

ICS 31.120

L 10

备案号:

SJ

中华人民共和国电子行业标准

SJ/T XXXXX—XXXX

电子电气产品中七种邻苯二甲酸酯的测定
高效液相色谱法

Determination of seven phthalates in electrical and electronic products
High performance liquid chromatography

(征求意见稿)

2022-02-10

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本文件按GB/T 1.1-2020给出的规则编写。

本文件由工业和信息化部电子信息产品污染防治标准工作组提出。

本文件由中国电子技术标准化研究院归口。

本文件主要起草单位：XXXXXX。

本文件主要起草人：XXXXXX。

CES-PROFS

电子电气产品中七种邻苯二甲酸酯的测定 高效液相色谱法

警告-使用本标准的检测人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

注意—— 使用本标准进行试验必须由经过培训的试验人员操作。

1 范围

本部分规定了电子电气产品中七种邻苯二甲酸酯含量的高效液相色谱测定方法。

本部分适用于电子电气产品中七种邻苯二甲酸酯含量的测定（RoHS管控中电子电气产品分类（11种））。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

GB/T 26792 高效液相色谱仪

SJ/T 11692 电子电气产品中有害物质检测样品拆分指南

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

七种邻苯二甲酸酯 Seven Phthalic acid esters (PAEs)

七种邻苯二甲酸酯是指表1中七种碳氢化合物。

表1 七种邻苯二甲酸酯名称

序号	中文名称	英文名称	英文简写	化学文摘号
1	邻苯二甲酸二异丁酯	Diisobutyl phthalate	DIBP	84-69-5
2	邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate	DBP	84-74-2
3	邻苯二甲酸丁苄酯	Butyl benzyl phthalate	BBP	85-68-7
4	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	Di (2-ethylhexyl)phthalate	DEHP	117-81-7
5	邻苯二甲酸二正辛酯	Di-n-octyl phthalate	DNOP	117-84-0
6	邻苯二甲酸二异壬酯	Di-iso-nonyl phthalate	DINP	68515-48-0
7	邻苯二甲酸二异癸酯	Di-iso-decyl phthalate	DIDP	26761-40-0

4 方法提要

将分析试样破碎后，用乙腈提取，经可控温超声波清洗器超声，过滤洗涤后定容，用高效液相色谱（HPLC）测定，采用目标分析物的保留时间定性，外标法定量。

5 试剂和材料

5.1 乙腈：色谱纯及以上。

5.2 乙酸乙酯：分析纯及以上。

5.3 滤膜：有机相针筒过滤膜，0.45 μm 或相当者。

5.4 七种邻苯二甲酸酯标准物质：邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP）纯度≥98.0%、邻苯二甲酸丁苄酯（BBP）纯度≥98.0%、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）纯度≥98.0%、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯（DEHP）纯度≥98.0%、邻苯二甲酸二正辛酯（DNOP）纯度≥98.0%、邻苯二甲酸二异壬酯（DINP）纯度≥98.0%、邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP）纯度≥98.0%。

5.5 七种邻苯二甲酸酯混合标准溶液：准确称取七种各 0.1 g（精确至 0.1 mg）邻苯二甲酸酯标准物质（5.4）于 100 mL 容量瓶中，用乙腈（5.1）溶解并定容作为标准储备液，其浓度为 1 mg/mL。准确移取适量标准储备液用乙腈（5.1）稀释至所需浓度作为标准工作溶液。也可购买市售有证混合标准溶液。

5.6 水：符合 GB/T 6682 中一级水。

6 仪器和装置

6.1 高效液相色谱仪：配置紫外检测器，仪器性能要求详见附录 A。

6.2 色谱柱：十八烷基键合硅胶色谱柱（5 μm，ID4.6mm×250mm），全多孔或核壳型，或相当者。

6.3 粉碎机或等效设备：转速高于 2700 r/min。

6.4 分析天平：精度 0.1 mg。

6.5 可控温超声波清洗器：频率（400±100）Hz，功率（120±10）W，水浴温控范围：（25±5）℃ 至（80±5）℃。

6.6 容量瓶：10mL、25 mL、100mL。

6.7 具塞试管：50 mL。

6.8 旋转蒸发仪。

7 分析步骤

7.1 样品制备

用于电子电气产品的聚合物材料或根据 SJ/T 11692 拆分方法所取得的分析样品，制备方法如下：

- 先破碎至粒径约为 1cm 及以下；
- 然后经液氮冷却至少 15 min 后；
- 再用粉碎机或等效设备（6.3）破碎至粒径约 0.5 mm 及以下作为待测试样；
- 液体样品充分摇匀后直接取样。

备注：可用干净刀片直接切割样品至粒径约 0.5mm 及以下作为待测试样（或相当工具）。

7.2 萃取

7.2.1 固体样品的萃取

固体样品的萃取步骤如下：

- 称取已制好的样品0.5 g（精确到0.0001g），放至50mL具塞试管（6.7）中；
- 往a)中具塞试管加入15mL乙腈（5.1），放入可控温超声波清洗器（6.5）水温范围（35℃~45℃）水浴中超声提取70min；
- 静置冷却至室温后，过滤至25mL容量瓶（6.6）中；
- 用乙腈（5.1）分三次洗涤具塞试管及残渣，洗涤液合并到25mL容量瓶（6.6）中，最后用乙腈（5.1）定容至刻度；
- 用滤膜（5.3）过滤供测定用。

7.2.2 液体样品萃取

液体样品萃取步骤如下：

- 称取1.0 g样品（精确到0.0001 g），置于50mL具塞试管（6.7）中；
- 往a)中具塞试管加入30mL乙酸乙酯（5.2），放入可控温超声波清洗器（6.5）水温范围（35℃~45℃）水浴中超声萃取20min。重复萃取3次，合并提取液；
- 将提取液用旋转蒸发仪（6.8）浓缩至约1mL，转移到氮吹管中，并用6ml的乙酸乙酯（5.2）分3次洗涤旋蒸瓶，合并洗涤液，用氮气吹近干，再用2mL乙腈（5.1）定容；
- 用有机相过滤膜过滤后待测。

8 测定

8.1 高效液相色谱参考条件

由于测试结果取决于所使用仪器配置，因此不可能给出仪器分析的通用参数。设定的参数应保证被测组分得到有效分离和测定。下面给出的参数经证明是可行的，在此条件下，七种 PAEs 色谱图见附录 B。

- 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；
- 柱温：（35±1）℃；
- 紫外-可见检测器检测波长：225 nm；
- 进样量：20 μL。

表 2 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	1.50	60	40
2	15		70	30
3	20		100	0
4	33		100	0
5	34		60	40

8.2 标样测试

分别移取适量的混合标准溶液（5.5）到10 mL的容量瓶中，用乙腈定容到10 mL，配制浓度为1.0 μg/mL、10.0 μg/mL、20.0 μg/mL、50.0 μg/mL、100.0 μg/mL的标准溶液，绘制标准曲线，根据色谱峰面积用外标法定量，典型色谱图见附录B。

8.3 空白实验

不加待测试样，同第7章和第8章进行空白试验，典型色谱图见附录B。

9 结果计算

按公式(1)计算样品中邻苯二甲酸酯的含量

$$X = \frac{c \times V}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

X —— 样品中邻苯二甲酸酯含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c —— 试样中邻苯二甲酸酯的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V —— 试样定容体积，单位为毫升（mL）；

m —— 样品质量，单位为克（g）。

计算结果取两次平行测定结果的平均值，保留三位有效数字。

10 定量限

本标准七种邻苯二甲酸酯的定量限，对于固体样品：DIBP、DBP、BBP、DEHP、DNOP为10 mg/kg，DINP、DIDP为50 mg/kg；对于液体样品：BBP、DIBP、DBP、DEHP、DNOP为10 mg/kg，DINP、DIDP为50 mg/kg。

11 精密度

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试获得的两次测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的10%。

附 录 A
(规范性附录)

高效液相色谱 (HPLC) 测试七种邻苯二甲酸酯的性能指标要求

A.1 HPLC仪器性能要求

适用于测试七种邻苯二甲酸酯的高效液相色谱 (HPLC) 性能指标见表A.1。

表A.1 适用于测试七种邻苯二甲酸酯的HPLC性能指标

序号	名称	技术要求
1	检测器	配紫外可见光检测器
2	检测器波长范围	(190~700) nm, 波长连续可变
3	泵流量范围	(0.001~10.000) mL/min (压力: (0~42) MPa)
4	梯度误差	<±1%
5	PAEs 重复性	DIBP、DBP、BBP、DEHP、DNIP: RSD≤10%
		DINP、DIDP: RSD≤15%
6	PAEs 分离度	>2.0
七种邻苯甲酯的仪器检测限		
	PAEs 名称	仪器检测限/(μg/mL)
7	DIBP	0.05
8	DBP	0.05
9	BBP	0.05
10	DEHP	0.2
11	DNOP	0.5
12	DINP	1.0
13	DIDP	1.0

A.2 表 A.1 中 1 至 3 项指标评价

可参考仪器说明书提供的指标。

A.3 梯度误差评价

按 GB/T 26792-2011 中 4.3.3 节规定执行。

A.4 重复性评价

使用本标准中七种邻苯二甲酸酯混合标准溶液 (5.5), 按本标准 8.2 方法配置 PAEs (DIBP、DBP、BBP、DEHP、DNOP) 浓度约为 20μg/mL, PAEs (DINP、DIDP) 浓度为 200μg/mL 的标准溶液作为 PAEs 重复性评价待测液, 参考本标准测试条件 (8.1), 平行测试至少 6 次, 计算每种 PAEs 组分测试结果的相对标准偏差 (RSD) 即为该组分 PAEs 的重复性。

A.5 仪器检出限评价

按本标准8.2方法, 配置DIBP、DBP、BBP、DEHP、DNOP浓度为0.5μg/mL, DINP 和DIDP浓度为5μg/mL的标准溶液, 按本标准液相色谱仪条件 (8.1), 仪器开机稳定1小时后进行方法测定。本方法仪器检出限以3倍仪器噪声, 通过公式A.1计算。

$$C_{\min} = 3 \times H_N \times \frac{C_s}{H_s} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

C_{\min} ——PAEs的仪器检测限，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
 H_N ——噪声平均峰高；
 C_s ——待测标样的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
 H_s ——样品峰高度。

A.6 分离度评价

两个相邻色谱峰的分度度 R (resolution) 通过公式 A.2 计算。

$$R = \frac{2 \times (t_{R2} - t_{R1})}{w_1 + w_2} \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

t_{R1} 和 t_{R2} ——分别为峰 1 和峰 2 的保留时间;

w_1 和 w_2 ——分别为峰 1 和峰 2 在峰底（基线）的峰宽，即通过色谱峰的变曲点（拐点）所作三角形的底边长度，如图 A.1 所示。

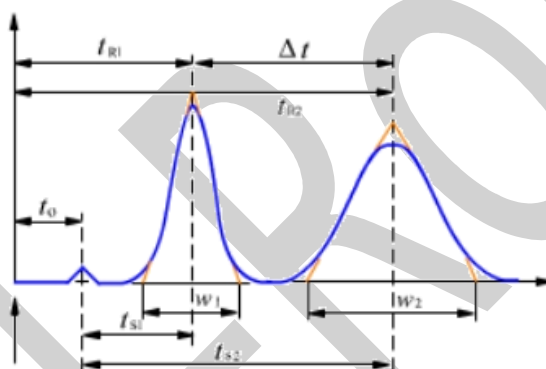


图 A.1 HPLC 响应峰分离度示意图

附录 B
(资料性附录)
七种邻苯二甲酸酯典型液相色谱图

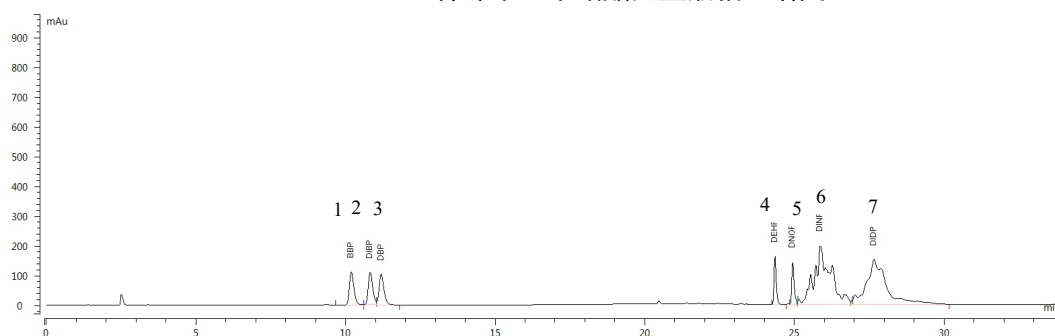


图 B.1 七种邻苯二甲酸酯典型液相色谱图 组份浓度为 (DIBP DBP BBP DEHP DNOP 浓度为 $20\mu\text{g/mL}$ DINP 和 DIDP 浓度为 $200\mu\text{g/mL}$) 的七种邻苯二甲酸酯

- 1-邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)
- 2-邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)
- 3-邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)
- 4-邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)
- 5-邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)
- 6-邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)
- 7-邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)

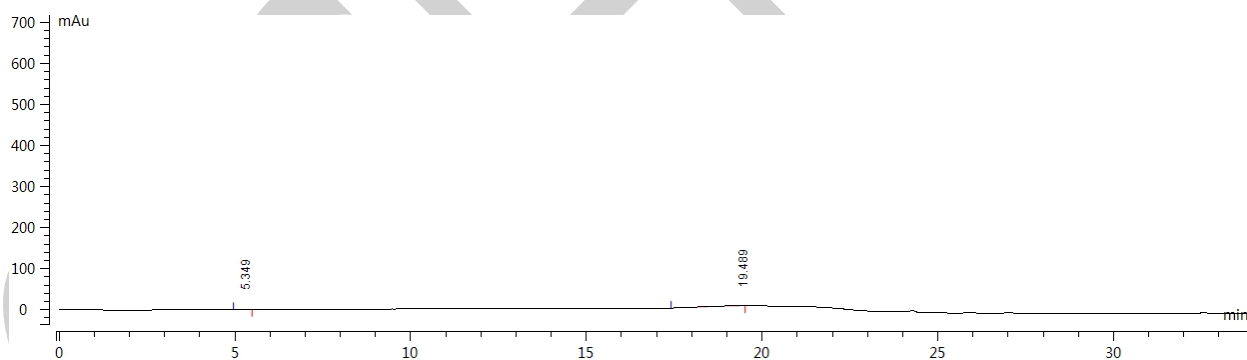


图 B.2 空白试验 (8.3) 典型液相色谱图