

LC-MS/MS法对食品包材中6种有机锡的分析

Analysis of Six Organotin Compounds in Food package Material by LC-MS/MS

吴海军, 赵祥龙, 李立军, 郭立海
Wu Haijun, Zhao Xianglong, Li Lijun, Guo Lihai

SCIEX中国应用支持中心 广州
SCIEX China, Guangzhou

Key Words: Triple Quad™ 4500, Food package material, Organotin

引言

聚氯乙烯 (PVC) 类食品包装材料在日常生活中随处可见, 如超市的塑料袋、用于微波炉加热的塑料, 外买的塑料包装等。有害物质迁移至食品中, 是影响食品安全的重要因素之一。有机锡化合物作为稳定剂、杀虫剂、杀菌剂、防腐剂、防火剂和防污剂, 广泛应用于工业、农业、化工等领域。在制造PVC塑料时, 为了使塑料的稳定性更好, 延迟老化, 加入有机锡化合物作为热稳定剂使用。有机锡化合物的通式为 R_nSnX_{4-n} , 其中R代表甲基、正丁基、正辛基和苯基等, $n = 1-4$, X为Cl、O等。有机锡是国际公认的持久性有毒污染物, 导致神经系统、免疫系统受损, 其中三取代有机锡化合物毒性最强。

有机锡检测的难点和挑战:

1. 常用的GC或GC-MS方法分析有机锡, 前处理必须衍生化, 有机锡转化为挥发性化合物, 处理过程复杂, 且常常回收率不稳定, 灵敏度差。
2. 常用ICP-MS方法分析有机锡, 只能检测原子态的锡, 不能区分有机态锡还是无机态锡, 常易出现假阳性现象。

本文实验方案技术特点和优势:

1. LC-MS/MS方法, 样品前处理无需衍生化, 使用阳离子固相萃取前处理技术, 富集能力强, 净化效果好;

2. Analyst® 1.7软件采集分析时间短、灵敏度高, 使用编程离子化程序抗污染及基质干扰能力强, 7.5 min完成一次检测 (见图1);
3. 浓度范围为0.5-50 $\mu\text{g/L}$, 具有良好的线性相关性, r 均大于0.99, 此实验方法灵敏度高, 大大减少了前处理工作时间;

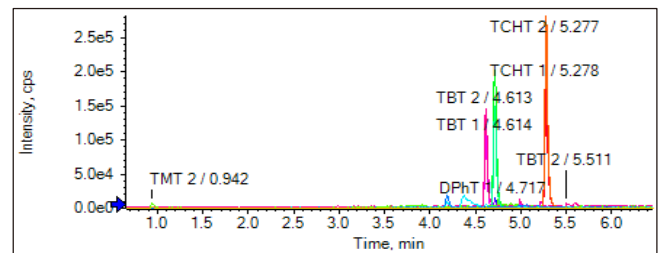


图1. 浓度为1 ng/mL的6种有机锡XIC图。

实验方法

1. 液相方法:

流动相A: 5 mM甲酸铵, 0.1%甲酸水

流动相B: 5 mM甲酸铵, 0.1%甲酸甲醇

色谱柱: Phenomenex Kinetex Biphenyl (100 × 2.1mm, 2.6 μm)

流速: 0.3 mL/min;

柱温: 40 °C;

进样量: 10 μL ;

洗脱程序: 梯度洗脱;

2. 质谱方法:

Triple Quad™ 4500离子源参数如表1:

表 1. 正离子模式：ESI+，Scheduled Ionization：0.5 min to 6.5 min

Parameter	Setting
Curtain Gas (CUR)	35
IonSpray Voltage(IS)	5500
Ion Source Gas 1(GS1)	55
Ion Source Gas 2 (GS2)	55
Temperature (TEM)	550

表2. 6种有机锡的质谱参数。

中文	Name	Q1	Q3	DP	CE
二氯二苯基锡	DPhT 1	319	275	130	22
	DPhT 2	319	197	130	33
一氯三丁基锡	TBT 1	291.1	235	60	11
	TBT 2	291	179	60	19
一氯三环基锡	TCHT 1	369.2	287.1	70	17
	TCHT 2	369.2	205	70	25
一氯三甲基锡	TMT 1	165	149.9	64	16
	TMT 2	165	134.9	64	26
一氯三苯基锡	TPhT 1	351	196.8	80	36
	TPhT 2	351	119.9	80	65
一氯三丙基锡	TPT 1	249.1	165	54	10
	TPT 2	249.1	207	54	17

3. 样品前处理

参照GB/T 23296.1-2009中迁移实验条件及食品模拟物的规定实验，将食品模拟物采用MCX固相萃取柱直接富集净化，洗脱，浓缩后，再含0.1%甲酸甲醇水（10+90）复溶定容，使用液相质谱定性定量分析。

结果与讨论

1. 线性范围

6种有机锡在浓度为0.5-50 μg/L范围线性良好（ $r > 0.99$ ），保证不同浓度水平样品的准确定量（见图2）。

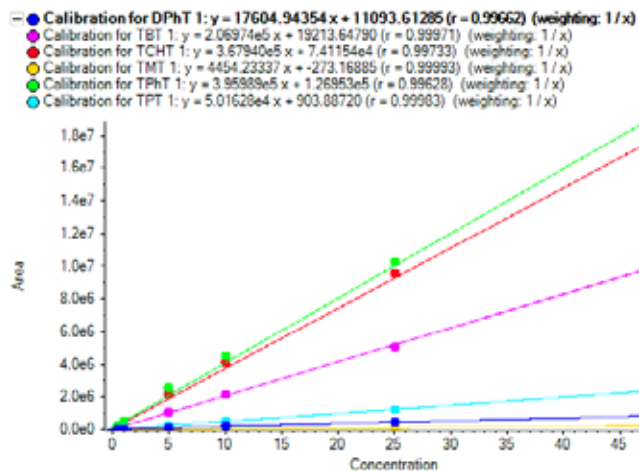


图2. 6种有机锡的工作曲线。

2. 定量限

浓度为1.0 μg/L的6种有机锡化合物的色谱图（见图3），高于SN/T 3938-2014的定量下限10 μg/L。满足国内外标准的要求，同时，样本无需衍生化，减少前处理衍生的误差，节约时间成本。

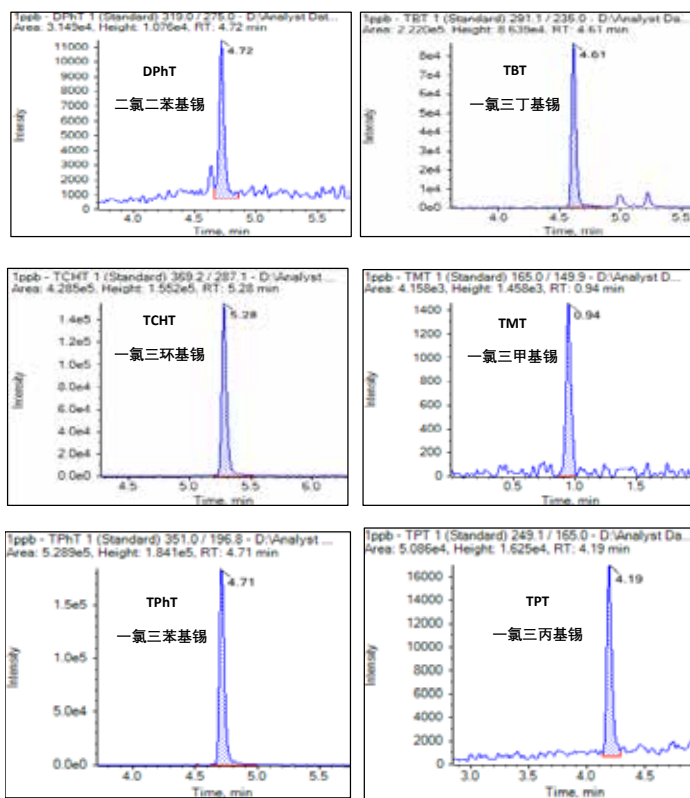


图3. 浓度为1.0 ng/mL的6种有机锡色谱图。

3. 加标回收与重复性

低中高加标量浓度为1 ng/L、10 ng/L、50 ng/L，实验结果表明在80.3-109.7%之间，相对标准偏差在3.2%以内。

表3. 6种有机锡高中低添加实验。

化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (n=6, RSD%)		
		水	10%乙醇	3%乙酸
DPhT	1	85.3(3.1)	91.7(1.2)	89.7(1.4)
	10	91.5(2.1)	101.8(2.2)	109.7(2.7)
	50	105.3(2.5)	89.5(2.6)	99.5(1.9)
TBT	1	80.3(2.0)	88.1(2.7)	94.7(3.2)
	10	88.6(3.5)	90.7(1.9)	89.1(2.2)
	50	85.6(1.1)	100.4(1.2)	99.7(2.3)
TCHT	1	95.3(2.3)	94.5(2.6)	89.5(1.2)
	10	81.2(2.1)	99.7(2.2)	82.4(3.1)
	50	99.1(1.5)	92.8(2.4)	102.6(2.2)
TMT	1	104.5(2.8)	100.7(1.2)	99.3(2.4)
	10	97.6(2.1)	90.3(2.8)	88.2(1.6)
	50	100.7(1.9)	108.5(1.7)	93.7(2.5)
TPhT	1	96.3(2.7)	89.6(2.2)	104.4(3.0)
	10	95.6(1.8)	90.7(2.1)	84.9(2.7)
	50	101.3(2.4)	98.1(1.8)	89.1(3.2)
TPT	1	82.3(2.9)	93.7(2.8)	96.8(1.8)
	10	98.4(1.5)	88.5(2.2)	92.7(1.4)
	50	105.6(2.6)	99.7(2.6)	102.5(1.2)

总结:

1. 本实验基于SCIEX Triple Quad™ 4500质谱系统，建立了LC-MS/MS方法分析食品包材中的6种有机锡；结果表明本实验方法分析速度快、检测灵敏度高、定量分析准确。
2. 在Analyst® 1.7软件，使用可编程离子化程序抗污染及基质干扰能力强，7.5 min完成一次检测。无需衍生化，降低前处理衍生化耗时长，不稳定等带来的误差，大大提高结果的准确性。
3. 本实验方法远远满足国标SN/T 3938-2014的最低检出限，因此，本实验方法在食品包材、环境水、皮革、电子塑料等方面中有机锡检测有着重要的参考意义。

参考文献

- [1] Magi E, Liscio C, Carro MD. Multivariate optimization approach for the analysis of butyltin compounds in mussel tissues by gas chromatography - mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1210(1):99 - 107.
- [2] Yu ZH, Jing M, Wang G, et al. Speciation analysis of organotin compounds in shellfish by hyphenated technique of high performance liquid Chromatography - Inductively coupled plasma mass spectrometry[J] Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(8):1035 - 1039.

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。

获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅 <https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。

本文提及的商标和/或注册商标的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在英国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。AB SCIEX™ 商标经许可使用。

© 2019 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-10662-ZH-A



SCIEX中国公司

北京分公司
地址：北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话：010-5808 1388
传真：010-5808 1390

上海公司及中国区应用支持中心
地址：上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话：021-2419 7200
传真：021-2419 7333

广州分公司
地址：广州市天河区珠江江西路15号
珠江城1907室
电话：020-8510 0200
传真：020-3876 0835

全国免费垂询电话：800 820 3488, 400 821 3897 网址：sciex.com.cn 官方微信：ABSciex-China