



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3938—2014

食品接触材料 高分子材料 有机锡的测定 气相色谱-质谱法

Food contact materials—Polymers—Determination of organotin compounds—
Gas chromatography-mass spectrometry

2014-04-09 发布

2014-11-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国浙江出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：张萌萌、于天祥、刘翠平、陈剑伟、奚奇辉、王丹丽、王韩英。

食品接触材料 高分子材料 有机锡的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了气相色谱-质谱联用法检测二丁基二氯化锡、三丁基氯化锡、二辛基二氯化锡、三苯基氯化锡含量的方法。

本标准适用于塑料食品接触材料中二丁基二氯化锡、三丁基氯化锡、二辛基二氯化锡、三苯基氯化锡含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

3 方法提要

试样经正己烷提取后,试液在 $\text{pH}=4.5\pm 0.1$ 的酸度下,以四乙基硼化钠为衍生化试剂进行衍生化,用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)测定,外标法定量。

4 试剂和材料

所有试剂除特殊注明外,均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的二级水。

4.1 四乙基硼化钠:纯度大于 98%。

4.2 乙酸钠:分析纯。

4.3 四氢呋喃:分析纯。

4.4 正己烷:色谱纯。

4.5 冰乙酸:分析纯。

4.6 1 mol/L 乙酸盐缓冲液:取 82 g 乙酸钠(4.2)加到 800 mL 水中,先加入冰乙酸 35 mL,再用冰乙酸(4.5)调节至 $\text{pH}=4.5\pm 0.1$,最后用水定容至 1 000 mL。

4.7 衍生化试剂:称取 0.5 g 四乙基硼化钠(4.1)于 10 mL 棕色容量瓶中,用四氢呋喃(4.3)溶解,定容至刻度。

注:此溶液不稳定,现配现用。固体状态易燃,配制时尽可能隔绝空气。

4.8 标准品:二丁基二氯化锡,CAS 号为 683-18-1,相对分子质量为 303.85,纯度大于或等于 97%。

4.9 标准品:三丁基氯化锡,CAS 号为 1461-22-9,相对分子质量为 325.49,纯度大于或等于 96%。

4.10 标准品:二辛基二氯化锡,CAS 号为 3542-36-7,相对分子质量为 416.06,纯度大于或等于 97%。

4.11 标准品:三苯基氯化锡,CAS 号为 639-58-7,相对分子质量为 385.46,纯度均大于或等于 98%。

4.12 混合标准储备液:称取二丁基二氯化锡、三丁基氯化锡、二辛基二氯化锡、三苯基氯化锡标准品各

1 000 mg(精确至 0.1 mg)至 100 mL 容量瓶中,用少量正己烷溶解,定容并摇匀,于 4℃冰箱避光保存。

4.13 混合标准使用液:将上述混合标准储备液(4.12)用正己烷稀释至浓度 0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L 和 0.5 mg/L,备用。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)。

5.2 电子分析天平:感量分别为 0.01 mg 和 0.01 g。

5.3 超声波发生器。

5.4 漩涡振荡器。

5.5 pH 计:测量精度 ± 0.02 。

6 试样

将试样粉碎至面积小于 5 mm $\times$ 5 mm 的细小颗粒,混合均匀,备用。

7 分析步骤

7.1 提取液制备

准确称取 2.5 g 试样(精确至 0.1 mg)于 50 mL 具塞试管中,加入 15 mL 正己烷,超声提取 1 h,冷却至室温,用定性滤纸过滤,准确定容至 25 mL,待用。并同时做试剂空白试验。

7.2 衍生化

移取 10 mL 提取液(7.1)至 50 mL 离心管中,加入乙酸盐缓冲液(4.6)10 mL,加入衍生化试剂(4.7)0.5 mL,置于漩涡振荡器振荡 15 min,静置 5 min,取上清液于 50 mL 磨口烧瓶中。向 50 mL 离心管加入 5 mL 正己烷,重新提取一次,合并上清液于 50 mL 磨口烧瓶中,氮吹至近干,用 1 mL 正己烷溶解定容,吸取 0.5 mL 于进样瓶中,待测。

7.3 标准工作曲线的制作

准确吸取浓度为 0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L 和 0.5 mg/L 的混合标准使用液(4.13)1 mL,置于一个 50 mL 具塞试管中,加入正己烷 9 mL,按 7.2 衍生化。所得溶液按 7.4.1 的条件测定,以峰面积为纵坐标,有机锡浓度为横坐标,绘制标准曲线。

7.4 气相色谱-质谱联用仪测定(GC-MS)

7.4.1 气相色谱条件

气相色谱条件包括:

- 色谱柱:30 m $\times$ 0.25 mm(内径),膜厚 0.25 μ m,DB-5 MS 石英毛细管柱,或相当者;
- 柱温:70℃保持 1 min,以 20℃/min 速率升至 280℃,保持 10 min;
- 进样口温度:270℃;
- 载气:氮气,纯度不低于 99.999%;
- 流速:1.0 mL/min;

- f) 进样量: 1 μL ;
g) 进样方式: 不分流进样, 1.0 min 打开分流阀。

7.4.2 质谱条件

质谱条件包括:

- a) 离子源: 电子轰击离子源(EI);
b) 扫描方式: 选择离子监测方式(SIM);
c) 离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$;
d) GC-MS 接口温度: 270 $^{\circ}\text{C}$;
e) 电离能量: 70 eV。

7.4.3 定性测定

按气相色谱/质谱条件测定待测液和标准工作溶液。如果待测液中的色谱峰保留时间与标准工作溶液一致, 且在扣除背景后, 所有特征离子均出现, 同时特征离子的相对丰度与浓度相当的标准工作溶液的相对丰度相一致, 相对丰度偏差不超过表 1 的规定, 则可判断待测液中存在目标化合物。

表 1 气相色谱-质谱定性相对离子丰度最大允许误差

相对离子丰度	$\geq 50\%$	$> 20\% \sim 50\%$	$> 10\% \sim 20\%$	$\leq 10\%$
允许的相对偏差	$\pm 20\%$	$\pm 25\%$	$\pm 30\%$	$\pm 50\%$

四种有机锡化合物衍生化产物的特征离子和定量离子参见附录 A, 总离子流色谱图和全扫描质谱图参见附录 B。

7.4.4 定量测定

在仪器最佳工作条件下, 根据样液中待测物的含量, 选定浓度相近的标准工作溶液, 对标准工作溶液和样液等体积参插进样测定, 采用外标法进行定量, 试样中待测物的响应值应在仪器检测的线性范围内, 若其响应值超过线性范围, 可调整定容体积使之满足测定要求。

8 结果计算和表述

按式(1)计算试样中有机锡化合物含量, 以质量分数表示:

$$X = \frac{A \times c \times V}{A_s \times m} \times \frac{1\,000}{1\,000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X —— 试样中有机锡化合物的含量, 单位为毫克每千克(mg/kg);

A —— 样液中有机锡化合物衍生化产物的峰面积或峰高;

A_s —— 标准工作液中有有机锡化合物衍生化产物的峰面积或峰高;

c —— 标准工作液中有有机锡化合物的浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

m —— 最终样液所代表的试样质量, 单位为克(g);

V —— 样液最终定容体积, 单位为毫升(mL)。

计算结果以平行测定值的算术平均值表示, 计算结果保留两位有效数字。

9 测定低限

本标准中各有机锡化合物的测定低限为 0.01 mg/kg。

10 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

附 录 A

(资料性附录)

有机锡化合物衍生化产物的特征离子和定量离子

四种有机锡化合物衍生化产物的特征离子和定量见表 A.1。

表 A.1 四种有机锡化合物衍生化产物的特征离子和选择离子

序号	有机锡化合物名称	衍生物名称	特征离子	定量离子
1	二丁基二氯化锡	二丁基二乙基锡	205, 261, 263	207
2	三丁基氯化锡	三丁基乙基锡	235, 263, 291	207
3	二辛基二氯化锡	二辛基二乙基锡	261, 373, 375	263
4	三苯基氯化锡	三苯基乙基锡	197, 347, 349	351

附录 B
(资料性附录)

有机锡类化合物标准物质衍生物的气相色谱-质谱总离子流色谱图和全扫描质谱图

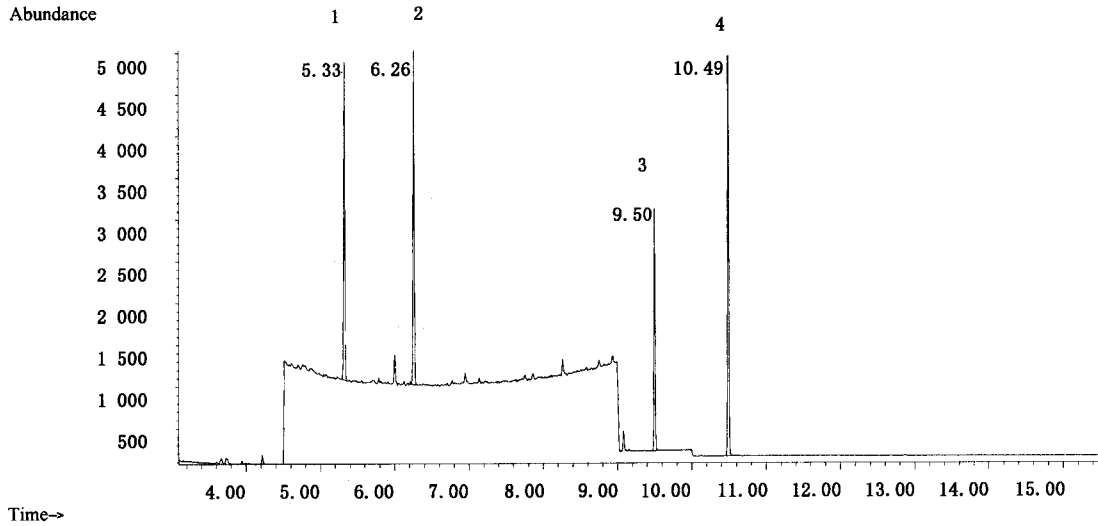


图 B.1 有机锡类化合物标准物质衍生物的总离子流色谱图

注：四种有机锡类化合物标准物质衍生物出峰顺序依次为：1——二丁基二氯化锡（DBT）、2——三丁基氯化锡（TBT）、3——二辛基二氯化锡（DOT）、4——三苯基氯化锡（TPHT）。

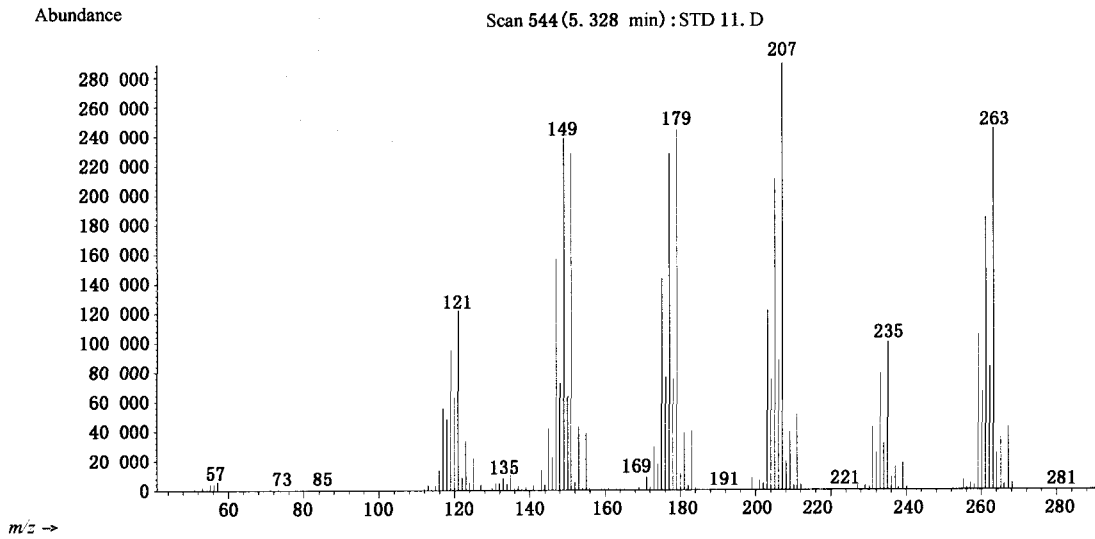


图 B.2 二丁基二氯化锡（DBT）标准物质衍生物二丁基二乙基锡的全扫描质谱图

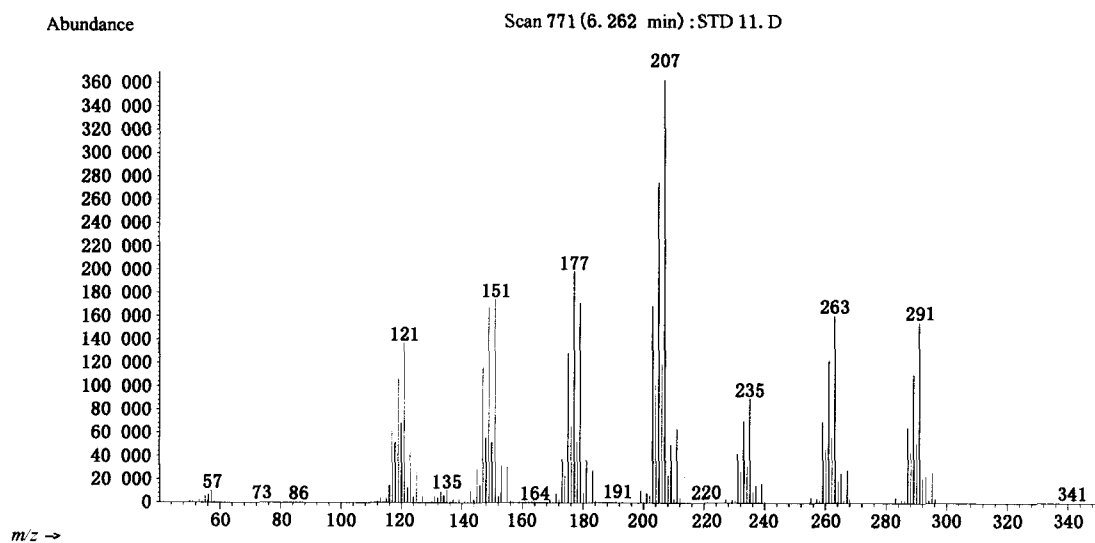


图 B.3 三丁基氯化锡(TBT)标准物质衍生物三丁基乙基锡的全扫描质谱图

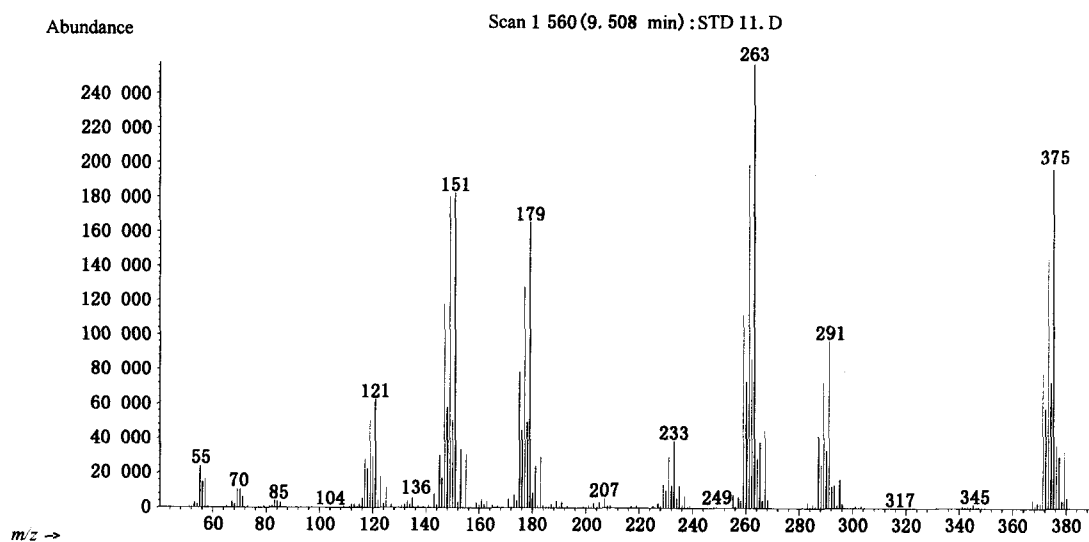


图 B.4 二辛基二氯化锡(DOP)标准物质衍生物二辛基二乙基锡的全扫描质谱图

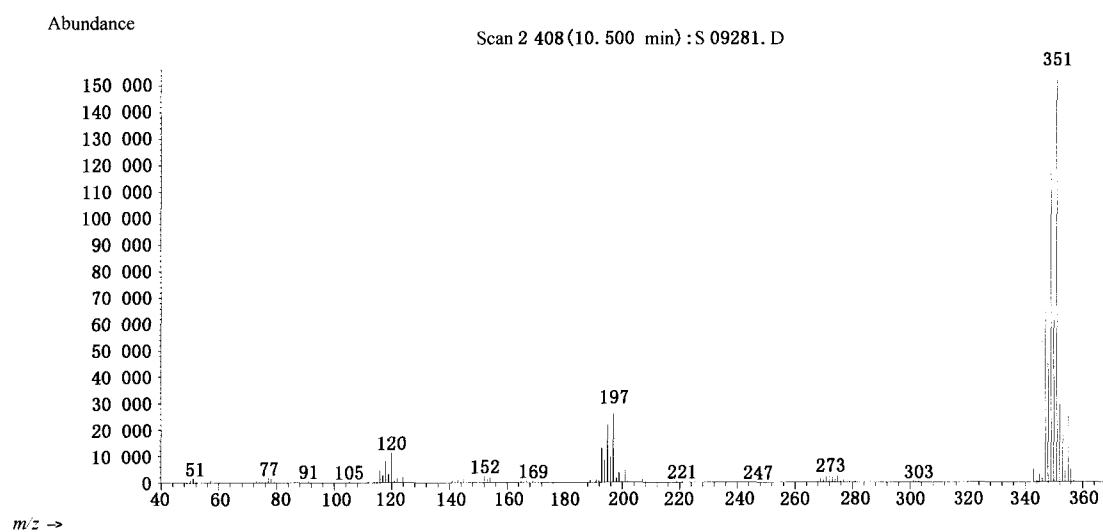


图 B.5 三苯基氯化锡(TPHT)标准物质衍生物三苯基乙基锡的全扫描质谱图