



中华人民共和国国家标准

GB/T 29610—2013

橡胶制品 多溴联苯和多溴二苯醚的 测定 气相色谱-质谱法

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

2013-07-19 发布

2013-12-01 实施



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

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会通用试验方法分技术委员会(SAC/TC 35/SC 2)归口。

本标准负责起草单位:北京橡胶工业研究设计院、北京市理化分析测试中心。

本标准主要起草人:魏岩、魏炜、丁晓英、谢君芳。

橡胶制品 多溴联苯和多溴二苯醚的 测定 气相色谱-质谱法

警告——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题,使用者有责任采取适当的的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了使用气相色谱-质谱法测定橡胶制品中多溴联苯(polybromobiphenyls,简称 PBBs,结构式见图 1)和多溴二苯醚(polybrominated diphenyl ethers,简称 PBDEs,结构式见图 2)的方法。

本标准适用于橡胶制品中多溴联苯和多溴二苯醚含量的测定,也适用于橡胶轮胎中多溴联苯和多溴二苯醚含量的测定。

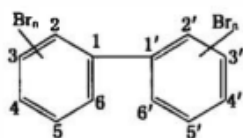


图 1 多溴联苯的结构

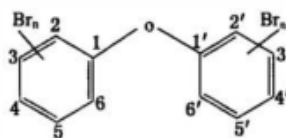


图 2 多溴二苯醚的结构

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 3516 橡胶 溶剂抽出物的测定

3 方法提要

样品采用甲苯作为提取溶剂进行索氏抽提,提取液经浓缩处理,用气相色谱-质谱仪进行定量分析。

4 试验和材料

- 4.1 除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或相当纯度的水。
- 4.2 甲苯:色谱纯。
- 4.3 无水硫酸钠:优级纯。
- 4.4 硅胶:层析用,粒径为 0.15 mm~0.25 mm(60 目~100 目),在 360 ℃活化 10 h~12 h,冷却后干燥器内贮存。
- 4.5 二氯甲烷:色谱纯。
- 4.6 石英棉:用二氯甲烷(4.5)清洗或在 400 ℃烘烤 4 h。
- 4.7 液氮:纯度 99.999%。
- 4.8 PBBs 标准储备溶液:100 mg/L。

4.9 PBDEs 标准储备溶液:50 mg/L。

4.10 标准溶液的配制:分别移取浓度为 100 mg/L 的 PBBs(4.8)和 50 mg/L PBDEs(4.9)标准储备溶液适量体积,用甲苯或其他合适溶液稀释,配置成所需浓度的标准溶液。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪。

5.2 索氏提取装置:符合 GB/T 3516 的规定。

5.3 旋转蒸发器。

5.4 粉碎机或类似设备。

5.5 10 mm×150 mm 具塞玻璃层析柱。

5.6 离心机。

5.7 分析天平,精确到 0.1 mg。

6 样品制备

将样品破碎成小于 2 mm×2 mm×2 mm 的小颗粒,液氮冷冻后用粉碎机(5.4)破碎成粒径小于 0.5 mm 的颗粒。

7 分析步骤

7.1 提取

称取上述 0.1 g~0.5 g 样品,精确到 0.000 1 g。放入纤维素套管中。然后将其放至安装好的索氏提取装置(5.2)中,加入适量的甲苯(4.2)到接收瓶中,抽提 3 h,每秒流速 1 滴~2 滴。提取后将提取液浓缩至 5 mL。

7.2 净化

用甲苯润洗过的石英棉(4.6)塞住具塞玻璃层析柱(5.5)的一端,将甲苯提取液置于有 2 g 硅胶(4.4)层析柱中,硅胶的上下两层各装有 1 cm 高的无水硫酸钠(4.3)。用 30 mL (约 30 滴/min)为宜,把所有淋洗液在旋转蒸发器(5.3)上浓缩,用氮气吹至近干,用甲苯定容至 2 mL。

可根据样品量调整所用硅胶质量,也可使用满足条件的商用色谱柱。

7.3 气相色谱-质谱条件

推荐的色谱条件如下:

7.3.1 色谱柱:VF-5HT 石英毛细管柱,15 m×0.25 mm(i.d.)×0.1 μm,或相当者。

7.3.2 色谱柱温度:50 ℃(3 min) $\xrightarrow{8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 300 ℃(10 min)。

7.3.3 进样口温度:300 ℃。

7.3.4 色谱-质谱接口温度:300 ℃。

7.3.5 离子源温度:230 ℃或 250 ℃。

7.3.6 载气:氦气,纯度≥99.999%;流速:1.5 mL/min。

7.3.7 进样量:1 μL。

7.3.8 进样方式:不分流进样,1.0 min 后开阀。

7.3.9 电离方式:EI。

7.3.10 质量扫描范围:(100~1 000) m/z (amu)。

7.3.11 电离能量:70 eV。

7.3.12 溶剂延迟:5 min。

如果有不易分离的组分,使用2根极性差别尽可能大的色谱柱,在相同的色谱条件下对被测试样进行测定,做出色谱图后对比定性。

7.4 气相色谱-质谱测定

标准溶液(4.9)和样液等体积穿插进样,根据提取离子色谱峰或选择离子色谱峰面积用外标法定量。如果样液与标准溶液的总离子流图中,在相同保留时间有峰出现,则根据表1、表2中定性、定量离子对其测定。

按照7.3条件对混合标准溶液进行分析,所得多溴联苯和多溴二苯醚的总离子色谱图分别参见附录A和附录B。

表1 多溴联苯及其定性离子和定量选择离子的相对分子质量

峰号	化学名称	分子式	相对分子质量	定性离子的相对分子质量	定量选择离子的相对分子质量
1	一溴联苯	$C_{12}H_9Br$	233	234, 232, 152	234
2	二溴联苯	$C_{12}H_8Br_2$	312	312, 310, 152	312
3	三溴联苯	$C_{12}H_7Br_3$	391	392, 390, 230	390
4	四溴联苯	$C_{12}H_6Br_4$	470	470, 310, 308	310
5	五溴联苯	$C_{12}H_5Br_5$	549	628, 468, 466	390
6	六溴联苯	$C_{12}H_4Br_6$	628	705, 546, 544	468
7	七溴联苯	$C_{12}H_3Br_7$	707	785, 546, 544	705
8	八溴联苯	$C_{12}H_2Br_8$	786	864, 705, 703	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2 多溴二苯醚及其定性离子和定量选择离子的相对分子质量

峰号	化学名称	分子式	相对分子质量	定性离子的相对分子质量	定量选择离子的相对分子质量
1	一溴联苯醚	$C_{12}H_9BrO$	249	250, 248, 141	248
2	二溴联苯醚	$C_{12}H_8Br_2O$	328	328, 326, 168	328
3	三溴联苯醚	$C_{12}H_7Br_3O$	407	408, 406, 248	406
4	四溴联苯醚	$C_{12}H_6Br_4O$	486	488, 486, 326	486
5	五溴联苯醚	$C_{12}H_5Br_5O$	565	564, 406, 404	564
6	六溴联苯醚	$C_{12}H_4Br_6O$	644	643, 484, 482	484
7	七溴联苯醚	$C_{12}H_3Br_7O$	723	722, 562, 456	562
8	八溴联苯醚	$C_{12}H_2Br_8O$	802	801, 642, 639	639
9	九溴联苯醚	$C_{12}HBr_9O$	881	881, 721, 719	721
10	十溴联苯醚	$C_{12}Br_{10}O$	960	959, 799, 797	799

7.5 空白试验

除了不加试样外,按上述 7.1~7.4 测定步骤进行。

7.6 结果表示

PBBs 和 PBDEs 的含量 X ,以 mg/kg 表示,按式(1)进行计算:

$$X = \frac{(A_i - A_0) \times C_s \times V}{A_s \times m} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——试样中 PBBs 或 PBDEs 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_i ——样液中 PBBs 或 PBDEs 的色谱峰面积;

A_0 ——空白样品的色谱峰面积;

C_s ——标准工作液中 PBBs 和 PBDEs 的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);

A_s ——标准工作液中 PBBs 和 PBDEs 的色谱峰面积;

m ——试样量,单位为克(g)。

每次平行测定 2 个试样,取 2 次测试结果的算术平均值作为试验结果。试验结果取 1 位小数。

2 次独立测定结果的绝对差值不应超过算术平均值的 10%。

8 试验报告

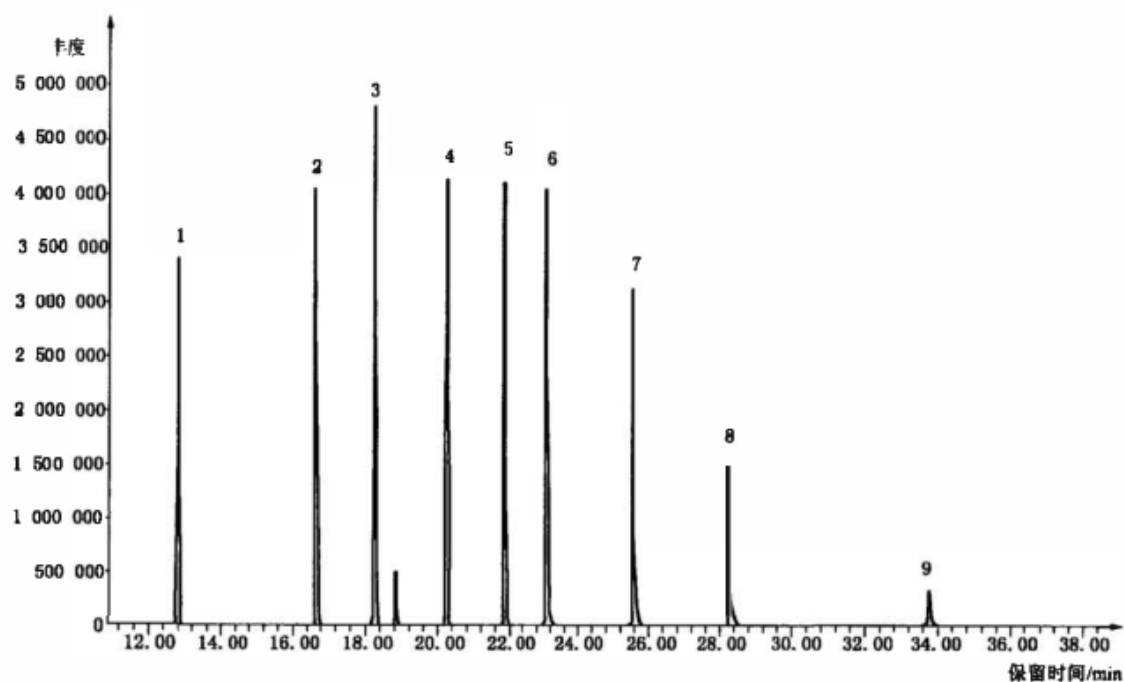
试验报告应包括以下内容:

- a) 本标准的名称及编号;
- b) 样品的详细说明;
- c) 单个测试结果和平均值;
- d) 与本标准规定的分析步骤的差异;
- e) 在试验中出现的异常现象;
- f) 试验日期。

附录 A

(资料性附录)

多溴联苯标准品的总离子流色谱图



说明:

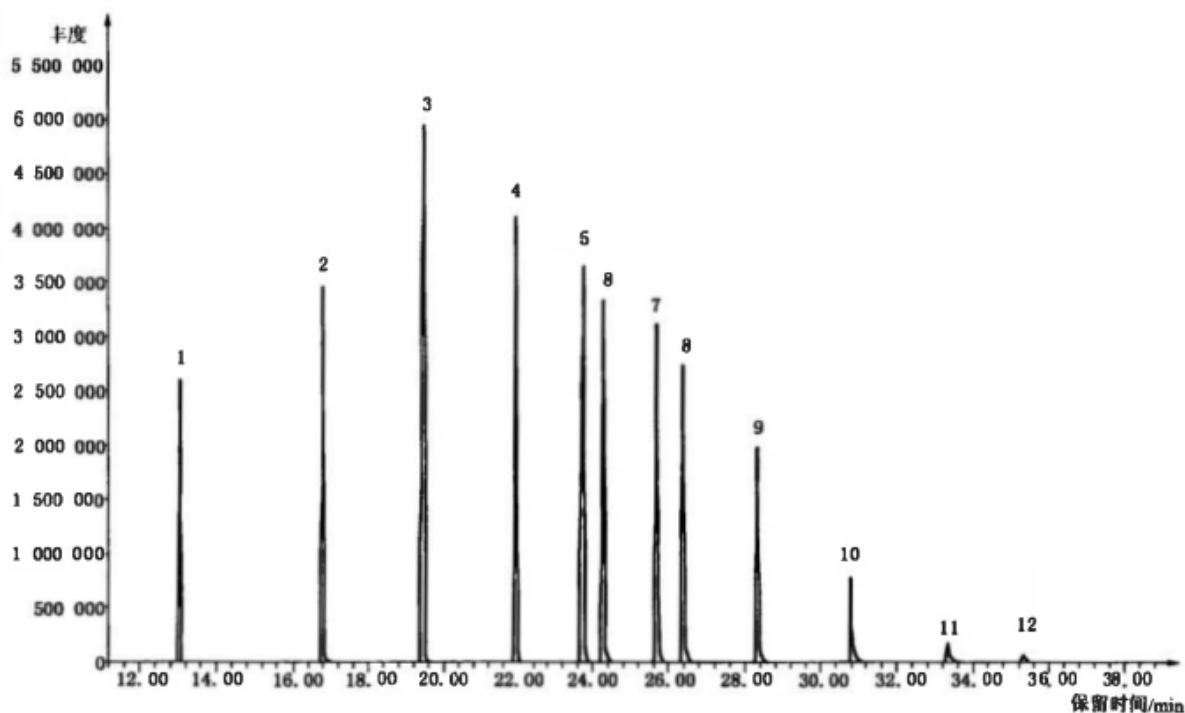
- 1——4-溴联苯(4-Bromodiphenyl);
 2——4,4'-二溴联苯(4,4'-Dibromodiphenyl);
 3——2,4,5-三溴联苯(2,4,5-Tribromodiphenyl);
 4——2,2',4,5'-四溴联苯(2,2',4,5'-Tetrabromodiphenyl);
 5——3,3',4,4'-四溴联苯(3,3',4,4'-Tetrabromodiphenyl);
 6——2,2',4,5',6-五溴联苯(2,2',4,5',6-Pentabromodiphenyl);
 7——2,2',4,4',5,5'-六溴联苯(2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl);
 8——3,3',4,4',5,5'-六溴联苯(3,3',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl);
 9——十溴联苯(Decabromodiphenyl)。

图 A.1 多溴联苯标准品的总离子流色谱图

附录 B

(资料性附录)

多溴二苯醚标准品的总离子流色谱图



说明:

- 1 —— 4-溴二苯醚(4-Bromodiphenyl ether);
- 2 —— 4,4'-二溴二苯醚(4,4'-Dibromodiphenyl ether);
- 3 —— 2',3,4-三溴二苯醚(2',3,4-Trihromodiphenyl ether);
- 4 —— 2,2',4,4'-四溴二苯醚(2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether);
- 5 —— 2,2',4,4',5-五溴二苯醚(2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether);
- 6 —— 2,2',4,4',6-五溴二苯醚(2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether);
- 7 —— 2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚(2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether);
- 8 —— 2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚(2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether);
- 9 —— 2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚(2,2',3,4,4',5',6-Heptabromodiphenyl ether);
- 10 —— 2,2',3,4,4',5,5',6-八溴二苯醚(2,2',3,4,4',5,5',6-Octabromodiphenyl ether);
- 11 —— 2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴二苯醚(2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromodiphenyl ether);
- 12 —— 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十溴二苯醚(2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decabromodiphenyl ether)。

图 B.1 多溴二苯醚标准品的总离子流色谱图