



# 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4502—2016

## 聚氨酯泡沫及其制品中三(1,3-二氯 异丙基)磷酸酯、三(2-氯乙基) 磷酸酯、三(2-氯丙基)磷酸酯的测定 气相色谱-质谱法

Determination of tri(2,3-dichloropropyl)phosphate, tris(2-carboxyethyl)phosphine and tris(chlorisopropyl)phosphate in polyurethane foams and its products—Gas chromatography-mass spectrometry

2016-06-28 发布

2017-02-01 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布  
国家质量监督检验检疫总局



## 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。

本标准主要起草单位：中华人民共和国山东出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：陶琳，王乐，刘胜，王辉，许宏民。



# 聚氨酯泡沫及其制品中三(1,3-二氯 异丙基)磷酸酯、三(2-氯乙基) 磷酸酯、三(2-氯丙基)磷酸酯的测定 气相色谱-质谱法

## 1 范围

本标准规定了聚氨酯泡沫及其制品中三(1,3-二氯异丙基)磷酸酯(TDCPP)、三(2-氯乙基)磷酸酯(TCEP)、三(2-氯丙基)磷酸酯(TCPP)的气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于聚氨酯泡沫及其制品中三(1,3-二氯异丙基)磷酸酯(TDCPP)、三(2-氯乙基)磷酸酯(TCEP)、三(2-氯丙基)磷酸酯(TCPP)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 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

## 3 方法提要

试样用丙酮索氏提取,提取液经 0.22  $\mu\text{m}$  有机滤膜过滤后,用气相色谱-质谱法(GC/MS)测定。根据其保留时间及质谱图定性,外标法定量。

## 4 试剂和材料

4.1 丙酮:色谱纯。

4.2 三(1,3-二氯异丙基)磷酸酯(TDCPP,CAS 号 13674-87-8):纯度 $\geq 97.0\%$ 。

4.3 三(2-氯乙基)磷酸酯(TCEP,CAS 号 115-96-8):纯度 $\geq 97.0\%$ 。

4.4 三(2-氯丙基)磷酸酯(TCPP,CAS 号 6145-73-9):50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  溶解于丙酮。

4.5 TDCPP 和 TCEP 的混合标准储备溶液(1 000  $\text{mg}/\text{L}$ ):准确称取 TDCPP(4.2)和 TCEP(4.3)标准品各 0.10 g(精确到 0.000 1 g),置于 100 mL 容量瓶中,用丙酮(4.1)定容至刻度。

4.6 TDCPP 和 TCEP 的混合标准中间液(50  $\text{mg}/\text{L}$ ):准确移取 5 mL 混合标准储备溶液(4.5),置于 100 mL 容量瓶中,用丙酮(4.1)定容至刻度,充分摇匀。

4.7 混合标准工作溶液:分别移取适量 TDCPP 和 TCEP 的混合标准中间液(4.6)和 TCPP 标准溶液(4.4),用丙酮(4.1)逐级稀释,配制成浓度分别为 0.1  $\text{mg}/\text{L}$ ,0.2  $\text{mg}/\text{L}$ ,0.5  $\text{mg}/\text{L}$ ,1.0  $\text{mg}/\text{L}$ ,2.0  $\text{mg}/\text{L}$  的混合标准工作溶液,现用现配。

4.8 有机滤膜:0.22  $\mu\text{m}$ 。

5 仪器与设备

- 5.1 气相色谱-质谱联用仪：配有电子轰击源(EI)。
- 5.2 索氏抽提器：100 mL。
- 5.3 分析天平：感量为 0.1 mg。

6 试样制备

取约 10 g 样品，将其制成 5 mm×5 mm 以下，混匀。

7 分析步骤

7.1 提取

称取经混匀后的样品约 0.2 g(精确到 0.000 1 g)，置于 100 mL 索氏抽提器(5.2)的纸筒中，加入 30 mL 丙酮(4.1)，抽提 3 h，每秒流速 1 滴~2 滴。冷却后，将提取液转移至 50 mL 容量瓶中，用 10 mL 丙酮(4.1)分三次清洗索氏抽提器的圆底烧瓶，合并提取液，用丙酮(4.1)定容至 50 mL。试液经有机滤膜(4.8)过滤后，供 GC-MS 测定。

7.2 测定

7.2.1 定性测定

参见附录 A 仪器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 1 规定的范围，则可判断样品中存在相应的被测物。

表 1 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

7.2.2 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(4.7)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，应用丙酮(4.1)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。在附录 A 的仪器条件下，三种磷酸酯标准溶液的气相色谱-质谱选择离子监测图参见附录 B 中图 B.1。

7.3 空白试验

除不加试样外，均按上述操作步骤进行。

8 结果计算

试样中每种磷酸酯的含量按式(1)进行计算：

$$\omega_i = \frac{K \times (c_i - c_0) \times V}{m}$$

.....( 1 )

式中：

$\omega_i$  ——样品中磷酸酯*i* 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；

*K* ——稀释倍数；

$c_i$  ——样品中磷酸酯*i* 的浓度,单位为毫克每升(mg/L)；

$c_0$  ——空白中磷酸酯*i* 的浓度,单位为毫克每升(mg/L)；

*V* ——定容体积,单位为毫升(mL)；

*m* ——样品质量,单位为克(g)。

计算结果以两次平行试验结果的算数平均值表示,保留到小数点后 1 位。

9 定量限

本方法对 TDCPP、TCEP 和 TCPP 的定量限分别为 5.2 mg/kg、2.8 mg/kg 和 1.6 mg/kg。

10 方法精密度

由 8 个实验室对 3 个水平的试样进行方法精密度试验,按照 GB/T 6379.2 进行统计,结果见表 2。

表 2 方法精密度

单位为毫克每千克

化合物	含量水平	重复性限 <i>r</i>	再现性限 <i>R</i>
TDCPP	50	4.2	6.2
	100	9.3	10.9
	150	14.3	15.6
TCEP	50	5.5	7.6
	100	12.1	16.4
	150	18.6	25.2
TCPP	50	3.5	3.8
	100	11.7	21.2
	150	20.0	38.6



附 录 A  
(资料性附录)  
仪 器 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。设计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:HP-5MS 毛细管柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm,或相当者;
- b) 程序升温:初始温度 100 ℃,保持 1 min,10 ℃/min 升至 250 ℃,10 ℃/min 升至 280 ℃,保持 3 min;
- c) 进样口温度:280 ℃;
- d) 色谱-质谱接口温度:280 ℃;
- e) 进样方式:不分流进样;
- f) 载气:氦气(纯度≥99.999%),1.0 mL/min 恒流;
- g) 进样量:1 μL;
- h) 电离源:EI;
- i) 电离能量:70 eV;
- j) 离子源温度:230 ℃;
- k) 四极杆温度:150 ℃;
- l) 溶剂延迟时间:3.5 min。
- m) 质量扫描方式:选择离子扫描模式(SIM);各化合物的选择离子信息参见表 A.1。

表 A.1 各化合物的选择离子信息

化合物	定量离子	定性离子
TDCPP	191	75、99、191
TCEP	249	63、143、249
TCPP	201	99、125、201



附 录 B  
(资料性附录)

三种磷酸酯标准溶液的气相色谱-质谱选择离子监测图

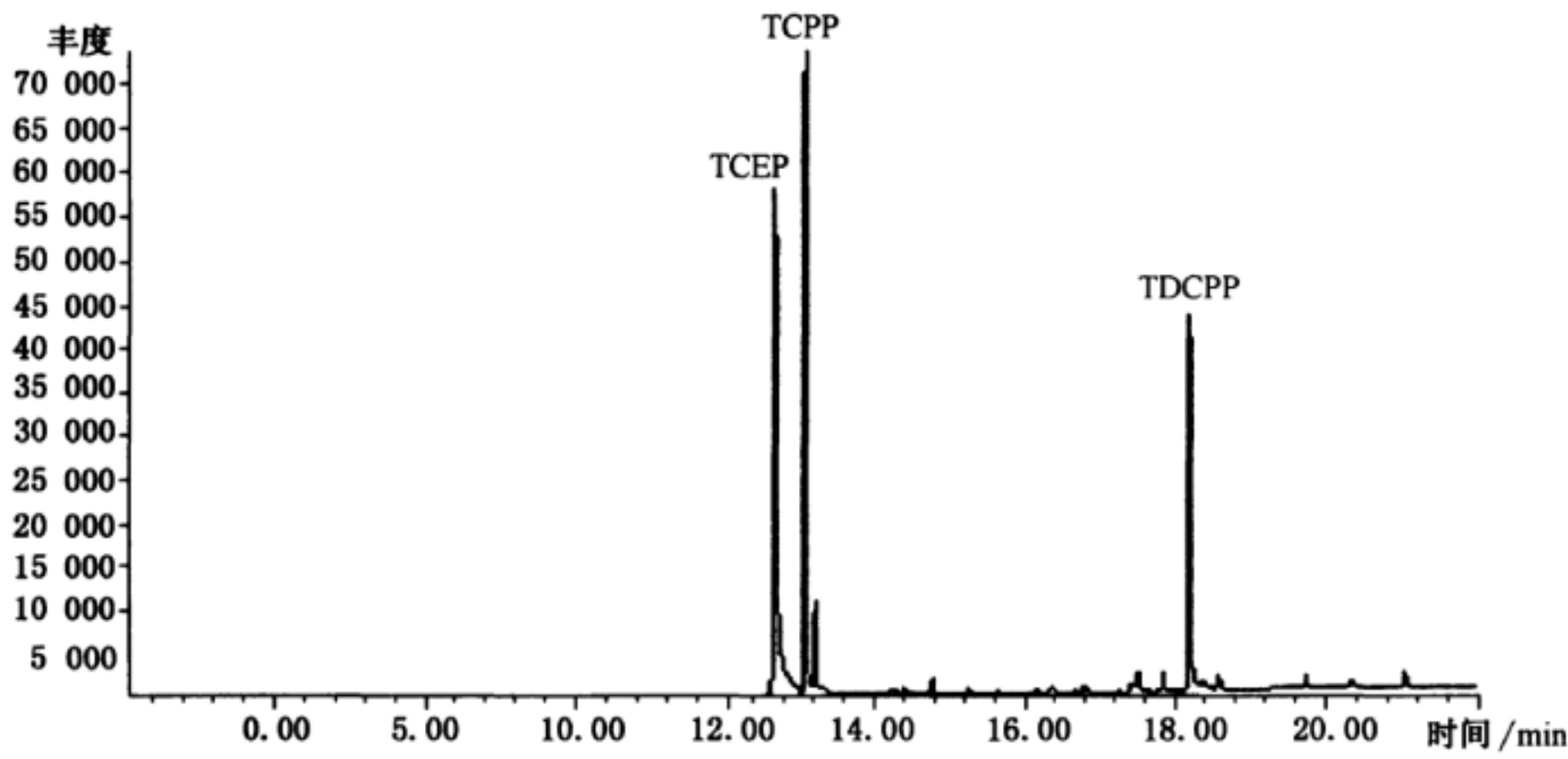


图 B.1 三种磷酸酯标准溶液的气相色谱-质谱选择离子监测图





中华人民共和国出入境检验检疫  
行 业 标 准  
聚氨酯泡沫及其制品中三(1,3-二氯  
异丙基)磷酸酯、三(2-氯乙基)  
磷酸酯、三(2-氯丙基)磷酸酯的测定  
气相色谱-质谱法

SN/T 4502—2016

\*

中国标准出版社出版  
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)  
北京市西城区三里河北街16号(100045)  
总编室:(010)68533533

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

\*

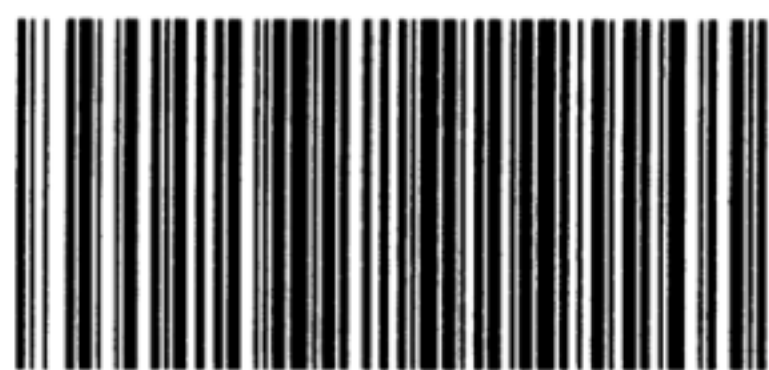
开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 12 千字

2017年3月第一版 2017年3月第一次印刷

印数 1—1 100

\*

书号: 155066·2-31137 定价 16.00 元



SN/T 4502-2016