

# LC-MS/MS 法测定纺织品中 4 种磷系阻燃剂含量

LCMSMS-667

**摘要：**本文参考国家标准《GB/T 24279.2-2021 纺织品 某些阻燃剂的测定 第 2 部分：磷系阻燃剂》，使用岛津三重四极杆液质联用仪建立纺织品中 4 种磷系阻燃剂的分析方法。该方法采用外标法定量，线性关系良好，相关系数均大于 0.997；不同浓度标液重复测试，其保留时间和峰面积的相对标准偏差 RSD 值分别在 0.07%~0.32% 和 0.26%~3.33% 之间；对测试样品进行加标回收实验，加标回收率在 75.1%~96.9% 之间。本方法准确度高，重复性好，适合纺织品中 4 种磷系阻燃剂含量的测定，供相关行业人员参考使用。

**关键词：**三重四极杆质谱联用仪 纺织品 磷系阻燃剂

磷系阻燃剂是一类化学组分中含磷的阻燃剂，主要包括磷酸酯、亚磷酸酯、麟酸酯、有机磷盐、磷杂环化合物及聚合物磷（磷）酸酯等。磷系阻燃剂具有低烟、无毒、低卤、无卤等优点，被广泛应用于建材、家居、电子、纺织等行业，符合阻燃剂的发展方向，具有广阔的应用前景，检测方法主要包括气相色谱-质谱法和液相色谱-质谱联用法。

本文参考国家标准《GB/T 24279.2-2021 纺织品 某些阻燃剂的测定 第 2 部分：磷系阻燃剂》，建立纺织品中 4 种磷系阻燃剂的液相色谱-串联质谱分析方法。该方法稳定性好，重复性高，适合纺织品中 4 种磷系阻燃剂的快速测定，供相关检测人员参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

采用岛津超高效液相色谱 LC-40 X3 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统，具体配置为：

系统控制器：CBM-40      自动进样器：SIL-40C X3  
输液泵：LC-40B X3      质谱仪：LCMS-8050  
柱温箱：CTO-40C      色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.99

### 1.2 分析条件

液相色谱条件：

色谱柱：Shim-pack GIST-HP C18 (100 mm×2.1mm I.D., 1.9 μm)

P/N: 227-30807-02, 岛津（上海）实验器材有限公司

流动相：A 相 -10mM 乙酸铵溶液；B 相 - 乙腈

流速：0.2 mL/min

柱温：40°C

进样量：2 μL

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 10%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

| Time | Module     | Command      | Value |
|------|------------|--------------|-------|
| 0.5  | Pumps      | Pump B Conc. | 10    |
| 4.0  | Pumps      | Pump B Conc. | 90    |
| 7.0  | Pumps      | Pump B Conc. | 90    |
| 8.0  | Pumps      | Pump B Conc. | 10    |
| 9.0  | Controller | Stop         |       |

质谱条件：

离子源：ESI+

雾化气流速：3.0 L/min

加热气流速：10.0 L/min

干燥气流速：10.0 L/min

DL 温度：250°C

加热模块温度：400°C

接口温度：300°C

扫描模式：多反应监测 (MRM)

表 2 MRM 参数

| 序号 | 化合物名称                    | CAS 号     | 前体离子   | 产物离子    | Q1 Pre Bais(V) | CE(V) | Q3 Pre Bais(V) |
|----|--------------------------|-----------|--------|---------|----------------|-------|----------------|
| 1  | 三-(2, 3-二溴丙基)-磷酸酯 (TRIS) | 126-72-7  | 698.50 | 99.10*  | -20.0          | -33.0 | -19.0          |
|    |                          |           |        | 298.90  | -20.0          | -19.0 | -22.0          |
| 2  | 三-(1-氮杂环丙基)氧化膦 (TEPA)    | 545-55-1  | 174.20 | 131.10* | -10.0          | -16.0 | -14.0          |
|    |                          |           |        | 90.10   | -30.0          | -21.0 | -30.0          |
| 3  | 三-(2-氯乙基)磷酸酯 (TCEP)      | 115-96-8  | 285.00 | 63.10*  | -15.0          | -26.0 | -19.0          |
|    |                          |           |        | 98.80   | -15.0          | -25.0 | -12.0          |
| 4  | 二-(2, 3-二溴丙基)磷酸酯 (BDBPP) | 5412-25-9 | 498.60 | 99.10*  | 37.0           | -20.0 | -26.0          |
|    |                          |           |        | 299.00  | 37.0           | -10.0 | -11.0          |

\* 表示定量离子

## ■ 样品前处理及标准工作溶液的配制

### 2.1 样品前处理

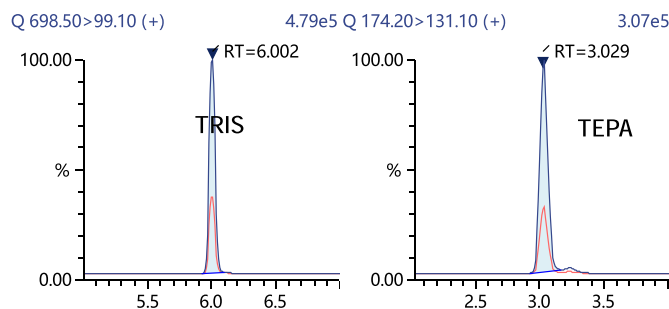
将 1.00 g 试样置于具塞玻璃反应瓶中，加入 20 mL 丙酮，于 40°C 超声波发生器中萃取 40 min，将萃取液收集于 100 mL 浓缩瓶中，向反应瓶中再加入 20 mL 丙酮，置于超声波发生器中，约 40°C 下萃取 20 min，将萃取液合并收集于 100 mL 浓缩瓶中。用旋转蒸发仪浓缩至残余物近干，取 2 mL 乙腈溶解残余物，通过有机滤膜过滤，所得滤液用于阻燃剂的测定。

### 2.2 标准溶液的配制

取三-(2, 3-二溴丙基)-磷酸酯 (TRIS)、三-(1-氮杂环丙基)氧化膦 (TEPA)、三-(2-氯乙基)磷酸酯 (TCEP)、二-(2, 3-二溴丙基)磷酸酯 (BDBPP) 适量，用乙腈稀释成浓度为 0.25 mg/L、0.5 mg/L、1.25 mg/L、2.5 mg/L、5.0 mg/L、12.5 mg/L 不同浓度的校准曲线溶液。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 校准溶液色谱图



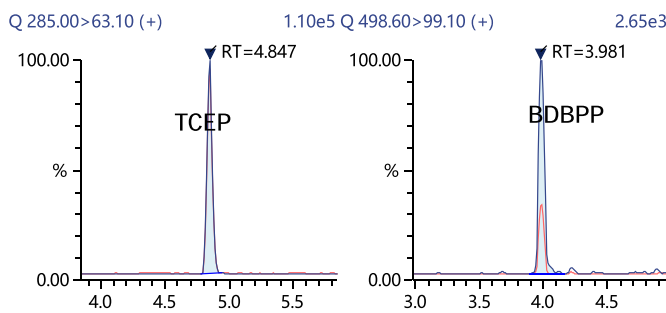


图 1 校准溶液色谱图 (1 mg/L)

### 3.2 校准曲线

将上述浓度分别为 0.25、0.5、1.25、2.5、5.0、12.5 mg/L 标准工作溶液，按 1.2 分析条件进行测定，外标法定量。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线，如图 2 所示；所得校准曲线线性关系良好，相关系数均大于 0.999，线性回读准确度在 90.4~108.0% 之间，校准曲线及线性方程见图 2 及表 3。

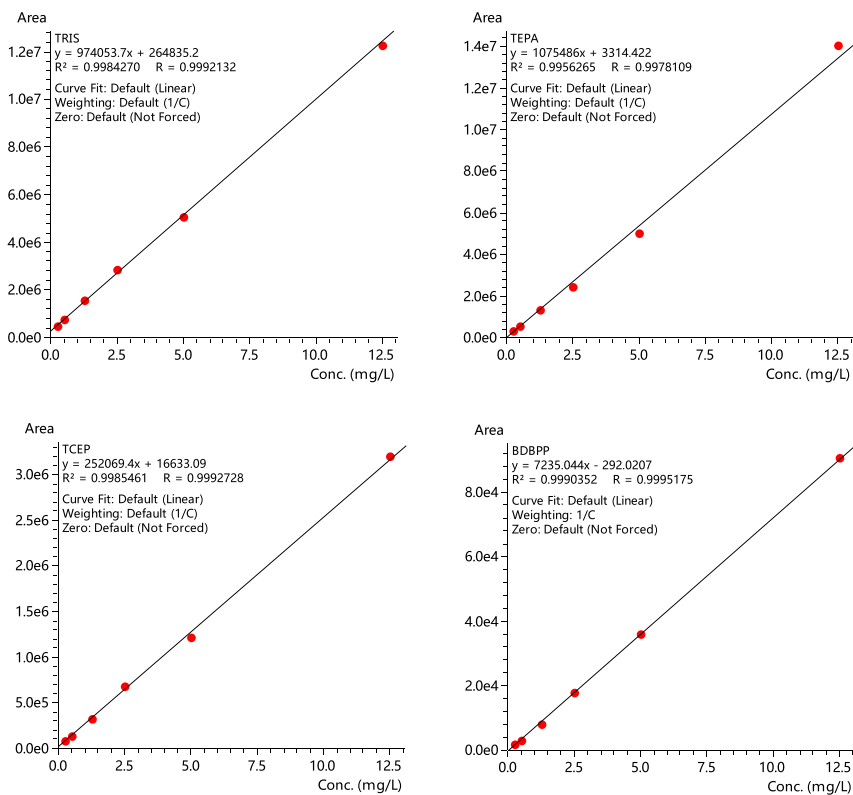


图 2 4 种磷系阻燃剂校准曲线

表 3 4 种磷系阻燃剂校准曲线参数

| 序号 | 化合物名称                    | 校准曲线                   | 线性范围 (mg/L) | 相关系数 r | 准确度 (%)    |
|----|--------------------------|------------------------|-------------|--------|------------|
| 1  | 三-(2, 3-二溴丙基)-磷酸酯 (TRIS) | $Y=974053.7X+264835.2$ | 0.25~12.5   | 0.9992 | 90.4~105.3 |
| 2  | 三-(1-氮杂环丙基)氧化磷 (TEPA)    | $Y=1075486X+3314.422$  | 0.25~12.5   | 0.9978 | 91.3~105.8 |
| 3  | 三-(2-氯乙基)磷酸酯 (TCEP)      | $Y=252069.4X+16633.09$ | 0.25~12.5   | 0.9993 | 94.7~104.3 |
| 4  | 二-(2, 3-二溴丙基)磷酸酯 (BDBPP) | $Y=7235.044X-292.0207$ | 0.25~12.5   | 0.9995 | 91.7~114.4 |

### 3.3 精密度

对不同浓度标准工作液连续测定 6 次，考察仪器精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。结果显示不同浓度下，各化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.07%~0.32% 和 0.26%~3.33% 之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

| 序号 | 化合物名称                    | RSD% (1.0 mg/L) |      | RSD% (5.0 mg/L) |      |
|----|--------------------------|-----------------|------|-----------------|------|
|    |                          | R.T.            | Area | R.T.            | Area |
| 1  | 三-(2, 3-二溴丙基)-磷酸酯 (TRIS) | 0.07            | 3.33 | 0.07            | 1.60 |
| 2  | 三-(1-氮杂环丙基)氧化磷 (TEPA)    | 0.11            | 2.35 | 0.32            | 0.26 |
| 3  | 三-(2-氯乙基)磷酸酯 (TCEP)      | 0.10            | 2.88 | 0.09            | 1.52 |
| 4  | 二-(2, 3-二溴丙基)磷酸酯 (BDBPP) | 0.14            | 2.51 | 0.13            | 2.09 |

### 3.4 样品测试及加标实验

取纺织品样品，按照 2.1 步骤中制备样品和加标样品，加标浓度如表 5 所示，测试结果显示：4 种磷系阻燃剂加标回收率在 75.1~96.9% 之间，回收率良好，具体结果见表 5。

表 5 样品测试及加标实验结果

| 序号 | 名称                       | 样品浓度 (mg/L) | 加标 (1.5 mg/L) 回收率 % | 加标 (5.0 mg/L) 回收率 % |
|----|--------------------------|-------------|---------------------|---------------------|
| 1  | 三-(2, 3-二溴丙基)-磷酸酯 (TRIS) | N.D.        | 82.7                | 91.8                |
| 2  | 三-(1-氮杂环丙基)氧化磷 (TEPA)    | N.D.        | 85.3                | 89.9                |
| 3  | 三-(2-氯乙基)磷酸酯 (TCEP)      | N.D.        | 83.4                | 96.9                |
| 4  | 二-(2, 3-二溴丙基)磷酸酯 (BDBPP) | N.D.        | 75.1                | 84.4                |

## ■ 结论

本文参考国家标准《GB/T 24279.2-2021 纺织品 某些阻燃剂的测定 第 2 部分：磷系阻燃剂》，使用岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8050 建立快速分析方法。结果显示线性、精密度及加标回收率试验结果均满足相关测定要求，本方法可用于纺织品中 4 种磷系阻燃剂含量的测定，供相关检测人员参考。

岛津应用云

