

ICPMS 快速测定纺织品中有机锡化合物

ICPMS-208

摘要：参考 FZ/T 01165-2022《纺织品 有机锡化合物的筛选 电感耦合等离子体质谱法》，建立了使用 ICP-MS 检测纺织品中有机锡化合物的分析方法。该方法线性关系良好，总锡定量限满足标准要求，不同种类有机锡化合物加标回收率在 85%~114% 之间。结果显示，该方法操作简便、可靠，可作为衍生化气相色谱 - 质谱法 (GC-MS) 的快速筛选方法。

关键词：ICP-MS 纺织品 有机锡 筛选

技术特点：

- ❖ 根据总锡分析结果推算有机锡化合物含量，可作为有机锡的快速筛选方法。
- ❖ 相比 GC-MS 法，ICP-MS 法检测有机锡操作简单，节约试剂及人工成本。

近年来，随着生活水平的提高，纺织品的安全问题越来越受人们的重视。有机锡化合物分为四种类型：一取代有机锡化物 ($R\text{SnX}_3$)、二取代有机锡化合物 ($R_2\text{SnX}_2$)、三取代有机锡化合物 ($R_3\text{SnX}$) 和四取代有机锡化合物 ($R_4\text{Sn}$)，其中 R 为烃基，如烷烃、芳烃等；X 为阴离子，如卤族元素、有机酸根、氧等。三取代有机锡化合物通常用作杀菌剂，可防止汗水导致纺织品降解，同时去除汗臭等。有机锡化合物对皮肤、呼吸道、角膜有刺激作用，可引起全身中毒，甚至死亡。因此，许多国家和地区对各类纺织用品中有机锡化合物含量进行了限制，不同国家和地区对有机锡化合物的限定各不相同。

传统方法需要先将纺织品中的有机锡化合物提取到萃取试剂中，在合适的条件下用四乙基硼化钠与有机锡阳离子反应，生成能在气相色谱 - 质谱联用仪 (GC-MS) 上有信号响应的有机锡形态。电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 不关注锡在纺织品中以何种有机锡化合物形态存在，若总锡含量高于方法定量限 (0.030 mg/kg)，再选用 GC-MS 方法对有机锡化合物进行准确性定量测试 (GB/T 20385.1-2021 纺织品 有机锡化合物的测定 第一部分：衍生化气相色谱 - 质谱法)。由于纺织品中有机锡化合物检出率低，ICP-MS 法能很大程度上减少工作量，提高工作效率，节约试剂及人工成本。

■ 实验部分

1.1 仪器

ICPMS-2030 系列电感耦合等离子质谱仪、微波消解仪。

1.2 分析条件

ICPMS-2030 系列仪器分析条件见表 1。

表 1 ICPMS-2030 系列分析条件

参数	参数设定	参数	参数设定
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	9.0 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流雾化室	雾化室温度	5°C
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz
碰撞气体	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	7.0 V

1.3 实验室器皿及试剂

实验所用器皿均使用硝酸溶液（1+1）浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；
实验用硝酸、甲醇、乙醇为优级纯；
实验用水为去离子水；
锡元素标准溶液（1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）；
Rh 内标溶液（100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）。

1.4 样品分析

取 0.5 g 制成尺寸不超过 $4 \times 4 \text{ mm}$ 的代表性试样，精确至 0.001 g，置于微波消解罐中，加入 5 mL 硝酸，密封消解罐并将其置于微波消解仪中，10 min 内升温至 160°C ，保持 5 min，冷却至室温后，将消解液转移至 25 mL 容量瓶中，用水定容至刻度。经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后进样分析，同时做空白实验。

■ 结果与讨论

2.1 标准曲线和检出限

配制介质为 20% HNO_3 的 0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 系列浓度锡元素标准溶液。内标元素为 103 Rh，浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ （加入 0.3% 的异丙醇来保持和样品基质相似）。

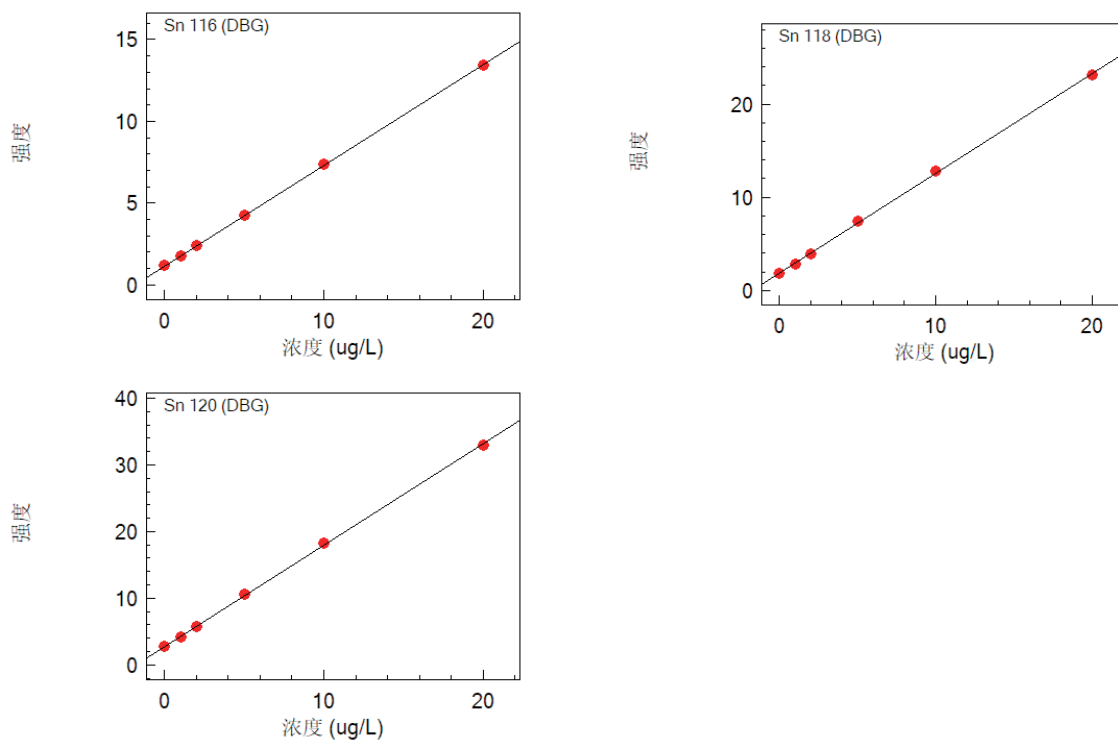


图 1 锡元素曲线图

锡元素在 0~20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内校准曲线线性良好， $r > 0.9998$ 。

以 0.5 g 称样量定容至 25 mL 前处理方法折算无机锡方法定量限，锡的定量限小于标准中要求的方法定量限 0.030 mg/kg，假设总锡的含量全部来自于同一种有机锡化合物，根据总锡及有机锡阳离子分子量折算定量限（见表 2）。根据锡不同质量数的测试结果，建议使用质量数为 116 的锡进行测试。

表 2 无机锡定量限和折算苯基三氯化锡、四丁基锡阳离子定量限

元素	质量数	相关系数	总锡定量限 (mg/kg)	折算有机锡阳离子定量限 (mg/kg)	
				苯基三氯化锡	四丁基锡
Sn	116	0.99998	0.022	0.052	0.092
Sn	118	0.99985	0.019	0.045	0.079
Sn	120	0.99981	0.018	0.042	0.075

方法定量限的计算是假设总锡全部来自于同一种有机锡化合物，按照下面的计算公式进行计算有机锡化合物含量：

$$W_i = \frac{X \times M_i}{M_{sn} \times f}$$

式中：

- W_i —试样中有机锡化合物 i 的含量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；
- X —试样中总锡的含量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；
- M_i —有机锡化合物 i 的阳离子摩尔质量，单位为克每摩尔 (g/mol)；
- M_{sn} —锡的摩尔质量，单位为克每摩尔 (g/mol)；
- f —校正因子。

注：本方法校正因子 $f=0.7$ ；苯基三氯化锡的阳离子分子量为：195.81 g/mol；四丁基锡的阳离子分子量为：347.16 g/mol；锡的分子量为：118.71 g/mol。

2.2 样品测定结果及有机锡化合物加标回收率

用甲醇-乙醇混合溶液 (4:1) 分别配制苯基三氯化锡 (4.52 mg/kg) 和四丁基锡 (4.45 mg/kg) 两种有机锡化合物标准溶液。取 0.5 g (精确至 0.0001 g) 试样置于微波消解管中，取配好的有机锡单标溶液 0.1 mL 加入到消解管中，再加入 5 mL 硝酸，使用微波消解仪消解样品，最后将消解液转移至 25 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度测试液经 0.45 μm 滤膜过滤后进样分析 (见表 4)，样品加标回收率结果在 85%~114% 之间 (见表 5)。

$$\text{回收率} = \frac{(c - c_0) \times V \times M_i}{c_i \times M_{sn} \times V_i}$$

式中：

- c —样液中总锡的浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；
- c_0 —试剂空白中总锡的浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；
- V —样液的总体积，单位为毫升 (mL)。
- M_i —有机锡化合物 i 的阳离子摩尔质量，单位为克每摩尔 (g/mol)；
- M_{sn} —锡的摩尔质量，单位为克每摩尔 (g/mol)；
- V_i —加入的有机锡化合物的 i 的体积，单位为毫升 (mL)。

表 3 样品测定结果

元素	质量数	内标	称样质量 (g)	空白测定值 ($\mu\text{g/L}$)	Sn 测定值 ($\mu\text{g/L}$)	样品总锡含量 (mg/kg)
Sn	116	^{103}Rh	0.5047	0.434	0.734	0.014
Sn	118	^{103}Rh	0.5047	0.385	0.697	0.015
Sn	120	^{103}Rh	0.5047	0.362	0.658	0.015

表 4 加标回收率

元素	质量数	内标	空白测定值 ($\mu\text{g/L}$)	苯基三氯化锡			四丁基锡		
				试样中总锡 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 (mg/L)	回收率 (%)	试样中总锡 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 (mg/L)	回收率 (%)
Sn	116	^{103}Rh	0.434	12.8	4.52	112.9	5.71	4.45	86.7
Sn	118	^{103}Rh	0.385	12.7	4.52	112.4	5.57	4.45	85.2
Sn	120	^{103}Rh	0.362	12.8	4.52	113.5	5.64	4.45	86.7

■ 结论

参考 FZ/T 01165-2022 《纺织品 有机锡化合物的测定 快速筛选法》，使用岛津 ICPMS-2030 系列电感耦合等离子体质谱仪测定了纺织品中有机锡含量。实验结果表明，该方法定量限小于 0.030 mg/kg，满足标准要求，不同有机锡化合物加标回收率在 85%~114% 范围内，说明 ICP-MS 法准确度好，满足纺织品中有机锡化合物的快速筛选。