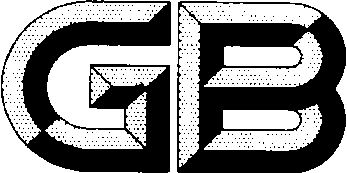
ICS 13.020.01；43.040.10

L10



中华人民共和国国家标准

GB/T 39560.9—XXXX/IEC 62321-9:2021

|  |
| --- |
|  |

电子电气产品中某些物质的测定 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

Determination of certain substances in electrical and electronic products - Part 9: Hexabromocyclododecane in polymers by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

[IEC 62321-9：2021，Determination of certain substances in electrotechnical products Part 9 Hexabromocyclododecane in polymers by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), IDT]

（征求意见稿）

2023-8-1

|  |
| --- |
|  |
|  |

XXXX - XX - XX发布

发布

国家市场监督管理总局

国家标准化管理委员会

XXXX - XX - XX实施

目 次

[目 次 I](#_Toc102741960)

[前 言 II](#_Toc102741961)

[1 范围 1](#_Toc102741963)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc102741964)

[3 术语、定义与缩略语 1](#_Toc102741965)

[4 原理 2](#_Toc102741966)

[5 试剂与材料 2](#_Toc102741967)

[6 装置 3](#_Toc102741968)

[7 取样 3](#_Toc102741969)

[8 程序 3](#_Toc102741970)

[9 HBCDD浓度计算 6](#_Toc102741971)

[10精密度 8](#_Toc102741972)

[11质量保证与质量控制 8](#_Toc102741973)

[12检测报告 9](#_Toc102741973)

[附录A （资料性）高效液相色谱-质谱法（HPLC-MS）测定聚合物中的六溴环十二烷 ...11](#_Toc102741974)

[附录B （资料性）建议条件下的色谱图示例 1](#_Toc102741974)8

[附录C （资料性）国际实验室间研究（IIS 9）结果 2](#_Toc102741974)0

[参考文献 2](#_Toc102741975)2

前 言

本系列标准GB/T 39560《电子电气产品中某些物质的测定》目前分为以下几个部分：

1. 第1部分：介绍和概述；
2. 第2部分：拆解，拆分和机械制样；
3. 第3-1部分: X射线荧光光谱法筛选铅、汞、镉、总铬和总溴；
4. 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、溴和氯；
5. 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；
6. 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；
7. 第5部分：AAS、AFS、ICP-OES和ICP-MS测定聚合物和电子件中的镉、铅和铬与金属中的镉和铅；
8. 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；
9. 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））；
10. 第7-2部分：六价铬-比色法测定聚合物和电子件中的中六价铬（Cr（VI））；
11. 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；
12. 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；
13. 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）

本文件为GB/T 39560的第9部分。

本文件按照GB/T 1.1-2020给出的规则起草。

本文件使用翻译法等同采用IEC 62321-9：2021 《电工电子产品中某些物质的测定 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》[Detemination of certain substances in electrotechnical products - Part 9: Hexabromocyclododecane in polymers by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)]。

本文件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”；

——将“豁免”改为“应用例外”；

与本文件中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

——GB/Z 30374-2013 电子电气产品中限用物质评价指南（IEC/TR 62476:2010，IDT）；

——GB/Z 32582-2016，电子电气产品与系统环境标准化 环境因素标准化 术语（IEC 62542 FDIS:2013，MOD）。

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/TC297）提出并归口。

本文件起草单位：XXX。

本文件主要起草人：XXX。

电子电气产品中某些物质的测定  
第9部分：使用气相色谱-质谱联法（GC-MS）测定聚合物中的六溴环十二烷

**警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分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规规定的条件。**

1 范围

GB/T 39560的本部分规范了电子电气产品聚合物中六溴环十二烷（HBCDD）的两种测定方法。

本文件的正文部分规范了电子电气产品聚合物中HBCCD总量测定的气相色谱-质谱（GC-MS）测试方法。

资料性附录A给出电子电气产品聚合物中HBCCD总量测定的高效液相色谱-质谱（HPLC-MS）测试方法。

本方法在发泡聚苯乙烯（EPS）、挤塑聚苯乙烯（XPS）和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）等基体样品已经过验证，验证样品的浓度范围见表1。本标准尚未对其他材料或其他浓度范围进行验证。

**表1各种材料中HBCDD的GC-MS检测浓度范围**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 物质或元素 | HBCDD | |
| 参数 | 检测介质或材料 | |
| EPS/XPS | ABS |
| 检测浓度范围/(mg/kg) | 6080至11940 | 1000至10000 |

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）适用千本文件。

GB/T 39560.1 电子电气产品中某些物质的测定——第1部分：介绍和概述

3 术语、定义与缩略语

3.1术语和定义

GB/T 39560.1界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

ISO和IEC在以下地址维护用于标准化的术语数据库：

• IEC电工百科：可登录<http://www.electropedia.org/>查阅

• ISO在线浏览平台：可登录[http://www.iso.org/obp查阅](http://www.iso.org/obp)

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）

API-ES：大气压-电喷雾（atmospheric pressure-electrospray）

BFR：溴化阻燃剂（brominated flame retardant）

BSA：N,O-双（三甲基硅基）乙酰胺（N.O-Bis(trimethylsilyl)acetamide）

BSTFA ：N,O-双（三甲基硅基）三氟乙酰胺（N.O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide）

CCC：校准曲线核查（continuing calibration check）

C-IC：燃烧-离子色谱仪（combustion-ion chromatography）

El：电子电离（electron ionization）

EPS：发泡聚苯乙烯泡沫（expanded polystyrene foam）

HBCDD：六溴环十二烷（hexabromocyclododecane）

HPLC-MS： 高效液相色谱-质谱仪（high-pressure liquid chromatography-mass spectrometry）

ID：内径（internal diameter）

IS：内标（internal standard）

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

LOD：检出限（limit of detection）

LOQ：定量限（limit of quantification）

MDL：方法检出限（method detection limit）

PTFE：聚四氟乙烯（polytetrafluoroethylene）

QC：质量控制（quality control）

RSD：相对标准偏差（relative standard deviation）

SIM：单（或“选择性”）离子检测single(or "selected")ion monitoring）

THF：四氢呋喃（tetrahydrofuran）

TIC：初步确定的化合物t（entatively identified compound）

XPS：挤塑聚苯乙烯泡沫（extruded polystyrene foam）

XRF：X射线荧光（X-ray fluorescence）

UV：紫外线（Ultraviolet）

4 原理

采用超声或者索氏提取法对聚合物材料中六溴环十二烷进行提取，气相色谱-质谱法测定。该方法适用于六溴环十二烷总量的测定，不适用于六溴环十二烷各同分异构体含量的测定。

注：六溴环十二烷的热稳定性很差，结果会受到温度测试条件的影响。

5 试剂与材料

所有化学试剂在使用前应进行污染和空白值检测。

a） 甲苯（优级纯试剂，纯度大于99%,体积分数）；

b） 四氢呋喃（THF）（优级纯试剂，纯度大于99%,体积分数）；

c） 乙腈（优级纯试剂，纯度大于99%,体积分数）；

d） 甲醇（优级纯试剂，纯度大于99%,体积分数）；

e） 混合溶剂（四氢呋喃和乙腈或甲醇）:在2000 mL烧杯中加入500 mL四氢呋喃和1 000mL乙腈或甲醇并混合；

f） 标准储备溶液和标准溶液，使用六溴环十二烷优级纯试剂（纯度大于99%，体积分数）或其它商用六溴环十二烷有证标准物质进行配置，方法见8.4和8.5.2；

g） 氦气（纯度大于99,999%,体积分数）；

h） 内标物，用于校正进样误差（例如CB 209（2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十氯联苯））。

6 仪器设备

使用以下仪器进行分析：

a） 分析天平，精确至0.000 1 g的；

b） 容量瓶，容量为10 mL、20 mL、500 mL和1 000 mL；

c） 索氏装置，200 mL或容积适当的索氏提取器；

d） 提取套管；

e） 加热套；

f） 漏斗（非塑料）；

g） 铝箔；

h） 超声波清洗器；

i） 巴斯德吸管；

j） 玻璃棉；

k） 1.5 mL样品瓶，配100 μL玻璃内衬管和带聚四氟乙烯（PTFE）垫圈的旋盖，或根据分析系统配类似样品容器；

l） 气相色谱仪，配毛细管柱和质谱检测器（电子轰击电离，El）。质谱检测器能进行选择性离子检测，宜使用自动取样器以确保重复性。30 m左右长度的毛细管柱满足HBCDD的充分分离；

m） 旋转蒸发器，配水浴槽；

n） 研磨设备；

o） 过滤膜，PTFE材质，滤膜孔径0.45 μm ；

p） 滤纸，5A号。

7 制样

除非另有说明，否则应按GB/T 39560.2所述，执行以下程序：

1. 将样品破碎成大约2 mm x 2 mm的大小，然后充分混合。
2. 对难以溶解的聚合物执行替代性超声溶解步骤时，应使用液氮冷冻研磨并过500 μm的筛子。

注：制样时避免样品与聚合物材料(器皿或工具)接触。

8 程序

8.1 总述

应遵循以下一般说明:

为减少空白值，应确保所有玻璃器皿（不包括容量瓶等需要体积校准的玻璃器皿）的清洁度，玻璃棉在450℃下至少去活30min。为避免六溴环十二烷在提取和分析过程中被紫外线分解和/或脱溴，应使用棕色或琥珀色玻璃制成的玻璃器皿。

注：如果没有棕色或琥珀色玻璃，可以用铝箔来遮挡光线。

如果样品中的Br含量（通过XRF、C-IC或其他方法测定）远超0.1%的范围，则需要调整样品量或在内标添加之前已适当稀释提取物进行重复分析。

8.2 样品制备

8.2.1 内标溶液配制

将内标物（5.h)）溶于甲苯或其他有机溶剂中，配制成浓度为50 μg/mL的内标溶液。

8.2.2 索氏提取器的预提取

为了清洗索氏提取器（6.c），用70 mL甲苯完成2小时预提取。舍弃洗涤溶剂。

8.2.3 索氏提取法

提取样品时应遵循以下步骤：

a） 称量0.5 g粉碎样品，精确至0.0001 g，使用漏斗将样品转移至提取套管。将提取套管放入索氏提取器。使用甲苯作为提取溶剂。

b） 为了确保定量转移，用大约10 mL的提取溶剂冲洗漏斗。

c） 为了防止样品漂浮，提取套管用玻璃棉封闭（6.j）。在200 mL的圆底烧瓶中放入大约80 mL的溶剂，用铝箔将其覆盖以阻挡光线，样品提取时间至少2小时，每个循环期大约2到3min。

注：样品量和提取量可以按相同比例减少，以保持相同循环速率。

d） 索氏提取后，在室温下冷却。

e） 在旋转蒸发器上蒸发圆底烧瓶内的提取液，直到剩下大约10 mL。

f） 将e）中提取液转移到20 mL容量瓶中，然后用溶剂定容。

g） f）中溶液过0.45μm滤膜（6.o)）后制成待测试样，完成GC-MS分析。

8.2.4 可溶性聚合物的替代提取程序

作为索氏提取的替代方法，超声波溶解程序适用于可溶于四氢呋喃的聚合物，具体按照以下步骤：

a） 称量0.5 g样品，精确至0.0001 g，放入合适的玻璃容器中。

b） 定量加入30 mL四氢呋喃，将样品放入40℃的超声波清洗器中约1小时或直至溶解。

c） 缓慢滴加70 mL甲醇，使溶解的聚合物树脂从溶液中层析出来。

d） 将溶液和样品混合物在室温下放置30min（层析出来的聚合物将沉淀在溶液中,析出聚合物树脂将沉淀在溶液中），用5A号滤纸过滤。

e） 在旋转蒸发器上蒸发圆底烧瓶内的提取液，直到剩下大约10 mL。

f） 将内容物转移到20 mL容量瓶中，然后用溶剂定容。

g） f）中溶液过0.45μm滤膜（6.o)）后制成待测试样，完成GC-MS分析。

8.2.5 加入内标物（IS）

从8.2.3或8.2.4待测试样和标准溶液中分别准确移取1 mL溶液放入相应样品瓶中。在每个样品瓶中准确加入20 μL的内标溶液（8.2.1）盖上瓶盖，颠倒两次，混合均匀待测。

将1 μL待测样品注入GC-MS，根据8.3所述条件进行分析。

8.3 仪器条件

为了有效分离HBCDD同分异构体，并满足质量控制（QC）和方法检出限（MDL）的要求，对于某一具体的GC-MS系统，可能需要采用不同的条件进行优化。下列给出的参数经证明是可行的例子:

1. GC柱：非极性（苯基-亚芳基聚合物，等同于5%苯基-甲基-聚硅氧烷），长30 m；内径0.25 mm；膜厚0.25 μm；

b） 进样衬管：4 mm单锥玻璃衬管，玻璃棉（已去活）；

c） 载气：氦气（5.g）），1.0 mL/min，恒流；

d） 柱温箱：70℃ 保持2min，20℃/min升温至300℃，持续5min；

e） 进样温度：250 °C；

f） 传输线：300 °C；

g） 进样量：1 μL；

h） 进样模式：分流（10:1）；

i） 电离方法：电子电离（El）；

j） 溶剂延迟时间：4min；

k） 离子源温度：250 °C；

l） 扫描范围：50 m/z ~ 1000 m/z ；

m） 停留时间：80 ms。

表2给出了HBCDD定性和定量离子的参考质量数。

**表2 HBCDD定量参考质量数**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **定性离子**  （m/z） | **定量离子**  （m/z） |
| HBCDD | 319, 401, 561 | 319 |

注1：HBCCD的三种同分异构体（α-HBCDD、β-HBCDD 和γ-HBCDD）在GC上未能被有效分离，因此色谱峰显示为单峰，该色谱峰用于HBCCD总量的定量分析。

注2：在GC分析中，HBCDD在烘箱温度高于160℃发生降解，生成降解产物五溴环十二烷和四溴环十二烯。三种异构体，α-HBCDD、β-HBCDD和γ-HBCDD，在相同保留时间内被检出。因此，无法在HBCDD混合峰将其明确分离。

GC-MS分析的总离子流色谱图见附录B（见图B.1和图B.2）。

8.4 标准储备液

使用甲苯作为溶剂，配制成总浓度为100 μg/mL的六溴环十二烷标准储备液。表3给出了适合GC-MS分析的HBCDD标准物质。也可使用合适浓度的六溴环十二烷有证标准物质。

**表3适合GC-MS分析的市售HBCDD标准物质**

|  |  |
| --- | --- |
| **化合物名称** | **CAS编号** |
| α-六溴环十二烷 | 134237-50-6 |
| β-六溴环十二烷 | 134237-51-7 |
| γ-六溴环十二烷 | 134237-52-8 |
| α-六溴环十二烷、β-六溴环十二烷和γ-六溴环十二烷的混合标准品 | 25637-99-4  和3194-55-6 |

8.5 校准

8.5.1 总述

在可能的情况下，样品和标准溶液应采用相同溶剂，以避免发生任何可能的溶剂效应。应针对定量分析制定校准曲线。至少配制5个等梯度的标准溶液,以峰面积进行定量。每条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：如果RSD超过限值15%，从质量控制角度来看，二次拟合曲线不能保证有明显的改善。只有通过比较线性/二次拟合曲线的统计检验，如F检验来完成验证。这表明尽管RSD值超出限值，但校准曲线是线性的。

8.5.2 校准溶液

用8.4中的标准储备溶液配制表4所示系列浓度的标准溶液，使用混合溶剂（5.e)）作为稀释剂。

**表4 HBCDD的校准溶液**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 标准溶液编号 | HBCDD总浓度  （μg/mL） | 按8.2.5方法加入内标溶液（8.2.1）体积  （μL） |
| 1 | 0.5 | 20 |
| 2 | 1.0 | 20 |
| 3 | 2.5 | 20 |
| 4 | 5.0 | 20 |
| 5 | 10 | 20 |

使用公式（1）完成线性回归：

** ...............................（1）

式中：

*A* ——校准溶液中HBCDD的峰面积；

*A*IS——内标物的峰面积；

*C* ——HBCDD浓度,单位为微克每毫升（μg/mL）；

*CIS*——内标浓度,单位为微克每毫升（μg/mL）；

*a* ——校准曲线的斜率；

*b* ——校准曲线y轴上的截距。

使用内标校正进样误差。因此，通过*A/A*IS计算响应因子或比率。

为了得到校准直线，根据浓度比率*C/C*IS绘制*A/A*IS图。

9 HBCDD浓度计算

9.1 总述

如果样品中未检出HBCDD化合物，应报告α-六溴环十二烷、β-六溴环十二烷和γ-六溴环十二烷中方法检出限的最高值作为HBCDD的检出限。

9.2 计算

可以依据公式（2）计算样品中的HBCDD最终浓度：

对于线性拟合，该方程形式如下：

 ...............................（2）

式中：

y ——样品中HBCDD的相响应因子或比率（*A/AIS*）；

a ——与公式（1）所得校准值拟合最佳的直线斜率；

*x* ——仪器的测定结果（*C/CIS*，通常*CIS* = 1），单位是微克每毫升（μg/mL）（提取溶液中同分异构体的浓度）；

*b* ——响应因子等于0时的y截距或浓度，根据公式（1）计算得出。

对方程进行二次拟合,得到式（3）：

 ...............................（3）

式中：

*y* ——样品中HBCDD的响应因子或比率（A/AIS）；

*a*和*b* ——校准最佳拟合曲线的对应常数；

*x* ——仪器结果，单位为微克每毫升（μg/mL）（提取溶液中HBCDD的浓度）；

*c* ——响应因子等于0时的y截距或浓度。

如果样品中的HBCDD浓度不在校准曲线范围内，则应制备系列样品稀释液，使HBCDD浓度落在校准曲线范围内。分析稀释液，同时使用稀释因子对原分析校准范围之外的HBCDD浓度进行定量。稀释因子（D）可由稀释的最终体积除以原溶液的体积得到，见公式（4）：

 ...............................（4）式中：

*D* ——稀释因子；

*Vf* ——稀释的最终体积，单位为毫升（mL）；

*Va* ——稀释前原溶液体积，单位为毫升（mL）。

公式（2）是线性方程，可以改写为公式（5）的形式：

**  ...............................（5）

式中：

*A* ——HBCDD峰面积；

*AIS*——内标峰面积；

*C* ——HBCDD的（中间）浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*CIS*——内标浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*a* ——与公式（2）所得校准值拟合最佳的直线斜率；

*b* ——响应因子等于0时的y截距或浓度，根据公式（2）计算得出。

由于计算中需要考虑有机溶剂体积、样品质量和提取物体积以及任何稀释因子，公式（5）并没有给出最终浓度。单位从ng到μg的转换因子（F）也同样需要考虑到计算中。样品中的HBCDD最终浓度可以依据公式（6）计算得出：

** ...............................（6）

式中：

*Cfinal*——样品中HBCDD的浓度，单位为微克每克（μg/g）；

*V*——终提取体积（100 mL）；

*M* ——样品质量，单位为克（g）。

注：以上计算示例仅用于线性回归校准。如果使用多阶回归校准，可能需要单独的计算。

HBCDD可以通过确定HBCDD信号的测定浓度来计算。HBCDD的确证信息应包括质量数、保留时间和HBCDD离子修正比率。

校准溶液可用于确定相应溴化程度的平均响应因子。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浓度（例如，质谱确定的化合物或“TICs”）。对判定为HBCDD标准的信号自动积分是GC-MS痕量分析软件的常见功能。

将内标物（CB 209）（8.2.1.b）加入提取液中，将溶液注入GC-MS，测定分析物的峰面积和CB209的峰面积，然后根据公式（5）和（6）计算分析物的浓度，从而对样品提取（8.2.3）中分离的HBCDD定量。

10 精密度

当相同实验室，由相同操作员使用相同的设备，在相同的测试材料上短时间间隔内使用相同的方法得到的两次独立单一的测试结果值，在表5的平均值范围内，其超过5％情况下所获得的两次测试结果之间的绝对差异不应超过国际实验室间研究（IIS 9）的统计分析得出的重复性限*r*。

当不同实验室，由不同操作员使用相同的方法，使用不同的设备针对相同的测试材料得到的两次单一的测试结果值，在表5的平均值的范围内，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（IIS 9）结果的统计分析得出的再现性限*R*。

**表5 IIS 9的重复性与再现性**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 参数 | *N* | *m*  mg/kg | r  mg/kg | *R*  mg/kg |
| HBCDD | 36 | 4 513.2 | 881.17 | 4 427.02 |
| HBCDD | 24 | 10 623.71 | 3 421.82 | 7 942.11 |
| HBCDD | 24 | 9 924.00 | 1 882.62 | 5 203.60 |
| HBCDD | 12 | 811.83 | 254.32 | 616.22 |
| HBCDD | 15 | 7 991.13 | 2 588.69 | 4 599.88 |
| 符号说明  *N* 计算所用的检测结果数量  *m* 平均值（单位：mg/kg）  r 重复性限  *R* 再现性限 | | | | |

支持数据详见附录C（国际实验室间研究结果（IIS 9））。

11 质量保证与质量控制

11.1 性能

按以下步骤进行质量控制：

a） 每个样品序列都应提取一份试剂空白。试剂空白是 60 mL的试剂经过8.2.3或8.2.4所述的整个提取过程后获得的。方法空白样品中确定的HBCDD化合物浓度应低于每种化合物的方法检出限。

b） 根据每一批样品数量，每批样品或者每10个样品中应有一个样品加标，加入10μg HBCDD（见8.2.1）。计算时应使用公式（7）。

** .............................（7）

式中：

*HR* ——HBCDD的回收率，单位为%；

*Cm*——基质加标溶液中HBCDD的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

C——原始样品中HBCDD的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*CS* ——HBCDD加标溶液的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）。

HBCDD回收率应在50％至150％之间。应以表格形式记录和跟踪每种基质添加的回收率，

以确定分析中可能存在的基质效应。

c） 在每10个样品和每批样品测试结束后，进行校准曲线核查（CCC）标准分析。CCC是一个未经过提取的可以作为样品分析的具有中间浓度的原校准溶液。HBCDD回收率应在70％至130 %之间。如果HBCDD的回收率超出此范围，应在12 h内重新注入CCC校准溶液。如果重新分析后回收率仍超出范围，则应停止进样，并进行系统维护，直至恢复正常分析状态。若CCC结果符合要求，在此之前分析的样品可以出具报告，若CCC结果不符合要求，在此之前分析的样品应按重新制作的校准曲线进行分析。

d） 应监测每个样品的标记物回收率。标记物回收率（%）可通过公式（8）计算：

** ...............................（8）

式中：

*SR* ——标记物回收率，以百分比（%）表示；

*Ms* ——在最终样品溶液中测得的标记物总质量，单位为微克（μg）。

回收率的可接受范围应在70％至130％之间。如果样品的回收率超出此限值范围，应重新进样

分析。如果在重新分析后回收率仍超出范围，则样品应重新提取并分析。

e） 根据五个校准点的结果（根据表4）来计算内标物的平均响应值（峰面积）。整个分析过程中应监测每个样品的内标（IS）的响应值，并与平均值进行比较。如果相对偏差低于50%或高于150%，则认为样品结果不在质量控制范围内，应重新进行分析。如果内标响应值仍超出范围内，应检查平行提取样的结果。如果平行样也超出范围并且偏离方向相同，则报告数据是受基体效应影响的可疑数据。

f） 在每次进样之间宜进行试剂空白测试，以消除分析物残留的影响。这一点在含有高浓度HBCDD和/或潜在干扰溴化阻燃剂样品分析时尤为重要。未发现仪器中含有污染可能会导致分析测试结果偏高。建议在溶剂中可加入少量甲硅烷基化试剂（BSA，BSTFA）以保持进样口衬管的惰性。

g） 具有对应于HBCDD的特征质量数的分析物的保留时间应和HBCDD校准溶液的保持在±20 s内。将保留时间作为分析物定性依据是一种公认的做法。

11.2 内部对照样品和空白样品

经常重新校准，包括测定内部对照样品和空白值，以确保仪器的正常运行。

将液体标准溶液的有效期限制在6个月内，以此确保测定质量。

每个月需要完成全面重新校准。

将独立质量对照标准品用作质量控制图，用于保持HBCDD标准品的峰面积。独立验证标准品的可接受回收率为：定性样品为70％至130％，定量样品为90％至110％。

11.3 方法检出限（MDL）和定量限（LOD）

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，应对方法检出限（MDL）进行确认。LOD或MDL最好通过在整个测试程序中（包括提取）对低水平或强化样品基质（例如塑料）进行重复独立测量来确定。对于该分析，至少6次重复分析，并且分析物浓度至少为预估计LOD或MDL的3~5倍。一个完整测试的最终LOD或MDL是通过重复测试样品的标准偏差乘以适当的因子进行确定的。国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）推荐最少6次重复因子为3，而美国环境保护局（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，t = 3.36，6次重复，99%置信度）：

注1：所有用于计算MDL的分析都是连续的。

a） 从已知不含HBCDD或其他可能干扰分析的化合物纯净来源中，研磨约5 g合适的聚合物。

b） 称量500 mg研磨后的聚合物，将其放入新的提取套管，再重复此步骤6次。

c） 将提取套管放入索氏提取器。

d） 在套管中加入0.1 mL的HBCDD（100μg/ mL），与最低浓度校准品的浓度相近。

e） 执行程序（根据8.2.3或8.2.4提取）来提取每份样品。完成相应分析。

f） 每份HBCDD的回收率范围应在70％至130％之间。如果回收率高于或低于这些限值，应重新进行分析。如果第二次回收率超出了这些限值，则应重复整个提取和分析程序。

g） HBCDD的MDL计算结果应小于或等于20 mg/kg。如果任何一份HBCDD的MDL计算结果高于这些限值，则应对该HBCDD重新执行提取和分析程序。

h） HBCDD的定量限应至少是MDL的三倍，值为60 mg/kg。MDL只与检测相关，定量限与其不同，指的是某一特定化合物可以准确量化的浓度。

注2：如果不能满足MDL要求，可以在提取程序中增加浓缩步骤。由于浓缩步骤也会增加提取物中的聚合物浓度，因此对每份样品还需执行净化步骤。这样可以延长管柱寿命，降低仪器维护频率。如果分析时使用了浓缩和净化步骤，对确定方法检出限是处理样品过程也需要包含这些步骤。

12 检测报告

本文件适用GB/T 39560.1-2020 4.8（检测报告）。

附录A  
（资料性）  
高效液相色谱-质谱法（HPLC-MS）测定聚合物中的六溴环十二烷

A.1 原理

在高效液相色谱-质谱仪（HPLC-MS）中，采用索氏提取或超声波溶解聚合物，经过HPLC分离，采用单离子（或“选择性”）检测（SIM）完成定性和定量检测，以此测定六溴环十二烷（HBCDD）。

A.2 试剂与材料

所有试剂化学品在使用前应进行污染和空白值检测。

a） 甲苯（优级纯试剂，纯度大于99%,体积分数）；

b） 四氢呋喃（THF）（优级纯试剂，纯度大于99%,体积分数）；

c） 甲醇（HPLC级或更高）；

d） 乙酸铵（优级纯试剂，纯度大于99%,体积分数）；

e） 乙腈；

f） 20mol/L乙酸铵缓冲溶液：在1000 mL烧杯中加入1542 g乙酸铵，用少量纯化水（ISO 3696中规定的1级）溶解，然后加入900 mL纯化水。加入10 mL乙腈，用纯化水稀释至标记线。用膜滤器过滤溶液，转移至1000 mL容器中，盖上盖子；

g） 混合溶剂溶液（四氢呋喃和乙腈或甲醇）；

h） 在2000 mL烧杯中加入500 mL四氢呋喃和1000 mL乙腈或甲醇并混合；

i） 标准储备溶液和标准溶液，使用六溴环十二烷优级纯试剂（纯度大于99%，体积分数）或其它商用六溴环十二烷有证标准物质进行配置，方法见8.4和8.5.2。

A.3 仪器设备

使用以下仪器进行分析：

a） 分析天平，精确至0.000 1 g的；

b） 容量瓶，容量为10 mL、20 mL、500 mL和1 000 mL；

c） 索氏装置，200 mL或容积适当的索氏提取器；

d） 提取套管；

e） 加热套；

f） 漏斗（非塑料）；

g） 铝箔；

h） 超声波清洗器；

i） 巴斯德吸管；

j） 玻璃棉；

k） 1.5 mL样品瓶，配100 μL玻璃内衬管和带聚四氟乙烯（PTFE）垫圈的旋盖，或根据分析系统配类似样品容器；

l） 高效液相色谱（HPLC）系统，配备质谱检测器；

m） 固定相：C18，150 mm x 4.6 mm内径，5μm，或同等规格；

n） 过滤膜，PTFE材质，滤膜孔径0.45 μm ；

o） 旋转蒸发器，配水浴槽；

p） 研磨设备；

q） 膜滤器；

r） 滤纸，5A号。

A.4 制样

除非另有说明，否则应按GB/T 39560.2所述，执行以下程序：

1. 将样品破碎成大约2 mm x 2 mm的大小，然后充分混合。
2. 对难以溶解的聚合物执行替代性超声溶解步骤时，应使用液氮冷冻研磨并过500 μm的筛子。

注：制样时避免样品与聚合物材料(器皿或工具)接触。

A.5 程序

A.5.1 总述

应遵循以下一般说明:

a） 将色谱图中的峰值保留时间和质谱与参考标准品数据库条目进行比较，对HBCDD异构体进行定性测定。

b） 求得所有异构体峰面积之和进行定量测定（定量单位为mg/kg）。

c） 制备样品时需要使用干净的玻璃器皿（例如一次性用品），避免交叉污染。

d） 仪器验证应包括在样品色谱进样之间使用方法空白。

e） 在提取和分析过程中，应使用棕色或琥珀色玻璃器皿，以避免HBCDD被紫外线分解和/或脱溴。

注：如果没有棕色或琥珀色玻璃器皿，可以用铝箔来遮挡光线。

A.5.2 样品制备

A.5.2.1 索氏提取器的预提取

为了清洗索氏提取器（A.3.c），用70 mL甲苯完成2小时的预提取。舍弃洗涤溶剂。

A.5.2.2 索氏提取法

提取样品时应遵循以下步骤：

a） 称量0.5 g碎片样品，精确至0.0001 g，使用漏斗将样品转移至提取套管。使用甲苯作为提取溶剂。

b） 为了确保定量转移，用大约10 mL的提取溶剂冲洗漏斗。

c） 为了防止样品漂浮，提取套管用玻璃棉封闭（A.3.j）。在100 mL的圆底烧瓶中放入大约80 mL的溶剂，用铝箔将其覆盖以阻挡光线，样品提取时间至少2小时，每个循环期大约2到3min。

d） 索氏提取后，在室温下冷却。

e） 在旋转蒸发器上蒸发圆底烧瓶内的提取液，直到剩下大约10 mL。

f） 将内容物转移到20 mL容量瓶中，然后用溶剂定容。

g） f）中溶液过0.45μm滤膜（A.3.n）后制成待测试样，完成HPLC-MS分析。

A.5.2.3 可溶性聚合物的替代提取程序

作为索氏提取的替代方法，超声波溶解程序适用于可溶于四氢呋喃的聚合物，具体按照以下步骤：

a） 称量0.5 g样品，精确至0.0001 g，放入合适的玻璃容器中。

b） 定量加入30 mL四氢呋喃，将样品放入40℃的超声波清洗器中约1小时或直至溶解。

c） 定量滴加70 mL甲醇，使聚合物树脂部分从溶液中析出。

d） 索氏提取后，在室温下冷却，然后使用5A号滤纸过滤。

e） 在旋转蒸发器上蒸发圆底烧瓶内的提取液，直到剩下大约10 mL。

f） 将内容物转移到20 mL容量瓶中，然后用甲醇定容。

g） f）中溶液过0.45μm滤膜（A.3.n）后制成待测试样，完成HPLC-MS分析。

A.5.3 仪器条件

A.5.3.1 总述

为了有效分离HBCDD同分异构体，并满足质量控制（QC）和方法检出限（MDL）的要求，对于某一具体的HPLC-MS系统，可能需要采用不同的条件进行优化。下列给出的参数经证明是可行的例子:

A.5.3.2 流动相

用20mmol/L的乙酸铵溶液作为流动相。以甲醇为溶剂，用于标准溶液以及提取样品的溶解（见表A.1）。

**表A.1 HPLC-MS液相**

|  |  |
| --- | --- |
| 溶剂A（%） | 溶剂B（%） |
| 10 | 90 |
| 溶剂A：20 mol/L乙酸铵水溶液。 | |
| 溶剂B：甲醇。 |  |

A.5.3.3 固定相

Eclipse XDB C18色谱柱，150 mm× 4.6 mm内径，5μm或同等规格。

A.5.3.4 测定条件

以下是合适参数，用作示例参考：

a） 在0.7 mL/min的流速下，运行20min；

b） 在m/z 500至m/z 800之间以扫描模式收集数据，在m/z = 641处以SIM模式收集数据；

c） 停止时间：20 min；

d） 进样量：7.0μL；

e） 色谱柱温度：30 °C ± 0.8 °C；

f） 溶剂方案：等度溶剂法；

g） 质谱仪：

- 极性：负API-ES；

- 碎片：90；

- 毛细管电压：4 000 V（负）；

- 阈值：100；

- 雾化器压力：310 kPa；

- 气体流速：8 L/min。

附录B中的色谱图（见图B.3）给出了HPLC-MS分析示例。

A.5.4 标准储备液

使用甲醇作为溶剂，配制成总浓度为100 μg/mL的六溴环十二烷标准储备液。表A.2给出了适合HPLC-MS分析的HBCDD标准物质。也可使用合适浓度的六溴环十二烷有证标准物质。

**表A.2适合HPLC-MS分析的市售HBCDD标准物质**

|  |  |
| --- | --- |
| 化合物名称 | CAS编号 |
| α-六溴环十二烷 | 134237-50-6 |
| β-六溴环十二烷 | 134237-51-7 |
| γ-六溴环十二烷 | 134237-52-8 |
| α-六溴环十二烷、β-六溴环十二烷和γ-六溴环十二烷的混合标准品 | 25637-99-4  和3194-55-6 |

A.5.5 校准

A.5.5.1 总述

在可能的情况下，样品和标准溶液应采用相同溶剂，以避免发生任何可能的溶剂效应。应针对定量分析制定校准曲线。至少配制5个等梯度的标准溶液,以峰面积进行定量。每条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：线性回归校准是最理想方式。在无法满足线性回归拟合的要求（相对标准偏差（RSD）小于或等于15%）的情况下，如果另一种统计处理方法（例如，相关系数或曲线拟合度为0.995或更佳）能证明可接受性，则适合使用多项式校准。

A.5.5.2 校准溶液

用A.5.4中的标准储备溶液配制表A.3所示系列浓度的标准溶液，使用混合溶剂（A.2.g)）作为稀释剂。

**表A.3 HBCDD的校准溶液**

|  |  |
| --- | --- |
| **标准溶液**  **编号** | **HBCDD化合物最终浓度**  **（μg/mL）** |
| 1 | 0.5 |
| 2 | 1.0 |
| 3 | 2.5 |
| 4 | 5.0 |
| 5 | 10 |

注：实验室可以根据需要制备不同浓度的校准溶液。

使用公式（A.1）完成线性回归：

 ...............................（A.1）

式中：

*y* ——校准品峰面积；

*x* ——校准品的绝对量，单位为毫克（mg）；

*a* ——校准曲线斜率；

*b* ——校准曲线y轴截距。

A.6 HBCDD浓度计算

A.6.1 总述

只有检出的HBCDD化合物才应计入总和。

如果样品未检出HBCDD化合物，应报告α-六溴环十二烷、β-六溴环十二烷和γ-六溴环十二烷中方法检出限的最高值作为HBCDD的检出限。例如，如果α-HBCDD的方法检出限为20 mg/kg，β-HBCDD和γ-HBCDD为10 mg/kg，而样品中没有发现HBCDD化合物，则HBCDD总量应报告为<20 mg/kg。对低于定量限（但高于检出限）的检出目标物应将检出目标物的定量限进行求和。例如，如果发现α-HBCDD高于检出限，但低于定量限，如果α-HBCDD的定量限是60 mg/kg，而样品中未发现高于检出限的其他HBCDD，则HBCDD总量应报告为60 mg/kg。

A.6.2 计算

可以依据公式（A.2）、（A.3）和（A.4）计算样品中每种HBCDD的最终浓度：

对于线性拟合，该公式（A.2）形式如下：

 ...............................（A.2）

式中：

*y* ——样品中每种HBCDD的峰面积；

*a* ——校准曲线斜率；

*x* ——HBCDD的仪器结果，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*b* ——校准曲线y轴截距。

对方程进行二次拟合,得到式（A.3）：

表示公式（A.3）形式的二次拟合：

 ...............................（A.3）

式中：

*y* ——样品中每种HBCDD的峰面积；

*a*和*b*——校准最佳拟合曲线的对应常数；

*x* ——HBCDD的仪器结果，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*c* ——响应因子等于0时的y截距或浓度。

稀释度的计算方法与HPLC-MS完全相同。

根据公式（A.4）计算样品中六溴环十二烷（HBCDD）的含量：

** ...............................（A.4）

式中：

*Cfinal*  ——样品中每种HBCDD的浓度，单位为微克每克（μg/g）；

*V* ——最终提取体积（100 mL）；

*M* ——样品质量，单位是克（g）。

对三种异构体求和，得出HBCDD总量。

A.7 精度

根据国际实验室间研究（IIS 9）中，对于大于5％情况的统计分析，在较短时间间隔内，在同一实验室由同一操作员使用同一设备，在完全相同的检测物质上使用同一方法时，如果两项独立单一检测结果的数值位于下表A.4的平均值范围内，两种检测结果之间的绝对差不应超过重复性限*r*。

根据国际实验室间研究（IIS 9）中，对于大于5％情况的统计分析，在不同实验室由不同操作员使用不同设备，在完全相同的检测物质上使用同一方法时，如果两项单一检测结果的数值位于下表A.4的数值范围内，两种检测结果之间的绝对差不应超过再现性限*R*。

**表A.4 IIS 9的重复性与再现性**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 参数 | *N* | *m*  mg/kg | r  mg/kg | *R*  mg/kg |
| HBCDD | 9 | 5 435.56 | 351.82 | 495.57 |
| HBCDD | 6 | 11 073.33 | 969.43 | 977.85 |
| HBCDD | 6 | 8 843.00 | 676.68 | 1 129.09 |
| HBCDD | 5 | 677.60 | 42.48 | 1 157.38 |
| HBCDD | 5 | 5 795.00 | 295.59 | 9 944.96 |
| **符号说明**  *N* 计算所用的检测结果数量  *m* 平均值（单位：mg/kg）  *r* 重复性限  *R* 再现性限 | | | | |

支持数据详见附录C（国际实验室研究结果（IIS9））。

A.8 质量保证与质量控制

A.8.1 性能

a）标准品加标回收率

为了测定准确度、正确度和回收率，应完成以下两组实验：

1）用六溴环十二烷标准品对样品提取物加标；

2）确定独立标准品的回收率。

对于这两组实验，给定值回收率应在90％至110％之间。

b）内部对照样品和空白样品

经常重新校准，包括测定内部对照样品和空白值，以确保仪器的正常运行。

通过定期检查来确保测定质量。

每个月或必要时完成全面重新校准。

将独立质量对照标准品用作质量控制卡，用于保持HBCDD标准品的峰面积。独立验证标准品的可接受回收率为：定性样品为70％至130％，定量样品为90％至110％。

A.8.2 方法检出限（MDL）和定量限

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，应对方法检出限（MDL）进行确认。LOD或MDL最好通过在整个测试程序中（包括提取）对低水平或强化样品基质（例如塑料）进行重复独立测量来确定。对于该分析，至少6次重复分析，并且分析物浓度至少为预估计LOD或MDL的3~5倍。一个完整测试的最终LOD或MDL是通过重复测试样品的标准偏差乘以适当的因子进行确定的。国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）推荐最少6次重复因子为3，而美国环境保护局（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，t = 3.36，6次重复，99%置信度）：

注1：用于计算MDL的所有分析可具有连续性。

a） 从已知不含HBCDD或其他可能干扰分析的化合物纯净来源中，研磨约5 g合适的聚合物。

b） 称量0.5 g研磨后的聚合物，将其放入新的提取套管，再重复此步骤六次。

c） 将提取套管放入索氏提取器。

d） 在套管中加入0.1 mL的HBCDD（100μg/ mL），与最低浓度校准品的浓度相近。

e） 执行程序（根据 A.5.2.2或A.5.2.3提取）来提取每份样品。完成相应分析。

f） 每份HBCDD的回收率范围应在70％至130％之间。如果回收率高于或低于这些限值，应重新进行分析。如果第二次回收率超出了这些限值，则应重复整个提取和分析程序。

g） HBCDD的MDL计算结果应小于或等于20 mg/kg。如果任何一份HBCDD的MDL计算结果高于这些限值，则应对该HBCDD重新执行提取和分析程序。

h） HBCDD的定量限应至少是MDL的三倍,值为60 mg/kg。MDL只与检测相关，定量限与其不同，指的是给定化合物可以准确量化的浓度。

注2：如果不能满足MDL要求，可以在提取程序中增加浓缩步骤。由于浓缩步骤也会增加提取物中的聚合物浓度，因此对每份样品还需执行净化步骤。这样可以延长管柱寿命，降低仪器维护频率。如果分析时使用了浓缩和净化步骤，对MDL样品也同样采用这些步骤。

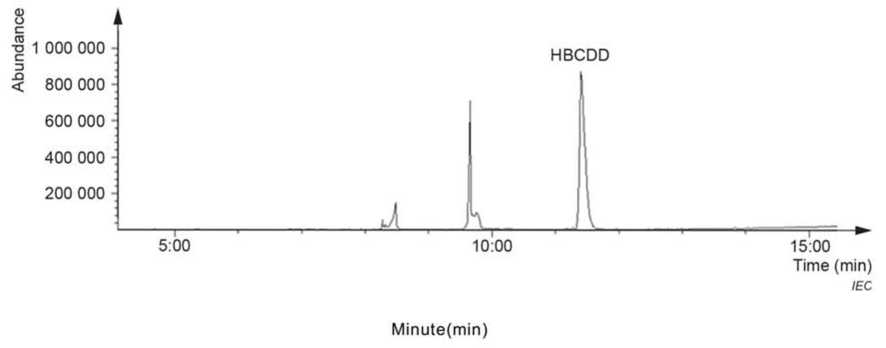
A.9 检测报告

本文件适用GB/T 39560.1-2020 4.8（检测报告）。

附录B  
（资料性）  
建议条件下的色谱图示例

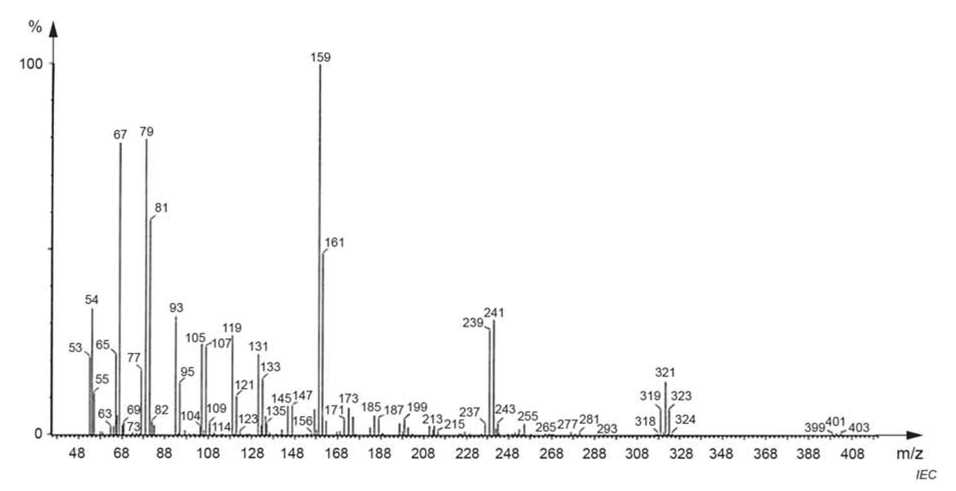
丰度

分钟（min）

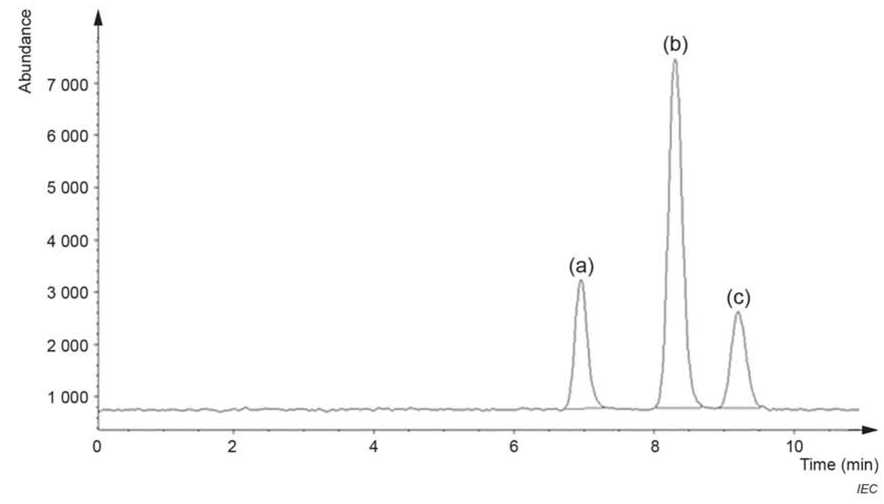


时间（min）

**图B.1-GC-MS分析得出的HBCDD总离子色谱图**



**图B.2-GC-MS分析得出的HBCDD质谱**



丰度

时间（min）

符号说明

（a）:α-HBCDD

（b）: β-HBCDD

（c）:γ-HBCDD

**图B.3 - 通过HPLC-MS分析得出的HBCDD异构体（α-HBCDD、β-HBCDD和γ-HBCDD）总离子色谱图**

附录C  
（资料性）  
国际实验室间研究（IIS 9）结果

见表C.1、表C.2、表C.3和表C.4。

**表C.1使用GC-MS测定HBCDD的平均结果和回收率**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品编号** | **样品描述** | **HBCDD平均结果** | **标准偏差** | **预期值** |
|  |  | mg/kg | mg/kg | mg/kg |
| IIS9-A01 | 定制样品（EPS） | 4 513.2 | 1 537.08 | 6 080 |
| IIS9-B02 | 定制样品（EPS） | 10 623.7 | 2 734.19 | 11 940 |
| IIS9-C03 | 定制样品（XPS） | 9 924.0 | 1 786.82 | 10 220 |
| IIS9-D04 | 定制样品（ABS） | 811.8 | 202.80 | 1 000 |
| IIS9-E05 | 定制样品（ABS） | 7 991.1 | 1 560.58 | 10 000 |

**表C.2 GC-MS的统计数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | m  mg/kg | ν  mg/kg | *N* | S(r)  mg/kg | r  mg/kg | *s(R)*  mg/kg | *R*  mg/kg |
| IIS9-A01 | 4 513.2 | 6 080 | 36 | 314.70 | 881.17 | 1 581.08 | 4 427.02 |
| IIS9-B02 | 10 623.71 | 11 940 | 24 | 1 222.1 | 3 421.82 | 2 836.47 | 7 942.11 |
| IIS9-C03 | 9 924.00 | 10 220 | 24 | 672.4 | 1 882.62 | 1 858.43 | 5 203.60 |
| IIS9-D04 | 811.83 | 1 000 | 12 | 90.8 | 254.32 | 220.08 | 616.22 |
| IIS9-E05 | 7 991.13 | 10 000 | 15 | 924.5 | 2 588.69 | 1 642.81 | 4 599.88 |
| 符号说明  m 检测结果的算术平均值  v 预期值  N 合格检测结果数量  s（r） 重复性标准偏差  r 重复性限  *s(R)* 再现性标准偏差  *R* 再现性限 | | | | | | | |

**表C.3使用HPLC-MS测定HBCDD的平均结果和回收率**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品编号** | **样品描述** | **HBCDD平均结果** | **标准偏差** | **预期值** |
|  |  | mg/kg | mg/kg | mg/kg |
| IIS9-A01 | 定制样品（EPS） | 5 435.6 | 165.65 | 6 080 |
| IIS9-B02 | 定制样品（EPS） | 11 073.3 | 348.03 | 11 940 |
| IIS9-C03 | 定制样品（XPS） | 8 843.0 | 347.74 | 10 220 |
| IIS9-D04 | 定制样品（ABS） | 677.6 | 320.32 | 1 000 |
| IIS9-E05 | 定制样品（ABS） | 5 795.0 | 2 752.00 | 10 000 |

**表C.4 HPLC-MS的统计数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *m*  mg/kg | ν  mg/kg | *N* | s(r)  mg/kg | *r*  mg/kg | *s(R)*  mg/kg | *R*  mg/kg |
| IIS9-A01 | 5 435.56 | 6 080 | 9 | 125.7 | 351.82 | 176.99 | 495.57 |
| IIS9-B02 | 11 073.33 | 11 940 | 6 | 346.2 | 969.43 | 349.23 | 977.85 |
| IIS9-C03 | 8 843.00 | 10 220 | 6 | 241.7 | 676.68 | 403.24 | 1 129.09 |
| IIS9-D04 | 677.60 | 1 000 | 5 | 15.2 | 42.48 | 413.35 | 1 157.38 |
| IIS9-E05 | 5 795.00 | 10 000 | 5 | 105.6 | 295.59 | 3 551.77 | 9 944.96 |
| 符号说明  *m* 检测结果的算术平均值  v 预期值  *N* 合格结果数量  s（r） 重复性标准偏差  *r* 再现性限  *s(R)* 再现性标准偏差  *R* 再现性限 | | | | | | | |

参考文献

[1] GB/T39560.2 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

[2] GB/T39560.301 电子电气产品中某些物质的测定——第3-1部分：X射线荧光光谱法筛选铅、

汞、镉、总铬和总溴

[3] ISO 3696,Water for analytical laboratory use -Specification and test methods

[4] ISO 5667-1,Water quality-Sampling-Part 1:Guidance on the design of sampling programmes and

sampling techniques

[5] ISO 5725-2,Accuracy (trueness and precision)of measurement methods and rsults-Part 2:Basic

method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method

[6] KS M 1072,Determination of TBBPA (Tetrabromobisphdenol-A) and HBCDD

(Hexabromocyclododecan) in polymer materials

[7] Covaci, Adrian,et al. “Recent developments in the analysis of brominated flame retardnts and

rominated natural compounds”. Journal of chromatography A 1153.1（2007）：145-171

[8] GB/T 32883-2016 电子电子产品中六溴环十二烷的测定——高效液相色谱质谱法

[9] GB/T 29785-2013 电子电气产品中六溴环十二烷的测定——气相色谱质谱法

[10] 陈琼, 黄秋鑫, 姜涛等,“使用超声波提取法和LC-MS法测定电气和电子产品聚合物中的六溴环十二烷”, 分析测试学报 36.7（2017）：929-932

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_