

顶空固相微萃取-气相色谱法测定海水中丁基锡

朱仲良, 焦金红, 柴晓兰, 施踏青

(同济大学 化学系, 上海 200092)

摘要: 建立了一种利用顶空固相微萃取-气相色谱法(HS-SPME-GC)检测海水中 3 种丁基锡化合物(一丁基锡、二丁基锡、三丁基锡)的方法. 在优化实验条件时, 选取缓冲溶液的 pH 值、缓冲溶液体积、平衡时间、萃取时间、萃取温度等 5 个因素进行 $L_{16}(4^5)$ 正交试验设计. 结果表明, 一丁基锡、二丁基锡、三丁基锡的线性范围分别为 $0.05 \sim 1\,000.00$, $0.02 \sim 1\,000.00$, $0.02 \sim 1\,000.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 检出限分别为 $50, 8, 8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 加标 $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 回收率分别为 106%, 89%, 91%. 将该方法用于涉及中国 4 大海域的深圳、上海、连云港、青岛、大连、烟台等 6 个沿海城市近海水样品的测定, 除了青岛海滨水样外, 其他 5 个城市海水样中均检测出了不同质量浓度的有机锡.

关键词: 丁基锡; 衍生化; 正交试验设计; 顶空固相微萃取-气相色谱法

中图分类号: X 502

文献标识码: A

Determination of Butyltin Compounds in Seawater by Headspace-solid-phase Microextraction-gas Chromatography

ZHU Zhongliang, JIAO Jinhong, CHAI Xiaolan, SHI Taqing
(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A method for simultaneous determination of three organotin compounds named monobutyltin (MBT), dibutyltin (DBT), tributyltin (TBT) in seawater sample was described. The method was based on derivatization with sodium tetraethylborate followed by headspace-solid-phase microextraction (SPME) combined with gas chromatography-flame ionization detector (GC-FID). The SPME conditions were optimized using experimental designs (five factors and for levels). The calibration ranges of MBT, DBT and TBT are $0.05 \sim 1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.02 \sim 1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.02 \sim 1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (as Sn). The detection limits of MBT, DBT and TBT are $50, 8, 8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (as Sn). The recoveries of MBT, DBT and

TBT are 106%, 89%, 91% by analyzing seawater spiked with organotin compounds. Six samples taken from six cities (Shenzhen, Shanghai, Lianyungang, Qingdao, Dalian, Yantai) were analyzed, and organotin compounds were detected in all five samples but Qingdao.

Key words: organotin compounds; derivatization; experimental design; SPME-GC-FID

有机锡化合物广泛应用于杀虫剂、杀菌剂、催化剂、海洋船舶防污涂料和聚氯乙烯稳定剂, 是目前引入海洋环境中毒性最大的物质之一^[1]. 在水环境中每升纳克级含量的有机锡即能对敏感生物产生毒性影响, 因此对有机锡污染状况、环境行为、生态毒理等问题的研究需要高选择性、高灵敏度和低检出限的分析方法. 固相微萃取(SPME)是集采样、萃取、浓缩、进样于一体的新型预处理技术, 具有操作简便、快速、无需溶剂、灵敏度高等优点^[2].

目前国内外已有一些将 SPME 与气相色谱联用进行复杂基质中有机锡化合物的分析与检测的报道, 大部分报道采用单因素实验来优化条件^[3-7]. 与单因素和全面实验相比, 正交试验可以在较少的试验次数内获得较全面、科学的信息, 特别适用于实验因素较多的试验^[8-11]. 考虑到该实验影响因素较多, 本文在条件优化实验中采用了高效、经济的正交试验设计.

三丁基锡化合物(TBT)广泛用作船舶的防污涂料, 在海水中容易降解成二丁基锡化合物(DBT)和一丁基锡化合物(MBT), 对水生生物产生极大的危害^[12]. 本文选取涉及到中国 4 大海域的深圳、上海、连云港、烟台、大连、青岛等近海区域的海水为测定对象, 测定 3 种丁基锡(TBT, DBT, MBT)的含量, 为不同港口的污染状况调查提供一定的参考.

收稿日期: 2009-06-11

作者简介: 朱仲良(1962—), 男, 教授, 博士生导师, 工学硕士, 主要研究方向为环境分析、指纹图谱和化学计量学的研究.

E-mail: zhuzl@tongji.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂

分别称取 Alfa Aesar 公司生产的质量分数分别为 95%,96%,96%的一丁基三氯化锡、二丁基二氯化锡、三丁基一氯化锡溶于甲醇中配制成 1 000 mg·L⁻¹的溶液,作为储备液.

在手套箱中称量约 100 mg 美国 International Laboratory 公司生产的四乙基硼酸钠溶于 10 mL 容量瓶,配制成 1%的水溶液,现配现用.

称取适量的醋酸和醋酸钠(分析纯)配制成 1 mol·L⁻¹,pH 值约为 4.7 的缓冲溶液.

1.2 仪器与操作条件

Varian GC-3900 气相色谱仪,配有氢火焰离子检测器.色谱柱:HP-1(30 m×0.25 mm×0.25 μm).色谱条件:进样口温度为 260 ℃,进样采用不分流方式,检测器温度为 260 ℃.色谱柱的升温程序为:初始温度 55 ℃,以 30 ℃·min⁻¹的速率升至 200 ℃,保持 2 min,然后再以 40 ℃·min⁻¹升至 240 ℃保持 3 min.

自动固相微萃取装置(Supelco 公司),100 μm/PDMS 纤维头;20 mL 顶空瓶.SPME 条件为:平衡时间 20 min,萃取时间 20 min,萃取温度 60 ℃,解析时间 2 min.

手套箱(德国 VAC 公司).

1.3 样品来源

2009 年 4 月,分别于深圳、上海、连云港、青岛、大连、烟台等 6 个沿海城市近海区域取样,于 4 ℃条件下保存备用.

1.4 实验过程

于 20 mL 顶空瓶中依次加入 3.5 mL 海水样品,6 mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液,再用注射器加入 0.5 mL 质量分数为 1%的四乙基硼酸钠衍生化试剂,摇匀,放在 GC-3900 自动进样器盘上,在 1.2 节所述条件下进行衍生化反应、萃取、进样.

2 结果与讨论

2.1 实验条件的优化

经过预实验后,选取对结果影响较大的 5 个因素(缓冲溶液 pH 值、缓冲溶液体积、平衡时间、萃取时间、萃取温度),选定 4 个水平采用正交表 L₁₆(4⁵)进行试验设计(见表 1),以 3 种丁基锡的平均峰面积为指标优化实验条件.

表 1 正交实验设计表

Tab.1 Factor levels of the experimental designs

水平	因素				
	萃取温度/℃	pH ¹⁾	缓冲溶液体积/mL	萃取时间/min	平衡时间/min
1	30	1.8	2	10	10
2	45	3.5	4	20	20
3	60	4.5	6	35	35
4	80	5.5	8	45	45

1) pH=1.8 时用磷酸-磷酸二氢钠缓冲溶液;pH=3.5 时用甲酸-甲酸钠缓冲溶液;pH=4.5 和 pH=5.5 时用醋酸-醋酸钠缓冲溶液.

将正交试验结果进行方差和极差分析,结果见表 2 和表 3.

表 2 极差法分析结果

Tab.2 Results of maximum different analysis

参数	各因素峰面积/10 ⁴				
	萃取温度	pH	缓冲溶液体积	萃取时间	平衡时间
Σ ₁	35.80	8.37	61.20	56.20	54.30
Σ ₂	46.02	33.50	62.80	66.30	61.40
Σ ₃	62.30	75.90	30.70	34.30	45.40
Σ ₄	42.00	68.50	31.50	29.50	44.10
K _i	4×10 ⁻⁴	4×10 ⁻⁴	4×10 ⁻⁴	4×10 ⁻⁴	4×10 ⁻⁴
Σ ₁ /K _i	8.94	2.09	15.30	14.00	8.84
Σ ₂ /K _i	11.50	8.38	15.70	16.60	15.30
Σ ₃ /K _i	15.60	19.00	7.67	8.59	11.40
Σ ₄ /K _i	10.50	17.10	7.89	7.37	11.00
R	6.65	16.90	8.02	9.20	6.51

注:表中 Σ_i 代表每个因素下第 i 个水平之和;K_i 代表每个因素所含有的水平数;Σ_i/K_i 是求平均的标准化;R 表示极差,它等于对应的每个因素中,Σ_i/K_i 的最大值与最小值之差.

表 3 方差法处理结果

Tab.3 Results of variance analysis

因素	平方和/10 ⁹	自由度	均方差/10 ⁹	F/10 ⁴	F _{0.01} (3,3)	显著性
萃取温度	9.67	3.00	3.22	4.05	29.46	显著
pH	74.20	3.00	24.70	31.10	29.46	显著
缓冲溶液体积	23.10	3.00	7.69	9.66	29.46	显著
萃取时间	23.90	3.00	7.97	10.00	29.46	显著
平衡时间	8.83	3.00	2.94	3.70	29.46	显著
峰面积总和	140.00	19.00	7.95×10 ⁻⁵			
峰面积误差 E	2.39×10 ⁻⁴	4.00				

由极差法和方差法分析结果可见,缓冲溶液的 pH 值,缓冲溶液的体积、平衡时间、萃取时间、萃取温度等 5 个因素均为影响显著的因素,并且显著性由高到低顺序依次为缓冲溶液的 pH 值、萃取时间、缓冲溶液体积、萃取温度、平衡时间,且两种分析结

果一致,说明了 5 个因素显著性顺序的可靠性. 为了更直观地分析各因素以及因素间的交互作用对萃取结果的影响,本实验选择了 5 个因素通过 3 维表面图进行分析(见图 1).

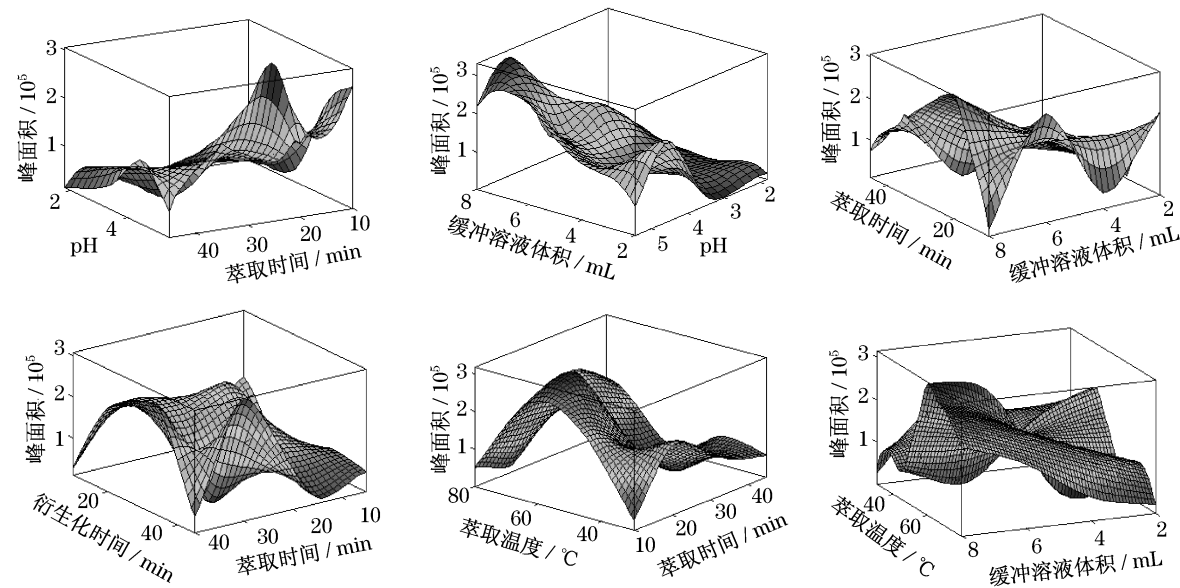


图 1 各因素以及因素间的交互作用对萃取结果的影响
Fig.1 Effect of all factors on headspace-solid-phase microextraction

以峰面积最大为最优指标,由图 1 可以得到每个因素的最佳取值。缓冲溶液的 pH 值:4.5;缓冲溶液体积:6 mL;平衡时间:20 min;萃取时间:20 min;萃取温度:60 ℃.

2.2 线性范围、精密度、准确度和检出限

在上述最优条件下,以 Milli-Q 水为基体,配置一系列加标至不同质量浓度的标样(0.01~1 000.00 μg·L⁻¹)进行测定,考察其线性范围. 本文选取在实际海水样品中加标 2 μg·L⁻¹平行测定 5 次,计算相对标准偏差(R_{RSD})和回收率,考察其精

密度和准确度. 由于一丁基锡极易挥发,可能会对测定环境造成一定污染,导致空白实验中,一丁基锡存在一定噪音值^[13],因此本实验中检测限按照如下方法计算:取 3.5 mL 的 Milli-Q 水于 20 mL 顶空瓶中,加入 6 mL 缓冲溶液,0.5 mL 的衍生化试剂,平行样 8 个,按上述最优条件进行测定,测得空白基体噪音值为 B_0 ,并计算其标准偏差为 S_{SD} ,以 $B_0 + 3S_{SD}$ 为检出限(L_{LOD}). 方法的线性范围、精密度、回收率和检出限测定结果见表 4. 结果表明该方法具有线性范围好,精密度高,检出限低等优点.

表 4 所建立方法的线性范围、检出限、回收率和精密度
Tab.4 Linear range,detection limit,recovery and relative standard deviation of the method

化合物	线性范围/(μg·L ⁻¹)	相关系数	L_{LOD} /(ng·L ⁻¹)	回收率/%	$R_{RSD}(n=4)$
一丁基锡	0.05~1 000.00	0.999 2	50	106	9.2
二丁基锡	0.02~1 000.00	0.998 9	8	89	5.4
三丁基锡	0.02~1 000.00	0.998 9	8	91	6.7

2.3 实际样品的测定

用上述方法检测了所采集的深圳、上海、连云港、青岛、大连、烟台等 6 个沿海城市近海区域的水样,色谱图见图 2(以深圳蛇口港码头为例),测定结

果见表 5. 由图 2 可见,在实际样品测定中,由于海水基体复杂,且丁基锡含量较少,噪声响应值相对偏高,但还是能明显地检测出三种丁基锡.

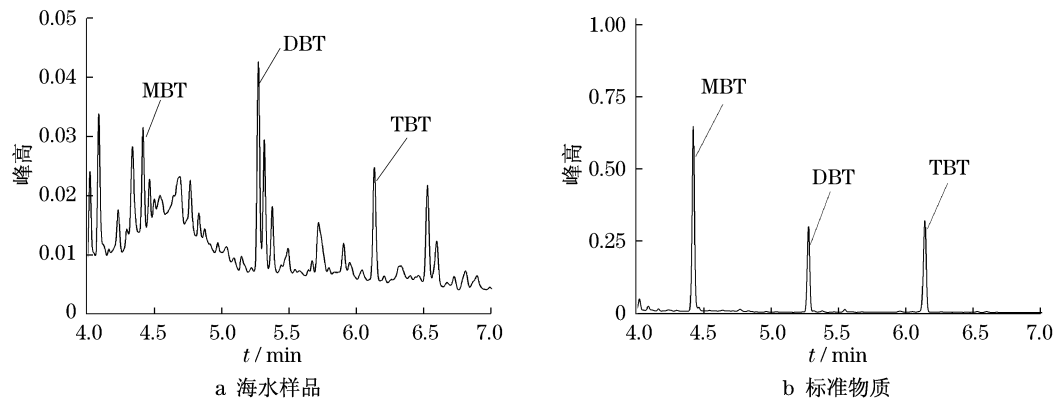


图 2 深圳蛇口港码头海水样品和标准物质的色谱图

Fig.2 Chromatograms of Shekou port of Shenzhen seawater sample and standard

表 5 6 个沿海城市近海区域丁基锡含量
Tab.5 MBT,DBT and TBT concentrations of
seawater from 6 cities

样品来源	$\rho(\text{MBT})/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{DBT})/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{TBT})/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$
深圳蛇口港码头	775	430	329
上海近海	0	840	430
连云港近海	0	0	40
青岛海滨	0	0	0
大连湾码头	0	227	61
烟台近海	213	118	163

由表 5 可见,在所测的 6 个沿海城市的海水样品中,除青岛海滨外,均检测出了不同程度的丁基锡,其中上海和深圳港口附近的海水中有机锡含量最高,这主要与这两个港口进出口贸易量较高有关;此外由于青岛水样采于海滨,而其他地方水样均采于码头或码头附近,因此说明了海水中有机锡的含量与取样点离码头的距离有关.以上数据表明,本文所采用的检测方法能够较为真实地反应沿海港口的污染状况.

3 结论

本文以四乙基硼酸钠为衍生化试剂,利用顶空固相微萃取-气相色谱法建立了海水中丁基锡测定方法.在条件优化实验中,选取缓冲溶液的 pH 值,缓冲溶液体积、平衡时间、萃取时间、萃取温度等 5 个因素 4 个水平进行 $L_{16}(4^5)$ 正交试验设计,较科学、快速地优化了实验条件.方法的线性范围为 $0.02 \sim 1\,000.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,检出限为 $8 \sim 50 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,加标 $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,方法的回收率在 $89\% \sim 106\%$ 之间.将该方法用于深圳、上海、连云港、青岛、大连、烟台等 6

个沿海城市近海区域的水样测定,除了青岛海滨外,其余 5 个样中均检测出了不同含量的丁基锡,说明该方法可以较准确地用于海水中有机锡的检测.

参考文献:

- [1] 周名江,李正炎,颜天.海洋环境中的有机锡及其对海洋生物的影响[J].环境科学进展,1994,2(4):67.
ZHOU Mingjiang,LI Zhengyan,YAN Tian. Organotin in marine environment and its effects on marine organisms[J]. Advances in Environmental Science,1994,2(4):67.
- [2] CHAI Xiaolan, HE Yi, YING Diwen, et al. Electrosorption-enhanced solid-phase microextraction using activated carbon fiber for determination of aniline in water [J]. Journal of Chromatography A,2007,1165(1/2):26.
- [3] Julien Heroult, Maïté Bueno, Martine Potin-Gautier, et al. Organotin speciation in French brandies and wines by solid-phase microextraction and gas chromatography-pulsed flame photometric detection[J]. Journal of Chromatography A,2008,1180(1/2):122.
- [4] Christophe Devosa, Maarten Vliegen, Bart Willaert, et al. Automated headspace-solid-phase microextraction-retention time locked-isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of organotin compounds in water and sediment samples[J]. Journal of Chromatography A,2005,1079 (2):408.
- [5] Alejandra Delgado, Aresatz Usobiaga, Ailette Prieto, et al. Optimisation of the headspace-solid phase microextraction for organomercury and organotin compound determination in sediment and biota[J]. Journal of Separation Science,2008,31 (4):768.
- [6] 彭丹祺,孙同华,魏伟.活性炭固相微萃取-气质联用对海水中痕量一丁基三氯锡的测定[J].分析测试学报,2008,27 (11):1255.
PENG Danqi,SUN Tonghua,WEI Wei,et al. Determination of monobutyltin trichloride in seawater by activated carbon fiber solid phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Instrument Analysis,2008,27 (11):1255.

- [7] CHOU Chichi, LEE Mawrong. Determination of organotin compounds in water by headspace solid phase microextraction with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1064 (1): 1.
- [8] 梁逸曾, 俞汝勤. 分析化学手册第十分册: 化学计量学 [M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2000.
LIANG Yizeng, YU Ruqin. Analytical chemistry handbook (10) [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
- [9] Mousavi M, Noroozian E, JaLaLi-Heravi M, et al. Optimization of solid-phase microextraction of volatile phenols in water by a polyaniline-coated Pt-fiber using experimental design [J]. AnaLytica Chimica Acta, 2007, 581(1): 71.
- [10] ZHOU Ying, JIANG Qingwu, PENG Qian, et al. Development of a solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of pentachlorophenol in human plasma using experimental design [J]. Chemosphere, 2007, 70(2): 256.
- [11] YANG Chunwei, CONG Peisheng, ZHU Zhongliang, et al. An easy programming and intuitionistic experimental design strategy for large sample systems [J]. Computers and Applied Chemistry, 2008, 25(6): 668.
- [12] 雷瓚, 黄长江, 贾丽, 等. 沿海港口表层沉积物中三丁基锡化合物的顶空固相微萃取气相色谱测定 [J]. 分析测试学报, 2003, 22(2): 28.
LEI Zan, HUANG Changjiang, JIA Li, et al. Determination of tributyltin compounds in surface sediments of harbour by gas chromatography with headspace solid phase microextraction [J]. Journal of Instrument Analysis, 2003, 22(2): 28.
- [13] Esmeralda Millan, Janusz Pawliszyn. Determination of butyltin species in water and sediment by solid-phase microextraction-gas chromatography-flame ionization detection [J]. J Chromatography A, 2000, 873(1): 63.

(上接第 1308 页)

- [13] Wani R, Kodam K M, Gawai K R, et al. Chromate reduction by burkholderia cepacia MCMB-821, isolated from the Pristine Habitat of Alkaline Crater Lake [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2007, 75(3): 627.
- [14] 张彦浩, 钟佛华, 夏四清. 利用氢自养反硝化菌处理硝酸盐污染地下水的研究 [J]. 水处理技术, 2009, 35(5): 75.
ZHANG Yanhao, ZHONG Fohua, XIA Siqing. Study on contaminated ground water treatment with hydrogenotrophic denitrifying bacteria [J]. Technology of Water Treatment, 2009, 35(5): 75.
- [15] 刘雪梅, 任南琪, 宋福男. 微生物发酵生物制氢研究进展 [J]. 太阳能学报, 2008, 29(5): 544.
LIU Xuemei, REN Nanqi, SONG Funan. Recent advances in biohydrogen production by microbe fermentation [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2008, 29(5): 544.
- [16] 王亚楠, 傅秀梅, 刘海燕, 等. 生物制氢最新研究进展与发展趋势 [J]. 应用与环境生物学报, 2007, 13(6): 895.
WANG Yanan, FU Xiumei, LIU Haiyan, et al. Recent progress and trend in biological production of hydrogen [J]. Chinese Journal of Applied & Environmental Biology, 2007, 13(6): 895.
- [17] Rittmann B E, Nerenberg R, Lee K C, et al. Hydrogen-based hollow-fiber membrane biofilm reactor (MBfR) for removing oxidized contaminants [J]. Creative Water and Wastewater Treatment Technologies for Densely Populated Urban Areas, 2004, 4(1): 127.
- [18] Nerenberg R, Rittmann B E. Hydrogen-based, hollow-fiber membrane biofilm reactor for reduction of perchlorate and other oxidized contaminants [J]. Water Science and Technology, 2004, 49(11/12): 223.
- [19] Xia S Q, Zhang Y H, Zhong F H. A continuous stirred hydrogen-based polyvinyl chloride membrane biofilm reactor for the treatment of nitrate contaminated drinking water [J]. Bioresource Technology, 2009(100): 6223.
- [20] Zhang Y H, Zhong F H, Xia S Q, et al. Autohydrogenotrophic denitrification of drinking water using a polyvinyl chloride hollow fiber membrane biofilm reactor [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(1): 203.
- [21] Chung J, Nerenberg R, Rittmann B E. Bio-reduction of soluble chromate using a hydrogen-based membrane biofilm reactor [J]. Water Research, 2006, 40(8): 1634.
- [22] 夏四清, 钟佛华, 张彦浩. 氢自养反硝化去除水中硝酸盐的影响因素研究 [J]. 中国给水排水, 2008, 24(12): 5.
XIA Siqing, ZHONG Fohua, ZHANG Yanhao. Study on affecting factors of nitrate removal from water by hydrogen autotrophic denitrification [J]. China Water & Wastewater, 2008, 24(12): 5.
- [23] 陆彩霞, 顾平. 氢自养反硝化去除饮用水中硝酸盐的试验研究 [J]. 环境科学, 2008, 29(3): 671.
LU Caixia, GU Ping. Hydrogenotrophic denitrification for the removal of nitrate in drinking water [J]. Environmental Science, 2008, 29(3): 671.
- [24] 张小里, 刘海洪, 陈开勋. 硫酸盐还原菌生长规律的研究 [J]. 西北大学学报: 自然科学版, 1999, 29(5): 397.
ZHANG Xiaoli, LIU Haihong, CHEN Kaixun, et al. The study of growing regulation of sulfate reducing bacteria [J]. Journal of Northwest University: Natural Science, 1999, 29(5): 397.