

# 中 华 人 民 共 和 国 国 家 标 准

## 纺织染整助剂中有害物质的测定 第1部分：阻燃剂的测定

### 编制说明

（征求意见稿）

传化智联股份有限公司

天祥（天津）质量技术服务有限公司

2020 年 6 月

# 《纺织染整助剂中有害物质的测定 第1部分：阻燃剂的测定》

## 国家标准编制说明

### 1 任务来源

根据国家标准化管理委员会 2020 年 3 月下达的国标委发〔2020〕6 号文《国家标准化管理委员会关于下达 2020 年推荐性国家标准计划（修订）的通知》，《纺织染整助剂中有害物质的测定 第 1 部分：阻燃剂的测定》列入国家标准制定计划（立项计划编号为 20200894-T-606），项目周期 18 个月。由传化智联股份有限公司、天祥（天津）质量技术服务有限公司负责起草。该标准由中国石油和化学工业联合会提出，全国染料标准化技术委员会印染助剂分技术委员会（SAC/TC 134/SC1）归口。

### 2 制定本标准的意义

阻燃剂是纺织、染整生产中的一类重要的助剂。阻燃剂通过吸热、覆盖、抑制链反应以及不燃气体窒息等作用，达到阻燃或缓燃的效果。按照化学成分区分，卤系阻燃剂和有机磷系阻燃剂是最为常见的两大类阻燃剂。卤系阻燃剂燃烧时产生卤素游离基后与可燃性气体产生卤化氢，后者与高分子化合物燃烧过程中大量增殖的活泼羟基游离基( $\text{HO}\cdot$ )反应，使其浓度降低，通过抑制链增长产生阻燃作用，对化学纤维阻燃效果较好。磷系阻燃剂则是通过形成偏磷酸，偏磷酸进一步聚合为聚偏磷酸等不挥发保护层，隔绝空气，达到阻燃的效果，对纤维素纤维效果较好。溴系阻燃剂是目前世界上产量最大的有机阻燃剂之一，主要产品有十溴二苯醚、四溴双酚 A、四溴二季戊四醇、溴代聚苯乙烯、五溴甲苯和六溴环十二烷等。有机磷系阻燃剂包括磷酸酯、膦酸酯、亚磷酸酯、有机磷盐、氧化膦、含磷多元醇及磷-氮化合物等，应用最广的是含卤磷(膦)酸酯。

然而很多阻燃剂对人体健康和环境都有影响。例如：多溴联苯（PBBs）和多溴二苯醚（PBDEs）等有毒溴化物会干扰甲状腺激素，妨碍人类和动物脑部与中枢神经系统的正常发育。此外，PBBs 和 PBDEs 在制备、燃烧及高温分解时会生成剧毒致癌物多溴二苯并二噁英及多溴二苯并呋喃，产生更大的伤害。有机磷系阻燃剂在室温下多为液态，发烟量大，有毒性，某些有机磷阻燃剂稳定而且具有生物富集性，能够侵害大脑组织进而永久性地损害人的行为、记忆和学习能力，且具有致癌能力。

因此，欧盟、日本、德国、美国等主要经济体都在相关的法令中对阻燃剂提出了限制

要求。欧盟的前身欧共体早在上世纪 70 年代就进行了阻燃剂危害的相关研究，结果表明用于纺织品和服装，尤其是儿童服装的阻燃助剂三-（2,3-二溴丙基）磷酸酯（TRIS）存在健康危害。因此，于 1979 年通过了 76/769/EEC 指令的修正案 79/663/EEC，对 TRIS 进行了禁用。1983 年，因同样的原因，将禁令扩展到了接触皮肤的纺织品中的三-（吡丙啶基）氧化磷（TEPA）和多溴联苯（PBBs）。除了上面提到的 REACH 系列法规之外，欧盟的另一个《持久性有机污染物法规》（POP 法规，法规号 850/2004）也关注到了阻燃剂的危害。POP 法规是《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》在欧盟的执行法规，重点关注不断释放到环境中对人类健康和环境构成威胁的毒害物质。该法规的一份修正案 757/2010 号法规，将四溴二苯醚（缩写为 TetraBDE）、五溴二苯醚（PentaBDE）、六溴二苯醚（缩写为 HexaBDE）和七溴二苯醚（缩写为 HeptaBDE）这几种常用于纺织品的阻燃剂列入受限清单。POP 法规对 PentaBDE 的限制比 REACH 法规更加严格，导致 REACH 法规撤销了与之冲突的要求。POP 法规的另一个修正案，则增加了对六溴环十二烷（缩写为 HBCDD 或 HBCD）的要求，而 HBCDD 也是常见的纺织品替代阻燃剂。值得一提的是，我国也是《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》的缔约国之一。

美国对阻燃剂的研究和设限，相对欧洲开展得较晚。然而，由于美国各州有独自の立法权，对于阻燃剂的设限法规林林总总，涉及到被限阻燃剂的种类也是远多于欧盟。美国联邦提案 S.2811 提议对包括 TDCP、TECP、HBCDD 等在内的十种溴系、磷系等阻燃剂设限。夏威夷州 H.B.2013 法规中提到，经研究表明，在制造、使用和处置含有多溴二苯醚的产品时，该类物质会逃逸到环境中。且其具有抗生物降解性，可以在环境中持久存在，并在生物体内积累，浓缩在脂肪组织中。美国母乳中的多溴二苯醚类物质平均含量高出欧洲 75 倍，这十分令人担忧。马里兰州相继出台了 S.B.556, H.B.54, H.B.229, H.B.424, S.B.447 等多个法律，对阻燃剂提出限制。种类由最初的 DecaBDE，逐渐增加了儿童护理产品的 TDCPP、TCEP 等。对于儿童产品、床垫、软体家具产品甚至限制所有含卤素（包括氟、氯、溴、碘）阻燃剂，含氮、含磷阻燃剂和纳米阻燃剂等。加利福尼亚州 AB2998 号法规提到，科学家发现通常使用的许多阻燃剂具有称为持久性有机污染物（POPs）的一个或多个关键特性。这些化学物质会在我们的身体和环境中累积，在环境中长期存在，能够进行远距离运输，并且对人和动物有毒。在北极等偏远地区和深海生物中发现了阻燃剂。在大气，海水，淡水，沉积物和各种野生动植物中都检测到了阻燃剂。消防员会受到阻燃剂的

特定风险。许多研究表明，由于职业暴露，导致消防员的癌症发病率和死亡人数增加。消防员中升高的癌症包括四种类型（多发性骨髓瘤，非霍奇金淋巴瘤，前列腺癌和睾丸癌），可能与暴露于致癌化学物质二噁英有关。当产品在火中燃烧时会形成二噁英，而阻燃剂的存在会导致消防员所接触的烟雾中含有更多二恶英和呋喃。研究发现，消防员的某些阻燃剂血液水平是其他美国人的三倍，是加利福尼亚居民中的两倍。

欧美部分国家/地区阻燃剂的限值法规见表 1。

表1 欧美部分国家/地区阻燃剂相关法规

国家/地区	法规	限制阻燃剂	限值
欧共体	79/663/EEC	TRIS（TDBPP）	不得使用
	83/264/EEC	TEPA PBB	不得使用
欧盟	2003/11/EC	PentaBDE OctaBDE	0.1%
	2017/0227	DecaBDE	0.1%
	757/2010	TetraBDE PentaBDE HexaBDE HeptaBDE	10 mg/kg (0.001%)
	2016/293	HBCDD	0.01%
	2014/79/EU	TCEP TCPP TDCP	5 mg/kg
美国联邦	S.2811	TDCPP TCEP TBBPA DecaBDE 三氧化铋 HBCDD TBPH TBB 氯化石蜡 TCPP	1000 ppm
美国夏威夷州	H.B.2013	PentaBDE OctaBDE	0.1%
美国马里兰州	S.B.556	DecaBDE	不得含有
	HB99	TCEP	0.1%
美国俄勒冈州	S.B.596	PentaBDE OctaBDE DecaBDE	
美国佛蒙特州	S.81	PentaBDE	0.1%

国家/地区	法规	限制阻燃剂	限值
		OctaBDE DecaBDE TDCPP TCEP	
美国华盛顿州	RCW 70.76	PBDEs	1000 ppm
	HB 2545	DecaBDE TDCPP TCEP HBCDD TBBPA	1000 ppm
美国加利福尼亚州	AB 2998	含卤素阻燃剂 有机氮阻燃剂 有机磷阻燃剂 纳米阻燃剂	1000 ppm
美国明尼苏达州	Statutes, Section 325F.071	有机卤代化合物	1000 ppm
美国纽约州	S 7621	PentaBDE OctaBDE	0.1%
	AB 4741 / SB 3703	TDCPP	禁止
	A 6195	TCEP	禁止
	S 8214	含卤素阻燃剂 有机氮阻燃剂 有机磷阻燃剂	1000 ppm
美国伊利诺伊州	410 ILCS 48	PentaBDE OctaBDE	0.1%
美国罗德岛州	HB 5119	非聚合卤素阻燃剂	100 ppm
美国密歇根州	HB 4406	PentaBDE	0.1%
美国加利福尼亚州旧金山市	Ordinance No. 211-17	含卤素阻燃剂 有机氮阻燃剂 有机磷阻燃剂 纳米阻燃剂	1000 ppm
美国缅因州	Legislative Document No. 182, H.P. 138	含卤素阻燃剂 有机氮阻燃剂 有机磷阻燃剂 纳米阻燃剂	1000 ppm
美国新罕布什尔州	CHAPTER 359-Q, SB 193-FN	含卤素阻燃剂 有机氮阻燃剂 有机磷阻燃剂 纳米阻燃剂	1000 ppm
美国华盛顿市	§ 8-108.02	PentaBDE OctaBDE	禁用

国家/地区	法规	限制阻燃剂	限值
		DecaBDE	
	§ 8-108.02a	TDCPP TCEP	0.1%
加拿大	CCPSA	TCEP	禁用

除了相关国家/地区的法规以外，STANDARD 100 by OEKO-TEX®、Bluesign、GOTS、ZDHC-MRSL 等国际认证以及众多服装品牌更是对多种有害阻燃剂提出了禁限要求，例如二(2,3-二溴丙基)磷酸酯（BIS）、邻磷酸三甲酚酯（TOCP）、四溴双酚 A 双（二溴丙基）醚（BDDP）等。由于这些国际认证和品牌具有较大的影响力，使得阻燃剂的要求被更多人重视。

纺织染整助剂作为消费品（纺织品）的生产原料，其有害物质的测定备受关注，本标准制定符合《国务院关于印发深化标准化工作改革方案的通知》（国发〔2015〕13 号）中关于加强保障人身健康、生态环境安全的要求，符合《国家标准化体系建设发展规划（2016-2020 年）》中“三、重点领域-消费品”中关于开展消费品安全标准和配套检验方法的制定与实施、“四、重大工程-消费品安全标准化工程”中“建立完善消费品安全标准体系、促进我国消费品安全 and 质量水平不断提高；围绕化学安全等开展消费品安全标准‘筑篱’专项行动”的要求。

本标准的 2013 版本建立了对纺织染整助剂中的 PBBs 和 PBDEs 的分析方法。鉴于法规以及行业、企业关注的禁用阻燃剂已逐渐增多，为提升标准的适用性，扩大标准对相应有害物质的覆盖范围，本次修订增加对三(吡丙啉基)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）、三（1-氯-2 丙基）磷酸酯（TCPP）、邻磷酸三甲酚酯（TOCP）、四溴双酚 A 双（二溴丙基）醚（BDDP），磷酸三（二甲苯）酯（TXP），2,2-双（溴甲基）-1,3-丙二醇（BBMP）十二种禁用阻燃剂的检测方法。

本项目为修订标准项目。主要修订内容如下：

1. 对标准的名称进行修改。因标准测定的有害物质扩展，且标准中涵盖两种测试方法，故删除原标准名称中关于测试方法的描述，并对标准名称进行修改；
2. 修订了 PBBs 和 PBDEs 的标准工作溶液配制方法。

3. 修订了部分 GC-MS 法测定 PBBs 和 PBDEs 的定性离子,增加了 GC-MS 法测定 PBBs 和 PBDEs 定性离子的丰度比;

4、增加了液相色谱-串联质谱法 (HPLC-MS/MS),对 TEPA、TCEP、TRIS、BIS、TDCP、TBBPA、HBCDD、TCPP、TOCP、BDDP, BBMP, TXP 进行测定。

### 3 标准制定工作简况

为了切实做好《纺织染整助剂中有害物质的测定 第1部分:阻燃剂的测定》标准的编制工作,起草单位专门成立了标准起草工作组,制订了标准起草工作方案,有计划有步骤地开展各项工作。主要工作过程如下:

1、2018年10月-2018年11月,调研行业对此标准的需求,查阅国内外有关文献和标准。

2、2018年11月-2018年12月,对国内外的分析检测标准进行对比分析,确定实验方案,对方法的可行性进行了论证。

3、2019年1月-2019年2月,根据实验方案,进行有关试验方法的条件选择和系统方法确认工作,确定了试验方法,形成标准草案,对标准进行了预审,并对标准及编制说明进一步完善。

4、2019年3月-2020年6月,经各方的共同努力,对相关实验数据和验证结论进行整理并形成标准征求意见稿和编制说明征求意见稿,发各委员及有关生产单位征求意见。

### 4 采用国际标准和国外先进标准情况

标准起草小组没有查询到国外相关标准资料,本标准未采用国际标准和国外先进标准。

### 5 标准制定的基本原则和方法原理

#### 5.1 国内外相关测试方法和标准

标准起草小组没有查询到国外有关纺织染整助剂产品阻燃剂检测相关标准资料,但参考了下述其他消费品检测标准:

GB/T 24279-2009 纺织品 禁/限用阻燃剂的测定

SN/T 2411-2009 玩具中阻燃剂的测定

SN/T 3228-2012 进出口纺织品中有机磷阻燃剂的检测方法

SN/T 3787-2014 进出口纺织品中三-(1-氮杂环丙基)氧化膦和5种磷酸酯类阻燃剂的测定 液相色谱-串联质谱法

SN/T 4954-2017 玩具中有机磷阻燃剂含量的测定 气相色谱-质谱联用法

EN 71-11:2005 玩具安全 第11部分 有机化学成分：分析方法 章节5.2 阻燃剂

ISO 17881-1:2016 纺织品 某些阻燃剂的测定 第1部分：溴系阻燃剂

ISO 17881-2:2016 纺织品 某些阻燃剂的测定 第2部分：磷阻燃剂

## 5.2 标准制定的方法原理

多溴联苯和多溴二苯醚原理保持不变。

其他含溴阻燃剂和磷系阻燃剂使用四氢呋喃作为萃取剂，通过超声波水浴室温下萃取，经过滤稀释后，萃取液用液相色谱-质谱联用仪进行分析，外标法定量。

## 6 方法研究主要内容

### 6.1 方法研究的目的

通过条件试验确认用四氢呋喃作为萃取剂，超声波萃取，使用HPLC-MS/MS测试含溴、磷系阻燃剂TEPA、TCEP、TRIS、BIS、TDCP、TBBPA、HBCDD、TCPP、TOCP、BDDP，BBMP，TXP，以满足相关要求的方法检出限、定量测定范围，确定方法的精密度、回收率等各项特性。方法包括试样准备、样品提取、仪器分析、数据处理和验证试验等方面的内容，详细说明实验室材料、试剂、仪器以及具体的操作步骤，并就HPLC-MS/MS仪器条件和样品前处理方面的内容进行详细的阐述，以便于在分析实施过程中加强管理、保证数据质量。

#### 6.1 关于标准名称的确定

对标准的名称进行修改。修订版标准新增了4种含溴阻燃剂和8种含磷阻燃剂，在原有进测试多溴联苯和多溴二苯醚的基础上做了扩充，同时，标准中对新增阻燃剂制定了专门的测试方法即LC-MS/MS法，故将原标准名称中关于气相色谱-质谱法的描述删除。最终标准名称确定为“纺织染整助剂中有害物质的测定 第1部分：阻燃剂的测定”。

#### 6.2 关于标准适用范围的确定

修订版标准新增了4种含溴阻燃剂和8种含磷阻燃剂，故标准适用范围由“纺织染整助剂中多溴联苯和多溴二苯醚的测定”调整为“纺织染整助剂中阻燃剂的测定”。

#### 6.3 标准制定的编写格式和原则

根据标准制订计划的要求，标准起草小组收集国内外关于测定阻燃剂的研究现状、相关分析方法及其存在的问题，制定了具体的技术路线，并由专业技术人员对方法进行条件试验、验证工作、撰写方法文本和编制说明。依据GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1



部分：标准的结构和编写规则》和GB/T 20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》中的各项规定，标准编制组力求编写的标准符合规范化和标准化的要求。

本标准编制时参考其它领域最新的方法标准和技术文献，又考虑国内现有的监测机构的能力和实际情况，力求方法标准的科学性、先进性、普遍适用性和可操作性，易于推广应用；并确保所编制的方法检出限和测定范围能满足相关环保标准和法规的要求，经过验证确保方法的准确可靠，保证方法能满足纺织染整助剂中阻燃剂的含量测定要求。

#### 6.4 方法技术路线

方法技术路线如图1所示。

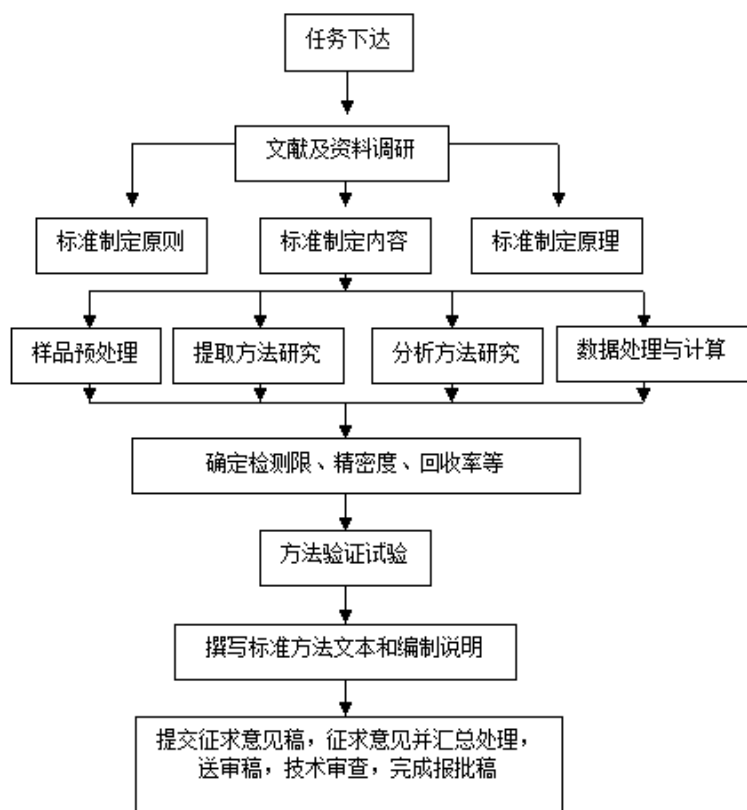


图1 技术路线图

## 7 液相色谱-质谱法测定含溴、磷阻燃剂含量

### 7.1 试剂和材料

除非另有说明，均使用符合国家标准的优级纯化学试剂，水为符合GB/T 6682规定的二级水。

7.1.1 所测 12 种标准物质，纯度大于 99%。

7.1.2 四氢呋喃：色谱纯。

7.1.3 丙酮：色谱纯。

7.1.4 甲醇：色谱纯。

7.1.5 乙腈：色谱纯。

7.1.6 二甲亚砆：色谱纯。

7.1.7 乙酸铵储备溶液，500 mmol/L。

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

至刻度，摇匀，备用。

#### 7.1.8 乙酸铵-水溶液，5 mmol/L。

准确移取 5mL 乙酸铵储备溶液于 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

#### 7.1.9 乙酸铵-乙腈溶液，5 mmol/L。

准确移取 5mL 乙酸铵储备溶液于 500mL 容量瓶内，用乙腈稀释至刻度；

#### 7.1.10 标准储备溶液，1000 mg/L。

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

注：三（吡丙啶基）氧化磷用二甲亚砜溶解，用甲醇稀释至刻度；

#### 7.1.11 ESI 源用标准溶液（BDDP 除外）

##### 7.1.11.1 混合中间浓度溶液（I），10mg/L。

分别移取 1mL 标准储备溶液，置于 100mL 容量瓶中，用甲醇稀释至刻度，混匀。。

##### 7.1.11.2 混合中间浓度溶液（II），1mg/L。

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

##### 7.1.11.3 混合标准工作溶液

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 0.01mg/L, 0.02mg/L, 0.05mg/L, 0.1mg/L、0.2mg/L 和 0.5mg/L 的混合标准工作溶液。配置过程参见表 2。

表 2 HPLC-MS/MS ESI源用混合标准工作溶液配制方法

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）	-	-	-	0.1	0.2	0.5
混合中间浓度溶液（II）（mL）	0.1	0.2	0.5	-	-	-
定容体积（mL）	10	10	10	10	10	10

#### 7.1.12 APCI 源用 BDDP 标准溶液

##### 7.1.12.1 BDDP 中间浓度溶液，10mg/L。

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

##### 7.1.12.2 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 0.05mg/L, 0.1mg/L, 0.2mg/L, 0.5mg/L, 1mg/L 和 2mg/L 的混合标准工作溶液。配置过程参见表 3。

表 3 BDDP标准工作溶液配制方法

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

## 7.2 仪器和设备

7.2.1 常规实验室仪器设备；

7.2.2 液相色谱-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)；

7.2.3 超声波水浴：功率不小于 500W，频率不小于 40kHz；

7.2.4 50mL 螺盖试管；

7.2.5 分析天平，精度应达到 0.1mg；

7.2.6 0.45μm 聚四氟乙烯膜。

## 7.3 试样前处理

阻燃剂的提取方式主要有索式提取、超声波萃取、加速溶剂萃取和微波辅助萃取等。索式提取法溶剂消耗量大，提取时间长，效率低；加速溶剂萃取需要商品化的仪器设备，成本较高，不利于广泛推广。相比之下，超声萃取法同时具有操作简单、萃取时间短，设备普及率高等优点。考虑到方法的普遍适用性，本标准前处理方法采用了超声提取法。

### 7.3.1 提取溶剂的选择

为了更好的研究染整助剂中含溴、磷系阻燃剂的提取方法，实验自制了印染助剂粉末的阳性模拟样品。制备方法：取 5g 样品粉末于烧杯中，加入 200mL 四氢呋喃，HBCDD、TCEP、TEPA、TRIS、TDCPP、TCPP、BIS、BBMP、TBBPA、TXP 和 TOCP 1000μg/mL 标准溶液各 0.1mL，BIS 和 BDDP 1000μg/mL 各 1mL，超声 120min，静置 72h，置于通风橱中自然挥发晾干后，进行前处理条件的选择与优化实验。

实验对四氢呋喃、丙酮、乙腈和甲醇的提取效果进行了比较。称取上述制备的样品 0.2g 于 50mL 试管中，分别加入 10mL 四氢呋喃、丙酮、乙腈和甲醇，于室温下，超声提取 30min，提取液经 0.45μm 聚四氟乙烯膜过滤，用甲醇:水(v/v)=8:2 的混合溶剂稀释后进行 LC-MS/MS 分析，比较结果见图 2-图 15。实验结果表明，乙腈对 BBMP、BIS 提取效果略低于其他三种试剂；丙酮对 TXP 的提取效果较差，甲醇对 BDDP 的提取效果略低于其他三种试剂。总

体来说，四氢呋喃、丙酮和甲醇在室温、30min 时的超声提取效率均满足实验要求。从溶剂性质和安全性考虑，丙酮属于易制毒易制爆试剂，四氢呋喃和甲醇优于丙酮。从纺织染整助剂的基质复杂性考虑，有“万能溶剂”之称四氢呋喃优于甲醇，故标准选用四氢呋喃作为最终的萃取试剂。

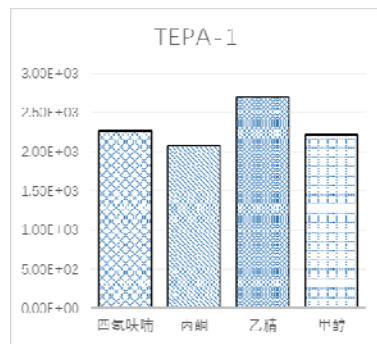


图 2 TEPA-1 不同试剂萃取结果

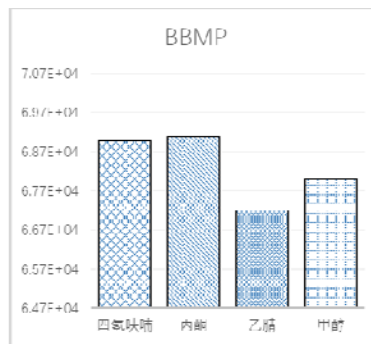


图 3 BBMP 不同试剂萃取结果

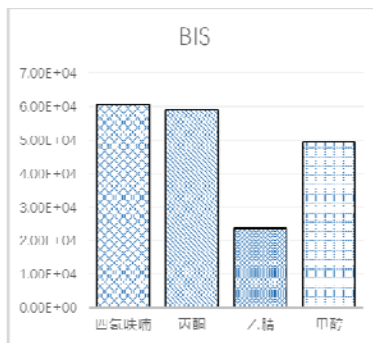


图 4 BIS 不同试剂萃取结果

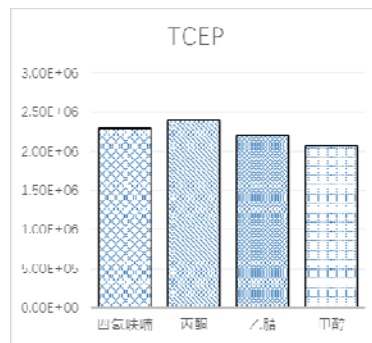


图 5 TCEP 不同试剂萃取结果

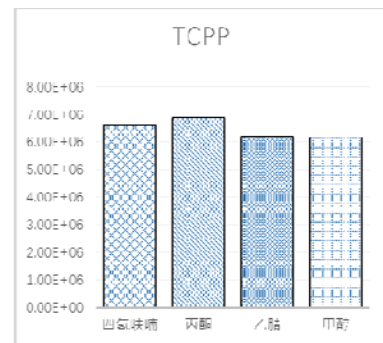


图 6 TCPP 不同试剂萃取结果

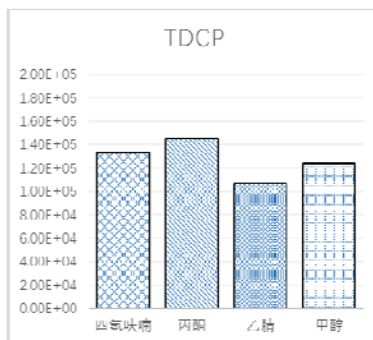


图 7 TDCP 不同试剂萃取结果

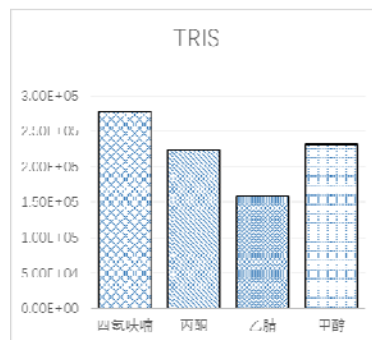


图 8 TRIS 不同试剂萃取结果

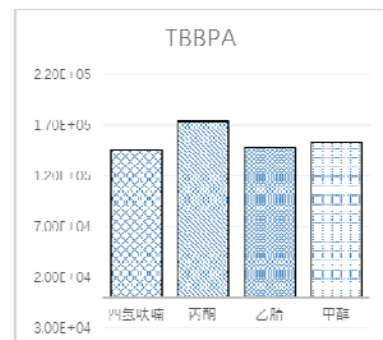


图 9 TBBPA 不同试剂萃取结果

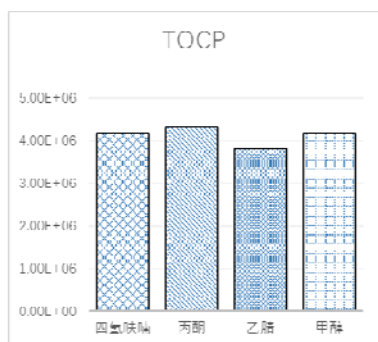


图 10 TOCP 不同试剂萃取结果

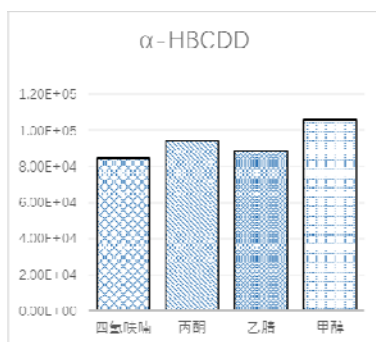


图 11 α-HBCDD 不同试剂萃取结果

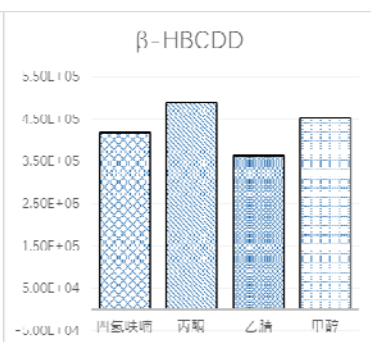


图 12 β-TXP 不同试剂萃取结果

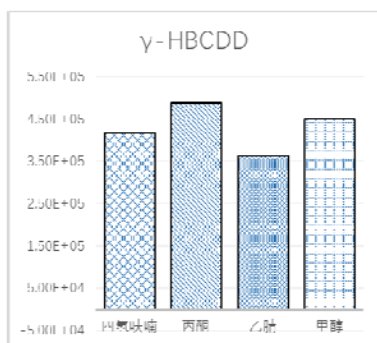


图 13 γ-BDDP 不同试剂萃取结果

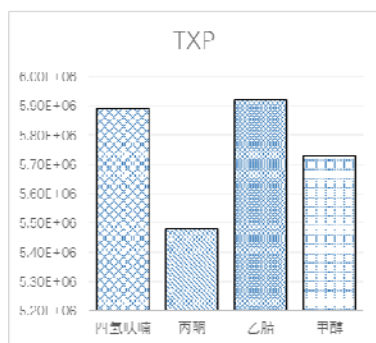


图 14 TXP 不同试剂萃取结果

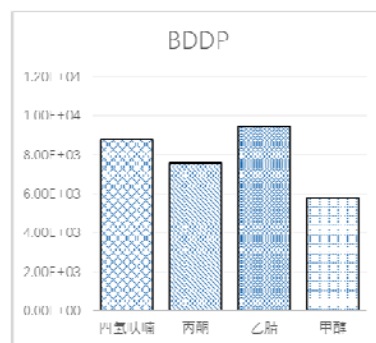


图 15 BDDP 不同试剂萃取结果

### 7.3.2 超声提取温度的影响

以四氢呋喃作为萃取试剂，实验分别考察了室温、40℃、60℃下温度对萃取效率的影响。称取 0.2g 染料粉模拟样品于 50mL 试管中，加入 10mL 四氢呋喃，分别在室温、40℃、60℃下提取 30min。提取液经 0.45μm 聚四氟乙烯膜过滤，用甲醇:水 (v/v) =8:2 的混合溶剂稀释后进行 LC-MS/MS 分析，结果见图 17-图 30。实验结果表明，温度对待测组分的萃取效率没有明显影响，

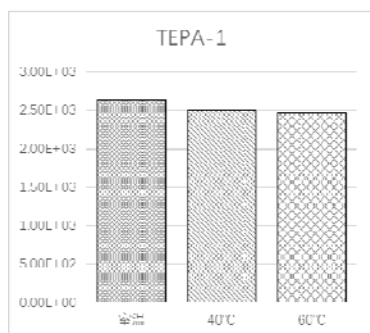


图 17 TEPA-1 不同温度萃取结果

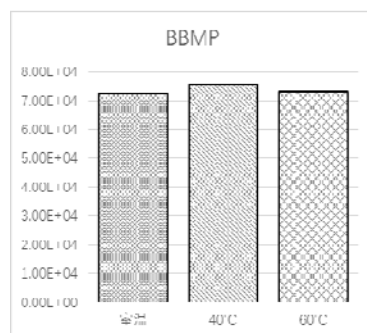


图 18 BBMP 不同温度萃取结果

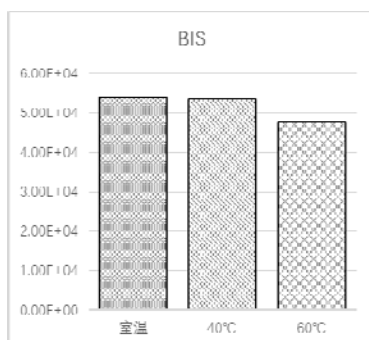


图 19 BIS 不同温度萃取结果

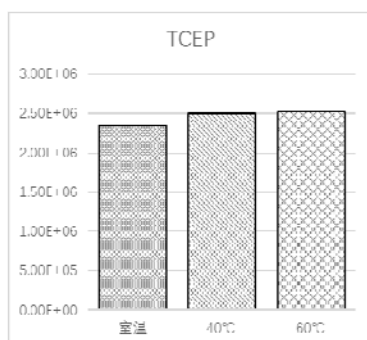


图 20 TCEP 不同温度萃取结果

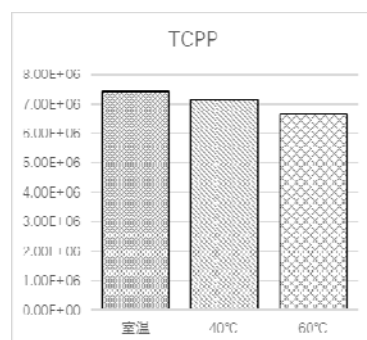


图 21 TCPP 不同温度萃取结果

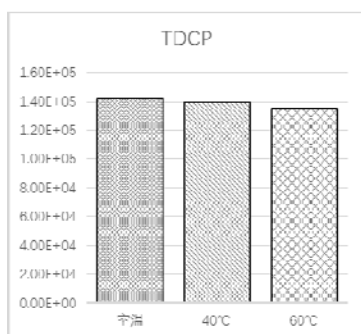


图 22 TDCP 不同温度萃取结果

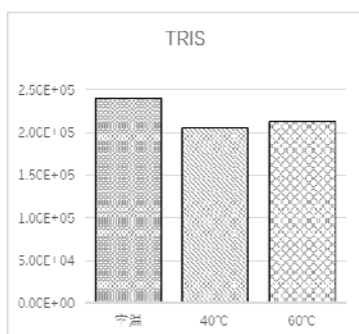


图 23 TRIS 不同温度萃取结果

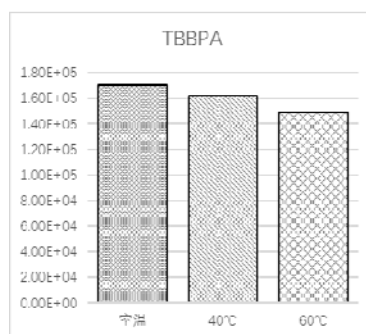


图 24 TBBPA 不同温度萃取结果

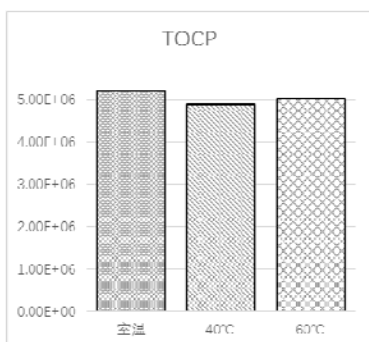


图 25 TOCP 不同温度萃取结果

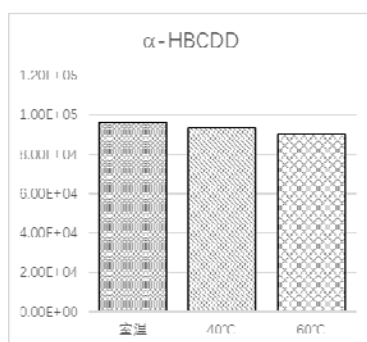


图 26 α-HBCDD 不同温度萃取结果

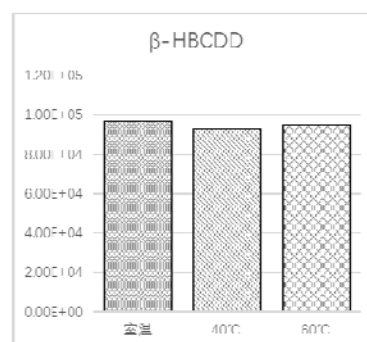


图 27 β-HBCDD 不同温度萃取结果

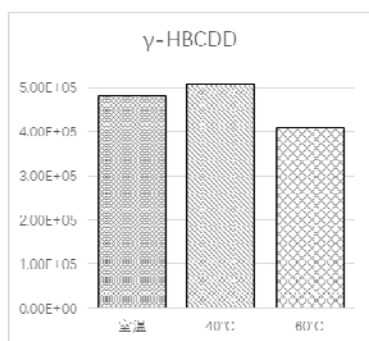


图 28 γ-HBCDD 不同温度萃取结果

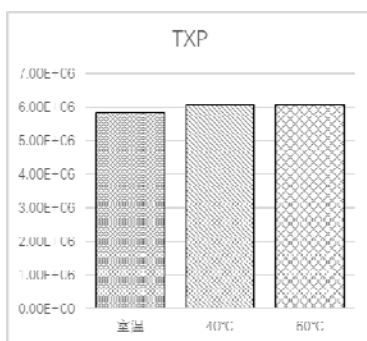


图 29 TXP 不同温度萃取结果

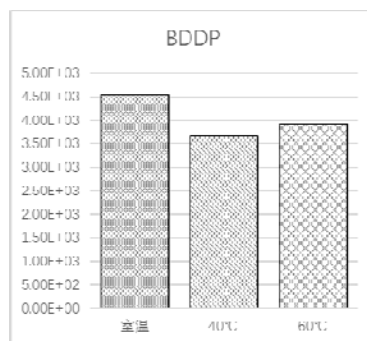


图 30 BDDP 不同温度萃取结果

### 7.3.3 超声提取时间的影响

实验考察了室温下超声 15min、30min、45min 和 60min 待测物质萃取量的情况。称取 0.2g 染料粉模拟样品于 50mL 试管中，加入 10mL 四氢呋喃，在室温下分别超声 15min、30min、45min 和 60min，结果表明，萃取时间 30min，萃取量已经趋于稳定，增加超声时间后无明显变化，因此选择超声萃取时间为 30min。结果见图 31-图 43。

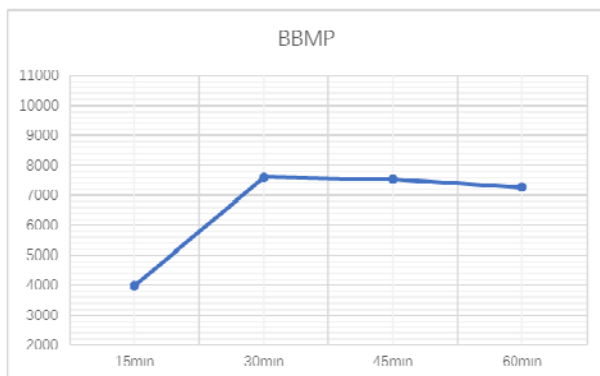


图 31 BBMP 不同萃取时间结果

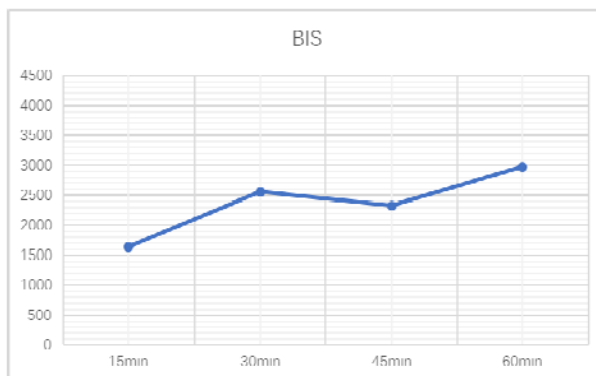


图 32 BIS 不同萃取时间结果

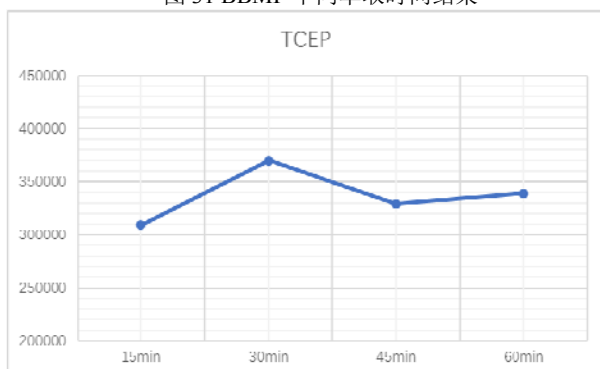


图 33 TCEP 不同萃取时间结果

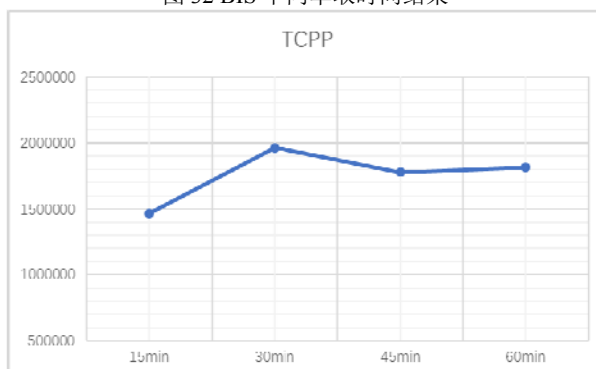


图 34 TCPP 不同萃取时间结果

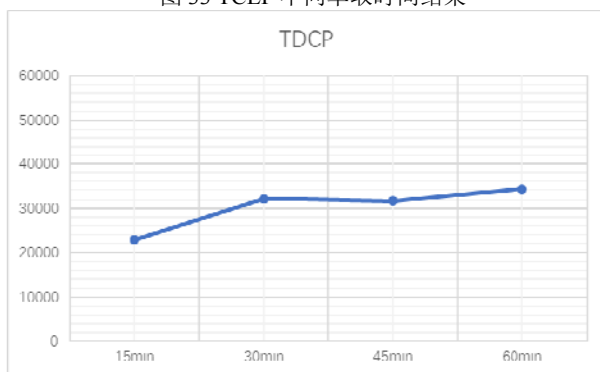


图 35 TDCP 不同萃取时间结果

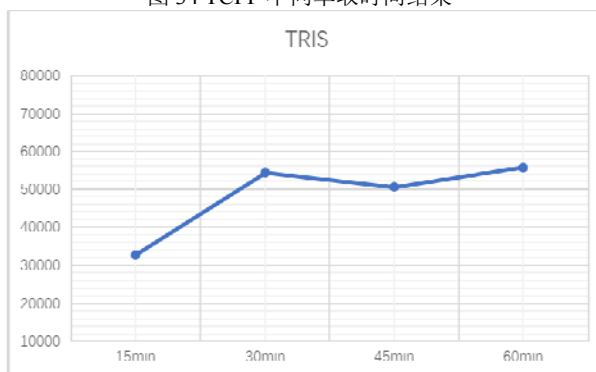


图 36 TRIS 不同萃取时间结果



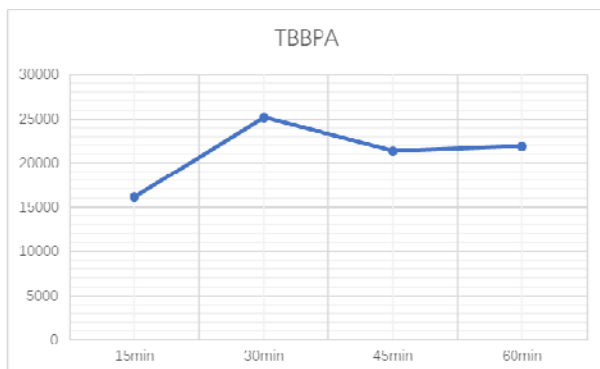


图 37 TBBPA 不同萃取时间结果

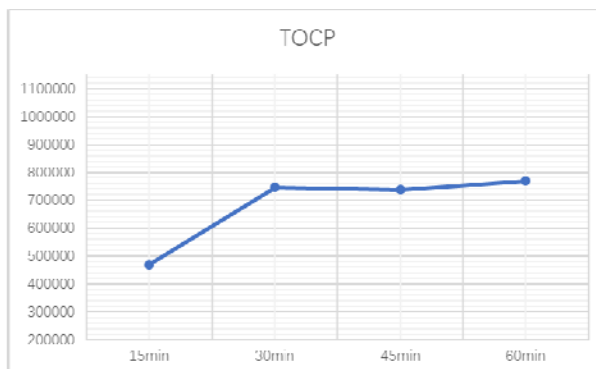


图 38 TOCP 不同萃取时间结果

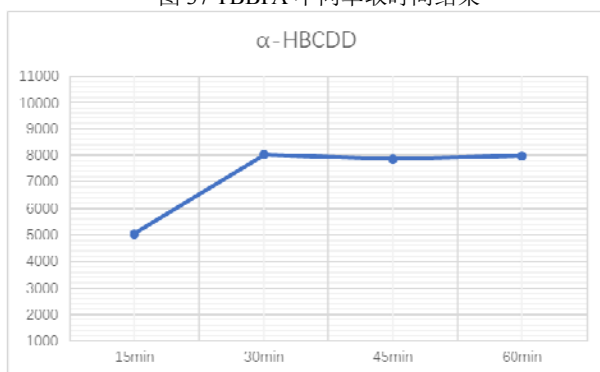


图 39 α-HBCDD 不同萃取时间结果

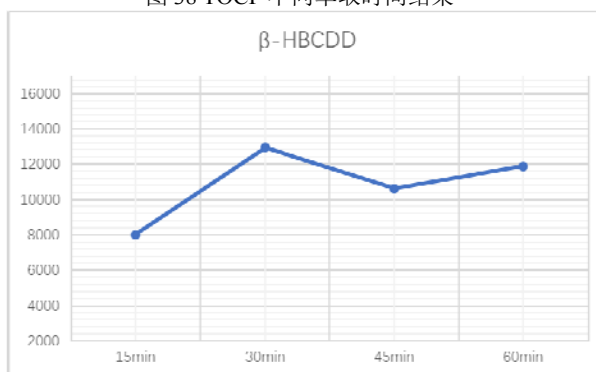


图 40 β-HBCDD 不同萃取时间结果

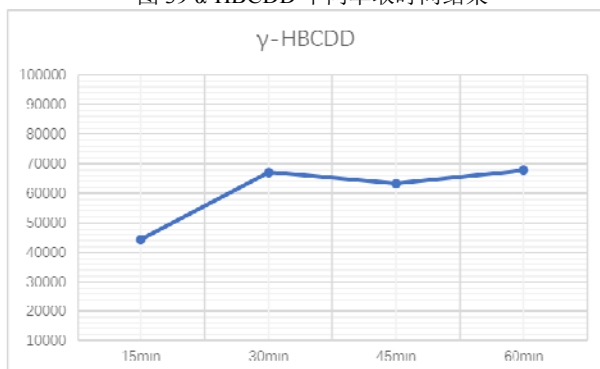


图 41 γ-HBCDD 不同萃取时间结果

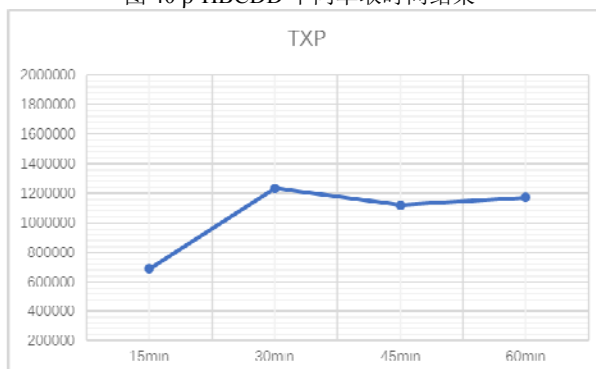


图 42 TXP 不同萃取时间结果

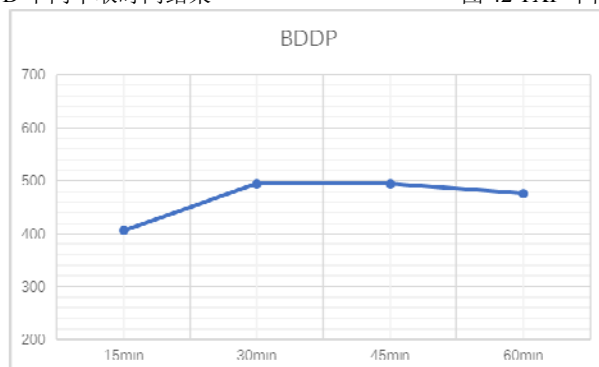


图 43 BDDP 不同萃取时间结果

## 7.4 仪器及参数选择

标准方法、文献中对含溴、磷系阻燃剂的测定普遍采用气相色谱-质谱法（GC/MS）或液相色谱-质谱法（LC/MS）分析。GC常用于弱极性和挥发性的磷系阻燃剂的分析，GC/MS对于多数三酯类的有机磷系阻燃剂都适用，目前仍普遍使用，且对于复杂基质的环境介质可用GC/MS/MS进行检测，也可实现较低的检出限。但对于强极性和难挥发的磷系阻燃剂，比如二酯类和单酯类的磷系阻燃剂，尤其是对含有复杂基质的样品要求有更低的检出限和更高的选择性时，HPLC-MS/MS，则具有更好的优势。另外，由于含溴、磷系阻燃剂的沸点存在显著差异（如最低的TCEP沸点为192℃，较高的TRIS沸点为544℃，最高的BDDP沸点为676℃），且个别组分热稳定性差（如TCEP、TRIS），多种组分同时测定时，进样口温度设定存在困难，温度过高，待测组分热分解，影响结果的准确度，比如HBCDD的3种异构体在高温下易发生互相转化；降低进样口温度，影响高沸点组分的灵敏度；其他溴系阻燃剂如TBBPA因结构中含有酚羟基，若采用气相色谱法测定则需要进行衍生化。且已有文献报道HPLC-MS/MS因其分离条件温和，检测灵敏度高，已广泛应用于废水、饮用水/地表水以及环境水样中多种含溴、磷系阻燃剂的测定，表明液相色谱质谱联用技术对含溴、磷系阻燃剂的测定具有更多的优势。综上，考虑到标准的实用性和可操作性，针对目前GC、GC/MS测试含溴、磷系阻燃剂的不足，结合不同地区对含溴、磷系阻燃剂的限制要求，本标准建立了HPLC-MS/MS法对含溴、磷系阻燃剂进行测定。

## 7.5 液相色谱分离条件优化

实验选用了对中等极性、弱极性待测组分有良好保留特性及分离能力的NUCLEODUR C18 HTec，250mm×4.6mm，5μm型号的色谱柱，分别对甲醇-水、乙腈-水、乙腈-水（含5mmol乙酸铵）、乙腈（含5mmol乙酸铵）-水（含5mmol乙酸铵）、乙腈（含10mmol乙酸铵）-水（含10mmol乙酸铵）流动相进行梯度洗脱。结果表明，在甲醇-水体系下BDDP分离效果最好，见图44；除BDDP外，上述体系均能使其他含溴、磷系阻燃剂得到分离，但在乙腈-水体系下，待测物质TDCP在较低浓度时（如检出限浓度5mg/kg）无法被检测到，而在流动相中加入乙酸铵后TDCP的质谱响应明显增加（见图45）；待测物质如BIS和HBCDD通过在流动相中加入盐，质谱响应也明显加强，同时BIS在色谱峰形上有明显的改善（见图46和图47）。通过对比乙腈（含5mmol/L乙酸铵）-水（含5mmol/L乙酸铵）和乙腈（含10mmol/L乙酸铵）-水（含10mmol/L乙酸铵）两组流动相体系的测

试结果发现，增大流动相中乙酸铵的浓度，质谱响应无显著变化，因此，标准选用乙腈（含 5mmol/L 乙酸铵）-水（含 5mmol/L 乙酸铵）体系进行分离，分离色谱图见图 48 和图 49。

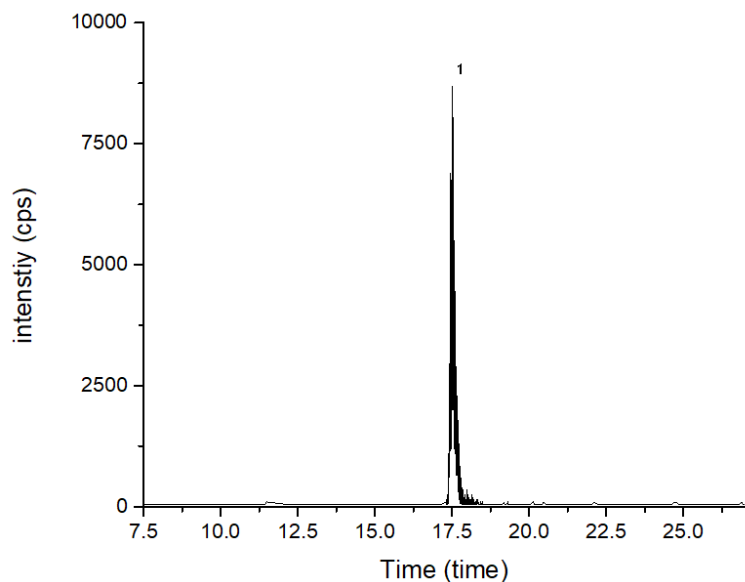


图 44 HPLC-MS/MS 分析阻燃剂标准品—APCI 源负离子模式总离子流图

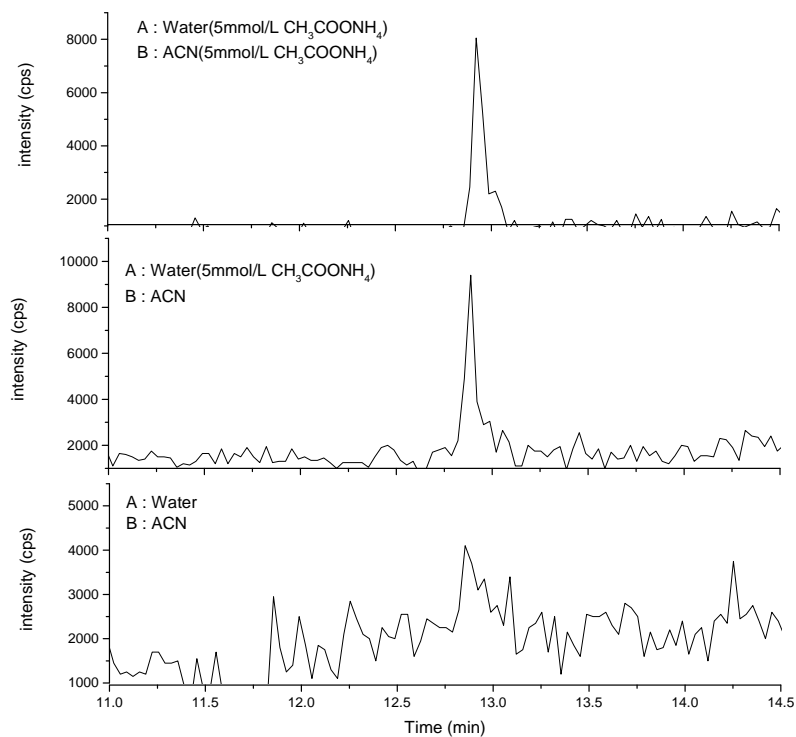


图 45 不同流动相下 TDCP 色谱分离谱图

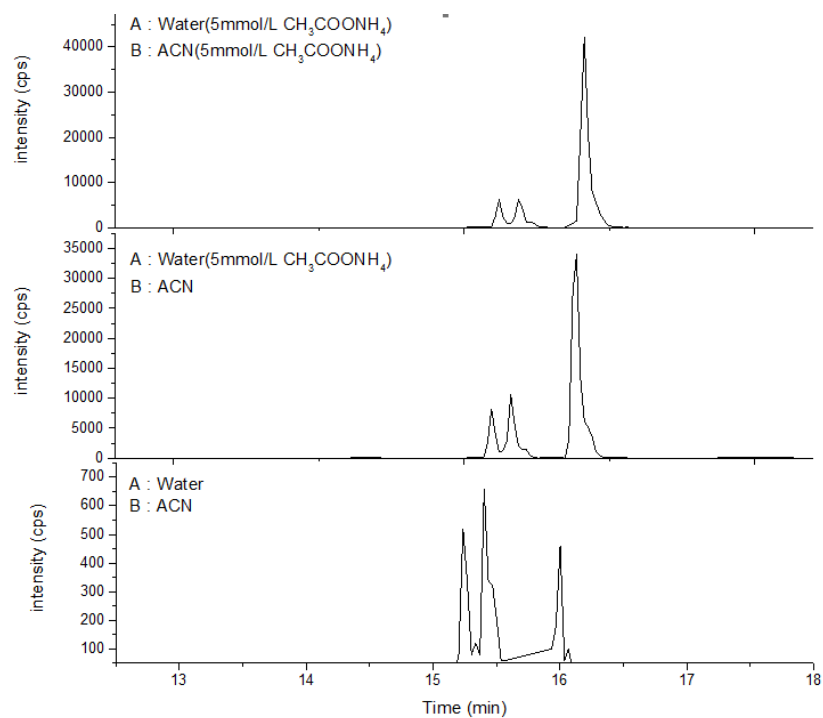


图 46 不同流动相下 HBCDD 色谱分离谱图

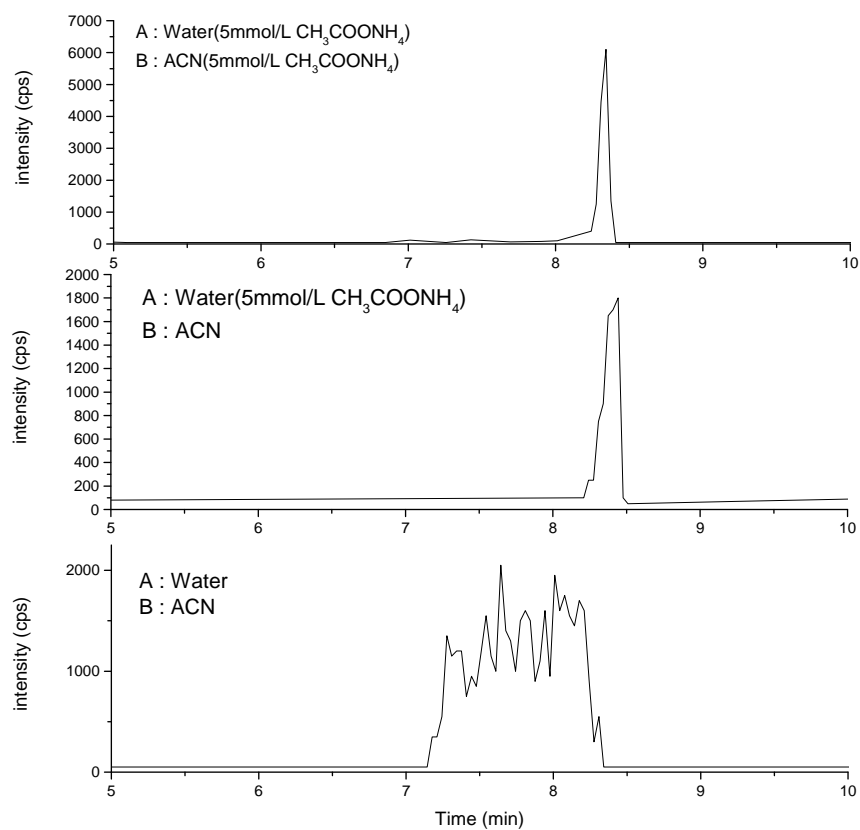


图 47 不同流动相下 BIS 色谱分离谱图

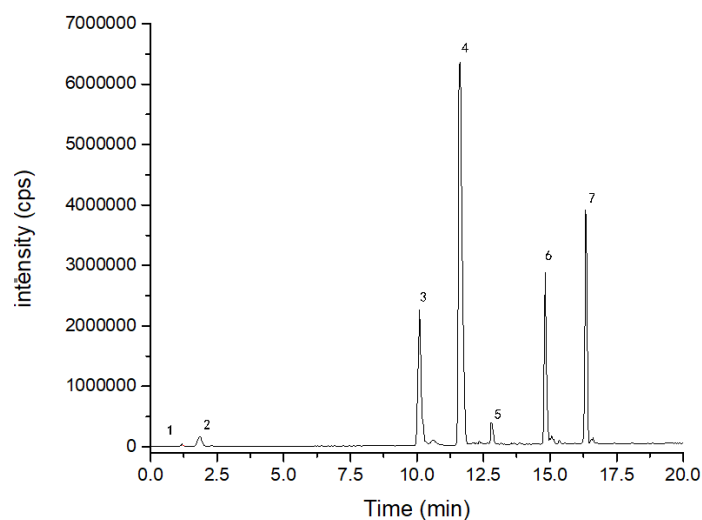


图 48 HPLC-MS/MS 分析阻燃剂标准品—ESI 源正离子模式总离子流图

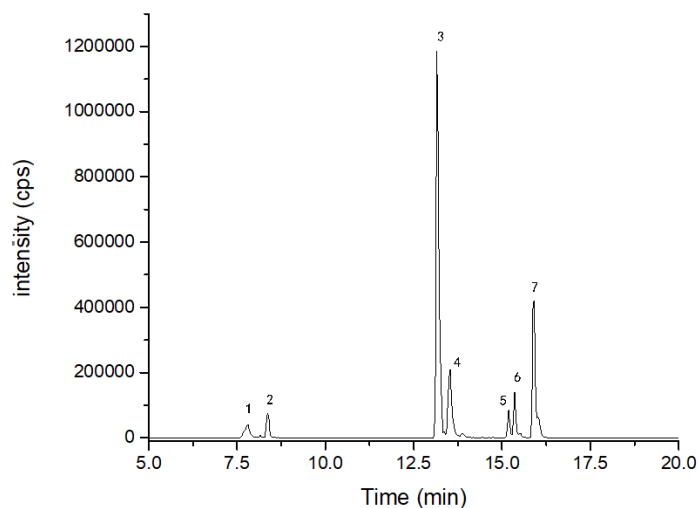


图 49 HPLC-MS/MS 分析阻燃剂标准品—ESI 源负离子模式总离子流图

### 7.5.1 质谱条件的优化

目前，HPLC-MS/MS的离子源普遍采用电喷雾离子化源（ESI），多数在正电离模式下检测含磷系阻燃剂，在负电离模式下检测含溴系阻燃剂，且对极性的磷系阻燃剂检测效果好。但也存在信号强弱易受到样品基质的影响，从而影响HPLC-MS/MS分析。此时，HPLC-MS/MS的另一种离子源大气压化学电离源（APCI）是合适的电离模式下，能更有效的减弱复杂样品的基质效应，尤其是适用于弱极性的含溴、磷系阻燃剂。通过对待测物质的性质分析，采用仪器自带的优化软件分别对ESI源和APCI源下各待测组分的定性/定量离子（Q1/Q3）、去簇电压（DP）、入口电压（EP）、碰撞气电压（CE）、碰撞室出口电压

(CXP) 进行优化, 最终确认在APCI源下测定BDDP, 在ESI源下测定其他含溴、磷系阻燃剂, 各待测组分的最佳串联质谱参数见表4-表6。

表4 ABSciex 4000 ESI源串联质谱正离子模式质谱参数

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

表5 ABSciex 4000 ESI源串联质谱负离子模式质谱参数

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

表6 ABSciex 4000 APCI源串联质谱负离子模式质谱参数

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

## 7.6 标准曲线绘制

在已所确定的仪器条件下, 对浓度为 0.01mg/L、0.02mg/L、0.05mg/L、0.1mg/L、0.2mg/L 和 0.5mg/L 11 种含溴、磷阻燃剂(BDDP 除外)标准工作溶液和 0.05mg/L、0.1mg/L、0.2mg/L、

0.5mg/L、1mg/L 和 2mg/L BDDP 标准工作溶液进行分析测定，以待测组分浓度（mg/L）为横坐标，定量离子对的峰面积为纵坐标进行线性回归，结果见表 7 和表 8。实验表明，在表 7 和表 8 所述浓度范围内，待测组分有良好的线性关系，线性相关系数均大于 0.9950。各阻燃剂标准工作曲线见图 50-图 64。

表7 含溴、磷系阻燃剂（BDDP除外）HPLC-MS/MS校正工作曲线方程及相关系数

阻燃剂名称	标准工作溶液浓度 (mg/L)						拟合曲线	R <sup>2</sup>
	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5		
TEPA-1	3.70E+03	7.39E+03	1.16E+04	2.35E+04	5.44E+04	1.32E+05	y = 263788x + 76.031	0.9984
TEPA-2	1.52E+04	3.34E+04	1.11E+05	1.94E+05	4.29E+05	1.25E+06	y = 3E+06x - 30954	0.9964
BBMP	5.53E+04	8.36E+04	2.13E+05	3.79E+05	7.33E+05	1.83E+06	y = 4E+06x + 18361	0.9999
BIS	7.19E+03	1.27E+04	3.51E+04	8.40E+04	1.49E+05	3.95E+05	y = 791160x - 2205.1	0.9990
TCEP	1.45E+05	2.59E+05	6.92E+05	1.30E+06	2.29E+06	5.76E+06	y = 1E+07x + 73798	0.9992
TCPP	8.49E+05	1.63E+06	3.38E+06	6.68E+06	1.18E+07	3.04E+07	y = 6E+07x + 345341	0.9993
TDCP	2.91E+04	3.66E+04	7.31E+04	1.60E+05	2.84E+05	7.34E+05	y = 1E+06x + 7521.8	0.9991
TRIS	2.81E+04	5.23E+04	1.55E+05	3.22E+05	6.64E+05	1.77E+06	y = 4E+06x - 24524	0.9995
TBBPA	3.28E+04	5.75E+04	1.66E+05	2.88E+05	5.28E+05	1.26E+06	y = 2E+06x + 24349	0.9989
TOCP	3.71E+04	6.66E+04	1.80E+05	3.29E+05	6.26E+05	1.59E+06	y = 3E+06x + 8575.6	0.9963
α-HBCDD	9.63E+04	1.73E+05	4.49E+05	7.75E+05	1.45E+06	3.54E+06	y = 7E+06x + 57294	0.9996
β-HBCDD	1.72E+04	2.72E+04	8.09E+04	1.61E+05	3.64E+05	8.40E+05	y = 2E+06x - 441.53	0.9984
γ-HBCDD	9.58E+04	1.89E+05	4.94E+05	8.38E+05	1.92E+06	4.48E+06	y = 1E+06x + 7521.8	0.9991
TXP	3.69E+04	6.07E+04	1.60E+05	3.28E+05	5.90E+05	1.47E+06	y = 3E+06x + 13108	0.9995

表8 BDDP HPLC-MS/MS校正工作曲线方程及相关系数

阻燃剂名称	标准工作溶液浓度 (mg/L)						拟合曲线	R <sup>2</sup>
	0.05	0.1	0.2	0.5	1	2		
BDDP	1.23E+03	3.09E+03	5.15E+03	1.53E+04	3.08E+04	6.76E+04	y = 33903x - 1226.2	0.9981

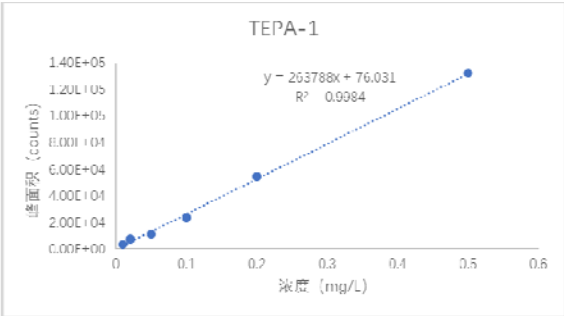


图 50 TEPA-1 标准溶液工作曲线

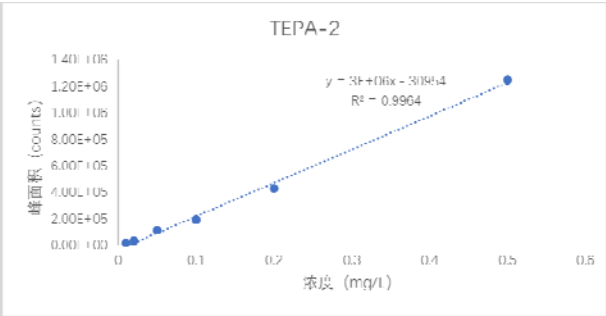


图 51 TEPA-2 标准溶液工作曲线

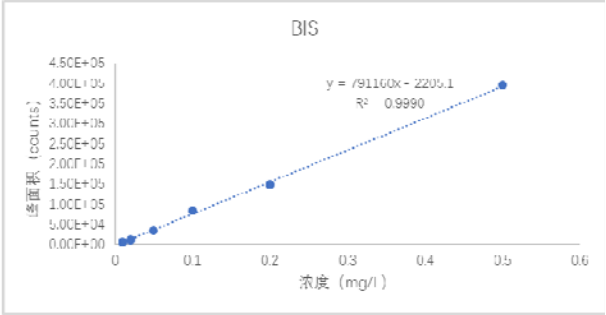
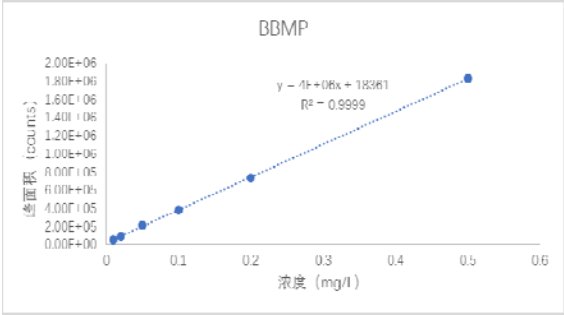


图 52 BBMP 标准溶液工作曲线

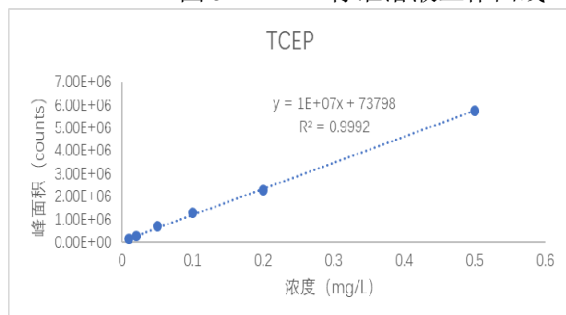


图 53 BIS 标准溶液工作曲线

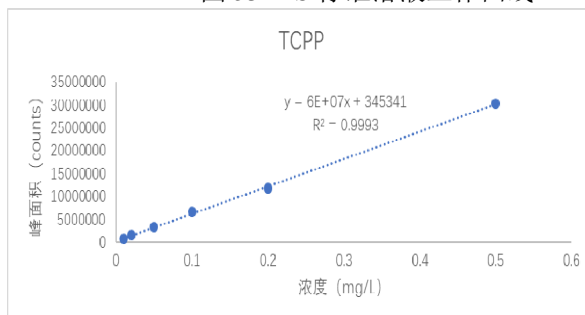


图 54 TCEP 标准溶液工作曲线

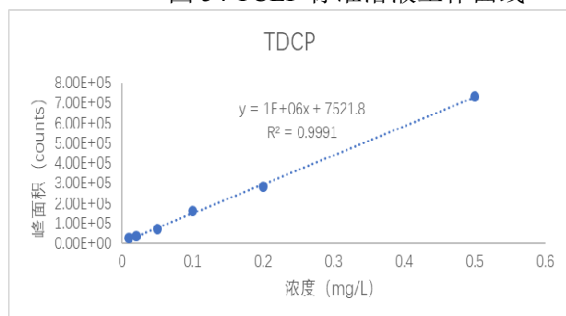


图 55 TCP 标准溶液工作曲线

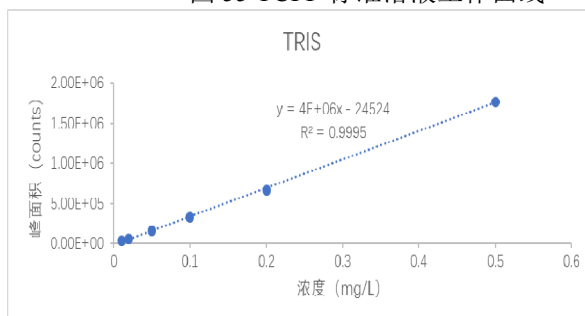


图 56 TDCP 标准溶液工作曲线

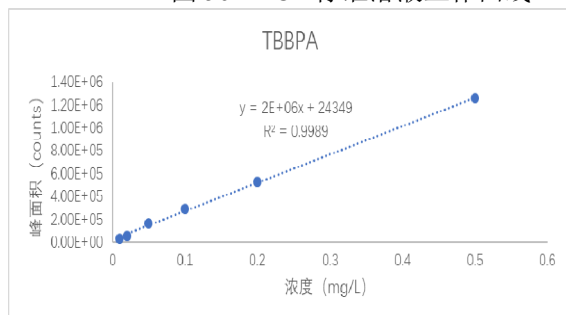


图 57 TRIS 标准溶液工作曲线

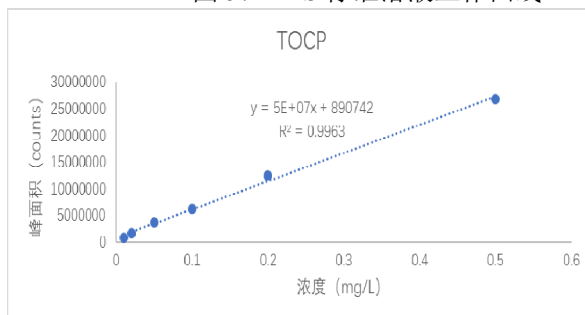


图 58 TBBPA 标准溶液工作曲线

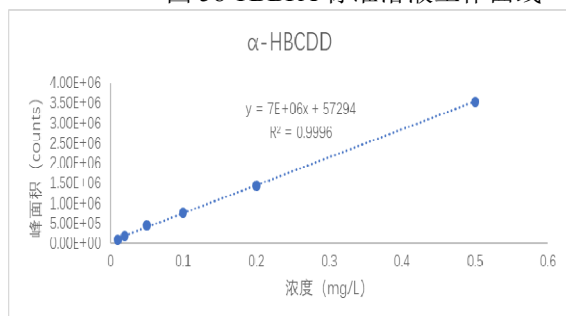


图 59 TOCP 标准溶液工作曲线

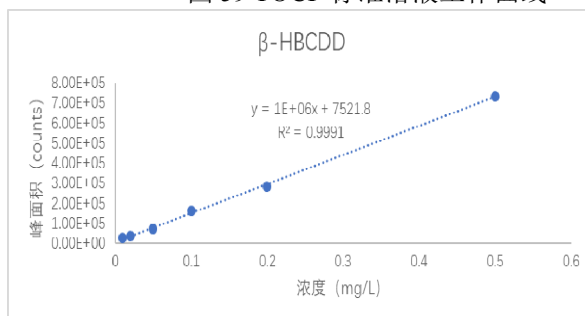


图 60  $\alpha$ -HBCDD 标准溶液工作曲线

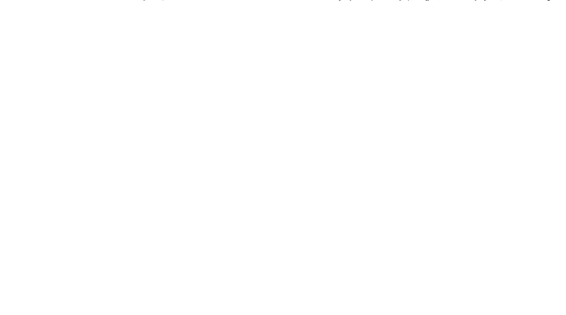
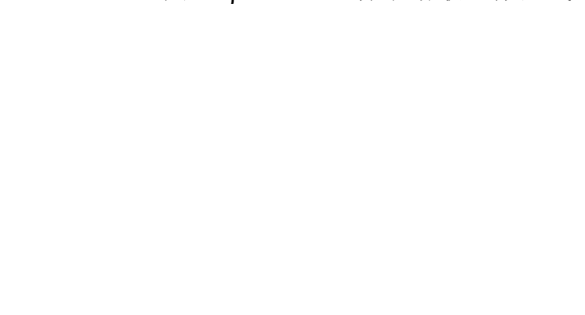


图 61  $\beta$ -HBCDD 标准溶液工作曲线





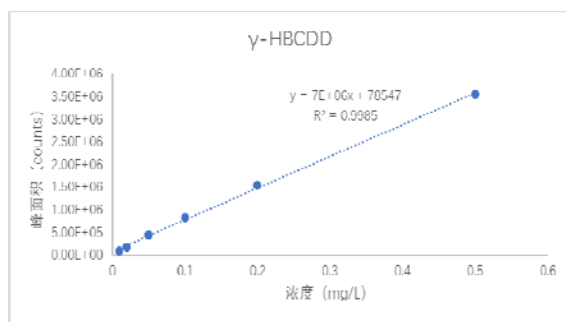


图 62  $\gamma$ -HBCDD 标准溶液工作曲线

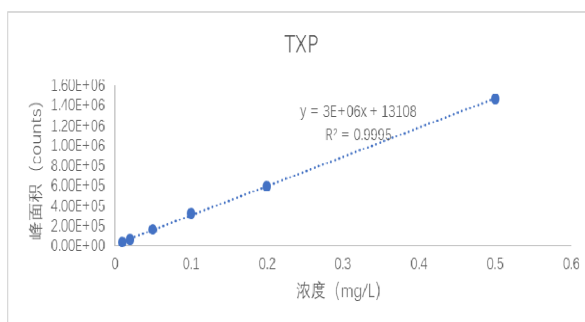


图 63 TXP 标准溶液工作曲线

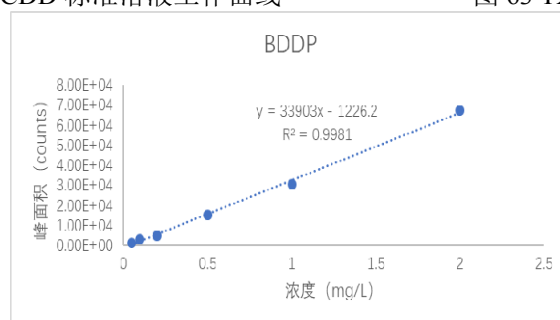


图 64 BDDP 标准溶液工作曲线

## 7.7 检定低限的确定

在 95%置信水平下，以待测组分信号响应值不低于 10 倍背景噪声为前提，确定方法定量测定下限，即测定低限，其中 TEPA、TCEP、TRIS、BIS、TDCP、TBBPA、HBCDD、TCPP、TOCP、BBMP，TXP 为  $0.02\mu\text{g/mL}$  ( $5\text{mg/kg}$ )，BDDP 为  $0.1\mu\text{g/mL}$  ( $25\text{mg/kg}$ )。待测组分测定低限浓度色谱图见图 65~图 76。

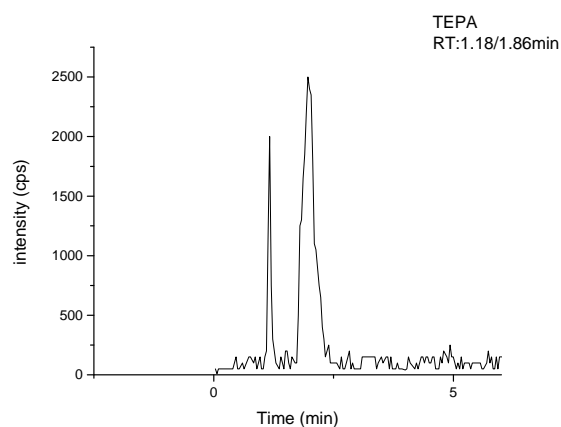


图 65 TEPA 测定低限色谱图

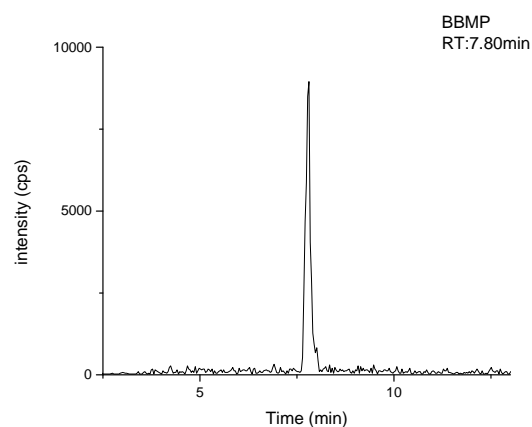


图 66 BBMP 测定低限色谱图

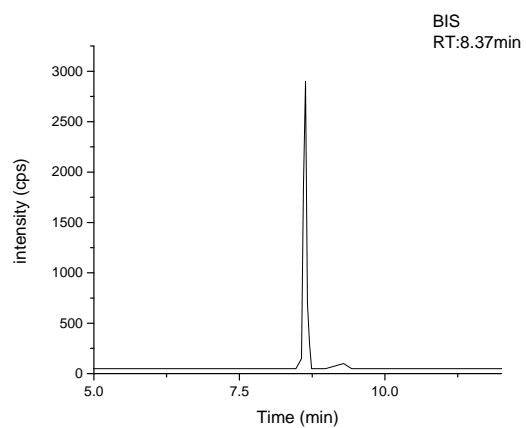


图 67 BIS 测定低限色谱图

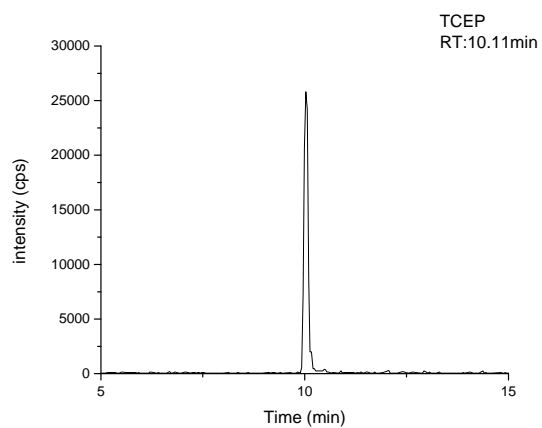


图 68 TCEP 测定低限色谱图

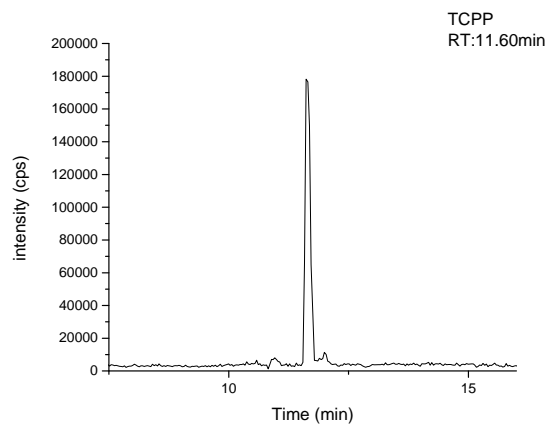


图 69 TCPP 测定低限色谱图

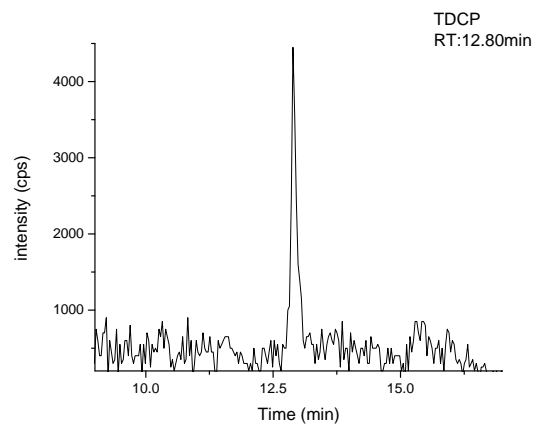


图 70 TDCP 测定低限色谱图

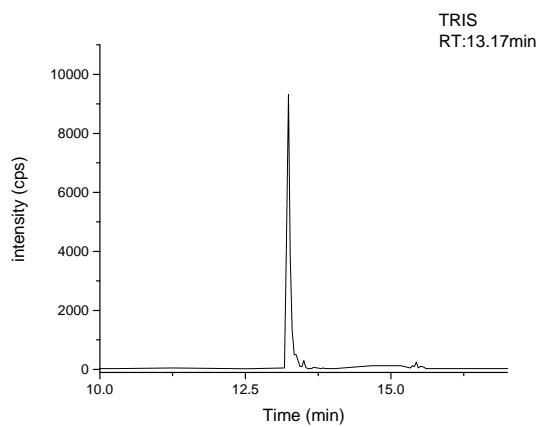


图 71 TRIS 测定低限色谱图

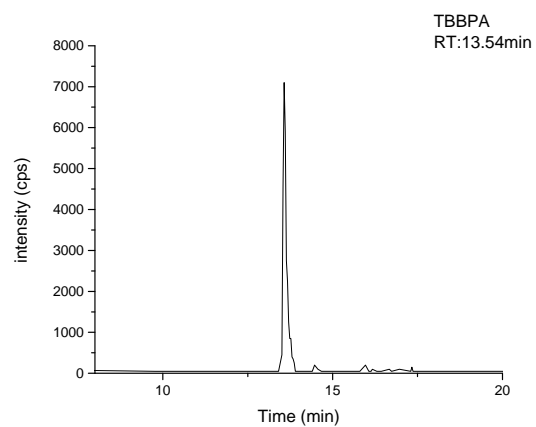


图 72 TBBPA 测定低限色谱图

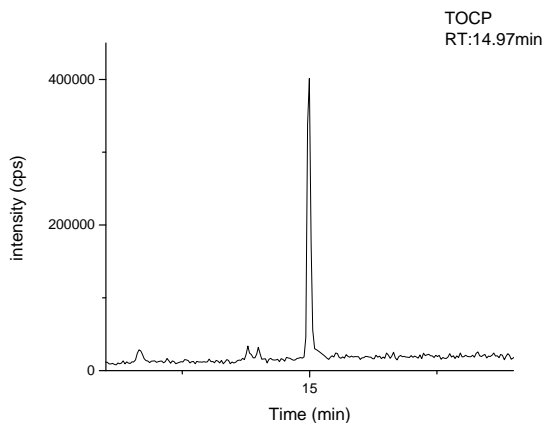


图 73 TOCP 测定低限色谱图

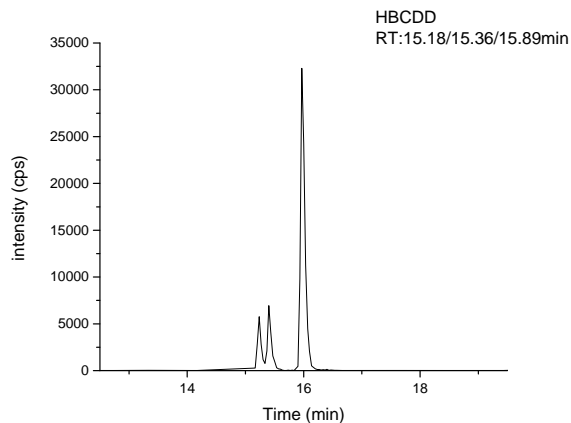


图 74 HBCDD 测定低限色谱图

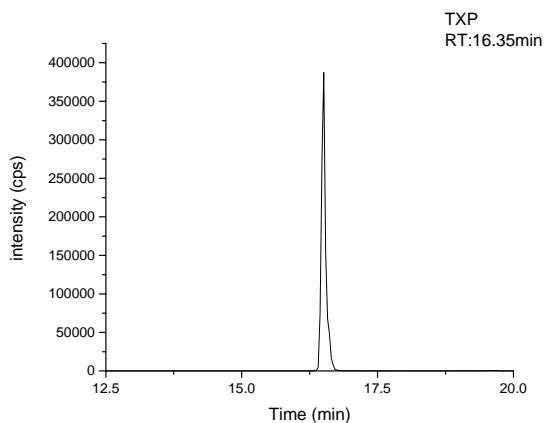


图 75 TXP 测定低限色谱图

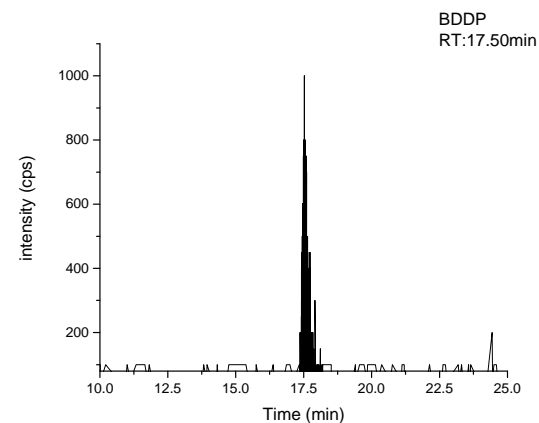


图 76 BDDP 测定低限色谱图

## 7.8 方法的精密度和回收率

因纺织印染助剂种类繁多，方法建立过程中，试图涵盖所有印染助剂产品确证方法的有效性难以实现。本方法研制过程中，选择了纺织印染助剂产品典型的三种形态：粉末、液体和膏状的代表性样品，实验采用样品加标的方式进行回收率与精密度测试。分别对三种性状样品的测定低限、1/2 限值、限值进行了添加回收考察，依照优化的条件进行了六次平行测定，计算得到的方法回收率及相对标准偏差（RSD）见表 9，回收率在 75~113%之间，相对标准偏差在 1.18~12.35%之间，可见方法的精密度和回收率都较好。

表9 含溴、磷系阻燃剂不同样品基质下回收率及相对标准偏差

目标分析物	加入浓度 (mg/kg)	棕色粉末				S6 固化剂（液体）				膏状样品			
		测试结果 (mg/kg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)	测试结果 (mg/kg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)	测试结果 (mg/kg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
TEPA-I	5.00	4.80	96.01	88.63	6.44	4.18	83.53	82.72	10.91	4.70	93.91	89.42	10.10

		4.57	91.41			3.69	73.70			3.94	78.71			
		4.25	84.91			3.80	75.95			4.84	96.88			
		4.67	93.35			4.28	85.56			5.04	100.80			
		4.20	84.08			4.94	98.72			4.06	81.11			
		4.10	82.01			3.94	78.85			4.25	85.10			
	125.00	129.90	103.92	103.76	4.88	100.19	80.15	87.11	9.83	131.04	104.84	102.19	8.59	
		130.39	104.32			110.62	88.50			112.09	89.68			
		130.91	104.73			107.72	86.18			125.92	100.74			
		136.43	109.15			102.72	82.17			119.01	95.21			
		117.73	94.19			127.55	102.04			137.52	110.01			
		132.81	106.25			104.53	83.63			140.81	112.65			
	250.00	265.73	106.29	98.32	7.88	227.19	90.87	91.69	8.75	264.26	105.70	100.48	8.43	
		232.97	93.19			223.98	89.59			280.22	112.09			
		263.04	105.21			201.65	80.66			255.94	102.38			
		261.08	104.43			222.43	88.97			218.62	87.45			
		226.59	90.63			262.45	104.98			239.46	95.79			
		225.39	90.16			237.64	95.06			248.63	99.45			
	TEPA-2	5.00	4.62	92.30	100.83	12.14	4.96	99.10	97.95	3.78	5.50	109.96	101.34	9.71
			5.68	113.51			4.65	93.05			5.30	106.01		
			4.12	82.42			4.88	97.52			4.92	98.32		
			5.60	111.93			4.95	98.91			5.51	110.17		
4.87			97.43	4.76			95.28	4.20			84.08			
5.37			107.36	5.19			103.85	4.98			99.52			
125.00		124.94	99.95	98.43	10.62	103.05	82.44	91.44	9.48	131.20	104.96	105.71	7.91	
		113.51	90.81			103.48	82.79			138.78	111.03			
		117.47	93.98			128.32	102.65			134.71	107.77			
		146.43	117.14			120.99	96.79			145.60	116.48			
		109.92	87.93			122.07	97.66			127.41	101.93			
		125.92	100.74			107.88	86.30			115.10	92.08			
250.00		262.18	104.87	102.58	5.93	260.46	104.18	95.11	10.37	195.82	78.33	87.70	12.35	
		268.73	107.49			237.52	95.01			218.06	87.22			
		203.36	81.34			271.12	108.45			208.43	83.37			
		237.19	94.88			233.96	93.58			208.11	83.25			
		284.20	113.68			206.90	82.76			272.46	108.98			
		282.98	113.19			216.67	86.67			212.64	85.06			
BBMP	5.00	4.89	97.87	94.32	4.96	3.87	77.39	80.88	5.94	4.83	96.58	100.49	7.92	
		4.80	95.93			3.75	75.07			4.56	91.14			
		4.87	97.32			4.17	83.45			4.87	97.36			
		4.30	86.01			3.94	78.76			5.25	105.02			
		4.55	90.91			4.42	88.41			4.95	98.91			
		4.82	97.87			4.11	82.21			5.70	113.94			
	125.00	133.21	106.57	110.95	7.25	116.89	93.51	93.38	4.14	128.82	103.05	95.08	6.60	
		156.79	125.44			108.80	87.04			114.55	91.64			
		128.44	102.75			121.44	97.15			113.13	90.51			
		139.72	111.77			118.54	94.84			112.10	89.68			
		141.17	112.94			121.08	96.86			115.60	92.48			
		132.75	106.20			113.60	90.88			128.88	103.10			
	250.00	269.98	107.99	107.15	6.00	243.71	97.48	92.50	3.97	217.68	87.07	91.58	6.52	
		278.72	111.49			239.46	95.78			230.88	92.35			
		239.88	95.95			227.21	90.88			218.13	87.25			
		267.65	107.06			227.05	90.82			235.80	94.32			

		287.09	114.84			218.39	87.36			254.69	101.88		
		263.85	105.54			231.65	92.66			216.48	86.59		
BIS	5.00	3.77	75.34	75.29	9.66	4.72	94.38	95.59	9.03	5.07	101.46	98.52	10.51
		3.53	77.51			4.46	89.17			4.73	94.63		
		3.77	75.34			5.28	105.52			5.52	110.31		
		3.76	75.27			4.15	82.98			5.46	109.24		
		3.31	66.27			5.19	103.86			4.57	91.36		
		4.10	82.01			4.88	97.60			4.21	84.13		
	125.00	112.05	89.64	86.95	6.95	114.50	91.60	89.22	3.90	96.71	77.37	88.50	10.48
		113.49	78.42			109.28	87.43			100.79	80.63		
		108.95	90.79			107.23	85.78			111.17	88.93		
		110.41	87.16			107.16	85.73			118.02	94.42		
		109.20	88.32			113.10	90.48			109.62	87.69		
		109.81	87.36			117.90	94.32			127.45	101.96		
	250.00	248.54	99.42	105.53	6.93	226.24	90.49	89.59	2.38	194.87	77.95	79.83	2.29
		254.75	101.90			228.91	91.56			206.50	82.60		
		285.29	114.12			215.22	86.09			195.70	78.28		
		258.42	103.37			220.53	88.21			203.36	81.34		
		247.59	99.04			224.09	89.63			197.32	78.93		
		288.39	115.35			228.93	91.57			199.70	79.88		
TCEP	5.00	4.87	97.40	102.03	5.67	4.03	80.70	88.74	7.86	4.03	80.70	88.74	7.86
		5.63	112.51			4.16	83.26			4.16	83.26		
		5.14	102.78			4.27	85.37			4.27	85.37		
		4.82	96.39			4.45	89.08			4.45	89.08		
		5.01	100.20			4.85	96.93			4.85	96.93		
		5.14	102.87			4.86	97.12			4.86	97.12		
	125.00	140.31	112.25	109.66	4.14	118.32	94.66	95.50	8.46	118.32	94.66	95.50	8.46
		133.21	106.57			106.38	85.11			106.38	85.11		
		133.43	106.75			127.34	101.87			127.34	101.87		
		139.72	111.77			116.58	93.26			116.58	93.26		
		130.35	104.28			113.09	90.47			113.09	90.47		
		145.44	116.35			134.53	107.62			134.53	107.62		
	250.00	273.88	109.55	108.71	3.76	215.78	86.31	98.89	8.08	215.78	86.31	98.89	8.08
		280.72	112.29			238.78	95.51			238.78	95.51		
		257.50	103.00			273.39	109.36			273.39	109.36		
		268.79	107.51			249.16	99.67			249.16	99.67		
		284.99	114.00			262.59	105.03			262.59	105.03		
		264.76	105.91			243.63	97.45			243.63	97.45		
TCPP	5.00	4.70	93.91	91.26	5.37	5.21	104.29	98.01	5.51	4.74	94.86	94.91	10.69
		4.14	82.80			4.60	91.90			4.39	87.81		
		4.41	88.25			4.82	96.40			4.84	96.88		
		4.64	92.83			4.76	95.17			3.98	79.70		
		4.67	93.47			5.26	105.11			5.42	108.31		
		4.81	96.27			4.76	95.19			5.10	101.92		
	125.00	123.09	98.47	102.04	3.17	115.46	92.37	93.05	3.55	112.12	89.69	97.00	5.23
		132.50	106.00			121.44	97.15			117.02	93.62		
		127.34	101.87			115.59	92.47			120.94	96.76		
		129.86	103.89			112.59	90.07			121.00	96.80		
		122.47	97.98			121.08	96.86			129.38	103.51		
		130.04	104.04			111.69	89.36			127.06	101.64		
	250.00	271.86	108.75	99.34	5.26	230.04	92.02	90.40	2.36	261.41	104.56	98.81	7.08

		234.83	93.93			233.84	93.54			255.94	102.38		
		242.37	96.95			222.01	88.80			255.85	102.34		
		245.35	98.14			224.09	89.63			254.69	101.88		
		241.86	96.74			219.35	87.74			214.56	85.82		
		253.83	101.53			226.66	90.66			239.64	95.86		
TDCP	5.00	4.87	97.40	97.32	8.72	3.94	78.81	93.18	11.35	5.29	105.71	97.28	10.90
		4.22	84.38			4.09	81.89			4.60	91.90		
		5.06	101.29			4.92	98.45			4.44	88.73		
		5.46	109.24			4.82	96.44			4.13	82.51		
		4.99	99.71			4.86	97.25			5.12	102.37		
		4.60	91.92			5.31	106.25			5.62	112.48		
	125.00	112.54	90.03	87.66	4.16	111.70	89.36	95.58	9.85	100.19	80.15	87.19	6.43
		106.94	85.55			134.22	107.37			115.57	92.46		
		113.44	90.75			113.63	90.90			102.26	81.81		
		103.57	82.85			103.21	82.57			106.74	85.39		
		106.25	85.00			128.05	102.44			117.04	93.63		
		114.69	91.75			126.01	100.81			112.11	89.69		
	250.00	263.16	105.26	97.69	12.24	190.11	76.05	90.78	9.72	195.82	78.33	88.41	9.57
		294.71	117.88			242.72	97.09			204.24	81.70		
		213.20	85.28			217.16	86.86			236.55	94.62		
		229.29	91.71			250.12	100.05			231.03	92.41		
		239.68	95.87			239.88	95.95			249.75	99.90		
		225.39	90.16			221.67	88.67			208.69	83.47		
TRIS	5.00	5.45	109.00	113.70	3.41	4.08	81.64	84.23	4.76	4.34	86.83	87.21	6.21
		5.85	117.03			3.96	79.16			3.96	79.16		
		5.88	117.65			4.13	82.51			4.32	86.33		
		5.57	111.44			4.43	88.53			4.34	86.73		
		5.51	110.29			4.47	89.39			4.40	88.03		
		5.84	116.80			4.21	84.13			4.81	96.15		
	125.00	128.90	103.12	99.38	5.60	107.35	85.88	85.75	4.12	114.03	91.22	89.51	5.37
		116.32	93.06			99.13	79.30			108.32	86.65		
		130.91	104.73			111.60	89.28			117.50	94.00		
		130.93	104.75			107.65	86.12			118.05	94.44		
		116.27	93.01			106.63	85.30			102.22	81.78		
		121.99	97.59			110.74	88.59			111.22	88.97		
	250.00	226.12	90.45	93.20	3.61	198.67	79.47	82.96	3.83	255.70	102.28	88.55	10.16
		231.77	92.71			216.08	86.43			227.92	91.17		
		245.80	98.32			211.34	84.54			222.43	88.97		
		223.35	89.34			211.25	84.50			229.02	91.61		
		231.27	92.49			196.36	78.54			193.49	77.39		
		239.68	95.87			210.68	84.27			199.70	79.88		
TBBPA	5.00	3.50	74.04	75.11	4.65	4.01	80.23	82.10	11.54	5.19	103.82	90.24	7.95
		3.99	79.86			3.78	75.52			4.28	85.53		
		3.56	75.18			3.66	73.14			4.46	89.21		
		3.67	73.31			4.97	99.41			4.17	83.45		
		3.73	74.68			4.27	85.46			4.43	88.53		
		3.68	73.56			3.94	78.85			4.54	90.87		
	125.00	110.06	88.05	89.41	3.72	100.67	80.53	85.01	3.68	112.60	90.08	91.02	6.86
		105.07	84.05			102.51	82.01			103.74	82.99		
		115.48	92.38			110.62	88.50			116.08	92.87		
		114.94	91.95			108.21	86.57			108.15	86.52		

		109.92	87.93			109.12	87.29			115.60	92.48		
		115.10	92.08			106.44	85.16			126.49	101.19		
		227.10	90.84			220.03	88.01			233.84	93.54		
		232.77	93.11			212.31	84.92			222.01	88.80		
		245.80	98.32			210.98	84.39			225.30	90.12		
		225.20	90.08			231.98	92.79			220.14	88.06		
		243.74	97.50			212.64	85.06			208.81	83.52		
		248.74	99.50			233.65	93.46			212.68	85.07		
TOCP	5.00	4.70	93.91	96.74	5.59	5.03	100.52	104.21	4.55	5.26	105.24	96.91	7.41
		4.69	93.72			4.94	98.73			4.87	97.36		
		4.65	93.05			5.42	108.39			4.81	96.11		
		5.07	101.38			5.06	101.27			5.09	101.88		
		5.28	105.60			5.29	105.84			4.84	96.76		
		4.64	92.79			5.53	110.51			4.21	84.13		
	125.00	111.16	88.93	95.08	9.45	107.35	85.88	89.30	6.84	94.47	75.57	79.08	6.29
		128.81	103.05			101.06	80.85			97.35	77.88		
		122.48	97.98			113.57	90.86			86.08	78.86		
		112.59	90.07			123.95	99.16			102.22	81.78		
		133.53	106.83			113.58	90.86			102.64	82.11		
		104.53	83.63			110.26	88.21			97.85	78.28		
	250.00	260.46	104.18	110.47	3.53	228.91	91.56	90.47	1.98	199.62	79.85	84.75	6.02
		279.23	111.69			230.73	92.29			207.20	82.88		
		282.11	112.85			221.48	88.59			209.40	83.76		
		276.85	110.74			221.13	88.45			207.16	82.86		
		288.25	115.30			224.14	89.66			211.25	84.50		
		270.11	108.05			230.65	92.26			236.65	94.66		
$\alpha$ -HBCD D	5.00	4.15	83.02	87.89	6.80	4.53	90.61	85.79	5.31	5.45	109.01	110.07	5.52
		4.97	99.30			4.07	81.44			5.12	102.37		
		4.28	85.52			4.03	80.58			5.76	115.11		
		4.47	89.44			4.55	91.00			5.37	107.36		
		4.23	84.57			4.37	87.43			5.37	107.32		
		4.27	85.49			4.18	83.65			5.96	119.23		
	125.00	128.90	103.12	108.42	4.74	116.41	93.13	93.17	2.73	107.82	86.26	91.77	7.29
		129.92	103.94			117.01	93.61			106.69	85.35		
		138.38	110.70			117.56	94.05			108.71	86.97		
		138.43	110.74			113.58	90.86			117.04	93.63		
		131.90	105.52			121.57	97.26			120.58	96.46		
		145.60	116.48			112.65	90.12			127.45	101.96		
	250.00	250.49	100.19	104.39	2.96	213.88	85.55	88.28	3.15	245.68	98.27	99.11	5.64
		261.74	104.70			231.87	92.75			245.27	98.11		
		260.61	104.24			219.10	87.64			229.12	91.65		
		272.27	108.91			222.43	88.97			268.51	107.40		
		265.86	106.34			213.23	85.29			239.46	95.79		
		254.92	101.97			223.66	89.47			258.61	103.44		
$\beta$ -HBCD D	5.00	4.78	95.55	91.52	7.05	4.08	81.64	83.86	8.26	5.33	106.65	104.82	4.85
		4.24	84.88			4.05	81.06			5.19	103.73		
		4.62	92.35			3.96	79.23			4.92	98.32		
		4.30	86.01			3.93	78.64			5.46	109.24		
		4.42	88.47			4.27	85.46			5.00	99.90		
		5.09	101.88			4.86	97.12			5.55	111.06		
	125.00	137.33	109.87	106.95	7.50	102.03	81.62	85.55	6.82	105.92	84.73	85.84	6.98

γ-HBCDD		115.85	92.68			103.74	82.99			106.38	85.11		
		133.90	107.12			99.85	79.88			100.34	80.28		
		145.43	116.34			105.19	84.15			100.74	80.59		
		130.92	104.74			119.58	95.67			109.62	87.69		
		138.71	110.97			111.22	88.97			120.76	96.61		
		245.61	98.25			218.06	87.22			212.93	85.17		
	250.00	253.75	101.50	208.43	83.37	247.66	99.06	95.20	8.29				
		256.66	102.67	214.80	85.92	223.39	89.36						
		254.73	101.89	195.46	78.18	266.54	106.61						
		241.81	96.72	198.28	79.31	228.93	91.57						
		247.73	99.09	206.69	82.68	248.63	99.45						
		4.50	89.98	4.65	92.97	4.58	91.55						
	5.00	4.87	97.44	4.48	89.69	4.09	81.89	88.95	7.19				
		5.04	100.79	4.55	90.95	4.27	85.37						
		4.72	94.41	4.97	99.41	4.43	88.61						
		4.67	93.35	4.72	94.30	4.30	86.05						
		4.57	91.45	4.83	96.63	5.01	100.20						
		131.38	105.11	114.98	91.98	102.58	82.06			88.09	4.14		
	125.00	127.58	102.06	128.32	102.65	113.08	90.46						
		134.89	107.91	119.04	95.23	114.61	91.69						
		142.43	113.94	119.51	95.60	110.12	88.10						
127.50		102.00	125.56	100.45	107.13	85.70							
132.81		106.25	119.33	95.47	113.13	90.50							
250.00		261.21	104.48	238.59	95.44	238.59	95.44	95.66	6.60				
	257.74	103.10	246.67	98.67	222.00	88.80							
	263.57	105.43	254.00	101.60	223.95	89.58							
	258.42	103.37	246.30	98.52	236.75	94.70							
	259.82	103.93	226.06	90.42	263.57	105.43							
	265.75	106.30	226.66	90.66	250.00	100.00							
TXP	5.00	5.03	100.65	107.28	8.26	5.40	108.07	105.70	8.95	5.14	102.88	97.07	4.98
		5.70	114.01			4.66	93.27			5.13	102.64		
		5.76	115.19			6.02	120.38			4.57	91.42		
		5.83	116.66			4.90	97.98			4.85	96.93		
		4.89	97.75			5.27	105.34			4.79	95.78		
		4.97	99.40			5.46	109.13			4.64	92.79		
	125.00	140.80	112.64	110.80	2.81	98.28	78.63	80.26	8.74	117.84	94.27	88.63	5.14
		134.15	107.32			86.56	69.25			111.11	88.89		
		134.40	107.52			95.87	76.70			110.67	88.54		
		136.93	109.55			102.31	81.85			100.74	80.59		
		141.18	112.95			109.12	87.29			114.10	91.28		
		143.48	114.79			109.79	87.83			110.26	88.21		
	250.00	263.16	105.26	106.10	3.43	193.92	77.57	84.22	7.41	197.72	79.09	92.83	9.14
		269.73	107.89			209.18	83.67			222.99	89.20		
		248.77	99.51			204.56	81.82			230.73	92.29		
		264.88	105.95			239.62	95.85			261.58	104.63		
		288.05	115.22			203.36	81.34			239.88	95.95		
		256.89	102.76			212.64	85.06			239.46	95.79		
BDDP	25.00	25.26	101.05	100.32	4.64	26.90	107.60	107.27	4.65	23.41	93.63	101.17	5.97
		24.61	98.46			26.62	106.46			24.34	97.36		
		25.33	101.30			26.14	104.56			24.94	99.76		
		24.19	96.74			25.55	102.20			24.85	99.39		



		27.17	108.66			29.18	116.72			26.95	107.81		
		23.93	95.73			26.52	106.09			27.26	109.04		
	125.00	110.19	88.15	97.32	6.56	108.54	86.83	95.22	7.08	114.36	91.49	96.23	5.09
		124.88	99.90			117.75	94.20			113.57	90.86		
		129.87	103.90			121.68	97.35			124.94	99.95		
		115.87	92.69			131.11	104.89			128.40	102.72		
		119.12	95.29			124.07	99.25			117.09	93.67		
		129.95	103.96			110.98	88.78			123.39	98.71		
	250.00	255.26	102.10	101.51	4.63	256.65	102.66	89.67	8.97	223.73	89.49	92.75	7.92
		265.06	106.02			225.21	90.08			217.64	87.06		
		253.29	101.32			227.82	91.13			219.33	87.73		
		265.66	106.27			207.40	82.96			228.78	91.51		
		233.72	93.49			198.75	79.50			234.67	93.87		
		249.64	99.86			229.16	91.66			267.10	106.84		

## 8 方法验证试验

待补充。

## 9 标准中如果涉及专利，应有明确的知识产权说明

标准起草人在接受标准起草任务时就曾对相关内容进行专利检索，未发现标准内容涉及专利和知识产权。

## 10 产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效益等情况

国家对各行业产品的安全、卫生、环保越来越重视。纺织染整助剂涉及生产、使用、运输、贮存等多个环节，其安全性也同样越发受到关注。各类纺织染整助剂中因原料来源广泛，为达到纺织品的阻燃效果，可能含有多种阻燃剂。因此，制定标准对纺织染整助剂中阻燃剂的测定进行统一和规范，可以达到更加有效、安全地组织生产、贸易及其使用的目的，有利于行业内的技术交流和沟通，对于加强产品的质量控制、行业技术交流和产业化推广具有非常重要的意义，可切实促进行业技术水平的整体提高，保护人民健康和环境安全，推动我国纺织染整助剂行业的健康发展。

## 11 与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准与我国现行相关的法律、法规、规章等保持协调一致，没有冲突。

## 12 标准性质的建议说明

建议本标准为您推荐性国家标准。

## 13 贯彻标准的要求和措施建议

建议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负责解释、组织宣贯。

## 14 废止现行相关标准的建议

本标准第一次修订。上一版本为《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》，建议废止。

## 15 其它应予说明的事项

无。

## 16 主要参考文献

- [1] GB/T 24279-2009 纺织品 禁/限用阻燃剂的测定
- [2] SN/T 2411-2009 玩具中阻燃剂的测定
- [3] SN/T 3228-2012 进出口纺织品中有机磷阻燃剂的检测方法
- [4] SN/T 3787-2014 进出口纺织品中三-（1-氮杂环丙基）氧化磷和5种磷酸酯类阻燃剂的测定 液相色谱-串联质谱法
- [5] SN/T 4954-2017 玩具中有机磷阻燃剂含量的测定 气相色谱-质谱联用法
- [6] ISO 17881-1:2016 Textiles Determination of certain flame retardants Part 1: Brominated flame retardants
- [7] ISO 17881-2:2016 Textiles Determination of certain flame retardants Part 2: Phosphorus flame retardants
- [8] EN 71-9:2005 +A1:2007 Safety of toys Part 9: organic chemical compounds - requirements
- [9] EN 71-11:2005 Safety of toys Part 11: Organic chemical compounds - methods of analysis
- [10] COUNCIL DIRECTIVE on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (76/769/EEC) and all its amendments
- [11] REGULATION (EC) No 1907/2006 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL and all its amendments
- [12] REGULATION (EC) No 850/2004 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL and all its amendments
- [13] 113TH CONGRESS 2D SESSION S.2811 To prohibit the distribution in commerce of children's products and upholstered furniture containing certain flame retardants, and for other purposes.
- [14] 温裕云, 陈志华, 欧延, 等. 纺织品中 9 种有机磷酸酯类阻燃剂的超高效液相色谱-串联质谱快速测定方法[J]. 分析化学, 2015(09):95-101.
- [15] 严小菊, 何欢, 彭英, 等. 固相萃取-气相色谱质谱法检测水体中典型有机磷酸酯阻燃剂[J]. 分析化学, 2012, 040(011):1693-1697.
- [16] 闫振飞, 廖伟, 冯承莲, 等. 典型有机磷酸酯阻燃剂分析方法研究进展[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(1): 94-108.
- [17] 王成云, 李丽霞, 谢堂堂, 等. 超声萃取/气相色谱-串联质谱法同时测定纺织品中 6 种禁用有机磷阻燃剂[J]. 分析测试学报, 2011, 30(8).

[18]杜伟. 高效液相色谱-串联质谱法分析六溴环十二烷对映异构体[J]. 环境化学, 2011, 30(10):1833-1834.

附：验证报告