

中华人民共和国国家标准

GB/T 39560.12—2024/IEC 62321-12:2023

电子电气产品中某些物质的测定 第 12 部分：气相色谱-质谱法同时 测定聚合物中的多溴联苯、多溴 二苯醚和邻苯二甲酸酯

Determination of certain substances in electrotechnical products—
Part 12: Simultaneous determination of polybrominated biphenyls,
polybrominated diphenyl ethers and phthalates in polymers by gas
chromatography-mass spectrometry

(IEC 62321-12:2023, IDT)

2024-06-29 发布

2024-10-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言 III

引言 IV

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义、缩略语..... 1

4 原理 3

5 试剂和材料 3

6 仪器设备 3

7 制样 4

8 试验步骤 4

9 分析物浓度计算 9

10 精确度 11

11 质量保证和控制 12

12 检测报告 15

附录 A（资料性） 不同萃取剂的萃取效率实例 16

附录 B（资料性） 不同循环次数的萃取效率实例 17

附录 C（资料性） 气相色谱质谱图 18

附录 D（资料性） 各目标化合物的质谱图 19

附录 E（资料性） 国际实验室间比对 12(IIS12)的统计结果 26

参考文献 27

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。

本文件是 GB/T 39560《电子电气产品中某些物质的测定》的第 12 部分。GB/T 39560 已经发布了以下部分：

- 第 1 部分：介绍和概述；
- 第 2 部分：拆解、拆分和机械制样；
- 第 3-1 部分：X 射线荧光光谱法筛选铅、汞、镉、总铬和总溴；
- 第 4 部分：CV-AAS、CV-AFS、ICP-OES 和 ICP-MS 测定聚合物、金属和电子件中的汞；
- 第 5 部分：AAS、AFS、ICP-OES 和 ICP-MS 法测定聚合物和电子件中镉、铅、铬以及金属中镉、铅的含量；
- 第 6 部分：气相色谱-质谱法(GC-MS)测定聚合物中的多溴联苯和多溴二苯醚；
- 第 7-1 部分：六价铬 比色法测定金属上无色和有色防腐镀层中的六价铬[Cr(VI)]；
- 第 7-2 部分：六价铬 比色法测定聚合物和电子件中的六价铬[Cr(VI)]；
- 第 8 部分：气相色谱-质谱法(GC-MS)与配有热裂解/热脱附的气相色谱-质谱法(Py/TD-GC-MS)测定聚合物中的邻苯二甲酸酯；
- 第 12 部分：气相色谱-质谱法同时测定聚合物中的多溴联苯、多溴二苯醚和邻苯二甲酸酯。

本文件等同采用 IEC 62321-12:2023《电工产品中某些物质的测定 第 12 部分：气相色谱-质谱法同时测定聚合物中的多溴联苯、多溴二苯醚和邻苯二甲酸酯》。

本文件还做了下列编辑性修改：

- 为了与我国现有标准系列一致，将标准名称改为《电子电气产品中某些物质的测定 第 12 部分：气相色谱-质谱法同时测定聚合物中的多溴联苯、多溴二苯醚和邻苯二甲酸酯》；
- 更改了 IEC 原文的勘误，将 11.2 e) 中的“用 5 个校准点的结果(根据表 5)”更改为“用 5 个校准点的结果(根据表 6)”。

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。

本文件由全国电工电子产品与系统的环境标准化技术委员会(SAC/TC 297)提出并归口。

本文件起草单位：工业和信息化部电子第五研究所、中国电子技术标准化研究院、广东产品质量监督检验研究院、北京工业大学、中认英泰检测技术有限公司、深圳市虹彩检测技术有限公司、上海华测品标检测技术有限公司、广州禾信仪器股份有限公司、深圳普瑞赛思检测技术有限公司、内蒙古工业大学、中国家用电器研究院、青岛海尔质量检测有限公司、岛津企业管理(中国)有限公司、深圳市计量质量检测研究院、通标标准技术服务有限公司、中检集团南方测试股份有限公司、中国计量科学研究院、中国信息通讯研究院、中兴通讯股份有限公司、华为终端有限公司、京东方科技集团股份有限公司、深圳职业技术大学。

本文件主要起草人：黄秋鑫、熊松松、丑天姝、孙秀敏、陈满英、高坚、高学金、黄胜明、陈利娟、司菲斐、李金文、宋西玉、冯岸红、齐咏生、许辉勇、李宪彬、马秀梅、郭晓婷、曹炎鑫、吕姗、宋善军、马萍、幸苑娜、鲁科、王显、卢春阳、焦文亮、于湛。

引 言

GB/T 39560《电子电气产品中某些物质的测定》是用于电子电气产品有害物质管控的基础性和通用性的标准。GB/T 39560 拟由以下部分构成。

- 第 1 部分：介绍和概述。目的在于确定电子电气产品中某些物质测定的介绍和概述。
- 第 2 部分：拆解、拆分和机械制样。目的在于确定电子电气产品中某些物质测定的拆解、拆分和机械制样方法。
- 第 3-1 部分：X 射线荧光光谱法筛选铅、汞、镉、总铬和总溴。目的在于确定电子电气产品中铅、汞、镉、总铬和总溴的 X 射线荧光光谱筛选方法。
- 第 3-2 部分：燃烧-离子色谱法(C-IC)筛选聚合物和电子件中的氟、氯和溴。目的在于确定电子电气产品中聚合物和电子件中的氟、氯和溴的筛选方法。
- 第 3-3 部分：配有热裂解/热脱附的气相色谱质谱法(Py/TD-GC-MS)筛选聚合物中的多溴联苯、多溴二苯醚和邻苯二甲酸酯。目的在于确定电子电气产品中聚合物中的多溴联苯、多溴二苯醚和邻苯二甲酸酯的筛选方法。
- 第 3-4 部分：配有紫外检测器的高效液相色谱法(HPLC-UV)、薄层色谱法(TLC)和热解析质谱法(TD-MS)筛选聚合物中的邻苯二甲酸酯。目的在于确定电子电气产品中聚合物中的邻苯二甲酸酯的筛选方法。
- 第 4 部分：CV-AAS、CV-AFS、ICP-OES 和 ICP-MS 测定聚合物、金属和电子件中的汞。目的在于确定电子电气产品中聚合物、金属和电子件中汞的测定方法。
- 第 5 部分：AAS、AFS、ICP-OES 和 ICP-MS 法测定聚合物和电子件中的镉、铅、铬以及金属中镉、铅的含量。目的在于确定电子电气产品中聚合物和电子件中的镉、铅、铬以及金属中镉、铅的含量的测定方法。
- 第 6 部分：气相色谱-质谱仪(GC-MS)测定聚合物中的多溴联苯和多溴二苯醚。目的在于确定电子电气产品中聚合物中的多溴联苯和多溴二苯醚的测定方法。
- 第 7-1 部分：六价铬 比色法测定金属上无色和有色防腐镀层中的六价铬[Cr(VI)]。目的在于确定电子电气产品中金属上无色和有色防腐镀层中的六价铬[Cr(VI)]的测定方法。
- 第 7-2 部分：六价铬 比色法测定聚合物和电子件中的六价铬[Cr(VI)]。目的在于确定电子电气产品中聚合物和电子件中的六价铬[Cr(VI)]的测定方法。
- 第 8 部分：气相色谱-质谱法(GC-MS)与配有热裂解/热脱附的气相色谱-质谱法(Py/TD-GC-MS)测定聚合物中的邻苯二甲酸酯。目的在于确定电子电气产品中聚合物中的邻苯二甲酸酯的测定方法。
- 第 9 部分：气相色谱质谱法(GC-MS)测定聚合物中的六溴环十二烷。目的在于确定电子电气产品中聚合物中的六溴环十二烷的测定方法。
- 第 10 部分：气相色谱质谱法(GC-MS)测定聚合物和电子件中的多环芳烃(PAHs)。目的在于确定电子电气产品中聚合物和电子件中的多环芳烃(PAHs)的测定方法。
- 第 11 部分：气相色谱质谱法(GC-MS)和液相色谱质谱法(LC-MS)测定聚合物中的三(2-氯乙基)磷酸酯(TCEP)。目的在于确定电子电气产品中聚合物中的三(2-氯乙基)磷酸酯(TCEP)的测定方法。
- 第 12 部分：气相色谱-质谱法同时测定多溴联苯、多溴二苯醚和邻苯二甲酸酯。目的在于确定一种适用于同时测定电子电气产品中多溴联苯、多溴二苯醚和邻苯二甲酸酯的技术方法。

- 第 13 部分：液相色谱二极管阵列检测法(LC-DAD)、液相色谱质谱法(LC-MS)和液相色谱二级质谱法(LC-MS/MS)测定聚合物中的双酚 A(BPA)。目的在于确定电子电气产品中聚合物中的双酚 A(BPA)的测定方法。
- 第 14 部分：气相色谱-负化学离子源质谱法(GC-NCI-MS)测定短链氯化石蜡(SCCP)和中链氯化石蜡(MCCP)。目的在于确定电子电气产品中短链氯化石蜡(SCCP)和中链氯化石蜡(MCCP)的测定方法。
- 第 15 部分：气相色谱-质谱法(GC-MS)和液相色谱质谱法(LC-MS)测定聚合物中的四溴双酚 A(TBBPA)。目的在于确定电子电气产品中聚合物中的四溴双酚 A(TBBPA)的测定方法。

电子电气产品中某些物质的测定
第 12 部分：气相色谱-质谱法同时
测定聚合物中的多溴联苯、多溴
二苯醚和邻苯二甲酸酯

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法律规定。

1 范围

GB/T 39560 的本部分文件描述了使用气相色谱-质谱法测定电子电气产品聚合物中多溴联苯(PBB)、多溴二苯醚(PBDE)和四种邻苯二甲酸酯[邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)]的标准技术方法。

本文件采用超声波辅助萃取方法对样品中 PBB、PBDE、DIBP、DBP、BBP、DEHP 同时进行萃取。

气相色谱-质谱法(GC-MS)是同时定量测定 PBB、PBDE、DIBP、DBP、BBP、DEHP 的标准方法，测定范围为 25 mg/kg 至 2000 mg/kg。

这种测试方法已经通过测试聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、丙烯酸橡胶(ACM)、聚苯乙烯(PS)、聚氨酯(PU)和聚乙烯(PE)等材料进行评估。

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 39560.1—2020 电子电气产品中某些物质的测定 第 1 部分：介绍和概述(IEC 62321-1:2013, IDT)

IEC 62321-2 电子电气产品中某些物质的测定 第 2 部分：拆解、拆分和机械制样(Determination of certain substances in electrotechnical products—Part 2: Disassembly, disjointment and mechanical sample preparation)

注：GB/T 39560.2—2020 电子电气产品中某些物质的测定 第 2 部分：拆解、拆分和机械制样(IEC 62321-2:2013, IDT)

3 术语和定义、缩略语

3.1 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1.1

同时测定 simultaneous determination

使用相同的分析和检测程序来确定不同类别的分析物。

注：包括(但不限于)预处理、萃取、净化和检测。

3.1.2

超声波辅助萃取 ultrasonic-assisted extraction

使用超声波萃取技术加快萃取剂对样品基体中分析物质的萃取速度(萃取剂不溶解样品基体),从而提高萃取效率,比如在超声水浴锅中。

3.1.3

校准物 calibrant

校准物质

用于建立关于分析物浓度和仪器响应的关系(校准曲线),含有已知且稳定的待测分析物浓度的固态或液态的物质。

[来源:GB/T 39560.8—2021,3.1.3]

3.1.4

工业混合物 technical mixture

商业产品(比如阻燃剂),为工业用途而制造,其纯度不像单个高纯度校准标准物质那样被明确规定。

[来源:GB/T 39560.6—2020 3.1.2]

3.2 缩略语

下列缩略语适用于本文件。

ABS:丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(Acrylonitrile butadiene styrene)

ACM:丙烯酸酯橡胶(Acrylate rubber)

BBP:邻苯二甲酸丁基苄酯(Benzyl butyl phthalate)

BDE:溴化二苯醚(Brominated diphenyl ether)

BSA:双(三甲基硅基)乙酰胺[Bis(trimethylsilyl)acetamide]

BSTFA:双(三甲基硅)三氟乙酰胺[N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide]

CCC:持续校准检查(Continuing calibration check standard)

DBOFB:4,4'-二溴八氟联苯[(4,4'-dibromooctafluorobiphenyl)(n)]

DBP:邻苯二甲酸二正丁酯(Di-n-butyl phthalate)

Deca-BB:十溴联苯(Decabromobiphenyl)

Deca-BDE:十溴二苯醚(Decabromodiphenyl ether)

DEHP:邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯[Di-(2-ethylhexyl) phthalate]

DIBP:邻苯二甲酸二异丁酯(Di-isobutyl phthalate)

DMDCS:二甲基二氯硅烷(Dimethyldichlorosilane)

EI:电子电离(Electron ionization)

EPA:美国环境保护署(U.S. Environmental Protection Agency)

GC-MS:气相色谱-质谱仪(Gas chromatography-mass spectrometry)

IS:内标物(Internal standard)

IUPAC:国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry)

LOD:检出限(Limit of detection)

LOQ:定量限(Limit of quantification)

MDL:方法检出限(Method detection limit)

PBB:多溴联苯(Polybrominated biphenyl)

PBDE:多溴二苯醚(Polybrominated diphenyl ether)

PE:聚乙烯(Polyethylene)

PP:聚丙烯(Polypropylene)
PS:聚苯乙烯(Polystyrene)
PTFE:聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene)
PTV:程序温控汽化(Programmed temperature vaporising)
PU:聚氨酯(Polyurethane)
PVC:聚氯乙烯(Polyvinylchloride)
QC:质量控制(Quality control)
RSD:相对标准偏差(Relative standard deviation)
SIM:选择离子监测(Selected ion monitoring)
TICS:质谱确定的化合物(Tentatively identified compounds)

4 原理

聚合物中不同种类的化合物,如 PBB、PBDE、BBP、DBP、DEHP 和 DIBP 等,通过超声辅助同时萃取,然后采用气相色谱-质谱仪(GC-MS)的全扫描模式和(或)单(或“选择”)离子监测(SIM)模式进行定性和定量分析。

5 试剂和材料

所有化学试剂在使用前应进行污染和空白值测试:

- a) 正己烷(色谱纯或以上);
- b) 丙酮(色谱纯或以上);
- c) 丙酮/正己烷(1 : 1,V/V);
- d) 甲苯(色谱纯或以上);
- e) 氦气[纯度大于 99.999%(体积分数)];
- f) 工业混合物 BDE-209;BDE-209~96.9%和 BDE-206~1.5%溶液;
- g) 校准物:见 8.4;
- h) 标记物和内标物:
 - 按照 8.2.1 a)、8.5.2 和 8.5.3 用于监测分析物回收率的标记物,例如 DBOFB (4,4'-二溴八氟联苯)(n)、邻苯二甲酸二丁酯-3,4,5,6-d₄ 或邻苯二甲酸二(2-乙基己基)-3,4,5,6-d₄;
 - 按照 8.2.1 b)、8.2.3 和 8.5.4 要求使用内标物修正进样误差,例如蒎-d₁₀或 CB 209 (2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十氯联苯)。

建议将氘替代的分析物作为标记物和内标物。对于高质量的多溴二苯醚,推荐使用¹³C 标记的九溴二苯醚和¹³C 标记的十溴二苯醚。若其他标准物质被验证具有可接受的空白、回收率和精密度,也可作为标记物和内标物使用。

6 仪器设备

使用以下设备进行分析。

- a) 分析天平,精确至 0.000 1 g。
- b) 容量瓶,1 mL、5 mL、10 mL、25 mL、100 mL。
- c) 超声波清洗器,450 W,40 kHz,体积 10 L 或者相当。

注 1：超声功率和频率越低、水浴体积越大，会影响萃取效率。萃取效率的验证见附录 B。

- d) 带有聚四氟乙烯螺帽的离心管(用于萃取,10 mL)。
- e) 离心机,转速不小于 5 000 r/min。
- f) 去活进样口衬管(用于 GC-MS)。
- g) 铝箔。

注 2：也能使用本文件中试验步骤所述的棕色或琥珀色的容器。

- h) 微升注射器或自动移液管。
- i) 巴斯德吸管。
- j) 带 100 μ L 玻璃衬管和 PTFE 衬垫的 1.5 mL 样品小瓶或根据分析系统选择合适的样品容器,如程序正文所示,应使用棕色或琥珀色的容器。
- k) 微型振荡器(已知的如漩涡器或漩涡混合器)。
- l) 使用带毛细管柱连接质谱检测器(电子电离,EI)的气相色谱用于分析。质谱检测器应能够执行选择性离子监测并具有至少 1 000 m/z 的较高质量数范围。需要高质量范围才能明确识别十溴二苯醚和九溴二苯醚。宜使用自动进样器以确保重复性。
- m) 对 PBB、PBDE 和邻苯二甲酸酯化合物[见 8.3 a)]有足够分离效率的约 15 m 长的色谱柱。
- n) 0.45 μ m 聚四氟乙烯滤膜。
- o) 预清洗过的滤纸,使用丙酮/正己烷[见第 5 章 c)]作为萃取剂,按照 8.2.2 d) 进行三次循环预萃取,在低于 45 $^{\circ}$ C 的环境空气中自然风干。

7 制样

应符合 IEC 62321-2 的要求,除非另有说明(例如“使用镊子”),推荐使用液氮冷却的低温研磨。在萃取前,应将样品研磨并通过 500 μ m 的筛子。否则,样品应切成小于 1 mm \times 1 mm。

8 试验步骤

8.1 分析的一般说明

应遵循以下注意事项:

为了降低空白值,应确保所有玻璃器皿的清洁度,并将玻璃器皿和玻璃棉在 450 $^{\circ}$ C 的条件下去活至少 30 min(不包括容量瓶)。

为避免萃取和分析过程中紫外线对多溴二苯醚的分解和/或脱溴,应使用由棕色或琥珀色玻璃制成的玻璃器皿保存萃取液。

注:如果没有棕色或琥珀色玻璃器皿,也能用铝箔包裹遮光。

8.2 样品制备

8.2.1 储备溶液

应准备下列储备溶液:

- a) 标记物(用于监控分析物回收率):在有机溶剂中浓度为 1 000 μ g/mL[例如,正己烷中 DBOFB,邻苯二甲酸二丁酯-3,4,5,6- d_4 或邻苯二甲酸二(2-乙基己基)3,4,5,6- d_4];
- b) 内标物(校正进样误差):在有机溶剂中浓度为 1 000 μ g/mL(例如,正己烷中 CB 209,蒎- d_{10} 或苯甲酸苄酯);
- c) 多溴联苯(PBB)溶液:在有机溶剂中浓度为 100 μ g/mL(例如,甲苯);

- d) 多溴二苯醚(PBDE)溶液:在有机溶剂中浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ (例如,甲苯);
- e) 邻苯二甲酸酯(DIBP、DBP、BBP 和 DEHP)溶液:在有机溶剂中浓度为 1 000 $\mu\text{g/mL}$ (例如,正己烷);
- f) PBB、PBDE 和邻苯二甲酸酯的基体加标溶液:如表 1 所示,有机溶剂(如正己烷)中含有 5 种校准同系物标准物质,其中 1 mL 基体加标溶液包括 5 种分析物,每个浓度都为 10 $\mu\text{g/mL}$,相当于在基体中加标量为 10 μg [见 11.2 b)]。

表 1 基体加标溶液

PBDE 同系物数量		PBB 同系物数量		邻苯二甲酸酯类数量
一至五溴	1	一至五溴	1	1
六至十溴	1	六至十溴	1	

一到十溴联苯(PBB)和一到十溴二苯醚(PBDE)的所有溴化物应包含在 PBB 和 PBDE 储备溶液中(见 8.4)。若可达到 8.5.4 中给定的标准溶液浓度,则可使用其他储备溶液浓度。所有标准溶液在使用前应储存在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度以下。

8.2.2 萃取

萃取样品应遵循以下步骤。

- a) 称取 100 mg \pm 10 mg 样品于离心管中[见第 6 章 d)],精确至 0.1 mg。样品也用预先清洗过的滤纸[见第 6 章 o)]包裹,用于分离上清液,避免萃取后离心[见 8.2.2 e)]。这样,离心管就可用其他玻璃容器代替,使样品浸泡在玻璃容器中[见 8.2.2 b)]。

- b) 移取约 4 mL 丙酮/正己烷[见第 5 章 c)]于离心管中,摇晃片刻使样品浸泡。

注 1: 不同的萃取剂有不同的萃取效率(见附录 A)。

- c) 加入 25 μL 标记物(1 000 $\mu\text{g/mL}$)[见 8.2.1 a)]。

- d) 然后在超声波水浴中萃取 15 min[见第 6 章 c)],超声波水浴的温度不应高于 40 $^{\circ}\text{C}$ 。萃取过程中水浴温度通常保持在 40 $^{\circ}\text{C}$ 以下。温度控制可通过添加冰袋或改变水浴中的水来实现。萃取过程中,超声浴中的水位宜高于管内的萃取液位。

警示——由于有机溶剂在密封管中的挥发,浴缸温度过高可能会造成危险。

- e) 将离心管放于 5 000 r/min 条件下离心 5 min。取上清液于 25 mL 的容量瓶中。

- f) 重复 b)、d)和 e)两次,所有的上清液倒入同一个 25 mL 的容量瓶中。

注 2: 萃取循环次数不足将导致分析物的回收率较低。见附录 B。

- g) 使用萃取溶剂将容量瓶定容至标记处。

8.2.3 加入内标物(IS)

分别移取 1 mL 样品溶液和标准溶液至 1 mL 样品瓶中。将 20 μL 内标物溶液(见 8.5.3)加入小瓶中并盖上小瓶。用手摇动小瓶几次进行混合。

将 1 μL 样品溶液注入 GC-MS,并根据 8.3 中描述的参数进行分析。

8.3 仪器参数

优化特定的 GC-MS 系统可能需要不同的条件,以实现所有校准同系物的有效分离,并满足质量控制(QC)和检测限(LOD)的要求。以下参数已被发现是合适的,并作为示例提供(分别见附录 C 和附录 D 中的色谱图和质谱图)。

- a) 色谱柱:非极性(苯基亚芳基聚合物,相当于 5% 苯基-甲基聚硅氧烷),长度 15m;内径

0.25 mm;膜厚度 0.1 μm。本方法中注明的 GC 条件下,应使用高温色谱柱(最高为 400 ℃)。

- b) 可使用 PTV(程序升温),冷柱,分流/不分流进样器或类似的进样系统;
也可建议使用柱上注射器作为引入样品的另一种方式。这对八溴二苯醚和九溴二苯醚等大分子同系物的灵敏度更加有利。注意基体效应对灵敏度产生的影响。

- c) 进样衬管:4 mm 在底部带玻璃棉(去活)的单底锥形玻璃衬管。

注 1: 购买的去活进样衬管也能使用。如果无法实现 11.3 中的“PR-206”质量控制要求,这一点特别有用。化学去活化程序的一个例子如下:采取商业上可用的,工厂已经去活化过的衬管(底部带玻璃棉的分流/不分流单锥管)并将其浸入 5%二甲基二氯硅烷(DMDCS)的二氯甲烷或甲苯中 15 min。用镊子取出,沥干,再浸入 DMDCS 中,重复浸泡三次,以确保玻璃棉已被彻底覆盖和冲洗。再次将其沥干,并将残留物溶液吸干在干净的擦拭器上。将衬管浸入甲醇中 10 min 至 15 min,再次沥干/浸入三次。用挤压瓶内的甲醇冲洗它的内部和外部,然后用挤压瓶中的二氯甲烷冲洗。将衬管转移到用氮气吹扫的真空烘箱中,并在 110 ℃下干燥至少 15 min。只有干燥后才能使用。

- d) 载气:氦气[见第 5 章 e)],1.0 mL/min,恒定流量。
e) 柱温箱:100 ℃ 保持 2 min,20 ℃/min 升至 320 ℃保持 3 min。
f) 传输线温度:300 ℃。
g) 离子源温度:230 ℃。
h) 电离方法:电子电离(EI),70 eV。
i) 驻留时间:在 SIM 模式下为 50 ms。

注 2: 为了获得满意的多溴联苯、多溴二苯醚或邻苯二甲酸酯类色谱峰,需要对选择定量离子进行每秒 3 次~4 次扫描。这将为监测每个离子(m/z)提供适当的停留时间。扫描速率将使每个离子停留时间在 50 ms 的范围内。需要注意用默认的软件设置驻留时间为扫描速率的函数。用单离子检测扫描(SIM)模式分析多溴联苯和多溴二苯醚,质量数信息见表 2~表 4。这些被认为是合适的,并作为例子提供。

表 2 多溴联苯定性与定量离子质量数参考表

多溴联苯	定性离子	定量离子
一溴联苯	152 232 233	232
二溴联苯	152 310 312	312
三溴联苯	390 230 149	390
四溴联苯	470 310 308	310
五溴联苯	548 227 388	388
六溴联苯	628 468 308	468
七溴联苯	705 546 544	705
八溴联苯	785 546 707	785
九溴联苯	864 786 705	705
十溴联苯	943 783 781	783

表 3 多溴二苯醚定性与定量离子质量数参考表

多溴二苯醚	定性离子	定量离子
一溴二苯醚	250 248 141	248

表 3 多溴二苯醚定性与定量离子质量数参考表（续）

多溴二苯醚	定性离子	定量离子
二溴二苯醚	328 221 168	328
三溴二苯醚	406 248 139	406
四溴二苯醚	488 486 326	486
五溴二苯醚	564 406 404	564
六溴二苯醚	644 484 242	644
七溴二苯醚	722 562 455	562
八溴二苯醚	799 642 564	642
九溴二苯醚	880 721 719	721
十溴二苯醚	959 799 797	799

表 4 邻苯二甲酸酯类定性与定量离子质量数参考表

邻苯二甲酸酯	定性离子	定量离子
DIBP	149 57 104	149
DBP	149 223 205	149
BBP	149 91 296	149
DEHP	149 167 57	149

建议对每个样品使用总离子电流（“全扫描”）方法进行全扫描，以检查是否存在在校准中不存在的目标化合物（暂定化合物或 TICS）或 SIM 窗口中看不到的目标化合物。如果存在，通过总离子质谱图分析来确定色谱峰并确定化合物的类别（例如八溴联苯，五溴二苯醚等）。

8.4 校准物

标准物质溶液被用作校准物质。从一溴到十溴联苯（PBB）、一溴到十溴二苯醚（PBDE）和邻苯二甲酸酯的所有化合物都应包括在校准中。表 5 是已有适用于该分析的市售标准物质溶液的示例列表。

表 5 商业上可用的标准物质溶液示例

类别	化合物名称	CAS No.
多溴联苯	2-溴联苯	2052-07-5
	2,5-二溴联苯	57422-77-2
	2,4,6-三溴联苯	59080-33-0
	2,2',5,5'-四溴联苯	59080-37-4
	2,2',4,5',6-五溴联苯	59080-39-6
	2,2',4,4',6,6'-六溴联苯	59261-08-4
	2,2',3,4,4',5,5'-七溴联苯	67733-52-2
	八溴联苯混合物（七溴+八溴+九溴）	27858-07-7
	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯	69278-62-2
	十溴联苯	13654-09-6

表 5 商业上可用的标准物质溶液示例（续）

类别	化合物名称	CAS No.
多溴二苯醚	4-溴二苯醚	101-55-3
	4,4'-二溴二苯醚	2050-47-7
	3,3',4-三溴二苯醚	147217-80-9
	3,3',4,4'-四溴二苯醚	93703-48-1
	2,2',4,4',6-五溴二苯醚	189084-64-8
	2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	207122-15-4
	2,2',3,4,4',5,6-七溴二苯醚	189084-67-1
	2,2',3,4,4',5,5',6'-八溴二苯醚	337513-72-1
	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴二苯醚	63387-28-0
	十溴二苯醚	1163-19-5
邻苯二甲酸酯	邻苯二甲酸丁基苄酯	85-68-7
	邻苯二甲酸二正丁酯	84-74-2
	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	117-81-7
	邻苯二甲酸二异丁酯	84-69-5

8.5 校准

8.5.1 概述

只要有可能，样品和标准溶液使用的溶剂应相同，以避免任何潜在的溶剂影响。

应制定一条校准曲线，以进行定量分析。至少配制 5 个等浓度梯度的校准溶液。根据测定峰面积进行定量分析。每个校准曲线的线性回归拟合的相对标准偏差(RSD)应小于或等于线性校准函数的 15%。

注：线性回归校准是最合适的。在不能达到线性回归符合的要求[小于或等于 15%的相对标准偏差(RSD)]，如果其他统计处理方式(例如相关系数或曲线达到 0.995 或更好)证明能接受，也能使用多项式拟合。

8.5.2 PBB、PBDE、邻苯二甲酸酯和标记物(10 µg/mL)的混合储备溶液的配制

取 1.0 mL PBB[见 8.2.1 c)]和 PBDE[见 8.2.1 d)]的储备溶液(100 µg/mL)，100 µL 邻苯二甲酸酯[见 8.2.1 e)]储备溶液(1 000 µg/mL)和 100 µL 标记物[见 8.2.1 a)]标准储备液(1 000 µg/mL)置于 10 mL 容量瓶中并使用萃取溶剂定容至刻度。所有校准溶液在使用前宜储存在低于-10 °C 的温度下。

8.5.3 内标物溶液(100 µg/mL 的 CB 209，葱-d₁₀或苯甲酸苄酯)的配置

将 1.0 mL 内标物[见 8.2.1 b)]溶液(1 000 µg/mL)转移到 10 mL 容量瓶中，采用萃取溶剂[见第 5 章 c)]定容。所有校准溶液在使用前宜储存在低于-10 °C 的温度下。

8.5.4 校准溶液

下列校准溶液由 PBB、PBDE、邻苯二甲酸酯和标记物(见 8.5.2)配制而成。使用移液管将表 6 中所示的体积量放入到 1 mL 的容量瓶中并使用萃取溶剂定容。然后加入 20 µL 浓度为 100 µg/mL 内标物

溶液(见 8.5.3)。

对于十溴二苯醚,表 6 中建议的校准范围可作修改。在建立十溴二苯醚的校准曲线时,低浓度点可根据仪器的灵敏度设定。高浓度点可根据样品中通常检出的较高的十溴二苯醚含量(质量分数为 10%~12%)来确定。

表 6 多溴联苯、多溴二苯醚和邻苯二甲酸酯的校准溶液

编号	体积/ μL		每种分析物的浓度/(ng/mL)		
	多溴联苯+多溴二苯醚+ 邻苯二甲酸酯+标记物(μL) (10 $\mu\text{g/mL}$)见 8.5.2	CB 209, 蒎- d_{10} (100 $\mu\text{g/mL}$)见 8.5.3	多溴联苯和 多溴二苯醚	邻苯二甲酸酯	标记物
1	10	20	100	100	100
2	25	20	250	250	250
3	50	20	500	500	500
4	100	20	1 000	1 000	1 000
5	200	20	2 000	2 000	2 000
6	400	20	4 000	4 000	4 000
7	800	20	8 000	8 000	8 000

内标物用于修正进样误差。因此,通过 A/A_{IS} 对响应因子或比率进行评估。

按照 c/c_{IS} 对应响应 A/A_{IS} 绘制校准曲线。

用公式(1)进行线性回归:

$$\frac{A}{A_{\text{IS}}} = a \times \frac{c}{c_{\text{IS}}} + b$$

.....(1)

式中:

A ——校准溶液中多溴联苯、多溴二苯醚、邻苯二甲酸酯类或标记物的峰面积;

A_{IS} ——内标物的峰面积;

c ——每个同系物的多溴联苯、多溴二苯醚、邻苯二甲酸酯类或标记物的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

c_{IS} ——内标物的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

注 1: 当进样前加入到样品和校准物中的内标物及其浓度是一致时,通常操作中将内标物的浓度设定为 1 ng/mL 。

a ——校准曲线的斜率;

b ——截距。

注 2: 当使用线性回归不能满足曲线的相对标准偏差要求时,也能使用多项式(例如二次)回归,但要满足所有的质量控制要求。

9 分析物浓度计算

9.1 通则

只有检测到的多溴联苯和多溴二苯醚化合物应包括在总数中。

如果样品中没有检测到多溴二苯醚(或多溴联苯),总多溴二苯醚(或多溴联苯)应报告同系物中最高方法检测限值。例如,如果十溴联苯的方法检出限为 20 mg/kg ,而其他多溴联苯的方法检出限为

10 mg/kg,并且在样品中未检测到多溴联苯,则应将总多溴联苯报告为<20 mg/kg。

检测到的低于定量限(高于检出限)的分析物应使用检测分析物的定量限。例如,如果发现十溴联苯在检出限以上但是在定量限以下,且定量限为 60 mg/kg,而在样品中没有检测出其他的多溴联苯浓度在检出限以上,那么总的多溴联苯应报告为<60 mg/kg。

在 GC-MS 分析过程中,每个 PBB 和 PBDE 的异构体可能会给出不同的保留时间。分析应包括所有的异构体,而不仅仅是那些在标准溶液中的异构体,因为标准溶液中可能只含有多溴联苯和多溴二苯醚的一种异构体(见表 5)。

邻苯二甲酸酯浓度应单独计算。

9.2 计算

使用校准曲线对样品进行定量。通常使用仪器软件进行计算,也可使用拟合的校准曲线进行手工计算。通常在仪器方法中将 5 个校准浓度中的内标物校准浓度等级设置为 1。

对于线性拟合,方程采用公式(2)的形式:

$$y = ax + b \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- y ——样品中同系物的响应因子或比率(A/A_{IS});
- a ——依据公式(1)获得校准线的斜率;
- x ——仪器测定结果(c/c_{IS},其中通常 c_{IS}=1),单位为纳克每毫升(ng/mL)(萃取液中同系物的浓度);
- b ——截距。

对于二次拟合,方程采用公式(3)的形式:

$$y = a x^2 + bx + c \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- y ——样品中同系物的响应因子或比率(A/A_{IS});
- a 和 b ——对应最佳拟合的校准曲线常数;
- x ——仪器测定结果纳克每毫升(ng/mL)(萃取液中同系物的浓度);
- c ——截距。

公式(2)是线性公式形式,能改写为公式(4)的形式:

$$c = \left(\frac{A}{A_{IS}} - b\right) \times \left(\frac{c_{IS}}{a}\right) \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- c ——每种分析物或标记物的(中间)浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- A ——每个分析物或者标记物的峰面积;
- A_{IS} ——内标物的峰面积;
- c_{IS} ——内标物浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

注:当进样前加入到样品和校准物中的内标物及其浓度是一致时,通常将内标物的浓度设定为 1 ng/mL。

- a ——校准曲线的斜率;
- b ——截距。

当使用线性回归不能满足曲线的相对标准偏差要求时,可使用多项式(例如二次)回归,但要满足所有的质量控制要求。

如果样品中每种同系物的浓度超出各自的曲线线性范围,那么所准备的系列样品溶液应使各个同系物的浓度落在校准范围的中间。利用稀释因子对原分析浓度超出校准范围以外的同系物浓度进行定量计算。稀释因子可由稀释的最终体积除以原溶液体积得到,见公式(5):

$$D = \frac{V_f}{V_a} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

D ——稀释因子;

V_f ——稀释的最终体积,单位为毫升(mL);

V_a ——稀释前溶液体积,单位为毫升(mL)。

由于计算中需要考虑有机溶剂的体积、样品的质量和萃取液的体积及稀释因子,故公式(4)并不能得出最终浓度。单位 ng 转为 μg 的转换因子(F)也要考虑到计算中。样品中每种分析物或标记物的最终浓度可通过公式(6)来计算:

$$c_{\text{final}} = \left(\frac{A}{A_{\text{IS}}} - b \right) \times \frac{c_{\text{IS}}}{a} \times \frac{V}{m} \times F \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

c_{final} ——样品中多溴联苯,多溴二苯醚,邻苯二甲酸酯或某种标记物的每种同系物浓度,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

V ——最终萃取体积(25 mL);

A ——校准曲线的斜率;

b ——截距;

m ——样品质量,单位为克(g);

F ——ng 至 μg 的转换因子(1×10^{-3})。

计算示例[公式(6)]仅用于线性回归校准,如果使用多项式回归校准则需要单独计算。

所得结果为每种多溴联苯的总量(总的多溴联苯)和每种多溴二苯醚的总量(总的多溴二苯醚)。

多溴二苯醚总量或多溴联苯总量可由经确证的多溴二苯醚或多溴联苯的含量求和得。多溴联苯和多溴二苯醚的确证信息包括质量数、保留时间、离子修正比率。由于大部分机构关心的是多溴联苯和多溴二苯醚的总量,而非特定的某种同分异构体,因此,总的多溴联苯和多溴二苯醚不应仅仅局限于那些校准溶液中的标准物质。

校准溶液可用于确定相应溴化程度的多溴二苯醚和多溴联苯的平均响应因子,平均响应因子可用于计算在样品中检测到但在校准溶液中未检测到的其他同系物的浓度(例如,暂时确定的化合物或 TICS,见 8.3)。判定为 PBB 或 PBDE 的色谱峰进行自动积分是 GC-MS 痕量分析软件的常见功能。

通过加入内标物(CB 209,或葱- d_{10})[见 8.2.1 b)]的方法来定量萃取溶液中多溴联苯、多溴二苯醚和邻苯二甲酸酯(见 8.2.3)的含量,将溶液注入 GC-MS 中,测量分析物的峰面积和 CB 209 的峰面积,根据公式(4)和公式(6)计算分析物的浓度。标记物(DBOFB)[见 8.2.1 a)]的数据用于质量控制目的[见 11.2 d)],不用于计算样品中分析物浓度。

10 精确度

在相同的实验室,由相同的操作人员使用相同的设备,在相同的测试材料上短时间间隔内使用相同的方法得到两次独立的单一测试结果值,在表 7 的平均值范围内,其超过 5% 的情况下所获得的两次测试结果之间的绝对偏差,将不会超过由国际实验室间研究 12(IIS12)结果的统计分析所推导出的重复性极限 r 。

当在不同的实验室,由不同的操作人员,使用不同的设备,采用相同的方法对相同的测试材料,获得的两个单一的测试结果的数值,在表 7 所引用的数值范围内,其超过 5% 的情况下所获得的两次测试结果之间的绝对差异不会超过国际实验室间研究 12(IIS12)结果的统计分析得出的再现性极限 R 。

表 7 IIS12 的重复性和再现性

分析物	<i>v</i> mg/kg	<i>r</i> mg/kg	<i>R</i> mg/kg
PBBs	85	18	34
PBDEs	125	27	63
DEHP	753	137	386
PBDEs	1 094	204	550
DIBP	909	108	362
DBP	934	109	410
BBP	880	161	377
DEHP	1 022	198	398
PBBs	2 326	248	749
PBDEs	1 773	227	663
DIBP	740	91	394
DBP	745	99	439
BBP	901	119	423
DEHP	860	138	362
说明： <i>v</i> ——期望值,单位为毫克每千克(mg/kg)； <i>r</i> ——重复性极限； <i>R</i> ——再现性极限。 注：支撑数据见附录 E。			

11 质量保证和控制

11.1 分辨率

应至少每年(或在仪器参数发生任何变化时)分析一次含内标物的 5 μg/mL 工业十溴二苯醚混合溶液(含 BDE-209 ~ 96.9 % 和 BDE-206 ~ 1.5 %),以确认 GC-MS 系统和仪器参数是否适合在含有 BDE-209 的情况下准确定量九溴二苯醚的含量,证实同系物没有发生降解。测量进样溶液中 BDE-206 和 BDE-209 的浓度(μg/mL)后,可按照公式(7)对 206/(206+209)百分比(PR-206)进行计算。

$$PR = \frac{c_A}{c_A + c_B} \times 100$$

..... (7)

式中：
PR ——百分比,“PR-206”；
c_A ——BDE-206 测定浓度,单位为微克每毫升(μg/mL)；
c_B ——BDE-209 测定浓度,单位为微克每毫升(μg/mL)。

表 8 给出一个计算示例。

表 8 计算示例

BDE 同系物	理论进样浓度 μg/mL	测量的浓度 μg/mL	PR-206 %
BDE-209	4.845	5.200	(0.107/5.307) × 100 = 2.01
BDE-206	0.076	0.107	
总 量		5.307	

进样中计算的 PR-206 值小于 4.0 是可接受的且可进行样品测试。计算的 PR-206 值大于 4.0 是不可接受的,若不对条件进行调整,就不能对样品进行测试。有效的调整方法包括进样衬管的更换、降低进样口温度、降低柱箱温度和分析时间等。如果仪器参数改变,则应重新确定检出限(LOD)。

11.2 性能

质量控制采取以下步骤。

- a) 每一批样品都应用一个相同萃取处理程序的试剂空白。试剂空白仅包括根据 8.2.2 通过整个萃取程序萃取的溶剂。方法空白中的任何分析物的浓度应小于每个化合物的方法检出限(见 11.3)。
- b) 根据样品量的大小,每批样品或每十个样品中应至少做一个含有 10 μg 每种分析物的基体加标溶液[见 8.2.1 f)]。用公式(8)计算:

$$R = \frac{c_m - c}{c_s} \times 100 \dots\dots\dots (8)$$

式中:

- R —— 每种分析物的回收率, %;
- c_m —— 基体加标样品中每种分析物的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- c —— 原始样品中每种分析物的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- c_s —— 加标溶液中每种分析物的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL)。

表 9 为 IIS12 的回收率结果。每种分析物的回收率应在 80%到 120%。每个基体加标回收率应予以记录并可追溯,以确定在分析中可能出现的基体效应。

表 9 IIS12 的平均值、回收率和相对标准差

分析物	<i>m</i> mg/kg	<i>v</i> mg/kg	<i>m/v</i> %	RSD %
PBBs	82	85	97	14.7
PBDEs	131	125	104	16.6
DEHP	759	753	101	17.9
PBDEs	1 083	1 094	99	17.7
DIBP	837	909	92	15.2
DBP	861	934	92	16.7
BBP	870	880	99	15.2

表 9 IIS12 的平均值、回收率和相对标准差（续）

分析物	<i>m</i> mg/kg	<i>v</i> mg/kg	<i>m/v</i> %	RSD %
DEHP	956	1 022	94	14.7
PBBs	2 367	2 326	102	18.0
PBDEs	1 749	1 773	99	17.1
DIBP	774	740	105	17.9
DBP	803	745	108	19.2
BBP	944	901	105	15.7
DEHP	880	860	102	14.5
<p>说明：</p> <p><i>m</i> ——测试结果的一般平均值，单位为毫克每千克(mg/kg)；</p> <p><i>v</i> ——期望值，单位为毫克每千克(mg/kg)；</p> <p><i>m/v</i> ——回收率，%；</p> <p>RSD ——IIS12 结果的相对标准偏差。</p> <p>注：支撑数据见附录 E。</p>				

- c) 每运行第十个样品和在每批样品的最后，分析一个连续校准核查标准物(CCC)。CCC 是一种未经过萃取的中间校准物，作为样品进行分析。每种分析物的回收率应要在 80%~120%。如果 CCC 标准物的任何分析物的回收率不在范围内，则 CCC 标准物宜在 12 h 内重新注入并测试。如果再次注入的 CCC 标准物后回收率仍然不在范围内，停止样品分析并进行系统维护，使它恢复至最佳分析条件。符合要求的 CCC 标准物之前测试的样品可出具报告，不符合要求的 CCC 标准物后的所有样品需要重新制作校准曲线进行分析。
- d) 需要监控每个样品的标记物回收率。标记物回收率(%)用公式(9)计算：

$$SR = \frac{m_s}{25 \mu\text{g}} \times 100 \dots\dots\dots (9)$$

- 式中：
- SR ——标记物回收率，%；
- m_s* ——最终样品溶液中测量的标记物的总质量，单位为微克(μg)。
- 可接受的回收率应在 70%~130%。如果任何样品的标记物回收率落在这个限值外，样品应重新分析。如果重新分析后，标记物回收率仍不在这个限值范围内，则样品应重新萃取并分析。
- e) 用 5 个校准点的结果(根据表 6)，计算内标物的平均响应值(峰面积)。每个样品的内标物(IS)响应应在分析过程中进行监控并与平均值比较。如果分析过程中内标物响应低于 50%或高于 150%，则样品结果不在质量控制范围内，应重新进行分析。如果内标物响应仍然在范围之外，核查平行样的结果。如果两个都落在范围外且偏离方向相同，则报告数据受到基体效应影响，数据可疑。
- f) 为了确保没有样品间的分析物残留，推荐每次进样运行一个试剂空白。当分析含有高浓度的分析物或潜在干扰溴化阻燃剂或邻苯二甲酸酯的样品时，这一点尤为重要。如果没有检查仪器是否受到污染，会导致分析结果偏高。建议溶液可加入少量硅烷化试剂(BSA,BSTFA)以

维持进样衬管的惰性。

- g) 具有与 BDE-209 和 BDE-206 相对应的特征离子分析物的保留时间应和 BDE-209 和 BDE-206 标准溶液的保持在 ± 20 s 内,并且 BDE-209 和 BDE-206 之间相应的保留时间差应小于校准溶液中所使用的 BDE-209 和 BDE-206 标准之差的 130%,以便确认其为 BDE-209 或 BDE-206。在此范围之外出的峰将不能识别为 BDE-209 或 BDE-206。(含有十溴二苯醚的样品将以 BDE-206 为主要的九溴二苯醚。)对于其他分析物,具有与每种邻苯二甲酸酯相对应的特征离子的保留时间应在校准溶液中分析物特征离子保留时间的 $\pm 1\%$ 内。使用保留时间作为确认分析物是一种被广泛接受的做法。

11.3 检出限(LOD)或方法检出限(MDL)和定量限(LOQ)

在进行测试之前,以及每次方法或仪器类型发生重大变化时,应对检出限(LOD)或方法检出限(MDL)进行确认。LOD 或 MDL 最好是通过整个测试程序(包括萃取),对低水平或强化的样品基体(如塑料)进行重复的、独立的测量来确定。进行这种分析,应至少进行 6 次重复分析,且分析物浓度至少为估计的 LOD 或 MDL 的 3 倍~5 倍。一个完整测试的最终 LOD 或 MDL 是通过将重复测试样品的标准偏差乘以适当的因子来确定的。IUPAC 建议最少 6 次重复测试的系数为 3,而 EPA 使用单侧置信区间,因子为选择重复测试次数和置信水平下 t 分布值(例如,6 次重复的 $t = 3.36$,置信度为 99%)。

- 粉碎约 2 g 不含分析物或其他可能干扰分析的化合物的合适聚合物。
- 称出 100 mg 研磨好的聚合物,将其放入一个新的萃取管(离心管)中。重复此步骤 6 次。
- 在离心管中加入 5 μg 与最低校准浓度相近浓度的每种分析物。
- 将离心管放入超声波水浴装置中。
- 使用程序(根据 8.2.2 萃取)来萃取每个样品进行相应的分析。
- 每种分析物的回收率应在 80%和 120%之间。如果回收率高于或低于这个限值,应重新进样分析。如果第二次回收率仍超出这个限值,则应重新萃取并分析样品。
- 每种分析物计算的 LOD 或 MDL 应小于或等于 100 mg/kg。如果任何一个分析物计算的 LOD 或 MDL 高于这些限值,则应对含有那些同系物的样品重复程序、萃取和分析。
- 每种分析物的 LOQ 应至少是各自的 LOD 或 MDL 的 3 倍。与检测有关的 LOD 或 MDL 不同,LOQ 是对某一特定化合物可精确定量的浓度。

注:如果不能满足要求的 LOD 或 MDL,能在萃取过程中加入浓缩步骤。由于浓缩步骤也会增加萃取液中的树脂浓度(基体),因此也建议对每个样品进行净化步骤。

12 检测报告

对于本文件,检测报告应符合 GB/T 39560.1—2020 中 4.8(检测报告)以及以下内容的相关要求:识别校准用工业混合物(如果有)。

附录 A
(资料性)

不同萃取剂的萃取效率实例

图 A.1 显示了分析物在甲苯、四氢呋喃、乙酸乙酯和丙酮/正己烷(1 : 1,V/V)中的检测响应和萃取效率。四种萃取剂的响应(萃取效率)相似,而丙酮/正己烷(1 : 1,V/V)对十溴二苯醚的响应最高,标准偏差最低。

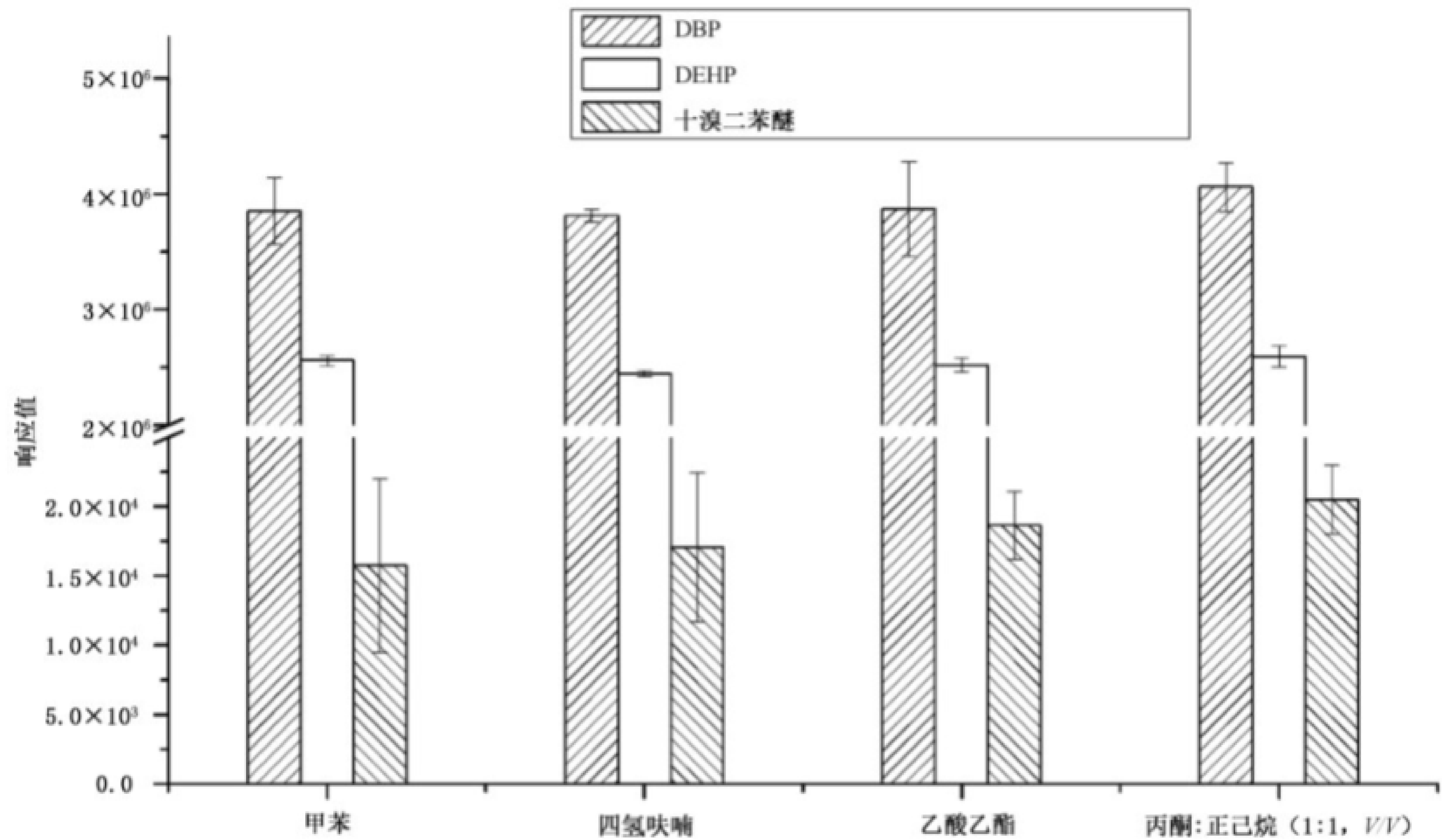


图 A.1 不同萃取溶剂对分析物的响应和萃取效率

附 录 B
(资料性)

不同循环次数的萃取效率实例

表 B.1 显示了使用超声波辅助萃取在不同萃取循环中分析物的萃取效率。3 个循环后的萃取效率可>99.5%。

表 B.1 不同循环中分析物的萃取效率

萃取次数	萃取量/%(<i>n</i> =3)		
	DBP	DEHP	十溴二苯醚
循环 1 次	85.3	86.3	77.6
循环 2 次	12.6	12.1	22.4
循环 3 次	1.8	1.5	0
循环 4 次	0.3	0.2	0
循环 5 次	0	0	0

附录 C
(资料性)
气相色谱质谱图

使用 8.3 中描述的参数,通过 GC-MS 分析得到色谱图,见图 C.1 和图 C.2。

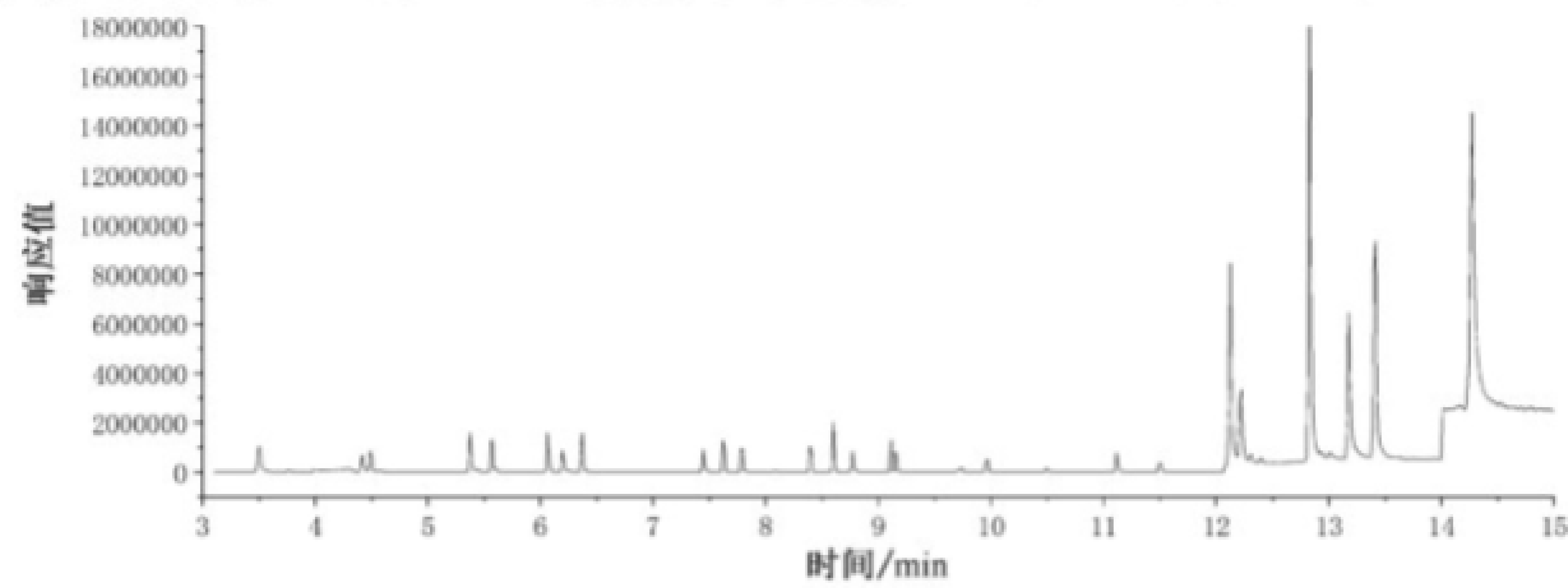


图 C.1 每种分析物的总离子流色谱图(1.5 μg/mL, 1 μL, 不分流)

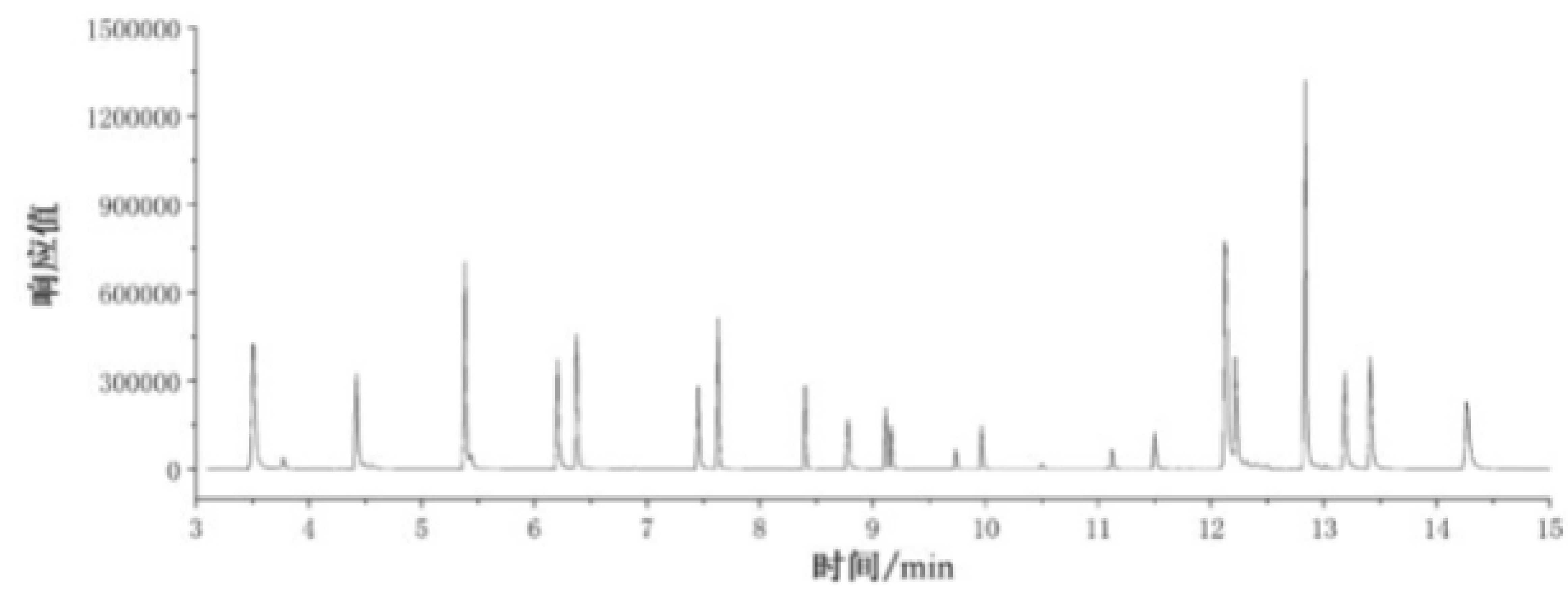


图 C.2 多溴联苯、多溴二苯醚和邻苯二甲酸酯的 SIM 离子色谱图(1.5 μg/mL, 1 μL, 不分流)

附录 D
(资料性)
各目标化合物的质谱图

使用 8.3 中描述的参数,通过 GC-MS 分析获得了以下多溴联苯(PBB)、多溴二苯醚(PBDE)和邻苯二甲酸酯的质谱图(见图 D.1~图 D.24)。

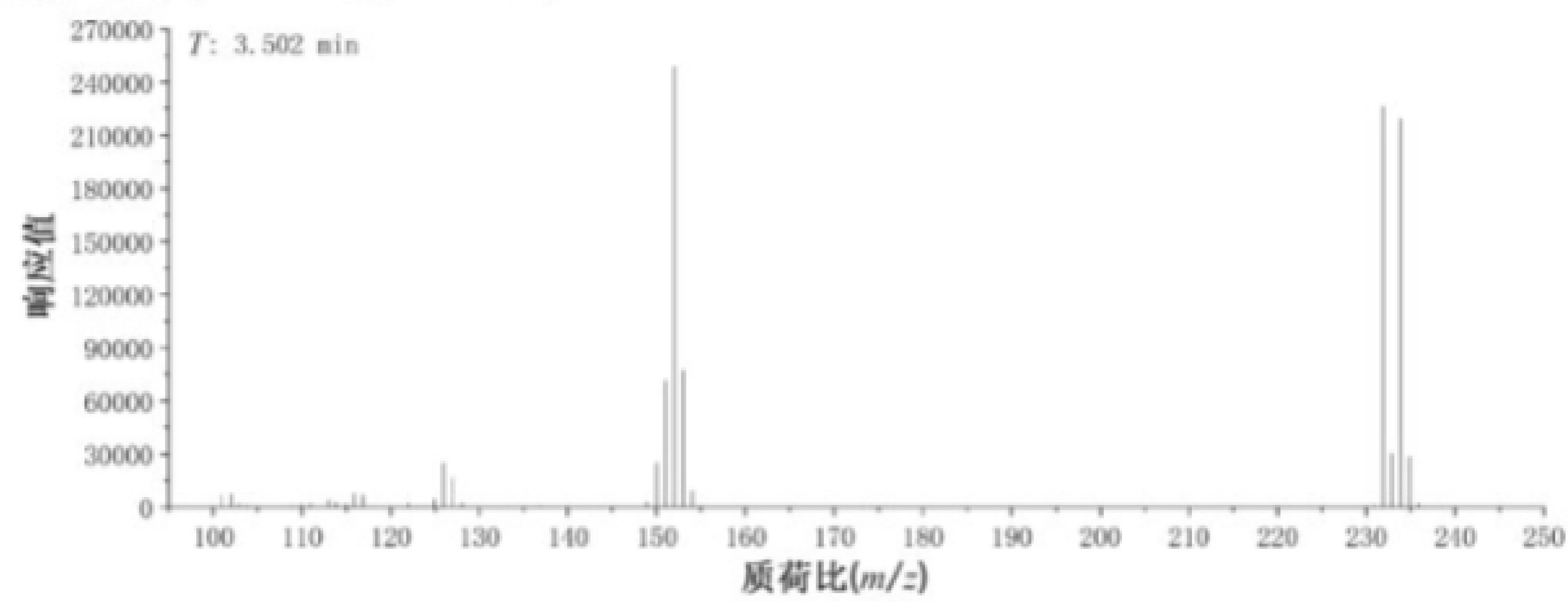


图 D.1 2-溴联苯 (Mono-BB)

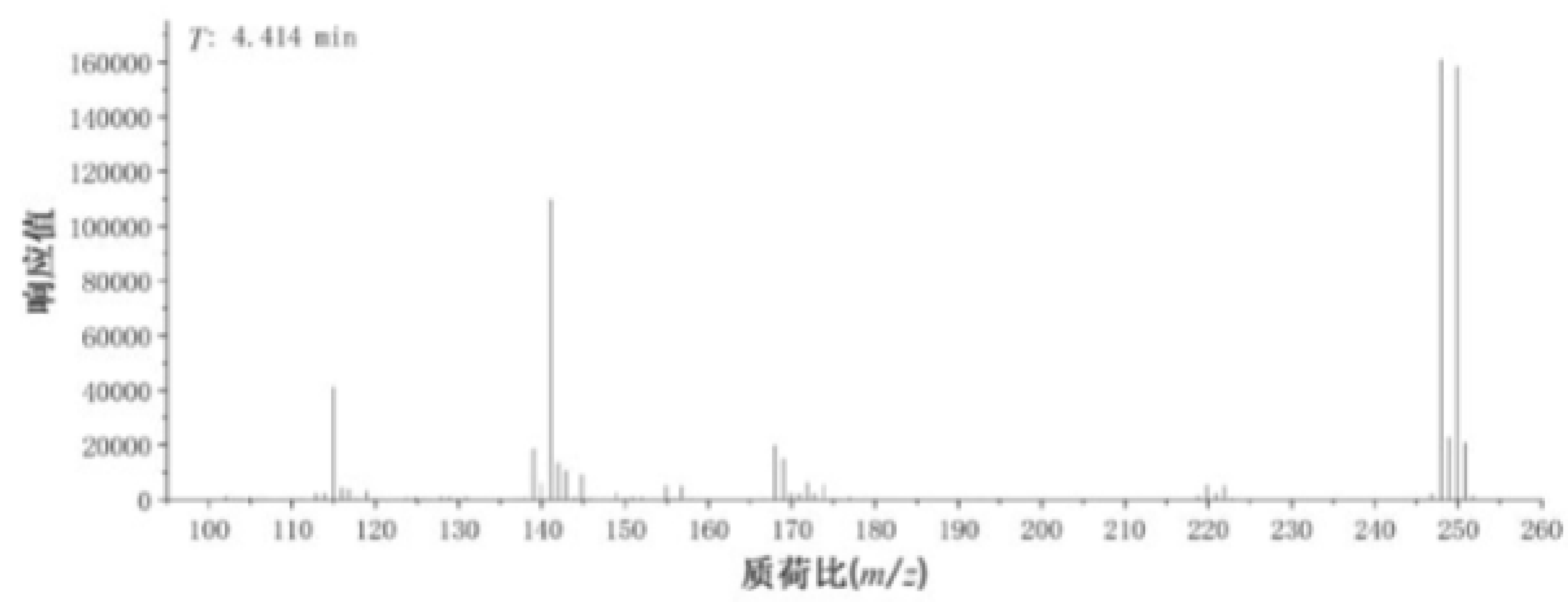


图 D.2 4-溴二苯醚 (Mono-BDE)

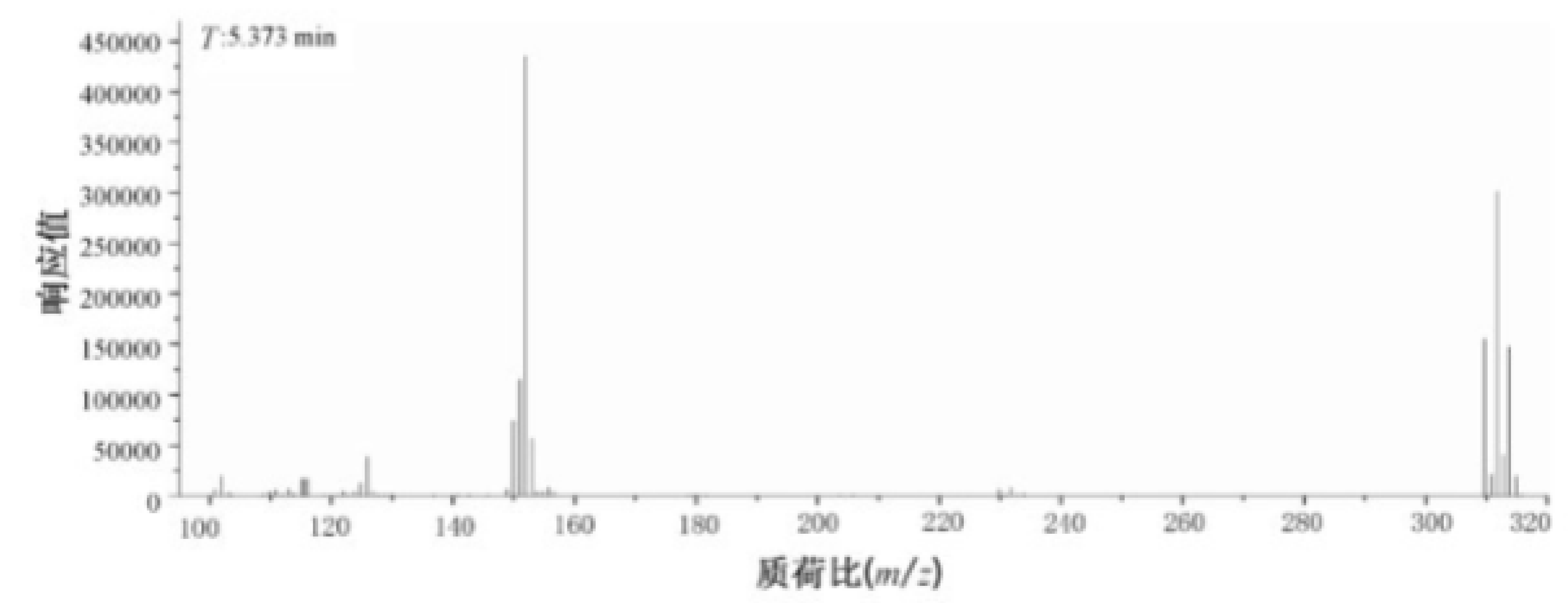


图 D.3 2,5-二溴联苯 (Di-BB)

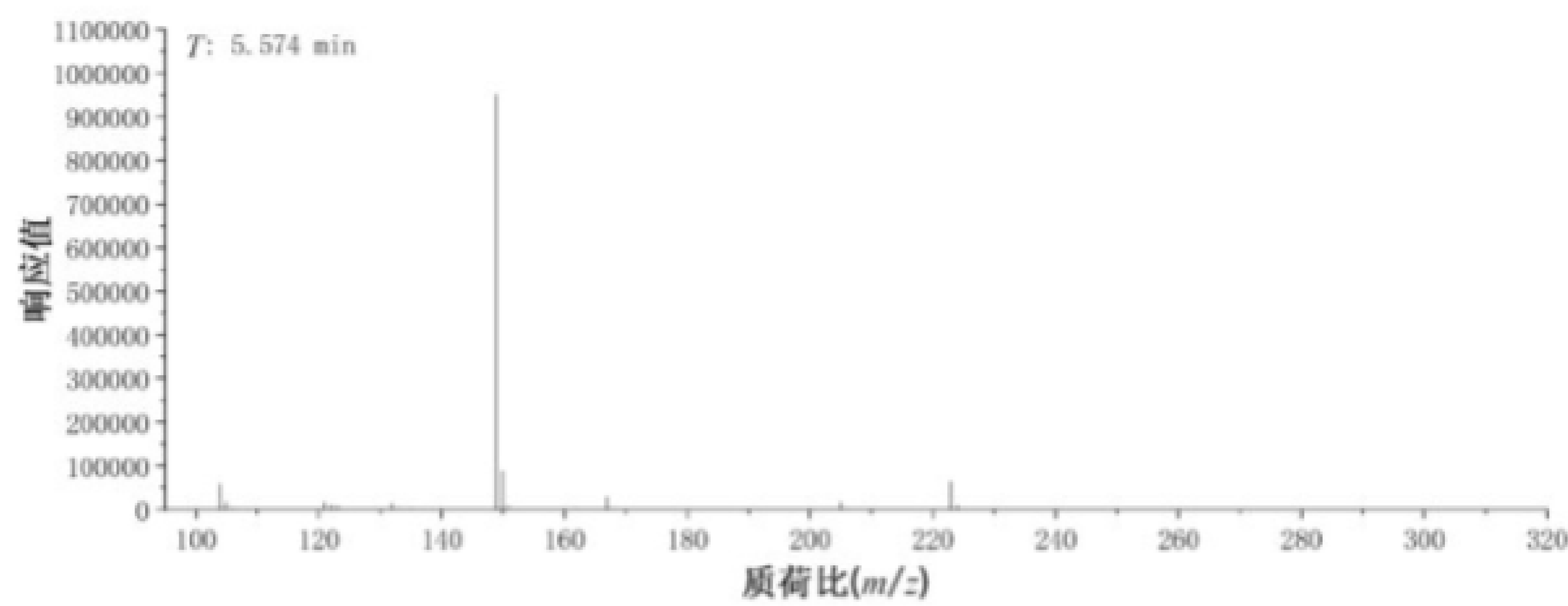


图 D.4 邻苯二甲酸二异丁酯 (DiBP)

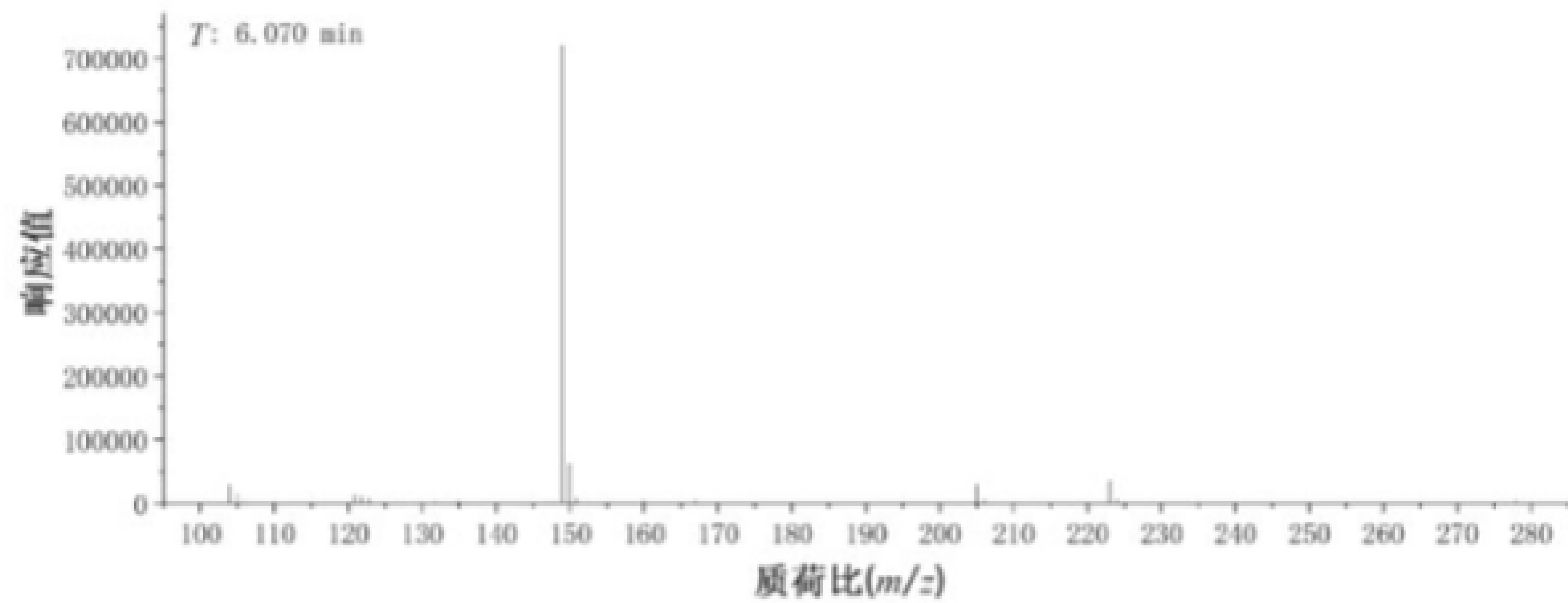


图 D.5 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)

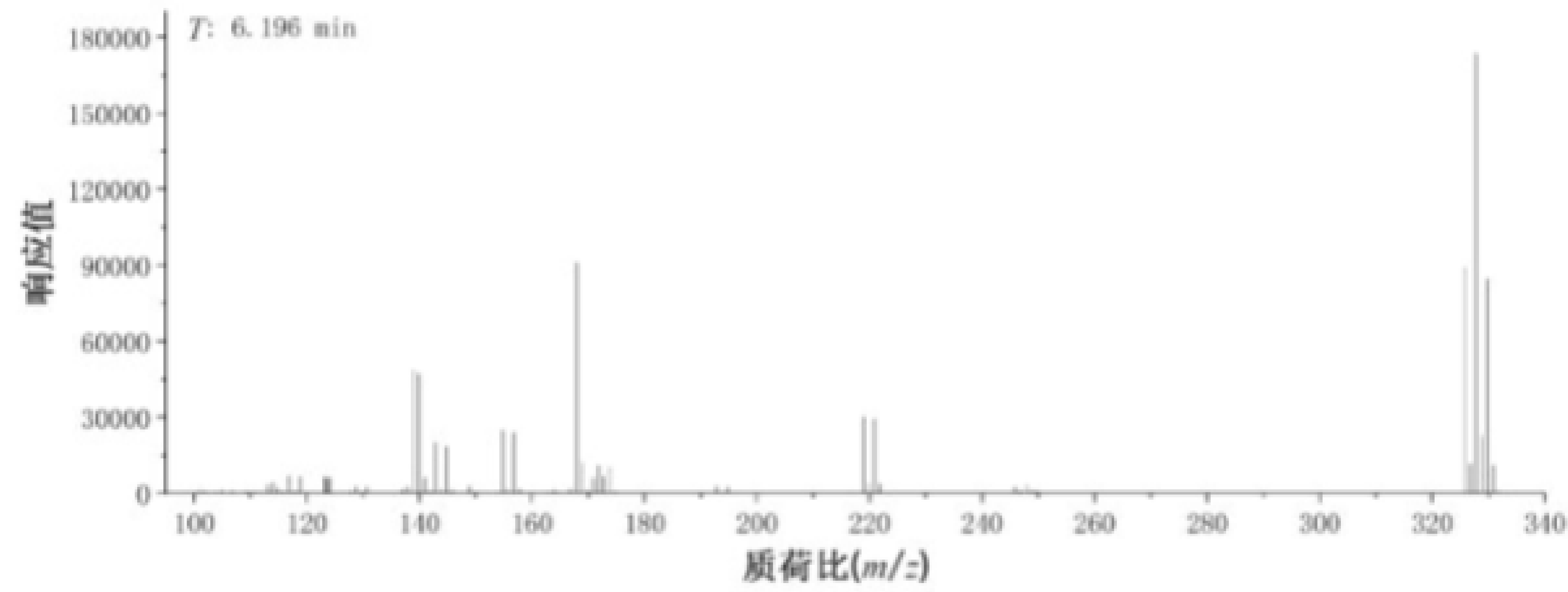


图 D.6 4,4'-二溴二苯醚 (Di-BDE)

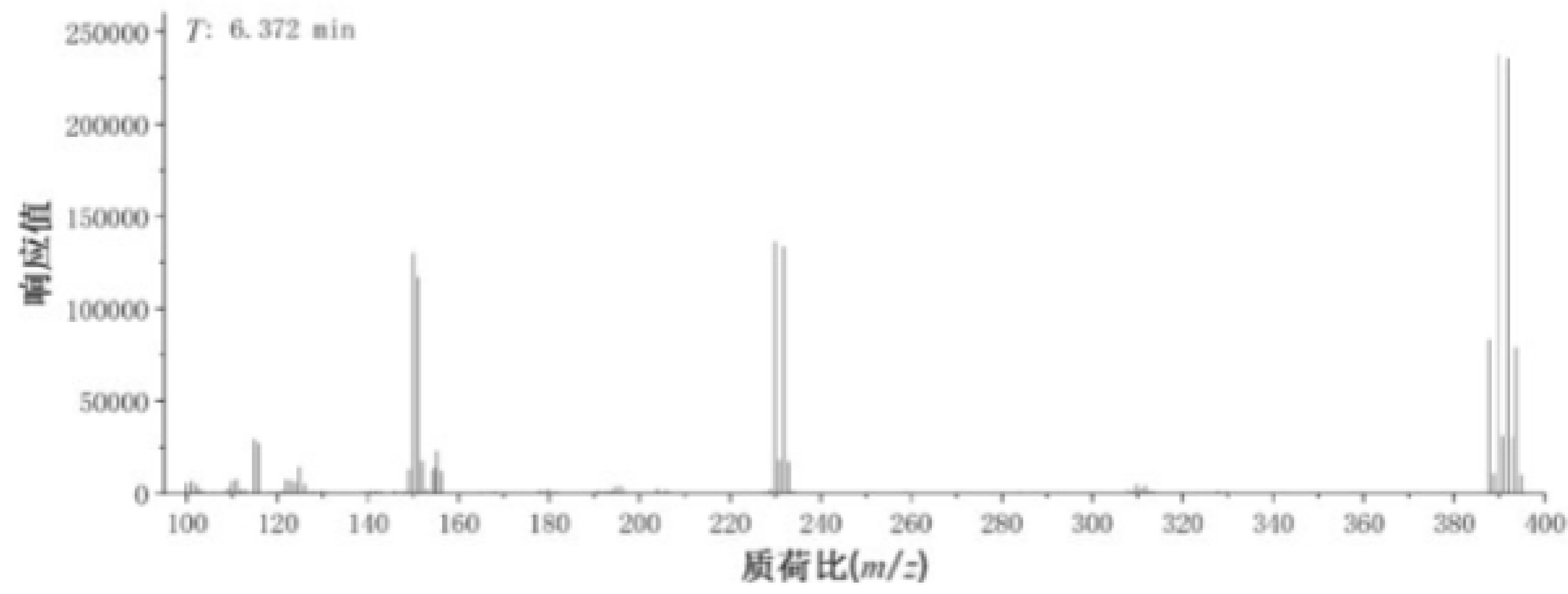


图 D.7 2,4,6-三溴联苯 (Tri-BB)

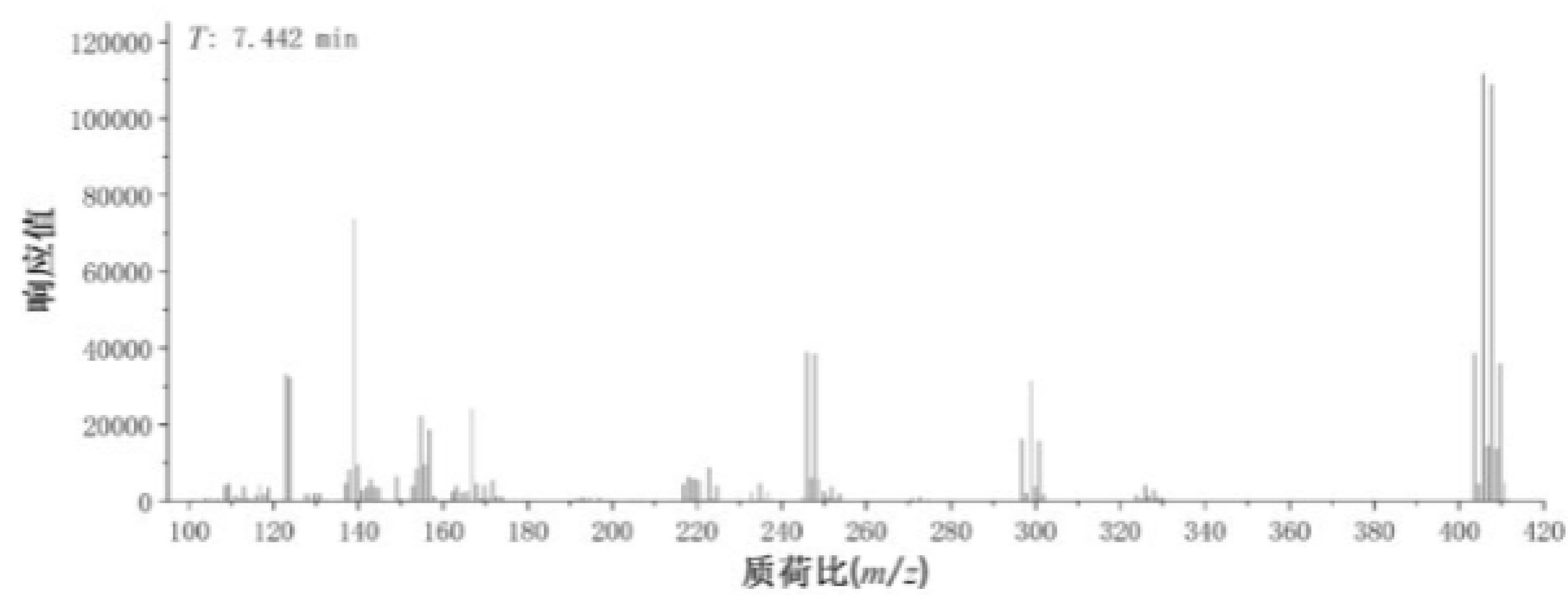


图 D.8 3,3',4-三溴二苯醚(Tri-BDE)

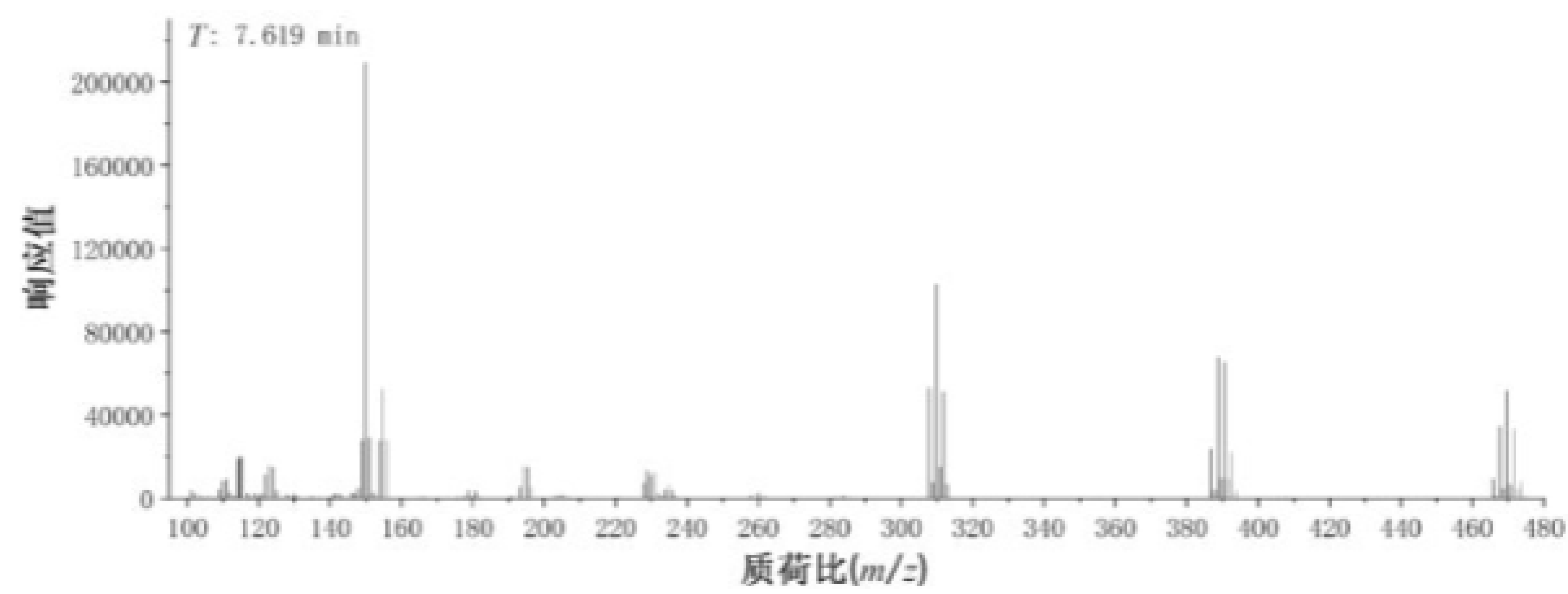


图 D.9 2,2',5,5'-四溴联苯(Tetra-BB)

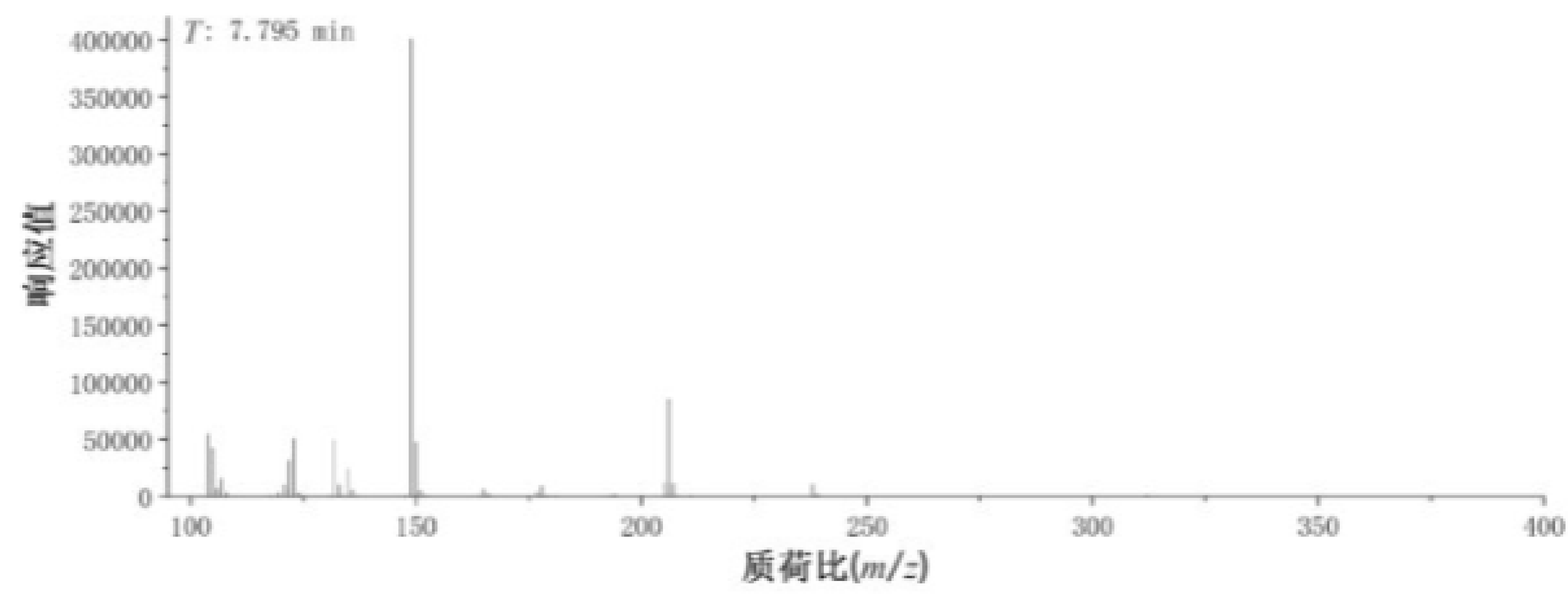


图 D.10 邻苯二甲酸丁基苄酯(BBP)

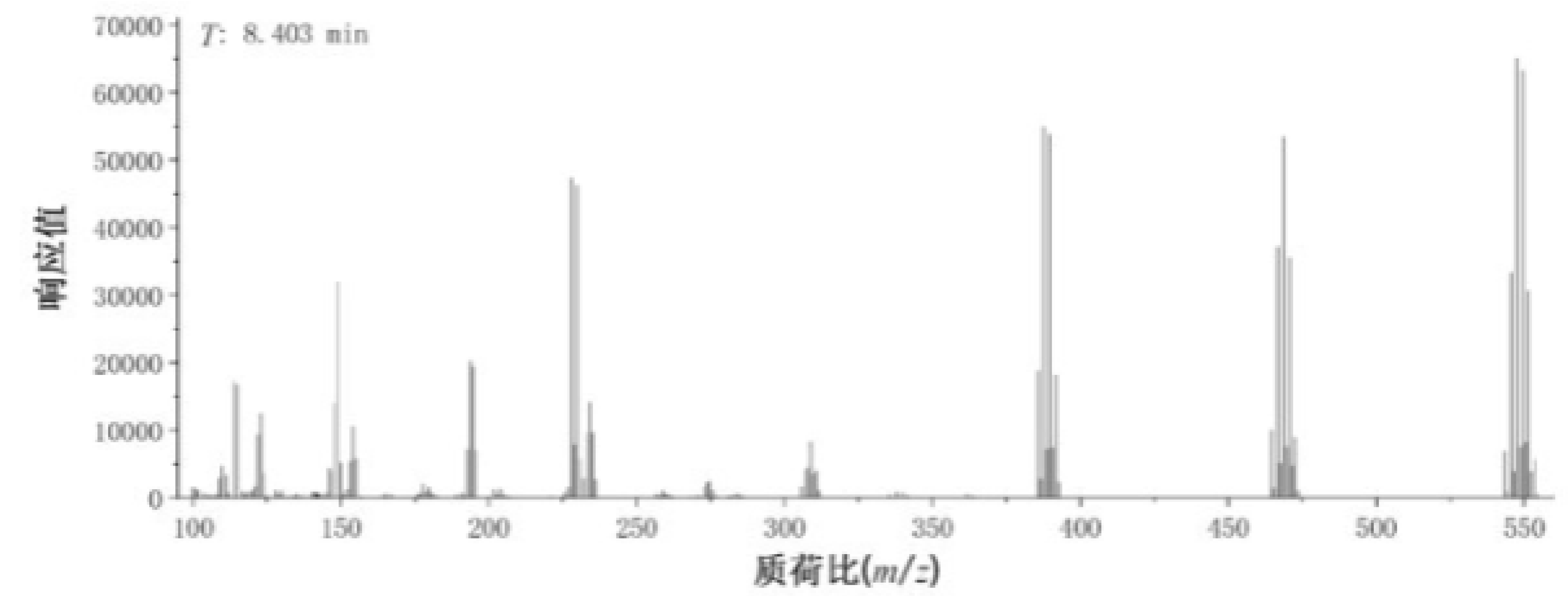


图 D.11 2,2',4,5',6-五溴联苯(Penta-BB)

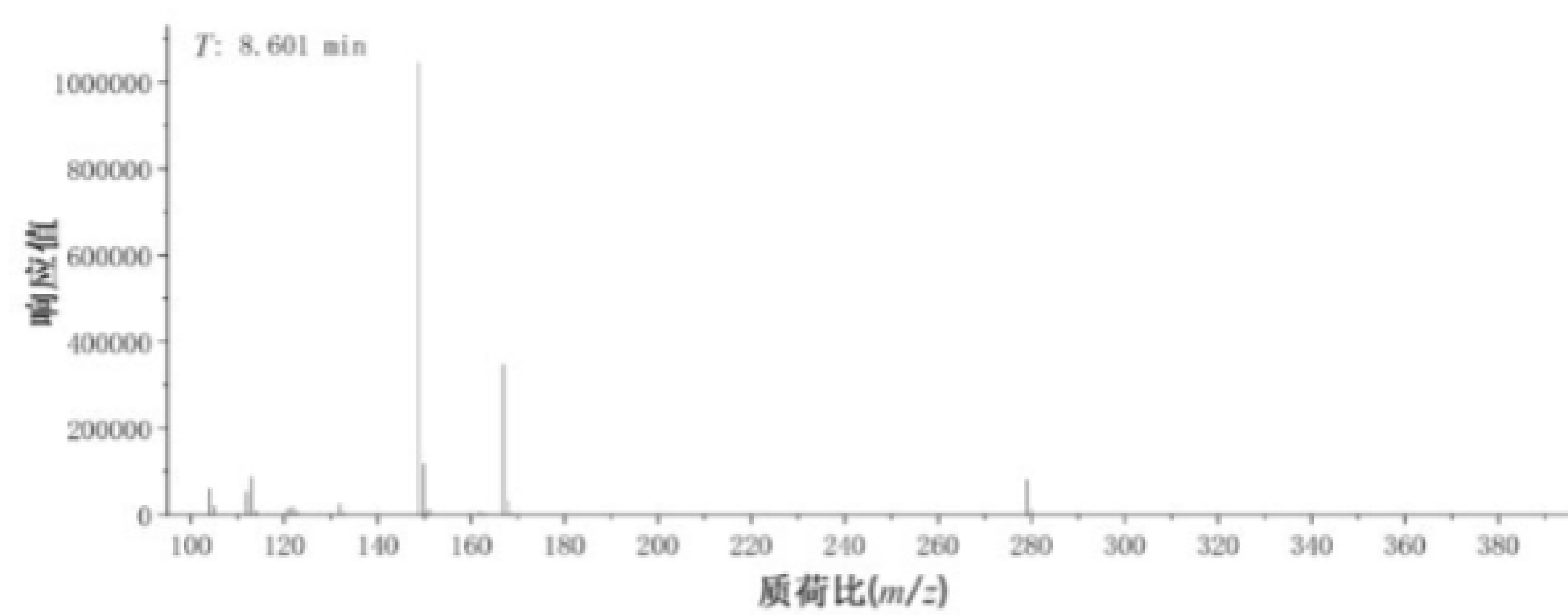


图 D.12 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)

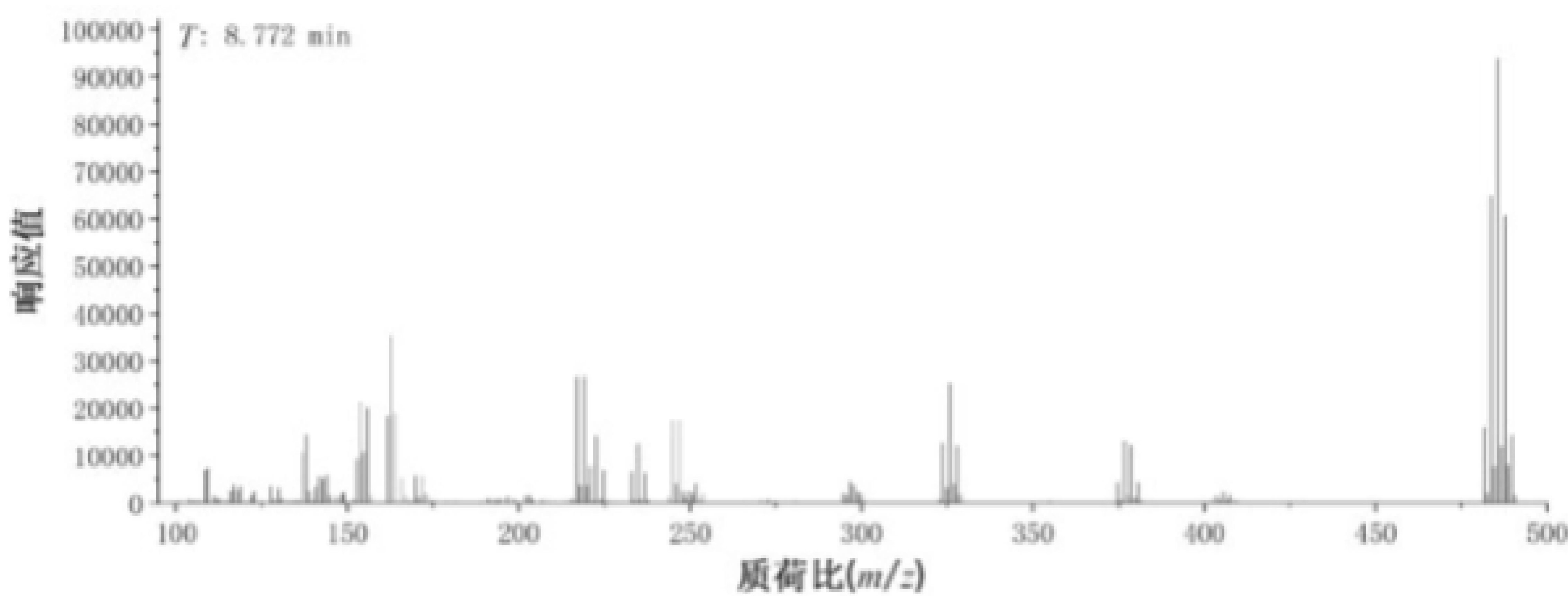


图 D.13 3,3',4,4'-四溴二苯醚(Tetra-BDE)

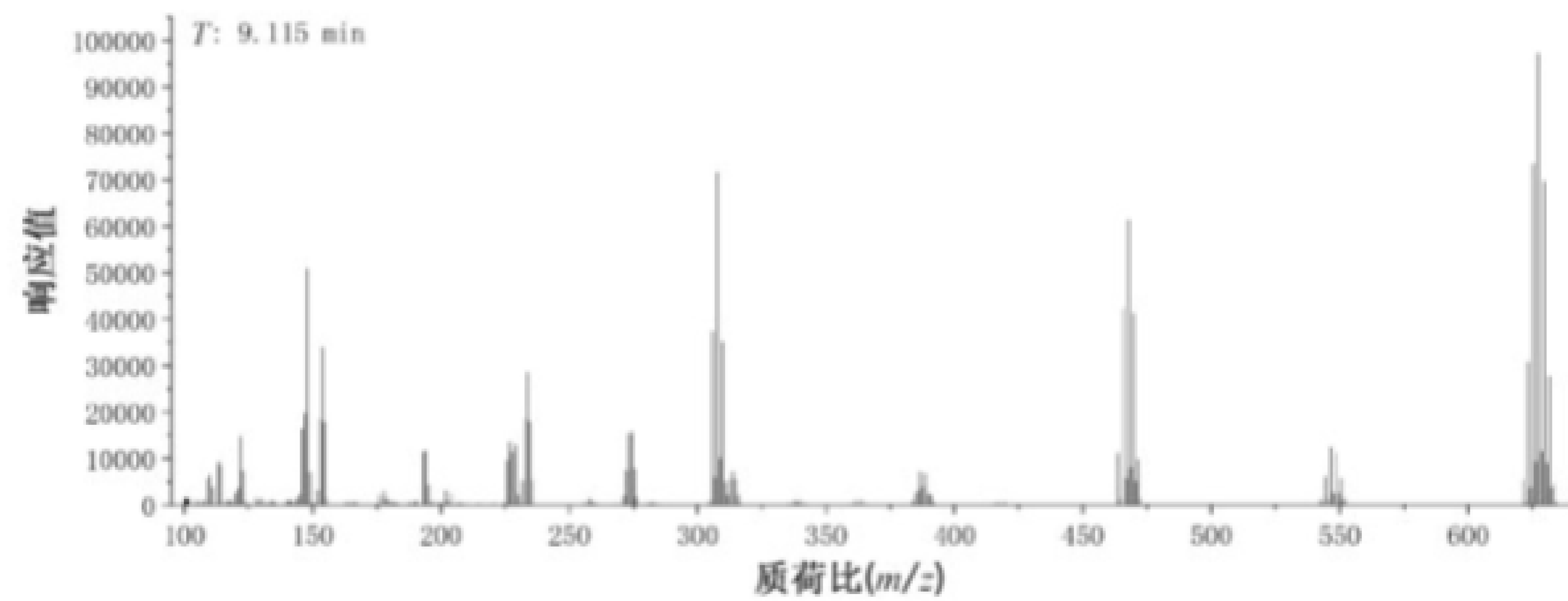


图 D.14 2,2',4,4',6,6'-六溴联苯(Hexa-BB)

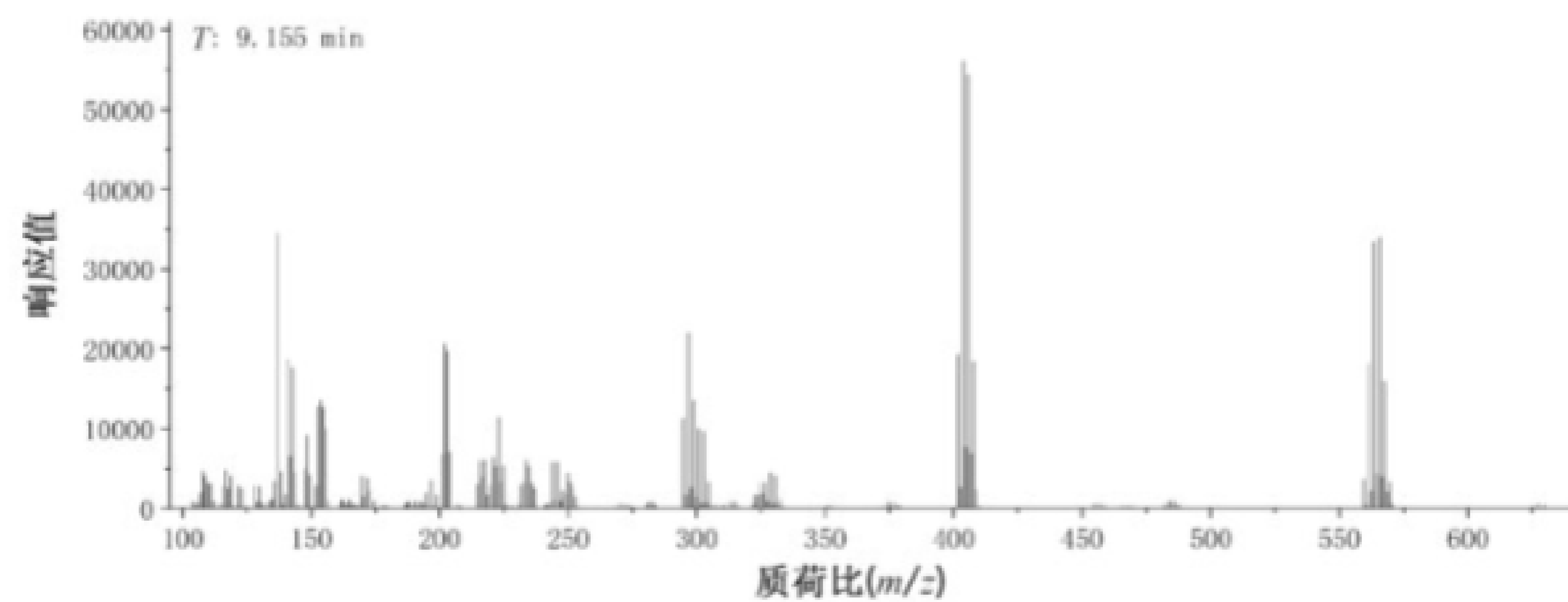


图 D.15 2,2',4,4',6-五溴二苯醚(Penta-BDE)

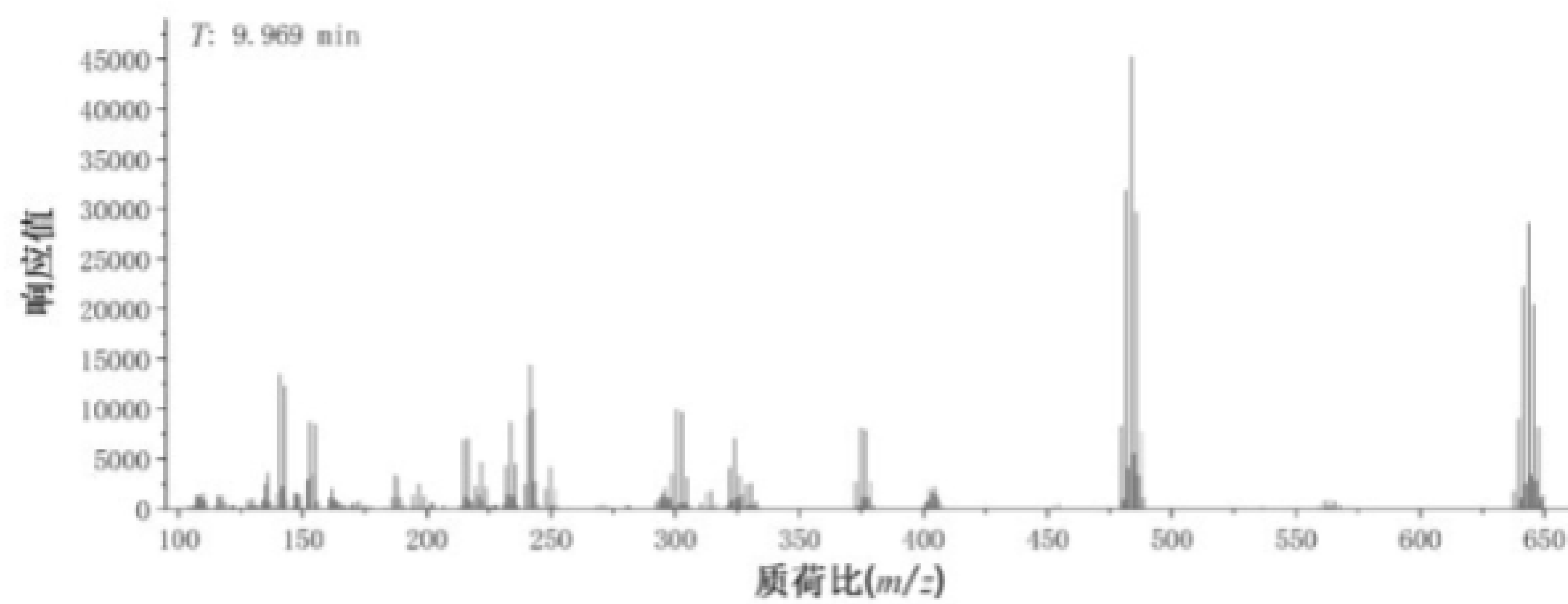


图 D.16 2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚(Hexa-BDE)

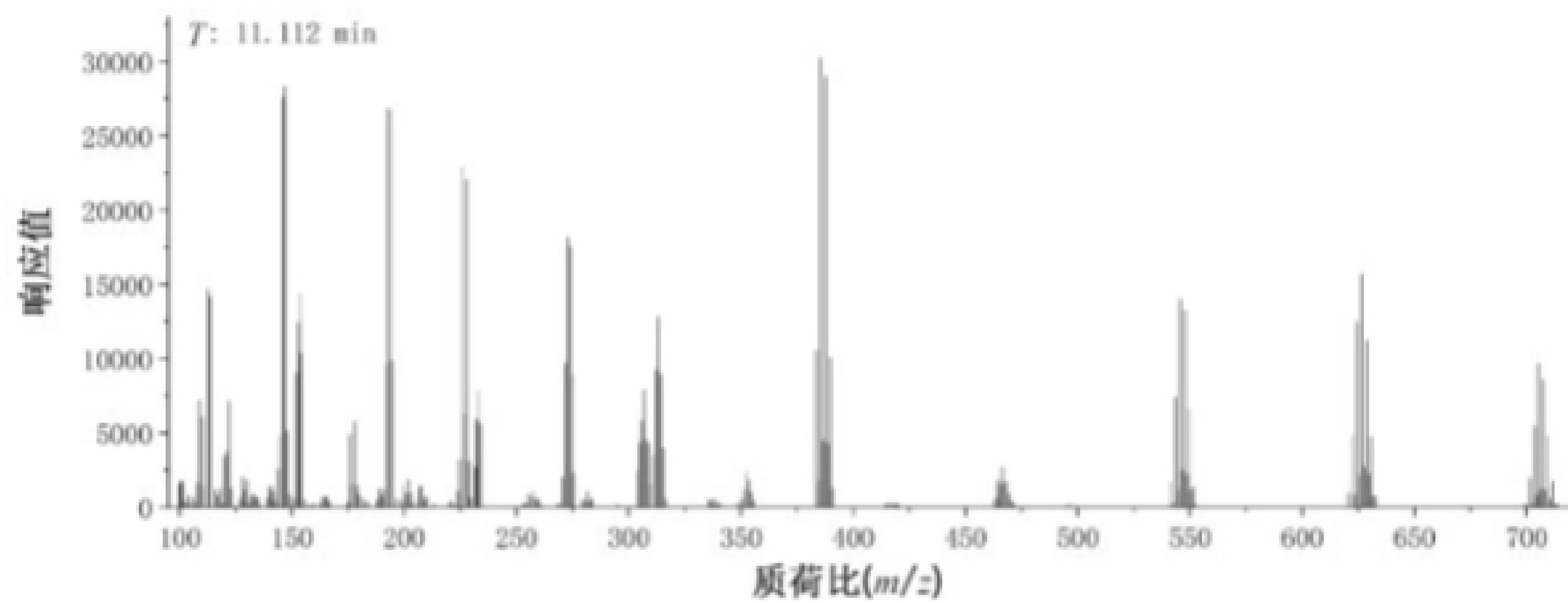


图 D.17 2,2',3,4,4',5,5'-七溴联苯(Hepta-BB)

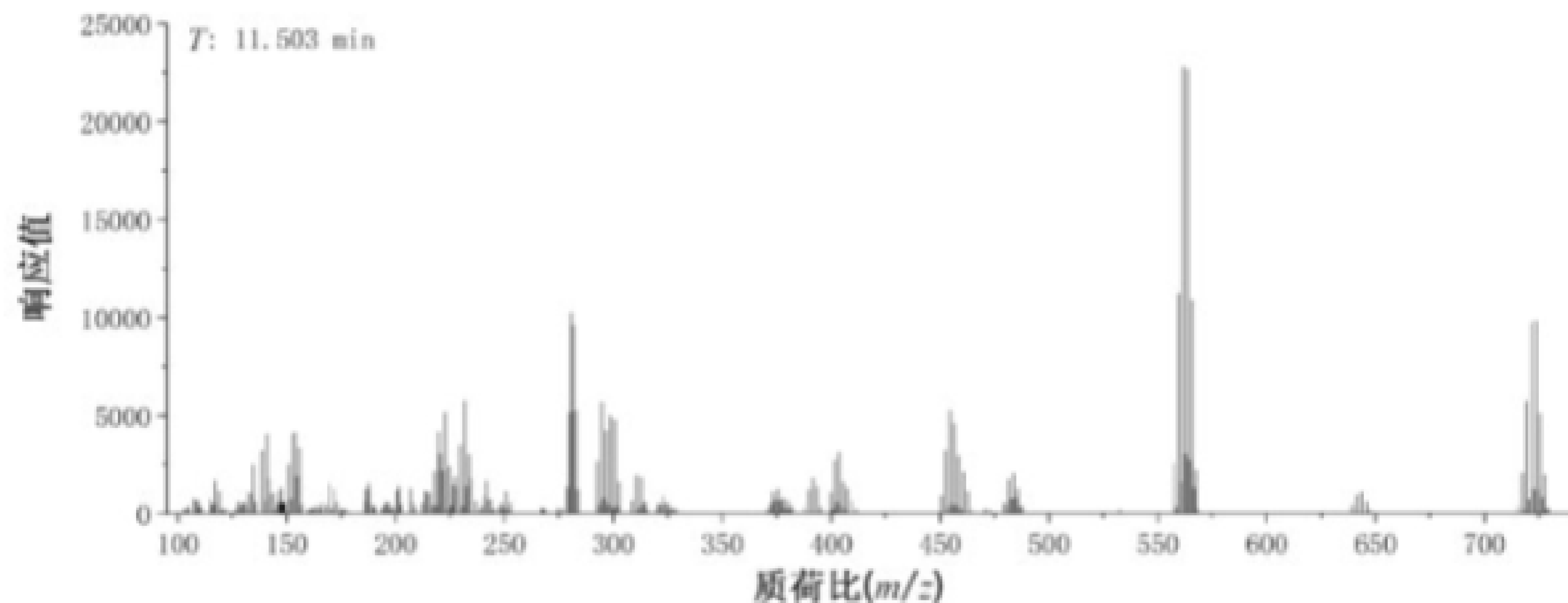


图 D.18 2,2',3,4,4',5,6-七溴二苯醚(Hepta-BDE)

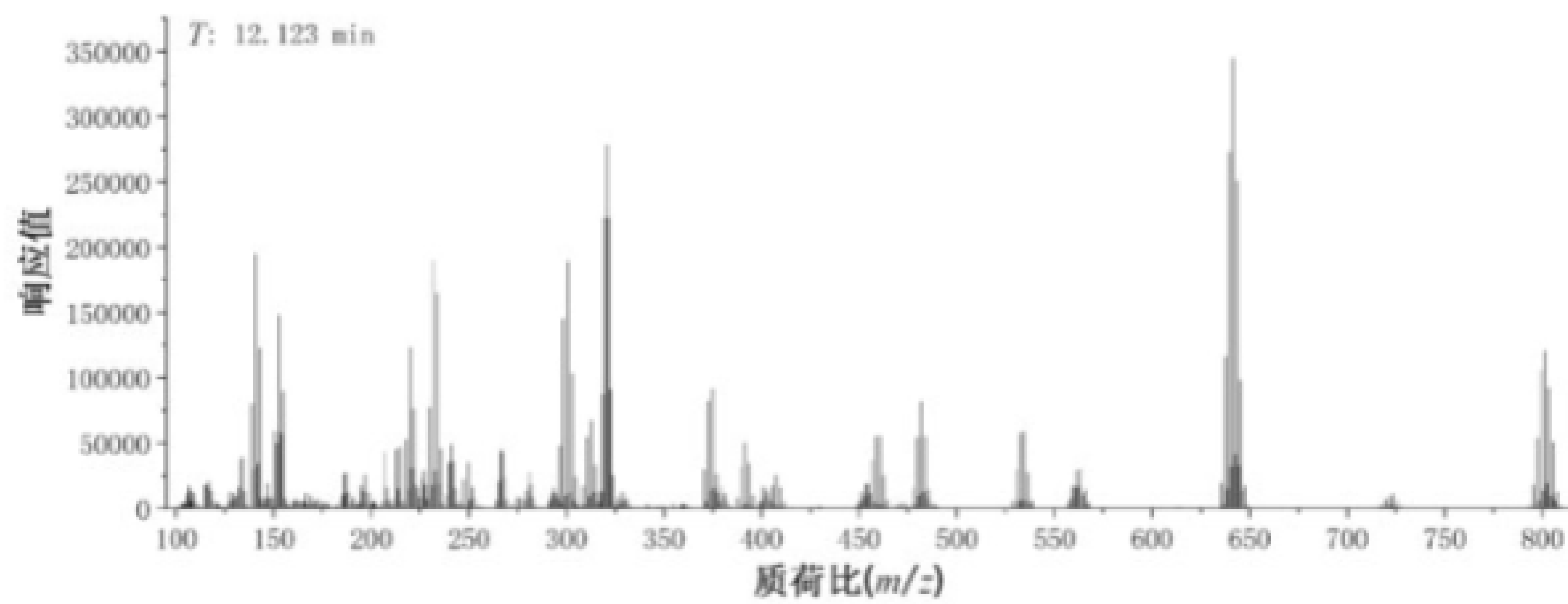


图 D.19 2,2',3,4,4',5,5',6'-八溴二苯醚(Octa-BDE)

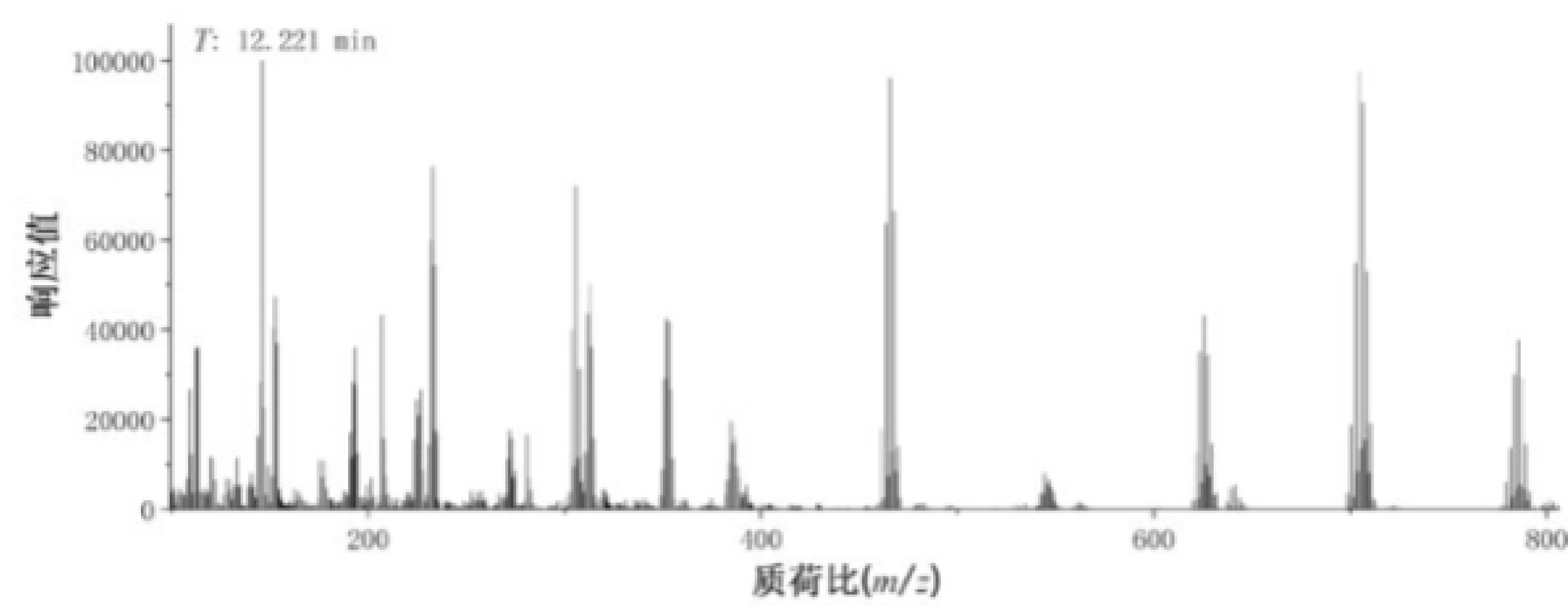


图 D.20 八溴联苯 (Octa-BB)

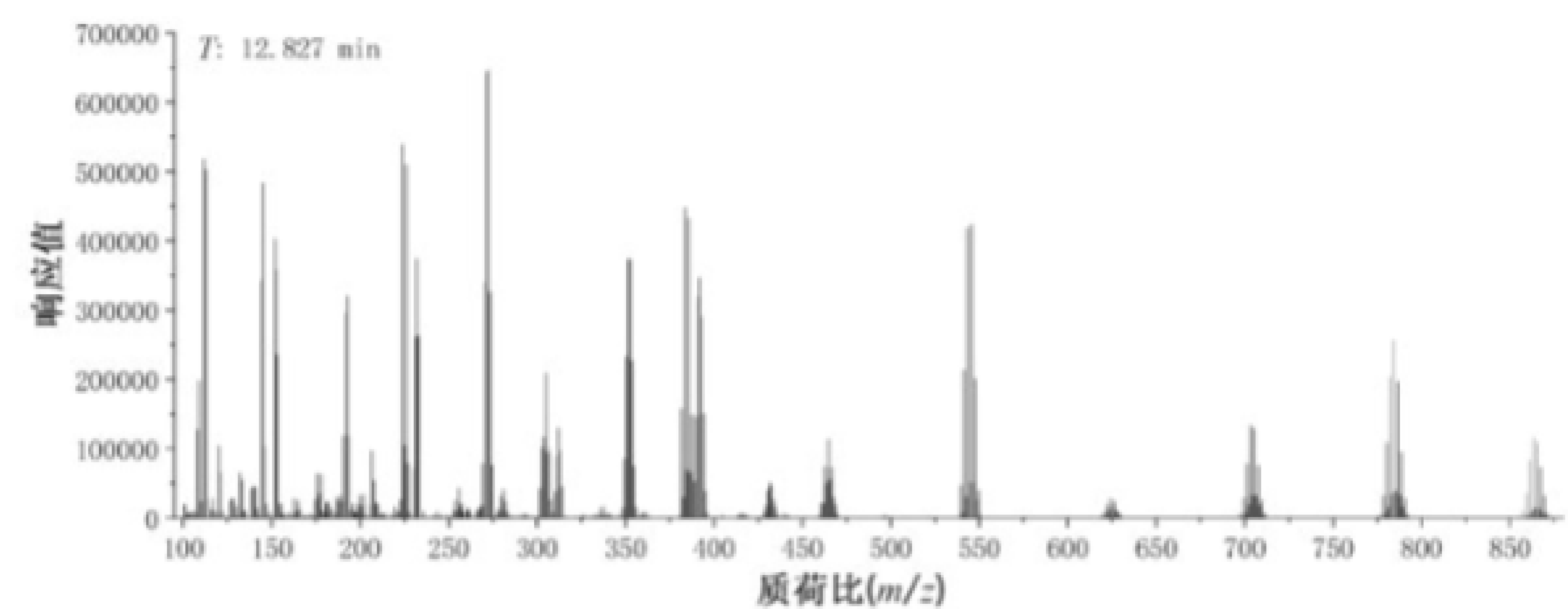


图 D.21 2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯 (Nona-BB)

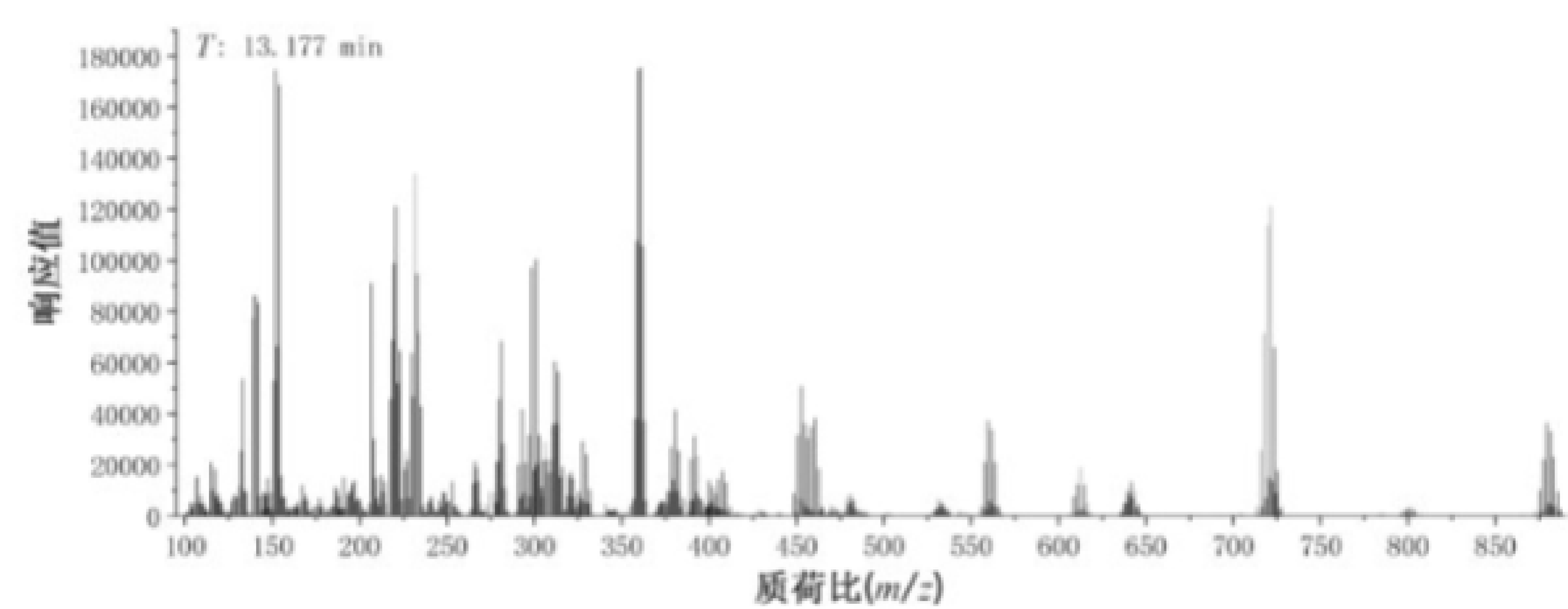


图 D.22 2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴二苯醚 (Nona-BDE)

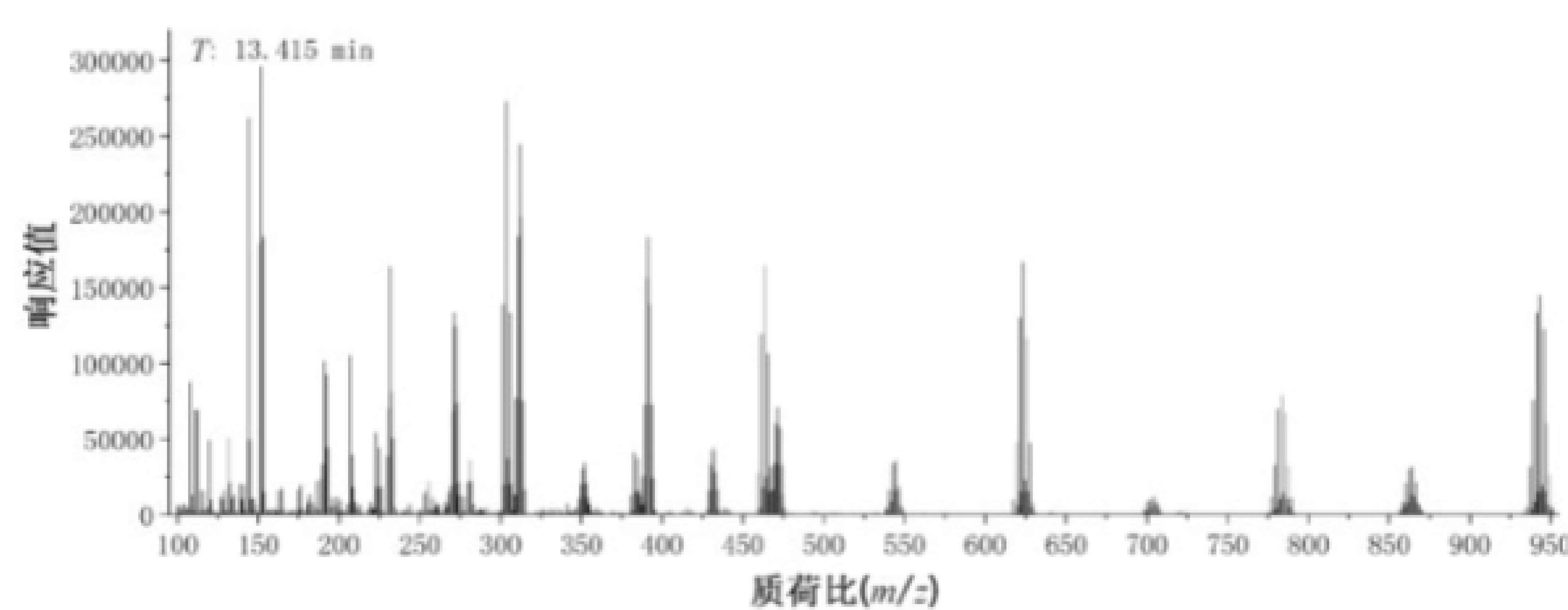


图 D.23 十溴联苯 (Deca-BB)

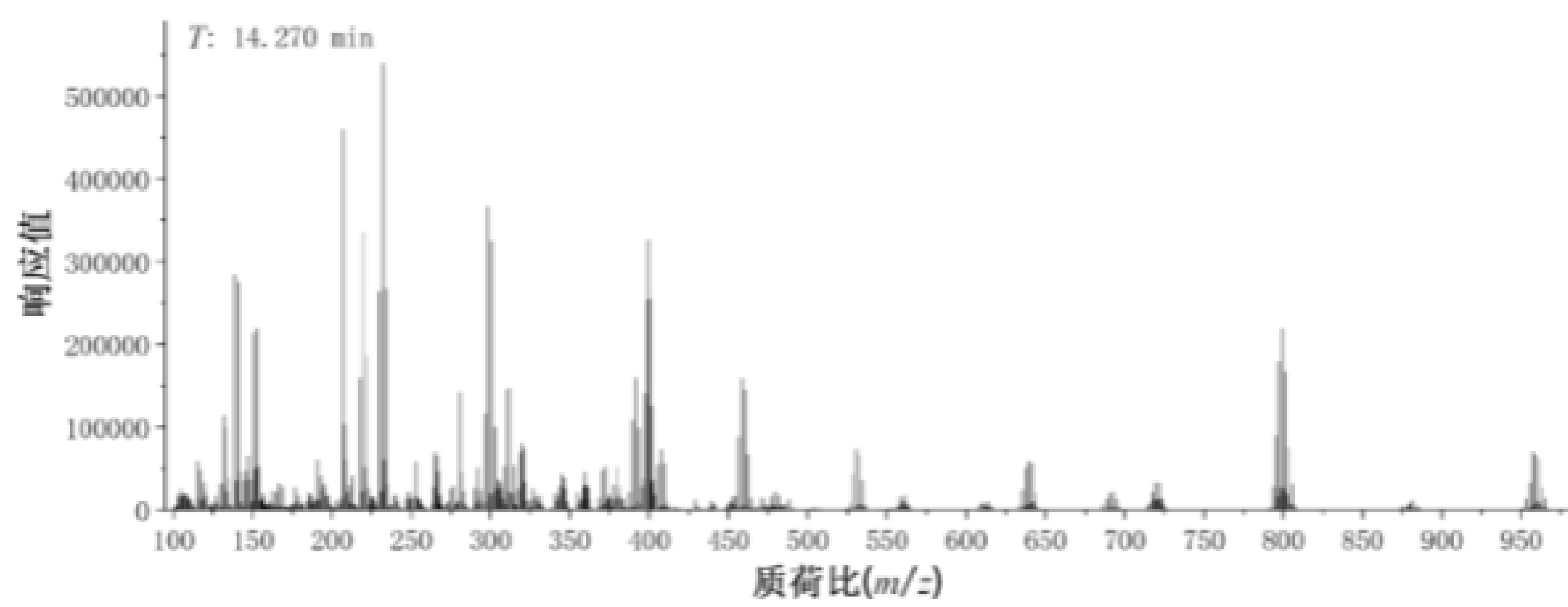


图 D.24 十溴二苯醚(Deca-BDE)

附录 E
(资料性)

国际实验室间比对 12(IIS12)的统计结果

国际实验室间比对 12(IIS12)统计结果见表 E.1。

表 E.1 国际实验室间比对 12(IIS12)结果统计

样品	分析物	m (mg/kg)	v (mg/kg)	m/v %	RSD %	n	$s(r)$ (mg/kg)	r (mg/kg)	$s(R)$ (mg/kg)	R (mg/kg)	p	离群实验室
IIS12-S01	PBBs	82	85	97	14.7	40	6	18	12	34	13	3
IIS12-S01	PBDEs	131	125	104	16.6	31	10	27	22	63	10	6
IIS12-S02	DEHP	759	753	101	17.9	71	49	137	138	386	22	0
IIS12-S03	PBDEs	1083	1094	99	17.7	44	73	204	197	550	14	4
IIS12-S04	DIBP	837	909	92	15.2	60	38	108	129	362	19	3
IIS12-S04	DBP	861	934	92	16.7	60	39	109	147	410	19	3
IIS12-S04	BBP	870	880	99	15.2	58	58	161	135	377	18	4
IIS12-S04	DEHP	956	1022	94	14.7	61	71	198	142	398	19	3
IIS12-S05	PBBs	2367	2326	102	18.0	42	89	248	268	749	15	3
IIS12-S05	PBDEs	1749	1773	99	17.1	45	81	227	237	663	16	2
IIS12-S05	DIBP	774	740	105	17.9	65	33	91	141	394	20	2
IIS12-S05	DBP	803	745	108	19.2	65	35	99	157	439	20	2
IIS12-S05	BBP	944	901	105	15.7	62	42	119	151	423	19	3
IIS12-S05	DEHP	880	860	102	14.5	68	49	138	129	362	21	1
<p>说明：</p> <p>m ——测试结果的平均值，单位为毫克每千克(mg/kg)；</p> <p>v ——期望值，单位为毫克每千克(mg/kg)；</p> <p>m/v ——回收率，%；</p> <p>RSD ——纳入计算结果的相对标准偏差；</p> <p>n ——纳入计算的测试结果数量；</p> <p>$s(r)$ ——重复性标准偏差；</p> <p>r ——重复性极限；</p> <p>$s(R)$ ——再现性标准偏差；</p> <p>R ——再现性极限；</p> <p>p ——纳入计算的实验室数量。</p>												

参 考 文 献

[1] GB/T 39560.6—2020 电子电气产品中某些物质的测定 第 6 部分:气相色谱-质谱仪(GC-MS)测定聚合物中的多溴联苯和多溴二苯醚

[2] GB/T 39560.8—2021 电子电气产品中某些物质的测定 第 8 部分:气相色谱-质谱法(GC-MS)与配有热裂解/热脱附的气相色谱-质谱法(Py/TD-GC-MS)测定聚合物中的邻苯二甲酸酯

[3] IEC Guide 108 Guidelines for ensuring the coherence of IEC publications—Horizontal functions, horizontal publications and their application

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准

电子电气产品中某些物质的测定
第 12 部分：气相色谱-质谱法同时
测定聚合物中的多溴联苯、多溴
二苯醚和邻苯二甲酸酯

GB/T 39560.12—2024/IEC 62321-12:2023

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址:www.spc.net.cn

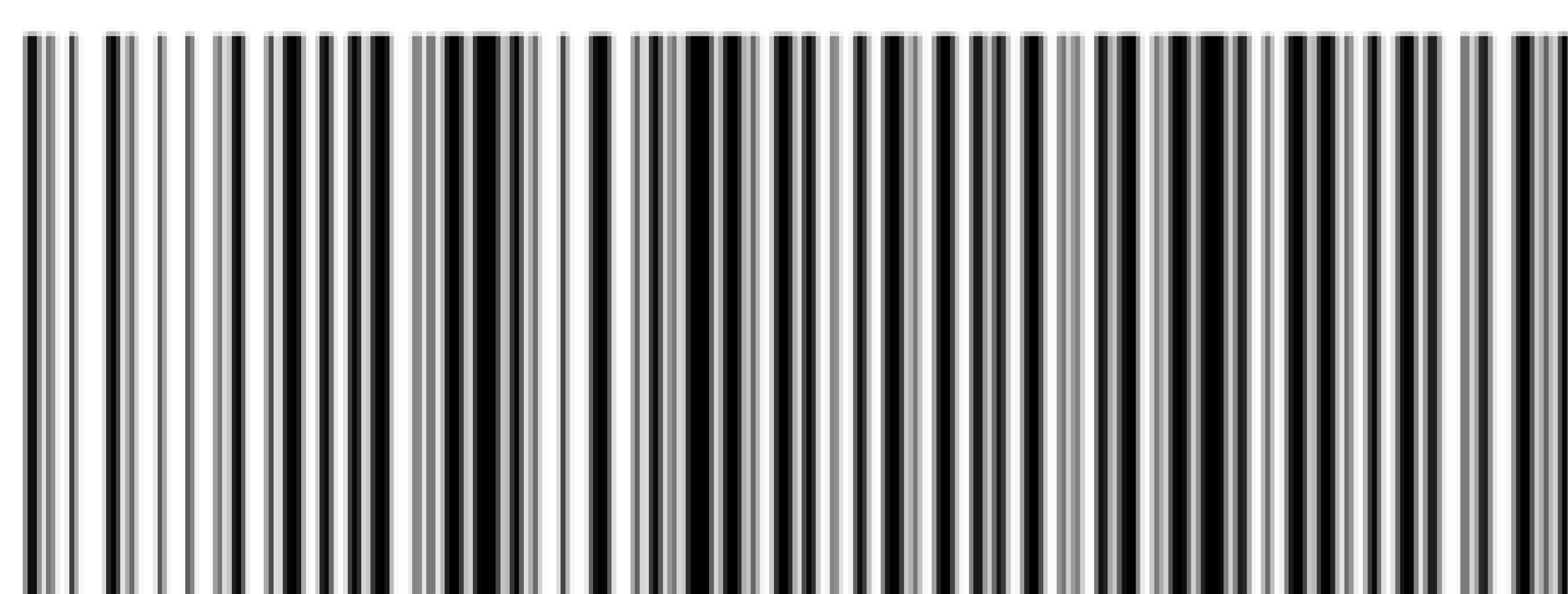
服务热线:400-168-0010

2024 年 6 月第一版

*

书号:155066·1-75911

版权专有 侵权必究



GB/T 39560.12-2024

www.bzxz.net

免费标准下载网