

《电子电气产品中双酚 A 的测定 高效液相色谱法》

国家标准编制说明

（征求意见稿）

一、工作简况

1.1 任务来源

根据“国家标准化管理委员会关于下达 2022 年第三批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知（国标委发[2022] 39 号）”。《电子电气产品中双酚 A（BPA）的测定 高效液相色谱法》启动修订工作（计划号：20221254-T-469），修订周期为 22 个月（完成年限为 2024 年 10 月），该标准由全国电工电子产品与系统的环境标准化技术委员会（SAC/TC297）归口管理，全国电工电子产品与系统的环境标准化技术委员会有害物质检测方法分技术委员会（SAC/TC297/SC3）组织修订，由中国电子技术标准化研究院牵头研制。

1.2 主要制定过程

- (1) 2022 年 12 月 13 日至 2023 年 3 月 5 日，国标委下达标准制修订任务，牵头单位中国电子技术标准化研究院开展标准方法预研究，完成标准方法草案和技术内容框架；
- (2) 2023 年 3 月 7 日至 4 月 10 日，全国电工电子产品与系统的环境标准化技术委员会有害物质检测方法分技术委员会（SAC/TC297/SC3）秘书处发布关于征集推荐性国家标准《电子电气产品中双酚 A 的测定 高效液相色谱法》起草单位的函（电环标检[2023] 2 号），向行业公开征集起草单位；
- (3) 2023 年 5 月 26 日，全国电工电子产品与系统的环境标准化技术委员会有害物质检测方法分技术委员会（SAC/TC297/SC3）在北京组织召开了本标准启动会，成立标准研制工作组，讨论了标准中 BPA 测试方法草案，确定了技术方案，并进行任务分工，制定修订工作计划；
- (4) 2023 年 5 月 26 日至 2023 年 12 月 31 日，根据启动会工作计划，中国电子技术标准化研究院联合工作组开展 BPA 测试方法研究，包括制样、前处理方法、仪器检测方法、结果计算和质量控制等，并根据上述研究完成标准文本的编制，形成标准草案；
- (5) 2024 年 1 月 1 日至 2024 年 2 月 9 日，中国电子技术标准化研究院将标准草案分发给工作组内成员，经过内部讨论决定进行一次方法验证，；

- (6) 2024年2月18日至2月26日，中国电子技术标准化研究院制定 BPA 测试方法验证方案，准备方法验证样品；
- (7) 2024年2月26日至2024年3月25日，中国电子技术标准院研究院组织开展本标准 BPA 方法验证研究，邀请7家单位参与；
- (8) 2024年3月31日，完成 BPA 方法验证结果数据分析，并根据分析结果，完善 BPA 测试方法及标准文本，形成征求意见稿。

3、标准编制的主要成员单位及其所做的工作

本标准修订工作组由从事电子产品有害物质（RoHS）检测机构及科研院所研究人员组成，具有丰富的 RoHS 检测技术经验，熟悉相关技术要求和标准编制的相关规定，曾经参与多项电子电气产品 RoHS 检测标准的编制修订工作。

二、标准编制原则和确定主要内容的论据

2.1 编制原则

标准修订稿编制过程中，标准所规定的条款应明确而无歧义，且具有其适用范围所规定的内容；标准内容协调、简明、清楚、准确、逻辑性强；标准编制与已发布的相关标准协调一致。标准编制结构要求、编排顺序、层次划分、表述规则和编制格式应遵循 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》中相应条款规定。

2.2 确定主要内容的依据

本标准规定了电子电气产品中双酚 A 含量的高效液相色谱测试方法，本文件适用于电子电气产品中双酚 A 含量的测定。电子电气产品按照 GB/T 39560.2 进行拆分后，粉碎至 1 mm 及以下粒径。用四氢呋喃溶剂对样品进行超声萃取，萃取液经过稀释后采用配置荧光检测器的高效液相色谱仪技术进行分离、测定，外标法定量。

我国电子电气产品制造行业目前尚没有 BPA 含量的测定技术的国家标准，国际上缺乏电子电气产品中 BPA 含量测定的相关标准。但是在食品接触材料、玩具产品等领域国内已经发布了一些标准，例如 GB/T 23296.16-2009《食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中 2, 2-二(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)的测定-高效液相色谱法》，SN/T 2282-2009《食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中双酚 A 的测定 高效液相色谱法》，SN/T 2379-2009《聚碳酸酯树脂及其成型品中双酚 A 的测定 气相色谱-质谱法和 SN/T 2407-2009《玩具中苯酚和双酚 A 的测定》。这些标准虽然检测对象不同而导致样品处理方法不同之外，但可以为本标准的 BPA 测试方法研究提供技术支撑。

三、综述报告与主要试验研究情况

3.1 制定背景

双酚 A（即二酚基丙烷，Bisphenol A），又名 4,2-二羟基二苯基丙烷，CAS 号：80-05-7，分子量：228.29，分子式： $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ ，结构式见图 1：

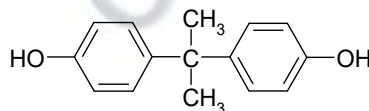


图 1 双酚 A 的结构

双酚 A 主要用于生产聚碳酸酯（PC）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂（ABS）和聚乙烯树脂（PE）等高分子材料。研究表明，双酚 A 是一种“环境激素”，即使在摄入量很低的情况下，会给人类健康造成危害，而且也会危及生态环境，欧美严格限制这类化合物在包装材料、有机涂层和粘合剂中使用。为此，欧盟委员会发布了 2002/16/EC 指令《关于某些环氧衍生物在食品包装中的使用》。依照法令，欧盟各成员国从 2005 年 12 月 31 日起，禁止生产含有该物质的食品罐内涂料和食品包装中用粘合剂，也禁止含有这类成分的产品进到欧盟市场。美国旧金山市政府年月巧日通过了关于在旧金山和及其所属的乡镇销售含有双酚 A 的玩具和儿童用品的法令，禁止销售含有双酚的玩具和儿童用品。

同时双酚 A 又是近几年来新发现的一种破坏内分泌的化学物质 (ECD)。由于该类物质具有类天然激素或抑制天然激素的作用，可干扰神经、免疫及内分泌系统的正常调节功能，对生态平衡及人类健康可能产生巨大影响，已引起世界各国的关注，并成为一类新的研究和监测的重要物质。在我国，涂料和涂层标准 GB 4806.10-2016，双酚 A 的迁移量要求是 0.6mg/kg；塑料树脂标准 GB 4806.6-2016，双酚 A 的迁移量要求是 0.6mg/kg；添加剂标准 GB 9685-2016，双酚 A 的迁移量要求是 0.6mg/kg。在国外，欧盟指令 1935/2004/E C 和 (EU) 2018/213 规定 清漆或涂料中双双酚 A 的特殊迁移量不得过 0.05mg/kg；婴儿食品或者类似食品接触的材料和物品，不得检出双酚 A 的特殊迁移量；欧盟 REACH 法规限制化学品清单（(EU) 201 6 / 2235）增加了双酚 A 的限制，针对热敏材料限制值为 0.02% (W/W)，欧洲国家挪威 2008 年 1 月生效的 PoHS 指令对消费品中双酚 A 限值为 0.005% (w/w)；日本 Food Sanitation Law 370 中要求，聚碳酸酯塑料制品双酚 A 的迁移量要求是 2.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，双酚 A 的含量要求是 500 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。美国关于 CA 65 和解协议中要求，聚碳酸酯饮具的双酚 A 不得过 1000mg/kg（含量要求）。

近年来，聚碳酸酯（PC）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂（ABS）和聚乙烯树脂（PE）等高分子材料广泛应用于电子电气产品生产制造行业中，为此，2007 年 6 月，挪威污染控制管理局向世界贸易组织（WTO）通报提议，一旦产品部件中某些特定物质

的含量大于或等于最高限量时应严格控制该类消费产品的生产、进口、出口和销售。挪威污染控制管理局去年发布了《消费性产品中禁用特定有害物质》禁令，即 PoHS (Prohibition on Certain Hazardous Substances in Consumer Products) 指令，该指令于 2007 年 12 月 15 日通过，2008 年 1 月 1 日生效。这一新标准覆盖范围比 RoHS 更大，涵盖了几乎所有消费品(只有少数例外)。包括的产品类别除电子电气类消费品外，还包括衣服、箱包、建筑、玩具等。新规定建议限制 18 种物质，其中只有 2 种(铅和镉)为欧盟 RoHS 指令所包含的，另外规定了 16 种物质的限量标准，其中就包括双酚 A，PoHS 指令规定，双酚 A 的限量为 0.005%。我国目前没有相应的限量标准。

随着电子制造业的发展以及行业环保意识的提高。电子电气产品特别是消费类电子产品的制造均会使用到聚碳酸酯(PC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂(ABS)和聚乙烯树脂(PE)等材料，这均存在双酚 A 的风险，因此电子制造业供应链中早就开始对双酚 A 的使用进行管控。然后目前有关双酚 A 的检测方法标准主要针对与水、沉积物、食品及其接触材料等对象，而针对与电子电气产品中的双酚 A 的检测还没有相关标准，这不利于电子制造业内双酚 A 的管控。本标准的研制符合既符合国家有害物质管控的法律法规，也符合电子制造业对双酚 A 管控的需求。同时本标准的研制丰富了电子电气产品中有害物质的测试方法，为未来电子电气产品中限制使用的有害物质的管控提供检测技术保障，促进电子电气产品污染控制进程。

3.2 标准主要技术内容试验研究

3.2.1 标准适用范围

本标准规定了电子电气产品中双酚A含量的高效液相色谱测试方法。

本标准适用于电子电气产品中双酚A含量的测定。。

3.2.2 术语与定义

本标准规定了一个术语与定义：双酚 A。是一种有机化合物，分子式为 $C_{15}H_{16}O_2$ ，CAS 号为：80-05-7，英文缩写为：BPA。

3.2.3 标准结构框架

标准文本包括范围、规范性引用文件、术语与定义、方法简介、试剂和材料、仪器设备、样品制备、测试步骤、结果计算、测定低限与精密度和试验报告共11章。样品制备、测试步骤和结果计算为本标准的核心内容。样品制备章节规定了制备测试样品的依据和要求，测试步骤章节规定了样品提取、样品净化的具体步骤和BPA测定的高效液相色谱仪参考条件及测定步骤。结果计算章节规定了BPA定量计算的方法。

3.3 方法技术验证试验

3.3.1 样品制备

考虑到电子电气产品的多样性和材料的复杂性，本标准样品制备的方法依据 GB/T 39560.2 《电子电气产品中某些物质的测定 第2部分 拆解、拆分和机械制样》，首先必须对被检样品进行机械分离，使样品中各类材料分为多个单一材料的样品。本标准试验比较了将 PC, PE 和 ABS 聚合物样品直接破碎至 5 mm×5 mm 小块和经液氮冷冻研磨粉碎机破碎成粒径小于 1 mm 颗粒的萃取效果。如表 1 所示，对于 PE 聚合物样品，经液氮粉碎至粒径小于 1 mm 的样品和直接破碎至 5 mm×5 mm 颗粒样品的萃取效果差别不大；而对于 PE 和 ABS 样品，样品颗粒粒径越小，萃取效果越好。这可能与两种聚合物塑料的性质相关。为统一制样，本标准方法对于固体样品应使用液氮将其粉碎至粒径小于 1 mm 的颗粒。

表 1 样品颗粒度对萃取效果的影响

样品颗粒度	PC 样品, mg/kg	PE 样品, mg/kg	ABS 样品, mg/kg
5 mm×5 mm	353	123	56
粒径小于 1 mm	361	432	215

3.3.2 前处理过程方法研究

3.3.2.1 提取溶剂的选择

本标准试验比较了正己烷、二氯甲烷、丙酮、正己烷+二氯甲烷（1+1）混合溶剂、正己烷+丙酮（1+1）混合溶剂、甲苯和四氢呋喃等作为提取溶剂对液氮粉碎至粒径小于 1 mm 颗粒的 PC, PE 和 ABS 塑料中的 BPA 进行超声萃取的提取效果。前处理流程如下：准确称取 1.0 g 样品（精确至 0.001g），加入 10 ml 以上萃取溶剂，超声萃取 1.0 h，冷却至室温后，使用甲醇-水混合液（1:1）定容至 40 ml，进行 HPLC 测定。从表 2 可以看出，对于上述材质样品，四氢呋喃的萃取效率最好，其次为正己烷+二氯甲烷（1+1）混合溶剂。当使用二氯甲烷、正己烷+丙酮（1+1）或者甲苯作为萃取溶剂时，溶胀效果明显，萃取液粘稠不利于过滤和离心，难以完全获得澄清萃取液。因此，本标准采用四氢呋喃作为萃取溶剂。

表 2 不同提取溶剂的萃取效果比较

提取溶液	PC 样品, mg/kg	PE 样品, mg/kg	ABS 样品, mg/kg
正己烷	253	321	123
二氯甲烷	273	345	153
丙酮	253	247	127
正己烷+二氯甲烷（1+1）	331	401	189
正己烷+丙酮（1+1）	293	373	171
甲苯	289	234	124
四氢呋喃	367	441	209

3.3.2.2 萃取时间的选择

实验考察了萃取时间为 20min, 40min, 60min, 80min 和 100min 对 PC, PE 和 ABS 三种塑料样品的萃取效果。从图 2 可以看出, 对于 PC, PE 和 ABS 聚合物样品, 当萃取时间为 40min 时, 其萃取浓度达到最高值, 随后随着萃取时间的增加, 萃取浓度趋于平稳; 说明当萃取时间为 40min 时, 样品已达到萃取平衡状态, 考虑到充分萃取, 所以本标准选用 60min 作为超声萃取时间。

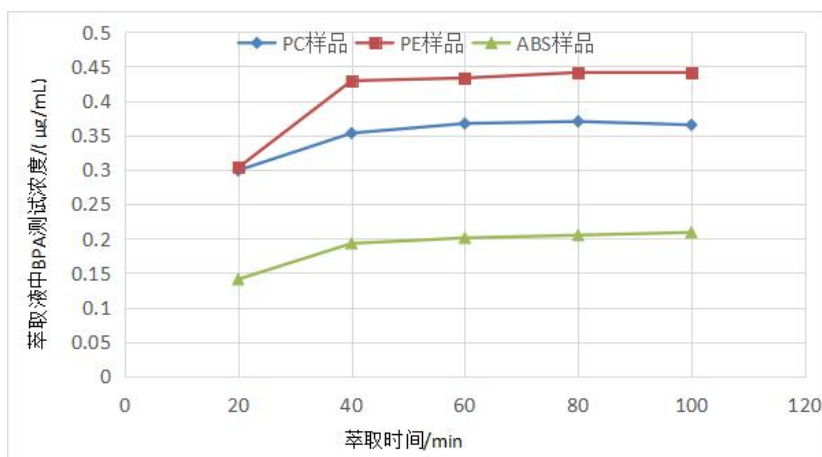


图 2 萃取时间的影响比较

3.3.2.3 萃取方式选择

日常检验中常用的萃取方式有三种: 索氏抽提、微波萃取和超声萃取, 本方法分别取一定量的 PC, PE 和 ABS 样品, 四氢呋喃为萃取溶剂, 对这索氏抽提、微波萃取和超声萃取三种萃取方式进行比较研究, 结果见表 3。从结果可以看出, 三种萃取方式效果相近, 索氏萃取时间最长, 微波萃取时间最短, 超声萃取时间居中, 考虑到索氏萃取有溶剂用量大、萃取时间长、操作繁琐以及微波萃取操作繁琐等缺点, 本方法选择使用超声萃取方式。

表 3 萃取方式的选择

序号	样品名称	萃取方式	BPA 测试值(mg/kg)
1	PC 样品	索氏萃取(萃取时间: 120min)	361
2	PE 样品		438
3	ABS 样品		198
4	PC 样品	微波萃取(萃取时间: 40)	348
5	PE 样品		423
6	ABS 样品		197
7	PC 样品	超声萃取 (萃取时间: 60min)	359
8	PE 样品		439

9	ABS 样品	206
---	--------	-----

3.3.2.4 仪器参数优化

根据相关资料，选择了 C18，250 mm×4.6 mm (i.d.)，粒径为 5 μ m 的色谱柱。本研究在满足较好的色谱分离的同时，比较了甲醇-水和乙腈-水这两种流动相对目标化合物离子化程度的影响。结果表明，当流动相为甲醇-水时，响应值明显高于以乙腈-水为流动相时的响应值(约为 2 ~ 4 倍)。因此，实验选用甲醇-水为流动相。最后通过优化主柱温，流动相程序，进样量，检测器波长等参数，本方法建议使用如下参数能达到最好的仪器响应值。当然在实际检测过程中，标准使用者也可根据实际情况调整如下参数，以达到最优分离及仪器相应。

本方法研究优化的仪器参数：

- a) 液相色谱柱：C₁₈, 250 mm×4.6 mm (i.d.)，粒径为 5 μ m，或性能相当者。
- b) 柱温：30 $^{\circ}$ C。
- c) 流动相：甲醇-水 (70-30，体积比)。
- d) 流速：1 mL/min
- e) 进样量：10.0 μ L。
- f) 检测器波长：激发波长 275nm，发射波长：313nm。

3.3.4 回收率及方法精密度试验

采用空白样品加标的方式进行回收率试验，加标的 3 个含量水平分别是：10mg/kg，20mg/kg 和 50mg/kg，按照本标准测试流程，每个水平平行测定十次，回收率试验及精密度试验结果详见附表 1。从表中可以明显看出，对于 3 个浓度水平，本标准测定的双酚 A 的回收率基本在 90%至 110%之间，相对标准偏差低于 10%，表明本标准所建立的方法具有良好的准确度和精密度。

3.3.5 实际样品测试精密度试验

按照本标准测试流程分别对 PC，PE 和 ABS 样品进行 10 次平行性实验，结果见附表 2。从附表 2 可以看出，对于上述材质样品，双酚 A 的测试 RSD 基本在 10%以内，可见本方法满足电子电气产品中双酚 A 的测试要求。

3.3.6 校准曲线和检出限

配制 0.1，0.2，0.5，1，2 μ gm/L 的浓度系列进行校正曲线的绘制（见图 3），往空白样品中添加标准目标物质进行重复测定，以 3 倍标准空白偏差为定性检出 (LOQ)，10 倍为定量检出 (LOD)，结果见表 4。

考虑到样品中实际组分可能更复杂及提高该标准参数的适用性，决定将本标准的测定下限设置为：2mg/kg。

表 4 本方测试 BPA 校准去和检出限试验结果

测试项目	校准曲线	线性相关系数	LOQ	LOD
BPA	$Y=240.27x+24.033$	0.9997	0.54	1.75

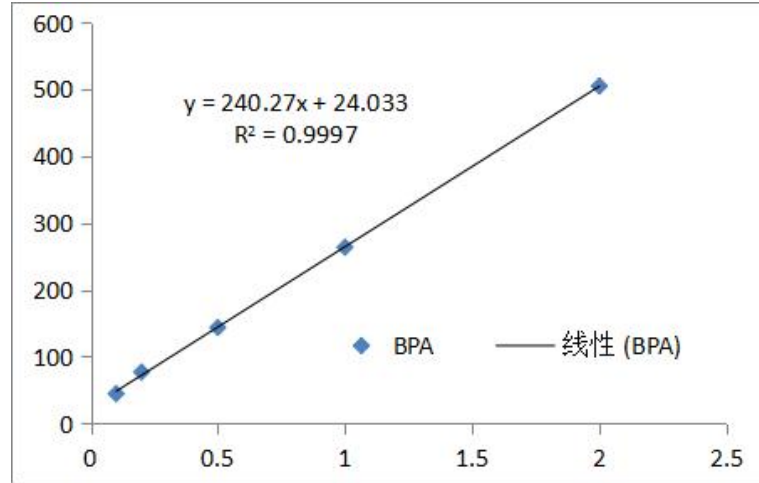


图 3 本方测定 BPA 的校准曲线

3.3.7 实验室间验证

2024 年 2 月 26 日至 2024 年 3 月 25 日，邀请标准编制组内 7 家机构进行方法验证，结果如表 5 所示。结果显示，除了样品 2 的 RSD 在 11.9% 外，样品 1 和样品 2 测试结果的 RSD 均在 10% 以内。可见本方法满足电子电气产品中双酚 A 的测试要求。

表 5 方法验证结果

序号	参与方法验证单位名称	测试结果/(mg/kg)		
		样品 1	样品 2	样品 3
1	中国计量科学研究院	23.45	20.13	15.99
2	广东省中鼎检测技术有限公司	29.11	16.64	15.19
3	中国质量认证中心华南实验室	28.56	14.53	15.24
4	深圳市骏辉腾科技有限公司	29.30	17.65	15.45
5	通标标准技术服务有限公司	29.59	15.98	17.61
6	中家院(北京)检测认证有限公司	28.55	19.12	17.58
7	中国电子技术标准化研究院	28.23	17.54	15.67
	平均值	28.09	17.34	16.18
	RSD/%	8.23	11.90	7.01

3.3.8 方法小结

根据以上研究，本方法测试准确度，精密度和定量限即可满足电子电气产品中双酚 A 的测定。

四、知识产权情况说明

本标准不涉及专利和知识产权问题。

五、用国际标准和国外先进标准情况

无。

六、与现行相关法律、法规、规章及相关标准的协调性

本标准与现行法律、法规、规章及相关标准协调一致，无冲突。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

八、标准性质的建议

本标准用于指导电子电气产品中双酚 A 的测定，不符合强制性国家标准的设立要求，建议作为推荐性国家标准。

九、贯彻标准的要求和措施建议

本标准是电子电气产品中有害物质检测的国家标准。标准颁布后，在实施电子电气产品有害物质管控过程中，建议将其作为指导依据，开展电子电气产品中有害物质的相关测试，从而保证产品环保质量和可靠性。

十、替代或废止现行相关标准的建议

无。

十一、其它应予说明的事项

无。

《电子电气产品中双酚A的测定 高效液相色谱法》
研制工作组

2024-3-31

参考文献

- [1] 重要有机污染物痕量与超痕量检测技术[M]. 化学工业出版社,2007: 597.
- [2] 塑料包装材料中双酚 A 毒性及检测研究进展[J],包装与食品机械 2019,37(1):1005-1295.
- [3] 高效液相色谱法对纺织品和食品包装材料中的壬基酚、辛基酚和双酚 A 的同时测定[J].分析测试学报,2009,28(10):1160~1164.
- [4] 纺织品中双酚 A 检测方法探讨[J].中国纤维,2018,10:72~74.
- [5] 高效液相色谱法测定环境水中超痕量双酚 A [J].分析化学,2006,34(10):1419~1422.
- [6] 高效液相色谱法测定塑胶玩具及儿童用品中的双酚 A[J].检验检疫科学,2007,17(6):36~37.
- [7] HPLC 法测定食品接触材料中 BPA 迁移量的不确定度评定 [J]. 食品研究与开发,2017,38(18):158~162.

附表 1 加标回收率及仪器方法精密度 (n=10)

加标水平 (mg/kg)	项目	平行测试次数										平均值	标准偏差 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
10.0	测定值 (mg/kg)	9.65	9.04	10.59	10.94	11.00	11.01	9.01	11.03	9.18	11.25	10.27	0.89	8.64
	回收率 (%)	96.45	90.41	105.93	109.41	109.99	110.10	90.06	110.34	91.75	112.49	102.69	/	/
20.0	测定值 (mg/kg)	18.85	19.21	22.73	22.08	21.86	19.87	18.64	21.11	21.34	23.29	20.90	1.58	7.54
	回收率 (%)	94.24	96.03	113.63	110.42	109.29	99.37	93.22	105.54	106.72	116.45	104.49	/	/
50.0	测定值 (mg/kg)	45.64	51.47	47.30	52.19	51.76	47.92	54.13	48.76	53.78	49.01	50.20	2.72	5.42
	回收率 (%)	91.28	102.94	94.60	104.39	103.52	95.85	108.25	97.53	107.57	98.03	100.40	/	/

附表 2 实际样品测试精密度试验 (n=10)

样品	平行测试结果 (mg/kg)										平均值 (mg/kg)	RSD/%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
PC 样品	345.3	355.8	349.8	330.4	370.6	355.2	334.5	386.9	355.7	377.8	356.2	5.1
PE 样品	413.2	425.6	473.2	443.6	417.2	468.9	479.2	446.4	479.8	472.2	451.93	5.8
ABS 样品	183.6	211.8	207.5	203.4	201.5	200.5	199.5	218.5	237.7	223.5	208.75	7.2