

GCMS 法测定塑料玩具中有机锡化合物含量

GCMS-221

摘要: 本文利用岛津 GCMS-QP2010 SE 建立了塑料玩具中可迁移有机锡化合物的分析方法。样品经 HCl 水溶液提取, 四乙基硼酸钠衍生化, 正己烷萃取后, 采用 GCMS 内标法进行定量检测。结果表明, 在 0.1~7.5 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内 6 种有机锡化合物线性良好, 相关系数均在 0.995 以上。以 0.3 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液进行重复性实验, 各组分峰面积 RSD 均小于 5% (n=6)。样品的回收率在 83.3~120.7% 之间, 能满足日常检测的要求。

关键词: GCMS 有机锡 塑料玩具

有机锡化合物是由锡元素和碳元素结合形成的金属有机化合物, 分为烷基锡化合物和芳香基锡化合物两大类。近年来, 随着对有机锡化合物研究的深入, 其所具有的损害神经系统、破坏免疫系统和致畸变等危害性逐渐为人所知, 世界各国对日用消费品的有机锡化合物污染问题也越来越重视。欧盟已先后出台了多项关于产品 (包括玩具、日用品等) 中限制使用有机锡化合物的禁令和相关检测标准。

目前已见报道的有机锡化合物检测方法主要有高效液相色谱 - 质谱法 (HPLC-MS)、高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法 (HPLC-ICP-MS)、气相色谱 - 质谱法 (GC-MS) 等。本文利用岛津的 GCMS-QP2010 SE 建立了塑料玩具中可迁移有机锡化合物的分析方法。

实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2010 SE 气质联用仪

载气控制方式: 恒线速度

线速度: 40 cm/sec

1.2 析条件

色谱柱: Rxi-5 ms, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

进样口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序: 50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) \rightarrow 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 280 $^{\circ}\text{C}$ (1.5 min)

进样方式: 不分流 进样量: 1 μL

离子源温度: 260 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度: 290 $^{\circ}\text{C}$

采集模式: SIM 模式。各组分选择离子见表 1。

1.3 样品前处理

称取约 0.5 g 的样品, 加入 25 mL 0.07 mol/L HCl 水溶液, 混匀, 使用漩涡振荡器摇动 1 h, 静置, 经微孔滤膜过滤, 得到样品提取液。准确移取 5 mL 样品提取液, 加入 0.1 mL 的内标溶液, 加入 5 mL 醋酸盐缓冲液将 pH 值调至 4.7。再加入 0.5 mL 2% 四乙基硼酸钠和 2 mL 正己烷进行样品衍生和萃取。使用漩涡振荡器摇动混合物 30 min, 静置, 直至各相分离完成, 取正己烷有机相 GCMS 分析。用同样的方法将标准溶液衍生化处理、萃取、待测。

结果讨论

2.1 标准谱图

6 种有机锡化合物及 2 种内标物混标溶液 TIC 图, 如图 1 所示。

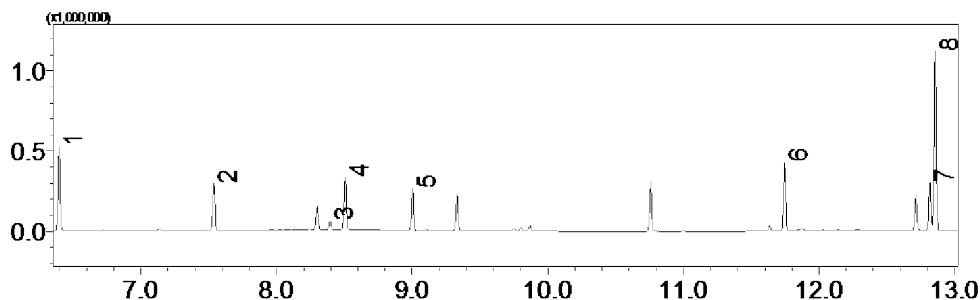


图1 6种有机锡化合物及2种内标物的TIC图

表1 6种有机锡化合物和2种内标物的保留时间及选择离子

No.	组分名称	英文名称	保留时间(min)	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)
1	一丁基锡	Butyl tin	6.400	179	149、235
2	二丁基锡	Dibutyl tin	7.540	207	205、263
3	三丁基锡(d27)	Tributyl-d27-tin	8.397	217	281、317
4	三丁基锡	Tributyl tin	8.510	207	205、291
5	一辛基锡	n-Octyl tin	9.007	179	177、291
6	二辛基锡	Di-n-octyl tin	11.747	263	261、375
7	三苯基锡(d15)	Triphenyl-d15-tin	12.817	366	364、362
8	三苯基锡	Triphenyl tin	12.857	351	347、349

2.2 标准曲线

分别配制浓度为 0.1、0.3、0.5、1.0、2.5、7.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液，加入内标溶液，按照 1.3 样品前处理步骤衍生生化处理，GCMS 分析，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制各组分标准曲线如图 2 所示。以 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标样数据，按照 3 倍的信噪比计算方法的检出限，检出限和标准曲线相关系数如表 2 所示。

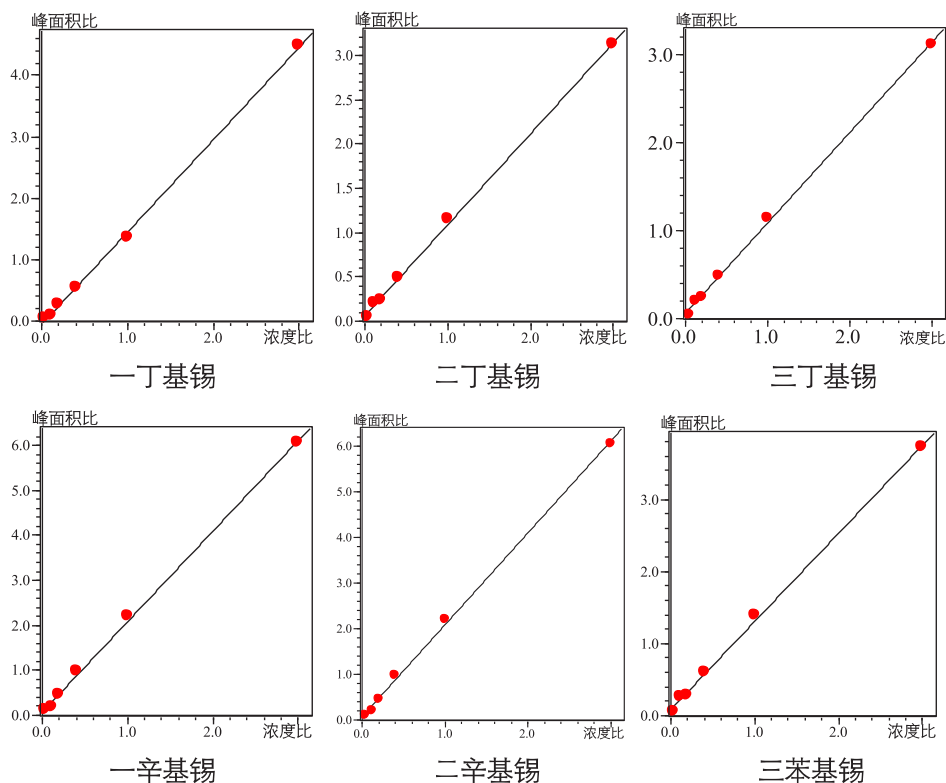


图2 6种有机锡化合物标准曲线

表2 6种有机锡化合物标准曲线相关系数及检出限

No.	化合物名称	相关系数	检出限(mg/kg)
1	一丁基锡	0.9995	0.75
2	二丁基锡	0.9993	0.50
3	三丁基锡	0.9993	0.25
4	一辛基锡	0.9990	0.25
5	二辛基锡	0.9989	0.75
6	三苯基锡	0.9990	0.25

2.3 重复性结果

取浓度为 0.3 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液, 连续进样 6 次, 考察仪器重复性, 各组分峰面积及 RSD% 见表 3。

表3 峰面积重复性结果(n=6)

No.	化合物名称	峰面积1	峰面积2	峰面积3	峰面积4	峰面积5	峰面积6	RSD(%)
1	一丁基锡	15751	15967	15961	15788	17170	16572	2.03
2	二丁基锡	36551	35278	37586	35855	38555	37559	2.69
3	三丁基锡(d27)	177334	180815	181248	183278	187696	184362	1.93
4	三丁基锡	58522	59659	62478	56215	63483	62495	4.03
5	一辛基锡	34431	35032	35428	34909	35826	36341	1.33
6	二辛基锡	84198	90538	91523	91005	94618	91426	2.24
7	三苯基锡(d15)	393605	394271	375038	371306	375316	358597	3.64
8	三苯基锡	104894	104082	106338	106094	104617	96035	3.44

2.4 回收率

以空白样品添加标准溶液进行回收率测试, 添加浓度为 15 mg/kg, 按照 1.3 步骤进行样品前处理, 平行试验 3 次, 回收率见表 4。

表4 回收率结果

No.	化合物名称	平均回收率(%)
1	一丁基锡	84.6
2	二丁基锡	110.3
3	三丁基锡	120.3
4	一辛基锡	83.8
5	二辛基锡	120.7
6	三苯基锡	109.6

2.5 样品测试

按照 1.3 样品前处理步骤对塑料玩具样品进行处理, 并用 GCMS 进行分析。该样品谱图见图 3, 测定结果见表 5。

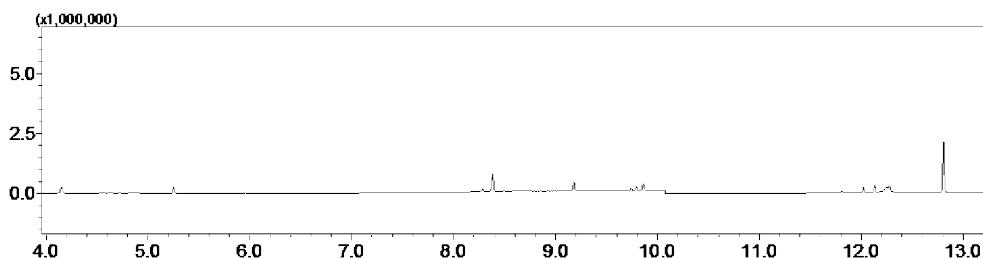


图3 样品TIC色谱图

表5 样品测定结果

No.	化合物名称	含量(mg/kg)
1	一丁基锡	N.D.
2	二丁基锡	N.D.
3	三丁基锡	N.D.
4	一辛基锡	N.D.
5	二辛基锡	N.D.
6	三苯基锡	N.D.

备注: N.D. 为未检出。

结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2010 SE 气质联用仪对塑料玩具中有机锡化合物进行分析。在 0.1 ~7.5 $\mu\text{g/mL}$ 标准曲线线性良好, 方法检出限为 0.25~0.75 mg/kg(3 倍信噪比计算), 6 种有机锡化合物的回收率在 83.3~120.7 % 之间。方法适用于塑料玩具中 6 种有机锡化合物的测定。