

解决方案|纸张中三丁基锡含量测定

三丁基锡 (tributyltin TBT) 是一种重要的有机锡化合物 , 因其特有的理化性质可用作木材防腐剂、船体涂料的防污剂 , 纺织业、工业水系统、木浆和纸张系统以及啤酒厂的抑菌剂 , 大量实验研究表明 TBT 会对人体及动物造成危害 , 主要包括神经毒性、免疫毒性、肝毒性和生殖毒性等。

纸张作为我们日常生活中常用物品之一 , 其质量的好坏直接关系到人类健康 , 因此 , 纸张中是否含有三丁基锡及其含量测定至关重要。本文利用 GC-MS 法建立了测定纸张中三丁基锡含量的方法 , 实验结果表明 , 该方法操作简单、结果准确 , 适用于纸张制造业工艺中的质量控制及监管。

实验部分

1 设备与试剂

GC-MS 3200 型气质联用仪 ,

氯化三丁基锡 (TBTCI) 标准品 (纯度 98%) ;

四乙基硼酸钠 (纯度 $\geq$ 98%) ;

冰乙酸 ;

无水乙酸钠 ;

盐酸 (优级纯) ;

四氢呋喃；

甲醇（色谱纯）；

正己烷（色谱纯）；

PH 计校准溶液；

试剂用水等。

分析条件

色谱条件：Equity-5 (30m×0.25mm×0.25μm)石英毛细管柱，恒流模式，

柱流量:1 mL/min，不分流进样，进样量：2μL，吹扫流量：3mL/min，进样

口 :275℃ ,柱温 :50℃保持 1min ,然后以 20℃/min 升至 280℃, 保持 1min。

质谱条件：EI 源，电子能量 70eV，离子源:200℃，接口 280℃，扫描方式：

全扫描定性，扫描范围：90u~350u，溶剂峰时间：8min，电子倍增器高压：

1700V；采集时间：8min-14min，扫描周期：0.35s；

选择离子扫描定量，SIM 扫描监测离子：m/z

151,177,179,205,207,263,289,291。

试剂和标液配制

盐酸溶液的配制

取 3 个 100mL 容量瓶,先加入少量的水，用移液枪分别移取 0.58mL、

1.16mL、16.58mL 浓盐酸 (37%) 于 100mL 容量瓶中,加水定容至刻度,摇匀,盐酸溶液的浓度分别为 0.07mol/L、0.14 mol/L、2 mol/L。

乙酸盐缓冲溶液配制

用分析天平称取约 10.0g 乙酸钠溶于 250 mL 水中,转移至 500 mL 容量瓶中,然后加入 1.2 mL 冰乙酸,用水定容至刻度,充分摇匀备用。

衍生化试剂配制

称取 1g 四乙基硼酸钠于 5mL 容量瓶中,用四氢呋喃定容至刻度,充分摇匀即配制成 20%四乙基硼酸钠衍生化试剂溶液。

三丁基锡阳离子标准溶液

用分析天平准确称取 0.1297g 氯化三丁基锡标准品于 100mL 容量瓶中,用少量甲醇溶解后,再用甲醇定容至刻度并充分摇匀,即得到三丁基锡阳离子浓度为 1156mg/L 标准储备溶液。准确移取 216 μ L 标准储备溶液于 25mL 容量瓶中,用甲醇定容后摇匀即为 10mg/L 标准工作溶液 I。再准确移取 250 μ L 10mg/L 标准工作溶液 I 于 10mL 容量瓶中,用甲醇定容后摇匀,即为 0.25 mg/L 标准工作溶液 II。

校准溶液衍生化

取 6 个 20mL 顶空瓶,向每个瓶中加入 5mL 0.07mol/L 盐酸溶液,用移液枪向每个瓶中分别加入 0.02mL、0.1mL、0.2mL、0.4mL 10mg/L 三丁基锡标准工作溶液 I,及 0.1mL、0.4mL 0.25 mg/L 标准工作溶液 II;然后依次加入 5mL 乙酸盐缓冲溶液,0.05mL 20%四乙基硼酸钠衍生化试剂和 2mL 正己烷,立即密封;将混合液置于涡旋混合器上涡旋混合 2min,涡旋混合两次后静置过夜,两相完全分离,将有机相正己烷层转移至 2mL 小样

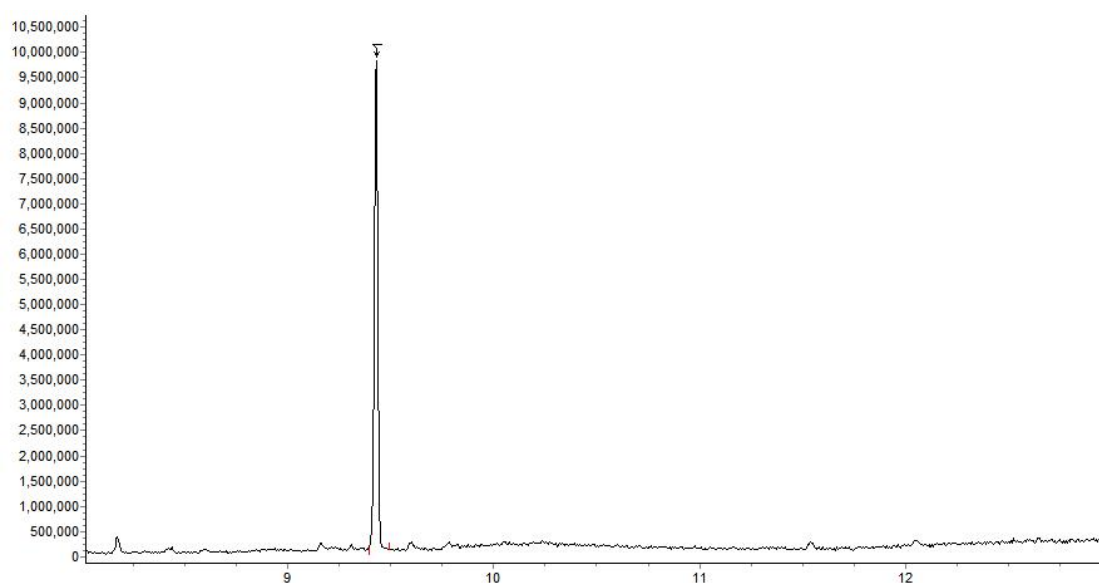
品瓶中待上机分析。

样品处理

用剪刀将纸张样品剪成约 6mm×6mm 小块，准确称取 0.4g 样品于 50mL 塑料管中，加入 10 mL 水，再加入 10mL 0.14 mol/L 盐酸溶液，于涡旋混合器上混合后，用 PH 计测定溶液的 PH 值(约 1.25) 控制 PH 值在 1.10-1.30 范围内，然后置于烘箱中在 37℃下加热 120min；加热期间可以涡旋混合几次。加热完成后静置过夜，滤纸过滤后准确移取 5mL 过滤后的迁移溶液，置于 20mL 顶空瓶中，依次向迁移溶液中加入 5mL 乙酸盐缓冲溶液，0.05mL 20%四乙基硼酸钠衍生化试剂和 2mL 正己烷，用压盖钳立即密封顶空瓶，置于涡旋混合器上充分涡旋混合后，静置分层，将有机相正己烷层转移至 2mL 小样品瓶中待上机分析。

实验结果

标样、样品谱图



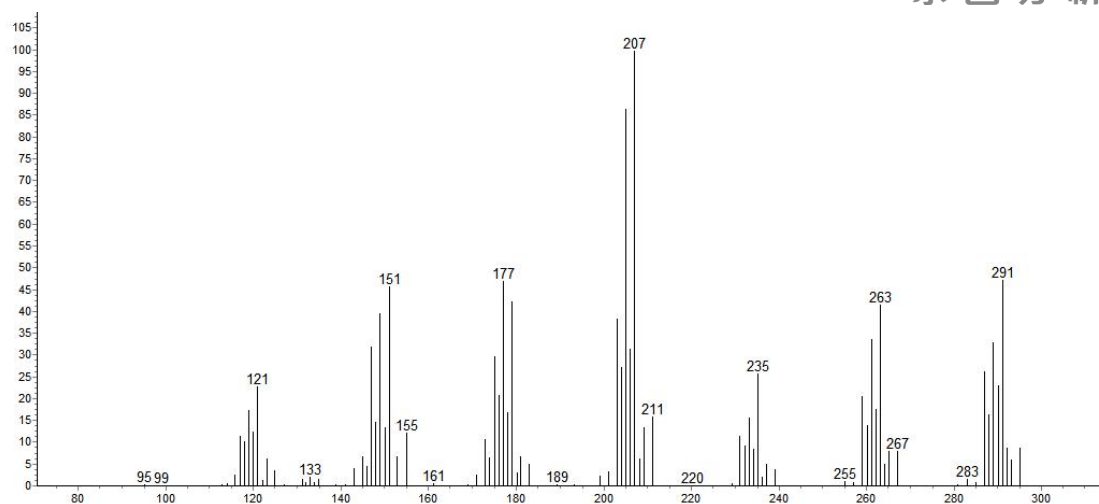


图 1 三丁基锡标样衍生物全扫描色谱图及其质谱图

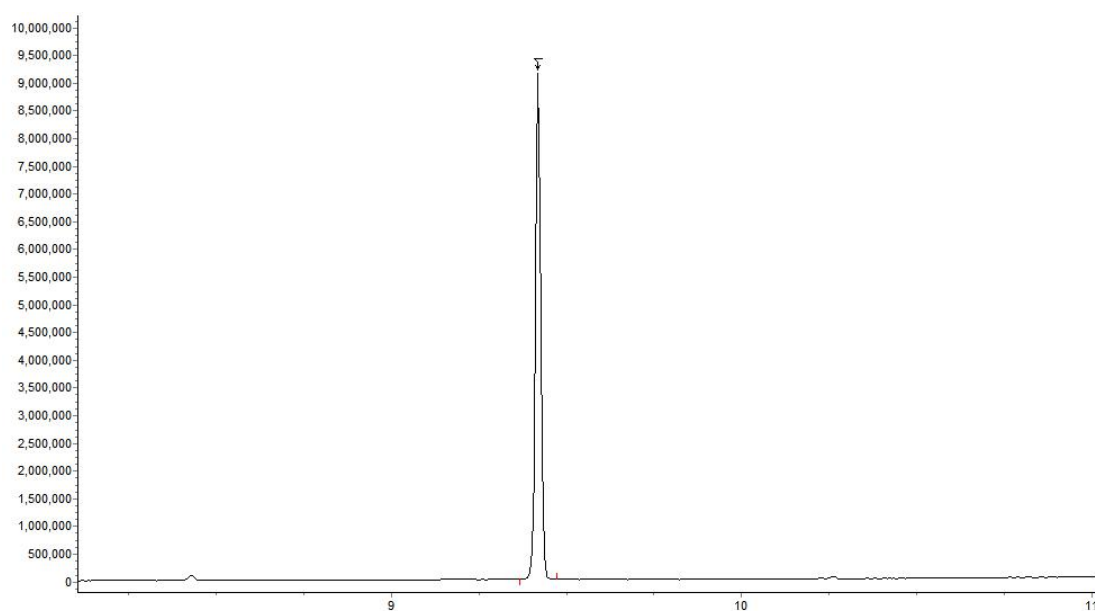


图 2 三丁基锡标样衍生物选择离子扫描色谱图

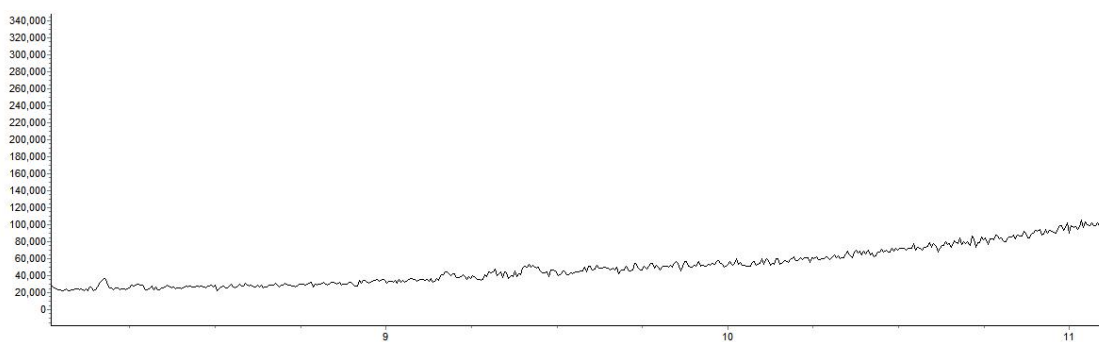


图 3 2 号纸张样品选择离子扫描色谱图

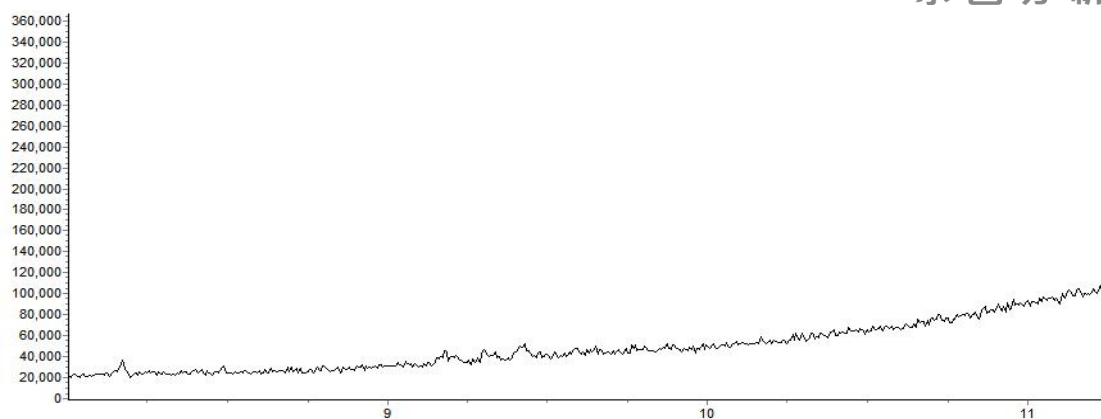


图 4 1号纸张样品选择离子扫描色谱图

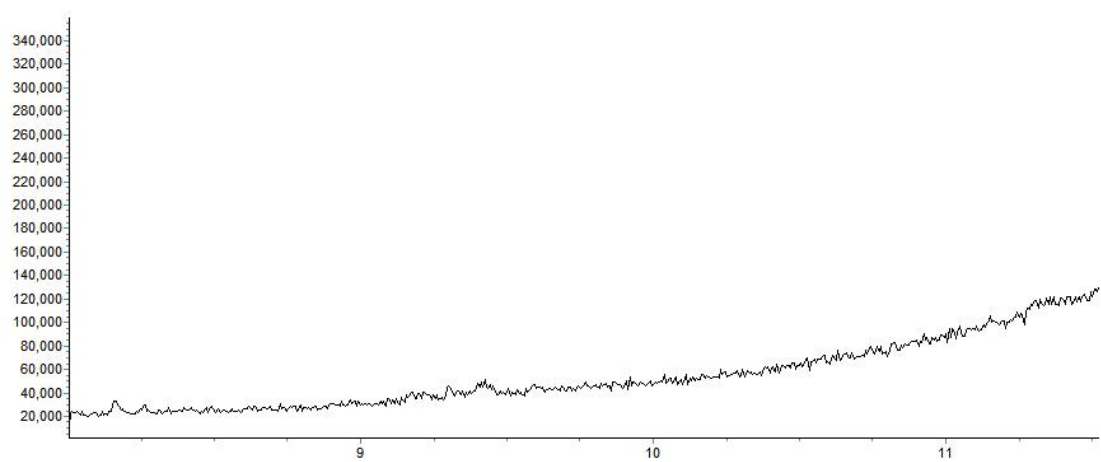
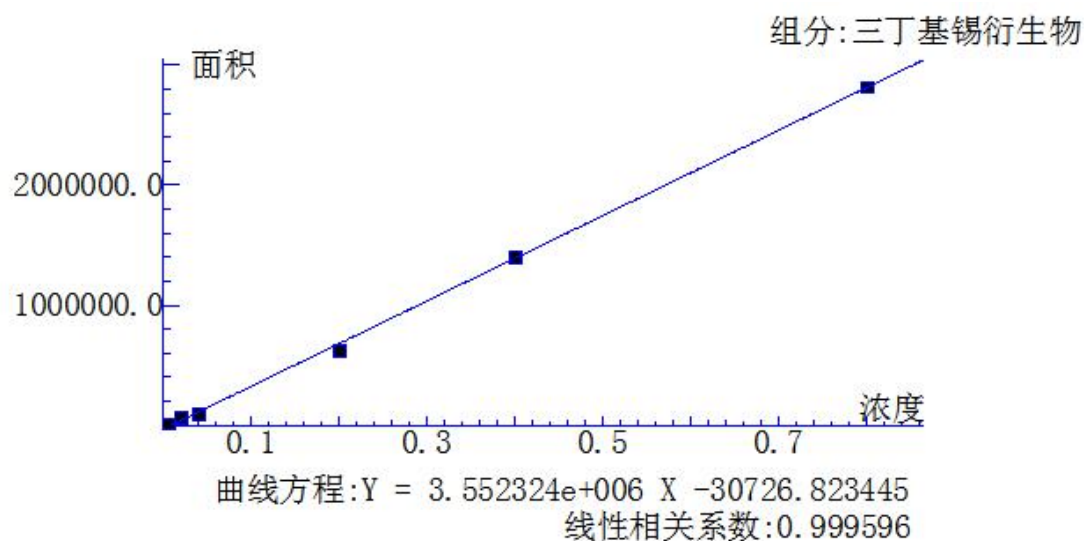


图 5 3号纸张样品选择离子扫描色谱图

校准曲线



检测结果

表 1 纸张样品中三丁基锡测定结果

序号	化合物名称	保留时间 min	1 号样	2 号样	3 号样
1	三丁基锡 (TBT)	9.41	ND	ND	ND

注: ND 表示未检出。

实验总结

三丁基锡为有机锡,有毒。本文通过对样品前处理优化、色谱条件及质谱条件的优化选择建立了利用 GC-MS 测定纸张中三丁基锡含量的方法,其标准曲线线性可达 0.9996。通过对客户样品的分析,得到满意的结果。该方法操作简单、结果准确,可供纸张生产及质量控制部门人员参考。