



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXX—XXXX

电子电气产品中四溴双酚 A 的测定 气相色谱-质谱法

Determination of tetrabromobisphenol A in electrical and electronic
equipment—Gas chromatography /Mass spectrometry

(征求意见稿)

2012. 9. 21

20××-××-××发布

20××-××-××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” 给出的规则起草。

本标准由中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局提出。

本标准由全国电工电子产品与环境标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：深圳市检验检疫科学研究院、深圳出入境检验检疫局、广东出入境检验检疫局、广州电器科学研究院、中国计量科学研究院化学计量与分析科学研究所、中国电子技术标准化研究所、北京出入境检验检疫局

本标准主要起草人：李彬、任聪、刘志红、余淑媛、宋保靓、吴景武、陈麒宇、张珠福、王佳莉

电子电气产品中四溴双酚 A 的测定 气相色谱-质谱法

警告-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四溴双酚 A (Tetrabromobisphenol A, 简称 TBBPA) 的气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于电子电气产品中塑料部件中四溴双酚 A 的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本部分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部分，凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本部分。

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，对样品中的四溴双酚A进行微波萃取，提取液经过净化、衍生化，用气相色谱-质谱法分析。

4 试剂和材料

除非另有说明，本部分所用试剂均为分析纯。

- 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，V/V）。
- 4.5 N, O-双（三甲基硅烷基）三氟乙酰胺（Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide, 简称BSTFA）：纯度≥98%。
- 4.6 TBBPA标准物质，纯度≥99%。
- 4.7 TBBPA标准溶液：准确称取10.0 mg TBBPA标准品(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。
- 4.8 TBBPA标准溶液的配制：移取浓度为100 mg/L的TBBPA(4.7)标准溶液适量体积，用甲苯稀释，配置成所需浓度的标准溶液。

5 仪器和设备

- 5.1 气相色谱-质谱联用仪（GC/MS）。
- 5.2 密闭微波萃取仪。
- 5.3 分析天平：感量0.1mg。
- 5.4 粉碎机或类似设备。
- 5.5 漩涡混合器。
- 5.6 离心机。
- 5.7 水浴锅，温度量程：室温~100℃。
- 5.8 移液枪，量程：10 μL~100 μL。
- 5.9 玻璃样品瓶，1.5mL。
- 5.10 样品瓶内衬管（玻璃材质），0.1mL，适用于1.5mL样品瓶。
- 5.11 针式过滤头：0.45 μm（尼龙）。

6 样品制备

将电子电气产品中拆分的样品破碎成小于 1 cm×1 cm 的小块，经液氮冷冻后用粉碎机（5.4）破碎成粒径小于 1 mm 的颗粒。

7 分析步骤

7.1 微波萃取

准确称取 0.5~1g 粉碎后的样品，精确到 0.000 1 g，放入萃取罐中，准确移取 20mL 的甲苯-甲醇（4.4），密封置于微波萃取仪（5.2）中，在 5min 内升温至 115℃，保持 15min，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，然后准确移取离心后的上层清液 2mL，按 7.2 进行沉淀净化处理。如萃取液是清澈的，则直接过 0.46 μm 的针式过滤头（5.11），然后取部分过滤液进行衍生化反应（7.3）。

7.2 沉淀净化

在经 7.1 处理得到的 2mL 萃取液中加入 6mL 正己烷，溶液中如有沉淀产生，则离心分离，取出清液后定容到 10mL，取部分上清液过 0.46 μm 的针式过滤头（5.11），进行衍生化反应（7.3）。

7.3 衍生化

用移液枪（5.8）准确移取 100 μL 经 7.1 或 7.2 处理好的溶液于 1.5mL 的样品瓶中，准确加入 100 μL 衍生化试剂 BSTFA（5.5），在漩涡混合器（5.5）上混匀后，于 60℃ 水浴锅（5.7）中加热 60min，反应结束后，移取若干反应液于玻璃样品瓶内衬管（5.10）中，供 GC/MS 分析。

7.4 气相色谱-质谱条件

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它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：30 m×0.25 mm（内径）×0.25 μm（膜厚），DB-5MS 石英毛细管柱或相当者。
- b) 色谱柱温度：90℃(3 min) 20℃/min 320℃(5.5min)。
- c) 进样口温度：280℃。
- d) 色谱-质谱接口温度：320℃。
- e) 离子源温度：300℃。
- f) 载气：氦气，纯度≥99.999%；流速，1.5 mL/min。
- h) 进样量：1 μL。
- i) 进样方式：不分流进样，1.0 min 后开阀。
- j) 电离方式：EI。
- k) 质量扫描范围：100~1000 amu。
- l) 电离能量：70 eV。
- m) 电子倍增器电压：1.8 kV。
- n) 溶剂延迟：5 min。

7.5 气相色谱-质谱确证

标准溶液(4.8)和样液等体积穿插进样，根据 TBBPA 衍生物的定量离子（见表 1）色谱峰面积用外标法定量。如果样液与标准溶液的总离子流图中，在相同保留时间有峰出现，则根据 TBBPA 衍生物定性离子（见表 1）对其确证。

按上述分析条件（7.4）对标准溶液进行分析，其衍生物的总离子流色谱图和质谱图见附录 A。

表 1 TBBPA 及其衍生物的特征离子

化合物名称	特征离子/amu	
	定性离子	定量离子
TBBPA	527; 529; 544; 293	529
TBBPA 衍生物	673; 675; 688; 329	673

7.6 空白试验

除不加试样外，均按上述 7.1~7.4 测定步骤进行。

8 结果计算

按式 (1) 计算试样中 TBBPA 含量：

$$X = \frac{(C_i - C_0) \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- X—— 试样中 TBBPA 含量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；
- C_i—— 样液中 TBBPA 的浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；
- C₀—— 空白样品中 TBBPA 的浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；
- V —— 样液最终定容体积，单位为毫升 (mL)；
- m—— 最终样液所代表的试样量，单位为克 (g)。

9 方法的线性范围、测定低限和精密度

在本方法所确定的实验条件下，对 TBBPA 标准溶液在 0.05~50 mg/L 浓度范围内测定，其浓度与响应值有良好的线性关系。方法测定低限为 20 mg/kg。由 6 个实验室对 3 个水平 (20 mg/kg、200 mg/kg 和 2000 mg/kg) 的试样进行方法精密度实验，精密度数据见附录 B。

10 报告

取两次测定结果的平均值，结果保留至小数点后1位。

附录 A

(资料性附录)

TBBPA 标准品衍生物的总离子流色谱图 (TIC)、选择离子流色谱图 (SIM) 和质谱图

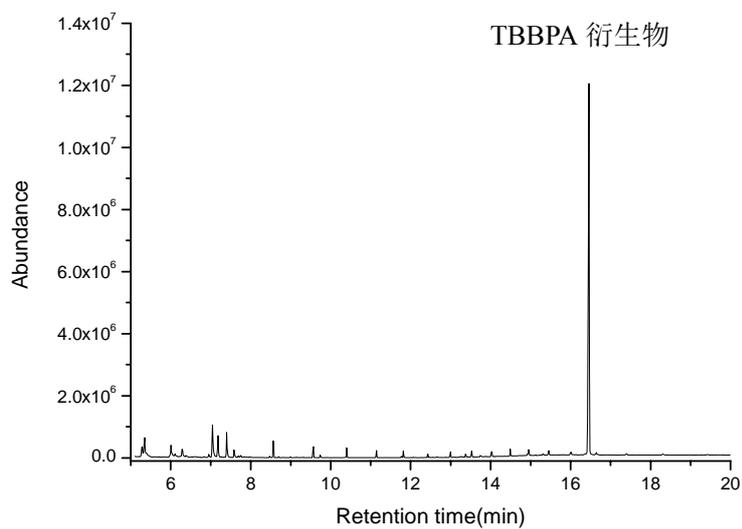


图 A.1 TBBPA 标准品衍生物的总离子流色谱图

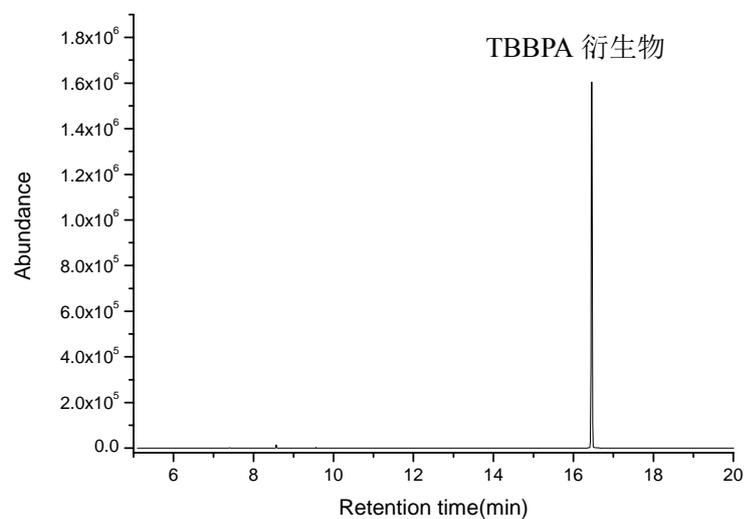


图 A.2 TBBPA 标准品衍生物的选择离子流色谱图

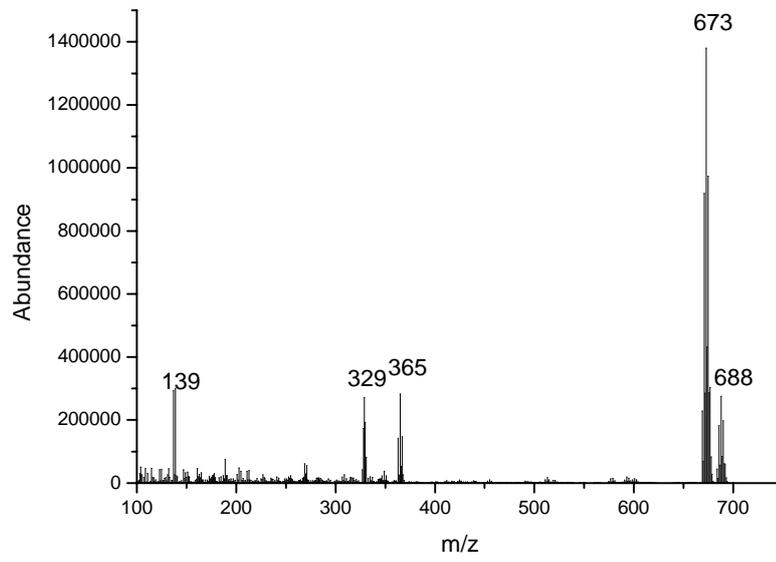


图 A.3 TBBPA 标准品衍生物的质谱图

附 录 B
方法精密度
(资料性附录)

表 B.1 方法精密度

化合物名称	水平 (mg/kg)	m (mg/kg)	S_r	S_R
TBBPA	20	18.1	1.0	1.1
	200	197.1	10.2	10.9
	2000	1890	105.4	116.6
