

塑料及其制品中有机污染物分析方法 第3部分：三（2-氯乙基）磷酸酯的测定 气相色谱-质谱法

Methods of analysis for organic pollutants in plastics and plastic products
—Part 3: Determination of Tris(2-chloroethyl) phosphate
—Gas chromatography-mass spectrometry

地方标准信息服务平台

2017-11-15 发布

2017-12-15 实施

前 言

DB34/T 2979《塑料及其制品中有机污染物分析方法》共有 6 部分：

- 第 1 部分：对特辛基苯酚的测定 气相色谱-质谱法；
- 第 2 部分：甲酰胺的测定 气相色谱-质谱法；
- 第 3 部分：三（2-氯乙基）磷酸酯的测定 气相色谱-质谱法；
- 第 4 部分：26 种初级芳香胺的测定 液相色谱-串联质谱法；
- 第 5 部分：乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇二乙醚(EGME、EGEE、EGDEE)的测定 气相色谱-质谱法；
- 第 6 部分：1-甲基-2-吡咯烷酮的测定 高效液相色谱-串联质谱法。

本部分为 DB34/T 2979 的第 3 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分由阜阳市产品质量监督检验所提出。

本部分由安徽省再生材料标准化技术委员会归口。

本部分起草单位：阜阳市产品质量监督检验所、国家再生有色金属橡塑材料质量监督检验中心（安徽）、阜阳市食品药品检验检测中心。

本部分主要起草人：王伟、李彪、罗怀帮、谭波涛、陈淑琴、张岩岩、李凯强、郭骁、梁德华、陈志刚。

地方标准信息服务平台

塑料及其制品中有机污染物分析方法

第3部分：三（2-氯乙基）磷酸酯的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本部分规定了塑料及其制品中三（2-氯乙基）磷酸酯(TCEP)的气相色谱-质谱联用测定方法。本部分适用于塑料及其制品中三（2-氯乙基）磷酸酯(TCEP)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，仅所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

3 原理

塑料及其制品经粉碎后，用丙酮微波萃取法提取，提取液经过滤后，采用气相色谱-质谱联用法测定。采用特征选择离子监测扫描模式（SIM），以保留时间和定性离子碎片的丰度比定性，外标法定量。

4 试剂与材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为色谱纯，水应符合 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 试剂

丙酮(C₃H₆O)。

4.2 标准品

三（2-氯乙基）磷酸酯标准品(TCEP) (C₆H₁₂Cl₃O₄P, CAS号：115-96-8)，纯度 ≥99.0%。

4.3 标准溶液配制

4.3.1 TCEP 标准储备液(10 mg/mL)：称取 TCEP 标准品 1.0 g（精确至 0.0001 g）于 100 mL 容量瓶中，用丙酮溶解并定容，于 4℃ 冰箱内避光储存，有效期 3 个月。

4.3.2 TCEP 标准系列工作溶液：移取适量 TCEP 标准储备液，用丙酮逐级稀释，配制成浓度为 0.1 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L 的标准系列工作溶液，现配现用。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）：配有电子轰击电离源（EI）。

5.2 分析天平：感量为 0.0001 g 和 0.001 g。

- 5.3 微波萃取仪。
- 5.4 氮吹浓缩仪。
- 5.5 液氮冷冻粉碎机。
- 5.6 玻璃器皿。

注：所用玻璃器皿洗净后，用 GB/T 6682 规定的一级水淋洗 3 遍，丙酮浸泡 1 h，吹干或晾干备用。

6 分析步骤

6.1 试样制备

取 5 g~10 g 典型试样，用液氮冷冻粉碎机粉碎至粒径小于 1 mm，混匀后放入洁净玻璃瓶中备用。

6.2 提取

称取试样 1 g（精确至 0.001 g）于微波萃取管中，加入丙酮 20 mL，在 100℃下微波萃取 10 min，取出冷却至室温后过滤，移取全部滤液于 50 mL 容量瓶中，并用适量丙酮清洗残渣合并与容量瓶中，用丙酮定容（视三（2-氯乙基）磷酸酯的含量作相应的稀释或浓缩），混匀后过 0.45 μm 的有机相滤膜，进气相色谱-质谱仪分析。

6.3 空白试验

除不加试样外，均按 6.2 处理，进行 GC-MS 分析。

6.4 气相色谱—质谱条件

6.4.1 气相色谱参考条件

色谱柱：5% 苯基-甲基聚硅氧烷石英毛细管色谱柱或性能类似的分析柱，规格为：30 m×0.25 mm×0.25 μm。

进样口温度：250℃。

升温程序：初温 80℃，保持 1 min，以 10℃/min 升至 200℃，保持 2 min，然后以 20℃/min 升至 260℃，保持 7 min。

载气：氦气，纯度≥99.999%；流量 1.2 mL/min。

进样方式：不分流进样。

进样量：1 μL。

6.4.2 质谱参考条件

电离方式：电子轰击电离（EI）。

电离能量：70 eV。

传输线温度：280℃。

离子源温度：230℃。

监测方式：选择离子扫描模式（SIM），监测离子（m/z）249、63、99、143、205；相对丰度比为 249：63：99：143：205=100：120：45：66：68；定量离子（m/z）249。

溶剂延迟：5.0 min。

6.5 标准曲线制作

将系列标准工作液分别注入气相色谱-质谱联用仪中,测定相应的三(2-氯乙基)磷酸酯定量离子的峰面积,以标准工作液质量浓度为横坐标,以三(2-氯乙基)磷酸酯定量离子的峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

6.6 试样溶液测定

将试样溶液注入气相色谱-质谱联用仪中,得到三(2-氯乙基)磷酸酯定量离子的峰面积,根据标准曲线得到待测溶液中三(2-氯乙基)磷酸酯的质量浓度。

6.7 定性

试样待测液与标准品的选择离子在相同保留时间处($\pm 0.5\%$),并且对应质谱碎片离子的质荷比与标准品一致,其丰度比与标准品相比应符合表1的要求,可定性目标化合物。

三(2-氯乙基)磷酸酯标准物质的色谱图及质谱图见附录A。

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
允许的相对偏差/%	± 10	± 15	± 20	± 50

7 计算结果表述

试样中三(2-氯乙基)磷酸酯的含量 X (mg/kg) 按式(1)进行计算:

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

式中:

c —— 试样中三(2-氯乙基)磷酸酯的峰面积对应的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

c_0 —— 空白试样中三(2-氯乙基)磷酸酯的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V —— 试样定容体积,单位为毫升(mL);

K —— 稀释倍数;

m —— 试样质量,单位为克(g)。

注:计算结果保留三位有效数字。

8 精密度

本方法在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不超过算术平均值 20%。

9 其他

本方法三(2-氯乙基)磷酸酯检出限为 0.2 mg/kg, 定量限 0.6 mg/kg。

10 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容:

——试验对象;

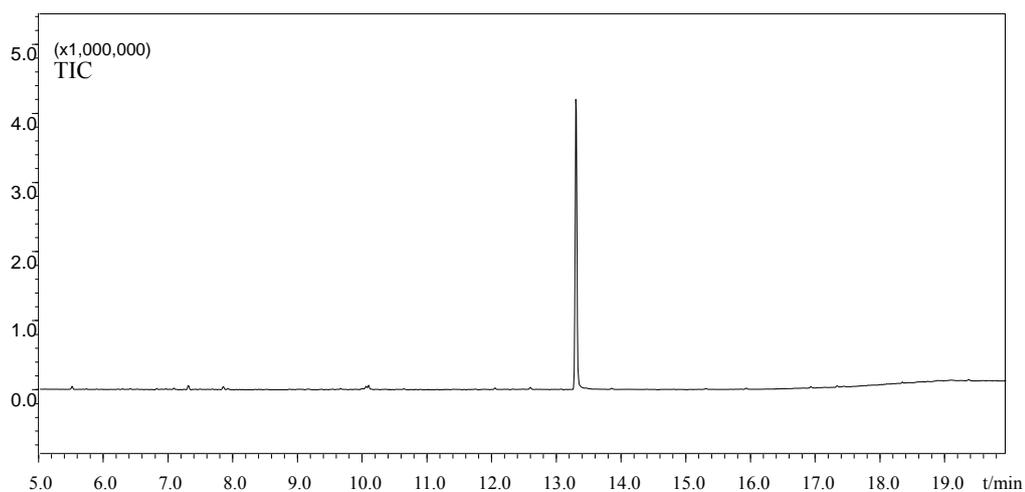
DB34/T 2979.3—2017

- 所使用的标准（包括发布或出版年号）；
- 所使用的方法（如果标准中包括几个方法）；
- 结果；
- 观察到的异常现象；
- 试验日期。

地方标准信息服务平台

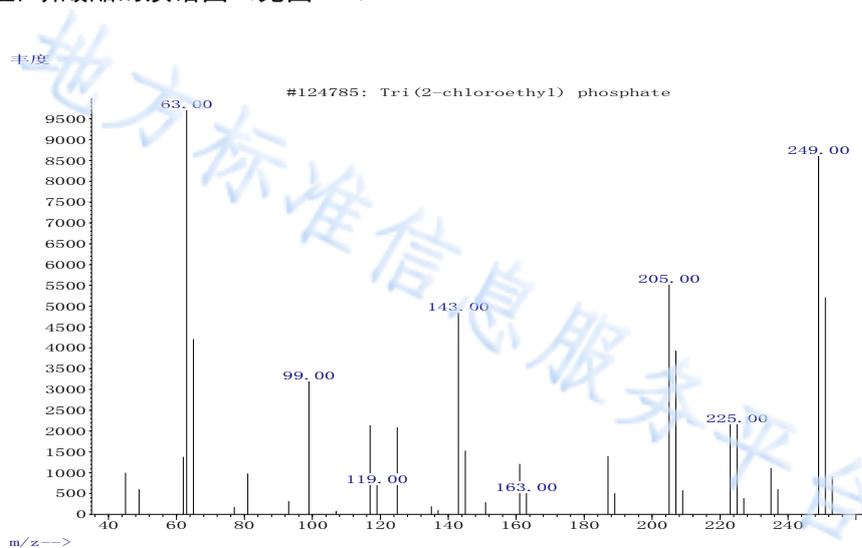
附录 A
(资料性附录)
三(2-氯乙基)磷酸酯的色谱图

A.1 三(2-氯乙基)磷酸酯标准品的GC-MS总离子流(TIC)色谱图(见图A.1)



图A.1 三(2-氯乙基)磷酸酯标准品的GC-MS总离子流(TIC)色谱图

A.2 三(2-氯乙基)磷酸酯的质谱图(见图A.2)



图A.2 三(2-氯乙基)磷酸酯的质谱图