

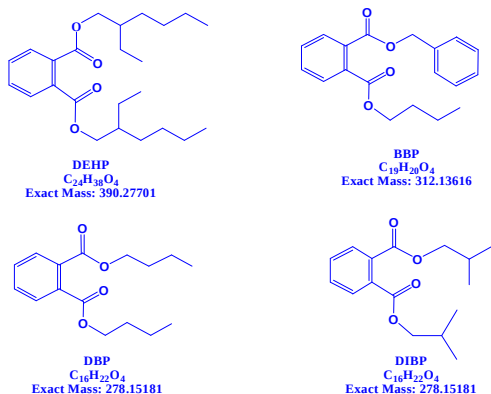
解吸电晕束离子化技术（DCBI）在RoHS检测领域增塑剂快速筛选中的应用

董静*, 端裕树, 八卷聪, 滨田尚树
岛津公司
fxdj@shimadzu.com.cn

实验背景

RoHS是由欧盟制定的限制电子电气设备中某些有害成分的强制性标准，2006年正式实行。其中规定了电子电气产品中铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴二苯醚的限值。2015年6月，欧盟再次发布RoHS2.0修订指令，正式将DEHP、DBP、BBP、DIBP4种邻苯二甲酸酯类增塑剂列入附录II限制物质清单中，并在2019年和2021年针对不同分类进行检测。4种增塑剂的类型如表1所示。邻苯二甲酸酯类增塑剂在电子电气产品中被广泛使用，可能存在于电线、电缆、油墨油漆制品以及各种塑料制品中。我国是电子电气产品的生产及出口大国，随着RoHS2.0修订指令的执行，为满足指令要求，可以预见将会出现极大增幅的样品检测需求。

表1 4种RoHS新增增塑剂的结构式及分子式



针对邻苯二甲酸酯类增塑剂的分析，传统使用GCMS等方法对其进行检测。但是整体检测过程前处理复杂、分析时间及实验周期较长，且对分析人员有较高的技术要求。

解吸电晕束离子化技术(DCBI)是利用加热氢气被强电场激发生成电晕束实现对样品的解吸与电离，不需要复杂的样品前处理便可直接分析液态和固态样品。因此，本研究利用DCBI直接进样分析模式进行4种邻苯二甲酸酯类增塑剂的快速筛选，对样品进行初步筛选，减少需要进行GCMS检测的样品数量，提高样品分析效率，减少分析人员实验负担并降低实验成本。

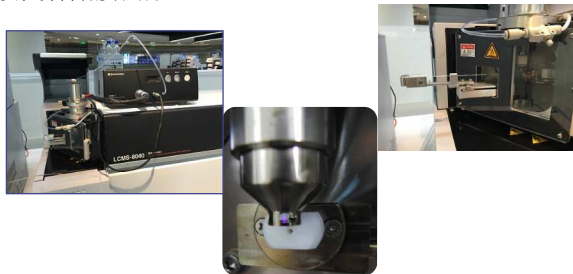


图1 DCBI+LCMSMS系统

实验方法

本实验使用DCBI直接进样源连接岛津LCMS-8040三重四极杆质谱直接进行DEHP、BBP、DBP、DIBP的检测。

DCBI参数

项目	指标
放电气体	氢气
气体流速	1 L/min
放电电压	3 kV
解吸温度	300摄氏度
电离极性	正离子模式
样品形态	液态

LCMSMS参数

化合物	MRM检测通道
DEHP	391>167
	391>149
	391>113
BBP	313>205
	313>149
	313>91
DBP	279>223
	279>167
DIBP	279>149
	279>57

根据RoHS指令规定，4种增塑剂的限值不得超过1000ppm，因此配制1、2、5、10、20、50、100mg/L包含DEHP、BBP、DBP和DIBP的混合标准溶液进行检测。使用2μL移液枪滴加在玻璃毛细管尖端推入仪器进行检测（如图1所示），数秒后即可获得检测结果。

实验结果与讨论

对系列浓度的混合标准溶液进行检测，DEHP、BBP、DBP及DIBP均获得良好的检测结果，图2为DEHP的离子流图，重现性及线性检测结果。

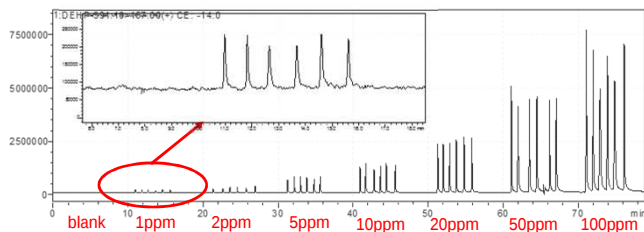


表2 DEHP的线性及重现性结果 (n=6)

浓度 (mg/L)	峰面积	重复性RSD%
1	621196	12.35
2	1136517	14.20
5	3419701	7.41
10	6619142	7.23
20	12614399	5.20
50	27554388	9.49
100	51277886	10.14

$$y = 510,115.8758x + 1,048,777.7394$$

$$R^2 = 0.9974$$

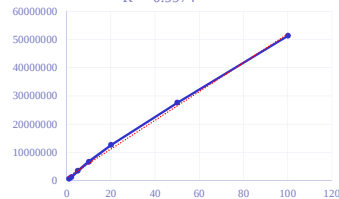


图2 DEHP的MRM离子流图、线性及重现性结果

DBP和DIBP互为同分异构体，二者有完全一致的 MS^2 碎片离子，由于检测过程不包括色谱分离，且需要在尽可能短的时间内完成分析，因此需要优化能够区分DBP和DIBP的电离参数，使其可以分别定量测定。通过对质谱接口参数以及碰撞能量的优化，获得DIBP可单独检测的MRM通道，在不进行色谱分离的前提下也可以对DBP及DIBP进行区分并分别进行定量检测。

图3为在特定参数条件下DBP和DIBP的 MS^2 质谱图比较，获得DIBP的专用MRM通道 (m/z 57.1、167.1和223.1) 可实现对互为同分异构体的二者进行区别检测。

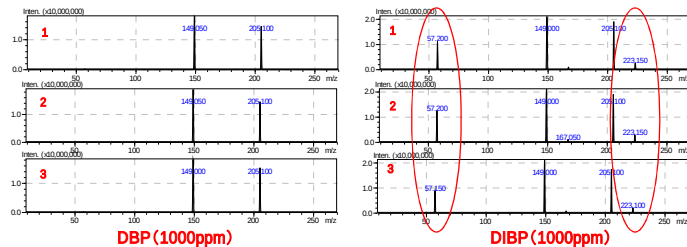


图3特定参数条件下DBP和DIBP的 MS^2 质谱图比较

配制不同浓度的混合样品，对DCBI的定量检测性能进行评价，结果如表3所示获得满意的检测结果。

表3 不同浓度下4种增塑剂的定量检测结果及准确度

	Compound	Transition	80ppm		122.5ppm		DBP71ppm, DEHP BBP DIBP 21ppm	
			DAY1	DAY2	DAY1	DAY2	DAY1	DAY2
实测值	DEHP	391>167	93.05	92.64	126.52	124.87	24.09	23.27
	BBP	313>205	77.17	78.01	97.37	100.03	19.97	19.39
	DIBP	279>167	84.35	79.69	120.00	117.21	22.23	20.86
	DBP	279>149	92.56	79.59	120.67	103.38	98.33	91.87
准确度	DEHP	391>167	116.31	115.80	103.28	101.93	114.71	110.81
	BBP	313>205	96.46	97.51	79.49	81.66	95.10	92.33
	DIBP	279>167	105.44	99.61	97.96	95.68	105.86	99.33
	DBP	279>149	115.70	99.49	98.51	84.39	138.49	129.39

$$\text{准确度} = \frac{\text{计算值}}{\text{理论值}} \times 100$$

结论

采用DCBI法对DEHP、BBP、DBP及DIBP等4种增塑剂同时快速检测，可在数秒中获得检测结果，为大量样品的初步筛选提供快速、高通量的检测手段，提高工作效率，减轻实验负担。