



中华人民共和国国家标准

GB/T 37639—2019

塑料制品中多溴联苯和多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法

Determination of polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in
plastic products—Gas chromatography and mass spectrometry

2019-06-04 发布

2020-01-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 原理	1
4 试剂和材料	1
5 仪器和设备	2
6 样品制备	2
7 分析步骤	2
8 检出限	4
9 精密度	4
10 回收率.....	4
11 试验报告.....	4
附录 A (资料性附录) 多溴二苯醚(PBDE)和多溴联苯(PBB)的总离子流色谱分离图	5
附录 B (资料性附录) 多溴二苯醚(PBDE)和多溴联苯(PBB)的选择离子流色谱分离图	6
附录 C (资料性附录) 多溴联苯和多溴二苯醚化合物定性和定量选择离子	7



前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国塑料制品标准化技术委员会(SAC/TC 48)归口。

本标准起草单位:北京工商大学、苏州润佳工程塑料股份有限公司、昆山阿基里斯人造皮有限公司、苏州艾驰博特检测科技有限公司、国家塑料制品质量监督检验中心(北京)。

本标准主要起草人:张敏、胡晶、翁永华、赵建明、王维新、陈倩。

塑料制品中多溴联苯和多溴二苯醚的测定

气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了塑料制品中多溴联苯(polybrominated biphenyls,简称 PBBs,结构式见图 1)和多溴二苯醚(polybrominated diphenyl ethers,PBDEs,结构式见图 2)的气相色谱-质谱检测方法。

本标准适用于塑料制品中多溴联苯和多溴二苯醚的测定。

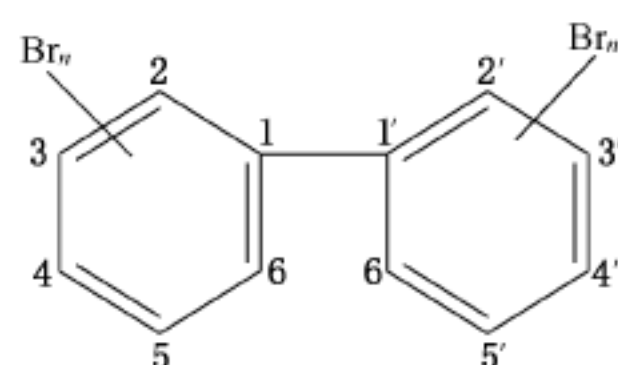


图 1 多溴联苯的结构

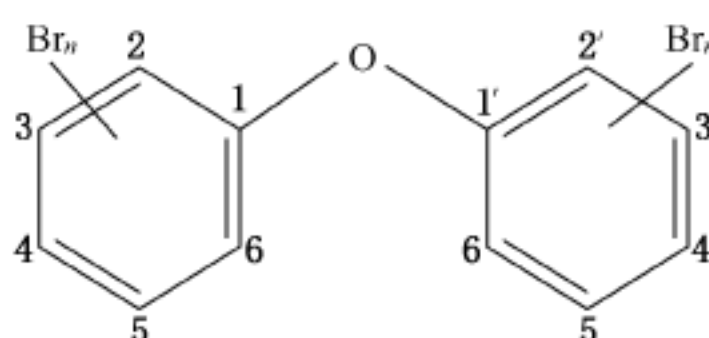


图 2 多溴二苯醚的结构

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/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 原理

样品用二氯甲烷作为溶剂进行提取,提取液经硅胶小柱净化,浓缩定容后,用气相色谱-质谱仪进行检测。

4 试剂和材料

- 4.1 二氯甲烷:色谱纯。
- 4.2 正己烷:色谱纯。
- 4.3 液氮:工业级。
- 4.4 多溴联苯(PBBs)标准溶液:质量浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

4.5 多溴二苯醚(PBDEs)标准溶液:质量浓度 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

4.6 硅胶:粒径 0.063 mm~0.200 mm,使用前于 450 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 24 h,干燥中冷却,储存于密闭的玻璃瓶中。

4.7 酸化硅胶:将 2.24 g 活化硅胶(4.6)与 1.76 g 浓硫酸混合制得。

4.8 甲苯-甲醇(体积比 10:1)。

4.9 甲苯:色谱纯。

4.10 甲醇:色谱纯。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)。

5.2 索氏提取装置。

5.3 旋转蒸发器。

5.4 粉碎机。

5.5 固相萃取装置。

5.6 恒温水浴(温度精度小于 1 $^{\circ}\text{C}$)。

5.7 分析天平(精确到 0.000 1 g)。

5.8 密闭微波萃取仪。

5.9 超声波提取器。

5.10 有机相过滤膜:0.45 μm 过滤膜。

6 样品制备

根据制品性质,将样品通过剪裁、破碎或液氮冷冻粉碎等方式制得粒径小于 1 mm 的颗粒。

7 分析步骤

7.1 提取

提取方式包括以下三种方法:

- a) 索氏提取法:在分析天平上准确称取 0.1 g 样品(精确到 1 mg),放入滤纸筒内,加入 150 mL 二氯甲烷溶液,控制水浴温度为 60 $^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$,以 2 滴/s~3 滴/s 的速度提取 12 h 以上,提取结束后,对于较干净的样品,或有轻微浑浊,但通过加入甲醇可以改善的样品,则将提取液用旋转蒸发器浓缩并定容到 100 mL 后,直接进行分析;对于颜色较深,杂质较多的样品则将提取液用旋转蒸发器浓缩到较小体积后,按 7.2 进行净化处理。
- b) 微波萃取法:准确称取 0.5 g~2 g 粉碎后的样品,精确到 1 mg,放入萃取罐中,准确移取 20 mL 甲苯-甲醇(见 4.8),密封置于微波萃取仪(见 5.8)中,在 5 min 中内升温至 115 $^{\circ}\text{C}$,保持 15 min 以上,冷却至室温,将萃取液完全转移,并用萃取溶剂分次洗涤萃取罐,合并以上溶液,用旋转蒸发器将提取液浓缩至 2 mL~3 mL,按 7.2 进行净化处理。对无法完全转移的萃取液,在保证萃取过程中萃取液不损失的情况下,准确移取 2 mL 样品溶液,按 7.2 进行净化处理。
- c) 超声波提取法:准确称取 0.5 g(精确至 1 mg)粉碎后样品于玻璃离心中,加入 5.0 mL 甲苯(见 4.9),超声提取 30 min 后过滤至 5.0 mL 容量瓶中,用甲苯定容。吸取 100 μL 样品提取液,用流动相定容至 1.0 mL,经 0.45 μm 滤膜过滤后待测。本方法一般情况不需净化,若样液杂质过多,可按 7.2 净化处理。

7.2 净化

将硅胶萃取小柱安装在固相萃取装置上,先用 15 mL 1:1 的正己烷和二氯甲烷混合溶液对硅胶小柱进行活化,然后将浓缩后的样品提取液转移到硅胶小柱,最后用 120 mL 1:1 的正己烷和二氯甲烷混合溶液进行洗脱,收集洗脱溶液,再用旋转蒸发器进行浓缩并用洗脱溶剂定容至 100 mL。

7.3 气相色谱-质谱条件

气相色谱-质谱条件如下:

- a) 色谱柱:石英毛细管柱,15 m×0.25 mm(内径)×0.10 μm,或等效的色谱柱;
- b) 程序升温:100 °C 保持 1 min,以 8 °C/min 的速度升温至 220 °C,保持 0.5 min,随后以 20 °C/min 的速度升温至 320 °C,保持 5 min;
- c) 进样方式:脉冲不分流,不分流时间 2.0 min;
- d) 进样体积:1 μL;
- e) 进样口温度:280 °C;
- f) 流量及模式:1.8 mL/min 恒流模式;
- g) 载气:高纯氦气,纯度≥99.999 9%;
- h) 溶剂延迟:1.5 min;
- i) 四级杆温度:150 °C;
- j) 离子源温度:250 °C;
- k) 电离方式:EI,能量 70 eV;
- l) 质量数范围:100 amu~1 000 amu。

7.4 测定

按 7.3 中的色谱条件配制并初始化气相色谱仪,待仪器达到设定温度后,取 1 μL 不同浓度标准溶液和取预防处理好的样品试液用气相色谱-质谱仪进行测定。根据各个化合物的保留时间和定性特征离子进行定性,根据定量特征选择离子的峰面积进行定量。PBBs 和 PBDEs 混合标准溶液的总离子流色谱图和选择离子色谱图参见附录 A 和附录 B。PBBs 和 PBDEs 化合物的定性和定量选择离子参见附录 C。

7.5 空白试验

随同试样进行空白试验。

7.6 结果计算

通过线性方程式(1)或其他合适的方程对多溴联苯(PBB)和多溴二苯醚(PBDE)各化合物分别建立校准曲线并确定相应的方程参数 a 和 b ,方程见式(1):

$$A = a \times w + b \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- A ——标准溶液中多溴联苯(PBB)和多溴二苯醚(PBDE)各个化合物的色谱峰面积;
- w ——标准溶液中多溴联苯(PBB)和多溴二苯醚(PBDE)各个化合物的含量(质量分数),单位为毫克每千克(mg/kg);
- a ——多溴联苯(PBB)和多溴二苯醚(PBDE)中各个化合物校准曲线的斜率;
- b ——多溴联苯(PB)和多溴二苯醚(PBDEB)中各个化合物校准曲线的截距。

按式(2)计算未知样品中各组分的含量(质量分数):

$$w_i = [(A_s - A_0 - b) \times V] / (a \times m) \dots\dots\dots(2)$$

式中：

w_i ——样品中多溴联苯(PBB)和多溴二苯醚(PBDE)各个化合物的含量(质量分数),单位为毫克每千克(mg/kg)；

A_s ——样品中多溴联苯(PBB)和多溴二苯醚(PBDE)各个化合物的色谱峰面积；

A_0 ——空白样品的色谱峰面积；

V ——样品最终定容体积,单位为毫升(mL)；

m ——样品质量,单位为克(g)。

取两次平行测定的算术平均值,按 GB/T 8170 修约至整数为测定结果。

8 检出限

化合物 PBB-9、PBB-10、BDE-183、BDE-198、BDE-206 和 BDE-209 的检出限为 3.3 pg(绝对进样量),其余化合物的检出限为 0.33 pg。

9 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%。

10 回收率

样品加标的回收率应为 80%~120%。

11 试验报告

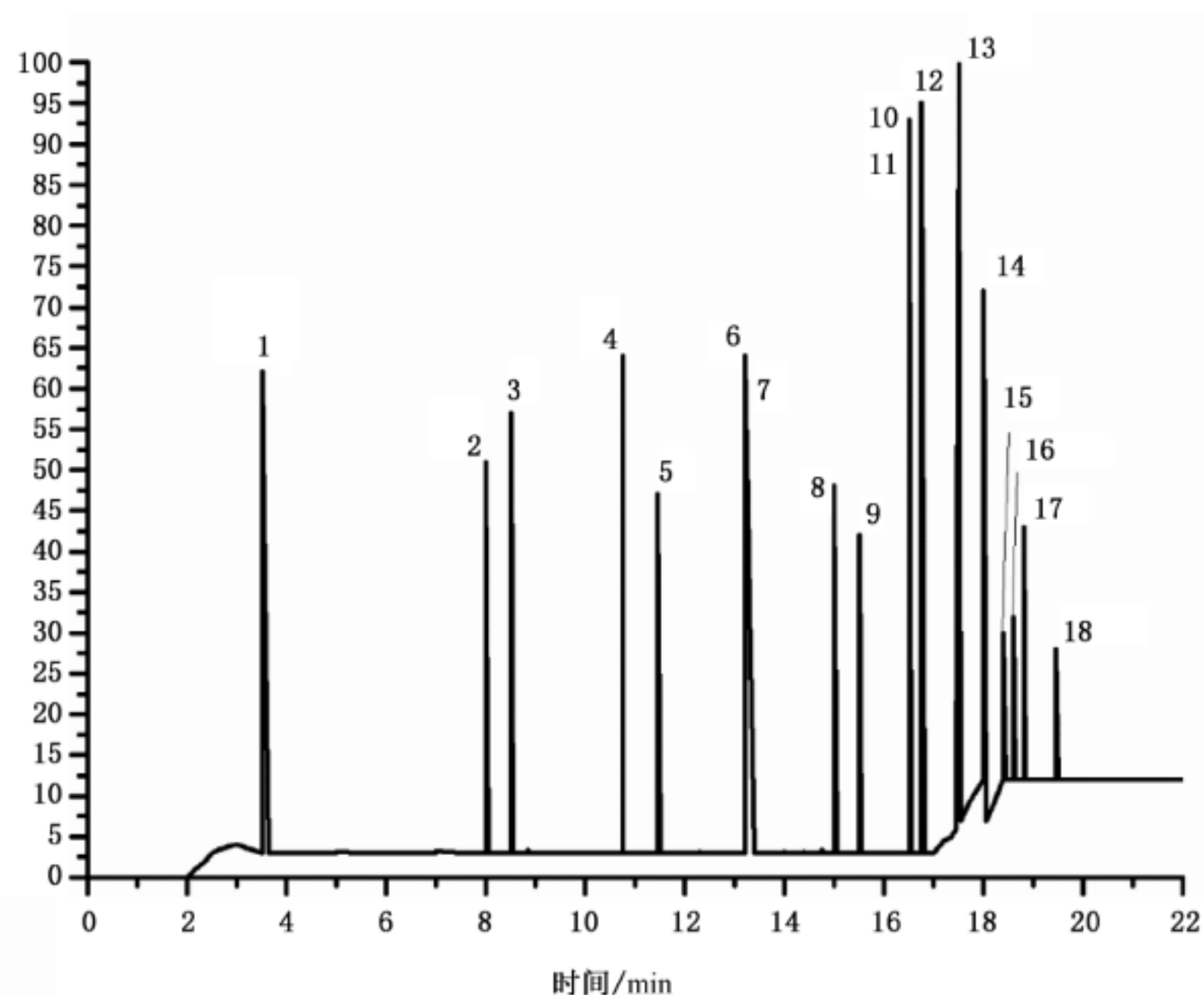
试验报告应包括以下内容：

- a) 本标准的名称及编号；
- b) 样品的详细说明；
- c) 实验室名称,进行检验和/或校准的地点(如果与实验室的地址不同)；
- d) 单个测试结果和平均值；
- e) 与本标准规定的分析步骤的差异；
- f) 试验中出现的异常现象；
- g) 试验日期。

附录 A
(资料性附录)

多溴二苯醚(PBDE)和多溴联苯(PBB)的总离子流色谱分离图

多溴二苯醚(PBDE)和多溴联苯(PBB)的总离子流色谱分离图见图 A.1。



说明:

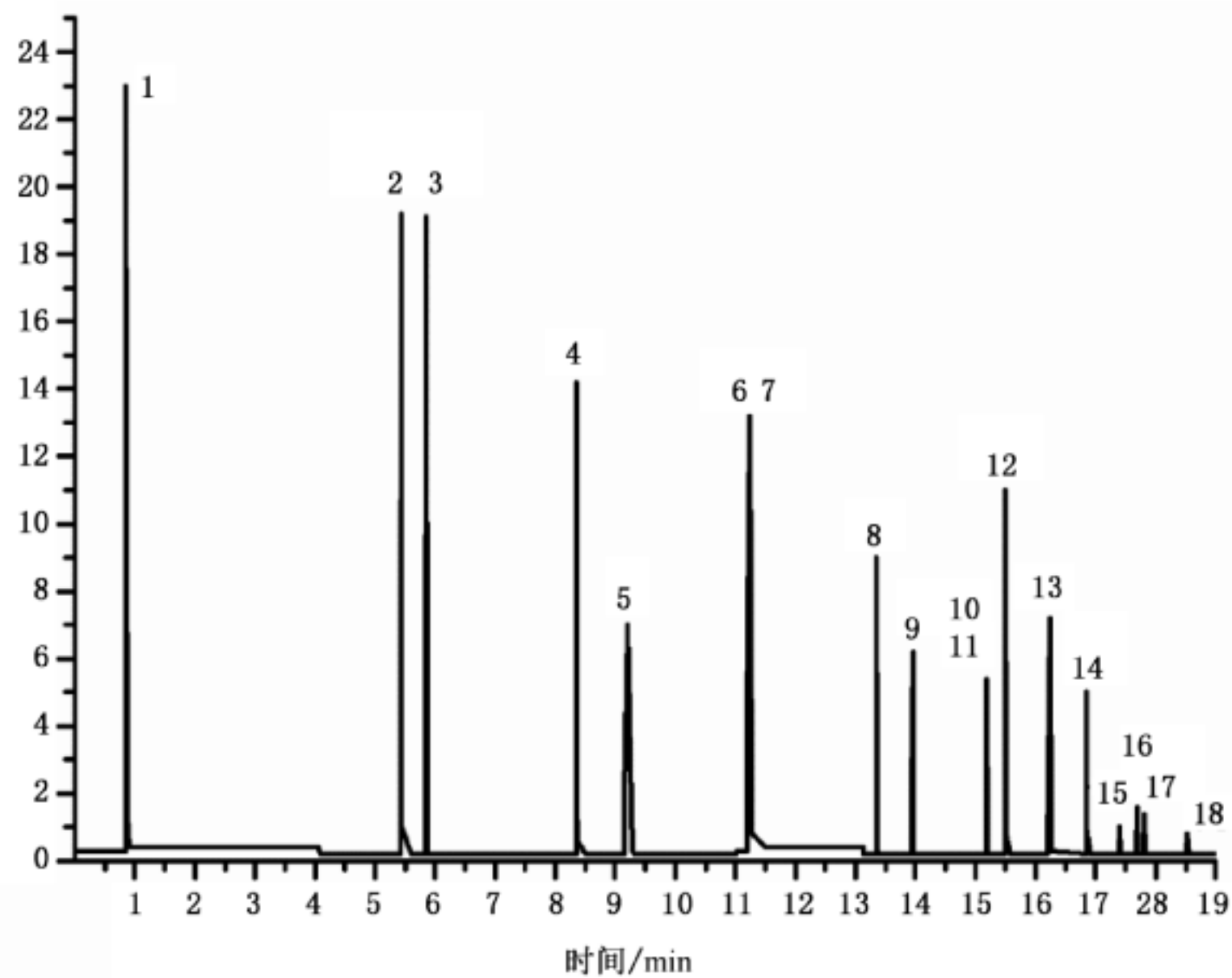
- 1——PBB-1(2-溴联苯);
- 2——PBB-2(4, 4'-二溴联苯);
- 3——PBB-3(2,4,6-三溴联苯);
- 4——BDE-028(2,4, 4'-三溴二苯醚);
- 5——PBB-4(2,2',5,5'-四溴联苯);
- 6——PBB-5(2,2',4, 5',6-五溴联苯);
- 7——BDE-047(2,2',4,4'-四溴二苯醚);
- 8——BDE-100(2,2',4,4',6-五溴二苯醚);
- 9——BDE-099(2,2',4,4',5-五溴二苯醚);
- 10——PBB-6(2,2',4,4',5,5'-六溴联苯);
- 11——BDE-154(2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚);
- 12——BDE-153(2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚);
- 13——BDE-183(2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚);
- 14——BDE-198(2,2',3,3',4',5,5',6-八溴二苯醚);
- 15——BPP-9(2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯);
- 16——BDE-206(2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴二苯醚);
- 17——PBB-10(十溴联苯);
- 18——BDE-209(2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十溴二苯醚)。

图 A.1 多溴二苯醚(PBDE)和多溴联苯(PBB)的总离子流色谱分离图

附录 B
(资料性附录)

多溴二苯醚(PBDE)和多溴联苯(PBB)的选择离子流色谱分离图

多溴二苯醚(PBDE)和多溴联苯(PBB)的选择离子流色谱分离图见图 B.1。



说明:

- 1——PBB-1(2-溴联苯);
- 2——PBB-2(4, 4'-二溴联苯);
- 3——PBB-3(2,4,6-三溴联苯);
- 4——BDE-028(2,4, 4'-三溴二苯醚);
- 5——PBB-4(2,2',5,5'-四溴联苯);
- 6——PBB-5(2,2',4, 5',6-五溴联苯);
- 7——BDE-047(2,2',4,4'-四溴二苯醚);
- 8——BDE-100(2,2',4,4',6-五溴二苯醚);
- 9——BDE-099(2,2',4,4',5-五溴二苯醚);
- 10——PBB-6(2,2',4,4',5,5'-六溴联苯);
- 11——BDE-154(2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚);
- 12——BDE-153(2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚);
- 13——BDE-183(2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚);
- 14——BDE-198(2,2',3,3',4',5,5',6-八溴二苯醚);
- 15——BPP-9(2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯);
- 16——BDE-206(2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴二苯醚);
- 17——PBB-10(十溴联苯);
- 18——BDE-209(2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十溴二苯醚)。

图 B.1 多溴二苯醚(PBDE)和多溴联苯(PBB)的选择离子流色谱分离图

附录 C

(资料性附录)

多溴联苯和多溴二苯醚化合物定性和定量选择离子

多溴联苯和多溴二苯醚化合物定性和定量选择离子见表 C.1。

表 C.1 多溴联苯和多溴二苯醚化合物定性和定量选择离子

	化合物名称	保留时间/min	定性特征离子	定量特征离子
多 溴 联 苯	PBB-1	3.31	232.0	232.0
	PBB-2	7.24	311.9	311.9
	PBB-3	7.65	389.8	389.8
	PBB-4	10.46	3.9.9/388.8/469.7	469.7
	PBB-5	12.26	468.7/547.6	547.6
	PBB-6	15.60	467.6/546.5/627.5	627.5
	PBB-9	17.49	748.6/863.9	863.9
	PBB-10	17.90	623.4/944.3	944.3
多 溴 二 苯 醚	BDE-028	9.83	248.0/405.8	405.8
	BDE-047	12.29	325.9/485.6	485.6
	BDE-099	14.60	403.8/563.6	563.6
	BDE-100	14.06	403.8/563.6	563.6
	BDE-153	15.91	241.9/483.6/643.5	643.5
	BDE-154	15.64	241.9/483.6/643.5	643.5
	BDE-183	16.49	281.9/561.5/721.5	721.5
	BDE-198	17.09	320.8/641.5/801.7	801.7
	BDE-206	17.75	360.7/719.5/880.0	880.0
	BDE-209	18.51	399.7/799.7/960.5	960.5