

电子电器 RoHS 指令检测



赛默飞 热裂解-GCMS综合解决方案

邻苯二甲酸酯、溴系阻燃剂、短链氯化石蜡、红磷

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。
- 全金属钼主四级杆，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。

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，NeverVent™ 设计使这一过程变得无比简单，实现前所未有的灵活性。

测试流程

第一部分：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（1000mg/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， $W(\text{ng}) = 1000\text{mg/kg} \times \text{称重}(\text{mg})$

3. 样品前处理流程

- 3.1 使用取样工具截取0.20-0.50mg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-5HT 15m×0.25mm×0.10um，(PN:26095-0350)
- 4.3 GCMS试验条件：柱温：80°C保持0min，50°C/min程序升温至340°C，保持4.8min

进样模式：分流进样，分流比80:1

进样量：0.20-0.50mg

进样口温度：SSL 进样口，320℃

载气：氦气（99.999%），恒流模式，1.5 mL/min

离子源温度：320℃，传输线温度：300℃

4.4 热裂解器实验条件

fumace						
step	initial (°C)	initial (min)	rate (°C/min)	final (°C)	final (min)	total (min)
1st	200	0	50	340	2	4.8
2nd	/	/	/	/	/	/
interface						
upper temp.	320℃					

4.5 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
DIBP	2.540	149.0	223.0	205.0	84-69-5
DBP	2.730	149.0	223.0	205.0	84-74-2
BBP	3.440	91.0	206.0		85-68-7
DEHP	3.740	279.0	167.0	149.0	117-81-7

5. 计算公式

$$\text{样品中含量 (mg/kg)} = \frac{C_{\text{sample}}}{W_{\text{sample}}}$$

注：C_{sample} = 样品中邻苯二甲酸酯含量（ng）

$$W_{\text{sample}} = \text{样品重量 (mg)}$$

6. 方法学数据

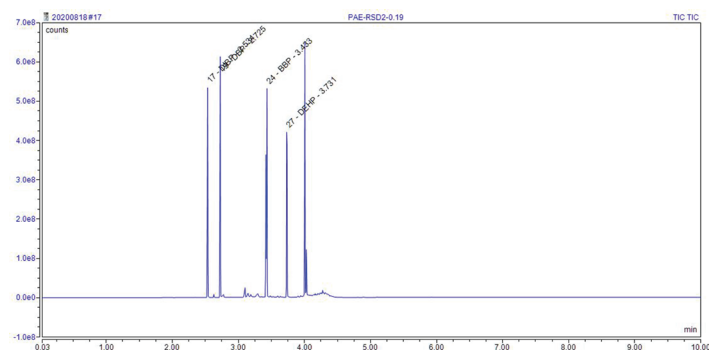


图4 0.19mg，1000mg/kg固体基质标总离子流图

第二部分：溴系阻燃剂

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 溴系阻燃剂基质固体标

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 (ng) = A(mg/kg) x 称重 (mg)。式中A=标准品溴系阻燃剂浓度

3. 样品前处理流程

3.1 使用取样工具截取0.20-0.50mg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-5HT 15m×0.25mm×0.10um，(PN:26095-0350)

4.3 GCMS试验条件：柱温：80℃保持0min，50℃/min程序升温至340℃，保持4.8min

进样模式：分流进样，分流比80:1

进样量：0.20-0.50mg

进样口温度：SSL 进样口，320℃

载气：氦气（99.999%），恒流模式，1.5 mL/min

离子源温度：320℃，传输线温度：300℃

扫描方式：选择离子扫描，离子信息如表2所述

4.4 热裂解器实验条件

表1 热裂解方法条件

fumace						
step	initial (°C)	initial (min)	rate (°C/min)	final (°C)	final (min)	total (min)
1st	200	0	50	340	2	4.8
2nd	/	/	/	/	/	/
interface						
upper temp.	320℃					

4.5 特征离子及保留时间

表2 溴系阻燃剂选择离子信息

序号	化合物名称	保留时间/min	定量离子	定性离子
1	2,4,4'-三溴二苯醚	3.270	405.9	405.9
2	2,2',4,4'-四溴二苯醚	3.700	325.9	483.7
3	2,2',4,4',6-五溴二苯醚	4.100	405.8	563.6
4	2,2',3,4,4'-五溴二苯醚	4.250	405.8	563.6
5	2,2',4,4',5,6-六溴二苯醚	4.340	483.7	643.6
6	2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	4.480	483.7	643.6
7	2,2',3,4,4',5,6-七溴二苯醚	4.810	561.6	721.5
8	2,2',3,3',4,4',6,6'+2,2',3,4,4',5,6,6'-八溴二苯醚	5.230	641.5	643.6
9	十溴联苯	5.910	783.4	785.4
10	十溴二苯醚	6.389	799.3	959.2

5. 计算方式

$$\text{样品中含量 (mg/kg)} = \frac{C_{\text{sample}}}{W_{\text{sample}}}$$

注: C_{sample} = 样品中十溴二苯醚含量 (ng)

W_{sample} = 样品重量 (mg)

6. 方法学数据

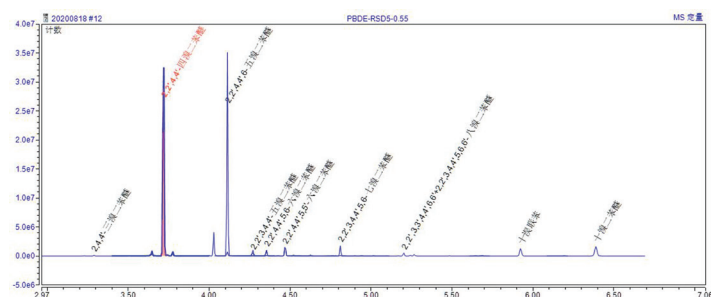


图1 0.55mg标准品TIC图

第三部分：氯化短链石蜡SCCP

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 (863mg/kg), 品牌: 碳链科技, 安谱

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, $W(\text{ng}) = 863\text{mg/kg} \times \text{称重}(\text{mg})$

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-5HT 15m×0.25mm×0.10um, (PN:26095-0350)

4.3 GCMS 试验条件: 柱温: 100°C 保持1min, 25°C/min程序升温至300°C, 保持9min

进样模式: 分流进样, 分流比10:1

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, 1.2 mL/min

离子源温度: 320°C, 传输线温度: 300°C

全扫描监测: m/z 30-600, SCCP的定量离子位m/z 95, 定性离子为m/z 55, 67, 81, 89

4.4 热裂解器实验条件

4.4.1 经对比不同升温速率后, 以下条件为最佳条件。

fumace						
step	initial (°C)	initial (min)	rate (°C/min)	final (°C)	final (min)	total (min)
1st	200	0	20	360	2	10
2nd	/	/	/	/	/	/
interface						
upper temp.	300°C					

4.5 特征离子及保留时间

化合物	保留时间 (min)	定量峰	定性峰 1	定性峰 2	定性峰 3	定性峰 4
SCCP	5.25-10.48	95	55	67	81	89

5. 计算方式

$$\text{样品中含量 (mg/kg)} = \frac{C_{\text{sample}}}{W_{\text{sample}}}$$

注: C_{sample} = 样品中氯化短链石蜡含量 (ng)

$$W_{\text{sample}} = \text{样品重量 (mg)}$$

6. 方法学数据

6.1 TIC图与提取离子图

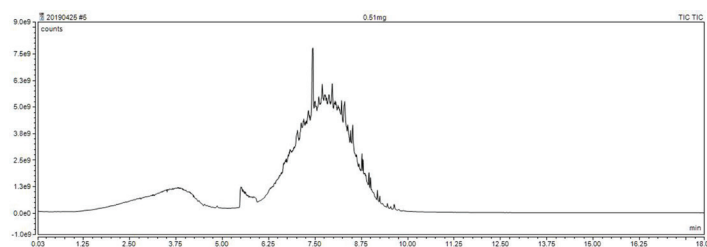


图2 0.50mg标准品全扫描TIC图

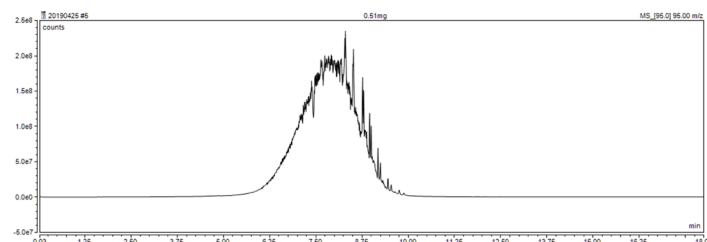


图3 0.50mg标准品提取m/z 95离子图

第四部分：红磷阻燃剂

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 红磷标准品（纯度99.999%），安谱

1.4 十万分之一天平（精确至0.01mg）或更佳性能

1.5 无水硫酸钠，分析纯

1.6 震动球磨仪 GT200或等同性能

1.7 干燥皿

2. 标准工作曲线浓度：准确称取红磷标准品1g（精确至0.01g），加入9g无水硫酸钠，研磨混合成

0.1%含量的标准品，使用同样方法依次研磨混合成含量0.02%，0.05%，获得0.02%，0.05%，0.1%标准工作曲线。需特别注意，配置完成后应迅速放入干燥皿中备用以防无水硫酸钠吸水。

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-5HT 15m×0.25mm×0.10um，(PN:26095-0350)

4.3 GCMS试验条件：柱温：50℃保持1min，25℃/min程序升温至320℃，保持0min

进样模式：分流进样，分流比10:1

进样量：0.50-1.00mg

进样口温度：SSL 进样口，300℃

载气：氦气（99.999%），恒流模式，1.2 mL/min

离子源温度：320℃，传输线温度：300℃

选择离子扫描：m/z 124,62,93,定量离子位m/z 124

4.4 热裂解器实验条件

使用Single-Shot模式，温度600℃，Interface温度：310℃。裂解温度600℃能确保红磷的完全裂解。

5. 计算公式

$$\text{样品中含量 (mg/kg)} = \frac{C_{\text{sample}}}{W_{\text{sample}}}$$

注: C_{sample} = 样品中红磷含量 (ng)

$$W_{\text{sample}} = \text{样品重量 (mg)}$$

6. 方法学数据

分别称取0.44mg 0.02%，0.51mg 0.05%，0.60mg 0.1%的标准品，获得绝对进样量88ng，255ng，600ng，绘制标准曲线。

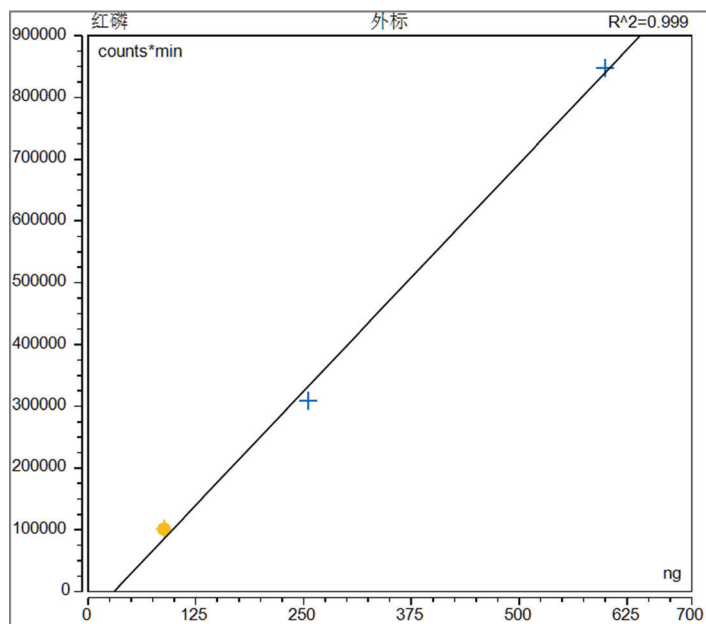


图5 标准曲线图，相关系数0.999

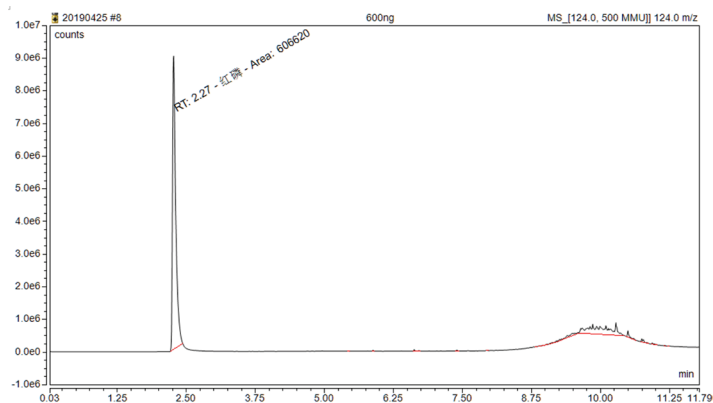


图6 0.60mg 0.1%标准品提取离子图 (m/z 124)

针对2019年7月22日起，所有进入欧共体的电子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。除RoHs管控的增塑剂和溴系阻燃剂外，本解决方案也提供了氯化短链石蜡以及红磷阻燃剂等用户较为关注物质的热裂解-GCMS解决方案，以上分析采用完全相同的仪器配置，不同化合物分析无需更换色谱柱。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。

赛默飞世尔科技

上海

上海市浦东新区新金桥路27号3,6,7号楼
邮编 201206
电话 021-68654588*2570

北京

北京市东城区北三环东路36号环球贸易中心C座7层/8层
邮编 100000
电话 010-87946888

广州

广州国际生物岛寰宇三路36、38号合景星辉广场北塔204-206单元
邮编 510000
电话 020-82401600

成都

成都市临江西路1号锦江国际大厦1406室
邮编 610041
电话 028-65545388*5300

沈阳

沈阳市沈河区惠工街10号卓越大厦3109室
邮编 110013
电话 024-31096388*3901

西安

西安市高新区科技路38号林凯国际大厦1006-08单元
邮编 710075
电话 029-84500588*3801

南京

南京市中央路201号南京国际广场南楼1103室
邮编 210000
电话 021-68654588*2901

武汉

武汉市东湖高新技术开发区高新大道生物园路生物医药园C8栋5楼
邮编 430075
电话 027-59744988*5401

昆明

云南省昆明市五华区三市街6号柏联广场写字楼908单元
邮编 650021
电话 0871-63118338*7001

欲了解更多信息，请扫描二维码关注我们的微信公众账号

赛默飞世尔科技在全国有共21个办事处。本资料中的信息，说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。



赛默飞
官方微信



赛默飞
中国技术培训中心
CHina Service Training Center

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

ThermoFisher
SCIENTIFIC