



中华人民共和国国家标准

GB/T 41077—2021

建筑用绝热制品 六溴环十二烷的限值

Thermal insulating products for building applications—
Limit value of hexabromocyclododecanes

2021-12-31 发布

2022-01-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

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。

本文件由中国建筑材料联合会提出。

本文件由全国绝热材料标准化技术委员会(SAC/TC 191)归口。

本文件起草单位：南京玻璃纤维研究设计院有限公司、南京国材检测有限公司、安徽中联绿建钢构科技有限公司、北京建筑材料检验研究院有限公司、广州市第三建筑装饰有限公司、东方工建集团有限公司。

本文件主要起草人：李勇、王玲、崔军、王旭、蒋露、杨桂朋、李巍、代云祥、陈永健、戴永杰、王小丽、梁景伦、邹燕军、李东方。



建筑用绝热制品 六溴环十二烷的限值

1 范围

本文件规定了绝热制品中六溴环十二烷(HBCD)的限值和试验方法。
本文件适用于模塑聚苯乙烯泡沫塑料、挤塑聚苯乙烯泡沫塑料等绝热制品中六溴环十二烷的测定，其他材料可参照执行。

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/T 4132 绝热材料及相关术语
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

GB/T 4132 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

六溴环十二烷 **hexabromocyclododecanes, HBCD**

分子式为 $C_{12}H_{18}Br_6$ ，相对分子质量为 642，白色结晶，溴含量为 74.7%，主要用作聚苯乙烯等有机材料的阻燃剂。

注：通常含有 α 、 β 、 γ 三种同分异构体，见图 1。

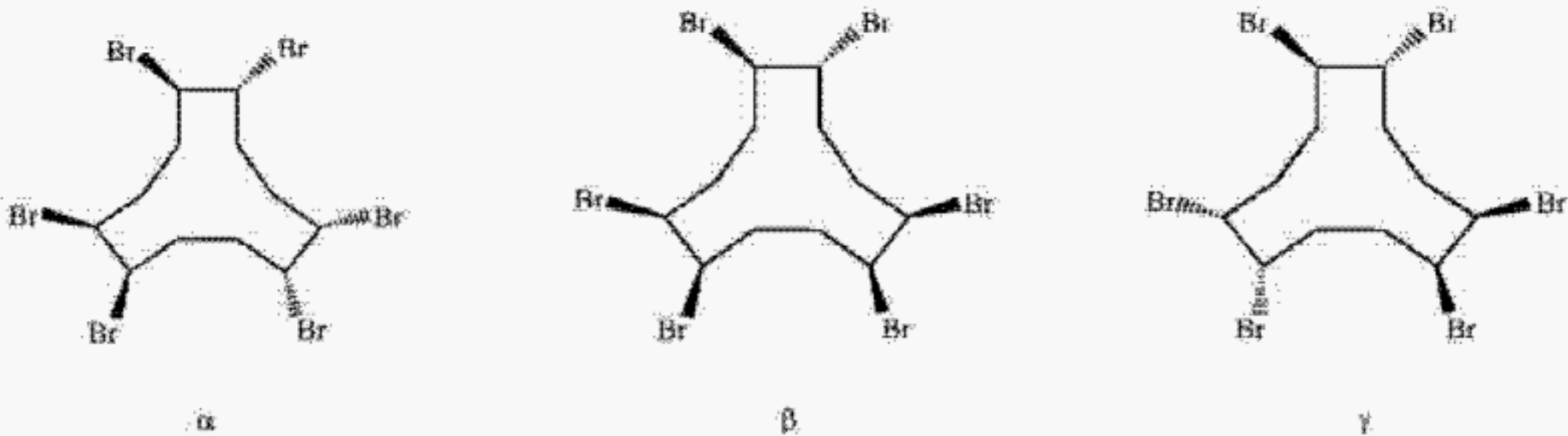


图 1 三种同分异构体

3.2

样品加标回收率 **sample spiked recovery**

相同的样品取两份，其中一份加入定量的待测成分标准物质；两份同时按相同的分析步骤分析，加标的一份所得的结果减去未加标一份所得的结果，其差值同加入标准物质的理论值的百分数。

4 六溴环十二烷的限值

建筑用绝热制品中六溴环十二烷的含量应不大于 100 mg/kg (0.010 0%)。

5 试验方法

5.1 试剂与材料

5.1.1 除另有说明外,本文件所用试剂均为色谱纯,所用水应符合 GB/T 6682 中的一级水规定。

5.1.2 二氯甲烷。

5.1.3 丙酮。

5.1.4 正己烷。

5.1.5 甲醇。

5.1.6 甲苯。

5.1.7 乙腈。

5.1.8 丙酮-正己烷溶液(1+1):将丙酮(5.1.3)和正己烷(5.1.4)按等体积比混合均匀。

5.1.9 甲醇-乙腈溶液(9+1):取 900 mL 甲醇(5.1.5)和 100 mL 乙腈(5.1.7)按体积比 9:1 混匀。

5.1.10 二氯甲烷-丙酮溶液(1+1):将二氯甲烷(5.1.2)和丙酮(5.1.3)按等体积比混合均匀。

5.1.11 六溴环十二烷(CAS 号:3194-55-6):纯度 $\geq 98\%$ 。

5.1.12 六溴环十二烷标准储备溶液:称取 100.0 mg ± 0.1 mg 六溴环十二烷(5.1.11)于 50 mL 烧杯中,加适量丙酮(5.1.3)溶解,移入 250 mL 容量瓶中,用丙酮(5.1.3)定容,混匀,此溶液中六溴环十二烷质量浓度为 400 mg/L,贮存温度 0℃~4℃。现配现用。

5.1.13 α 、 β 、 γ -六溴环十二烷标准单标储备溶液:100 mg/L 市售,贮存温度 0℃~4℃。

5.1.14 液相色谱-质谱用标准工作溶液:用甲醇(5.1.5)逐级稀释 α 、 β 、 γ -六溴环十二烷标准单标储备溶液(5.1.13),配制成 α 、 β 、 γ -六溴环十二烷质量浓度分别为 0.1 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L、2 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、25 mg/L、50 mg/L 的系列标准工作溶液,贮存温度 0℃~4℃。

5.1.15 气相色谱-质谱用标准工作溶液:使用六溴环十二烷标准储备溶液(5.1.12),用丙酮(5.1.3)逐级稀释,配制成质量浓度分别为 5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、50 mg/L、100 mg/L 的系列标准工作溶液,贮存温度 0℃~4℃。

5.1.16 容量瓶:100 mL、250 mL。

5.1.17 针头过滤器:0.22 μ m,有机相。

5.1.18 注射器:5 mL。

5.1.19 刻度离心管:10 mL,带螺口盖,含聚氟乙烯垫片。

5.1.20 样品管:30 mL,带螺口盖,含聚氟乙烯垫片。

5.1.21 纤维素套筒:用甲苯(5.1.6)或丙酮(5.1.3)预萃取 3 次以上,烘干待用。

5.1.22 滤纸:用甲苯(5.1.6)或丙酮(5.1.3)预萃取 3 次以上,烘干待用。

5.1.23 沸石:用甲苯(5.1.6)或丙酮(5.1.3)预萃取 3 次以上,烘干待用。

5.1.24 固相萃取柱:C18(500 mg/6 mL),也可使用硅胶(500 mg/3 mL),活化后使用。

5.1.25 氮气:纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.1.26 氦气:纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.1.27 液氮:纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.2 仪器与设备

5.2.1 高效液相色谱-质谱仪(HPLC-MS):应配备电喷雾离子源(ESI 源)。

5.2.2 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS):应配备电子轰击电离源(EI)。

5.2.3 天平:感量 0.1 mg。

5.2.4 索氏提取装置:250 mL。

5.2.5 氮吹仪。

5.2.6 超声波清洗机:超声频率不低于 40 kHz,超声功率不低于 400 W。

5.2.7 离心机:转速不小于 12 000 r/min。

5.2.8 微波消解仪:应配备聚四氟乙烯消解内罐。

5.2.9 旋转蒸发仪:100 mL。

5.2.10 破碎机:出料破碎粒径 ≤ 1 mm。

5.2.11 微孔滤膜:0.22 μ m,有机相。

5.3 样品制备

5.3.1 应从样品的不同位置处分别取样,每份不少于 20 g,裁剪成约 10 mm 的方块,混匀。

5.3.2 质脆的样品用破碎机(5.2.10)破碎至粒径 ≤ 1 mm,混匀后置于干燥器内室温下保存,备用。

5.3.3 质软样品,应经液氮(5.1.27)冷冻后,用破碎机(5.2.10)破碎至粒径 ≤ 1 mm,混匀后置于干燥器内室温下保存,备用。

5.4 试液制备

5.4.1 超声波法

5.4.1.1 称取按 5.3 制备的样品 0.1 g~0.5 g,精确至 0.1 mg,置于刻度离心管(5.1.19)中。

5.4.1.2 加入 5 mL 丙酮(5.1.3)或二氯甲烷(5.1.2),在超声波清洗机(5.2.6)中超声萃取 15 min~20 min。在离心机(5.2.7)中,12 000 r/min 离心 5 min,上清液转移至样品管(5.1.20)中经微孔滤膜(5.2.11)过滤后作为气相色谱-质谱法测试溶液。

5.4.1.3 加入 5 mL 丙酮(5.1.3)或二氯甲烷(5.1.2),在超声波清洗机(5.2.6)中超声萃取 15 min~20 min。加入 30 mL 乙腈(5.1.7),12 000 r/min 离心 5 min,取上清液经旋转蒸发仪(5.2.9)浓缩后经微孔滤膜(5.2.11)过滤作为高效液相色谱-质谱法测试溶液。

5.4.2 索氏提取法

5.4.2.1 称取按 5.3 制备的样品 1 g~5 g,精确至 0.1 mg,放入纤维素套筒(5.1.21)或用滤纸(5.1.22)包裹,置于索氏提取装置(5.2.4)中,加入 60 mL 甲苯(5.1.6),然后加入 1 粒~2 粒沸石(5.1.23),安装好索氏提取装置(5.2.4),加热萃取至少 2 h,每个萃取循环大约 20 min~30 min。待溶液冷却后,定容到 100 mL 容量瓶中。

5.4.2.2 固相萃取柱(5.1.24)用 5 mL 丙酮(5.1.3)活化后,取 10 mL 萃取液上样,淋洗,洗脱,将洗脱液在氮吹仪(5.2.5)上吹干。

5.4.2.3 用甲醇(5.1.5)定容到 1 mL 作为高效液相色谱-质谱法测试溶液,用丙酮(5.1.3)定容到 1 mL 作为气相色谱-质谱法测试溶液。经注射器(5.1.18)和针头过滤器(5.1.17)过滤或 12 000 r/min 离心 5 min,取过滤液或上清液,待测。

5.4.3 微波萃取法

5.4.3.1 称取按 5.3 制备的样品 1 g~5 g,精确到 0.1 mg,用滤纸包裹后置于聚四氟乙烯消解内罐中。加入 20 mL~30 mL 二氯甲烷-丙酮溶液(5.1.10),70 ℃下用微波消解仪(5.2.8)辅助萃取 2 h。

5.4.3.2 冷却至室温后,转移至 100 mL 容量瓶中,用 30 mL 二氯甲烷-丙酮溶液(5.1.10)分 5 次~6 次冲洗聚四氟乙烯消解内罐,定容。

5.4.3.3 以下制备步骤按 5.4.2.2、5.4.2.3 进行。

5.4.4 绝热制品前处理方法

超声波法适用于可被有机溶剂大部分或全部溶解的样品,如聚苯乙烯;索氏提取法、微波萃取法适用于有机溶剂不能大部分溶解的样品。首先应对样品开展预测试,确定含量范围,再参考表 1 制备测试液。

表 1 不同样品类型的前处理方法

样品	HBCD 含量范围 mg/kg	称样量 g	试液制备方法
模塑聚苯乙烯泡沫塑料 挤塑聚苯乙烯泡沫塑料	<1 000	0.5	5.4.1
	1 000~2 500	0.2	
	>2 500	0.1	
有机溶剂不能大部分 溶解的其他绝热材料	<200	5	5.4.2、5.4.3
	200~500	2	
	>500	1	

5.4.5 平行样

测试时应进行平行试验,平行样不少于 2 份。

5.4.6 空白试液

除不加样品外其他步骤与样品试液制备方法一致。空白试液中 HBCD 应不大于 10 mg/L,超过该结果后应检查试验过程、试剂与材料,并重新开展测试。

5.5 高效液相色谱-质谱法(HPLC-MS 法)(仲裁法)

5.5.1 高效液相色谱-质谱分析条件

可根据仪器不同,选择最佳分析条件,高效液相色谱-质谱分析条件如下,谱图见附录 A:

- a) 色谱柱:C18,100 Å,2.1 mm×100 mm,1.7 μm,或相当者;
- b) 流动相 A:水(含 5 mmol NH₄Ac),
流动相 B:甲醇-乙腈溶液(9+1) (5.1.9),梯度洗脱;
- c) 流速:0.5 mL/min;
- d) 柱温:40 ℃;
- e) 进样量:1 μL;

- f) 电喷雾负离子模式(ESI^-);
- g) 定量离子: (m/z)640.5;
- h) 毛细管电压: 2.5 kV。

5.5.2 标准工作曲线的绘制

按照 5.5.1 的高效液相色谱-质谱分析条件,先测定液相色谱-质谱用标准工作溶液,绘制工作曲线。以定量离子峰面积和浓度绘制标准工作曲线,标准工作曲线的线性相关系数应不小于 0.990。

5.5.3 试液测定

5.5.3.1 按照建立标准工作曲线的高效液相色谱-质谱分析条件,测定按 5.4 制备的高效液相色谱-质谱法测试试液,外标法定量。试液中目标化合物响应值应在标准曲线的线性范围内,超出标准工作曲线最大浓度点,用甲醇-乙腈溶液(9+1) (5.1.9)稀释后再进行测定。同时测定平行样和空白试液。

5.5.3.2 根据峰面积,从标准曲线上计算出相应六溴环十二烷含量。

5.5.4 结果计算

用数据分析系统或按式(1)分别计算样品中 α 、 β 、 γ 三种六溴环十二烷同分异构体的含量,计算结果扣除空白值,最终按式(2)表示为六溴环十二烷总量(α 、 β 、 γ 之和)。

$$X_i = \frac{(c_1 - c_0) \times V \times K}{m} \dots\dots\dots (1)$$

$$X = X_\alpha + X_\beta + X_\gamma \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- X_i ——样品中各六溴环十二烷同分异构体的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c_1 ——试液中六溴环十二烷同分异构体的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- c_0 ——空白试液中六溴环十二烷同分异构体的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——定容体积,单位为毫升(mL);
- K ——稀释倍数;
- m ——样品质量,单位为克(g)。

取两次测定结果的算术平均值作为六溴环十二烷的测定值,保留至小数点后一位,含量超过 1 000 mg/kg 保留至整数位。

5.5.5 方法回收率

本方法样品加标回收率为 75%~120%。

5.5.6 方法定量限

本方法对绝热制品中六溴环十二烷的三种同分异构体的定量限均为 5 mg/kg。

5.6 气相色谱-质谱法(GC-MS 法)

5.6.1 气相色谱-质谱参考测试条件

可根据仪器不同,选择最佳分析条件,气相色谱-质谱参考测试条件如下,谱图见附录 A:

- a) 毛细管色谱柱: DB-5MS, 15 m(柱长)×0.25 mm(内径)×0.1 μm (膜厚),或相当者;
- b) 进样口温度: 230 $^{\circ}\text{C}$;

- c) 升温程序:初始温度 150 ℃,保持 2 min;以 15 ℃/min 速率升至 280 ℃,保持 15 min;
- d) 载气:氮气(5.1.26),流速:1.0 mL/min;
- e) 接口温度:280 ℃;
- f) 电离方式:EI;
- g) 电离能量:70 eV;
- h) 离子源温度:230 ℃;
- i) 四极杆温度:150 ℃;
- j) 质量扫描方式:推荐选择离子监测(SIM)模式;
- k) 定性离子(m/z):239、319、561、563;定量离子(m/z):239;
- l) 进样方式:不分流进样;
- m) 进样量:1 μ L;
- n) 溶剂延迟时间:4 min。

5.6.2 标准工作曲线的绘制

按照 5.6.1 的参考测试条件,先测定气相色谱-质谱用标准工作溶液,绘制工作曲线。以定量离子峰面积和浓度绘制标准工作曲线,标准工作曲线的线性相关系数应不小于 0.990。

5.6.3 试液测定

5.6.3.1 按建立标准工作曲线的仪器条件,测定按 5.4 制备的气相色谱-质谱法测试溶液,外标法定量。试液中目标化合物响应值应在标准曲线的线性范围内,超出标准工作曲线最大浓度点,用丙酮-正己烷溶液(1+1)(5.1.8)稀释后再进行测定。同时测定平行样和空白试液。

5.6.3.2 根据峰面积,从标准曲线上计算出六溴环十二烷的含量。

5.6.4 结果计算

按式(3)计算样品中六溴环十二烷含量:

$$X = \frac{(c_2 - c_{01}) \times V \times K}{m} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- X ——样品中六溴环十二烷含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c_2 ——试液中六溴环十二烷含量,单位为毫克每升(mg/L);
- c_{01} ——空白试液中六溴环十二烷含量,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——定容体积,单位为毫升(mL);
- K ——试液稀释倍数;
- m ——试样质量,单位为克(g)。

取两次测定结果的算术平均值作为六溴环十二烷的测定值,保留至小数点后一位,含量超过 1 000 mg/kg 时保留至整数位。

5.6.5 回收率

本方法对绝热制品中六溴环十二烷的样品加标回收率为 75%~120%。

5.6.6 定量限

本方法对绝热制品中六溴环十二烷的定量限为 10 mg/kg。

5.6.7 精密度

在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值不应超过算数平均值的 10%。

5.7 测试报告

测试报告至少应给出以下内容：

- a) 样品名称、样品的来源及描述；
- b) 采用的标准、方法；
- c) 测试结果；
- d) 试验中观察到的异常现象；
- e) 试验日期。



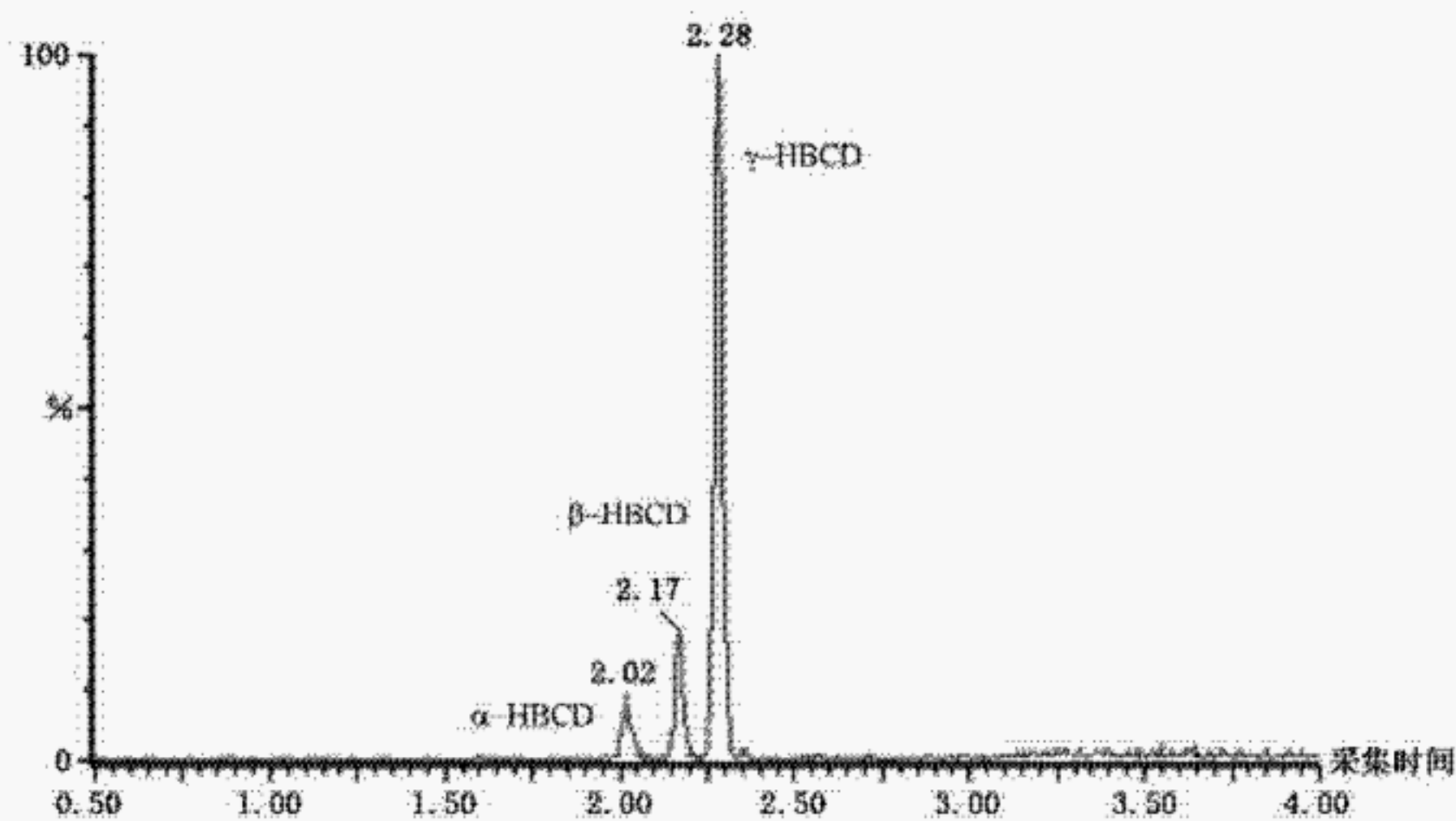
附录 A

(资料性)

HPLC-MS 法和 GC-MS 法测定六溴环十二烷标准工作溶液的谱图

A.1 六溴环十二烷(α 、 β 、 γ)标准工作溶液的 HPLC-MS 谱图

六溴环十二烷的 HPLC-MS 谱图见图 A.1。

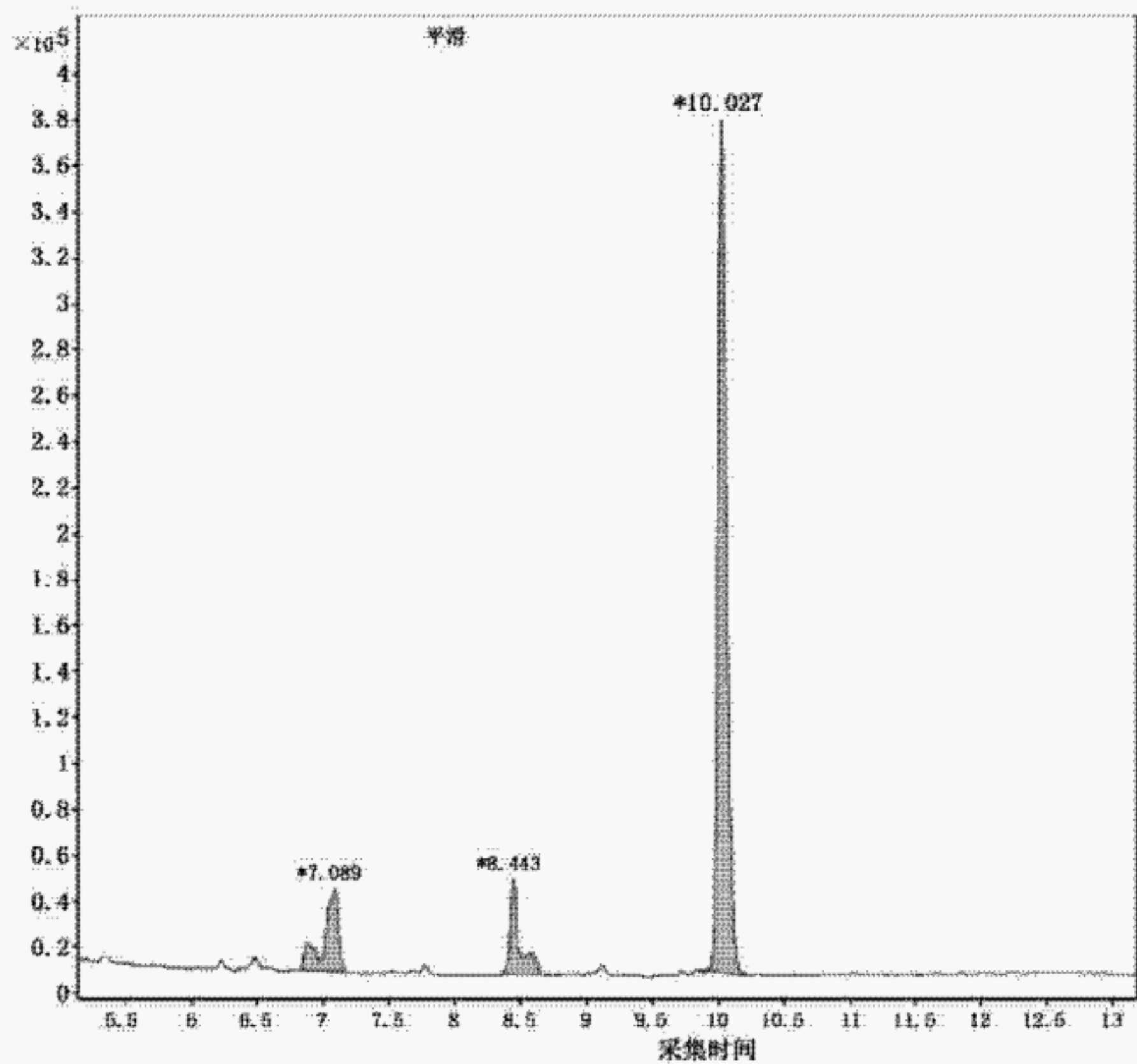


注： α -HBCD 出峰时间 2.02 min、 β -HBCD 出峰时间 2.17 min、 γ -HBCD 出峰时间 2.28 min。

图 A.1 六溴环十二烷(α 、 β 、 γ)标准工作溶液的 HPLC-MS 谱图

A.2 六溴环十二烷标准工作溶液的 GC-MS 谱图

六溴环十二烷的 GC-MS 谱图见图 A.2。



注：7.089 min、8.443 min 为离子碎片峰，10.027 min 为 HBCD 主峰，绘制标准曲线和结果计算时使用第三个峰。

图 A.2 六溴环十二烷标准工作溶液的 GC-MS 谱图