

溶剂提取-气质联用法测定邻苯二甲酸酯

前言

由于欧盟RoHS2.0新增四项邻苯二甲酸酯检测要求，并要求所有电子电器产品（除医疗设备和监控设备）自2019年7月22日起需满足新要求。医疗设备和监控设备自2021年7月22日起需满足新要求。

我国电子电气产品的出口量巨大，除欧盟地区外，其他很多地区也会参照欧盟指令的要求对在售产品进行管控，因此，RoHS法规的满足情况对中国电子电气制造业影响重大。许多相关厂商和检测机构对产品中的邻苯二甲酸类物质的检测满足相关的新要求成为了目前关注的焦点。

摘要

本文采用溶剂提取-气质联用法，样品经索氏提取和旋蒸浓缩后使用SCION 456-SQ，分析电子电气产品中邻苯二甲酸酯含量，该方法操作简单，重复性良好，符合IEC 62321-8: 2017的要求。本方法适合用于样品中邻苯二甲酸酯类物质的准确定量，以确保符合RoHS 2.0的要求。

Author :

姚华民
天美创科仪器(北京)有限公司 色谱市场部

溶剂提取-气质联用法测定邻苯二甲酸酯

背景和意义

邻苯二甲酸酯常用于塑料制品，尤其是聚氯乙烯塑料的增塑剂，将硬塑胶转变为有弹性的塑胶。但研究表明邻苯二甲酸酯类物质侵入人体和动物体后，会发挥类似雌性激素的作用，干扰内分泌，影响身体健康。玩具产品、电子电气产品先后将其列入管控范围内，而且管控种类和范围在不断扩大。

欧盟2015年6月4日在官方公报上发布指令(EU) 2015/863，将邻苯二甲酸（2-乙基己基）酯（DEHP）、邻苯二甲酸甲苯基丁酯（BBP）、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）、邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP）列入RoHS2.0附录II中，并将上述四种邻苯二甲酸酯的限值均设定为0.1%(1000ppm)。(EU) 2015/863给出的过渡期：所有电子电器产品（除医疗设备和监控设备）自2019年7月22日起需满足新要求。医疗设备和监控设备自2021年7月22日起需满足新要求。这意味着邻苯二甲酸类物质的检测范围进一步扩大，对基于GCMS的分析方法也提出了更高的要求。

我国电子电气产品的出口量巨大，除欧盟地区外，其他很多地区也会参照欧盟指令的要求对在售产品进行管控，因此，RoHS法规的满足情况对中国电子电气制造业影响重大。

实验部分

试剂和材料

- 标准品：邻苯二甲酸酯标准溶液（7-111），5000mg/L，1mL

表 1 邻苯二甲酸酯 PVC 标准品化合物含量

目标物质名称	CAS NO.	纯度（%）	浓度（mg/L）
DIBP	84-69-5	99.2	4891±11.13
DBP	84-74-2	99.3	4904±50.01
DEP	84-66-2	99.8	4949±50.47
BBP	85-68-7	98	4957±50.55
DEHP	117-81-7	99.5	4925±50.22
DMP	131-11-3	99.9	5093±11.4
DNOP	117-84-0	99.2	4993±11.18

仪器配置

- SCIION 456-SQ 气质联用仪配置分流/不分流进样口
- 毛细管色谱柱：SCIION-5MS 15m×0.25mm×0.25um

样品准备

1) 标准溶液配制

a) 储备液配制

精确取 1mL 浓度 5000mg/L 邻苯二甲酸酯标准溶液 7-111 至 50mL 容量瓶，用正己烷定容，制得 100ug/mL 的标准储备液。

注：标线制作和回收率测试时，浓度均按照 5000mg/L 进行计算，未换算标准品准确浓度。

b) 工作液配制

按照表 2 的浓度级别和配制方法配制标准工作液。

表 2 工作液配制表

浓度级别	目标浓度 (ug/mL)	原液浓度 (ug/mL)	移液体积 (mL)	定容体积 (mL)
6	10	100	1	10
5	4	10	2	5
4	2	10	1	5
3	1	10	0.5	5
2	0.4	4	0.5	5
1	0.2	2	0.5	5
溶剂：正己烷				

2) 加标回收测试

取标准储备液 1mL 两份，标记为样品 1 和样品 2，分别加入索氏提取管的纤维素套筒中，在圆底烧瓶中加入 120mL 正己烷，加热回流 6h，控制回流次数 6-8 次/h，然后，将提取液使用真空旋转蒸发仪浓缩至 10mL 左右，再用正己烷定容至 50mL。

转移各浓度级别标准工作液和样品回收液至 2mL 进样小瓶，上机测试。

仪器条件

气相分析条件

- 进样口温度：250℃
- 柱温程序：80℃→110℃(0.5 min)→20℃/min→280℃(1min)→20℃/min→320℃(5min)
- 进样模式：不分流
- 载气：He，1.5mL/min，恒流

质谱分析条件

- 离子源：EI 源，温度 230℃，电离能量 70eV
- 扫描模式：Full Scan，50-500 amu
- 溶剂延迟：2min
- 传输线温度：280℃

实验结果

如图 1 色谱图显示：邻苯二甲酸酯标准溶液的 7 种组分均良好分离，对待测 4 种化合物使用定量、定性离子查找，NIST 谱库检索，并对照标准品证书，确定出保留时间位置，并进行标注，化合物表见表 3。

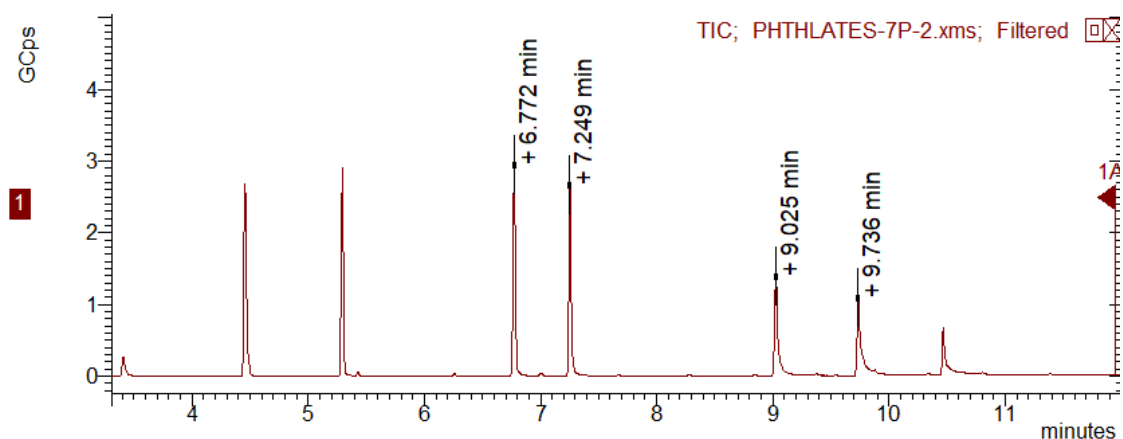


图 1 邻苯二甲酸酯（2ug/mL）标准品测试谱图

表 3 欧盟 RoHS 4 项邻苯二甲酸化合物表

目标物质名称	CAS NO.	保留时间 (min)	定量离子	定性离子
DIBP	84-69-5	6.77	223	205,149
DBP	84-74-2	7.25	223	205,149
BBP	85-68-7	9.02	206	91,149
DEHP	117-81-7	9.73	279	167,149

校准曲线

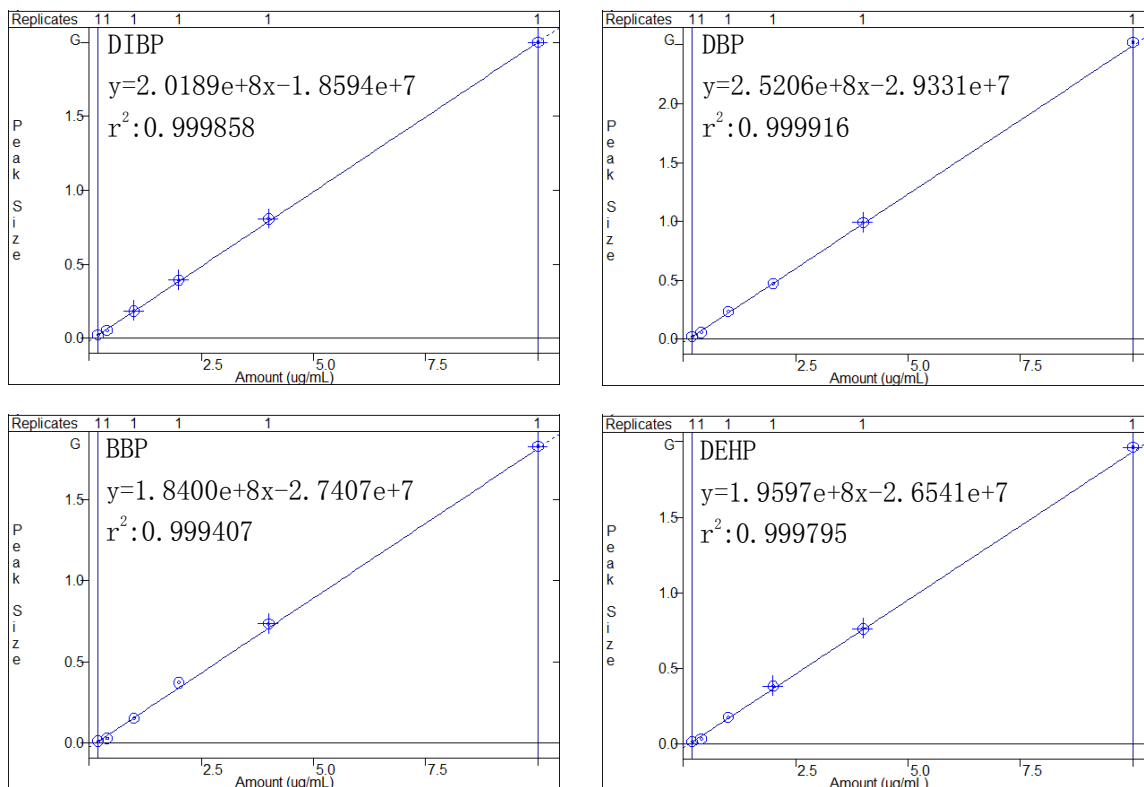


图 2 目标邻苯二甲酸酯化合物校准曲线及方程

由图 2 可知，所有待测化合物的线性相关系数 r^2 均在 0.999 以上，线性关系良好，满足样品定量的要求。

重复性测定

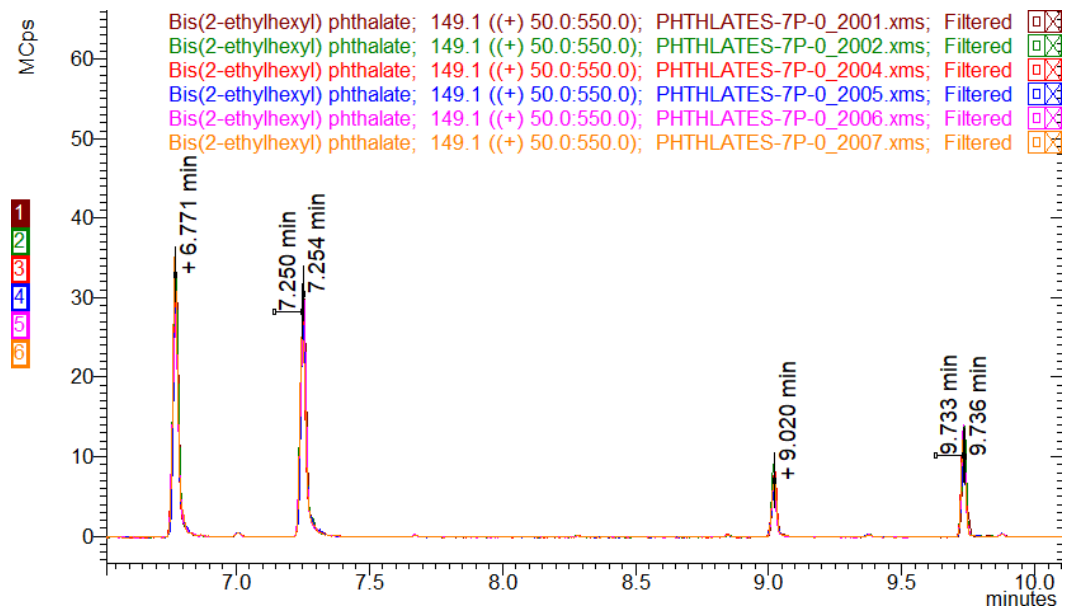


图 3 邻苯二甲酸酯标准工作液（0.2ug/mL）重复性测试结果

使用 0.2ug/mL 的标准工作液按照测试条件进行重复性测定，得到 4 种目标组分的重叠色谱图如图 3 所示，由此可知，4 种目标化合物重现性良好。DIBP、DBP、BBP、DEHP 测试结果平均值分别为 0.198ug/mL，0.196ug/mL，0.212ug/mL，0.205ug/mL；RSD 值分别为：0.0202%，0.0285%，0.0151%，0.0181%。以上结果显示测试的准确度和精密度均为优良水平。

加标回收测试

取加标回收液进行测试，测试结果见表 4。

表 4 加标回收测试结果表

样品名称	加标量	定容体积 (mL)	化合物/定量离子	保留时间 (min)	浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
样品 1	1mL 100ug/mL 标准储备液	50	DBP/223	6.77	1.79	89.5
			DIBP/223	7.25	1.93	96.5
			BBP/206	9.02	2.13	107
			DEHP/279	9.73	1.91	95.5
样品 2	1mL 100ug/mL 标准储备液	50	DBP/223	6.77	1.88	94
			DIBP/223	7.25	2.12	106
			BBP/206	9.02	2.06	103
			DEHP/279	9.73	1.97	98.5

从表 4 结果可以看出标准储备液经过索氏提取、旋蒸浓缩后上机测试，回收率在 89%~107%之间，符合 IEC62321-8:2017 标准的测试要求。可见测试条件优良，测试过程控制良好。

结论

经索氏提取、旋蒸浓缩，用气质联用仪分析样品中邻苯二甲酸酯的方法，对 DIBP、DBP、BBP、DEHP 的测试效果优良、准确，符合 IEC62321-8:2017 的要求，可以用于待测样品的准确测试和超标判定。

参考文献

[1] IEC 62321-8:2017 电子产品中特定物质的测定——第 8 部分：气质联用法，热裂解/热解析气质联用法测定聚合物中邻苯二甲酸酯。