

中华人民共和国国家标准

GB/T 33353—2016

电子电气产品中的限用物质三丁基锡和三苯基锡的测定 气相色谱-质谱法

Determination of restricted substances including tributyltin and triphenyltin in electrical and electronic products—Gas chromatography-mass spectrometry

2016-12-13 发布

2017-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国电工电子产品与环境标准化技术委员会(SAC/TC 297)提出并归口。

本标准起草单位：中国检验检疫科学研究院、广东出入境检验检疫局、北京出入境检验检疫局、重庆出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：王宏伟、肖海清、陈丽华、郭兴洲、白虹、付艳玲、陶自强、肖前、崔风云、操卫。



电子电气产品中的限用物质三丁基锡和三苯基锡的测定 气相色谱-质谱法

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

本标准规定了电子电气产品中三丁基锡和三苯基锡的气相色谱-质谱测定方法。
本标准适用于电子电气产品中三丁基锡和三苯基锡的测定。

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—2008 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

以甲醇为溶剂,采用索氏提取法提取试样中的三丁基锡和三苯基锡,提取液经衍生后过滤,采用气相色谱-质谱法进行分离测定,外标法定量。

4 试剂或材料

除非另有说明,仅使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682—2008 规定的三级水。

4.1 甲醇:色谱纯。

4.2 正己烷:色谱纯。

4.3 四乙基硼酸钠。

4.4 无水醋酸钠。

4.5 冰醋酸。

4.6 无水硫酸钠:使用前 650 °C 灼烧 4 h,贮存于干燥器中备用。

4.7 三丁基氯化锡纯度:≥98%。

4.8 三苯基氯化锡纯度:≥98%。

4.9 2%四乙基硼酸钠溶液:称取 0.2 g 四乙基硼酸钠(4.3),精确至 0.001 g,定量转移至定量容器中,加水定容至 10 mL。

注:四乙基硼酸钠需在干燥环境下快速称取,溶液现配现用。

4.10 醋酸-醋酸钠溶液(pH=4.75):称取 1.36 g 醋酸钠(4.4),精确至 0.001 g,定量转移至定量容器中,加入 90 mL 去离子水,用冰醋酸(4.5)调节 pH 值至 4.75,用水定容至 100 mL,现配现用。

4.11 标准储备溶液(1 000 mg/L):有机锡标准储备溶液浓度以有机锡阳离子浓度计。优先使用有证标准物质(CRM),也可按以下方法配制:分别称取 0.112 g 三丁基氯化锡(4.7)和 0.110 g 三苯基氯化锡

(4.8),精确至 0.000 1 g,用少量甲醇溶解后,稀释定容至 100 mL 棕色容量瓶中。

注:三丁基锡阳离子与三丁基氯化锡换算系数为 291/326,三苯基锡阳离子与三苯基氯化锡换算系数为 351/386。

4.12 标准工作溶液:根据需要将标准储备溶液(4.11)用甲醇溶剂稀释成混合标准工作溶液,线性范围为 0.1 mg/L~10 mg/L。

5 仪器设备

5.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS):配有电子轰击电离源(EI)。

5.2 天平:感量分别为 1 mg 和 0.1 mg。

5.3 索氏提取装置。

5.4 旋转蒸发器。

5.5 超声波清洗器:40 kHz。

5.6 0.22 μm 有机相过滤膜,或 0.45 μm 有机相过滤膜。

5.7 pH 计,精确度 0.01。

6 样品

将样品粉碎成小于 1 mm \times 1 mm 的颗粒,混合均匀。称取 0.2 g 试样,精确至 0.000 1 g,用滤纸包好后装入索氏提取装置(5.3)中,在接收瓶中加入 150 mL 甲醇,冷凝管中通入低温冷凝水,在沸腾回流温度下提取 6 h,回流次数不少于 6 次/h,提取液用旋转蒸发器(5.4)浓缩后用甲醇定容至 10 mL。

7 试验步骤

7.1 衍生化

准确移取 2 mL 提取液(6)至 30 mL 具塞试管中,加入 5 mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液(4.10)和 2 mL 2%四乙基硼酸钠溶液(4.9),超声 15 min 衍生反应后,加入 2 mL 正己烷(4.2),混匀后超声提取 15 min,静置分层,取上层有机相用 2 g 无水硫酸钠(4.6)干燥,经 0.22 μm 或 0.45 μm 有机滤膜过滤,滤液供 GC-MS 测定。提取液(6)应在 24 h 内完成测定。随同样品做空白试验。

7.2 标准工作曲线的制作

准确吸取适量的有机锡混合标准溶液(4.12)到 30 mL 具塞试管中,加入 5 mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液(4.10)和 2 mL 2%四乙基硼酸钠溶液(4.9),按照 7.1 衍生化。所得溶液按照 7.3.1 的条件测定,以峰面积为纵坐标,有机锡浓度为横坐标,绘制标准工作曲线。

7.3 试验

7.3.1 气相色谱-质谱条件

由于测试结果与使用的仪器和条件有关,因此不可能给出色谱分析的普遍参数。采用下列参数被证明对测试是适合的:

- 色谱柱:可用固定相 5%苯基-聚甲基硅氧烷,30 m \times 0.25 mm(i.d),0.25 μm (膜厚),或相当者;
- 升温程序:初始温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min 后以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min;
- 载气:氦气,流速 1.0 mL/min;
- 进样口温度:280 $^{\circ}\text{C}$;

- e) 色谱-质谱接口温度:280 ℃;
- f) 进样方式:不分流进样,1 min后开分流阀;
- g) 溶剂延迟:3 min;
- h) 电离方式:EI;
- i) 电离能量:70 eV;
- j) 进样量:1 μL;
- k) 测定方式:SIM 选择离子检测方式,选择离子条件参见附录 A。

7.3.2 测定及阳性结果确认

根据样品中待测物含量情况,选择浓度相近的标准工作溶液,对标准工作溶液与样液等体积穿插进样测定,标准工作溶液和待测样液中有机锡的响应值应在仪器检测的线性范围内。有机锡衍生物的GC-MS 色谱图参见附录 B。

如果样品溶液和标准工作溶液的选择离子流色谱图中,在相同的保留时间有色谱峰出现,则参照附录 A 和附录 B 有机锡衍生物的特征离子碎片对其进行确证。

8 试验数据处理

样品中三丁基锡和三苯基锡的含量以 X_i 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(1)计算:

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V}{A_{is} \times m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X_i ——试样中有机锡 i 阳离子的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A_i ——衍生化样品溶液中有机锡 i 衍生物的峰面积;
- c_i ——标准工作溶液中有机锡 i 阳离子的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——样品溶液最终定容体积,单位为毫升(mL);
- A_{is} ——标准工作溶液中有机锡 i 衍生物的峰面积;
- m ——试样质量,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后一位。

9 定量限、回收率及精密度

9.1 定量限

本方法中三丁基锡的定量限为 5 mg/kg,三苯基锡的定量限为 5 mg/kg。

9.2 回收率

本标准中三丁基锡回收率范围为 85%~115%,三苯基锡的回收率范围为 85%~115%。

9.3 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,在短时间内对同一被测对象进行相互独立的两次独立测试,在 95% 概率水平下两次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 20%。

10 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面内容：

- a) 试样的描述；
- b) 使用的标准；
- c) 采用的方法；
- d) 试验结果；
- e) 偏离本标准的差异；
- f) 测试日期。



附 录 A
(资料性附录)

三丁基锡和三苯基锡化合物信息及其衍生物的特征碎片离子

三丁基锡和三苯基锡化合物信息见表 A.1。

表 A.1 三丁基锡和三苯基锡化合物信息

化合物名称	英文名称	缩写	CAS No.	化学分子式	相对分子质量
三丁基氯化锡	Tributyltin chloride	TBT	1461-22-9	(C ₄ H ₉) ₃ ClSn	325.49
三苯基氯化锡	Triphenyltin chloride	TPhT	639-58-7	(C ₆ H ₅) ₃ ClSn	385.46

有机锡化合物四乙基硼酸钠衍生化反应方程式如下：



三丁基锡和三苯基锡衍生物的特征碎片离子见表 A.2。

表 A.2 三丁基锡和三苯基锡衍生物的特征碎片离子

化合物名称	特征碎片离子	定量离子
三丁基锡乙基化衍生物	177, 207, 263, 291	207
三苯基锡乙基化衍生物	195, 197, 349, 351	351

附录 B
(资料性附录)

三丁基锡(TBT)和三苯基锡(TPhT)衍生物的气相色谱-选择离子流色谱图和质谱图

三丁基锡和三苯基锡衍生物的气相色谱-选择离子流色谱图见图 B.1,三丁基锡衍生物的质谱图见图 B.2,三苯基锡衍生物的质谱图见图 B.3。

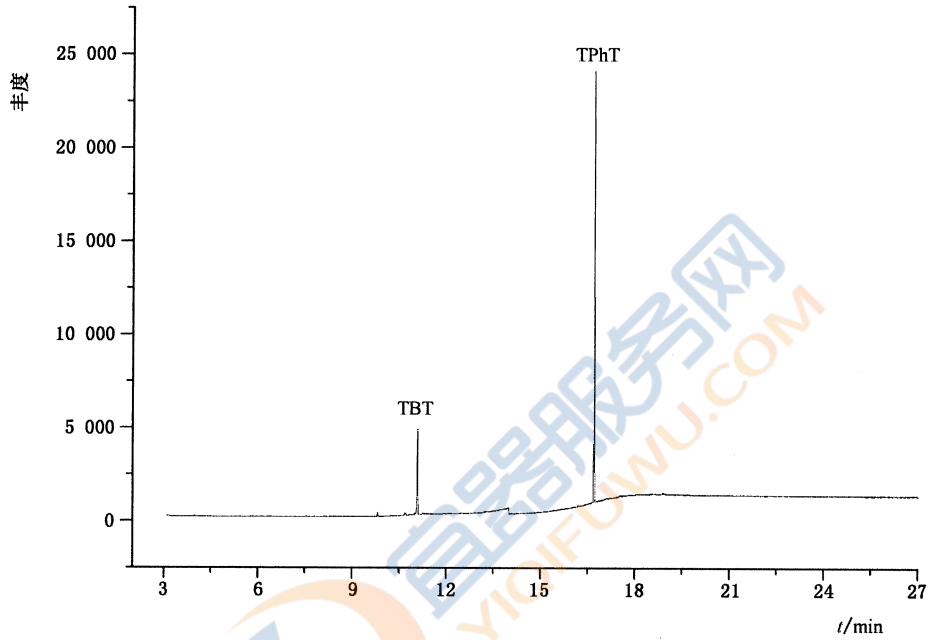


图 B.1 三丁基锡(TBT)和三苯基锡(TPhT)衍生物的气相色谱-选择离子流色谱图

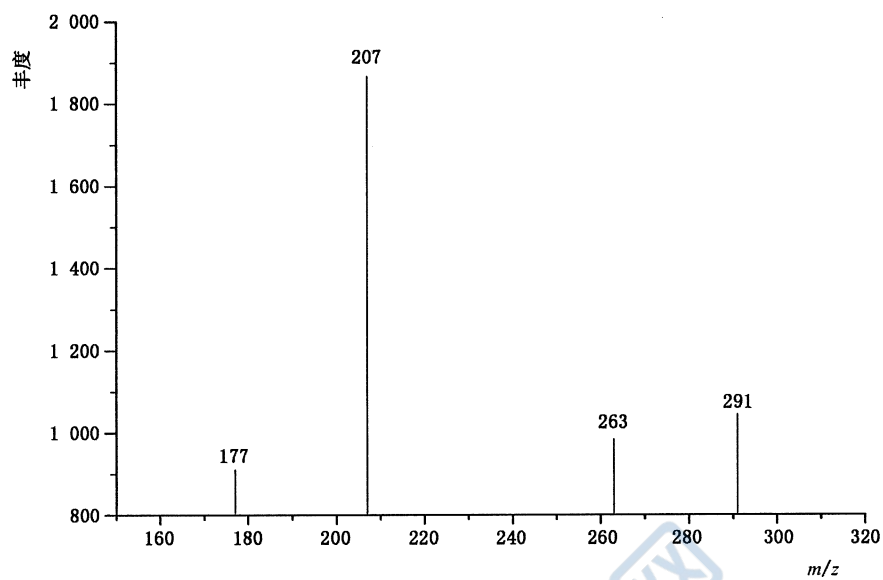


图 B.2 三丁基锡(TBT)衍生物的质谱图

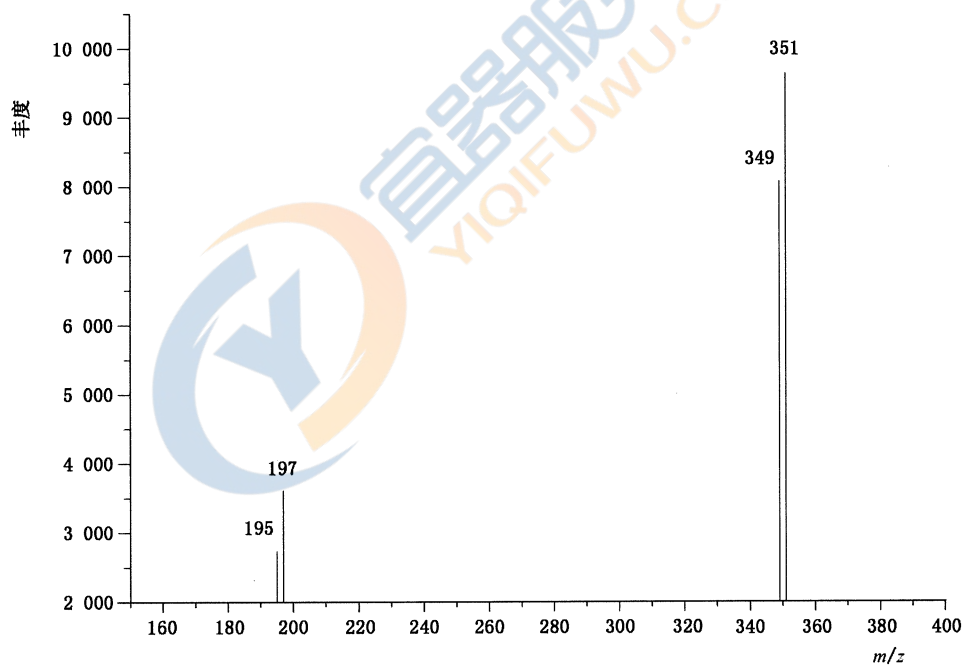


图 B.3 三苯基锡(TPhT)衍生物的质谱图