

Py+GCMS-QP2010 SE 测定电子电气产品中的邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂

GCMS-362

摘要： 本文利用岛津 Py+GCMS-QP2010 SE 系统建立了电子电气产品中邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂的分析方法。相较于传统的检测方法，该法称样后直接上机测定，无需使用有机溶剂，环境友好，能快速筛查出电子电气产品中的邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂，简单快捷。

关键词： Py+GCMS 邻苯二甲酸酯 溴类阻燃剂 电子电气产品

欧盟 RoHS 指令限制使用的有害物质清单中，有机化合物包括溴化阻燃剂（PBB、PBDE）和 4 项邻苯二甲酸酯（DEHP、DBP、BBP、DIBP）。按照 IEC 62321 电子电气检测标准，其中溴类阻燃剂的筛查方法主要是通过 X 射线荧光光谱仪对总溴进行筛查；邻苯二甲酸酯的筛查方法主要是通过 PY-GCMS 进行快速筛查。对于邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂的筛查必须分

别使用不同设备。

本文采用岛津 Py+GCMS-QP2010 SE 系统建立了电子电气产品中邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂的分析方法。样品不需要做前处理，直接称样上机分析就能得到结果。该方法简单快捷，可以同时检测电子电气产品中的邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2010 SE 气相色谱 - 质谱联用仪
PY-3030D 多功能热裂解进样器

1.2 分析条件

PY 热裂解条件

炉温程序：200°C _20°C /min_300°C _5°C /min_340°C (1 min)

GCMS 条件

色谱柱：SH-Rxi-1HT (15 m × 0.25 mm × 0.1 μm)

分流比：50:1

柱温程序：80°C _20°C /min_300°C (5 min)

离子化方式：EI

进样口温度：300°C

离子源温度：230°C

流速控制方式：恒线速度方式

色谱质谱接口温度：300°C

线速度：52.1 cm/sec

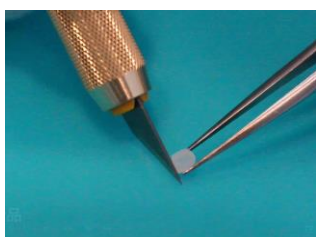
检测器电压：调谐电压 +0.25 kV

进样方式：分流进样

采集模式：FASST，离子信息见表 1

2. 样品制备

称取约 0.5 mg 的样品于 Eco- 样品杯中，添加少量石英棉覆盖样品，直接上机测定。



切取适量样品



放入样品杯中称重



加入石英棉

结果讨论

3.1 邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂的色谱图分别见图 1 和图 2。化合物相关信息见表 1，质量色谱图如图 3 所示。

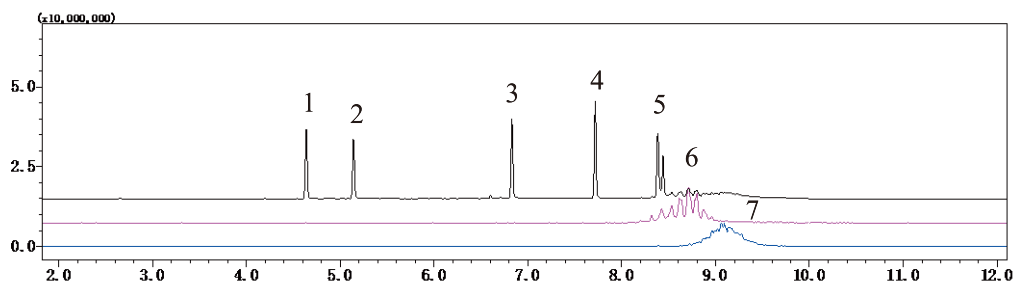


图 1 邻苯二甲酸酯色谱图 (1000 mg/kg)

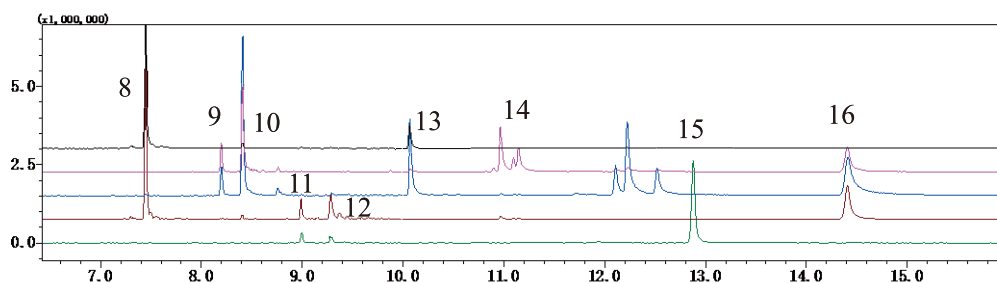
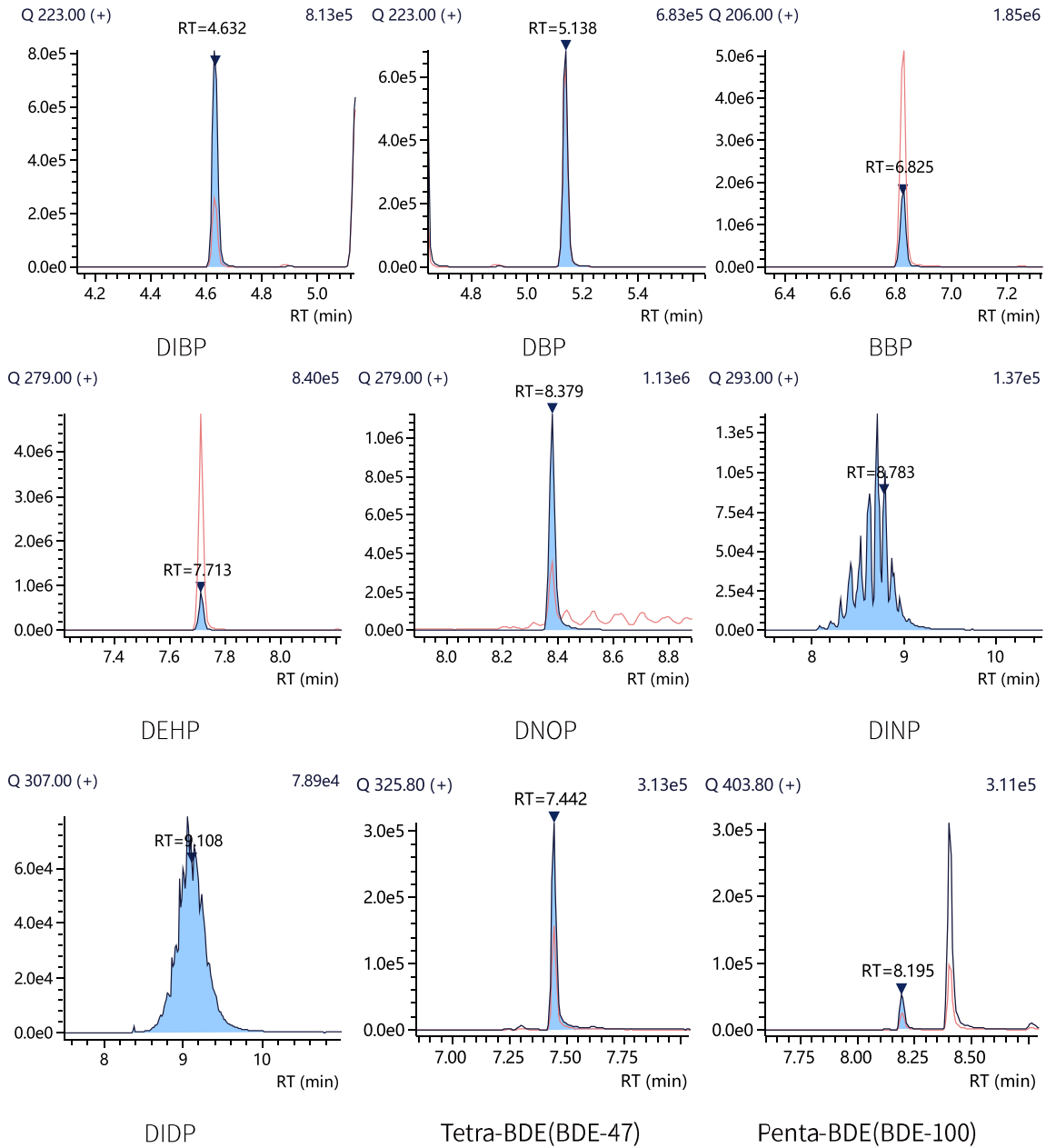


图 2 溴类阻燃剂色谱图

表 1 邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂化合物信息

No.	中文名称	英文缩写	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	4.632	223.0	205.0
2	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	5.138	223.0	205.0
3	邻苯二甲酸苯基丁酯	BBP	6.825	206.0	91.0
4	邻苯二甲酸二己酯	DEHP	7.713	279.0	167.0
5	邻苯二甲酸二辛酯	DNOP	8.379	279.0	167.0
6	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	8.783	293.0	-
7	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	9.108	307.0	-
8	2,2',4,4' - 四溴二苯醚	Tetra-BDE(BDE-47)	7.442	325.8	483.6
9	2,2',4,4',6- 五溴二苯醚	Penta-BDE(BDE-100)	8.195	403.8	561.6
10	2,2',3,4,4' - 五溴二苯醚	Penta-BDE(BDE-99)	8.404	403.8	561.6

11	2,2',4,4',5,6- 六溴二苯醚	Hexa-BDE(BDE-154)	8.992	483.6	643.5
12	2,2',4,4',5,5' - 六溴二苯醚	Hexa-BDE(BDE-153)	9.284	483.6	643.5
13	2,2',3,4,4',5,6- 七溴二苯醚	Hepta-BDE(BDE-183)	10.071	561.6	721.4
14	2,2',3,3',4,4',6,6' - 八溴二苯醚 + 2,2',3,4,4',5,6,6' - 八溴二苯醚	Octa-BDE(BDE-197+204)	10.968	641.5	643.5
15	十溴联苯	Deca-BB(BB-209)	12.878	783.3	785.3
16	十溴二苯醚	Deca-BDE(BDE-209)	14.407	799.3	959.1



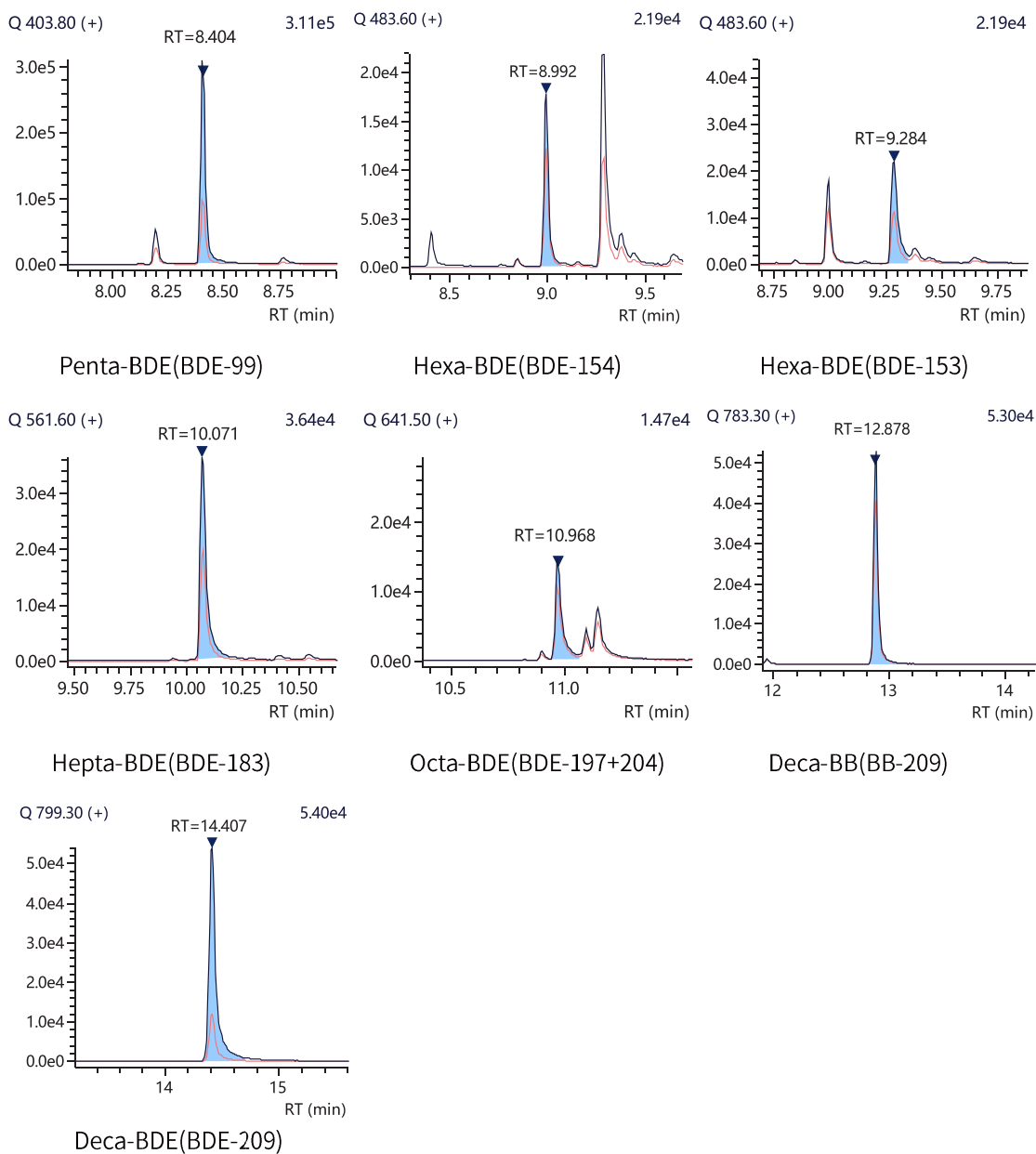


图3 邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂质量色谱图

3.2 残留测试

为考察仪器分析高浓度样后的残留情况，进 1000 mg/kg 邻苯二甲酸酯标准样品后，接着对空杯进行分析，残留测试结果见表 2。空白色谱图见图 4。

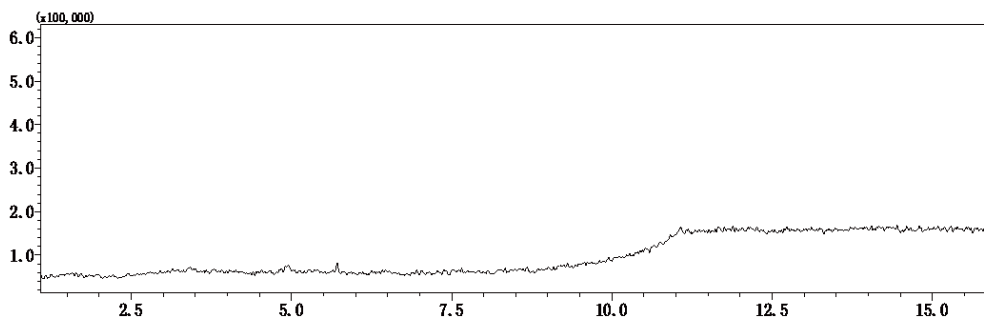


图4 空白色谱图 (空杯)

表 2 残留测试结果 (单位: mg/kg)

No.	组分名称	残留量
1	DIBP	N.D
2	DBP	N.D
3	BBP	N.D
4	DEHP	N.D
5	DNOP	N.D
6	DINP	N.D
7	DIDP	N.D

注: N.D 表示未检测到峰

3.3 灵敏度测试

以 100 mg/kg 的邻苯二甲酸酯树脂标准品进行灵敏度实验, 各组分的信噪比 (S/N 值) 均在 30 以上, S/N 结果见表 3。色谱图见图 5。

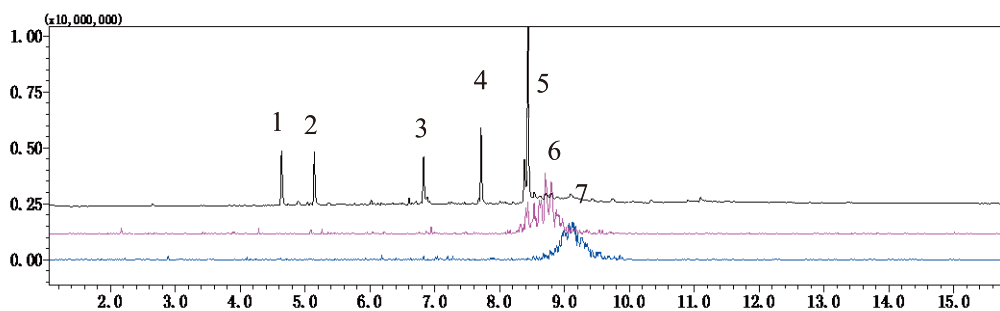


图 5 邻苯二甲酸酯色谱图 (100 mg/kg)

表 3 灵敏度测试结果

No.	英文缩写	信噪比 (S/N)
1	DIBP	4238
2	DBP	1191
3	BBP	4765
4	DEHP	3562
5	DNOP	2279
6	DINP	480
7	DIDP	340

3.4 重复性测试

以 1000 mg/kg 的邻苯二甲酸酯树脂标准品和 ERM-EC591 溴类阻燃剂标准品进行重复性实验。由于取样量不同, 对峰面积结果有影响, 所以以测得的各组分浓度 (浓度单位: mg/kg) 考察重复性, 重复性测试结果见表 4。

表4 重复性测试结果 (n=6, 浓度单位: mg/kg)

No.	英文缩写	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	RSD %
1	DIBP	985.73	966.55	987.04	1030.59	1049.57	980.51	3.24
2	DBP	999.52	959.27	992.16	1009.50	1044.99	994.56	2.78
3	BBP	1015.22	953.01	978.63	1040.66	1044.95	967.52	3.91
4	DEHP	1021.39	966.82	987.84	1045.83	1006.31	971.81	3.05
5	DNOP	981.28	990.42	984.75	999.11	1054.56	989.88	2.74
6	DINP	969.14	962.43	985.31	1020.55	1047.37	1015.20	3.31
7	DIDP	968.10	963.38	979.09	1021.54	1050.03	1017.85	3.49
8	Tetra-BDE(BDE-47)	246.78	243.65	249.56	238.34	238.58	253.09	4.23
9	Penta-BDE(BDE-100)	63.19	68.51	65.78	67.18	64.22	67.12	3.03
10	Penta-BDE(BDE-99)	313.23	322.92	319.32	317.73	315.74	331.06	1.98
11	Hexa-BDE(BDE-154)	25.05	25.05	26.73	26.36	25.61	27.20	3.45
12	Hexa-BDE(BDE-153)	42.96	42.42	44.35	43.28	43.04	47.95	4.63
13	Hepta-BDE(BDE-183)	82.30	87.31	87.20	88.22	87.65	89.32	2.79
14	Octa-BDE(BDE-197+204)	49.05	50.57	52.55	51.65	51.30	56.87	5.11
15	Deca-BB(BB-209)	788.56	821.34	769.39	831.87	785.83	683.00	6.79
16	Deca-BDE(BDE-209)	740.90	764.21	742.44	769.39	737.51	685.55	4.02

3.5 样品测试

对某品牌电线插头进行测试, 该样品色谱图见图 6, 测试结果见表 5。

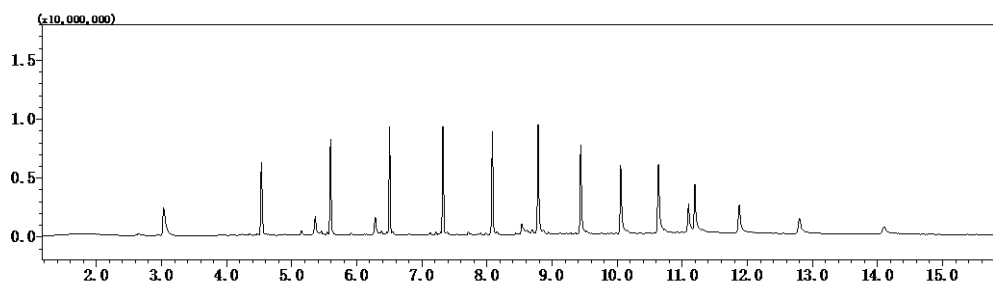


图6 电线插头样品色谱图

表5 测试结果 (单位: mg/kg)

No.	英文缩写	含量 (mg/kg)
1	DIBP	3.47
2	DBP	10.81
3	BBP	N.D
4	DEHP	5.19
5	DNOP	N.D
6	DINP	N.D
7	DIDP	N.D
8	Tetra-BDE(BDE-47)	N.D

9	Penta-BDE(BDE-100)	N.D
10	Penta-BDE(BDE-99)	N.D
11	Hexa-BDE(BDE-154)	N.D
12	Hexa-BDE(BDE-153)	N.D
13	Hepta-BDE(BDE-183)	N.D
14	Octa-BDE(BDE-197+204)	N.D
15	Deca-BB(BB-209)	N.D
16	Deca-BDE(BDE-209)	N.D

注：N.D 表示未检测到峰

■ 结论

本方法采用岛津 Py+GCMS-QP2010 SE 系统建立了电子电气产品中邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂的分析方法。该方法样品不需要做前处理，直接称样上机分析就能得到筛查结果，可以快速筛查电子电气产品中的邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂。

岛津应用云

