准品(4.2),用乙酸乙酯(4.1)定容至100 mL容量瓶中,混匀。磷酸三(2-氯乙基)酯标准储备溶液应在4℃条件下保存,保存期为6个月。

4.4 磷酸三(2-氯乙基)酯标准工作溶液:准确移取适量磷酸三(2-氯乙基)酯标准储备液(4.3),用乙酸乙酯(4.1)逐级稀释,配制成浓度分别为0.1 $\mu\text{g/mL}$ 、0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 、5.0 $\mu\text{g/mL}$ 和10 $\mu\text{g/mL}$ 的系列标准工作溶液。磷酸三(2-氯乙基)酯标准工作溶液应在4℃条件下保存,保存期为3个月。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MSD):带EI源。

5.2 冷冻破碎机:带2 mm筛网。

5.3 超声波提取器:超声频率53 Hz。

5.4 分析天平:感量0.1 mg。

5.5 离心机。

5.6 离心试管:15 mL,具塞。

5.7 单标线移液管:10 mL,A级。

5.8 针式过滤头(尼龙):0.45 μm 。

5.9 一次性注射器:2 mL。

6 分析步骤

6.1 试样的制备和处理

选取代表性样品,剪碎成粒径小于 5 mm 的小块,再用冷冻破碎机(5.2)破碎成粒径小于 2 mm 的颗粒,从中称取约 0.5 g(精确至 0.1 mg)试样,置于离心试管(5.6)中,再用移液管(5.7)准确移入 10 mL 乙酸乙酯(4.1),充分混匀后于超声波提取器(5.3)中超声提取 60 min,离心,取上层清液经针式过滤头(5.8)过滤后,进行气相色谱-质谱分析。

注:对于不适合采用冷冻破碎的样品,可直接将其剪成颗粒大小约为 2 mm 的试样,提交检测。

6.2 气相色谱-质谱测定(GC-MSD)

6.2.1 气相色谱-质谱条件

由于测试结果取决于所使用仪器,因此不可能给出气相色谱-质谱分析的通用参数。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,下列给出的参数证明是可行的。

- a) 色谱柱:DB-5MS 柱,30 m×0.32 mm×0.25 μm,或相当者;
- b) 进样口温度:280 ℃;
- c) 进样方式:不分流进样,1 min 后开阀;
- d) 进样量:1 μL;
- e) 载气:氦气,纯度≥99.999%;流速:1.0 mL/min;
- f) 色谱柱温度:60 ℃保持 3 min,以 20 ℃/min 速率升 280 ℃保持 1 min;
- g) 色谱-质谱接口温度:280 ℃;
- h) 电离方式:EI;
- i) 电离能量:70 eV;
- j) 质量扫描范围:50 amu~350 amu;
- k) 扫描方式:选择离子扫描(SIM)和全扫描(Scan);
- l) 四极杆温度:150 ℃;
- m) 离子源温度:230 ℃;
- n) 溶剂延迟时间:5 min。

6.2.2 气相色谱-质谱分析及阳性结果确证

采用选择离子扫描模式对标准工作溶液(4.4)和待测样品溶液进行测定,根据选择离子色谱峰面积用外标法定量,如果待测样品溶液含量超出了线性范围,应适当稀释后进样。

在全扫描模式下,在上述气相色谱-质谱条件下,磷酸三(2-氯乙基)酯的总离子流色谱图、选择离子色谱图和质谱图参见附录 A。如果样品溶液与标准工作溶液的总离子流色谱图中,在相同保留时间有色谱峰出现,则根据表 1 中的定性离子对其确证。

表 1 磷酸三(2-氯乙基)酯的分子式、定性离子及定量离子

化学名称	分子式	特征碎片	
		参考定性离子(m/z)及丰度比	定量离子(m/z)
磷酸三(2-氯乙基)酯	$C_6H_{12}Cl_3O_4P$	249 : 205 : 143 = 100 : 50 : 47	249

6.3 空白试验

除不加试样外,按上述 6.1~6.2 测定步骤进行空白试验。

7 结果计算

试样中磷酸三(2-氯乙基)酯的含量按式(1)计算:

$$X = \frac{(c_1 - c_0) \times V \times f}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——试样中磷酸三(2-氯乙基)酯的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c_1 ——从校准曲线上得到的样品溶液中磷酸三(2-氯乙基)酯的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

c_0 ——从校准曲线上得到的空白溶液中磷酸三(2-氯乙基)酯的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——样品溶液的体积,单位为毫升(mL);

f ——稀释因子;

m ——样品的质量,单位为克(g)。

结果取两次测定的平均值,按照 GB/T 8170 保留至 3 位有效数字。

8 方法检测下限

本方法的检测下限为 1.0 mg/kg。

9 精密度

在重复条件下,两次独立测试结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

SN/T 3815—2014

附 录 A
(资料性附录)

1.0 $\mu\text{g/mL}$ 磷酸三(2-氯乙基)酯的全扫描总离子流色谱图、质谱图 and 选择离子色谱图

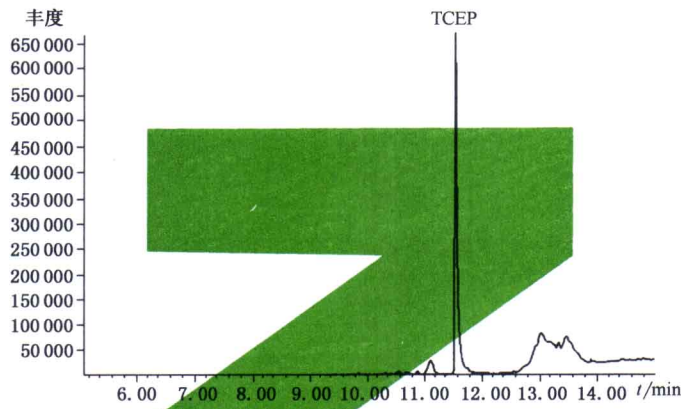


图 A.1 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 磷酸三(2-氯乙基)酯的全扫描总离子流色谱图

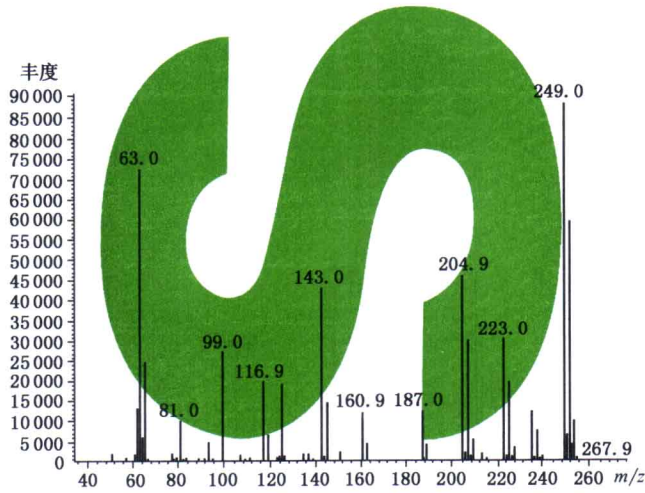


图 A.2 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 磷酸三(2-氯乙基)酯的质谱图

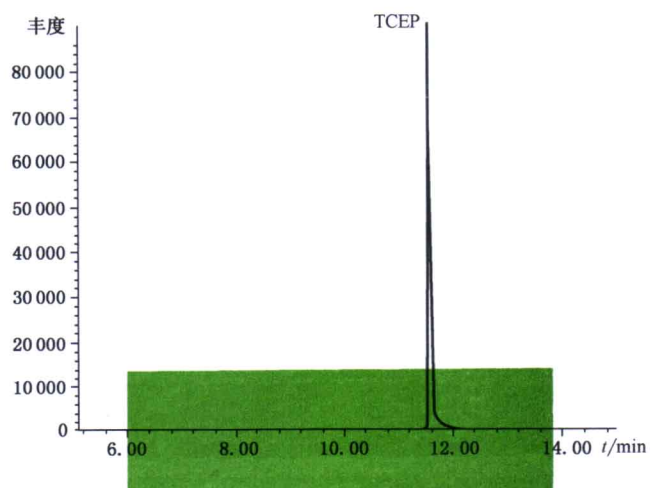


图 A.3 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 磷酸三(2-氯乙基)酯的选择离子色谱图