

# 聚氯乙烯塑料包装材料中 9种有机锡化合物的同时测定

陈自力<sup>1,2</sup>, 王瑾<sup>1</sup>, 陈小珍<sup>1</sup>

(1.浙江省质量技术监督检测研究院, 浙江杭州 310013;

2.浙江省标准化研究院, 浙江杭州 310006)

**摘要:**建立一种用于聚氯乙烯包装材料中氯化三环己基锡、三氯一苯基锡、二氯二苯基锡、三氯一丁基锡、四丁基锡、二氯二丁基锡、二氯二辛基锡、氯化三丁基锡、氯化三苯基锡等9种有机锡化合物的气相色谱-质谱检测方法,对衍生化pH、衍生化时间、衍生化试剂用量等前处理条件进行了优化,并进行了线性关系、回收率、精密度实验。实验结果表明,方法的线性范围为0.05~50mg/L,线性相关系数为0.9986~0.9999,检出限为0.02mg/kg,平均回收率为74.7%~103.5%,相对标准偏差为0.43%~5.26%。所建立的方法能很好地应用于PVC塑料包装材料中有机锡化合物的检测。

**关键词:**有机锡化合物,气相色谱-质谱法,聚氯乙烯

## Simultaneous determination of nine organotin compounds in polyvinyl chloride plastics by gas chromatography-mass spectrometry

CHEN Zi-li<sup>1,2</sup>, WANG Jin<sup>1</sup>, CHEN Xiao-zhen<sup>1</sup>

(1.Zhejiang Test Academy of Quality and Technical Supervision, Hangzhou 310013, China;

2.Zhejiang Institute of Standardization, Hangzhou 310006, China)

**Abstract:**An analytical method was developed for the determination of nine organotin compounds in polyvinyl chloride plastics by gas chromatography-mass spectrometry. The effects of the derivatization pH value, derivatization time and dosages of derivatization reagent were optimized. The good linearities, recoveries and precisions were obtained. The results showed that the linearity ranges were 0.05~50mg/L. The linearity correlation coefficients of 9 organotin compounds were between 0.9986~0.9999. The average recoveries were 74.7%~103.5% with relative standard deviations of 0.43%~5.26%. The limits of detection were 0.02mg/kg. The established method has been successfully applied to the determination of organotin compounds in PVC plastics.

**Key words:** organotin compounds; gas chromatography-mass spectrometry; polyvinyl chloride plastics

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2010)09-0363-04

有机锡通式为  $R_n SnX_{(4-n)}$ , R 为烃基(如甲基、乙基、丙基、丁基、苯基等), X 指阴离子( $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $OH^-$ 等), 在工农业上被广泛用于 PVC 塑料稳定剂、杀虫剂、除草剂、纺织品防霉剂以及海洋船只防污涂料等。在制造聚氯乙烯(PVC)塑料时,为了增强塑料的稳定性,延迟塑料老化,必需加入有机锡,通常作为热稳定剂使用。有机锡具有脂溶性,易进入生物体,在生物体内富集,能够引起雌性软体动物变性、哺乳动物生殖毒性<sup>[1]</sup>,对人体神经系统、胆管、肝脏、皮肤和内分泌系统均有毒害和影响<sup>[2]</sup>。目前有机锡分析主要是针对水<sup>[3-4]</sup>、沉积物<sup>[5-7]</sup>、生物样品<sup>[8]</sup>、纺织

品<sup>[9]</sup>等进行的,关于塑料中的有机锡化合物的检测还较少。本文采用气相色谱-质谱法同时定性定量测定塑料中9种有机锡化合物,该方法线性相关性好、检出限低、回收率高、精密度好,能很好地适用于聚氯乙烯材料中有机锡的检测。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料与仪器

甲醇、正己烷 均为色谱纯;四乙基硼化钠( $\geq 98\%$ ) 需冷藏保存;二乙基二硫代氨基甲酸钠(NaDDTC)、乙酸、乙酸钠 均为分析纯;氯化三环己基锡(TCyT 氯化物)(97.00%),三氯一苯基锡(MPhT 氯化物)(98.00%),二氯二苯基锡(DPhT 氯化物)(97.00%),三氯一丁基锡(MBT 氯化物)(95.00%),四丁基锡(TeBT)(94.00%),二氯二丁基锡(DBT 氯化物)(97.00%),二氯二辛基锡(DOT 氯化物)(95.00%),氯化三丁基锡(TBT 氯化物)

收稿日期:2010-06-28

作者简介:陈自力(1963-),男,高级工程师,主要从事食品质量和标准化研究工作。

基金项目:浙江省质量技术监督系统科研计划项目(20060301)资助。

(96.00%), 氯化三苯基锡(TPhT 氯化物)( $\geq 97\%$ ), 去离子水。

PerkinElmer Clarus 500 型气相色谱-质谱联用仪配自动进样器; 酸度计, 振荡器, 超声波清洗器, 电子天平, 冷冻粉碎机, 具塞锥形瓶, 40mL 旋盖棕色反应瓶等。

## 1.2 标准溶液及衍生化溶液的配制

1.2.1 标准溶液的配制 九种有机锡标准储备液: 分别准确称取 0.01000~0.20000g 九种有机锡化合物标准品于 10mL 棕色容量瓶中, 用甲醇溶液定容,  $-20^{\circ}\text{C}$  避光保存, 储备液可放置一年。

100mg/L 有机锡混合标准中间溶液(每周配制): 准确移取一定量 9 种有机锡标准储备液混合于 10mL 棕色容量瓶中, 甲醇定容,  $-20^{\circ}\text{C}$  避光保存。

标准工作溶液需使用时当天配制, 即用甲醇稀释混合标准中间溶液。

1.2.2 衍生化溶液的配制 2% 四乙基硼化钠溶液(使用当天配制): 准确称取 0.200g 四乙基硼化钠于 10mL 棕色容量瓶中, 去离子水溶解定容, 冷藏保存。

0.2% NaDDTC 溶液(使用当天配制): 准确称取 0.263g NaDDTC  $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  于烧杯中, 10mL 去离子水溶解后, 加入 90mL 甲醇, 玻璃棒搅拌均匀。

pH 为 5.0 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液: 称取 7.5g 醋酸钠于烧杯中, 去离子水溶解后, 加入 3mL 醋酸, 用水定容至 50mL, 酸度计上调 pH 为 5.0, 冷藏保存。

## 1.3 仪器条件

1.3.1 气相色谱条件 色谱柱: DB-5MS (30m  $\times$  0.25mm  $\times$  0.25 $\mu\text{m}$ ) 石英毛细管柱或相当者; 载气: 高纯氮气(大于 99.999%), 恒流 1mL/min; 柱温: 程序升温:  $60^{\circ}\text{C}$ , 保持 1min 后以  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至  $185^{\circ}\text{C}$ , 保持 1min, 然后再以  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至  $280^{\circ}\text{C}$ , 保持 5min; 进样口温度:  $280^{\circ}\text{C}$ ; 进样量 1 $\mu\text{L}$ ; 不分流进样, 1min 后开阀。

1.3.2 质谱条件 MSD 传输线温度为  $280^{\circ}\text{C}$ ; 离子源温度为  $250^{\circ}\text{C}$ ; EI 源, 电子轰击能量 70eV; 全扫描模式和 SIM 选择离子模式, 扫描范围 40~400amu, 选择离子见表 1。

表 1 9 种有机锡化合物的保留时间及 SIM 选择离子

化合物	保留时间 (min)	选择离子 (质荷比 m/z)
MBT	16.5	179, 177; 151, 149; 235, 233
DBT	20.9	197, 177; 207, 205; 151, 149
MPhT	23.3	255, 253; 197, 195; 227, 225
TBT	24.6	207, 205; 179, 177; 151, 149
TeBT	27.8	179, 177; 235, 233; 291, 289
DPhT	32.9	303, 301; 275, 273; 197, 195
DOT	36.2	151, 149; 263, 261; 179, 177
TPhT	38.4	351, 349; 197, 195
TCyT	38.5	315, 313; 233, 231

## 1.4 前处理过程

1.4.1 标准工作溶液的衍生化 取 1mL 标准工作溶液于 40mL 棕色反应瓶中, 加入 20mL 0.2% 的 NaDDTC 溶液, 混匀后依次加入 5mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液(pH 为 5.0), 3mL 新配制的 2% 四乙基硼化钠

溶液, 旋盖混匀后超声反应 15min, 然后准确加入 2mL 正己烷, 剧烈振摇, 再超声处理 5min, 静置分层, 用移液枪移取上层有机相, 用少量无水硫酸钠脱水后, 转移到 2mL 棕色进样瓶中, 进行 GC-MS 分析。

1.4.2 样品的分析方法 将待测塑料冷冻粉碎后, 准确称取 2.00g 于具塞锥形瓶中, 加入 40mL 0.2% 的 NaDDTC 溶液, 室温下振荡 30min, 然后准确移取该溶液 20mL 于旋盖棕色反应瓶中, 按上述标准工作溶液(1.4.1 处理步骤)分析方法进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机锡化合物的定性与定量

由于有机锡化合物难于气化, 且氯化物易损坏色谱柱, 用 GC/MS 测定有机锡化合物时需要对其进行衍生化。将质量浓度为 10mg/L 的混合标准溶液按“1.4.1”进行衍生化处理, 取其有机相按“1.3”条件进行 GC/MS 全扫描分析, 根据所得色谱图, 确定其保留时间, 选择其主要碎片离子或基峰离子作为检测离子, 以有机锡化合物的保留时间及特征离子峰作为定性依据。9 种有机锡化合物的选择离子流图见图 1, 保留时间及特征离子见表 1。

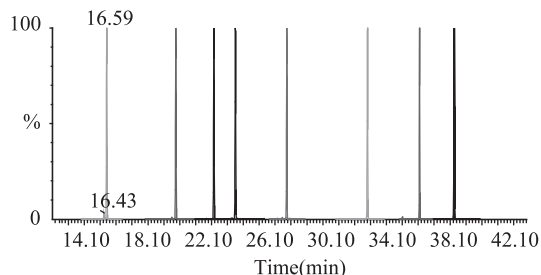


图 1 9 种有机锡化合物混合标准溶液的选择离子流色谱图

### 2.2 衍生化条件的优化

在衍生化反应中, 影响衍生化反应效率的因素主要有衍生化时间、衍生化试剂用量及反应的 pH。因为有机锡稳定性较差, 反应时间太长, 有机锡易分解损失, 反应时间不够, 可能导致反应不完全。衍生化试剂一般要求过量, 但从经济考虑, 不易过多。反应的 pH 对衍生化效率的影响也较明显。为了得到最优的衍生化条件, 本实验从 pH、衍生化时间和衍生化试剂用量三个方面对衍生化条件进行了实验研究。

2.2.1 pH 对衍生化效率的影响 按照 1.4.1 条件对同一浓度标准工作溶液进行不同 pH 的实验研究, 实验比较了 pH 为 4.0、4.5、5.0 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液对衍生化的影响情况, 其余按“1.4.1”条件进行(其他条件为加入 5mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 加入 2mL 新配制的 2% 四乙基硼化钠溶液, 超声反应 15min), 9 种有机锡衍生化反应后的结果见图 2。

由图 2 可以看出, pH 为 4.0 时反应效率很低, 而 pH 为 4.5 和 5.0 时反应效率较好, 且变化不大, 确定选用 pH 介于 4.5~5.0 范围内的醋酸-醋酸钠缓冲溶液均可以进行实验分析。

2.2.2 衍生化时间对衍生化效率的影响 按照 1.4.1 条件对同一浓度标准工作溶液进行不同衍生化时间的实验研究, 实验比较了超声反应 5、10、15、20、

表2 标准曲线的线性方程、相关系数和线性范围

化合物	保留时间 (min)	线性方程	相关系数 $R^2$	线性范围 (mg/L)	检出限 (mg/kg)
MBT	16.59	$y = 108875x - 3661.97$	0.9988	0.05~50	0.02
DBT	20.93	$y = 116673x - 2547.06$	0.9986	0.05~50	0.02
MPhT	23.33	$y = 88430.5x - 1887.12$	0.9996	0.05~50	0.02
TBT	24.69	$y = 107427x - 1777.28$	0.9990	0.05~50	0.02
TeBT	27.91	$y = 134743x - 3689.18$	0.9986	0.05~50	0.02
DPhT	32.99	$y = 138044x - 2448.27$	0.9998	0.05~50	0.02
DOT	36.26	$y = 85738.1x - 2128.54$	0.9993	0.05~50	0.02
TPhT	38.41	$y = 96575.0x - 48.1849$	0.9999	0.05~50	0.02
TCyT	38.47	$y = 28741.2x - 545.432$	0.9999	0.05~50	0.02

表3 试样的测定结果

样品名称	测得值 (mg/kg)								
	MBT	DBT	MPhT	TBT	TeBT	DPhT	DOT	TPhT	TCyT
PVC 颗粒 1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PVC 颗粒 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PVC 颗粒 3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PVC 白色密封条	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
高压锅密封条	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
水杯外提手	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

注:ND 表示未检出。

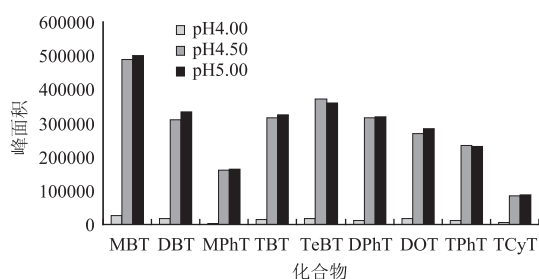


图2 缓冲液 pH 对衍生化效率的影响

30min 对衍生化的影响情况,其余按“1.4.1”进行(其他条件为加入 5mL pH5.0 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 2mL 新配制的 2% 四乙基硼化钠溶液),9 种有机锡衍生化反应后的结果见图 3。

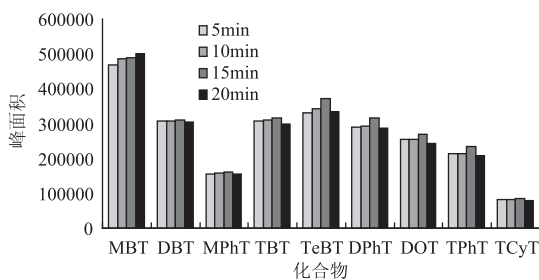


图3 有机锡化合物衍生化时间对衍生化效率的影响

从图 3 可以看出,衍生化时间为 15min 时,除了 MBT 外,其余八种有机锡衍生化产物的峰面积最大,衍生化效果最好,延长衍生化反应时间反而会使大部分反应效率降低。考虑到大多数化合物的灵敏度,本实验选择超声衍生化时间为 15min。

2.2.3 衍生化试剂用量对衍生化效率的影响 按照 1.4.1 条件对同一浓度标准工作溶液进行不同衍生化时间的实验研究,实验比较了加入 1、2、3、4mL 新配制的 2% 四乙基硼化钠溶液对衍生化的影响情况(其他条件为加入 5mL pH5.0 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液,加入一定体积新配制的 2% 四乙基硼化钠溶液,

超声反应 15min),9 种有机锡衍生化反应后的结果见图 4。

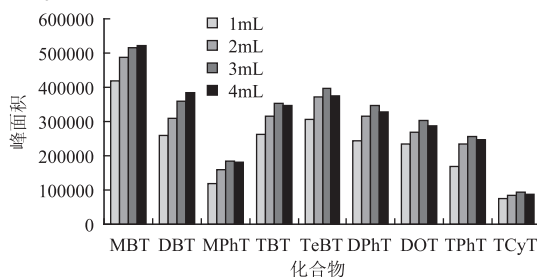


图4 有机锡化合物衍生化试剂用量对衍生化效率的影响

由图 4 可以看出,加入 3mL 2% 四乙基硼化钠溶液衍生化试剂,除了 MBT、DBT 外,其余七种有机锡衍生化产物的峰面积最大,衍生化效果最好,故确定加入 3mL 2% 四乙基硼化钠溶液衍生化试剂进行衍生化处理。

综上实验结果,最终确定最优的衍生化反应条件为:pH4.5 ~ 5.0 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液,反应时间 15min,衍生化试剂用量 3mL。

## 2.3 标准曲线的绘制

分别取 100mg/L 混合标准中间溶液,配成 0.1、0.2、1.0、2.0、10、20、100mg/L 标准工作溶液,按 1.4.1 条件进行前处理后,按 1.3 条件进行 GC/MS 分析测定。最终上机浓度为 0.05、0.10、0.5、1.0、5.0、10、50mg/L。分别得到 9 种有机锡衍生化产物的质量浓度(X)与峰面积(Y)之间的标准工作曲线。方法的线性方程、相关系数、线性范围和检出限见表 2。

实验数据表明,9 种有机锡化合物在 0.05 ~ 50mg/L 浓度范围内线性良好,线性相关系数为 0.9986~0.9999,可以满足分析要求。按 5 倍信噪比,9 种有机锡化合物的检出限为 0.02mg/kg。

## 2.4 仪器稳定性实验

对同一浓度的标准工作液连续进样 5 次,实验结果表明,9 种有机锡化合物峰面积的相对标准偏差 RSD 介于 1.73%~5.49% 之间,表明仪器在选定的条件下稳定性、重现性较好,可以满足实验要求。

## 2.5 回收率与精密度实验

选取 PVC 颗粒作为加标实验研究对象,样品经高速冷冻粉碎后备用。称取 2.00g 已粉碎的 PVC 塑料样品若干份,然后进行 0.25、5、10mg/kg 三个水平标准添加实验,每个水平平行实验 3 次,计算平均回收浓度、平均回收率和相对标准偏差。实验步骤为按 2.2 方法处理,实验结果表明,9 种有机锡的平均回收率为 74.7%~103.5%,相对标准偏差为 0.43%~5.26%,可以满足分析要求。

## 2.6 试样的测定

依据本研究建立的测定方法,我们对一批聚氯乙烯制品进行了实际分析测试,测定结果见表 3。

## 3 结论

本文采用气相色谱-质谱法测定聚氯乙烯包装材料中 9 种有机锡的分析方法前处理简单易行,能够有效地提取 PVC 塑料制品中 9 种有机锡,可以同时定性、定量测定 PVC 塑料中的 9 种有机锡化合物。

### 参考文献

[1] 王永芳.有机锡化合物的污染及其毒性[J].中国食品卫生杂志,2003,15(3):244-247.

[2] 梁淑轩,孙汉文.有机锡的环境污染及其监测方法研究进展[J].环境与健康杂志,2004,21(6):425-427.

[3] Ikonomou M G, Fernandez M P, He T, et al. Gas chromatography-high-resolution mass spectrometry based method for the simultaneous determination of nine organotin compounds in water, sediment and tissue [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 975:319-333.

[4] Montigny C B, Lespes G, Gautier M P. Optimisation of the storage of natural freshwaters before organotin speciation [J]. Wat Res, 2001, 35(1):224-232.

[5] Morabito R, Massanisso P, Quevauviller P. Derivatization methods for the determination of organotin compounds in environmental samples [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2000, 19(2P3):113-119.

[6] Ceulemans M, Slaets S, Adams F. Speciation of organotin in environmental sediment samples [J]. Talanta, 1998, 46:395-405.

[7] Manuela A, Josep-Maria B, Ramon C. Analytical procedures for the determination of organotin compounds in sediment and biota: a critical review [J]. Analytica Chimica Acta, 1997(788):1-49.

[8] Gac ML, GaËtane L, Martine Potin-G. Rapid determination of organotin compounds by headspace solid-phase microextraction [J]. Journal of Chromatography A, 2003(999):123-134.

[9] 胡勇杰.纺织品中有机锡化合物含量的测定[J].中国纤维检测,2007(3):19-22.

(上接第 362 页)

技大学硕士学位论文,2005:4.

[3] Tetsuo Ito, Etsuko Sugawara, Jun-ichi Miyahara, et al. Effect of Amino Acids as Nitrogen Sources on Microbiological Formation of Pyrazines [J]. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 1989, 36(9):762-764.

[4] Hiroyuki Sumi, Hiroki Hamada, Koichiro Nakanishi, et al. Enhancement of the fibrinolytic activity in plasma by oral administration of nattokinase [J]. Acta Haematol, 1990, 84:139-143.

[5] Yukihiko I, Masayuki I, Akemi M, et al. Intake of fermented soybeans, Natto is associated with reduced bone loss in postmenopausal woman Japanese population-based osteoporosis (JPOS) study [J]. The Journal of Nutrition, 2006(5):1323-1328.

[6] Fukutake M, Takahashi M, Ishida K, et al. Quantification of genistein and genistin in soybeans and soybean products [J]. Food Chem Toxicol, 1996, 34(5):457-461.

[7] Sonoda T, Nagata Y, Mori M, et al. A case-control study of diet

and prostate cancer in Japan: possible protective effect of traditional Japanese diet [J]. Cancer Sci, 2004, 95(3):238-242.

[8] 李麒,武井直树.纳豆在保健和医疗上的应用价值[J].中国微生物学杂志,2002(8):242-246.

[9] 段智变,温晓庆,董改香,等.口服纳豆抗氧化功效研究[J].安徽农业科学,2007,35:11349-11350.

[10] 赤田圭司.纳豆的功能性——纳豆与皮肤的关系[J].中国酿造,2007,171(6):79.

[11] 谢秋玲.一种潜在的溶血栓药物——纳豆激酶[J].药物生物技术,2001,8(1):51-53.

[12] 杨亚平.中国应重视对纳豆的研制和推广[J].食品工业,2001(1):25-27.

[13] 李麒.纳豆的营养与保健价值[J].中国食物与营养,2002(1):48-49.

[14] 蒋立文,周传云,黄香华.纳豆菌的研究现状和应用进展[J].中国食物与营养,2007(6):24-26.

[15] 梁兰兰,黄华京,秦燕,等.游离氨基酸含量对食品风味特征的影响[J].食品科学,1996,17(3):10-12.