

GCMS 解决方案



电子电器 RoHS 指令检测

ThermoFisher
SCIENTIFIC

行业背景

世界各国尤其是发达国家，对 RoHS 指令的出台反响强烈，高度关注，有的称其为绿色环保指令，有的称其为技术壁垒指令，还有的称其为牵动全球制造业神经的指令。中国是全球制造业大国，也是产品出口大国，出口总量的 70% 以上涉及到 RoHS 指令，因此中国政府亦十分重视相关问题，并于 2006 年 2 月 28 日出台了中国版 RoHS 《电子信息产品污染控制管理办法》

欧盟 RoHS:

2003 年 1 月欧盟议会和欧盟理事会通过了 RoHS 指令，全称是 The Restriction of the use of certain Hazardous substances in Electrical and Electronic Equipment 《关于限制在电子电器设备中使用某些有害成分的指令》，即在电子电气设备中限制使用某些有害物质指令，也称 2002/95/EC 指令，是由欧盟立法制定的一项强制性标准，也是电子电器产品获得 CE 标志从而可进入欧共体销售所必须进行测试的指令之一。该指令主要用于规范电子电气产品的材料及工艺标准，使之更加有利于人体健康及环境保护。指令要求 2006 年 7 月 1 日开始，电子电气设备中禁止使用铅 (Pb)、汞 (Hg)、六价铬 (Cr VI)、镉 (Cd) 和多溴联苯 (PBB)、多溴二苯醚 (PBDE)；其中镉限量指标 100 ppm (0.01%)，另五种限量 1000 ppm (0.1%)。企业出口欧盟的产品都需符合以上的限量要求，并且要展示相应的证明文件，不符合要求的产品将会被拒绝进入欧盟市场。

2015 年 6 月 4 日，欧盟在其官方公报上发布最新指令 (EU) 2015/863，对附录 II 进行修订，正式将四种邻苯二甲酸酯 (DEHP、BBP、DBP 和 DIBP) 正式列入到限用物质清单附录 II 中，限值均



为 1000ppm(0.1%)，与之前提出的 4 项优先评估物质不同的是删除了六溴环十二烷 (HBCDD)，增加了 DIBP 作为管控物质，其原因是 DIBP 后期可能会被用于代替 DEHP，DBP 以及 BBP。所有电子电器产品 (除医疗设备及监控设备)，2019 年 7 月 22 日起必须满足所有新要求。

中国 RoHS:

《电子信息产品污染控制管理办法》又称作“中国 RoHS”，于 2007 年 3 月 1 日开始实施。它对投放中国市场的电子信息产品中的有害物质 (汞、铅、六价铬、镉、多溴联苯、及多溴联苯醚等) 进行限制。

中国 RoHS 分两步走:

第一步，从 2007 年 3 月 1 日开始，投放中国市场的电子信息产品须按照《电子信息产品污染控制标识要求》进行自我声明；

第二步，将来被列入《电子信息产品污染控制重点管理目录》的电子信息产品，必须满足《电子信息产品中有毒有害物质的限量要求》的规定，并且通过 3C 认证合格后方可进入中国市场。

全新 Thermo Scientific™ ISQ™ 7000 系列 GCMS

产品概述：

Thermo Scientific™ ISQ™ 7000 采用了全新水平的 NeverVent™ 设计，允许您无需停机在数分钟内安装 / 切换离子源以及更换色谱柱，邻苯二甲酸酯及溴化阻燃剂需使用不同规格的色谱柱，NeverVent™ 设计使这一过程变得无比简单，实现前所未有的灵活性。

产品特点：

- 进样口即时联接模块设计，用户可随时更换进样口。
- SmartTune™ 一键式智能调谐，5 分钟内即可完成仪器的一键式快速调谐，仪器随时保持最佳工作状态
- NeverVent™ 技术设计的 VPI 功能，无需停机即可完成离子源的安装 / 切换工作
- NeverVent™ 技术设计的 V-LOCK 功能，无需停机即可完成色谱柱的切换工作
- Chromeleon™ Eworkflow™ 快速方法包，从仪器方法，分析方法，报告模板到视图模板一应俱全。
- 无镀层惰性材料，离子源独立加热控制。
- 独立透镜加热板，防止复杂基质对离子光学部件的污染。
- 电子束校准磁场，有利于提高离子化效率。
- 可加热 S 型离子通道可降低噪音，提高灵敏度。
- 全金属钨主四级杆，惰性，无镀层设计，可打磨可清洗。
- 新一代离散型电子倍增器和静电计，提供 9 个数量级的线性动态范围。
- 300L/S（可选）的高真空大抽速分子涡轮泵
- 全扫描、选择离子扫描和全扫描 / 选择离子交替扫描功能。
- 具有 AutoSIM 和 t-SIM 功能。

测试流程：

第一部分：溴化阻燃剂

1. 需要使用到的物品清单：

- 1.1 天平：精确 0.0001 g
- 1.2 超声波
- 1.3 50 ml 超声用玻璃管（带盖，密封性需佳）
- 1.4 合适量程的移液枪，合适体积的容量瓶
- 1.5 取样工具（用于剪取适当规格的样品）
- 1.6 0.45 μm 滤膜

2. 试剂与标准品

- 2.1 甲苯（色谱纯）
- 2.2 十种多溴联苯和十种多溴联苯醚标准品：含量 1000 mg/L。
- 2.3 甲醇（色谱纯）

3. 标准工作曲线浓度：将 2.2 的标准品浓度稀释为 0.1 mg/L, 0.2 mg/L, 0.5 mg/L, 0.8 mg/L, 1.0 mg/L。

4. 样品前处理流程

- 4.1 将待测样品剪成小块状（约 1 mm x 2 mm），用称量纸称取 0.20.05 g，如样品检出阳性，应重新将样品碎成粉末状重新检测。
- 4.2 将样品放入到 50 ml 超声用玻璃管中，加入 8 ml 甲苯，确保样品被完全浸泡。
- 4.3 将玻璃管加盖密封，（70±2）℃ 超声萃取（60±5）分钟。
- 4.4 超声完毕后取出玻璃管，冷却至室温，加入 2 ml 甲醇，混合。
- 4.5 用移液枪移取 1 ml 萃取液上机测试，如萃取液较混浊，以 0.45 μm 滤膜进行过滤。

5. 实验仪器及条件

5.1 Thermo Scientific™ ISQ™7000 系列 气相色谱质谱联用仪

5.2 色谱柱: TR-5MS (15 m × 0.25 mm × 0.10 μm)
(Thermo Scientific, PN: 260F035P)

5.3 试验条件: 柱温: 110 °C 保留 2 min, 40 °C /min 升温至 200 °C, 10 °C /min 升温至 340 °C, 保留 2 min

进样模式: 不分流进样, 不分流时间为 1min

进样量: 1 μL

进样口温度: SSL 进样口, 280 °C, 不分流进样, 不分流时间 1min

载气: 氦气 (99.999%), 恒流模式, 1.2 mL/min

离子源温度: 320 °C, 传输线温度: 320 °C

5.4 特征离子及保留时间

序号	化合物名称	保留时间 /min	定量离子	定性离子
1	一溴联苯	3.07	234	232, 152
2	二溴联苯	4.10	312	310, 152
3	三溴联苯	4.66	390	392, 230
4	四溴联苯	5.85	310	470, 308
5	五溴联苯	6.67	390	550, 388
6	六溴联苯	9.14	468	628, 466
7	七溴联苯	12.36	705	546, 544
8	八溴联苯	13.58	785	546, 544
9	九溴联苯	14.64	705	864, 703
10	十溴联苯	15.74	783	944, 781
11	一溴联苯醚	3.59	248	250, 141
12	二溴联苯醚	4.59	328	326, 168
13	三溴联苯醚	5.60	406	408, 248
14	四溴联苯醚	7.28	486	488, 326
15	五溴联苯醚	8.99	564	406, 404
16	六溴联苯醚	11.14	484	643, 482
17	七溴联苯醚	12.02	562	722, 456
18	八溴联苯醚	13.72	639	801, 642
19	九溴联苯醚	14.81	721	881, 719
20	十溴联苯醚	16.92	799	959, 797

6. 计算方式

$$\text{样品中含量 (mg/kg)} = \frac{C \times V \times \text{dilution factor}}{W}$$

注: C = 溶液中浓度 (mg/L)

V = 定容体积 (ml)

W = 样品重量 (g)

Dilution factor = 稀释因子

7. 方法学数据

7.1 标准溶液总离子流图

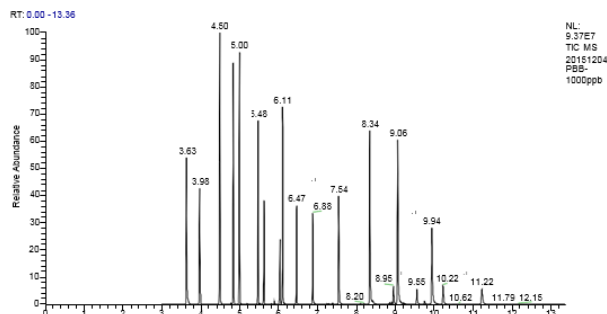


图 1. 十种多溴联苯及十种多溴联苯醚标准溶液总离子流图

7.2 线性相关系数及 RSD, n=6

序号	化合物	线性相关系数	RSD/%
1	一溴联苯	0.9980	4.38
2	二溴联苯	0.9979	3.21
3	三溴联苯	0.9978	2.28
4	四溴联苯	0.9953	2.28
5	五溴联苯	0.9962	3.12
6	六溴联苯	0.9970	3.45
7	七溴联苯	0.9936	1.75
8	八溴联苯	0.9964	4.67
9	九溴联苯	0.9973	3.87
10	十溴联苯	0.9992	3.08
11	一溴联苯醚	0.9988	2.16
12	二溴联苯醚	0.9963	1.87
13	三溴联苯醚	0.9940	2.66
14	四溴联苯醚	0.9955	3.14
15	五溴联苯醚	0.9957	2.19
16	六溴联苯醚	0.9932	2.00
17	七溴联苯醚	0.9993	3.99
18	八溴联苯醚	0.9964	1.16
19	九溴联苯醚	0.9971	3.69
20	十溴联苯醚	0.9975	4.67

第二部分：增塑剂（邻苯二甲酸酯）

1. 需要使用到的物品清单：

- 1.1 天平：精确 0.0001 g
- 1.2 超声波
- 1.3 50ml 超声用玻璃管（带盖，密封性需佳）
- 1.4 合适量程的移液枪，合适体积的容量瓶
- 1.5 取样工具（用于剪取适当规格的样品）
- 1.6 0.45μm 滤膜

2. 试剂与标准品

- 2.1 二氯甲烷（色谱纯）
- 2.2 邻苯二甲酸酯标准品

3. 标准工作曲线浓度, 0.1 mg/L, 0.2 mg/L, 0.5 mg/L, 10 mg/L

4. 样品前处理过程

- 4.1 将待测样品剪成小块状（约 5 mm x 5 mm），用称量纸称取 1 g 样品
- 4.2 将样品放入到 50 ml 超声用玻璃管中，加入 15 ml 二氯甲烷，确保样品被完全浸泡
- 4.3 将玻璃管加盖密封，(70 ± 2) °C 超声萃取(60 ± 5) 分钟
- 4.4 用移液枪移取 1 ml 萃取液上机测试，如萃取液较混浊，以 0.45 μm 滤膜进行过滤

5. 实验仪器及条件

- 5.1 Thermo Scientific™ ISQ™ 7000 系列 气相色谱质谱联用仪
- 5.2 色谱柱：TG-5SilMS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm，（PN:26096-1420, SN:1401945）
- 5.3 试验条件：柱温：100 °C 保持 1 min，20 °C/min 程序升温至 190 °C，10 °C/min，程序升温至 280 °C，保持 10 min，以 30 °C/min 程序升温至 320 °C，保持 5 min
进样模式：不分流进样，不分流时间为 1 min
进样量：1 μL
进样口温度：SSL 进样口，300 °C，不分流进样，不分流时间 1 min

载气：氦气（99.999%），恒流模式，1.0 mL/min

离子源温度：320 °C，传输线温度：300 °C

5.4 特征离子及保留时间（RoHS 管控的为 DIBP, DBP, BBP, DEHP 四种）

化合物	保留时间 (min)	定量峰	定性峰 1	定性峰 2	CAS No
DEP	6.68	149	177	121	84-66-2
DIBP	8.72	149	223	205	84-69-5
DBP	9.48	149	223	205	84-74-2
DMEP	9.77	59	149	193	117-82-8
DPP	11.02	149	237	219	131-18-0
DHP	12.57	149	104	251	84-75-3
BBP	12.68	149	91	206	85-68-7
DCHP	14.02	249	167	149	84-61-7
DEHP	14.06	279	167	149	117-81-7
DINP	15.6	293	149	167	68515-48-0
DNOP	15.62	149	279	150	117-84-0
DIDP	17.5	307	149	167	26761-40-0

6. 计算公式

$$\text{样品中邻苯二甲酸酯含量 (\%)} = \frac{C_{\text{sample}} \times 15 \times F}{W_{\text{sample}}} \times 10^{-4}\%$$

注：C_{sample} = 溶液中邻苯二甲酸酯含量 (mg/L)

W_{sample} = 样品重量 (g)

F = 稀释因子

7. 方法学数据

7.1 标准溶总离子流子图

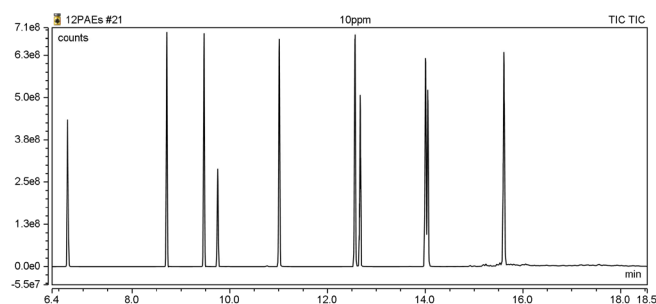


图 2. 12 种邻苯二甲酸酯 10mg/L 总离子流图

7.2 信噪比, 线性相关系数, RSD (n=6)

化合物	保留时间 (min)	0.1 µg/ml S/N	RSD (0.1µg/ml)	线性
DEP	6.68	197.3	2.11%	0.99999
DIBP	8.72	149.2	2.34%	0.99997
DBP	9.48	354.6	1.69%	0.99994
DMEP	9.77	108.3	1.97%	0.99990
DPP	11.02	123.7	2.13%	0.99990
DHP	12.57	177.3	2.08%	0.99984
BBP	12.68	67.5	2.13%	0.99983
DCHP	14.02	49.7	3.62%	0.99974
DEHP	14.06	139.2	2.48%	0.99978
DNOP	15.6	9.7	2.39%	0.99914
DINP	15.62	143.8	5.80%	0.99969
DIDP	17.5	7.8	5.95%	0.99977

第三部分: 增塑剂(邻苯二甲酸酯), 热裂解-GCMS 联用 (符合 IEC62321-8-2017 标准)

1. 需要使用到的物品清单:

- 1.1 热裂解器
- 1.2 取样工具 (用于剪取适当规格的样品)
- 1.3 PVC 基质标 (1000 mg/kg)
- 1.4 十万分之一天平 (精确至 0.01mg) 或更佳性能

2. 标准工作曲线浓度: 单点校正, 绝对进样量, $W (\mu\text{g}) = 1000\text{mg/kg} \times \text{称重} (\text{mg}) / 1000$

3. 样品前处理流程

- 3.1 使用取样工具截取 0.50-1.00mg 的具代表性样品, 精确至 0.01mg 或更佳
- 3.2 将样品放入热裂解器样品杯中, 将样品杯置入热裂解器自动进样器中

4. 实验仪器及条件

- 4.1 Thermo Scientific™ ISQ™ 7000 系列 气相色谱质谱联用仪
- 4.2 色谱柱: TG-5SiIMS 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm, (PN:26096-1420, SN:1401945)
- 4.3 GCMS 试验条件: 柱温: 80 °C 保持 0 min, 20 °C/min 程序升温至 300 °C, 保持 6 min
进样模式: 分流进样, 分流比 150:1
进样量: 0.50-1.00mg

进样口温度: SSL 进样口, 300 °C

载气: 氦气 (99.999%), 恒流模式, 1.0 mL/min

离子源温度: 320 °C, 传输线温度: 300 °C

4.4 热裂解器实验条件

furnace						
step	initial (°C)	initial (min)	rate (°C/min)	final (°C)	final (min)	total (min)
1st	200	0	20	300	0	5
2nd	/	/	5	340	1	14
interface						
upper temp.	300 °C					

4.4 及保留时间 (RoHS 管控的为 DIBP, DBP, BBP, DEHP 四种)

化合物	保留时间 (min)	定量峰	定性峰 1	定性峰 2	CAS No
DIBP	8.24	149	223	205	84-69-5
DBP	8.74	149	223	205	84-74-2
BBP	10.62	149	91	206	85-68-7
DnHP	10.63	149	251	150	84-75-3
DEHP	11.36	279	167	149	117-81-7
DINP	12.50	293	149	167	68515-48-0
DNOP	12.33	149	279	150	117-84-0
DIDP	13.27	307	149	167	26761-40-0

5. 计算公式

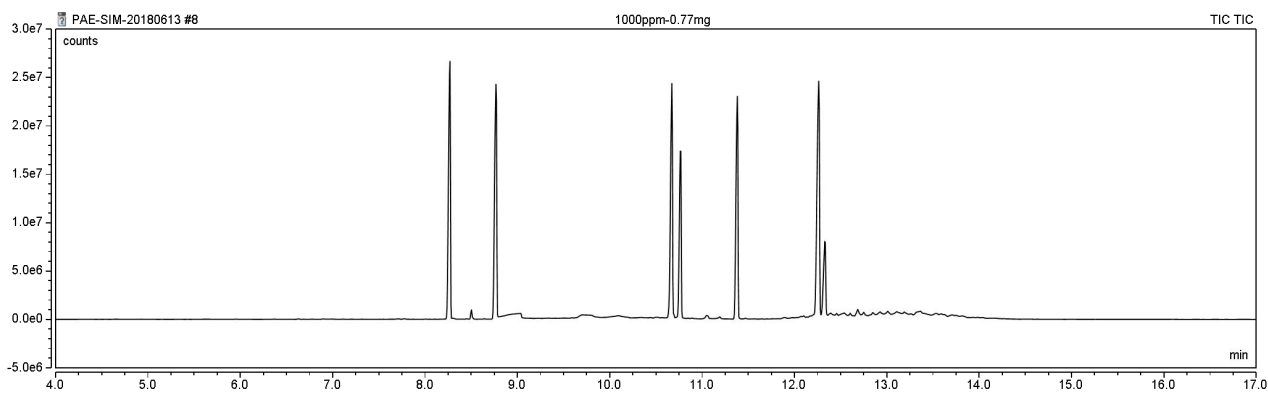
$$\text{样品中邻苯二甲酸酯含量 (mg/kg)} = \frac{C_{\text{sample}}}{W_{\text{sample}}} \times 1000$$

注: C_{sample} = 样品中邻苯二甲酸酯含量 (µg)

W_{sample} = 样品重量 (mg)

6. 方法学数据

6.1 0.77 mg, 1000 mg/kg 固体基质标总离子流图



针对 2019 年 7 月 22 日起，所有进入欧共体的电子电器产品需符合最新指令（EU）2015/863，赛默飞提供从前处理到实验结果出具的整个流程解决方案，依据此解决方案，您可以快速建立邻苯二甲酸酯和溴化阻燃剂的样品前处理方法以及仪器分析方法，并且操作简单高效。依托最新发布的 Thermo Scientific™ ISQ™ 7000 系列 气相色谱质谱联用仪高灵敏度，高稳定性，高耐用性的特点，完美解决实验室高通量，高准确性的需求。



赛默飞
官方微信



赛默飞
官方网站

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC