



中华人民共和国国家标准

GB/T 37638—2019

塑料制品中多溴联苯和多溴二苯醚的测定 高效液相色谱法

Determination of polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers
in plastic products—High performance liquid chromatography

2019-06-04 发布

2020-01-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	I
1 范围	1
2 原理	1
3 试剂和材料	1
4 仪器和设备	2
5 样品制备	2
6 分析步骤	2
7 结果计算	3
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) 多溴联苯标准样品典型色谱图	5
附录 B (资料性附录) 多溴二苯醚标准样品典型色谱图	6

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

本标准主要起草人:胡晶、张敏、王维新、赵建明、翁永华、陈倩。

塑料制品中多溴联苯和多溴二苯醚的测定

高效液相色谱法

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)高效液相色谱检测方法。

本标准适用于塑料制品中多溴联苯和多溴二苯醚的测定。

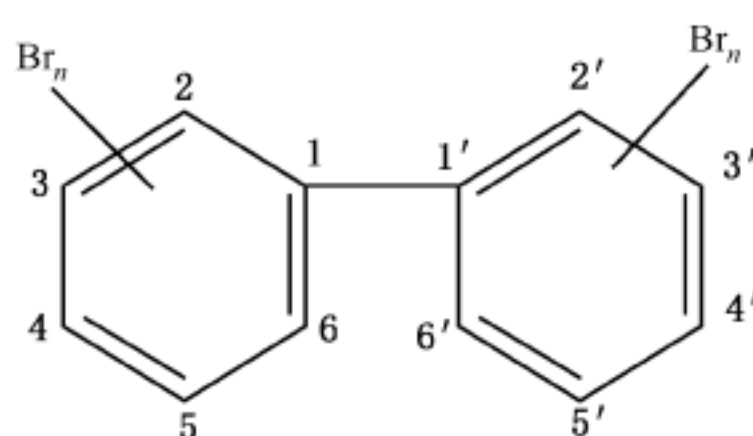


图 1 多溴联苯的结构

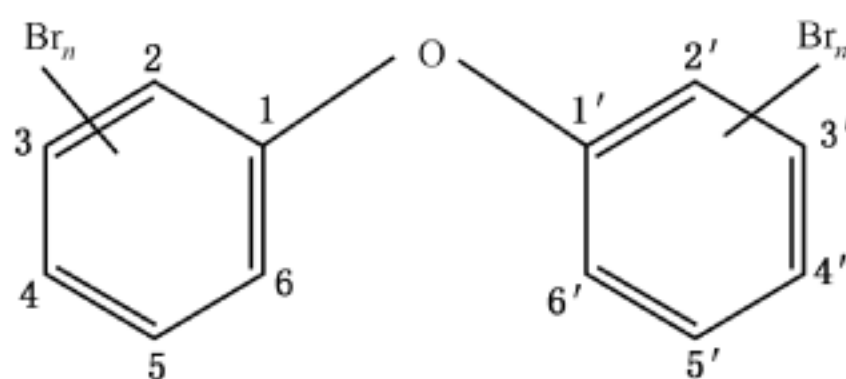


图 2 多溴二苯醚的结构

2 原理

样品提取后,提取液经硅胶层析柱净化,浓缩定容后,用高效液相色谱仪(配紫外-可见检测器)进行定量检测。

3 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为分析纯,水为超纯水。

- 3.1 二氯甲烷:色谱纯。
- 3.2 甲醇:色谱纯。
- 3.3 液氮:工业级。
- 3.4 多溴联苯 PBBs 标准溶液。
- 3.5 多溴二苯醚 PBDEs 标准溶液。
- 3.6 标准溶液配制:分别取质量浓度 100 mg/mL 的 PBBs 和 50 mg/mL PBDEs 的标准溶液适量体积,用甲苯稀释,配制成所需浓度的标准溶液。
- 3.7 甲苯-甲醇(体积比 10 : 1)。

3.8 甲苯:色谱纯。

3.9 磷酸二氢钾。

3.10 磷酸氢二钠。

3.11 缓冲溶液(pH=7):将 0.150 9 g 磷酸二氢钾(3.9)和 0.247 7 g 磷酸氢二钠(3.10)溶于 100 mL 水中。

4 仪器和设备

4.1 高效液相色谱-质谱仪:配紫外-可见检测器。

4.2 超声波提取器。

4.3 索氏提取装置。

4.4 旋转蒸发器。

4.5 粉碎机。

4.6 固相萃取装置。

4.7 恒温水浴(温度精度小于 1 °C)。

4.8 分析天平(精确到 0.000 1 g)。

4.9 离心机。

4.10 密闭微波萃取仪。

4.11 有机相过滤膜:0.45 μm 过滤膜。

5 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。

6 分析步骤

6.1 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 °C ± 5 °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,经 0.45 μm 滤膜(见 4.11)过滤后直接进行分析;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 6.2 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 3.7),密封置于微波萃取仪(见 4.10)中,在 5 min 中内升温至 115 °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(见 4.4)将提取液浓缩至 2 mL ~ 3 mL,按 6.2 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 6.2 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 3.8),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(见 4.11)过滤后待测。本方法一般情况不需净化,样

液如杂质过多,可按 6.2 净化处理。

6.2 净化

过柱净化:提取液中加入 8 mL 正己烷。如有沉淀,则进行离心机(5 000 r/min)离心分离,上清液用已活化的硅胶柱过滤,流速以逐滴(30 滴/min)为宜,沉淀用 5 mL 正己烷分 2 次清洗后过柱;如无沉淀,溶液直接用已活化的硅胶柱过滤,用 5 mL 正己烷淋洗。合并正己烷淋洗液后,用氮气吹至近干,用甲苯定容,进行液相色谱分析。

6.3 测定

6.3.1 液相色谱条件

液相色谱条件如下:

- a) 色谱柱:C 18反相柱,5.0 μm ,250 mm \times 4.6 mm(内径)或相当者;
- b) 柱温:35 $^{\circ}\text{C}$;
- c) 流动相 A:甲醇(见 3.2);流动相 B:缓冲溶液(3.11);
梯度淋洗:开始,甲醇:缓冲溶液=93:7(体积比);17 min 后,甲醇:缓冲溶液=100:0(体积比);
- d) 检测波长:226 nm;
- e) 流速:1.0 mL/min;
- f) 进样量:20 μL 。

6.3.2 液相色谱测定

根据样液中被测 PBBs 和 PBDEs 含量,选定浓度相近的标准溶液(见 3.6)等体积穿插进样。标准溶液和待测样液中 PBBs 和 PBDEs 的响应值均应在标准溶液的线性范围内。根据色谱峰面积用外标法定量。

部分 PBBs 和 PBDEs 的标准品典型色谱参见附录 A 中的图 A.1 和附录 B 中的图 B.1。

6.3.3 空白试验

除不加试样外,均按上述测定步骤进行。

7 结果计算

按式(1)计算样品中 PBB 或者 PBDE 的质量分数:

$$w = [(A_i - A_0) \cdot \rho \cdot V] / (A \cdot m) \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- w ——样品中 PBBs/PBDEs 的质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A_i ——样液中 PBBs 和 PBDEs 的色谱峰面积;
- A_0 ——空白样品色谱峰面积;
- A ——标准工作液中 PBBs 和 PBDEs 的色谱峰面积;
- ρ ——标准工作液中 PBBs 和 PBDEs 的质量浓度,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)。

计算结果保留三位有效数字,两次测定结果差值与算术平均值的比值不超过 10%。

8 检出限

多溴联苯和多溴二苯醚各化合物检出限为 5 mg/kg。

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%~110%。

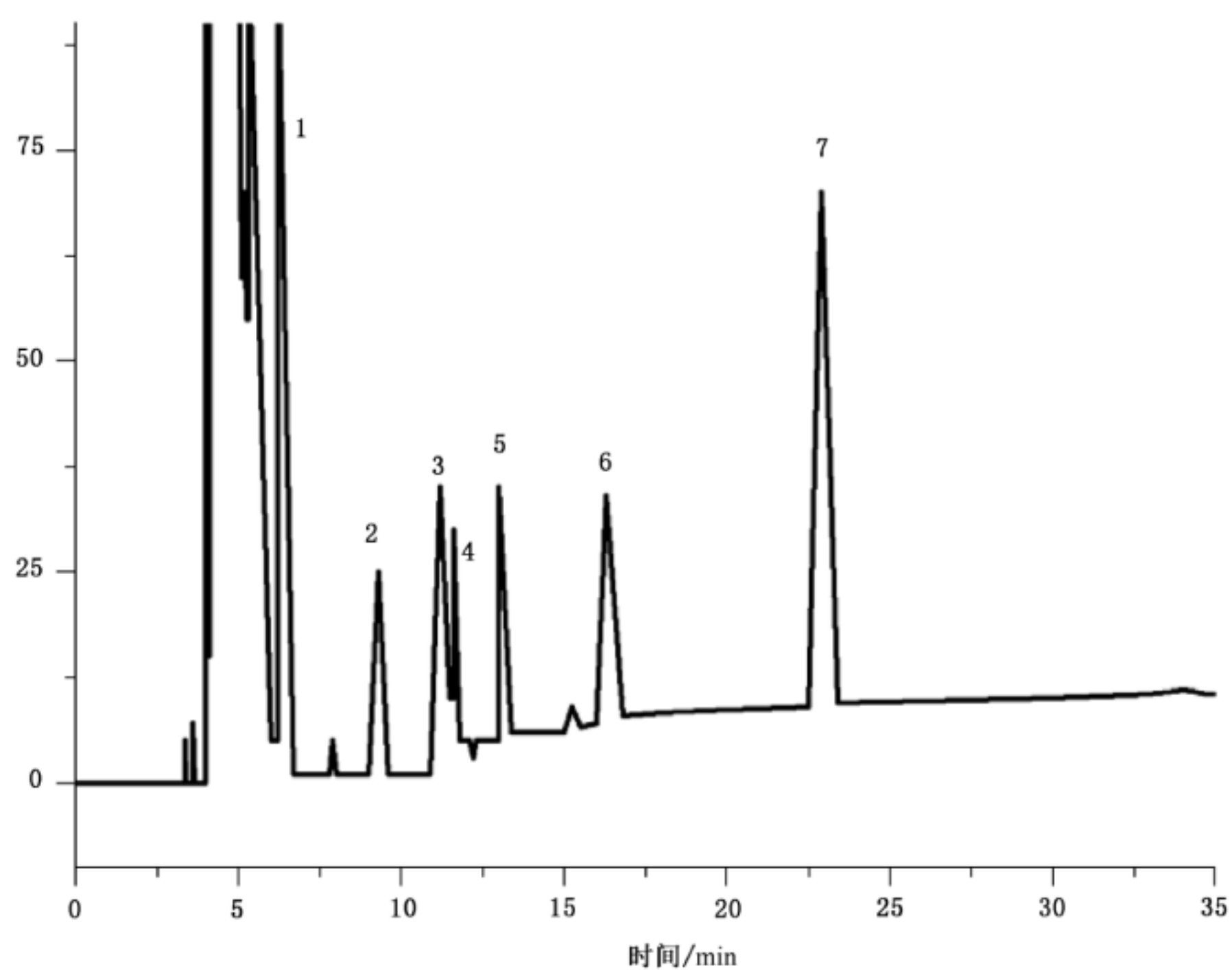
11 试验报告

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)
多溴联苯标准样品典型色谱图

多溴联苯标准样品典型色谱图见图 A.1。



说明：

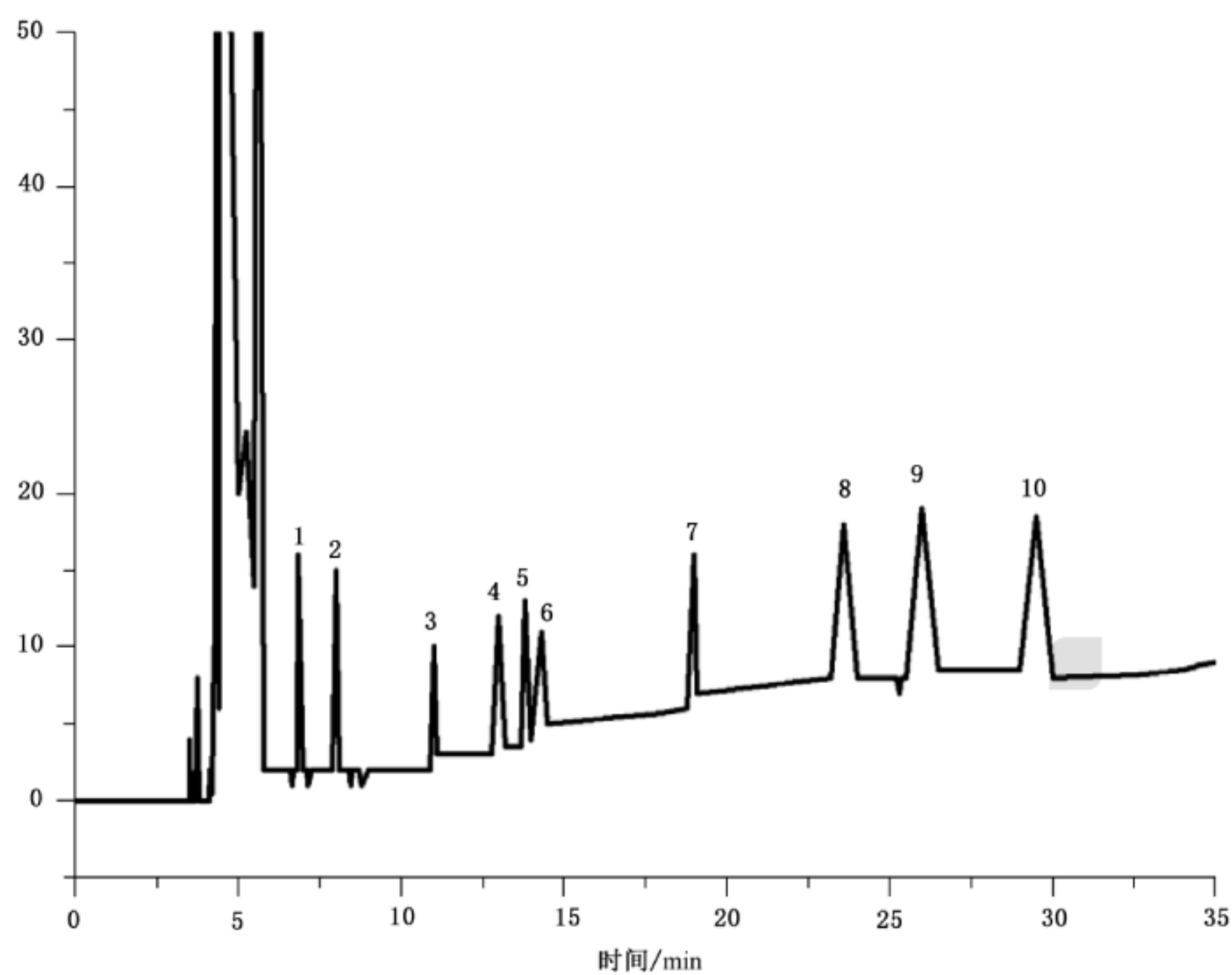
- 1——一溴联苯；
- 2——二溴联苯；
- 3——四溴联苯；
- 4——三溴联苯；
- 5——五溴联苯；
- 6——六溴联苯；
- 7——八溴联苯。

图 A.1 多溴联苯标准样品典型色谱图

附录 B
(资料性附录)

多溴二苯醚标准样品典型色谱图

多溴二苯醚标准样品典型色谱图见图 B.1。



说明：

- 1 ——一溴二苯醚；
- 2 ——二溴二苯醚；
- 3 ——三溴二苯醚；
- 4 ——四溴二苯醚；
- 5 ——六溴二苯醚；
- 6 ——五溴二苯醚；
- 7 ——七溴二苯醚；
- 8 ——九溴二苯醚；
- 9 ——八溴二苯醚；
- 10——十溴二苯醚。

图 B.1 多溴二苯醚标准样品典型色谱图