

气相色谱-质谱法同时测定聚氯乙烯塑料 制品中的 10 种有机锡化合物

李 英* , 李 彬 , 刘 丽 , 张 琛 , 吴景武 , 刘志红 , 李心恬

(深圳出入境检验检疫局 , 广东 深圳 518045)

摘要 : 采用气相色谱-质谱法(GC-MS)同时快速有效地测定了聚氯乙烯(PVC)塑料制品中的二丁基氯化锡、单丁基氯化锡、三乙基氯化锡、三苯基氯化锡、三丁基氯化锡、三丙基氯化锡、二苯基氯化锡、四丁基锡、二辛基氯化锡和单苯基氯化锡等 10 种有机锡化合物。使用四氢呋喃溶解 PVC 样品 , 甲醇沉淀样品中的聚合物 , 超声萃取其中的有机锡化合物 , 将提取液衍生化后用正己烷萃取 , 采用 GC-MS 总离子流和选择离子进行定性定量测定。对衍生化时间、衍生化 pH 值、衍生化试剂用量、沉淀试剂用量等样品前处理条件进行了优化 , 并进行了线性关系、回收率、精密度等考察。结果表明 , 方法的线性范围为 0.5 ~ 50 mg/L , 线性相关系数为 0.997 8 ~ 0.999 7。10 种有机锡化合物的回收率及相对标准偏差($n = 9$)分别为 84.23% ~ 109.1% 和 4.24% ~ 10.75%。所建立的方法能很好地应用于 PVC 塑料制品中有机锡化合物的检测。

关键词 : 气相色谱-质谱法 ; 有机锡化合物 ; 聚氯乙烯塑料

中图分类号 : O658 文献标识码 : A 文章编号 : 1000-8713(2009)01-0069-05 栏目类别 : 研究论文

Simultaneous determination of ten organotin compounds in polyvinyl chloride plastics using gas chromatography-mass spectrometry

LI Ying* , LI Bin , LIU Li , ZHANG Chen , WU Jingwu , LIU Zhihong , LI Xintian

(Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau , Shenzhen 518045 , China)

Abstract : A rapid and effective gas chromatography coupled with mass spectrometry method has been developed systematically and studied for the simultaneous determination of 10 organotin compounds , dibutyltin-dichloride (DBT) , *n*-butyltin-trichloride (MBT) , triethyltinchloride (TET) , fentin-chloride (TPhT) , chlorotributylstannane (TBT) , tri-*n*-propyltinchloride (TPrT) , diphenyltin-dichloride (DPhT) , tetrabutyltin (TeBT) , di-*n*-octyltin-dichloride (DOT) , phenyltin trichloride (MPhT) , in polyvinyl chloride (PVC) plastics. The PVC sample was dissolved with tetrahydrofuran and the polymer in the sample was precipitated with methanol , and then the target compounds were derivatized with sodium tetraethylborate and extracted with hexane under ultrasonication. The qualitative and quantitative analysis were carried out by GC-MS and the total ion chromatogram and selected ion chromatogram were obtained. The derivatization and extraction conditions , such as the derivatization time , derivatization pH value , dosages of derivatization reagent and precipitation reagent were optimized. The good linearities , recoveries and precisions were obtained. The linearity ranges were 0.5 – 50 mg/L. The linearity correlation coefficients of 10 organotin compounds were between 0.997 8 and 0.999 7. The average recoveries were 84.23% – 109.1% with relative standard deviations of 4.24% – 10.75%. The established method has been successfully applied to the determination of organotin compounds in PVC plastics.

Key words : gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) ; organotin compounds ; polyvinyl chloride plastics

* 通讯联系人 : 李 英 , 高级工程师 , 主要从事色谱方面的研究。Tel : (0755) 83886193 , E-mail : ccibly16@126.com.

基金项目 : 国家质量监督检验检疫总局科研项目(2003IK018)。

收稿日期 : 2008-06-04

有机锡化合物在 20 世纪 60 年代被用作船底防污剂,70 年代作为涂料成分之一涂刷在船体上,随后在工业、农业等领域得到广泛应用。自 20 世纪 80 年代以来,人们逐渐意识到有机锡化合物对环境的危害和对生物的毒性,有机锡化合物的分析也逐渐成为科学家们研究的热点。目前国内外常用的有机锡化合物形态分析方法主要为联用技术,如气相色谱(GC)或高效液相色谱(HPLC)结合原子吸收(AAS)、原子发射(AES)、质谱(MS)、火焰离子化检测器(FID)和火焰光度检测器(FPD)等^[1-4]。

国内外关于有机锡化合物的分析检测主要集中在纺织品、食品及环境样品^[5-14]上,对塑料制品中有机锡化合物的检测还较少。聚氯乙烯(PVC)是一种热稳定性差的聚合物,通常在 160 °C 以上就会有氯化氢气体逸出^[15],发生降解。为避免和减少聚氯乙烯在加工成型过程中发生的热降解和变色现象,需加入一定的热稳定剂。有机锡化合物由于具有高度的透明性、良好的热稳定性和突出的耐热性而被广泛用作聚氯乙烯热稳定剂。本文采用四氢呋喃溶解 PVC 样品,甲醇沉淀样品中的聚合物,超声提取其中的有机锡化合物,将提取液衍生化后萃取到有机相,取有机相进行 GC-MS 分析,用外标法对 PVC 样品中的二丁基氯化锡、单丁基氯化锡、三乙基氯化锡、三苯基氯化锡、三丁基氯化锡、三丙基氯化锡、二苯基氯化锡、四丁基锡、二辛基氯化锡和单苯基氯化锡等 10 种有机锡化合物进行定性定量分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国 Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪,配自动进样器;瑞士梅特勒公司的 DELTA320A 型酸度计;德国 HETTINGER 公司的 ROTINA35 离心机;CQ-250 超声波清洗器。

二丁基氯化锡(dibutyltin-dichloride, DBT, 纯度 99.0%)、单丁基氯化锡(*n*-butyltin-trichloride, MBT, 纯度 96.0%)、三乙基氯化锡(triethyltin-chloride, TET, 纯度 99.0%)、三苯基氯化锡(fentinchloride, TPhT, 纯度 96.0%)、三丁基氯化锡(chloro tributylstannane, TBT, 纯度 96.5%)、三丙基氯化锡(tri-*n*-propyltin chloride, TPPrT, 纯度 99.0%)、二苯基氯化锡(diphenyltin-dichloride, DPhT, 纯度 97.0%)、四丁基锡(tetrabutyltin, TeBT, 纯度 99.0%)、二辛基氯化锡(di-*n*-octyltin-dichloride, DOT, 纯度 99.0%)、单苯基氯化锡

(phenyltin trichloride, MPhT, 纯度 92.5%)均由德国 Dr. Ehrenstorfer 公司提供;四乙基硼化钠(纯度 ≥98%)购自美国 Strem Chemicals 公司;甲醇、四氢呋喃均为色谱纯;乙酸、乙酸钠均为分析纯。

1.2 分析条件

GC 条件:DB-5MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)柱温采用程序升温,升温程序:初温 50 °C,保持 1 min 后以 10 °C/min 速率升至 200 °C,再以 20 °C/min 速率升至 250 °C,保持 5 min,最后以 20 °C/min 速率升至 300 °C,保持 4 min;进样口温度 280 °C;载气为高纯氦(纯度 >99.999%),流速 1.0 mL/min;脉冲不分流进样,3.0 min 后开阀;载气总流量 54 mL/min。

MS 条件:电离方式为电子轰击(EI);电子能量 70 eV,离子源温度 230 °C,连接管温度 300 °C,溶剂延迟 6 min,扫描范围 50 ~ 650 u,根据有机锡化合物各自的保留时间及特征离子峰进行定性分析,采用分段选择离子检测方式(SIM)进行定量分析,具体条件见表 1。

表 1 有机锡化合物的选择离子检测条件
Table 1 Condition of selected ion monitoring for organotin compounds

Group	Start time/min	Compounds	Selected ions (<i>m/z</i>)
1	0.00	-	solvent delay
2	6.00	TET	207, 205, 177, 179
3	8.50	MBT, TPPrT	235, 233, 179, 177, 249, 247
4	12.00	DBT	263, 261, 207, 205
5	13.00	MPhT, TBT	255, 253, 197, 195, 291, 289
6	15.00	TeBT	291, 289, 179, 177
7	17.00	DPhT, DOT	303, 301, 197, 195, 375, 373, 263, 261
8	21.00	TPhT	351, 349, 347, 197

1.3 标准溶液及衍生化溶液的配制

1.3.1 标准溶液的配制

分别准确称取一定量的 10 种有机锡化合物标准品,用甲醇溶液定容,配制成质量浓度约为 5 g/L 的标准储备液。准确移取上述储备液各 2 mL 至 100 mL 的容量瓶中,用甲醇定容至刻度,配制成质量浓度约为 0.1 g/L 的混合标准液。标准储备液及混合标准液均需装在棕色硅烷化反应瓶中存放。

1.3.2 衍生化溶液的配制

称取 200 mg 的四乙基硼化钠,置于 10 mL 容量瓶中,加水定容至刻度,得 2% 四乙基硼化钠溶液。衍生化溶液需现用现配。

试验中使用的玻璃仪器在使用前均用 10% 硝酸浸泡 12 h,洗净后用蒸馏水冲洗干净,烘干。

1.4 实验方法

1.4.1 标准溶液的衍生化

取 1 mL 混合标准液于 25 mL 试管中,加入 5 mL NaAc-HAc 缓冲溶液(pH 5.0)和 2 mL 2% 四乙基硼化钠溶液,超声 15 min;准确加入 2 mL 正己烷,超声 10 min,静置分层;取上层有机相,上机待测。

1.4.2 实际样品的前处理及衍生化

用剪刀将待测 PVC 塑料样品剪成 0.5 cm × 0.5 cm 大小,混合均匀。准确称取 0.5 g 样品(准确至 0.001 g)于 50 mL 离心管中,加入 5 mL 四氢呋喃,超声 20 min,待样品全部溶解后,缓慢加入 10 mL 甲醇,沉淀聚氯乙烯高聚物,离心,将上清液转移至 25 mL 容量瓶中。再分别用 2 mL 甲醇洗涤沉淀物 3 次。合并上清液,用甲醇定容并混合均匀。取 10 mL 上清液于 25 mL 的试管中,然后同“1.4.1”节方法进行衍生化。

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对其进行衍生化。将质量浓度约为 0.01 g/L 的混合标准液按“1.4.1”节进行衍生化后,取有机相在“1.2”节条件下进行 GC-MS 全扫描分析,根据所得到的色谱图,确定其保留时间,选择其主要碎片离子或基峰离子作为监测离子,以有机锡化合物的保留时间及特征离子峰作为定性依据。10 种有机锡化合物的选择离子流色谱图见图 1,保留时间及特征离子见表 2。根据选择离子窗口越小灵敏度越高的原则,并结合其保留时间,将整个质谱分析分成 8 段进行扫描。选择离子见表 1。

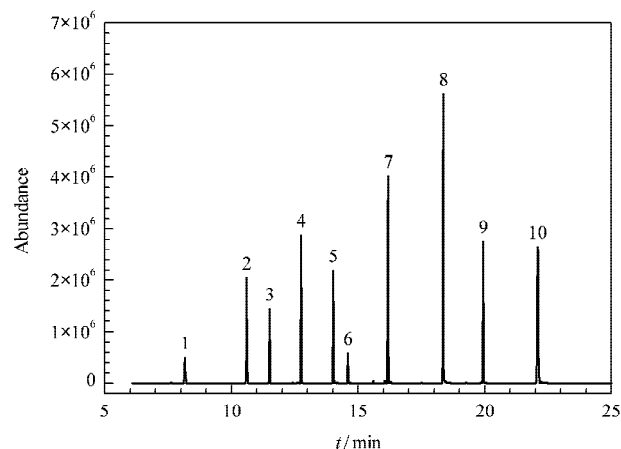


图 1 10 种有机锡化合物混合标准液的选择离子流色谱图

Fig. 1 Selected ion monitoring chromatogram of a mixture of 10 organotin compounds

For peak identifications, see Table 2.

表 2 10 种有机锡化合物的分子式、保留时间及特征离子
Table 2 Formulas, retention times and characteristic ions of 10 organotin compounds

Peak No. in Fig. 1	Compound	Formula	<i>t</i> /min	Characteristic ions (<i>m/z</i>)
1	TET	C ₃ H ₁₅ ClSn	8.169	207, 205, 179, 177
2	MBT	C ₄ H ₉ Cl ₃ Sn	10.609	235, 233, 179, 177
3	TPrT	C ₉ H ₂₁ ClSn	11.500	249, 247, 235, 233
4	DBT	C ₈ H ₁₈ Cl ₂ Sn	12.752	263, 261, 207, 205
5	MPhT	C ₆ H ₅ Cl ₃ Sn	14.026	255, 253, 197, 195
6	TBT	C ₁₂ H ₂₇ ClSn	14.598	291, 289, 207, 205
7	TeBT	C ₁₆ H ₃₆ Sn	16.174	291, 289, 179, 177
8	DPhT	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ Sn	18.356	303, 301, 197, 195
9	DOT	C ₁₆ H ₃₄ Cl ₂ Sn	19.938	375, 373, 263, 261
10	TPhT	C ₁₈ H ₁₅ ClSn	22.083	351, 349, 347, 197

2.2 样品前处理条件的选择

2.2.1 衍生化时间的选择

准确移取同一浓度的有机锡化合物混合标准液 1 mL,衍生化时间分别选择 5, 10, 15, 20 min,其余按“1.4.1”节进行。衍生化后上机测定,从图 2 中可以发现,衍生化时间为 15 min 时,除了 DOT 和 TPhT 外,其余 8 种有机锡乙基衍生化产物的峰面积最大,衍生化效果最好。考虑到大多数化合物的灵敏度,本文选择衍生化时间为 15 min。

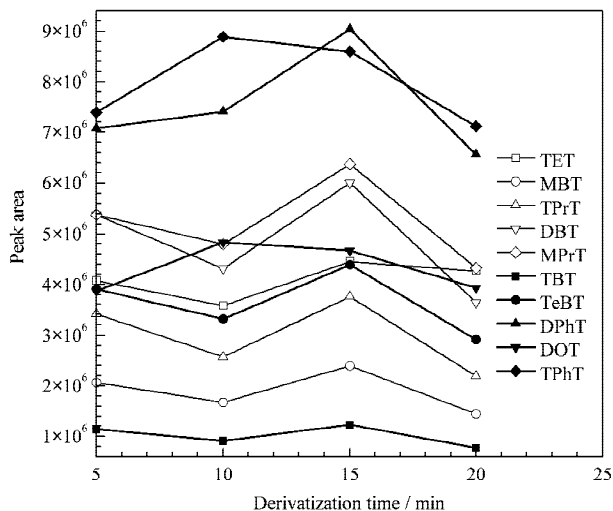


图 2 有机锡化合物衍生化时间对衍生化效率的影响

Fig. 2 Influence of derivatization time on derivatization efficiency for organotin compounds

2.2.2 衍生化 pH 的选择

衍生化反应的 pH 值对有机锡化合物的衍生化过程影响比较明显。衍生化反应的 pH 值太高会促进有机锡化合物的分解,pH 值低于 2 时,四乙基硼化钠易和 H⁺ 反应,生成硼氢化钠,故在 pH 值为 3.6 ~ 6.0 的范围内进行 pH 值的优化试验。

准确移取同一质量浓度的 10 种有机锡化合物混合标准液 1 mL,分别加入不同的 pH 值(3.6, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0)的缓冲溶液 5 mL 进行衍生化。衍

生化后上机测定的结果(见表 3)表明:缓冲溶液的 pH 值对有机锡乙基衍生化产物的影响不大,但是 DPhT, DOT 和 TPhT 在 pH 6.0 时灵敏度出现下降趋势。考虑到缓冲液的 pH 5.5 为这 3 种有机锡化合物的拐点值,操作不易控制,实验结果易出现较大的偏差,故本文选择缓冲溶液的 pH 为 5.0。

表 3 缓冲液的 pH 值对有机锡化合物衍生化反应的影响

Table 3 Effect of buffer pH on the derivatization of organotin compounds

Compound	Peak areas					
	pH 3.6	pH 4.0	pH 4.5	pH 5.0	pH 5.5	pH 6.0
TET	510901	524506	596256	637045	703467	786223
MBT	448437	488553	561769	637860	706981	738903
TPrT	1254184	1447715	1566571	1760124	1911237	2109506
DBT	1238170	1440133	1532422	1722443	1829599	2004060
MPhT	1437676	1479611	1593325	1781535	1879703	1977129
TBT	1194744	1408700	1476501	1672976	1790748	1852991
TeBT	1339720	1574163	1643907	1841372	1984779	2030932
DPhT	2574266	2765444	2820043	3189285	3465678	3332961
DOT	1090463	1367027	1351017	1630859	1623753	1620643
TPhT	2223073	2608823	2596089	3110346	3523403	3063215
TCyT	1035225	1288186	1289028	1599032	1779546	1555412

2.2.3 沉淀剂用量的选择

准确称取 6 份 0.5 g 实际样品,置于 50 mL 离心管中,加入 5 mL 四氢呋喃,超声 20 min,待样品全部溶解后,分别缓慢加入 5, 10, 15, 20 mL 甲醇沉淀聚氯乙烯高聚物,挥干沉淀物中的溶剂,在 105 °C 下烘干 30 min,冷却后称重。结果表明,沉淀剂用量大于 10 mL 以后,沉淀物的质量变化趋于缓和,即沉淀基本完全,故选择沉淀剂甲醇的用量为 10 mL。

2.3 线性和最低检出浓度

分别配制质量浓度为 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5, 10, 25, 50 mg/L 的有机锡化合物混合标准液,按“1.4.1”节进行衍生化后进行 GC-MS 测定,以有机锡化合物的质量浓度 X (mg/L) 对其衍生物的峰面积 Y 进行线性回归,得到的工作曲线见表 4。结果表明,10 种有机锡化合物的质量浓度为 0.5 ~ 50 mg/L 时,质量浓度与衍生物的峰面积呈良好的线性关系。按 3 倍信噪比计,有机锡化合物的检出限为 0.001 ~ 0.1 mg/L (见表 4)。

2.4 精密度与回收率

准确称取 0.5 g PVC 塑料样品 27 份(平行样),分别加入质量浓度为 1 mg/L 的混合标准溶液 0.5, 1, 5 mL,按“1.4.2”节所述实验方法进行样品预处理后用 GC-MS 分析,10 种有机锡化合物的平均回收率在 84.23% ~ 109.1% 之间,相对标准偏差在 4.24% ~ 10.75% 之间。

表 4 10 种有机锡化合物的线性方程及检出限

Table 4 Regression equations and detection limits of organotin compounds

Compound	Regression equation	linear range	r	LOD/ (mg/kg)
TET	$Y = 1452408X - 646946$	0.5 - 50	0.9978	0.1
MBT	$Y = 781979X - 118450$	0.25 - 50	0.9996	0.1
TPrT	$Y = 436622X + 22986$	0.1 - 50	0.9997	0.1
DBT	$Y = 901073X - 101715$	0.25 - 50	0.9994	0.1
MPhT	$Y = 835071X - 161491$	0.25 - 50	0.9990	0.01
TBT	$Y = 190344X - 8988.4$	0.1 - 50	0.9997	0.1
TeBT	$Y = 1167280X - 106016$	0.1 - 50	0.9994	0.1
DPhT	$Y = 1970354X - 823291$	0.5 - 50	0.9986	0.001
DOT	$Y = 845008X - 308870$	0.5 - 50	0.9986	0.1
TPhT	$Y = 1445556X - 338549$	0.25 - 50	0.9993	0.1

2.5 实际样品的测定

对处理好的同一样品溶液,在进样量相同时,采用选择离子监测得到的质谱图无杂质干扰,有效地避免了假阳性的现象。将质谱图的特征指纹和气相色谱的保留时间相结合进行定性,采用外标法,通过峰面积计算各组分的含量。由于在工作中没有检测到阳性样品,故进行了实际样品中添加标准溶液样品的测定。图 3-a 为加标实际样品的总离子流图,图 3-b 为该加标样品的 SIM 图。从图 3-b 中可以看出,本文所建方法能很好地应用于 PVC 塑料制品中有机锡化合物的检测,结果令人满意。

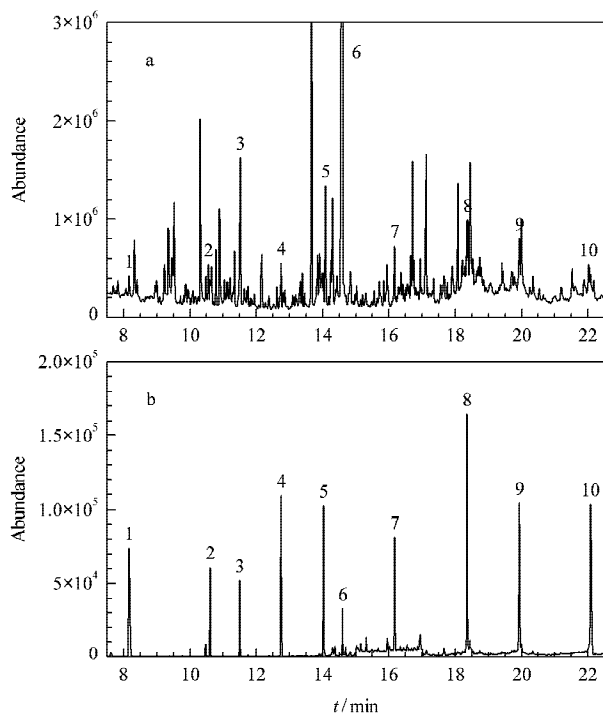


图 3 加标实际样品的 (a) 总离子流和 (b) 选择离子流色谱图
Fig. 3 (a) Total ion current chromatogram and (b) selected ion monitoring chromatogram of a real sample spiked with standard solution
Spiking level: 1 mL of 10 mg/L mixed standard solution.
For peak identifications, see Table 2.

3 结论

本文的样品前处理简单易行,分析快速,能够有效地提取 PVC 塑料制品中 10 种有机锡化合物并可用 GC-MS 进行很好的分离和鉴定,适用于 PVC 塑料制品中多种有机锡化合物的定性定量分析。

参考文献:

[1] Rodriguez-Gonzalez P, Alonso J I G, Sanz-Medel A. J Anal At Spectrom, 2005, 20 : 1 076

[2] Leermakers M, Nuytens J, Baeyens W. Anal Bioanal Chem, 2005, 381 : 1 272

[3] Wu J C, Mester Z, Pawliszyn J. J Anal At Spectrom, 2001, 16 : 159

[4] Gonzalez-Toledo E, Compano R, Prat M D, et al. J Chromatogr A, 2002, 946 : 1

[5] Liu J Y, Jiang G B. Chinese Journal of Analytical Chemistry (刘稷燕, 江桂斌. 分析化学), 2001, 29(2) : 158

[6] Cheng H Q, Liu J Y, Jiang G B, et al. Chinese Journal of Chromatography (程慧琼, 刘稷燕, 江桂斌, 等. 色谱), 2003, 21(4) : 418

[7] Cheng L J, Jiang X L, Liang M. Dyeing and Finishing (程立军, 姜晓黎, 梁鸣. 印染), 2005, 31(22) : 37

[8] Zhou Q F, Jiang G B, Wu D J. Chinese Journal of Analytical Chemistry (周群芳, 江桂斌, 吴迪靖. 分析化学), 2001, 29 (4) : 453

[9] Lian X W, Hu S G, Liang C H, et al. Chinese Journal of Health Laboratory Technology (连晓文, 胡曙光, 梁春穗, 等. 中国卫生检验杂志), 2004, 14(5) : 568

[10] Lei Z, Huang C J, Jia L, et al. Journal of Instrumental Analysis (雷瓚, 黄长江, 贾丽, 等. 分析测试学报), 2003, 22(2) : 28

[11] Wang X P, Ding L, Zhang H R, et al. J Chromatogr B, 2006, 843 : 268

[12] Yu S D, Xiao Y Q, Chen X Q, et al. Fujian Analysis & Testing (俞是聃, 肖毓铨, 陈晓秋, 等. 福建分析测试), 2008, 17(1) : 40

[13] Wang J H, Zhao L, Cai F, et al. Food Science (王建华, 赵亮, 蔡发, 等. 食品科学), 2007, 28(9) : 446

[14] Inagaki K, Takatsu A, Watanabe T, et al. Anal Bioanal Chem, 2007, 387 : 2 325

[15] Lu S G. Plastic additives handbook. Beijing : China Light Industry Press (吕世光. 塑料助剂手册. 北京 : 轻工业出版社), 1988, 281

《色谱》在 CNKI 中的最新引证计量指标

据中国学术期刊(光盘版)电子杂志社、中国科学文献计量评价研究中心 2008 年 10 月 20 日发布的“中国学术期刊综合引证年度报告(2008)”公布的数据,2007 年度《色谱》引证计量指标(括号内为本刊在 41 种化学类期刊的排名)如下:

总被引 频次	影响 因子	5 年 影响因子	即年 指标	他引 总引比	被引 期刊数	被引 半衰期	2007 载文量	基金 论文比	Web 即年 下载率	<i>h</i> 指数 (CN)
1978 (8)	1.254 (2)	1.196 (2)	0.152 (4)	0.88	536	5.2	224	0.70	59.5 (7)	18 (5)

表中所列《色谱》的各项计量指标是根据《中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)》2007 年 6 500 余种统计刊源析出的 350 余万条中国期刊引文数据及 CNKI“中国期刊网”中心网站 2007 年 1-12 月全文下载记录(3.1 亿余篇次)的大样本数据统计分析得到的年度报告数据。

名词解释:

(1) Web 即年下载率:指来源期刊在统计当年出版上网并被全文下载的篇次总和与《色谱》当年出版并上网的文献总数之比。计算公式为:Web 即年下载率 = 《色谱》当年出版并上网的文献在当年被下载的篇次总和 / 《色谱》当年出版并上网的文献总数。Web 即年下载率可测度上网期刊的即年扩散速率,是研究期刊在网络环境下传播效率的一个新指标。

(2) *h* 指数(CN):是美国科学家赫希(Hirsch J E)于 2005 年 8 月提出的一项新的文献计量指标,它可用于科学工作者个人成就的评价,也可扩展用于一个群体(科研机构、期刊、学科等)的评价。某一期刊的 *h* 指数是指该期刊在一定的时间窗口内发表的论文至少有 *h* 篇的被引频次不低于 *h* 次,其余论文的被引频次不大于 *h* 次。本报告中的 *h* 指数以中国引文数据库为依据,取 5 年时间窗口(2003-2007),按上述定义计算得到,定名为 h_{CN} , 以与从美国科学引文索引(SCI)中计算的 *h* 指数相区别。