

Py-Screener 系统筛查分析电子电气产品中 7 种邻苯二甲酸酯和 20 种溴代阻燃剂

GCMS-508

摘要： 本文利用岛津 Py-Screener Ver.2 系统建立了电子电气产品中 7 种邻苯二甲酸酯和 20 种溴代阻燃剂的快速筛查方法。相较于 Py-Screener Ver.1 系统，该方法通过引入参考标准 ID 和校正因子，可以计算 7 种邻苯二甲酸酯、10 种 PBDE、10 种 PBB、TOTM 和六溴环十二烷共 29 种化合物的含量；采用新型附带保护住的 SH-1MS 色谱柱，可在 22 min 内快速进行 29 种化合物的测定，操作简单快捷，适用于电子电气产品中邻苯二甲酸酯和溴代阻燃剂的快速筛查。

关键词： Py-Screener 电子电气产品 邻苯二甲酸酯 溴代阻燃剂

技术特点：

- ❖ 采用 Py-Screener Ver.2 系统可同时筛查包含邻苯二甲酸酯和溴代阻燃剂在内的 29 种化合物。
- ❖ 新型附带保护住的 SH-1MS 色谱柱，耐用性更强，可大大减小维护成本。

欧盟 RoHS 2.0 指令中对于电子电气产品中的 4 种邻苯二甲酸酯和 PBBs、PBDEs 等物质设定了限值要求，各物质最高浓度不得超过 0.1%。2017 年 3 月 28 日，国际电工委员会 (IEC) 发布了电子电气中有害物质的测试标准 IEC 62321-8:2017：采用气相色谱质谱联用仪 (GC-MS)，配有热裂解 / 热脱附附件的气相色谱质谱联用仪 (Py/TD-GC-MS) 测定聚合物中的邻苯二甲酸酯，该标准给出了采用 Py-GCMS 对聚合物中的邻苯二甲酸酯进行快速筛查的方法。

随着电子电气产品中 PBBs、PBDEs 等物质检测需求的增加，国际电工委员会 (IEC) 于 2021 年 9 月发布

了标准 IEC 62321-3-3:2021：通过气相色谱 - 质谱法使用热裂解 / 热脱附附件 (Py/TD-GC-MS) 筛选聚合物中的多溴联苯、多溴联苯醚和邻苯二甲酸酯，这为企业快速判断产品是否满足欧盟 RoHS 2.0 版邻苯二甲酸酯和溴代阻燃剂限值提供了快速筛查的方法。

本文利用岛津 Py-Screener Ver.2 系统建立了电子电气产品中 7 种邻苯二甲酸酯和 20 种溴代阻燃剂的快速筛查方法。相对于传统索氏抽提、微波萃取等，该方法不需要做前处理，直接称取样品上机分析就能得到分析结果，可以更简单快捷的筛选电子产品中的邻苯二甲酸酯和溴代阻燃剂。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 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

热裂解条件：

炉温程序：340°C (3 min)

GCMS 条件：

色谱柱：SH-1MS, 17 m×0.25 mm×0.1 μm (含 2 m 保护柱)

柱温程序：80°C_40°C/min_200°C_20°C/min_320°C (4 min)

进样口温度：300°C

离子化方式：EI

流速控制方式：恒线速度方式

离子源温度：230°C

线速度：52.1 mL/min

色谱质谱接口温度：320°C

进样方式：分流进样

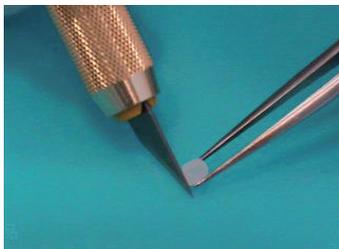
检测器电压：调谐电压 +0.1 kV

分流比：50:1

采集模式：SCAN&SIM, 离子信息见表 1

■ 样品前处理

按照 Py-Screener 分析系统的要求,对样品进行制备。准确称取 0.50 mg 样品至 Eco-Cup 中,塞入少量石英棉,放入 PY-3030D 自动进样器中上机待测。



切取适量样品



放入样品杯中称重



加入石英棉

■ 结果与讨论

3.1 标准品谱图

邻苯二甲酸酯和溴代阻燃剂标准品色谱图分别见图 1、图 2,化合物相关信息见表 1,质量色谱图如图 3 所示。

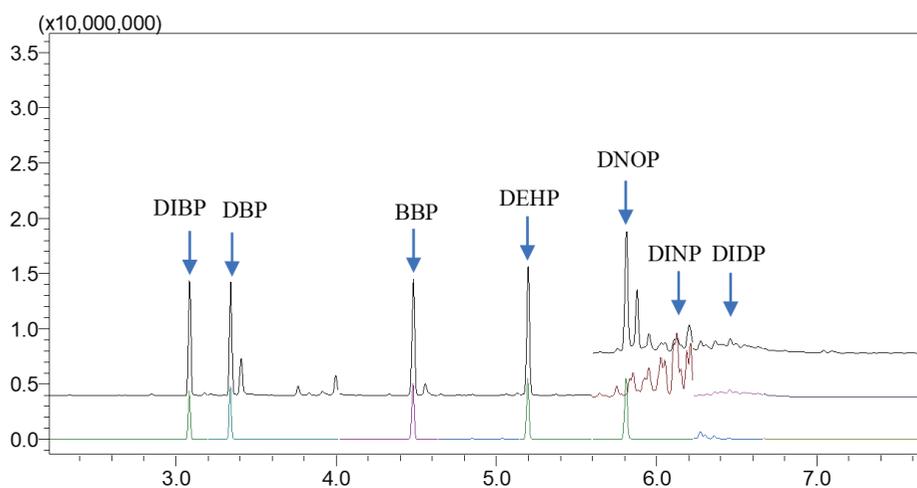


图 1 邻苯二甲酸酯标准品色谱图 (1000 mg/kg)

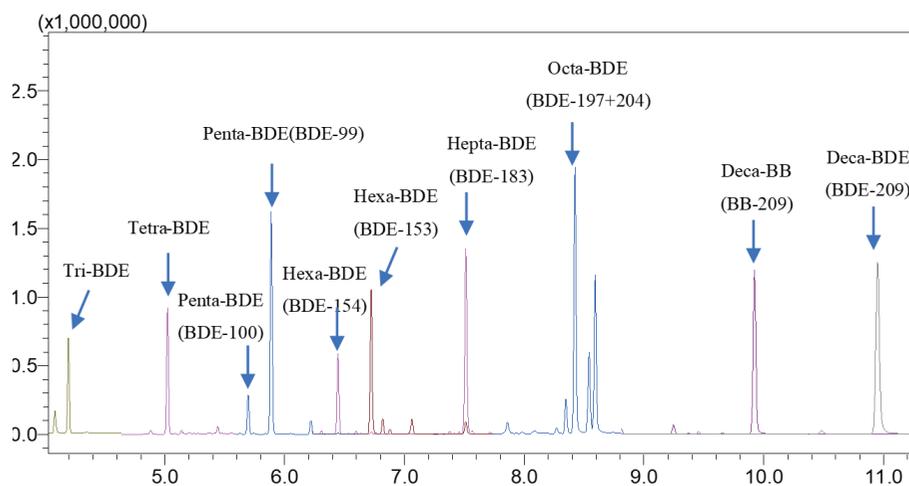
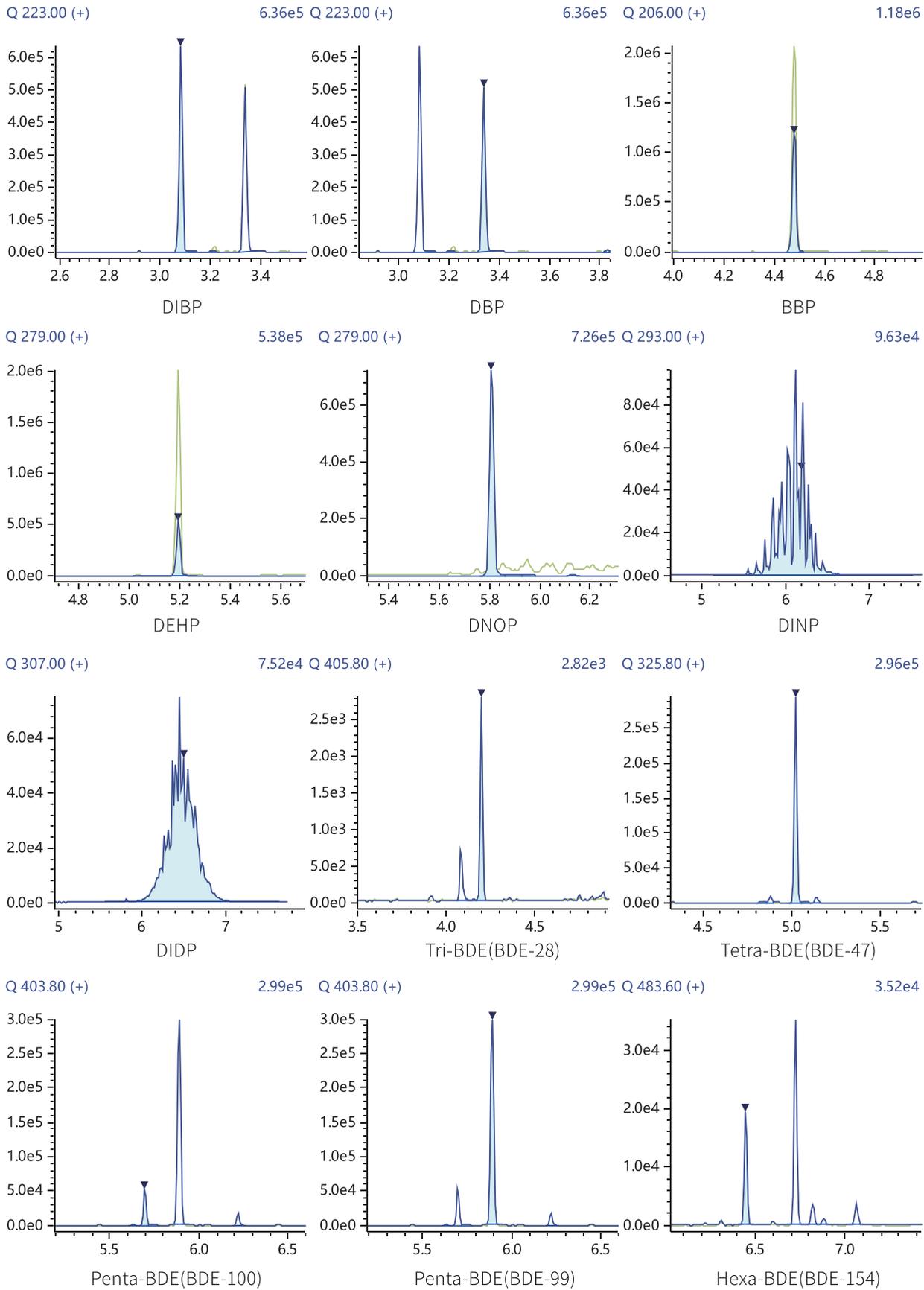


图 2 ERM-EC591 溴代阻燃剂标准品色谱图



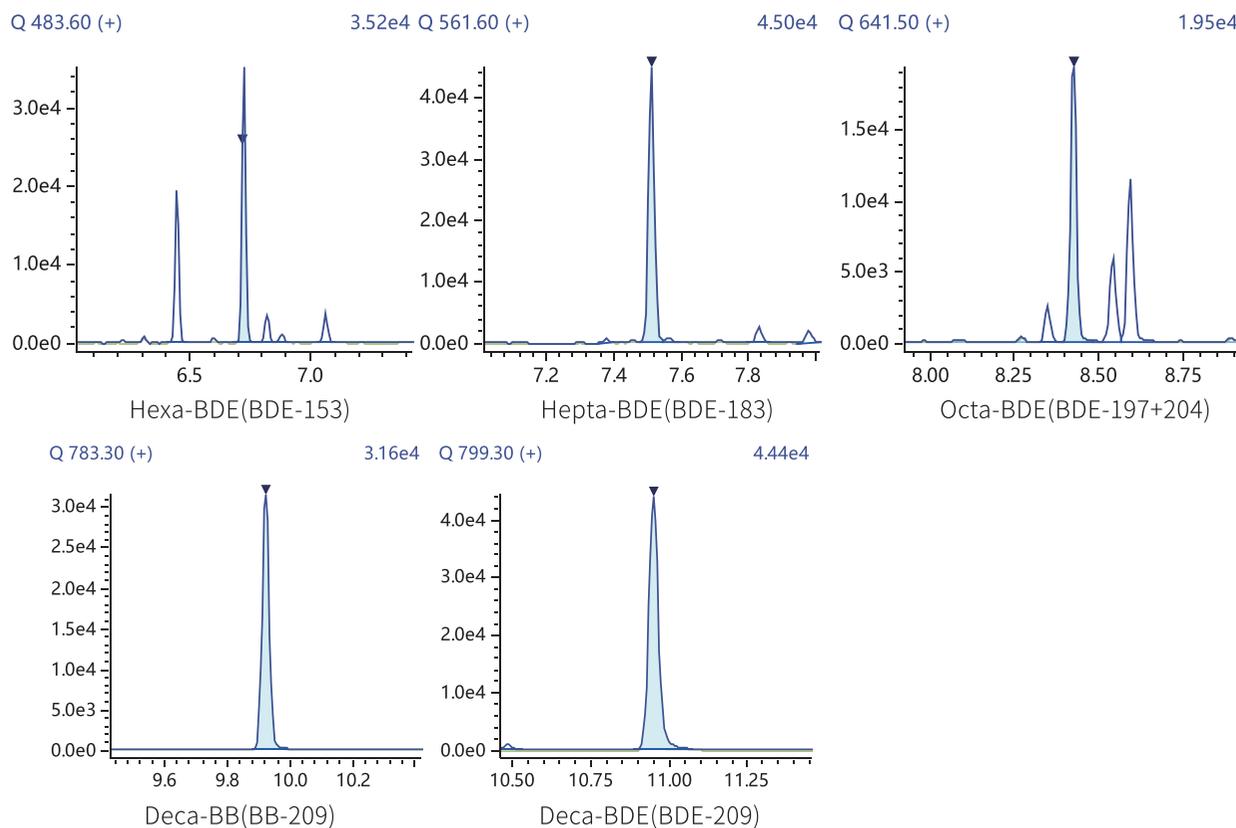


图3 邻苯二甲酸酯和溴代阻燃剂质量色谱图

表1 邻苯二甲酸酯和溴代阻燃剂信息

No.	化合物名称	英文简称	CAS 号	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	84-69-5	3.086	223	205
2	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-74-2	3.343	223	205
3	邻苯二甲酸苯基丁酯	BBP	85-68-7	4.493	206	91
4	邻苯二甲酸二己酯	DEHP	84-75-3	5.203	279	167
5	邻苯二甲酸二辛酯	DNOP	117-84-0	5.815	279	167
6	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	84-76-4	6.129	293	/
7	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	26761-40-0	6.456	307	/
8	2,4,4'-三溴二苯醚	Tri-BDE(BDE-28)	41318-75-6	4.206	405.8	407.8
9	2,2',4,4'-四溴二苯醚	Tetra-BDE(BDE-47)	5436-43-1	5.031	325.8	483.6
10	2,2',4,4',6-五溴二苯醚	Penta-BDE(BDE-100)	189084-64-8	5.690	403.8	561.6
11	2,2',3,4,4'-五溴二苯醚	Penta-BDE(BDE-99)	182346-21-0	5.895	403.8	561.6
12	2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	Hexa-BDE(BDE-154)	207122-15-4	6.442	483.6	643.5
13	2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	Hexa-BDE(BDE-153)	68631-49-2	6.726	483.6	643.5
14	2,2',3,4,4',5,6'-七溴二苯醚	Hepta-BDE(BDE-183)	207122-16-5	7.516	561.6	721.4
15	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)	117964-21-3/ 446255-54-5	8.424	641.5	643.5 801.3
16	十溴联苯	Deca-BB(BB-209)	13654-09-6	9.926	783.3	785.3
17	十溴二苯醚	Deca-BDE(BDE-209)	1163-19-5	10.960	799.3	959.1

3.2 Py-Screener Ver.2 系统新特点

3.2.1 通过使用参照标准 ID 和校正因子计算浓度

在 Py-Screener Ver.2 中通过使用校准样品中一部分的化合物的浓度结果可以计算出 7 种邻苯二甲酸酯、10 种 PBDE、10 种 PBB、TOTM 和六溴环十二烷共 29 种化合物的浓度值。

^	Name	Ref STD ID	Correction Factor	^	Name	Ref STD ID	Correction Factor
1	DIBP		1.000000	16	Hepta-BDE	14	1.364579
2	DBP		1.000000	17	Octa-BDE	19	0.542993
3	BBP		1.000000	18	Nona-BDE	19	0.702527
4	DEHP		1.000000	19	Deca-BDE		1.000000
5	DNOP		1.000000	20	Mono-BB	13	0.408504
6	DINP		1.000000	21	Di-BB	13	0.818642
7	DIDP		1.000000	22	Tri-BB	13	0.609818
8	TOTM	4	3.086590	23	Tetra-BB	13	2.141206
9	Hexabromocy...	14	12.367125	24	Penta-BB	14	2.564641
10	Mono-BDE	13	0.596018	25	Hexa-BB	14	2.282088
11	Di-BDE	13	0.555645	26	Hepta-BB	14	3.290783
12	Tri-BDE	13	1.087725	27	Octa-BB	29	0.805705
13	Tetra-BDE		1.000000	28	Nona-BB	29	0.942980
14	Penta-BDE		1.000000	29	Deca-BB		1.000000

注：没有设定参考标准 ID 的化合物通过其本身的校准曲线来计算浓度。

图 4 Labsolution Insight 软件中参考标准 ID 和校正因子设置

3.2.2 4 种邻苯二甲酸酯总浓度的筛查以应对 REACH 法规的要求

Labsolution Insight 软件中可同时显示 4 种邻苯二甲酸酯各浓度结果和 4 种邻苯二甲酸酯总浓度结果以应对 RoHS 和 REACH 法规的不同要求。

表 2 RoHS 和 REACH 法规对邻苯二甲酸酯的要求

	RoHS	REACH
对象	电子电气设备	玩具、儿童产品、所有成型产品（除一部分例外）
管控化合物（邻苯二甲酸酯）	DIBP、DBP、BBP、DEHP	DIBP、DBP、BBP、DEHP
限值要求（mg/kg）	4 种邻苯二甲酸酯含量均低于 1000 mg/kg	4 种邻苯二甲酸酯含量及总量均低于 1000 mg/kg

Summary Results		
#	Name	<input checked="" type="checkbox"/> Sample R2
<input checked="" type="checkbox"/>		Conc.
<input checked="" type="checkbox"/> 1	DIBP	141.83
<input checked="" type="checkbox"/> 2	DBP	372.04
<input checked="" type="checkbox"/> 3	BBP	302.52
<input checked="" type="checkbox"/> 4	DEHP	447.40
<input checked="" type="checkbox"/> 5	DNOP	----

→ RoHS

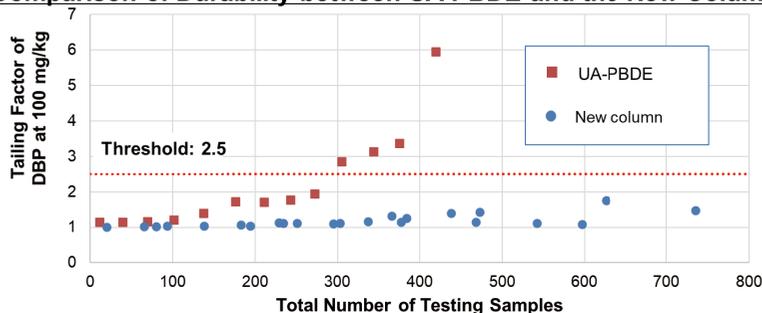
<input checked="" type="checkbox"/> 32	DIBP, DBP, BBP, DEHP	1263.80
--	----------------------	---------

→ REACH

3.2.3 新色谱 SH-1MS 具有更好的耐用性

Py-Screener Ver.2 中采用岛津新款附带保护住的 SH-1MS 色谱柱，该色谱柱规格为 15 m×0.25 mm×0.1 μm + 2 m 保护柱，以 DBP 拖尾因子 2.5 上限，采用常规 UA-PBDE 色谱柱，当进样 300-400 次之后 DBP 拖尾因子明显上升并超过上限值；而采用新色谱柱，进样超过 700 次之后，DBP 拖尾因子依然低于 2.5，由此可以减少色谱柱维护的次数，提高实验效率。

Comparison of Durability between UA-PBDE and the New Column



注：上图来源于日本岛津制作所应用文章《Evaluation of Effectiveness of Dedicated High Durability Column for Use with Py-Screener™ Ver.2》

3.3 样品测试

对电子电气设备中的 3 种电缆样品进行测试，测试谱图见图 5。

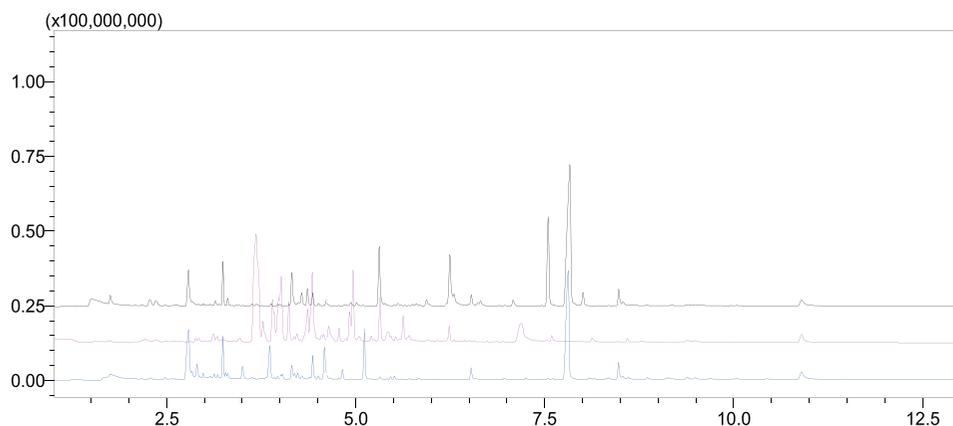


图 5 样品色谱图 (黑色：样品 1, 粉色：样品 2, 蓝色：样品 3)

表 3 样品测试结果 (单位: mg/kg)

No.	化合物名称	样品 1	样品 2	样品 3
1	DIBP	13.73	9.25	7.15
2	DBP	24.28	N.D.	N.D.
3	BBP	N.D.	N.D.	N.D.
4	DEHP	7.82	250.99	14.67
5	DNOP	N.D.	N.D.	N.D.
6	DINP	N.D.	N.D.	7.72
7	DIDP	N.D.	N.D.	N.D.
8	TOTM	N.D.	N.D.	N.D.
9	Hexabromocyclododecane	N.D.	N.D.	N.D.
10	Mono-BDE	N.D.	N.D.	N.D.
11	Di-BDE	N.D.	N.D.	16.04
12	Tri-BDE	N.D.	N.D.	177.56
13	Tetra-BDE	N.D.	N.D.	6.58
14	Penta-BDE	N.D.	N.D.	N.D.
15	Hexa-BDE	N.D.	N.D.	N.D.

16	Hepta-BDE	N.D.	N.D.	N.D.
17	Octa-BDE	N.D.	N.D.	N.D.
18	Nona-BDE	N.D.	N.D.	N.D.
19	Deca-BDE	N.D.	N.D.	N.D.
20	Mono-BB	N.D.	N.D.	N.D.
21	Di-BB	N.D.	N.D.	N.D.
22	Tri-BB	N.D.	N.D.	N.D.
23	Tetra-BB	N.D.	N.D.	N.D.
24	Penta-BB	N.D.	N.D.	N.D.
25	Hexa-BB	N.D.	N.D.	N.D.
26	Hepta-BB	N.D.	N.D.	N.D.
27	Octa-BB	N.D.	N.D.	64.98
28	Nona-BB	N.D.	N.D.	N.D.
29	Deca-BB	N.D.	N.D.	N.D.
30	Total PBDEs	N.D.	N.D.	200.18
31	Total PBBs	N.D.	N.D.	64.98
32	DIBP,DBP,BBP,DEHP	45.82	260.24	21.82

注：N.D. 表示未检出。

■ 结论

本方法采用岛津 Py-Screener Ver.2 系统对电子电气产品中 7 种邻苯二甲酸酯和 20 种溴代阻燃剂进行快速筛查检测。该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，可以简单快捷的检测电子电气中的邻苯二甲酸酯和溴代阻燃剂。

岛津应用云

