

高效液相色谱法测定电子电气产品中四种邻苯二甲酸酯

The Determination of four phthalates in the Electronic and Electrical Product by Using High Performance Liquid Chromatography(HPLC)

中国电子技术标准化研究院 高 坚 高亚欣 赵俊沙
深圳市骏辉腾科技有限公司 占春泓

摘 要 探讨了应用高效液相色谱法（HPLC）测定电子电气产品中四种邻苯二甲酸酯（PAEs）类增塑剂的可行性。经研究，该方法精密度和准确度好，检出限低，可应用于电子电气产品 RoHS 符合性检测。

关键词 高效液相色谱法 电子电气产品 邻苯二甲酸酯

Abstract: The feasibility of the determination of four phthalates in the electronic and electrical product by using the high performance liquid chromatography(HPLC) method was investigated in this studying. According to the results of the experimental studying, the method has good precision and accuracy, and also has low detection limits, so the HPLC can be applied for RoHS conformance testing of electronic and electrical products.

Keywords: HPLC Electronic and Electrical Product Phthalate

1 引言

2015年6月4日，欧盟在其官方公报上发布指令(EU) 2015/863 对欧盟指令 2011/65/EU（业界称“欧盟 RoHS2.0”）附录 II 进行修订，正式将邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)、邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 和邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP) 四种邻苯二甲酸酯（以下简称“四种 PAEs”）列入 RoHS2.0 附录 II 中，到 2016 年 12 月 31 日止，欧盟成员国必须将此指令转为各国的法规并执行，新增的四种 PAEs 的限值均是 0.1%(w/w)^[1]。电子制造业中一般通过来料检测作为一种保证产品符合性的重要依据和保障。然而在这种形势下，目前国内所采用的检测方法基本都是气相色谱质谱法 (GC-MS)^[2,3]，该设备本身较为昂贵、抗污染能力弱、样品前处理要求高因而运行成本高，这对于我国大量的中小型企业来说成本较高。在这种情况下，HPLC 法具有抗污染能力强、样品前处理简单和稳定性好等优势，同时 HPLC 仪器由于国产化较好因而价格低廉，特别适合电子制造业中小型企业中来料质量控制检测。

为此，本研究在国内一些检测机构、仪器厂商的协助下，对 HPLC 法测定欧盟 RoHS2.0 指令限制使用的四种 PAEs 测试过程中的样品制备、方法检出限、方法准确度、方法精密密度等方面做了探索性研究，以促进 HPLC 测定四种 PAEs 技术在电子制造业来料质控方面的应用。

2 实验部分

2.1 仪器及其工作条件

本研究所使用的仪器是深圳市骏辉腾科技有限公司生产的 LC-2800 型高效液相色谱仪，仪器性能及测试参数见表 1。

表 1 使用仪器性能及测试参数

序号	项目名称	仪器性能及测试参数
1	配置	高压二元梯度，配 UV-VIS 紫外可见检测器
2	泵流量范围	0.001mL/min~10.000mL/min（压力：0~42Mpa）
3	检测器波长范围	190nm~700nm，波长连续可变
4	梯度误差	<±1%

5	仪器测试参数	a) 流动相: 流动相 A: 乙腈 (5.1), 流动相 B: 水 (5.6), 梯度洗脱程序: 见表 2; b) 柱温: 35°C; c) 紫外-可见检测器检测波长: 225 nm; d) 进样量: 20 μ L。
---	--------	---

表 2 仪器梯度洗脱程序

序号	时间/min	流速/ (mL/min)	流动相 A, %	流动相 B, %
1	0	1.80	58	42
2	18	1.80	58	42
3	25	1.80	83	17
4	35	1.80	83	17
5	40	1.80	100	0
6	45	1.80	52	48

2. 2 主要试剂

乙腈: 色谱纯;

乙酸乙酯: 分析纯;

四种邻苯二甲酸酯标准物质见表 3: 纯度>98.0%;

四种邻苯二甲酸酯混合标准储备: 本研究测试四种邻苯二甲酸酯名称见表 3。分别各称取 0.1 g (精确至 0.1 mg) 表 3 中各 PAEs 标准物质 (纯度均大于等于 98%) 于 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 mg/mL。测试时准确移取适量标准储备液用乙腈稀释至所需浓度作为标准工作溶液。

水: 符合 GB/T 6682 中一级水。

表3 四种邻苯二甲酸酯名称

序号	PAEs名称	PAEs英文缩写	CAS No.
1	邻苯二甲酸丁苄酯	BBP	85-68-7
2	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	84-69-5
3	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-74-2
4	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	DEHP	117-81-7

2. 3 分析步骤

2. 3. 1 取样

对于固体样品, 先粗磨至粒径约为1cm及以下, 然后用细磨至粒径约1 mm及以下的待测试样, 研磨时需要用液氮冷却样品至少15min。

对于液体样品, 充分摇匀后直接取样。

2. 3. 2 样品预处理

对于固体样品, 称取已制好的样品1.0000 g (精确到0.1 mg), 放至50mL具塞试管中, 加入30mL乙腈, 超声提取70min, 静置冷却至室温后, 过滤至100mL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100mL容量瓶中, 最后用乙腈定容至刻度。用滤膜过滤供测定用。

对于液体样品, 称取1.0000g样品 (精确到0.1mg), 置于50mL具塞试管中, 加入30mL乙酸乙酯, 超声萃取20min。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1mL，转移到10mL容量瓶中。用5mL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。用有机相过滤膜过滤后待测。

2. 3. 3 试样测量

使用1.0mg/mL的四种PAEs标准储备液配制浓度为0.0 μ g/mL、5.0 μ g/mL、10.0 μ g/mL、20.0 μ g/mL、50.0 μ g/mL、100 μ g/mL的标准溶液，根据表1，2仪器参数，对标准溶液和待测式样分别进行测试，绘制工作曲线，根据目标色谱峰面积用外标法定量。

3. 结果与讨论

HPLC 检测仪设备已经国产化，价格相对低廉，因此业界开始加快研究 HPLC 测定 PAEs 方法^[4,5]。同时，在 IEC/TC111/WG3 正在制定的电子电气产品中 PAEs 筛选测试国际标准(IEC 62321-3-4)中^[6]，说明该方法已为 RoHS 检测领域所关注。为了进一步开发 HPLC 在电子制造业来料 RoHS 管控领域的应用，本文就 HPLC 测定电子电气产品中四种 PAEs 方法的线性度及其检测范围、检出限、准确度、精密度、回收率等方面进行了研究。

3. 1 线性检测范围及检出限

按本文 2.3.3 节配置了不同浓度的四种 PAEs 标准溶液序列，绘制标准曲线，根据表 1，2 仪器参数对该序列标准溶液进行测试，结果如图 1，图 2 所示，其对应的线性范围、线性方程、线性相关系数见表 4。由此结果可知，四种 PAEs 分离度及线性满意，可满足检测要求。

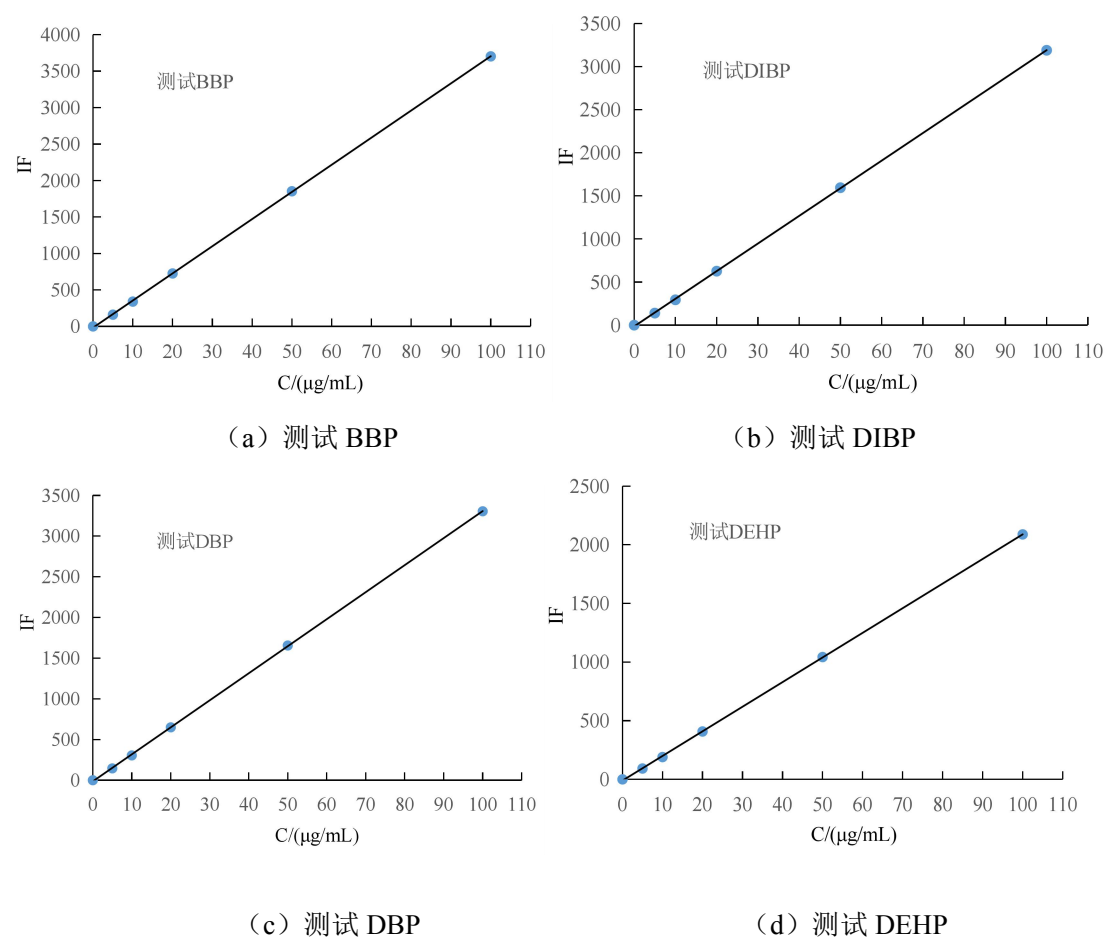
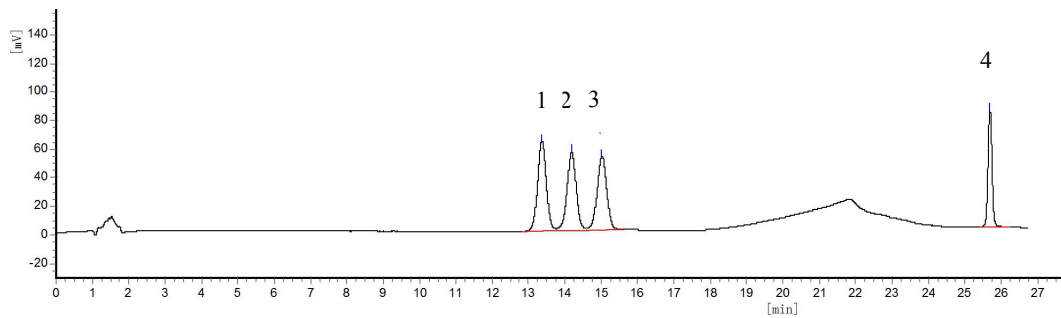


图 1 使用 HPLC 测定四种 PAEs 的标准曲线图



1-邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP), 2-邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)
3-邻苯二甲酸二丁酯 (DBP), 4-邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)

图 2 使用 HPLC 测定四种 PAEs 的色谱图

表 4 HPLC 法测定电子电气产品中四种 PAEs 的标准曲线

PAEs 组分	BBP	DIBP	DBP	DEHP
线性范围	0~100 μg/mL			
线性方程	$Y=37.229X+17.263$	$Y=32.049X+14.089$	$Y=33.222X-13.935$	$Y=21.558X-17.711$
线性相关系数, R^2	0.9999	0.9999	0.9999	0.9998

本研究对聚氯乙烯 (PVC)、PP (聚丙烯)、聚乙烯 (PE)、丙烯脂—丁二烯—苯乙烯树脂 (ABS) 和聚苯乙烯 (PS) 四种不同基体的检测限进行研究。具体方法是分别将 30μg 的 BBP, DIBP, DBP 和 60μgDEHP 标准物质加入 1.0000g (精确至 0.1mg) 上述基体空白样品中, 依据本文测试过程对加标空白样品进行测试。每个基体空白试样按上述方法平行测试 10 次, 以 3 倍目标物测试结果的标准偏差, 即为该基体材料目标物的检测限, 结果如表 5 所示。由表 5 可知, 对于电子制造业常用的塑料基体, HPLC 法测试四种 PAEs 的检测限远远低于欧盟 RoHS 2.0 指令中 1000mg/kg 的限值, 因此本方法完全满足行业测试要求。

表 5 在不同基体材料下, HPLC 法测定 PAEs 检出限

测定物质 基体	BBP 的检出限	DIBP 的检出限	DBP 的检出限	DEHP 的检出限
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
PVC	9.5	9.3	9.1	18.2
PP	8.9	9.5	9.0	17.5
PE	9.1	8.7	8.8	19.3
ABS	9.4	9.4	8.9	19.4
PS	8.8	9.2	9.1	18.9

3. 2 方法准确度

为了考查 HPLC 法测定电子电气产品中的四种 PAEs 含量的准确度, 本文采用不同 PAEs 含量的国家有证标准物质作为实际样品, 采用文本方法进行测试, 结果详见表 6。从表 6 可以看出本方法测试结果与标准值相对偏差基本在 10% 以内, 说明 HPLC 法可行。

表 6 HPLC 法测定实际样品中四种 PAEs 的对比

标准样品号	测定 BBP (mg/kg)			测定 DIBP (mg/kg)			测定 DBP (mg/kg)			测定 DEHP (mg/kg)		
	标准值	测试值	相对偏差	标准值	测试值	相对偏差	标准值	测试值	相对偏差	标准值	测试值	相对偏差
GBW(E)082722	545	531	2.6%	479	511	6.7%	451	466	3.3%	542	575	6.1%
GBW(E)082723	1002	1065	6.3%	970	959	1.1%	885	973	9.9%	1056	1106	4.7%

3. 3 方法精密度

本方法的精密度是由 5 家实验室共同完成, 每个实验室严格按照本方法对 1 号样品和 2 号样品分别进行测试, 计算不同 PAEs 组分 4 个实验室间测试结果的相对标准偏差 (RSD), 结果见表 8。由表 8 可以看出, 本方法精密度基本在 10% 以内, 符合一般化学测试要求。

表 8 HPLC 测试方法精密度 位: mg/kg

PAEs 组分	1#实验室	2#实验室	3#实验室	4#实验室	5#实验室	RSD/%	
1 号样品	BBP	517.2	531.5	497.2	539.7	556.7	4.3
	DIBP	481.8	511.0	499.5	466.9	495.6	3.5
	DBP	480.9	465.7	477.6	462.2	480.8	1.9
	DEHP	510.5	575.2	582.8	546.5	584.0	5.6
2 号样品	BBP	1055.0	1065.4	950.5	1020.3	911.5	6.7
	DIBP	916.4	959.0	948.5	938.1	1034.6	4.7
	DBP	997.3	972.5	930.2	894.2	898.9	4.8
	DEHP	1124.2	1105.6	998.1	1066.0	1016.0	5.2

3. 4 回收实验

本文采用空白样品加标法测定回收率, 每种元素测定三次, 测定结果见表 9。可见, 平均回收率均在 90~110%, 符合要求。

表 9 测定方法回收率

PAEs 组分	加入量 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	回收率 (%)	平均值
BBP	100.0	109.3	109.3	103.5
		95.7	95.7	
		105.4	105.4	
DIBP	100.0	107.6	107.6	104.9
		108.5	108.5	
		98.7	98.7	
DBP	100.0	110.3	110.3	98.1
		93.7	93.7	
		90.4	90.4	
DEHP	100.0	90.8	90.8	97.9
		94.5	94.5	
		108.4	108.4	

4. 结束语

经研究证明, 应用 HPLC 法测定电子电气产品中四种 PAEs 的含量, 线性范围大, 校准曲线的线性相关系数都大于 0.999; 对于不同基体 BBP, DIBP 和 DBP 检出限均 $\leq 10\text{mg/kg}$, DEHP 检出限 $\leq 20\text{mg/kg}$; 准确度符合要求; 回收率为 90%~110%。鉴于 HPLC 仪器设备已经国产化完善, 因此可应用于电子制造业进料符合欧盟 RoHS2.0 指令质量管控。■

参考文献

- [1] European Union Legislation. On the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment[S]. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council. Brussels: European Union.
- [2] 姜士磊, 许菲菲等, 超声萃取-气相色谱-质谱法检测塑料玩具中 8 种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 分析测试技术与仪器, 2018,4:224-230.
- [3] 陈梅, 沈培康, 蒋小良, 气相色谱-质谱法测定玩具涂层中 6 种邻苯二甲酸酯增塑剂[J]. 电镀与涂饰. 2015, 2:110-113

- [4] 杨励君,丁卯, 液相色谱法快速检测土壤和水中 10 种邻苯二甲酸酯[J]. 江西科学, 2019, 3:397-400.
- [5] 李雪, HPLC 法测定饮料中 6 种邻苯二甲酸酯类塑化剂[J]. 食品安全导刊, 2018,21: 97-98.
- [6] IEC 62321-3-4(IEC WD). Screening of Phthalates in polymers of electrotechnical products by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), high performance liquid chromatography with ultraviolet detector (HPLC-UV) and thermal desorption mass spectrometry (TD-MS) [S]. 2019.