



中华人民共和国国家标准化指导性技术文件

GB/Z 21276—2007

电子电气产品中限用物质 多溴联苯(PBBs)、多溴二苯醚(PBDEs) 检测方法

Determination of restricted substances
(polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers)
in electrical and electronic equipment



2007-12-20 发布



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

中 华 人 民 共 和 国
国家标准化指导性技术文件
电子电气产品中限用物质
多溴联苯(PBBs)、多溴二苯醚(PBDEs)
检测方法

GB/Z 21276—2007

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

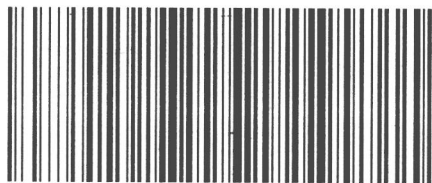
*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 29 千字
2008年4月第一版 2008年4月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-31181 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话: (010)68533533



GB/Z 21276—2007

前 言

本指导性技术文件的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E、附录 F、附录 G 和附录 H 为资料性附录。

本指导性技术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。

本指导性技术文件主要起草单位:中华人民共和国深圳出入境检验检疫局。

本指导性技术文件参与起草单位:深圳市计量质量检测研究院。

本指导性技术文件主要起草人:刘丽、李英、杨左军、吴景武、张琛、许德珍、刘志红、杨万颖、陈泽勇。

本指导性技术文件为首次发布。

电子电气产品中限用物质 多溴联苯(PBBs)、多溴二苯醚(PBDEs) 检测方法

1 范围

本指导性技术文件规定了电子电气产品中多溴联苯和多溴二苯醚含量的测定方法。

本指导性技术文件适用于电子电气产品中多溴联苯和多溴二苯醚含量的测定。

第一法:气相色谱-质谱联用法

2 原理

试样经微波萃取或索氏提取,提取液经过硅胶固相萃取柱净化后,浓缩,定容作为测定溶液,用气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)测定,内标法定量。

3 试剂和材料

- 3.1 甲苯:色谱纯。
- 3.2 正己烷:色谱纯。
- 3.3 正丙醇:色谱纯。
- 3.4 甲醇:色谱纯。
- 3.5 甲苯:甲醇(10:1)。
- 3.6 甲苯:正丙醇(1:1)。
- 3.7 液氮:工业级。
- 3.8 PBBs 标准溶液。
- 3.9 PBDEs 标准溶液。
- 3.10 混合标准溶液的配制:分别移取 PBBs(3.8)和 PBDEs(3.9)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。
- 3.11 内标物:十氯联苯溶液。
- 3.12 硅胶固相萃取柱:6 mL,2 g 或相当者,使用前用 5 mL 正己烷(3.2)洗涤,使之保持润湿。

4 仪器

- 4.1 气相色谱-质谱联用仪:最高质荷比在 1 000 amu 以上。
- 4.2 索氏提取装置。
- 4.3 旋转蒸发器。
- 4.4 粉碎机或类似设备。
- 4.5 密闭微波萃取仪。
- 4.6 固相萃取装置。
- 4.7 分析天平:感量 0.1 mg。

5 样品制备

将电子电气产品中拆分的样品破碎成小于 1 cm×1 cm 的小块,经液氮(3.5)冷冻后用粉碎机(4.4)

破碎成粒径小于 1 mm 的颗粒。

6 分析步骤

6.1 提取

6.1.1 索氏提取

准确称取 0.5 g~2 g 粉碎后的样品,精确到 0.000 1 g,放入纤维素套管或包在滤纸中,然后将其放至安装好的索氏提取装置(4.2)中,加入 1.5 倍虹吸管体积的甲苯:正丙醇(3.6)到接收瓶中,抽提 6 h 以上(每秒流速 1 滴~2 滴)。用旋转蒸发器(4.3)或其他方式将提取液浓缩至 2 mL~3 mL,按 6.2 进行净化处理。

6.1.2 微波萃取

准确称取 0.5 g~2 g 粉碎后的样品,精确到 0.000 1 g,放入萃取罐中,准确移取 20 mL 的甲苯:甲醇(3.5),密封置于微波萃取仪(4.5)中,在 5 min 内升温至 115℃,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(4.3)或其他方式将提取液浓缩至 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。

6.2 净化

在按 6.1.1 或 6.1.2 处理后的样品溶液中加入 8 mL 正己烷(3.2),溶液如有沉淀产生,静置后,将上层清液通过硅胶固相萃取柱(3.12),控制流速为每 2 s 1 滴,沉淀用 5 mL 正己烷(3.2)分 2 次洗涤后过柱,合并正己烷淋洗液,用氮气吹至近干,用与待测物浓度相近的内标溶液定容后,供气相色谱-质谱联用仪测定;如无沉淀产生,溶液直接过已活化的硅胶小柱(3.12),用 5 mL 正己烷(3.2)淋洗,合并正己烷淋洗液,用氮气吹至近干,用与待测物浓度相近的内标溶液定容后,供气相色谱-质谱联用仪测定。

6.3 测定

6.3.1 参考气相色谱-质谱条件

- a) 色谱柱:15 m×0.25 mm(内径)×0.1 μm(膜厚),DB-5MS 石英毛细管柱或相当者;
- b) 色谱柱温度:90℃(3 min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 320℃(3 min);
- c) 进样口温度:280℃;
- d) 色谱-质谱接口温度:320℃;
- e) 离子源温度:300℃;
- f) 载气:氮气,纯度≥99.999%,1.8 mL/min;
- g) 电离方式:EI;
- h) 电离能量:70 eV;
- i) 质量扫描范围:50 amu~1 000 amu;
- j) 测定方式:选择离子监测方式;
- k) 进样方式:脉冲无分流进样,1.8 min 后开阀;总流量 54.1 mL/min;
- l) 进样量:1.0 μL;
- m) 溶剂延迟:5 min。

6.3.2 气相色谱-质谱定性及定量分析

按上述分析条件(6.3.1)对混合标准溶液(3.10)及待测液进行分析,根据色谱峰的保留时间和附录 A 中表 A.1 和表 A.2 的多溴联苯和多溴二苯醚的定性离子进行定性分析。按附录 A 中表 A.1 和表 A.2 的参考定量离子的峰面积,采用内标法进行定量。气相色谱-质谱选择离子色谱图参见附录 B 中的图 B.1 和附录 C 中的图 C.1。

6.3.3 空白试验

随同试样进行空白试验。

7 结果计算

按式(1)计算校正因子:

$$F_i = \frac{A_i \times m_s}{A_s \times m_i} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

F_i ——多溴联苯和多溴二苯醚各自对内标物的校正因子;

A_i ——内标峰面积;

m_i ——内标质量,单位为毫克(mg);

A_s ——标准物质标准峰面积;

m_s ——标准物质的质量,单位为毫克(mg)。

按式(2)计算试样中多溴联苯和多溴二苯醚的含量:

$$X_i = \frac{F_i \times (A_2 - A_0) \times m_1}{A_1 \times m_2} \times 1\,000 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X_i ——试样中每种多溴联苯和多溴二苯醚的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

F_i ——校正因子;

A_1 ——样液中内标峰面积;

A_0 ——空白峰面积;

A_2 ——样液中每种多溴联苯和多溴二苯醚峰面积;

m_1 ——样液中内标质量,单位为毫克(mg);

m_2 ——最终样液所代表的样品质量,单位为克(g)。

第二法:液相色谱法

8 原理

试样经微波萃取或索氏提取,提取液经过硅胶固相萃取柱净化后,浓缩,定容作为测定溶液,用液相色谱测定,外标法定量。

9 试剂和材料

除另有说明外,在分析中使用蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

9.1 磷酸氢二钠:分析纯。

9.2 磷酸二氢钾:分析纯。

9.3 甲醇:HPLC级或相当者。

9.4 缓冲溶液(pH=7):将 0.15 g 磷酸二氢钾(9.2)和 0.25 g 磷酸氢二钠(9.1)溶于 100 mL 水中。
其余试剂同 3.1~3.12。

10 仪器

10.1 液相色谱仪:配紫外-可见检测器。

其余同 4.2~4.7。

11 样品制备

同 5 的方法操作。

12 分析步骤

12.1 提取

同 6.1 的方法操作。

12.2 净化

同 6.2 的方法操作，吹至近干后的溶液用甲苯定容，供液相色谱分析。

12.3 测定

12.3.1 参考液相色谱条件

- a) 色谱柱： C_{18} 反相柱， $5.0\ \mu\text{m}$ ， $250\ \text{mm}\times 4.6\ \text{mm}$ (内径)或相当者。
- b) 柱温： $35\ ^\circ\text{C}$ 。
- c) 流动相及流速见表 1。
- d) 检测波长： $226\ \text{nm}$ 。
- e) 进样量： $20\ \mu\text{L}$ 。

表 1

时间/min	流速/(mL/min)	甲醇(9.3)/%	缓冲溶液(9.4)/%
0	1.0	93	7
17	1.0	100	0
35	1.0	93	7

12.3.2 液相色谱分析

根据样液中待测物 PBBs 和 PBDEs 含量，选定浓度相近的混合标准溶液(3.10)分别测定。采用色谱峰的保留时间进行定性，峰面积进行外标法定量，必要时用 GC/MS 确证。部分 PBBs 和 PBDEs 的典型色谱图参见附录 D 中的图 D.1 和附录 E 中的图 E.1。

12.4 空白试验

随同试样进行空白试验。

12.5 计算

按式(3)计算试样中 PBBs 和 PBDEs 含量：

$$X_i = \frac{(A_i - A_0) \times C_s \times V}{A_s \times m}$$

.....(3)

式中：

- X_i ——试样中 PBBs 和 PBDEs 含量，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 ——空白样品的色谱峰面积；
- A_s ——标准工作液中 PBBs 和 PBDEs 的色谱峰面积；
- C_s ——标准工作液中 PBBs 和 PBDEs 的浓度，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)。

第三法：气相色谱法

13 原理

试样经微波萃取或索氏提取，提取液经过硅胶固相萃取柱净化后，浓缩，定容作为测定溶液，用气相色谱测定，内标法定量。

14 试剂和材料

同 3.1~3.12。

15 仪器

15.1 气相色谱仪:配 ECD 检测器。

其余同 4.2~4.7。

16 样品制备

同 5 的方法操作。

17 分析步骤

17.1 提取

同 6.1 的方法操作。

17.2 净化

同 6.2 的方法操作,净化定容后的溶液供气相色谱分析。

17.3 测定

17.3.1 参考气相色谱条件

- a) 色谱柱:30 m×0.25 mm(内径)×0.10 μm(膜厚),DB-5 石英毛细管柱或相当者;
- b) 色谱柱温度:150℃(2 min) 20℃/min 320℃(18 min);
- c) 进样口温度:280℃;
- d) 检测器(ECD)温度:320℃;
- e) 载气:氮气,纯度≥99.999%;流速,2.0 mL/min;
- f) 进样量:1 μL;
- g) 进样方式:不分流进样。

17.3.2 气相色谱分析

按上述分析条件(17.3.1)对混合标准溶液(3.10)及待测液进行分析,用色谱峰保留时间定性,内标法定量,必要时用 GC/MS 确证。所得多溴联苯和多溴二苯醚的保留时间参见附录 H 中的表 H.1,色谱图分别参见附录 F 中的图 F.1 和附录 G 中的图 G.1。

17.3.3 空白试验

随同试样进行空白试验。

18 结果计算

按式(4)计算校正因子:

$$F_i = \frac{A_i \times m_s}{A_s \times m_i} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

F_i ——多溴联苯和多溴二苯醚各自对内标物的校正因子;

A_i ——内标峰面积;

m_i ——内标质量,单位为毫克(mg);

A_s ——标准物质标准峰面积;

m_s ——标准物质的质量,单位为毫克(mg)。

按式(5)计算试样中多溴联苯和多溴二苯醚的含量:

$$X_i = \frac{F_i \times (A_2 - A_0) \times m_1}{A_1 \times m_2} \times 1\,000 \dots\dots\dots (5)$$

式中：

X_i ——试样中每种多溴联苯和多溴二苯醚的含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

F_i ——校正因子；

A_1 ——样液中内标峰面积；

A_0 ——空白峰面积；

A_2 ——样液中每种多溴联苯和多溴二苯醚峰面积；

m_1 ——样液中内标质量，单位为毫克(mg)；

m_2 ——样品质量，单位为克(g)。

附 录 A
(资料性附录)

多溴联苯、多溴二苯醚的分子量、定性离子和定量选择离子

表 A.1 多溴联苯的分子量、定性离子和定量选择离子

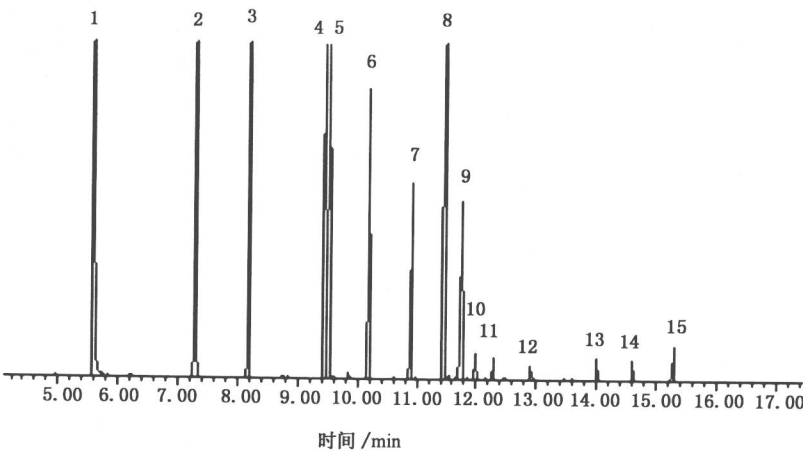
序号	化学名称	分子式	分子量	特征离子/amu		
				定性	定量	
1	一溴联苯	C ₁₂ H ₉ Br	233	234 232 152	234	
2	二溴联苯	C ₁₂ H ₈ Br ₂	312	312 310 152	312	
3	三溴联苯	C ₁₂ H ₇ Br ₃	391	392 390 230	390	
4	四溴联苯	C ₁₂ H ₆ Br ₄	470	470 310 308	310	
5	五溴联苯	C ₁₂ H ₅ Br ₅	549	550 390 388	390	
6	六溴联苯	C ₁₂ H ₄ Br ₆	628	628 468 466	468	
7	七溴联苯	C ₁₂ H ₃ Br ₇	707	705 546 544	705	
8	八溴联苯	C ₁₂ H ₂ Br ₈	786	785 546 544	785	
9	九溴联苯	C ₁₂ HBr ₉	864	864 705 703	705	
10	十溴联苯	C ₁₂ Br ₁₀	944	944 783 781	783	

表 A.2 多溴二苯醚的分子量、定性离子和定量选择离子

序号	化学名称	分子式	分子量	特征离子/amu		
				定性	定量	
1	一溴二苯醚	C ₁₂ H ₉ BrO	249	250 248 141	248	
2	二溴二苯醚	C ₁₂ H ₈ Br ₂ O	328	328 326 168	328	
3	三溴二苯醚	C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	407	408 406 248	406	
4	四溴二苯醚	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	486	488 486 326	486	
5	五溴二苯醚	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	565	564 406 404	564	
6	六溴二苯醚	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	644	643 484 482	484	
7	七溴二苯醚	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	723	722 562 456	562	
8	八溴二苯醚	C ₁₂ H ₂ Br ₈ O	802	801 642 639	639	
9	九溴二苯醚	C ₁₂ HBr ₉ O	881	881 721 719	721	
10	十溴二苯醚	C ₁₂ Br ₁₀ O	960	959 799 797	799	

附录 B
(资料性附录)

多溴联苯典型气相色谱-质谱选择离子色谱图



- 1——一溴联苯 (Monobromobiphenyl);
- 2——二溴联苯 (Dibromobiphenyl);
- 3——三溴联苯 (Tribromobiphenyl);
- 4、5——四溴联苯 (Tetrabromobiphenyl);
- 6——五溴联苯 (Pentabromobiphenyl);
- 7、9、10、11——六溴联苯 (Hexabromobiphenyl);
- 8——十氯联苯 (Decachlorobiphenyl);
- 12——七溴联苯 (Heptabromobiphenyl);
- 13——八溴联苯 (Octabromobiphenyl);
- 14——九溴联苯 (Nonabromobiphenyl);
- 15——十溴联苯 (Decabromobiphenyl)。

图 B. 1 多溴联苯典型气相色谱-质谱选择离子色谱图

附录 C
(资料性附录)

多溴二苯醚典型气相色谱-质谱选择离子色谱图

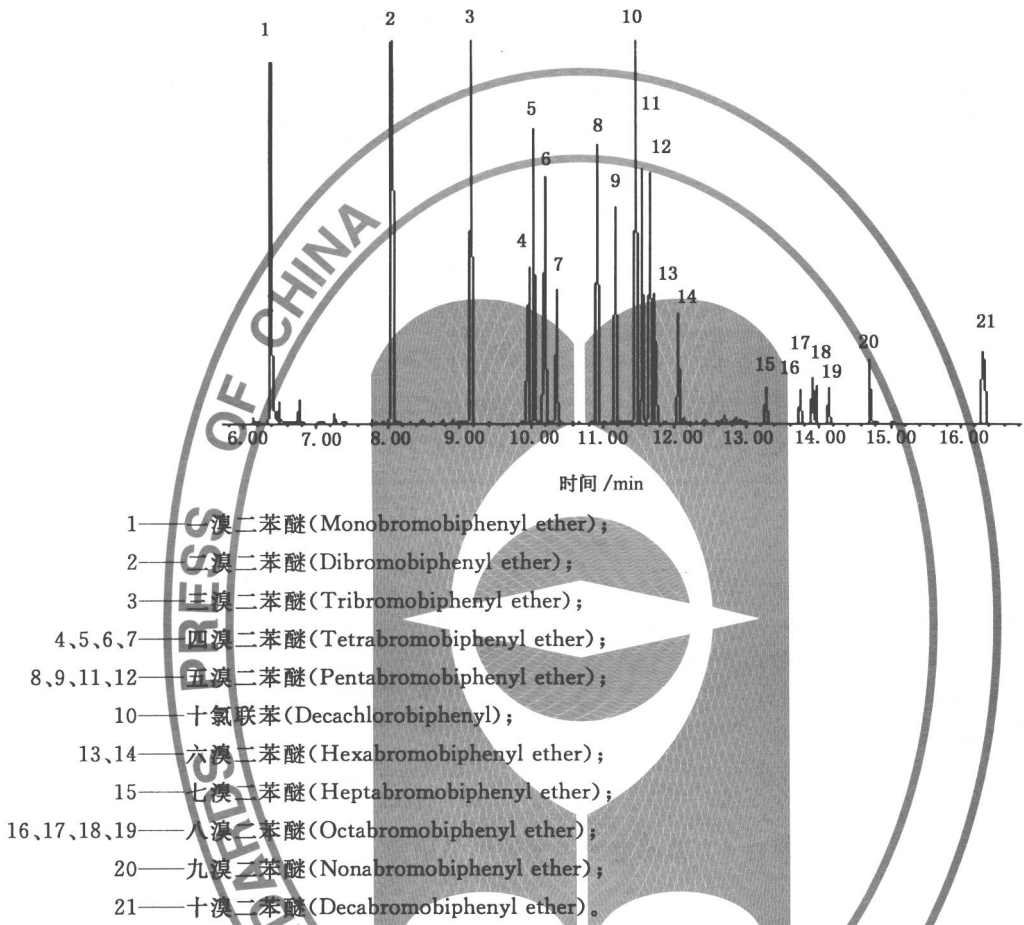
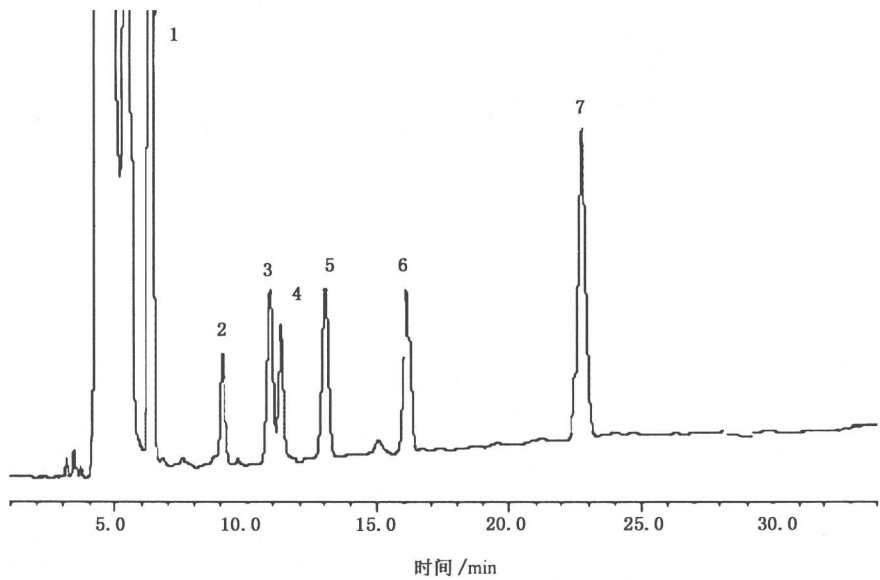


图 C.1 多溴二苯醚典型气相色谱-质谱选择离子色谱图

附 录 D
(资料性附录)
多溴联苯典型液相色谱图



- 1——二溴联苯(Dibromobiphenyl)；
- 2——三溴联苯(Tribromobiphenyl)；
- 3——四溴联苯(Tetrabromobiphenyl)；
- 4——五溴联苯(Pentabromobiphenyl)；
- 5——六溴联苯(Hexabromobiphenyl)；
- 6——八溴联苯(Octabromobiphenyl)；
- 7——十溴联苯(Decabromobiphenyl)。

图 D. 1 多溴联苯典型液相色谱图

附录 E

(资料性附录)

多溴二苯醚典型液相色谱图

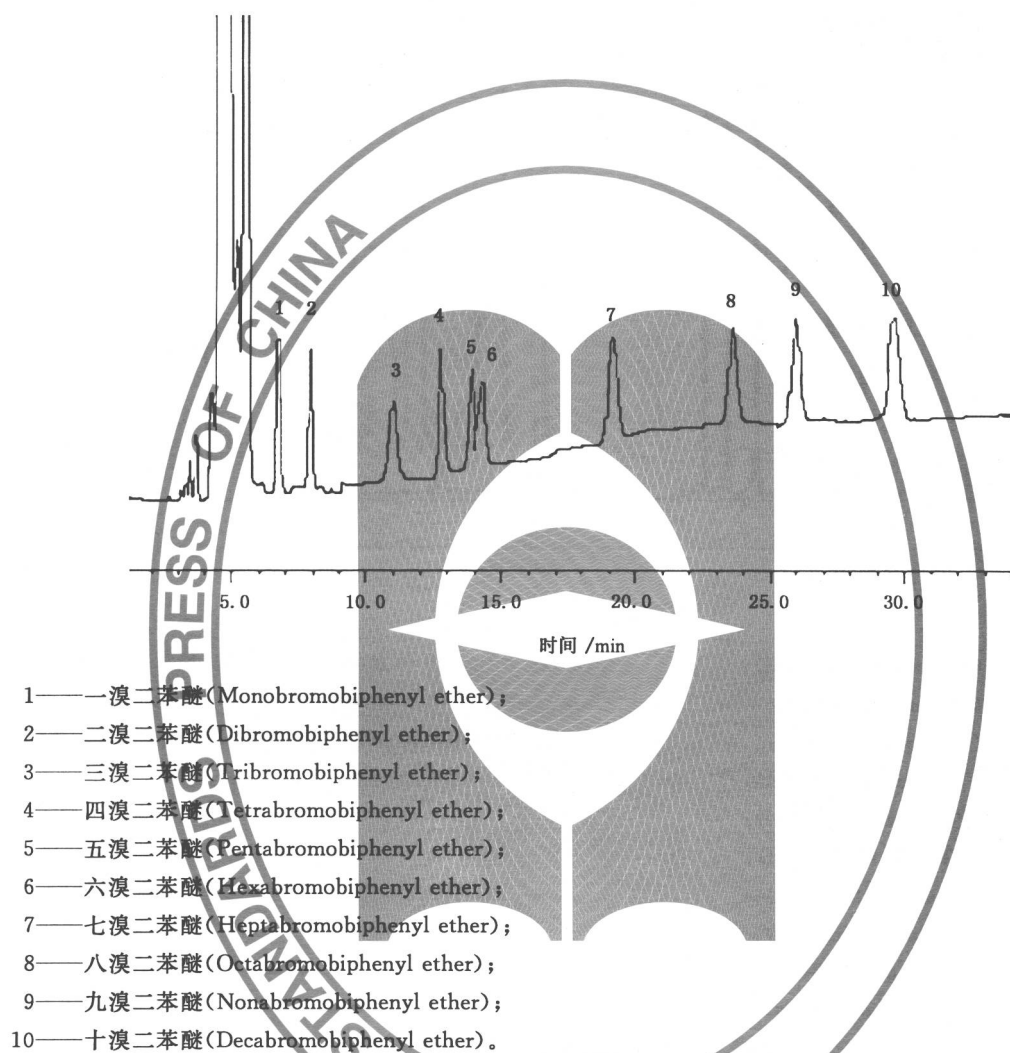
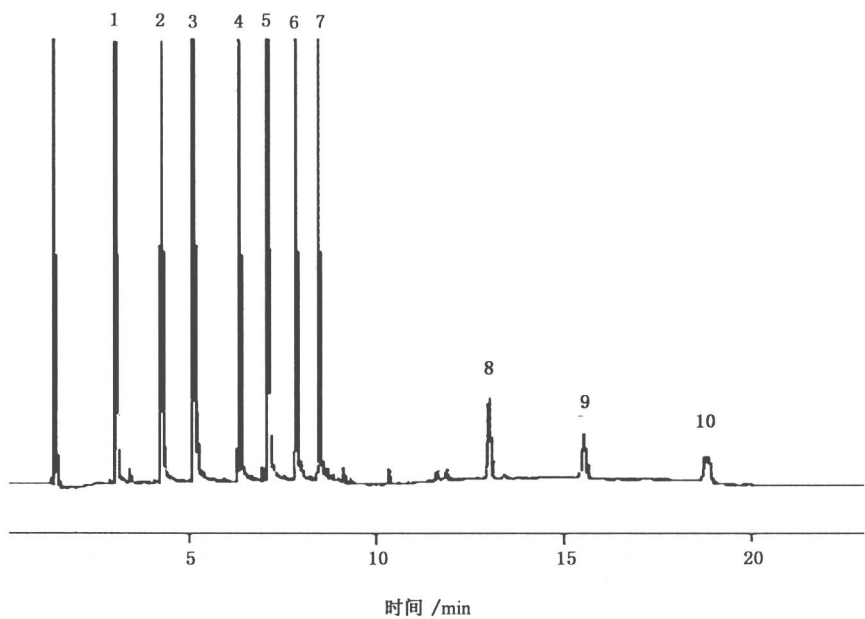


图 E.1 多溴二苯醚典型液相色谱图

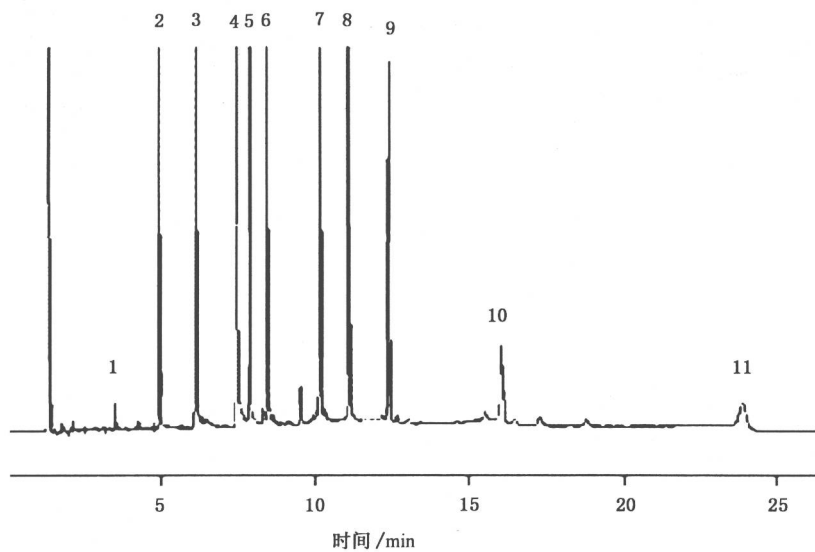
附 录 F
(资料性附录)
多溴联苯典型气相色谱图



- 1——一溴联苯(Monobromobiphenyl);
- 2——二溴联苯(Dibromobiphenyl);
- 3——三溴联苯(Tribromobiphenyl);
- 4——四溴联苯(Tetrabromobiphenyl);
- 5——五溴联苯(Pentabromobiphenyl);
- 6——六溴联苯(Hexabromobiphenyl);
- 7——十氯联苯(Decachlorobiphenyl);
- 8——八溴联苯(Octabromobiphenyl);
- 9——九溴联苯(Nonabromobiphenyl);
- 10——十溴联苯(Decabromobiphenyl)。

图 F.1 多溴联苯典型气相色谱图

附 录 G
(资料性附录)
多溴二苯醚典型气相色谱图



- 1——一溴二苯醚(Monobromobiphenyl ether);
 2——二溴二苯醚(Dibromobiphenyl ether);
 3——三溴二苯醚(Tribromobiphenyl ether);
 4——四溴二苯醚(Tetrabromobiphenyl ether);
 5——五溴二苯醚(Pentabromobiphenyl ether);
 6——十氯联苯(Decachlorobiphenyl);
 7——六溴二苯醚(Hexabromobiphenyl ether);
 8——七溴二苯醚(Heptabromobiphenyl ether);
 9——八溴二苯醚(Octabromobiphenyl ether);
 10——九溴二苯醚(Nonabromobiphenyl ether);
 11——十溴二苯醚(Decabromobiphenyl ether)。

图 G. 1 多溴二苯醚典型气相色谱图

附 录 H
(资料性附录)

表 H.1 多溴联苯、多溴二苯醚的气相色谱分析参考保留时间

序号	化学名称	分子式	保留时间/min	化学名称	分子式	保留时间/min
1	一溴联苯	C ₁₂ H ₉ Br	2. 914	一溴二苯醚	C ₁₂ H ₉ BrO	3. 345
2	二溴联苯	C ₁₂ H ₈ Br ₂	4. 097	二溴二苯醚	C ₁₂ H ₈ Br ₂ O	4. 730
3	三溴联苯	C ₁₂ H ₇ Br ₃	4. 930	三溴二苯醚	C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	5. 904
4	四溴联苯	C ₁₂ H ₆ Br ₄	6. 103	四溴二苯醚	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	7. 231
5	五溴联苯	C ₁₂ H ₅ Br ₅	6. 883	五溴二苯醚	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	7. 637
6	六溴联苯	C ₁₂ H ₄ Br ₆	7. 617	六溴二苯醚	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	9. 804
7	八溴联苯	C ₁₂ H ₂ Br ₈	12. 335	七溴二苯醚	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	10. 643
8	九溴联苯	C ₁₂ HBr ₉	14. 548	八溴二苯醚	C ₁₂ H ₂ Br ₈ O	11. 790
9	十溴联苯	C ₁₂ Br ₁₀	17. 443	九溴二苯醚	C ₁₂ HBr ₉ O	15. 077
10				十溴二苯醚	C ₁₂ Br ₁₀ O	22. 024