

监测与评价

电感耦合等离子体质谱法快速筛选纺织品及皮革中的有机锡化合物

顾娟红, 陈军, 徐振东, 黄丽娟, 陈少波, 严敏

(苏州出入境检验检疫局, 江苏 苏州 215104)

摘要:为实现大批量样品中有机锡化合物的检测,提出用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)进行快速筛选。样品用模拟酸性汗液在(37±2)°C水浴中提取1h,ICP-MS进行测定,针对不同纺织品或皮革制品,依据其类别进行产品质量符合性判断:婴幼儿用品的测定值在0.5 mg/kg之下,其他类别样品的测定值在1.0 mg/kg之下,可认为符合产品质量安全要求。实验结果表明,ICP-MS测定锡元素的方法检出限为0.01mg/kg,精密度高于4.1%,加标回收率在90.22~101.80%之间。方法灵敏度高,操作简单,所用试剂量少,可实现对大量样品的快速筛选。

关键词:电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS),筛选,有机锡化合物,纺织品,皮革

中图分类号:X830.2

文献标识码:A

文章编号:1006-8159(2012)04-0059-02

引言

有机锡是包括烷基锡在内的所有烃基锡化合物的通称(OTC)^[1-2]。有机锡用途广泛,纺织行业一直利用三丁基锡(TBT)防止汗水导致的纺织品降解,同时去除鞋袜和运动服的汗臭;二丁基锡(DBT)和单丁基锡(MBT)具有化学反应活性,主要用于高分子材料,如用于聚氯乙烯(PVC)稳定剂等。高浓度的有机锡化合物对人体和环境十分有害,能够引起雌性软体动物变性,哺乳细胞生殖毒性^[2],对人体神经系统、胆管、肝脏、皮肤和内分泌系统均有毒害和影响^[3]。

国内外生态纺织品标准对纺织品中有机锡化合物的残留有严格的规定,Oeko-TEX Standard 100规定了三丁基锡(TBT)、二丁基锡(DBT)、三苯基锡(TPhT)和二辛基锡(DOT)在不同级别纺织品上的限量值,在婴幼儿用品上的限量要求最为严格。欧共体的Eco-label评价标准中规定,纺织成品和半成品在运输或贮藏过程中,不得使用有机锡化合物。我国国家标准GB/T 18885-2009《生态纺织品技术要求》参照Oeko-TEX Standard 100标

准规定,对TBT、DBT和TPhT作出了限量要求。

近年来,有机锡化合物的检测技术发展很快,常用的方法是将有机物分离技术如气相(GC)^[5]、高效液相(HPLC)^[6]、毛细管电泳(CE)^[7]等与痕量金属检测技术,如原子吸收(AAS)、原子发射(AES)、质谱(MS)等联用。目前,纺织品中有机锡的测定主要是参照GB/T 20385-2006《纺织品有机锡化合物的测定》。该方法在检测限、专一性和准确度方面都显示出较好的性能,且能分析多种有机锡形态。但也存在一定的问题,如四乙基硼化钠需用现配,衍生化过程的操作比较繁琐难以实现大批量检测,定量结果重现性不好等。本文提出用ICP-MS法测定纺织品及皮革样品中的锡总量以实现快速筛选,实验结果表明方法灵敏度高,操作简单,所用试剂量少,可实现对大量样品的快速筛选。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7500cx 四极杆电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS); Milli-Q 纯水机; 可调温振荡水浴锅; 0.45 μm 水系滤膜。

按照GB/T 3922-1995《纺织品耐汗渍色牢度

试验方法》配制模拟汗液。模拟人体酸性汗液:取 L-组氨酸盐酸盐 0.5 g,氯化钠 5 g,水合磷酸二氢钠 2.2 g,配成 1L 溶液,用 0.01 mol/L 的盐酸溶液调节 pH 至 5.5,现配现用;锡标准溶液(国家标准物质研究中心):100 $\mu\text{g}/\text{mL}$;Agilent 内标 Part#5183(Li6、Sc、Ge、Rh、In、Tb、Lu、Bi):100 mg/L ;Agilent 调谐液 Part#5185-5959(Li、Mg、Y、Ce、Ti、Co):1 $\mu\text{g}/\text{L}$;乙酸缓冲液:1 mol/L 乙酸钠溶液,用冰乙酸调至 $\text{pH}=4.0\pm 0.1$;四乙基硼化钠;有机锡标准物质:氯化三丁基锡,二氯二丁基锡,三氯单丁基锡;无水硫酸钠。所有玻璃器皿在使用前用 5% (体积分数)的硝酸浸泡 24 h,并用水淋洗干净。

1.2 样品处理

取有代表性的样品,剪碎至 5 mm×5 mm 以下,混匀。准确称取 1.00 g 样品放入 50 mL 型管,加入 20 mL 酸性汗液,将纤维充分浸湿,放入恒温振荡水浴锅中,(37 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 下振荡 1 h (60 r/min),静置冷却至室温,用 0.45 μm 水系滤膜过滤至 10 mL 带盖塑料离心管中,待测。同时做空白试验。

1.3 标准工作溶液配制

取锡标准溶液,用 1% HNO_3 配制适当浓度的标准工作溶液:1, 5, 10, 20, 50, 100 $\mu\text{g}/\text{L}$, 在设定的条件下测定,扣除空白后建立工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 测定条件的优化

用 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 Part#5185-5959(Li、Mg、Y、Ce、Ti、Co)质谱调谐液调试仪器,使灵敏度最高,同时氧化物和双电荷产率最低。设定的工作条件为:高频发射功率 1 250 W,载气流量 1.0 L/min,等离子气流量 15.0 L/min,辅助气流量 1.0 L/min,采样锥为镍锥,采样深度 7 mm,采样锥孔径 1.2 mm,截取锥孔径 1.0 mm,积分时间 100 ms,分析泵转速 15 r/min,扫描次数 3 次,雾化室温度 2 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 干扰及消除

在分析酸性汗液提取的纺织品样品时,基体盐度较高往往会带来严重的非质谱干扰^[8]。干扰行为有:雾化效率的改变;NaCl 在锥口上沉积产生的锥口效应;样品和纯标准溶液在粘度、电离平衡、传输效率等方面存在一定程度的差别。

实验过程中采用以下措施消除非质谱干扰:采用镍锥,其口径较大(采样锥孔径 1.2 mm,截取锥口径 1.0 mm),易保持信号平衡;样品分析前先

吸喷一段时间的酸性汗液,锥口形成淡淡一层盐,使盐分的挥发和堆积达到平衡;采用混合内标中的 ^{115}In 作为内标进行校正;选用相对丰度值较大,干扰较小的 ^{118}Sn 作为测量同位素。

2.3 标准曲线的建立及方法的检测限

按照上述方法,得出 Sn 的回归方程为: $y=400.67x-2.7241$,相关系数为 0.99993。通过测定 11 次平行空白的标准偏差(σ),并计算 3 倍空白的标准偏差(3σ),得出锡元素的方法检出限为 0.01 mg/kg 。

2.4 方法的准确度和精密度

取涤纶和棉样品各三份照 1.2 用酸性汗液萃取,萃取液一份不加标,另 2 份加标后进行测定,计算加标回收率;同时进行 7 次加标平行样的独立分析,计算方法的精密度,结果见表 1。

表 1 加标回收率和精密度测试结果

样品	加标前测定值 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	加标后测定值		
			测定值($\mu\text{g}/\text{L}$)	精密度(%)	回收率(%)
棉布	8.846	5	13.578	2.6	94.64
		20	28.625	1.3	98.90
涤纶布	21.12	5	25.634	4.1	90.22
		20	41.480	3.2	101.80

2.5 实际样品测定

选取代表性样品 43 个进行测定,样品参照 Oeko-TEX Standard 100 标准可分为婴幼儿用品,直接接触皮肤类,非直接接触皮肤类和装饰材料。样品成分包含棉、麻、毛、丝等天然纤维,涤纶、粘胶、醋酸纤维、腈纶等化学纤维,牛皮、猪皮等皮革。测定结果如下:

1、婴幼儿用品中锡元素含量相对较少,所测样品中未见锡含量超过 0.4 mg/kg 的情况出现。

2、棉、麻、毛、丝等天然纤维及皮革中锡含量普遍较低,大部分在 0.2 mg/kg 以下。几类化学纤维中,以涤纶样品中锡含量相对较高,在 0.2~0.5 mg/kg 之间。全部样品中只有 2 个超过 0.5 mg/kg ,其中一个含量为 0.64 mg/kg ,另一个为 0.89 mg/kg 。

3、对锡元素含量超过 0.5 mg/kg 的样品参照 GB/T 20385-2006《纺织品 有机锡化合物的测定》进行检测,未检测到禁用的有机锡化合物。

Oeko-TEX Standard 100 标准或我国国家标准 GB/T 18885-2009《生态纺织品技术要求》对不同级别样品和不同的有机锡设置了 3 个限量值,分别是 0.5 mg/kg 、1.0 mg/kg 和 2.0 mg/kg 。从所选样品的测定结果来看,大部分样品中锡的含量在最低限量值

(下转第 47 页)

的影响已十分严重,控制 NO_x 的排放成为国家经济可持续发展和环境保护亟需解决的课题。但我国对 NO_x 的控制研究起步较晚,对各种 NO_x 排放控制技术使用时间不长,目前国内外常用的烟气脱硝技术都各自有其优势、特点、适用条件、防治效果,而且技术可靠性、一次性投入及运行成本也不同。因此,火电厂是否能够根据自身实际状况,制定可行的氮氧化物控制方案十分必要。对此,笔者提出以下建议:

(1)综合考虑电力企业的承受能力,结合实际,对不同锅炉所处位置区别对待,对新老机组区别对待,突出重点,以有限投入得到最佳环保效益。

(2)低氮燃烧技术工艺成熟,投资与运行费用较低,其应作为燃煤电厂在役机组和新建机组氮氧化物控制的首选技术。

(3)SCR 技术氮氧化物去除率高、应用成熟,但投资费用与运行费用高,适合在煤质多变、机组负荷变动频繁以及对空气质量要求较高的区域的新建燃煤机组上使用。

(4)SNCR 技术投资与运行费用较低,但氮氧化物去除率有限,适用于对采用了低氮燃烧技术的在役机组的改造。

(5)SCR-SNCR 技术弥补了 SCR 与 SNCR 两

(上接第 60 页)

之下,因此,针对不同纺织品或皮革制品,可依据其类别通过 ICP-MS 测定来快速筛选:婴幼儿用品的测定值在 0.5 mg/kg 之下,其他类的测定值在 1.0 mg/kg 之下,可认为符合产品质量安全要求。

3 结论

Oeko-TEX Standard 100 标准及我国国家标准 GB/T 18885-2009《生态纺织品技术要求》均对纺织品中有机锡化合物的含量提出了严格的要求,针对目前出台的国标方法中存在的问题,本文提出用模拟酸性汗液进行提取,ICP-MS 法测定锡元素的含量以达到快速筛选的目的,方法简便、快速、灵敏度高,方法检出限为 0.01 mg/kg,精密度高于 4.1%,加标回收率在 90.22~101.80%之间,可满足测定要求。根据 ICP-MS 测定结果,如果婴幼儿用品的测定值在 0.5 mg/kg 之下,其他类别样品的测定值在 1.0 mg/kg 之下,可直接判定符合产

品质量安全要求。

参考文献

- [1]吴晓青.我国大气氮氧化物污染控制现状存在的问题与对策建议[J].中国科技产业,2009(8):13-16.
- [2]路春美,程世庆,王永征,等.循环流化床锅炉设备与运行[M].2版.北京:中国电力出版社,2008:1-6.
- [3]孟志浩,俞保云.燃煤锅炉烟气量及 NO_x 排放量计算方法的探讨[J].环境污染与防治,2009,31(11):107-109.
- [4]王学栋,栾涛,程林.大容量燃煤锅炉性能与氮氧化物排放浓度试验研究[J].发电设备,2008,22(6):267-472.
- [5]徐沛,周凤,孙军.浅析污染物排放量的计算方法[J].云南环境科学,2005,24(增刊):211-212.
- [6]王志轩,潘荔,张晶杰,等.我国燃煤电厂“十二”五大气污染物控制规划的思考[J].环境工程技术学报,2011,1(1):63-71.
- [7]朱法华,刘太钧,王圣.火电厂 NO_x 排放及控制对策审视[J].环境保护,2009,21(18):40-41.
- [8]罗朝晖.选择性非催化还原烟气脱硝技术(SNCR)在循环流化床锅炉上的工程应用[D].2007:14-15.
- [9]J.A.Miller,C.T.B.,Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion,Progress in Energy and Combustion Science,1989.15:287-338.
- [10]王志轩.论我国火电厂氮氧化物控制[J].中国电力企业管理,2009,(8):16-19.
- [11]张敏,陈军.国内燃煤电厂氮氧化物的控制现状及其发展[J].四川化工,2009,12(5):44-52.

品质量安全要求。

参考文献

- [1]Ebdon L,Hill S J,Rivas C. Organotin compounds in solid waste: a review of their properties and determination using high-performance liquid chromatography [J].Trends in Analytical Chemistry, 1998, 17(5): 277-288.
- [2]李红莉,高红,徐晓玲.有机锡化合物在中国环境行为的研究状况[J].环境科学动态,2003,(2):15-17.
- [3]王永芳.有机锡化合物的污染及其毒性[J].中国食品卫生杂志,2003,15(3):244-247.
- [4]梁淑轩,孙汉文.有机锡的环境污染及监测方法研究进展[J].环境与健康杂志,2004,21(6):425-427.
- [5]牛增元,袁玲玲,叶曦雯等.气相色谱-质谱法测定纺织品中的有机锡[J].纺织学报,2006,27(11):22-27.
- [6]李湘,余晶晶,李冰等.高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法分析海洋沉积物中有机锡的形态[J].分析化学研究简报,2011,39(9):1400-1405.
- [7]许锦华,杨桂娣,郑进平等.CE 与 ICP-MS 联用分析测定不同形态的三有机锡化合物[J].分析化学,2009,37(10):F186.
- [8]王欣,幸苑娜,陈泽勇. ICP-MS 法测定纺织品中 9 种可迁移重金属元素[J].质谱学报,2011,32(4):246-251.