

RoHS2.0解决方案

目录

第 1 章 四种邻苯二甲酸酯含量测定 1

- 1.1 前言 1
- 1.2 仪器设备与试剂 1
- 1.3 实验方法 2
- 1.4 实验结果 3
- 1.5 参考文献 5

第 2 章 多溴联苯和多溴联苯醚检测 6

- 2.1 前言 6
- 2.2 仪器设备与试剂 6
- 2.3 实验方法 7
- 2.4 实验结果 9
- 2.5 参考文献 10

第1章 四种邻苯二甲酸酯含量测定

1.1 前言

邻苯二甲酸酯，又称酞酸酯，缩写 PAEs，是邻苯二甲酸形成的酯类的统称。主要用作增塑剂，可以使树脂、橡胶等更柔软，也常被添加在氯乙烯这些常见的材料中。因此，邻苯二甲酸酯类物质广泛存在于玩具、食品包装材料、医用血袋和胶管、润滑油、个护用品、电子产品等数百种产品中。

由于邻苯二甲酸酯类物质具有较强的转移性，可从长期接触的塑胶制品、食品包装袋上转移到皮肤或食物中，从而进入人体内。该类物质在人体起着类似雌激素的作用，会干扰内分泌，危害人体健康。各个国家已颁布标准，对邻苯二甲酸酯类物质在食品接触性材料、儿童玩具、化妆品等生活用品中的使用量进行限定。

近几年，一直备受关注的欧盟强制性标准——《关于限制在电子电器设备中使用某些有害成分的指令》（RoHS 指令，相对于旧版，多将新版欧洲 RoHS 指令称作 RoHS2.0），在最新的颁布稿中也将邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）、邻苯二甲酸丁苄酯（BBP）和邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)这 4 种物质添加为限制使用物质。这些物质分别以均质材料中 0.1%为最大允许浓度，于 2019 年 7 月 22 日起实施。该指令实施后，在 EU 上市的所有电气和电子设备（医疗设备以及监视控制设备除外）及其下游供应商生产的零部件、原材料和包装件等均涉及到 DEHP、DBP、BBP、DIBP 含量的检测。

2019 年 12 月中国电子工业标准化技术协会制定的团体标准《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》，规定了电子电气产品中四种邻苯二甲酸酯含量的高效液相色谱测定方法，依利特仪器结合 IEC62321《电子产品中限用物质的测定》第 8 部分、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》、GB/T 28599-2020《化妆品中邻苯二甲酸酯类物质的测定》和文献资料，提出了 DEHP、DBP、BBP、DIBP 四种邻苯二甲酸酯同时测定的解决方案，供大家参考使用。

1.2 仪器设备与试剂

表1-1 EClassical 3200型高效液相色谱系统配置清单

序号	名称	数量
1	UV3210紫外-可见检测器	1台
2	P3220高压恒流泵	1台
3	O3220色谱柱恒温箱	1台
4	Rheodyne 7725i高压六通进样阀	1个
5	ZJ-1阀支架	1个
6	色谱数据工作站	1套
7	TP3200溶剂托盘	1台
8	邻苯二甲酸酯分析专用柱	1支
9	S3210自动进样器(选配)	1台

注：另有其它型号仪器可选

表1-2 主要化学试剂、标准品清单

序号	试剂	纯度
1	乙腈	色谱纯
2	乙酸乙酯	分析纯
3	去离子水	18.2MΩ
4	BBP、DIBP、DBP、DEHP	≥99%

表1-3 主要样品前处理设备

序号	名称	规格型号	备注
1	溶剂过滤器	1000mL	流动相过滤
2	隔膜真空泵	0.08MPa,160W	流动相过滤, GM-0.33A
3	分析天平		精确到0.0001g
4	超声清洗器	3L/6L,40/60KHz,120W	流动相脱气, AS3120

实验过程中其它玻璃器皿还包括容量瓶(1mL、5mL、10mL、100mL)、50mL具塞管、移液枪(0~1000μL, 0~5000μL)、移液枪枪头(1mL, 5mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、0.45μm PTFE滤膜等。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

四种邻苯二甲酸酯标准储备液(2000μg/mL): 准确称取 BBP、DIBP、DBP、DEHP 各 50mg, 用乙腈溶解并定容至 25mL。

四种邻苯二甲酸酯标准工作液: 用乙腈配制浓度分别为 1μg/mL、10μg/mL、20μg/mL、50μg/mL、100μg/mL 的标准工作液。

1.3.2 样品前处理

- 1) 将样品剪碎至粒径约 1mm 及以下的小颗粒;
- 2) 称取剪碎的样品约 1.0000g (精确至 0.1mg), 放至 50mL 具塞管中;
- 3) 加入 30mL 乙腈, 超声提取 70min;
- 4) 冷却至室温后, 过滤至 100mL 容量瓶中;
- 5) 用乙腈多次洗涤具塞试管及残渣, 洗涤液合并到 100mL 容量瓶中, 最后用乙腈定容至 100mL;
- 6) 用滤膜过滤后待测。

1.3.3 色谱条件

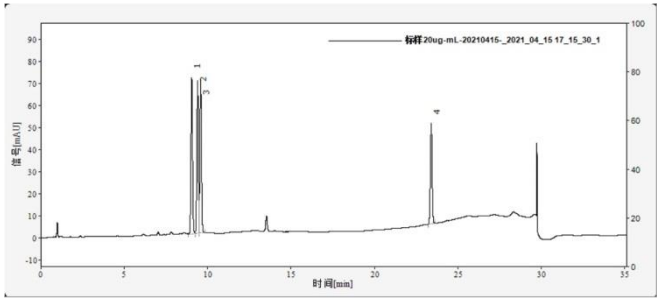
色谱柱: Elite ROHS 邻苯二甲酸酯分析专用柱
 流动相: A: 乙腈 (1%水), B:水(梯度洗脱)
 流量: 2.0mL/min
 检测波长: 225nm
 进样体积: 20 μ L
 柱温: 35 $^{\circ}$ C

表 1-4 梯度表

时间 (min)	A (%)	B (%)
0	58	42
3	58	42
10	83	17
16	83	17
22	100	0
26	100	0
26.1	58	42

1.4 实验结果

1.4.1 典型分离色谱图



将浓度为 20 μ g/mL 的四种邻苯二甲酸酯工作液注入高效液相色谱仪中,按照 1.3.3 中的色谱条件分析,结果如左图所示。

图 1-1 四种邻苯二甲酸酯标准品分析谱图

表1-5 四种邻苯二甲酸酯标准品分析谱图参数

峰号	物质	浓度(μ g/mL)	保留时间(min)	峰面积(mV.sec)	分离度
1	BBP	20	9.04	453.58	-
2	DIBP	20	9.40	336.99	2.20
3	DBP	20	9.58	303.79	1.20
4	DEHP	20	23.41	271.01	55.45

1.4.2 线性

配制浓度分别为1 μ g/mL、10 μ g/mL、20 μ g/mL、50 μ g/mL、10 μ g/mL的标准工作液,按浓度由低至高进样,以标准品浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制校准曲线,线性相关性结果如下:

表 1-6 线性方程

物质	线性方程	线性相关系数 R
BBP	$y = 18.25x - 6.25$	1.0000
DIBP	$y = 18.05x - 6.94$	1.0000
DBP	$y = 17.44x - 7.24$	0.9999
DEHP	$y = 12.76x - 2.37$	1.0000

由表1-6可知，按照本解决方案提供的仪器及检测方法进行分析，DEHP、DBP、BBP、DIBP在浓度1 μ g/mL~100 μ g/mL浓度范围内，线性相关性良好。

1.4.3 检出限及定量限

以3倍信噪比对应的浓度为检出限，10倍信噪比对应的浓度为定量限，测得检出限及定量限结果如下：

表1-7 检出限计算结果

物质	仪器检出限(μ g/mL)	仪器定量限(μ g/mL)	方法检出限(mg/kg)	方法定量限(mg/kg)
BBP	0.02	0.07	2.0	6.7
DIBP	0.02	0.07	2.0	6.7
DBP	0.02	0.07	2.0	6.7
DEHP	0.03	0.12	3.0	10.0

由上表可知，四种邻苯二甲酸脂类物质的检出限均低于8mg/kg，灵敏度高，满足RoHS2.0指令对DEHP、DBP、BBP、DIBP限定浓度的检测要求。

1.4.4 实际样品分离色谱图

取某品牌电子产品样品，按照1.3中所述方法进行前处理及分析，所得谱图如图1-3所示：

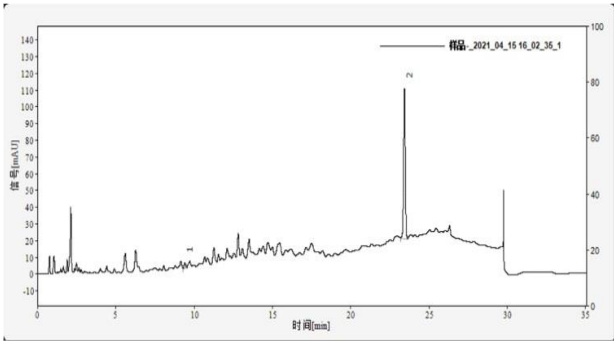


表 1-8 某阳性样品分析结果表

物质	峰号	含量(kg/kg)	保留时间(min)	峰面积(mV.sec)
DIBP	1	125	9.39	21.05
DEHP	4	4290	23.43	666.76

图1-3 某品牌电子产品分析色谱图

由表1-8知：检测样品中含邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP) 125mg/kg，邻苯二甲酸二-2-乙基己酯(DEHP) 4290mg/kg，邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)和邻苯二甲酸二丁酯（DBP）未检出。

综上，使用本解决方案具有可以满足RoHS2.0指令对DEHP、DBP、BBP、DIBP限定浓度的检测要求，并且分析时间短，操作简单，可以大大提高工作效率。

1.5 参考文献

[1] T/ CESA1063—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》
[2] IEC62321 《电子产品中限用物质的测定》第 8 部分

第2章 多溴联苯和多溴联苯醚检测

2.1 前言

随着生活水平的不断提高，电子电器产品生产量和使用量不断增大。多溴联苯和多溴联苯醚作为电子电器产品中常用的阻燃剂，其产生量也不断增加。以电脑为例，多溴联苯和多溴联苯醚就广泛存在于线路板、电子元件、电缆、塑料外壳、键盘和显示器中。在长期使用或被废弃堆积过程中，多溴联苯和多溴联苯醚从产品中逸出，进入环境；该类物质可广泛、持久地存在于环境中，不易分解，破坏环境并对人体健康造成潜在威胁。

为减轻电子废弃物对环境的影响，欧盟于 2003 年颁布了《废旧电子电气指令》(WEEE 指令)和《关于限制在电子电器设备中使用某些有害成分的指令》(RoHS 指令)，并分别于 2005 年 8 月 13 日和 2006 年 7 月 1 日开始正式实施；中国政府也于 2016 年正式实施《电器电子有害物质限制使用管理办法》(中国 RoHS2.0)。以上法规对电子电器产品中多溴联苯和多溴联苯醚含量进行了限定：均质材料中 0.1% 为最大限量。

依利特公司参考 IEC ACEA ad hoc Working Group 发布的《Procedures for the Determination of levels of regulated substances in electrotechnical products》、GB/Z 21276-2007《电子电气产品中限用物质多溴联苯(PBBs)、多溴联苯醚(PBDEs)》对电子电器产品中多溴联苯、多溴联苯醚类物质进行了检测，供相关行业工作人员参考。

2.2 仪器设备与试剂

表2-1 EClassical 3100型高效液相色谱系统配置清单

序号	名称	数量
1	DAD3100二极管阵列检测器	1台
2	P3100高压恒流泵	2台
3	O3100色谱柱恒温箱	1台
4	Rheodyne 7725i高压六通进样阀	1个
5	ZJ-1 阀支架	1个
6	色谱数据工作站	1套
7	TD-1-15梯度混合器	1个
8	TP3100溶剂托盘	1台
9	Supersil ODS2 5um 4.6×250mm色谱柱	1支
10	S3100自动进样器(选配)	1台
11	DG3100在线脱气机(选配)	1台

注：另有其它型号仪器可选

表2-2 主要化学试剂、标准品清单

序号	试剂	纯度
1	乙腈	色谱纯
2	甲醇	色谱纯
3	去离子水	18.2MΩ
4	甲苯	色谱纯
5	浓硫酸	分析纯
6	PPBs、PBDEs标准溶液	

表2-3 主要样品前处理设备

序号	名称	规格型号	备注
1	溶剂过滤器	1000mL	流动相过滤
2	隔膜真空泵	0.08MPa,160W	流动相过滤, GM-0.33A
3	分析天平		精确到0.0001g
4	索氏提取器	30mL	
5	萃取套管(纤维)	30mL	
6	超声清洗器	3L/6L,40/60KHz,120W	流动相脱气, AS3120
7	MT型样品净化富集柱		
8	旋转蒸发仪		
9	涡旋混合器		混合

实验过程中其它玻璃器皿还包括容量瓶(1mL、5mL、10mL、100mL)、250mL圆底烧瓶、移液枪(0~1000μL, 0~5000μL)、移液枪枪头(1mL, 5mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、0.45μm PTFE滤膜等。

2.3 实验方法

2.3.1 标准溶液配制

PBBs: 移取 PBBs 标准溶液适量, 用甲苯稀释成 25mg/L, 再用乙腈稀释成 10mg/L 的标准溶液, 备用。

PBDEs: 移取 PBDEs 标准溶液适量, 用甲苯稀释成 25mg/L, 再用乙腈稀释成 10mg/L 的标准溶液, 备用。

2.3.2 样品前处理

前处理方法 1: 将样品剪碎或破碎成 1mm 的颗粒。按照以下步骤进行处理:

- 1) 样品经破碎后, 取 5g 左右, 以甲苯:甲醇(10:1)为提取溶剂, 索氏提取 3h;
- 2) 提取液旋转蒸发, 水浴温度 50℃, 转速 30r/min, 浓缩并定容至 5mL;
- 3) 浓缩液按 1:1 与浓硫酸混合, 振荡;
- 4) 使用固相萃取, MT 型样品净化富集柱, 加入提取液 0.4mL, 用 1.2mL 甲苯作为洗脱液;
- 5) 最终获得的样品定容, 再稀释到一定浓度, 并经 0.45μm 有机滤膜过滤后, 进样分析。

前处理方法 2: 将样品剪碎或破碎成 1mm 的颗粒。按照以下步骤进行处理:

- 1) 取样品 0.5±0.001g, 加入 5mL 甲苯, 超声提取 30min 后, 用甲苯定容至 5mL;
- 2) 取 100μL 提取液, 用流动相定容至 1mL, 用 0.45μm 的有机滤膜过滤后, 进样分析。

2.3.3 色谱条件

表 2-4 梯度表

色谱柱: 多溴联苯及多溴联苯醚检测专用柱

5μm 4.6×200mm

流动相: A:水, B:乙腈(梯度洗脱)

流量: 1.0mL/min

检测波长: 244nm

进样体积: 20μL

柱温: 35℃

时间 (min)	B (%)	A (%)
0	70	30
0.5	70	30
8	90	10
16	100	0
22	100	0
24	70	30

2.4 实验结果

2.4.1 标准品分析谱图

● PBBs 标准谱图

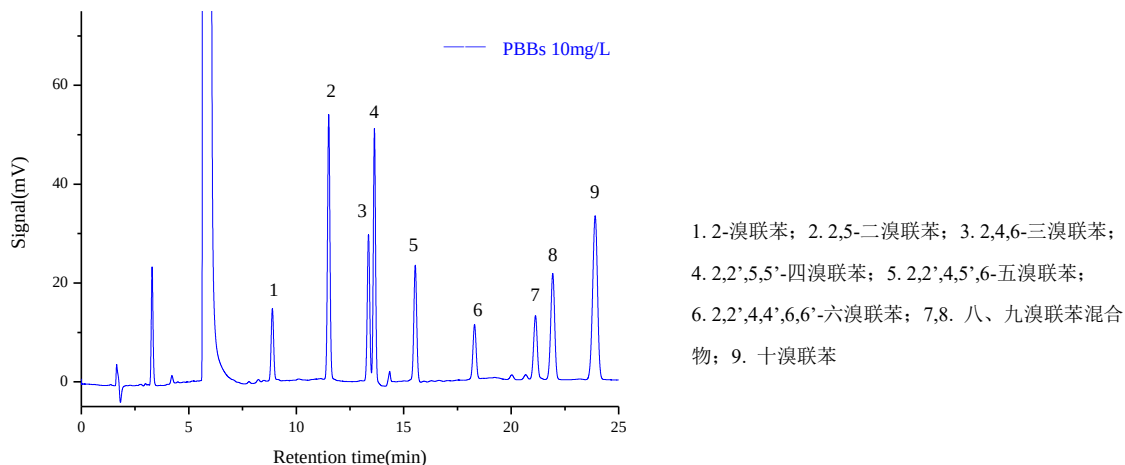


图 2-1 多溴联苯的标准品分析谱图

● PBDEs 标准谱图

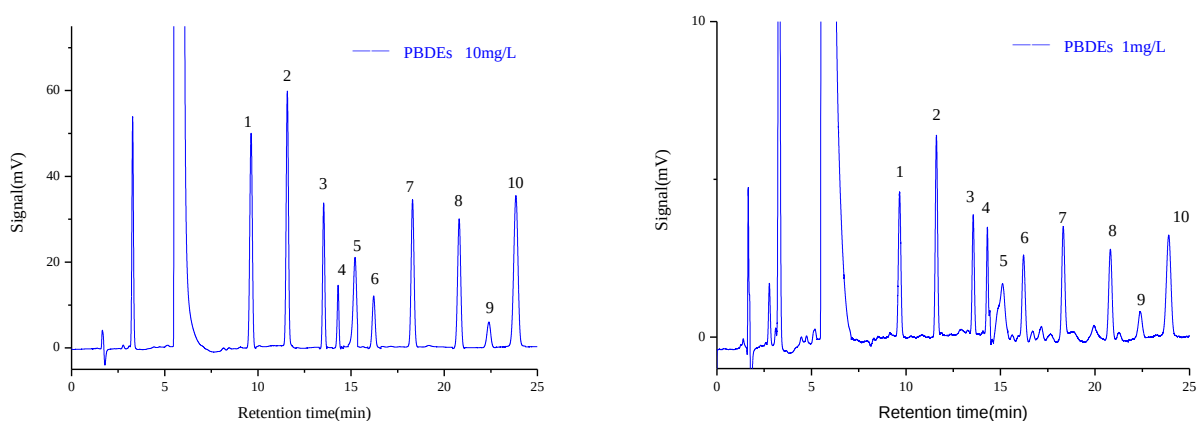


图 2-2 多溴联苯醚标准品分析谱图

1. 4-溴联苯醚; 2. 4,4'-二溴联苯醚; 3. 3,3',4-三溴联苯醚; 4. 3,3',4,4'-四溴联苯醚; 5. 2,2',3,4,4'-五溴联苯醚; 6. 2,2',3,3',4,4'-六
溴联苯醚; 7. 2,3,3',4,4',5,6-七溴联苯醚; 8. 2,3,3',4,4',5,5',6-八溴联苯醚; 9. 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-九溴联苯醚; 10. 十溴联苯醚

2.4.2 实际样品分析谱图

取某厂家生产的电线样品，按照2.3中所述方法进行前处理及分析，所得谱图如下所示：

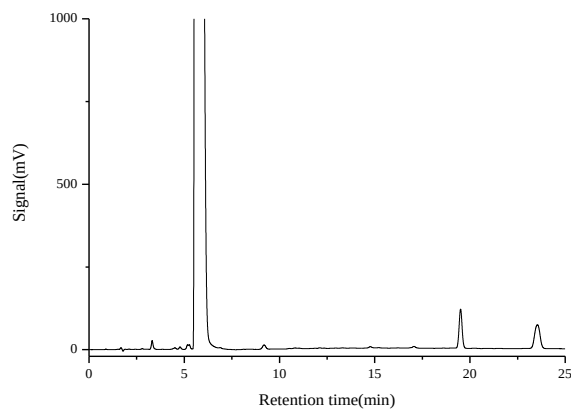


图 2-3 电线样品多溴联苯分析谱图

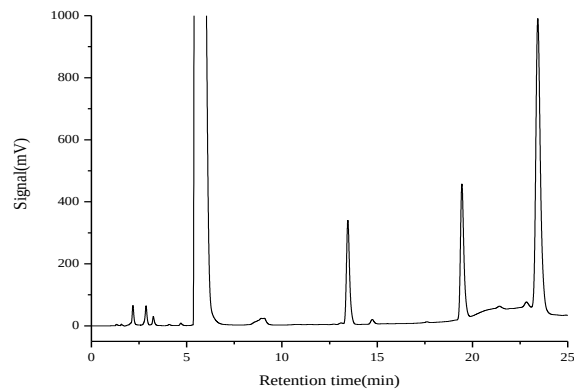


图 2-4 电线样品多溴联苯醚分析谱图

由以上可知，采用本解决方案可以实现对电子产品中多溴联苯及多溴联苯醚的检测，具有设备费用低，操作简单，分析速度快等优点。

2.5 参考文献

- [1] IEC ACEA ad hoc Working Group. 《Procedures for the Determination of levels of regulated substances in electrotechnical products》
- [2] GB/Z 21276-2007 《电子电气产品中限用物质多溴联苯(PBBs)、多溴二苯醚(PBDEs)》

大连公司

公司地址：高新园区七贤岭学子街 2-2 号
公司电话：0411-84753333(总机)-转销售部
公司传真：0411-84732323
客服电话：400-66-35483
公司网址：<http://www.eliteHPLC.com>



苏州公司

苏州工业园区金鸡湖大道 99 号苏州纳米城西北区 14 栋 501
电话：0512-67997572

北京办事处

地址：北京市朝阳区汤立路 201 号东亚奥北中心南区 4 号楼 2 单元 2307 室
电话：13624984285

济南办事处

地址：山东省济南市历下区奥体西路 1222 号力高国际 10 楼 1-1816 室
电话：18842689516

上海办事处

地址：徐汇区梅陇路 130 号华东理工大学实验四楼 204 室
电话：15140566435

武汉办事处

地址：武汉市洪山区鸿桂苑东区 1 栋 1 单元 2501
电话：18842683216

南京办事处

地址：江苏省南京市建邺区云锦路 45 号万达东坊 14 幢 608 室
电话：13951643881

厦门办事处

地址：厦门市集美区鱼福三里 383 号 127 单元
电话：18842685196

西安办事处

地址：陕西省西安市西稍门十字西南角柠檬宫舍 11505 室
电话：18842681836

广州办事处

地址：广州市白云区东兴二街 3 号擎山苑 C2 栋 1404 房
电话：18842683616

成都办事处

地址：成都武侯区九兴大道 6 号高发大厦 A 座 610
电话：18842681865