

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

## GCMS-327

**摘要：** 本文利用岛津 Twin Line+Py-Screener 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：** Twin Line+Py-Screener 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。岛津公司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 Twin Line+Py-Screener 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。

## 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 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  
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: 线速度

线速度: 52.1 cm/sec

进样方式: 分流进样

离子化方式: EI

离子源温度: 230°C

接口温度: 320°C

采集模式: FFAST 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  
柱温程序: 80°C \_20°C /min\_300°C (6 min)  
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

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

## ■ 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。

## ■ 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

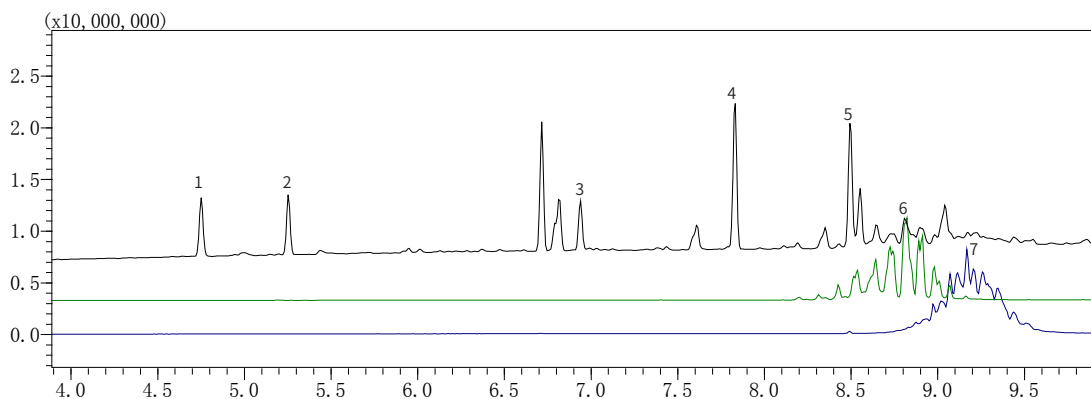


图 1 7 种邻苯二甲酸酯标准品色谱图 (1000 mg/kg)

表 1. 7 种邻苯二甲酸酯的保留时间及选择离子

No.	中文名称	英文缩写	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	4.789	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

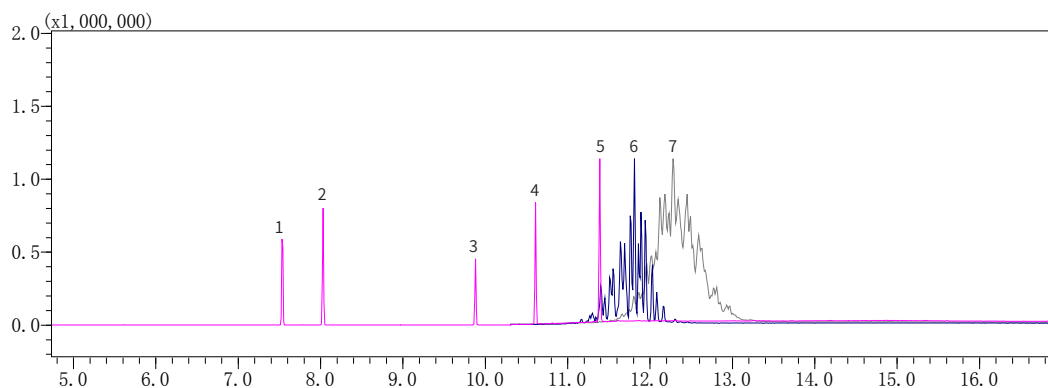
图 2 7 种邻苯二甲酸酯标准品色谱图 (1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

表 2 7 种邻苯二甲酸酯的保留时间及选择离子

No.	中文名称	英文缩写	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	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、5 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、5、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  $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准溶液数据），计算方法检测限（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。

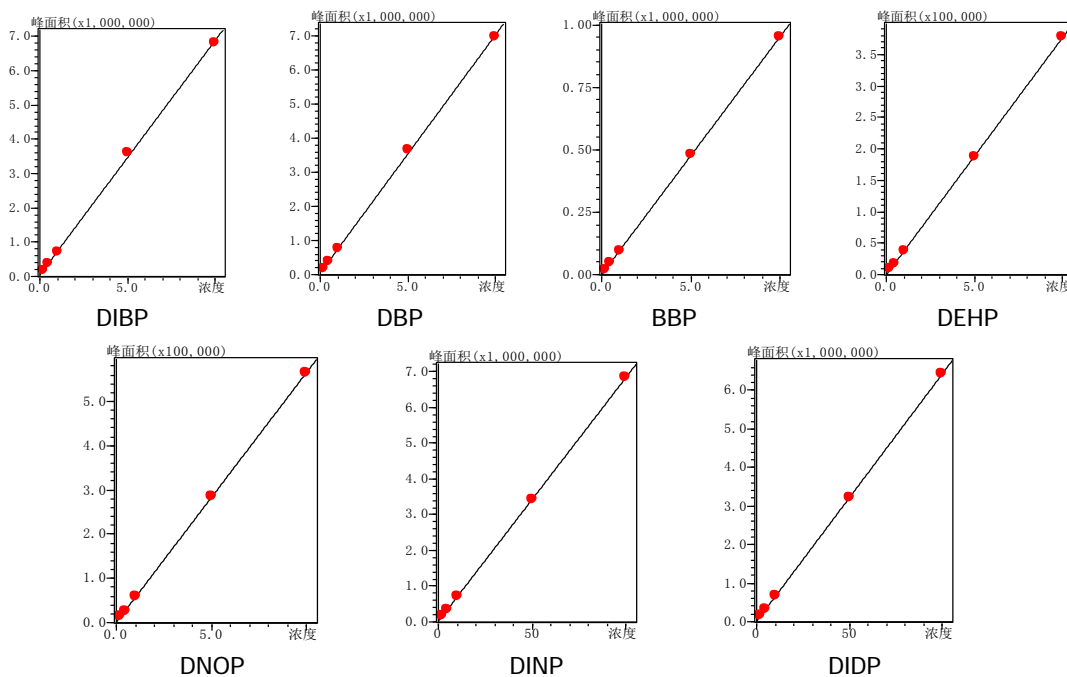


图 3 7 种邻苯二甲酸酯各组分标准曲线

表 3 7 种邻苯二甲酸酯标准曲线信息及检出限

No.	组分名称	标准曲线	相关系数 (R)	检出限 (mg/kg)
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。

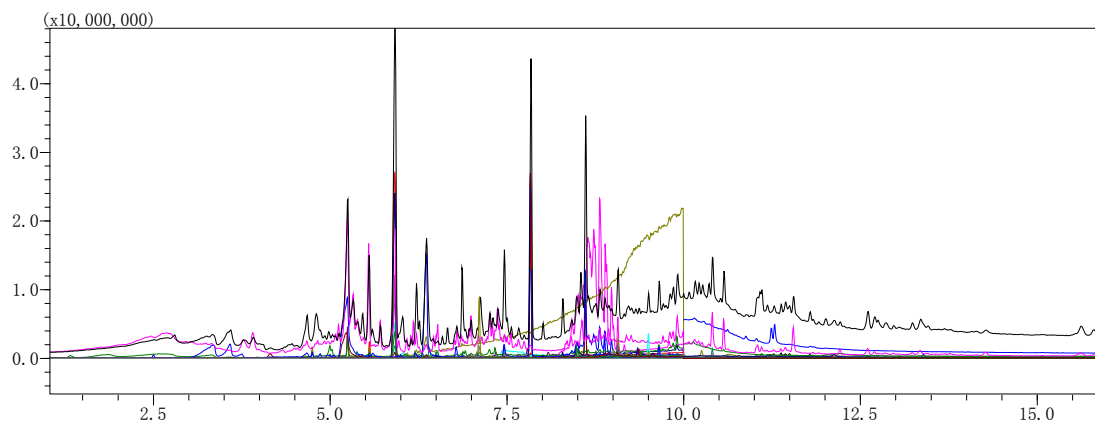


图 4 Py-Screener 法测定某电子电气样品色谱图

#### 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  $\mu$ L 上机分析，样品色谱图见图 5，测定结果见表 4。

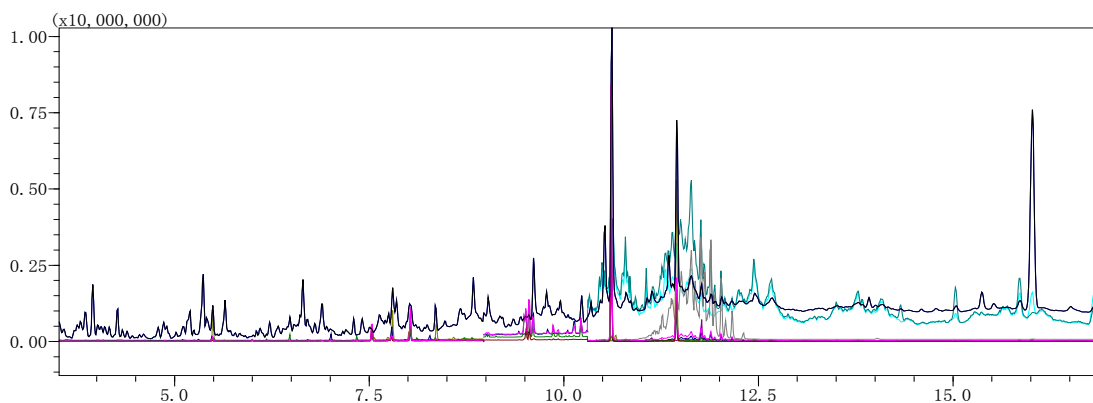


图 5 精确定量法测定某电子电气样品色谱图

表 4 某电子电气样品测试结果

No.	化合物名称	Py-Screener 筛查法 含量 (mg/kg)	精确定量法 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 为未检出

### 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  $\mu\text{g}/\text{mL}$  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 系统峰面积	Py-Screener 单柱 系统峰面积	精确定量法双柱 系统峰面积	精确定量法单柱 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

## 结论

本文利用岛津 Twin Line+Py-Screener 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  $\mu\text{g}/\text{mL}$  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，实现快速筛查与准确定量无缝衔接，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。