

GCMS 法测定尿液中三甲基氯化锡含量

GCMS-424

摘要： 本文采用岛津公司气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 建立了尿液中三甲基氯化锡的检测方法，经过衍生化反应测定其产物三甲基乙基锡。在 2.5-2500 ng/mL 浓度范围内，衍生产物的线性相关系数在 0.999 以上。取浓度为 5.0 ng/mL 的标准溶液重复进样 6 次，目标组分峰面积的相对标准偏差小于 5%。浓度为 1.0 和 10 µg/kg 的加标水平下，加标回收率在 74-99% 之间。本方法操作简单，重复性好，满足标准相关要求，适用于测定尿液中三甲基氯化锡的含量。

关键词： 气相色谱质谱联用法 衍生化 三甲基氯化锡 三甲基乙基锡 尿液

三甲基氯化锡是聚氯乙烯塑料制品合成过程中的副产物之一，易挥发且具有高毒性，能通过呼吸道、消化道以及皮肤等暴露途径，对人体产生中毒反应。迄今我国已累计发生了几十起与三甲基氯化锡有关的职业中毒案件。三甲基氯化锡进入人体后，主要通过尿液和粪便排出，而尿液相对较容易采集与保存。

本文参照 GBZ/T 313.1-2018 中华人民共和国国家职业卫生标准—《尿中三甲基氯化锡的测定第 2 部分：气相色谱 - 质谱法》，使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪，建立了三甲基氯化锡含量的检测方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rtx-5MS, 60 m×0.32 mm×0.1 µm

柱温程序：50°C _20°C /min_200°C (1 min)

进样口温度：250°C

载气控制方式：恒线速度 (36.3 cm/sec)

进样方式：不分流进样

进样量：1 µL

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

色谱质谱接口温度：260°C

检测器电压：调谐电压 +0.5 kV

采集模式：SIM，具体参数见表 1

■ 样品前处理

样品前处理流程如图 1 所示，其中缓冲液为乙酸钠 / 醋酸体系 (pH=4.0)，衍生试剂为 0.1% 的四乙基硼酸钠溶液 (四氢呋喃为溶剂)。

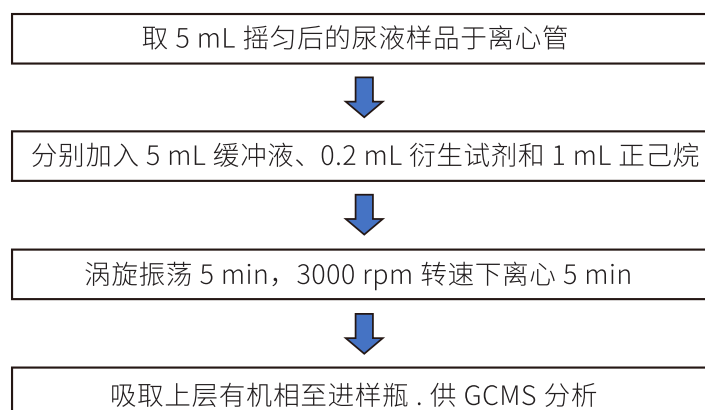


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标准品图谱

三甲基氯化锡衍生物的总离子流图和质量色谱图如图 2 和图 3 所示。

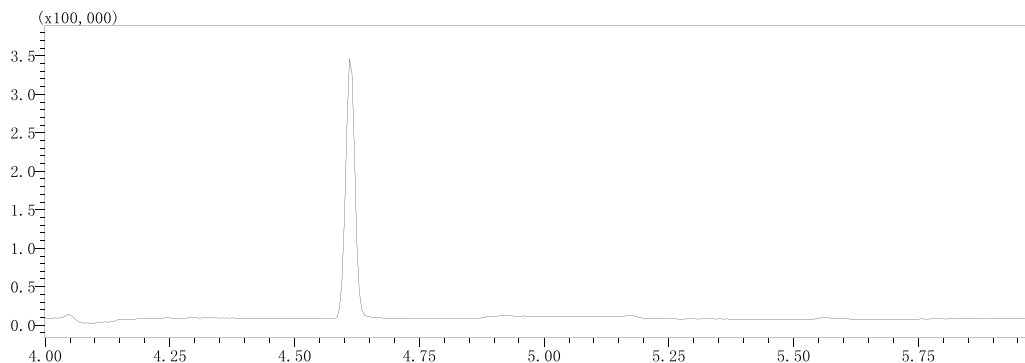


图 2 三甲基氯化锡衍生物的总离子流图 (250 ng/mL)

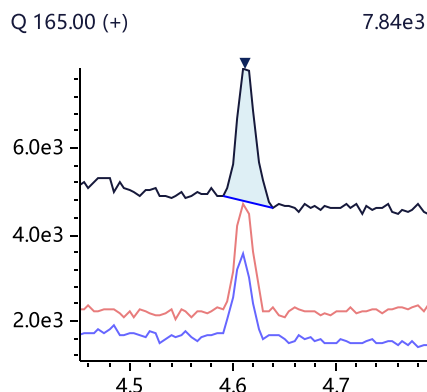


图 3 三甲基氯化锡衍生物的质量色谱图 (5 ng/mL)

表 1 化合物 (三甲基氯化锡衍生物) 信息

化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
三甲基乙基锡	Ethyl trimethyltin	3531-44-0-	4.610	165	163、151

3.2 标准曲线和检出限

用正己烷作溶剂，配制浓度为 2.5、5、50、250、500 和 2500 ng/mL 的标准系列溶液，建立三甲基乙基锡标准曲线。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标做标准曲线，标准曲线如图 4 所示。仪器检出限根据 2.5 ng/mL 标准溶液谱图，按 3 倍信噪比计算。线性相关系数和检出限见表 2。

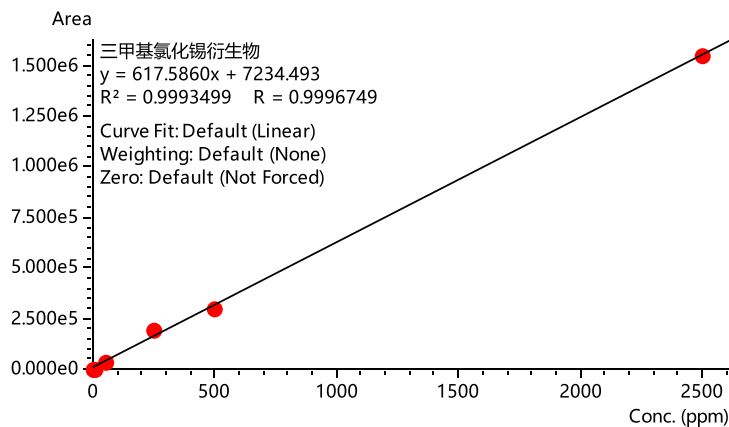


图 4 三甲基乙基锡的标准曲线

表 2 三甲基乙基锡标准曲线信息和仪器检出限

No.	化合物名称	相关系数	检出限 (ng/mL)
1	三甲基乙基锡	0.9996	1.0

3.3 重复性

取浓度为 5 ng/mL 的标准溶液，重复进样 6 次，考察仪器的重复性。重复性结果见表 3。

表 3 三甲基乙基锡的重复性结果 (n=6)

No	化合物名称	峰面积						峰面积 RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	三甲基乙基锡	3327	3224	3236	3302	3371	3628	4.4

3.4 样品测定

取 5.0 mL 尿液样品，按照上述前处理步骤处理并测定。样品的色谱图见图 5，样品中未检出三甲基氯化锡。

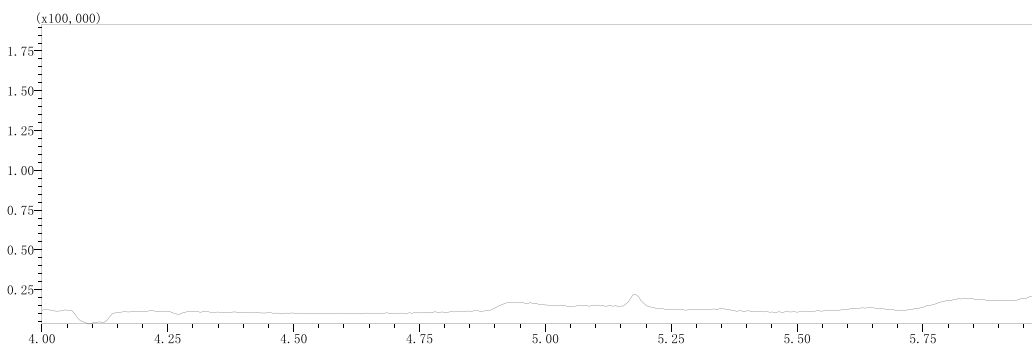


图 5 测试尿液样品色谱图

3.5 样品加标回收率

对以上尿液样品进行加标回收实验，加标量为 1.0 和 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，按图 1 进行前处理平行处理 3 份。加标回收率结果见表 4。

表 4 样品与加标回收率结果

样品浓度	加标浓度 (1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)			平均回收率 (%)	加标浓度 (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)			平均回收率 (%)
	#1	#2	#3		#1	#2	#3	
N.D.	0.86	0.77	0.74	79	9.9	9.7	9.7	98

注：N.D. 表示未检出

结论

采用岛津公司气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 建立了尿液中三甲基氯化锡的检测方法。在 2.5-2500 ng/mL 浓度范围内，衍生化产物的线性相关系数在 0.999 以上。取浓度为 5.0 ng/mL 的标准溶液重复进样 6 次，峰面积的相对标准偏差在 5% 以下。浓度为 1.0 和 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的加标水平下，目标组分的加标回收率均在 74-99% 之间。综上，该方法操作简单，重复性好，满足标准相关要求，适用于测定尿液中三甲基氯化锡的含量。

岛津应用云

