

REACH高关注物质邻苯二甲酸酯检测

刘亚林¹ 蒋支枝¹ 傅 键¹ 李广强² 徐伦迪¹

1. 中汽研汽车零部件检验中心(宁波)有限公司 浙江 宁波 315104

2. 吉利汽车研究院(宁波)有限公司 浙江 宁波 315100

摘 要: 本文分析了汽车行业邻苯二甲酸酯物质的管控现状, 归纳了国内邻苯二甲酸酯的检测标准, 并对于不同标准的检测方法, 有利于汽车行业开展邻苯二甲酸酯检测方法开发, 促进汽车行业邻苯二甲酸酯的管控。

关键词: 邻苯二甲酸酯; 高关注物质; 欧盟REACH法规

引言

邻苯二甲酸酯作为增塑剂是一种广泛应用在塑料等制品中的有机化合物, 同时近几年针对邻苯二甲酸酯对环境毒性和人类健康毒性的问题也进一步被揭示。国内针对邻苯二甲酸酯的管制标准包括GB 24613-2009《玩具用涂料中有害物质限量》^[1]、GB 31701-2015《婴幼儿及儿童纺织产品安全技术规范》^[2]、GB/T 18885-2009《生态纺织品技术要求》^[3]等, 国外管控标准包括ROHS2.0、欧盟REACH法规、加州65等。邻苯二甲酸酯成为在汽车产品中最易被检出的REACH关注度物质。近几年我国汽车出口规模不断扩大, 2021年、2022年, 我国汽车出口量连续迈上了200万辆、300万辆台阶, 2023年出口522.1万辆, 同比增加57.4%, 成为拉动汽车产销量增长的重要力量。随着汽车出口量的不断增加, 国内车企需要应对的国外法规管控要求也越来越多, 例如: 欧盟REACH法规、欧盟 RoHS 指令、加州65等, 此外印度、韩国等都制定了类似REACH法规的化学品管控法规。

为应对国外法规监管要求, 国内多数车企都开展了针对相关法规管控的测试和管控工作。REACH法规在世界范围内影响最大, 因此也是各主机厂重点应对的法规项目。REACH法规所管控的物质种类庞大, 仅SVHC物质就有240多种, 且每年会进行2次的物质更新。邻苯二甲酸酯是REACH法规管控物质之一, 其作为增塑剂广泛使用在塑料、橡胶、油漆等材料中, 汽车材料中的邻苯二甲酸酯是风险最高、最容易出现超标的SVHC管控物质。SVHC中邻苯类物质种类有19种, 然而汽车行业尚无针对19种邻苯二甲酸酯检测的国家或行业标准。

1 国内外检测标准情况

针对邻苯二甲酸酯的检测技术针对不同的检测对

象, 例如: 食品、土壤、文具、玩具、聚合物材料等多种检测方法, 其检测方法主要有液相色谱法、气相色谱-质谱法(GC-MS)、液相色谱-质谱法(LC-MS)、气相色谱串联质谱法(GC-MS/MS)、液相色谱串联质谱法(LC-MS/MS)等。GB 24613-2009《玩具用涂料中有害物质限量》、GB/T 20388-2006《纺织品 邻苯二甲酸酯的测定》^[4]、GB/T 21911-2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》^[5]、GB/T 21928-2008《食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定》^[6]、GB/T 22048-2022《玩具及儿童用品聚氯乙烯塑料中邻苯二甲酸酯的测定》^[7]、GB/T 24168-2009《纺织染整助剂产品中邻苯二甲酸酯的测定》^[8]、GB/T 28599-2012《化妆品中邻苯二甲酸酯的测定》^[9]、GB/T 29608-2013《橡胶制品 邻苯二甲酸酯类的测定》^[10]、GB/T 29786-2013《电子电气产品中邻苯二甲酸酯的测定》^[11]、GB/T 30646-2014《涂料中邻苯二甲酸酯含量的测定》^[12]; 其中GB/T 22048-2022《玩具及儿童用品中特定邻苯二甲酸酯增塑剂的测定》标准中对玩具及儿童用品中聚合物及类似材料、纺织品、涂层和液体材料中的7种邻苯化合物采用二氯甲烷提取, 气相色谱-质谱法进行定量分析; GB/T 29786-2013《电子电气产品中邻苯二甲酸酯的测定 气相色谱-质谱联用法》对电子电器产品中12种邻苯二甲酸酯使用乙酸乙酯提取, 气相色谱-质谱法进行定量分析; GB/T 35772-2017《聚氯乙烯制品中邻苯二甲酸酯的快速检测方法红外光谱法》使用红外光谱法对含量不低于1%的聚氯乙烯中的邻苯二甲酸酯总量进行红外定性定量分析。国外标准包括IEC 62321-8:2017《使用气质联用(GC-MS)或者高温裂解热吸收气相质谱法检测电子电器中的邻苯二甲酸盐》、EN 14372:2004《儿童使用和护理用品.刀叉和喂养工具.安全要求和试验》、EN 15777:2009《纺织品 邻苯二甲酸酯测试方法》、ISO/TS 16181:2011《鞋类-鞋和鞋部件中可能存在的临界物质-鞋材料中邻苯二甲酸酯的测定》、ASTM D3421-75《从氯乙烯

作者简介: 刘亚林, 男, 宁波, 1983.06, 高级工程师, 研究方向: 汽车VOC、气味、ELV等的检测技术、质量管控、标准研究、产品改善等

塑料中萃取及测定增塑剂混合物；其中IEC 62321-8:2017《使用气质联用（GC-MS）或者高温裂解热吸收气相质谱法检测电子电器中的邻苯二甲酸盐》针对DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP 和DIDP七种最常见邻苯二甲酸酯提出了气相色谱-质谱法和热裂解/热脱附的气相色谱质

谱法。气相色谱-质谱法能对50 mg/kg-2000 mg/kg进行定性定量检测，热裂解/热脱附的气相色谱质谱法对范围在100 mg/kg-2000 mg/kg的邻苯二甲酸酯进行定性筛选和半定量分析。

表1：国内各检测标准应用领域及检测物质种类比较

行业领域	标准号	标准名称	邻苯物质种类
玩具	GB 24613-2009	玩具用涂料中有害物质限量	6种
玩具	GB/T 22048-2022	玩具及儿童用品 聚氯乙烯塑料中邻苯二甲酸酯的测定	7种
纺织	GB/T 20388-2006	纺织品 邻苯二甲酸酯的测定	13种
食品	GB/T 21911-2008	食品中邻苯二甲酸酯的测定	16种
食品	GB/T 21928-2008	食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定	16种
橡胶制品	GB/T 29608-2013	橡胶制品 邻苯二甲酸酯类的测定、GB/T 29786-2013 电子电气产品中邻苯二甲酸酯的测定	6种
电子电气产品	GB/T 29786-2013	《电子电气产品中邻苯二甲酸酯的测定 气相色谱-质谱联用法》	12种
电子电气产品	IEC 62321-8:2017	《使用气质联用（GC-MS）或者高温裂解热吸收气相质谱法检测电子电器中的邻苯二甲酸盐》	7种

2 国内外检测方法情况

进一步对不同标准中测试对象及检测预处理和检测设备进行比对，结果见表2。不同检测对象，其前处理方法各不相同。虽然基本上都使用索氏萃取或超声波萃取，但不同材料索氏萃取和超声波萃取效果也有差异，相对来说超声波萃取操作更简便，处理多个样品的效率

会更高，但索氏萃取可以针对不同材料都达到良好的提取效果，而超声波萃取更适用于可溶性聚合物。此外大多数标准都使用EI源GCMS进行定量分析被实验室广泛使用，而IEC62321-8：2017标准中提到的TD-GCMS、PY-GCMS也具备样品免前处理快速筛选的优势可提升实验室的运行效率和运行成本。

表2：国内各检测标准中检测条件比较

标准	测试对象	前处理	分析方法
GB 24613-2009	涂料	超声波萃取/丁酮	GCMS
GB/T 22048-2022	玩具及儿童用品/聚合物、纺织品、涂层、液体等	索氏萃取、超声波萃取/二氯甲烷	GCMS
GB/T 20388-2006	纺织品PVC成份	超声波萃取/三氯甲烷	GCMS
GB/T 21911-2008	食品	正己烷提取	GCMS
GB/T 21928-2008	食品塑料包装材料	超声波萃取/正己烷	GCMS
GB/T 29608-2013	橡胶制品	二氯甲烷索氏萃取-固相萃取正己烷定容	GCMS
GB/T 29786-2013	电子电气产品中的聚合物	索氏萃取、超声波萃取/乙酸乙酯	GCMS
IEC 62321-8:2017	电子电气产品中的聚合物	索氏萃取、超声波萃取/正己烷、四氢呋喃	GCMS、TD-GCMS、PY-GCMS、IAMS、LCMS

3 总结和展望

目前汽车行业作为国为重要的经济支柱产业，整个产业链非常长。同时汽车行业也肩负着绿色生态、环境保护的使命。邻苯二甲酸酯不论是对人员健康还是环境保护都需要引起高度重视。我国国内汽车行业暂时还没有针对邻苯二甲酸酯类的管控要求，国家或行业标准的起草和编制将有利于行业对该物质的广泛关注，同时也有利于提升我国汽车和零部件企业在海外市场的竞争力。

参考文献

[1]GB 24613-2009.玩具用涂料中有害物质限量[s].北京:中国标准出版社,2009.

[2]GB 31701-2015.婴幼儿及儿童纺织产品安全技术规范[s].北京:中国标准出版社,2015.

[3]GB/T 18885-2009.生态纺织品技术要求[s].北京:中国标准出版社,2009.

[4]GB/T 20388-2006.纺织品 邻苯二甲酸酯的测定[s].

北京:中国标准出版社,2006.

[5]GB/T 21911-2008 .食品中邻苯二甲酸酯的测定[s].
北京:中国标准出版社,2008.

[6]GB/T 21928-2008.食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定[s].北京:中国标准出版社,2008.

[7]GB/T 22048-2022 .玩具及儿童用品 聚氯乙烯塑料中邻苯二甲酸酯的测定[s].北京:中国标准出版社,2022.

[8]GB/T 24168-2009.纺织染整助剂产品中邻苯二甲酸酯的测定[s].北京:中国标准出版社,2009.

[9]GB/T 28599-2012.化妆品中邻苯二甲酸酯的测定[s].北京:中国标准出版社,2012.

[10]GB/T 29608-2013.橡胶制品 邻苯二甲酸酯类的测定[s].北京:中国标准出版社,2013.

[11]GB/T 29786-2013.电子电气产品中邻苯二甲酸酯的测定[s].北京:中国标准出版社,2013.

[12]GB/T 30646-2014.涂料中邻苯二甲酸酯含量的测定[s].北京:中国标准出版社,2014.