

电子电气产品中四种邻苯二甲酸酯测定应用解决方案

1.背景

邻苯二甲酸酯类物质是一类增塑剂，被广泛应用于电子电气产品中，对人体健康具有一定危害性，并存在致癌风险。2015 年 6 月，欧盟对 RoHS 2.0 指令 2011/65/EU 附件 II 进行修订，新增了邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（DEHP）、邻苯二甲酸丁苄酯（BBP）、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）、邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP）四种邻苯二甲酸酯（简称“四种 PAE-s”）作为必测项。规定的四种邻苯二甲酸酯限值均为 0.1%。中国 RoHS 2.0 新版配套检测标准 GB/T 39560 系列标准也于 2021 年 10 月 11 日全部发布。该系列标准的发布实施实现了中国 RoHS 和欧盟等区域或国家相关管控要求检测方法的一致性。

四种邻苯二甲酸酯对应的检测标准为 GB/T 39560.8-2021 《电子电气产品中某些物质的测定 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》。该标准规定了邻苯二甲酸酯的两种标准方法：气相色谱-质谱法（GC-MS）和配有热裂解/热脱附的气相色谱-质谱法（Py-TD-GC-MS），两种参考方法：离子附着质谱法（IAMS）和液相色谱-质谱法（LC-MS）。目前行业内针对这四种限用物质的检测方法多为 GC-MS 方法，但由于该方法抗污染能力差及仪器设备成本高等因素，限制其在中小企业来料管理中的广泛应用。

HPLC 法具有抗污染能力，较 GC-MS 法样品前处理简单、稳定性好、运行成本低等优势，特别适用于电子制造业中小型企业中原料控制检测。

盛瀚使用自研 CLC-3200 高效液相色谱仪，参考团体标准 T/CESA 1063-2019 《电子电气产品中四种邻苯二甲酸酯的测定 高效液相色谱法》、行业标准《电子电气产品中七种邻苯二甲酸酯的测定 高效液相色谱法》和相关文献，提出测定电子产品中四种邻苯二甲酸酯的含量的应用解决方案。该方案稳定可靠、线性良好，符合 RoHS 2.0 对四种邻苯二甲酸酯的检测要求，供用户参考使用。

2.仪器和设备

表 1 电子电气中四种邻苯二甲酸酯的测定所需液相色谱仪器配置

仪器名称	仪器各模块名称	型号	数量
盛瀚 CLC-3200 高效液相色谱仪	二元高压梯度高压输液泵	SHP-16	1
	自动进样器	SHA-18	1
	柱温箱	SHH-10	1
	紫外-可见光检测器	SHUV-10	1
	工作站	Shinelab	1
	C18 色谱柱	Shinesil C18 (4.6×250mm, 5μm)	1

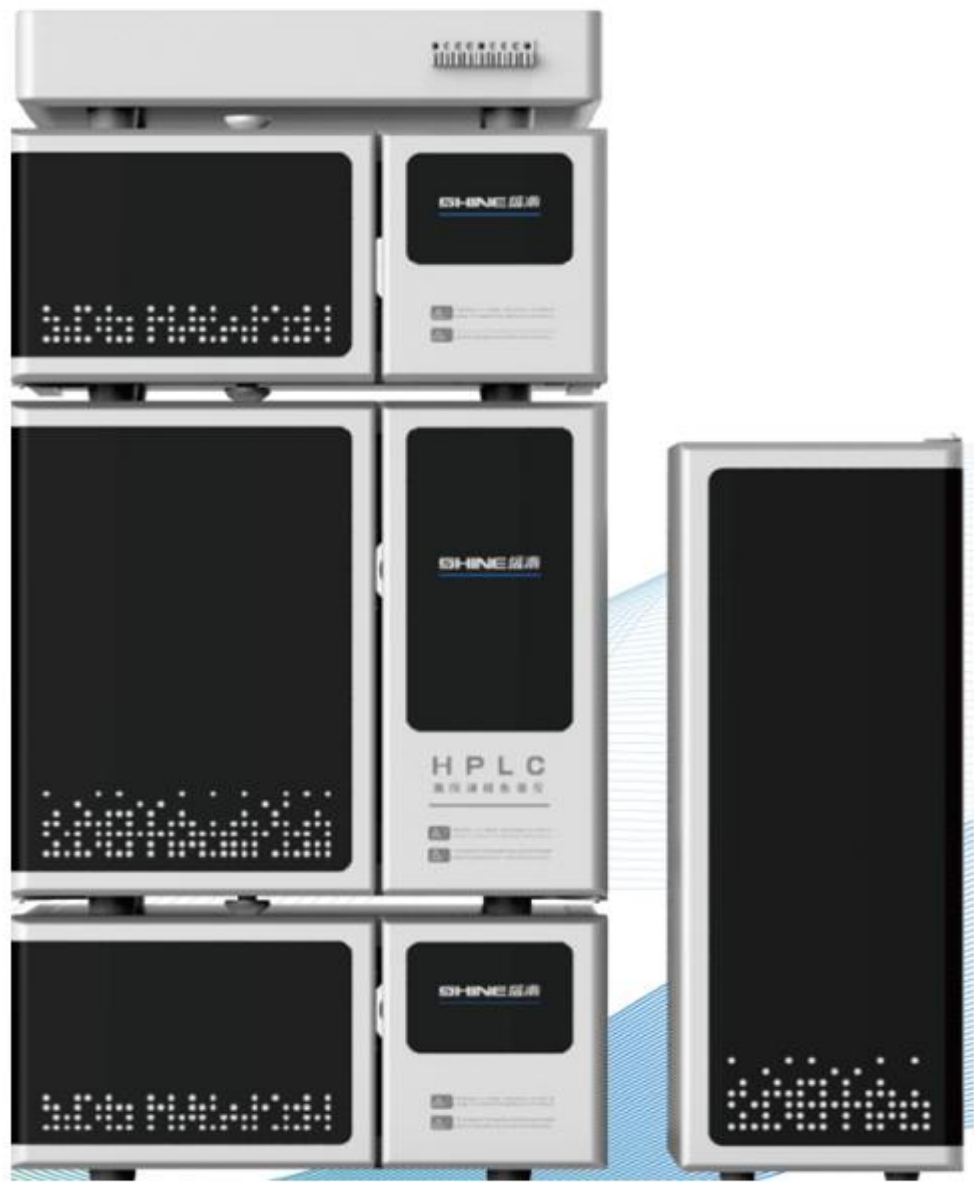


图 1 盛瀚 CLC-3200 液相色谱仪

3.色谱条件

流动相：A：水，B：乙腈，梯度洗脱；
流速：1.0 mL/min；
色谱柱：Shinesil C18 4.6×250，5μm；
柱温：30℃；
检测波长：225 nm；
进样量：20 μL。

梯度表

时间（min）	A（%）	B（%）
0	45	55
35	35	65
45	0	100
55	0	100
55.1	45	55
65	45	55

4.典型谱图

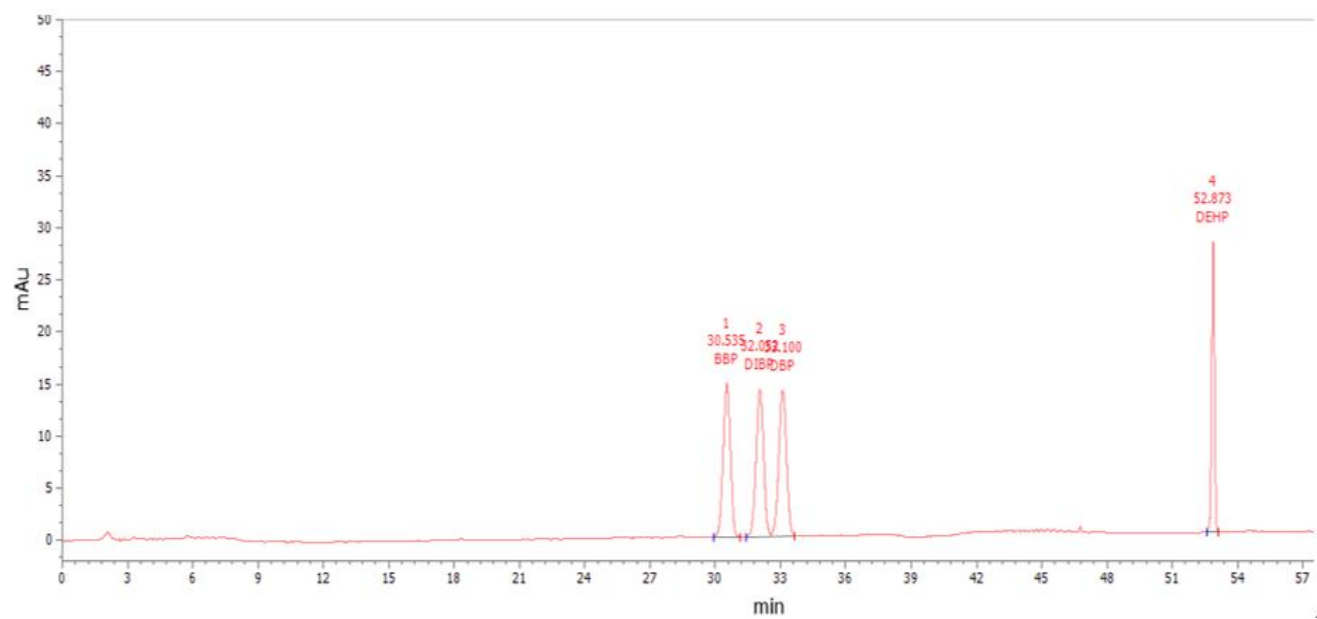


图 2 10 mg/L 邻苯二甲酸酯标准溶液

5.线性

配制浓度为 1 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L 的标准曲线，由低浓度到高浓度依次进样。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，结果如下表。

表 2 标准溶液线性方程及相关系数

标准物质	线性方程	相关系数
BBP	$Y=0.553697X+0.094703$	0.9999
DIBP	$Y=0.556219X+0.101092$	0.9999
DBP	$Y=0.561546X+0.131802$	0.9998
DEHP	$Y=0.391738X+0.117196$	0.9999

由表 2 可知，盛瀚提供的高效液相色谱仪器配置方案测定四种邻苯二甲酸酯，在 1 mg/L-100 mg/L 浓度范围，线性良好。

6.重复性

将 5 mg/L 邻苯二甲酸酯标准溶液连续进样 6 次，计算保留时间和峰面积 RSD，分别作为定性重复性和定量重复性结果。结果见表 3，四种标准物质的定性重复性<1.0 %，定量重复性<3.0 %，仪器方法稳定性良好。

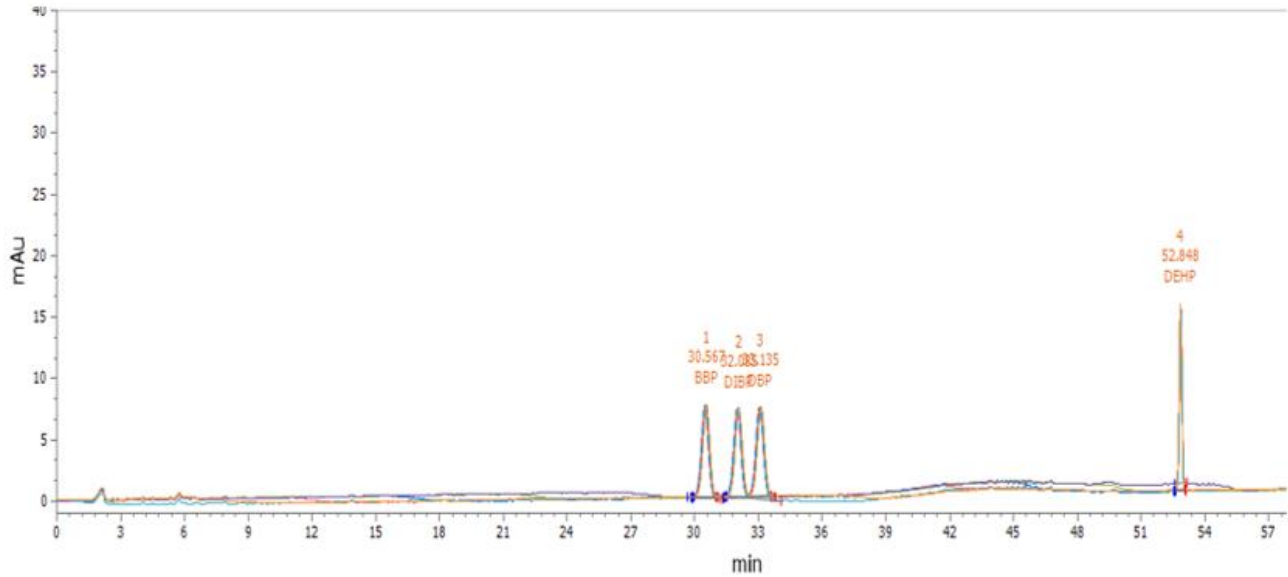


图 3 5 mg/L 邻苯二甲酸酯标准溶液 6 针重复性谱图

表 3 5 mg/L 邻苯二甲酸酯标准溶液重复性

标准物质 _Ⓔ	保留时间 RSD % _Ⓔ	峰面积 RSD % _Ⓔ
BBP _Ⓔ	0.11 _Ⓔ	1.28 _Ⓔ
DIBP _Ⓔ	0.10 _Ⓔ	1.72 _Ⓔ
DBP _Ⓔ	0.10 _Ⓔ	1.46 _Ⓔ
DEHP _Ⓔ	0.04 _Ⓔ	1.77 _Ⓔ

7.检出限、定量限

选取有代表性的 0.5 mg/L 混合标准溶液来测定仪器检测限和定量限。仪器的检出限为≥3 倍信噪比浓度，定量限为≥10 倍信噪比浓度，具体见表 4，完全满足 RoHS 中四种邻苯二甲酸酯检测要求。

表 4 四种标准物质检出限和定量限

标准物质 _Ⓔ	检出限 _Ⓔ	定量限 _Ⓔ
BBP _Ⓔ	0.2 _Ⓔ	0.5 _Ⓔ
DIBP _Ⓔ	0.2 _Ⓔ	0.5 _Ⓔ
DBP _Ⓔ	0.2 _Ⓔ	0.5 _Ⓔ
DEHP _Ⓔ	0.1 _Ⓔ	0.3 _Ⓔ

8.结论

综上所述，盛瀚 CLC-3200 高效液相色谱仪测定四种邻苯二甲酸酯线性、稳定性良好，完全满足 RoHS 2.0 法令要求。