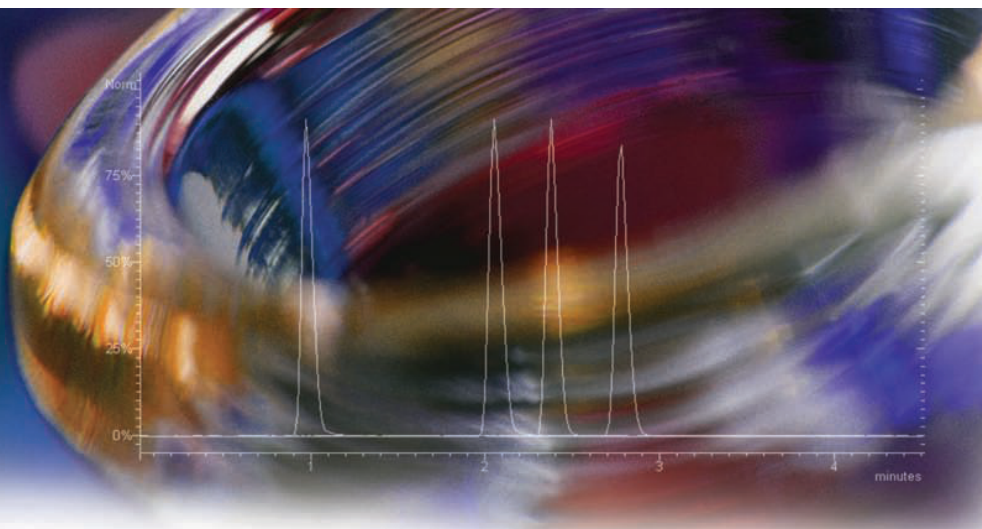


RoHS  
2.0

## 热裂解-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

本文采用热裂解气质联用法，使用SCION 456-SQ 搭配 Frontier 3030D，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。该方法可用于聚合物和相关样品中邻苯二甲酸类物质的快速筛查，同时将大大提高邻苯二甲酸酯的分析效率。未来也可以推广到溴化阻燃剂的筛选和准确定量分析。

Author :

姚华民  
天美创科仪器(北京)有限公司 色谱市场部

# 热裂解-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。

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。由于欧盟 RoHS2.0 新增四项邻苯二甲酸酯检测要求，但目前我国 RoHS2.0 法规目前对其并没有管控，因此对于出口型企业，为了应对欧盟 RoHS2.0 法规管控需求，需要根据 IEC62321-8 的标准规定，采用气质联用仪，或配备热裂解/热脱附的气质联用仪对邻苯二甲酸酯类物质进行检测，同时检测范围会扩大。热裂解气质联用方法可以用来进行邻苯二甲酸类物质的快速筛查，同时将大大提高邻苯二甲酸酯的分析效率。未来也有望推广到溴化阻燃剂的筛选和准确定量分析。

## 实验部分

### 试剂和材料

- 标准品：邻苯二甲酸酯 PVC 标准品

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.	标准值 (mg/kg)	扩展不确定度 (mg/kg) (k=2)
DIBP	84-69-5	975	98
DBP	84-74-2	1012	101
DnHP	84-75-3	1079	108
BBP	85-68-7	977	98
DEHP	117-81-7	1212	121
DNOP	117-84-0	1099	110

### 仪器配置

- Precisa ES125SM 十万分之一分析天平
- Frontier EGA/PY 3030D 热裂解
- 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 30m×0.25mm×0.5um

样品准备

使用切刀，将样品切割成合适大小，称量 0.50mg，精确至 0.01mg。小心放置于干净的热裂解仪专用燃烧杯中，待测。

仪器条件

热裂解/热解析条件

- 炉温：200℃→20℃/min→300℃→5℃/min→340℃（1min）
- 接口温度：300℃

气相分析条件

- 进样口温度：320℃
- 柱温程序：80℃→20℃/min→300℃（5min）
- 进样模式：分流（1:50）
- 载气：He，1cm/s 恒线速度

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

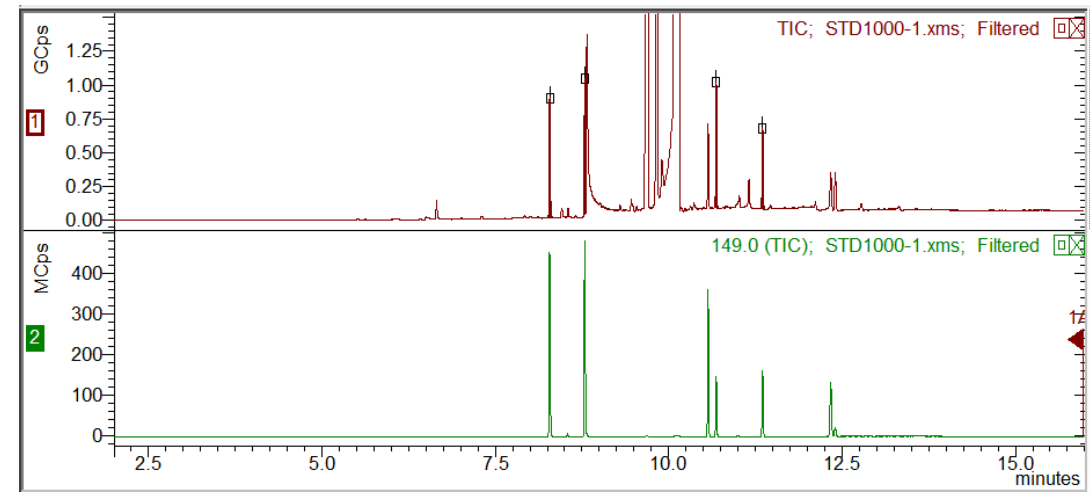


图 1 邻苯二甲酸酯 PVC 标准品测试谱图

将装有标准品燃烧杯装入热裂解仪的手动进样器，待热裂解仪和气相色谱仪准备完毕后，按压手动进样器，使燃烧杯落入裂解室开始上机测试，测试结果谱图参见图 1。从 TIC 图中提取 149 EIC 图，可以看出邻苯二甲酸酯 PVC 标准品中 6 种邻苯均有效分离。对目标化合物峰积分，NIST 检索，列出 4 种待测物质化合物表，参见表 2。

表 2 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)
DIBP	84-69-5	8.285
DBP	84-74-2	8.789
BBP	85-68-7	10.687
DEHP	117-81-7	11.356

取两个样品进行测试，总离子流图和测试结果见图 2 和表 3。

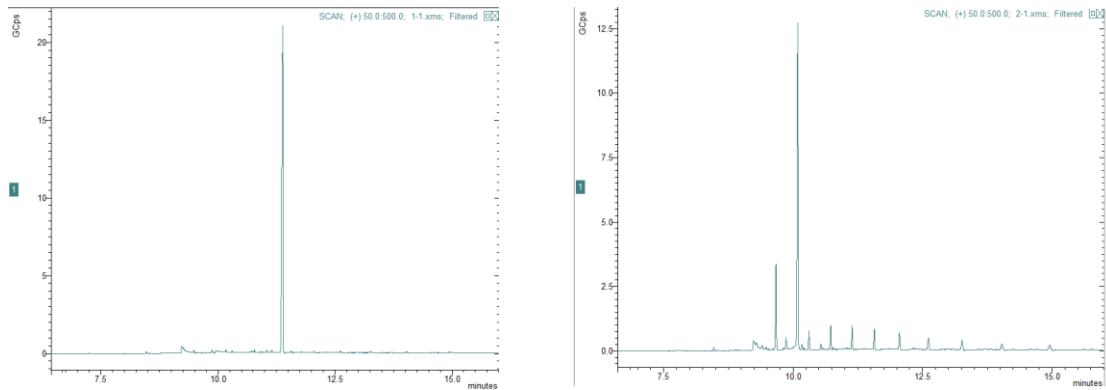


图 2. 样品 1（左）和样品 2（右）的总离子流图

表 3 样品测试结果表

样品名称	质量 (mg)	编号	化合物/定量离子	保留时间 (min)	峰面积	浓度 (mg/kg)
标准品	0.50	STD1000-1	DBP/223	8.285	$1.949 \times 10^7$	1012
			DIBP/223	8.788	$1.801 \times 10^7$	975
			BBP/206	10.687	$2.426 \times 10^7$	977
			DEHP/279	11.355	$9.942 \times 10^6$	1212
1 号样品	0.51	1-1	DBP/223	—	—	ND
			DIBP/223	8.787	252450	13.4
			BBP/206	—	—	ND
			DEHP/279	11.387	$1.137 \times 10^9$	135891
2 号样品	0.58	2-1	DBP/223	—	—	ND
			DIBP/223	—	—	ND
			BBP/206	—	—	ND
			DEHP/279	11.355	181070	19

从表中，可以看到 1 号样品有很高浓度的 DEHP 检出，2 号样品也同样也有少量的 DEHP 检出。

结论

热裂解气质联用法可以有效筛选邻苯二甲酸酯类物质，对 DIBP、DBP、BBP、DEHP 的测试效果良好，可以用于待测样品的快速确认。无需样品前处理，整个分析流程约 15 分钟，极大地节省了分析时间。

同时，由于此方法采用单点定量方法，且取样量很少，样品不均匀性可能会造成结果差异，因此，在进行样品测试时，还应选取代表性试样。

还有，当化合物浓度较限值很小时，可以认为样品符合限制要求；当浓度超出限制较大时，可以认为样品不符合标准要求；而当浓度在限值附近时，还需要将样品取代表性部分进行化学前处理，再使用 GCMS 分析提取溶液，计算待测化合物浓度与限值进行比较。

综上，热裂解气质联用法可以作为邻苯二甲酸酯类物质的辅助快速筛查方法使用。

## 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。