

团 体 标 准

T/JPMA 002—2019

生活饮用水中 9 种有机磷阻燃剂的测定 固相萃取-气相色谱法

Determination of 9 organophosphorus flame retardants in drinking water by solid
phase extraction-gas chromatography method

2019 - 10 - 25 发布

2019 - 11 - 01 实施

江苏省预防医学会 发布

目 次

前言..... II

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 有机磷阻燃剂的基本信息..... 1

4 原理..... 1

5 试剂与材料..... 1

6 仪器与设备..... 2

7 分析步骤..... 2

附录 A（资料性附录） 9 种有机磷阻燃剂基本信息..... 5

附录 B（资料性附录） 9 种有机磷阻燃剂标准色谱图..... 6

附录 C（资料性附录） 回收率和精密度..... 7

附录 D（资料性附录） 检出限和定量限..... 8



前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由南京市疾病预防控制中心提出。

本标准由江苏省预防医学会归口。

本标准起草单位：南京市疾病预防控制中心、江苏省疾病预防控制中心、环境保护部南京环境科学研究所。

本标准主要起草人：刘祥萍、何颖霞、宋宁慧、张云。



生活饮用水中 9 种有机磷阻燃剂的测定 固相萃取-气相色谱法

1 范围

本标准规定了测定生活饮用水中9种有机磷阻燃剂的固相萃取-气相色谱法。
本标准适用于生活饮用水中9种有机磷阻燃剂的测定。

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 5750.2 生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存

GB/T 5750.3 生活饮用水标准检验方法 水质分析质量控制

3 有机磷阻燃剂的基本信息

有机磷阻燃剂是一类添加在塑料制品中用于阻燃增塑的一类物质，其分子结构含有磷酸酯基团，因此称为有机磷阻燃剂，9种有机磷阻燃剂的基本信息见附录A。

4 原理

采用固相萃取法富集水中有机磷阻燃剂，乙酸乙酯洗脱目标化合物，洗脱液浓缩定容后，经气相色谱-火焰光度检测法测定，保留时间定性，外标法定量。

5 试剂与材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682规定的一级水。

5.1 试剂

5.1.1 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。

5.1.2 乙酸乙酯（ $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ）：色谱纯。

5.1.3 丙酮（ $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ）：色谱纯。

5.2 标准品

5.2.1 磷酸三乙酯（ $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$ ，CAS 78-40-0）：99.9%。

5.2.2 磷酸三丙酯（ $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$ ，CAS 513-08-6）：99%。

5.2.3 磷酸三异丁酯（ $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$ ，CAS 126-71-6）：98.0%。

5.2.4 磷酸三正丁酯（ $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$ ，CAS 126-73-8）：99.8%。

5.2.5 磷酸三（2-氯乙基）酯（ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$ ，CAS 115-96-8）：99.0%。

- 5.2.6 磷酸三(2-氯丙基)酯($C_9H_{18}Cl_3O_4P$, CAS 13674-84-5):99.0%。
- 5.2.7 磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯($C_9H_{15}Cl_6O_4P$, CAS 13674-87-8):96.0%。
- 5.2.8 磷酸三(丁氧基乙基)酯($C_{18}H_{39}O_7P$, CAS 78-51-3):93.0%。
- 5.2.9 磷酸三苯酯($C_{18}H_{15}O_4P$, CAS 115-86-6):99.9%。

5.3 标准溶液

- 5.3.1 单一阻燃剂标准储备液(5.0 mg/mL):准确称取9种有机磷阻燃剂标准品各50 mg,精确至0.1 mg,用色谱纯丙酮溶解并转移到10.0 mL容量瓶中,定容至刻度,得各化合物标准储备液,储备液浓度5.0 mg/mL。
- 5.3.2 阻燃剂混合储备液(50.0 μ g/mL):移取每种标准储备液各50.0 μ L至5.0 mL容量瓶中,色谱纯丙酮定容至刻度,得9种阻燃剂混合储备液,浓度50.0 μ g/mL。
- 5.3.3 阻燃剂混合标准使用液(5000 μ g/L):准确移取50.0 μ g/mL混合储备液500.0 μ L至5.0 mL容量瓶中,乙酸乙酯定容至刻度,得混合标准使用液,浓度5000 μ g/L。
- 5.3.4 标准系列:准确移取5000 μ g/L混合标准使用液20 μ L、40 μ L、80 μ L、150 μ L、200 μ L至进样瓶中,乙酸乙酯定容至1.0 mL,得标准系列使用液100 μ g/L、200 μ g/L、400 μ g/L、750 μ g/L、1000 μ g/L,用于标准曲线的制定。密封后在冰箱避光冷藏保存,有效期为14天。

6 仪器与设备

- 6.1 气相色谱仪,配火焰光度检测器(FPD)。
- 6.2 DB-5弹性石英毛细管柱,柱长30 m,内径0.32 mm,膜厚0.25 μ m,或等效色谱柱。
- 6.3 固相萃取仪,配大体积上样装置。
- 6.4 HLB固相萃取柱,6 mL/200 mg,或等效固相萃取小柱。
- 6.5 可控温干浴氮吹仪。
- 6.6 涡旋混合仪。
- 6.7 天平,精度0.1 mg。
- 6.8 进样小瓶。
- 6.9 棕色磨口玻璃瓶。

7 分析步骤

7.1 样品的采集及保存

- 7.1.1 按GB/T 5750.2要求采集水样。
- 7.1.2 采集的样品如果不能及时处理,应于不超过20℃室温阴凉处保存,样品稳定保存期不超过5天。
- 7.1.3 现场采样请同时采集空白对照样。

7.2 试样制备

- 7.2.1 HLB固相萃取柱先后用乙酸乙酯、甲醇和水以5.0 mL/min速度进行活化,然后将1.0 L水样以15.0 mL/min的速度上样至萃取柱,上样结束后,氮气吹固相萃取小柱5.0 min~10 min,用10 mL乙酸乙酯以1.0 mL/min洗脱柱子,收集洗脱液。

7.2.2 洗脱液转移到氮吹仪上，在大约 50 °C 温度下氮气吹干，用 0.5 mL 乙酸乙酯溶解残渣，溶液转移至自动进样小瓶，待上气相色谱仪分析。

7.3 仪器条件

7.3.1 进样口温度 200 °C，分流比 1:1。

7.3.2 载气氮气，2.0 mL/min。

7.3.3 柱温：起始温度 50 °C，保持 2.0 min，以 25 °C/min 升温至 150 °C，保持 2.0 min，以 10 °C/min 升温至 280 °C，保持 3.0 min。

7.3.4 火焰光度检测器温度 250 °C，氢气流速为 75 mL/min，空气流速为 100 mL/min，氮气尾吹流速为 15 mL/min。

7.4 标准曲线制作

分别取 2.0 μL 标准系列溶液按从低浓度到高浓度顺序注入气相色谱仪进行分析，以各组分峰面积或峰高为纵坐标，各组分对应的浓度为横坐标，绘制标准曲线。

7.5 样品测定

7.5.1 将 2.0 μL 样品提取液注入气相色谱仪进行分析。

7.5.2 以保留时间定性，各组分出峰顺序和保留时间请参考附录 B。

7.5.3 外标法定量，测得样品各组分的峰面积或峰高（与标准曲线一致），根据标准曲线得样品提取液中各组分浓度。

7.6 计算

水样中有机磷阻燃剂含量计算公式如下：

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ -水样中有机磷阻燃剂各组分的质量浓度，ng/L；

ρ_1 -水样提取液中各组分浓度，由标准曲线得，μg/L；

V_1 -水样提取液定容体积，mL；

V -水样体积，L。

7.7 结果的表示

7.7.1 定性结果：以保留时间定性，即根据标准色谱图中各组分的保留时间，确定被测水样中各组分的数目和名称。

7.7.2 定量结果：按公式（1）计算出水样中各组分含量，以纳克每升（ng/L）表示。

7.8 回收率和精密度

向生活饮用水中添加 9 种有机磷阻燃剂，各组分的回收率和精密度见附录 C。

7.9 检出限与定量限

取 1 L 水样进行处理后测定，9 种有机磷阻燃剂的检出限和定量限见附录 D。

7.10 干扰试验

在本方法测定条件下,常见19种有机磷农药包括甲胺磷,敌敌畏,乙酰甲胺磷,氧化乐果,灭线磷,久效磷,甲拌磷,乐果,氯唑磷,甲基对硫磷,马拉硫磷,甲拌磷砒,甲拌磷亚砒,毒死蜱,对硫磷,水胺硫磷,甲基异柳磷,杀扑磷,三唑磷不干扰阻燃剂的测定。

7.11 试验操作注意事项

7.11.1 样品前处理过程中,乙酸乙酯洗脱液中会有大约 0.5 mL 水份残留,可以用移液管将底部水分吸出后再进行氮吹浓缩。

7.11.2 氮吹吹干过程中保持液面氮气流平缓,太大的气流会造成液面飞溅,导致 TEP 的回收率结果偏低,样品测定重现性变差。

7.11.3 磷酸三(2-氯丙基)酯为立体异构体混合物,在气相色谱上出两个峰,分析时采用合并积分方式进行定量测定。



附 录 A
(资料性附录)
9 种有机磷阻燃剂基本信息

表 A.1 9 种有机磷阻燃剂基本信息

阻燃剂名称及缩写	CAS	状态	分子量	比重 (g/cm ³)	沸点(°C)	水溶性
磷酸三乙酯 (TEP)	78-40-0	液体	182.15	1.072	215	可溶
磷酸三丙酯 (TnPP)	513-08-6	液体	224.23	1.012	254	不溶
磷酸三异丁酯 (TiBP)	126-71-6	液体	266.31	0.965	205	0.26 g/L
磷酸三正丁酯 (TBP)	126-73-8	液体	266.31	0.965	288	6 g/L
磷酸三(2-氯乙基)酯 (TCEP)	115-96-8	液体	285.49	1.390	192	7.82 g/L
磷酸三(2-氯丙基)酯 (TCMEP,TCPP)	13674-84-5	液体	327.57	1.280	270	< 1 g/L
磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯 (TDCPP)	13674-87-8	液体	430.90	1.512	315	< 1 g/L
磷酸三(丁氧基乙基)酯(TBOEP)	78-51-3	液体	398.47	1.026	215	1.1 g/L
磷酸三苯酯 (TPhP)	115-86-6	液体	326.28	1.206	370	不溶

附 录 B
(资料性附录)
9 种有机磷阻燃剂标准色谱图

9种有机磷阻燃剂标准色谱图见图B.1。

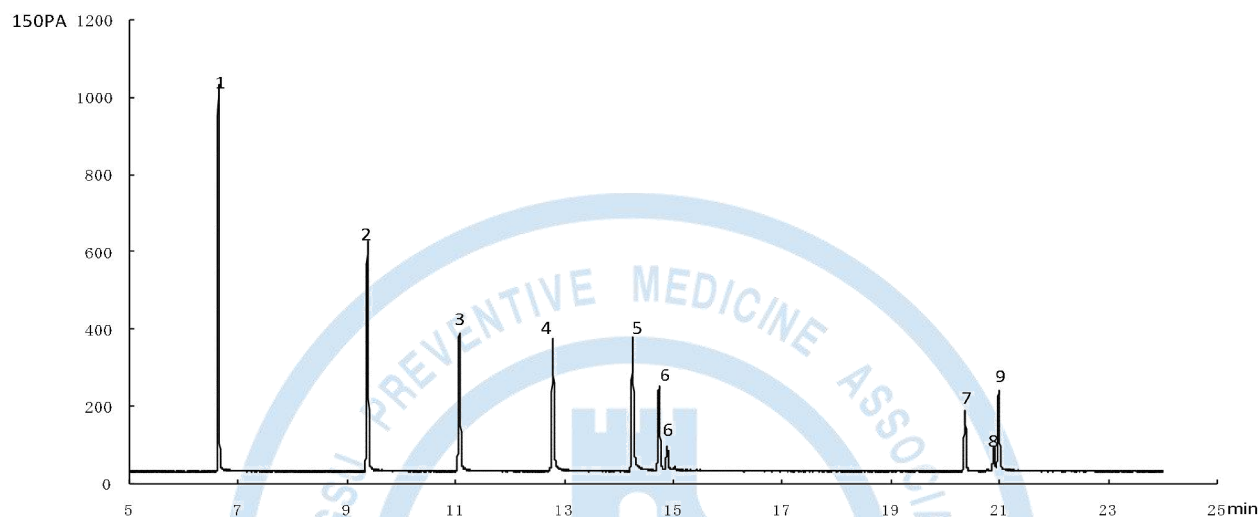


图 B.1 9 种有机磷阻燃剂标准色谱图

注:

- 1-磷酸三乙酯(TEP), 6.645 min;
- 2-磷酸三丙酯(TnPP), 9.383 min;
- 3-磷酸三异丁酯(TiBP), 11.081 min;
- 4-磷酸三正丁酯(TBP), 12.792 min;
- 5-磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP), 14.260 min;
- 6-磷酸三(2-氯丙基)酯(TCPP), 14.742 min, 14.897 min;
- 7-磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯(TDCPP), 20.371 min;
- 8-磷酸三(丁氧基乙基)酯(TBOEP), 20.896 min;
- 9-磷酸三苯酯(TPhP), 20.992 min。

附 录 C
(资料性附录)
回收率和精密度

表 C.1 9 种有机磷阻燃剂回收率和精密度

组分	加标浓度(ng/L)	RSD(%)n=5	不同加标浓度回收率范围(%)	不同组分回收率范围(%)
磷酸三乙酯	100	12.7	76~100	69~108
	200	9.2	86~108	
	300	5.0	69~77	
磷酸三丙酯	100	8.9	93~118	91~131
	200	7.3	111~131	
	300	6.5	91~106	
磷酸三异丁酯	100	7.6	93~115	84~120
	200	6.3	103~120	
	300	7.9	84~102	
磷酸三正丁酯	100	5.2	95~109	88~116
	200	5.6	101~116	
	300	8.7	88~108	
磷酸三(2-氯乙基)酯	100	4.8	97~110	97~120
	200	5.4	107~120	
	300	7.9	99~120	
磷酸三(2-氯丙基)酯	100	5.0	96~108	94~124
	200	6.1	108~124	
	300	9.0	94~117	
磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯	100	1.9	91~95	91~117
	200	2.1	99~104	
	300	4.4	104~117	
磷酸三(丁氧基乙基)酯	100	1.3	89~91	88~112
	200	6.8	88~105	
	300	5.5	101~112	
磷酸三苯酯	100	2.0	83~87	74~87
	200	3.8	74~82	
	300	3.4	78~85	

附 录 D
(资料性附录)
检出限和定量限

表 D.1 9 种有机磷阻燃剂的检出限和定量限 (ng/L)

组分名称	方法检出限	定量限
磷酸三乙酯	20	67
磷酸三丙酯	24	82
磷酸三异丁酯	18	61
磷酸三正丁酯	18	61
磷酸三(2-氯乙基)酯	27	90
磷酸三(2-氯丙基)酯	22	75
磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯	29	97
磷酸三(丁氧基乙基)酯	31	102
磷酸三苯酯	22	75