

《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》

编制说明

(征求意见稿)

2019-6-30

一、任务来源

中国电子工业标准化技术协会《关于公布 2019 年第一季度第三批团体标准制修订项目的通知》（中电标通[2019]013 号）文下达了标准制订任务，项目编号：CESA-2019-1-032，由深圳市骏辉腾科技有限公司和中国电子技术标准化研究院联合起草。

二、标准研制过程描述

(1) 2019 年 5 月 6 日，项目任务下达后，由深圳市骏辉腾科技有限公司和中国电子技术标准化研究院联合组织召开标准起草会，组建起草组，确定本标准技术方法和工作计划。

(2) 2019 年 5 月 27 日，起草组根据各成员单位方法研究成果确定标准草案，并制定方法验证计划；

(3) 2019 年 6 月 1 日至 6 月 25 日，起草组根据本标准草案进行方法验证，并根据验证结果及起草组各成员反馈修改意见对标准方法进行修改形成标准征求意见稿。

三、研究背景

邻苯二甲酸酯，又称酞酸酯，缩写 PAEs，是邻苯二甲酸形成的酯的统称。（简言之就是塑化剂的一种）当被用作塑料增塑剂时，一般指的是邻苯二甲酸与 4~15 个碳的醇形成的酯。其中邻苯二甲酸二辛酯是最重要的品种。邻苯二甲酸酯是一类能起到软化作用的化学品还可干扰内分泌系统。

邻苯二甲酸酯主要用于聚氯乙烯材料，令聚氯乙烯由硬塑胶变为有弹性的塑胶，起到增塑剂的作用。它被普遍应用于电子电气产品、线材、玩具、食品包装材料、医用血袋和胶管、乙烯地板和壁纸、清洁剂、润滑油、个人护理用品（如指甲油、头发喷雾剂、香皂和洗发液）等数百种产品中，但对人体的健康有严重的危害。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，二（2-乙基己基）邻苯二甲酸酯在 2B 类致癌物清单中。

2015年6月4日，欧盟在其官方公报上发布指令(EU) 2015/863对RoHS2.0(2011/65/EU) 附录II进行修订，正式将四种邻苯二甲酸酯(DEHP、BBP、DBP、DIBP)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。新增的四种邻苯二甲酸酯的限值均是0.1%(1000ppm)，如表1所示。

表1 欧盟RoHS2.0指标新增限制使用的PEAs物质

序号	中文名称	英文名称	CAS No.
1	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	Di (2-ethylhexyl)phthalate	117-81-7
2	邻苯二甲酸丁苄酯	Butyl benzyl phthalate	85-68-7
3	邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate	84-74-2
4	邻苯二甲酸二异丁酯	Diisobutyl phthalate	84-69-5

此修订指令发布后，欧盟各成员国需在2016年12月31日前将此指令转为各国的法规并执行。且2019年7月22日起所有输欧电子电器产品(除医疗和监控设备)均需满足该限制要求，;2021年7月22日起，医疗设备(包括体外医疗设备)和监控设备(包括工业监控设备)也将纳入该管控范围。此外，已属REACH附件XVII第51条邻苯管控的玩具产品将不受此指令中DEHP、BBP、DBP的管控。

本标准提供表1中四种邻苯二甲酸酯的快速检测方法，可用于电子电气产品中聚合物材料中的四种邻苯二甲酸酯类化合物含量的检测。

四 编制依据

本标准方法是根据GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》的要求进行编写。

五 方法概述

1、本标准参照编制依据内的相关标准，液体、固体样品经制样后用乙腈超声波提取，冷却后定容，采用液相色谱—紫外可见检测器检测，外标法定量。

2、本标准方法对样品前处理条件，液相色谱条件的选择以及回收率试验，精密度试验，方法验证试验。结果表明，本标准方法科学合理、技术先进，既便于国际间的检测结果互认，又完全满足国内外用户对检测限量的需要。

六 实验技术论证

1、样品准备

对于固体样品，选取有代表性的样品将其破碎成粒径约为 1 mm 的小块。

对于液体样品，称样前充分摇匀。

2、提取方法的选择

样品中邻苯二甲酸酯的提取方法很多，如索氏提取法、超声波提取法、固相快速溶剂萃取法、固相微波萃取法和微波萃取法等。

本实验对索氏提取法和超声波提取法两种提取方法进行对比，分别考察了正己烷、二氯甲烷、三氯甲烷、乙腈、乙酸乙酯、甲醇做为提取溶剂进行索氏提取和超声波提取溶剂对电子电器产品中邻苯二甲酸酯的提取效果，以 BBP 为例，结果见表 1 及表 2。

为了减少操作步骤及获得尽可能高的提取效率，本实验采用超声提取方法进行提取。

表 1 BBP 测定不同萃取方式比较 (1)

	增塑剂 BBP 的含量 (mg/kg)					
	甲醇	三氯甲烷	乙腈	正己烷	二氯甲烷	乙酸乙酯
索氏提取(S)	495.3	486.8	455.2	554.7	578.6	432.5
超声波提取(U)	557.1	422.5	582.4	534.2	495.3	511.4

表 2 BBP 测定不同萃取方式比较 (2)

	增塑剂 BBP 的回收率 R/%					
	甲醇	三氯甲烷	乙腈	正己烷	二氯甲烷	乙酸乙酯
索氏提取(S)	90.881	89.321	83.523	101.78	106.165	79.358
超声波提取(U)	102.22	77.523	106.862	98.018	90.881	93.835

3、提取溶剂的选择

本实验采用超声提取方式对样品进行提取。选择含有邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的聚氯乙烯材质的样品作为研究对象，分别考察了甲醇、乙醇、乙腈、四氢呋喃、正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷等十种溶剂对电子电器产品中邻苯二甲酸酯的提取效果，结果见表 3。结果发现四氢呋喃和乙腈提取效率较高，但考虑四氢呋喃可将塑料制品完全溶解，在进入液相系统后，由于溶剂转换，塑料样品容易析出进而造成液相系统堵塞。综合考虑，最终选用乙腈作为提取溶剂。

表 3 不同溶剂处理样品回收率

组分	回收率 R/%							
	甲醇	乙醇	四氢呋喃	乙腈	正己烷	二氯甲烷	异丙醇	乙酸乙酯
BBP	65.2	64.2	98.33	127.785	78.8	74.1	85.25	73.5
DIBP	70.2	71.3	90.87	95.8955	79.8	76.5	89.21	71.3
DBP	69.1	71.3	105.33	119.97	83.6	82.3	91.23	83.22
DEHP	76.3	78.2	100.23	104.98	83.9	98.5	94.32	93.23

4、提取时间

用乙腈作为提取溶剂，本实验研究了 10~120min 不同时间段内，超声波的提取效率（图 1），可以看出，70min 以上提取率没有明显的增大，所以，考虑到提取效率和时间节省，选择 70min 作为超声提取时间。

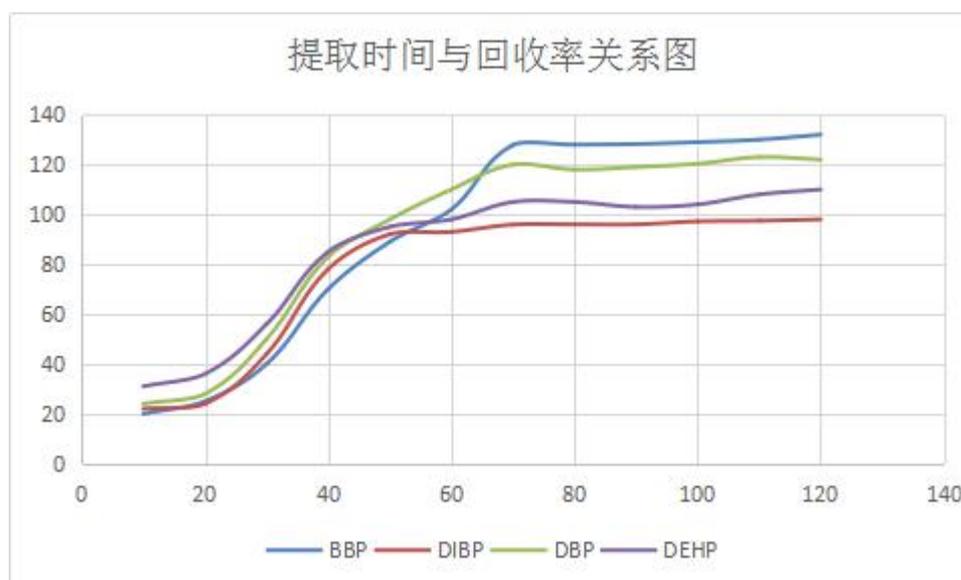


图 1 不同萃取时间下萃取效率

7、流动相、流动相梯度和色谱柱的选择

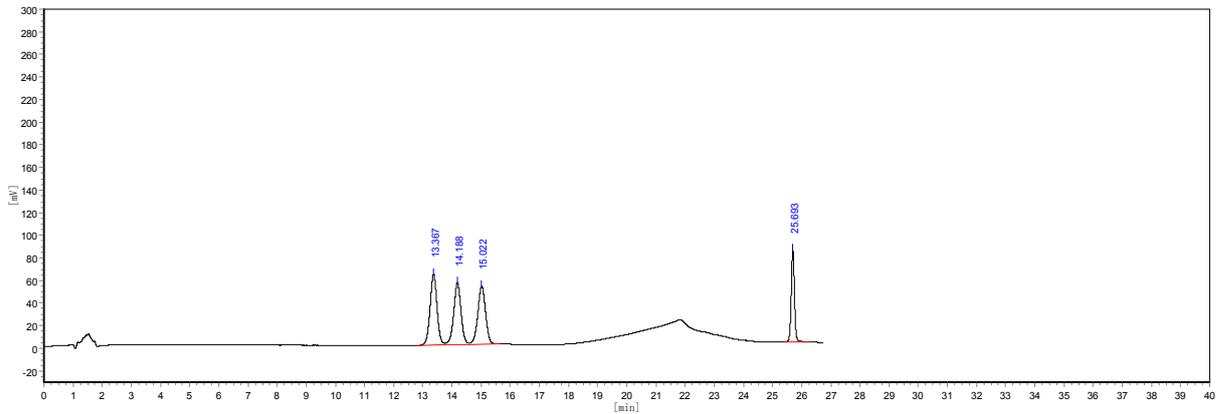
应用一下条件，四种邻苯二甲酸酯的标准液相色谱图见图 1，可见该条件下，分别采用水/乙腈、水/甲醇、水/甲醇/乙腈三种流动相梯度淋洗体系对四种邻苯二甲酸酯进行分离，实验表明，以水/乙腈流动相梯度淋洗体系对这四种邻苯二甲酸酯的分离效果最佳，均能达到基线分离，故本标准采用水/乙腈流动相梯度淋洗体系。

➤ 色谱柱：；C18 邻苯专用柱

- 流动相：乙腈-水梯度洗脱，洗脱条件见表 4；
- 柱温：35℃；
- 流速：1.8mL/min；
- 检测波长：225nm；
- 进样量：20μL。

表 4 梯度洗脱条件

Time (min)	乙腈 (%)	水 (%)
0	58	42
15	58	42
20	70	30
25	75	25
30	80	20



(注：1-BBP,2-DIBP,3-DBP,4-DEHP)

图 2 组份浓度均为 20mg/L 的四种邻苯二甲酸酯的标准液相色谱图

8、检测波长的选择

PAEs 在波长 205nm, 225nm, 272nm 处有三个特征吸收峰，吸收强度依次增大，但 272nm 处杂峰干扰较多，综合考虑吸收强度和干扰因素，选择 225nm 作为检测波长。

不同的邻苯二甲酸酯具有不同的紫外吸收光谱，因而在同一波长下不同的邻苯二甲酸酯化合物的相应值各不相同，见下表 5。本标准选用 225nm 作为检测波长。

表 5 不同紫外光波长各组分响应值

浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的四种邻苯二甲酸酯在不同波长下的响应值			
峰名	峰高响应 (254nm)	峰高响应 (225nm)	峰高响应 (205nm)
BBP	25620	63256	59663
DIBP	22128	53531	48952
DBP	23661	56825	47561
DEHP	29647	71993	58942

9、线性关系

按上述色谱条件分别注入系列质量浓度为 0、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准溶液各 20 μL ，测定待测物的峰面积，以待测物的质量浓度 X (mg/L) 对相应的峰面积 Y，由色谱软件计算二次拟合，四种邻苯二甲酸酯的线性方程、线性范围、相关系数见表 6。

BBP 方法：面积外标法 方程: $y=ax$; $a= 4.90\text{E}-005$ $b= 0.00\text{E}+000$

相关系数: $R=1.0000$

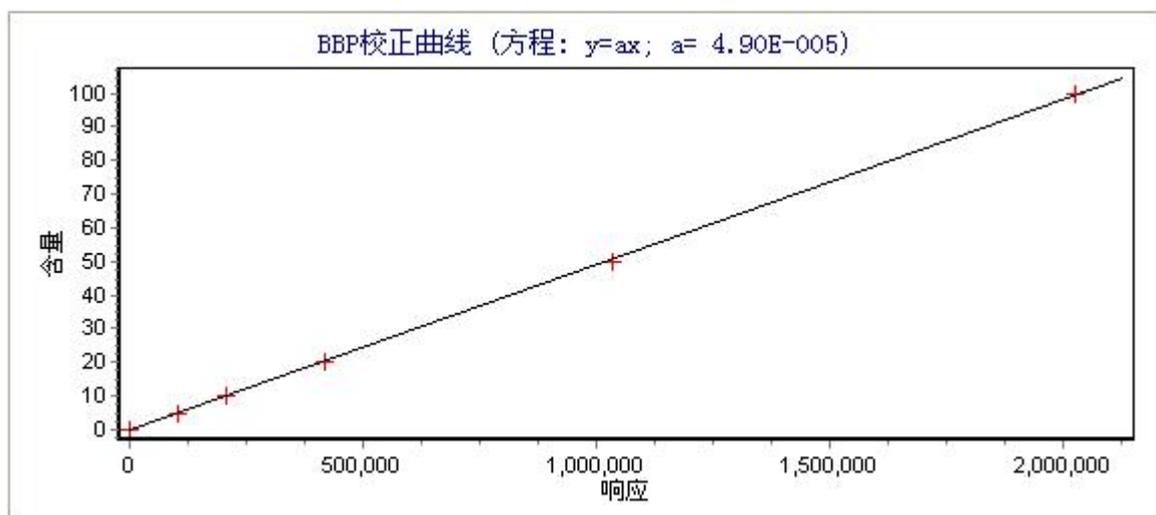


图 3 BBP 校正曲线

DIBP 方法：面积外标法 方程: $y=ax$; $a= 5.47\text{E}-005$ $b= 0.00\text{E}+000$

相关系数: $R=0.9999$

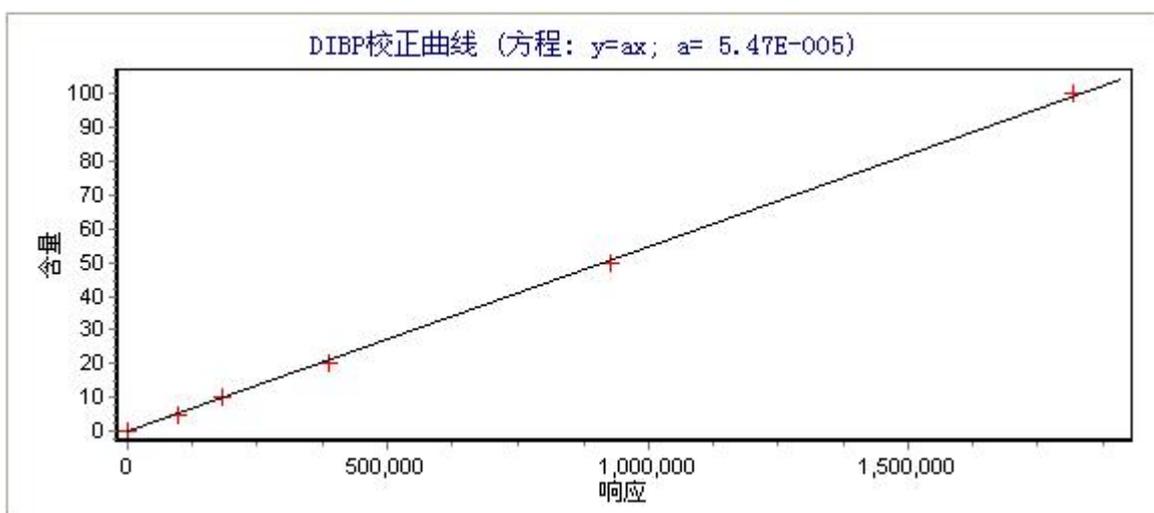


图 4 DIBP 校正曲线

DBP 方法: 面积外标法方程: $y=ax$; $a= 4.87E-005$ $b= 0.00E+000$

相关系数: $R=0.9997$

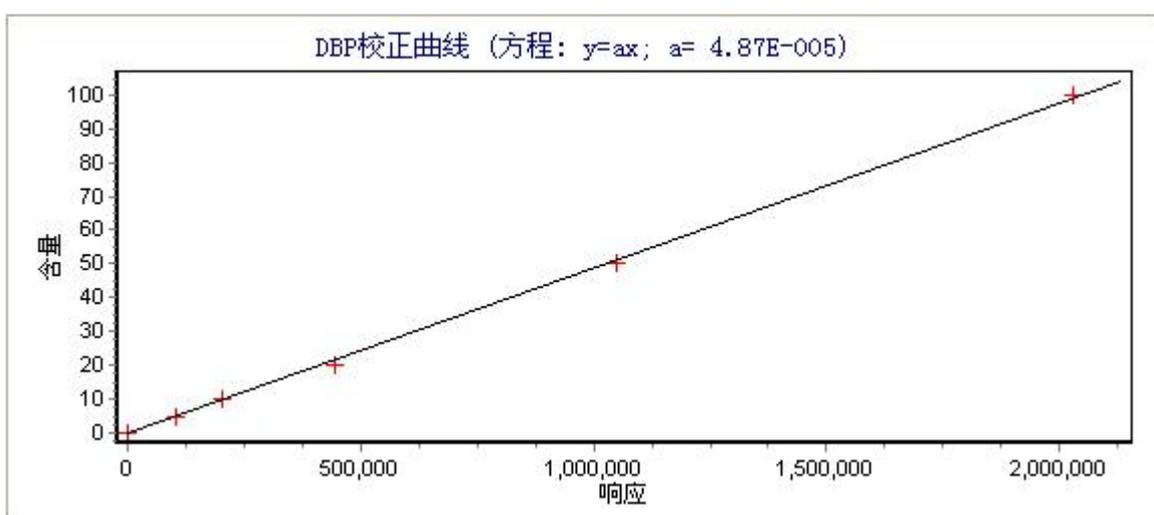


图 5 DBP 校正曲线

DEHP 方法: 面积外标法方程: $y=ax$; $a= 9.14E-005$ $b= 0.00E+000$

相关系数: $R=1.0000$

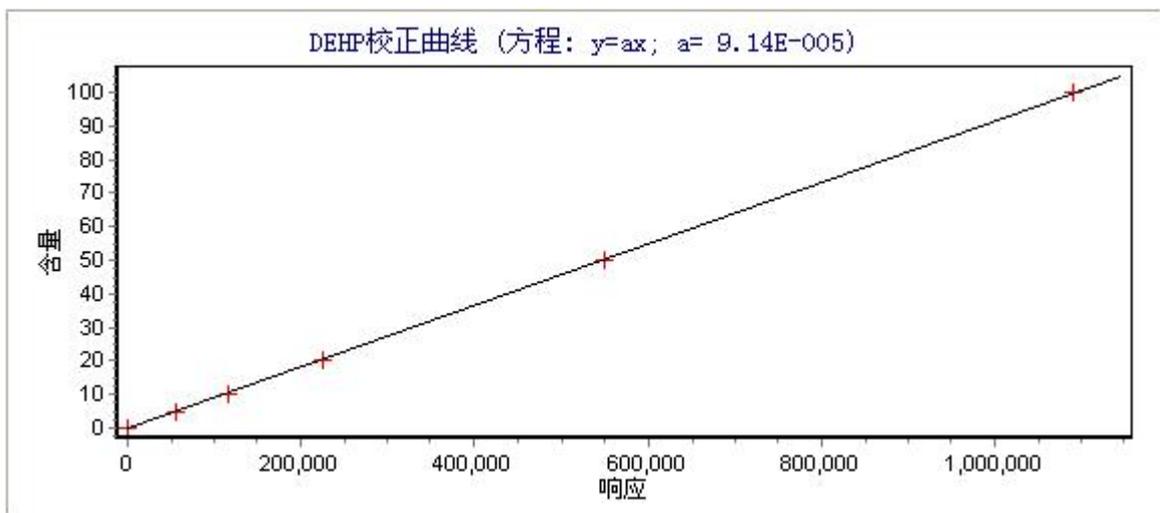


图 6 DEHP 校正曲线

10、测定低限

选取有代表性的 $0.5\mu\text{g/mL}$ 标样的方法来测定各被测物的测定低限，根据图 7，在信噪比 $S/N=3$ 的条件下，确定测定各化合物的测定低限（检出限）；在信噪比 $S/N=5$ 的条件下，确定测定各化合物的定量限见表 6。

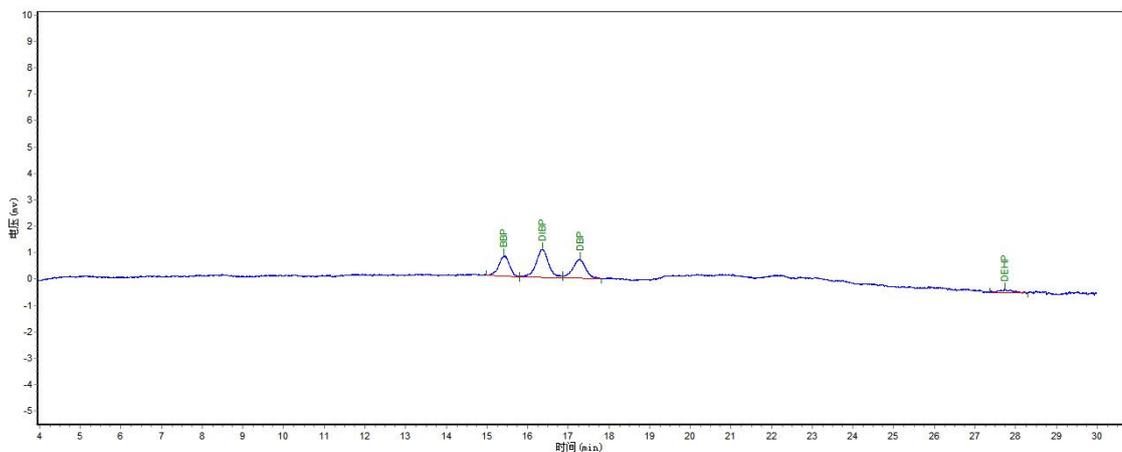


图 7 浓度 $0.5\mu\text{g/mL}$ 标样色谱图

表 6 高效液相色谱法的线性关系、检出限 (LOD) 与定量限(LOQ)

序号	化合物	线性方程	相关系数	线性范围 ($\mu\text{g/mL}$)	LOD($\mu\text{g/mL}$)	LOQ($\mu\text{g/mL}$)
1	DBP	$Y=(4.87E-005)X$	0.9997	0.05~200	0.03	0.05
2	BBP	$Y=(4.90E-005)X$	1.0000	0.05~200	0.02	0.05

3	DEHP	$Y=(9.14E-005)X$	1.0000	0.10~200	0.1	0.2
4	DIBP	$Y=(5.47E-005)X$	0.9999	0.05~200	0.03	0.05

11、回收率试验及精密度试验

采用样品加标的方式进行回收率实验和精密度，分别添加 2 个水平浓度，样品经萃取后净化浓缩，用外标法进行定量，每个水平单独测定七次，回收率试验及精密度试验结果见表 7。可见本标准方法回收率在 80%~120%之间，相对标准偏差在 10%以内。

表 7 高效液相色谱法的回收率与精密度 (n=6)

序号	化合物	添加浓度 (mg/kg)	回收率(%)	相对标准偏差(%)
1	BBP	545	115.22	5.5821
		1002	110.35	3.0080
2	DIBP	479	110.09	1.8452
		970	81.701	3.3096
3	DBP	451	124.98	3.5277
		885	114.96	3.7195
4	DEHP	542	93.647	6.7520
		1056	116.33	4.4446

12、验证试验

本方法经 5 家专业实验室进行了方法验证试验，使用样品为国家标准物质，其中 1#样品为 GBW (E) 082722，2#样品为 GBW (E) 082723，信息见表 8、表 9。验证结果如表 10 所示。从表 10 可见，该方法测试结果与标准值偏差基本在 10%以内，各实验室之间 RSD 在 10%以内，说明本方法准确性和再现性较好。

表 8 1#号样品含量信息

标准物质名称	标准值 (mg/kg)	扩展不确定度 (mg/kg) (K=2)
邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)	479	34
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	451	27
邻苯二甲酸丁基卞基酯 (BBP)	545	38
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)	542	33

表 9 2#号样品含量信息

标准物质名称	标准值 (mg/kg)	扩展不确定度 (mg/kg) (K=2)
邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)	970	58
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	885	48
邻苯二甲酸丁基卞基酯 (BBP)	1002	53
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)	1056	59

七、结论

综上所述，本标准完全满足电子电气产品中四种邻苯二甲酸酯检验的需要，各项技术指标均符合要求，方法准确且重现性好。

表 10 各实验室间测试结果

组分	1#样品										
	1#实验室		2#实验室		3#实验室		4#实验室		5#实验室		各实验室之间 RSD/%
	结果/ (mg/kg)	与标准值相对 偏差/%									
BBP	517.21	5.80	531.45	2.83	497.2	9.56	539.73	1.10	556.67	2.44	3.9
DIBP	481.77	0.61	511.04	7.10	499.45	4.53	466.86	2.69	495.64	3.69	3.4
DBP	480.9	5.49	465.65	2.69	477.6	4.88	462.18	2.05	480.79	5.47	5.2
DEHP	510.49	5.81	575.24	6.13	582.75	7.52	546.51	0.83	584.03	7.75	5.4
组分	2#样品										
	1#实验室		2#实验室		3#实验室		4#实验室		5#实验室		各实验室之间 RSD/%
	结果/ (mg/kg)	与标准值相对 偏差/%									
BBP	1055	5.46	1065.42	6.54	950.5	5.31	1020.3	1.89	911.45	9.34	4.5
DIBP	916.35	6.06	958.97	1.25	948.5	2.43	938.09	3.61	1034.57	7.30	3.4
DBP	997.26	8.01	972.51	8.73	930.2	4.51	894.16	0.91	898.92	1.39	4.7
DEHP	1124.2	6.46	1105.55	4.69	998.1	5.48	1065.98	0.95	916.02	13.26	5.2

参考文献

- 1 IEC_62321-7-2ed1.0-E
- 2 IEC_62321-8ed1.0-1
- 3 IEC 62321-8-2017-电子产品中某些物质的测定—第 8 部分-通过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)检测聚合物中的邻苯二甲酸酯
- 4 甘家安, 王西奎, 酞酸酯的生态毒性及其在植物中的吸收积累[J].1995, 9 (4) 23-26
- 5 齐文启, 孙宗光, 痕量有机污染物的监测[M].北京: 化学工业出版社, 20
- 6 GB/T 21911-2008 《食品中邻苯二甲酸酯的测定》
- 7 GB/T 20388-2006 《纺织品邻苯二甲酸酯的测定》
- 8 吴邦灿, 费龙.现代环境监测技术[M].北京: 中国环境科学出版社, 1999.
- 9 孙俊红, 张克荣, 胡晓宇, 吴德生, HPLC 法测定塑料大棚空气中的邻苯二甲酸酯[J].中国公共卫生, 2003, 19 (1): 108
- 10 陈会明, 王超, 王星, 刘娟, 张帆, 高效液相色谱二极管阵列检测器测定化妆品中的 6 种酞酸酯[J].分析测试学报, 2004, 23 (4): 61-64
- 11 GB/T 32440-2015 《鞋类+鞋类和鞋类部件中存在的限量物质+邻苯二甲酸酯的测定》
- 12 高瑞英, 郭璇华, 黄如棣, 高效液相色谱法测定环境样品中的酞酸酯[J].化工技术与开发, 2005, 34 (3): 34-37
- 13 Waters 公司北京实验室, 环境水样中酞酸酯的提取与分析(一)利用 OasisHLB 高效提取/HPLC 分析酞酸酯[J].环境化学, 2003, 22 (4): 413-414
- 14 杨艳伟, 朱英, 化妆品中 10 种邻苯二甲酸酯类化合物的高效液相色谱测定法[J].环境与健康杂志, 2006, 23 (4): 360-362