

欧盟RoHS指令2.0版解决方案



前言

工业制造行业对我国经济发展起着非常重要的作用。其中，电子电气产品随着科技的不断发展，已广泛地渗透到社会生活的方方面面。

电子电气产品在生产、使用、废弃中的环保安全性，始终是公众关注的焦点。欧盟颁布的“双绿”指令：《废旧电子电气设备指令》（简称《WEEE 指令》）和《电子电气设备中限制使用某些有害物质指令》（简称《RoHS 指令》），已分别于 2005 年 8 月 13 日和 2006 年 7 月 1 日开始执行。并于 2011 年 7 月 1 日，欧盟正式发布 RoHS 指令 2.0 版（2011/65/EU），2015 年 6 月 4 日，欧盟颁布 RoHS 指令 2.0 版的修订（2015/863/EU），正式将 4 项邻苯二甲酸酯（DEHP、BBP、DBP、DIBP）加入管控范围，至此欧盟 RoHS 指令共有 10 项被限物质。

2022 年 5 月 20 日，欧盟委员会在其官方网站发布了一项针对 RoHS 指令限制物质的提案程序，拟将中链氯化石蜡（MCCPs）和四溴双酚 A（TBBPA）加入 RoHS 限制物质清单，目前程序审核中，最终的管控要求会依据欧盟委员会最后决议为准。

欧盟双指令的实施，改变了全球电器电子行业的市场格局。中国政府一直都在密切关注和研究对策，于 2007 年 3 月 1 日起施行了《电子信息产品污染控制管理办法》，并于 2016 年 7 月 1 日正式发布、实施了《电器电子产品有害物质限制使用管理办法》。2018 年 3 月 15 日，中国工业和信息化部发布了《电器电子产品有害物质限制使用达标管理目录（第一批）》和《达标管理目录限用物质应用例外清单》公告。根据要求，纳入《达标管理目录》的产品，铅及其化合物、汞及其化合物、镉及其化合物、六价铬化合物、多溴联苯、多溴二苯醚的含量应该符合电器电子产品有害物质限制使用限量要求等相关标准。该公告已于 2019 年 3 月正式实施。

近年，为了进一步提升我国产品的整体竞争力，2022 年 3 月 14 日，工业和信息化部电器电子产品污染防治标准工作组组织召开了“深化电器电子产品有害物质限制使用管理工作启动会”，会议明确了中国法规管控将升级，拟在原有 6 种有害物质基础上增加 4 种邻苯二甲酸酯类有害物质的限量要求，同步于欧盟 RoHS 指令。

岛津作为全球著名的分析仪器厂商，不断钻研领先时代、满足社会需求的科学技术。自进入中国以来，非常关注中国国内各行业的发展及相关标准法规的颁布与实施，积极应对并及时提供全面、快速有效的解决方案。为了更加有效地应对电子电器行业欧盟 RoHS 指令的需求，岛津相继推出了 Py-Screener 方法包及 EDX-LE Plus、EDX-7200 等新机种。为此，岛津分析中心精心推出这本《欧盟 RoHS 指令 2.0 版解决方案》，汇编、整理了方法包及新机种对电子电气产品中多溴联苯、多溴二苯醚、邻苯二甲酸酯、四溴双酚 A、中链氯化石蜡及有害金属元素的分析等内容的应用文集，希望我们的工作能够对您有所帮助。

岛津企业管理（中国）有限公司
分析中心

目 录

第 1 章 RoHS 指令介绍	1
第 2 章 RoHS 指令检测物质及检测方法介绍.....	3
第 3 章 检测方案	6
3.1 筛选分析	6
3.1.1 EDX 筛选分析.....	6
岛津 EDX 检测 ABS 材质中的 RoHS 有害元素	7
岛津 EDX 检测 PVC 材质中的 RoHS 有害元素	9
岛津 EDX 检测 PE/ABS 材质中的 RoHS 有害元素	12
岛津 EDX 检测铝合金材料中的 RoHS 有害元素.....	15
岛津 EDX 检测铜合金材料中的 RoHS 有害元素.....	18
3.1.2 GCMS 筛选分析	21
Py-Screener 系统检测电子电气产品中的邻苯二甲酸酯和溴代阻燃剂	22
Py-Screener 系统快速法检测电子电气产品中 7 种邻苯二甲酸酯.....	26
Py-Screener+Twin Line 快检测电子电气产品中 7 种邻苯二甲酸酯.....	30
Py-Screener Ver.2 系统筛查电子电气产品中 7 种邻苯二甲酸酯和 20 种溴代阻燃剂	36
Py-Screener 系统检测电子电气产品中四溴双酚 A（审议讨论中）	44
Py-GCMS (NCl)法快速检测塑料中短链氯化石蜡和中链氯化石蜡（审议讨论中）	47
3.2 精确定量分析	51
3.2.1 有害元素分析.....	51
电感耦合等离子体质谱法检测电子电气材料中有害金属元素.....	52
电感耦合等离子体发射光谱法测定电子电气产品中铅、汞、镉含量.....	55
电感耦合等离子体发射光谱法测定荧光灯中的汞含量.....	58
冷原子吸收光谱法测定荧光灯中的汞含量	61
紫外分光光谱法测定电子电器产品中六价铬含量.....	64
3.2.2 溴代阻燃剂、邻苯二甲酸酯和中链氯化石蜡分析	66
气相色谱质谱联用法检测电子电气产品中多溴联苯和多溴联苯醚含量.....	67
气相色谱质谱联用法检测电子电气产品中 16 种邻苯二甲酸酯含量	72
气相色谱质谱联用法检测电子电气产品中溴代阻燃剂及 4 种邻苯二甲酸酯.....	76
高效液相色谱法检测电子电气产品中 4 种邻苯二甲酸酯含量.....	82
气相色谱质谱联用法检测电子电气产品中四溴双酚 A（审议讨论中）	86
气相色谱-负化学离子源质谱联用法测定聚合物样品中的中链氯化石蜡（审议讨论中）	89
附录 检测方法及岛津应对仪器一览表	93

第 1 章 RoHS 指令介绍

工业制造行业对我国经济发展起着非常重要的作用。其中，电子电气产品随着科技的不断发展，种类越来越多样化，在五金化工、机械制造、交通运输、家用电器及日常生活等各个领域得到广泛的应用，其已经渗透到社会生活的方方面面。

2022 年 5 月 20 日，欧盟委员会在其官网公布了一项立法提案(Initiative)，建议将四溴双酚 A (TBBPA) 和中链氯化石蜡 (MCCPs) 添加到欧盟 RoHS 指令限制物质清单中。其实，随着电子产品的更新换代周期越来越短，电子产品在生产、使用及报废等生命周期的各阶段都会释放多种有害物质，给环境带来严重影响。

在这种背景下，欧盟颁布实施了“双绿”指令：《废旧电子电气设备指令》(简称《WEEE 指令》) 和《电子电气设备中限制使用某些有害物质指令》(简称《RoHS 指令》)。这两项指令分别于 2005 年 8 月 13 日和 2006 年 7 月 1 日开始执行。WEEE 指令要求生产企业采用易回收设计并确保达到规定回收率；RoHS 指令则迫使生产厂家尽快物色好禁用物质的替代品并实现工业化生产。2011 年 7 月 1 日，欧盟正式发布 RoHS 指令 2.0 版 (2011/65/EU)，并于 2013 年 1 月 3 日正式实施。该新版 RoHS 指令最大的亮点是它变成一个 CE 标志的指令，即电子电气产品只有在符合 LVD (安全)、EMC (电磁兼容)、EuP (能效) 和 RoHS (有害物质限制) 四项指令时，才能粘贴 CE 标志。2015 年 6 月 4 日，欧盟颁布 RoHS 指令 2.0 版的修订 (2015/863/EU)，正式将 4 项邻苯二甲酸酯 (DEHP、BBP、DBP、DIBP) 加入管控范围，至此欧盟 RoHS 指令共有 10 项被限物质。

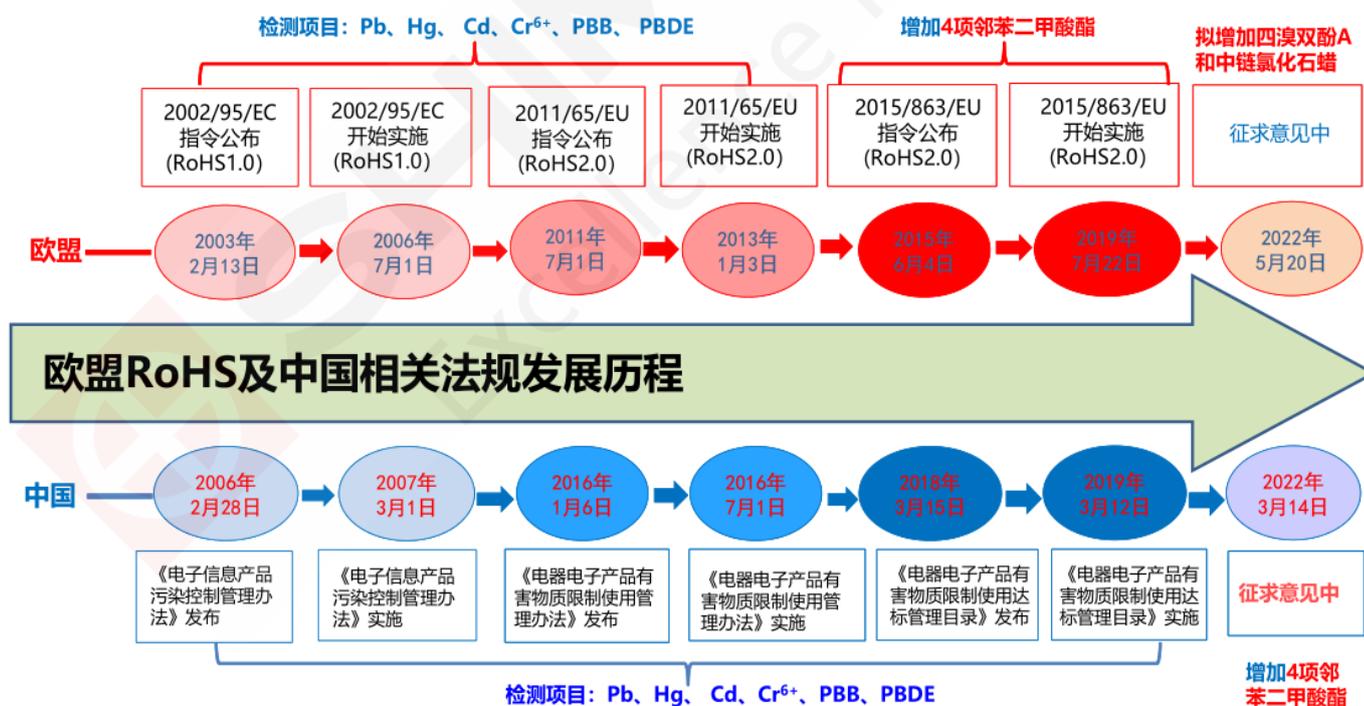


图1. 欧盟RoHS及中国法规发展历程

欧盟“双绿”指令逐渐改变了全球电器电子行业的市场格局，已经成为了技术型贸易壁垒和环保壁垒。中国出口到欧盟的电子电器产品面临着非常大的困难。为此，中国政府一直密切关注和研究对策，于 2007 年 3 月 1 日起施行了《电子信息产品污染控制管理办法》(信息产业部第 39 号令)，有力地推动了我国电子

信息产品污染控制工作。2016年1月6日工信部联合发改委等8部门发布了《电器电子产品有害物质限制使用管理办法》(工业和信息化部令第32号),同时废止原39号令。新《管理办法》适用范围由电子信息产品扩大到电器电子产品,其目的就是要减少和限制有害物质在电器电子产品中的使用,以控制和减少电子电气产品废弃后对环境造成的污染,鼓励绿色消费,保护环境和人体健康。为贯彻落实该《管理办法》,2018年3月15日,工信部发布了2018年第15号令,会同国家发改委、科技部等多部委组织编制了《电器电子产品有害物质限制使用达标管理目录(第一批)》和《达标管理目录限用物质应用例外清单》。这是中国在电器电子产品有害物质的替代与减量化方面迈出的关键性步伐。

近几年来,工业领域以传统行业绿色化改造为重点,产业结构不断地优化升级,工业绿色发展取得了明显成效。为贯彻落实国家《“十四五”工业绿色发展规划》关于严格落实电子电器产品有害物质限制使用,持续推进有害物质管控于国际接轨的要求。国家市场监督管理总局(国家标准化管理委员会)批准并发布了GB/T39560电子电气产品中某些物质的测定系列标准9个标准,该9个系列标准的实施,实现了中国法规与国际RoHS检测对接互认,同时也实现中国法规和欧盟等区域或国家相关管控要求检测方法的一致性。2022年3月14日,工业和信息化部电器电子产品污染防治标准工作组组织召开了“深化电器电子产品有害物质限制使用管理工作启动会”,会议中明确了中国法规管控将升级,拟在原有6种有害物质基础上增加4种邻苯二甲酸酯类有害物质的限量要求,同步于欧盟RoHS指令。同时,《电器电子产品有害物质限制使用要求》强制性国家标准于2022年初完成了标准的立项,预计3-5年出台标准。2023年1月16日,SJ/T11364《电子电气产品有害物质限制使用标识要求》修订稿意见也已收集完成。各项工作稳健推进中。我国希望通过法规标准的建立,带动整个电子电器行业的整体进步,借此提升我国产品的整体竞争力,为国内市场提供与欧美发达国家具有相同绿色品质的产品。

第 2 章 RoHS 指令检测物质及检测方法介绍

RoHS 指令针对所有生产过程中以及原材料中可能含有铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯、多溴二苯醚、邻苯二甲酸酯等有害物质的电气电子产品的限制使用管理办法。2022 年 5 月 20 日，欧盟委员会在其官方网站发布了一项针对 RoHS 指令限制物质的提案程序，拟将四溴双酚 A (TBBPA) 和中链氯化石蜡 (MCCPs) 加入 RoHS 限制物质清单中，若最终通过的话，RoHS 指令限制物质将由 10 项增加至 12 项。该方案原计划在 2022 年第四季度完成，最终的管控要求将依据欧盟委员会最后决议为准。

这些物质的主要用途及管控要求如下表所示。

表 1. 检测物质用途及管控要求

序号	物质名称	管控要求			
		常用用途	限值要求	检测标准	检测仪器
1	铅 (Pb)	添加剂、包装件、塑料稳定剂及国化剂、染料、颜料、焊料、电子陶瓷、玻璃、电池原料等。	0.1%	IEC 62321-3-1 IEC 62321-5 GB/T 39560.5 GB/T 39560.301	EDX、ICP ICPMS、AA
2	镉 (Cd)	电池、表面处理材料、焊料、油漆、染料、电子陶瓷等。	0.01%	IEC 62321-3-1 IEC 62321-5 GB/T 39560.5 GB/T 39560.301	EDX、ICP ICPMS、AA
3	汞 (Hg)	电池、灯、防腐剂、催化剂、颜料、电器、塑料制品等。	0.1%	IEC 62321-3-1 IEC 62321-4 GB/T 39560.4 GB/T 39560.301	ICP、ICPMS AA
4	六价铬 (Cr ⁶⁺)	电镀液、防腐剂、防锈剂、颜料、电池等。	0.1%	IEC 62321-3-1 IEC 62321-5 IEC 62321-7 GB/T 39560.301 GB/T 39560.701 GB/T 39560.702	EDX、UV
5	多溴联苯 (PBB)	阻燃剂、PCB、连接器、塑料外壳等。	0.1%	IEC 62321-6 IEC 62321-12 GB/T 39560.6	Py-GCMS GCMS
6	多溴二苯醚 (PBDE)	阻燃剂、PCB、连接器、塑料外壳等。	0.1%	IEC 62321-6 IEC 62321-12 GB/T 39560.6	Py-GCMS GCMS

7	邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)	可用可塑性材料 (塑料、油漆) 增塑剂, 主要用作 PVC 的增塑剂。	0.1%	IEC 62321-8 IEC 62321-12 GB/T 39560.8	Py-GCMS GCMS
8	邻苯二甲酸(2-乙基己基酯) (DEHP)	主要用作可塑性材料 (塑料、油漆) 增塑剂。如 PVC 增塑剂, PVC 在电子电气设备中用作绝缘体如电缆和电线。	0.1%	IEC 62321-8 IEC 62321-12 GB/T 39560.8	Py-GCMS GCMS
9	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	主要与其他增塑剂配合用于 PVC 部件中如电缆、插座、管材、减震器, 此外还用于一些非聚合物中如油漆、胶粘剂、密封剂和印刷油墨。	0.1%	IEC 62321-8 IEC 62321-12 GB/T 39560.8	Py-GCMS GCMS
10	邻苯二甲酸甲苯基丁酯 (BBP)	主要用作可塑性材料 (塑料、油漆) 增塑剂。	0.1%	IEC 62321-8 IEC 62321-12 GB/T 39560.8	Py-GCMS GCMS
11	四溴双酚 A★ (TBBPA)	作为反应型阻燃剂用于生产溴系环氧树脂印刷电路板的前驱体; 也被用作热塑性组件的阻燃添加剂如 ABS 塑料外壳。	0.1%	EPA 3550 C EPA 8270D GB/T32889	GCMS
12	中链氯化石蜡★ (MCCPs)	PVC 材料中的增塑剂和阻燃剂; 橡胶以及聚氨酯、聚硫化物、丙烯酸和丁基密封胶等聚合物中的阻燃剂。	0.1%	EPA 3540 C EPA 3550 C EPA 8270D GB/T 40030	GCMS(NCI)

注: ★号表示欧盟 RoHS2.0 版指令拟增加的管控物质。

为保证电子电气产品符合RoHS指令的要求, 就必须对电子电气产品中的所有均质材料进行严格地检测分析。电子产品可由数十甚至上万个单独的零部件, 如集成电路、分立元件 (电阻、电容、二极管等)、电线、电缆、印刷电路板、连接器、紧固件、传感器等组成, 每个零部件可由一种或者数种均质材料组成。因此, 一台电子产品所含有的均质材料可能达到成百上千种, 如果对这些材料逐一进行检测, 样品前处理和检测需要耗费大量的时间和费用。基于此, 电子电气产品的检验可优先采用快速筛查法, 对产品材料中的有毒物质进行定性和半定量分析, 对需准确定量的部件再进行定量分析。具体如下图所示。

岛津综合解决方案

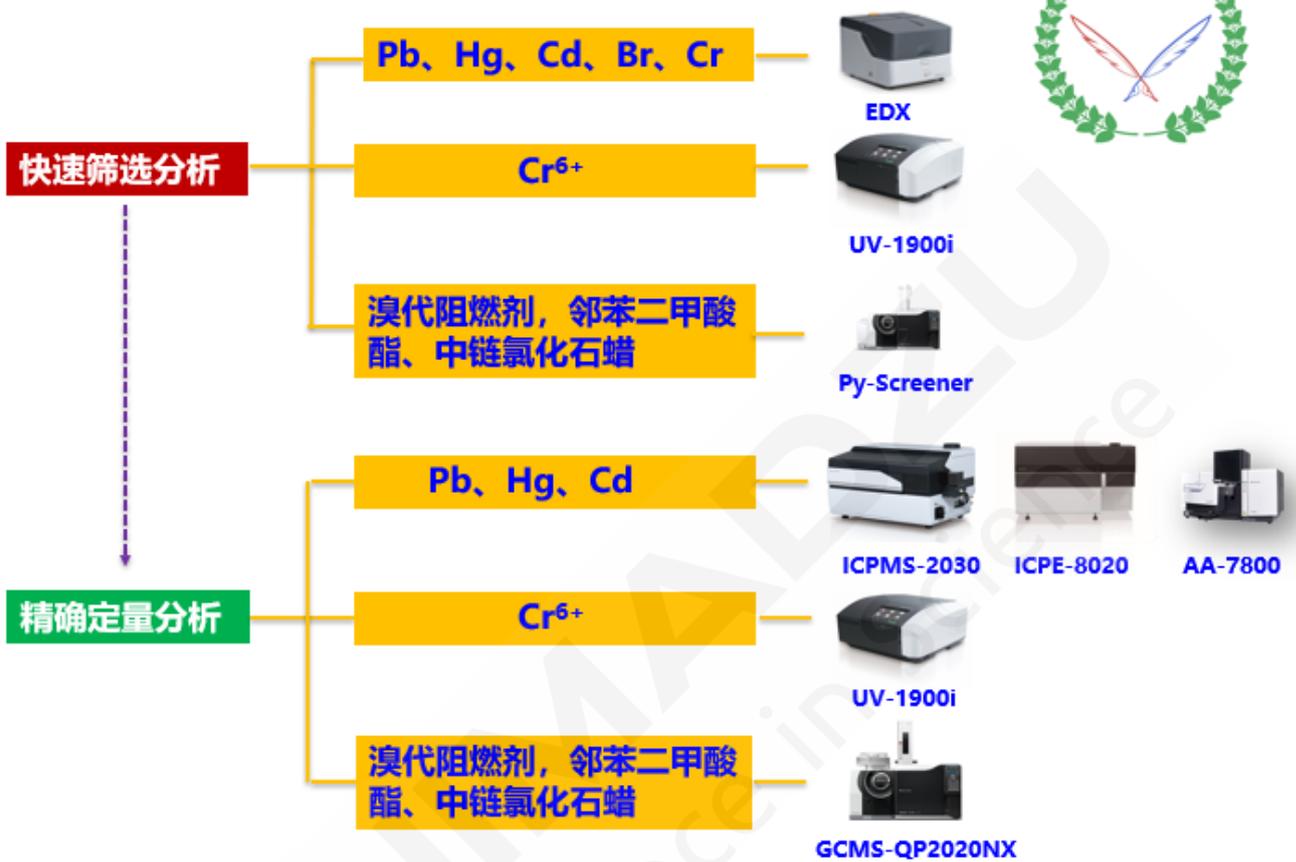


图 2. 电子电器产品有害物质检测技术图

第 3 章 检测方案

3.1 筛选分析

3.1.1 EDX 筛选分析

岛津 EDX 检测 ABS 材质中的 RoHS 有害元素

摘要：本文使用岛津 EDX-7200 能量色散型 X 射线荧光光谱仪对 ABS（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物）材质中的 RoHS 限用有害元素进行工作曲线法定量分析。该方法快速无损分析，操作简单，无需化学前处理，对环境友好。

关键词：RoHS 限用有害元素 ABS 材质 EDX-7200

ABS 塑料是丙烯腈(A)、丁二烯(B)、苯乙烯(S)三种单体的三元共聚物，三种单体相对含量可任意变化，制成各种树脂。ABS 塑料兼有三种组元的共同性能，A 使其耐化学腐蚀、耐热，并有一定的表面硬度，B 使其具有高弹性和韧性，S 使其具有热塑性塑料的加工成型特性并改善电性能。因此 ABS 塑料是一种原料易得、综合性能良好、价格便宜、用途广泛的“坚韧、质硬、刚性”材料。ABS 塑料在机械、电气、纺织、汽车、飞机、轮船等制造工业及化工中获得了广泛的应用。

本文使用岛津 EDX-7200 能量色散型 X 射线荧光光谱仪，对 ABS 材质中的 Pb、Cd、Hg、TCr、TBr 含量，采用工作曲线法进行分析。方法简便、快速，可靠。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津能量色散 X 射线荧光光谱仪：EDX-7200



图 1. 岛津 EDX-7200 能量色散 X 射线荧光光谱仪

1.2 分析条件

靶材：Rh

氛围：大气

光管电压：0-50 kV

滤光片：1~5 #

光管电流：0-1000 μ A 自动

准直器：10 mm

2. 样品前处理

块状样品直接分析，颗粒样品直接装样品杯中进行分析，样品无需化学前处理。

3. 结果与讨论

3.1 元素工作曲线

使用国家标样 ABS 建立工作曲线，元素工作曲线如图 2。

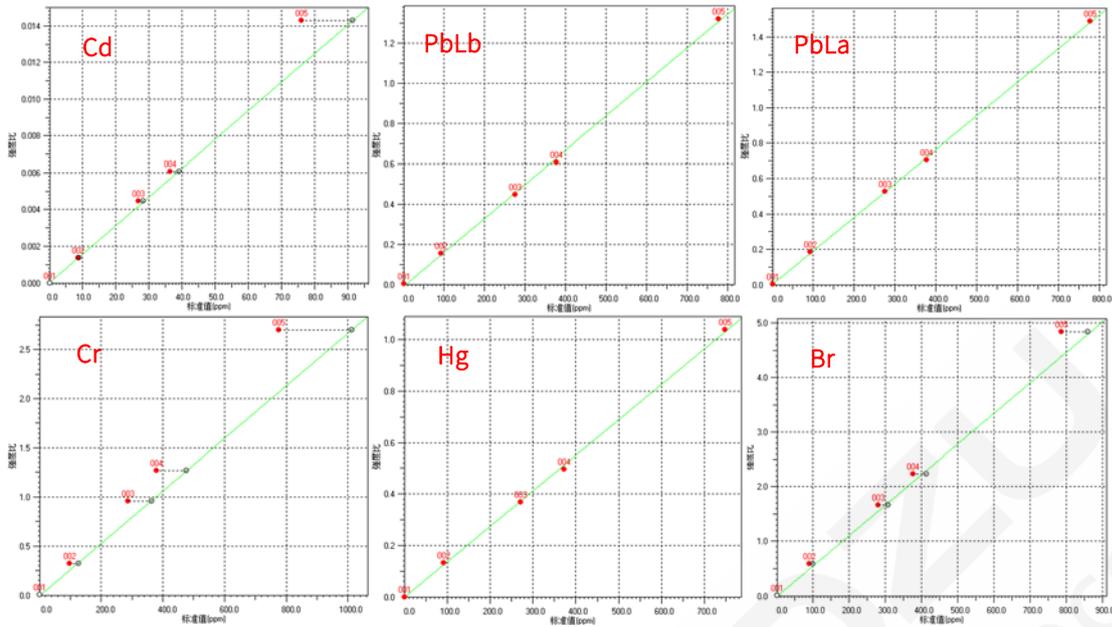


图 2. 元素工作曲线

说明：Cd 使用了对 Ba 的基体校正，Cr 使用了对 Ba 的重叠校正，Br 使用了对 Hg 的重叠校正。

3.2 重复性及准确度测试

对 GBW(E)081637 样品进行连续 10 次筛选分析，重复性及准确度详见表 1。

表 1. 工作曲线法重复性及准确度分析结果 (mg/kg)

项目	Cd	PbLa	PbLb	Cr	Hg	Br
参考值	76.0	778	778	777	748	785
10 次平均值(30s)	75	784	789	781	757	793
SD	2	3	4	6	5	4
RSD (%)	2.3	0.4	0.5	0.8	0.7	0.4
与参考值偏差 (%)	-1.32	0.77	1.41	0.51	1.20	1.02
10 次平均值(100s)	76	782	787	774	755	791
SD	1	2	2	3	2	2
RSD (%)	1.3	0.2	0.3	0.4	0.3	0.3
与参考值偏差 (%)	0.00	0.51	1.16	-0.39	0.94	0.76

3.3 检出下限测试

按标准对 ABS 空白样品进行连续 10 次定量分析，空白样品的 3 倍标准偏差即为检出下限。详见表 2。

表 2. 工作曲线法分析 ABS 空白的检出下限 (mg/kg)

项目	Cd	PbLa	PbLb	Cr	Hg	Br
检出下限 (30 s)	1.8	0.3	0.6	4.5	0.3	0.3
检出下限 (100 s)	0.9	0.3	0.9	2.1	0.3	0.3

4. 结论

本文利用岛津 EDX-7200 能量色散型 X 射线荧光光谱仪，采用工作曲线法对 ABS 材质中的 Pb、Cd、Hg、TCr、TBr 含量进行分析。实验结果表明，该方法无损快速，操作简单方便，无需化学前处理，且完全能够满足标准的要求，是一种快速有效针对 ABS 材质中的 RoHS 有害元素检测的筛选分析方法。

岛津 EDX 检测 PVC 塑料中的 RoHS 有害元素

摘要: X 射线荧光分析法具有无损、快速、方便分析固体、粉末、液体等样品的特点，因而作为筛选分析方法越来越多地应用于各种材料的分析。本文以电线胶皮以及设备外壳塑胶材料的 PVC 材质作为分析对象，利用岛津 EDX 能量色散 X 射线荧光光谱仪对该材料中有害的 Cr、Hg、Br、Pb、Cd 等元素进行了分析评价。

关键词: 能量色散 X 射线荧光光谱仪 PVC

聚氯乙烯 (PVC) 是目前使用最广泛的塑料品种之一，具有价格低廉、阻燃、耐化学腐蚀、耐磨强度高、电绝缘性好等特点。特别是电气绝缘性优良，可在电气、电子工业中用于制造插头、插座、开关和电缆等。

本文以电线胶皮以及设备外壳塑胶材料的 PVC 材质作为分析对象，利用岛津 EDX 能量色散 X 射线荧光光谱仪，对该材质中有害的 Cr、Hg、Br、Pb、Cd 等元素进行了分析。方法快速、简便，可靠。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津能量色散 X 射线荧光光谱仪: EDX-LE Plus



图 1. 岛津 EDX-LE Plus 能量色散 X 射线荧光光谱仪

1.2 仪器分析条件

靶材: Rh

光管电压: 0-50 kV

光管电流: 0-1000 μ A 自动

氛围: 大气

滤光片: 1~5 #

准直器: 10 mm

2. 结果与讨论

2.1 标准样品

住化分析中心制 5 mm 厚、含 5 元素 PVC 树脂。

表 1. 标准样品金属含量 (单位: mg/kg)

标品	Cr	Hg	Pb	Br	Cd
No.1	0	0	0	0	0
No.2	50	50	50	1200	25
No.3	100	100	100	600	50
No.4	300	1200	300	300	75
No.5	600	600	600	100	100
No.6	1200	300	1200	50	300



2.2 工作曲线

各个元素的工作曲线如图 1~图 6 所示。

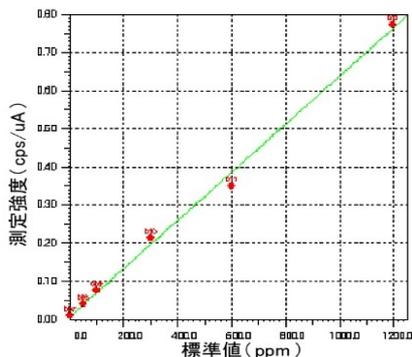


图 2. Cr-Kα 工作曲线

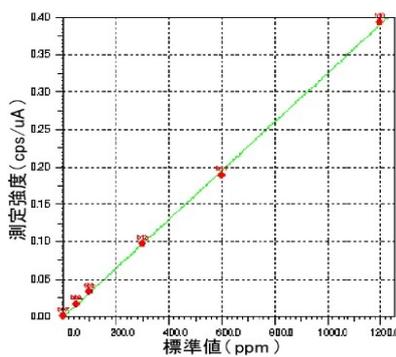


图 3. Hg-Lα 工作曲线

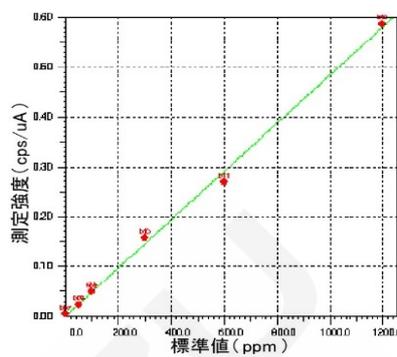


图 4. Pb-Lα 工作曲线

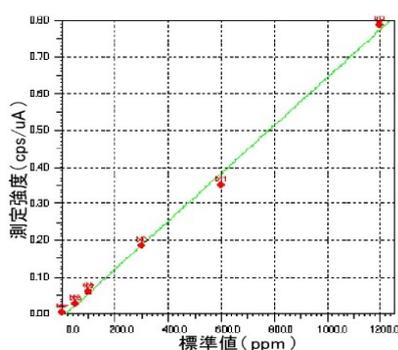


图 5. Pb-Lβ1 工作曲线

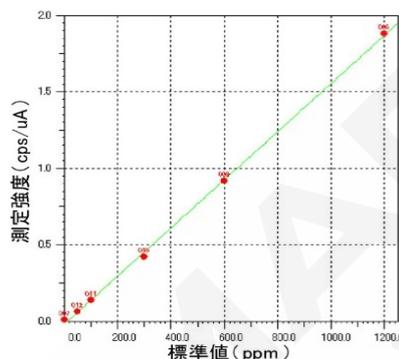


图 6. Br-Kα 工作曲线

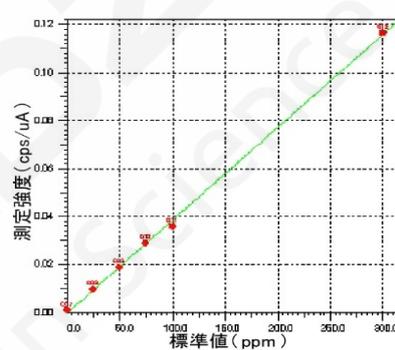


图 7. Cd-Kα 工作曲线

2.3 重复性测试

使用与上述标样不同批次、如下表所示含量的 PVC 树脂样品，通过工作曲线定量分析法进行了 10 次重复分析再现精度。其结果如下。

表 2. 重复性结果

元素	Cr (Kα)	Hg (Lα)	Pb (Lα)	Pb (Lβ1)	Br (Kα)	Cd (Kα)
标准含量 (mg/kg)	97	120	110	110	98	54
测定含量 (mg/kg)	110.9	104.3	102.4	108.4	111.8	52.5
标准偏差 (mg/kg)	1.8	2.3	1.3	1.2	0.7	1.5
实测 CV 值 (%)	1.6	2.2	1.2	1.1	0.6	2.9
理论 CV 值 (%)	1.5	1.5	1.2	1.1	0.7	1.3

*标准含量值是通过利用 ICP 分析得出的含量值制作曲线，通过 WDX 得出的定量值。

2.4 检出下限

各元素检出下限如下表所示。

表 3. 检出下限 (单位: mg/kg)

元素	Cr (Ka)	Hg (La)	Pb (La)	Pb (Lβ1)	Br (Ka)	Cd (Ka)
电压 (kV)	30	50	50	50	50	50
电流 (μA)	190	446	446	446	446	1000
测定时间 (s)	300	300	300	300	300	300
检出下限 (mg/kg)	10.9	4.2	2.9	3.7	1.4	2.5

注: 1) 每个元素都使用了最合适的 1 次滤光片分析。

2) 检出下限值利用以下公式计算得出。

3) 检出下限的计算公式

$$L.L.D. = 3 \times k \times \sqrt{\frac{I_{back}}{T}}$$

k: 工作曲线斜率
I_{back}: 背景强度
T: 测定时间

对于 Br-Kα, 因 Hg-Lβ1 重叠, 使用了重叠校正计算得出。

3. 结论

本文利用岛津 EDX-LE Plus 能量色散 X 射线荧光光谱仪, 对电子产品 PVC 塑胶材料中有害的 Cr、Hg、Br、Pb、Cd 等元素进行了分析, 方法简单、快速, 适用性强。

岛津 EDX 检测 PE/ABS 材质中的 RoHS 有害元素

摘要: IEC62321 标准规定 X 射线荧光光谱仪作为 RoHS 指令中有害元素的筛选分析仪器，具有方便快捷、无损分析的优点。岛津 EDX 已将 PE 标样与中国标物中心的 ABS 标样有机地结合在一个工作条件中，能够快速精确、方便快捷、无损分析 PE 或 ABS 材质样品中 RoHS 指令中的有害元素。

关键词: X 射线荧光光谱仪 RoHS 指令 有害元素

PE 是聚乙烯的简称，是乙烯经聚合制得的一种热塑性树脂。用途十分广泛，主要用来制造薄膜、包装材料、容器、管道、单丝、电线电缆、日用品等，并可作为电视、雷达等的高频绝缘材料。而由丙烯腈-丁二烯-苯乙烯复合塑料制成的 ABS 板材，其抗冲击性、耐热性、耐低温性、耐化学药品性及电气性能优良，广泛应用于机械、汽车、电子电器、仪器仪表、纺织和建筑等工业领域，是一种用途极广的热塑性工程塑料。

本文利用岛津 EDX-LE Plus 能量色散 X 射线荧光光谱仪，对电子产品的 PE 和 ABS 材质中有害元素 Cr、Hg、Br、Pb、Cd 进行分析。方法快速、简单、可靠。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津能量色散 X 射线荧光光谱仪：EDX-LE Plus



图 1. 岛津 EDX-LE Plus 能量色散 X 射线荧光光谱仪

1.2 仪器分析条件

仪器分析条件见表 1。

表 1. 仪器分析条件

仪器	EDX-LE Plus		
测试元素	Cd	Pb/Hg/Br	Cr
电压 (kV)	50	50	30
电压 (μ A)	自动	自动	自动
滤光片	1#	4#	3#
测试时间 (s)	精确100 s/快速30 s	精确100 s/快速15 s	精确100 s/快速20 s

2. 结果与讨论

2.1 PE/ABS 标准样品

住友化学 PE 标准样品信息见表 2。

表 2. PE 标准样品 (单位: mg/kg)

标样	Cd	Pb	Hg	Cr	Br
STD1	0	0	0	0	0
STD2	28	52	53	50	1300
STD3	57	120	110	110	660
STD4	83	340	1200	320	310
STD5	110	700	600	650	110
STD6	340	1300	280	1200	50



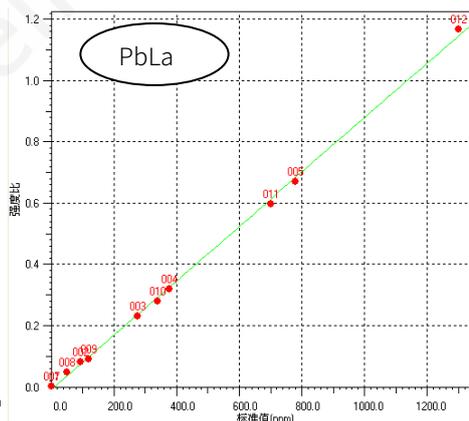
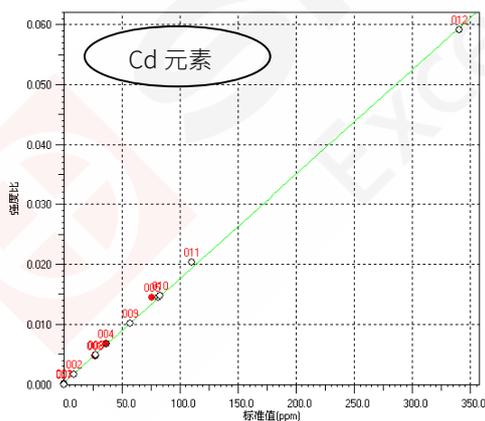
中国标物中心的 ABS 标样信息见表 3。

表 3. ABS 标准样品 (单位: mg/kg)

标品	Cd	Pb	Hg	Cr	Br
ABS-B	0	0	0	0	0
ABS-100	28	52	53	50	1300
ABS-300	57	120	110	110	660
ABS-500	83	340	1200	320	310
ABS-1000	110	700	600	650	110
ABS-1200	340	1300	280	1200	50



2.2 工作曲线



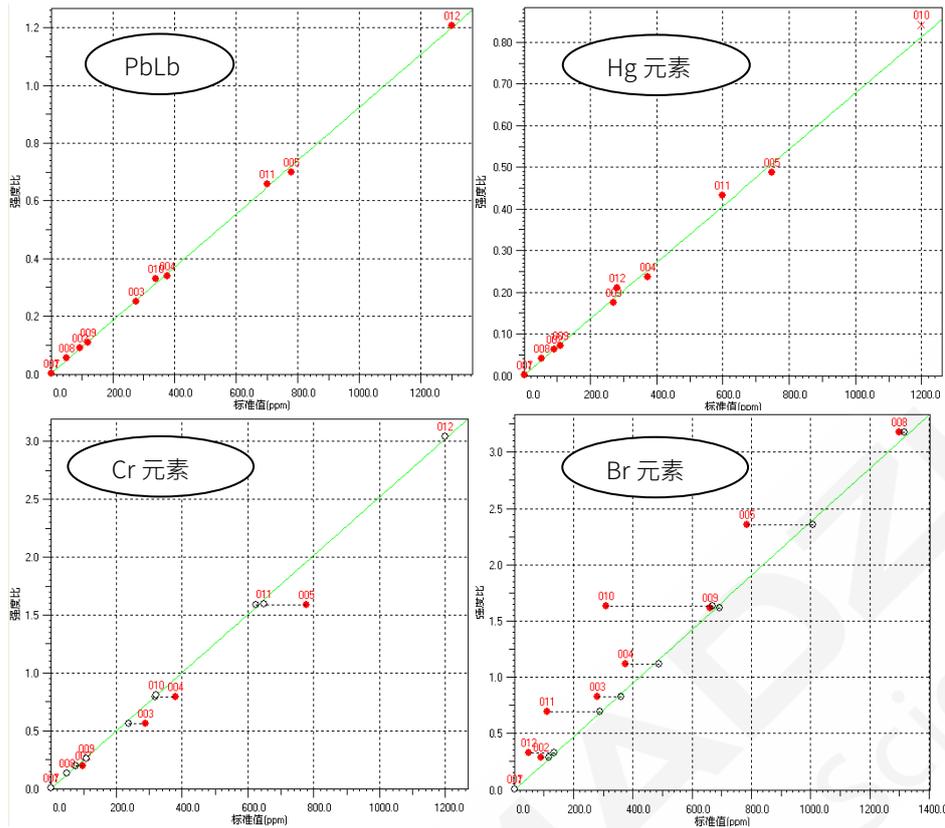


图2. 元素工作曲线 (Cd/Pb进行了基体校正, Br进行了重叠校正)

2.3 重复性测试

使用标准工作曲线10次连续测试ABS-1000标样的精密度结果见表4。

表4. 重复性结果

元素	Cd	PbLb	PbLa	Hg	Cr	Br
标准值 (mg/kg)	76	778	778	748	777	785
测试平均值 (mg/kg)	75.2	775.5	739.4	711.9	776.1	770
标准偏差 (%)	2.6	9.4	9.2	7.9	16.8	11
CV (%)	3.4	1.2	1.2	1.1	2.2	1.4

2.4 检出下限

各元素检测下限如下表所示。

表5. 元素检出下限

元素	Cd	PbLb	PbLa	Hg	Cr	Br
检出下限 ((mg/kg)	4.7	4.1	2.4	2.9	4.8	1.3

注：按照 IEC62321 标准规定，连续测试空白样品 10 次的 3 倍标准偏差即为元素的检出下限

3. 结论

本文利用岛津 EDX-LE Plus 能量色散 X 射线荧光光谱仪，对电子产品 PE/ABS 材质中有害元素 Cr、Hg、Br、Pb、Cd 进行分析。方法简单、快捷方便。

岛津 EDX 检测铝合金中的 RoHS 有害元素

摘要：本文利用岛津 EDX-7200 能量色散型 X 射线荧光光谱仪，建立了元素工作曲线，对铝合金中的 RoHS 限用有害元素进行分析。实验结果表明，工作曲线法准确度高，重复性好，快速无损分析，操作简单，无需化学前处理，对环境友好。

关键词：铝合金 RoHS 限用有害元素

铝合金是以铝为基材添加一定量的其他合金化元素的合金，是轻金属材料之一。铝合金除具有铝的一般特性外，由于添加合金化元素的种类和数量的不同又具有一些合金的具体特性。铝合金的密度为 2.63~2.85 g/cm³，有较高的强度，按强度接近高合金钢，按刚度超过钢，有良好的铸造性能和塑性加工性能，良好的导电、导热性能，良好的耐腐蚀性和可焊性，可作结构材料使用，在航天、航空、交通运输、建筑、机电、轻化和日用品中有着广泛的应用。

本文利用岛津 EDX-7200 能量色散型 X 射线荧光光谱仪，建立元素工作曲线，对铝合金中的 Pb、Cd、Cr 元素进行分析。方法简便、快捷。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津能量色散 X 射线荧光光谱仪：EDX-7200



图 1. 岛津 EDX-7200 能量色散 X 射线荧光光谱仪

1.2 分析条件

靶材：Rh

氛围：大气

光管电压：0-50 kV

滤光片：1~5 #

光管电流：0-1000 μ A 自动

准直器：10 mm

2. 样品前处理

块状样品直接分析，样品无需化学前处理。

3. 结果与讨论

3.1 元素工作曲线

使用日本住友金属标样 GAL1-1~GAL6-1 建立工作曲线,元素曲线如图 2。

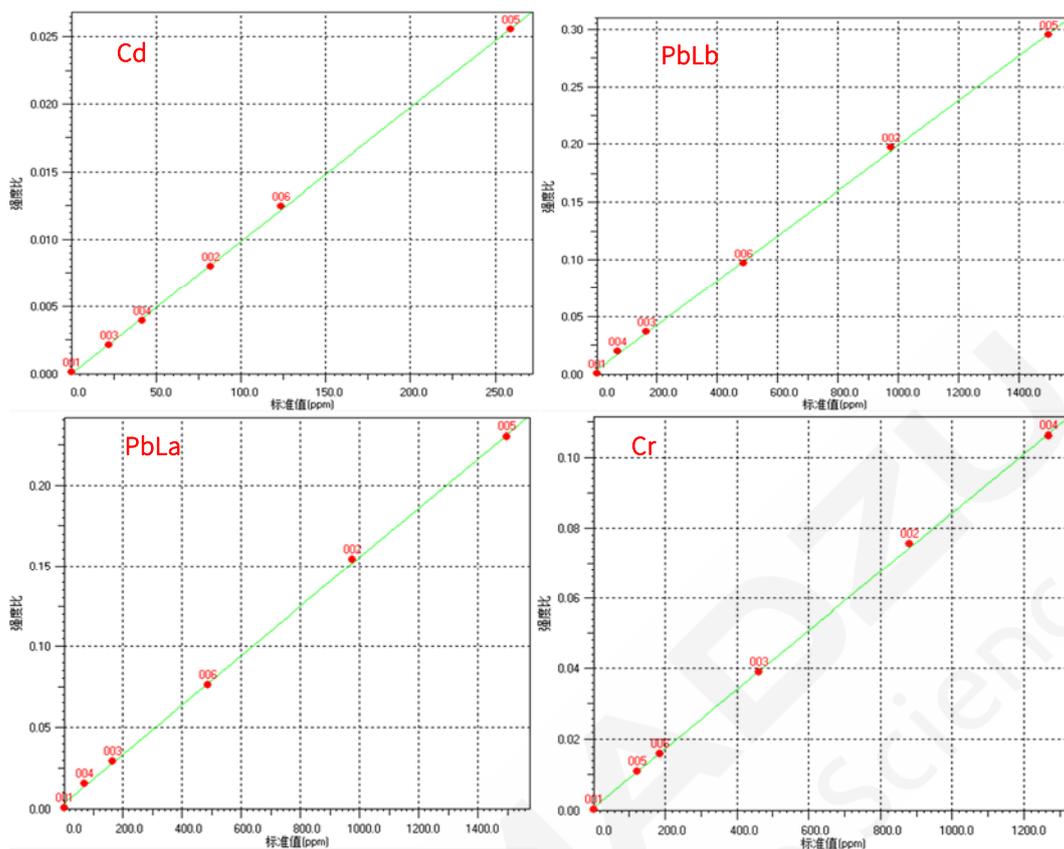


图 2. 元素工作曲线

3.2 检出下限

使用工作曲线对 GAL1-1 空白样品进行连续 10 次定量分析，空白样品浓度的 3 倍标准偏差即为检出下限。详见表 1。

表 1. 工作曲线法分析空白的检出下限 (单位: mg/kg)

项目	Cd	PbLb	PbLa	Cr
检出下限 (30 s)	2.4	1.2	0.9	3
检出下限 (100 s)	1.5	0.6	0.6	1.8

3.3 重复性测试

对 GAL2-1 样品进行连续 10 次定量分析，重复性详见表 2。

表 2. 工作曲线法重复性分析结果 (单位: mg/kg)

项目	Cd	PbLb	PbLa	Cr
参考值	82	976	976	882
10 次平均值(30 s)	81	988	987	896
SD	1.2	5.1	3.9	10.4
RSD (%)	1.5	0.5	0.4	1.2
10 次平均值(100 s)	81	988	987	900
SD	1.0	2.0	1.4	3.9
RSD (%)	1.3	0.2	0.1	0.4

3.4 准确度对照分析

对实际样品 SS-384 FK 进行定量对照分析，偏差在标准规定的允许范围以内，完全满足标准的要求，结果详见表 3。

表 3. 实际样品对照分析结果 (单位: mg/kg)

项目	Cd	PbLb	PbLa	Cr
参考值	--	1190	1190	230
测试值 (30 s)	5.5	1312	1376	266
偏差 (%)	--	10.3	15.6	15.7
测试值 (100 s)	5.5	1292	1367	261
偏差 (%)	--	8.6	14.9	13.5

注: 1) -- 表示 Cd 没有给定参考值;

2) 偏差 (%) = 【(测试值-参考值) / 参考值】 x100%;

3) 从测试结果看, 使用 30s 与 100s 分析结果偏差不大, 可以使用 30s 进行快速定量分析。

4. 结论

本文利用岛津 EDX-7200 能量色散型 X 射线荧光光谱仪, 建立了元素工作曲线, 对铝合金中的 Pb、Cd、Cr 元素进行分析。实验结果表明, 工作曲线法定量分析精度高, 重复性好, 无损快速分析, 操作简单方便, 无需化学前处理, 不产生化学污染, 且完全能够满足标准的要求, 是一种快速有效针对铝合金中的 RoHS 有害元素检测的分析方法。

岛津 EDX 检测铜合金中的 RoHS 有害元素

摘要：IEC62321 方法标准中规定，电子电气产品 RoHS 指令中的限制物质 Cd、Pb、Hg、TCr、TBr，可以使用 X 射线荧光光谱仪进行筛选分析。本文使用岛津 EDX-7200 能量色散型 X 射线荧光光谱仪，分析了铜合金中的 Cd、Pb、TCr 含量，分析精密度 RSD 值优于 4.5%，分析准确度的相对误差优于 10%，可应用于铜合金样品的 RoHS 限制物质 Cd、Pb、TCr 的筛选分析。

关键词：铜合金 RoHS 指令 能量色散型 X 射线荧光光谱仪

2015 年 6 月 4 日，欧盟官方公报(OJ)发布 RoHS 修订指令(EU)2015/863 《欧盟议会和欧盟理事会关于在电子电气设备中限制使用某些有害物质的 2011/65/EU 指令》，通常被称为 RoHS 2.0 指令。共有 Pb、Cd、Hg、Cr⁶⁺、PBB、PBDE、DEHP、BBP、DBP、DIBP 共 10 项强制管控物质。

IEC62321 中文名称为《电子电气产品-测定六种限制物质（铅，汞，镉，六价铬，多溴联苯，多溴联苯醚）的浓度》，是测试 RoHS 限制物质的方法依据。该方法标准中编写列入了“使用 X 射线荧光光谱仪对电子产品中的铅、汞、镉、总铬和总溴进行筛选”的章节，能量色散型 X 射线荧光光谱仪因其无损快速筛选分析的特点，事实上成为了 RoHS 检测中最常用的仪器。

本文使用岛津 EDX-7200 能量色散型 X 射线荧光光谱仪，建立了铜合金中 Cd、Pb、Cr 的筛选检测条件，优化了分析条件参数，使用铜合金标样校准了工作曲线，并验证了分析方法的精密度和准确度等。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津能量色散 X 射线荧光光谱仪：EDX-7200



图 1. 岛津 EDX-7200 能量色散 X 射线荧光光谱仪

1.2 分析条件

氛 围： 大气	准直器： 10 mm
靶 材： Rh	滤光片： 1#、3#、4#
电 压： 50 kV	电 流： Auto
DT： 30%	分析时间： 100 s

1.3 实验样品

铜合金标准样品为日本住友金属制造，样品信息见表 1。

表 1. 标准样品信息 (单位: mg/kg)

样品名称	Cd	Pb	Cr
GBR1	0	0	0
GBR2-1	95	997	859
GBR3	16	204	445
GBR4	41	98	1120
GBR5-1	178	1186	72
GBR6-1	141	495	158

1.4 样品前处理

铜合金标准样品及实验样品无需特别处理, 放置在仪器的测试孔位置直接测试。

2. 结果与讨论

2.1 检测曲线

建立铜合金中 Cd、Pb、Cr 的分析条件, 通过预实验优化实验参数。使用铜合金标准样品登记测试强度, 通过元素含量与测试强度拟合 Cd、Pb、Cr 的工作曲线, 工作曲线具体见图 2。

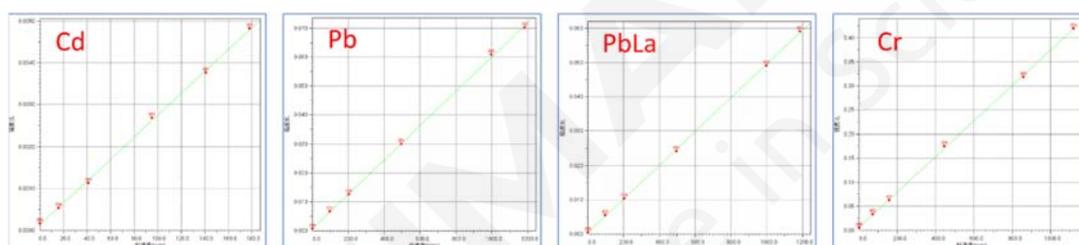


图 2 工作曲线 (Pb、PbLb 分别表示 Pb 的 La 和 Lb 谱线)

2.2 检出下限

使用铜合金已校准工作曲线的分析条件, 连续分析铜合金空白样品 10 次, 统计分析结果的标准偏差, 取标准偏差的 3 倍作为检测下限。Cd、Pb、Cr 的检出下限见表 2。

表 2. 检出下限 (单位: mg/kg)

项目	Cd	Pb	PbLa	Cr
检出下限	5.3	13.7	12.7	20.1

2.3 分析精密度

选取铜合金标样中的部分样品, 使用铜合金分析条件中已校准的工作曲线连续分析 10 次, 统计分析结果, 计算 RSD 数据如表 3。

表 3. 分析精密度 (单位: mg/kg)

样品名称	统计项目	Cd	Pb	PbLa	Cr
GBR 2-1	AVG	90	1005	1008	864
	SD	1.9	24.7	18.7	17.0
	RSD (%)	2.2	2.5	1.9	2.0
GBR 6-1	AVG	136	495	496	160
	SD	3.9	15.2	19.9	6.8
	RSD (%)	2.9	3.1	4.0	4.2

注: AVG 代表平均值; SD 代表标准偏差; RSD 代表相对标准偏差

上表显示，铜合金样品中 RoHS 限制物质 Cd、Pb、Cr 连续分析 10 次的精度 RSD 值优于 4.5%。

2.4 分析准确度

使用铜合金分析条件中已校准的工作曲线分析铜合金验证样品，分析结果与参考值进行比较，。计算得到分析结果的准确度见表 4。

表 4. 分析准确度 (单位: mg/kg)

样品名称	统计项目	Cd	Pb	PbLa	Cr
GBR2-3	分析值	26	997	983	985
	参考值	27	1042	1042	980
	相对误差,%	-5.6	-4.3	-5.7	0.5
GBR4-2	分析值	53	101	90	1261
	参考值	55	93	93	1201
	相对误差,%	-3.3	8.7	-3.3	5.0
GBR5-3	分析值	211	1427	1464	72
	参考值	218	1514	1514	77
	相对误差,%	-3.1	-5.8	-3.3	-6.9
GBR6-2	分析值	93	518	464	160
	参考值	97	511	511	169
	相对误差,%	-4.3	1.3	-9.1	-5.3

上表数据显示，EDX-7200 分析铜合金中 RoHS 限制物质 Cd、Pb、Cr 含量，分析结果相对误差优于 10% 。

3. 结论

本文利用岛津 EDX-7200 分析了铜合金样品中 RoHS 指令的限制物质 Cd、Pb、TCr 含量。结果表明，岛津 EDX-7200 能量色散型 X 射线荧光光谱仪，具有分析速度快、过程无损、环境友好、操作简单的优点，使用校准的工作曲线法，分析结果准确度和稳定性好，可应用于铜合金样品中 RoHS 指令限制物质 Cd、Pb、TCr 含量的快速分析。

3.1.2 GCMS 筛选分析



Py-Screener 系统检测电子电气产品中邻苯二甲酸酯和溴代阻燃剂

摘要：本文利用岛津 Py-Screener 系统建立了电子产品中邻苯二甲酸酯和溴代阻燃剂的快速筛查方法。以 1000 mg/kg 的邻苯二甲酸酯树脂标准品和 ERM-EC591 溴代阻燃剂标准品进行重复性实验，各组分峰面积 RSD% 均小于 10% (n=5)。该方法适用于电子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 系统 邻苯二甲酸酯 溴代阻燃剂

作为电子电器产品的生产和出口大国，中国电子电气制造行业蓬勃发展并在国际市场上占据了重要地位。然而在电子产品的生产和使用过程中，其含有的有害物质会对人类健康和社会环境造成危害。因此，全球各国的法律法规对电子电气产品中的有害物质限制也日趋严格，不断为中国广大电子电气制造企业带来新的挑战。欧盟 RoHS2.0 指令将于 2019 年 7 月结束过渡期，过渡期后所有电子电器设备需要符合 RoHS 2.0 指令中的限量要求，新法规除原有溴代阻燃剂（PBDEs 和 PBBs）等 6 项有毒有害物质外，新增加了 4 种邻苯二甲酸酯（DEHP、DBP、BBP 和 DIBP）。

对于邻苯二甲酸酯和溴代阻燃剂的检测常见的前处理方法有索式抽提、微波萃取等，并需要对提取液净化，操作烦琐费时，溶剂用量大，不利于生产企业对其产品的快速检测。2017 年 3 月 28 日，国际电工委员会(IEC)发布了电子电器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。这为企业快速判断产品是否满足欧盟 RoHS 2.0 版邻苯二甲酸酯限制提供了筛查方法。

本文利用岛津 Py-Screener 系统建立了电子产品中邻苯二甲酸酯和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。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪

PY-3030D 多功能热裂解进样器带 48 位 AS-1020E 自动进样器

1.2 分析条件

热裂解条件：

炉温程序：200°C_20°C/min_300°C_5°C/min 340°C(1 min)

接口温度：300°C

GCMS 条件：

色谱柱：SH-Rxi-1HT, 15 m×0.25 mm×0.1 μm

柱温程序：80°C_20°C/min_300°C (5 min)

进样口温度：300°C

线速度：52.1 cm/sec

进样方式：分流

分流比：50:1

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

色谱质谱接口温度：320°C

采集模式：Scan&SIM 模式，各组分选择离子见表 1。

1.3 样品制备

按照 Py-Screener 分析系统的要求, 对样品进行制备。



切取适量样品



放入样品杯中称重



加入石英棉

2. 结果与讨论

2.1 标准品色谱图

邻苯二甲酸酯和溴代阻燃剂的色谱图, 如图 1、图 2 所示。

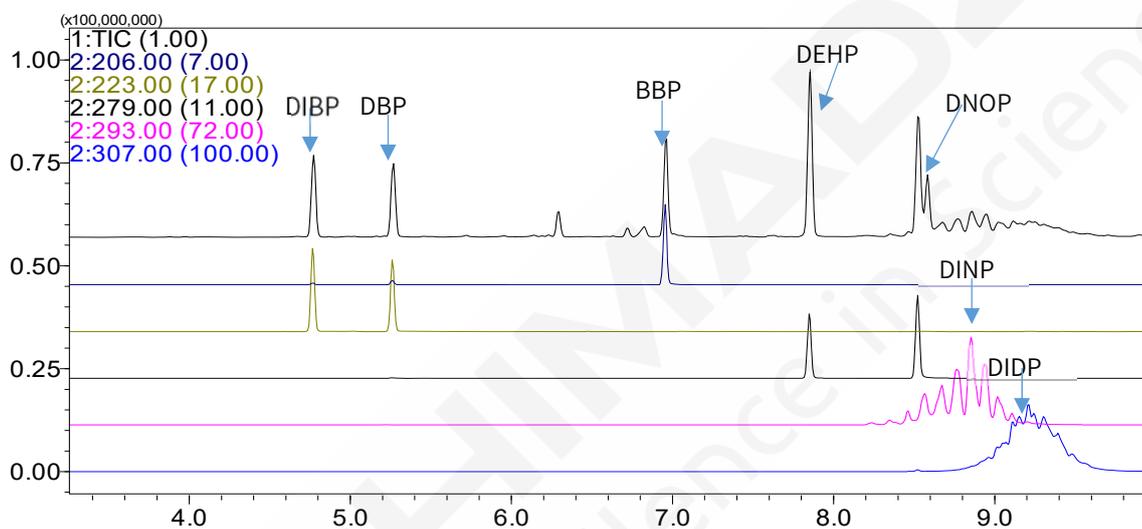


图 1. 邻苯二甲酸酯标准品的色谱图 (1000 mg/kg)

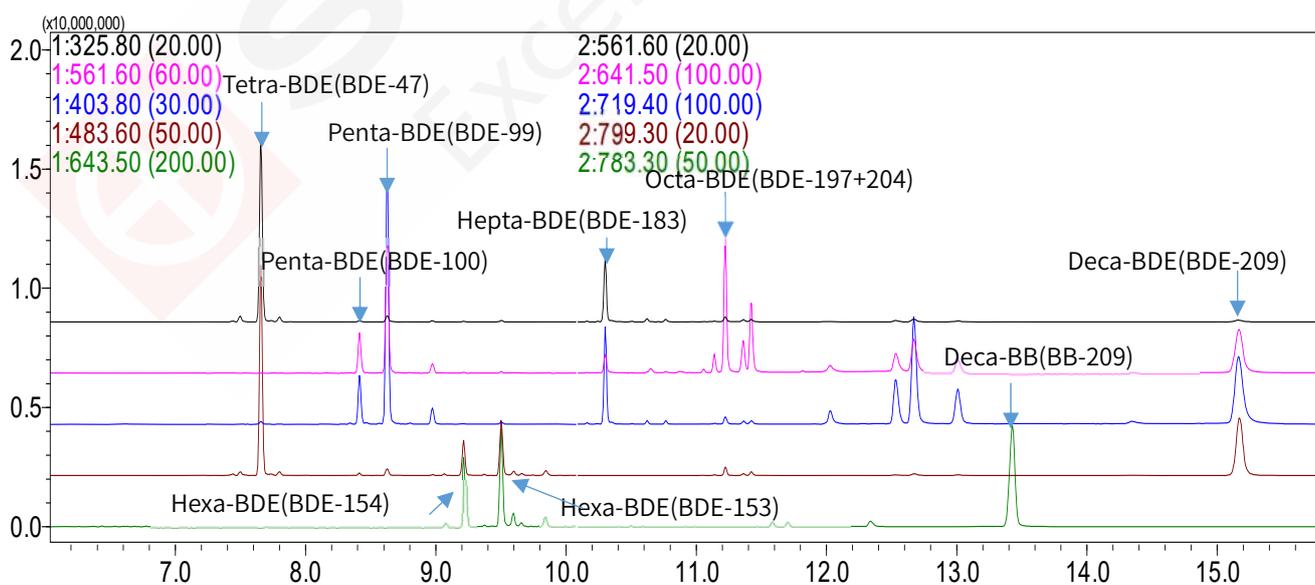


图 2. ERM-EC591 溴代阻燃剂标准品的色谱图

表 1. 邻苯二甲酸酯和溴代阻燃剂的保留时间及选择离子

No.	化合物名称	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	4.769	223.0	205.0
2	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	5.263	223.0	205.0
3	邻苯二甲酸苯基丁酯	BBP	6.957	206.0	91.0
4	邻苯二甲酸二己酯	DEHP	7.852	279.0	167.0
5	邻苯二甲酸二辛酯	DNOP	8.524	279.0	167.0
6	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	8.898	293.0	-
7	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	9.306	307.0	-
8	2,2',4,4'-四溴二苯醚	Tetra-BDE(BDE-47)	7.655	325.8	483.6
9	2,2',4,4',6-五溴二苯醚	Penta-BDE(BDE-100)	8.412	403.8	561.6
10	2,2',3,4,4'-五溴二苯醚	Penta-BDE(BDE-99)	8.623	403.8	561.6
11	2,2',4,4',5,6-六溴二苯醚	Hexa-BDE(BDE-154)	9.208	483.6	643.5
12	2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	Hexa-BDE(BDE-153)	9.500	483.6	643.5
13	2,2',3,4,4',5,6-七溴二苯醚	Hepta-BDE(BDE-183)	10.300	561.6	721.4
14	2,2',3,3',4,4',6,6'-八溴二苯醚+	Octa-BDE(BDE-197+204)			
	2,2',3,4,4',5,6,6'-八溴二苯醚		11.215	641.5	643.5
15	十溴联苯	Deca-BB(BB-209)	13.420	783.3	785.3
16	十溴二苯醚	Deca-BDE(BDE-209)	15.167	799.3	959.1

2.2 重复性结果

以 1000 mg/kg 的邻苯二甲酸酯树脂标准品及 ERM-EC591 溴代阻燃剂标准品进行重复性实验，各组分峰面积及 RSD %见表 2。

表 2. 峰面积重复性结果 (n=5)

No.	化合物名称	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	RSD (%)
1	DIBP	489045	512089	504247	488690	499427	2.0
2	DBP	427700	444918	437317	428408	427872	1.8
3	BBP	1127032	1288270	1221472	1153278	1056003	7.6
4	DEHP	702226	738958	732674	724154	700693	2.4
5	DNOP	1035314	1139737	1090246	1048489	1046424	4.0
6	DINP	1326161	1452895	1421720	1387856	1393466	3.4
7	DIDP	1338487	1454803	1406605	1366692	1383553	3.2
8	Tetra-BDE(BDE-47)	921999	917745	957190	1105450	1085329	9.1
9	Penta-BDE(BDE-100)	206168	189140	200373	233489	228313	8.9
10	Penta-BDE(BDE-99)	1009258	1006920	1031510	1184174	1164748	8.1
11	Hexa-BDE(BDE-154)	79414	78707	79739	92821	90980	8.2
12	Hexa-BDE(BDE-153)	140500	144989	144769	165161	164670	7.8
13	Hepta-BDE(BDE-183)	190840	189,106	186445	215429	219472	7.9
14	Octa-BDE(BDE-197+204)	86121	96,033	86141	103298	104472	9.4
15	Deca-BB(BB-209)	249053	235,314	220552	246807	236719	4.8
16	Deca-BDE(BDE-209)	454460	389147	409941	481679	482790	9.6

2.3 样品测试

按照 1.3 样品分析步骤对某电子产品样品进行处理，上机分析。该样品谱图见图 3，测定结果见表 3。

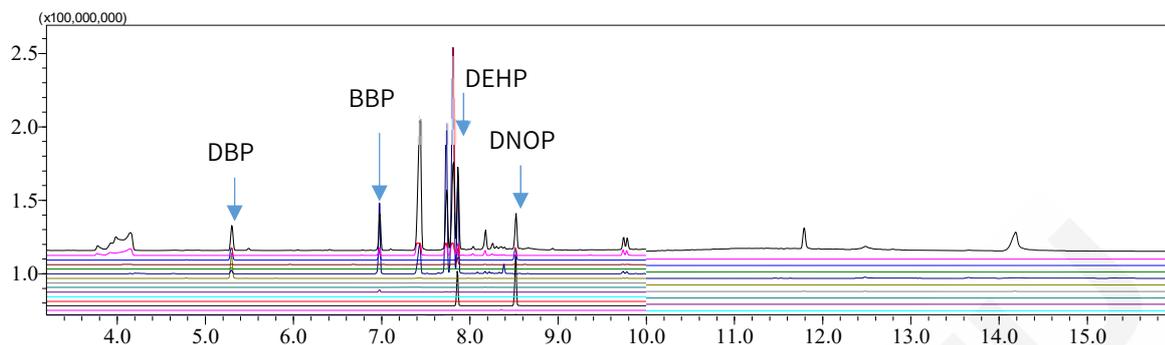


图 3. 塑料样品色谱图

表 3. 样品测定结果

No.	化合物名称	含量 (mg/kg)
1	DIBP	N.D.
2	DBP	1285
3	BBP	1389
4	DEHP	1298
5	DNOP	1301
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.表示未检出。

3. 结论

本文利用岛津 Py-Screener 系统建立了电子产品中邻苯二甲酸酯和溴代阻燃剂的快速筛查方法。以 1000 mg/kg 的邻苯二甲酸酯树脂标准品和 ERM-EC591 溴代阻燃剂标准品进行重复性实验，各组峰面积 RSD%均小于 10% (n=5)。相对于传统索氏抽提，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。

Py-Screener 系统快速法检测电子电气产品中 7 种邻苯二甲酸酯

摘要：本文利用岛津 Py-Screener v1.20 版本中的 Fast Py-Screener 快速方法筛查了电子电气产品 PVC 线皮中的 7 种邻苯二甲酸酯类，以 100 mg/kg 的邻苯二甲酸酯标准品进行重复性实验，各组分峰面积 RSD 均小于 8% (n=6)。同一 PVC 线皮样品用快速方法和标准方法分别分析，两次分析的结果相对相差在 20% 以内。结果证明，Fast Py-Screener 快速方法 (12.35min) 可以用于电子电气产品中 7 种邻苯二甲酸酯类的筛查，筛查效果同 Py-Screener(30min)，大大节省了分析时间。

关键词：气相色谱质谱联用仪 Py-Screener PVC 线皮 邻苯二甲酸酯

PVC 电线皮价格低廉，性能优良，在电线电缆绝缘保护材料中长期占有重要地位，但是这种材料含对环境和人体有害物质，且在应用于特殊环境时存在诸多问题。随着人们环保意识的增强和对材料性能要求的提高，对 PVC 材料提出了更高的要求。

Py-Screener 是一款符合 RoHS 2.0 法规要求，用于法规禁用邻苯二甲酸酯类和溴化阻燃剂物质快速筛查工具。全面应对 RoHS 法规新增 4 种邻苯二甲酸酯类物质快速筛查。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化阻燃剂。标准的 Py-Screener 方法分析时间按 IEC62321-8 中要求为 30 分钟，2019 年上半年岛津推出了 Fast-Py-Screener 快速方法，将分析时间缩短为 12.35 分钟。

本文利用岛津 Py-Screener v1.20 版本中的 Fast Py-Screener 快速方法筛查电子电气产品 PVC 线皮中的 7 种邻苯二甲酸酯类，快速方法测试结果与标准方法测试结果接近，符合 IEC 法规要求。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪

PY-3030D 多功能热裂解进样器带 48 位 AS-1020E 自动进样器

1.2 分析条件

热裂解条件：

炉温程序：150°C_200°C/min_300°C(0.5 min)

接口温度：300°C

GCMS 条件：

色谱柱:Rxi-1HT, 15 m×0.25 mm×0.10 μm

柱温程序：80°C_40°C/min_200°C_20°C/min_300°C(3 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

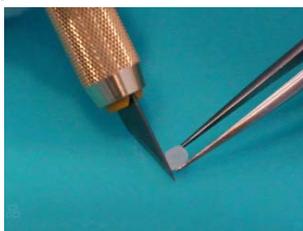
检测器电压：调谐电压+0.1 kV

分流比：50:1

采集模式：Scan&SIM 模式，离子信息见表 1。

1.3 样品制备

按照 Py-Screener 分析系统的要求, 对样品进行制备。



切取适量样品



放入样品杯中称重



加入石英棉

2. 结果与讨论

2.1 7 种邻苯二甲酸酯的标准谱图

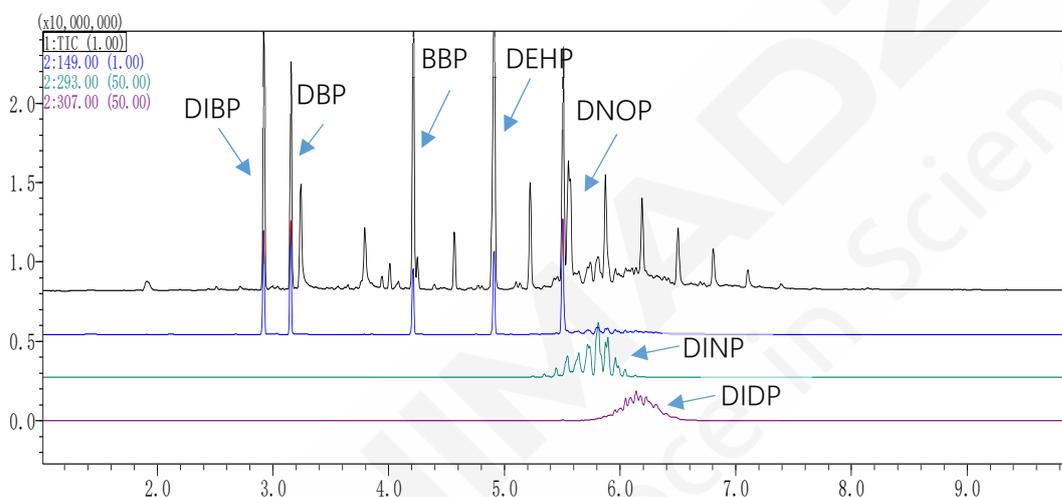


图 1.7 7 种邻苯二甲酸酯的色谱图 (1000 mg/kg)

表 1. 邻苯二甲酸酯信息

No.	中文名称	英文名称	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	2.919	223	205
2	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-69-5	3.153	223	205
3	邻苯二甲酸苯基丁酯	BBP	85-68-7	4.211	206	91
4	邻苯二甲酸二己酯	DEHP	117-81-7	4.910	279	167
5	邻苯二甲酸二辛酯	DNOP	117-84-0	5.505	279	167
6	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	28553-12-0	5.848	293	-
7	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	26761-40-0	6.184	307	-

2.2 重复性测试结果

以100 mg/kg的7种邻苯二甲酸酯标准品进行重复性实验, 由于取样量不同, 对结果峰面积有影响, 所以以各组分浓度 (浓度单位: mg/kg) 考察重复性, 重复性测试结果见表2。

表 2. 重复性测试结果 (n=6, 浓度单位: mg/kg)

No.	组分名称	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	RSD (%)
1	DIBP	91.8	98.08	105.07	101.37	95.96	92.36	5.31
2	DBP	97.67	102.05	109.55	105.66	105.59	101.54	3.98
3	BBP	94.24	97.71	106.3	97.26	95.5	84.25	7.40
4	DEHP	146.6	154.91	143.19	128.7	143.2	155.11	6.70
5	DNOP	89.79	93.34	103.87	99.73	94.16	91.54	5.59
6	DINP	140.85	128.96	130.97	114.84	118.76	117.87	7.93
7	DIDP	99.12	104.63	111.8	105.18	104.42	102.74	3.95

2.3 残留测试

为考察仪器分析高浓度样后的残留情况, 进高浓度样品后, 接着对空杯进行分析, 残留测试结果见表3。

表 3. 残留测试结果 (浓度单位: mg/kg)

组分名称	DIBP	DBP	BBP	DEHP	DNOP	DINP	DIDP
高浓度样品	3032.13	1084.78	N.D	358	N.D	505.9	N.D
空杯	6.61	5.72	N.D	3.46	N.D	N.D	N.D
残留率 (%)	0.18	0.52	0.0	0.96	0.00	0.00	0.00

2.4 样品测试

同一PVC线皮样品取两份分别用Py-Screener标准方法和Fast Py-Screener快速方法进行分析, 色谱图见图2~5, 结果比较见表4。

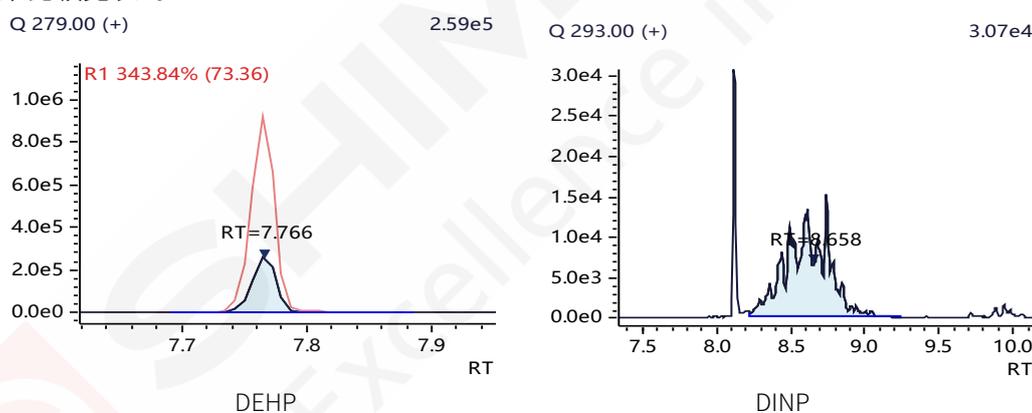


图2. Py-Screener标准方法测试彩色线皮DEHP和DINP色谱图 (仅列举可疑和超标组分)

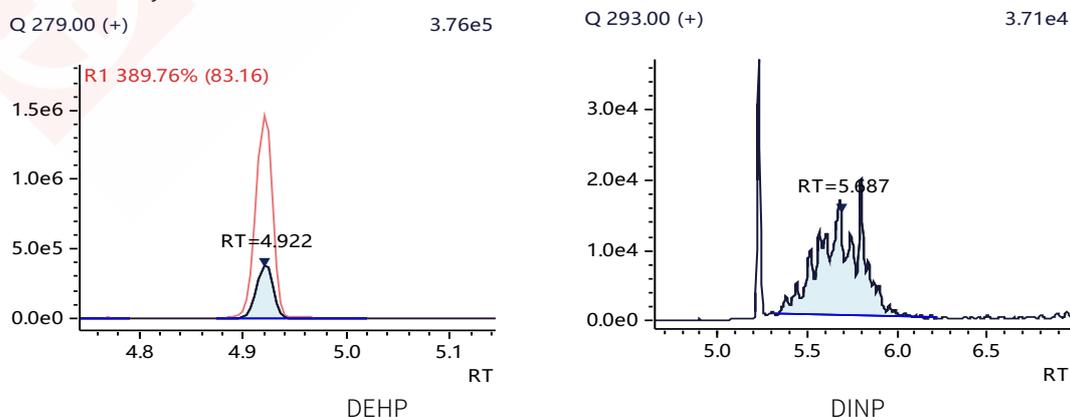


图3. Py-Screener快速法测试彩色线皮DEHP和DINP色谱图 (仅列举可疑和超标组分)

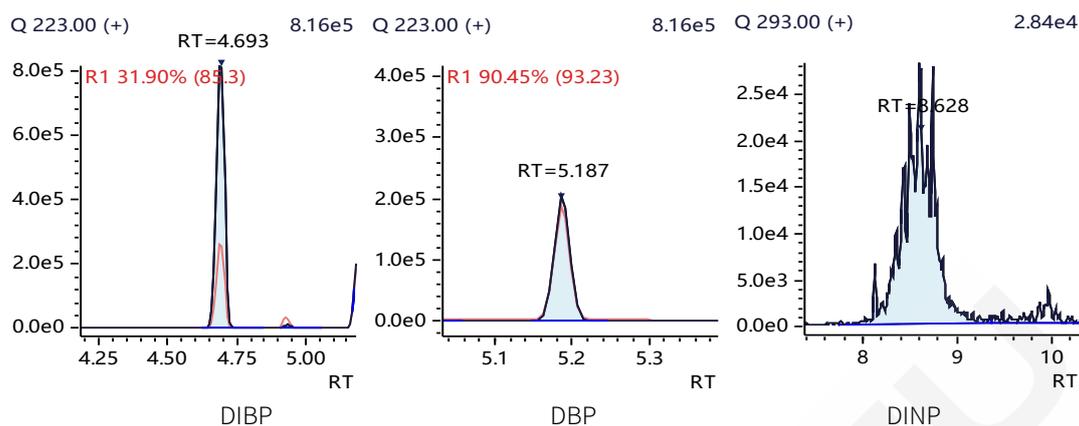


图4. Py-Screener标准方法测试灰色线皮DIBP,DBP和DINP色谱图 (仅列举可疑和超标组分)

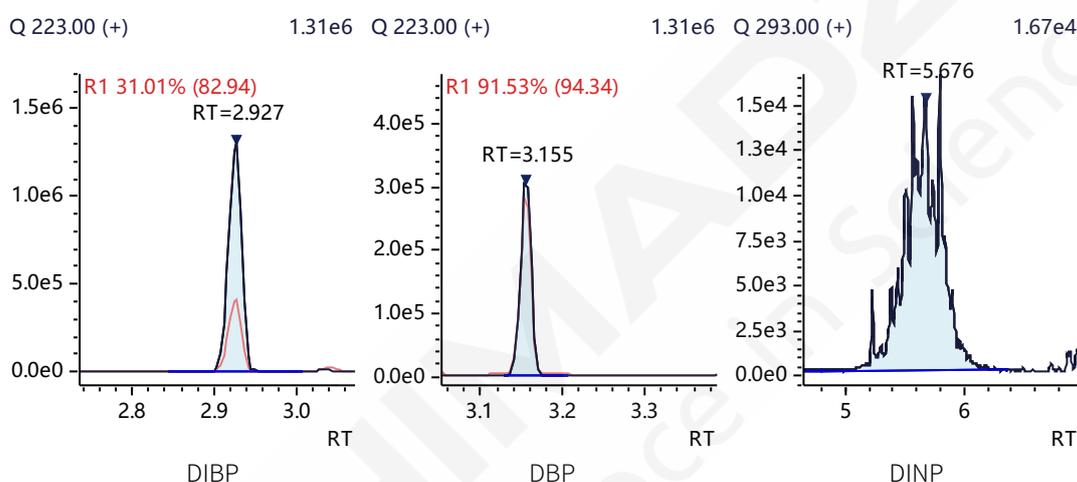


图5. FPy-Screener快速法测试灰色线皮DIBP,DBP和DINP色谱图 (仅列举可疑和超标组分)

表 4. 测试结果比较 (仅列举可疑和超标组分, 浓度单位: mg/kg)

分析方法	样品名称	DIBP	DBP	DEHP	DINP
标准方法	灰色线皮	3632.13	932.24	--	504.74
快速方法	灰色线皮	2990.65	778.95	--	538.33
相对相差 (%)		19.37	17.90	--	6.44
标准方法	彩色线皮	--	--	1395.52	671.54
快速方法	彩色线皮	--	--	1344.12	594.49
相对相差 (%)		--	--	3.75	12.17

3. 结论

本方法采用岛津 Py-Screener-系统中的快速方法对 PVC 线皮中 7 种邻苯二甲酸酯进行分析。对 100 mg/kg 的标准品重复进样 6 次, 7 种邻苯二甲酸酯浓度 RSD 小于 8%; 高浓度样品残留率小于 1%, 表明连续分析时, 高浓度样品的残留不会对下一个样品的分析结果产生干扰。同一个样品用快速方法和标准方法得到结果相对相差在 20%以内, 说明快速方法可以达到和标准方法同样的筛查效果, 相比于 Py-Screener 系统中的标准方法, 分析时间缩短了一半, 大大节省了检测时间, 适合样品量大的用户。

Py-Screener +Twin Line 系统检测电子电气产品中 7 种邻苯二甲酸酯

摘要：本文利用岛津Py-Screener+Twin Line系统建立了电子电气产品中7种邻苯二甲酸酯的检测方法。主要考察了安装了双柱系统的岛津气质联用仪GCMS-QP2020 NX分析邻苯二甲酸酯的表现。结果表明，使用双柱系统分析邻苯二甲酸酯在仪器表现上与单柱系统并无明显差异，而采用双柱系统，可无需更换色谱柱，实现快速筛查与精确定量无缝衔接，节省时间，提高效率。该系统适用于电子电气产品中7种邻苯二甲酸酯的快速筛查和精确定量。

关键词：Py-Screener+Twin Line 系统 热裂解 电子电气 邻苯二甲酸酯

邻苯二甲酸酯(PAEs)广泛地应用于制造玩具、食品包装材料、电子电气产品等。研究表明，邻苯二甲酸酯具有雌激素的特征及抗雄激素生物效应，会干扰动物和人体正常的内分泌功能，在体内长期积累会导致畸形、癌变和突变。欧盟已先后出台了多项关于电子电气产品中限制使用邻苯二甲酸酯的禁令和相关检测标准。

目前对于邻苯二甲酸酯的检测多采用气相色谱质谱联用法。欧盟RoHS 2.0规定Py-GCMS法可以作为PAEs检测的半定量筛查方法，对于筛查结果小于500 mg/kg的样品判定为合格，对于筛查结果大于1500 mg/kg的样品判定为不合格，对于筛查结果在500-1500 mg/kg的样品需要用精确定量法进一步分析定量。采用岛津Py-Screener系统，样品无需前处理，直接取约0.5 mg，放入Py-GCMS进行检测。GCMS精确定量法则需要较复杂的前处理方法，比如：索式抽提、超声萃取等，样品中PAEs经过提取后经GCMS分析，可以获得其精确含量。GCMS精确定量法和Py-Screener筛查方法均为IEC 62321-8标准方法，Py-Screener法用于筛查，精确定量法则可以对筛查出的可疑结果精确定量，两种方法结合在一起使用可以快速有效检测电子电气产品中的PAEs。但是两种方法所使用的进样方式和色谱柱均不一样，切换时需要更换色谱柱和进样器，仪器需要停机，这样大大增加了分析时间，而如果购买两台仪器则无疑增加了实验室的仪器采购及维护成本。岛津使用超强高效真空系统的气质联用仪，可支持Twin Line质谱双柱系统，即可以在仪器上由两个不同进样口同时安装两根不同色谱柱引入同一个质谱中，两个进样口分别安装热裂解和液体进样器，从而实现在一台仪器上分别使用Py-Screener筛查法和精确定量法对PAEs进行检测。

本文考察了岛津Py-Screener +Twin Line系统检测电子电气产品中7种邻苯二甲酸酯的表现。结果表明，使用双柱系统分析PAEs在仪器表现上与单柱系统并无明显差异，而采用双柱系统，可无需更换色谱柱，实现快速筛查与精确定量无缝衔接，节省时间、提高了工作效率。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪

PY-3030 多功能热裂解进样器带 48 位 AS-1020E 自动进样器

1.2 Py-Screener 系统筛查分析条件

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

进样口温度: 300°C

流速控制方式: 线速度

线速度: 52.1 cm/sec

进样方式: 分流进样

柱温程序: 80°C_20°C/min_300°C(5 min)

离子化方式: EI

离子源温度: 230°C

接口温度: 320°C

采集模式: SCAN&SIM 模式, 选择离子见表 1

1.3 GCMS 精确定量法分析条件

GCMS 条件:

色谱柱: SH-Rxi-5Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

进样口温度: 280°C

流速控制方式: 线速度

线速度: 38.1 cm/sec

进样方式: 不分流进样

进样量: 1 μL

柱温程序: 80°C_20°C/min_300°C(6 min)

离子化方式: EI

离子源温度: 230°C

接口温度: 320°C

采集模式: SIM 模式, 选择离子见表 2

2. 样品制备

2.1 GCMS 精确定量法样品的制备 (参照 IEC62321-8:2017)

取样品适量, 粉碎, 准确称取0.5 g到滤纸套中, 放入索氏提取器, 然后用120 mL正己烷回流萃取6个小时, 用旋转蒸发器将样品浓缩至10 mL, 最后用正己烷稀释至30 mL, 待测。

2.2 Py-Screener 法样品制备

称取0.5 mg样品, 放入PY样品杯中, 待测。

3. 结果与讨论

3.1 7 种邻苯二甲酸酯标准品色谱图

3.1.1 Py-Screener 法 7 种邻苯二甲酸酯标准品色谱图

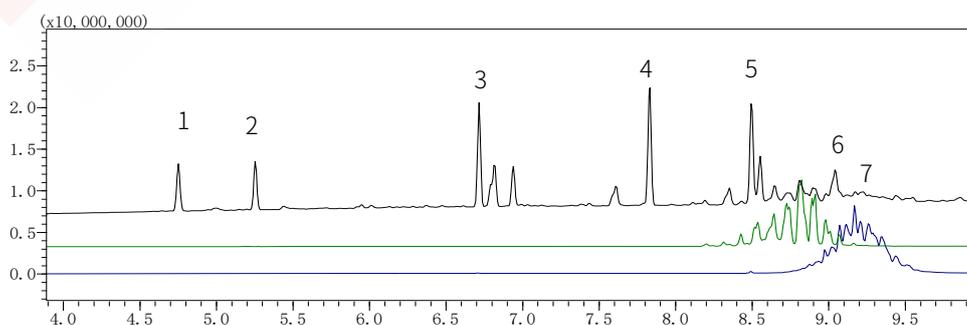


图 1.7 7 种邻苯二甲酸酯标准品色谱图 (1000 mg/kg)

表 1. 7 种邻苯二甲酸酯的保留时间及选择离子

No.	化合物名称	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	4.789	223	205
2	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	5.291	223	205
3	邻苯二甲酸苯基丁酯	BBP	6.981	206	91
4	邻苯二甲酸二己酯	DEHP	7.875	279	167
5	邻苯二甲酸二辛酯	DNOP	8.543	279	167
6	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	8.898	293	-
7	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	9.306	307	-

3.1.2 精确定量法 7 种邻苯二甲酸酯标准品色谱图

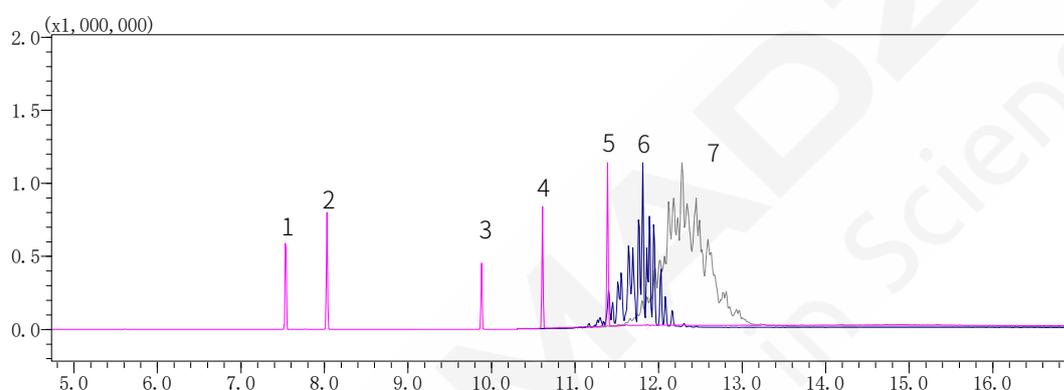


图2. 7种邻苯二甲酸酯标准品色谱图 (1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

表 2. 7 种邻苯二甲酸酯的保留时间及选择离子

No.	化合物名称	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	7.536	149	223,104
2	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	8.030	149	223,205
3	邻苯二甲酸苯基丁酯	BBP	9.880	206	91,149
4	邻苯二甲酸二己酯	DEHP	10.610	279	167,149
5	邻苯二甲酸二辛酯	DNOP	11.390	279	261,149
6	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	11.917	293	127,149
7	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	12.435	307	141,149

3.2 精确定量法标准曲线和检出限

分别配制浓度为0.2、0.5、1.0、5.0和10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的邻苯二甲酸酯混合标准品，其中含DINP和DIDP的浓度分别为2.0、5.0、10、50和100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，GCMS分析。以浓度为横坐标，目标化合物峰面积为纵坐标制作标准曲线。根据0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液数据（DINP和DIDP根据2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液数据），计算各化合物检测限（以3倍信噪比计算），各化合物标准曲线见图3，线性方程和相关系数及检出限见表3。

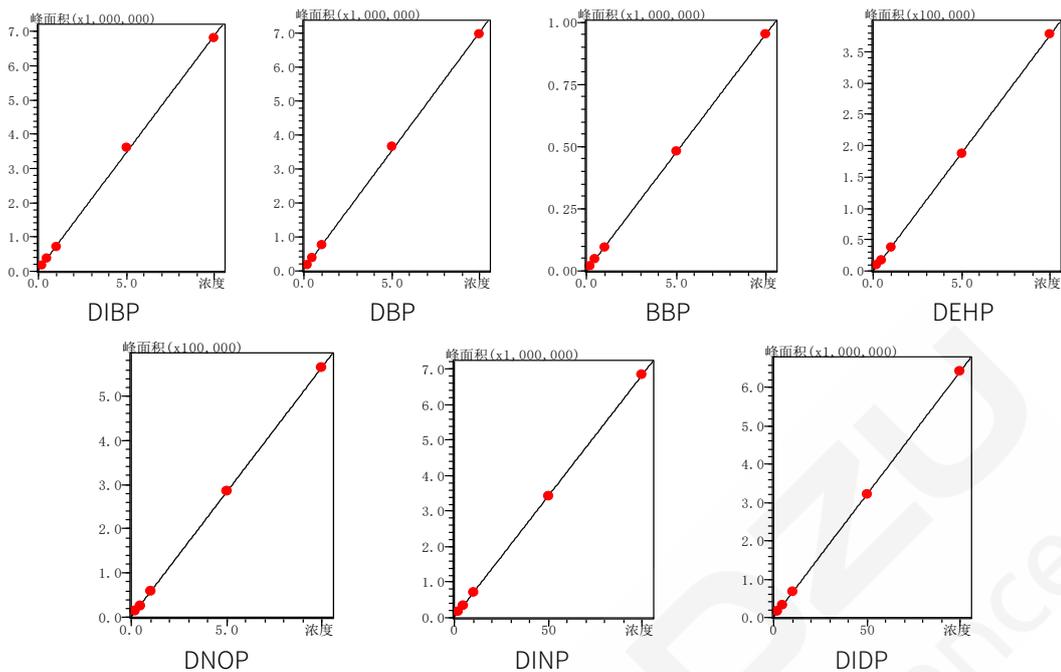


图3. 7种邻苯二甲酸酯各组分标准曲线

表3. 7种邻苯二甲酸酯标准曲线信息及检出限

No.	化合物名称	标准曲线	相关系数 (R)	检出限 (mg/L)
1	DIBP	$Y = 684657.2X + 50118.21$	0.9995	0.008
2	DBP	$Y = 698362.0X + 52823.72$	0.9997	0.006
3	BBP	$Y = 95328.11X + 307.3188$	0.9999	0.026
4	DEHP	$Y = 37749.95X - 324.6466$	0.9999	0.134
5	DNOP	$Y = 56528.84X + 694.2784$	0.9999	0.114
6	DINP	$Y = 68271.9X + 18910.4$	0.9999	2.830
7	DIDP	$Y = 64220.38X + 8380.723$	0.9999	3.333

3.3 样品测试

3.3.1 Py-Screener 法样品测试

取某电子电气样品，参照2.2方法要求制备样品，上机分析，样品色谱图见图4，测定结果见表4。

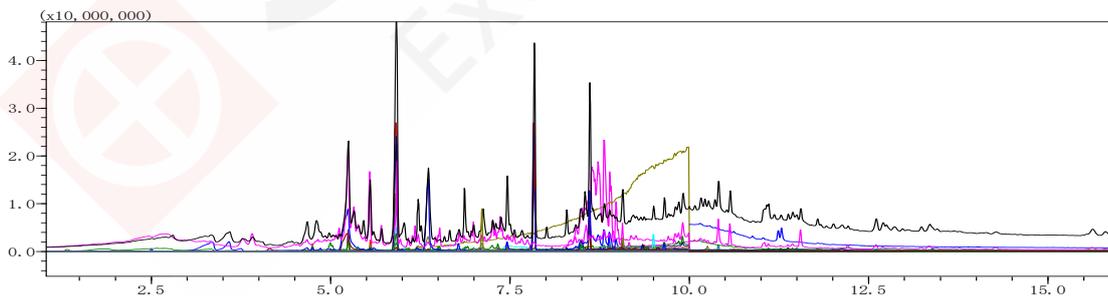


图4. Py-Screener法测定某电子电气样品色谱图

3.3.2 精确定量法样品测试

取与3.3.1相同电子电气样品，参照2.1方法要求制备样品，取1 μL上机分析，样品色谱图见图5，测定结果见表4。

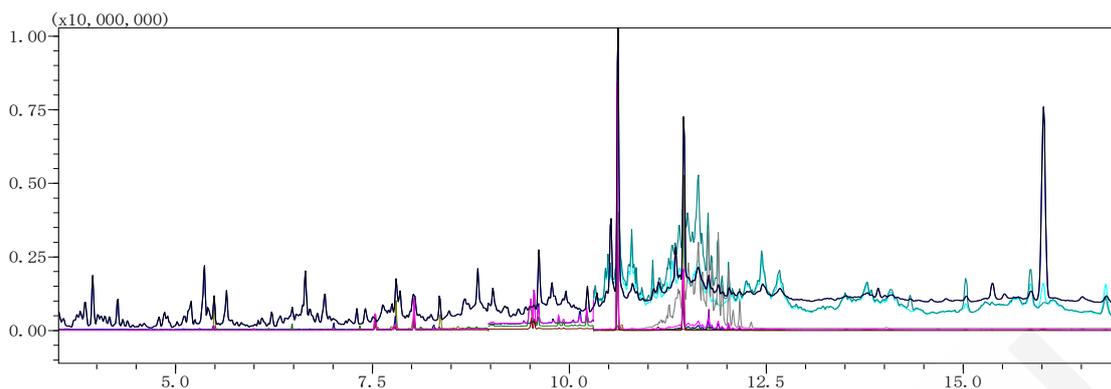


图 5. 精确定量法测定某电子电气样品色谱图

表 4. 某电子电气样品测试结果

No.	化合物名称	Py-Screener 筛查法	精确定量法
		含量 (mg/kg)	含量 (mg/kg)
1	DIBP	N.D.	N.D.
2	DBP	N.D.	N.D.
3	BBP	N.D.	N.D.
4	DEHP	2902	2847
5	DNOP	N.D.	N.D.
6	DINP	1898	1996
7	DIDP	N.D.	N.D.

备注：N.D. 表示未检出

3.4 灵敏度及与单柱系统比较

Py-Screener 筛查法采用 1000 mg/kg 邻苯二甲酸酯标准品分别在双柱系统和单柱系统上进行测试，精确定量法采用 0.2 μg/mL 邻苯二甲酸酯标准品分别在双柱系统和单柱系统上进行测试，得到两个系统各组分峰面积对比见表 5，单柱系统与双柱系统灵敏度并无明显差异。

表 5. 两个系统邻苯二甲酸酯标准品各组分峰面积对比

No.	化合物名称	Py-Screener 双柱	Py-Screener 单柱	精确定量法双柱	精确定量法单柱
		系统峰面积	系统峰面积	系统峰面积	系统峰面积
1	DIBP	443454	487236	156191	214021
2	DBP	352410	412392	165003	235818
3	BBP	715303	805101	20885	25733
4	DEHP	909144	864075	9653	11323
5	DNOP	1306877	1308207	12885	16284
6	DINP	1677829	1636558	177800	205497
7	DIDP	1669120	1672729	154252	181690

4. 结论

本文利用岛津 Py-Screener+Twin Line 系统建立了电子电气产品中 7 种邻苯二甲酸酯的检测方法。主要考察了安装双柱系统的岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 分析邻苯二甲酸酯的表现。精确定量法 7 种邻苯二甲酸酯在 0.2-100 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内, 各组分线性关系良好, 相关系数均在 0.9995 以上。Py-Screener 法和精确定量法分别测试同一样品, 测定结果含量值非常接近。通过相同标准品测试了双柱系统和单柱系统的灵敏度, 通过峰面积的对比, 看出两个系统灵敏度并无明显差异。综上所述, 使用双柱系统分析邻苯二甲酸酯在仪器表现上与单柱系统并无明显差异, 而采用双柱系统, 可无需更换色谱柱, 实现快速筛查与精确定量无缝衔接, 节省时间、提高了工作效率。该系统适用于电子电气产品中 7 种邻苯二甲酸酯的快速筛查和精确定量。



SHIMADZU
Excellence in Science

Py-Screener Ver.2 系统筛查电子电气产品中 7 种邻苯二甲酸酯和 20 种溴代阻燃剂

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种化合物的浓度值；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

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版中4项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。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 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) 进样口温度: 300°C

流速控制方式: 恒线速度方式

柱温程序: 80°C_40°C/min_200°C_20°C/min_320°C (4 min) 线速度: 52.1 mL/min

进样方式: 分流进样

分流比：50:1

离子源温度：230°C

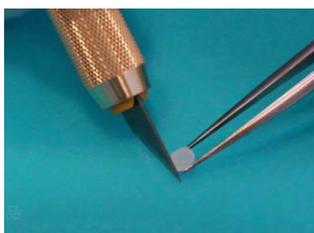
色谱质谱接口温度：320°C

检测器电压：调谐电压+0.1 kV

采集模式：SCAN&SIM 模式，离子信息见表 1

2. 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

3. 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。

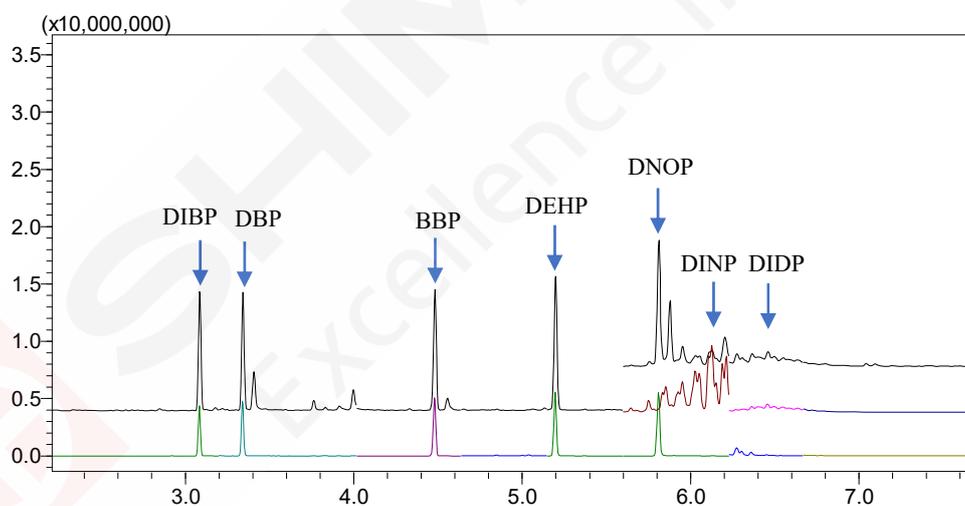


图 1. 邻苯二甲酸酯标准品色谱图 (1000 mg/kg)

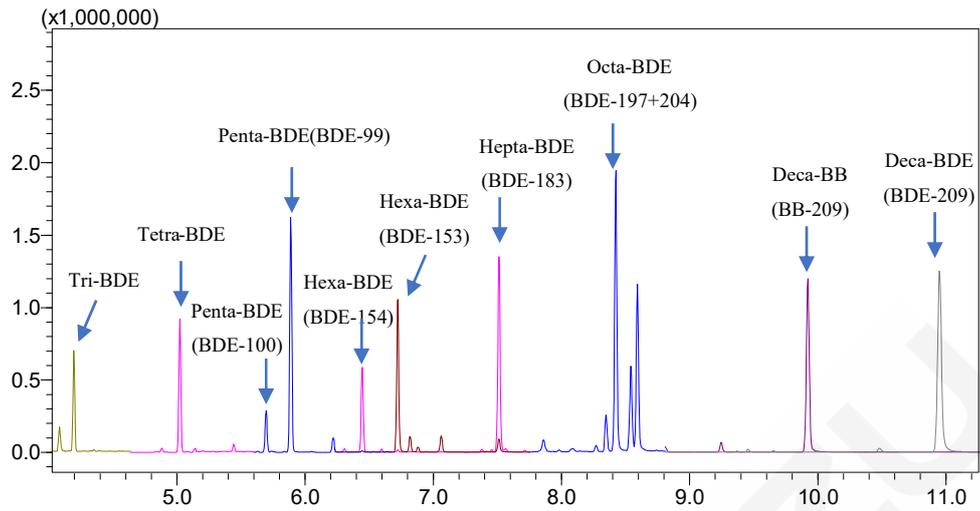
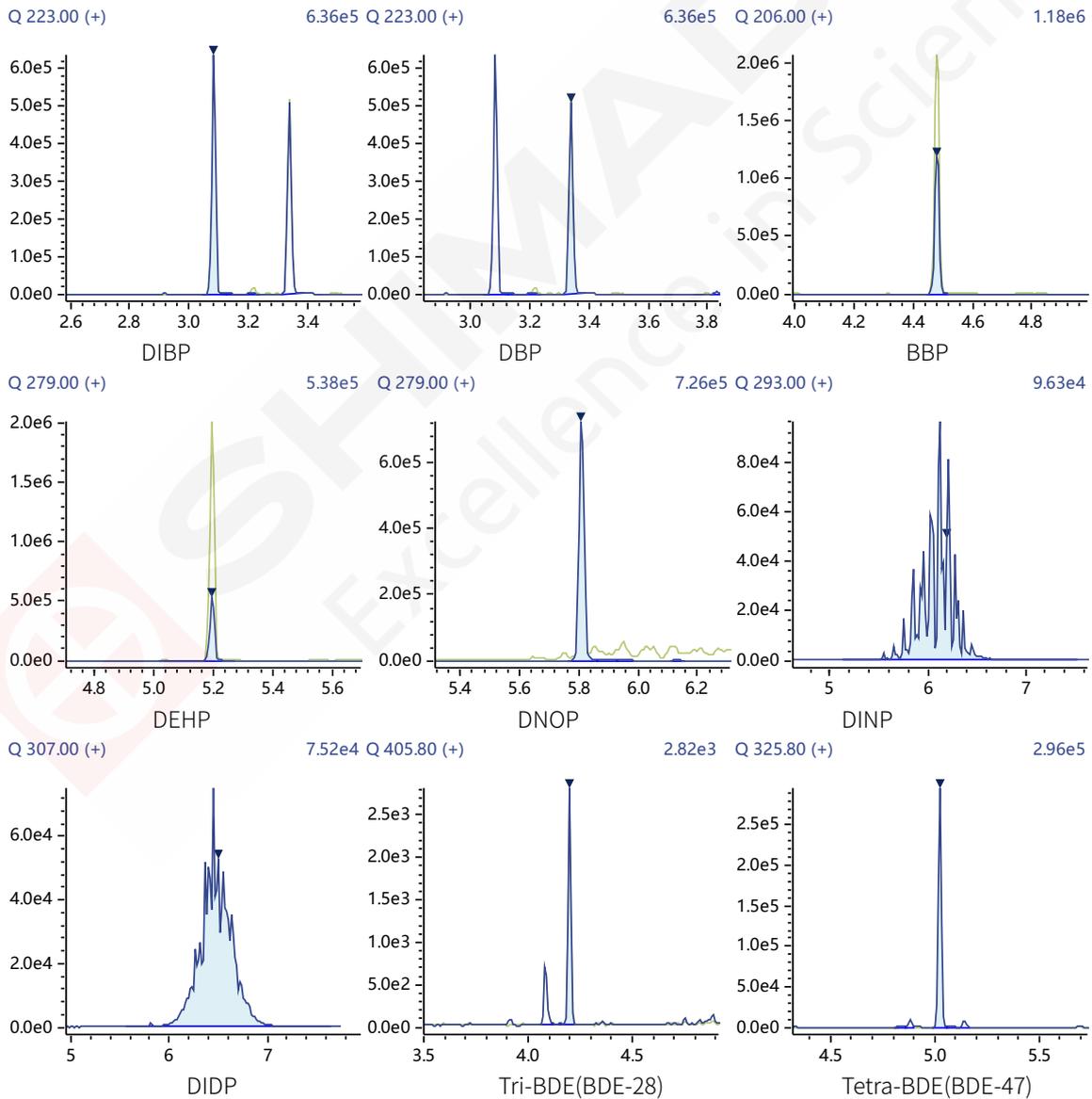


图 2. ERM-EC591 溴化阻燃剂标准品色谱图



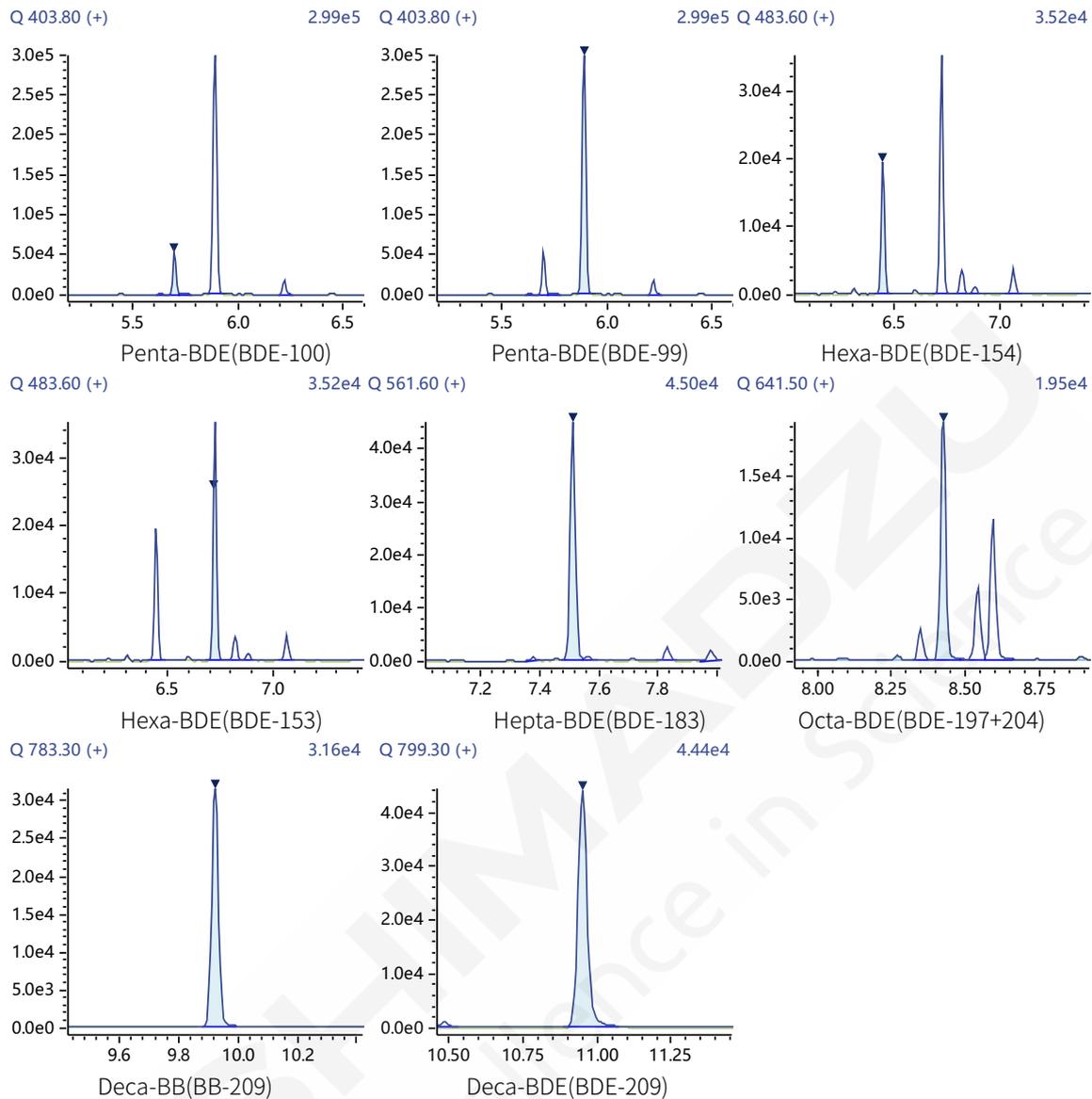


图 2. 邻苯二甲酸酯和溴代阻燃剂质量色谱图

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	Octa-BDE(BDE-197+204)	117964-21-3/446255-54-5	8.424	641.5	643.50、
	2,2',3,4,4',5,6,6'-八溴二苯醚					801.30
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。

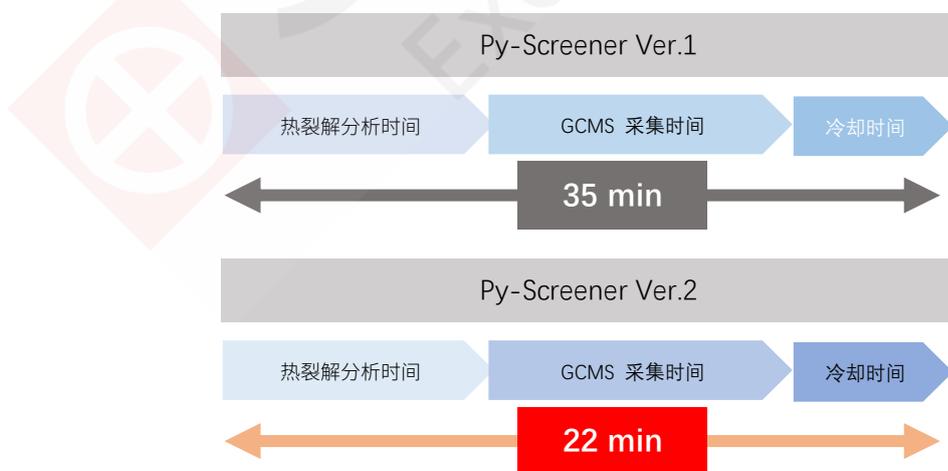
^	Name	Ref STD ID	Correction Factor	^	Name	Ref STD ID	Correction Factor
1	DIBP		1.000000	16	Hepta-BDE	14	1.364579
2	DBP		1.000000	17	Octa-BDE	19	0.542993
3	BBP		1.000000	18	Nona-BDE	19	0.702527
4	DEHP		1.000000	19	Deca-BDE		1.000000
5	DNOP		1.000000	20	Mono-BB	13	0.408504
6	DINP		1.000000	21	Di-BB	13	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 3. Labsolution Insight 软件中参考标准 ID 和校正因子设置

3.2.2 快速方法同时测定7种邻苯二甲酸酯和20种溴代阻燃剂

Py-Screener Ver.2 中采用SH-1MS色谱柱，只需22 min即可完成7种邻苯二甲酸酯和20种溴代阻燃剂的测定，相较于Py-Screener Ver.1的分析时间35 min，速度大大的提升。



3.2.3 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	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

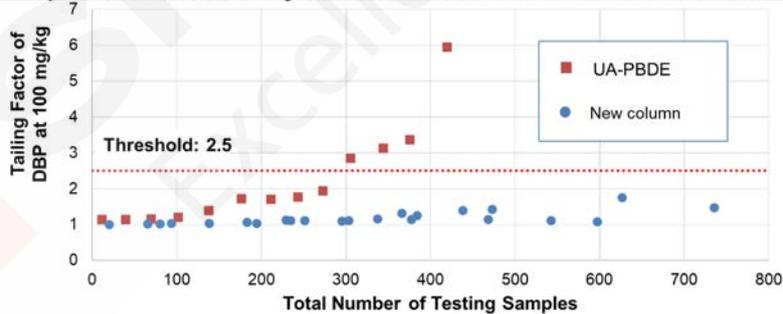
<input checked="" type="checkbox"/> 32	DIBP, DBP, BBP, DEHP	1263.80
--	----------------------	---------

→ REACH

3.2.4 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4。

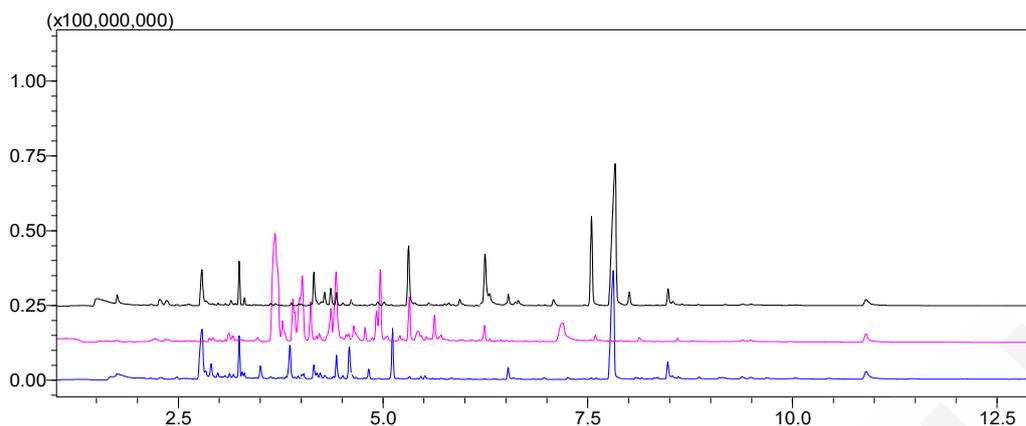


图4. 样品色谱图 (黑色: 样品1, 粉色: 样品2, 蓝色: 样品3)

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。

4. 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。



Py-Screener 系统检测电子电气产品中四溴双酚 A

摘要: 本文利用岛津Py-Screener系统建立了电子电气产品中四溴双酚A的快速检测方法。分别以浓度为100 mg/kg和1000mg/kg的固体标准品连续进样6次考察仪器的重复性, 峰面积RSD分别为1.7%和5.8%, 精密度良好。采用100 mg/kg固体标准品建立单点校准曲线计算未知样品中四溴双酚A的含量, 某品牌电线皮产品有检出。该方法适用于电子电气产品中四溴双酚A的检测。

关键词: Py-Screener 系统 电子电气产品 四溴双酚 A

四溴双酚 A (TBBPA) 是一种多用途的溴化阻燃剂, 作为溴化环氧树脂生产的前体在印刷电路板中起反应性阻燃的作用。它也被用作热塑性 EEE 组件的阻燃添加剂, 例如由 ABS 塑料组成的外壳。随着国际环保日趋严格, 人们越来越关注溴化阻燃剂对人体的危害。四溴双酚 A 的污染具有持久性, 并且非常容易积累在人体内。长期接触四溴双酚 A 会妨碍大脑和骨骼发育, 危害人体荷尔蒙系统。在被焚化处理时, 会释放出溴化的二噁英和呋喃, 这两种物质都是极易致癌物质。2017 年 10 月 27 日, 世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单初步整理参考, 四溴双酚 A 在 2A 类致癌物清单中。

欧洲一些国家的相关法律法规和各大公司的环境管理物质清单里, 均对溴化阻燃剂作出了严格的管控要求。挪威 PoHS 指令要求, 严格控制 TBBPA 含量大于 1%的消费品的生产、进口、出口和销售。2022 年 5 月 20 日, 欧盟委员会在其官网发布了一项针对 RoHS 指令限制物质的提案(Initiative)。提案计划将四溴双酚 A (TBBPA) 和中链氯化石蜡(MCCPs)加入 RoHS 限制物质清单中。其中四溴双酚 A 的添加量不得超过 0.1%。

基于此, 本文应用 Py-Screener 系统建立了 TBBPA 的热裂解-气相色谱-质谱测定方法, 将 Py-Screener 的筛查物质范围扩增, 以扩大 Py-Screener 系统的应用范围。相较于液相色谱法、液相色谱-质谱联用法或重氮甲烷衍生气相色谱-质谱联用法等要用到繁琐的溶剂萃取等前处理步骤, 该方法无需复杂的前处理过程, 固体样品直接进样, 样品用量少, 灵敏度高, 可以简单快捷的检测电子电气产品中的 TBBPA。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪

PY-3030D 热裂解进样器

1.2 分析条件

热裂解条件:

裂解炉温度程序: 200°C_20°C/min_300°C_5°C/min_340°C (1 min)

接口温度: 300°C

GCMS 条件:

色谱柱: Rxi-1HT, 15 m×0.25 mm×0.10 μm

柱温程序: 80°C_(20°C/min)_300°C(5 min)

进样口温度: 300°C

流速控制方式: 恒线速度 (52.1 cm/sec)

进样方式：分流进样

分流比：50:1

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

色谱质谱接口温度：300°C

采集模式：SCAN&SIM 模式，离子信息见表 1。

1.3 样品制备

1.3.1 固体标准品的制备

准确称取一定质量的空白PS聚合物溶于二氯甲烷中，配制成50 mg/mL的空白PS聚合物溶液。使用丙酮分别配制50 mg/L、500 mg/L的TBBPA标准溶液。准确移取10 μL的空白PS聚合物溶液注入样品杯中，分别移取1 μL上述标准混合溶液，充分混合均匀后室温下干燥，得到浓度为100 mg/kg和1000 mg/kg的TBBPA PS材质固体标准品。

1.3.2 样品制备

称取约0.5 mg的样品至样品杯中，填充少量石英棉后上机分析。



切取适量样品



放入样品杯中称重后待测

2. 结果与讨论

2.1 标准品色谱图

分析 1.3.1 节制备的 100 mg/kg 的 PS 材质固体标准品，得到总离子流图见图 1，质量色谱图如图 2 所示。

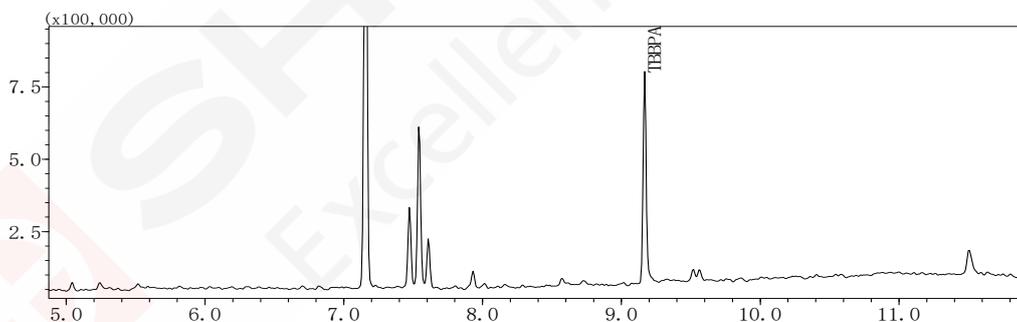


图 1. TBBPA 的 PS 材质固体标准品色谱图 (100 mg/kg)

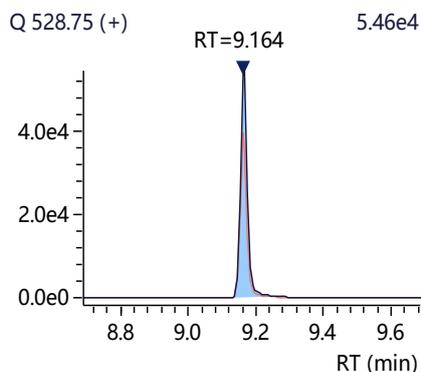


图 2. TBBPA 质量色谱图 (100 mg/kg)

表 1. TBBPA 化合物信息

No.	化合物名称	英文简称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	四溴双酚 A	TBBPA	9.164	529	544, 527

2.2 重复性测试

分别取浓度为100 mg/kg和1000 mg/kg的标准品，连续进样6次，考察仪器的重复性。实验测定结果见表2。

表2 重复性实验结果 (n=6)

化合物名称	浓度 (mg/kg)	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
四溴双酚 A	100	82503	85866	83270	84700	83788	82124	1.7
	1000	767414	789634	847209	864542	771914	752689	5.8

2.3 实际样品测试

按照 1.3.2 的样品制备方法，检测某品牌电线皮产品，采用 100 mg/kg 固体标准品建立单点校准曲线计算样品中四溴双酚 A 的含量。该样品中四溴双酚 A 含量为 21.77 mg/kg，其质量色谱图如图 4 所示。

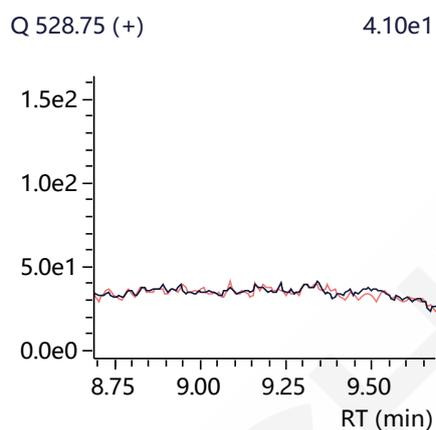


图 3. PS 基质空白

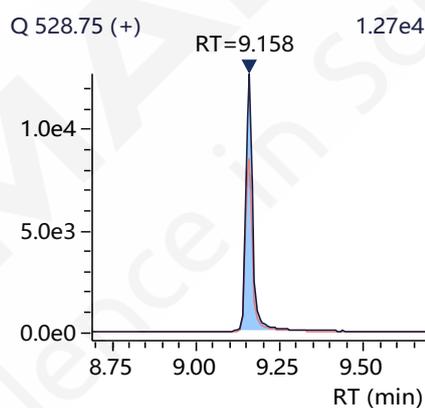


图 4. 电线皮样品色谱图

3. 结论

本文利用岛津 Py-Screener 系统建立了电子电气产品中四溴双酚 A 的检测方法。分别以浓度为 100 mg/kg 和 1000 mg/kg 的固体标准品连续进样 6 次，考察仪器的重复性，峰面积 RSD 分别为 1.7%和 5.8%，精密度良好。采用 100 mg/kg 固体标准品建立单点校准曲线计算样品中四溴双酚 A 的含量，某品牌电线皮产品检出含有四溴双酚 A。该方法样品不需要做复杂前处理，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产品中的四溴双酚 A。

Py-GCMS (NCI) 法快速检测塑料中短链氯化石蜡和中链氯化石蜡

摘要: 本文利用PY-3030D结合岛津GCMS-QP2020 NX气质联用仪,建立了NCI负化学源测定塑料中短链氯化石蜡(SCCPs)与中链氯化石蜡(MCCPs)的快速检测方法。该方法中SCCPs的标液为含氯量为59%的C₁₀-C₁₃短链氯化石蜡, MCCPs的标液为含氯量为55%的C₁₄-C₁₇氯化石蜡。取浓度分别为1000 mg/kg的SCCPs与MCCPs固体标准品,连续进样5次,峰面积RSD分别为2.3%和2.8%,取浓度分别为100 mg/kg的SCCPs与MCCPs固体标准品,连续进样5次,峰面积RSD分别为6.2%和7.1%。结果表明,该方法简便,快捷,可以作为电子电气设备的塑料材料中SCCPs与MCCPs的快速筛查方法。

关键词: 热裂解 气相色谱质谱联用仪 短链氯化石蜡 中链氯化石蜡

氯化石蜡是烷烃的氯化衍生物,具有低挥发性、阻燃、电绝缘性良好等优点,可以作为电子电气设备的塑料材料中的阻燃剂与增塑剂。按照碳链长度不同可分为短链氯化石蜡(SCCPs, C₁₀-C₁₃)、中链氯化石蜡(MCCPs, C₁₄-C₁₇)和长链氯化石蜡(LCCPs, C₁₈-C₃₀)。

氯化石蜡对人体是具有危害的,其中SCCPs较中长链产品毒性更大。2017年,世界卫生组织国际癌症研究机构公布了致癌物清单初步参考,平均碳链长度为C₁₂和平均氯化程度约为60%的氯化石蜡在2B类致癌物清单中。2022年5月20日,欧盟委员会在其官网发布了一项针对RoHS指令限制物质的提案(Initiative)。提案计划将四溴双酚A(TBBPA)和中链氯化石蜡(MCCPs)加入RoHS限制物质清单中。其中MCCPs的添加量不得超过0.1%。

本文利用PY-3030D+GCMS-QP2020 NX建立了塑料中短链氯化石蜡(SCCPs)与中链氯化石蜡(MCCPs)的快速检测方法。该方法简便,快捷,可以作为电子电气设备的塑料材料中SCCPs与MCCPs的快速筛查方法。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪

PY-3030D 热裂解进样器

1.2 分析条件

热裂解条件:

裂解炉温度: 200°C_20°C/min_300°C_5°C/min_340°C(1 min)

接口温度: 300°C

GCMS 条件:

色谱柱:SH-Rxi-5Sil MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

柱温程序: 120°C_12°C/min_300°C(10 min)

进样口温度: 300°C

分流比: 50:1

流速控制方式: 恒线速度方式

离子化方式: NCI

线速度: 45.0 cm/s

离子源温度: 150°C

进样方式: 分流进样

色谱质谱接口温度: 320°C

2. 样品前处理

2.1 标准品制备

2.1.1 PVC材质SCCPs固体标准品

准确称取一定质量的空白PVC聚合物溶于四氢呋喃中，配制成50 mg/mL的空白PVC聚合物溶液。

将浓度为100 μg/mL SCCPs标液 (C₁₀-C₁₃含氯59%)，用环己烷稀释配制成10 μg/mL SCCPs标液。

准确移取10 μL的空白PVC聚合物溶液 (50 mg/mL) 注入样品杯中，移取5 μL浓度为100 μg/mL SCCPs标液，充分混合均匀后室温下干燥，得到浓度为1000 mg/kg SCCPs的PVC材质固体标准品。

准确移取10 μL的空白PVC聚合物溶液 (50 mg/mL) 注入样品杯中，移取5 μL浓度为10 μg/mL SCCPs标液，充分混合均匀后室温下干燥，得到浓度为100 mg/kg SCCPs的PVC材质固体标准品。

2.2.2 PVC材质MCCPs固体标准品

准确称取一定质量的空白PVC聚合物溶于四氢呋喃中，配制成50 mg/mL的空白PVC聚合物溶液。

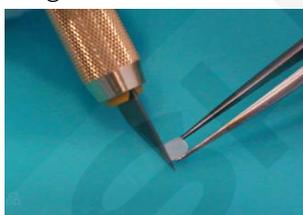
将浓度为100 μg/mL MCCPs标液 (C₁₄-C₁₇含氯55%)，用环己烷稀释配制成10 μg/mL MCCPs标液。

准确移取10 μL的空白PVC聚合物溶液 (50 mg/mL) 注入样品杯中，移取5 μL浓度为100 μg/mL MCCPs标液，充分混合均匀后室温下干燥，得到浓度为1000 mg/kg MCCPs的PVC材质固体标准品。

准确移取10 μL的空白PVC聚合物溶液 (50 mg/mL) 注入样品杯中，移取5 μL浓度为10 μg/mL MCCPs标液，充分混合均匀后室温下干燥，得到浓度为100 mg/kg MCCPs的PVC材质固体标准品。

2.2 样品制备

称取约0.5 mg的样品至样品杯中，填充少量石英棉后上机分析。



切取适量样品



放入样品杯中称重后待测

3. 结果与讨论

3.1 SCCPs 与 MCCPs 固体标准品色谱图

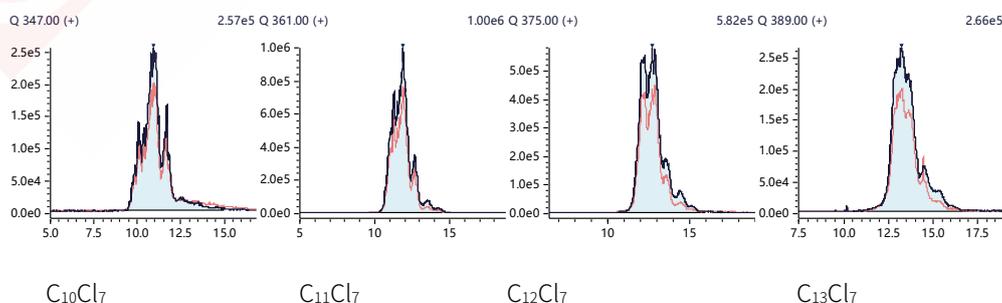


图 1. SCCPs 标准品质量色谱图 (1000 mg/kg)

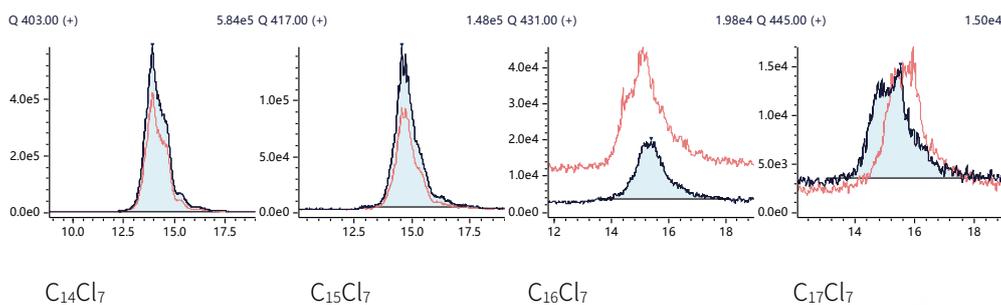


图 2. MCCPs 标准品质量色谱图 (1000 mg/kg)

表 1. SCCPs 与 MCCPs 信息

化合物名称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	
SCCPs	C ₁₀ Cl ₇	10.921	347	349
	C ₁₁ Cl ₇	11.873	361	363
	C ₁₂ Cl ₇	12.708	375	377
	C ₁₃ Cl ₇	13.240	389	391
MCCPs	C ₁₄ Cl ₇	13.923	403	405
	C ₁₅ Cl ₇	14.566	417	419
	C ₁₆ Cl ₇	15.175	431	433
	C ₁₇ Cl ₇	15.503	445	447

3.2 重复性实验

分别取浓度为100和1000 mg/kg PVC材质的SCCPs和MCCPs固体标准品，连续进样5次，考察仪器的重复性，测试结果见表2。

表2. SCCPs与MCCPs重复性结果

No.	化合物名称	浓度 (mg/kg)	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	RSD (%)
1	SCCPs	100	19776254	19758985	17855339	17775876	17425026	6.2
		1000	165042286	157215123	156192785	158006715	161104292	2.3
2	MCCPs	100	5027768	5748380	5200396	5960177	5666744	7.1
		1000	48836950	51846439	51283949	49168507	51448723	2.8

3.3 样品测试

取两份塑料样品进行检测，样品塑料#1SCCPs与MCCPs均未检测到，样品塑料#2这两种物质均有检出，检测结果如表3所示，样品谱图如图3与图4所示。

表 3. 样品中 SCCPs 与 MCCPs 测定结果

样品名称	SCCPs 浓度 (mg/kg)	MCCPs 浓度 (mg/kg)
塑料#1	N.D.	N.D.
塑料#2	10786	1412

注：N.D.表示未检出

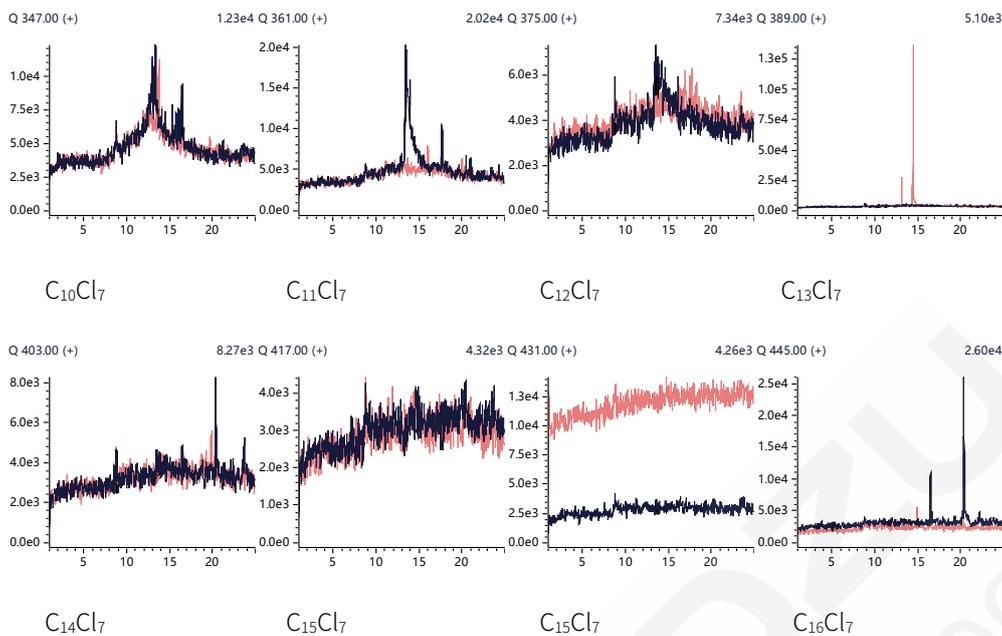


图3. 塑料#1样品检测谱图

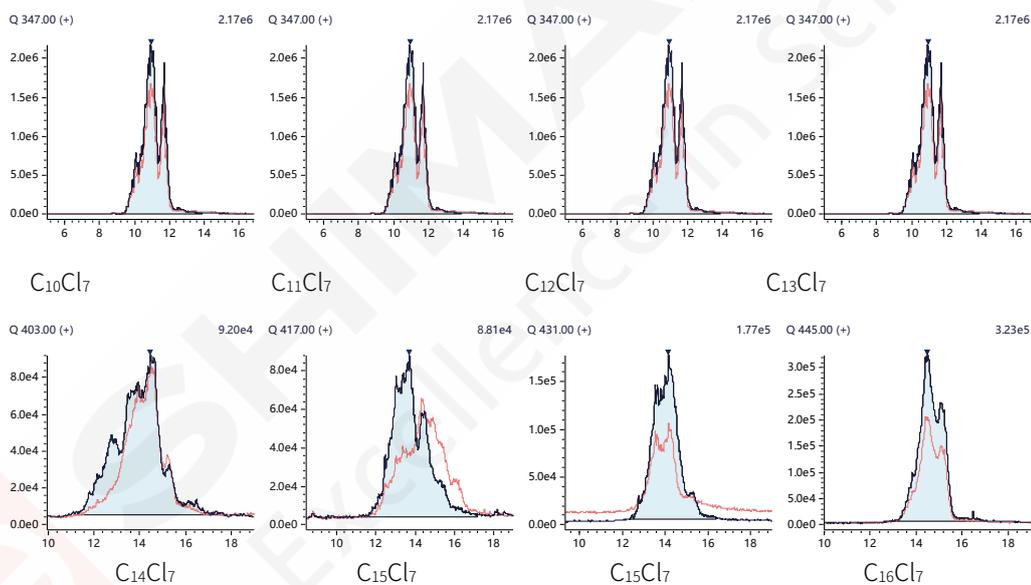


图4. 塑料#2样品检测谱图

4. 结论

本文利用 PY-3030D+GCMS-QP2020 NX, 建立了 NCI 负化学源测定塑料中短链氯化石蜡 (SCCPs) 与中链氯化石蜡 (MCCPs) 的快速检测方法。取浓度分别为 1000 mg/kg 的 SCCPs 与 MCCPs 固体标准品, 连续进样 5 次, 峰面积 RSD 分别为 2.3%和 2.8%, 取浓度分别为 100 mg/kg 的 SCCPs 与 MCCPs 固体标准品, 连续进样 5 次, 峰面积 RSD 分别为 6.2%和 7.1%。该方法不需繁琐费时的前处理, 操作简单, 可以作为电子电气设备的塑料材料中 SCCPs 与 MCCPs 的快速筛查方法。

3.2 精确定量分析

3.2.1 有害元素分析

电感耦合等离子体质谱法检测电子电气材料中有害金属元素

摘要: 本文参考标准 IEC-62321 《电子电气产品中限用的六种物质（铅、镉、汞、六价铬、多溴联苯、多溴二苯醚）浓度的测定程序》和 GB/T 39560.5-2021 国标方法，使用硝酸体系消解塑料样品，建立了使用岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定电子电气材料中有害重金属的方法。该方法灵敏度高、定量准确、精密度好，可满足电子电气材料塑料中有害元素分析的需求。

关键词: 电子电气材料 有害元素 ICPMS-2030

电子电气工业技术的飞速发展，伴随而来的电子电气废弃物及能源耗竭问题也越来越严重。在欧盟连续出台 WEEE 和 RoHS 指令后，中国工信部、发改委、科技部等 8 部门联合于 2007 年也发布了《电子信息产品污染控制管理办法》（业内称为“中国 RoHS”），且随后更名为《电气电子产品有害物质限制使用管理办法》，将适用范围从电子信息产品扩大到电子电气产品。这些指令中都明确规定了有害元素铅、镉等的限值要求，有些元素如砷等虽未列入 RoHS 指令中，但也列入到日本、美国、欧盟共同起草的 JIG (Joint Industry Guideline) 采购指南中进行严格控制。

塑料具有着良好的可塑性和流动性，并且电绝缘、消声性能卓越，作为一种原材料，广泛应用在电子电气产品、儿童玩具等的生产中。其有害金属如果含量超标，会对环境和人体健康造成永久性的影响和伤害。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)用于电子电气材料中有害元素的分析，具有灵敏度高、分析速度快、抗干扰能力强等优点。

本文使用硝酸体系微波消解塑料样品，使用岛津 ICPMS-2030 测定了砷、镉、铬、铅和锑等元素的含量，并通过有证标物 EC681K 和样品加标的方式对方法进行验证。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用硝酸为电子级试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品前处理

准确称取 0.2 g 样品（精确至 0.0002 g）于微波消解罐中，加入 6 mL 硝酸，密闭消解罐，放入微波消解系统中，设置微波消解系统的消解条件（见表 1），进行试样的消解。消解完成待消解罐冷却至室温后，将其移至通风橱内，缓缓摇动消解罐，至棕色气体挥发完全，用水少量多次洗涤消解罐并将消解液转移至 100 mL 容量瓶中，去离子水定容至刻度，摇匀，待测。

表1. 微波消解温度控制程序

步骤	时间 (min)	温度 (°C)
升温1	10	180
升温2	5	220
升温3	30	220
降温4	---	---

1.4 仪器参数

等离子体参数:

高频功率: 1.2 kW

辅助气流速: 1.1 L/min

炬管类型: Mini

雾化室: 旋流

采样深度: 5.0 mm

碰撞池参数:

碰撞气种类: He

池电压: -21 V

等离子体气流速: 8.0 L/min

载气流速: 0.7 L/min

雾化器类型: 同心

雾室温度: 5°C

高频频率: 27.12 MHz

碰撞气流速: 8.0 mL/min

能量过滤器电压: 7.0 V

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 5% HNO₃ 的 As、Cd、Cr、Pb 和 Sb 混合系列标准溶液于 50 mL 容量瓶中, 配制浓度如表 2 所示。内标元素 Ge、In 和 Bi 在线添加, 浓度均为 500 µg/L。

表 2. 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度 (µg/L)					
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
As	75	0.00	10	50	100	250	500
Cd	111	0.00	10	50	100	250	500
Cr	53	0.00	20	100	200	500	1000
Pb	206+207+208	0.00	10	50	100	250	500
Sb	121	0.00	10	50	100	250	--

2.2 部分标准曲线如下:

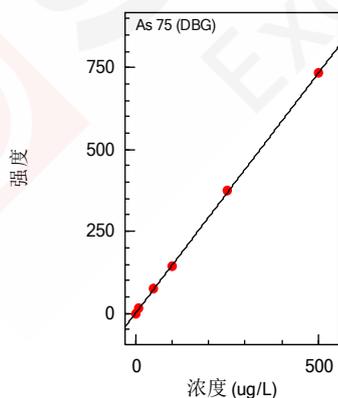


图 1. As 元素的标准曲线 $r=0.99992$

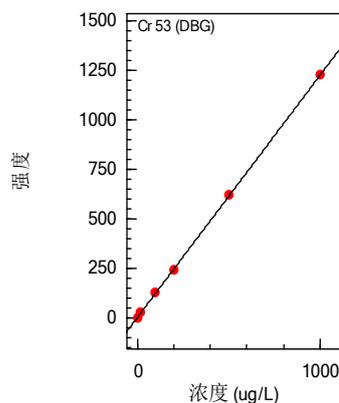


图 2. Cr 元素的标准曲线 $r=0.99993$

2.3 部分元素质量轮廓图

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞, 可以有效地消除干扰。当分析结果异

常，需要经验去识别甄选时，岛津LabSolutions ICPMS软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，对结果做出“Best”，“Good”和“NG”的判断，并给出相应的诊断依据，可大大提高分析效率并保证分析结果的准确性。

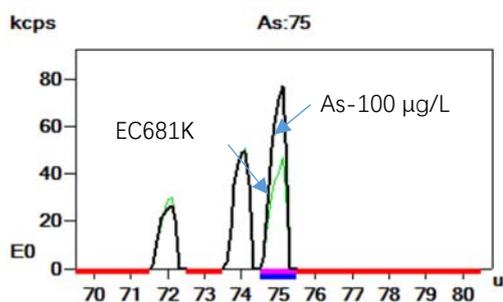


图 3. As 元素质量轮廓图

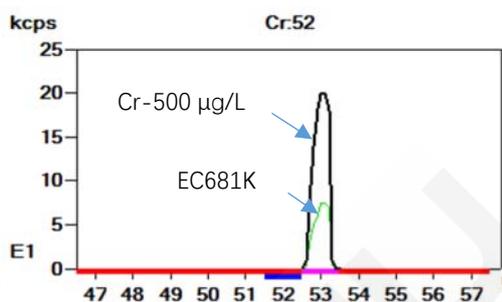


图 4. Cr 元素质量轮廓图

2.4 样品分析及检出限

使用 ICPMS-2030 的碰撞模式直接测定电子电气材料塑料和有证标准物质绿色塑料粒 EC681K 中的砷、镉、铬、铅和锑元素含量。对曲线空白的分析元素进行 11 次测定，软件中设置[显示定量下限]，标准曲线自动计算各元素的仪器检出限 (3σ)，根据样品前处理方法换算成相应的方法检出限。并对未知样品进行加标回收实验验证方法准确性，实验结果见表 3 和表 4。

表 3. 有证标准物质 EC681K 分析结果

元素	校正内标	方法检出限 (mg/Kg)	标准值 (mg/Kg)	测定结果 (mg/Kg)	RSD(%) (n=7)
As	^{74}Ge	0.02	29.1 ± 1.8	30.2	0.77
Cd	^{115}In	0.01	137 ± 4	137	0.24
Cr	^{72}Ge	0.16	100 ± 5	98.7	1.12
Pb	^{209}Bi	0.01	98 ± 6	92.8	0.97
Sb	^{115}In	0.02	99 ± 6	101	0.56

表 4. 未知样品加标回收率实验结果

元素	校正内标	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	样品含量 (mg/Kg)	RSD(%) (n=7)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标后结果 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
As	^{74}Ge	83.7	41.8	0.85	100	178	94
Cd	^{115}In	58.2	29.1	1.45	100	153	95
Cr	^{72}Ge	213	106	1.41	200	427	107
Pb	^{209}Bi	70.1	35.1	1.36	100	172	102
Sb	^{115}In	68.9	34.4	1.47	100	161	92

3. 结论

采用硝酸体系微波消解塑料样品，ICP-MS 法测定了绿色塑料粒 EC681K 标准物质中的砷、镉、铬、铅和锑等有害元素的含量。实验结果表明，各元素线性关系良好的，相关系数均大于 0.9997，方法检出限低，精密度良好 ($\text{RSD} \leq 1.47\%$)，准确度高，有证标物分析结果与标准值相吻合，未知样品加标回收率在 92%-107% 之间。该方法前处理操作简单，适用于电子电气材料塑料中铅和镉等元素含量的分析。

电感耦合等离子体发射光谱法测定电子电气产品中铅、汞、镉含量

摘要：参考 GB/T 39560.5-2021 国标方法，采用微波消解的前处理方式，电感耦合等离子体发射光谱测定了电子电器产品中的铅、镉、汞含量，实验结果表明，这三个元素在 0~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内有良好的线性关系，相关系数均大于 0.998，铅、镉、汞的检出限分别是 1.9 $\mu\text{g/L}$ 、0.19 $\mu\text{g/L}$ 、0.7 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率在 90.5~96.3%之间，该方法具有灵敏度高，测定快速的特点，可以满足电子电器产品中金属元素限值的要求。

关键词：ICP-AES 电子电器产品 铅 镉 汞

电子电器产品在生产过程中大量使用的焊锡、包装箱印刷的油墨等都含有铅镉等有害重金属。铅会引起慢性神经中毒症状；镉在人体的肾脏和肝脏中蓄积，造成积累性中毒，可使骨骼疼痛、骨折，甚至引发癌症；汞对人的神经系统、肾、肝脏都会有严重破坏。欧盟于2006年7月1日起开始实施RoHS，对使用或含有重金属以及多溴二苯醚PBDE，多溴联苯PBB等阻燃剂的电子电器产品将不允许进入欧盟市场。欧盟议会和欧盟理事会颁布了关于在电子电气设备中限制使用某些有害物质的2011/65/EU指令，指令条款中禁止的物质及其在均质材料中最高含量不得超过以下限值：Pb (0.1%)、Hg (0.1%)、Cd (0.01%)、Cr⁶⁺ (0.1%)。而欧盟是中国机电产品出口的主要市场，所以对于电子电器产品中有害金属元素的测定显得尤为重要。

本文参考GB/T 39560.5-2021国标方法，使用微波消解，测试了电子电气产品中的铅、镉、汞含量。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

1.2 样品制备

准确称取混匀试样 0.5 g 于聚四氟乙烯微波消解罐中，然后加入 6 mL 优级纯的硝酸，2 mL 优级纯盐酸，1 mL 双氧水，进行微波消解。冷却，将消解液转移至 50 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度。将消解液过滤后上机测试。同时做加标回收率及空白实验。

2. 结果与讨论

2.1 仪器参数

仪器工作条件见表 1。

表 1. 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	等离子气流速 (L/min)	辅助气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频功率 (kW)	曝光时间 (s)
轴向	同心	微型	旋流	14	1.2	0.7	1.2	40

2.2 标准曲线的制作

各标准点浓度如下表 2 所示。

表 2. 各元素标准曲线浓度

元素	标准曲线浓度 (µg/L)			
Pb	0	20	50	100
Cd	0	20	50	100
Hg	0	20	50	100

标准曲线如图1~3所示。

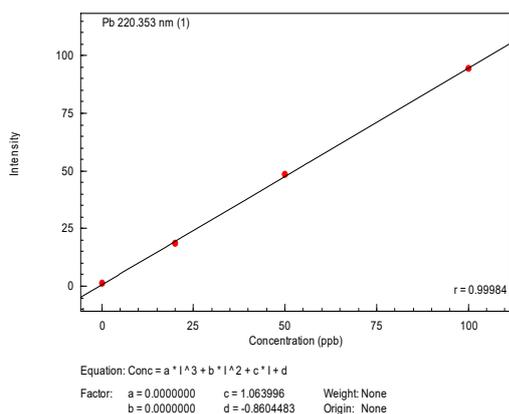


图1. 铅的标准曲线

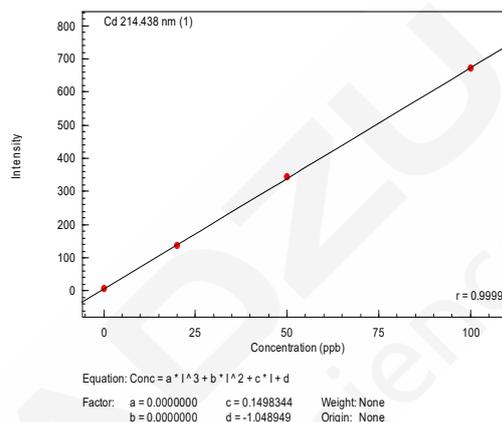


图2. 镉的标准曲线

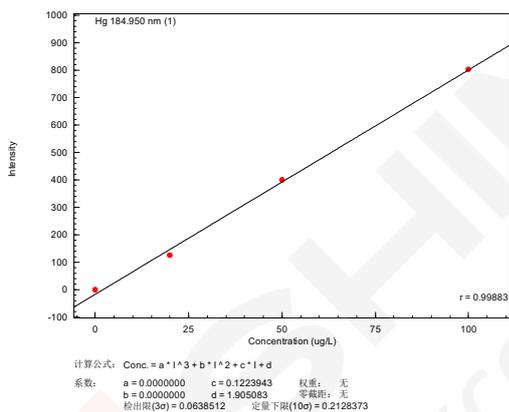


图3. 汞的标准曲线

2.3 谱线轮廓图

各元素的轮廓图如图4~6所示：

Pb 220.353 Best

Cond 1

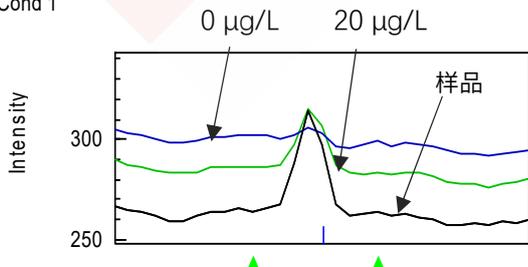


图 4. 铅的谱峰轮廓图

Hg 184.950 Best

条件1

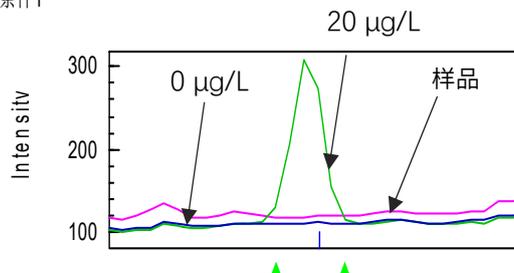


图 5. 汞的谱峰轮廓图

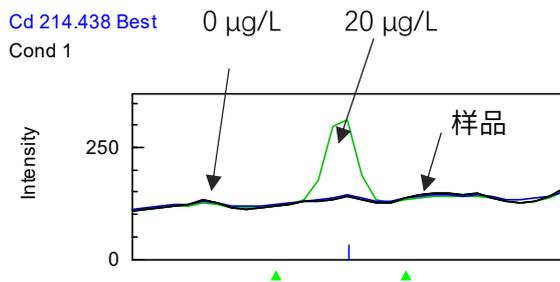


图 6. 镉的谱峰轮廓图

2.4 方法检出限

利用工作曲线对样品空白溶液进行 10 次测定，以 3 倍空白溶液浓度的标准偏差算得铅、镉、锑的仪器检出限分别为 1.9 µg/L、0.19 µg/L、0.7 µg/L。

2.5 样品测定结果及加标回收率

样品测定结果及加标回收率结果见表 3。

表3. 样品测定及加标回收率结果

样品名称	测定元素	测定值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标后测定结果 (µg/L)	回收率 (%)
1#	铅	30.6	40	66.8	90.5
	镉	0.27	10	9.9	96.3
	汞	1.71	40	38.9	93.0

3. 结论

采用微波消解的前处理方式，电感耦合等离子体发射光谱测定了电子电器中的铅、镉、汞含量，实验结果表明，这三个元素在 0~100 µg/L 浓度范围内有良好的线性关系，相关系数均大于 0.998，铅、镉、汞的检出限分别是 1.9 µg/L、0.19 µg/L、0.7 µg/L，加标回收率在 90.5~96.3%之间，该方法具有灵敏度高，测定快速的特点，可以满足电子电气产品中金属元素限值的要求。

电感耦合等离子体发射光谱法测定荧光灯中的汞含量

摘要：参考《GB/T 23113-2017 荧光灯汞含量的测定方法》标准，采用电感耦合等离子体发射光谱法测定了双端型荧光灯中的汞含量。实验结果表明，该方法线性范围宽，线性相关系数为0.99997，精密度高，相对标准偏差小于0.50%，可满足节能减排和重金属污染综合防治“十四五”规划的荧光灯中汞含量的测定要求。

关键词：环境保护 污染 荧光灯 重金属 汞

荧光灯的发光原理决定了灯管中必须含有少量汞蒸气。汞是有毒有害的重金属元素，荧光灯废弃后难以有效回收，汞外泄既污染环境又威胁人体健康。欧美等发达经济体已提出降低荧光灯含汞量的要求。欧盟2010年发布指令规定，从2013年起紧凑型荧光灯（功率小于30瓦）含汞量不得超过2.5毫克；美国相关行业标准中要求紧凑型荧光灯（功率小于25瓦）含汞量不超过4毫克。我国是荧光灯的生产和出口大国，荧光灯行业发展面临减少汞用量的巨大压力。减少生产过程汞排放并逐步降低荧光灯含汞量，是保护环境、维护人体健康的需要，也是促进产业转型升级，实现可持续发展的必然要求。

本文参考《GB/T 23113-2017 荧光灯含汞量检测的样品制备》标准，采用标准加入法消除荧光粉基体干扰，建立了荧光灯中汞含量的测定方法。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津ICPE-9820全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用HNO₃和HCl试剂优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

测量荧光灯中汞的总量，即测量金属态汞、氧化态汞和汞齐的量。以双端型荧光灯为例。

1.3.1 打碎双端型灯管在烧杯中消解汞

- 1) 用刀去掉灯头和焊泥。
- 2) 用挫刀在靠近灯头部位划出铍痕。
- 3) 把灯管一端在厚的塑料袋里打碎，使灯管漏气至大气压压力。
- 4) 用水润湿灯管内部的所有地方，以防打碎灯管时溅出汞和荧光粉。将这些水收集到烧杯里。
- 5) 把灯管的碎片移入烧杯，并用水涮洗塑料袋内部。
- 6) 烧杯中加入约30 mL（1+1）浓度的硝酸。用吸液管冲洗灯管碎片，直到再没有荧光粉从碎片上掉下。在电热板上(或其他加热装置)加热烧杯，保持温度在80°C至少1 h。
- 7) 等样品溶液冷却到室温后，用滤纸过滤，移入100 mL容量瓶中。

1.3.2 双端型荧光灯中汞齐的消解

- 1) 将汞齐放在烧杯中，加入10 mL王水；
- 2) 加热至80°C，保持90 min；

3) 当样品溶液冷却至室温后,用滤纸过滤溶液,并移入 1.3.1 步骤 8 中的 100 mL 容量瓶中。去离子水淋洗滤纸各处,最后向容量瓶中加入 1~2 滴高锰酸钾,定容至刻度作为待测溶液。

1.4 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表 1. 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线配制

为避免荧光粉基质干扰,分别移取 10 mL 待测溶液于 5 个 10 mL 容量瓶中,采用标准加入法配制标准溶液,如表 2。

表 2. 标准加入法标准曲线浓度 (mg/L) 及波长

元素	分析波长 (nm)	SA1	SA2	SA3	SA4	SA5
Hg	194.227	0.00	2.00	3.00	5.00	10.00

注: SA 标准加入法

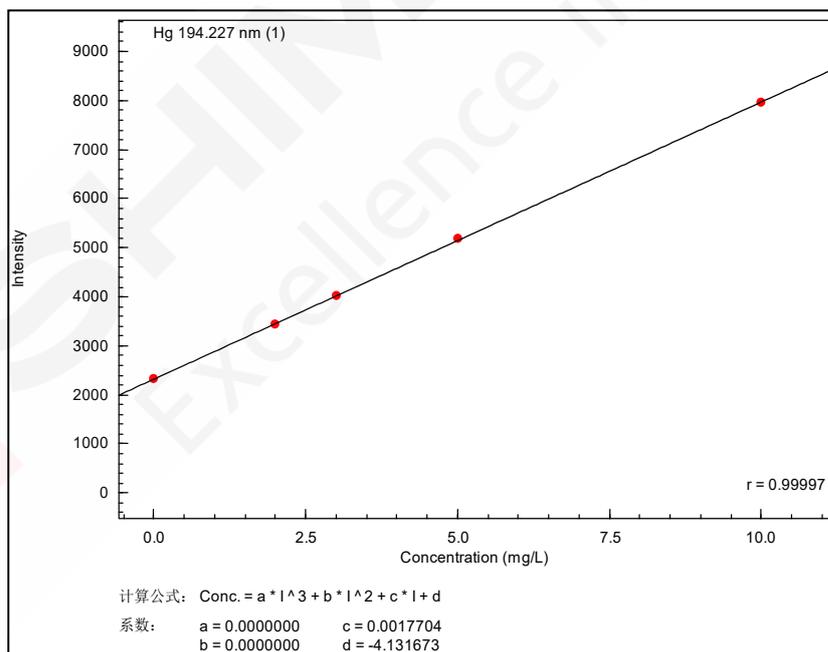


图 1. Hg 元素的标准曲线

2.3 Hg 元素谱峰轮廓图

Hg 194.227 Best
条件1

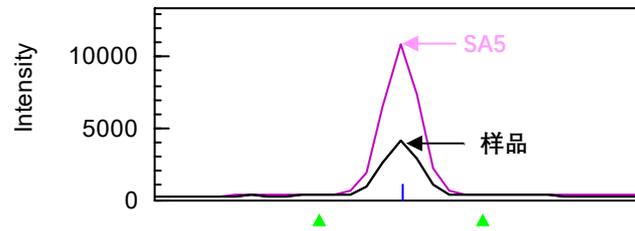


图 2. Hg 元素谱峰轮廓图

2.4 荧光灯样品分析结果

表 3. 荧光灯样品分析结果

元素	样品名称	测定值 (mg/L)	稀释 倍数	测定结果 (mg)	RSD (%)
Hg	双端型荧光灯 1#	4.00	10	4.00	0.19
	双端型荧光灯 2#	5.20	10	5.20	0.31

计算方法： $W = A \times C \times V / 1000$

W: 荧光灯中汞含量(mg); A: 稀释比例;

C: 测试溶液中汞浓度(mg/L) ; V: 测试溶液的体积(mL)。

3. 结论

本文参考《GB/T 23113-2017 荧光灯汞含量的测定方法》标准，采用标准加入法消除荧光粉基体干扰，建立了荧光灯中汞含量的测定方法。实验结果表明，该方法线性范围宽且线性相关系数良好，精密度高，可满足节能减排和重金属污染综合防治“十四五”规划的荧光灯中汞含量的测定要求。

冷原子吸收光谱法测定荧光灯中的汞含量

摘要：参考国家标准《GB/T 23113-2017 荧光灯汞含量的测定方法》，采用冷原子吸收光谱法测定了紧凑型荧光灯中的汞含量。实验结果表明，本方法标准曲线线性良好($r=1.0000$)，检出限低(0.45 ng/mL)，精密度高($RSD \leq 0.69\%$)，可满足节能减排和重金属污染综合防治“十二五”规划的荧光灯中汞含量的测定要求。

关键词：荧光灯 重金属污染 汞 冷原子吸收 原子吸收光谱

荧光灯是放电灯的一种，目前市售的荧光灯内均含有少量的汞元素（其形态为气态汞、液态金属或氧化物、汞齐）。虽然单只荧光灯中汞的含量低至 mg 级，然则全球每年生产的荧光灯数量以十亿计。数量如此巨大的荧光灯废弃后难以有效回收，有毒有害的汞外泄会对环境产生污染，并危害人类健康。有鉴于此，欧美等发达国家和地区均已提出降低荧光灯含汞量的要求。欧盟 2010 年发布指令规定，从 2013 年起紧凑型荧光灯（功率小于 30 瓦）含汞量不得超过 2.5 毫克；美国相关行业标准中要求紧凑型荧光灯（功率小于 25 瓦）含汞量不超过 4 毫克。我国是荧光灯的生产和出口大国，荧光灯行业发展面临减少汞用量的巨大压力。减少生产过程汞排放并逐步降低荧光灯含汞量，是保护环境、维护人体健康的需要，也是促进产业转型升级，实现可持续发展的必然要求。

本文参考国标方法《GB/T 23113-2017 荧光灯含汞量检测的样品制备》，采用冷原子吸收法测定了荧光灯中的汞含量。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 AA-7800 原子吸收光谱仪

岛津冷汞发生器 MVU-1

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液（1+1）浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO_3 和 HCl 均为优级纯试剂，实验所用 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 KMnO_4 为分析纯，实验用水为超纯水。

还原剂：称取 10.0 g 氯化亚锡，用 20 mL 浓盐酸加热溶解，超纯水定容至 100 mL。

回收液：称取 5 g 高锰酸钾（ KMnO_4 ）于 950 mL 的超纯水中，再加入 50 mL 浓硫酸，然后转移至 2 L 的回收瓶中。配制浓度为 5% 的 KMnO_4 水溶液。

1.3 样品的前处理

测量荧光灯中汞的总量，即测量金属态汞、氧化态汞和汞齐的总量。以紧凑型荧光灯为例，参照 GB/T 23113-2017 中“4.4.1.2 自镇流和单端紧凑型荧光灯的冷端制备”和“4.5.2 样品消解 玻璃样品”部分进行样品前处理。当样品溶液冷却至室温后，用滤纸过滤溶液，并移入 100 mL 容量瓶中。去离子水淋洗滤纸各处，最后向容量瓶中加入 1~2 滴浓度为 5% 高锰酸钾水溶液，定容后以 1% 稀硝酸稀释 2000 倍待测。

1.4 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表 1. 仪器工作条件

元素	测定波长 (nm)	通带宽度 (nm)	灯电流 (mA)	点灯方式	原子化器	燃烧器高度 (mm)
Hg	253.7	0.7	4	BGC-D ₂	冷汞发生器	16

2. 结果与讨论

2.1 Hg 元素的标准曲线

如表 2 所述，配制一系列不同浓度的 Hg 标准溶液，采用冷原子吸收光谱法测定各浓度 Hg 标准溶液的吸光度值，以吸光度为纵坐标，浓度为横坐标制作标准曲线（图 1）。

表 2. 标准曲线浓度 (μg/L)

元素	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Hg	0.00	4.00	6.00	10.0	20.0

在 0.0~20.0 ng/mL 的浓度范围内，汞的吸光度与浓度有着良好的线性关系，相关系数为 $r=1.0000$ 。

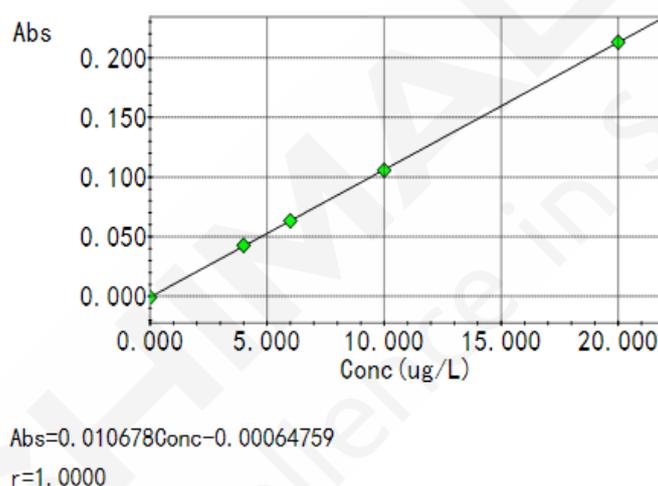


图 1. Hg 元素标准曲线

2.2 汞元素的检出限

按照实验方法，对空白溶液重复测定 11 次，根据 3 倍的标准偏差除以曲线斜率求得汞的检出限。汞的线性方程和检出限结果如表 3 所示。

表 3. 汞的线性方程和检出限

元素	线性方程	相关系数 (r)	检出限 (ng/mL)
Hg	Abs=0.010678Conc-0.00064759	1.0000	0.45

2.3 荧光灯样品分析结果

表 4. 荧光灯样品分析结果

元素	样品名称	测定结果 (ng/mL)	定容体积 (mL)	稀释倍数	样品含量 (mg)	RSD (%)
Hg	紧凑型荧光灯 1#	15.52	100	2000	3.10	0.69
	紧凑型荧光灯 2#	20.49	100	2000	4.10	0.31

计算方法： $W = A \times C \times V / 10^3$ ，其中：

- W: 荧光灯中汞的含量(mg);
A: 稀释倍数;
C: 测试溶液中汞的浓度(ng/mL);
V: 样品消解液定容体积(mL)。

3. 结论

本方法参考国家标准《GB/T 23113-2017 荧光灯含汞量检测的样品制备》，采用冷原子吸收光谱法测定了紧凑型荧光灯中的汞含量。实验结果表明，本方法标准曲线线性良好，检出限低，精密度高，可满足节能减排和重金属污染综合防治“十四五”规划的荧光灯中汞含量的测定要求。



SHIMADZU
Excellence in Science

紫外分光光度法测定电子电气产品中六价铬含量

摘要：本文参考IEC62321《比色法测试聚合物和电子装置中六价铬》标准，使用紫外分光光度法对电子电气产品中六价铬含量进行了测试。实验线性相关系数 $R^2=0.999$ ，回收率90.3%。结果表明，该方法简单方便、可准确测定电子电气产品中六价铬的含量。

关键词：紫外分光光度法 电子电器产品 六价铬

机电产品出口在我国出口中所占比重高达55%，而欧盟是中国机电产品出口的主要市场。由于不少厂商的环保理念和工艺水平落后，RoHS指令使得很多中国机电产品面临欧盟的环保壁垒。

《电子信息产品污染防治管理办法》规定，自2006年7月1日起，列入电子信息产品污染重点防治目录中的电子信息产品中不得含有Pb、Hg、Cd、 Cr^{6+} 、聚合溴化联苯乙醚和聚合含溴化联苯及其他有毒有害物质。欧盟议会和欧盟理事会颁布了关于在电子电气设备中限制使用某些有害物质的2011/65/EU指令，指令条款中禁止的物质及其在均质材料中最高含量不得超过以下限值：Pb (0.1%)、Hg (0.1%)、Cd (0.01%)、 Cr^{6+} (0.1%)。

本文参考 IEC62321《比色法测试聚合物和电子装置中六价铬》标准，使用紫外分光光度法对电子电气产品中六价铬含量进行了测试。结果显示，该方法操作方便，简单易行。

1. 实验部分

1.1 实验原理

样品在碱性提取液中提取。提取液中的 Cr^{6+} 浓度在酸性条件下与二苯卡巴肼反应，生产紫红色络合物，在波长 540 nm 下测量其吸光度，根据标准工作曲线，计算试样中六价铬的含量。

1.2 仪器

岛津 UV-1900 i 紫外分光光度计（配 10 mm 石英比色皿）

水浴加热振荡器

1.3 试剂

- 1) 硝酸 ($\rho=1.4$ g/mL, 优级纯); 碳酸钠; 氢氧化钠; 磷酸盐缓冲液 (pH=7); 铬酸铅; 丙酮;
- 2) 消解溶液; 在1 L容量瓶中用水溶解20.2 g NaOH和30.0 g Na_2CO_3 并稀释至刻度。储存在25°C的密闭聚乙烯瓶中，且每月重新配置。使用前检测其pH (pH>11.5)。
- 3) 六价铬标准溶液：用水稀释六价铬储备液至5 mg/L。
- 4) 硫酸，10% (v/v);
- 5) 二苯卡巴肼溶液：用50 mL丙酮溶解250 mg二苯卡巴肼。储存在棕色瓶中。使用前，检测溶液变色情况。如果溶液褪色，重新配制。

1.4 样品制备

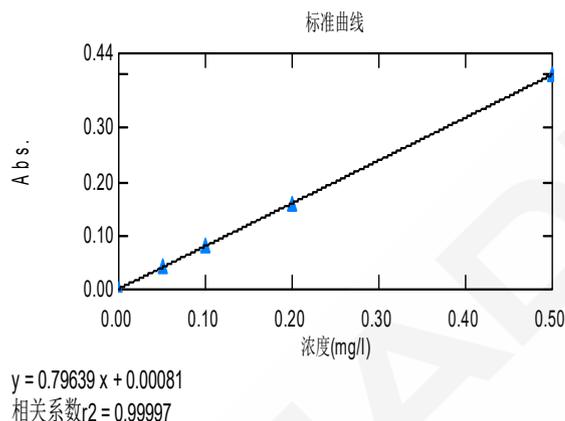
准确称取 1.0571 g 样品置于干净的消解容器中，加入 50 mL 消解液。持续震荡，水浴加热至 90°C，保持 3 h，3 h 后持续震荡下，冷却至室温。通过 0.45 μ m 滤膜过滤。消解容器冲洗溶液一并加入过滤器，转移到 100 mL 容量瓶中，逐滴加入 HNO_3 ，调节溶液 pH 至 7.5 ± 0.5 ，纯水定容。取 15 mL 溶液至 20 mL 容量瓶，缓慢加入 10% H_2SO_4 并调节溶液 pH 至 2.5 ± 0.5 ，纯水定容。定量转移 20 mL 溶液至 25 mL 容量瓶，

加 2.0 mL 二苯卡巴肼溶液，纯水定容。颠倒几次以混合并放置 5~10 min，以充分显色。转移适量溶液至 1 cm 比色皿，以零点作为比色时的参比液。于波长 540 nm 处测定吸光度。

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线

分别取六价铬标准使用液 0、0.25、0.50、1.00、2.50 mL 标准使用液纯水定容至 25 mL 比色管中（分别相当于 0.00、0.05、0.10、0.20、0.50 mg/L 的六价铬）。加 2.0 mL 二苯卡巴肼溶液，纯水定容。以零点作为比色时的参比液。用 1 cm 比色皿于波长 540 nm 处测定吸光度。



2.2 样品测定结果

样品按以下公式进行计算

$$C(\text{mg/g}) = [(C_1 - C_2) \times V_2 \times V] / (V_1 \times M)$$

M: 样品质量, g; C: 样品含量, mg/g; C₁: 样品测定浓度, mg/L; C₂: 空白测定浓度, mg/L;
V: 定容体积, mL; V₁: 分取体积, mL; V₂: 分取体积, mL

表 1. 样品测定结果

称样量 (g)	定容体积 (mL)	测定值 (mg/L)	含量 (mg/Kg)
1.06	100	0.025	1.81

2.3 加标回收实验

取 1.0128 g 样品加 5 mg/L 的标液 0.5 mL，按照样品前处理方式进行，结果如表 2。

表 2. 加标回收率测试结果

称样量(g)	加标量(mg/L)	测定值(mg/L)	回收率(%)
1.01	0.1	0.114	90.3

2.4 方法检出限

在选定实验条件下对样品空白连续测定 10 次，计算方法检出限为 0.026 mg/Kg。

3. 结论

本文使用紫外分光光度法对电子电气产品中六价铬含量进行了测试。实验线性良好，回收率高，结果表明该方法简单方便、可快速测定电子电气产品中六价铬含量。

3.2.2 溴代阻燃剂、邻苯二甲酸酯 和中链氯化石蜡分析

气相色谱质谱联用法检测电子电气产品中多溴联苯和多溴联苯醚含量

摘要: 本文采用岛津GCMS-QP2020 NX气质联用仪建立了电子电气产品中多溴联苯和多溴联苯醚的检测方法。在50~1200 µg/L 浓度范围内,各化合物线性良好,相关系数均在0.995以上,检出限在0.04~2.13 µg/L之间;取浓度为100 µg/L的标准溶液连续进样5次,各化合物峰面积的相对标准偏差均小于6%,精密度高。本方法操作简单,分析速度快,适用于电子电气产品中多溴联苯和多溴联苯醚的检测。

关键词: 气相色谱质谱联用仪 电子电气产品 多溴联苯 多溴联苯醚

多溴联苯(PBBs)、多溴联苯醚(PBDEs)是一种广泛使用的溴代阻燃剂,被广泛应用于各类电子电器产品中。该阻燃剂在自然环境中很难分解,可通过食物链在动物和人体内积聚,对环境和人体造成严重影响。

本文参考 GB/T39560.6-2020《电子电气产品中某些物质的测定第6部分 气相色谱-质谱仪(GCMS)测定聚合物中的多溴联苯和多溴二苯醚》标准,利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪建立了电子电气产品中的多溴联苯、多溴联苯醚的检测方法。方法线性关系及重复性好,可供相关人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪

1.2 色谱条件

色谱柱: Rxi-5 HT, 15 m × 0.25 mm × 0.1 µm

色谱柱温度: 110°C(2 min)_40°C/min_250°C_10°C/min_300°C(2 min)_40°C/min_325°C(5 min)

进样口温度: 280°C

色谱柱流量: 2 mL/min

进样方式: 不分流进样 (1 min)

进样量: 1 µL

离子源温度: 230°C

色谱-质谱接口温度: 290°C

采集方式: SIM 方式, 选择离子见表 1。

1.3 样品制备

准确称取粉碎均匀的样品 0.1 g, 加入一定量的标记物和 60 mL 甲苯索氏提取 6 h, 浓缩至 5 mL 左右, 甲苯定容至 10 mL。过滤, 取 1 mL 滤液加入内标物, 上机测试。

2. 结果与讨论

2.1 标准色谱图

20种多溴联苯、多溴联苯醚、标记物和内标物标准溶液色谱图见图2, 各化合物具体信息详见表1。

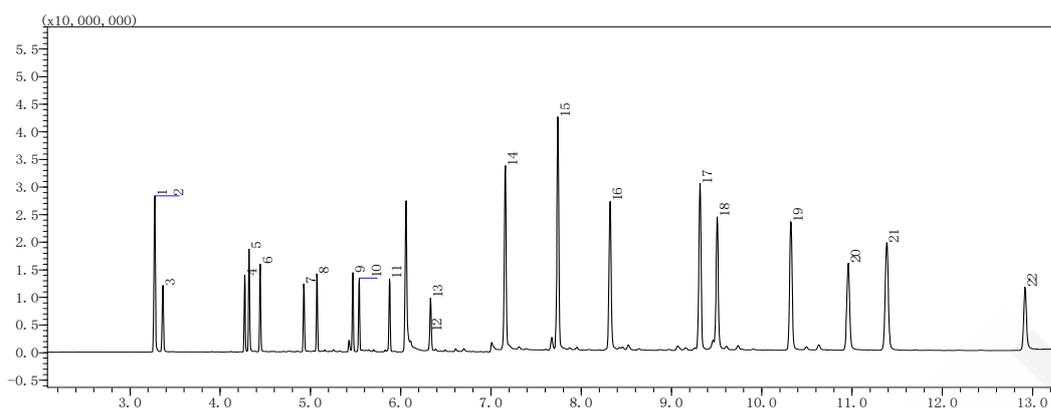


图 1. 20 种多溴联苯、多溴联苯醚、标记物及内标物色谱图 (浓度 1.2 mg/L)

表 1. 化合物信息

No.	中文名称	英文简称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	一溴联苯	Mono-BB	92-66-0	3.260	152	232、234
2	一溴联苯醚	Mono-BDE	6876-00-2	3.273	141	248、250
3	4,4'-二溴八氟联苯 (标记物)	DBOFB	10386-84-2	3.364	456	296、457
4	二溴联苯醚	Di-BDE	83694-71-7	4.271	168	326、328
5	二溴联苯	Di-BB	92-86-4	4.320	152	312、310
6	三溴联苯	Tri-BB	59080-34-1	4.443	392	390、231
7	三溴联苯醚	Tri-BDE	41318-75-6	4.926	246	248、408
8	四溴联苯	Tetra-BB	59080-37-4	5.072	310	308、470
9	五溴联苯	Penta-BB	59080-39-6	5.469	550	388、390
10	四溴联苯醚	Tetra-BDE	189084-61-5	5.538	326	486、488
11	六溴联苯	Hex-BB	59261-08-4	5.876	628	626、468
12	十氯联苯 (内标)	PCB-209	2051-24-3	6.318	498	500、428
13	五溴联苯醚	Penta-BDE	182346-21-0	6.331	406	404、564
14	六溴联苯醚	Hex-BDE	182677-30-1	7.158	486	643、482
15	七溴联苯	Hepta-BB	67733-52-2	7.740	708	627、629
16	七溴联苯醚	Hepta-BDE	189084-68-2	8.319	562	564、724
17	八溴联苯	Octa-BB	67889-00-3	9.315	786	704、707
18	八溴联苯醚	Octa-BDE	446255-56-7	9.505	642	801、640
19	九溴联苯	Nona-BB	69278-62-2	10.321	863	705、703
20	九溴联苯醚	Nona-BDE	63387-28-0	10.958	719	721、880
21	十溴联苯	Deca-BB	13654-09-6	11.384	943	783、785
22	十溴联苯醚	Deca-BDE	1163-19-5	12.916	799	797、959

2.2 标准曲线

用甲苯将多溴联苯、多溴联苯醚标液稀释成浓度分别为 50、100、300、600 和 1200 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液。各浓度点含内标物十氯联苯浓度为 300 $\mu\text{g/L}$ 。以内标法建立标准曲线，部分化合物标准曲线及质量色谱图如图 2、图 3 所示。根据 50 $\mu\text{g/L}$ 标样数据，以 3 倍信噪比计算出各化合物检出限。各化合物线性相关系数和检出限见表 2 所示。

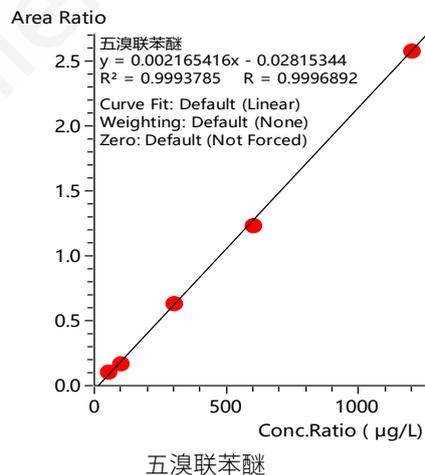
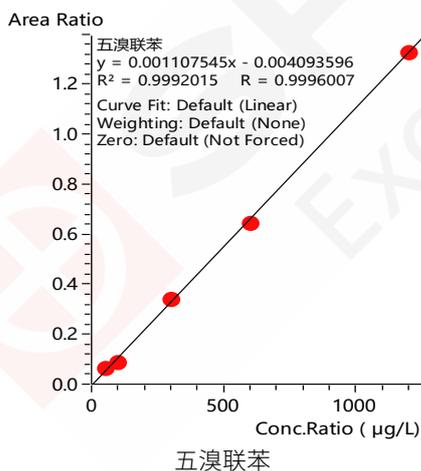
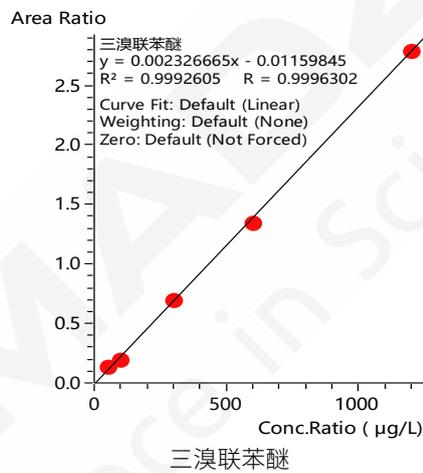
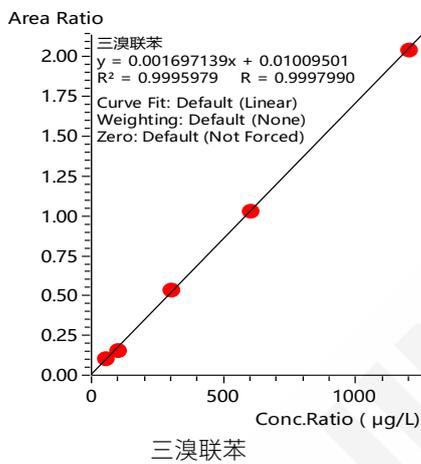
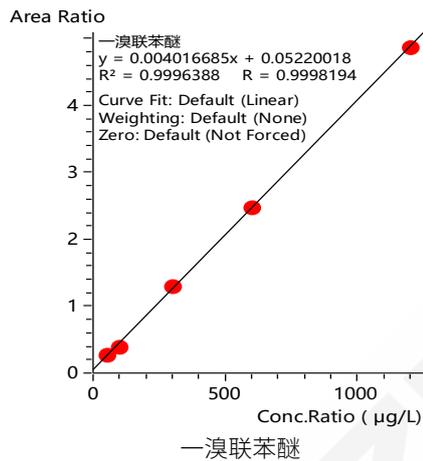
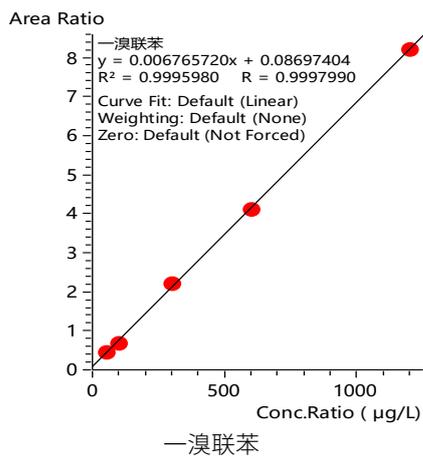


图 2. 部分化合物标准曲线

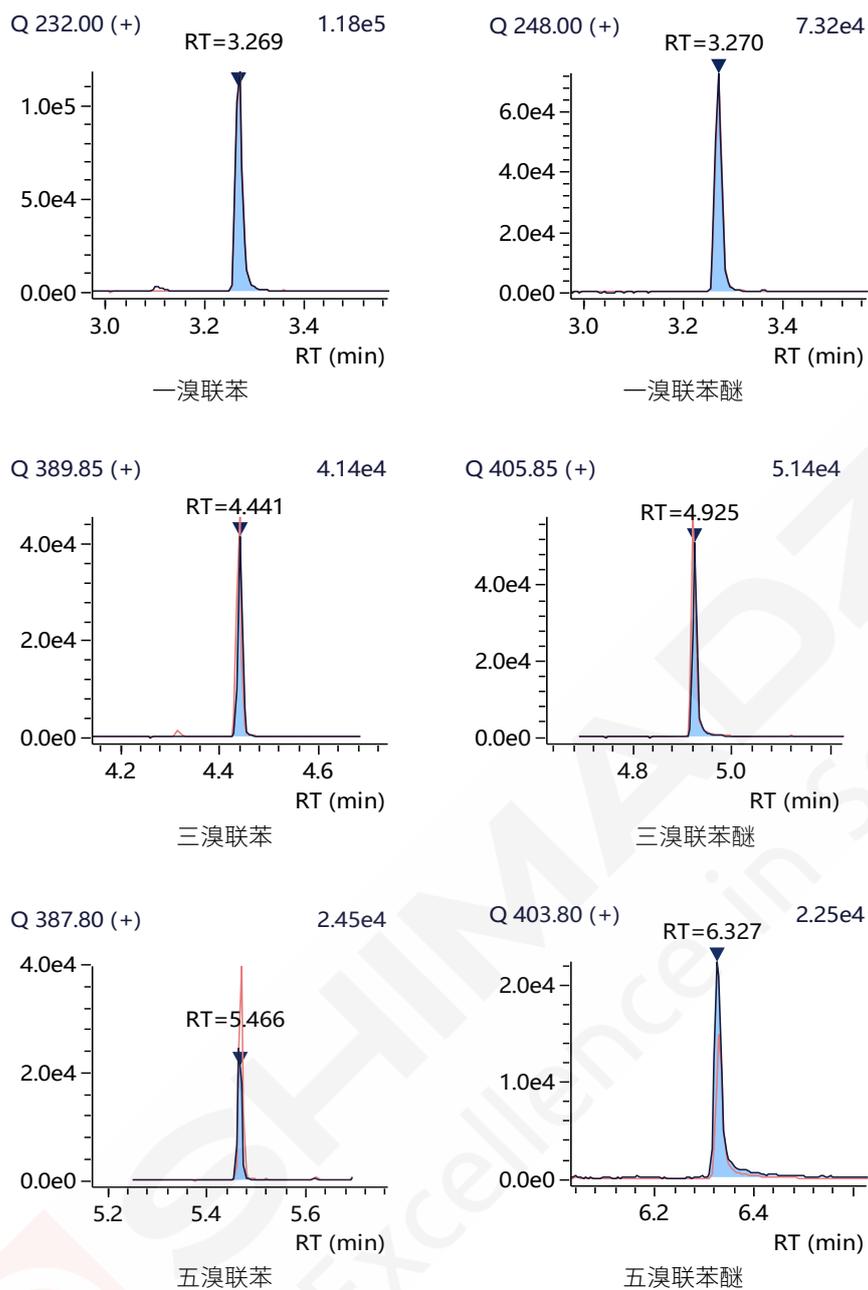


图 3. 部分化合物质量色谱图 (浓度 50 $\mu\text{g/L}$)

表 2. 各化合物线性相关系数、峰面积 RSD、检出限及回收率

No.	化合物名称	相关系数 (R)	峰面积 RSD (%, n=5)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 (%, n=3)
1	一溴联苯	0.9997	3.6	0.11	86.9
2	二溴联苯	0.9998	4.1	0.05	84.6
3	三溴联苯	0.9997	2.6	0.10	83.6
4	四溴联苯	0.9997	4.3	0.22	83.1
5	五溴联苯	0.9996	2.1	0.83	82.7
6	六溴联苯	0.9996	2.1	0.04	84.7
7	七溴联苯	0.9995	5.0	0.54	75.8
8	八溴联苯	0.9990	2.1	1.12	72.0

9	九溴联苯	0.9992	2.7	0.71	70.9
10	十溴联苯	0.9989	3.1	0.91	67.4
11	一溴联苯醚	0.9998	3.8	0.07	87.4
12	二溴联苯醚	0.9997	3.0	0.12	83.8
13	三溴联苯醚	0.9996	2.9	0.06	84.2
14	四溴联苯醚	0.9996	4.4	0.18	85.3
15	五溴联苯醚	0.9996	5.9	0.70	76.7
16	六溴联苯醚	0.9993	5.2	0.51	73.1
17	七溴联苯醚	0.9995	5.9	0.67	73.1
18	八溴联苯醚	0.9989	5.4	0.30	69.3
19	九溴联苯醚	0.9988	4.5	1.25	69.7
20	十溴联苯醚	0.9991	4.1	2.13	75.5
21	4,4'-二溴八氟联苯	0.9998	2.9	0.06	86.6

2.3 重复性实验

取浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液，连续进样 5 次，考察重复性，测定结果如表 2 所示。

2.4 实际样品分析与回收率测试

将多溴联苯及多溴联苯醚标准溶液添加到空白样品中，样品加标浓度为 20 mg/kg ，按照样品前处理方法制备，分别平行制样 3 次。回收率结果见表 2。

实际样品色谱图见图 4。该样品未检测出以上 20 种多溴联苯及多溴联苯醚。

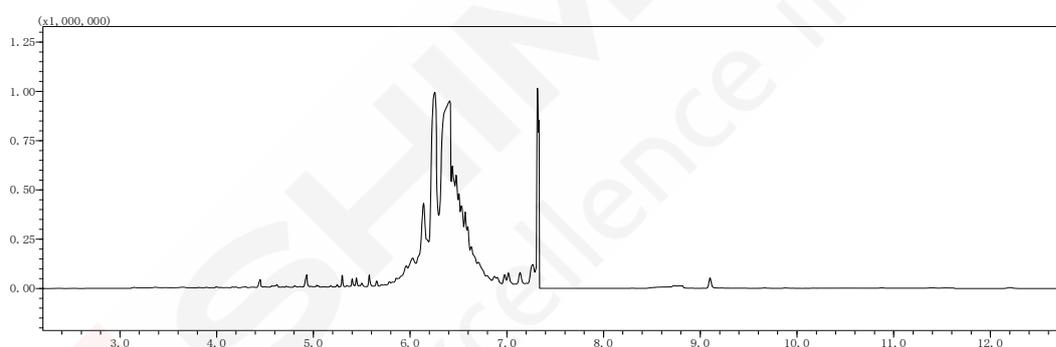


图 4. 某电子产品色谱图

3. 结论

本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了多溴联苯和多溴联苯醚的检测方法。结果表明，在 50~1200 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内，各化合物线性良好，检出限在 0.04 ~2.13 $\mu\text{g/L}$ 之间。取浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液重复进样 5 次，各化合物峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 均小于 6%。采用空白样品，样品加标浓度为 20 mg/kg 时，平均回收率在 67%~88%之间。结果表明，本方法适用于电子电气产品中多溴联苯和多溴联苯醚的检测。

气相色谱质谱联用法检测电子电气产品中 16 种邻苯二甲酸酯含量

摘要： 塑料样品经三氯甲烷索氏提取、硅胶柱净化、浓缩定容后，用气相色谱质谱联用法对其中的16种邻苯二甲酸酯进行定性和定量分析。

关键词： 塑料 气相色谱质谱联用法 邻苯二甲酸酯

邻苯二甲酸酯类物质(简称PAEs)是一类环境激素，动物实验表明其对人类和动物有雌性激素效应，可以引起内分泌失调，使之出现生殖系统病变。因此，对塑料制品中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量进行有效地分析检测，建立快速、灵敏、准确的分析方法有着重要意义。

本文利用岛津GCMS-QP2020 NX对塑料样品中的16种邻苯二甲酸酯进行分析，分离度、线性关系及重复性好。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津GCMS-QP2020 NX气质联用仪

1.2 色谱条件

色谱柱：SH-Rxi-5 Sil MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

柱温程序：90°C(1 min)_15°C/min_210°C(2 min)_5°C/min_240°C(2 min)_20°C/min_300°C(5 min)

进样口温度：280°C

离子源温度：250°C

恒线速度：39.0 cm/sec

接口温度：300°C

进样方式：不分流进样 (1 min)

采集方式：SIM方式，选择离子见表1

进样量：1 μL

1.3 样品制备

准确称取粉碎均匀 1.0 g 试样，加入 200 mL 三氯甲烷，索氏提取 8 小时，浓缩至 5 mL，经玻璃硅胶层析柱净化，浓缩定容至 10 mL，过 0.45 μm 有机滤膜后上机测试。

2. 结果与讨论

2.1 邻苯二甲酸酯标准溶液色谱图

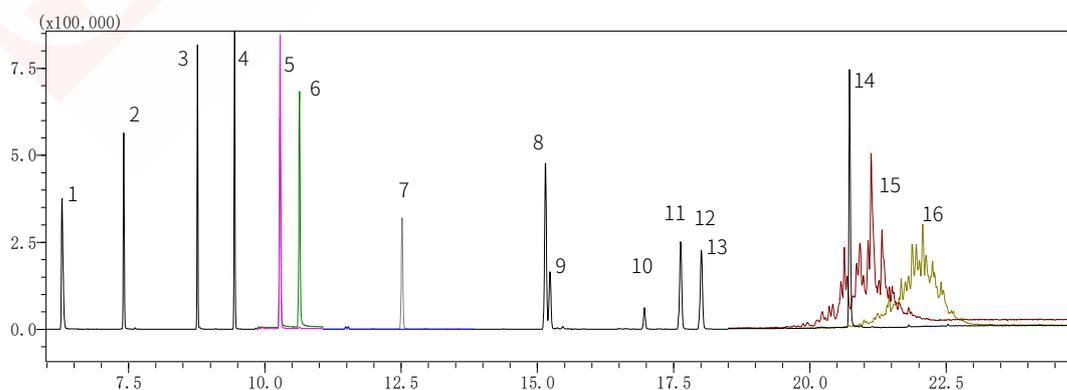


图 1. 16 种邻苯二甲酸酯标准品色谱图

表 1. 16 种邻苯二甲酸酯化合物信息

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	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	131-11-3	6.282	163	194、135
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	84-66-2	7.411	149	177、121
3	邻苯二甲酸二丙酯	DPRP	131-16-8	8.765	149	191、209
4	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	84-69-5	9.445	149	167、205
5	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-74-2	10.281	149	205、223
6	邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯	DMEP	117-82-8	10.637	59	104、149
7	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	131-18-0	12.519	149	219、237
8	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	84-75-3	15.149	149	251、233
9	邻苯二甲酸二丁苄酯	BBP	85-68-7	15.231	91	149、206
10	邻苯二甲酸二(2-丁氧基乙基)酯	DBEP	117-83-9	16.965	149	176、193
11	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	84-61-7	17.629	149	249、104
12	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	DEHP	117-81-7	18.009	149	167、279
13	邻苯二甲酸二苯酯	DPhP	84-62-8	18.026	225	77、153
14	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	117-84-0	20.730	279	167、261
15	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	68515-48-0	21.127	293	127、149
16	邻苯二甲酸二异酯	DIDP	26761-40-0	22.071	307	141、149

2.2 标准曲线和检出限

分别配制浓度为0.1、0.5、1.0、2.0、5.0 mg/L (其中DINP、DIDP浓度为 0.4、2.0、4.0、8.0、20 mg/L) 的16种PAEs混合标准溶液, 经GCMS分析, 得到16种PAEs标准曲线, 部分PAEs化合物标准曲线如图2所示。根据0.1 mg/L标样数据, 以3倍信噪比计算16种PAEs检出限, 各化合物检出限以及标准曲线信息如表2所示。

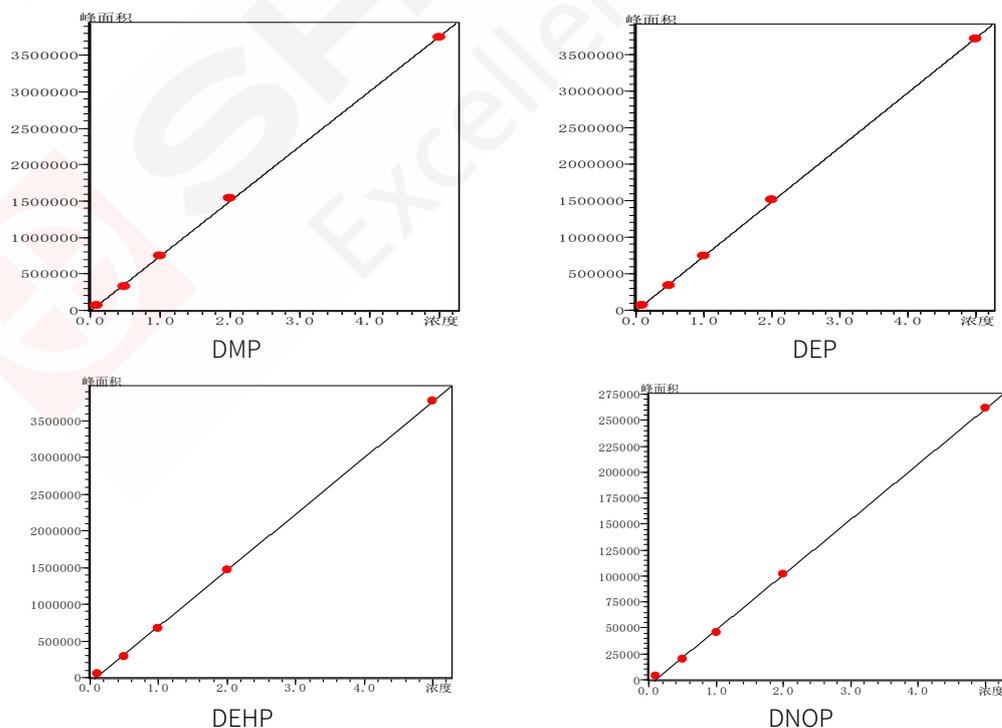


图 2. 部分邻苯二甲酸酯标准曲线

表 2. 16 种邻苯二甲酸酯化合物标准曲线信息及检出限

No.	化合物名称	回归方程	相关系数 (R)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
1	DMP	$Y = 753921.8X - 10397.92$	0.9998	0.17
2	DEP	$Y = 746114.4X - 8326.0$	0.9998	0.12
3	DPRP	$Y = 1180723X - 124880.5$	0.9993	0.10
4	DIBP	$Y = 1179174X - 45118.38$	0.9998	0.08
5	DBP	$Y = 1356095X - 68178.19$	0.9998	0.14
6	DMEP	$Y = 374008.7X - 21515.96$	0.9997	0.24
7	DPP	$Y = 1420902X - 113327.8$	0.9998	0.10
8	DHXP	$Y = 1340138X - 111813.9$	0.9998	0.11
9	BBP	$Y = 221503.7X - 14177.33$	0.9998	0.42
10	DBEP	$Y = 171528.6X - 14904.54$	0.9998	1.36
11	DCHP	$Y = 803216.4X - 53645.75$	0.9998	0.26
12	DEHP	$Y = 765658.0X - 66025.9$	0.9997	0.34
13	DPhP	$Y = 363051.4X - 36114.54$	0.9997	0.40
14	DNOP	$Y = 53227.38X - 5189.092$	0.9997	1.15
15	DINP	$Y = 63362.14X - 38108.5$	0.9996	3.50
16	DIDP	$Y = 55399.2X - 21209.11$	0.9997	4.30

2.3 加标回收率

在塑料中添加16种PAEs混标, 添加浓度为 $10 \mu\text{g/g}$ (其中DINP、DIDP加标量为 $40 \mu\text{g/g}$), 按照上述前处理方法处理后上机, 平行处理3份样品考察回收率, 具体结果见表3。

表 3. 16 种 PAEs 加标回收率

No.	化合物名称	平均回收率 (%)	RSD (%)	No.	化合物名称	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	DMP	82.4	6.3	9	BBP	86.2	5.0
2	DEP	82.8	5.2	10	DBEP	87.2	6.1
3	DPRP	97.4	4.0	11	DCHP	86.2	3.6
4	DIBP	84.6	4.5	12	DEHP	84.8	2.0
5	DBP	84.8	4.6	13	DPhP	87.2	4.0
6	DMEP	84.2	3.9	14	DNOP	93.6	4.9
7	DPP	84.8	4.5	15	DINP	92.0	2.5
8	DHXP	84.8	4.5	16	DIDP	91.0	1.5

2.4 样品测试

采用上述的前处理方法, 分析了塑料样品, 该中检测出 DIBP 67.6 mg/kg 、DBP 94.0 mg/kg 、BBP 75.0 mg/kg 和 DEHP 97.7 mg/kg 。该样品色谱图如下。

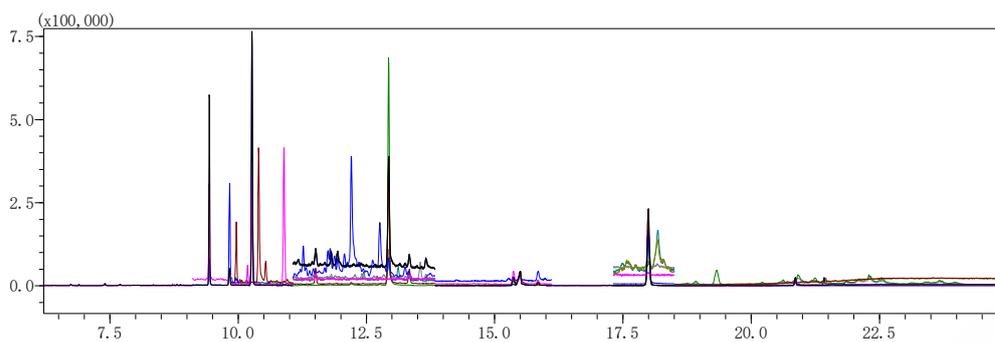


图 3. 塑料样品色谱图

3. 结论

使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了塑料中 16 种邻苯二甲酸酯的检测方法。在 0.1~5.0 mg/L（其中 DINP、DIDP 0.4~20 mg/L）浓度范围内，16 种邻苯二甲酸酯化合物线性良好，相关系数均在 0.999 以上。加标回收率在 82%~98%之间，该方法能够有效地检测塑料中邻苯二甲酸酯含量。

气相色谱质谱联用法检测电子电气产品中溴代阻燃剂及 4 种邻苯二甲酸酯

摘要：本实验使用溶剂超声萃取，利用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX，建立了电子电气产品中多溴联苯、多溴联苯醚及 4 种邻苯二甲酸酯同时检测的方法。24 种化合物在 0.05~4.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内，相关系数均在 0.995 以上。连续 6 次进样，各化合物峰面积 RSD%均小于 7%。基质加标回收率在 72.0~119.2% 之间，均能满足定量分析检测的要求。

关键词：气相色谱质谱联用法 电子电器产品 多溴联苯 多溴联苯醚 邻苯二甲酸酯

多溴联苯 (PBBs) 及多溴联苯醚 (PBDEs) 是溴类阻燃剂的一种，常用于印刷电路板、塑料、涂层、电线电缆及树脂类电子元件中。

多溴联苯(醚)是 POPs (持久性污染物) 的一种。它对人体主要危害为影响免疫系统、致癌、损害大脑及神经组织等，目前已被 IRAC 属于 2A 类致癌物。邻苯二甲酸酯类化合物也被证实具有生殖毒性。这些化合物被广泛使用于电子电器产品，并极易通过逸散的方式进入环境当中，成为无形的健康威胁。

国际电工委员会于 2008 年建立 IEC 62321 标准体系，旨在约束溴系阻燃剂及其他有害化合物在电子产品中的使用。近期，IEC62321-12 标准已发布，该标准采用超声提取，采用 GCMS 法同时测定 20 种 PBBs 和 PBDEs 以及 4 种邻苯二甲酸酯类有害物质。

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，参考 IEC62321-12 标准，建立了超声提取同时测定 20 种溴代阻燃剂及 4 种邻苯二甲酸酯类化合物的实验方法，回收率及检出限均满足检测要求。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5 HT, 15 m \times 0.25 mm \times 0.1 μm

柱温程序：100 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _320 $^{\circ}\text{C}$ (3 min)

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式：色谱柱流量

色谱柱流量：1 mL/min

进样方式：不分流进样

进样量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

采集模式：SIM，各化合物组分信息见表1

2. 样品前处理

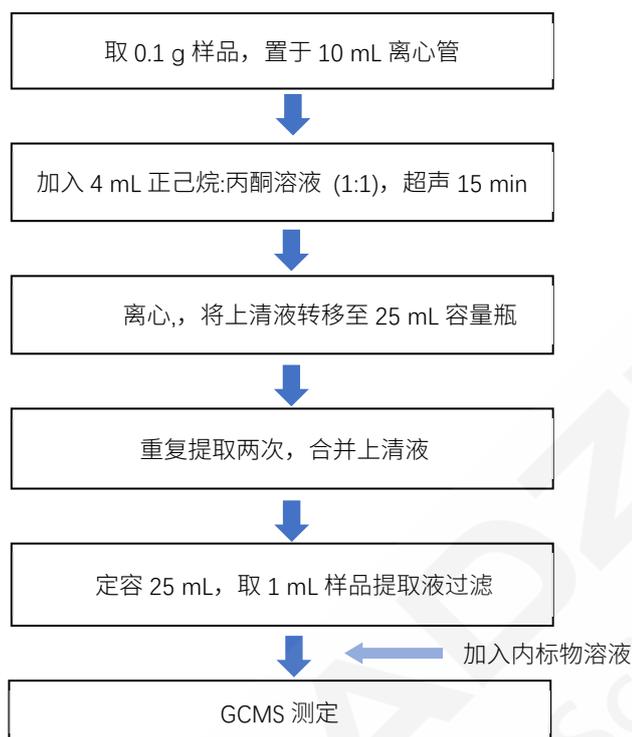


图1. 前处理流程图

3. 结果与讨论

3.1 标准品图谱

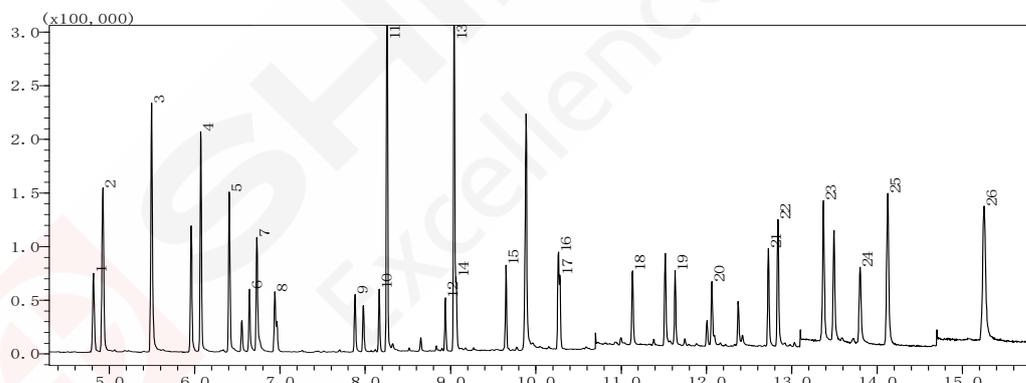


图 2. 20 种多溴联苯、多溴联苯醚及 4 种邻苯类化合物标准溶液色谱图(0.5 $\mu\text{g/mL}$)

表 1. 溴代阻燃剂及邻苯二甲酸酯化合物信息

No.	化合物名称	CAS号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	一溴联苯	92-66-0	4.810	152	232、234
2	一溴联苯醚	6876-00-2	4.924	141	248、250
3	苯甲酸苄酯 (ISTD)	120-51-4	5.495	105	91、77
4	邻苯二甲酸二异丁酯	84-69-5	6.090	149	57、104
5	邻苯二甲酸二正丁酯	84-74-2	6.555	149	205、223
6	二溴联苯醚	83694-71-7	6.636	168	326、328

7	二溴联苯	92-86-4	6.723	152	312、310
8	三溴联苯	59080-34-1	6.960	392	390、231
9	三溴联苯醚	41318-75-6	7.872	246	248、408
10	四溴联苯	59080-37-4	8.156	310	308、470
11	邻苯二甲酸丁基苄酯	85-68-7	8.295	149	91、206
12	五溴联苯	59080-39-6	8.932	550	388、390
13	四溴联苯醚	189084-61-5	9.054	326	486、488
14	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	117-81-7	9.070	149	57、167
15	六溴联苯	59261-08-4	9.643	628	626、468
16	五溴联苯醚	182346-21-0	10.252	406	404、564
17	十氯联苯 (ISTD)	2051-24-3	10.274	498	356、428
18	六溴联苯醚	182677-30-1	11.120	486	643、482
19	七溴联苯	67733-52-2	11.620	708	627、629
20	七溴联苯醚	189084-68-2	12.048	562	564、724
21	八溴联苯	67889-00-3	12.716	786	704、707
22	八溴联苯醚	446255-56-7	12.823	642	801、640
23	九溴联苯	69278-62-2	13.358	863	705、703
24	九溴联苯醚	63387-28-0	13.781	719	721、880
25	十溴联苯	13654-09-6	14.110	943	783、785
26	十溴联苯醚	1163-19-5	15.225	799	797、959

3.2 标准曲线

用正己烷/丙酮 (1:1) 作为溶剂, 配制多溴联苯及多溴联苯醚标准曲线溶液: 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 $\mu\text{g/mL}$, 各浓度点含内标物 0.2 $\mu\text{g/mL}$, 四种邻苯二甲酸酯类标准溶液 0.1、0.4、1.0、2.0、4.0 $\mu\text{g/mL}$, 各浓度点含内标物 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 。标准曲线信息见表 3。

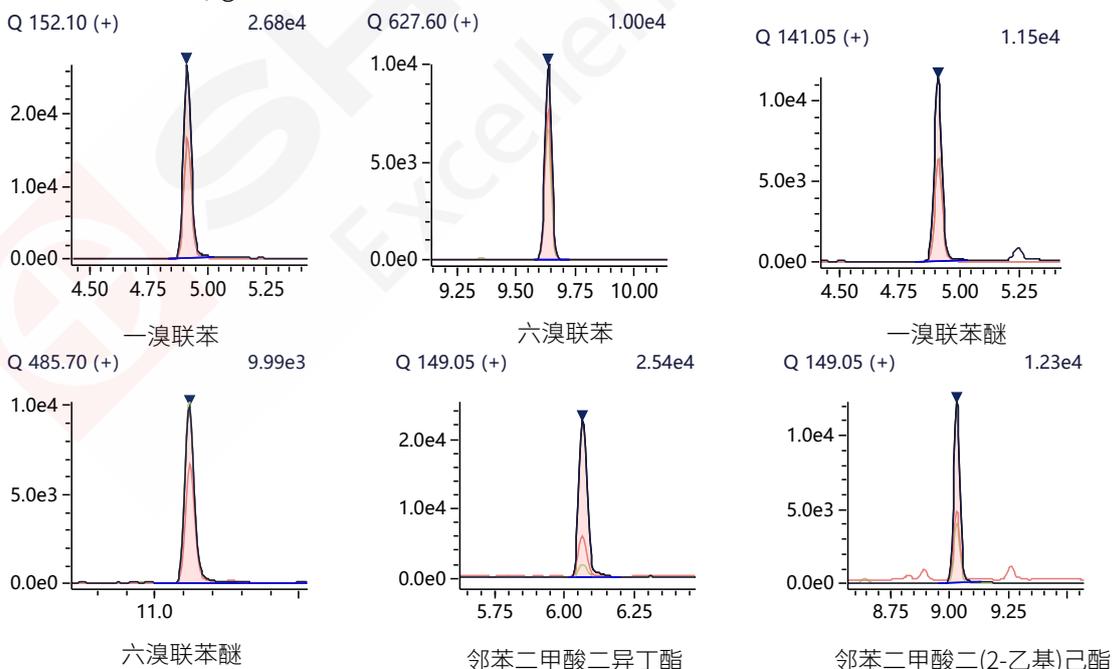
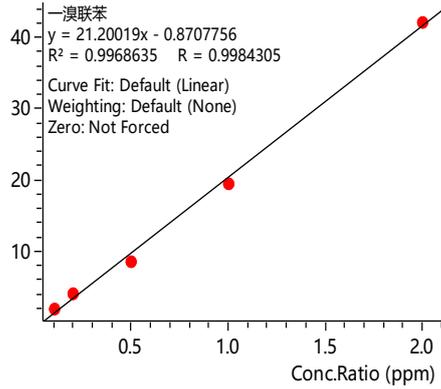
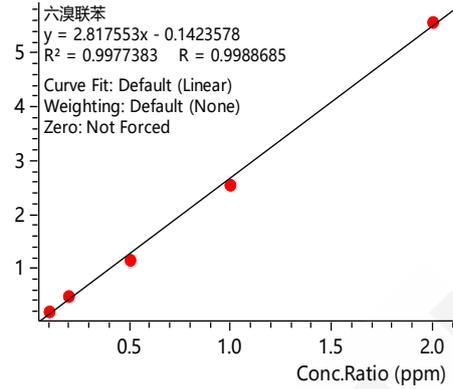


图 3. 部分多溴联苯、多溴联苯醚及邻苯二甲酸酯类化合物质量色谱图
(溴类化合物 0.2 $\mu\text{g/mL}$; 邻苯二甲酸酯 0.1 $\mu\text{g/mL}$)

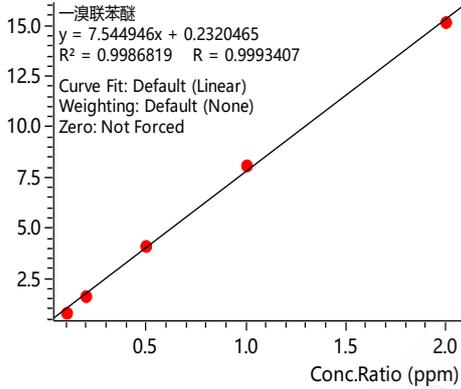
Area Ratio



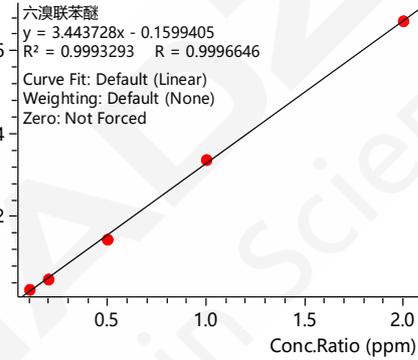
Area Ratio



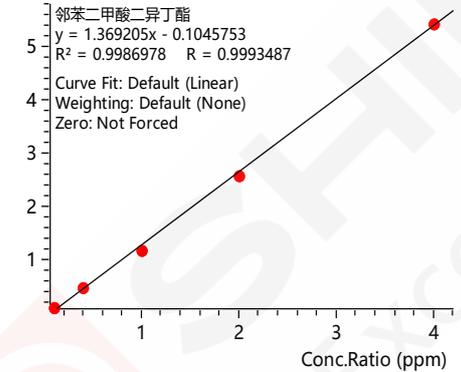
Area Ratio



Area Ratio



Area Ratio



Area Ratio

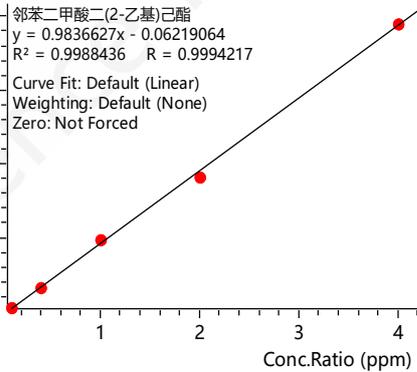


图 4. 部分多溴联苯、多溴联苯醚及邻苯二甲酸酯类部分化合物曲线

表 2. 24 种化合物标准曲线信息

No.	化合物名称	相关系数 R	浓度范围 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
1	一溴联苯	0.9991	0.1~2.0
2	二溴联苯	0.9992	0.1~2.0
3	三溴联苯	0.9989	0.1~2.0
4	四溴联苯	0.9989	0.1~2.0
5	五溴联苯	0.9987	0.1~2.0
6	六溴联苯	0.9990	0.1~2.0
7	七溴联苯	0.9998	0.1~2.0
8	八溴联苯	0.9997	0.1~2.0
9	九溴联苯	0.9998	0.1~2.0

10	十溴联苯	0.9998	0.1~2.0
11	一溴联苯醚	0.9993	0.1~2.0
12	二溴联苯醚	0.9995	0.1~2.0
13	三溴联苯醚	0.9998	0.1~2.0
14	四溴联苯醚	0.9994	0.1~2.0
15	五溴联苯醚	0.9988	0.1~2.0
16	六溴联苯醚	0.9992	0.1~2.0
17	七溴联苯醚	0.9993	0.1~2.0
18	八溴联苯醚	0.9984	0.1~2.0
19	九溴联苯醚	0.9987	0.1~2.0
20	十溴联苯醚	0.9990	0.1~2.0
21	邻苯二甲酸二异丁酯	0.9993	0.1~4.0
22	邻苯二甲酸二正丁酯	0.9997	0.1~4.0
23	邻苯二甲酸丁基苄酯	0.9995	0.1~4.0
24	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	0.9994	0.1~4.0

3.3 重复性、检出限及回收率测试

平行称取 6 份代表性样品，添加浓度水平为 0.20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 PBBs、PBDEs 和 0.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 邻苯二甲酸酯，经前处理后上机测定浓度值，考察方法重复性、检出限和回收率。检出限以 6 针结果的标准偏差的 3 倍计算。重复性及检出限结果见表 3，回收率结果表 4。

表3. 重复性及检出限和回收率结果 (n=6)

No.	化合物名称	浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)						RSD (%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
1	一溴联苯	0.135	0.138	0.144	0.145	0.151	0.150	4.3	0.019	72.0
2	二溴联苯	0.143	0.147	0.154	0.155	0.157	0.161	4.4	0.020	76.4
3	三溴联苯	0.155	0.156	0.162	0.163	0.167	0.167	3.2	0.016	80.8
4	四溴联苯	0.144	0.147	0.157	0.159	0.159	0.161	4.7	0.022	77.3
5	五溴联苯	0.179	0.175	0.177	0.177	0.181	0.177	1.3	0.007	88.9
6	六溴联苯	0.213	0.212	0.215	0.207	0.205	0.200	2.8	0.017	104.3
7	七溴联苯	0.223	0.243	0.220	0.235	0.226	0.209	5.3	0.036	113.0
8	八溴联苯	0.239	0.249	0.236	0.238	0.237	0.221	3.7	0.026	118.3
9	九溴联苯	0.196	0.204	0.199	0.201	0.209	0.194	2.7	0.016	100.2
10	十溴联苯	0.203	0.215	0.233	0.218	0.248	0.229	6.9	0.047	112.2
11	一溴联苯醚	0.165	0.167	0.178	0.178	0.181	0.184	4.4	0.023	87.8
12	二溴联苯醚	0.166	0.171	0.179	0.183	0.187	0.194	5.7	0.031	89.9
13	三溴联苯醚	0.235	0.208	0.206	0.224	0.216	0.235	5.8	0.039	110.4
14	四溴联苯醚	0.158	0.162	0.173	0.171	0.176	0.175	4.4	0.022	84.5
15	五溴联苯醚	0.150	0.149	0.158	0.156	0.161	0.161	3.3	0.015	77.9
16	六溴联苯醚	0.164	0.172	0.170	0.179	0.174	0.180	3.6	0.018	86.6
17	七溴联苯醚	0.173	0.188	0.191	0.192	0.189	0.193	3.9	0.022	93.8
18	八溴联苯醚	0.192	0.193	0.197	0.196	0.197	0.189	1.7	0.010	97.1
19	九溴联苯醚	0.221	0.226	0.225	0.212	0.213	0.206	3.8	0.024	108.6

20	十溴联苯醚	0.230	0.259	0.244	0.239	0.235	0.215	6.2	0.044	118.5
21	邻苯二甲酸二异丁酯	0.415	0.417	0.418	0.418	0.409	0.421	1.0	0.012	104.1
22	邻苯二甲酸二正丁酯	0.475	0.479	0.476	0.476	0.474	0.480	0.5	0.007	119.2
23	邻苯二甲酸丁基苯酯	0.414	0.414	0.415	0.413	0.410	0.415	0.5	0.006	103.4
24	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	0.411	0.408	0.407	0.407	0.412	0.417	0.9	0.011	102.6

3.5 样品测定

取某电子产品样品，按照上述前处理步骤处理后上机测定，检测多溴联苯(醚)及 4 种邻苯二甲酸酯，样品色谱图如下。该样品检测出邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯，含量为 601.06 mg/kg。

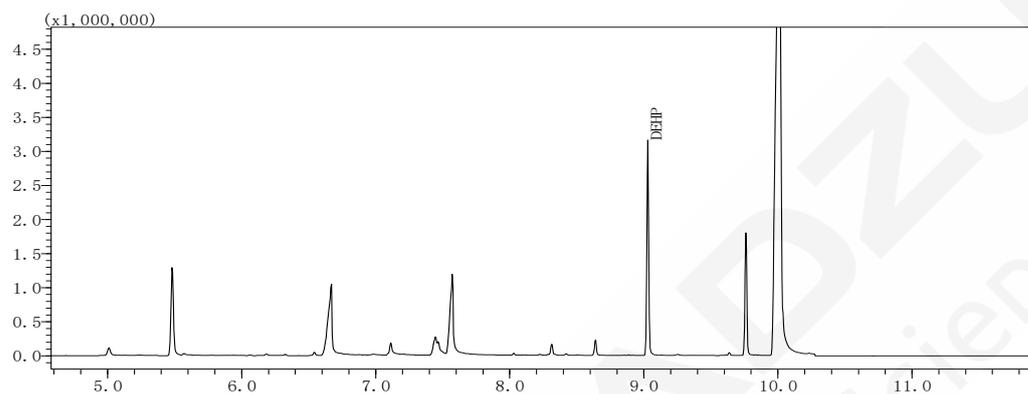


图 5. 样品色谱图

4. 结论

采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，参考 IEC62321-12 标准，建立了电子电气产品中的多溴联苯、多溴联苯醚和 4 种邻苯二甲酸酯类化合物的检测方法。在 0.1~4.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内各化合物线性相关系数 R 在 0.998 以上；6 次平行加标实验，各化合物测定结果的 RSD% 均在 8% 以下，检出限在 0.06 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~0.047 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之间，平均回收率在 72.0%~119.2% 之间；该方法满足定量分析的要求，可作为电子电气产品中的多溴联苯及多溴联苯醚、邻苯二甲酸酯类化合物检测之参考。

高效液相色谱法检测电子电气产品中 4 种邻苯二甲酸酯含量

摘要： 本文参考工信部颁布的T/ CESA 1063—2019标准，利用岛津Essentia LC-16高效液相色谱仪建立了电子电气产品中四种邻苯二甲酸酯（BBP、DIBP、DBP、DEHP）的检测方法。在0.5~50 µg/mL浓度范围内，四种邻苯二甲酸酯线性良好，相关系数均在在0.999以上。对20 µg/mL的标准工作液连续测定6次，保留时间RSD%在 0.02-0.03%之间，峰面积RSD%在1.7-1.8%之间，仪器精密度良好。四种邻苯二甲酸酯仪器检出限BBP、DIBP、DBP为0.026-0.032 µg/mL；DEHP为0.013 µg/mL。实验结果表明，该方法适用于电子电气产品中4种邻苯二甲酸酯的检测。

关键词： 电子电气产品 高效液相色谱 邻苯二甲酸酯

邻苯二甲酸酯类物质(简称PAEs)是一类环境激素，动物实验表明其对人类和动物有雌性激素效应，可以引起内分泌失调，使之出现生殖系统病变。因此，欧盟RoHS2.0指令已将四种邻苯二甲酸酯（DIBP、DBP、BBP、DEHP）列入了管控。中国电子工业标准化技术协会于2019年颁布了该四项邻苯二甲酸酯的检测标准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》。

本文参考 T/ CESA 1063-2019 标准，利用岛津 Essentia LC-16 高效液相色谱仪建立了电子电气产品中四种邻苯二甲酸酯（BBP、DIBP、DBP、DEHP）的检测方法。供相关检测人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津Essentia LC-16高效液相色谱仪

1.2 色谱条件

色 谱 柱：InertSustain™ C18 (250 mm ×4.6 mm, 5 µm)

流 动 相：A：水； B：乙腈

流 速：1.8 mL/min

柱 温：35°C

检测波长：225 nm

进样体积：20 µL

洗脱方式：梯度洗脱，B相起始浓度为 58%，时间程序如表 1 所示。

表 1. 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
18.00	泵	B.Conc	58
25.00	泵	B.Conc	83
35.00	泵	B.Conc	83
40.00	泵	B.Conc	100
40.01	泵	B.Conc	58
46.00	控制器	Stop	

1.3 样品制备

固体样品：称取已制好的样品 1 g（精确到 0.1 mg），放至 50 mL 具塞试管中，加入 30 mL 乙腈，超声提取 70 min，静置冷却至室温后，过滤至 100 mL 容量瓶中，用乙腈分三次洗涤具塞试管及残渣，洗涤液合并到 100 mL 容量瓶中，最后用乙腈定容至刻度。过 0.22 μm 有机滤膜，待测。

液体样品：称取 1 g 样品（精确到 0.1 mg），置于 50 mL 具塞试管中，加入 30 mL 乙酸乙酯，超声萃取 20 min。重复以上步骤，共提取 3 次，合并提取液，将提取液用旋转蒸发仪浓缩至约 1 mL，转移到 10 mL 容量瓶中。用 5 mL 乙酸乙酯洗涤旋蒸瓶，洗涤液合并到容量瓶中，用乙酸乙酯定容。过 0.22 μm 有机滤膜，待测。

1.4 标准溶液配制

准确称取四种邻苯二甲酸酯（BBP、DIBP、DBP、DEHP）（精确到 0.1 mg），放至 100 mL 容量瓶中，用乙腈溶解并定容作为标准储备液，其浓度为 1.0 mg/mL。

四种邻苯二甲酸酯标准工作溶液：用乙腈稀释成浓度为 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1 $\mu\text{g/mL}$ 、10 $\mu\text{g/mL}$ 、20 $\mu\text{g/mL}$ 、25 $\mu\text{g/mL}$ 和 50 $\mu\text{g/mL}$ 的四种邻苯二甲酸酯混合标准工作液。

2. 结果与讨论

2.1 4种邻苯二甲酸酯标准溶液色谱图

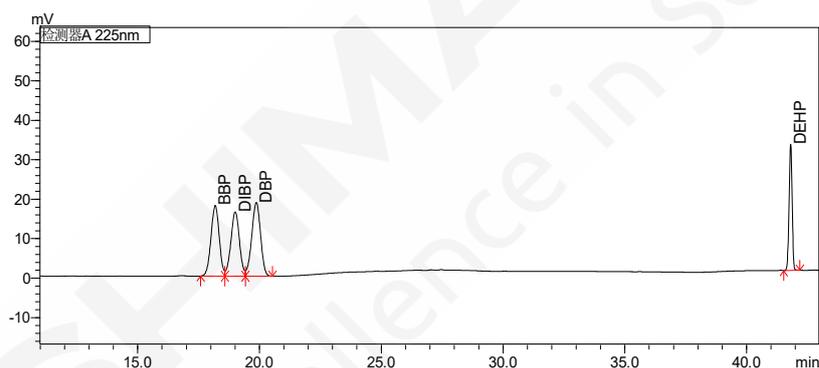
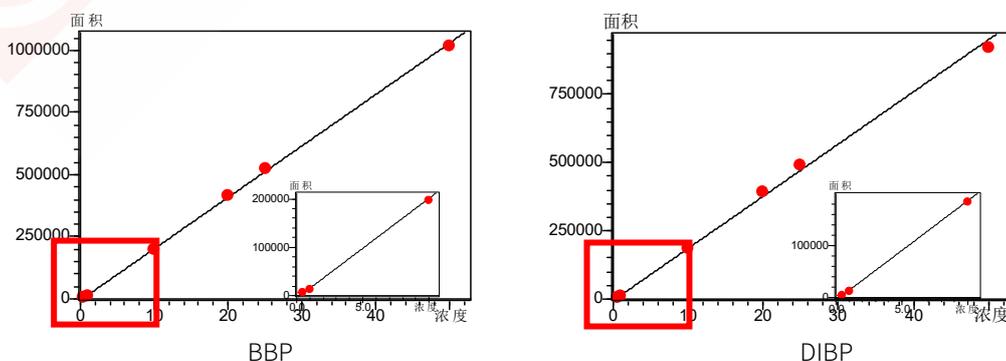


图 1.4 种邻苯二甲酸酯标准溶液色谱图

2.2 标准曲线

将 0.5、1、10、20、25、50 $\mu\text{g/mL}$ 不同浓度的标准工作液按上述的分析条件进行测定，外标法定量。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线如图 2 所示；所得标准曲线线性关系良好，相关系数均大于 0.999，见表 2。



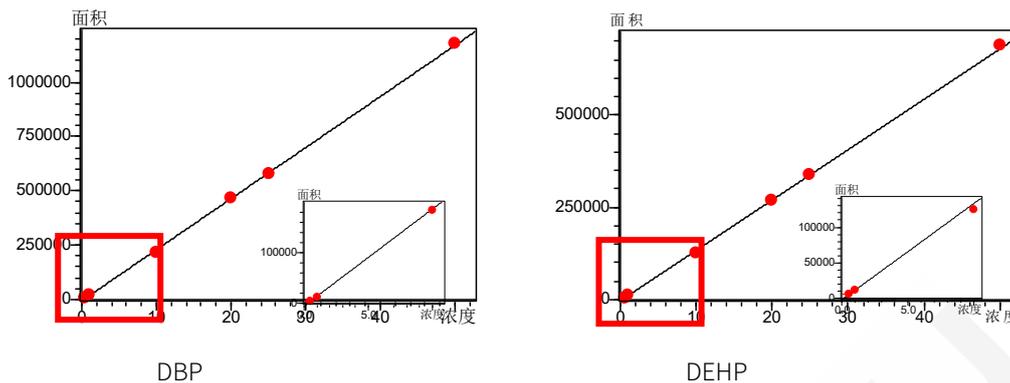


图 2.4 种邻苯二甲酸酯组分标准曲线图

表 2.4 种邻苯二甲酸酯化合物标准曲线信息

No.	化合物名称	曲线方程	相关系数 R
1	BBP	$Y=20702.1X + (-5481.90)$	0.9998
2	DIBP	$Y=19132.9X + (-5248.11)$	0.9994
3	DBP	$Y=23523.2X + (-5843.05)$	0.9999
4	DEHP	$Y=13625.6X + (-2307.00)$	0.9997

2.3 重复性测试

对 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准工作溶液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 3 和表 4 所示。保留时间 RSD% 在 0.02-0.03% 之间，峰面积 RSD% 在 1.7-1.8%，仪器的精密度良好。

表 3. 保留时间重复性结果(n=6)

No.	化合物名称	保留时间 1	保留时间 2	保留时间 3	保留时间 4	保留时间 5	保留时间 6	RSD (%)
1	BBP	18.177	18.185	18.183	18.187	18.192	18.192	0.03
2	DIBP	19.002	19.009	19.006	19.011	19.015	19.015	0.03
3	DBP	19.864	19.872	19.870	19.875	19.879	19.879	0.03
4	DEHP	41.800	41.809	41.811	41.806	41.816	41.820	0.02

表 4. 峰面积重复性结果(n=6)

No.	化合物名称	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	峰面积 6	RSD (%)
1	BBP	434874	418219	422575	423766	428233	437739	1.8
2	DIBP	408851	393109	397037	398331	402000	410829	1.7
3	DBP	486324	467801	472594	474428	479362	490365	1.8
4	DEHP	285099	273068	276067	280090	285235	279304	1.8

2.4 检出限

取浓度为 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的四种邻苯二甲酸酯标准工作溶液，仪器开机稳定 1 小时后，按上述的分析条件进行测定。本方法仪器检出限以 3 倍仪器噪声计算。仪器检出限如表 5 所示。

表 5.4 种邻苯二甲酸酯化合物仪器检出限结果

No.	化合物名称	仪器检出限 ($\mu\text{g/mL}$)
1	BBP	0.028
2	DIBP	0.032
3	DBP	0.026
4	DEHP	0.013

2.5 样品测试

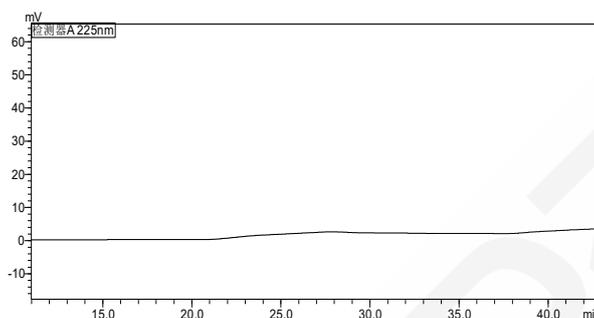


图 3. 系统空白色谱图

取某品牌电线样品，按前述样品制备，得到该样品溶液。取该样品溶液进样分析，得到该样品的色谱图如图 4 所示，该样品检测出 BBP 含量为 351 mg/kg；DIBP 含量为 1908 mg/kg；DBP 含量为 398 mg/kg；DEHP 含量为 122 mg/kg。

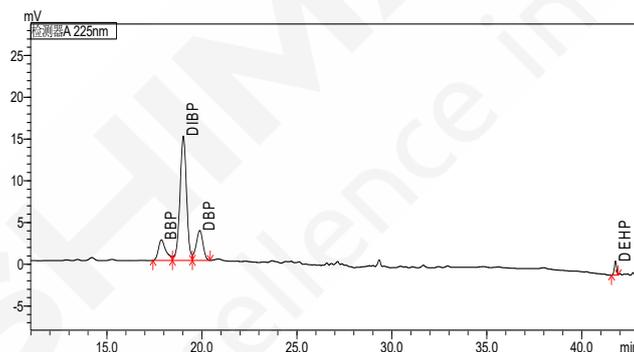


图 4. 某品牌电线样品色谱图

4. 结论

本文利用岛津Essentia LC-16建立了电子电气产品中四种邻苯二甲酸酯（BBP、DIBP、DBP、DEHP）的高效液相色谱检测方法。在 $0.5\sim 50\ \mu\text{g/mL}$ 浓度范围内，四种邻苯二甲酸酯线性良好，相关系数均在0.999以上。对 $20\ \mu\text{g/mL}$ 的标准工作液连续测定6次，保留时间RSD%在0.02-0.03%之间，峰面积RSD%在1.7-1.8%，仪器精密度良好。四种邻苯二甲酸酯仪器检出限BBP、DIBP、DBP为 $0.026\sim 0.032\ \mu\text{g/mL}$ ；DEHP为 $0.013\ \mu\text{g/mL}$ 。实验结果表明，该方法适用于电子电气产品中4种邻苯二甲酸酯的检测。

气相色谱质谱联用法检测塑料中四溴双酚 A

摘要：本文建立了气相色谱-质谱联用法测定塑料中四溴双酚 A 的检测方法。在 0.1~5.0 mg/L 范围内建立标准曲线，四溴双酚 A 的相关系数为 0.9999，线性关系良好。取浓度为 0.1 mg/L 的标准溶液，连续 6 次进样，四溴双酚 A 峰面积 RSD 为 3.0%，重复性良好。对塑料样品进行 10 mg/kg 的加标实验，平均加标回收率为 96.7%。该方法简单快捷，能够准确分析塑料中四溴双酚 A 的含量。

关键词：气相色谱质谱联用法 塑料 四溴双酚 A

四溴双酚 A (Tetrabromobisphenol A, TBBPA) 是目前全球用量最大的一种溴代阻燃剂。主要用于纺织、家电以及工业产品中来降其燃烧性能。随着工业的发展含 TBBPA 的产品的使用越来越广泛，而在这些产品的生产、使用和废弃过程中 TBBPA 均可能进入环境，对环境物种产生毒性作用。2022 年 5 月 20 日，欧盟委员会在其官网发布了一项针对 RoHS 指令限制物质的提案 (Initiative)。提案计划将四溴双酚 A (TBBPA) 和中链氯化石蜡 (MCCPs) 加入 RoHS 限制物质清单中。其中四溴双酚 A 的添加量不得超过 0.1%。

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪建立了塑料中四溴双酚 A 的测定方法，该方法操作简单，重复性好，能够准确分析塑料中四溴双酚 A 的含量。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：MXT-1, 15 m × 0.28 mm × 0.1 μm

柱温程序：100°C(1 min)_20°C/min_240°C(3 min)_35°C/min_310°C(3 min)

进样口温度：280°C

流量控制方式：色谱柱流量

色谱柱流量：2.0 mL/min

进样方式：分流进样

分流比：20:1

进样量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：250°C

色谱质谱接口温度：300°C

采集方式：SIM，化合物信息见表 1。

2. 样品前处理

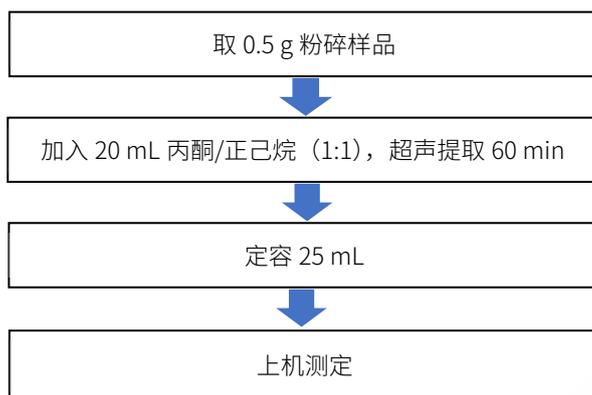


图1. 前处理流程图

3. 结果与讨论

3.1 标准溶液色谱图

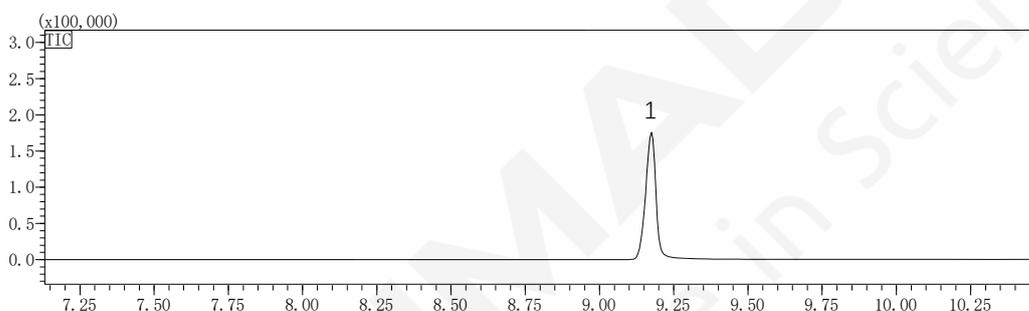


图 2. 标准溶液色谱图 (1.0 mg/L)

表 1. 化合物信息

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	四溴双酚 A	TBBPA	79-94-7	9.165	529	527, 544, 293

3.2 标准曲线及检出限

使用丙酮配制四溴双酚A标准系列溶液，浓度分别为0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mg/L。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标拟合标准曲线，标准曲线如图3所示。根据0.1 mg/L标准品数据，以3倍信噪比计算四溴双酚A的仪器检出限，检出限见表2。

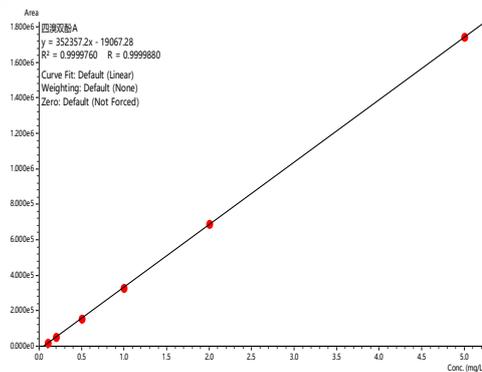


图3. 四溴双酚A标准曲线

表 2. 四溴双酚 A 标准曲线信息、重复性结果及检出限

No.	化合物名称	相关系数 (R)	峰面积 RSD (%) (n=6)	检出限 (mg/L)
1	四溴双酚 A	0.9999	3.0	0.015

3.3 重复性测试

取浓度为0.1 mg/L的四溴双酚A标准溶液，连续6次进样，考察重复性，测定结果见表2。

3.4 实际样品结果及加标回收率测试

平行取0.5 g空白塑料样品3份，添加四溴双酚A标准品，添加浓度为10 mg/kg，按照上述前处理步骤处理，取1 μ L进样，考察方法的回收率。样品加标回收结果见表3。

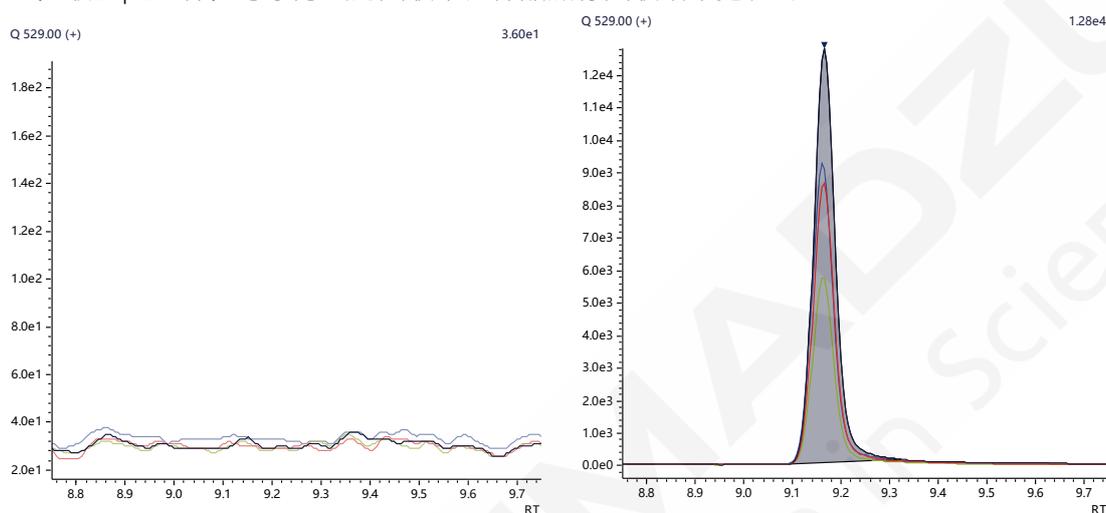


图 4. 塑料样品和加标样品质量色谱图 (左: 空白塑料样品; 右: 10 mg/kg 加标样品)

表 3. 回收率结果

No.	化合物名称	样品含量 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	四溴双酚 A	N.D.	9.94	9.39	9.69	96.7

注: N.D.表示未检出

4. 结论

本文利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，建立了塑料中四溴双酚 A 的测定方法。在 0.1~5.0 mg/L 范围内，四溴双酚 A 标准曲线线性良好，相关系数为 0.9999。取浓度为 0.1 mg/L 的标准溶液连续 6 次进样，峰面积 RSD 为 3.0%，仪器精密度良好。对空白塑料样品进行 10 mg/kg 的加标实验，平均加标回收率为 96.7%。该方法操作简单方便，准确可靠，适用于塑料中四溴双酚 A 的含量测定。

气相色谱-负化学离子源质谱法检测聚合物样品中的中链氯化石蜡

摘要: 本文采用溶剂超声提取法, 萃取塑料制品中的中链氯化石蜡, 利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪, 建立了 NCI 负化学电离法测定塑料制品中中链氯化石蜡的方法。在 2.5~50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内, 替代物及中链氯化石蜡线性相关系数均在 0.999 以上。取浓度为 2.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 中链氯化石蜡标准溶液, 连续进样 6 针, 中链氯化石蜡峰面积 RSD 小于 6%。替代物加标回收率良好。该方法完全满足日常检测分析的要求。

关键词: 气相色谱质谱联用仪 负化学电离 塑料制品 中链氯化石蜡

氯化石蜡 (Chlorinated paraffins, CPs) 是一类不同碳链长度正构烷烃的氯取代产物。根据碳链长度的不同, 氯化石蜡可以分为短链氯化石蜡 ($\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$, SCCPs)、中链氯化石蜡 ($\text{C}_{14}\text{-C}_{17}$, MCCPs)、长链氯化石蜡 ($\text{C}_{18}\text{-C}_{30}$, LCCPs)。氯化程度从 30-70% (w/w) 不等。氯化石蜡具有低挥发性、高阻燃性和绝缘性等有点, 因此被广泛用作塑料产品的阻燃剂和增塑剂。

氯化石蜡具有持久性、生物累积性和生物毒性, 可以在自然环境中长距离传播。据报道, 我国 SCCPs 和 MCCPs 在大气和自然水体中的含量远高于发达国家的含量水平。

目前氯化石蜡的定量检测主要采用气相色谱质谱法。由于氯化石蜡成分十分复杂, 氯取代位置不同的各种同分异构体在色谱上以群峰形式出峰, 短链和中链氯化石蜡难以色谱分离, 必须借助质谱予以区分。在电子轰击源 (EI 源) 的作用下, 氯化石蜡主要获得 m/z 89、105、91 等以 C-C 键断裂的碎片离子, 因此 EI 源下的质谱图无法区分 SCCPs 和 MCCPs。而负化学电离源 (NCI 源) 可以获得化合物的分子离子信息, 因此可以通过准分子离子对此进行鉴别。同时 NCI 对于卤素化合物的灵敏度极高, 因此非常适合于氯化石蜡的定性定量分析的离子化方式。

本文利用岛津 GCMS-QP 2020 NX 气质联用仪, 采用负化学电离的方式, 建立了一套 MCCPs 定性定量的分析方法, 该方法准确可靠, 可用于塑料等聚合物中中链氯化石蜡的检测。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪 (配 NCI 源)

1.2 分析条件

色谱柱: SH-Rxi-5 SILMS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序: 120 $^{\circ}\text{C}$ _12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (13 min)

进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式: 恒线速度

线速度: 41.8 cm/s

进样方式: 不分流进样

进样量: 1 μL

离子化方式: NCI

反应气: 甲烷, 0.4 MPa

离子源温度: 150 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

采集模式: SCAN&SIM 模式

2. 样品前处理

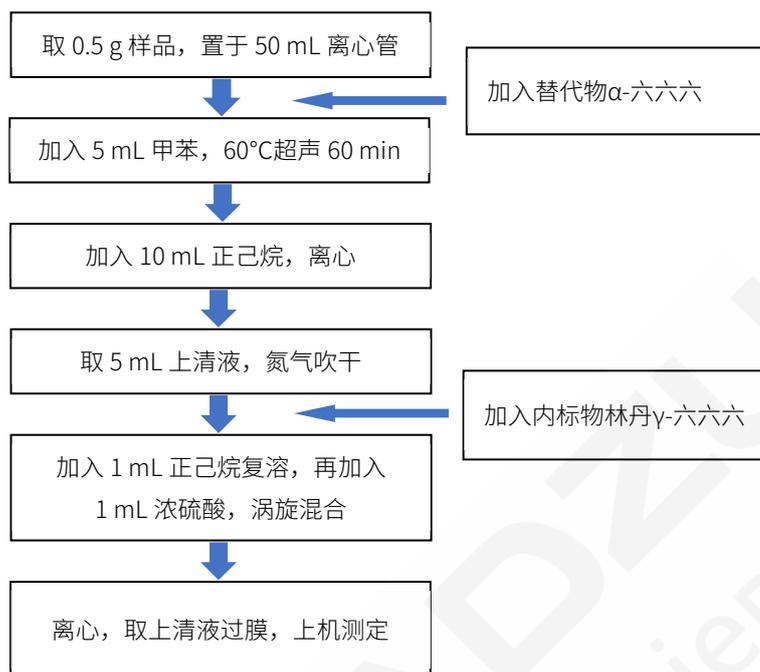


图1. 前处理流程图

3. 结果与讨论

3.1 标准溶液配制及谱图

将浓度均为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，氯含量为 52%和 57%的 MCCPs (CAS No. 85535-85-9) 标准溶液，以正己烷为溶剂，按照表 1 方式配制标准曲线。最终得到为 55%Cl 的 MCCPs 标准曲线溶液。MCCPs 标准溶液色谱图如图 2 所示，各化合物信息见表 2。

表 1. MCCPs 标液配制方法

浓度梯度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	移取体积 (μL)				
	MCCPs (52% Cl)	MCCPs (57% Cl)	a-六六六	γ -六六六	正己烷
2.5	10.0	15.0	5.0	10.0	960.0
5.0	20.0	30.0	10.0	10.0	930.0
10	40.0	60.0	15.0	10.0	875.0
25	100.0	150.0	20.0	10.0	720.0
50	200.0	300.0	25.0	10.0	465.0

注：a-六六六、 γ -六六六标准储备液浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$

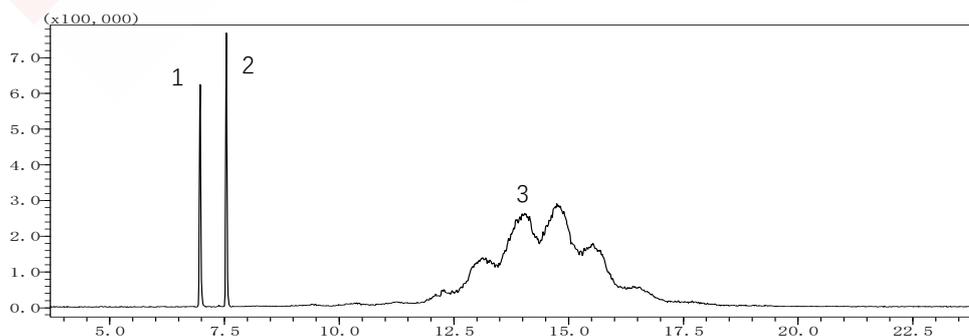


图 2. MCCPs 标准溶液色谱图 (50 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

表 2. 化合物信息

No.	化合物名称	英文简称	CAS号	异构体	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	α-六六六	α-HCH	319-84-6	--	6.949	255	257
2	γ-六六六	γ-HCH	58-89-9	--	7.532	255	257
3	中链氯化石蜡	MCCPs	85535-85-9	C ₁₄ Cl ₇	14.220	403	405
				C ₁₅ Cl ₇	14.940	417	419
				C ₁₆ Cl ₇	13.831	431	433
				C ₁₇ Cl ₇	14.682	445	447

3.2 选择离子及标准曲线建立

研究表明，氯化石蜡由一系列氯取代数不同的烷烃分子组成，氯化石蜡分子中 Cl 原子取代数可能为 5~10 不等。本文选择 Cl 原子取代位数为 7 的 MCCPs 异构体作为定量通道。

在 NCI 电离模式下，氯化石蜡主要获得[M-Cl]的准分子离子。质谱采集离子信息如下表 2 所示，其质量色谱图见图 3。

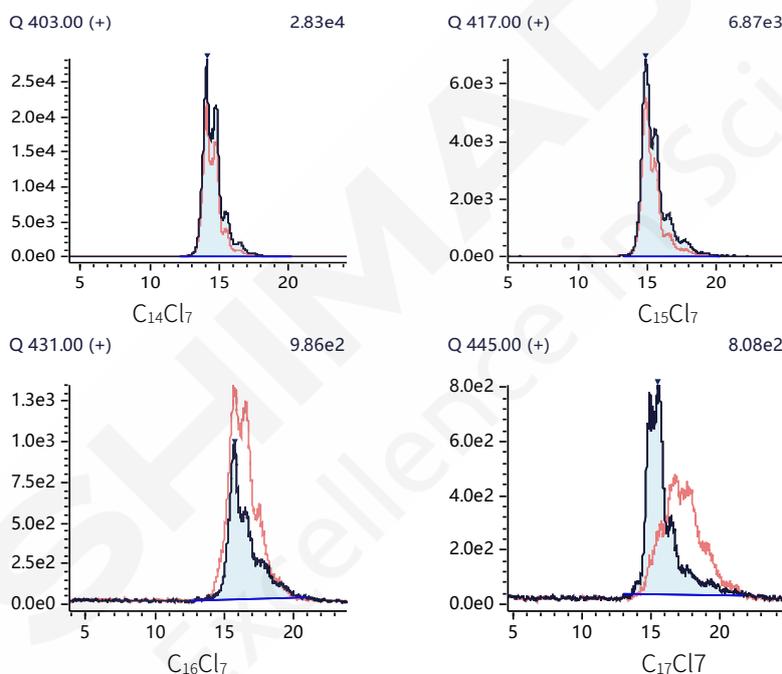


图 3. MCCPs 质量色谱图

将 MCCPs 各离子通道峰面积加和，作为 MCCPs 总峰面积，采用总峰面积与浓度建立组校准曲线。

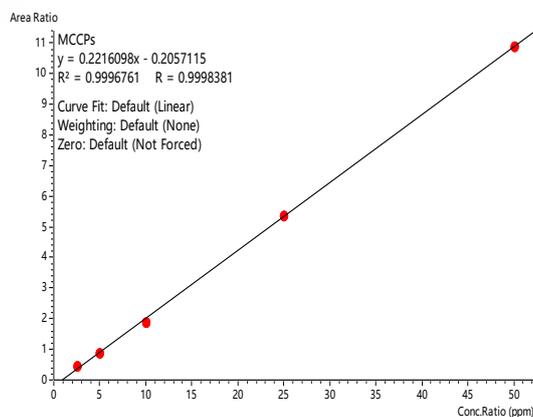


图 4. MCCPs 组校准曲线信息

3.3 检出限

以浓度为 2.5 $\mu\text{g/mL}$ 中链氯化石蜡标准溶液，以 3 倍信噪比计算仪器检出限。检出限结果如下表 3。

表3. 氯化石蜡各异构体检出限

No.	MCCPs 异构体	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)
1	C ₁₄ Cl ₇	0.11
2	C ₁₅ Cl ₇	0.63
3	C ₁₆ Cl ₇	2.14
4	C ₁₇ Cl ₇	1.40

3.4 重复性测试

取浓度为 2.5 $\mu\text{g/mL}$ 中链氯化石蜡标准溶液，连续进样 6 针，考察峰面积重复性，测定结果见表 4。

表4. 重复性结果 (n=6)

No.	MCCPs 异构体	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	C ₁₄ Cl ₇	60399	55557	59751	59614	58811	59963	3.0
2	C ₁₅ Cl ₇	19391	20508	18052	19619	18482	18015	5.2
3	C ₁₆ Cl ₇	19448	19873	18573	19267	20322	20808	4.0
4	C ₁₇ Cl ₇	33869	33455	35949	33916	32518	35182	3.6

3.5 样品结果及加标回收率测试

平行称取 3 份 0.5 g ABS 塑料，加入替代物 α -六六六，加标浓度为 3.0 mg/kg，按上述前处理后上机测定，MCCPs 及替代物 α -六六六测定结果见表 5。

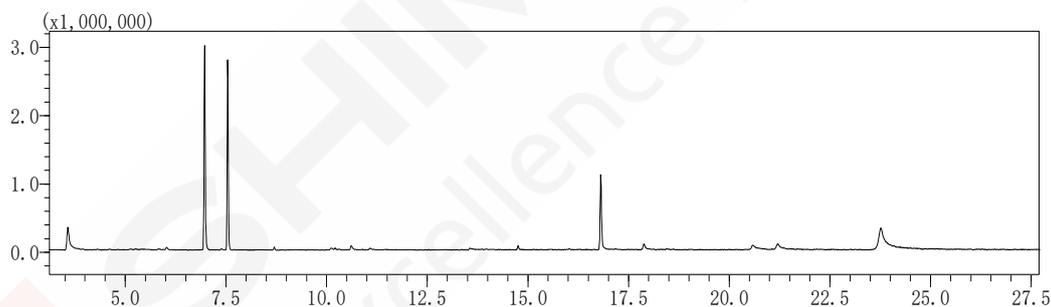


图5. 样品色谱图

表5. 样品中MCCPs含量结果及替代物回收率结果

No.	样品结果	替代物浓度 (mg/L)			替代物回收率 (%)
		1	2	3	
1	N.D.	2.68	3.05	3.10	98.1

注：N.D.表示未检出

4. 结论

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了 NCI 负化学源测定塑料制品中中链氯化石蜡的检测方法。在 2.5~50 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内，替代物及中链氯化石蜡线性相关系数均在 0.999 以上；取浓度为 2.5 $\mu\text{g/mL}$ 中链氯化石蜡标准溶液，连续进样 6 针，中链氯化石蜡峰面积 RSD 在 6% 以下；替代物加标回收率为 98.1%。该方法完全满足日常定量分析的要求，可作为塑料制品中中链氯化石蜡检测的参考。

附录 检测方法及岛津仪器应对一览表

序	分析方法	检测材料	岛津对应检测仪器	页码
1	岛津 EDX 检测 ABS 材质中的 RoHS 有害元素	ABS 材质	EDX-7200	7
2	岛津 EDX 检测 PVC 材质中的 RoHS 有害元素	PVC 材质	EDX-LE Plus	9
3	岛津 EDX 检测 PE/ABS 材质中的 RoHS 有害元素	PE 材质和 ABS 材质	EDX-LE Plus	12
4	岛津 EDX 检测铝合金材料中的 RoHS 有害元素	铝合金材料	EDX-7200	15
5	岛津 EDX 检测铜合金材料中的 RoHS 有害元素	铜合金材料	EDX-7200	18
6	Py-Screener 系统检测电子电气产品中的邻苯二甲酸酯和溴代阻燃剂	电子电气产品 (塑料)	Py-GCMS	22
7	Py-Screener 系统快速法检测电子电气产品中 7 种邻苯二甲酸酯	电子电气产品 (电线)	Py-GCMS	26
8	Py-Screener+Twin Line 快检测电子电气产品中 7 种邻苯二甲酸酯	电子电气产品 (塑料)	Py-GCMS GCMS	30
9	Py-Screener Ver.2 系统筛查电子电气产品中 7 种邻苯二甲酸酯和 20 种溴代阻燃剂	电子电气产品 (电缆)	Py-GCMS	36
10	Py-Screener 系统检测电子电气产品中四溴双酚 A	电子电气产品 (电线)	Py-GCMS	44
11	Py-GCMS (NCI)法快速检测塑料中短链氯化石蜡和中链氯化石蜡	塑料	Py-GCMS (NCI)	47
12	电感耦合等离子体质谱法检测电子电气材料中有毒金属元素	电子电气材料 (塑料)	ICPMS-2030	52
13	电感耦合等离子体发射光谱法测定电子电气产品中铅、汞、镉含量	电子电气产品 (塑料)	ICPE-9820	55
14	电感耦合等离子体发射光谱法测定荧光灯中的汞含量	荧光灯	ICP E-9820	58
15	冷原子吸收光谱法测定荧光灯中的汞含量	荧光灯	AA-7800	61
16	紫外分光光谱法测定电子电气产品中六价铬含量	电子电气产品 (电线)	UV-1900 i	64
17	气相色谱质谱联用法检测电子电气产品中多溴联苯和多溴联苯醚含量	电子电气产品 (塑料)	GCMS	67
18	气相色谱质谱联用法检测电子电气产品中 16 种邻苯二甲酸酯含量	电子电气产品 (塑料)	GCMS	72
19	气相色谱质谱联用法检测电子电气产品中溴代阻燃剂及 4 种邻苯二甲酸酯	电子电气产品 (塑料)	GCMS	76
20	高效液相色谱法检测电子电气产品中 4 种邻苯二甲酸酯含量	电子电气产品 (电线)	Essentia LC-16	82

21	气相色谱质谱联用法检测塑料中四溴双酚 A	电子电气产品 (塑料)	GCMS	86
22	气相色谱-负化学离子源质谱用法测定聚合物样品中的中链氯化石蜡	塑料	GCMS (NCI)	89





本公司三条工厂获得 ISO 认证

JQA-0376

⊕ 岛津企业管理 (中国) 有限公司/岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

北京

北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14层
邮政编码: 100020
电话: (010)8525-2310/2312 传真: (010)8525-2531

沈阳

沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层
邮政编码: 110016
电话: 024-23255577 传真: (024)2325-5577

西安

西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501
邮政编码: 710065
电话: 029-62737878 传真: (029) 6273-7879

乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14H座
邮政编码: 830002
电话: (0991)230-6271/6272 传真: (0991)230-6273

郑州

郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室
邮政编码: 450007
电话: (0371)8663-2981/2983 传真: (0371)8663-2982

上海

上海市徐汇区宜州路180号华鑫慧享城B2栋
邮政编码: 200233
电话: (021)3419-3888 传真: (021)3419-3666

成都

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞·创意成都写字楼
B座12层
邮政编码: 610063
电话: (028)8619-8421/8422 传真: (028)8619-8420

南京

南京市鼓楼区汉中中路2号亚太商务楼27层B座
邮政编码: 210005
电话: (025)8689-0258 传真: (025)8689-0237

重庆

重庆市渝中区青年路38号重庆国贸中心1702座
邮政编码: 400010
电话: (023)6380-6068/6058 传真: (023)6380-6551

武汉

武汉市武昌区临江大道96号武汉万达中心31层3112室
邮政编码: 430060
电话: (027) 5908-0488 传真: (027) 5908-0470

广州

广州市天河区高唐路230号广电智慧大厦
邮政编码: 510656
电话: (020) 3718-3888 传真: (020) 3718-3804

昆明

昆明市青年路432号天恒大酒店 908室
邮政编码: 650021
电话: (0871)6315-2986/2987 传真: (0871)6315-2991

深圳

深圳市福田区天安数码城天展大厦1楼 F2.6-1C
邮政编码: 518040
电话: (0755)8340-2852 传真: (0755)8389-3100

长沙

湖南省长沙市芙蓉区解放西路188号国金中心T1大楼3115室
邮政编码: 410005

香港

香港九龙尖沙咀海洋中心1028室
SUITE 1028, OCEAN CENTRE, HARBOUR CITY,
TSIM SHA TSUI, KOW LOON, HONG KONG
电话: (00852)2375-4979 传真: (00852)2199-7438

用户服务热线电话: 800-8100439
400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准
样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据

日本总公司工厂已通过ISO质量·环境管理体系的认证

注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知