

使用三重四极杆 GC-MS/MS 系统测定 饮料中的 17 种有机锡化合物

应用简报

作者

Wenwen Wang、Zhe Cao

安捷伦科技有限公司

中国北京

朝阳区

望京北路 3 号

邮编：100102

摘要

目前已建立了一种使用气相色谱-三重四极杆质谱 (GC-MS/MS) 测定饮料中的 17 种有机锡化合物的方法。样品先经 NaBEt_4 进行衍生化，然后再用正己烷进行液液萃取。使用 MRM 模式进行数据采集，并采用外标法进行定量。对所有衍生化合物绘制校准曲线，大多数化合物的浓度范围为 0.001 mg/L 到 0.200 mg/L。样品在前处理过程中被浓缩了 10 倍，因此方法的工作曲线有效范围为 0.0001 mg/L 到 0.0200 mg/L，所有化合物校准曲线的相关系数均高于 0.995。对两个加标浓度为 0.001 mg/L 和 0.005 mg/L 的萃取液平行测定三次以确定加标回收率。大多数有机锡化合物的回收率平均值在 70.0% 和 120.0% 之间，相对标准偏差低于 10.0%。本方法简单、快速、灵敏度高，可用于饮料中多种痕量有机锡化合物的定性和定量分析。



Agilent Technologies

前言

有机锡化合物 (OTC) 广泛用作聚合物稳定剂、杀虫剂和农药。小船和大船的涂层材料中含有极高浓度的 OTC。它们能够防止甲壳类生物附着船体。OTC 已确定为内分泌干扰物 (EDC)，其可通过食物链进入人体而给人类健康带来负面影响。

目前已在海水、沉积物、纺织品和人的尿液中发现 OTC 的存在。但很少有关于食品中 OTC 的研究报道。这些化合物可通过 GC-PFPD、GC/MS（单四极杆）、ICPMS 或者 LC-ICPMS 进行分析。在中国，应按照国家标准方法 GB 5009.215-2008 对食品中的 OTC 进行测定。此方法推荐使用 GC-PFPD，根据目标化合物不同，校准下限一般在 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。我们需要一种测定方法，不仅能够将有机锡化合物在不同饮料样品中的校准下限降至 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （样品中），而且还能覆盖更宽的化合物种类（如文所示）。在达到这一性能指标的基础上，我们希望样品量不超过 10 mL（或与之相当），并且只需小号的玻璃器皿便可轻松完成前处理流程，试剂使用量也要尽可能最少。

本研究使用 Agilent 7000 系列 GC-MS/MS 开发了一种精密、快速且可靠的方法，可有效测定饮料中的 17 种 OTC。总共对 11 种饮料进行了测试，以确定它们是否含有其中一种有机锡化合物。

实验部分

样品和试剂

- 样品：啤酒、碳酸软饮料、能量饮料以及含有代谢类兴奋剂的饮料
- 醋酸盐缓冲液：82 g/L 醋酸钠溶于水中，用醋酸将溶液的 pH 调节到 4.5
- 衍生化试剂：2 g NaBEt₄ 溶解于 10 mL 乙醇中 此溶液应当现配
- 乙醇、正己烷、甲醇均为色谱纯

标样和衍生化方法

标样

标样为 1000 ppm (1 mg/mL) 的甲醇溶液，然后进一步稀释成所需要的浓度。

衍生化方法

向 1 mL 标准溶液中加入 1 mL 醋酸盐缓冲液和 50 μL 衍生化试剂。振摇溶液后静置 30 分钟，待其反应。向溶液中加入 5 mL 水，用 1 mL 正己烷萃取衍生化合物。将混合物涡旋 10 秒，静待两相分离。将上清液（非极性正己烷层）转移至自动进样器样品瓶中待测。

样品前处理

量取 10 mL 饮料于样品瓶中，加入 5.0 mL 甲醇，在超声波浴中混匀/脱气 10 min。

向此样品溶液中加入 2 mL 醋酸盐缓冲液和 200 μL 衍生化试剂。振摇溶液静置 30 min，待其反应。

用 1 mL 正己烷萃取衍生化合物。涡旋 30 s，静待两相分层。

转移上清液（非极性正己烷层）并过滤至自动进样器的样品瓶中待测。（针头式过滤器，0.2 μm ，部件号 5190-5088）

色谱参数

气相色谱系统	Agilent 7890A GC
色谱柱	Agilent HP-5 MS UI 毛细管色谱柱，30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm (部件号 19091S-433UI)
柱温箱升温程序	50 °C 保持 1.5 min，以 10 °C/min 升到 300 °C，保持 1 min
载气	氦气
流速	1.1 mL/min
进样口温度	280 °C
进样量	2 μL
进样模式	不分流，1 min 后开启吹扫

质谱参数

质谱系统	Agilent 7000B MS/MS
离子源	EI
离子化电压	70 eV
离子源温度	230 °C
接口温度	280 °C
碰撞气体	氮气, 1.50 mL/min
淬灭气体	氦气, 2.25 mL/min
溶剂延迟	2.0 min

MRM 参数见表 1。

表 1. 17 种有机锡化合物衍生物的保留时间和 MRM 参数

序号	化合物名称	RT (t/min)	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	碰撞能量 (eV)
1	三甲基锡*	2.72	165	135	15
			163	133	15
2	二甲基锡*	3.86	179	151	5
			151	135	10
3	一甲基锡*	5.35	193	165	5
			165	137	5
4	一丁基锡*	9.45	179	151	5
			179	123	10
5	三丙基锡*	10.38	193	151	5
			193	123	10
6	四丙基锡*	11.35	207**	165	5
			207**	123	10
7	二丁基锡*	11.66	179	151	5
			263	207	5
8	一苯基锡*	12.92	255	199	15
			255	277	5
9	一庚基锡*	13.29	179	151	5
			179	123	10
10	三丁基锡*	13.54	291	179	10
			207**	123	15
11	一辛基锡*	14.49	179	151	5
			179	123	10
12	四丁基锡*	15.16	235	179	5
			291	179	10
13	二苯基锡*	17.78	303	275	5
			303	197	15
14	二庚基锡*	18.00	249	151	5
			249	123	15
15	二辛基锡*	19.83	263	151	5
			263	123	15
16	三环己基锡*	21.80	351	197	20
			349	195	20
17	三苯基锡*	21.80	233	151	5
			233	123	15

* 经过 NaBEt₄ 衍生化的有机锡化合物

** 虽然 207 *m/z* 和 5% 固定相色谱柱的柱流失碎片产生相同的信号，但在离子对模式下，其可以产生高信号和低噪声

结果与讨论

色谱分离效果

22分钟完成气相色谱分析，17种化合物中有15种实现了基线分离。虽然本方法不能将最后两种OTC分离，但MRM模式下通过7000B GC/MS/MS可以将两种共流出的化合物的碎片离子实现基线分离。色谱分离结果如图1所示，化物流出顺序和保留时间见表1。

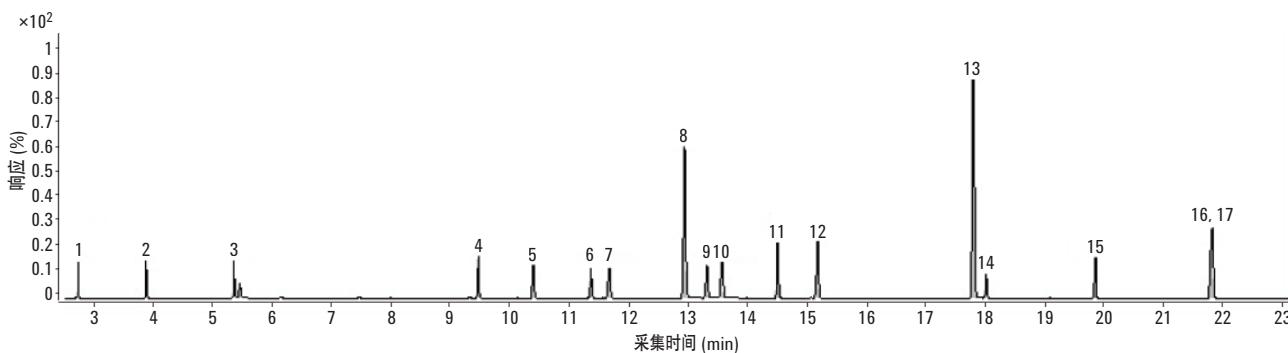


图1. 17种有机锡标准混合物经 NaBEt_4 衍生化后的 GC-MS/MS 谱图

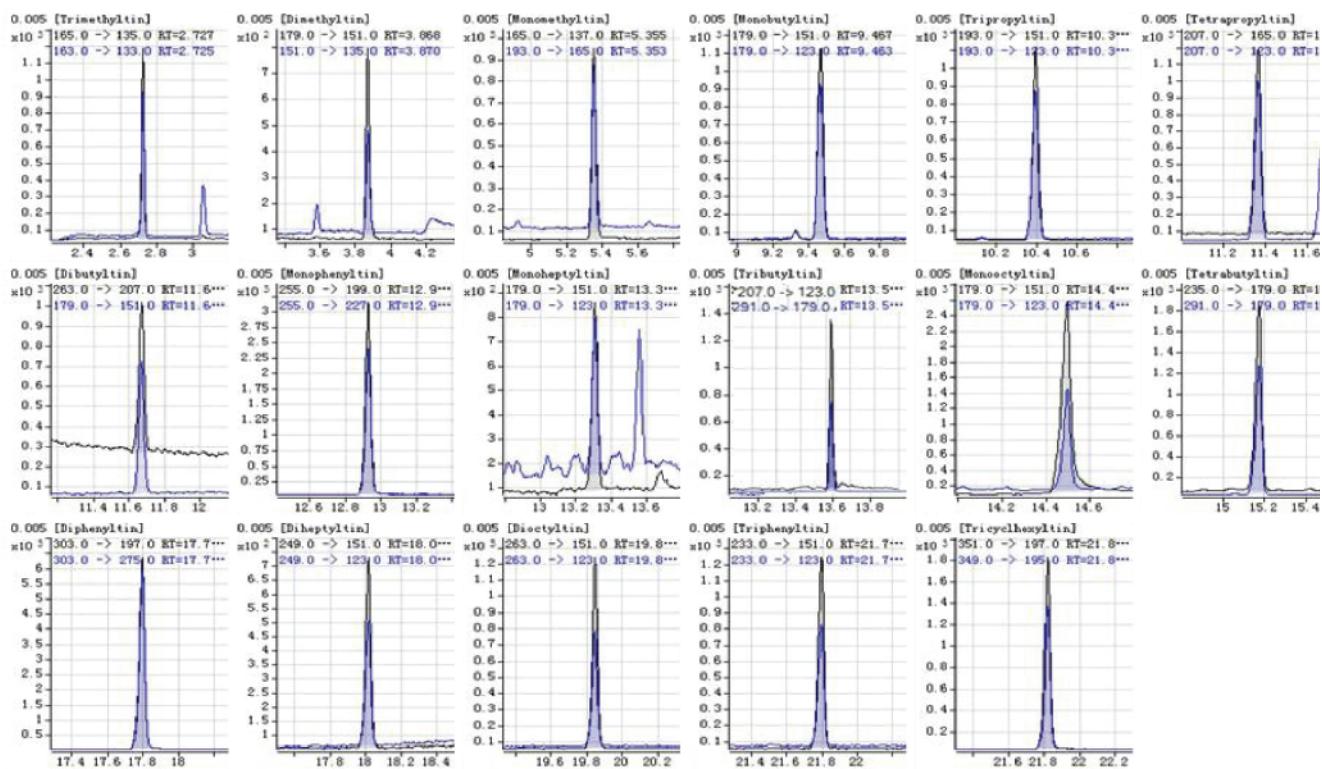


图2. 17种有机锡标准混合物经 NaBEt_4 ($5.0 \mu\text{g/L}$) 衍生化后的 MRM 谱图

校准曲线、线性拟合和回收率结果

大多数OTC的校准曲线范围在 $1.0\text{--}200.0 \mu\text{g/L}$ ($1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0, 100.0, 200.0 \mu\text{g/L}$, 共7个点)之间, 结果见表2所示。17种有机锡标准混合物经过 NaBEt_4 ($5.0 \mu\text{g/L}$)衍生化后的MRM色谱图见图2所示。

分别向样品中加入 0.01 mg/L 和 0.05 mg/L 的正己烷标准溶液，相应地在样品中的浓度分别为 0.001 mg/L 和 0.005 mg/L，平行测定此溶液三次，测定精密度和加标回收率。大多数有机锡化合物的 RSD 在 10% 以内，回收率在 70–120% 之间。结果见表 2 所示。

11 种饮料的分析结果

按上述方法测定 11 种饮料中的 17 种 OTC。在其中一个样品中检测到二甲基锡和一丁基锡，浓度分别为 0.27 μg/L 和 0.39 μg/L。

表 2. 17 种有机锡化合物的线性范围、 R^2 、回收率和 RSD

序号	化合物名称	线性范围 (μg/L)	R^2	0.001 mg/L (n = 3)		0.005 mg/L (n = 3)	
				回收率 %	% RSD	回收率 %	% RSD
1	三甲基锡 (TMT)*	0.001–0.200	0.999	87.3	6.7	119.5	10.6
2	二甲基锡 (DMT)*	0.001–0.100	0.997	136.3	5.1	136.8	2.4
3	一甲基锡 (MMT)*	0.001–0.100	0.999	113.0	7.0	116.8	5.5
4	一丁基锡 (MBT)*	0.001–0.200	0.999	133.6	6.5	135.7	2.8
5	三丙基锡 (TPhT)*	0.001–0.200	0.996	104.9	4.7	114.3	2.4
6	四丙基锡 (TrPhT)*	0.001–0.200	0.996	71.0	3.5	87.7	6.1
7	二丁基锡 (DBT)*	0.001–0.200	0.999	108.9	3.2	114.9	2.4
8	一苯基锡 (MPHt)*	0.001–0.200	0.998	115.4	4.6	118.0	1.7
9	一庚基锡 (MHT)*	0.001–0.200	0.999	116.2	9.4	114.4	9.0
10	三丁基锡 (TBT)*	0.001–0.200	0.999	117.9	7.8	112.1	8.9
11	一辛基锡 (MOcT)*	0.001–0.200	0.997	129.4	3.8	112.8	8.1
12	四丁基锡 (TeBT)*	0.001–0.200	0.998	63.4	8.2	77.9	11.3
13	二苯基锡 (DPhT)*	0.001–0.200	0.998	76.0	6.5	83.7	1.8
14	二庚基锡 (DHT)*	0.001–0.200	0.999	102.1	5.6	96.7	2.3
15	二辛基锡 (DOct)*	0.001–0.200	0.999	67.5	6.3	75.5	0.8
16	三环己基锡 (TCyT)*	0.001–0.200	0.998	107.4	6.1	99.8	2.2
17	三苯基锡 (TPhT)*	0.001–0.200	0.999	82.2	7.5	82.4	3.4

结论

Agilent 7000 系列 GC-MS/MS 系统在 MRM 模式下可以消除大多数背景干扰，具有良好的选择性。研究表明，应用此分析系统可对各种饮料中的 17 种有机锡化合物进行有效测定。

参考文献

1. Wang Xiuping, et al. "Development of an analytical method for organotin compounds in fortified flour samples using microwave assisted extraction and normal-phase HPLC with UV detection [J]" . *Journal of Chromatography B*, 2006, **843**: 268-274
2. H. Julien, et al. "Analytical advances in butyl-,phenyl- and octyltin speciation analysis in soil by GC-PFPD [J]" *Talanta*, 2008, **75**: 486-493
3. Y. Mino, et al. "Determination of organotin in human breast milk by gas chromatography with flame photometric detection[J]" *Journal of Health*, 2008, **54**(2): 224-228
4. F. David、P. Sandra、P.I. Wylie, "Improving the Analysis of Organotin Compounds Using Retention Time Locked Methods and Retention Time Databases" (使用保留时间锁定方法和保留时间数据库改进有机锡化合物的分析方法) ,
安捷伦出版物 5988-9256EN

更多信息

有关我们的产品与服务的详细信息, 请访问我们的网站

www.agilent.com/chem/cn

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦不对本文可能存在的错误或由于提供、展示或使用本文所造成的间接损失承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司, 2014
2014 年 4 月 15 日, 中国印刷
5991-4434CHCN



Agilent Technologies