

GC-MS 法测定液态松香助焊剂中邻苯二甲酸酯类物质

李静¹ 那顺² 何秀坤¹

(1. 中国电子科技集团公司第46研究所 天津 300192)

(2. PE埃默默仪器(上海)有限公司 北京办事处 北京 100022)

摘要 本文研究的 GC-MS 法测定液态松香助焊剂中邻苯二甲酸酯类物质, 具有灵敏度高、准确、简便等特点。方法的检出限 DBP、DEHP、DNOP 均小于 0.1mg/L, BBP 小于 0.3mg/L, 回收率均大于 85%, 相对标准偏差均小于 5%。

关键词 气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 液态松香助焊剂 邻苯二甲酸酯

前言

液态松香助焊剂主要由有机溶剂和松香组成, 适用于波峰焊和再流焊。助焊剂的主要作用是在施焊过程中, 较好地发挥清除氧化膜、降低被焊接材质的表面张力, 环保要求助焊剂的残留物不应有腐蚀性和有毒性^[1]。邻苯二甲酸酯(PAEs)又称酞酸酯, 被广泛应用于塑料、树脂、润滑剂等行业。邻苯二甲酸酯是一种重要的环境激素, 可以在人和动物体内起着类似雌性激素的作用而扰乱动物体内正常的分泌系统, 并具有“三致”(致癌、致畸、致突变)作用^[2]。某些邻苯二甲酸酯(邻苯二甲酸二丁酯 DBP、邻苯二甲酸 2-乙基己酯 DEHP)已被欧盟制定的 REACH 法规定为高度关注物质, 需要精确定量测量。本文研究的 GC-MS 法测定液态松香助焊剂中邻苯二甲酸酯类物质, 具有灵敏度高、准确、简便等特点。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

PE 公司的 Clarus 600 气相色谱-质谱联用仪; 邻苯二甲酸二丁酯 DBP; 邻苯二甲酸 2-乙基己酯 DEHP; 邻苯二甲酸二辛酯 DNOP; ; 邻苯二甲酸丁基苄基酯 BBP; 乙醚(色谱); 正己烷(色谱)。

1.2 仪器条件

1.2.1 气相色谱条件 Elite-5MS 色谱柱 30m × 0.25mm × 0.25μm; 进样口 300℃; 程序升温过程: 柱初温 80℃ 保持 1min, 以 10℃/min 升至 260℃ 保持 10min, 再以 10℃/min 升至 300℃ 保持 4min; 载气为高纯氮气流速 1.0mL/min; 不分流进样, 进样量 1μL。

1.2.2 质谱条件 GC-MS 接口温度 280℃, 离子源 230℃, 电离方式 EI, 电离能量 70eV, 光电倍

增管电压 500V, 溶剂延迟 4min, 扫描质量范围 50~450m/z, 检测方式 SIM。DBP 选择离子 149m/z, 223m/z; DEHP 选择离子 149 m/z, 167m/z; DNOP 选择离子 149m/z, 279 m/z; BBP 选择离子 149m/z, 238m/z^[3]。

1.3 分析步骤

1.3.1 标准系列制备 分别准确称取 0.1g DBP、DEHP、DNOP、BBP 用正己烷溶解并定容至 100 mL, 制得 1000 μg/mL 的各标准储备液, 于 4℃ 避光保存。测试时用正己烷稀释成 0.0 μg/mL, 1.0 μg/mL, 3.0 μg/mL, 5.0 μg/mL, 10.0 μg/mL 的标准系列做工作曲线, 邻苯二甲酸酯类化合物 DBP、DEHP、DNOP、BBP 的相关数据(见表 1), 选择离子流图和总离子流图(见图 1)。

表 1 GC-MS 法测定邻苯二甲酸酯类化合物

化合物	保留时间 (min)	定性与定量离子 (m/z)	回归方程	相关系数 (r)	最低检出浓度 (μg/L)
DBP	14.79	149, 223	48341.4x+18737.1	0.9975	0.1
BBP	18.25	149, 238	248750x+202170	0.9989	0.3
DEHP	19.76	149, 167	195484x+120190	0.9990	0.1
DNOP	21.91	149, 279	21385.9x+8048.99	0.9980	0.1

1.3.2 样品制备和测定 根据样品中所含邻苯二甲酸酯的量, 用移液管移取适量体积的液态松香助焊剂放入 100mL 带塞锥形瓶中, 加入 50mL 乙醚, 于超声波发生器中提取 40min。然后在蒸汽浴中将提取液中的乙醚蒸发完全, 在 105 ± 5℃ 烘干, 空白溶液随样品处理。

制备 GC-MS 测试用的萃取溶液: 加入 50mL 的正己烷, 塞好瓶塞, 用震荡器震荡至乙醚萃取物完全溶解后, 用正己烷定容至 200mL 容量瓶中。如果样液浓度大于线性范围则用正己烷稀释, 进样 1μL 用 GC-MS 测量^[4]。

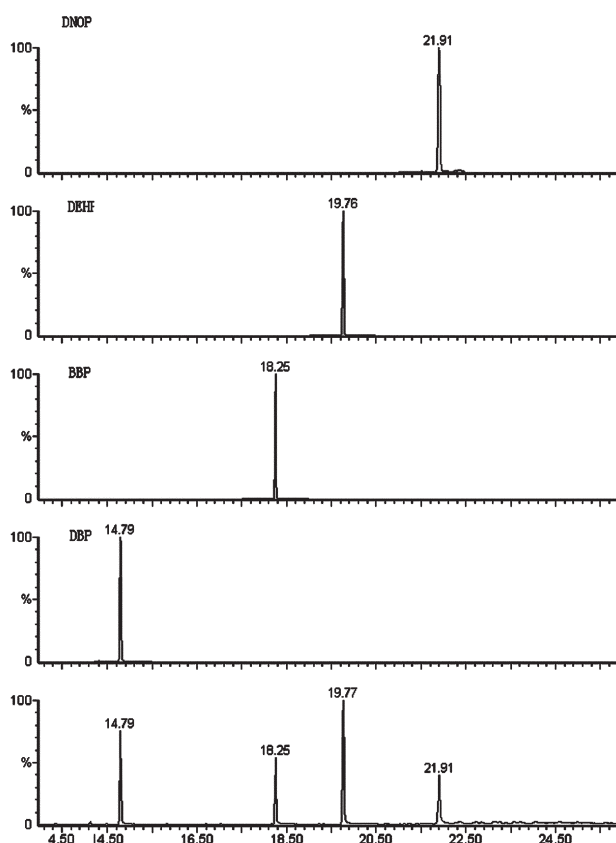


图1 邻苯二甲酸酯类化合物 DBP、DEHP、DNOP、BBP 选择离子流图和总离子流图

2 结果与讨论

2.1 回收与精密度测定

分别加入 $4.0\mu\text{g/mL}$ 的邻苯二甲酸酯类化合物 DBP、DEHP、DNOP、BBP 到空白样品中做回收

实验,每组 5 份,回收率及精密度试验结果(见表 2)。

表 2 回收率及精密度试验结果*

化合物	测定值 ($\mu\text{g/mL}$)	均值 ($\mu\text{g/mL}$)	RSD (%)	回收率 (%)
DBP	3.50, 3.45, 3.38, 3.55, 3.40	3.46	2.03	86
DEHP	3.70, 3.50, 3.48, 3.62, 3.60	3.58	2.53	89
DNOP	3.52, 3.60, 3.50, 3.45, 3.55	3.52	1.59	88
BBP	3.78, 3.81, 3.68, 3.82, 3.60	3.74	2.54	94

*加标量均为 $4.0\mu\text{g/mL}$

2.2 样品测定

利用该方法测定 4 个液态松香助焊剂样品中的邻苯二甲酸酯类化合物 DBP、DEHP、DNOP、BBP, 每个样品均检出 DEHP、DBP, 而 DNOP、BBP 未检出。样品 DEHP 的含量为 $35\sim 300\mu\text{g/mL}$; DBP 的含量为 $40\sim 150\mu\text{g/mL}$ 。

2.3 讨论

本文研究的 GC-MS 法测定液态松香助焊剂中邻苯二甲酸酯类物质, 检出限 DBP、DEHP、DNOP 均小于 0.1mg/L , BBP 小于 0.3mg/L , 回收率均大于 85%, 相对标准偏差均小于 5%。

参考文献

- 1 GB/T 9491-2002, 锡焊用液态焊剂(松香基), 2002, 1~3
- 2 张敏, 吴素芳, 邱建辉等. 几种主要塑料添加剂的毒性规律, 应用化工, 2006, 35 (9): 712
- 3 SN/T 1779-2006, 塑料血袋中邻苯二甲酸酯类增塑剂的测定 气相色谱串联质谱法, 2006, 4
- 4 EN 14372 附录 A, 儿童日用品 - 餐具等的安全性检测 (附录 A—用 GC-MS 方法测量增塑剂邻苯二甲酸酯)

Determination of phthalate in liquid flux rosin base by GC-MS

Li Jing¹ Na Shun² He Xiukun¹

(1. The 46th Research Institute, CETC, Tianjin 300192)

(2. PekinElmer Instruments(Shanghai)Co., Ltd. Beijing Representative Office, Beijing 100022)

Abstract The determination of Phthalate in Liquid Flux Rosin base by GC-MS was high sensitivity, accuracy, simple. The detection limit was DBP, DEHP, DNOP 0.1mg/L , BBP 0.3mg/L . The recoveris were over 85%. The relative standard deviations(RSDs) of contents of formaldehyde was below 5%.

Key words GC-MS Derivation Liquid flux rosin base Phthalate