



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4241—2015

电子电气产品中四溴双酚 A 的测定 气相色谱-电子捕获检测器法

Determination of tetrabromobisphenol A in electrical and electronic
equipment—Gas chromatography/electron capture detector

2015-05-26 发布

2016-01-01 实施



中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：深圳市检验检疫科学研究院、中华人民共和国深圳出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：余淑媛、李彬、李勇、任聪、刘志红、陈向阳、冯均利、陈麒宇、王佳莉。

电子电气产品中四溴双酚 A 的测定

气相色谱-电子捕获检测器法

1 范围

本标准规定了电子电气产品塑料电子元器件中四溴双酚 A (Tetrabromobisphenol A, 简称 TBBPA) 的气相色谱-电子捕获检测器法。

本标准适用于电子电气产品塑料电子元器件中 TBBPA 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/Z 20288 电子电气产品中有害物质检测样品拆分通用要求

3 方法提要

样品采用甲苯-甲醇作为提取溶剂, 对样品中的 TBBPA 进行微波萃取, 提取液经过净化后, 用 N,O-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺对样品中的 TBBPA 进行衍生化, 用气相色谱-电子捕获检测器法对 TBBPA 衍生物进行分析, 外标法定量。

4 试剂和材料

4.1 甲苯: 色谱纯。

4.2 甲醇: 色谱纯。

4.3 正己烷: 色谱纯。

4.4 甲苯+甲醇(10+1, 体积比)。

4.5 N,O-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺[Bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide, 简称 BSTFA]: 纯度 $\geq 98\%$ 。

4.6 TBBPA 标准物质: 纯度 $\geq 99\%$, CAS 号: 79-94-7。

4.7 TBBPA 标准储备溶液: 准确称取 10.0 mg TBBPA 标准物质(4.6), 置于 100 mL 容量瓶中, 用甲苯(4.1)稀释至刻度, 混匀。该溶液的浓度为 100 mg/L。

5 仪器和装置

5.1 气相色谱仪: 配有 ECD 检测器, 分流/不分流进样口。

5.2 密闭微波萃取仪。

5.3 分析天平: 感量 1 mg。

- 5.4 粉碎机或类似设备:粉碎筛规格大于 18 目。
- 5.5 漩涡混合器。
- 5.6 离心机:最大转速 5 000 r/min。
- 5.7 烘箱。
- 5.8 移液枪:量程:10 μL ~100 μL ,100 μL ~1 000 μL 。
- 5.9 容量瓶:100 mL。
- 5.10 玻璃样品瓶:1.5 mL。
- 5.11 针式过滤头:0.45 μm (尼龙)。

6 样品制备

用于电子电气产品的聚合物材料或根据 GB/Z 20288 拆分方法所取得的分析样品,先破碎至粒径 1 cm 以下,然后用冷冻粉碎机或类似设备(5.4)破碎成粒径 1 mm 以下的试样。

7 分析步骤

7.1 微波萃取

准确称取 0.5 g~1 g 粉碎后的样品,精确到 0.001 g,放入萃取罐中,准确移取 20 mL 的甲苯+甲醇(4.4),密封置于密闭微波萃取仪(5.2)中,在 5 min 内升温至 115 $^{\circ}\text{C}$,保持 15 min,冷却至室温,如果萃取液出现混浊且无法用滤膜过滤时,则移取部分萃取液进行高速离心(转速:3 500 r/min),然后准确移取离心后的上层清液 2.0 mL,按 7.2 进行沉淀净化处理。如萃取液是清澈的,则直接过 0.45 μm 的针式过滤头(5.11),然后取部分过滤液进行衍生化(7.3)反应。

7.2 沉淀净化

在经 7.1 处理得到的 2 mL 萃取液中加入 6 mL 正己烷,溶液中如有沉淀产生,则离心分离,取出清液后用甲苯定容到 10 mL,取部分上清液过 0.45 μm 的针式过滤头(5.11),进行衍生化(7.3)反应。

7.3 衍生化

用移液枪(5.8)准确移取 500 μL 经 7.1 或 7.2 处理好的溶液于 1.5 mL 的玻璃样品瓶(5.10)中,准确加入 500 μL 衍生化试剂 BSTFA(4.5),在漩涡混合器(5.5)上混匀后,于(60 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ 烘箱(5.7)中加热 60 min,反应结束后,反应液供气相色谱分析。

7.4 标准工作曲线的配制

分别移取 0.0 mL、0.05 mL、0.1 mL、0.5 mL、1.0 mL、5.0 mL TBBPA 标准储备溶液(4.7)至 100 mL 容量瓶(5.9)中,用甲苯稀释至刻度,摇匀。此标准系列含 TBBPA 浓度分别为 0.0 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L 和 5.0 mg/L。分别准确移取 500 μL 此标准系列溶液于 1.5 mL 的玻璃样品瓶(5.10)中,准确加入 500 μL 衍生化试剂 BSTFA(4.5),在漩涡混合器(5.5)上混匀后,于(60 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ 烘箱(5.7)中加热 60 min,反应结束后,得到 TBBPA 衍生物标准系列溶液。待气相色谱分析。

以上述混合反应物中的 TBBPA 标准系列的浓度 0.0 mg/L、0.025 mg/L、0.05 mg/L、0.25 mg/L、0.5 mg/L 和 2.5 mg/L 为横坐标,相应的 TBBPA 衍生物色谱峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线。

7.5 测定

7.5.1 气相色谱测定参考条件

由于测试结果取决于所使用仪器,因此不可能给出气相色谱-质谱分析的通用参数。设定的参数应保证色谱测定时被测组分与其他组分能够得到有效的分离,下列给出的参数证明是可行的:

- a) 色谱柱:固定相 5% 苯基-聚甲基硅氧烷,30 m×0.32 mm(内径)×0.25 μm(膜厚)毛细管柱或性能类似的分析柱;
- b) 色谱柱程序升温:初始温度 90 °C,15 °C/min 升至 320 °C,保持 4.7 min;
- c) 进样口温度:320 °C;
- d) 检测器温度:320 °C;
- e) 载气:氮气,纯度≥99.999%:流速,1.0 mL/min;
- f) 进样量:1 μL;
- g) 进样方式:不分流进样,0.75 min 后开阀。

7.5.2 气相色谱测定

标准溶液和样液等体积穿插进样,根据 TBBPA 标准品衍生物的色谱保留时间定性,根据色谱峰面积用外标法定量。

按上述分析条件对标准溶液(7.4)进行分析,TBBPA 衍生物的典型气相色谱图参见附录 A。

7.6 空白试验

除不加试样外,均按上述 7.1~7.5 测定步骤进行。

8 结果计算

8.1 按式(1)计算试样中 TBBPA 含量:

$$X_i = \frac{c_i \times V}{m} \times f \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X_i ——试样中 TBBPA 含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c_i ——从标准曲线上查得的试样中 TBBPA 的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——试样萃取溶液的体积,单位为毫升(mL);
- m ——试样质量,单位为克(g);
- f ——稀释因子(净化步骤)。

8.2 取两次测定结果的算术平均值,结果保留 3 位有效数字。

9 方法的线性范围、测定低限和精密度

9.1 方法的线性范围、测定低限

在本方法所确定的实验条件下,对 TBBPA 标准溶液在 0.025 mg/L~2.5 mg/L 浓度范围内测定,

SN/T 4241—2015

其浓度与响应值有良好的线性关系。方法测定低限为 2 mg/kg。

9.2 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不超过算术平均值的 10%。

附录 A
(资料性附录)

TBBPA 标准品衍生物的气相色谱图

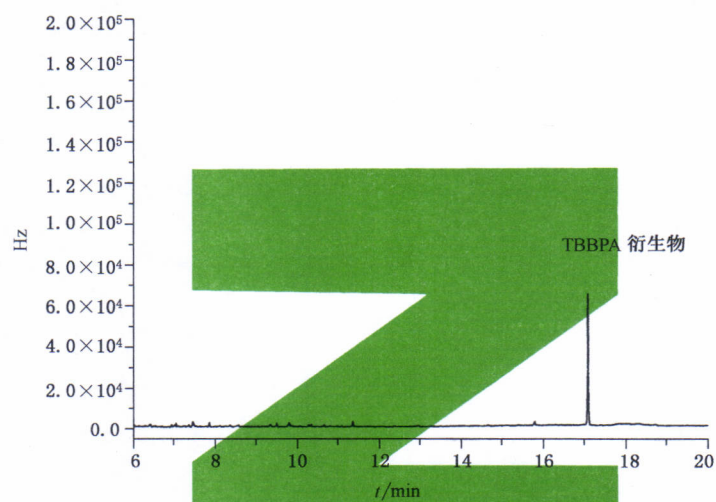


图 A.1 TBBPA 标准品衍生物的气相色谱图