



Ömer Halit Turmuş

Kimyager / *Chemist*
Aplikasyon Takım Lideri
Application Team Leader
Ant Teknik Cihazlar Ltd. Şti.

Py-GCMS ile RoHS Kapsamında Fitalat Kalıntı Analizi

Py-GCMS Analysis for RoHS Phthalate Esters



Konu

Tehlikeli maddelerin kısıtlanması (RoHS) direktifi doğrultusunda PVC, kauçuk ve poliüretan köpükte Py-GCMS ile fitalat kalıntısının analizi.

Çalışmanın Amacı

RoHS; çevre ve insan sağlığını korumak maksatlı, elektrikli ve elektronik eşyalarda civa (Hg), kurşun (Pb), kadmiyum (Cd) gibi zararlı maddelerin kullanımını sınırlandırmak, teknik esaslar çerçevesinde elektrikli ve elektronik eşya atıklarının çevreye uyumlu şekilde geri kazanımının sağlanması amaçlanmaktadır.

Subject

Analysis of phthalate residues in PVC, rubber and polyurethane foam using Py-GCMS in accordance with the restriction of hazardous substances (RoHS) directive.

Purpose of the Study

The aim of the RoHS Directive, is to limit the use of harmful substances such as mercury (Hg), lead (Pb), cadmium (Cd) in electrical and electronic equipment in order to protect the environment and human health, and to ensure the environmentally compatible recycling of electrical and electronic equipment waste within the framework of technical principles.

Tehlikeli Maddelerin Kısıtlanması Direktifi 2002/95/EC (RoHS 1), elektrikli ve elektronik ekipmanlarda belirli tehlikeli maddelerin kullanımının kısıtlanmasına ilişkin direktifin kısaltmasıdır ve Avrupa Birliği tarafından Şubat 2003'te kabul edilmiştir.

Bu direktifle uyumlu ürünler, aşağıdaki malzemelerin izin verilen miktarlarının fazlasını içeremez.

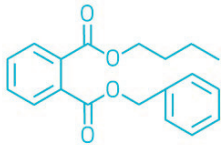
- Kurşun (1000 ppm)
- Civa (1000 ppm)
- Kadmiyum (100 ppm)
- Krom (1000 ppm)
- Polibromürlü Bifenil (PBB) ve
- Polibromürlü Difenil Eterin (PBDE) (1000ppm)

Elektronik eşyaların tamiri, onarım ve fonksiyon yenileme amaçlı yedek parçalar dahil) fitalat bileşenleri de eklenmiştir. Bu doğrultuda yasaklı fitalatlar ve limitleri belirlenmiştir.

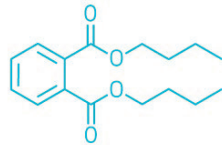
- DEHP (Bis (2-etilheksil) Fitalat) (1000 ppm)
- DBP (Dibütil Fitalat) (1000 ppm)
- BBP (Bütil Benzil Fitalat) (1000 ppm)
- DIBP (Diizobütil Fitalat) (1000 ppm)

Bu direktif aşağıdaki ürünlerin üreticileri, yetkili temsilcileri, ithalatçıları ve distribütörleri için geçerlidir.

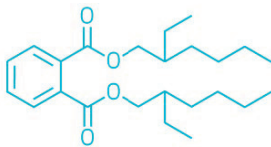
- Büyük ve küçük ev aletleri,
- Bilgi işlem ve iletişim ekipmanları,
- Aydınlatma,
- Elektrikli aletler,
- Oyuncaklar ve eğlence ekipmanları,
- Spor aletleri,
- ATM'ler ve otomatlar,
- Tıbbi cihazlar,
- İzleme ve kontrol aletleri.



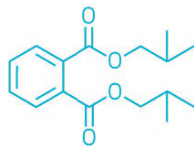
Butylbenzyl phthalate (BBP)



Di-n-butyl phthalate (DBP)



Di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)



Diisobutyl phthalate (DIBP)

Restriction of Hazardous Substances Directive 2002/95/EC (RoHS 1) is an acronym for the directive on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, and was adopted by the European Union in February 2003.

Products complying with this directive should not contain more than the allowed maximum concentrations of the following substances:

- Chromium (1000 ppm)
- Lead (1000 ppm)
- Mercury (1000 ppm)
- Cadmium (100 ppm)
- Polybrominated biphenyls (PBB) (PBB) and Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) (1000ppm)

As of July 2019, phthalate components have also been added in electrical and electronic equipment (including spare parts for cable or electrical and electronic equipment repair, repair and function renewal). In this directive, restricted phthalates and their limits have been determined.

- DEHP (Bis (2-ethylhexyl) Phthalate) (1000 ppm)
- BBP (Butyl Benzyl Phthalate) (1000 ppm)
- DBP (Dibutyl Phthalate) (1000 ppm)
- DIBP (Diisobutyl Phthalate) (1000 ppm)

This directive applies to manufacturers, authorized representatives, importers and distributors of the following products:

- Large and small household appliances,
- IT and telecommunications equipment,
- Lighting products,
- Electrical tools,
- Toys and entertainment equipment,
- Sports equipment,
- ATMs and vending machines,
- Medical devices,
- Monitoring and control instruments.

Şekil 1. Yasaklı fitalatlar

Figure 1. Restricted phthalates

Ürün Tanıtımı Product Presentation

Metod ve Materyaller

Çalışmamız, Shimadzu marka GCMS-QP2020 NX model GCMS ile yapılmıştır.

Kullanılan Ekipman ve Kimyasallar

1. Piroliz ünitesi içeren GCMS
2. Analitik terazi (0.00001 g hassasiyette)
3. Shimadzu Standart Kit
4. Örnek Hazırlama Kiti
5. Numune Kabı (Fitalat içermeyen)
6. Cam Yünü
7. NMIJ CRM 8152a

Methods and Materials

Our study was carried out using Shimadzu GCMS-QP2020 NX.

Equipment and Chemicals Used

1. GCMS with pyrolysis unit
2. Analytical balance (with 0.00001 g precision)
3. Shimadzu Standard Kit
4. Sample Preparation Kit
5. Sample Container (Phthalate-free)
6. Glass wool
7. NMIJ CRM 8152a



Şekil 2. Standard numuneler (Fitalat ester standardı)
Figure 2. Standard samples (Phthalate ester standard)



GCMS-QP2020 NX
EGA/PY-3030D Multi-Shot Pyrolyzer

Analitik Koşullar / Analytical Conditions

Cihaz / Instrument	GCMS-QP2020 NX
Kolon / Column	EGA/PY-3030D Ultra Alloy PBDE (0.05 µm x 0.025 mm x 15 mm)
Kolon Fırın Sıcaklığı / Column Oven Temperature	Artış Hızı / Increase Rate Sıcaklık / Temperature Bekleme / Delay - 100 0.00 30.00 300.0 1
Ölçüm Modu / Measurement Mode	Single shot
Piroliz Ünitesi Fırın Sıcaklık Pr. Pyrolysis Unit Oven Temperature Pr.	340°C 1 dk min.
Piroliz Interface (Ara bağlantı) Sıcaklığı Pyrolysis Interface Temperature:	300°C
Enjeksiyon Sıcaklığı / Injection Temperature	300°C
Linear Velocity / Linear Velocity	52,6 cm/s
Interface Sıcaklığı / Interface Temperature	320°C
İyon Kaynağı Sıcaklığı / Ion Source Temperature	230°C
Split Ratio / Split Ratio	50
SCAN Modu / SCAN Mode	50-400 Mz
SIM Modu / SIM Mode	91.00 - 149.00 -167.00 - 205.00 206.00 - 223.00 -279.00 - 293.00 307.00
Süre / Time:	7 dk min.

Numune ve Çözeltilerin Hazırlanması**• Numune Hazırlanması**

Numune kaplarında 0.5 mg numune hassas bir şekilde tartılır ve üzerine cam yünü eklenir.

• Kalibrasyon Standartlarının Hazırlanışı

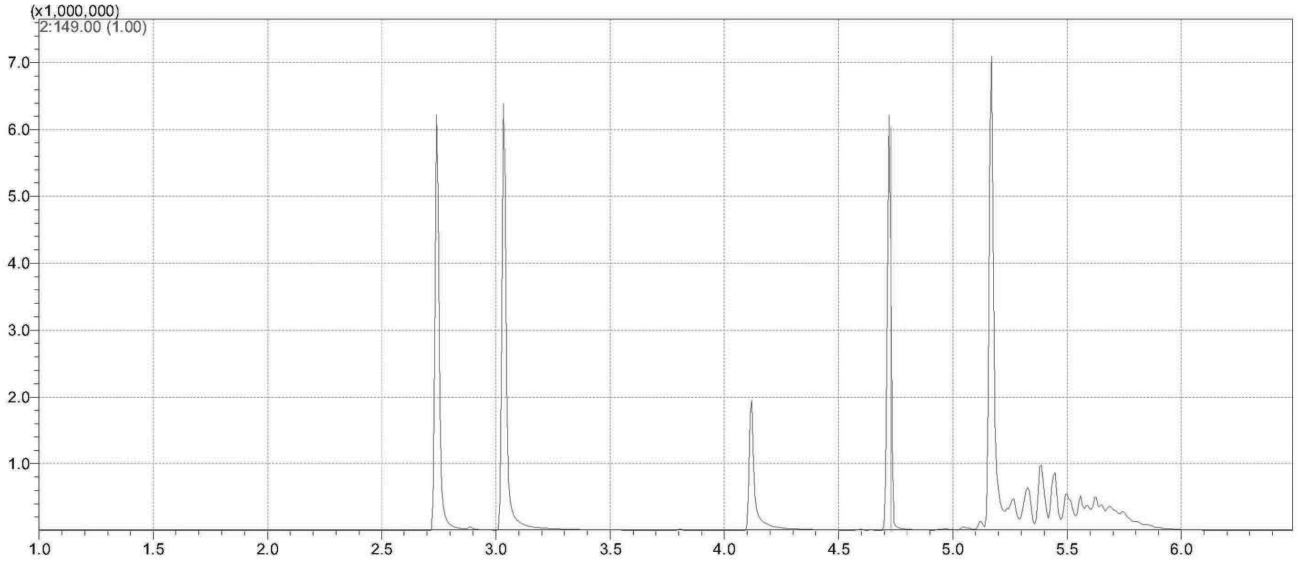
Numune kaplarında, blank, 100 ppm ve 1000 ppm'lik standartlardan 0.5 mg'ı hassas bir şekilde tartılır ve üzerine cam yünü eklenir.

Preparation of Samples and Solvents**• Sample Preparation**

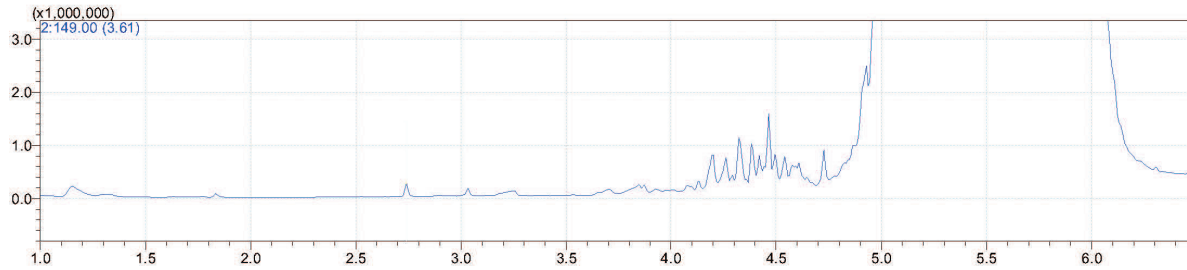
0.5 mg of sample is weighed precisely in sample cups and glass wool is added on top of it.

• Preparation of Calibration Standards

0.5 mg of blank, 100 ppm and 1000 ppm standards are weighed precisely in sample cups and glass wool is added top of it.

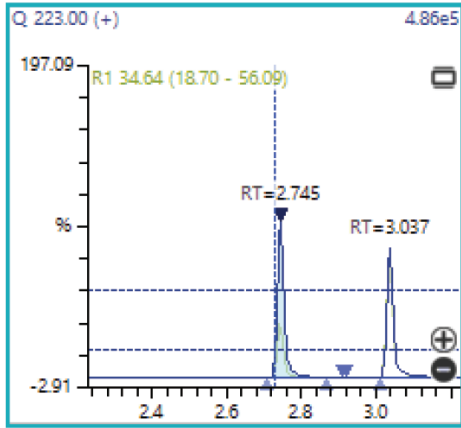
Sonuçlar ve Değerlendirme / Results and Evaluation**1. Kromatogramlar / 1. Chromatograms**

Şekil 3. 1000 ppm standart enjeksiyonu / Figure 3. 1000 ppm standard injection



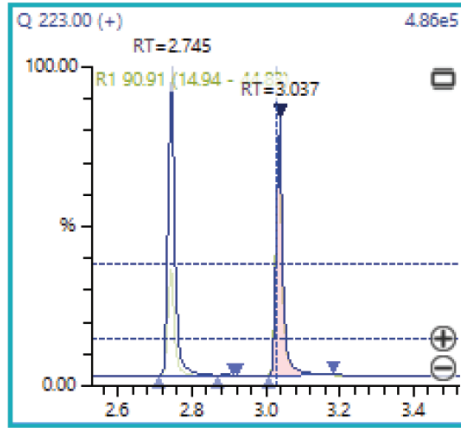
Şekil 4. Kablo numunesi / Figure 4. Cable sample

1 DIBP



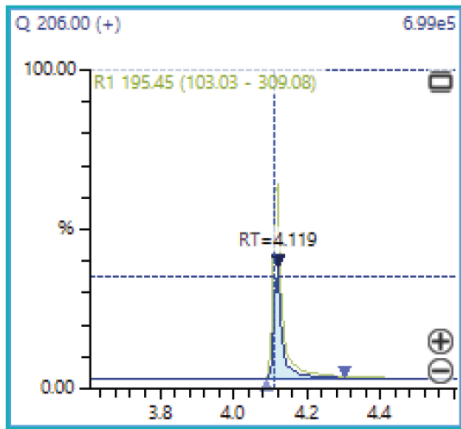
1000 ppm_3

2 DBP



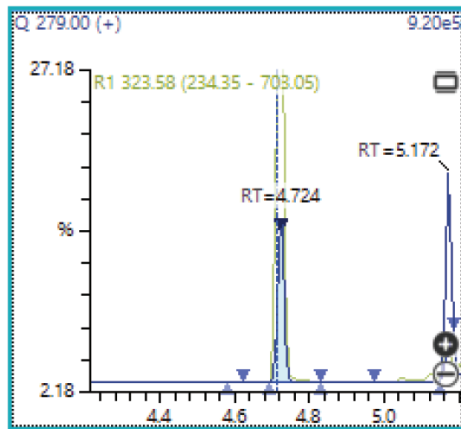
1000 ppm_3

3 BBP



1000 ppm_3

4 DEHP



1000 ppm_3

Şekil 5. 1000 ppm DIBP, DBP, BBP, DEHP kromatogramları
Figure 5. 1000 ppm DIBP, DBP, BBP, DEHP chromatograms

2. Değerlendirme

Blank: Sistem kontaminasyonuna bakılır.

100 ppm Standart: Sistem hassasiyetine bakılır.

1000 ppm Standart: Numune değerlendirilmesinde kullanılır.

2. Evaluation

Blank: System contamination is checked.

100 ppm Standard: System sensitivity is checked.

1000 ppm Standard: Used to evaluate the sample.

Referanslar / References

- Shimadzu Application Data Sheet No:45
- Analysis of Brominated Flame Retardants and Phthalate Esters In Ploymer Under the Same Conditions Using a Pyrolysis GC-MS System (2) Phthalate Esters