

项目编号：20212042-T-606

# 中 华 人 民 共 和 国 国 家 标 准

## 纺织染整助剂中有害物质的测定 第3部分：有机锡化合物的测定

### 编制说明

（征求意见稿）

天祥（天津）质量技术服务有限公司

传化智联股份有限公司

2022 年 3 月

# 《纺织染整助剂中有害物质的测定 第3部分：有机锡化合物的测定》

## 国家标准编制说明

### 1 任务来源

根据纺织染整助剂行业标准体系框架,《纺织染整助剂中有害物质的测定第3部分:有机锡化合物的测定》列入2021年推荐性国家标准修订计划(立项计划编号为20212042-T-606),项目周期18个月。该标准由全国染料标准化技术委员会印染助剂分技术委员会(SAC/TC 134/SC1)归口,由天祥(天津)质量技术服务有限公司、传化智联股份有限公司等负责起草。

### 2 制定本标准的意义

#### 2.1 原标准历史沿革

有机锡化合物是由锡和碳两种元素直接结合所形成的金属有机化合物,化学通式为 $R_nSnX_{4-n}$  ( $n=1\sim4$ , R为烷基或芳香基, X为阴离子),其最初是作为PVC的稳定剂开发使用的。到20世纪40年代,各类有机锡化合物的合成与应用得到迅速发展,其产量也在不断增加。有机锡化合物的商业用途极其广泛,如可用作聚合催化剂、聚氯乙烯塑料稳定剂(如二甲基锡、二辛基锡、四苯基锡等)、工农业的杀虫剂、除草剂、防腐剂、杀菌剂(如二丁基锡、三丁基锡、三苯基锡等)以及日常用品或海洋船只的涂料等。在纺织染整领域,其主要作为防腐剂被添加到纺织品生产过程中。有机锡化合物可用作整理剂,防止汗水导致纺织品降解,同时去除运动服和鞋袜的汗臭等。

然而,随着有机锡化合物的应用,到20世纪80年代后,各国相继发现了有机锡化合物对海洋以及海洋生物的污染问题,随后各国政府纷纷采取措施禁止或限制有机锡化合物的使用。有机锡化合物毒性较大,属于环境荷尔蒙之一,具有干扰生物体内荷尔蒙的合成、分泌、输送等作用,进而影响生物体的发育、生长、行为或生殖等生命活动。有机锡化合物会影响人体肝脏和肾脏的生化过程,对人体的神经系统、免疫系统、皮肤、呼吸道有刺激作用,严重时会引起全身中毒,甚至死亡。鉴于有机锡化合物对人类和环境的巨大危害,有机锡化合物(特别是烷基锡)已经被国际化学品安全规划署(IPCS)和联合国经济合作与开发组织(OECD)的环境激素联合专家委员会认为具有雄性激素作用的内分泌干扰物(EEDs),并被国际社会认为是重要的持久性有毒物质(PTS)。

本标准 2013 版本的制定既是为满足行业对上述物质的管控需求和相关法规的要求。该标准建立了对纺织染整助剂中的一丁基锡、二丁基锡和三丁基锡化合物的测试方法，填补了当时相关测试标准的空白。然而，随着其他种类的有机锡化合物越来越多的被应用，有机锡化合物的生物毒性和对环境的危害越来越受到重视，各国纷纷制定或修订相关规定，逐步严格对有机锡化合物的限量和禁用范围，越来越多的有机锡化合物在多个国家/地区和多种类产品中被限制使用。

欧盟对于有机锡化合物的规定主要包含以下内容：(1) 欧盟 REACH 法规对所有三取代有机锡化合物、二丁基锡化合物和二辛基锡化合物进行了限制：规定了在 2010 年 7 月 1 日后，三取代有机锡化合物（如三丁基锡、三苯基锡化合物等）不得在物品中或作为物品中的一部分使用，其含量以锡的重量计不得超过 0.1%；自 2012 年 1 月 1 日以后，供应给广大一般公众的混合物或物品中，含有或部分含有二丁基锡（DBT）的化合物，按锡的重量计，超过 0.1%时不得使用；自 2012 年 1 月 1 日以后，供应给广大一般公众或被广大一般公众使用的直接接触皮肤的纺织制品、手套、鞋类或鞋类接触到皮肤的部分、墙壁和地板覆盖物、儿童护理用品、女性卫生用品、尿布、双组分室温硫化成型套等物品中，含有或部分含有二辛基锡（DOT）化合物，按照锡的重量计如超过 0.1%时不得使用。(2) 2019 年，欧盟更新了玩具相关的安全标准 EN 71-3: 2019，附录 G 修订了有机锡的测试方法，该方法涉及的有机锡物质由 10 种（一甲基锡、一丁基锡、二丁基锡、三丁基锡、四丁基锡、一辛基锡、二辛基锡、二丙基锡、二苯基锡和三苯基锡）变更为 11 种（新增二甲基锡）。(3) 欧盟的“危险品指令”（EU Dangerous Substances Directive）规定，凡含有有机锡化合物的产品必须根据其浓度范围以标签注明：浓度大于或等于 0.25%但小于 1%时（以锡的浓度计），标明“有害”；大于或等于 1%，标明“有毒”。(4) 欧盟 1999/51/EC 指令（76/769/EEC 指令的第 5 次修订）规定，木材杀菌防霉剂中的有机锡化合物的限量 0.5 mg/kg，有机锡化合物及其制剂不得作为杀菌剂用在涂料中，同时也不得用于渔业或贝类、甲壳类水生物捕捞作业的笼、浮舟、网和其他任何装置、设备以及任何完全浸水或部分浸水的装置或设备中。(5) 此外，欧盟对生态家具的限制物质也包括有机锡化合物，并明确规定在涂料和胶黏剂中不应检出，三丁基锡和三苯基锡也是欧盟比较关注并准备实施“RoHS”指令的环境管理物质，主要管理对象为涂料、墨水、防腐剂、防锈剂等。

有机锡化合物能够破坏人体的免疫系统和荷尔蒙系统，具有相当的毒性。Oeko-Tex

Standard 100 生态纺织品标准在 2000 年将其增加为新的测试项目。Oeko-Tex Standard 100（2020 版）对不同种类的有机锡进行了限制，限制的有机锡化合物的种类及限量值分别如表 1 和表 2 所示。

表1 Oeko-Tex Standard 100（2020版）限制的有机锡化合物种类

序号	物质	缩写	序号	物质	缩写
1	Dibutyltin/二丁基锡	DBT	10	Tetrabutyltin/四丁基锡	TeBT
2	Dimethyltin/二甲基锡	DMT	11	Tetraethyltin/四乙基锡	TeET
3	Diocetyltn/二辛基锡	DOT	12	Tributyltin/三丁基锡	TBT
4	Diphenyltin/二苯基锡	DPhT	13	Tricyclohexyltin/三环己基锡	TCyHT
5	Dipropyltin/二丙基锡	DPT	14	Trimethyltin/三甲基锡	TMT
6	Monomethyltin/一甲基锡	MMT	15	Triocetyltn/三辛基锡	TOT
7	Monobutyltin/一丁基锡	MBT	16	Triphenyltin/三苯基锡	TPhT
8	Monooctyltin/一辛基锡	MOT	17	Tripropyltin/三丙基锡	TPT
9	Monophenyltin/一苯基锡	MPhT	-	-	-

表2 Oeko-Tex Standard 100 (2020版) 中有机锡化合物限量值 (mg/kg)

Product Class/产品级别	I Baby/ 婴幼儿	II In direct contact with skin/直接 接触皮肤	III With no direct contact with skin/非 直接接触皮肤	IV Decoration material/装 饰材料
TBT, TPhT	0.5	1.0	1.0	1.0
DBT, DMT, DOT, DPhT, DPT, MBT, MOT, MMT, MPhT, TeBT, TeET, TcyHT, TMT, TOT, TPT	1.0	2.0	2.0	2.0

我国国家标准 GB/T 18885-2009《生态纺织品技术要求》中对有机锡也进行了限定，直接接触皮肤用品、非直接接触皮肤用品和装饰材料中三丁基锡（TBT）、二丁基锡（DBT）和三苯基锡（TPhT）的限量值分别为 1.0mg/kg、2.0mg/kg 和 1.0mg/kg；对婴幼儿产品的要



求较为严格，三丁基锡（TBT）、二丁基锡（DBT）和三苯基锡（TPhT）的限量值分别为 0.5mg/kg、1.0mg/kg 和 0.5mg/kg。而 2021 年 5 月 1 日起实施的 GB/T 18885-2020《生态纺织品技术要求》扩大了有机锡化合物的限定范围，限定的有机锡化合物由 3 种扩展为 9 种，其限制的有机锡化合物的种类及限量值见表 3。

表3 GB/T 18885-2020生态纺织品中有机锡化合物限量值 (mg/kg)

产品级别	婴幼儿用品	直接接触皮肤用品	非直接接触皮肤用品	装饰材料
三丁基锡（TBT）	0.5	1.0	1.0	1.0
三苯基锡（TPhT）	0.5	1.0	1.0	1.0
一丁基锡（MBT）、 二丁基锡（DBT）、 一辛基锡（MOT）、 二辛基锡（DOT）、 三辛基锡（TOT）、 三环己基锡（TcyHT）、 四丁基锡（TeBT）	单项 1.0	单项 2.0	单项 2.0	单项 2.0

有机锡化合物对海洋生物、哺乳动物、人体等都有不同程度的毒理作用，有机锡污染已引起许多国际组织和政府的重视，国际海事组织（IMO）、世界卫生组织、Bluesign、GOTS 等国际认证、ZDHC-MRSL 以及众多服装品牌更是对多种有机锡化合物提出禁限要求。例如，2020 版的 ZDHC 限用物质清单中涵盖了二丁基锡（DBT）、一甲基锡（MMT）、二甲基锡（DMT）、三甲基锡（TMT）、一丁基锡（BuT）、三丁基锡（TBT）、一苯基锡（MPhT）、二苯基锡（DPhT）、三苯基锡（TPhT）、一辛基锡（MOT）、二辛基锡（DOT）、三辛基锡（TOT）、二丙基锡（DPT）、四乙基锡（TeET）、三丙基锡（TPT）、四丁基锡（TeBT）、四辛基锡（TeOT）和四环己基锡（TcyHT）18 种有机锡化合物。而针对纺织染整助剂产品中有机锡化合物的测定仅有的国家标准 GB/T 29493.3-2013 仅是规定了纺织染整助剂产品中一丁基锡、二丁基锡和三丁基锡化合物的测试方法，未涵盖上述各类禁限用要求所提及的更广泛的有机锡化合物，已经远远无法满足市场管控的需求，需要进一步的完善和修订。

## 2.2 标准修订的意义

纺织染整助剂作为消费品（纺织品）的生产原料，其有害物质的测定备受关注，本标准制定符合《国务院关于印发深化标准化工作改革方案的通知》（国发〔2015〕13号）中关于加强保障人身健康、生态环境安全的要求，符合《国家标准化体系建设发展规划（2016-2020年）》中“三、重点领域-消费品”中关于开展消费品安全标准和配套检验方法的制定与实施、“四、重大工程-消费品安全标准化工程”中“建立完善消费品安全标准体系、促进我国消费品安全水平不断提高；围绕化学安全等开展消费品安全标准‘筑篱’专项行动”的要求。

本标准的2013版本建立了对纺织染整助剂中一丁基锡、二丁基锡和三丁基锡化合物的分析方法，鉴于法规以及行业、企业关注的有机锡种类在持续增加，为提升标准的适用性，有必要尽快对此标准进行修订，扩大标准对相应有害物质的覆盖范围。

## 2.3 本标准主要修订内容

本项目为修订标准项目。主要修订内容如下：

- 1) 对标准的名称进行修改。为在名称上与同系列其它标准保持一致，删除原标准名称中关于测试方法的描述，对标准名称进行修改。
- 2) 增加了正己烷、冰醋酸、乙醇、四氢呋喃和四乙基硼酸钠的纯度要求。
- 3) 修改了二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液的配制过程和加入方法。
- 4) 修改了衍生化试剂的浓度，并增加了衍生化试剂配制过程注意事项及保存期限。
- 5) 修改了有机锡标准储备溶液和混合内标物储备溶液的配制方法。
- 6) 修改了有机锡标准储备溶液、有机锡中间浓度溶液、有机锡混合标准工作溶液、混合内标物储备溶液、混合内标中间浓度溶液以及混合内标标准工作溶液的溶剂。
- 7) 修改了有机锡混合标准工作溶液和混合内标标准工作溶液的保存期限。
- 8) 增加 pH 计。
- 9) 修改了有机锡化合物超声提取的萃取溶剂。
- 10) 测试对象由 3 种扩充至 16 种，增加了一甲基锡、二甲基锡、三甲基锡、一苯基锡、二苯基锡、三苯基锡、一辛基锡、二辛基锡、二丙基锡、三辛基锡、三环己基锡、四乙基锡和四丁基锡等 13 种有机锡化合物，定量内标亦由 3 种扩展为 4 种，新增四丙基锡化合物。

- 11) 新增有机锡化合物简称和 CAS 编号。
- 12) 修改了 GC-MS 仪器分析条件。
- 13) 修改了分析步骤,细分为“定性分析”和“定量分析”。
- 14) 新增 10 $\mu$ g/L 和 80 $\mu$ g/L 两个标准工作液校准点。
- 15) 修改了回收率的接受范围。
- 16) 删除了衍生化有机锡标准品标准质谱图。
- 17) 删除了有机锡衍生物的定性离子和定量选择离子的规定,将其作为新增资料性附录 B。

### 3 标准制定工作简况

为了切实做好《纺织染整助剂中有害物质的测定 第3部分:有机锡化合物的测定》标准的编制工作,起草单位专门成立了标准起草工作组,制订了标准起草工作方案,有计划有步骤地开展各项工作。本标准主要工作过程如下:

- 1) 2019年10月-2019年12月,调研行业对此标准的需求,查阅国内外有关文献和标准。
- 2) 2020年1月-2020年4月,对国内外的分析检测标准进行对比分析,确定实验方案,对方法的可行性进行了论证。
- 3) 2020年5月-2020年6月,根据实验方案,进行有关试验方法的条件选择和系统方法确认工作,确定了试验方法,形成标准草案,并对标准及编制说明进一步完善。
- 4) 2021年7月23日计划下达,按照国标委征求意见的要求进行接收和确认。
- 5) 2021年7月-2022年3月,经各方的共同努力,对相关实验数据和验证结论进行整理并形成标准征求意见稿和编制说明征求意见稿,发各委员及有关生产单位征求意见。

### 4 采用国际标准和国外先进标准情况

标准起草小组没有查询到国外相关标准资料,本标准未采用国际标准和国外先进标准。

### 5 标准制定的基本原则和方法原理

#### 5.1 国内外相关测试方法和标准

随着国内外对有机锡化合物的重视程度的不断增加,欧盟、各国政府已经制定了多个有机锡化合物检测的标准。标准起草小组没有查询到国外有关纺织染整助剂产品阻燃剂检测相关标准资料,但参考了下述其他产品的检测标准:

GB/T 22932-2008 皮革和毛皮 化学试验 有机锡化合物的测定

GB/T 20385.1-2021 纺织品 有机锡化合物的测定 第1部分：衍生化气相色谱-质谱法

GB/T 32447-2015 鞋类 鞋类和鞋类部件中存在的限量物质 有机锡的测定

GB 5009.215-2016 食品安全国家标准 食品中有机锡的测定

GB/T 35492-2017 乳胶制品中有机锡含量的测定 气相色谱-质谱法

SN/T 2188-2011 进出口涂料中有机锡的测定 气相色谱/质谱法

SN/T 3706-2013 进出口纺织品中有机锡化合物的测定方法 气相色谱-质谱法

SN/T 3361-2012 木材及木制品中有机锡化合物的测定 气相色谱-质谱法

SN/T 3938-2014 食品接触材料 高分子材料 有机锡的测定 气相色谱-质谱法

SN/T 2592.5-2011 电子电气产品中有机锡化合物的测定 第5部分：气相色谱-质谱法

[20] SN/T 2592.1-2010 电子电气产品中有机锡化合物的测定 第1部分：气相色谱法

SN/T 2592.2-2010 电子电气产品中有机锡化合物的测定 第2部分：傅立叶变换红外光  
筛选法

SN/T 2592.3-2010 电子电气产品中有机锡化合物的测定 第3部分：电感耦合等离子体  
质谱筛选法

SN/T 2592.4-2011 电子电气产品中有机锡化合物的测定 第4部分：液相色谱-质谱法

SN/T 2592.6-2011 电子电气产品中有机锡化合物的测定 第6部分：电感耦合等离子体  
发射光谱法

DB45/T 943-2013 水质 有机锡的测定 气相色谱-质谱法

DIN EN ISO 17353-2005 Water quality – Determination of selected organotin compounds –  
Gas chromatographic method

BS EN ISO 23161:2018 Soil quality – Determination of selected organotin compounds -  
Gas chromatographic method

ISO/TS 16179-2012 Footwear – Critical substances potentially present in footwear and  
footwear components – Determination of organotin compounds in footwear materials

BS EN 71-3:2019 Safety of toys – Part 3: Migration of certain elements

KS K 0737-2014 Test method for the determination of selected organotin compounds in  
textiles

Comparison of two analytical methods for the determination of organotin compounds in  
marine organisms[J]. Comptes Rendus Chimie, 2009, 12(8): 831-840

CNS 15853-1 鞋类—鞋类及组件之有害物质—第 1 部：鞋材中有机锡化合物测定法

ISO 22744-1:2020 Textiles and textile products — Determination of organotin compounds  
— Part 1: Derivatisation method using gas chromatography

DIN 38407-13 German standard methods for the examination of water, waste water and  
sludge Part 13: Determination of selected organotin compounds by gas chromatography

## 5.2 标准制定的方法原理

用加有二乙基二硫代氨基甲酸钠的甲醇和乙醇混合溶液在超声波水浴中提取试样中有  
机锡化合物，在pH=4.5的条件下，以四乙基硼酸钠为衍生化试剂对提取液中的有机锡进行  
衍生化，正己烷萃取衍生化产物，用气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）测定，内标法定量。

## 6 方法研究主要内容

### 6.1 方法研究的目的

以加有二乙基二硫代氨基甲酸钠的甲醇和乙醇混合溶液作为萃取剂，超声波萃取后，  
在pH=4.5的条件下，以四乙基硼酸钠为衍生化试剂对提取液中的有机锡进行衍生化，正己  
烷萃取衍生化产物，使用气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）测定16种有机锡（MeT、BuT、  
MPhT、MOT、DMT、DBT、DPhT、DOT、DProT、TMT、TBT、TPhT、TOT、TcHT、  
TeET和TeBT）衍生物，以满足相关要求的方法检出限、定量测定范围，确定方法的精密度、  
回收率等各项特性。方法包括试样准备、试样前处理、仪器分析、数据处理和验证试验等  
方面的内容，详细说明实验室材料、试剂、仪器以及具体的操作步骤，并就GC-MS仪器条  
件和试样前处理方面的内容进行详细的阐述，以便于在分析实施过程中加强管理、保证数  
据质量。

### 6.2 关于标准名称的确定

对标准的名称进行修改。修订版标准的测定流程基本与原标准一致，主要是将测定物  
质的种类由3种增加至16种。然而，为在名称上与同系列其它标准（GB/T 29493.1《纺织染  
整助剂中有害物质的测定 第1部分：禁限用阻燃剂的测定》和GB/T 29493.2《纺织染整助  
剂中有害物质的测定 第2部分：全氟化合物（PFCs）的测定》）保持一致，故删除原标准名  
称中关于测试方法的描述，修订版标准最终标准名称确定为“纺织染整助剂中有害物质的  
测定 第3部分：有机锡化合物的测定”。

### 6.3 关于标准适用范围的确

标准修订前后其适用范围未发生变化，仍适用于各类纺织染整助剂产品中有机锡化合物含量的测定。

#### 6.4 标准制定的编写格式和原则

根据标准制订计划的要求，标准起草小组收集国内外关于测定有机锡化合物的研究现状、相关分析方法及其存在的问题，制定了具体的技术路线，并由专业技术人员对方法进行条件试验、验证工作、撰写方法文本和编制说明。依据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》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》中的各项规定，标准编制组力求编写的标准符合规范化和标准化的要求。

本标准编制时参考其它领域最新的方法标准和技术文献，又考虑国内现有的检测机构的能力和实际情况，力求方法标准的科学性、先进性、普遍适用性和可操作性，易于推广应用；并确保所编制的方法检出限和测定范围能满足相关环保标准和法规的要求，经过方法验证确保方法的准确可靠，保证方法能满足纺织染整助剂中有机锡化合物含量的测定要求。

#### 6.5 方法技术路线

方法技术路线如图1所示。

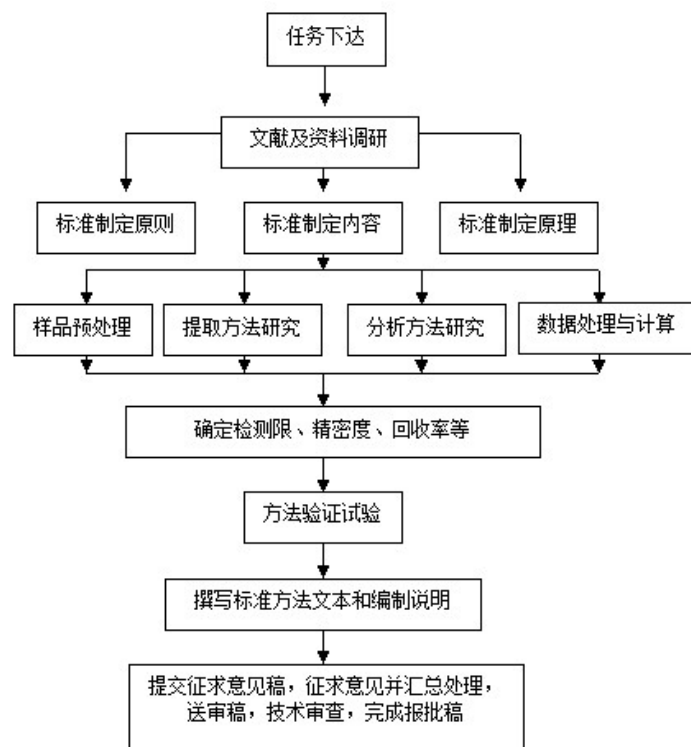


图1 技术路线图

## 6.6 试剂或材料

除非另有规定，仅使用确认为分析纯的试剂和GB/T 6682—2008中规定的二级水。

6.6.1 正己烷，色谱级。

6.6.2 冰醋酸，纯度 $\geq 99\%$ 。

6.6.3 甲醇，色谱级。

6.6.4 乙醇，色谱级。

6.6.5 四氢呋喃，色谱级。

6.6.6 无水硫酸钠。

6.6.7 四乙基硼酸钠（CAS No.:15523-24-7），高纯。

6.6.8 甲醇+乙醇（4+1）混合溶剂：将甲醇和乙醇按体积比为4：1混合均匀。

6.6.9 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液：称取0.4 g二乙基二硫代氨基甲酸钠，用甲醇+乙醇（4+1）混合溶剂溶解后定容至1000 mL。

6.6.10 醋酸缓冲溶液：称取136.08 g三水醋酸钠，用800 mL二级水溶解，用冰醋酸调节pH值至4.5，再用二级水定容至1 L后混匀。

表4 有机锡标准储备溶液配制及其称量系数对照表

序号	待测有机锡阳离子	简称	本文件使用标准物质名称	本文件使用标准物质CAS编号	本文件使用标准物质分子式	称量系数*	1000 $\mu\text{g/mL}$ 有机锡阳离子溶液（于25 mL容量瓶中）所需氯化有机锡的质量（mg）	定量内标
1	一甲基锡 Monomethyltin	MeT	三氯一甲基锡	993-16-8	$\text{CH}_3\text{SnCl}_3$	0.557	44.9	IS1
2	一丁基锡 Mono- <i>n</i> -butyltin	BuT	三氯一丁基锡	1118-46-3	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$	0.623	40.1	
3	一苯基锡 Monophenyltin	MPhT	三氯一苯基锡	1124-19-2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$	0.648	38.6	
4	一辛基锡 Mono- <i>n</i> -octyltin	MOT	三氯一辛基锡	3091-25-6	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SnCl}_3$	0.686	36.5	

表 4（续）

序号	待测有机锡阳离子	简称	本文件使用标准物质名称	本文件使用标准物质CAS编号	本文件使用标准物质分子式	称量系数*	1000μg/mL有机锡阳离子溶液(于25 mL容量瓶中)所需氯化有机锡的质量(mg)	定量内标
5	二甲基锡 Dimethyltin	DMT	二氯二甲基锡	753-73-1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SnCl <sub>2</sub>	0.677	36.9	IS2
6	二丁基锡 Di- <i>n</i> -butyltin	DBT	二氯二丁基锡	683-18-1	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> SnCl <sub>2</sub>	0.767	32.6	
7	二苯基锡 Diphenyltin	DPhT	二氯二苯基锡	1135-99-5	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> SnCl <sub>2</sub>	0.794	31.5	
8	二辛基锡 Di- <i>n</i> -octyltin	DOT	二氯二辛基锡	3542-36-7	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> SnCl <sub>2</sub>	0.830	30.1	
9	二丙基锡 Di- <i>n</i> -propyltin	DProT	二氯二丙基锡	867-36-7	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> SnCl <sub>2</sub>	0.743	33.7	
10	三甲基锡 Trimethyltin	TMT	氯化三甲基锡	1066-45-1	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> SnCl	0.822	30.4	IS3
11	三丁基锡 Tri- <i>n</i> -butyltin	TBT	氯化三丁基锡	1461-22-9	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> SnCl	0.891	28.1	
12	三苯基锡 Triphenyltin	TPhT	氯化三苯基锡	639-58-7	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> SnCl	0.908	27.5	
13	三辛基锡 Tri- <i>n</i> -octyltin	TOT	氯化三辛基锡	2587-76-0	C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> SnCl	0.928	26.9	
14	三环己基锡 Tricyclohexyltin	TcHT	氯化三环己基锡	3091-32-5	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> SnCl	0.912	27.4	IS4
15	四乙基锡 Tetra-ethyltin	TeET	四乙基锡	597-64-8	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> Sn	1.000	25.0	
16	四丁基锡 Tetra- <i>n</i> -butyltin	TeBT	四丁基锡	1461-25-2	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> Sn	1.000	25.0	
*称量系数=摩尔质量（有机锡阳离子）/摩尔质量（有机锡化合物）。								

6.6.11 衍生化试剂：称取2.0 g四乙基硼酸钠，溶于四氢呋喃中，定容至10 mL。

注：建议配制前四氢呋喃使用无水硫酸钠去除可能含有的水分，配制过程全程需要惰性气体（如氮气、氩气）保护；切勿残留四乙基硼酸钠于空气中（有自燃危险）；在惰性气体密封保护下，衍生化试剂可保存1个月。

6.6.12 有机锡标准物质：纯度≥99%（质量分数）。

6.6.13 有机锡标准储备溶液，1000 μg/mL。

有机锡浓度以有机锡阳离子浓度计。按照表 4 称取各有机锡标准物质，分别溶于甲醇



中并定容至 25 mL，4 °C 避光保存，有效期 1 年。

#### 6.6.14 有机锡混合中间浓度溶液，10 µg/mL。

分别移取 1 mL 有机锡标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，4 °C 避光保存，有效期 1 个月。

#### 6.6.15 有机锡混合标准工作溶液，1 µg/mL。

移取 10 mL 浓度为 10 µg/mL 的有机锡混合中间浓度溶液于 100 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，4 °C 避光保存，有效期两周。

#### 6.6.16 内标标准物质：纯度≥99 %（质量分数）。

#### 6.6.17 混合内标储备溶液，1000 µg/mL。

有机锡内标浓度以有机锡阳离子浓度计。按照表 5 称取各内标标准物质，溶于甲醇中并定容至 25 mL，配制成浓度为 1000 µg/mL 的混合内标储备溶液，4 °C 避光保存，有效期 1 年。

#### 6.6.18 混合内标中间浓度溶液，10 µg/mL。

移取 1 mL 混合内标储备溶液于 100 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，4 °C 避光保存，有效期 1 个月。

表5 混合内标储备溶液配制及其称量系数对照表

编号	待测有机锡阳离子	简称	本文件使用标准物质名称	本文件使用标准物质CAS编号	本文件使用标准物质分子式	称量系数*	1000µg/mL有机锡阳离子溶液（于25 mL容量瓶中）所需氯化有机锡的质量（mg）
IS1	一庚基锡 Mono- <i>n</i> -heptyltin	MHpT	三氯一庚基锡	59344-47-7	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> SnCl <sub>3</sub>	0.672	37.2
IS2	二庚基锡 Di- <i>n</i> -heptyltin	DHpT	二氯二庚基锡	74340-12-8	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> SnCl <sub>2</sub>	0.817	30.6
IS3	三丙基锡 Tri- <i>n</i> -propyltin	TPrT	氯化三丙基锡	2279-76-7	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> SnCl	0.875	28.6
IS4	四丙基锡 Tetra- <i>n</i> -propyltin	TePrT	四丙基锡	2176-98-9	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> Sn	1.000	25.0
*称量系数=摩尔质量（有机锡阳离子）/摩尔质量（有机锡化合物）。							

#### 6.6.19 混合内标标准工作溶液，1 µg/mL。

移取 10 mL 浓度为 10 µg/mL 的混合内标中间浓度溶液于 100 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，4 °C 避光保存，有效期两周。

## 6.7 仪器设备

6.7.1 气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）。

6.7.2 分析天平，感量 0.1 mg。

6.7.3 螺盖试管，50 mL 和 70 mL。

6.7.4 摇床，转速可达 300 rpm。

6.7.5 超声波发生器：工作频率 40 kHz。

6.7.6 pH 计，配备玻璃复合电极，量程为 0~14，测量精度精确至 0.01。

## 6.8 试样前处理

由于纺织染整助剂试样基质复杂、沸点高、难气化，为了使检测更加准确、可靠，需要在分析之前对样品进行一定的处理。目前，有机锡化合物的前处理技术主要有超声萃取法、液-液萃取法、微波萃取法和固相萃取法等。其中，超声萃取法同时具有操作简单、萃取效率高、萃取时间短、设备普及率高、对溶剂和目标萃取物的性质（如极性）关系不大、目标萃取物范围广泛等优点。考虑到方法的普遍适用性，本标准在样品的前处理方法仍沿用了 2013 版的前处理方法—超声提取法。

### 6.8.1 二乙基二硫代氨基甲酸钠加入方式的优化

二乙基二硫代氨基甲酸钠（铜试剂）在本有机锡检测方法中作为螯合剂，减小基质对有机锡的吸附，提高回收率。

2013 版中二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液的配制过程如下：称取 2g 二乙基二硫代氨基甲酸钠，用乙醇溶解后定容至 25 mL。其加入方式是在提取步骤中在乙醇溶液中加入 100 µL 上述溶液。而纺织染整助剂基体较为复杂，且有些样品较为粘稠，该加入方式不利于二乙基二硫代氨基甲酸钠在体系中分散，从而大大降低了二乙基二硫代氨基甲酸钠的作用效果。为了改善此种情况，本标准改变了二乙基二硫代氨基甲酸钠的配制过程和加入方式，即先将二乙基二硫代氨基甲酸钠溶解于提取溶剂中，在提取步骤中直接加入含有二乙基二硫代氨基甲酸钠的提取溶剂，具体配制过程为：称取 0.4 g 二乙基二硫代氨基甲酸钠，用甲醇+乙醇（4+1）混合溶剂溶解后定容至 1000 mL。在提取步骤中直接向样品中加入 20 mL 上述二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液。

### 6.8.2 提取溶剂的变更

本标准 2013 版采用乙醇作为提取溶剂。而在现行的有机锡测试标准中，除 GB/T 35492-2017 采用的提取溶剂为丙酮，SN/T 3361-2012 采用的提取溶剂为乙醇，BS EN ISO 23161:2018 采用的提取溶剂为冰醋酸：甲醇：水（体积比为 1:1:1）之外，大多主流标准如 GB/T 20385.1-2021、GB/T 32447-2015、ISO/TS 16179-2012、ISO 22744-1:2020 以及 CNS 15853-1 等标准均采用体积比为 80/20 的甲醇/乙醇混合溶液，即甲醇+乙醇（4+1）溶液作为提取溶剂。考虑到本次修订涵盖的有机锡化合物的广泛性、纺织染整助剂的基质的复杂性以及标准间的兼容用性，本标准改用甲醇+乙醇（4+1）作为有机锡超声提取的溶剂。

### 6.9 有机锡储备溶液和中间浓度溶液溶剂的变更

在实际分析工作中，甲醇和乙醇都是有机锡合适的有机溶剂。在溶解能力方面，两者均可以很好地溶解有机锡化合物。本标准 2013 版有机锡储备溶液和中间浓度溶液采用的溶剂为乙醇，考虑到目前有机锡化合物测定的主流标准（如 GB/T 20385.1-2021、GB/T 32447-2015、DIN EN ISO 17353-2005、ISO/TS 16179-2012、CNS 15853-1 和 ISO 22744-1:2020 等）储备溶液和中间浓度溶液采用的溶剂均为甲醇，本标准改用甲醇作为有机锡化合物储备溶液和中间浓度溶液的溶剂，以增加与业内相关标准的兼容性。

### 6.10 仪器及参数选择

有机锡化合物种类繁多，性质各不相同。目前，标准方法和文献中涉及的有机锡化合物测定方法主要有气相色谱-火焰光度法（GC-FPD）、气相色谱-脉冲火焰光度法（GC-PFPD）、液相色谱-荧光检测法（LC-FLD）、液相色谱-紫外检测法（LC-UV）等、气相色谱-质谱法（GC-MS）、液相色谱-质谱法（LC-MS）、气相色谱-原子发射光谱法（GC-AES）、气相色谱-电感耦合等离子体质谱法（GC-ICP-MS）、液相色谱-电感耦合等离子体质谱法（HPLC-ICP-MS）、液相色谱-电感耦合等离子体发射光谱法（HPLC-ICP-AES）以及毛细管电泳法（CE）等。其中，由于气相色谱-质谱法（GC/MS）分析有机锡化合物具有灵敏度高、重现性好、准确性高等特点，非常适合有机锡化合物的测定，应用最为广泛。

GC-MS法能够同时检测多种有机锡化合物，但由于有机锡化合物大多不易挥发，测定时很难气化，因此，采用GC-MS法分析此类化合物时，一般要进行衍生化，使其转化为易挥发物质。目前，有机锡化合物的衍生化反应主要有三种方式：① 氢化衍生法：在酸性条

件下，利用氢化反应将有机锡化合物转化为相应的氢化物，常用的衍生化试剂有 $\text{NaBH}_4$ 和 $\text{KBH}_4$ ，然而，在实际应用中由于有机锡氢化衍生物不稳定、易挥发，该方法目前应用较少；② 格氏试剂衍生法：由于采用格氏试剂衍生时必须在绝对无水的有机溶剂中进行，且衍生过程中会产生有害气体，衍生反应结束后还需将多余的衍生试剂分解后才能用有机溶剂萃取，条件较为苛刻，操作也比较繁琐，故而限制了该方法的应用；③ 四乙基硼酸钠衍生法：该方法形成的衍生物很稳定，且衍生化反应和萃取可同时进行，无需分解过量的衍生试剂，大大简化了分析过程，节省了分析时间。Camilla等比较了格氏试剂和四乙基硼酸钠对有机锡化合物的衍生化效率，对比发现，四乙基硼酸钠衍生化法能够获得更低的检出限。

综上，考虑到标准的实用性和可操作性，结合不同地区和组织结构对有机锡化合物的限制要求，本标准仍采用四乙基硼酸钠衍生化的GC-MS法测定纺织染整助剂中有机锡化合物的含量。本标准2013版四氢呋喃中四乙基硼酸钠的浓度为150g/L，实践证明，在此浓度下，在规定的标准工作溶液范围内，极性、高沸点的有机锡化合物可以完全与四乙基硼酸钠反应，转换成相应的易挥发的烷基衍生物，从而有利于采用气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）进行有机锡化合物的测定。然而，纺织染整助剂的基体比较复杂，且可能含有的有机锡化合物浓度较为广泛，适当提高衍生化试剂的浓度，可以有效地提高衍生化效率，另外考虑到GB/T 20385.1-2021、GB/T 32447-2015、ISO/TS 16179-2012、BS EN 71-3:2019、KS K 0737-2014、CNS 15853-1和ISO 22744-1:2020等主流标准中四乙基硼酸钠的浓度均为200g/L，故本标准将衍生化试剂的浓度提高为200g/L，以增加标准的普遍适用性。

#### 6.10.1 气相色谱条件的优化

有机锡衍生物的极性相对较弱，实验选用了弱极性且对待测组分有良好保留特性及分离能力的DB-5MS（30 m×0.25 mm×0.25 μm）型号的色谱柱。

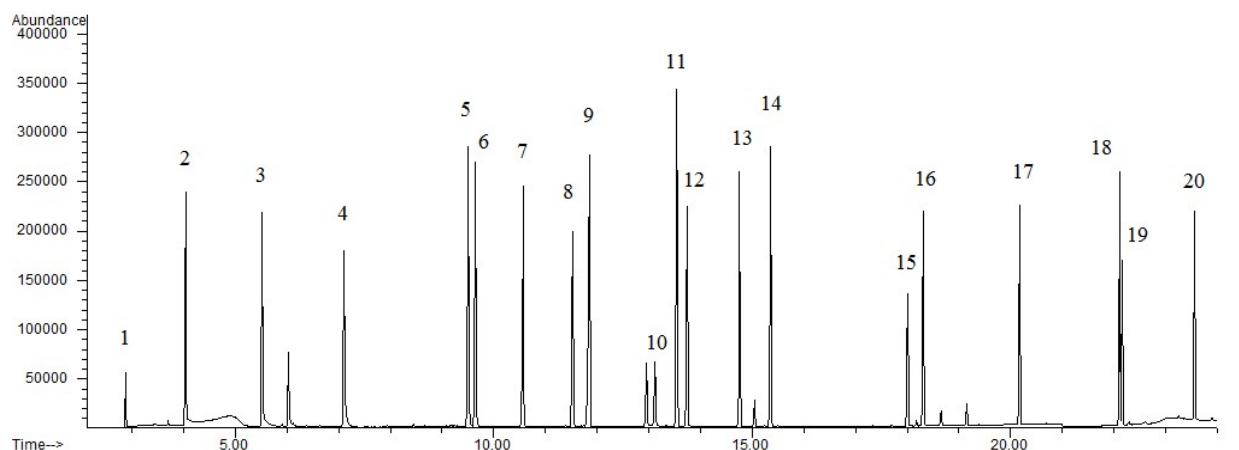
色谱柱温度是影响分析时间和分离效果的重要因素。在气相色谱分析中，色谱柱的温度控制方式有恒温 and 程序升温两种。各有机锡衍生物性质相近，选择程序升温，能使各组分良好分离并得到尖锐的峰型，缩短分析时间。通过对待测物质的性质分析，综合考虑到分析时间和分析效果，最终确认的程序升温条件见表6。

表6 程序升温条件

	升温速度 (°C /min)	温度 (°C)	保持时间 (min)	运行时间 (min)
初始温度	-	50	1	1
升温速率1	10	240	1	21
升温速率2	30	300	1	24

进样口温度是气相色谱的一个重要参数。DIN EN ISO 17353-2005《Water quality – Determination of selected organotin compounds – Gas chromatographic method》、DIN 38407-13《German standard methods for the examination of water, waste water and sludge Part 13: Determination of selected organotin compounds by gas chromatography》以及SN/T 3361-2012《木材及木制品中有机锡化合物的测定 气相色谱-质谱法》等有机锡测试标准中气相色谱的进样口温度均为 250 °C。实践证明，当进样口温度为 250 °C 时，有机锡乙基化衍生物可以充分气化，从而获得理想的信号响应值。考虑到与业内相关标准的兼容性，本标准的进样口温度变更为 250 °C。

在优化的色谱条件下，有机锡及内标乙基化衍生物的 GC-MS 总离子色谱图见图 2。可以看出，在选择的色谱条件下，待测组分能够较好的分离。



1 ——三甲基锡 (TMT); 2 ——二甲基锡 (DMT); 3 ——一甲基锡 (MeT); 4 ——四乙基锡 (TeET); 5 ——二丙基锡 (DProT); 6 ——一丁基锡 (BuT); 7 ——三丙基锡 (TPrT); 8 ——四丙基锡 (TePrT); 9 ——二丁基锡 (DBT); 10 ——一苯基锡 (MPhT); 11 ——一庚基锡 (MHPt); 12 ——三丁基锡 (TBT); 13 ——一辛基锡 (MOT); 14 ——四丁基锡 (TeBT); 15 ——二苯基锡 (DPhT); 16 ——二庚基锡 (DHPt); 17 ——二辛基锡 (DOT); 18 ——三苯基锡 (TPhT); 19 ——三环己基锡 (TcHT); 20 ——三辛基锡 (TOT)。

图 2 有机锡及内标乙基化衍生物的 GC-MS 总离子色谱图

### 6.10.2 质谱条件的优化

与全扫描 (SCAN) 模式相比, 选择离子扫描检测灵敏度高、选择性好等特点, 在有许多干扰离子存在时, 利用全扫描 (SCAN) 模式所得的信号值可能很小, 噪音可能很大, 单用选择离子扫描方式, 只选择特征离子, 噪音会变得很小, 信噪比大大提高。

本标准采用选择离子扫描模式 (SIM) 进行测定。在试验过程中, 首先通过全扫描方式 (SCAN) 绘制出总离子流图 (TIC), 作出各有机锡及内标衍生物的质谱图, 然后选择质谱图中丰度相对较高、分子质量较大的碎片离子, 有机锡及内标的特征离子见表7。测定时, 通过比较试样溶液与标准工作溶液中被测组分的保留时间以及特征离子进行定性分析, 根据定量离子的色谱峰面积, 采用内标法进行定量分析。

表7 有机锡及内标的定量和定性选择离子信息

序号	化合物名称	定量离子	定性离子
1	三甲基锡 (TMT)	165	165, 151, 135, 179
2	二甲基锡 (DMT)	179	179, 151, 135, 120
3	一甲基锡 (MeT)	193	193, 163, 165, 191
4	四乙基锡 (TeET)	149	149, 179, 207, 121
5	二丙基锡 (DProT)	193	193, 191, 233, 235

表7 (续)

序号	化合物名称	定量离子	定性离子
6	一丁基锡 (BuT)	179	179, 177, 121, 235
7	三丙基锡 (TPrT) (内标)	193	193, 163, 207, 249
8	四丙基锡 (TePrT) (内标)	165	165, 121, 249
9	二丁基锡 (DBT)	263	263, 151, 179, 207
10	一苯基锡 (MPhT)	255	255, 197, 227, 120
11	一庚基锡 (MHpT) (内标)	277	277, 121, 177, 179
12	三丁基锡 (TBT)	291	291, 121, 177, 263
13	一辛基锡 (MOT)	291	291, 177, 179, 207
14	四丁基锡 (TeBT)	179	179, 235, 291, 233
15	二苯基锡 (DPhT)	301	301, 195, 305, 275
16	二庚基锡 (DHpT) (内标)	347	347, 179, 249, 277
17	二辛基锡 (DOT)	263	263, 291, 375, 151
18	三苯基锡 (TPhT)	351	351, 120, 197
19	三环己基锡 (TcHT)	233	233, 151, 203, 315
20	三辛基锡 (TOT)	263	263, 233, 375, 459

### 6.11 标准曲线绘制

在已所确定的仪器条件下, 对内标浓度为 20  $\mu\text{g/L}$ , 有机锡浓度为 5  $\mu\text{g/L}$ 、10  $\mu\text{g/L}$ 、20  $\mu\text{g/L}$ 、40  $\mu\text{g/L}$  和 80  $\mu\text{g/L}$  等 16 种有机锡标准工作溶液进行分析测定, 以目标化合物含量与内标物含量的比值 (Concentration Ratio) 为横坐标, 以目标化合物的响应值与内标物响应值的比值 (Response Ratio) 为纵坐标进行线性回归, 结果见表 8。

实验表明, 在表 8 所述浓度范围内, 待测组分有良好的线性关系, 线性相关系数均大于 0.9950。各有机锡标准工作曲线见图 3~图 18。

表8 有机锡化合物GC-MS校正工作曲线方程及相关系数

序号	化合物名称	标准工作溶液浓度 (μg/L)					拟合曲线	R <sup>2</sup>	所用内标
		5	10	20	40	80			
1	MeT	378	635	1258	3072	6289	Y=0.02397+0.68132 X	0.99998	MHpT
2	BuT	510	894	2052	4183	8285	Y=0.05940+0.89493 X	0.99950	
3	MPhT	555	989	2482	4956	9833	Y=0.05038+1.06884 X	0.99926	
4	MOT	364	657	1554	3151	6252	Y=0.03713+0.67765 X	0.99944	
5	DMT	740	1164	2776	5449	10768	Y=0.17400+2.02250 X	0.99900	DHpT
6	DBT	466	797	1901	3848	7608	Y=0.07922+1.44132 X	0.99878	
7	DPhT	380	741	1587	3126	6146	Y=0.11435+1.15152 X	0.99850	
8	DOT	272	539	1264	2582	5245	Y=0.01532+1.00013 X	0.99938	
9	DProT	478	828	1898	3707	7194	Y=0.14552+1.34819 X	0.99822	TPrT
10	TMT	650	1228	2575	5005	9762	Y=0.04614+1.05060 X	0.99960	
11	TBT	206	509	1040	2065	4031	Y=0.00419+0.43837 X	0.99928	
12	TPhT	1795	3470	7238	14338	28244	Y=0.06880+3.05175 X	0.99968	
13	TOT	799	1294	2697	5309	10397	Y=0.06093+1.11331 X	0.99944	TePrT
14	TeHT	759	1472	3330	6688	13311	Y=-0.02595+1.4528 X	0.99964	
15	TeET	541	1183	2358	4740	8950	Y=0.02303+1.09985 X	0.99896	
16	TeBT	537	1093	2202	4746	9303	Y=-0.05130+1.15506 X	0.99946	
17	MHpT (内标 1)	1999	1749	2157	2203	2291	-	-	-
18	DHpT (内标 2)	1169	1028	1258	1243	1315	-	-	-
19	TPrT (内标 3)	2127	2225	2370	2272	2310	-	-	-
20	TePrT (内标 4)	2136	2078	2099	2050	2043	-	-	-

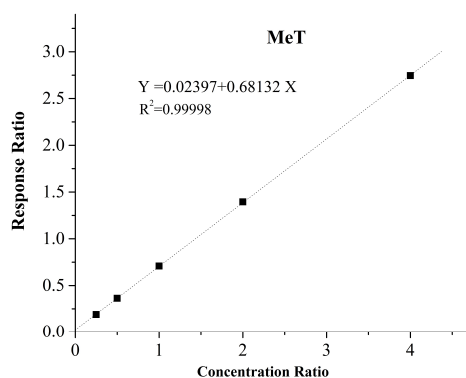


图 3 MeT 标准溶液工作曲线

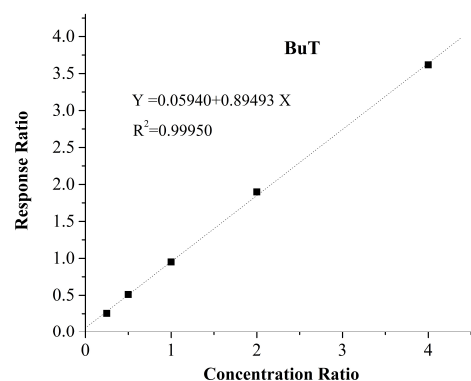


图 4 BuT 标准溶液工作曲线



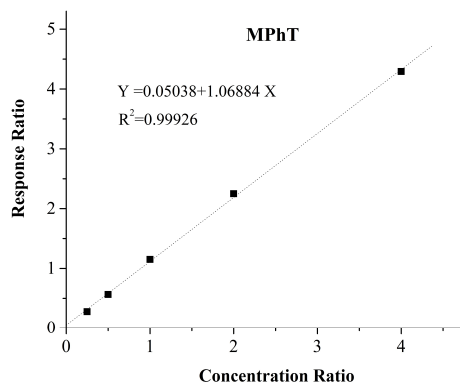


图 5 MPhT 标准溶液工作曲线

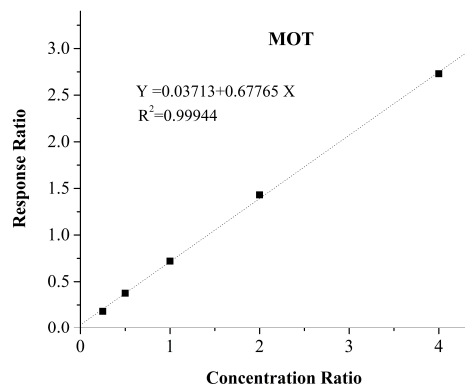


图 6 MOT 标准溶液工作曲线

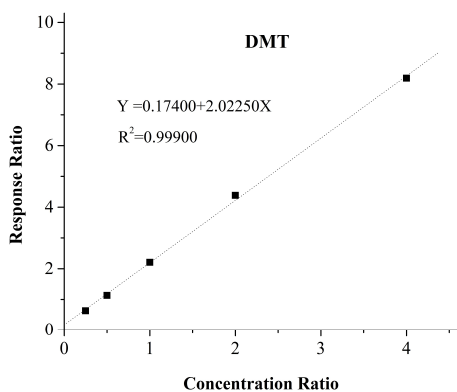


图 7 DMT 标准溶液工作曲线

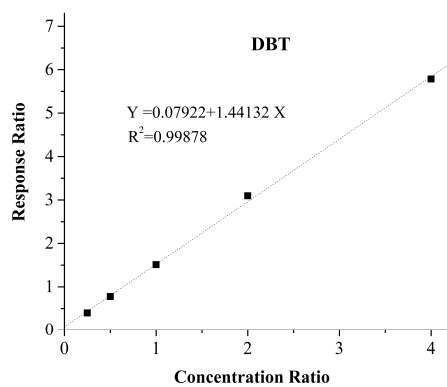


图 8 DBT 标准溶液工作曲线

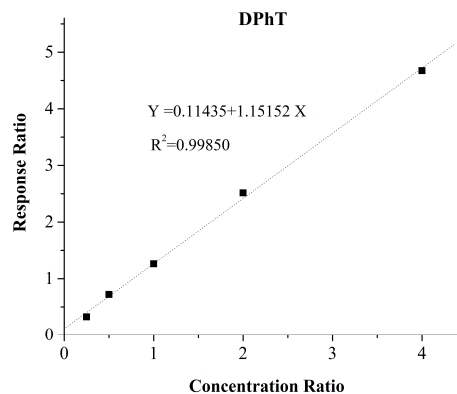


图 9 DPhT 标准溶液工作曲线

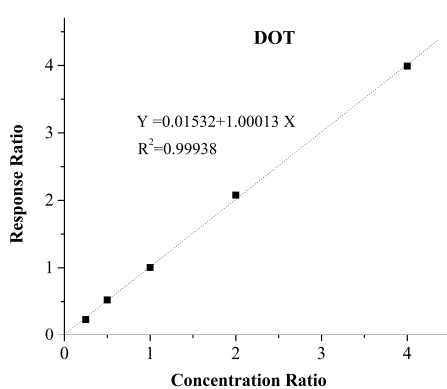


图 10 DOT 标准溶液工作曲线

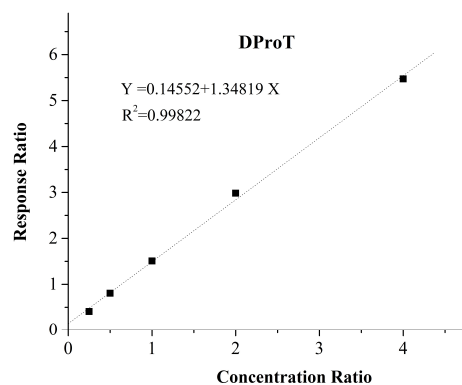


图 11 DProT 标准溶液工作曲线

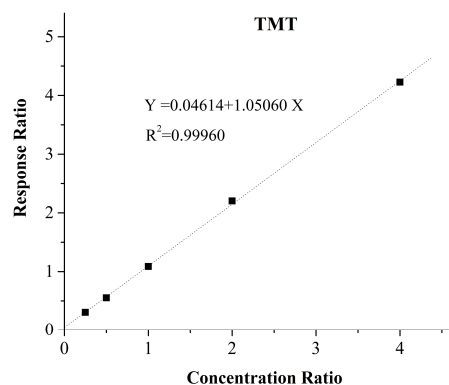


图 12 TMT 标准溶液工作曲线

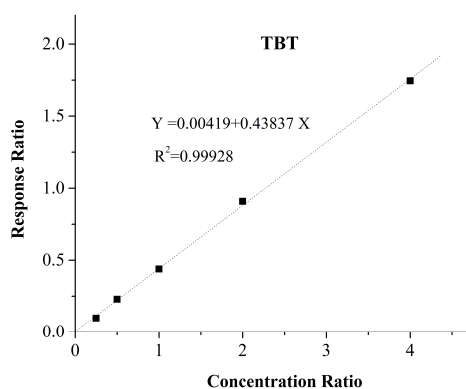


图 13 TBT 标准溶液工作曲线

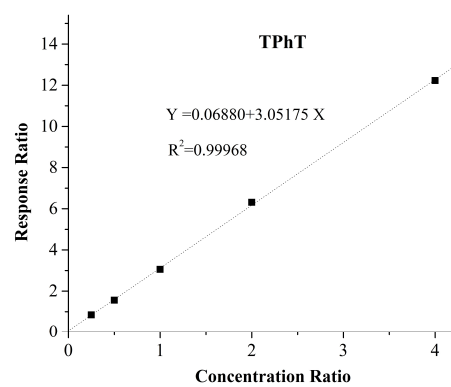


图 14 TPhT 标准溶液工作曲线

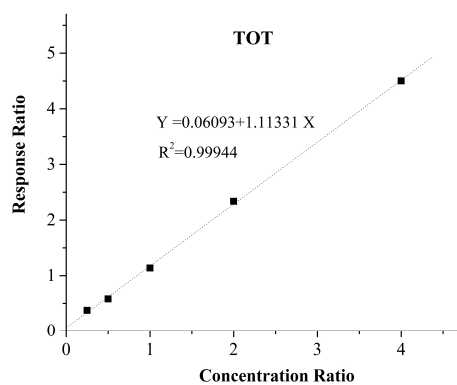


图 15 TOT 标准溶液工作曲线

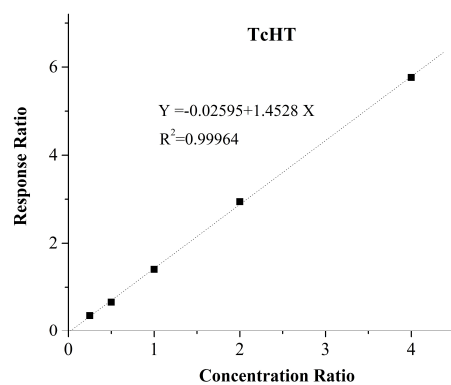


图 16 TcHT 标准溶液工作曲线

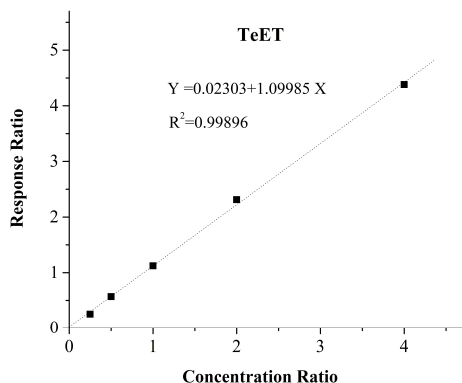


图 17 TeET 标准溶液工作曲线

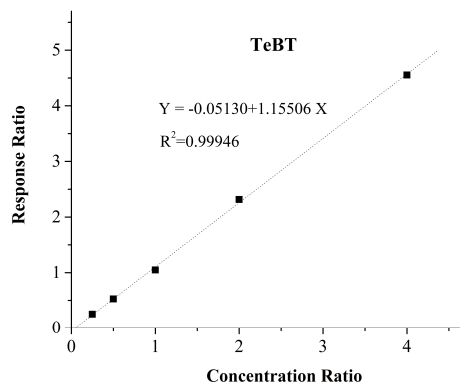


图 18 TeBT 标准溶液工作曲线

## 6.12 测定低限的确定

在 95%置信水平下，以待测组分信号响应值不低于 10 倍背景噪声为前提，确定方法定量测定下限（即测定低限）为 5  $\mu\text{g/L}$  (0.05  $\text{mg/kg}$ )。待测组分测定低限浓度色谱图见图 19~图 34。

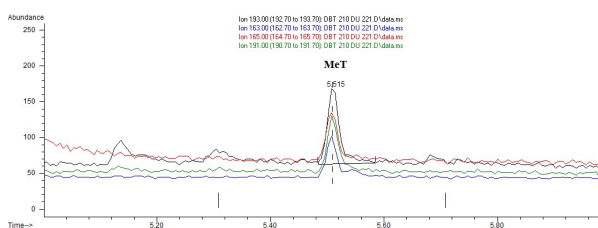


图 19 MeT 测定低限色谱图

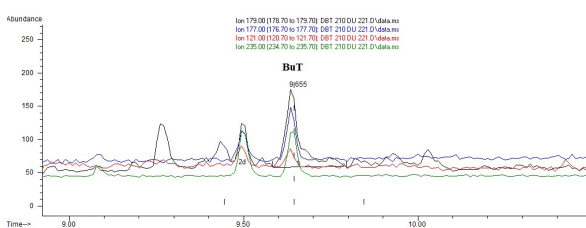


图 20 BuT 测定低限色谱图

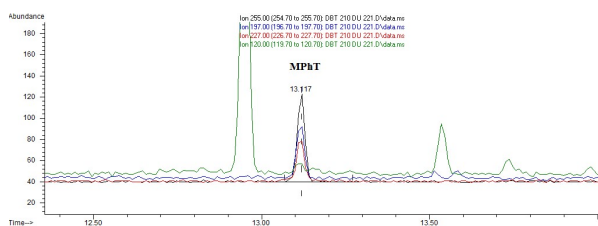


图 21 MPbT 测定低限色谱图

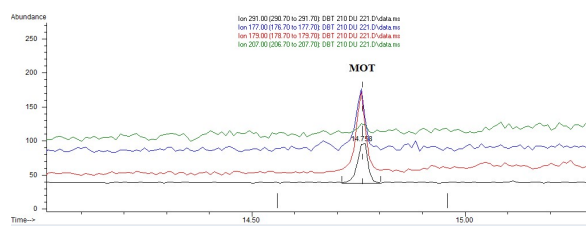


图 22 MOT 测定低限色谱图

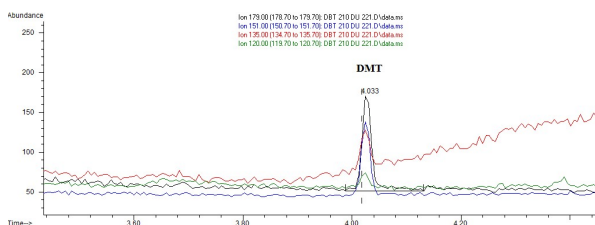


图 23 DMT 测定低限色谱图

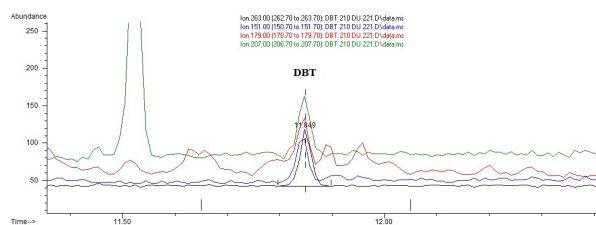


图 24 DBT 测定低限色谱图

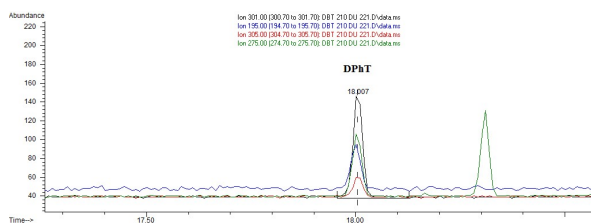


图 25 DPbT 测定低限色谱图

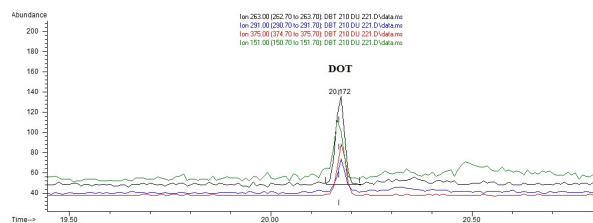


图 26 DOT 测定低限色谱图

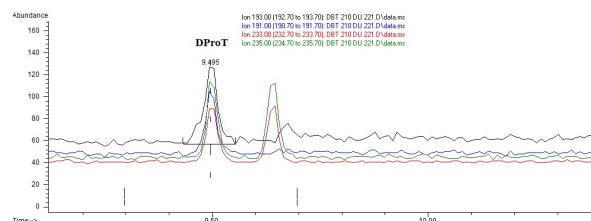


图 27 DProT 测定低限色谱图

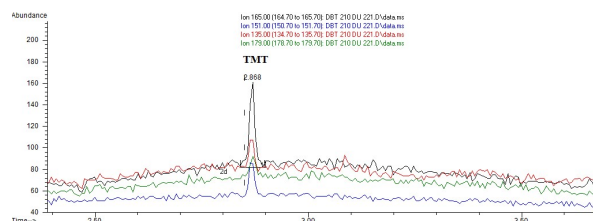


图 28 TMT 测定低限色谱图

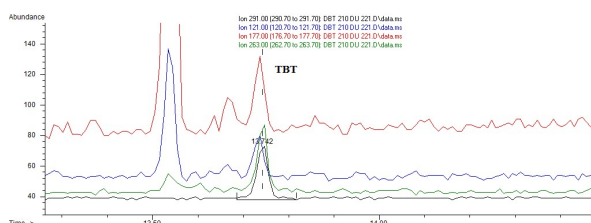


图 29 TBT 测定低限色谱图

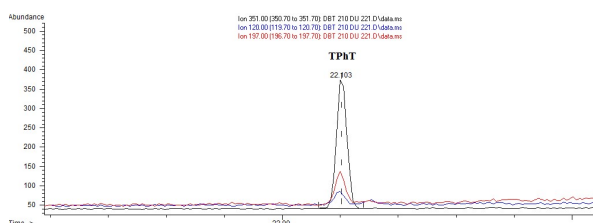


图 30 TPbT 测定低限色谱图

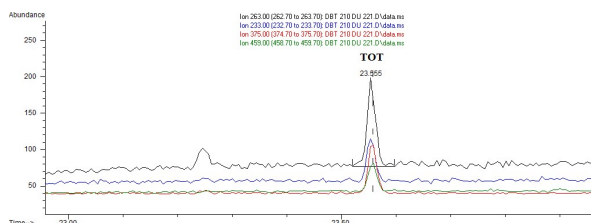


图 31 TOT 测定低限色谱图

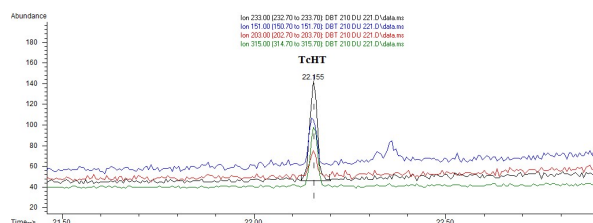


图 32 TcHT 测定低限色谱图

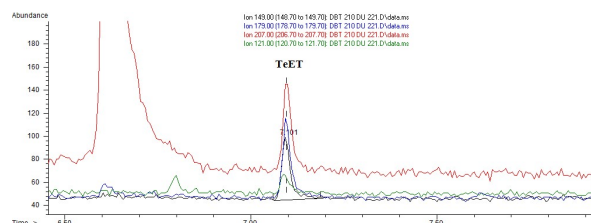


图 33 TeET 测定低限色谱图

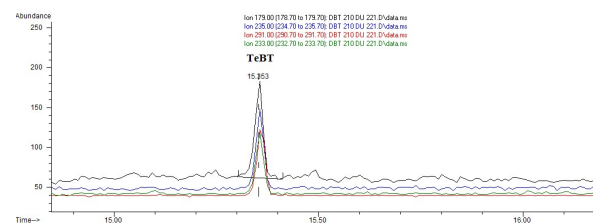


图 34 TeBT 测定低限色谱图

6.13 方法的精密度和回收率

因纺织印染助剂种类繁多，方法建立过程中，试图涵盖所有印染助剂产品确证方法的有效性难以实现。本方法研制过程中，选择了纺织印染助剂产品典型的三种形态：粉末、液体和膏状的代表性样品。实验采用阴性样品加标的方式进行回收率与精密度测试，有机锡添加量分别为 0.0500、0.5000、5.000 mg/kg，依照优化的条件进行了六次平行测定，粉末、液体和膏状助剂中计算得到的方法回收率及相对标准偏差（RSD）见表 9。

由表 9 可以看出，粉末、液体和膏状助剂的加标回收率在 71.40~117.38%之间，相对标准偏差在 0.85~18.32%之间，说明方法的准确度好、精密度高，适用于染整助剂中有机锡化合物的测定。

表9 有机锡不同样品基质下回收率及相对标准偏差

目标 分析物	加入 浓度 (mg/kg)	黄色粉末				液体样品				膏状样品			
		测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)	测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)	测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)
MeT	0.0500	0.0539	107.80	98.77	8.21	0.0435	87.00	89.93	7.96	0.0563	112.60	97.53	12.90
		0.0545	109.00			0.0483	96.60			0.0449	89.80		
		0.0475	95.00			0.0463	92.60			0.0462	92.40		
		0.0469	93.80			0.0397	79.40			0.0410	82.00		
		0.0492	98.40			0.0491	98.20			0.0478	95.60		
		0.0443	88.60			0.0429	85.80			0.0564	112.80		
	0.5000	0.5409	108.18	106.55	1.93	0.4269	85.38	90.58	10.19	0.4998	99.96	92.96	4.29
		0.5371	107.42			0.4073	81.46			0.4474	89.48		
		0.5433	108.66			0.4262	85.24			0.4582	91.64		
		0.5303	106.06			0.5238	104.76			0.4765	95.30		
		0.5299	105.98			0.4965	99.30			0.4497	89.94		
		0.5149	102.98			0.4368	87.36			0.4573	91.46		
	5.000	4.859	97.18	91.49	4.68	4.753	95.06	94.32	3.48	3.897	77.94	76.95	2.18
		4.819	96.38			4.869	97.38			3.931	78.62		
		4.488	89.76			4.593	91.86			3.787	75.74		
		4.343	86.86			4.522	90.44			3.884	77.68		
		4.417	88.34			4.937	98.74			3.879	77.58		
		4.521	90.42			4.623	92.46			3.707	74.14		

表 9 (续)

目标 分析物	加入 浓度 (mg/kg)	黄色粉末				液体样品				膏状样品			
		测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)	测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)	测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)
BuT	0.0500	0.0515	103.00	90.73	8.39	0.0462	92.40	92.37	3.13	0.0389	77.80	96.30	10.24
		0.0469	93.80			0.0477	95.40			0.0536	107.20		
		0.0406	81.20			0.0463	92.60			0.0488	97.60		
		0.0437	87.40			0.0457	91.40			0.0479	95.80		
		0.0465	93.00			0.0437	87.40			0.0497	99.40		
		0.0430	86.00			0.0475	95.00			0.0500	100.00		
	0.5000	0.5313	106.26	104.08	3.09	0.4862	97.24	98.47	3.33	0.4566	91.32	96.61	4.64
		0.5116	102.32			0.4753	95.06			0.5013	100.26		
		0.5407	108.14			0.5005	100.10			0.5010	100.20		
		0.5065	101.30			0.5165	103.30			0.4616	92.32		
		0.5011	100.22			0.5005	100.10			0.4712	94.24		
		0.5313	106.26			0.4750	95.00			0.5066	101.32		
	5.000	5.001	100.02	96.28	4.58	4.936	98.72	95.51	5.12	4.280	85.60	88.86	4.52
		5.044	100.88			5.066	101.32			4.319	86.38		
		4.983	99.66			4.617	92.34			4.507	90.14		
		4.559	91.18			4.484	89.68			4.757	95.14		
		4.705	94.10			4.973	99.46			4.235	84.70		
		4.591	91.82			4.576	91.52			4.560	91.20		
MOT	0.0500	0.0530	106.00	97.93	6.91	0.0472	94.40	91.97	3.33	0.0497	99.40	101.87	10.02
		0.0491	98.20			0.0452	90.40			0.0549	109.80		
		0.0461	92.20			0.0443	88.60			0.0528	105.60		
		0.0441	88.20			0.0445	89.00			0.0491	98.20		
		0.0519	103.80			0.0467	93.40			0.0424	84.80		
		0.0496	99.20			0.0480	96.00			0.0567	113.40		
	0.5000	0.5282	105.64	101.84	3.85	0.4886	97.72	103.15	6.44	0.5423	108.46	101.62	4.27
		0.5265	105.30			0.5090	101.80			0.4904	98.08		
		0.5229	104.58			0.5327	106.54			0.5113	102.26		
		0.4847	96.94			0.5751	115.02			0.4826	96.52		
		0.4879	97.58			0.4985	99.70			0.5012	100.24		
		0.5050	101.00			0.4906	98.12			0.5208	104.16		
	5.000	4.915	98.30	95.06	5.51	5.077	101.54	94.71	6.83	4.445	88.90	91.11	4.50
		5.063	101.26			5.091	101.82			4.377	87.54		
		4.979	99.58			4.537	90.74			4.907	98.14		
		4.453	89.06			4.343	86.86			4.598	91.96		
		4.572	91.44			4.885	97.70			4.371	87.42		
		4.537	90.74			4.481	89.62			4.635	92.70		
MPHT	0.0500	0.0508	101.60	87.50	8.76	0.0419	83.80	82.30	4.06	0.0433	86.60	94.03	6.71
		0.0454	90.80			0.0432	86.40			0.0477	95.40		
		0.0405	81.00			0.0394	78.80			0.0494	98.80		
		0.0423	84.60			0.0391	78.20			0.0492	98.40		
		0.0413	82.60			0.0425	85.00			0.0428	85.60		
		0.0422	84.40			0.0408	81.60			0.0497	99.40		

表 9（续）

目标 分析物	加入 浓度 (mg/kg)	黄色粉末				液体样品				膏状样品			
		测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)	测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)	测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)
MPhT	0.5000	0.5029	100.58	102.42	1.89	0.3874	77.48	84.13	15.29	0.5286	105.72	102.10	3.46
		0.5036	100.72			0.3895	77.90			0.5013	100.26		
		0.5254	105.08			0.3751	75.02			0.5052	101.04		
		0.5045	100.90			0.5447	108.94			0.4876	97.52		
		0.5165	103.30			0.4365	87.30			0.5058	101.16		
		0.5197	103.94			0.3908	78.16			0.5344	106.88		
	5.000	4.650	93.00	89.60	5.68	4.665	93.30	86.79	6.32	5.045	100.90	105.77	4.07
		4.795	95.90			4.592	91.84			5.405	108.10		
		4.645	92.90			4.230	84.60			5.578	111.56		
		4.164	83.28			4.027	80.54			5.305	106.10		
		4.392	87.84			4.467	89.34			5.028	100.56		
		4.233	84.66			4.056	81.12			5.371	107.42		
DMT	0.0500	0.0424	84.80	96.93	9.87	0.0467	93.40	90.00	5.02	0.0391	78.20	84.33	7.14
		0.0460	92.00			0.0461	92.20			0.0402	80.40		
		0.0444	88.80			0.0427	85.40			0.0413	82.60		
		0.0524	104.80			0.0417	83.40			0.0436	87.20		
		0.0538	107.60			0.0456	91.20			0.0413	82.60		
		0.0518	103.60			0.0472	94.40			0.0475	95.00		
	0.5000	0.4281	85.62	88.60	3.78	0.4074	81.48	91.55	18.32	0.4842	96.84	93.59	6.42
		0.4265	85.30			0.3769	75.38			0.4551	91.02		
		0.4491	89.82			0.4684	93.68			0.4253	85.06		
		0.4378	87.56			0.5538	110.76			0.5049	100.98		
		0.4720	94.40			0.5607	112.14			0.4479	89.58		
		0.4445	88.90			0.3794	75.88			0.4902	98.04		
	5.000	4.432	88.64	87.24	3.69	4.470	89.40	93.45	2.40	4.133	82.66	82.50	4.25
		4.455	89.10			4.722	94.44			4.308	86.16		
		4.057	81.14			4.707	94.14			4.044	80.88		
		4.436	88.72			4.675	93.50			3.988	79.76		
		4.483	89.66			4.653	93.06			4.356	87.12		
		4.308	86.16			4.807	96.14			3.921	78.42		
DProT	0.0500	0.0480	96.00	89.80	8.01	0.0435	87.00	88.40	7.53	0.0436	87.20	96.03	10.53
		0.0481	96.20			0.0392	78.40			0.0548	109.60		
		0.0445	89.00			0.0496	99.20			0.0476	95.20		
		0.0433	86.60			0.0445	89.00			0.0507	101.40		
		0.0468	93.60			0.0436	87.20			0.0504	100.80		
		0.0387	77.40			0.0448	89.60			0.0410	82.00		
	0.5000	0.4426	88.52	88.38	4.24	0.4460	89.20	90.69	8.59	0.5012	100.24	97.56	1.76
		0.4312	86.24			0.4179	83.58			0.4820	96.40		
		0.4322	86.44			0.4424	88.48			0.4866	97.32		
		0.4189	83.78			0.4771	95.42			0.4938	98.76		
		0.4557	91.14			0.5193	103.86			0.4772	95.44		
		0.4707	94.14			0.4181	83.62			0.4859	97.18		

表 9 (续)

目标 分析物	加入 浓度 (mg/kg)	黄色粉末				液体样品				膏状样品			
		测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)	测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)	测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)
DProT	5.000	4.658	93.16	92.23	2.12	4.618	92.36	95.72	2.07	4.737	94.74	91.11	4.13
		4.614	92.28			4.854	97.08			4.670	93.40		
		4.544	90.88			4.828	96.56			4.429	88.58		
		4.744	94.88			4.821	96.42			4.347	86.94		
		4.646	92.92			4.717	94.34			4.763	95.26		
		4.462	89.24			4.879	97.58			4.386	87.72		
DBT	0.0500	0.0380	76.00	75.20	5.23	0.0411	82.20	96.73	8.53	0.0503	100.60	97.27	10.09
		0.0389	77.80			0.0497	99.40			0.0519	103.80		
		0.0360	72.00			0.0460	92.00			0.0426	85.20		
		0.0363	72.60			0.0500	100.00			0.0426	85.20		
		0.0357	71.40			0.0516	103.20			0.0501	100.20		
		0.0407	81.40			0.0518	103.60			0.0543	108.60		
	0.5000	0.4438	88.76	88.57	2.62	0.4447	88.94	92.01	8.18	0.5016	100.32	96.37	5.26
		0.4326	86.52			0.4161	83.22			0.4673	93.46		
		0.4359	87.18			0.4817	96.34			0.4560	91.20		
		0.4314	86.28			0.4753	95.06			0.5233	104.66		
		0.4565	91.30			0.5158	103.16			0.4697	93.94		
		0.4570	91.40			0.4268	85.36			0.4731	94.62		
	5.000	4.672	93.44	92.38	2.74	4.731	94.62	96.98	1.39	4.688	93.76	96.39	3.20
		4.593	91.86			4.897	97.94			4.899	97.98		
		4.676	93.52			4.909	98.18			4.829	96.58		
		4.770	95.40			4.837	96.74			4.666	93.32		
		4.608	92.16			4.823	96.46			5.080	101.60		
		4.394	87.88			4.896	97.92			4.756	95.12		
DOT	0.0500	0.0550	110.00	102.83	7.87	0.0526	105.20	99.70	3.95	0.0452	90.40	92.73	1.99
		0.0446	89.20			0.0500	100.00			0.0469	93.80		
		0.0521	104.20			0.0468	93.60			0.0452	90.40		
		0.0521	104.20			0.0486	97.20			0.0468	93.60		
		0.0492	98.40			0.0506	101.20			0.0468	93.60		
		0.0555	111.00			0.0505	101.00			0.0473	94.60		
	0.5000	0.5130	102.60	101.20	3.89	0.5557	111.14	100.53	13.18	0.5169	103.38	99.23	4.93
		0.5036	100.72			0.5185	103.70			0.4870	97.40		
		0.4856	97.12			0.5438	108.76			0.4613	92.26		
		0.4815	96.30			0.3793	75.86			0.5298	105.96		
		0.5312	106.24			0.4785	95.70			0.4848	96.96		
		0.5211	104.22			0.5401	108.02			0.4970	99.40		
	5.000	4.889	97.78	96.54	3.20	5.063	101.26	95.66	3.15	4.579	91.58	96.10	4.31
		4.721	94.42			4.805	96.10			4.672	93.44		
		5.082	101.64			4.781	95.62			5.163	103.26		
		4.877	97.54			4.632	92.64			4.726	94.52		
		4.733	94.66			4.690	93.80			4.780	95.60		
		4.661	93.22			4.728	94.56			4.909	98.18		



表 9（续）

目标 分析物	加入 浓度 (mg/kg)	黄色粉末				液体样品				膏状样品			
		测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)	测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)	测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)
DPhT	0.0500	0.0462	92.40	91.07	14.63	0.0401	80.20	86.90	4.54	0.0524	104.80	97.87	9.27
		0.0548	109.60			0.0451	90.20			0.0407	81.40		
		0.0517	103.40			0.0428	85.60			0.0507	101.40		
		0.0428	85.60			0.0436	87.20			0.0472	94.40		
		0.0395	79.00			0.0434	86.80			0.0530	106.00		
		0.0382	76.40			0.0457	91.40			0.0496	99.20		
	0.5000	0.4577	91.54	93.11	3.06	0.4755	95.10	96.83	10.40	0.4895	97.90	96.80	4.21
		0.4694	93.88			0.4544	90.88			0.4690	93.80		
		0.4542	90.84			0.5497	109.94			0.4621	92.42		
		0.4492	89.84			0.4532	90.64			0.5199	103.98		
		0.4769	95.38			0.5429	108.58			0.4773	95.46		
		0.4859	97.18			0.4293	85.86			0.4862	97.24		
	5.000	5.007	100.14	98.29	2.21	5.146	102.92	101.66	0.94	3.833	76.66	80.25	5.94
		4.893	97.86			5.073	101.46			3.800	76.00		
		5.020	100.40			5.059	101.18			4.109	82.18		
		4.958	99.16			5.010	100.20			3.833	76.66		
		4.885	97.70			5.088	101.76			4.411	88.22		
		4.725	94.50			5.122	102.44			4.090	81.80		
TMT	0.0500	0.0525	105.00	99.37	12.94	0.0493	98.60	95.40	3.71	0.0530	106.00	94.50	8.11
		0.0566	113.20			0.0451	90.20			0.0433	86.60		
		0.0435	87.00			0.0484	96.80			0.0458	91.60		
		0.0529	105.80			0.0462	92.40			0.0510	102.00		
		0.0400	80.00			0.0476	95.20			0.0449	89.80		
		0.0526	105.20			0.0496	99.20			0.0455	91.00		
	0.5000	0.5195	103.90	109.72	3.53	0.4718	94.36	104.88	9.36	0.5122	102.44	98.37	4.17
		0.5615	112.30			0.5269	105.38			0.4790	95.80		
		0.5598	111.96			0.4626	92.52			0.4999	99.98		
		0.5586	111.72			0.5772	115.44			0.4597	91.94		
		0.5638	112.76			0.5755	115.10			0.4882	97.64		
		0.5284	105.68			0.5323	106.46			0.5122	102.44		
	5.000	4.598	91.96	93.67	2.76	4.752	95.04	98.11	2.65	4.643	92.86	96.26	4.92
		4.816	96.32			4.914	98.28			5.137	102.74		
		4.559	91.18			4.914	98.28			4.795	95.90		
		4.552	91.04			5.107	102.14			4.577	91.54		
		4.834	96.68			4.778	95.56			4.656	93.12		
		4.742	94.84			4.968	99.36			5.070	101.40		
TBT	0.0500	0.0390	78.00	87.20	9.76	0.0484	96.80	99.17	5.67	0.0516	103.20	95.10	7.69
		0.0491	98.20			0.0466	93.20			0.0431	86.20		
		0.0472	94.40			0.0474	94.80			0.0463	92.60		
		0.0414	82.80			0.0490	98.00			0.0518	103.60		
		0.0394	78.80			0.0528	105.60			0.0443	88.60		
		0.0455	91.00			0.0533	106.60			0.0482	96.40		

表 9 (续)

目标 分析物	加入 浓度 (mg/kg)	黄色粉末				液体样品				膏状样品			
		测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)	测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)	测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)
TBT	0.5000	0.4281	85.62	89.81	3.22	0.4683	93.66	103.11	9.60	0.4840	96.80	93.46	5.34
		0.4685	93.70			0.5300	106.00			0.4870	97.40		
		0.4465	89.30			0.4502	90.04			0.4581	91.62		
		0.4407	88.14			0.5715	114.30			0.4494	89.88		
		0.4489	89.78			0.5642	112.84			0.4310	86.20		
		0.4615	92.30			0.5092	101.84			0.4942	98.84		
	5.000	4.702	94.04	95.92	1.82	4.796	95.92	97.42	1.51	4.423	88.46	93.85	6.18
		4.853	97.06			4.873	97.46			4.623	92.46		
		4.943	98.86			4.811	96.22			4.565	91.30		
		4.776	95.52			4.958	99.16			4.461	89.22		
		4.757	95.14			4.961	99.22			4.922	98.44		
		4.745	94.90			4.826	96.52			5.162	103.24		
TPhT	0.0500	0.0467	93.40	99.70	6.87	0.0433	86.60	98.40	6.89	0.0496	99.20	90.63	7.83
		0.0509	101.80			0.0475	95.00			0.0466	93.20		
		0.0559	111.80			0.0494	98.80			0.0452	90.40		
		0.0466	93.20			0.0526	105.20			0.0469	93.80		
		0.0492	98.40			0.0510	102.00			0.0446	89.20		
		0.0498	99.60			0.0514	102.80			0.0390	78.00		
	0.5000	0.4534	90.68	96.68	4.79	0.4111	82.22	86.45	4.96	0.4655	93.10	92.71	4.48
		0.4894	97.88			0.4537	90.74			0.4777	95.54		
		0.4792	95.84			0.4548	90.96			0.4557	91.14		
		0.4618	92.36			0.4093	81.86			0.4603	92.06		
		0.5049	100.98			0.4190	83.80			0.4305	86.10		
		0.5117	102.34			0.4457	89.14			0.4916	98.32		
	5.000	4.696	93.92	95.41	1.84	5.179	103.58	95.20	4.47	4.282	85.64	101.10	12.95
		4.819	96.38			4.745	94.90			4.347	86.94		
		4.913	98.26			4.652	93.04			5.729	114.58		
		4.670	93.40			4.729	94.58			5.480	109.60		
		4.767	95.34			4.590	91.80			4.837	96.74		
		4.758	95.16			4.665	93.30			5.656	113.12		
TcHT	0.0500	0.0411	82.20	100.27	17.10	0.0479	95.80	103.47	4.25	0.0512	102.40	83.17	12.45
		0.0373	74.60			0.0514	102.80			0.0385	77.00		
		0.0566	113.20			0.0509	101.80			0.0439	87.80		
		0.0558	111.60			0.0539	107.80			0.0390	78.00		
		0.0551	110.20			0.0532	106.40			0.0388	77.60		
		0.0549	109.80			0.0531	106.20			0.0381	76.20		
	0.5000	0.5121	102.42	104.28	3.43	0.4072	81.44	85.24	4.79	0.4830	96.60	95.27	4.29
		0.5075	101.50			0.4524	90.48			0.4957	99.14		
		0.5125	102.50			0.4444	88.88			0.4798	95.96		
		0.5095	101.90			0.4248	84.96			0.4661	93.22		
		0.5355	107.10			0.3998	79.96			0.4406	88.12		
		0.5514	110.28			0.4287	85.74			0.4929	98.58		

表 9 (续)

目标 分析物	加入 浓度 (mg/kg)	黄色粉末				液体样品				膏状样品			
		测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)	测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)	测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)
TcHT	5.000	4.592	91.84	91.76	2.69	4.887	97.74	93.96	3.18	4.312	86.24	99.24	11.55
		4.729	94.58			4.796	95.92			4.338	86.76		
		4.522	90.44			4.710	94.20			5.513	110.26		
		4.387	87.74			4.678	93.56			5.569	111.38		
		4.604	92.08			4.442	88.84			4.745	94.90		
		4.694	93.88			4.676	93.52			5.296	105.92		
TOT	0.0500	0.0491	98.20	96.67	6.24	0.0395	79.00	80.73	5.58	0.0507	101.40	92.70	6.09
		0.0476	95.20			0.0379	75.80			0.0450	90.00		
		0.0455	91.00			0.0410	82.00			0.0445	89.00		
		0.0509	101.80			0.0385	77.00			0.0478	95.60		
		0.0446	89.20			0.0441	88.20			0.0473	94.60		
		0.0523	104.60			0.0412	82.40			0.0428	85.60		
	0.5000	0.4966	99.32	102.58	5.25	0.5210	104.20	103.19	10.77	0.5116	102.32	95.44	4.95
		0.5023	100.46			0.5388	107.76			0.4711	94.22		
		0.5175	103.50			0.5660	113.20			0.4818	96.36		
		0.4753	95.06			0.4141	82.82			0.4671	93.42		
		0.5402	108.04			0.4986	99.72			0.4415	88.30		
		0.5455	109.10			0.5573	111.46			0.4902	98.04		
	5.000	4.590	91.80	93.84	3.25	5.376	107.52	99.90	4.75	4.352	87.04	103.13	13.12
		4.756	95.12			4.951	99.02			4.279	85.58		
		4.976	99.52			4.838	96.76			5.580	111.60		
		4.613	92.26			4.990	99.80			5.562	111.24		
		4.588	91.76			5.124	102.48			5.869	117.38		
		4.629	92.58			4.690	93.80			5.297	105.94		
TeET	0.0500	0.0474	94.80	99.83	6.72	0.0465	93.00	83.40	7.11	0.0420	84.00	94.83	12.34
		0.0470	94.00			0.0396	79.20			0.0493	98.60		
		0.0488	97.60			0.0396	79.20			0.0418	83.60		
		0.0480	96.00			0.0398	79.60			0.0472	94.40		
		0.0547	109.40			0.0404	80.80			0.0577	115.40		
		0.0536	107.20			0.0443	88.60			0.0465	93.00		
	0.5000	0.5089	101.78	103.30	3.90	0.3943	78.86	87.34	13.95	0.4657	93.14	95.17	2.68
		0.5344	106.88			0.4041	80.82			0.4646	92.92		
		0.4999	99.98			0.3964	79.28			0.4919	98.38		
		0.4896	97.92			0.5038	100.76			0.4865	97.30		
		0.5400	108.00			0.5256	105.12			0.4832	96.64		
		0.5262	105.24			0.3960	79.20			0.4633	92.66		
	5.000	5.020	100.40	97.90	1.54	4.393	87.86	88.21	3.66	4.411	88.22	91.20	5.00
		4.890	97.80			4.516	90.32			4.229	84.58		
		4.927	98.54			4.284	85.68			4.854	97.08		
		4.793	95.86			4.401	88.02			4.596	91.92		
		4.882	97.64			4.210	84.20			4.755	95.10		
		4.859	97.18			4.660	93.20			4.516	90.32		

表 9（续）

目标 分析物	加入 浓度 (mg/kg)	黄色粉末				液体样品				膏状样品			
		测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)	测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)	测试 结果 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均 回收 率 (%)	RSD (%)
TeBT	0.0500	0.0490	98.00	92.60	4.83	0.0449	89.80	96.10	5.19	0.0506	101.20	92.90	11.49
		0.0430	86.00			0.0474	94.80			0.0477	95.40		
		0.0462	92.40			0.0461	92.20			0.0429	85.80		
		0.0480	96.00			0.0503	100.60			0.0476	95.20		
		0.0445	89.00			0.0515	103.00			0.0522	104.40		
		0.0471	94.20			0.0481	96.20			0.0377	75.40		
	0.5000	0.4598	91.96	93.42	5.82	0.5667	113.34	107.96	6.92	0.4833	96.66	98.35	4.26
		0.4972	99.44			0.5794	115.88			0.5196	103.92		
		0.4488	89.76			0.4925	98.50			0.4805	96.10		
		0.4294	85.88			0.5040	100.80			0.4652	93.04		
		0.4691	93.82			0.5255	105.10			0.5142	102.84		
		0.4983	99.66			0.5708	114.16			0.4877	97.54		
	5.000	5.099	101.98	95.87	3.28	4.884	97.68	98.16	0.85	4.996	99.92	101.73	5.68
		4.805	96.10			4.957	99.14			4.710	94.20		
		4.740	94.80			4.862	97.24			5.589	111.78		
		4.687	93.74			4.869	97.38			5.018	100.36		
		4.672	93.44			4.948	98.96			5.032	100.64		
		4.759	95.18			4.929	98.58			5.173	103.46		

7 协同验证试验

本方法经天津大学海洋科学与技术学院、天津厚普技术检测有限公司、天津华测检测认证有限公司3个实验室的技术人员进行了方法的协同验证试验，验证试验采用添加法，即对液体（1#）、粉末（2#）和膏状（3#）三种纺织染整助剂阴性试样添加10倍测定低限（0.5 mg/kg）浓度水平的16种有机锡化合物，每个样品独立测定2次，试验结果见表10。由表10可知，GC-/MS测试有机锡化合物的回收率在71.40~114.00 %范围内，变异系数在1.49~10.17 %之间，表明方法具有良好的实验室间重现性，结果满意。

表10 16种有机锡化合物协同试验结果汇总表

测试 物质	样品 编号	天津大学海洋科学与技术学院				天津厚普技术检测有限公司				天津华测检测认证有限公司				平均回 收率 (%)	RSD (%)
		测试结 果1 (mg/kg)	回收率 (%)	测试结 果2 (mg/kg)	回收率 (%)	测试结 果1 (mg/kg)	回收率 (%)	测试结 果2 (mg/kg)	回收率 (%)	测试结 果1 (mg/kg)	回收率 (%)	测试结 果2 (mg/kg)	回收率 (%)		
MeT	1#	0.408	81.60	0.411	82.20	0.461	92.20	0.460	92.00	0.455	91.00	0.443	88.60	87.93	5.51
	2#	0.494	98.80	0.499	99.80	0.494	98.80	0.491	98.20	0.500	100.00	0.474	94.80	98.40	1.92
	3#	0.438	87.60	0.446	89.20	0.414	82.80	0.426	85.20	0.431	86.20	0.402	80.40	85.23	3.77
BuT	1#	0.514	102.80	0.507	101.40	0.500	100.00	0.494	98.80	0.453	90.60	0.478	95.60	98.20	4.54
	2#	0.499	99.80	0.497	99.40	0.494	98.80	0.492	98.40	0.491	98.20	0.518	103.60	99.70	2.01
	3#	0.531	106.20	0.508	101.60	0.486	97.20	0.496	99.20	0.505	101.00	0.499	99.80	100.83	3.02

表10 （续）

测试物质	样品编号	天津大学海洋科学与技术学院				天津厚普技术检测有限公司				天津华测检测认证有限公司				平均回收率 (%)	RSD (%)
		测试结果1 (mg/kg)	回收率 (%)	测试结果2 (mg/kg)	回收率 (%)	测试结果1 (mg/kg)	回收率 (%)	测试结果2 (mg/kg)	回收率 (%)	测试结果1 (mg/kg)	回收率 (%)	测试结果2 (mg/kg)	回收率 (%)		
MPHT	1#	0.409	81.80	0.392	78.40	0.357	71.40	0.367	73.40	0.402	80.40	0.415	83.00	78.07	6.01
	2#	0.491	98.20	0.486	97.20	0.494	98.80	0.496	99.20	0.497	99.40	0.508	101.60	99.07	1.49
	3#	0.482	96.40	0.506	101.20	0.527	105.40	0.525	105.00	0.515	103.00	0.502	100.40	101.90	3.29
MOT	1#	0.526	105.20	0.516	103.20	0.516	103.20	0.534	106.80	0.434	86.80	0.421	84.20	98.23	10.17
	2#	0.538	107.60	0.526	105.20	0.510	102.00	0.525	105.00	0.510	102.00	0.514	102.80	104.10	2.14
	3#	0.510	102.00	0.485	97.00	0.504	100.80	0.531	106.20	0.519	103.80	0.514	102.80	102.10	3.03
DMT	1#	0.411	82.20	0.425	85.00	0.517	103.40	0.494	98.80	0.459	91.80	0.481	96.20	92.90	8.80
	2#	0.448	89.60	0.434	86.80	0.409	81.80	0.415	83.00	0.402	80.40	0.414	82.80	84.07	4.10
	3#	0.456	91.20	0.429	85.80	0.457	91.40	0.427	85.40	0.456	91.20	0.442	88.40	88.90	3.14
DBT	1#	0.454	90.80	0.456	91.20	0.522	104.40	0.514	102.80	0.472	94.40	0.493	98.60	97.03	6.01
	2#	0.443	88.60	0.422	84.40	0.445	89.00	0.455	91.00	0.448	89.60	0.478	95.60	89.70	4.06
	3#	0.502	100.40	0.484	96.80	0.529	105.80	0.503	100.60	0.499	99.80	0.483	96.60	100.00	3.35
DPHT	1#	0.471	94.20	0.515	103.00	0.573	114.60	0.570	114.00	0.496	99.20	0.516	103.20	104.70	7.76
	2#	0.490	98.00	0.479	95.80	0.513	102.60	0.497	99.40	0.495	99.00	0.508	101.60	99.40	2.47
	3#	0.493	98.60	0.473	94.60	0.504	100.80	0.508	101.60	0.530	106.00	0.499	99.80	100.23	3.73
DOT	1#	0.504	100.80	0.465	93.00	0.476	95.20	0.480	96.00	0.454	90.80	0.475	95.00	95.13	3.52
	2#	0.512	102.40	0.521	104.20	0.525	105.00	0.536	107.20	0.533	106.60	0.536	107.20	105.43	1.83
	3#	0.494	98.80	0.482	96.40	0.504	100.80	0.524	104.80	0.511	102.20	0.512	102.40	100.90	2.93
DProT	1#	0.452	90.40	0.463	92.60	0.478	95.60	0.487	97.40	0.466	93.20	0.480	96.00	94.20	2.75
	2#	0.416	83.20	0.403	80.60	0.446	89.20	0.421	84.20	0.422	84.40	0.449	89.80	85.23	4.20
	3#	0.486	97.20	0.487	97.40	0.490	98.00	0.489	97.80	0.490	98.00	0.457	91.40	96.63	2.67
TMT	1#	0.497	99.40	0.517	103.40	0.509	101.80	0.524	104.80	0.472	94.40	0.477	95.40	99.87	4.26
	2#	0.487	97.40	0.485	97.00	0.476	95.20	0.468	93.60	0.505	101.00	0.518	103.60	97.97	3.79
	3#	0.492	98.40	0.466	93.20	0.467	93.40	0.485	97.00	0.456	91.20	0.477	95.40	94.77	2.82
TBT	1#	0.490	98.00	0.510	102.00	0.536	107.20	0.518	103.60	0.482	96.40	0.457	91.40	99.77	5.66
	2#	0.465	93.00	0.474	94.80	0.490	98.00	0.502	100.40	0.497	99.40	0.495	99.00	97.43	2.98
	3#	0.460	92.00	0.478	95.60	0.484	96.80	0.484	96.80	0.485	97.00	0.485	97.00	95.87	2.05
TPHT	1#	0.449	89.80	0.470	94.00	0.488	97.60	0.503	100.60	0.447	89.40	0.434	86.80	93.03	5.72
	2#	0.473	94.60	0.509	101.80	0.533	106.60	0.553	110.60	0.523	104.60	0.509	101.80	103.33	5.23
	3#	0.461	92.20	0.492	98.40	0.490	98.00	0.495	99.00	0.467	93.40	0.493	98.60	96.60	3.09
TOT	1#	0.532	106.40	0.515	103.00	0.528	105.60	0.559	111.80	0.459	91.80	0.434	86.80	100.90	9.48
	2#	0.529	105.80	0.531	106.20	0.533	106.60	0.556	111.20	0.526	105.20	0.503	100.60	105.93	3.19
	3#	0.485	97.00	0.472	94.40	0.514	102.80	0.515	103.00	0.476	95.20	0.512	102.40	99.13	4.07
TeHT	1#	0.409	81.80	0.397	79.40	0.401	80.20	0.396	79.20	0.436	87.20	0.425	85.00	82.13	3.99
	2#	0.486	97.20	0.503	100.60	0.536	107.20	0.546	109.20	0.532	106.40	0.527	105.40	104.33	4.33
	3#	0.460	92.00	0.497	99.40	0.510	102.00	0.509	101.80	0.481	96.20	0.504	100.80	98.70	3.96
TeET	1#	0.424	84.80	0.410	82.00	0.418	83.60	0.435	87.00	0.459	91.80	0.422	84.40	85.60	4.03
	2#	0.536	107.20	0.532	106.40	0.519	103.80	0.490	98.00	0.541	108.20	0.534	106.80	105.07	3.58
	3#	0.512	102.40	0.479	95.80	0.479	95.80	0.499	99.80	0.483	96.60	0.504	100.80	98.53	2.88
TeBT	1#	0.545	109.00	0.558	111.60	0.518	103.60	0.536	107.20	0.544	108.80	0.561	112.20	108.73	2.88
	2#	0.492	98.40	0.485	97.00	0.516	103.20	0.522	104.40	0.544	108.80	0.539	107.80	103.27	4.65
	3#	0.523	104.60	0.514	102.80	0.501	100.20	0.508	101.60	0.514	102.80	0.524	104.80	102.80	1.71

## 8 标准中如果涉及专利，应有明确的知识产权说明

标准起草人在接受标准起草任务时就曾对相关内容进行专利检索，未发现标准内容涉及专利和知识产权。

## **9 产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效益等情况**

国家对各行业产品的安全、卫生、环保越来越重视。纺织染整助剂涉及生产、使用、运输、贮存等多个环节，其安全性也同样越发受到关注。各类纺织染整助剂中因原料来源广泛，可能含有多种有机锡化合物。因此，制定标准对纺织染整助剂中有机锡化合物的测定进行统一和规范，可以达到更加有效、安全地组织生产、贸易及其使用的目的，有利于行业内的技术交流和沟通，对于加强产品的质量控制、行业技术交流和产业化推广具有非常重要的意义，可切实促进行业技术水平的整体提高，保护人民健康和环境安全，推动我国纺织染整助剂行业的健康发展。

## **10 与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性**

本标准与我国现行相关的法律、法规、规章等保持协调一致，没有冲突。

## **11 标准性质的建议说明**

建议本标准为您推荐性国家标准。

## **12 贯彻标准的要求和措施建议**

建议本标准由全国染料标准化技术委员会印染助剂分技术委员会负责解释、组织宣贯。

## **13 废止现行相关标准的建议**

本标准为第一次修订。上一版本为《GB/T 29493.3-2013 纺织染整助剂中有害物质的测定 第3部分：有机锡化合物的测定 气相色谱-质谱法》，建议废止。

## **14 其它应予说明的事项**

无。

## **15 主要参考文献**

- [1] 王永芳. 有机锡化合物的污染及其毒性[J]. 中国食品卫生杂志, 2003, 15(3): 244-247
- [2] 曹江, 段军, 韩薇, 等. 有机锡化合物的毒性分析[J]. 水资源保护, 2007, 23 增刊(1): 113-115
- [3] 王珊珊, 冯流. 有机锡化合物的毒性效应及其影响因素[J]. 安全与环境学报, 2005, 5(3): 12-15
- [4] 李红莉, 高虹, 徐晓琳, 等. 有机锡化合物在中国环境行为的研究状况[J]. 环境科学动

态, 2003(2): 15-17

[5] 柳英霞, 李娟, 鄢爱平, 等. 食品中有机锡化合物的分析方法研究进展[J]. 食品科学, 2010, 31(19): 435-442

[6] 赵孔祥, 卓黎阳, 赵云峰, 等. 有机锡分析方法研究进展[J]. 国外医学卫生学分册, 2005, 2(35): 299

[7] 牛增元, 袁玲玲, 叶曦雯, 等. 气相色谱质谱法测定纺织品中的有机锡[J]. 纺织学报, 2006, 27(11): 22-27

[8] 张晓利, 洗燕萍, 刘崇华, 等. GC-MS/MS 法检测并确证纺织品中 5 种有机锡化合物[J]. 分析测试学报, 2012, 31(8): 909-914

[9] 程立军, 姜晓黎, 梁鸣. 纺织品中有机锡化合物的检测[J]. 印染, 2005, 22: 37-39

[10] GB/T 22932-2008 皮革和毛皮 化学试验 有机锡化合物的测定

[11] GB/T 20385.1-2021 纺织品 有机锡化合物的测定 第1部分: 衍生化气相色谱-质谱法

[12] GB/T 32447-2015 鞋类 鞋类和鞋类部件中存在的限量物质 有机锡的测定

[13] GB 5009.215-2016 食品安全国家标准 食品中有机锡的测定

[14] GB/T 35492-2017 乳胶制品中有机锡含量的测定 气相色谱-质谱法

[15] SN/T 2188-2011 进出口涂料中有机锡的测定 气相色谱/质谱法

[16] SN/T 3706-2013 进出口纺织品中有机锡化合物的测定方法 气相色谱-质谱法

[17] SN/T 3361-2012 木材及木制品中有机锡化合物的测定 气相色谱-质谱法

[18] SN/T 3938-2014 食品接触材料 高分子材料 有机锡的测定 气相色谱-质谱法

[19] SN/T 2592.5-2011 电子电气产品中有机锡化合物的测定 第5部分: 气相色谱-质谱法

[20] SN/T 2592.1-2010 电子电气产品中有机锡化合物的测定 第1部分: 气相色谱法

[21] SN/T 2592.2-2010 电子电气产品中有机锡化合物的测定 第2部分: 傅立叶变换红外光筛选法

[22] SN/T 2592.3-2010 电子电气产品中有机锡化合物的测定 第3部分: 电感耦合等离子体质谱筛选法

[23] SN/T 2592.4-2011 电子电气产品中有机锡化合物的测定 第4部分: 液相色谱-质谱法

[24] SN/T 2592.6-2011 电子电气产品中有机锡化合物的测定 第6部分: 电感耦合等离子体发射光谱法

- [25] DB45/T 943-2013 水质 有机锡的测定 气相色谱-质谱法
- [26] DIN EN ISO 17353-2005 Water quality – Determination of selected organotin compounds – Gas chromatographic method
- [27] BS EN ISO 23161:2018 Soil quality – Determination of selected organotin compounds - Gas chromatographic method
- [28] ISO/TS 16179-2012 Footwear – Critical substances potentially present in footwear and footwear components – Determination of organotin compounds in footwear materials
- [29] BS EN 71-3:2019 Safety of toys – Part 3: Migration of certain elements
- [30] KS K 0737-2014 Test method for the determination of selected organotin compounds in textiles
- [31] Comparison of two analytical methods for the determination of organotin compounds in marine organisms[J]. Comptes Rendus Chimie, 2009, 12(8): 831-840
- [32] CNS 15853-1 鞋类—鞋类及组件之有害物质—第 1 部：鞋材中有机锡化合物测定法
- [33] ISO 22744-1:2020 Textiles and textile products — Determination of organotin compounds — Part 1: Derivatisation method using gas chromatography
- [34] DIN 38407-13 German standard methods for the examination of water, waste water and sludge Part 13: Determination of selected organotin compounds by gas chromatography



附件一：天津大学海洋科学与技术学院验证报告

## 标准验证报告

项目名称	国家标准《纺织染整助剂中有害物质的测定 第3部分：有机锡化合物的测定》（任务编号：20212042-T-606）
委托单位	天祥（天津）质量技术服务有限公司
验证单位	天津大学海洋科学与技术学院
验证日期	（2021年12月13日 - 2021年12月24日）
验证样品	阴性样品加标：液体样品加标（1#）、粉末样品加标（2#）、膏状样品加标（3#）
验证方法	《纺织染整助剂中有害物质的测定 第3部分：有机锡化合物的测定》（征求意见稿）

### 验证数据及结论：

测试物质	样品编号	测试结果（mg/kg）	
MeT	1#	0.408	0.411
	2#	0.494	0.499
	3#	0.438	0.446
BuT	1#	0.514	0.507
	2#	0.499	0.497
	3#	0.531	0.508
MPhT	1#	0.409	0.392
	2#	0.491	0.486
	3#	0.482	0.506
MOT	1#	0.526	0.516
	2#	0.538	0.526
	3#	0.510	0.485
DMT	1#	0.411	0.425
	2#	0.448	0.434
	3#	0.456	0.429
DBT	1#	0.454	0.456
	2#	0.443	0.422
	3#	0.502	0.484

测试物质	样品编号	测试结果 (mg/kg)	
DPhT	1#	0.471	0.515
	2#	0.490	0.479
	3#	0.493	0.473
DOT	1#	0.504	0.465
	2#	0.512	0.521
	3#	0.494	0.482
DProT	1#	0.452	0.463
	2#	0.416	0.403
	3#	0.486	0.487
TMT	1#	0.497	0.517
	2#	0.487	0.485
	3#	0.492	0.466
TBT	1#	0.490	0.510
	2#	0.465	0.474
	3#	0.460	0.478
TPhT	1#	0.449	0.470
	2#	0.473	0.509
	3#	0.461	0.492
TOT	1#	0.532	0.515
	2#	0.529	0.531
	3#	0.485	0.472
TeHT	1#	0.409	0.397
	2#	0.486	0.503
	3#	0.460	0.497
TeET	1#	0.424	0.410
	2#	0.536	0.532
	3#	0.512	0.479
TeBT	1#	0.545	0.558
	2#	0.492	0.485
	3#	0.523	0.514

验证人 (签字):



验证单位 (盖章):



报告日期: 2021 年 12 月 24 日

第 2 页 / 共 2 页

附件二：天津厚普技术检测有限公司验证报告



2

## 标准验证报告

项目名称	国家标准《纺织染整助剂中有害物质的测定 第3部分：有机锡化合物的测定》(任务编号：20212042-T-606)
委托单位	天祥（天津）质量技术服务有限公司
验证单位	天津厚普技术检测有限公司
验证日期	( 2022 年 1 月 5 日 - 2022 年 1 月 18 日 )
验证样品	阴性样品加标：液体样品加标 (1#)、粉末样品加标 (2#)、膏状样品加标 (3#)
验证方法	《纺织染整助剂中有害物质的测定 第3部分：有机锡化合物的测定》(征求意见稿)

**验证数据及结论：**



测试物质	样品编号	测试结果 (mg/kg)	
MeT	1#	0.461	0.460
	2#	0.494	0.491
	3#	0.414	0.426
BuT	1#	0.500	0.494
	2#	0.494	0.492
	3#	0.486	0.496
MPhT	1#	0.357	0.367
	2#	0.494	0.496
	3#	0.527	0.525
MOT	1#	0.516	0.534
	2#	0.510	0.525
	3#	0.504	0.531

第 1 页/共 3 页

天津厚普技术检测有限公司  
Tianjin Hope Technology Testing CO. Ltd.,  
天津市南开区航天道 58 号  
No.58 Hangtian Road, Nankai District, Tianjin, China  
电话 Tel:18622730943  
Email:testing@hopebio.com

测试物质	样品编号	测试结果 (mg/kg)	
DMT	1#	0.517	0.494
	2#	0.409	0.415
	3#	0.457	0.427
DBT	1#	0.522	0.514
	2#	0.445	0.455
	3#	0.529	0.503
DPhT	1#	0.573	0.570
	2#	0.513	0.497
	3#	0.504	0.508
DOT	1#	0.476	0.480
	2#	0.525	0.536
	3#	0.504	0.524
DProT	1#	0.478	0.487
	2#	0.446	0.421
	3#	0.490	0.489
TMT	1#	0.509	0.524
	2#	0.476	0.468
	3#	0.467	0.485
TBT	1#	0.536	0.518
	2#	0.490	0.502
	3#	0.484	0.484
TPhT	1#	0.488	0.503
	2#	0.533	0.553
	3#	0.490	0.495
TOT	1#	0.528	0.559
	2#	0.533	0.556
	3#	0.514	0.515

第 2 页/共 3 页

天津厚普技术检测有限公司  
Tianjin Hope Technology Testing CO. Ltd.  
天津市南开区航天道 58 号  
No.58 Hangtian Road , Nankai District , Tianjin , China  
电话 Tel: 18622730943  
Email: testing@hopebio.com

测试物质	样品编号	测试结果 (mg/kg)	
TcHT	1#	0.401	0.396
	2#	0.536	0.546
	3#	0.510	0.509
TeET	1#	0.418	0.435
	2#	0.519	0.490
	3#	0.479	0.499
TeBT	1#	0.518	0.536
	2#	0.516	0.522
	3#	0.501	0.508

验证人 (签字): 于洪

验证单位 (盖章):

报告日期: 2022 年 1 月 19 日



附件三：天津华测检测认证有限公司验证报告

## 标准验证报告

项目名称	国家标准《纺织染整助剂中有害物质的测定 第3部分：有机锡化合物的测定》(任务编号：20212042-T-606)
委托单位	天祥(天津)质量技术服务有限公司
验证单位	天津华测检测认证有限公司
验证日期	(2022年1月5日-2022年1月19日)
验证样品	阴性样品加标：液体样品加标(1#)、粉末样品加标(2#)、膏状样品加标(3#)
验证方法	《纺织染整助剂中有害物质的测定 第3部分：有机锡化合物的测定》(征求意见稿)

### 验证数据及结论：

测试物质	样品编号	测试结果 (mg/kg)
MeT	1#	0.435
	2#	0.500
	3#	0.431
BuT	1#	0.453
	2#	0.491
	3#	0.505
MPhT	1#	0.402
	2#	0.497
	3#	0.515
MOT	1#	0.434
	2#	0.510
	3#	0.519
DMT	1#	0.459
	2#	0.402
	3#	0.456
DBT	1#	0.472
	2#	0.448
	3#	0.499

第1页/共2页



测试物质	样品编号	测试结果 (mg/kg)	
DPhT	1#	0.496	0.516
	2#	0.495	0.508
	3#	0.530	0.499
DOT	1#	0.454	0.475
	2#	0.533	0.536
	3#	0.511	0.512
DProT	1#	0.466	0.480
	2#	0.422	0.449
	3#	0.490	0.457
TMT	1#	0.472	0.477
	2#	0.505	0.518
	3#	0.456	0.477
TBT	1#	0.482	0.457
	2#	0.497	0.495
	3#	0.485	0.485
TPhT	1#	0.447	0.434
	2#	0.523	0.509
	3#	0.467	0.493
TOT	1#	0.459	0.434
	2#	0.526	0.503
	3#	0.476	0.512
TcHT	1#	0.436	0.425
	2#	0.532	0.527
	3#	0.481	0.504
TeET	1#	0.459	0.422
	2#	0.541	0.534
	3#	0.483	0.504
TeBT	1#	0.544	0.561
	2#	0.544	0.539
	3#	0.514	0.524

验证人(签字):

丁

验证单位(盖章):

报告日期: 2022年1月19日

