

doi:10.12301/j.issn.2095-6002.2021.04.019

文章编号:2095-6002(2021)04-0163-08

引用格式:钱冲,张梅,勾新磊,等.食品接触材料中9种有机锡的检测[J].食品科学技术学报,2021,39(4):163-170.



QIAN Chong, ZHANG Mei, GOU Xinlei, et al. Determination of 9 organotins in food contact materials[J]. Journal of Food Science and Technology, 2021,39(4):163-170.

食品接触材料中9种有机锡的检测

钱冲¹, 张梅^{1,2}, 勾新磊¹, 白云¹, 刘伟丽^{1,2}, 高峡^{1,2}, 胡光辉^{1,2,*}

(1.北京市理化分析测试中心 有机材料检测技术与质量评价北京市重点实验室,北京 100089;

2.北京市科学技术研究院 分析测试技术重点实验室,北京 100089)

摘要:建立了一种同时测定不同用途食品接触材料中有机锡的气相色谱-质谱联用分析方法,对衍生化条件和检测条件进行了优化,在现行标准 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》检测4种有机锡(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)的基础上增加至9种(新增:单丁基三氯化锡、三丁基氧化锡、乙辛基三氯化锡、四丁基锡、三环己基氯化锡),并进行了方法学验证实验。该方法在质量浓度为10~2000 μg/L线性关系良好,线性相关系数为0.9993~0.9995;方法检出限与定量限分别为5~20 μg/kg和15~71 μg/kg;方法进样精密度的RSD值为1.07%~1.82%;中间精密度良好,不同时间、不同实验人员测定结果的RSD值为1.52%~2.65%;方法耐用性测定结果的RSD值为1.51%~2.22%。研究选择了4种市售不同用途的食品接触材料,这些样品为聚氯乙烯材质或含有聚氯乙烯的塑料,如保鲜膜、保温袋内膜、餐垫、饺子冰箱收纳盒等作为研究对象,应用该方法进行检测,检测结果显示这4种食品接触材料中均不含有待测的9种有机锡成分;加标回收率和重复性良好,加标回收率为85.93%~117.39%,对应的RSD值为1.12%~1.97%。此方法灵敏度高、操作简便、结果可靠、通用性强,可用于食品接触材料中9种有机锡的同时检测。

关键词:食品接触材料;有机锡;单丁基三氯化锡;二辛基二氯化锡;四丁基锡

中图分类号: TS206.4

文献标志码: A

有机锡是一类广泛应用于工业和农业的有机金属化合物,含有一个碳锡共价键,通式为 R_nSnX_{4-n} ($n=1\sim4$),R为烷基或芳香基,X为无机或有机酸根、卤素等^[1]。有机锡作为聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)材料的热稳定剂和光稳定剂,在提供优异的加工稳定性、耐候性的同时,赋予产品极高的透明性,尽管价格较高,仍然从众多稳定剂中脱颖而出,得到广泛应用。小分子加工助剂的迁移是食品接触材料安全的风险点,从成本、环保和安全方面考虑,未来有机锡稳定剂产品的开发可向高分子量和

多成分复合的方向发展^[2]。随着新型复合材料、合金塑料、合金橡胶等产品的开发,在包装盒、盛放容器、输送管等食品接触材料方面有很大的应用空间,这增加了有机锡稳定剂成分在除PVC以外的材料中与食品接触的可能性。

有机锡属于内分泌干扰物,长期接触或摄入一定量后,会对哺乳动物的代谢系统、神经系统、免疫系统、呼吸系统和生殖系统造成损害,对肝脏、肾脏、肺、脂肪等器官和组织造成损伤^[3-5],其毒性大小与形态有关,如三丁基锡、三苯基锡的毒性要大于相应

收稿日期:2020-05-18

基金项目:北京市财政资金项目(PXM2019_178305_000009);北京市改革与发展专项项目(2019ZL0102)。

第一作者:钱冲,男,助理研究员,主要从事色谱质谱分析技术研究。

*通信作者:胡光辉,男,副研究员,主要从事食品接触材料成分分析技术研究。

的一烷基锡和二烷基锡。20 世纪 80 年代以来人们逐渐意识到了有机锡的毒性和危害,对此,各国也相继出台了相应的法律法规和标准来限制其使用^[6]。目前,关于有机锡的分析检测主要集中在纺织品、皮革制品、环境样品、食品和塑料制品等领域。在塑料制品方面,关于食品包装材料中有机锡的测定多集中在聚氯乙烯中^[7]。

目前,国内外关于有机锡的检测方法主要有气相色谱法(gas chromatography, GC)^[8]、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[9]、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)^[10]、液相色谱-质谱法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)^[11]、电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)^[12]和液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry, HPLC-ICP-MS)^[13]等。上述方法中 GC、HPLC 的灵敏度低,基质干扰大;ICP-MS 只能测定有机锡总量,不能对有机锡形态进行分析;LC-MS 和 HPLC-ICP-MS 对有机锡的分离效果不佳,且仪器昂贵,运行成本高;GC-MS 因具有灵敏度高,基质干扰小,分析速度快和运行成本低等优点,而被广泛应用于有机锡的分析检测。我国 2014 年发布的 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》中规定了 4 种有机锡的测定方法,已远不能满足产品检验检测的需要,必须建立涵盖当前大多数有机锡稳定剂成分的标准测定方法。本研究探索了不同用途食品接触材料中有机锡的测定气相色谱-质谱联用分析方法,对衍生化条件和检测条件进行了优化,同时还增加了有机锡的检测种类,在原标准 4 种:二丁基二氯化锡(dibutyltin dichloride, DBT)、三丁基氯化锡(tributyltin chloride, TBT)、二辛基二氯化锡(dioctyltin dichloride, DOT)、三苯基氯化锡(triphenyltin chloride, TPhT)的基础上增加至 9 种,新增:单丁基三氯化锡(monobutyltin trichloride, MBT)、三丁基氧化锡(tributyltin oxide, TBTO)、乙辛基三氯化锡(mono-n-octyltin trichloride, MOT)、四丁基锡(tetrabutyltin, TeBT)、三环己基氯化锡(tricyclohexyltin chloride, TCyT),增加了方法的通用性,希望能为食品接触材料中有机锡的检测提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

GCMS-TQ8040 型气相色谱-质谱联用仪,日本岛津公司;离心机,日本日立公司;XPE105 电子天平,瑞士梅特勒公司;F-72pH 计,日本堀场公司。

MBT、DBT、TBTO、TBT、MOT、TeBT、DOT、TPhT、TCyT,标准品,均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司。

四氢呋喃、甲醇、正己烷,色谱纯,美国赛默飞世尔公司;冰乙酸,色谱纯,美国阿拉丁公司;无水硫酸钠、三水合乙酸钠,分析纯,国药试剂公司;四乙基硼化钠,分析纯,美国 Strem Chemicals 公司。

实测食品接触材料的保鲜膜(PVC)、保温袋内膜(polyvinyl chloride/ethylene vinyl acetate copolymer, PVC/EVA)、餐垫(PVC)、饺子冰箱收纳盒(PVC)均购自超市。

1.2 检测条件

1.2.1 气相色谱条件

DB-5MS 型毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);进样口温度 280 ℃;进样方式为不分流进样;进样量为 1.0 μL。柱箱升温程序:初始温度 50 ℃,保持 1 min,以 10 ℃/min 升至 200 ℃,再以 20 ℃/min 升至 250 ℃,保持 5 min,再以 20 ℃/min 升至 300 ℃,保持 4 min。载气为高纯 He;柱流量为 1.0 mL/min,恒线速度控制。

1.2.2 质谱条件

离子源为电子轰击源(electron impact ion source, EI),电子能量 70 eV;离子源温度 230 ℃;质谱接口温度 300 ℃。溶剂延迟时间 6 min;扫描方式为全扫描(SCAN)模式(m/z 50 ~ 800)和分段选择离子监测(selective ion monitoring, SIM)模式, SIM 模式条件参数见表 1。

表 1 9 种有机锡质谱检测时 SIM 条件参数

Tab. 1 SIM parameters of MS detection of 9 kinds of organotins

化合物名称	采集时间/min	采集离子 m/z
MBT	8.00 ~ 10.95	179, 177, 149
DBT	10.95 ~ 12.95	207, 179, 151
TBTO/TBT	12.95 ~ 14.44	207, 177, 151
MOT/TeBT	14.44 ~ 17.50	179, 177, 291, 235
DOT	17.50 ~ 20.40	263, 261, 151
TPhT/TCyT	20.40 ~ 24.00	351, 349, 347, 233, 231, 151

1.3 溶液配制

1.3.1 标准储备溶液配制

分别准确称取 9 种有机锡标准品适量,用甲醇

配制质量浓度为1 g/L的单组分标准溶液。取上述单组分标准溶液各1 mL至同一10 mL容量瓶中,用甲醇定容至刻度,配制质量浓度为100 mg/L的混合标准储备溶液。

1.3.2 标准工作溶液配制

取混合标准储备溶液适量,用甲醇逐级稀释至质量浓度分别为10、20、50、100、200、1 000、2 000 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作溶液。

1.3.3 乙酸-乙酸钠缓冲溶液配制

精确称取136.08 g三水合乙酸钠置于烧杯中,加水至接近1 L,搅拌至完全溶解,用冰乙酸调pH值至4.75,再加水定容至1 L,配制成1 mol/L乙酸-乙酸钠缓冲溶液。

1.3.4 四乙基硼化钠溶液配制

快速称取0.2 g的四乙基硼化钠置于10 mL棕色容量瓶中,加水溶解并定容至刻度,即得质量浓度为0.02 g/mL的衍生化溶液,现用现配。

1.4 前处理方法

1.4.1 样品前处理

将样品剪成4 mm×4 mm以下的小块,混合均匀,称取0.5 g样品于50 mL离心管中加入5 mL四氢呋喃,超声处理至样品充分溶解,缓慢滴入10 mL甲醇使聚合物沉淀,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。

1.4.2 衍生化处理

取5 mL上清液于20 mL顶空瓶中,加入2.5 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液和2 mL四乙基硼化钠溶液,混匀后超声处理30 min,再准确加入1 mL正己烷,涡旋混合后静置分层,取上层有机相,加入适量无水硫酸钠脱水,上机待测。

取5 mL标准工作溶液于20 mL顶空瓶中,按照同样步骤进行衍生化处理。

1.5 方法线性范围与检出限和定量限的确定

参照《中华人民共和国药典》的四部通则中9101分析方法验证指导原则,以有机锡衍生物的定量离子峰面积为纵坐标,对应的质量浓度为横坐标建立标准曲线,进行线性回归计算,以3倍信噪比($S/N=3$)确定方法检出限,10倍信噪比($S/N=10$)确定方法定量限。

1.6 方法进样精密度的确定

采用本方法连续测定浓度为1 000 $\mu\text{g/L}$ 有机锡混合标准工作溶液6次,取有机锡衍生物定量离子

峰面积的RSD值考察方法进样精密度。

1.7 方法中间精密度的确定

按1.4.1节处理保鲜膜样品,在样品前处理过程中加入有机锡混合标准溶液,配制浓度为100 $\mu\text{g/L}$ 的保鲜膜加标样品,采用不同时间、不同实验人员12次检测结果的RSD值来考察方法中间精密度。

1.8 方法耐用性的确定

考察实验条件的波动对检测结果的影响,参照1.7节配制浓度为1 000 $\mu\text{g/L}$ 的保鲜膜加标样品,分别在初始条件、初始柱温 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、升温速率 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 、柱流量 $\pm 0.1\text{ mL/min}$ 的条件下进行检测,采用各条件下有机锡检测结果的RSD值考察方法耐用性。

1.9 实际样品的检测与方法加标回收率和重复性的确定

采用本方法对4种市售不同用途的食品接触材料进行检测,这些样品为PVC材质或含有PVC的塑料,如保鲜膜、保温袋内膜、餐垫、饺子冰箱收纳盒等。参照1.7节配制质量浓度为100、1 000、2 000 $\mu\text{g/L}$ 低、中、高浓度的保鲜膜加标样品,每个加标浓度平行配制6份来考察方法加标回收率,采用加标回收率检测结果的RSD值考察方法重复性。

2 结果与分析

2.1 衍生化条件优化

由于有机锡不易挥发,需进行衍生化将其转化为易挥发的衍生产物后再进行GC-MS分析。目前,关于有机锡衍生化的方法主要有氢化衍生法、格林试剂烷基化衍生法和四乙基硼化钠烷基化衍生法。氢化衍生法是在酸性条件下,利用氢化反应将有机锡转变为相应的氢化衍生产物,其缺点在于衍生产物稳定性差;格林试剂衍生法对反应条件要求苛刻,需在严格无水与不带活泼氢离子的非极性溶剂中进行,操作过程烦琐,会产生有害气体,而且还需分解过量的衍生化试剂后,才能进行目标物提取操作;相比之下,四乙基硼化钠衍生法衍生产物稳定,可在水溶液中直接进行,反应过程容易控制,无需分解过量的衍生试剂。因此,本方法选择四乙基硼化钠作为衍生化试剂,通过四乙基硼化钠上的乙基取代有机锡上的氯原子,生成相应的烷基锡来改善目标物的挥发性,实现GC-MS对有机锡的定性、定量分析。

2.2 检测条件优化

2.2.1 采集扫描方式

本方法采取恒线速度控制模式,采用 SCAN 模式对有机锡衍生物进行定性分析,确定其保留时间和主要碎片离子。为了降低基质效应,减小各有机锡衍生物间的相互干扰,提高检测灵敏度,本方法根据 SCAN 谱图中目标成分色谱峰的特征碎片离子,设计了分段 SIM 采集模式,将采集时间共分成了 6 段,减少同一时间段内采集的离子数量,图 1 为 9 种有机锡衍生物在分段 SIM 模式下的总离子流图。

因为 TBTO 和 TBT 的四乙基硼化钠衍生物均为三丁基乙基锡,从 TBTO 和 TBT 衍生物的 SCAN 谱图来看,二者的保留时间和质谱图完全相同,不能被分离开,因此该方法不能单独测定 TBTO 和 TBT 的含量。TBTO 和 TBT 衍生物的质谱图见图 2、图 3。

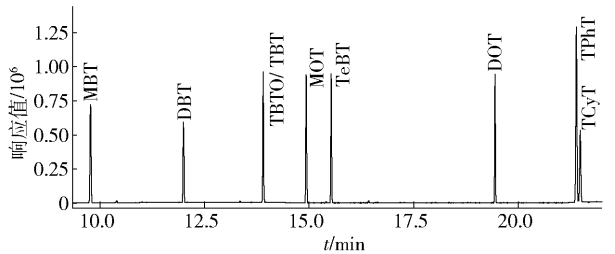


图 1 9 种有机锡衍生物 SIM 模式总离子流
Fig.1 Total ion chromatogram of 9 kinds of organotins derivatives of SIM mode

2.2.2 定性和定量离子的选择

根据各有机锡衍生物质谱图主要碎片离子的分

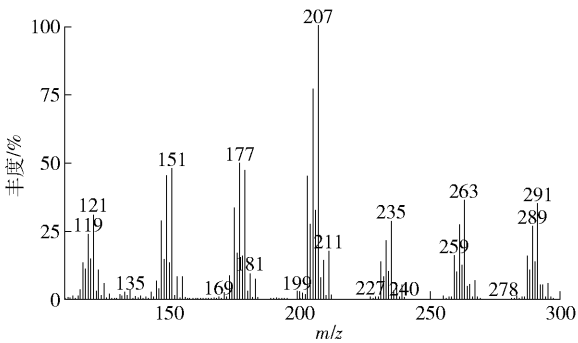


图 2 TBTO 的四乙基硼化钠衍生物质谱
Fig.2 Mass spectrogram of TBTO derivative by sodium tetraethyl boride

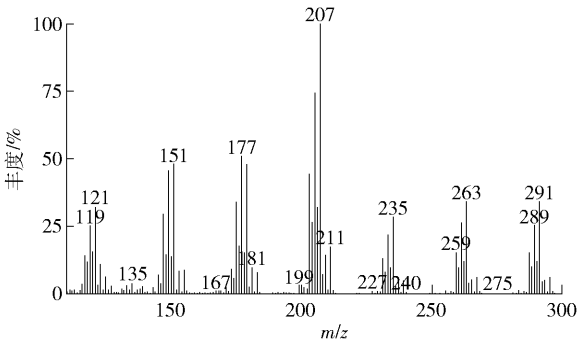


图 3 TBT 的四乙基硼化钠衍生物质谱
Fig.3 Mass spectrogram of TBT derivative by sodium tetraethyl boride

布,选择质荷比大、丰度高、干扰小的特征碎片离子作为定性、定量离子,各有机锡衍生物的定性、定量离子、丰度比及保留时间见表 2。

表 2 9 种有机锡检测方法的保留时间和定性、定量离子及丰度比

Tab.2 Retention time, qualitative ions, quantitative ions and ions abundance ratios of 9 kinds of organotins determination method

化合物名称	保留时间/min	定量离子 m/z	定性离子 m/z	定量与定性离子丰度比
MBT	9.795	179	177、149	100:79:55
DBT	12.017	207	179、151	100:93:90
TBTO/ TBT	13.923	207	177、151	100:50:46
MOT	14.955	179	177、291	100:76:41
TeBT	15.551	179	235、177	100:97:92
DOT	19.464	263	261、151	100:76:58
TPhT	21.419	351	349、347	100:75:42
TCyT	21.510	233	231、151	100:76:48

采用设定的分段 SIM 模式对标准工作溶液进行分析,结果表明,各有机锡衍生物选择离子流图峰形和响应信号强度均良好。

2.3 方法线性范围与检出限和定量限分析

以有机锡衍生物的定量离子峰面积为纵坐标,

对应的质量浓度为横坐标建立标准曲线,进行线性回归计算,以 3 倍信噪比($S/N=3$)确定方法检出限,10 倍信噪比($S/N=10$)确定方法定量限。结果见表 3,有机锡在质量浓度 10~2 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内,线性关系均良好,线性相关系数为 0.999 3~

0.999 5, 方法检出限与定量限测定结果为 5 ~ 20 μg/kg 和 15 ~ 71 μg/kg。

表 3 9 种有机锡检测方法的线性方程、线性相关系数、检出限和定量限

Tab.3 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection and quantification of 9 kinds of organotins determination method

化合物名称	线性方程	线性相关系数	检出限/(μg·kg ⁻¹)	定量限/(μg·kg ⁻¹)
MBT	y = 535. 30x - 5 759. 35	0. 999 3	5	17
DBT	y = 322. 05x - 3 507. 54	0. 999 4	20	71
TBTO/TBT	y = 360. 28x - 6335. 49	0. 999 5	20	67
MOT	y = 665. 90x - 7 085. 42	0. 999 4	5	18
TeBT	y = 418. 85x - 4 164. 95	0. 999 5	10	33
DOT	y = 548. 94x - 5 695. 62	0. 999 5	5	17
TPhT	y = 1 214. 66x - 13 758. 54	0. 999 4	5	15
TCyT	y = 518. 09x - 6 228. 94	0. 999 3	20	67

2.4 方法进样精密度分析

采用本方法连续测定浓度为 1 000 μg/L 有机锡混合标准工作溶液 6 次,取有机锡衍生物定量离子峰面积的 RSD 值考察方法进样精密度,结果见表 4,各有机锡衍生物的 RSD 值为 1. 07% ~ 1. 82%,表明本方法进样精密度良好。

表 4 9 种有机锡检测方法的进样精密度检测结果

Tab.4 Results of injection precisions of 9 kinds of organotins determination method

化合物名称	衍生物峰面积						平均值	RSD/%
	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6		
MBT	480 224	464 819	454 735	460 288	464 293	465 300	464 943	1. 82
DBT	296 245	289 326	284 539	288 852	295 781	291 794	291 090	1. 54
TBTO/ TBT	724 110	708 586	701 895	707 546	728 808	715 143	714 348	1. 45
MOT	687 813	668 640	662 271	658 442	673 778	670 727	670 278	1. 53
TeBT	444 298	432 944	430 632	426 948	438 507	434 754	434 680	1. 40
DOT	629 213	626 508	626 378	627 677	646 296	633 853	631 654	1. 22
TPhT	1 021 537	1 014 873	1 003 804	1 007 380	1 034 254	1 019 354	1 016 867	1. 07
TCyT	573 173	571 453	567 487	572 923	586 629	572 563	574 038	1. 14

2.5 方法中间精密度分析

按 1.4.1 节处理保鲜膜样品,在样品前处理过程中加入有机锡混合标准溶液,配制成浓度为 100 μg/L 的保鲜膜加标样品来考察方法中间精密度。不同时间、不同实验人员 12 次测定结果见表 5,各有机锡含量检测结果的 RSD 值为 1. 52% ~ 2. 65%,表明本方法中间精密度良好。

2.6 方法耐用性分析

考察实验条件的波动对检测结果的影响,参照 1.7 节配制质量浓度为 1 000 μg/L 的保鲜膜加标样品,分别在初始条件、初始柱温 ± 5℃、升温速率 ± 2℃/min、柱流量 ± 0. 1 mL/min 的条件下进行检测,计算各有机锡的含量。结果见表 6,各有机锡检

测结果的 RSD 值为 1. 51% ~ 2. 22%,表明本方法耐用性良好,实验条件的适当波动不会对检测结果造成太大影响。

2.7 实际样品检测结果与方法加标回收率和重复性

选择 4 种市售不同用途的食品接触材料,这些样品为 PVC 材质或含有 PVC 的塑料,如保鲜膜、保温袋内膜、餐垫、饺子冰箱收纳盒等作为研究对象,应用该方法进行检测,检测结果见表 7。检测结果显示这 4 种食品接触材料中均不含有待测的 9 种有机锡成分。参照 1.7 节配制质量浓度为 100、1 000、2 000 μg/L 低、中、高浓度的保鲜膜加标样品,每个加标浓度平行配制 6 份,采用本方法进行检测,结果见表 8。9 种有机锡的加标回收率为 85. 93% ~

表 5 9 种有机锡检测方法的中间精密度检测结果

Tab. 5 Results of intermediate precisions of 9 kinds of organotins determination method							μg/L
化合物名称	ρ(有机锡)						RSD/%
MBT	86.37	84.70	86.23	86.15	87.99	89.06	2.36
	90.64	89.64	87.17	88.25	91.88	88.93	
DBT	88.56	88.84	89.75	89.58	91.21	91.94	1.55
	88.50	90.04	88.63	90.22	92.90	90.01	
TBTO/ TBT	98.37	99.06	96.84	97.72	101.27	101.00	1.52
	97.30	99.78	97.92	99.12	99.76	100.99	
MOT	96.14	94.36	95.83	95.73	97.61	98.57	2.29
	100.28	101.51	97.89	99.91	100.54	98.94	
TeBT	98.35	97.35	98.19	97.91	100.41	101.39	2.31
	101.16	103.27	98.41	102.09	104.46	101.64	
DOT	105.43	104.84	105.56	106.51	108.99	109.67	2.65
	109.77	113.90	109.95	111.80	111.98	110.21	
TPhT	85.54	86.04	86.14	85.85	88.89	88.49	1.95
	89.31	89.16	87.64	89.34	90.86	87.54	
TCyT	107.86	107.81	108.98	110.29	112.67	112.27	1.86
	109.53	112.55	108.02	112.01	112.85	112.21	

表 6 9 种有机锡检测方法的耐用性检测结果

Tab. 6 Results of durability of 9 kinds of organotins determination method								μg/L
化合物名称	ρ(有机锡)							RSD/%
	初始条件	初始柱温	初始柱温	升温速率	升温速率	柱流量	柱流速	
		+5℃	-5℃	+2℃/min	-2℃/min	+0.1 mL/min	-0.1 mL/min	
MBT	991.74	982.22	1 023.02	1 029.02	990.79	1 006.99	1 001.72	1.73
DBT	996.06	998.89	1 033.85	1 031.73	990.78	1 013.51	994.7	1.79
TBTO/ TBT	1 991.67	2 007.91	2 075.39	2 061.19	2 006.15	2 034.62	2 019.64	1.51
MOT	994.89	992.16	1 035.69	1 026.9	1 015.96	1 014.99	1 027.22	1.63
TeBT	999.45	992.55	1 035.40	1 024.71	1 014.15	1 016.64	1 029.61	1.54
DOT	1 009.34	982.17	1 038.49	1 026.43	992.25	1 037.37	1 013.73	2.13
TPhT	1 014.16	970.05	1 028.30	1 012.24	988.16	1 016.12	1 011.01	1.96
TCyT	1 019.39	974.86	1 040.4	1 015.51	990.44	1 016.09	1 029.55	2.22

表 7 4 种市售食品接触材料中有机锡检测结果

Tab. 7 Results of organotins in 4 kinds of commercial food contact materials										μg/kg
化合物名称	保鲜膜	保温袋内膜	餐垫	饺子冰箱收纳盒	化合物名称	保鲜膜	保温袋内膜	餐垫	饺子冰箱收纳盒	
MBT	未检出	未检出	未检出	未检出	TeBT	未检出	未检出	未检出	未检出	
DBT	未检出	未检出	未检出	未检出	DOT	未检出	未检出	未检出	未检出	
TBTO/ TBT	未检出	未检出	未检出	未检出	TPhT	未检出	未检出	未检出	未检出	
MOT	未检出	未检出	未检出	未检出	TCyT	未检出	未检出	未检出	未检出	

117.39%,对应的RSD值为1.12%~1.97%,本方法加标回收率和重复性良好。

表8 9种有机锡检测方法的加标回收率和重复性

Tab. 8	Recoveries and repeatability of 9 kinds of organotins determination method						%
化合物名称	加标 100 μg/L		加标 1 000 μg/L		加标 2 000 μg/L		
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	
MBT	86.75	1.77	87.97	1.48	87.23	1.97	
DBT	89.98	1.48	90.61	1.92	90.68	1.86	
TBTO/TBT	99.04	1.80	99.35	1.68	98.63	1.54	
MOT	96.37	1.55	101.97	1.22	101.66	1.58	
TeBT	98.93	1.61	104.95	1.12	104.07	1.39	
DOT	106.83	1.89	117.39	1.52	115.33	1.29	
TPhT	86.83	1.69	87.51	1.36	85.93	1.32	
TCyT	109.98	1.94	111.01	1.43	111.13	1.45	

3 结 论

本研究建立了GC-MS同时测定食品接触材料中9种有机锡的方法,溶解沉降前处理方法使目标成分的提取更加完全,对衍生化条件和检测条件的优化提高了检测灵敏度,同时还增加了有机锡的检测种类,在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》检测4种有机锡(DBT、TBT、DOT、TPhT)的基础上增加至9种(新增:MBT、TBTO、MOT、TeBT、TCyT),大大增加了方法的通用性。本研究对该方法进行了多项方法学验证,各验证项目均取得了满意的结果;对4种市售不同用途的食品接触材料(保鲜膜、保温袋内膜、餐垫、饺子冰箱收纳盒)进行了检测,均未检出9种有机锡成分。该方法灵敏度高、操作简便、结果可靠、通用性强,可用于食品接触材料中9种有机锡的同时检测,有利于在检验检测实验室推广使用。

参考文献:

[1] CHRISTOPHER F, DAVID R, ANNE M E, et al. A review of strategies for the detection and remediation of organotin pollution[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2018, 48(1): 77-118.

[2] 薛梦瑶. 有机锡及硬脂酸钙、镁和锌对PVC热稳定性的影响[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2019.

XUE M Y. Effect of organotin and calcium stearate, magnesium stearate and zinc stearate on thermal stability of PVC [D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2019.

[3] CAROLINA M L B, FERNANDA M F, JONES B G. Organotin compounds toxicity: focus on kidney[J]. Frontiers in Endocrinology, 2018, 9: 256-262.

[4] FERRAZ D I, FREITAS-LIMA L C, GRACELI J B, et al. Organotins in neuronal damage, brain function, and behavior: a short review[J]. Frontiers in Endocrinology, 2018, 8: 366.

[5] NUNES-SILVA A, DITZ D, SANTANA H S, et al. The pollutant organotins leads to respiratory disease by inflammation: a mini-review[J]. Frontiers in Endocrinology, 2018, 8: 369.

[6] 姜士磊, 许菲菲, 洪灯, 等. GC-MS法检测塑料玩具中可迁移有机锡化合物[J]. 分析测试技术与仪器, 2015, 21(4): 244-249.

JIANG S L, XU F F, HONG D, et al. Determination of the migration of organotin compounds in plastic toys by GC-MS[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2015, 21(4): 244-249.

[7] 李英, 李彬, 刘丽, 等. 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[J]. 色谱, 2009, 27(1): 69-73.

LI Y, LI B, LIU L, et al. Simultaneous determination of ten organotin compounds in polyvinyl chloride plastics using gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2009, 27(1): 69-73.

[8] OTIS E, PETER K, ANNE P V, et al. The determination of pesticidal and non-pesticidal organotin compounds in water matrices by in situ ethylation and gas chromatography with pulsed flame photometric detection[J]. Microchemical Journal, 2009, 92(2): 155-164.

[9] GAO J M, CHEN X L, SUN X Q, et al. Occurrence of organotins in the aquatic environment during an operating cycle of the three gorges reservoir, China[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2018, 25(2): 1731-1741.

[10] 邓爱华, 庞晋山, 彭晓俊, 等. 高效液相色谱-氢化物发生原子荧光法同时测定塑料制品中的3种有机锡[J]. 分析测试学报, 2014, 33(8): 928-933.

DENG A H, PANG J S, PENG X J, et al. Simultaneous determination of three organotin compounds in plastic products by high performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2014, 33(8): 928-933.

[11] 毛雪金, 程丽华, 万益群. 液相色谱-串联质谱法测定紫菜中三种三取代有机锡化合物[J]. 分析科学学报, 2014, 30(4): 462-466.

MAO X J, CHENG L H, WAN Y Q. Determination of trimethyltin, triphenyltin and tributyltin in seaweed by

- liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Science, 2014, 30(4): 462–466.
- [12] 林殷, 王新豫, 董英, 等. 电感耦合等离子体质谱法快速测定消费品中有机锡[J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(5): 613–615.
- LIN Y, WANG X Y, DONG Y, et al. ICP-MS rapid determination of organotin in consumer goods [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2015, 51(5): 613–615.
- [13] 冷桃花, 陈贵宇, 段文锋, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子质谱法分析水产品中有机锡的形态[J]. 分析化学, 2015, 43(4): 558–563.
- LENG T H, CHEN G Y, DUAN W F, et al. Speciation analysis of organotins in aquatic products by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(4): 558–563.

Determination of 9 Organotins in Food Contact Materials

QIAN Chong¹, ZHANG Mei^{1,2}, GOU Xinlei¹, BAI Yun¹, LIU Weili^{1,2}, GAO Xia^{1,2}, HU Guanghui^{1,2,*}

(1. Beijing Key Laboratory of Organic Materials Testing Technology and Quality Evaluation,

Beijing Center for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China;

2. Key Laboratory of Analysis and Testing Technology, Beijing Academy of Science and Technology, Beijing 100089, China)

Abstract: An analytical method for simultaneous determination of organotins in food contact materials with different uses by gas chromatography-mass spectrometry was established. The derivatization conditions and detection conditions were optimized and the detection types of organotins were also extended. On the basis of 4 kinds of organotins detection (dibutyltin dichloride, tributyltin chloride, dioctyltin dichloride and triphenyltin chloride) of the current standard of SN/T 3938—2014 “food contact materials-polymers-determination of the organotin compounds-gas chromatography-mass spectrometry”, the detection types of organotins increased to 9 kinds (added: monobutyltin trichloride, tributyltin oxide, mono-n-octyltin trichloride, tetrabutyltin and tricyclohexyltin chloride), and the methodology validation experiments were completed. The good linear relationships were obtained with correlation coefficients of 0.999 3–0.999 5 in the range of 10–2 000 µg/L. The limits of detection and quantitation were 5–20 µg/kg and 15–71 µg/kg, respectively. The injection precisions were 1.07%–1.82%. The intermediate precisions were good, and the relative standard deviation (RSD) of the results detected by different laboratory technicians in different times were 1.52%–2.65%. The RSD of the detection results of durability were 1.51%–2.22%. In this study, 4 kinds of food contact materials with different uses were bought from the market and detected. These samples were made of PVC or plastic containing PVC, such as plastic wrap, heat preservation bag lining, place mat, and refrigerator storage box for dumplings, etc. The results showed that no organotins were detected in these 4 kinds of food contact materials. The recoveries and repeatability were good, the recoveries were 85.93%–117.39%, and the corresponding RSD were 1.12%–1.97%. The established method was highly sensitive, simple, reliable, and versatile, which could be applicable for the simultaneous detection of 9 kinds of organotins in food contact materials.

Keywords: food contact materials; organotins; monobutyltin trichloride; dioctyltin dichloride; tetrabutyltin

(责任编辑:李 宁)