

高效液相色谱-电感耦合等离子质谱法分析 海洋沉积物中有机锡的形态

李 湘^{1,2} 余晶晶^{1,3} 李 冰^{*1} 胡俊栋¹ 杨红霞¹ 刘 崑¹ 呼世斌²

¹(国家地质实验测试中心, 北京 100037) ²(西北农林科技大学, 杨凌 712100)

³(国家海洋局第一海洋研究所, 青岛 266061)

摘 要 建立了高效液相色谱-电感耦合等离子质谱(HPLC-ICP-MS)测定海洋沉积物中二丁基锡(DBT)、三丁基锡(TBT)、二苯基锡(DPhT)及三苯基锡(TPhT)的形态分析方法。通过改变流动相组分比例,使4种有机锡达到基线分离。比较不同提取方法对标准参考物质PACA-2中有机锡的提取效率。以V(乙腈):V(H₂O):V(乙酸)=55:33:12(含5%三乙胺,pH 3.0)为提取剂时,超声提取效率最高(>91.5%),其加标回收率均大于96%。本方法对DBT、TBT、DPhT和TPhT的检出限分别达到0.7、0.75、0.45和0.4 μg/kg。对浓度范围为0.5~100 μg/kg有机锡混合标准溶液进行测定,4种有机锡回归系数均大于0.998。利用本方法对几种海洋沉积物样品和海产品中的有机锡进行测定,在部分沉积物样品中检测到了DBT和TBT,部分海产品中测到了少量TBT和TPhT。

关键词 高效液相色谱; 电感耦合等离子质谱; 超声提取; 有机锡; 形态分析; 海洋沉积物

1 引 言

有机锡化合物(OTC)在工农业领域的广泛应用,导致对水域、沉积物和食品的污染,成为环境污染的重大问题之一。调查显示,丁基锡化合物污染已不仅局限在水体,已通过生态系统传递到水生生物及食品^[1]。因此,有机锡形态分析研究对了解锡的污染状况、环境行为、生态毒理等具有重要意义。

近年来,环境中有机锡化合物的分析技术发展很快。常用的方法是先将GC、HPLC和SFC等分离技术与一些痕量金属检测技术如AAS、AES和MS等联用^[2~7]。本研究采用HPLC-ICP-MS联用技术,利用PEAK或PEA毛细管将液相色谱柱的流出液直接引入ICP-MS的雾化器中,连接方便,前处理过程简单,灵敏度高,检出限低,同时避免了GC-ICP-MS测定时衍生化的问题^[8~10]。目前,不改变样品中有机锡形态分布,而将其全部从样品中提取出来仍是难题^[11]。比较不同的提取方法^[12~15]可发现,超声振荡提取对沉积物标准物质PACS-2和BCR 646中丁基锡的提取率最高,且提取时间相对较短。Pellegrino等^[16]采用超声提取BCR 477 CRM,分析结果最接近丁基锡的参考值。有机锡在沉积物中的形态分析多采用GC作为分离手段,且沉积物中有机锡的提取方法研究还有待深入。Encinar等^[14]以甲醇-乙酸为提取剂,对沉积物中二丁基锡(DBT)和三丁基锡(TBT)的提取率虽然达到了80%以上,但实验过程需要复杂的衍生步骤和同位素稀释法计算。Chiron等^[8]采用加压溶剂法萃取沉积物中有机锡,并进行LC-ICP-MS测定。该方法萃取溶剂复杂,测定前需要进行溶剂转换,容易造成有机锡损失。本研究通过改变提取液组分比例,并进行超声振动提取,使沉积物中有机锡形态提取效率达到90%以上。实验采用与流动相组成相近的提取剂,不需要转换溶剂,克服了基体差异对分离测定准确性和重复性的影响,方法简单、快速。使用微流量的PFA同心雾化器,提高了灵敏度,满足了沉积物样品中低含量锡形态分析的要求。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

7500a型ICP-MS,1100型HPLC(美国安捷伦公司)。ICP-MS和HPLC的工作参数见表1。

2011-01-10 收稿; 2011-04-06 接受

本文系国土资源部地质调查项目(No. 1212010816028)资助

* E-mail: libing_12@sohu.com

表 1 仪器工作参数
Table 1 Instrument parameters for Sn speciation analysis

ICP-MS		HPLC	
射频功率 RF power	1500 W	色谱柱 Analytical column	ACE C ₁₈ (15mm × 2. 1 mm , 3 μm)
射频电压 RF matching	1. 56 V	流动相 Mobile phase	V(acetonitrile): V(water): V(acetic acid) = 50: 38: 12 , 0. 05% Triethylamine ,pH = 3. 0
雾化室温度 S/C temperature	- 5 ℃	流速 Flow rate	0. 2 mL/min
载气流速 Carrier gas flow rate	0. 6 L/min	进样量 Injection volume	20 μL
补偿气流速 Make up gas flow rate	0. 26 L/min	监测质量数 Monitored signals	¹¹⁸ Sn
选择气 Optional gas(%)	30% (Mixture gas: 20% O ₂ with 80% Ar)		
雾化器 Nebulizer	PFA 微同心雾化器 Microcon- centric nebulizer (quartz)		
蠕动泵提升速率 Peristaltic pump flow rate	0. 3 rps		

锡形态标准品: 二丁基氯化锡(DBT) 、三丁基氯化锡(TBT) 、DBT(DPhT) (Sigma Aldric 公司); 三苯基氯化锡(TPhT ,Acros Organic 公司); PACS-2 标准参考物质(National Research Council Canada); 乙腈、乙酸、三乙胺(TEA) 、丙酮和甲醇均为色谱纯; 实验用水为经 Milli-Q 装置纯化(>18MΩ · cm) 的去离子水。

2.2 标准溶液和提取剂的配制

准确称取各有机锡化合物 ,溶于甲醇 ,配制成含有机锡 1000 mg/kg 的母液(DBT 使用丙酮配制) ,置于 -20 ℃ 冰箱中保存备用。校准溶液使用流动相逐级稀释配制 ,现配现用。流动相使用前用超声波清洗器超声脱气。

按照 V(乙腈): V(H₂O): V(乙酸) =55: 33: 12(含 5% 三乙胺 ,pH 3. 0) 配制提取剂。

2.3 样品采集和前处理

采集大连海域港口 6 个采样点沉积物 ,采样点分布及采样站位信息如图 1 所示。沉积物样品冷冻干燥 24 h ,存放于 -20 ℃ 冰箱中备用。从市场上随机购买带鱼、海虾和扇贝 3 种海产品 ,取其软组织 ,依次用去离子水和超纯水冲洗干净、搅碎 ,冷冻干燥 24 h ,存放于 -20 ℃ 冰箱中备用。

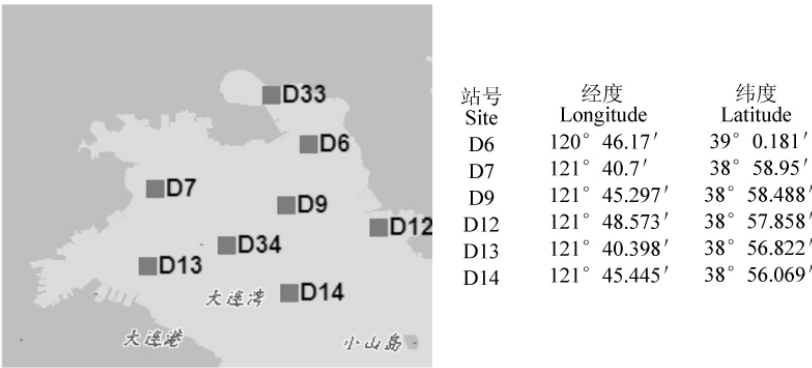


图 1 采样点分布图
Fig. 1 Sketch of sampling sites

准确称取 0. 2 g 沉积物样品、生物样品及 PACS-2 标准品 ,分别加入 3 mL 提取剂 ,室温超声萃取 30 min ,静置。上清液用 0. 2 μm 尼龙滤膜过滤。

3 结果与讨论

3.1 HPLC-ICP-MS 分析有机锡形态条件优化

以 10 μg/L Li , Y , Ce 和 Tl 的 2% HNO₃ 调谐液将仪器调至高灵敏度和低背景信号强度。为减少有机溶剂进入等离子体 ,Peltier 冷却系统将物化室温度控制在 -5 ℃。文献 [7]报道 ,加入一路 O₂ /Ar 混合气(80% Ar) 将有机溶剂中大量的碳经过燃烧转化为 CO₂ ,防止碳在炬管和锥口上堆积; 但加入过量 O₂ ,会增加 ICP 的负载 ,造成灵敏度下降 ,并损害采样锥。本实验通过调节加氧量 ,在保证灵敏度的

基础上,加入 30% 的 O_2/Ar 混合气,较好地消除了积碳,又避免损伤锥体。

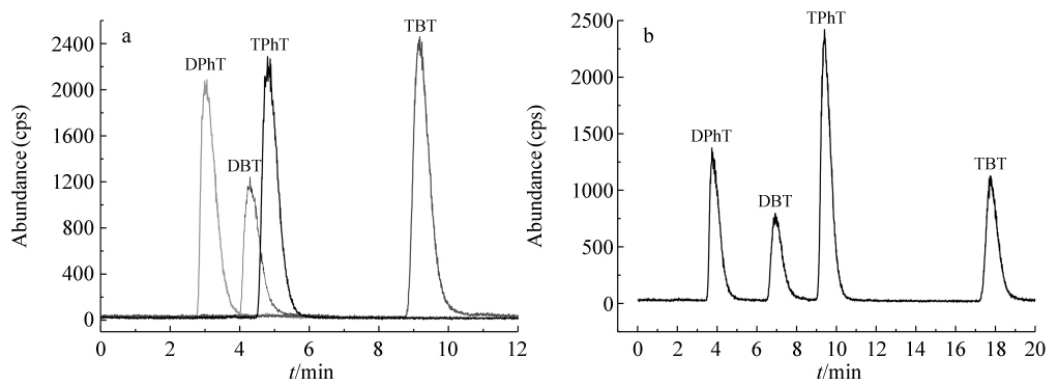


图 2 两种流动相分离 4 种形态有机锡的色谱图

Fig. 2 HPLC-ICP-MS spectrum of four organotin compound (OTC) standards by two different mobile phase

a. $V(\text{乙腈}, \text{Acetonitrile}): V(\text{H}_2\text{O}): V(\text{乙酸}, \text{Acetic acid}) = 65: 23: 12$ (含 5% 三乙胺, containing 5% triethylamine, pH 3.0); b. $V(\text{乙腈}, \text{Acetonitrile}): V(\text{H}_2\text{O}): V(\text{乙酸}, \text{Acetic acid}) = 50: 38: 12$ (含 5% 三乙胺, containing 5% triethylamine, pH 3.0)。

3.2 流动相体系的选择

本实验采用 $V(\text{乙腈}): V(\text{H}_2\text{O}): V(\text{乙酸}) = 65: 23: 12$ (含 5% 三乙胺, pH 3.0)^[7, 17] 为流动相。对 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 有机锡混合标准溶液进行分离与检测, DBT 和 TPhT 无法达到基线分离(图 2a)。调节流动相中各成分的比例, 进行分离条件实验, 结果表明, 以 $V(\text{乙腈}): V(\text{H}_2\text{O}): V(\text{乙酸}) = 50: 38: 12$ (含 5% 三乙胺, pH 3.0) 为流动相时, 在 20 min 内 4 种有机锡都能达到基线分离(图 2b)。

3.3 样品中有机锡化合物提取方法实验

3.3.1 流动相提取 以流动相为提取剂, 萃取 PACS-2, 采用 HPLC-ICP-MS 进行分离与测定。对比 4 种有机锡的混合标准溶液色谱图(图 3)可知, PACS-2 中的有机锡形态为 DBT 和 TBT, 这与标准物质说明书中给出的形态吻合。

将所得峰面积积分, 使用标准工作曲线计算所测两种有机锡形态的值, 提取率仅为参考值的 52.8% ~ 66.3% (表 2), 提取条件需进一步优化。

表 2 流动相对 PACS-2 的形态提取测定结果 ($n = 3$)

Table 2 Extracted efficiency of OTC in PACS-2 standard sample by mobile phase ($n = 3$)

名称 Name	参考值 Certified value (mg/kg)	测定值 ^a Detected value (mg/kg)	提取率 ^b Extracted efficiency (%)
Dibutyltin	1.047 ± 0.064	0.577 ± 0.013	64.9
Tributyltin	0.890 ± 0.105	0.554 ± 0.002	53.0

^a Mean $\pm$ standard deviation ($n = 3$); ^b Detected value compared with certified value.

不同配比的提取剂的提取率: 不同形态的有机锡的提取是有机锡形态分析的重点^[17, 18]。虽然

TBT 的加标回收率能够达到 80% 以上, 但 DBT 的加标回收率通常在 40% ~ 76%。DBT 的回收率一直是此类研究难以解决的问题。本实验以 $V(\text{乙腈}): V(\text{H}_2\text{O}): V(\text{乙酸})$ 分别为 45: 43: 12, 55: 33: 12, 65: 23: 12, 75: 13: 12, 85: 3: 12 的提取剂(均含 5% 三乙胺), 对 PACS-2 进行萃取分离及测定(图 4)。随着乙腈比例的增加, DBT 和 TBT 提取率先升高, 当 $V(\text{乙腈}): V(\text{H}_2\text{O}): V(\text{乙酸}) = 55: 33: 12$ 时, 提取率最高, 分别达到 94.0% 和 91.5%; 随乙腈比例继续增加, 提取率都随之降低。

3.3.2 快速溶剂提取和超声提取比较 以 $V(\text{乙腈}): V(\text{H}_2\text{O}): V(\text{乙酸}) = 55: 33: 12$ (含 5% 三乙胺) 为提取剂, 分别采用快速溶剂萃取(ASE)和超声提取(SON) PACS-2 中的 DBT 和 TBT。结果表明,

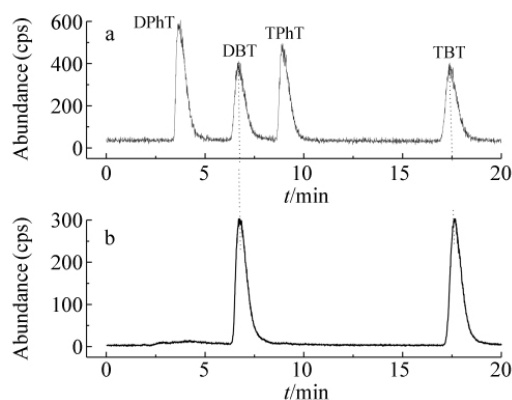


图 3 有机锡标准混合溶液(a)及 PACS-2 的形态(b)色谱图

Fig. 3 HPLC-ICP-MS spectrum of mixture of OTC standard (a) and extract of PACS-2 (b)

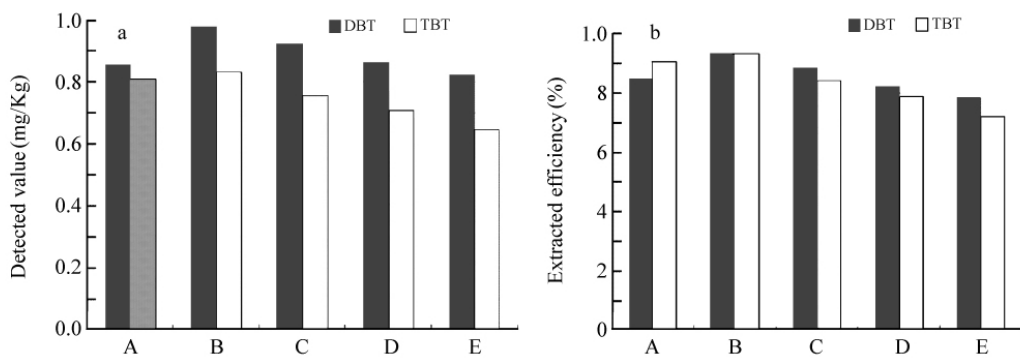


图 4 5 种提取剂对 PACS-2 的有机锡形态的测定值 (a) 和提取效率 (b)
Fig.4 Detected result (a) and extracted efficiency (b) of OTC in PACS-2 by five different extractant reagent
提取剂的体积比(乙腈/ H₂O/乙酸) (The volume ratio of extractant reagent(acetonitrile/ water/ acetic acid) : A ,45: 43: 12; B ,55: 33: 12; C ,65: 23: 12; D ,75: 13: 12; E ,85: 3: 12 。

超声提取的回收率更高(表 3)。

3.4 方法检出限、线性范围和重复性

采用逐步稀释法测定信噪比 $S/N=3$ 时, DBT, TBT, DPhT 和 TPhT 的检出限分别为 0.7, 0.75, 0.45 和 0.4 $\mu\text{g/kg}$ 。

HPLC-ICP-MS 测定浓度为 0.5, 1, 5, 10, 20 和 100 $\mu\text{g/kg}$ 的 5 种有机锡系列标准混合溶液, 获得标准工作曲线。4 种有机锡形态的回归系数均大于 0.998, 线性范围达到了 4 个数量级。

对 10 $\mu\text{g/kg}$ 有机锡混合标准溶液连续进样 7 次, 将所测得的各种有机锡的峰面积积分, 得到各种有机锡的峰面积的 RSD 为 6.2% ~ 8.0%。

3.5 标准参考物质分析和加标回收实验

以 $V(\text{乙腈}): V(\text{H}_2\text{O}): V(\text{乙酸}) = 55: 33: 12$ (含 5% 三乙胺) 为提取剂, 对 PACS-2 中 DBT 和 TBT 进行超声提取, DBT 和 TBT 的提取率为参考值的 95.7% 和 88.8% (表 4), DBT 和 TBT 的提取率的 RSD 分别为 2.5% 和 3.5%。

向标准参考物质 PACA-2 中加入 20 μL 10 mg/kg 的 TBT 和 DBT, 进行加标回收实验, 得到 DBT 和 TBT 的加标回收率分别为 96.8% 和 98.1%。

3.6 实际样品分析

实际样品经前处理、萃取过滤后, 进行 HPLC-ICP-MS 分离与检测, 每个样品做 3 个平行处理。对大连海域港口 6 个采样点沉积物样品进行分离测定, 其中 4 个采样点沉积物样品均检测到一定量的 DBT 和 TBT, 其余两个样品未检测出有机锡形态(表 5)。其中 6 号站位是新建的大连湾码头, 主要以货运为主, 码头的海底疏浚工程比较频繁, 而在采集的沉积物样品中检测到了少量的 DBT 和 TBT; 7 号站位岸边是大连石化集团, 能源化工产品的生产可能是造成这里有机锡污染的主要原因, 其港口沉积物 DBT 和 TBT 在检测的 6 个沉积物中含量最高, 分别达到了 30.9 和 48.8 $\mu\text{g/kg}$; 9 号和 14 号为航道, 其中 9 号点附近是锚地, 平时会停泊很多大船, 在此点位检测到少量的有机锡形态, 而在 14 号点位则未检出; 12 号点是中粮集团的粮食码头, 但航运不是太频繁, 在检测的 12 号点位沉积物中, 也未检出有机锡

表 3 5 种提取方法对 PACS-2 的有机锡形态提取测定结果
Table 3 Extracted efficiency of OTC in PACS-2 by different extractant techniques

	测定值 Detected value (mg/kg)		提取率 Extracted efficiency(%)	
	DBT	TBT	DBT	TBT
快速溶剂萃取 Accelerated solvent extraction	0.871	0.703	83.2	79.0
超声提取 Ultrasonic extraction	0.953	0.820	91.0	92.1

^aDetected value compared with certified value.

表 4 PACS-2 的形态提取测定结果 (n=3)
Table 4 Extracted efficiency of OTC in PACS-2 by extractant reagent(n=3)

名称 Name	参考值 Certified value (mg/kg)	测定值 Detected value (mg/kg)	提取率 Extracted efficiency (%)
DBT	1.047 ± 0.064	1.002 ± 0.024	95.7
TBT	0.890 ± 0.105	0.790 ± 0.027	88.8

^a Mean ± standard deviation(n= 3); ^b Detected value compared with certified value.

形态; 靠近 13 号站位是大连码头, 历史比较悠久, 航运比较繁忙, 主要以客运和滚装为主, 通检测出 13.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ DBT 和 9.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TBT。

在 3 种海产品中, 均检测到了一种未知形态的锡, 在扇贝和带鱼中均检测到了少量 TBT 和 TPhT(表 5)。文献[9]报道, TBT 和 TPhT 是贝类中的主要有机锡, 与本测试结果一致。

表 5 样品中有机锡的测定结果

Table 5 Determination of OTC in samples by HPLC-ICP-MS

样品 Sample name	DBT		TPhT		TBT	
	测定值 Found ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD (%)	测定值 Found ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD (%)	测定值 Found ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD (%)
沉积物-D6 Sediment-D6	9.30	5.6	^c nd	nd	11.9	7.3
沉积物-D7 Sediment-D7	30.9	6.1	nd	nd	48.8	3.6
沉积物-D9 Sediment-D9	9.00	4.9	nd	nd	13.2	8.7
沉积物-D12 Sediment-D12	nd	nd	nd	nd	nd	nd
沉积物-D13 Sediment-D13	13.2	3.5	nd	nd	9.60	4.9
沉积物-D14 Sediment-D14	nd	nd	nd	nd	nd	nd
带鱼 Hairtail	nd	nd	13.7	5.2	10.8	4.5
扇贝 Scallop	nd	nd	12.3	6.3	13.2	4.2
海虾 Shrimp	nd	nd	nd	nd	nd	nd

^c Not detected.

4 结 论

建立了高效液相色谱-电感耦合等离子质谱技术同时测定海洋沉积物和海产品中 4 种有机锡的方法。确定了对标准参考物质 PACA-2 的提取剂, DBT 和 TBT 的提取率大于 91.5%, 加标回收率均大于 96%。本方法采用 PFA 同心雾化器提高灵敏度和重复性, 4 种有机锡的检出限均低于 0.75 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。利用本方法对 6 种沉积物和 3 种海产品进行有机锡测定, 可检测到不同有机锡化合物形态。

References

- 1 Cao D, Jiang G, Zhou Q, Yang R. *Journal of Environmental Management*, **2009**, 90: S16 ~ S20
- 2 YU Zhen-Hua, JING Miao, WANG Geng, CAO Xuan, QIU Hong-Mei, HUANG Yan-Liang, WANG Xiao-Ru(于振华, 荆淼, 王庚, 曹煊, 邱红梅, 黄彦良, 王小如). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2008**, 36(8): 1035 ~ 1039
- 3 Vela N P, Caruso J. *J. Anal. At. Spectrom.*, **1992**, 7(6): 971 ~ 977
- 4 YU Zhen-Hua, ZHANG Jie, WANG Xiao-Ru(于振花, 张杰, 王小如). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2011**, 39(4): 544 ~ 547
- 5 Campillo N, Aguinaga N, Viñas P, Lopez-García I, Hernández-Córdoba M. *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 525(2): 273 ~ 280
- 6 Chau Y K, Yang F, Brown M. *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 304(1): 85 ~ 89
- 7 Wang X P, Ding L, Zhang H R, Zhang H Q, Qu C L, Yu A. *Chromatographia*, **2009**, 69(5-6): 587 ~ 591
- 8 Chiron S, Roy S, Cottier R j. *J. Chromatogr. A*, **2000**, 879(2): 137 ~ 145
- 9 Raimund W, Tim C. *J. Chromatogr. B*, **2003**, 783(1): 221 ~ 229
- 10 Yu Z H, Sun J Q, Jing M, Cao X, Frank L, Wang X R. *Food Chemistry*, **2010**, 119: 364 ~ 367
- 11 Kumar S J, Tesfalidet S, Snell J. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2003**, 18: 714 ~ 719
- 12 Ruiz Encinar J, Rodriguez Gonzalez P, Garcia Alonso J, Sanz-Medel I. *Anal. Chem.*, **2002**, 74(20): 5237 ~ 5242
- 13 Rodriguez Gonzalez P, Ruiz Encinar J, Garcia Alonso J, Sanz-Medel I. *Analyst*, **2003**, 128: 447 ~ 452
- 14 Encinar J R, Gonzalez P R, J. Alonso I G. *Anal. Chem.*, **2002**, 74(1): 270 ~ 281
- 15 Tadeja M N, Radmila M IC, Janez S. *Environ. Anal. Chem.*, **2007**, 87(10): 615 ~ 625
- 16 Pellegrino C, Massanisso P, Morabito R. *TrAC Trends. Anal. Chem.*, **2000**, 19(2-3): 97 ~ 106
- 17 Munoz, J, Gallego M, Valcarcel, M. *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 548(1): 66 ~ 72
- 18 Wahlen R, Catterick T. *Mass Spectrom.*, **2003**, 18: 211 ~ 217

Simultaneous Determination of Organotin Compounds in Marine Sediments by High Performance Liquid Chromatography–Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

LI Xiang^{1,2}, YU Jing-Jing^{2,3}, LI Bing^{*1}, HU Jun-Dong¹,

YANG Hong-Xia¹, LIU Wei¹, HU Shi-Bin²

¹(*National Research Center for Geoanalysis , Beijing 100037*)

²(Northwest Agriculture and Forestry University , Yangling 712100)

³ (*The First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061*)

Abstract A method based on high performance liquid chromatography coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS) for simultaneous determination of organotin complexes (dibutyltin (DBT) ,tributyltin (TBT) , diphenyltin (DPhT) and triphenyltin (TPhT) in marine sediments was established. After evaluation of different additives in the mobile phase ,the use of 0.05% (V/V) of triethylamine (TEA) in a mobile phase of acetonitrile–water–acetic acid (50: 38: 12) allowed the best chromatographic separation of the four compounds. The analytes were extracted into an extractant (V(acetonitrile): V (water) : V (acetic acid) =55: 33: 12) with 5% TEA by using an ultrasonic bath (30 min) . The extracted efficiency of organotin compounds in PACS-2 certified reference material was found the highest (>91.5%) and its recoveries were over 96% . The detection limits for DBT ,TBT ,DPhT and TPhT were 0.7 ,0.75 ,0.45 and 0.4 µg/kg , respectively. Four mixed organotin standards ranging from 0.5 to 100 µg/kg were used for the method evaluation. The experimental results indicated that the regression coefficient for each compound was over 0.998. Organotin compounds in marine sediments and aquatic products were analyzed via the new established method. It was found that the dominate species in marine sediments were DBT and TBT ,while TBT and TPhT were detected in aquatic products.

Keywords High performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry; Ultrasonic extraction; Organotin; Speciation analysis; Marine sediment

(Received 6 January 2010; accepted 6 April 2011)

《热分析与量热仪及其应用》(第二版)

该书系统地介绍了各类热分析与量热仪的原理、基本结构、元件和单元; 各类热分析与量热仪及标志仪器性能的各项指标, 表征实验数据质量的各项参数; 影响实验结果的各种因素和各项标准实验方法; 数据库的建立、维护与查询, 以及计算机病毒的一般性常识; 并以聚合物、药物和矿物为例, 列举了典型应用, 以及微量量热技术在诸多方面的应用; 仪器的常见故障处理等。该书可供热分析与量热学科研与技术人员阅读, 也可供大专院校、科研单位、工厂等有关人员参考。

该书(ISBN 978-7-122-09689-0) 由化学工业出版社出版,刘振海、徐国华、张洪林 编著,定价 39.0 元。