



使用 Agilent 7000 系列 GC/QQQ 测定玩具材料中的有机锡化合物， 符合欧洲玩具安全最新协调标准 EN 71-3:2013+A1:2014 若干元素 迁移的要求

应用简报

材料检测与研究

作者

冯爽¹，于文杰²

1 安捷伦科技（中国）有限公司

2 深圳出入境检验检疫局玩具检测技术中心

摘要

由于人们对玩具安全性的日益关注，欧盟颁布了新的玩具安全指令 2009/48/EC，其中规定了若干元素的迁移限值，旨在保障消费者特别是青少年的使用安全。本应用介绍了使用 Agilent 7000 系列 GC/QQQ 分析迁移溶液中有机锡化合物的方法，本方法具有极好的选择性和灵敏度，三类玩具材料样品的加标分析结果也显示了良好的重现性和回收率。

前言

有机锡化合物是锡和碳元素直接结合所形成的金属有机化合物，主要用作催化剂、稳定剂。由于有机锡还具有抗菌性，其在玩具制造中也被用作抗菌剂和防霉剂。有机锡化合物都有很强的生物毒性，三取代体最易被生物体吸收，也可以部分降解成二取代体和一取代体¹。由于有机锡化合物对生物和环境的毒害性，甚至可以影响儿童的正常生长，各国都有相应的法令禁止和限制有机锡化合物的使用。

欧盟玩具安全指令 (2009/48/EC) 通过最大程度地减少儿童接触潜在有害或有毒的玩具产品来确保儿童的安全²。2015 年 3 月 13 日欧盟发布了关于 EN 71-1:2014、EN 71-3:2013+A1:2014、EN 71-14:2014 正式成为新玩具指令 (2009/48/EC) 协调标准的官方公告，旧版本标准将于 2016 年 2 月 29 日正式被取代³。



Agilent Technologies

其中，新标准 EN 71-3:2013+A1:2014 玩具安全第三部分：若干种元素的迁移，为以下类别的玩具物料订立了若干种元素的迁移规定：

- 第一类：干、脆、粉末状或柔软的玩具物料
- 第二类：液体或粘性玩具物料
- 第三类：可被刮掉的玩具物料

该新标准为玩具物料及其它玩具部件中的多种元素订立了具体的迁移规定及测试方法，包括铝、锑、砷、钡、硼、镉、三价铬、六价铬、钴、铜、铅、锰、汞、镍、硒、锶、锡、有机锡及锌。锡和有机锡针对不同的玩具种类有

各自的迁移限值（见表 1），其中最严格的限值是针对第二类玩具材料（液体产品最可能被误吞食）中有机锡化合物的总量不得超过 200 ppb⁴。EN 71-3 规定的样品制备方法中样品的最终稀释倍数是 20，而目前规定中列明的有机锡化合物总共有 11 种，因此对样品中单一有机锡化合物的检测限需要达到 1 ppb 以下，为满足这一规定就需要一种高灵敏度的方法用于有机锡化合物的检测。

本应用介绍了使用 Agilent 7000 系列三重四极杆气质联用系统 (GC/QQQ) 测定三类玩具材料中低含量有机锡化合物的方法，其中 7000 GC/QQQ 通过 MRM 模式为有机锡化合物的检测提供了很好的灵敏度和选择性，通过对三类玩具材料样品的加标分析也显示了该方法良好的重现性和回收率。

表 1. 玩具材料分类及锡和有机锡的迁移限值

玩具材料	第 1 类	第 2 类	第 3 类
绘画的涂料，清漆，漆料，印刷油墨，聚合物，泡沫和类似涂料			√
聚合物和类似材料，包括层压板，不论是否有纺织品加固，但不包括其它纺织品			√
纸和纸板			√
纺织品，无论是天然的还是合成的			√
玻璃，陶瓷，金属材料			√
无论是否着色的其它材料			√
压缩的颜料片，会留下痕迹的材料或玩具中以固体形式存在的类似材料	√		
柔韧的模型材料，包括造型粘土和石膏	√		
液体颜料，包括指画油漆，清漆，漆料，钢笔中的液体油墨，以及在玩具中以液体形式存在的类似材料		√	
胶棒		√	
玩具材料中的迁移限值 (mg/kg)			
锡	15000	3750	180000
有机锡	0.9	0.2	12

实验部分

试剂

表 2 中的有机锡氯化物标准品购于位于德国 Augsburg 的 Dr Ehrenstorfer 公司，其中氘代三丁基氯化锡、氘代四丁基锡和氘代三苯基氯化锡被用作内标。甲醇、正己烷为色谱纯级，购自德国默克 (MERCK)。盐酸、乙酸钠、冰醋酸、四乙基硼化钠购自上海安谱 (ANPEL)。超纯水为 Millipore Milli-Q 超纯水系统现制备的高纯去离子水。

仪器

本实验使用 Agilent 7890B 气相色谱系统和 7000 系列三重四极杆气质联用系统，配置分流/不分流进样口和 Agilent 7693A 自动液体进样器。

溶液配置

储备液 A：根据表 2 称取定量的有机锡氯化物，精确到 0.1 mg，到 100 mL 容量瓶中，用甲醇溶解后并定容至 100 mL，制备 1000 mg/L 有机锡原液。4 °C 储存暗处可保存一年。

工作液 B*：用甲醇稀释储备液 A 100 倍，制备 10 mg/L 有机锡工作溶液。

* 如果方法需要更低的检测下限，需制备 1 mg/L 的工作溶液 B 代替。

内标储备液 C：称取 100 mg 的氘代三丁基氯化锡、100 mg 氘代四丁基锡和 100 mg 的氘代三苯基氯化锡，精确到 0.1 mg，到 100 mL 容量瓶中，用甲醇溶解后并定容至 100 mL，制备 1000 mg/L 内标储备液。4 °C 暗处储存可保存一年。

内标工作溶液 D：移取 0.2 mL 内标储备液 C 于 100 mL 容量瓶中，用甲醇定容到刻度，制备 2 mg/L 内标工作溶液。

盐酸溶液：取 5.8 mL 37% 盐酸和 250 mL 水到 500 mL 容量瓶中，加水定容到刻度，制备 0.07±0.005 mol/L 盐酸溶液。

醋酸盐缓冲液：称取 16.6 g 乙酸钠用 250 mL 水溶解于 500 mL 容量瓶中，加入 1.2 mL 冰醋酸调节 pH 到 5.4，加水定容到刻度。

2% 四乙基硼化钠溶液：称取 200 mg 四乙基硼化钠到 10 mL 容量瓶中，加水定容到刻度。该溶液不稳定，需临用现配。

表 2. 有机锡氯化物称重关系，相当于 100 mg 有机锡取代基（转换为三丁基锡）的浓度

有机锡氯化物 (OTCl _x)	CAS 编号	称重量 (mg)	有机锡氯化物分子量	取代基分子量	权重因子*	相对分子量
二甲基二氯化锡	753-73-1	75.8	219.7	148.7	0.677	1.948
甲基三氯化锡	993-16-8	82.8	240.1	133.7	0.557	2.169
二正丙基二氯化锡	867-36-7	95.1	275.8	204.9	0.743	1.416
三氯化丁基锡	1118-46-3	97.4	282.2	175.8	0.623	1.650
二丁基二氯化锡	683-18-1	104.7	303.6	232.7	0.767	1.245
三丁基氯化锡	1461-22-9	112.2	325.2	289.7	0.891	1.000
正辛基三氯化锡	3091-25-6	116.6	338.1	231.7	0.686	1.250
二正辛基二氯化锡	3542-36-7	143.4	415.6	344.7	0.830	0.840
四丁基锡	1461-25-2	119.6	346.7	346.7	1.000	0.835
二苯基二氯化锡	1135-99-5	118.6	343.6	272.7	0.794	1.063
三苯基氯化锡	639-58-7	132.9	385.2	349.7	0.908	0.829

* 权重因子 = 摩尔质量 (有机锡取代基) / 摩尔质量 (有机锡氯化物)

样品迁移过程

样品迁移溶液制备过程参照标准 EN 71-3:2013+A1:2014, 模仿当儿童误吞玩具材料后胃液消化的情况。

玩具材料样品粉碎后 (尺寸 < 6 mm), 精确称量 100 mg 以上样品于样品瓶中。加入 37 °C 预热的 0.07 mol/L 盐酸溶液浸泡, 盐酸溶液加入量相当于样品质量的 50 倍, 再用 2 mol/L 盐酸溶液调节 pH 值至 1.2±0.1, 在 37±2 °C 避光震荡 1 小时, 静置 1 小时, 用 0.45 µm 滤膜过滤、分离样品溶液中的固体物质, 得迁移溶液待用⁵。

衍生化过程

移取 5 mL 上述迁移溶液到一个 22 mL 玻璃试管中, 加入 0.1 mL 内标溶液 D 并用 5 mL 醋酸盐缓冲液将 pH 调节至 4.7, 加入 0.5 mL 2% 四乙基硼化钠溶液和 2 mL 正己烷, 将混合液涡旋振荡 30 分钟, 并静置分层, 取正己烷层用 GC/QQQ 进行分析。

校准曲线

取 7 个 22 mL 玻璃试管, 各加入 5.0 mL 0.07 mol/L 盐酸溶液, 分别加入 0 µL、20 µL、50 µL、100 µL、0.2 mL、0.5 mL 和 1.5 mL 工作溶液 B, 加入 0.1 mL 内标工作溶液 D, 用 5 mL 醋酸盐缓冲液将 pH 调节至 4.7 后, 加入 0.5 mL 2% 四乙基硼化钠溶液和 2 mL 正己烷, 将混合液涡旋振荡 30 分钟, 并静置分层, 取正己烷层用 GC/QQQ 进行分析。

气相色谱条件

色谱柱:	Agilent HP-5ms 超高惰性毛细管柱, 30 m × 0.25 mm, 0.25 µm, 部件号 19091S-433UI
进样体积:	1 µL
进样方式:	脉冲不分流, 25 Psi 直至 0.75 min
进口温度:	275 °C
载气:	氦气, 恒定流速, 1.0 mL /min
柱温箱升温程序:	50 °C 保持 1 min, 20 °C/min 升至 280 °C, 保持 1 min
后运行:	300 °C 保持 2 min

质谱条件

溶剂延迟:	3 min
离子源温度:	250 °C
四极杆温度:	150 °C
接口温度:	280 °C
电子倍增管增益因子:	5
质谱模式:	MRM, 参数见表 3

表 3. 11 种有机锡化合物和内标的保留时间和 MRM 参数

序号	化合物	保留时间 (min)	MRM 定量离子对	MRM 定性离子对	碰撞能量
内标 1	氘代三丁基锡	8.652	217.0 -> 125.0	318.0 -> 190.0	20, 15
1	二甲基锡	3.566	179.0 -> 151.0	151.0 -> 135.1	5, 10
2	甲基锡	4.497	193.0 -> 165.0	165.0 -> 135.0	5, 20
3	二正丙基锡	6.630	235.0 -> 151.0	193.0 -> 151.0	10, 5
4	丁基锡	6.697	235.0 -> 151.0	235.0 -> 179.0	10, 5
5	二丁基锡	7.815	179.0 -> 151.0	263.0 -> 151.0	5, 10
6	三丁基锡	8.767	207.0 -> 123.0	291.0 -> 179.0	15, 10
内标 2	氘代四丁基锡	9.432	318.0 -> 190.0	254.0 -> 126.0	10, 15
7	正辛基锡	9.255	179.0 -> 151.0	291.0 -> 179.0	5, 5
8	四丁基锡	9.573	291.0 -> 179.0	291.0 -> 123.0	10, 25
9	二苯基锡	10.984	301.0 -> 273.0	195.0 -> 118.0	10, 15
内标 3	氘代三苯基锡	13.021	366.0 -> 202.0	366.0 -> 120.0	20, 30
10	二正辛基锡	11.944	263.0 -> 151.0	263.0 -> 123.0	5, 20
11	三苯基锡	13.060	351.0 -> 197.0	351.0 -> 120.0	30, 30

结果与讨论

选择性和灵敏度

7000 GC/QQQ 的 MRM 模式可以去除基质的干扰, 提高方法的选择性。如图 1 所示为浓度 1.0 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液中 11 种有机锡化合物的 MRM 离子色谱图, 与相同浓度的一级 SIM 离子色谱图 (图 2) 相比, MRM 的定性离子干扰更小, 定性结果更加准确。

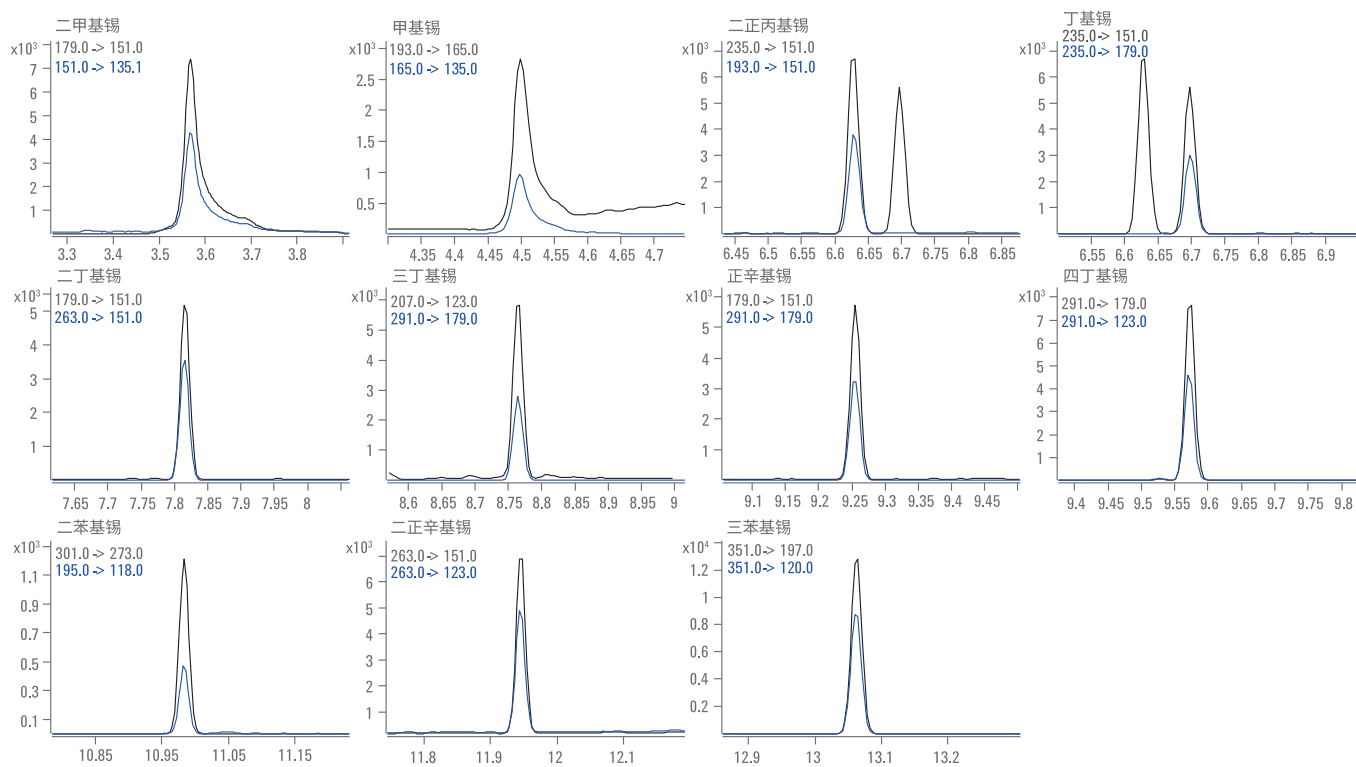


图 1. 1.0 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液中 11 种有机锡化合物的 MRM 离子色谱图

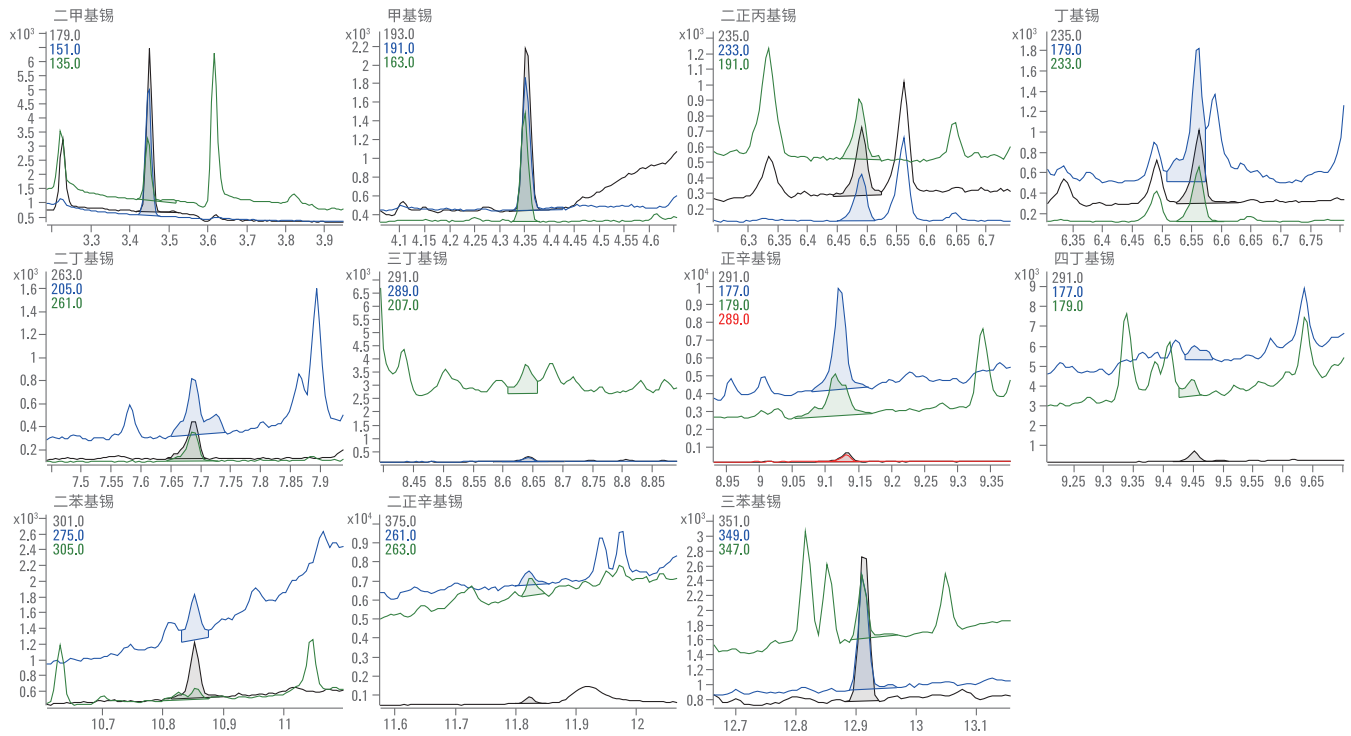


图 2. 1.0 µg/L 混合标准溶液中 11 种有机锡化合物的一级 SIM 离子色谱图

7000 GC/QQQ 还表现出超高的灵敏度，如表 4 所示为最低浓度点混合标准溶液中 11 种有机锡化合物的峰-峰信噪比及仪器检测限（由最低浓度的 3 倍信噪比计算）。对于所有的有机锡化合物，仪器的检测限均低于 0.08 µg/L，远低于 EN 71-3 对第二类样品 1.0 µg/L 的限值要求。

表 4. 最低浓度点混合标准溶液中 11 种有机锡化合物的信噪比和仪器检测限

化合物	最低浓度 (µg/L)	信噪比 (峰-峰)	仪器检测限 (µg/L)
二甲基锡	1.88	996	0.006
甲基锡	1.33	54	0.074
二正丙基锡	1.86	297	0.019
丁基锡	1.73	476	0.011
二丁基锡	1.57	172	0.027
三丁基锡	1.56	92	0.051
正辛基锡	1.25	101	0.037
四丁基锡	1.75	329	0.016
二苯基锡	1.38	1273	0.003
二正辛基锡	1.06	54	0.059
三苯基锡	1.32	480	0.008

校准曲线和重复性

从表 5 中可见，在校准曲线范围 1.0-200 µg/L 之间，11 种有机锡化合物的线性相关性优异，相关系数 R^2 均大于 0.995。

表 5. 有机锡化合物的线性结果

化合物名称	线性范围 (µg/L)	相关系数 (R^2)
二甲基锡	1-282	0.9950
甲基锡	1-200	0.9970
二正丙基锡	2-279	0.9997
丁基锡	2-259	0.9996
二丁基锡	2-236	0.9996
三丁基锡	2-234	0.9996
正辛基锡	1-187	0.9997
四丁基锡	2-262	0.9998
二苯基锡	1-206	0.9983
二正辛基锡	1-159	0.9982
三苯基锡	1-198	0.9998

六个校准级别的混合标准溶液重复进样七次，所得分析结果的相对标准偏差见表 6。大多数化合物的相对标准偏差都在 5% 以下，包括在最低浓度点 (1.0 $\mu\text{g/L}$) 都能表现出非常满意的重复性。图 3 为在最低浓度点连续进样七针所得 MRM 离子叠加色谱图。

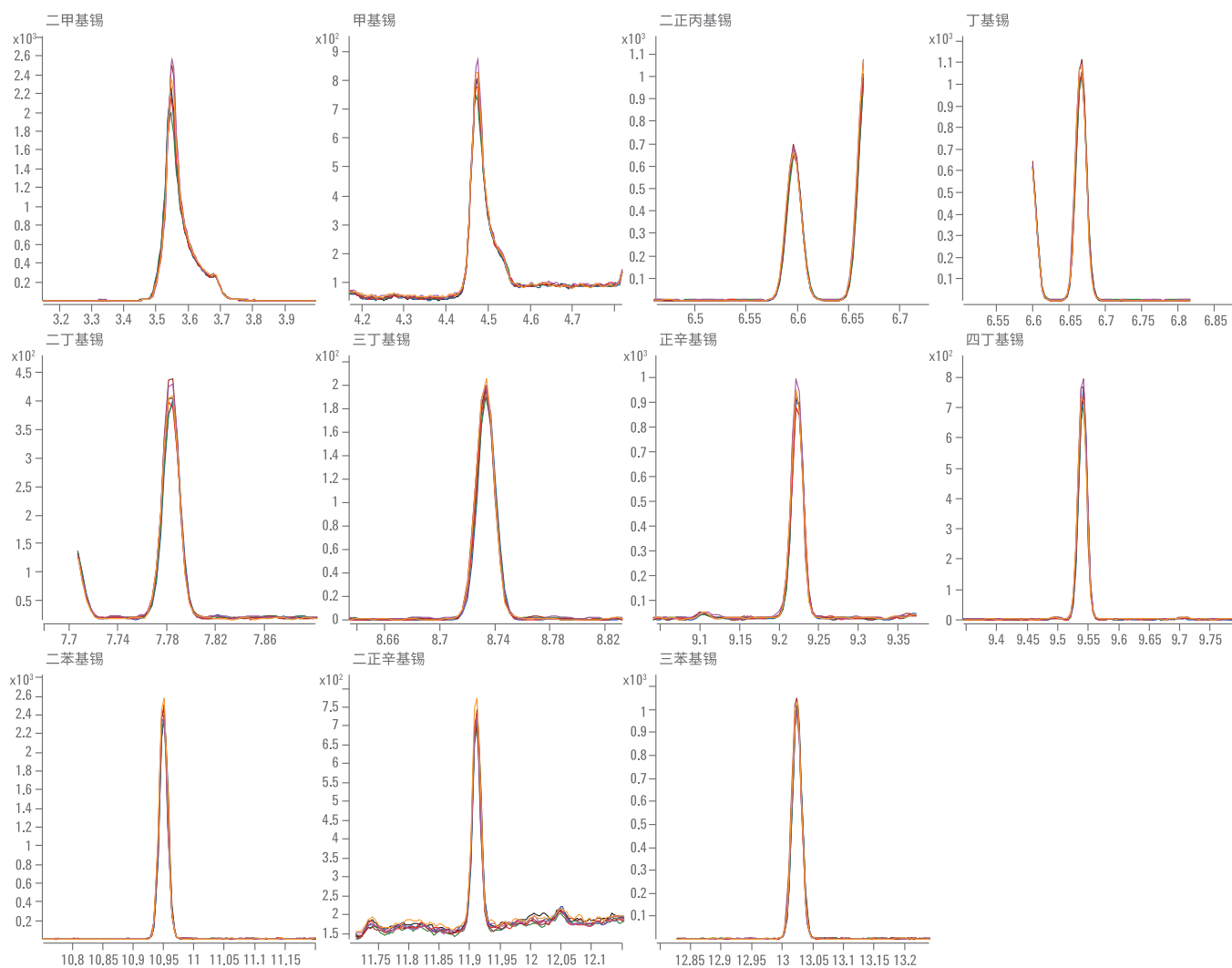


图 3. 最低浓度点的有机锡化合物混合标准溶液连续进样七针所得 MRM 离子叠加色谱图

表 6. 六个校准级别的混合标准溶液的重复性 RSD% 结果 (n = 7)

化合物	浓度 1 (~1.5 µg/L)	浓度 2 (~6.0 µg/L)	浓度 3 (~15 µg/L)	浓度 4 (~30 µg/L)	浓度 5 (~75 µg/L)	浓度 6 (~225 µg/L)
二甲基锡	4.52	3.26	3.06	2.10	2.15	2.12
甲基锡	2.47	1.15	0.64	1.05	3.07	0.85
二正丙基锡	2.12	3.55	1.36	5.10	2.42	4.43
丁基锡	2.99	3.16	1.16	4.55	2.28	3.90
二丁基锡	3.78	3.02	1.26	5.78	5.55	5.40
三丁基锡	2.60	4.52	2.67	4.62	2.69	4.11
正辛基锡	4.15	3.56	2.03	4.56	1.28	5.25
四丁基锡	4.23	2.97	3.52	2.98	0.99	3.32
二苯基锡	3.40	2.47	2.00	0.63	1.29	4.28
二正辛基锡	4.64	3.28	0.64	0.80	1.36	4.86
三苯基锡	2.75	4.71	1.73	2.26	3.08	5.60

玩具材料样品分析：加标回收和重复性测试

本实验分析了 EN 71-3 中最有代表性的三类玩具样品，每个类别选取了两个不同的玩具材料：第一类，蜡笔和橡皮泥；第二类，泡泡液和水彩；第三类，软塑胶和布。所有样品根据文中所述前处理方法进行样品制备和加标，然后使用 GC/QQQ 进行分析。

有机锡化合物的加标回收实验使用的是迁移溶液。第一类和第三类玩具样品的两个加标浓度是 20.0 µg/L 和 40.0 µg/L。第二类玩具样品中的三个加标浓度分别是 4.0 µg/L、20.0 µg/L 和 40.0 µg/L。第二类样品迁移溶液的最低加标浓度 4.0 µg/L 和第一类及第三类样品的 20.0 µg/L 对应于 EN 71-3 所规定的玩具材料中迁移元素的限量值（第二类为 0.2 mg/kg，第一类及第三类为 0.9 mg/kg）。图 4-6 分别为三类玩具代表样品最低加标浓度点的 MRM 离子色谱图。

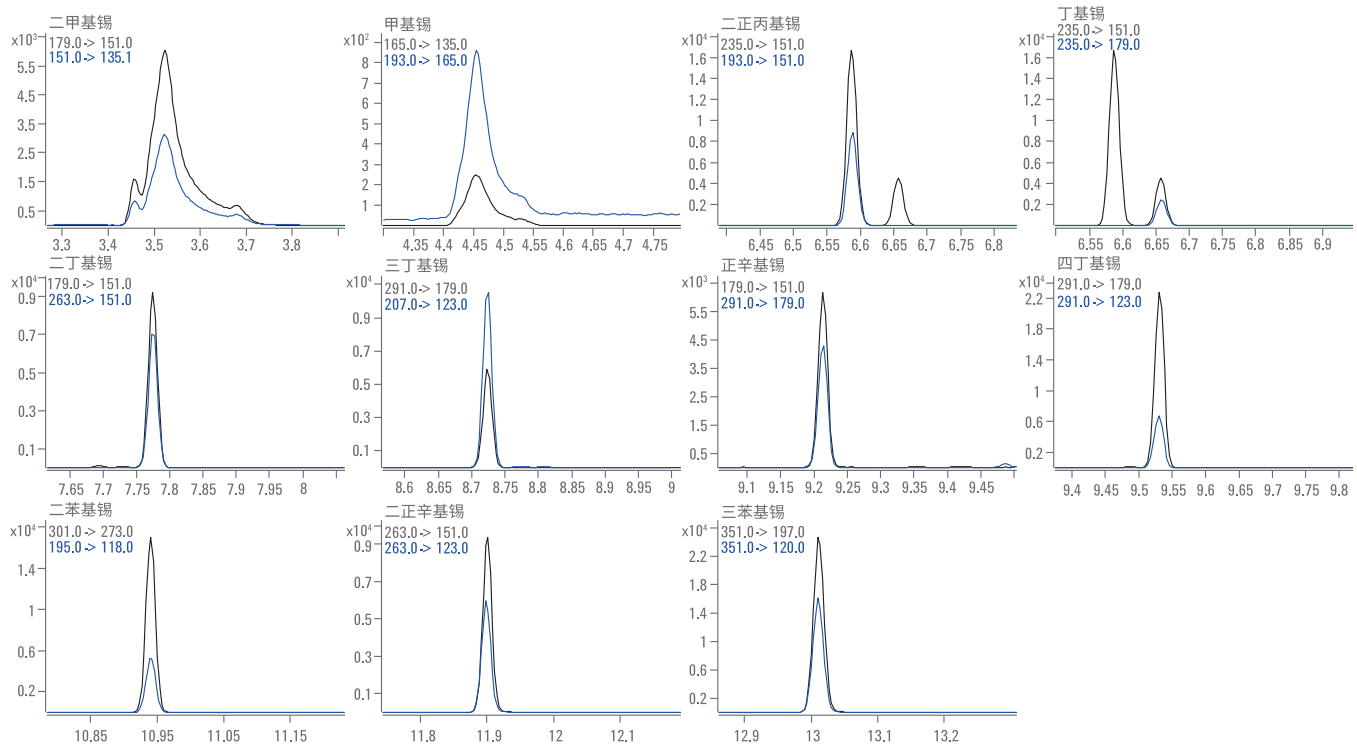


图 4. 第一类样品蜡笔在加标水平 20.0 µg/L 时的 MRM 离子色谱图

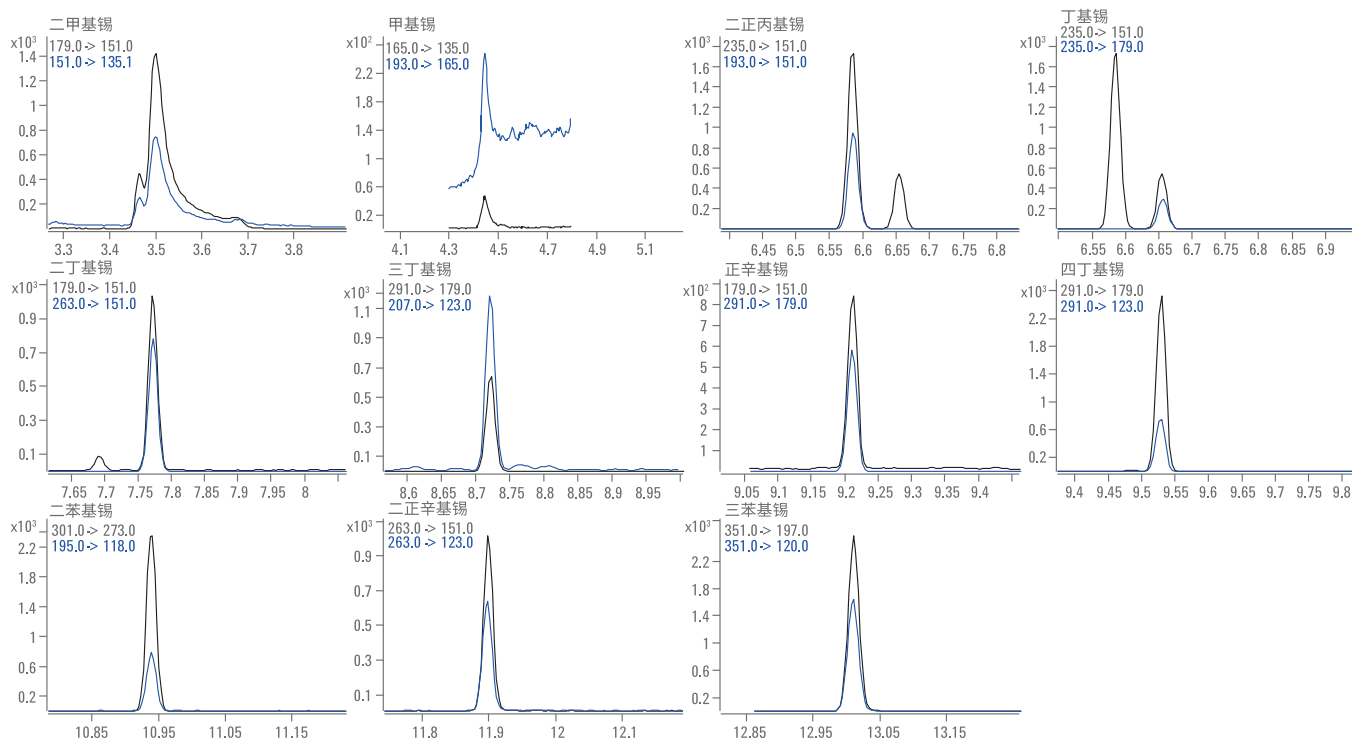


图 5. 第二类样品泡泡液在加标水平 4.0 µg/L 时的 MRM 离子色谱图

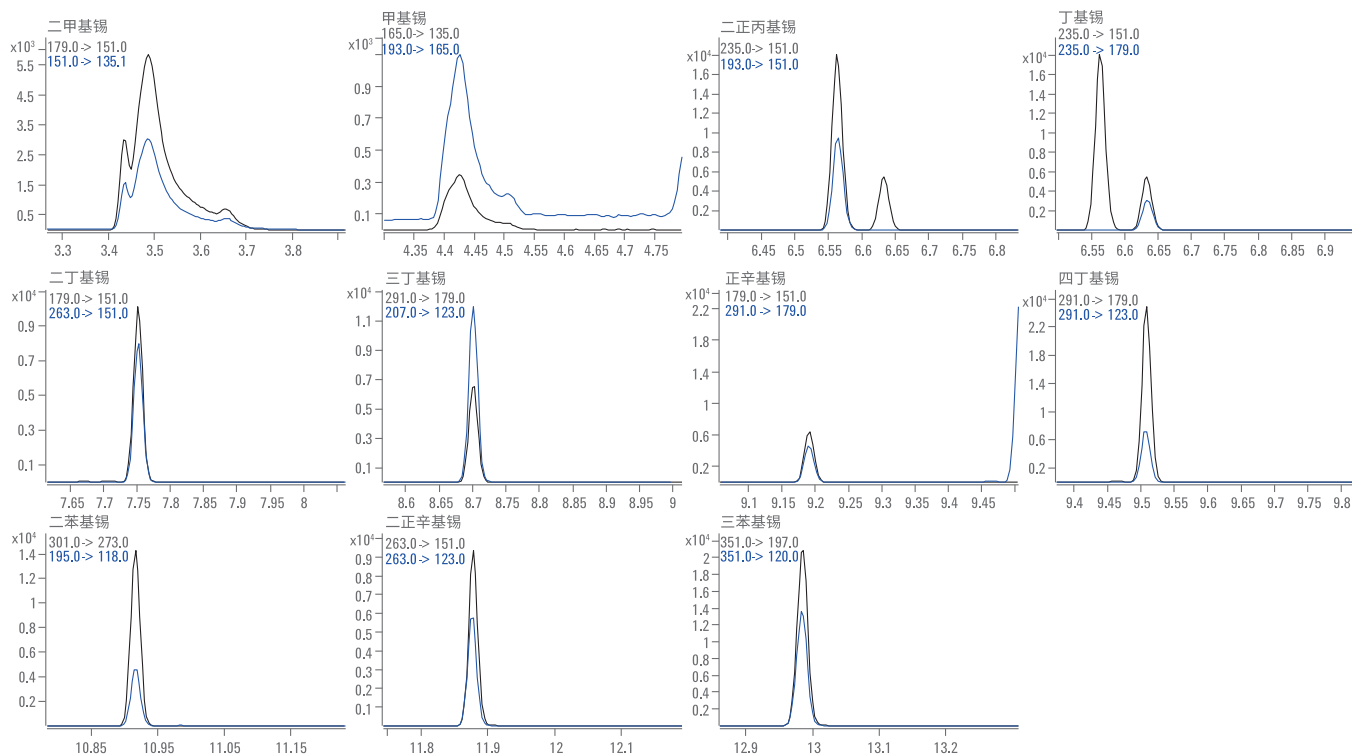


图 6. 第三类样品软塑胶在加标水平 20.0 µg/L 时的 MRM 离子色谱图

本实验对三类样品的每个加标浓度均进行了六个平行样品的测试，加标回收测试结果和重复性见表 7-9。除了水彩和橡皮泥样品中因含有痕量的甲基锡和二甲基锡造成回收率结果偏高之外，其它所有样品中有机锡化合物都具有良好

的回收率，范围在 80% 至 120%，且超过 96% 的平行样品的相对标准偏差 (RSD) 都小于 10%。所有这些结果均表明本实验方法在极低浓度水平的情况下依然表现出优良的回收率和重现性。

表 7. 第一类玩具材料样品的加标回收实验结果

第一类 化合物名称	蜡笔				橡皮泥			
	20 µg/L		40 µg/L		20 µg/L		40 µg/L	
	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%
二甲基锡	102	1.87	103	2.47	125	2.58	125	2.80
甲基锡	126	3.30	112	8.19	172	13.8	155	4.57
二正丙基锡	108	1.04	105	1.60	105	0.96	100	1.07
丁基锡	123	2.25	112	6.66	130	9.84	118	3.21
二丁基锡	108	1.18	106	1.50	106	2.14	104	1.40
三丁基锡	107	1.34	105	2.04	108	1.51	104	0.73
正辛基锡	110	1.22	109	5.53	91	3.22	86	1.90
四丁基锡	103	2.35	105	6.59	95	2.83	88	1.65
二苯基锡	103	0.71	105	2.08	108	1.39	107	0.29
二正辛基锡	101	1.21	108	4.43	104	4.54	105	2.08
三苯基锡	104	0.85	102	0.64	105	1.88	102	0.60

表 8. 第二类玩具材料样品的加标回收实验结果

第二类 化合物名称	泡泡液						水彩					
	4 µg/L		20 µg/L		40 µg/L		4 µg/L		20 µg/L		40 µg/L	
	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%
二甲基锡	99	5.65	108	2.99	109	3.31	140	2.52	141	2.91	132	5.56
甲基锡	67	20.8	74	7.82	109	8.45	135	10.2	138	3.37	103	12.7
二正丙基锡	81	6.77	87	2.73	90	2.56	81	1.97	79	1.49	79	3.77
丁基锡	83	9.49	77	5.03	97	3.91	81	3.05	82	2.21	69	4.77
二丁基锡	84	5.31	91	1.33	92	1.81	88	2.29	87	1.65	86	2.45
三丁基锡	83	5.34	92	0.85	96	1.71	99	1.57	94	0.79	93	1.1
正辛基锡	89	3.74	92	1.62	97	1.90	91	6.19	81	1.51	70	2.03
四丁基锡	95	4.83	92	5.95	99	1.87	114	12.5	107	8.06	124	37.8
二苯基锡	97	5.15	103	1.75	104	1.62	116	2.87	112	0.92	108	1.96
二正辛基锡	78	6.08	87	3.30	88	3.43	107	1.96	101	1.29	101	2.59
三苯基锡	84	4.47	89	0.80	93	1.47	95	1.69	92	0.54	90	1.45

表 9. 第三类玩具材料样品的加标回收实验结果

第三类 化合物名称	软塑胶				布			
	20 µg/L		40 µg/L		20 µg/L		40 µg/L	
	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%
二甲基锡	95	4.57	92	6.32	105	5.59	101	4.59
甲基锡	132	7.15	118	2.36	136	7.27	113	5.94
二正丙基锡	96	0.83	95	1.26	99	1.47	95	1.81
丁基锡	115	3.02	108	1.81	110	2.49	100	2.69
二丁基锡	95	0.68	94	1.50	97	1.09	95	1.48
三丁基锡	94	0.64	94	1.38	97	1.87	96	0.66
正辛基锡	94	2.91	95	3.17	96	2.08	92	2.57
四丁基锡	90	9.24	93	6.99	91	3.57	90	6.37
二苯基锡	98	3.76	96	0.56	97	5.29	96	3.14
二正辛基锡	93	9.02	93	1.70	87	6.04	89	1.43
三苯基锡	93	0.86	93	0.92	92	0.55	92	1.54

结论

Agilent 7000 系列 GC/QQQ 的 MRM 模式可以消除大多数背景干扰,具有良好的选择性,使分析结果更加干净、更容易定性定量。本实验说明其用于分析玩具材料中有机锡化合物时,可提供优异的灵敏度和稳定性,所有有机锡化合物的仪器检测限均低于 0.1 µg/L; 在 1.0-200 µg/L 的校准范围内也显示出优良的线性结果。在三类玩具材料的加标回收实验中也表现出了良好的回收率和重现性。Agilent 7000 系列 GC/QQQ 可以为应对欧盟玩具安全最新协调标准 EN 71-3:2013+A1:2014 提供完美的解决方案。

参考文献

1. Frank David, Pat Sandra and Philip L.Wylie, Improving the analysis of organotin compounds using retention time locked methods and retention time database. Agilent Technologies, 5988-9256EN
2. Official Journal of the European communities, Toy Safety Directive 2009/48/EC.
3. BSI EN 71-3:2013+A1:2014 Safety of toys-Part 3: Migration of certain elements
4. Kazuhiro Sakai, Juane Song, Dong Yan and XiangCheng Zeng, LC-ICP-MS method for the determination of trivalent and hexavalent chromium in toy materials to meet European regulation EN 71-3:2012 Migration of certain elements. Agilent Technologies, 5991-2878EN
5. Shuang Feng, Yufeng Zhang and Wenjie Yu, Determination of Organotin Compounds in Toy Materials by Agilent 5977A GC/MSD to Meet European Regulation EN 71-3: 2013, Migration of Certain Elements. Agilent Technologies, 5991-4658EN

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2016

2016年8月22日，中国印刷

5991-7265CHCN



Agilent Technologies