

## 中华人民共和国建材与家居专业标准

T/CBMCA XXXX—XXXX

### 有机磷阻燃剂含量的测定

Determination of organic phosphorus flame retardant content in construction external  
insulation materials

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国建筑材料流通协会

发布



## 前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中国建筑材料流通协会提出并归口管理。

本文件负责起草单位：上海建科检验有限公司。

本文件参加起草单位：

本文件主要起草人：

本文件为首次发布。



# 有机磷阻燃剂含量的测定

## 1 范围

本标准规定了采用气相色谱-质谱联用法测定有机磷阻燃剂的术语和定义、原理、试件制备、试验步骤和试验报告等。

本标准适用于以聚苯乙烯、聚氨酯等聚合物作为绝热材料的建筑外保温材料中有机磷阻燃剂的测定。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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实验方法

GB/T 40908-2021 家具产品及其材料中禁限用物质测定方法阻燃剂

## 3 术语和定义

GB/T 4132界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**绝热材料** thermal insulation material

用于减少热传递的一类物质，其绝热性能决定于化学成分、物理结构或二者兼具。

### 3.2

**有机磷阻燃剂** organophosphate flame retardants;OPFRs

磷酸酯、膦酸酯、氧化膦、磷杂环化合物、缩聚磷酸酯和有机磷酸盐等具有阻燃性能的有机磷化合物。

[来源：GB/T 40908—2021，定义3.3]

## 4 原理

将样品的绝热层粉碎处理后，加入溶剂后采用超声波提取，所得溶液经浓缩后，使用气相色谱-质谱联用仪进行分析，以保留时间和质谱图定性，外标法定量。

## 5 试剂和材料

除非另有说明，所用试剂均为分析纯，试验用水应符合GB/T 6682中三级水的要求。

- 5.1 甲醇：色谱纯。
- 5.2 有机相过滤膜：孔径 0.22 μm。
- 5.3 具塞锥形瓶：约 100mL。
- 5.4 5 种有机磷阻燃剂标准物质，具体的名称和分子式见表 1。

表1 5种有机磷阻燃剂

序号	化合物名称	英文名称	英文缩写	CAS编号	化学分子式	纯度
1	三-(2-氯异丙基)氧化磷	tris(2-chloroisopropyl)phosphate	TCP	13674-84-5	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> C <sub>13</sub> O <sub>4</sub> P	>98%
2	三-(2-氯乙基)磷酸酯	Tris-(2-chloroethyl)phosphate	TCEP	115-96-8	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> C <sub>13</sub> O <sub>4</sub> P	>98%
3	三-(1,3-二氯丙基)磷酸酯	Tris-(1,3-dichloroisopropyl)phosphate	TDCP	13674-87-8	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> C <sub>16</sub> O <sub>4</sub> P	>95%
4	磷酸三乙酯	Triethyl phosphate	TEP	78-40-1	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P	>96%
5	三-(邻甲苯基)磷酸酯	tri-ortho-cresyl phosphate	TOCP	78-30-8	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P	>96%

5.5 有机磷阻燃剂标准储备液：准确称取适量的每种有机磷阻燃剂标准物质（5.4），使用甲醇（5.1），分别配制成标准储备溶液，浓度均为 100mg/L。在 0℃~4℃避光密封可保存 3 个月。也可直接采用有证标准溶液。

5.6 有机磷阻燃剂混合标准工作溶液：用甲醇配制混合标准工作溶液，并根据需要用甲醇逐级稀释成适用浓度的系列混合标准工作溶液，该系列混合标准工作溶液至少 5 个校准点，浓度为 1mg/L~10mg/L 之间，混合标准工作溶液应在 0℃~4℃避光密闭保存。

## 6 仪器设备

- 6.1 气相色谱-质谱联用仪（GC-MS），配有 EI 源。
- 6.2 超声波清洗机：配有控温器，振荡频率为 35kHz~45kHz。
- 6.3 粉碎机或类似设备：出料破碎粒径 ≤1mm。
- 6.4 比色管：25mL、50mL。
- 6.5 移液管：1mL、5mL、25mL。
- 6.6 电子天平：精度 1mg。

## 7 样品制备

7.1 从样品的绝热层取样，取样量不少于 10g，裁剪成约 10mm 的方块，混匀。

7.2 将裁剪后的样品用破碎机（6.3）破碎至粒径 $\leq 1\text{mm}$ ，混匀后室温下保存，备用。如样品质软，可使用液氮冷冻样品，再经破碎机破碎。

## 8 试验步骤

### 8.1 平行试验

所有试验均进行两次平行试验。

### 8.2 超声提取

使用电子天平（6.6）称取按7.2制备的样品0.2g（精确至0.1mg），置于具塞锥形瓶（5.3）中。用移液管（6.5）加入25mL甲醇，在超声波清洗机（6.2）中超声萃取30min，取上层清液通过有机滤膜（5.2）过滤，所得滤液用于阻燃剂的测定。

### 8.3 空白试验

除不加样品外，其他步骤与样品提取方法一致。

### 8.4 仪器分析

#### 8.4.1 仪器分析条件

根据所用GC-MS的性能和试样的实际情况选择适宜的测试条件。

由于测试结果取决于所用的仪器，因此不能给出色谱和质谱的普适参数，列于附录A中的的参数以被证明对测试是适用的。

#### 8.4.2 标准工作曲线的绘制

按照8.4.1的分析条件，先测定标准工作溶液，绘制工作曲线，以定量离子峰面积和浓度绘制标准工作曲线，标准工作曲线的线性相关系数不小于0.995。

#### 8.4.3 试样溶液测定

按照与建立标准工作曲线相同的分析条件测定按8.2制备的试样溶液。如果试样溶液与标准工作溶液在相同的保留时间有谱峰出现，则根据表2选择离子对其定性，以外标法定量。试样溶液中目标化合物响应值应在标准曲线的线性范围内，超出标准工作曲线最大浓度点，用甲醇稀释后再进行测定。从标准同时测定空白溶液。

表2 6中有机磷阻燃剂的参考定性离子及参考定量离子

化合物名称	参考定性离子 (m/z)	参考定量离子 (m/z)
TCPP	125, 157, 279	277
TCEP	143, 205, 63	249
TDCP	99, 191, 209	381
TEP	155, 127	155
TOCP	165, 181, 277	368

## 9 结果计算

根据提取离子色谱峰面积进行外标法定量分析。试样中有机磷阻燃剂的含量按式（1）计算：

$$X_i = \frac{C_i \times V \times f}{10000m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$X_i$ ——试样中每种有机磷阻燃剂的质量分数，单位为百分比（%）；

$C_i$ ——试样溶液中每种有机磷阻燃剂的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

$V$ ——试样溶液的定容体积，单位为毫升（mL）；

$f$ ——稀释倍数；

$m$ ——试样质量，单位为克（g）；

10000——换算系数。

按照上述公式计算试样中每种有机磷阻燃剂的含量，结果保留至小数点后一位。

## 10 检出限

每种有机磷阻燃剂的检出限为0.005%。

## 11 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 10%。

## 12 测试报告

测试报告应至少包括以下内容：

- a) 样品描述；
- b) 本标准的编号；
- c) 测试结果；
- d) 与本标准的任何偏离；
- e) 在测试过程中观察到的异常现象；
- f) 测试日期。

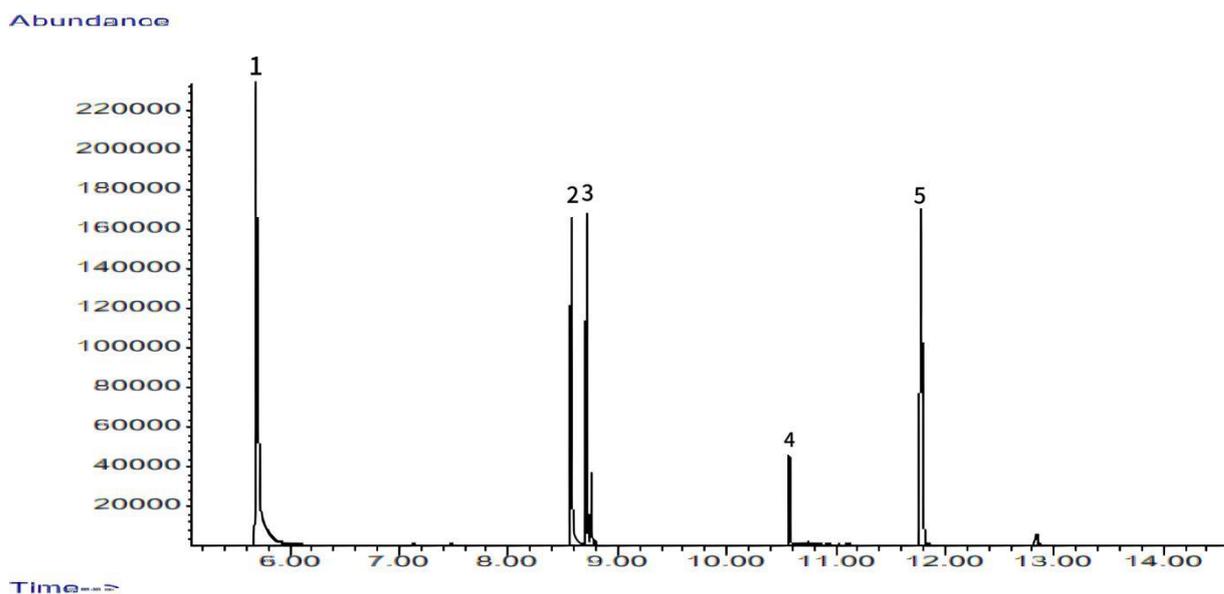
附录 A  
(资料性)  
气相色谱-质谱联用仪参考条件

### A.1 参考条件

- A.1.1 色谱柱：5%苯基/95%聚二甲基硅氧烷固定相毛细管柱，30m×0.25mm×0.25 μm或其他相当的色谱柱；
- A.1.2 载气：氦气，纯度≥99.999%；
- A.1.3 载气流量：1mL/min；
- A.1.4 进样方式：不分流进样，2.0min后开阀；
- A.1.5 进样口温度：280℃；
- A.1.6 进样量：1.0 μL；
- A.1.7 柱温：50℃保持2min，以30℃/min升温至280℃，保持5min；
- A.1.8 接口温度：300℃；
- A.1.9 电离方式：EI；
- A.1.10 电离能量：70eV；
- A.1.11 质量扫描范围：50amu~800amu；
- A.1.12 测定方式：选择离子监测方式（SIM）。

### A.2 GC-MS色谱图

五种有机磷阻燃剂的GC-MS色谱图见图A.1



标引序号说明：

- 1——TEP，5.6min；  
2——TCEP，8.6min；  
3——TCPP，8.8min；

T/CBMCA XXXXX—XXXX

4——TDCP, 10.6min;

5——TCOP, 11.8min。

图A.1 五种有机磷阻燃剂的GC-MS色谱图

---