

## 第十章：电器电子产品中多溴联苯和多溴联苯醚检测方案

### 1 前言

#### 1.1 RoHS 近期动态

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 附录 II 进行修订，将四项邻苯二甲酸酯列入 RoHS2.0 中。至此，RoHS2.0 附录 II 中的限制物质增加至十项。

自 2019 年 7 月 22 日起，除医疗设备和监控设备以外的所有电子电气设备都需要满足新的要求；

自 2021 年 7 月 22 日起，医疗设备和监控设备需满足新要求。除欧盟外，全球其他国家及地区如中国、美国加州、新加坡、印度、阿联酋、土耳其等也相继出台 RoHS 管控要求，使得 RoHS 成为电子电气产品进入全球市场最基本的准入门槛。

#### 1.2 RoHS 检测适用产品范围：

电子电气产品及其原材料（包括：大型家用器具、小型家用器具、信息技术和通讯设备、消费性设备、照明设备、电气和电子工具、玩具、休闲和运动设备、医疗设备、监控设备、自动售货设备、其他电子电气设备）

#### 1.3 RoHS 检测项目及法规要求各均质材料中的含量不得超过以下限值：

1.3.1 铅（Pb）：<1000 ppm，铅通常用于电气和电子工业中的焊料，铅酸电池，电子元件，电缆护套和阴极射线管玻璃。

1.3.2 汞（Hg）：<1000 ppm，汞是电气和电子设备生产中广泛使用的金属，主要集中在电池，开关和恒温器以及荧光灯。

1.3.3 镉（Cd）：<100ppm，镉用于电子设备，汽车电池和颜料。

1.3.4 六价铬（Cr VI）：<1000ppm，虽然某些形式的铬是无毒的，但六价铬可产生毒性作用。

1.3.5 多溴联苯（PBB）：1000ppm，这些是电子和电器中的阻燃剂。它们通过塑料蒸发在室内灰尘和空气中被发现。

1.3.6 多溴联苯醚（PBDE）：<1000 ppm，这些也是电子和电器中的阻燃剂。印刷线路板的燃烧释放出有毒物质。

1.3.7 邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（DEHP）：<1000ppm，这些用于软化电线上的 PVC 和乙烯绝缘。

1.3.8 邻苯二甲酸苝基酯（BBP）：<1000ppm，这些用于软化电线上的 PVC 和乙烯绝缘。

1.3.9 邻苯二甲酸二丁酯（DBP）：<1000ppm，这些用于软化电线上的 PVC 和乙烯绝缘。

1.3.10 邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP）：<1000ppm，这些用于软化电线上的 PVC 和乙烯绝缘。

## 2 仪器和设备

- 2.1 气相色谱质谱联用仪(GC1290/MS8100, 舜宇恒平仪器), 具有毛细管分流/不分流进样口(全EPC), 具有恒流和恒压功能, 柱温箱20阶程序升温, EI源。
- 2.2 色谱柱: DB-5HT (15m\*0.25mm\*0.1um)
- 2.3 162位反控自动进样器(瑞士CTC)
- 2.4 电子分析天平(AE224, 舜宇恒平仪器)
- 2.5 氦气(纯度99.999%)
- 2.6 多溴联苯(PBBs), 10种多溴联苯醚(PBDEs)标准样品

## 3 实验条件

- 3.1 进样口温度: 280°C
- 3.2 程序升温: 初始温度100°C, 保持2min; 以40°C/min升温至200°C; 再以10°C/min升温至240°C; 最后以20°C/min升温至340°C, 保持2min。
- 3.3 进样方式: 不分流进样, 时间1min
- 3.4 进样量: 1μl
- 3.5 离子源温度: 230°C
- 3.6 传输线温度: 280°C
- 3.7 扫描方式: 选择离子扫描, 监测离子参考GB/T 26125-2011附录A
- 3.8 溶剂延迟: 3.5min

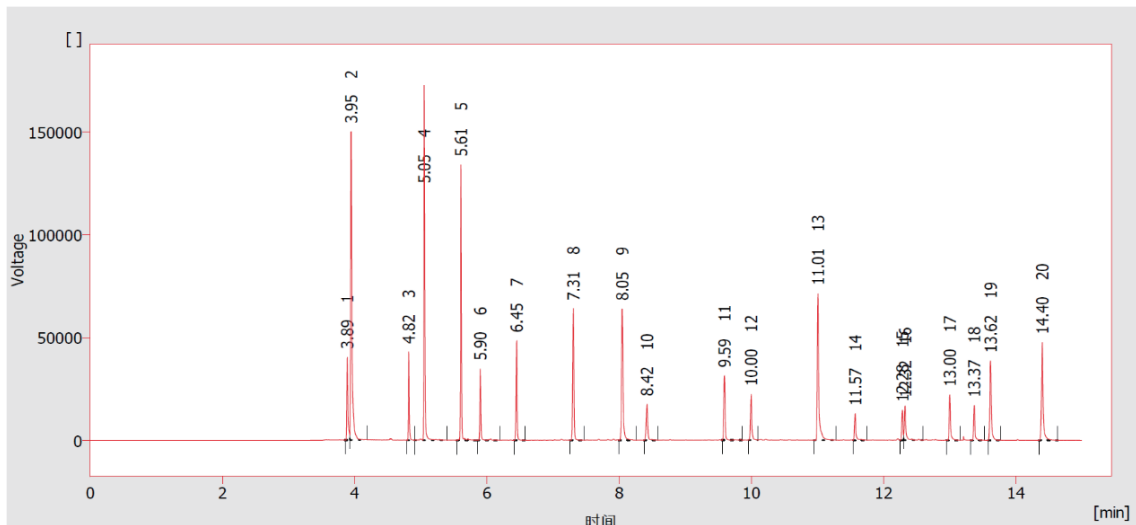


图1 多溴联苯和多溴联苯醚混合标准样品图谱

- 3- 溴联苯醚; 4- 溴联苯; 3,4'- 二溴联苯醚; 4,4'- 二溴联苯; 2,4,5'- 三溴联苯; 2,4,4'- 三溴联苯醚;  
 2,2',4,5'- 四溴联苯; 2,2',4,5',6- 五溴联苯; 2,3',4,4'- 四溴联苯醚; 3,3',4,4'- 四溴联苯;  
 2,2',3',4,4'- 五溴联苯醚; 2,2',4,4',5,5'- 六溴联苯; 2,2',3,4,4',5'- 六溴联苯醚; 3,3',4,4',5,5'- 六溴联苯;  
 2,3,3',4,4',5,6- 七溴联苯醚; 2,3,3',4,4',5,5',6- 八溴联苯醚; 八溴联苯; 九溴联苯;  
 2,2',3,3',4,4',5,5',6- 九溴联苯醚; 十溴联苯; 十溴联苯醚

## 4 实验步骤

### 4.1 精密度

配制PBBs和PBDEs混合标样，组分浓度：八溴联苯1ppm，十溴联苯2.3ppm，十溴联苯醚4.75ppm，其余组分浓度为0.5ppm。连续5次进样，计算保留时间和定量离子峰面积的平均值及RSD，结果如表1。

表1 多溴联苯和多溴联苯醚混合标准样品精密度实验

化合物名称	平均值		RSD%		定量离子
	保留时间	响应	保留时间	响应	
3-溴联苯醚	3.8874	31069.5	0.339%	3.362%	248
4-溴联苯	3.9458	120389.9	0.358%	2.871%	232
3,4'-二溴联苯醚	4.8074	24871.89	0.402%	2.128%	328
4,4'-二溴联苯	5.0406	103563.7	0.382%	2.245%	312
2,4,5'-三溴联苯	5.5982	65370.88	0.343%	2.061%	390
2,4,4'-三溴联苯醚	5.8912	19804.6	0.339%	3.336%	406
2,2',4,5'-四溴联苯	6.4448	27808.34	0.324%	2.756%	310
2,2',4,5',6-五溴联苯	7.3074	22649.96	0.282%	3.660%	546
2,3',4,4'-四溴联苯醚	7.3074	19710.7	0.282%	3.688%	484
3,3',4,4'-四溴联苯	8.0518	51657.39	0.223%	2.280%	468
2,2',3',4,4'-五溴联苯醚	8.43	15488.38	0.228%	5.002%	404
2,2',4,4',5,5'-六溴联苯	9.5986	27491.94	0.145%	3.750%	628
2,2',3,4,4',5'-六溴联苯醚	10	18214.87	0.124%	5.963%	484
3,3',4,4',5,5'-六溴联苯	11.0094	65677.44	0.084%	4.166%	628
2,3,3',4,4',5,6-七溴联苯醚	11.5714	13861.07	0.086%	6.188%	562
2,3,3',4,4',5,5',6-八溴联苯醚	12.2846	12949.59	0.070%	8.677%	641
八溴联苯	12.324	14457.34	0.072%	2.998%	704
九溴联苯	13.0006	16613.87	0.055%	1.925%	783
2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯醚	13.3712	12734.56	0.046%	1.470%	719
十溴联苯	13.6162	33128.25	0.054%	4.429%	781
十溴联苯醚	14.4046	58572.57	0.060%	1.457%	799

### 4.2 标准曲线

配制一系列浓度的标准溶液，各组分浓度见下表2。分别注入GC-MS中，按上表1中的定量离子记录相应的峰面积，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

表2 多溴联苯和多溴联苯醚混合标准样品标准曲线浓度

浓度 ppm	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
其他	0.1	0.25	0.5	0.7	1
十溴联苯	0.17	0.425	0.85	1.19	1.7
十溴联苯醚	0.3	0.75	1.5	2.1	3

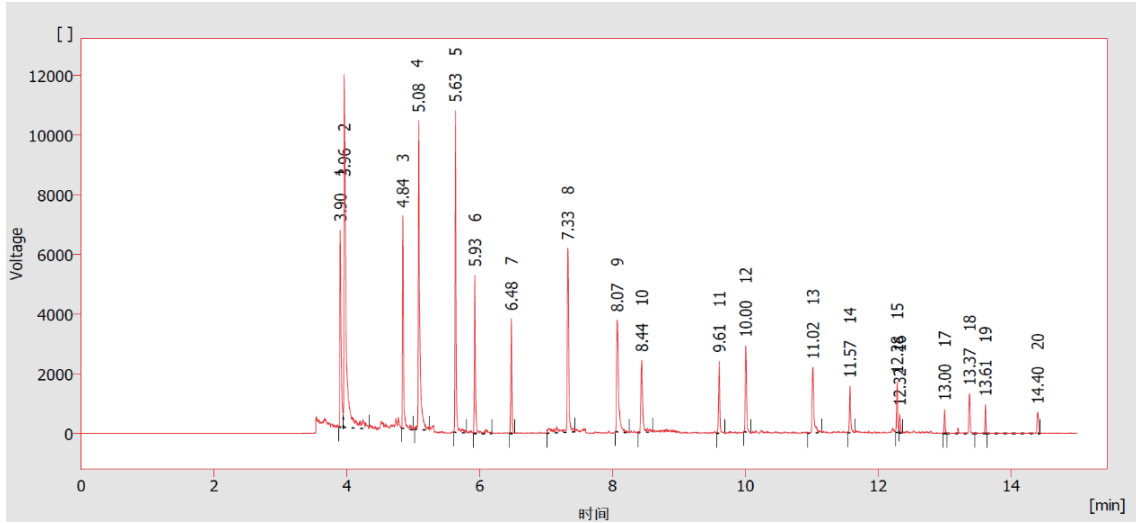


图2 多溴联苯和多溴联苯醚混合标准样品最小浓度图谱

3- 溴联苯醚；4- 溴联苯；3,4'- 二溴联苯醚；4,4'- 二溴联苯；2,4,5'- 三溴联苯；2,4,4'- 三溴联苯醚；  
2,2',4,5'- 四溴联苯；2,2',4,5',6- 五溴联苯；2,3',4,4'- 四溴联苯醚；3,3',4,4'- 四溴联苯；  
2,2',3',4,4'- 五溴联苯醚；2,2',4,4',5,5'- 六溴联苯；2,2',3,4,4',5'- 六溴联苯醚；3,3',4,4',5,5'- 六溴联苯；  
2,3,3',4,4',5,6- 七溴联苯醚；2,3,3',4,4',5,5',6- 八溴联苯醚；八溴联苯；九溴联苯；  
2,2',3,3',4,4',5,5',6- 九溴联苯醚；十溴联苯；十溴联苯醚

以下是根据多溴联苯和多溴联苯醚混合标准样品检测数据，绘制的标准曲线。

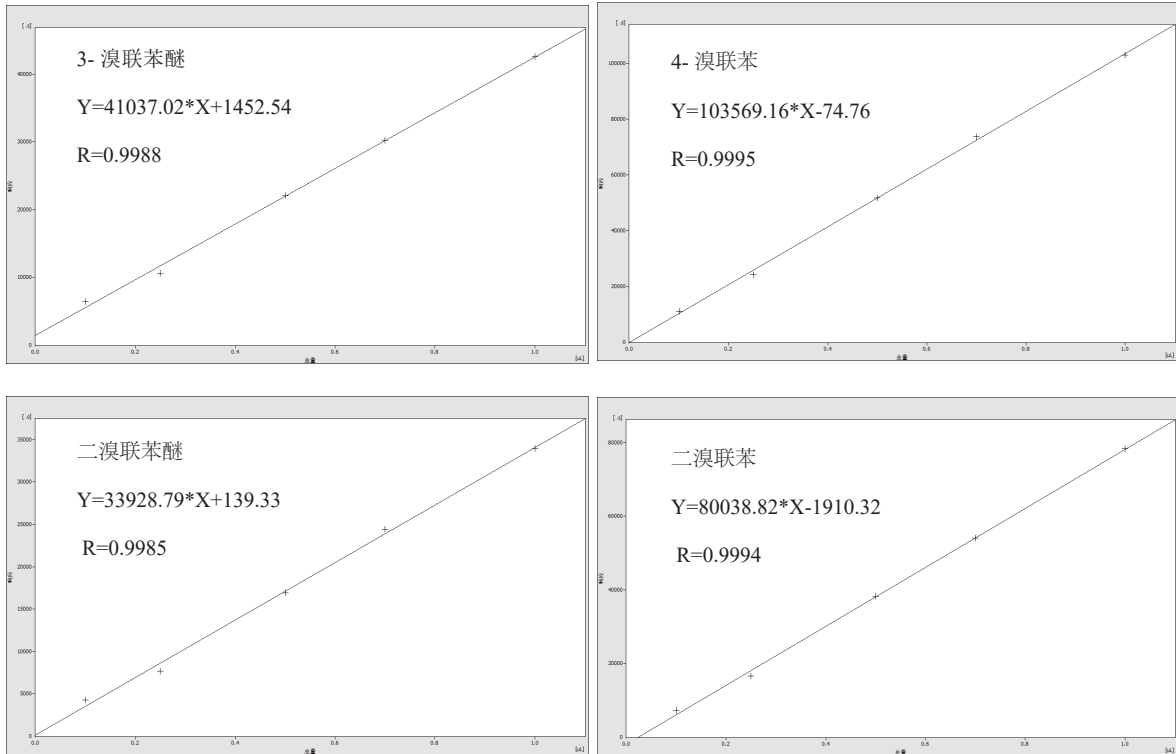


图3 多溴联苯和多溴联苯醚混合标准样品标准曲线

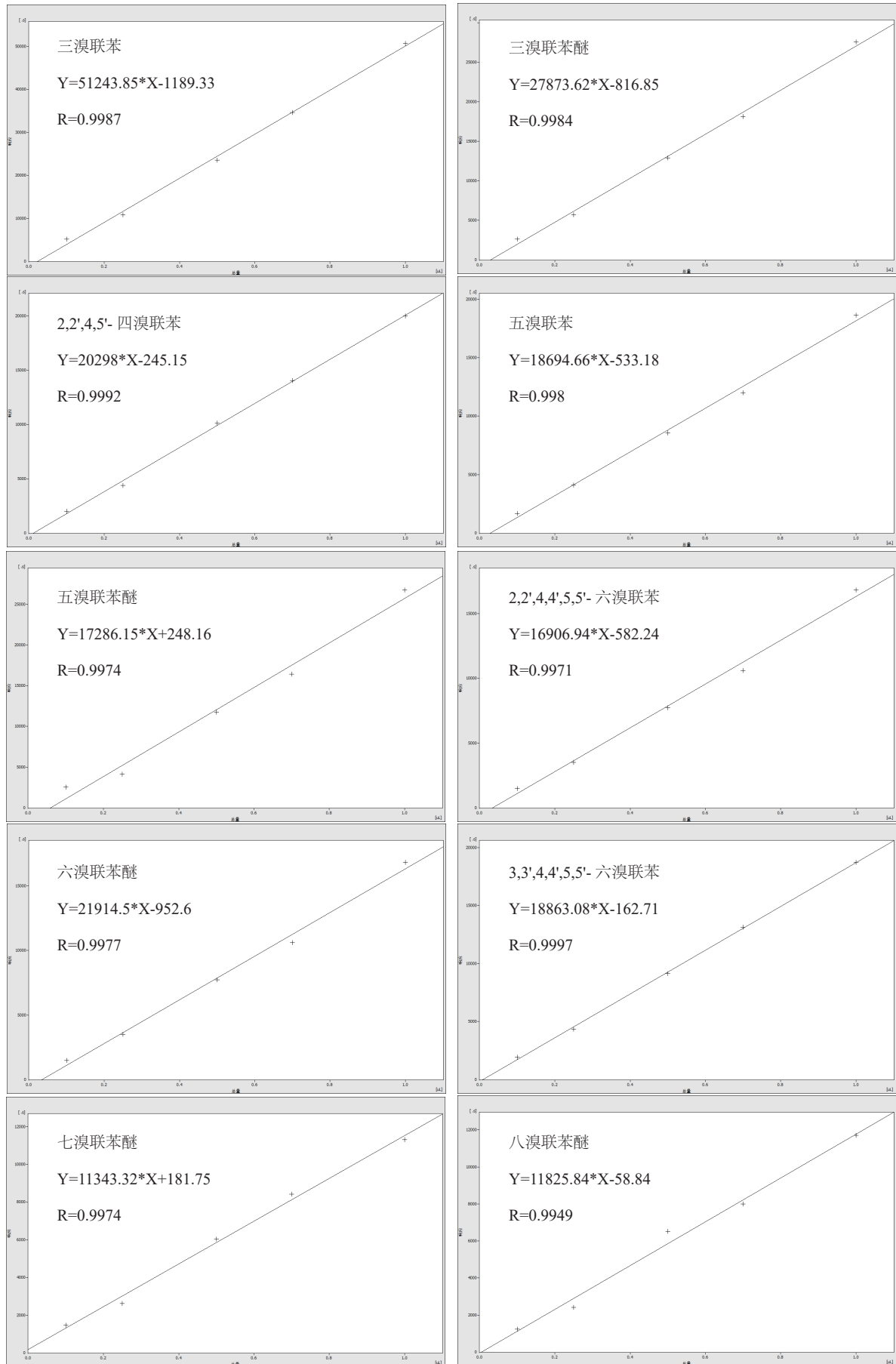


图 4 多溴联苯和多溴联苯醚混合标准样品标准曲线

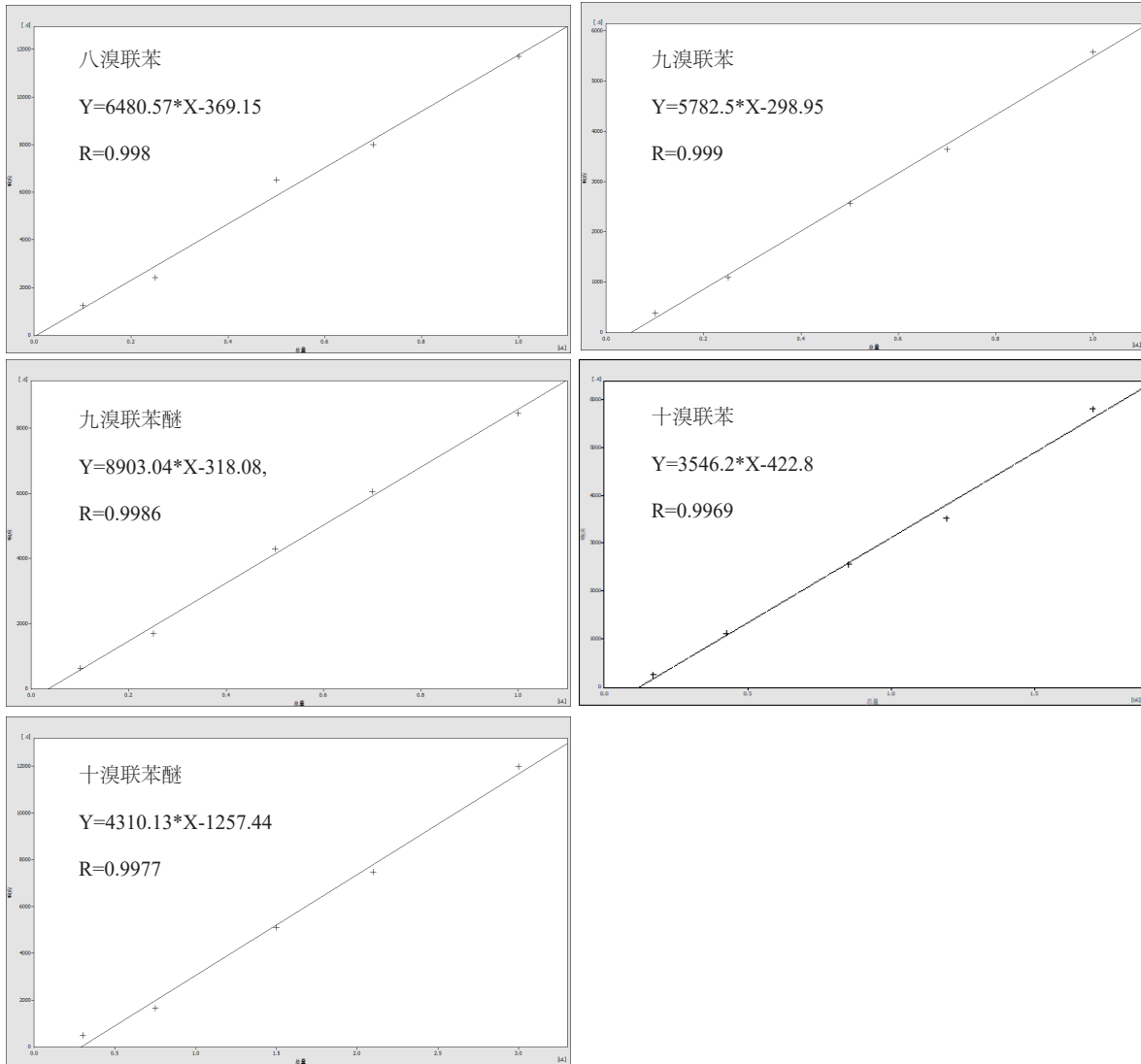


图 5 多溴联苯和多溴联苯醚混合标准样品标准曲线

## 5 结论

采用GC1290/MS8100气质联用仪可对ROHS2.0中多溴联苯和多溴联苯醚进行测定，结果稳定，灵敏度和线性均满足检测要求。