



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 29493.1—XXXX  
代替 GB/T 29493.1-2013

## 纺织染整助剂中有害物质的测定 第1部分 阻燃剂的测定

Determination of harmful substance in textile dyeing and finishing auxiliaries

Part 1: Determination of Flame Retardants

（在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上）

（征求意见稿）

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

国家市场监督管理总局  
中国国家标准化管理委员会 发布

## 前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准是对GB/T 29493.1-2013《纺织染整助剂中有害物质的测定 第1部分：多溴联苯和多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》的修订。

本标准与GB/T 29493.1-2013相比，除编辑性修改外，主要技术变化如下：

——修改了标准的名称；

——增加了“液相色谱-质谱法（HPLC-MS/MS）测定TEPA、TCEP、TRIS、BIS、TDCP、TBBPA、HBCDD、TCPP、TOCP、BDDP，BBMP和TXP的含量”；

——调整了PBBs和PBDEs的标准工作溶液配制方法；

——调整了部分GC-MS法测定多溴联苯和多溴二苯醚物质的定性离子；

——增加了GC-MS法测定多溴联苯和多溴二苯醚物质定性离子的丰度比。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国染料标准化技术委员会印染助剂分技术委员会(SAC/TC134/SC1)归口。

本标准负责起草单位：

本标准主要起草人：

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 29493.1-2013。

# 纺织染整助剂中有害物质的测定

## 第 1 部分：阻燃剂的测定

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

### 1 范围

本标准规定了气相色谱-质谱法测定纺织染整助剂中多溴联苯和多溴二苯醚，以及液相色谱-串联质谱法测定纺织染整助剂中其他含溴、磷阻燃剂（包括三（吡丙啶基）氧化磷（TEPA）、三（2-氯乙基）磷酸酯（TCEP）、三（2,3-二溴丙基）磷酸酯（TRIS）、二（2,3-二溴丙基）磷酸酯（BIS）、三（1,3-二氯异丙基）磷酸酯（TDCP）、四溴双酚A（TBBPA）、六溴环十二烷（HBCDD）、2,2-双（溴甲基）-1,3-丙二醇（BBMP）、磷酸三（二甲苯）酯（TXP）、邻磷酸三甲酚酯（TOCP）、三（1-氯-2-丙基）磷酸酯（TCPP）、四溴双酚 A 双（二溴丙基）醚（BDDP））的方法。

本部分适用于纺织染整助剂中阻燃剂的测定。

### 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 6682 分析实验室用水规格和试验方法（GB/T 6682-2008，ISO 3696：1987，MOD）

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

### 3 气相色谱-质谱法测定多溴联苯和多溴二苯醚

#### 3.1 原理

以甲苯作为萃取剂，试样经超声波萃取后，萃取液采用气相色谱-质谱联用仪（GC/MS）进行分析。

#### 3.2 试剂和材料

除非另有规定，仅使用确认为分析纯的试剂。

3.2.1 无水硫酸钠。

3.2.2 甲苯：色谱纯。

3.2.3 甲醇：色谱纯。

3.2.4 多溴联苯（PBBs）标准物质，纯度大于 99%。

3.2.5 多溴二苯醚（PBDEs）标准物质，纯度大于 99%。

注：本部分所测试的阻燃剂基本信息参见附录A中的表A.1。

3.2.6 多溴联苯（PBBs）标准储备溶液，1000 mg/L。

准确称取50.0 mg（精确至0.1 mg）多溴联苯标准物质（3.2.4），分别置于50 mL容量瓶中，用甲苯（3.2.2）溶解，稀释至刻度，混匀。4℃避光保存，保质期1年。

3.2.7 多溴二苯醚（PBDEs）标准储备溶液，1 000 mg/L。

准确称取50.0 mg（精确至0.1mg）多溴二苯醚标准物质（3.2.5），分别置于50 mL容量瓶中，用甲苯（3.2.2）溶解，稀释至刻度，混匀。4℃避光保存，保质期1年。

3.2.8 多溴联苯（PBBs）和多溴二苯醚（PBDEs）混合中间浓度溶液，10 mg/L。

分别移取1 mL各多溴联苯（PBBs）标准储备溶液（3.2.6）和各多溴二苯醚（PBDEs）标准储备溶液（3.2.7），置于100 mL容量瓶中，用甲苯（3.2.2）稀释至刻度，混匀。4℃避光保存，保质期3个月。

3.2.9 多溴联苯（PBBs）和多溴二苯醚（PBDEs）混合标准工作溶液。

移取适量的多溴联苯（PBBs）和多溴联苯（PBBs）混合中间浓度溶液（3.2.8），用甲苯（3.2.2）稀释，制备0.1 mg/L，0.5 mg/L，1 mg/L，2 mg/L和5 mg/L的混合标准工作溶液。4℃避光保存，保质期1个月。配置过程参见表1。

表 1 多溴联苯（PBBs）和多溴二苯醚（PBDEs）混合标准工作溶液配制方法

浓度（ mg/L）	0.1	0.5	1	2	5
混合中间浓度溶液（5.1.3）（ mL）	0.1	0.2	1	2	5
定容体积（ mL）	10	10	10	10	10

3.3 仪器和设备

3.3.1 气相色谱-质谱联用仪（GC/MS），最高质荷比在 1 000 amu 以上。

3.3.2 超声波水浴，功率≥500 W，频率≥40 kHz。

3.3.3 螺盖试管，50 mL。

3.3.4 电子天平，感量 0.0001 g。

3.3.5 聚四氟乙烯过滤头，0.45 μm。

3.4 分析步骤

3.4.1 试样溶液的制备

在50 mL螺盖试管（3.3.3）中称取0.2 g试样，精确至0.001 g。准确加入10.0 mL甲苯（3.2.2），拧紧试管盖。将试管置于超声波水浴（3.3.2）中，超声30 min。静置，加入少量无水硫酸钠（3.2.1），直至甲苯层澄清。如果出现乳化或不可分层现象，可采用离心、冷藏过夜或加入少量甲醇等方法进行破乳处理。移取甲苯层溶液，用GC/MS分析。

3.4.2 测定

3.4.2.1 GC/MS 仪器分析条件

由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不可能给出色谱分析的通用参数，设定的参数应保证色谱测定时被测组份与其他组分能够得到有效的分离，以下列出的参数已被证明是可行的。

- a) 色谱柱：长 15 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.1 μm 的毛细管色谱柱，固定液为 5%苯基-甲基聚硅氧烷，如 DB-5HT 或相当者。
- b) 进样口温度：280 °C；
- c) 色谱-质谱接口温度：340 °C；
- d) 进样量：1.0 μL；
- e) 进样方式：脉冲不分流；
- f) 载气：氦气，纯度≥99.999%（体积分数）；
- g) 载气流速：1.8 mL/min；
- h) 色谱柱温度：90 °C （1 min） $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  340 °C （3 min）；
- i) 数据采集方式：选择离子检测方式 SIM/全扫描方式 SCAN，（八溴联苯，九溴联苯，十溴联苯，八溴二苯醚，九溴二苯醚和十溴二苯醚采用 SIM 方式，其它组分采用 SCAN 方式）；
- j) 质量扫描范围：（100~1 000） amu；
- k) 电离方式：EI；
- l) 电离能量：70eV；
- m) 四极杆温度：150 °C；
- n) 离子源温度：230 °C。

注：所有色谱条件需保证各多溴联苯和多溴二苯醚组分峰之间及与杂质峰之间完全分离。

3.4.2.2 GC/MS 测定结果确证

按上述条件进行色谱分析。根据定量选择离子色谱峰面积用外标法定量，根据保留时间和附录B表 B.1中的定量、定性离子进行定性。标准工作溶液和待测样液中多溴联苯和多溴二苯醚的响应值均应在仪器检测的线性范围内，且待测样液中的含量应在标准工作溶液范围内，否则将样液按一定比例稀释后再测定。

注：采用上述分析条件时，多溴联苯和多溴二苯醚的总离子流图参见附录D。

3.5 空白试验

除不加样品外，按3.4进行。

3.6 结果计算

试样中PBBs和PBDEs含量以w计，数值以毫克每千克（mg/kg）表示，按式（1）计算：

$$w = \frac{A \times \rho \times V}{A_s \times m} \times F \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- A ——样液中PBBs和PBDEs的峰面积；
- A<sub>s</sub> ——标准工作溶液中PBBs和PBDEs的峰面积；
- A<sub>s</sub> ——标准工作溶液中PBBs和PBDEs的浓度，单位为微克每毫升（μg/ mL）
- V ——萃取溶液体积，单位为毫升（ mL）；
- m ——最终样液代表的试样量，单位为克（g）；
- F ——稀释因子。

取两次平行测定的算数平均值，按 GB/T 8170修约至整数为测定结果。

3.7 测定低限、回收率、精密度

### 3.7.1 测定低限

测定低限为5 mg/kg。

### 3.7.2 回收率

样品加标的回收率应为80%~120%之间。

### 3.7.3 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%。

## 4 液相色谱-串联质谱法测定其他含溴、磷阻燃剂

### 4.1 原理

以四氢呋喃作为萃取剂,试样经超声波萃取后,萃取液中的TEPA、TCEP、TRIS、BIS、TDCP、TBBPA、HBCDD、TCPP、TOCP、BBMP和TXP用配有电喷雾离子源(ESI)的液相色谱-串联质谱仪(HPLC-MS/MS)进行分析,萃取液中的BDDP用配有大气压化学电离源(APCI)的液相色谱-串联质谱仪(HPLC-MS/MS)进行分析,外标法定量。

### 4.2 试剂和材料

除非另有规定,仅使用确认为分析纯的试剂和GB/T 6682-2008规定的二级水。

#### 4.2.1 四氢呋喃:色谱纯。

#### 4.2.2 丙酮,色谱纯。

#### 4.2.3 甲醇:色谱纯。

#### 4.2.4 乙腈:色谱纯。

#### 4.2.5 二甲亚砜:色谱纯。

#### 4.2.6 乙酸铵储备溶液, 500 mmol/L。

称取9.635 g乙酸铵,加适量水溶解,超声30 min,转移至250 mL容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀,备用。

#### 4.2.7 乙酸铵溶液, 5 mmol/L。

准确移取5 mL乙酸铵储备溶液(4.2.6)于500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度。

#### 4.2.8 乙酸铵-乙腈溶液, 5 mmol/L。

准确移取5 mL乙酸铵储备溶液(4.2.6)于500 mL容量瓶中,用乙腈稀释至刻度。

#### 4.2.9 三(吡丙啶基)氧化磷(TEPA)标准物质,纯度大于99%。

#### 4.2.10 三(2-氯乙基)磷酸酯(TCEP)标准物质,纯度大于99%。

#### 4.2.11 三(2,3-二溴丙基)磷酸酯(TRIS)标准物质,纯度大于99%。

- 4.2.12 二（2,3-二溴丙基）磷酸酯（BIS）标准物质，纯度大于 99%。
- 4.2.13 三（1,3-二氯异丙基）磷酸酯（TDCP）标准物质，纯度大于 99%。
- 4.2.14 四溴双酚 A（TBBPA）标准物质，纯度大于 99%。
- 4.2.15 六溴环十二烷（HBCDD）标准物质，纯度大于 99%。
- 4.2.16 2,2-双（溴甲基）-1,3-丙二醇（BBMP）标准物质，纯度大于 99%。
- 4.2.17 磷酸三（二甲苯）酯（TXP），纯度大于 99%。
- 4.2.18 邻磷酸三甲酚酯（TOCP），纯度大于 99%。
- 4.2.19 三（1-氯-2-丙基）磷酸酯（TCPP），纯度大于 99%。
- 4.2.20 四溴双酚 A 双（二溴丙基）醚（BDDP），纯度大于 99%。

注：本部分所测试的阻燃剂基本信息参见附录A中的表A.1。

4.2.21 标准储备溶液，1 000 mg/L

准确称取50.0 mg（精确至0.1mg）阻燃剂标准物质（4.2.9~4.2.20），分别置于50 mL容量瓶中，用丙酮（4.2.2）溶解，稀释至刻度，混匀。4℃避光保存，保质期1年。

注：三（吡丙啶基）氧化磷（TEPA）用二甲亚砜（4.2.5）溶解，用甲醇稀释至刻度。

4.2.22 混合中间浓度溶液（I）（不含 BDDP），10 mg/L

分别移取1 mL标准储备溶液（4.2.21），置于100 mL容量瓶中，用甲醇（4.2.3）稀释至刻度，混匀。4℃避光保存，保质期3个月。

4.2.23 混合中间浓度溶液（II）（不含 BDDP），1 mg/L

移取1 mL混合中间浓度溶液（I），置于10 mL容量瓶中，用甲醇（4.2.3）稀释至刻度，混匀。

4.2.24 混合标准工作溶液（不含 BDDP）

移取适量混合中间浓度溶液（I）和（II）用甲醇-水混合溶液（v/v=8:2）稀释，制备0.01 mg/L，0.02 mg/L，0.05 mg/L，0.1 mg/L，0.2 mg/L和0.5 mg/L的混合标准工作溶液。4℃避光保存，保质期1个月。配制方法参见表2。

表 2 混合标准工作溶液配制方法（ESI源）

工作曲线浓度 （ mg/L）	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5
混合中间浓度溶液（I）（ mL）（4.2.22）	-	-	-	0.1	0.2	0.5
混合中间浓度溶液（II）（ mL）（4.2.23）	0.1	0.2	0.5	-	-	-
定容体积（ mL）	10	10	10	10	10	10

4.2.25 BDDP 中间浓度溶液，10 mg/L

移取1 mL BDDP标准储备溶液（4.2.21），置于100 mL容量瓶中，用甲醇稀释至刻度，混匀。

4.2.26 BDDP 标准工作溶液

移取适量BDDP中间浓度溶液用甲醇-水混合溶液（v/v=8:2）稀释，制备0.05 mg/L，0.1 mg/L，0.2 mg/L，0.5 mg/L，1 mg/L和2 mg/L的混合标准工作溶液。4℃避光保存，保质期1个月。配制方法见表3。

表 3 BDDP标准工作溶液配制方法（APCI源）

工作曲线浓度 （ mg/L）	0.05	0.1	0.2	0.5	1	2
BDDP中间浓度溶液 （ mL） （4.2.25）	0.05	0.1	0.2	0.5	1	2
定容体积 （ mL）	10	10	10	10	10	10

4.3 仪器和设备

- 4.3.1 液相色谱-串联质谱联用仪（HPLC-MS/MS），配有电喷雾离子源（ESI）和大气压化学电离源（APCI）。
- 4.3.2 超声波水浴，功率≥500 W，频率≥40 kHz；
- 4.3.3 螺盖试管，50 mL；
- 4.3.4 电子天平，感量 0.0001 g；
- 4.3.5 聚四氟乙烯过滤头，0.45 μm。

4.4 分析步骤

4.4.1 试样溶液的制备

在50 mL螺盖试管（4.3.3）中称取0.2g试样（精确至0.1mg）。准确加入10.0 mL四氢呋喃，拧紧试管盖。将试管置于超声波水浴（4.3.2）中，室温下超声30min。静置，准确移取1 mL上述处理后的澄清溶液，置于5 mL容量瓶中，用甲醇-水混合溶液（v/v=8:2）稀释至刻度。然后通过0.45μm聚四氟乙烯过滤头（4.3.5）过滤至样品瓶中，用于HPLC-MS/MS（4.3.1）分析。

4.4.2 测定

由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不可能给出色谱分析的通用参数，设定的参数应保证色谱测定时被测组份与其他组分能够得到有效的分离，以下列出的参数已被证明是可行的。

4.4.2.1 ESI 源 HPLC-MS/MS 仪器分析条件（用于 TEPA、TCEP、TRIS、BIS、TDCP、TBBPA、HBCDD、TCPP、TOCP、BBMP 和 TXP 分析）

- a) 色谱柱：C18柱，5 μm ， 2 mm×150 mm，或相当者；
- b) 流动相：  
流动相A： 5 mmol/L 乙酸铵水溶液；  
流动相B： 5 mmol/L 乙酸铵-乙腈溶液；  
梯度洗脱程序： 参见表4；

表 4 高效液相色谱梯度洗脱程序（ESI源）

时间（min）	流动相A（%）	流动相B（%）
0.0	95	5
12.0	0	100
18.0	0	100



18.8	95	5
25.0	95	5

- a) 流速：0.30 mL/min；
- b) 柱温：40 °C；
- c) 进样量：20μL；
- d) 离子源：电喷雾离子化电离源（ESI）；
- e) 扫描方式：多反应监测（MRM）；
- f) 雾化气，碰撞气均为高纯氮气；

4.4.2.2 APCI 源 HPLC-MS/MS 仪器分析条件（用于 BDDP 分析）

- a) 色谱柱：C18柱，5μm ， 2mm×150mm，或相当者；
- b) 流动相：  
流动相A：水；  
流动相B：甲醇；  
梯度洗脱程序：参见表5；

表 5 高效液相色谱梯度洗脱程序（APCI 源）

时间（min）	流动相A（%）	流动相B（%）
0.0	70	30
12.0	0	100
25.0	0	100
27.8	70	30
30	70	30

- c) 流速：0.30 mL/min；
- d) 柱温：40 °C；
- e) 进样量：20μL；
- f) 离子源：大气压化学电离源（APCI）；
- g) 扫描方式：多反应监测（MRM）；
- h) 雾化气，碰撞气均为高纯氮气；

注：使用前应调节各参数使质谱灵敏度达到检测要求，监测离子对等分析条件参见附录C。

4.4.2.3 HPLC-MS/MS 定性分析

分别取20 μL样品溶液和混合工作溶液进行HPLC-MS/MS分析。

通过比较样品溶液与标准工作溶液的保留时间以及质谱中两个离子对进行定性分析（见附录C），样品中待测物离子对的相对丰度与浓度接近的标准工作溶液离子对的相对丰度偏差不超过表6规定的范围，则可判断样品中存在相应的被测物。

表 6 相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度（%）	≤10	>10~20	>20~50	>50
允许的最大偏差（%）	±50	±30	±25	±20

4.4.2.4 HPLC-MS/MS 定量分析

根据试样中被测物的含量,选取响应值相近的工作曲线进行分析。以目标化合物的峰面积为纵坐标,以目标化合物的浓度为横坐标制作标准工作曲线,外标法进行定量计算。标准工作溶液和待测样液中阻燃剂的响应值均应在仪器检测的线性范围内,如果含量超过曲线范围,应用甲醇-水混合溶液(v/v=8:2)稀释到适当浓度后分析。含溴、磷阻燃剂的总离子流图参见附录E。

注1:若样品中有磷酸三(二甲苯)酯(TXP)或(和)邻磷酸三甲酚酯(TOCP)检出,需采用各自单一标准工作曲线重新进行定量分析。

注2:TEPA应使用两个保留时间加和后的峰面积与浓度制作工作曲线进行检测含量校正。

4.5 空白试验

除不加试样外,按 4.4 进行。

4.6 结果计算

试样中含溴、磷阻燃剂含量以*w*计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(2)计算:

$$w = \frac{A \times \rho \times V}{A_s \times m} \times F \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- A* ——样液中含溴、磷阻燃剂的峰面积;
- A<sub>s</sub>* ——标准工作溶液中含溴、磷阻燃剂的峰面积;
- A<sub>s</sub>* ——标准工作溶液中含溴、磷阻燃剂的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- V* ——萃取溶液体积,单位为毫升(mL);
- m* ——最终样液代表的试样量,单位为克(g);
- F* ——稀释因子。

取两次平行测定的算数平均值,按 GB/T 8170修约至整数为测定结果。

4.7 测定低限、回收率、精密度

4.7.1 测定低限

TEPA、TCEP、TRIS、BIS、TDCP、TBBPA、HBCDD、TCPP、TOCP、BBMP 和 TXP 的测定低限为 5mg/kg, BDDP 的测定低限为 25mg/kg。

4.7.2 回收率

样品加标的回收率应为80%~120%之间。

4.7.3 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%。

5 试验报告

试验报告至少应给出以下内容:

- a) 试样描述;
- b) 使用的标准;
- c) 试验结果;

- d) 偏离标准的差异；
- e) 试验日期。

附 录 A  
(资料性附录)  
本标准所测试的阻燃剂基本信息

表A.1 本标准所测试的阻燃剂基本信息

序号	阻燃剂名称	英文简称	CAS 编号	分子式	相对分子质量
1	一溴联苯	Mono BB	2052-07-5	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Br	233.1
2	二溴联苯	Di BB	92-86-4	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub>	312
3	三溴联苯	Tri BB	59080-33-0	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>3</sub>	390.9
4	四溴联苯	Tetra BB	59080-37-4	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub>	469.79
5	五溴联苯	Penta BB	59080-39-6	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub>	548.69
6	六溴联苯	Hexa BB	59080-40-9	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub>	627.58
7	七溴联苯	Hepta BB	67733-52-2	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>7</sub>	706.48
8	八溴联苯	Octa BB	67889-00-3	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>8</sub>	785.38
9	九溴联苯	Nona BB	27753-52-2	C <sub>12</sub> HBr <sub>9</sub>	864.27
10	十溴联苯	Deca BB	13654-09-6	C <sub>12</sub> Br <sub>10</sub>	943.17
11	一溴二苯醚	Mono BDE	6876-00-2	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> BrO	249.1
12	二溴二苯醚	Di BDE	2050-47-7	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> O	328
13	三溴二苯醚	Tri BDE	189084-60-4	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>3</sub> O	406.9
14	四溴二苯醚	Tetra BDE	189084-62-6	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O	485.79
15	五溴二苯醚	PentaBDE	60348-60-9/32534-81-9	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O	564.69
16	六溴二苯醚	Hexa BDE	68631-49-2	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O	643.58
17	七溴二苯醚	Hepta BDE	18908467-1	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>7</sub> O	722.48
18	八溴二苯醚	Octa BDE	32536-52-0/337513-72-1	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>8</sub> O	801.38
19	九溴二苯醚	Nona BDE	63936-56-1	C <sub>12</sub> HBr <sub>9</sub> O	880.27
20	十溴二苯醚	Deca BDE	1163-19-5	C <sub>12</sub> Br <sub>10</sub> O	959.17
21	三（2-氯乙基）磷酸酯	TCEP	115-96-8	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	285.5
22	三（吡丙啉基）氧化磷	TEPA	545-55-1	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> OP	173.15
23	三（2,3-二溴丙基）磷酸酯	TRIS	126-72-7	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P	697.61
24	二（2,3-二溴丙基）磷酸酯	BIS	5412-25-9	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Br <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P	497.74
25	三（1,3-二氯异丙基）磷酸酯	TDCP	13674-87-8	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P	430.9
26	四溴双酚 A	TBBPA	79-94-7	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	543.87
27	六溴环十二烷	HBCDD	3194-55-6	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>6</sub>	641.695
28	2,2-双（溴甲基）-1,3-丙二醇	BBMP	3296-90-0	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> Br	261.94
29	磷酸三（二甲苯）酯	TXP	25155-23-1	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	410.44
30	邻磷酸三甲酚酯	TOCP	78-30-8	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P	368.36
31	三（1-氯-2-丙基）磷酸酯	TCPP	13674-84-5	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	327.57
32	四溴双酚 A 双（二溴丙基）醚	BDDP	21850-44-2	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	943.62

附录 B  
(资料性附录)  
GC/MS 的定量选择离子和定性离子

表 B.1 多溴联苯和多溴二苯醚的定量选择离子和定性离子

化学名称	定量选择离子	定性离子	丰度比
一溴联苯	232	234, 152, 232	94 : 128 : 100
二溴联苯	312	310, 314, 312	52 : 49 : 100
三溴联苯	390	388, 392, 390	104 : 32 : 100
四溴联苯	310	308, 468, 310	50 : 44 : 100
五溴联苯	388	546, 386, 388	46 : 35 : 100
六溴联苯	468	628, 466, 468	112 : 69 : 100
七溴联苯	546	544, 705, 546	21 : 41 : 100
八溴联苯	626	624, 628, 626	42 : 128 : 100
九溴联苯	703	701, 706, 703	67 : 105 : 100
十溴联苯	783	782, 785, 783	78 : 84 : 100
一溴二苯醚	248	250, 168, 248	87 : 16 : 100
二溴二苯醚	328	330, 326, 328	49 : 51 : 100
三溴二苯醚	406	408, 404, 406	91 : 32 : 100
四溴二苯醚	326	484, 324, 326	31 : 64 : 100
五溴二苯醚	404	562, 402, 404	35 : 35 : 100
六溴二苯醚	484	644, 482, 484	53 : 68 : 100
七溴二苯醚	562	721, 560, 562	51 : 55 : 100
八溴二苯醚	642	644, 640, 642	76 : 78 : 100
九溴二苯醚	720	718, 722, 720	62 : 98 : 100
十溴二苯醚	800	960, 797, 800	61 : 91 : 100

附录 C  
(资料性附录)  
HPLC-MS/MS 的质谱参数

表C.1 ABSciex 4000 ESI源串联质谱正离子模式质谱参数

化合物	Q1	Q3	Dwell time (ms)	DP (V)	EP (V)	CE (V)	CXP (V)	RT (min)
TEPA	174.177	131.1	20	101	9	19	7	1.18/1.86
	174.177	90	5	101	9	29	9	
TCEP	285.024	63.1	20	70	10	42	11	10.11
	285.024	99	5	70	11	32	4.5	
TCPP	327.047	99.1	20	65	5	29	7	11.60
	327.047	175.1	5	65	5	17	5	
TDCP	430.947	99	20	69	4	40	5	12.80
	430.947	321.1	5	69	4	18	22	
TOCP	369.172	91.2	20	42	9	53	4	14.97
	369.172	65	5	42	9	53	4	
TXP	411.073	105.1	20	42	8	44	4	16.35
	411.073	179.2	5	42	8	50	10	

表C.2 ABSciex 4000 ESI源串联质谱负离子模式质谱参数

化合物	Q1	Q3	Dwell time (ms)	DP (V)	EP (V)	CE (V)	CXP (V)	RT (min)
BBMP	320.843	58.9	50	-66	-10	-31	-9	7.80
	320.843	80.9	10	-66	-10	-15	-14	
BIS	496.689	78.7	20	-100	-10	-39	-12	8.37
	496.689	334.8	10	-100	-10	-20	-5	
TRIS	696.812	78.9	40	-61	-5	-40	-13	13.17
	696.812	81	10	-82	-4	-35	-13	
TBBPA	542.779	78.8	20	-82	-4	-80	-3	13.54
	542.779	290.9	10	-82	-4	-47	-11	
HBCDD	640.605	81	50	-44	-5	-40	-14	15.18/15.36/15.89
	640.605	78.7	10	-44	-5	-40	-14	

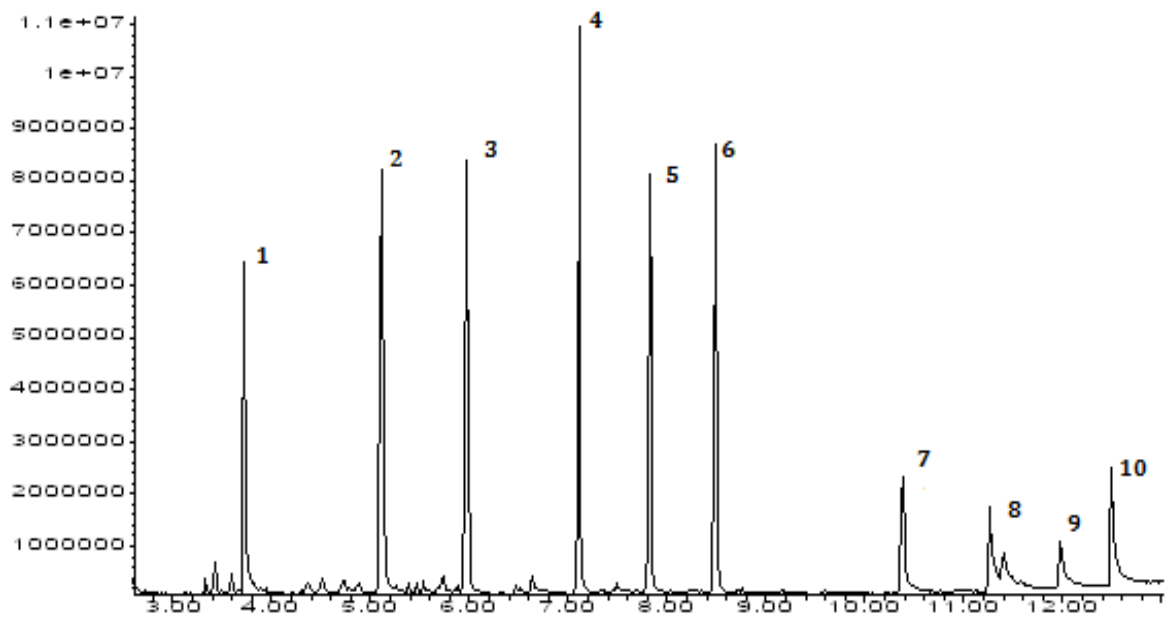
表C.3 ABSciex 4000 APCI源串联质谱负离子模式质谱参数

化合物	Q1	Q3	Dwell time (ms)	DP (V)	EP (V)	CE (V)	CXP (V)	RT (min)
BDDP	975.555	78.9	20	-15	-4.5	-40	-8	17.50
	975.555	81	10	-15	-4.5	-40	-8	

备注： Dwell time: 驻留时间；  
DP: 去簇电压；  
EP: 入口电压；  
CE: 碰撞气能量；  
CXP: 碰撞室出口电压；  
RT: 保留时间；

附录 D  
(资料性附录)

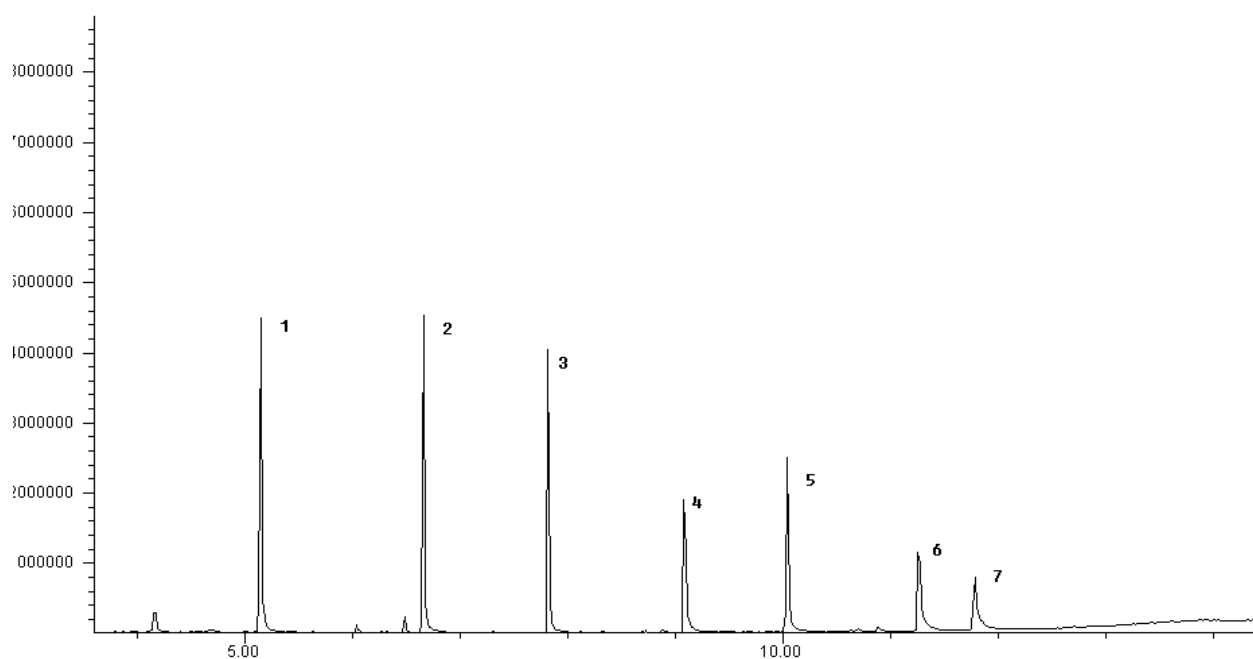
多溴联苯和多溴二苯醚标准品的总离子流色谱图



- 1: 2-溴联苯 (2-bromobiphenyl)
- 2: 2,5-二溴联苯 (2,5- dibromobiphenyl)
- 3: 2,4,6-三溴联苯 (2,4,6-tribromobiphenyl)
- 4: 2,2',5,5'-四溴联苯 (2,2',5,5'-tetrabromobiphenyl)
- 5: 2,2',4,5',6-五溴联苯 (2,2',4,5',6-pentabromobiphenyl)
- 6: 2,2',4,4',6,6'-六溴联苯 (2,2',4,4',6,6'-hexabromobiphenyl)
- 7: 2,2',3,4,4',5,5'-七溴联苯 (2,2',3,4,4',5,5'-heptabromobiphenyl)
- 8: 八溴联苯 (octabromobiphenyl)
- 9: 九溴联苯 (nonabromobiphenyl)
- 10: 十溴联苯 (decabromobiphenyl)

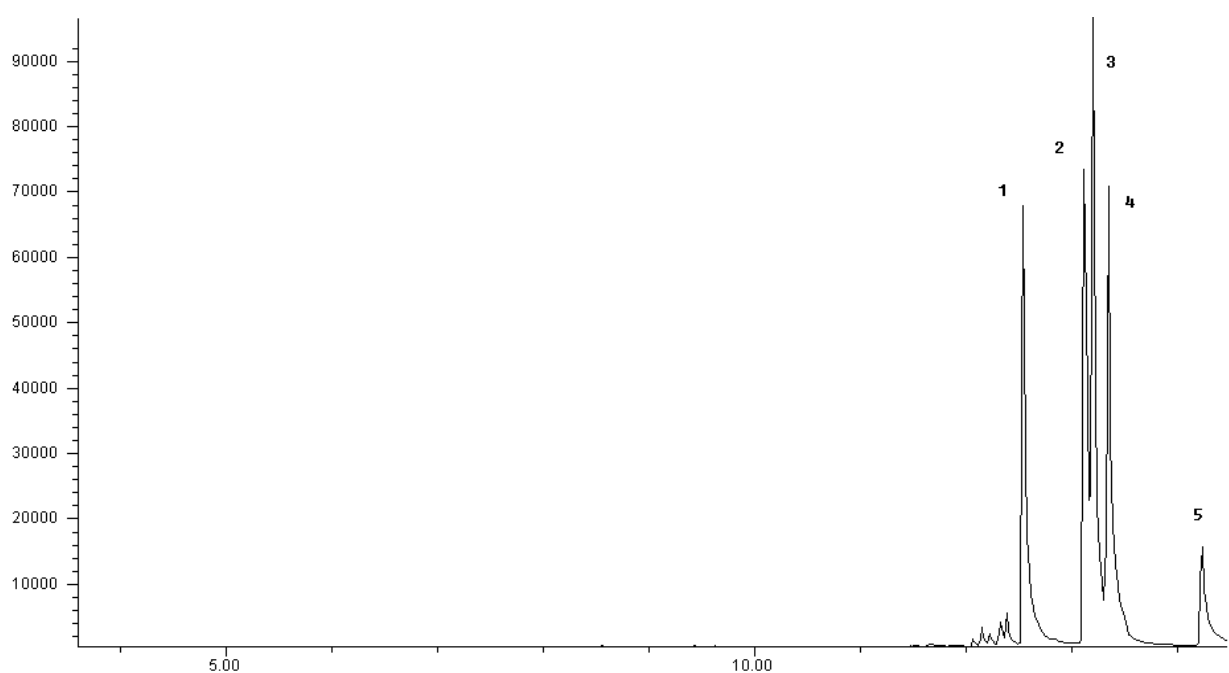
图 D.1 多溴联苯标准品的总离子流色谱图





- 1: 4-溴二苯醚 (4-bromobiphenyl ether)
- 2: 4,4'-二溴二苯醚 (4,4'-dibromobiphenyl ether)
- 3: 3,3',4-三溴二苯醚 (3,3',4-tribromobiphenyl ether)
- 4: 3,3',4,4'-四溴二苯醚 (3,3',4,4'-tetrabromobiphenyl ether)
- 5: 2,2',3,4,4'-五溴二苯醚 (2,2',3,4,4'-pentabromobiphenyl ether)
- 6: 2,2',3,3',4,4'-六溴二苯醚 (2,2',3,3',4,4'-hexabromobiphenyl ether)
- 7: 2,3,3',4,4',5,6-七溴二苯醚 (2,3,3',4,4',5,6-heptabromobiphenyl ether)

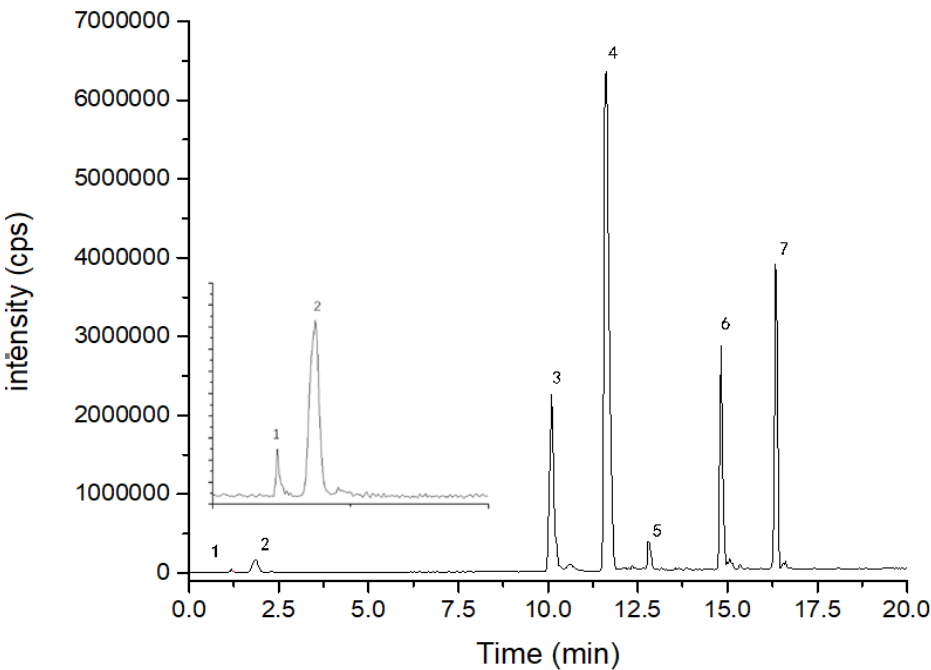
图 D.2 多溴二苯醚标准品的总离子流色谱图 (1-7PBDEs)



- 1: 2,3,3',4,4',5,5',6 -八溴二苯醚 (2,3,3',4,4',5,5',6-octabromobiphenyl ether)  
 2: 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-九溴二苯醚 (2,2',3,3',4,4',5,6,6'-nonabromobiphenyl ether)  
 3: 2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴二苯醚 (2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonabromobiphenyl ether)  
 4: 2,2',3,3',4,5,5',6,6'-九溴二苯醚 (2,2',3,3',4,5,5',6,6'-nonabromobiphenyl ether)  
 5: 十溴二苯醚 (decabromobiphenyl ether)

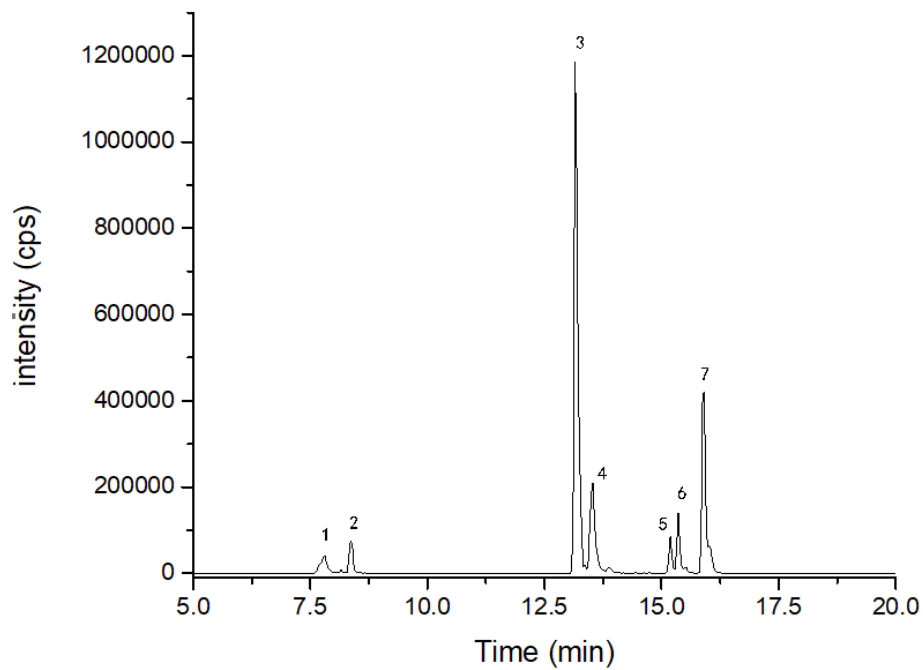
图 D.3 多溴二苯醚标准品的总离子流色谱图 (8-10PBDEs)

附录 E  
(资料性附录)  
HPLC-MS/MS 分析阻燃剂总离子流图



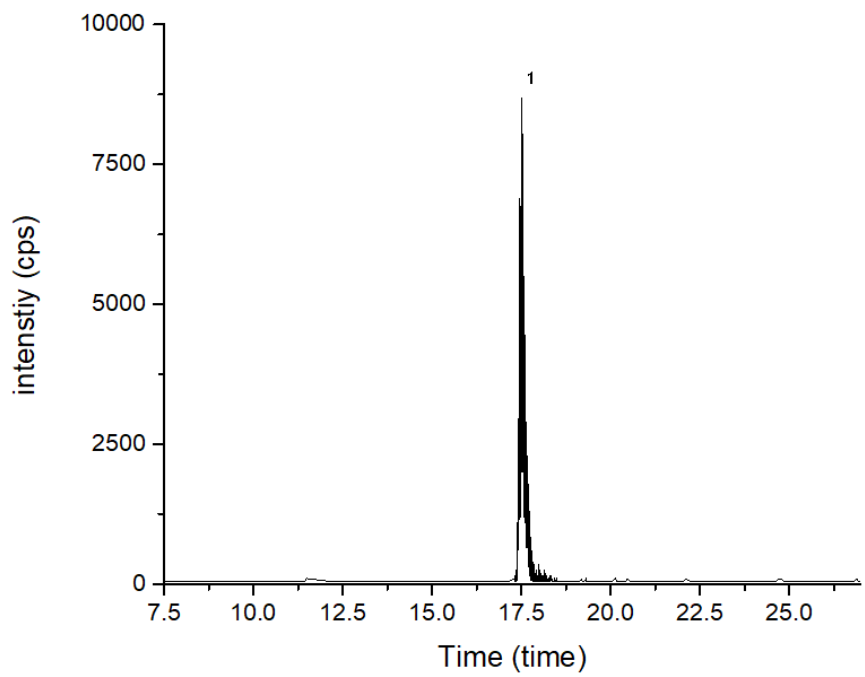
- 1、2: 三(吡丙啶基)氧化磷 (TEPA)
- 3: 三(2-氯乙基)磷酸酯 (TCEP)
- 4: 三(1-氯-2-丙基)磷酸酯 (TCPP)
- 5: 三(1,3-二氯异丙基)磷酸酯 (TDCP)
- 6: 邻磷酸三甲酚酯 (TOCP)
- 7: 磷酸三(二甲苯)酯 (TXP)

图 E.1 HPLC-MS/MS 分析阻燃剂标准品—ESI 源正离子模式总离子流图



- 1: 2,2-双（溴甲基）-1,3-丙二醇（BBMP）
- 2: 二（2,3-二溴丙基）磷酸酯（BIS）
- 3: 三（2,3-二溴丙基）磷酸酯（TRIS）
- 4: 四溴双酚 A（TBBPA）
- 5、6、7: 六溴环十二烷（HBCDD）

图 E.2 HPLC-MS/MS 分析阻燃剂标准品—ESI 源负离子模式总离子流图



1: 四溴双酚 A 双（二溴丙基）醚（BDDP）

图 E.3 HPLC-MS/MS 分析阻燃剂标准品—APCI 源负离子模式总离子流图