

团体标准

T/GDCKCJH 069—2022

聚合物中 2,4,6-三叔丁基苯酚(2,4,6-TTBP) 的测定 气相色谱-质谱法(GC-MS)

Determination of 2,4,6-tert-butylphenol (2,4,6-TTBP) in polymers—
Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

2022-11-25 发布

2022-12-01 实施

广东省测量控制技术与装备应用促进会 发布

目 次

前言..... II

引言..... III

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 术语和定义..... 1

4 原理..... 1

5 试剂和材料..... 1

6 仪器和设备..... 2

7 测定方法..... 2

8 结果计算..... 4

9 检出限、回收率和精密度..... 4

附录 A（资料性） 2,4,6-三叔丁基苯酚(2,4,6-TTBP)的基本信息 5

附录 B（资料性） 2,4,6-三叔丁基苯酚(2,4,6-TTBP)标准物质色谱图和质谱图..... 6

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由广东省测量控制技术与装备应用促进会提出并归口。

本文件起草单位：深圳天溯计量检测股份有限公司、深圳市中测计量检测技术有限公司。

本文件主要起草人：刘望金、邓军、龚敏、姚金平、赖海梁、龚佳、黎艳霞、杨轩元、黎丛焕、郭伟炫、周学亮、邱航亮、徐政、刘佳、明瑞海。

本文件为首次发布。

引 言

聚合物中 2, 4, 6-三叔丁基苯酚(2, 4, 6-TTBP)的测定目前尚无国家标准、行业标准和检测规范，特制定本文件，为聚合物中 2, 4, 6-三叔丁基苯酚(2, 4, 6-TTBP)的测定，提供依据。

聚合物中 2, 4, 6-三叔丁基苯酚 (2, 4, 6-TTBP) 的测定

气相色谱-质谱法 (GC-MS)

1 范围

本文件规定了聚合物中 2, 4, 6-三叔丁基苯酚 (2, 4, 6-TTBP) 的气相色谱-质谱 (GC-MS) 联机测定方法。

本文件适用于聚合物中 2, 4, 6-三叔丁基苯酚 (2, 4, 6-TTBP) 的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 20288-2006 电子电气产品中有害物质检测样品拆分通用要求

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

使用甲苯作为提取溶剂，经索氏 (Soxhlet) 提取或超声萃取，提取液经过滤定容后，用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 进行测定，外标法定量。

5 试剂和材料

相关试剂和材料如下：

- 甲苯：分析纯或纯度更高；
- 甲醇：分析纯或纯度更高；
- 2, 4, 6-三叔丁基苯酚 (2, 4, 6-TTBP) 标准品：纯度 $\geq 97\%$ ；
- 标准储备溶液：准确称取适量的 2, 4, 6-三叔丁基苯酚 (2, 4, 6-TTBP) 标准品，用甲苯配制成浓度为 1000 mg/L 的标准储备溶液；

注：标准储备溶液宜在 0℃~4℃ 冰箱中保存，有效期 3 个月。

e) 标准工作溶液：用甲苯将储备溶液稀释成系列标准溶液，浓度范围为：0.5 mg/L~50 mg/L；

注：标准工作溶液宜在 0℃~4℃冰箱中保存，有效期 1 个月。

f) 氦气：纯度≥99.999%。

6 仪器和设备

相关仪器和设备如下：

- a) 气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS)；
- b) 分析天平：精度 0.1 mg；
- c) 索氏提取装置；
- d) 旋转蒸发器；
- e) 超声波发生器：功率≥400 W；
- f) 5 mL 一次性注射器；
- g) 有机相过滤膜：孔径 0.45 μm。

7 测定方法

7.1 试样制备

选取样品有代表性的部位大概 10 g，将其制成颗粒状或者按照 GB/Z 20288-2006 拆分方法将样品制备成 2 mm×2 mm 以下的试样，混匀。

7.2 提取

7.2.1 索氏提取

称取 0.5 g 试样 (精确至 0.1 mg)，置于索氏提取装置的纸筒中，在 150 mL 圆底烧瓶中加入 120 mL 甲苯，于 60℃~80℃ 下加热提取 6 h±30 min，1 h 内回流次数不小于 5 次。提取结束后，提取液冷却至室温，用旋转蒸发器旋转蒸发，直至溶液浓缩至 5 mL 左右。将浓缩液转移至 25 mL 干净容量瓶中，用甲苯分 3 次洗涤，洗涤液转移至容量瓶中，定容。取大约 1.5 mL 定容后溶液于 5 mL 一次性注射器内，用有机相过滤膜进行过滤，滤液用 2 mL GC 进样瓶盛装，供 GC-MS 测定。

7.2.2 超声萃取

称取 0.1 g 试样 (精确至 0.1 mg)，置于 50 mL 螺口试管中，加入 10 mL 甲苯。拧紧瓶盖，用专用试管夹具夹紧瓶盖或用封口膜密封防止超声过程中瓶盖松动，于 60℃ 下加热超声 1 h。超声提取结束后，取出试管，冷却至室温，向试管中加入 5 mL 甲醇，拧紧盖子，振荡使溶液完全混匀，然后待液体和沉淀物完全分离后，取上层液体约 1.5 mL 于一次性注射器内，用有机相过滤膜进行过滤，滤液用 2 mL GC 进样瓶盛装，供 GC-MS 测定。

7.3 测定

7.3.1 仪器参考条件

7.3.1.1 气相色谱条件

气相色谱条件如下：

- a) 色谱柱：DB-5ht (−60℃~400℃，15 m×250 μm×0.1 μm)，或者相当；
- b) 柱流量：1 mL/min；
- c) 进样口温度：280℃；
- d) 进样量：1 μL；
- e) 进样方式：分流进样，分流比为 15:1；
- f) 柱温：100℃下恒温 1 min，然后以 15℃/min 升至 180℃；
- g) 载气：氦气。

7.3.1.2 质谱条件

质谱条件如下：

- a) 质谱接口温度：280℃；
- b) 四级杆温度：150℃；
- c) 电离方式：EI；
- d) 电离能量：70 eV；
- e) 测定方式：全扫描(扫描范围 50 amu~300 amu)定性，选择离子扫描(SIM)定量。

7.3.2 定性分析

样品溶液经 GC-MS 分析后，若检出的色谱峰与标准样品的色谱峰形状相似，保留时间与标准样品的保留时间一致(允许±10%的偏差)，且在扣除背景后的样品质谱图中，所有选择离子均出现，而且其丰度比与标准品的丰度比偏差不超过表 1 规定的范围，则可判断样品中存在相应的 2,4,6-三叔丁基苯酚(2,4,6-TTBP)。

表 1 定性分析时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度 $K/\%$	> 50	20%~50	10%~20	≤10
允许最大偏差/ $\%$	±10	±15	±20	±50

7.3.3 定量分析

采用选择离子流(SIM)模式分析样品溶液和标准工作溶液。分别对工作溶液从低浓度到高浓度进行分析,然后以浓度为横坐标 X,响应值为纵坐标 Y 绘制校正曲线,对曲线进行拟合,所得校正曲线的线性回归系数 $r \geq 0.995$ 。标准色谱图和质谱图参见附录 B。

在相同仪器参数下分析样品溶液,其浓度应在曲线的范围内,如超出曲线浓度覆盖范围应进行适当的稀释,使其浓度在曲线范围内。

7.3.4 空白试验

除了不加试样,其它按照以上步骤(7.2-7.3)进行检测。

8 结果计算

样品中 2,4,6-三叔丁基苯酚(2,4,6-TTBP)的含量按式(1)进行计算:

$$X_s = \frac{(C_s - C_b) \times V \times K}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X_s ——试样中 2,4,6-三叔丁基苯酚(2,4,6-TTBP)的含量, mg/kg;

C_s ——试样溶液中 2,4,6-三叔丁基苯酚(2,4,6-TTBP)的测试浓度, mg/L;

C_b ——空白溶液中 2,4,6-三叔丁基苯酚(2,4,6-TTBP)的测试浓度, mg/L;

V ——定容体积, mL;

K ——稀释因子;

m ——样品质量, g。

注:计算结果 100 mg/kg 以下保留 2 位有效数字,大于等于 100 mg/kg 保留 3 位有效数字。

9 检出限、回收率和精密度

9.1 检出限

本方法的检出限为: 30 mg/kg。

9.2 回收率

在试样中定量加入适当已知浓度的标准溶液,按上述检测步骤 7.2~7.3 进行回收率分析。本方法的回收率为: 85%~115%。

9.3 精密度

本方法在重复条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过测试结果算术平均值的 10%。

附录 A
(资料性)

2, 4, 6-三叔丁基苯酚 (2, 4, 6-TTBP) 的基本信息

2, 4, 6-三叔丁基苯酚 (2, 4, 6-TTBP) 是一种有机物，化学式为 C₁₈H₃₀O，是一种白色或淡黄色结晶粉末，其化学结构式见图 A. 1。易溶于醇类、酯类、烷烃、芳香烃等有机溶剂，不溶于水。

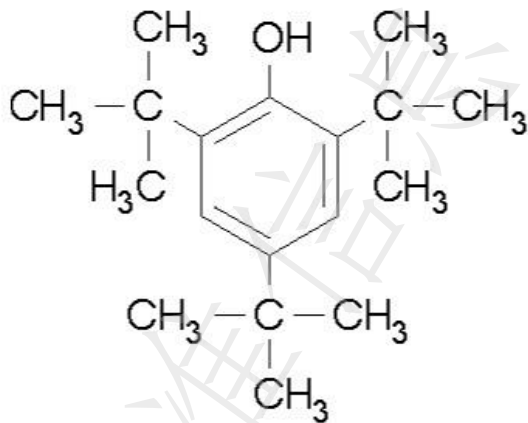


图 A. 1 2, 4, 6-三叔丁基苯酚 (2, 4, 6-TTBP) 化学结构式

美国 EPA 在 2021 年 5 月公布了 5 项 TSCA (Toxic Substances Control Act 有毒物质控制法) 有毒物质，其中包括 2, 4, 6-三叔丁基苯酚 (2, 4, 6-TTBP)，并对其提出了限值要求 (限值：0.3 wt%)，限制生产、加工和分销该有害物质。

表 A. 1 列出了 2, 4, 6-三叔丁基苯酚 (2, 4, 6-TTBP) 的一些基本参数。

表 A. 1 2, 4, 6-三叔丁基苯酚 (2, 4, 6-TTBP) 的基本参数

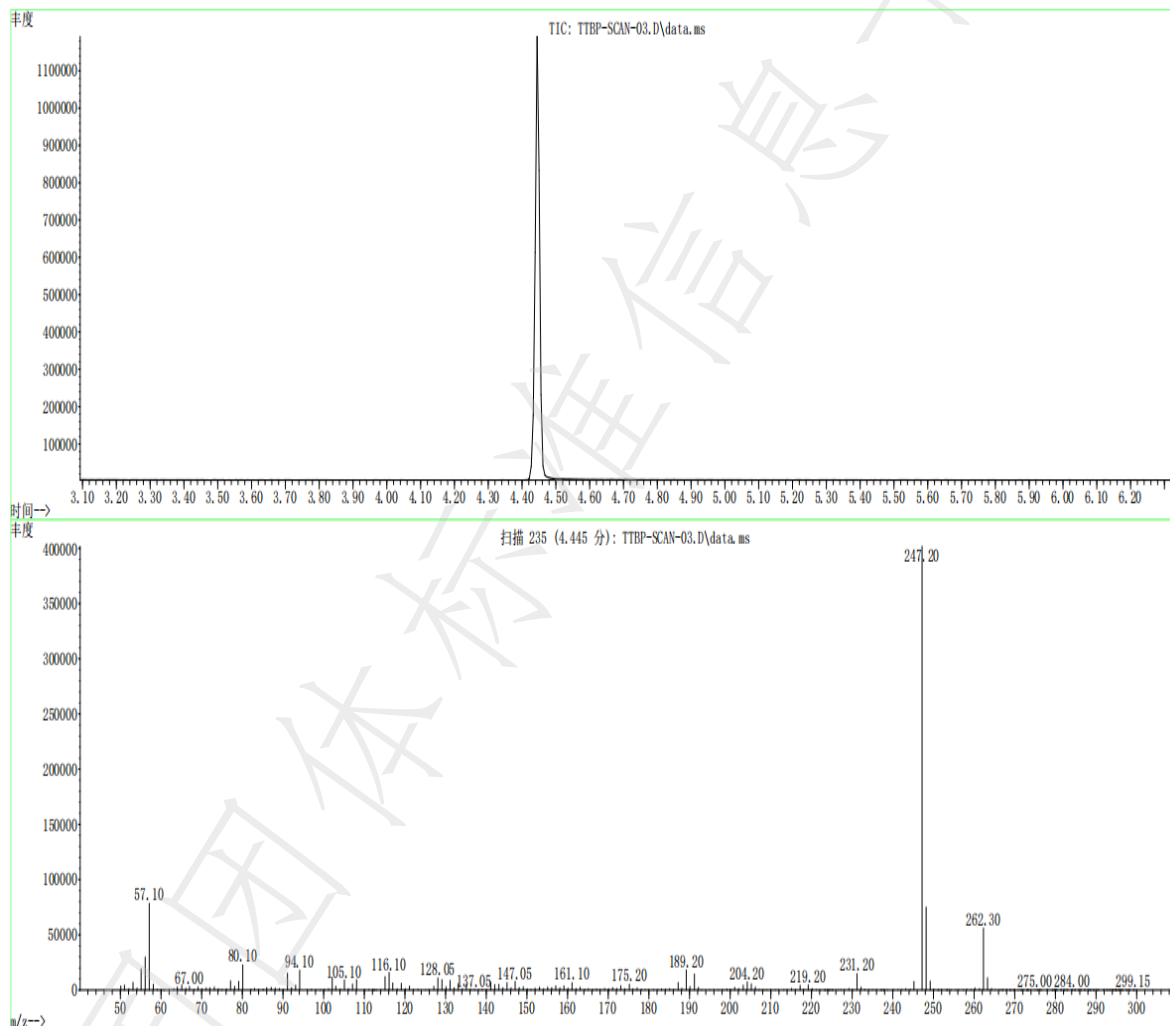
名称	分子量	CAS 号	保留时间 (min)	选择离子 (m/Z)	丰度比
2, 4, 6-三叔丁基苯酚 (2, 4, 6-TTBP)	262. 43	732-26-3	4. 445	247. 20, 262. 30, 231. 20	100: 15: 4
注：表格中保留时间、选择离子及选择离子的丰度比是在 7. 3. 1 的工作条件下获得的参数。					

附录 B

(资料性)

2, 4, 6-三叔丁基苯酚 (2, 4, 6-TTBP) 标准物质色谱图和质谱图

2, 4, 6-三叔丁基苯酚 (2, 4, 6-TTBP) 标准物质色谱图和质谱图见图 B. 1。



注：图中为在 7.3.1 的工作条件下全扫描 (SCAN) 的色谱图和对应目标物的质谱图。

图 B.1 2, 4, 6-三叔丁基苯酚 (2, 4, 6-TTBP) 标准物质色谱图和质谱图