

ICS 59.080.01
W 04



中华人民共和国国家标准

GB/T 20385—2006

纺织品 有机锡化合物的测定

Textiles—Determination of organotin compounds

2006-05-25 发布

2006-12-01 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

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

本标准由中国纺织工业协会提出。

本标准由全国纺织品标准化技术委员会基础分会(SAC/TC 209/SC 1)归口。

本标准起草单位：中华人民共和国天津出入境检验检疫局、纺织工业标准化研究所。

本标准主要起草人：于涛、朱纓、闫婧、郭维、诸乃彤、王彦生。

纺织品 有机锡化合物的测定

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

本标准规定了采用气相色谱-火焰光度检测器法(GC-FPD)或气相色谱-质谱检测器法(GC-MS)测定纺织品中三丁基锡(TBT)、二丁基锡(DBT)和单丁基锡(MBT)的方法。

本标准适用于纺织材料及其产品。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 3922 纺织品耐汗渍色牢度试验方法(GB/T 3922—1995,eqv ISO 105-E04:1994)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—1992,neq ISO 3696:1987)

3 原理

用酸性汗液萃取试样,在 $\text{pH}=4.0\pm 0.1$ 的酸度下,以四乙基硼化钠为衍生化试剂、正己烷为萃取剂,对萃取液中的三丁基锡(TBT)、二丁基锡(DBT)和单丁基锡(MBT)直接萃取衍生化。用配有火焰光度检测器的气相色谱仪(GC-FPD)或气相色谱-质谱仪(GC-MS)测定,外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明,仅使用分析纯的试剂,试验用水应符合 GB/T 6682 中规定的三级水。

4.1 正己烷。

4.2 酸性汗液:根据 GB/T 3922 的规定配制酸性汗液,试液应现配现用。

4.3 乙酸缓冲溶液:1 mol/L 乙酸钠溶液,用冰乙酸调至 $\text{pH}=4.0\pm 0.1$ 。

4.4 无水硫酸钠:取适量无水硫酸钠(Na_2SO_4),于 650°C 灼烧 4 h,冷却后贮于干燥器中备用。

4.5 四乙基硼化钠溶液:在隔绝空气条件下,称取 200 mg 四乙基硼化钠(NaBEt_4)于 10 mL 棕色容量瓶中,用水溶解,定容。此溶液浓度为 2%(质量浓度)。

注:此溶液不稳定,应现用现制。

4.6 有机锡标准储备溶液

各有机锡标准储备溶液用纯度大于或等于 99% 的有机锡标准物质配制,浓度以有机锡阳离子浓度计,配制方法如下。

4.6.1 三丁基锡标准储备溶液($1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$):准确称取氯化三丁基锡($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{SnCl}$)标准品 0.112 g,用少量甲醇溶解后,稀释定容至 100 mL 容量瓶中。

4.6.2 二丁基锡标准储备溶液($1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$):准确称取二氯二丁基锡($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{SnCl}_2$)标准品 0.130 g,用少量甲醇溶解后,稀释定容至 100 mL 容量瓶中。

4.6.3 单丁基锡标准储备溶液($1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$):准确称取三氯单丁基锡($\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$)标准品 0.160 g,用少量甲醇溶解后,稀释定容至 100 mL 容量瓶中。

注:有机锡标准储备溶液应在棕色容量瓶中,于 4°C 条件下保存,保存期为六个月。

4.7 标准工作溶液(1 $\mu\text{g}/\text{mL}$):分别移取三丁基锡标准储备溶液(4.6.1)、二丁基锡标准储备溶液(4.6.2)和单丁基锡标准储备溶液(4.6.3)各 1 mL 于 100 mL 棕色容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀。此溶液中各有机锡阳离子浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。移取 10 mL 浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的溶液于 100 mL 棕色容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀。

注:标准工作溶液于 4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保存,保存期为 1 个月。

5 仪器和装置

- 5.1 气相色谱仪:配有火焰光度检测器(FPD)。
- 5.2 气相色谱仪:配有质量选择检测器(MSD)。
- 5.3 恒温水浴振荡器:(37 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$,振荡频率为 60 次/min。
- 5.4 水系过滤膜:50 mm \times 0.45 μm 。
- 5.5 溶剂过滤器:125 mL。
- 5.6 真空泵:抽气速率 30 L/min,极限负压 0.07 MPa。
- 5.7 平底烧瓶:具磨口塞,50 mL。
- 5.8 球型冷凝管。
- 5.9 电磁搅拌器:1 000 r/min。

注:所有玻璃器皿在使用前需用体积分数为 5% 的硝酸浸泡 24 h,并用水淋洗干净。

6 分析步骤

6.1 萃取液制备

取有代表性的试样,剪碎至 5 mm \times 5 mm 以下,混匀后称取 4 g,精确到 0.01 g,置于 150 mL 具塞三角瓶中。加入 80 mL 酸性汗液(4.2),将纤维充分浸湿,放入恒温水浴振荡器(5.3)中振荡 60 min。用配有水系过滤膜(5.4)的溶剂过滤器(5.5)过滤萃取液(此过程需使用真空泵),作为样液供衍生化用。

6.2 衍生化

用移液管准确移取 20 mL 上述样液于 50 mL 平底烧瓶中。添加 2 mL 乙酸缓冲溶液(4.3),摇匀。依次加入 2 mL 四乙基硼化钠溶液(4.5)、2.0 mL 正己烷,上套球型冷凝管,通冷水后,电磁搅拌器搅拌 30 min。将反应液转移至分液漏斗中,经充分振荡后,去除水相,从分液漏斗分离出 1 mL 正己烷,转移至具塞试管中,加入适量无水硫酸钠脱水。此溶液供 6.4 的 GC/FPD 或 6.5 的 GC/MS 分析。

6.3 标准添加溶液的制备

准确吸取适量的标准工作溶液(4.7)至 50 mL 平底烧瓶中,加入酸性汗液(4.2)至总体积 20 mL,此溶液作为标准添加溶液,随同样液按 6.2 衍生化。

6.4 气相色谱-火焰光度检测器法(GC-FPD)

6.4.1 GC-FPD 分析条件

由于测试结果与所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。采用下列参数已被证明对测试是合适的。

- a) 色谱柱:PE-5 石英毛细管柱 30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm ,或相当者;
- b) 进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;
- c) 检测器温度:300 $^{\circ}\text{C}$;
- d) 色谱柱温度:70 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $\xrightarrow{30^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 190 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 270 $^{\circ}\text{C}$;
- e) 工作气流量:空气 130 mL/min;氢气 70 mL/min;
- f) 载气:氮气,纯度 \geq 99.999%,流量 0.7 mL/min;
- g) 锡滤光片:610 nm;
- h) 进样方式:不分流进样;

i) 进样量:2 μL 。

6.4.2 GC-FPD 测定

取衍生化后的样液(6.2)和标准添加溶液(6.3),按 6.4.1 规定的条件进行分析。有机锡标准品衍生物的 GC-FPD 气相色谱图参见附录 A。

6.5 气相色谱-质谱检测器法(GC-MS)

6.5.1 GC-MS 分析条件

由于测试结果与所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。采用下列参数已被证明对测试是合适的。

- a) 色谱柱:DB-5MS, 30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm ,或相当者;
- b) 色谱柱温度:70 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 300 $^{\circ}\text{C}$ (3 min);
- c) 进样口温度:280 $^{\circ}\text{C}$;
- d) 阱温度:200 $^{\circ}\text{C}$;
- e) 传输线温度:270 $^{\circ}\text{C}$;
- f) 质量扫描范围:40 amu \sim 300 amu;
- g) 测定方式:选择离子监测方式;
- h) 载气:氦气,纯度 $\geq 99.999\%$,流量 1.0 mL/min;
- i) 电离方式:EI;
- j) 电离能量:70 eV;
- k) 进样方式:不分流进样;
- l) 进样量:1 μL 。

6.5.2 GC-MS 测定及阳性结果确证

取衍生化后的样液(6.2)和标准添加溶液(6.3),按 6.5.1 规定的条件进行分析。有机锡标准品衍生物的 GC-MS 色谱图和质谱图参见附录 B。

如果样液与标准工作溶液的选择离子色谱图中,在相同保留时间有色谱峰出现,则根据表 1 选择离子对其确证。

表 1

衍生物名称	特征碎片离子/amu	
	定 量	定 性
乙基三丁基锡	207	205,203,263
二乙基二丁基锡	207	205,149,151
三乙基单丁基锡	179	177,149,233

6.6 空白试验

按上述测定步骤对酸性汗液进行空白试验,以保证所用酸性汗液不含有可检出的有机锡化合物。

7 结果计算

试样中有机锡化合物 i 的含量按式(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 ——有机锡阳离子含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_i ——衍生化样液中有机锡 i 衍生物的峰面积(或峰高);

A_{is} ——衍生化标准添加溶液中有机锡 i 衍生物的峰面积(或峰高);

c_i ——标准添加溶液中相当有机锡 i 阳离子的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——样液的体积,单位为毫升(mL);

m ——样液代表的试样量,单位为克(g)。

测定结果以各有机锡的检测结果分别表示,计算结果表示到小数点后一位。

8 测定低限和精密度

8.1 测定低限

本方法中 GC-FPD 法的有机锡测定低限为 0.1 mg/kg,GC-MS 法有机锡测定低限为 0.2 mg/kg。

8.2 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,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试获得的两次独立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 10%,以大于这两个测定值的算术平均值的 10%的情况不超过 5%为前提。

9 试验报告

试验报告至少应给出以下内容:

- a) 本标准的编号;
- b) 样品的描述;
- c) 试验日期;
- d) 使用的方法(GC-FPD 法或 GC-MS 法);
- e) 试验结果;
- f) 与本标准的任何偏差。

附录 A
(资料性附录)

有机锡标准品衍生物的 GC-FPD 气相色谱图

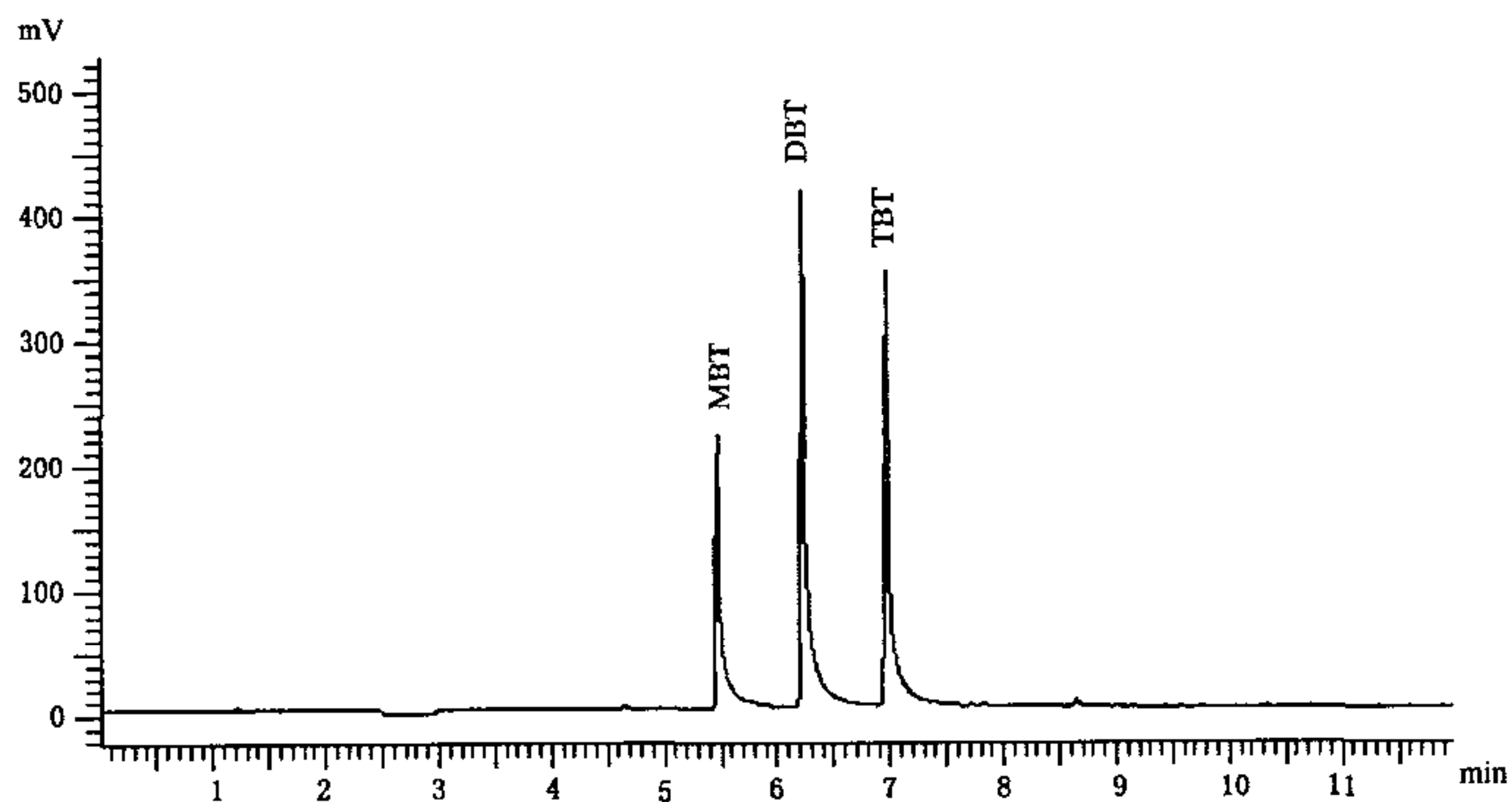


图 A.1 三丁基锡(TBT)、二丁基锡(DBT)和单丁基锡(MBT)标准品衍生物气相色谱图

附录 B
(资料性附录)

有机锡标准品衍生物的 GC-MS 总离子色谱图和质谱图

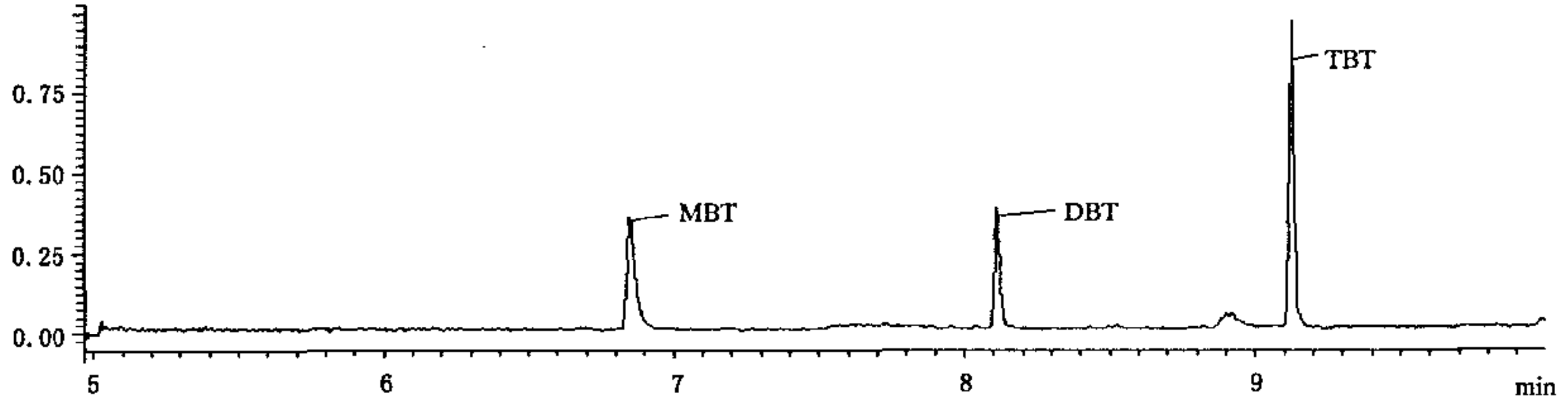


图 B.1 三丁基锡(TBT)、二丁基锡(DBT)和单丁基锡(MBT)标准品衍生物总离子色谱图

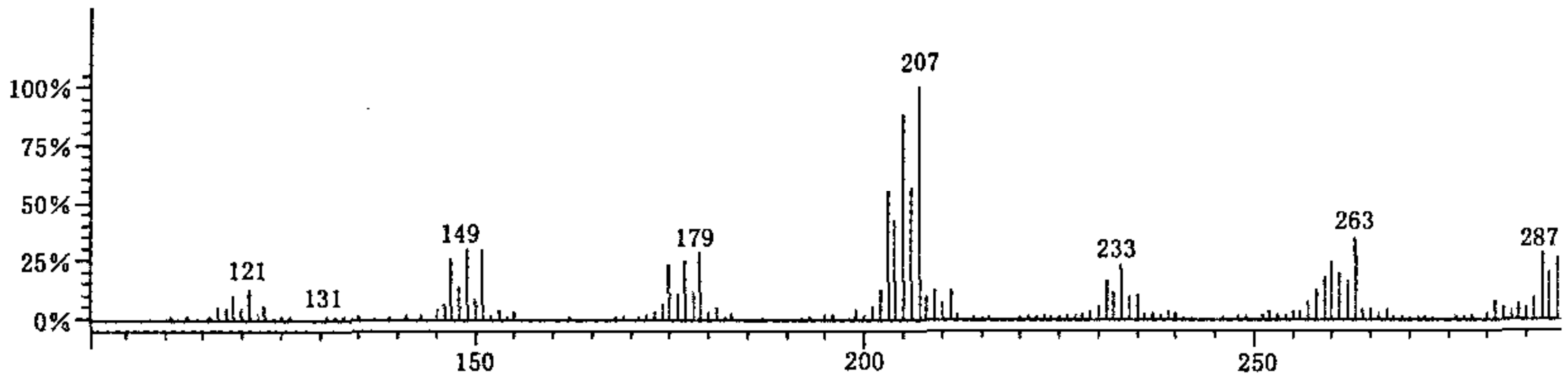


图 B.2 三丁基锡(TBT)标准品衍生物质谱图

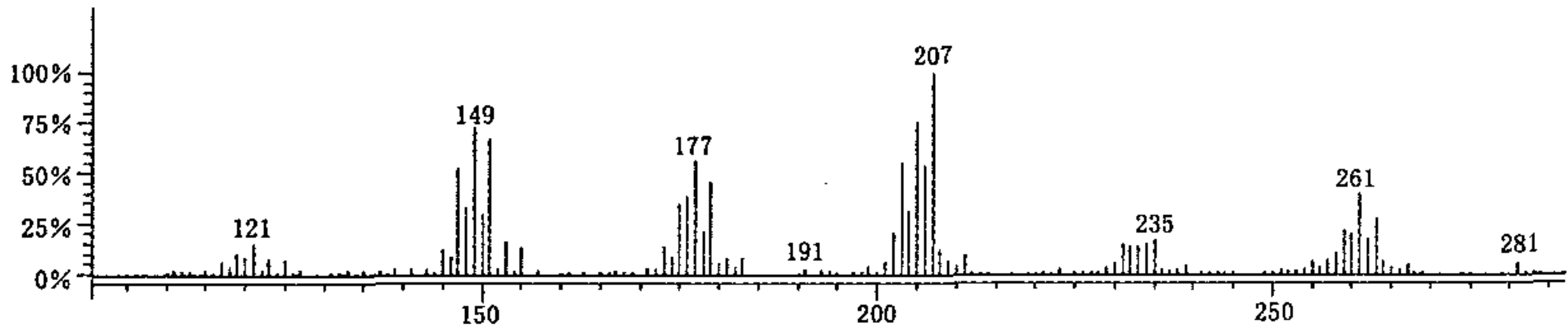


图 B.3 二丁基锡(DBT)标准品衍生物质谱图

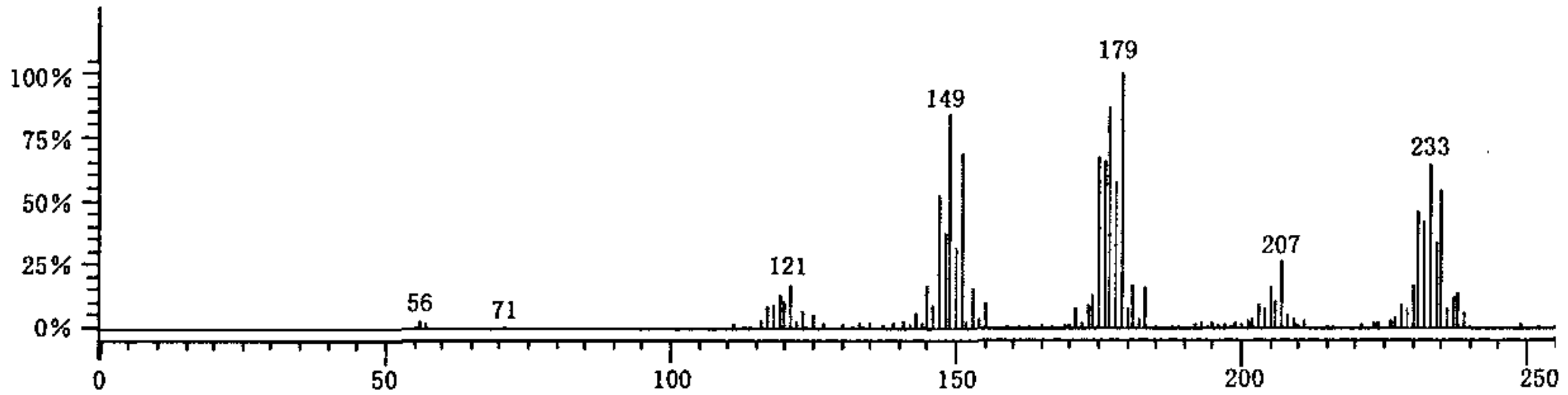


图 B.4 单丁基锡(MBT)标准品衍生物质谱图

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
纺织品 有机锡化合物的测定
GB/T 20385—2006

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 13 千字

2006年12月第一版 2006年12月第一次印刷

*



GB/T 20385-2006

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533