

气相色谱-质谱法测定纺织品中有机锡化合物

连秋燕^{1,2,3}

[1.国家服装服饰质量监督检验中心(福建),福建 福州 350008;

2.福建省纤维检验中心,福建 福州 350008;

3.福建省纺织产品检测技术重点实验室,福建 福州 350008]

摘要:通过气相色谱-质谱法对纺织品中可能存在的17种有机锡化合物进行检测分析,采用四乙基硼化钠衍生化试剂能将氯化有机锡转化为有机锡化合物,然后通过内标法来定量。对纺织品中常用的贴衬布样品进行加标试验,回收率和相对标准偏差分别在81.25%~102.84%和3.09%~8.18%,定量限为0.2 mg/kg,符合日常检测要求。该研究确定的内标法检测纺织品中17种有机锡化合物的方法,可为相关检测实验室提供技术支持和帮助。

关键词:有机锡化合物;纺织品检测;内标法;气相色谱-质谱法

中图分类号:TS 107

文献标志码:B

文章编号:1000-4033(2024)05-0080-05

Determination of Organotin Compounds in Textiles by Gas Chromatography-mass Spectrometry Method

Lian Qiuyan^{1,2,3}

[1.National Apparel Quality Supervision and Inspection Center (Fujian), Fuzhou, Fujian 350008, China;

2.Fujian Fiber Inspection Center, Fuzhou, Fujian 350008, China;

3.Fujian Provincial Key Laboratory of Textile Product Testing Technology, Fuzhou, Fujian 350008, China]

Abstract:17 types of organotin compounds that may exist in textiles were analyzed and detected by gas chromatography-mass spectrometry. Using the sodium tetraethylboridederivatization reagent, the organotin chloride can be converted into organotin compounds, and the internal standard method was adopted to quantify. The standard addition experiment was carried out on the samples of interlining cloth, the recovery rate and relative standard deviation were in the range of 81.25%~102.84% and 3.09%~8.18%, respectively. The limit of quantification was 0.2 mg/kg, which can meet the requirements of daily testing. The internal standard method established in this study for the detection of 17 types of organotin in textiles can provide technical support to the related testing laboratories.

Key words:Organotin Compounds; Textiles Detection; Internal Standard Method; Gas Chromatography-Mass Spectrometry

有机锡是一种由烷基和锡元素相连接而构成的金属有机化合物,其化学通式为 R_nSnX_{4-n} ,R为烷基,X为阴离子。由于有机锡化合物具有优异的防腐抗菌性能、良好的催化性和稳定性,被广泛应用于聚氯乙烯稳定剂、橡胶合成催化

剂、防污涂料、鞋袜内底和运动服等方面^[1]。然而,研究表明有机锡化合物具有生殖毒性、遗传毒性和免疫毒性^[2]。

2009年,欧洲通过2009/425/EC决议,禁止在消费品中使用三丁基锡等4种有机锡化合物。目

前,纺织品中有机锡化合物的限量标准主要有Oeko-tex Standard 100(2021版),该标准已对17种有机锡化合物进行了量化限制。我国制定的GB/T 18885—2020《生态纺织品技术要求》标准^[3],其规定的各类纺织品中有机锡的考核总类

作者简介:连秋燕(1982—),女,高级工程师,硕士。主要从事生态纺织品中有害物质的检测工作。

达到了9种。

为了提高服装和鞋类出口企业应对国外技术性贸易措施的能力,降低服装和鞋类行业的风险,我国科研工作者在有机锡检测方面做了相关工作。郭雪松等^[4]采用高效液相色谱-电感耦合等离子-质谱(HPLC-ICP-MS)法测定了纺织品中5种有机锡化合物;周佳等^[5]通过气相色谱-质谱(GC-MS)法测定了纺织染整助剂中5种有机锡;颜远瞻等^[6]、陈璐等^[7]通过GC-MS外标法分别测定了鞋类材料和纺织品中17种有机锡化合物。

由于气相色谱进样量的限制,进样器进样不够准确,在采用外标法定量过程中容易出现偏差。最新的纺织品中有机锡化合物测定标准GB/T 20385.1—2021《纺织品 有机锡化合物的测定 第1部分:衍生化气相色谱-质谱法》^[8]以及ISO 22744-1:2020《纺织品和纺织产品 有机锡化合物的测定 第1部分:气相色谱衍生法》,采用内标法对纺织品中17种有机锡化合物进行测定,定量准确;然而标准中没有给出有机锡化合物的色谱图和17种有机锡化合物的相对出峰位置。

本文采用内标法对17种有机锡化合物进行定量分析,可以校正进样过程中带来的误差;而且结合试验总结了测定纺织品中有机锡化合物需要注意的事项和经验,可为其他检测实验室提供具体参考和帮助,为我国纺织品的出口保驾护航。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:Trace 1300-ISQ 气-质联用仪(赛默飞世耳有限公司);KQ-500E 超声波发生器(昆山市超声仪器有限公司);一次性注射器;孔径为0.45 μm 的有机系过滤头。

试剂:甲醇、正己烷(色谱纯),冰醋酸、乙醇、乙酸钠(分析纯),四丙基锡(纯度98.6%)、二庚基二氯化锡(纯度94.1%)、庚基三氯化锡(纯度99.0%),以上均购自德国Dr.Ehrenstorfer公司;17种有机锡标准品(浓度为1 000.0 mg/L)、三戊基氯化锡(纯度84.2%),购自上海安谱有限公司;四乙基硼化钠(纯度98.0%),购自上海麦克林生化科技有限公司;环庚三烯酚酮(纯度98.0%),购自上海易恩化学技术有限公司;四乙基硼化钠溶液的配制:在惰性气氛手套箱中打开购买的四乙基硼化钠标准品(0.2 g包装),并往存储四乙基硼化钠标准品的棕色瓶中加入1.0 mL四氢呋喃溶液,盖紧塞子振摇2 min;醋酸-醋酸钠缓冲溶液的配制:配制0.20 mol/L的醋酸钠水溶液,然后用冰醋酸调节pH值至4.50。

1.2 工作溶液的准备

将购买的有机锡混合标准溶液(1 000.0 mg/L)用甲醇稀释至浓度为10.0 mg/L的有机锡标准中间溶液。有机锡标准工作溶液的配制过程:分别移取20、40、60、100、200 μL 有机锡标准中间溶液到装有20.0 mL甲醇-乙醇混合溶液(体积比80:20)的三角瓶中,加入内标溶液和8.0 mL醋酸-醋酸钠缓冲溶液,移取1.0 mL环庚三烯酚酮溶液(0.04 mol/L,溶剂为甲醇)至三角瓶中,加入100 μL 四乙基硼化钠溶液,用水平机械振荡器振荡0.5 h;然后加入2.0 mL正己烷,继续振荡0.5 h;静置一段时间后离心处理,取上层正己烷相溶液用于GC-MS分析。得到的一系列正己烷相溶液中有有机锡的浓度分别为0.1、0.2、0.3、0.5、1.0 mg/L。

1.3 样品处理

将样品剪碎至5 mm×5 mm以

下的小块。称取1.0 g小块试样放置于三角瓶中,加入20.0 mL甲醇-乙醇混合溶液和内标溶液并摇匀。加入1.0 mL环庚三烯酚酮溶液,塞紧盖子并用聚四氟乙烯膜将瓶塞绑紧。60 $^{\circ}\text{C}$ 下超声1.0 h,冷却后过滤样品将提取的溶液转移到新的三角瓶中。加入8.0 mL醋酸-醋酸钠缓冲溶液和0.1 mL四乙基硼化钠溶液,用水平振荡器振荡0.5 h,然后加入2.0 mL正己烷,继续振荡0.5 h。静置一段时间后离心处理,取上层正己烷相溶液过0.45 μm 滤头供GC-MS测定。

1.4 色谱分离-质谱检测条件参数

所用气相色谱柱为TG-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气为He气($\geq 99.999\%$);进样量为1 μL ;流速为1.0 mL/min;进样口温度为280 $^{\circ}\text{C}$;升温过程为40 $^{\circ}\text{C}$ 保持5 min,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到60 $^{\circ}\text{C}$,之后以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到160 $^{\circ}\text{C}$,然后以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至200 $^{\circ}\text{C}$,随后以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至300 $^{\circ}\text{C}$ 并保持4 min;传输线温度为280 $^{\circ}\text{C}$;离子源为EI;离子化能量为70 eV;数据采集模式为全扫和选择离子扫描。

有机锡的质谱定性和定量离子见表1。

2 结果与讨论

2.1 样品的前处理

样品的前处理过程参考国内外文献中对于纺织品的前处理方法,纺织品中有机锡检测标准GB/T 20385—2006《纺织品 有机锡化合物的测定》中采用酸性汗液作为萃取溶剂,试验表明酸性汗液对纺织品中有机锡提取效率较低。有文献采用甲醇-乙醇混合溶液超声萃取,该混合溶液萃取效率高。因此,本试验以甲醇-乙醇混合溶液作为

表 1 衍生化后的有机锡化合物特征定性和定量离子以及相应的内标物

序号	有机锡名称	保留时间/min	特征碎片离子(定量)/(m·z ⁻¹)	特征碎片离子(定性)/(m·z ⁻¹)	内标物名称
1	三甲基乙基锡	5.20	165	165,179,151	三戊基乙基锡
2	二甲基二乙基锡	7.89	179	179,151	二庚基二乙基锡
3	甲基三乙基锡	9.63	193	193,165	庚基三乙基锡
4	四乙基锡	10.84	179	179,151,207	四丙基锡
5	二丙基二乙基锡	12.29	235	235,193,151	二庚基二乙基锡
6	丁基三乙基锡	12.37	235	235,179,151	庚基三乙基锡
7	三丙基乙基锡	12.91	249	249,235,193	三戊基乙基锡
8	二丁基二乙基锡	13.71	263	263,179,151	二庚基二乙基锡
9	苯基三乙基锡	14.63	255	255,227,197	庚基三乙基锡
10	三丁基乙基锡	15.04	291	291,263,179	三戊基乙基锡
11	辛基三乙基锡	15.80	291	291,179,151	庚基三乙基锡
12	四丁基锡	16.33	291	291,235,179	四丙基锡
13	二苯基二乙基锡	18.33	303	303,275,197	二庚基二乙基锡
14	二辛基二乙基锡	19.56	375	375,263,151	二庚基二乙基锡
15	三苯基乙基锡	20.76	351	351,197	三戊基乙基锡
16	三环己基乙基锡	20.79	233	233,315,369	三戊基乙基锡
17	三辛基乙基锡	21.81	456	456,375,263	三戊基乙基锡

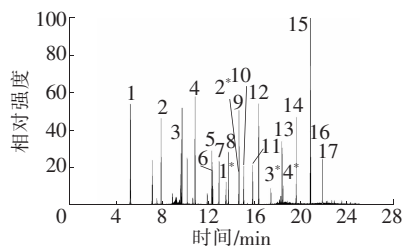
萃取溶剂。为了提高有机锡的提取效率,本试验中加入环庚三烯酚酮^[6]试剂作为共萃取剂(可以促进有机锡在有机溶剂中的溶解度)。

优化后的样品前处理过程如 1.3 所述。超声萃取后加入 pH 值为 4.50 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液是为了让溶液呈酸性环境,加入四乙基硼酸钠是为了让氯化有机锡衍生化反应生成有机锡化合物,最终加入的正己烷可将有机锡化合物竞争性提取过来并通过 GC-MS 测定其含量。

2.2 线性关系和定量限

在本试验方法所确定的气相色谱条件下,有机锡化合物的选择离子色谱图如图 1 所示。

采用内标法进行定量,在本试验中,17 种有机锡化合物对应的内标物质见表 1。通过对 5 种不同浓度的标准工作溶液进行测定分析后发现,17 种有机锡的特征离子峰面积与浓度呈良好的线性关系(线性相关性系数都大于 0.990 0),得到的有机锡化合物的回归方程、线



1.三甲基乙基锡;2.二甲基二乙基锡;3.甲基三乙基锡;4.四乙基锡;5.二丙基二乙基锡;6.丁基三乙基锡;7.三丙基乙基锡;8.二丁基二乙基锡;9.苯基三乙基锡;10.三丁基乙基锡;11.辛基三乙基锡;12.四丁基锡;13.二苯基二乙基锡;14.二辛基二乙基锡;15.三苯基乙基锡;16.三环己基乙基锡;17.三辛基乙基锡;1^{*}.四正丙基锡;2^{*}.庚基三乙基锡;3^{*}.三戊基乙基锡;4^{*}.二庚基二乙基锡。

图 1 有机锡化合物的选择离子色谱图
性系数等参数见表 2。为了得到该方法的定量限,在纺织品样品中加入低浓度(0.2 mg/kg)的有机锡化合物并进行多次试验,有机锡化合物信噪比都大于 10,可认为仪器在此条件下完全能够将样品中有机锡化合物检测出来,满足 Oeko-tex 100 标准和 GB/T 18885—2020 标准对有机锡化合物的检测要求(有

机锡化合物限量值范围为 0.5~2.0 mg/kg)。

2.3 方法的精密度和回收率

本试验选取纺织品中常用的棉贴衬布样品,分别添加 0.2、0.4、2.0 mg/kg 3 个浓度水平的有机锡化合物进行试验。有机锡化合物的回收率数据见表 3。

由表 3 可知,本方法的加标回收率在 81.25%~102.84%,相对标准偏差在 3.09%~8.18%,这些都表明该方法具有良好的精密度和准确度。

2.4 有机锡化合物测试中需要注意的事项

2.4.1 配制四乙基硼化钠溶液

四乙基硼化钠放置在空气中会与空气中的水和氧气发生反应并迅速燃烧,因此四乙基硼化钠溶液要在充满惰性气氛的手套箱中配制。打开后的标准品由于与空气接触很可能发生变质,而且配制好的四乙基硼化钠溶液也不稳定,需要现配现用。因此,建议购买四乙基硼化钠时选择小包装的标准品

表 2 有机锡化合物的线性方程、定量限和低浓度信噪比

分析物质	回归方程	线性回归系数	定量限/(mg·kg ⁻¹)	信噪比
三甲基乙基锡	$y=10.130\ 1x-0.170\ 1$	0.999 0	0.2	139
二甲基二乙基锡	$y=5.602\ 0x-0.085\ 0$	0.999 0	0.2	168
甲基三乙基锡	$y=68.440\ 4x+3.133\ 9$	0.999 1	0.2	75
四乙基锡	$y=3.460\ 7x-0.234\ 9$	0.998 7	0.2	59
丁基三乙基锡	$y=80.164\ 7x-0.544\ 2$	0.996 1	0.2	79
三丙基乙基锡	$y=3.734\ 7x-0.069\ 5$	0.998 2	0.2	68
二丁基二乙基锡	$y=3.852\ 3x-0.083\ 1$	0.998 4	0.2	109
苯基三乙基锡	$y=242.270\ 0x-2.079\ 2$	0.999 5	0.2	126
二丙基乙基锡	$y=3.748\ 1x-0.081\ 1$	0.994 9	0.2	89
三丁基乙基锡	$y=3.003\ 6x-0.020\ 9$	0.995 3	0.2	124
辛基三乙基锡	$y=79.640\ 5x+0.395\ 8$	0.993 9	0.2	108
四丁基锡	$y=3.667\ 9x-0.064\ 8$	0.999 7	0.2	277
二苯基二乙基锡	$y=3.206\ 9x-0.019\ 5$	0.999 0	0.2	64
二辛基二乙基锡	$y=4.118\ 4x-0.117\ 1$	0.999 1	0.2	98
三苯基乙基锡	$y=9.892\ 5x-0.083\ 9$	0.999 9	0.2	133
三环己基乙基锡	$y=7.626\ 1x-0.068\ 7$	0.999 4	0.2	96
三辛基乙基锡	$y=0.633\ 7x-0.006\ 4$	0.998 8	0.2	57

(如 0.2 g 包装), 打开标准品后在惰性气氛手套箱中快速加入四氢呋喃溶液进行配制并密封。四乙基硼化钠溶解于四氢呋喃溶液的过程中会释放出大量的热量, 试验人员须注意不要用手抓试剂瓶的底部, 以免被灼伤。

2.4.2 有机锡阳离子浓度的换算

目前市面上出售的有机锡标准品有的是以氯化有机锡的含量来计算浓度的, 有的是以有机锡阳离子的含量来计算浓度的, 配制标准溶液时必须注意。当测定样品中检出有机锡化合物时, 要说明检测物质含量是按照阳离子含量计算的还是按照氯化有机锡的含量计算的。

2.4.3 样品超声温度的控制

在对样品进行前处理时, 超声温度会影响萃取效率, 由于乙醇的沸点比较低, 温度太高会出现暴沸现象, 影响试验结果的准确性。建议试验过程中对超声温度进行监控; 如超声温度超过设定温度 2 ℃

时, 则应立即停止加热; 当温度低于设定温度 2 ℃ 时, 则重新启动加热。

2.4.4 衍生化反应和萃取过程

加入四乙基硼化钠溶液后可通过磁力搅拌器搅拌或水平机械振荡器振荡溶液让衍生化反应完全。加入 2.0 mL 正己烷萃取溶液后, 反应瓶用塞子盖紧后, 要用聚四氟乙烯生料带缠绕塞子保持密封以防止正己烷挥发(此处不能用试验室常用的 Parafilm 封口膜, 试验中发现该封口膜会被挥发出来的正己烷溶解导致最终起不到密封的作用)。衍生萃取结束静置一段时间后, 从反应瓶中移取溶液中正己烷相(建议用一次性移液滴管先移除下层无机相溶液, 然后再把上层的正己烷相溶液转移至离心管中), 离心后取上层溶液用于 GC-MS 分析。

2.4.5 有机锡的定性问题

由于 17 种有机锡化合物中有多种有机锡化合物在仪器自带谱

库中搜索不到, 而且 17 种有机锡化合物结构类似, 被电子轰击后碎片离子也很接近, 17 种有机锡化合物中超过一半的化合物含有 179 和 151 的碎片, 因此对于有机锡化合物的定性存在一定的难度。试验中还发现在衍生化反应过程中可能会生成多种结构相似的有机锡化合物, 这些都对有机锡化合物的定性存在干扰。建议除了购买混合标准物质外, 还需要购买试验过程中不大确定的有机锡化合物单标, 通过加标试验来确定其出峰位置。对于试验中非常确定的有机锡标准物质的质谱图, 可建立谱库以方便下次查找对比。

2.4.6 实际样品有机锡浓度超出线性范围后的处理

在实际样品测试中, 如检出有机锡化合物, 其浓度往往是超出线性范围的。通常的做法是采用含有内标的溶液稀释样品溶液。为了保证测试数据的可靠性和准确性, 如果遇到实际样品中检出有机锡化

表3 棉贴衬布样品的加标回收率

名称	加标水平/(mg·kg ⁻¹)	平均回收率/%	相对标准偏差/%	名称	加标水平/(mg·kg ⁻¹)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
三甲基乙基锡	0.2	81.25	4.63	三丁基乙基锡	0.2	88.62	5.68
	0.4	82.63	6.35		0.4	92.54	4.87
	2.0	82.48	3.45		2.0	98.23	3.89
二甲基二乙基锡	0.2	82.56	5.82	辛基三乙基锡	0.2	87.54	5.68
	0.4	85.41	6.41		0.4	85.21	4.38
	2.0	87.74	5.31		2.0	89.81	4.59
甲基三乙基锡	0.2	84.15	7.61	四丁基锡	0.2	82.41	6.78
	0.4	91.93	5.48		0.4	84.85	7.56
	2.0	98.39	3.09		2.0	88.59	7.64
四乙基锡	0.2	87.52	5.62	二苯基二乙基锡	0.2	85.63	3.81
	0.4	84.33	7.15		0.4	88.41	4.53
	2.0	94.65	6.14		2.0	83.39	4.32
二丙基二乙基锡	0.2	89.62	7.61	二辛基二乙基锡	0.2	83.92	6.17
	0.4	83.51	6.54		0.4	89.35	4.52
	2.0	91.14	4.69		2.0	102.84	3.69
丁基三乙基锡	0.2	82.35	5.45	三苯基乙基锡	0.2	82.51	5.89
	0.4	88.26	4.68		0.4	84.65	6.64
	2.0	90.45	5.59		2.0	87.06	6.56
三丙基乙基锡	0.2	82.31	6.58	三环己基乙基锡	0.2	82.51	4.58
	0.4	87.92	5.14		0.4	89.65	6.42
	2.0	102.75	6.77		2.0	87.14	5.68
二丁基二乙基锡	0.2	85.21	7.43	三辛基乙基锡	0.2	83.16	7.84
	0.4	82.56	8.18		0.4	88.78	6.36
	2.0	88.41	5.67		2.0	92.41	5.41
苯基三乙基锡	0.2	83.89	6.64				
	0.4	84.25	5.57				
	2.0	89.23	4.56				

合物,建议将标准溶液浓度线性范围扩大到如0.1~10.0 mg/L。如果不能满足测试需求,可以将取样的样品质量缩减,如取0.2 g或0.1 g样品进行测试。

2.5 实际样品有机锡的测定

通过对10个有机锡样品进行定性和定量研究,发现其中有2个样品检出丁基三乙基锡,检出值分别为5.68 mg/kg和10.23 mg/kg,其余8个样品未检出有机锡化合物。

3 结束语

本研究通过简单超声萃取方法,优化气相色谱-质谱条件,建立了纺织品中17种有机锡化合物的定性和定量分析方法。该方法前处

理过程简单,采用内标法定量,定量准确,并且回收率和准确度都能满足日常分析要求,适合于纺织品中有机锡化合物的检测。文中讨论的试验注意事项可为检测实验室提供技术支持,为我国纺织品的出口保驾护航。

参考文献

- [1]马彤梅,任鹏,黄理纳,等.基于GC-MS/MS法检测玩具中的20种可迁移有机锡[J].华南理工大学学报,2020,48(8):56-64.
- [2]朱凌娇,李倩,吴玲玲.有机锡化合物对生物的毒性效应的研究进展[J].四川环境,2017,36(2):161-166.
- [3]GB/T 18885—2020 生态纺织品技术要求[S].

[4]郭雪松,张卓姝.HPLC-ICP-MS法测定纺织品中五种有机锡化合物[J].印染,2019,45(24):43-46.

[5]周佳,丁友超,董绍伟,钱凯.纺织染整助剂中有机锡的测定[J].检测检验,2019(5):177-179.

[6]颜远瞻,陈秋凯,陈君荣,等.气质联用仪测定鞋类材料中的17种有机锡含量[J].纺织检测与标准,2020(6):9-13.

[7]陈璐,吴东晓,曹石森,等.基于GC-MS法检测纺织品中17种有机锡化合物[J].皮革科学与工程,2020,30(3):59-62.

[8]GB/T 20385.1—2021 纺织品 有机锡化合物的测定 第1部分:衍生化气相色谱-质谱法[S].

收稿日期 2023年7月15日