

SPME 技术在有机锡化合物分析中的应用*

高俊敏, 李百战, 邹小兵, 郑泽根, 许晓毅

(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要:固相微萃取(SPME)技术是20世纪80年代末发展起来的一种崭新的样品前处理技术,由于具有简便、快速、灵敏度高、易自动化、不用溶剂等优点,问世后几年内便成功地用于环境、药物、食品等样品中的有机物测定。简单介绍了SPME技术和有机锡化合物的分析特点,综述了SPME技术在测定水、酒、体液、沉积物和生物样品中有机锡化合物的应用,最后展望了SPME技术广阔的应用前景。

关键词:有机锡;固相微萃取;环境化学分析;环境样品

中图分类号:X131.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-7329(2006)01-0135-04

Application of SPME Technique in Organotin Compounds Analysis

GAO Jun-min, LI Bai-zhan, ZOU Xiao-bing, ZHENG Zhe-gen, XU Xiao-yi

(Key Laboratory for Three Gorges Reservoir Area Ecological Environment of Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: Solid phase micro-extraction (SPME) is a new sample pretreatment technique, which developed at the end of 1980s. Because of many its advantages, such as simple and rapid operation, high sensitivity, easy automation, and without using toxic organic solvent, this method has been extensively applied to analyze organic pollutants in environment, food and medicament samples. In this paper, SPME technique and analytical characteristics of organotins were simply introduced, and the application of SPME for organotins analysis in environment samples, such as water, wine, body fluid, sediment and biological samples, were reviewed. According to the recent development of SPME study, it is believed that this technique will be widely used in many fields of chemical analysis.

Keywords: organotins; SPME; environmental chemistry analysis; environmental samples

有机锡化合物在工农业上被广泛用于PVC塑料稳定剂、杀虫剂、除草剂、纺织品防霉剂以及海洋船只防污涂料等。其中用于船只防污涂料和杀虫剂的三丁基锡(TBT)和三苯基锡(TPT)是迄今为止通过人为活动引入水环境中最毒的化学物质之一,也是内分泌干扰物质中唯一的有机金属化合物。研究表明,有机锡对水生生物和陆生生物均具有明显的毒性,TBT和TPT可能对哺乳动物产生胚胎毒性、肌肉毒性和基因毒性,引起腹足动物性畸变是其典型的内分泌干扰效应之一;此外,丁基锡和苯基锡化合物可能增加暴露人群的致癌风险和其它滤过性毒菌引起的感染^[1-2]。由于有机锡化合物的高毒性及其在环境中的普遍存在性,目前,环境样品中有机锡的分析已成为环境科学研究的热点。

分析环境样品中的有机物,一般都需要进行样品采集、提取、纯化、浓缩等一系列前处理步骤,所需时间约占全部分析时间的三分之二。传统的样品前处理方法如液液萃取、固相萃取、超临界萃取等操作繁琐,耗时,且需大量使用对环境和操作者健康有害的有机溶剂。为此,探索快速、高效、简便、易自动化的样品前处理技术已成为当今环境分析的一个重要的研究方向。20世纪90年代中期发展起来的SPME(Solid Phase Micro-Extraction)技术是一种理想的样品前处理技术,由于具有简便、快速、灵敏度高、易自动化、不用溶剂等优点,问世后几年内便成功地用于环境、药物、食品样品中的有机物测定。

与其它一些有机物的分析相比,有机锡在用气相色谱联用技术测定前还需要衍生,因此前处理操作更

* 收稿日期:2005-09-10

基金项目:重庆大学人才引进基金(033411006),博士后基金资助项目

作者简介:高俊敏(1972-),女,四川雅安人,讲师,博士后,主要从事环境中有机锡污染调查和风险评估研究。

繁琐、耗时,而用 SPME 技术分析有机锡时,可以使萃取和衍生同时进行,大大简化了样品前处理步骤,因此该技术在环境样品的有机锡测定中得到了越来越广泛的应用^[3-5]。本文结合国内外文献对 SPME 技术在有机锡分析中的应用进行了综述。

1 SPME 技术简介

SPME 装置由手柄和萃取头两部分组成,萃取头为一熔融石英纤维(表面涂有 7~100 μm 厚度高分子涂层),接不锈钢丝,外套中空细不锈钢针管(用于保护纤维头及采样或进样时穿刺隔垫),纤维头可在针管内收缩。萃取头上涂布的固定相是 SPME 的核心部分,通过选择不同种类的固定相和膜厚,可在样品基质溶液(浸入方式)或样品上方空间(顶空方式)中选择性的吸附目标分析物。在这个分析过程中,分析物在样品基质中、样品上方顶空处和 SPME 固定相膜中达到平衡,然后将吸附有分析物的萃取头插入气相色谱进样口通过加热将分析物从萃取头上热解吸下来随载气进入气相色谱柱分离分析,或与高效液相色谱仪接口相接后,通过流动相将分析物从萃取头上洗脱下来带入液相色谱柱分离分析。与其它样品预处理方法不同的是,SPME 是建立在气-固吸附或液-固吸附平衡基础上的,分析物不需要被完全萃取,只要严格控制萃取条件,保证每次萃取条件相同,则样品中分析物初始浓度就会与被萃取头吸附的量之间呈线性关系。

进行 SPME 操作时,首先要选择适宜的萃取头涂层及涂层厚度。一般根据“相似相溶”原则对非极性分析物采用非极性涂层而对极性分析物采用极性涂层,对小分子或挥发性分析物常用厚膜而对大分子或半挥发性分析物常用薄膜。其次,还需对萃取时间和温度,解吸时间和温度,以及溶液离子强度、搅拌速度和 pH 值等条件进行优化^[6]。由于浸入方式是将萃取头直接插入样品中进行萃取,该法仅适用于气体或液体样品;而顶空方式是将萃取头置于样品上方萃取,不与样品直接接触,因此该法对固体样品也适用,且避免了基质干扰,提高了选择性与分析速度,适合任何基质样品的分析^[7]。

2 有机锡化合物的分析特点

由于有机锡既含有金属元素,又具有有机物的性质,因此,常用的分析方法是将有机物分离技术如气相色谱(GC)和高效液相色谱(HPLC)与一些检测技术如原子吸收(AAS)、原子发射(AES)、质谱(MS)、火焰离子化检测器(FID)和火焰光度检测器(FPD)等联用。由于有机锡挥发性较低,在用 GC 联用技术时一

般在分离检测前需将有机锡化合物衍生转化成挥发性的化合物。常用的衍生试剂主要有两类,烷基化试剂如格林试剂、 NaBEt_4 ,氢化试剂如 NaBH_4 和 KBH_4 。与烷基化试剂衍生相比,氢化试剂衍生更经济适用,且简便、快速,无论水相或有机相均可使用,但反应生成的氢化物不够稳定,对生成高沸点有机锡(如 TPT)的测定相对较困难;格氏衍生适用于多种环境样品,且效果较好,但格氏衍生操作必须在绝对无水的有机溶剂中进行,操作繁琐耗时; NaBEt_4 衍生最突出的优点是衍生和萃取可一步完成,并可在水相中进行,但 NaBEt_4 衍生时 pH 值不易调节,且 NaBEt_4 价格较贵。以上衍生反应多在酸性或中性条件下进行,衍生时常加入一定量的醋酸-醋酸钠缓冲溶液。由于有机锡衍生后为非极性的挥发性化合物,与 PDMS 材料具有较好的亲合性,因此用 SPME 方法萃取有机锡时一般都用厚膜的 PDMS 萃取头。

3 SPME 技术在有机锡化合物分析中的应用

3.1 测定水中的有机锡化合物

由于衍生和萃取可同时进行,SPME 多用于分析水样中的丁基锡。江桂斌等用 100 μm 的 PDMS 萃取头, NaBH_4 衍生,磁力搅拌,在 $\text{pH}=3.3$ 的条件下采用顶空方式对水样衍生萃取 15 min 后,用 GC-FPD 测定了海水和淡水中的丁基锡,MBT(一丁基锡)、DBT(二丁基锡)和 TBT 的检测限分别为 28、1.5 和 0.5 ng Sn/L ^[3]。由于 MBT 氢化产物挥发性太强,不易收集,所以 SPME 测定水样中的有机锡使用最多的是 NaBEt_4 衍生。Millán 等采用 NaBEt_4 衍生,100 μm 的 PDMS 萃取头顶空萃取,GC-FID 测定水样中 TeET(四乙基锡)、TeBT(四丁基锡)、MBT、DBT 和 TBT,在平衡条件下 TeET 和 TeBT 的检测限分别为 28 和 20 ng Sn/L ,而 MBT、DBT 和 TBT 的检测限受水样中非特定锡化合物的信号和 FID 灵敏度的限制,检测限分别为 1.0、1.2 和 0.9 ng Sn/L ^[8]。Aguerre 等建立了同时测定水样中丁基锡和苯基锡的 SPME-GC-FPD 方法,该法用 NaBEt_4 衍生,100 μm 的 PDMS 萃取头浸入 100 ml 的水溶液萃取 60 min,然后将萃取头插入 GC 进样口在 250 $^\circ\text{C}$ 时解吸 1 min。通过比较 SPME-机械搅拌、SPME-磁力搅拌和异辛烷液液萃取三种萃取方法的效率发现,SPME-机械搅拌所得的峰面积比 SPME-磁力搅拌高 2~10 倍,比异辛烷液液萃取高 5~20 倍,与典型的液液萃取相比,SPME-机械搅拌中丁基锡和苯基锡的检测限可以分别提高 100~700 倍和 10~80 倍^[9],说明 SPME 较适合于测定水中痕量的有机锡,同时也说明搅拌方式和强度对 SPME 的灵敏度影

响较大。

采用 NaBEt_4 衍生, 100 μm PDMS 萃取头, 在磁力搅拌下, 比较了顶空和浸入两种方式萃取三丙基锡 (TPrT)、丁基锡和苯基锡的效果。结果表明, 顶空方式萃取时, 丁基锡、三丙基锡和一苯基锡 (MPT) 的灵敏度较高, MBT, DBT, TBT, TPrT 和 MPT 的检测限分别为 0.95, 1.23, 1.67, 2.51, 2.16 ng Sn/L, 二苯基锡 (DPT) 灵敏度稍差, 检测限为 4.80 ng Sn/L, TPT 的灵敏度最低, 水中浓度至少要达到 100 ng Sn/L 才能检测出来, 除 TPT 的线性范围为 100 ~ 500 ng Sn/L 外, 各物质在 5 ~ 800 ng Sn/L 的范围内均有较好的线性关系。在浸入式萃取中, TBT 和 MPT 的检测限与顶空式基本相当, DPT 检测限为 2.21 ng Sn/L, 略好于顶空式, 而 TPT 的检测限比顶空式有较大的提高, 水中浓度为 2.28 ng Sn/L 时就能检测出来, 比顶空式灵敏度提高了 40 多倍, 但 MBT、DBT 和 TPrT 灵敏度比顶空式下降较多, 水中浓度分别要达到 30、35 和 40 ng Sn/L 时才能检测出来。此外, 浸入式萃取除 TPT 的线性范围比顶空式有所改善 (达到 5 ~ 800 ng Sn/L) 外, 各物质的标准曲线均普遍逊于顶空萃取, MBT、DBT 和 TPrT 的线性范围分别为 30 ~ 800、50 ~ 800 和 50 ~ 800 ng Sn/L^[10]。

3.2 测定酒中的有机锡化合物

许多盛装酒类的容器是 PVC 塑料, 作为稳定剂的丁锡化合物可能会从容器中渗出, 因此, 许多商品酒中存在丁基锡污染物。传统测定酒中丁基锡的方法是先使用格式试剂将丁基锡衍生, 液液萃取烷基化的有机锡, 再用 GC-MS 分析测定。目前, 用 NaBEt_4 或 KBH_4 衍生, SPME 有望替代这种烦琐的操作方法。Azenha 等用 NaBEt_4 衍生, 顶空 SPME-GC-MS 测定了酒中的丁基锡, 并对测定方法进行了优化, 发现用基质溶解试剂 TMAH 对酒进行前处理可以提高 MBT 和 DBT 的灵敏度, 但会降低 TBT 的灵敏度, 而氯化钠对不同类型的酒影响不同。在优化的条件下, 该方法的检测限 (0.01 ~ 0.2 ng/L) 取决于测定的丁基锡和酒的类型^[5]。Liu Ji-yan 等用顶空固相微萃取, GC-FPD 检测方法测定了国内外各种酒中丁基锡的含量。该方法是在 50 ml 酒中加入 0.3 ml 冰醋酸搅拌混合, 1 ml 3% KBH_4 衍生, 用 100 μm 的 PDMS 萃取头顶空萃取 15 min 后, 将萃取头插入气相色谱进样口热解析 3 min, 用表面发射火焰光度检测器测定, 得到 MBT, DBT 和 TBT 的最低检测限分别为 16、2.2、1.5 ng Sn/L^[11]。与传统的格林衍生-液液萃取方法相比, 该方法灵敏、简单、快速和低耗。

3.3 测定体液中的有机锡化合物

由于人体普遍通过饮食和家用品暴露于有机锡污染, 因此人体中也可能含有一定量的有机锡。Dunemann 等在一 40ml 的顶空瓶中加入 10 ml 尿液和 10 ml 0.2 mol/L 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 密闭小瓶后, 用注射器加入 1 ml 1% NaBEt_4 溶液, 用 100 μm 的 PDMS 萃取纤维萃取 10 min 后, 用 GC/MS-MS 测定了丁基锡的含量。该方法最后得到 MBT、DBT 和 TBT 的线性动力学范围在 10 ~ 400 ng/L 之间, 相关系数在 0.92 ~ 0.99 之间, 6 次重复试验的相对标准偏差为 15%, 尿液中丁基锡的检测限在 7 ~ 22 ng/L 之间, 基本满足测量的要求^[4]。目前, 用 SPME 萃取测定血液和血浆中有机锡的方法正在进一步研究中。

3.4 测定沉积物和污泥中的有机锡化合物

用 SPME 萃取沉积物和污泥中的有机锡时, 一般需要先使用溶剂将有机锡从沉积物和污泥中提取出来, 然后再用 SPME 对提取液进行萃取。Moens 等将沉积物用醋酸和甲醇超声萃取后, 用 NaBEt_4 衍生萃取液, 100 μm 的 PDMS 萃取头萃取, 最后用 GC-ICPMS 测定了沉积物中的丁基锡, 并比较了 SPME 的浸入方式、顶空方式和液液萃取效率的差别。结果发现对丁基锡, 顶空方式的灵敏度优于浸入方式, 而浸入方式则优于液液萃取。例如测定 MBT 时, SPME 顶空灵敏度比浸入式高 10 倍, 而比液液萃取高 324 倍^[12]。Aguerre 等用冰醋酸振荡提取沉积物和污泥后, 取少量的提取液用水稀释, 加入一定的 NaBEt_4 衍生试剂和醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 将萃取头浸入溶液中萃取丁基锡和苯基锡, 最后用 GC-FPD 测定。除 TPT 外, 其它有机锡的检测限均低于 ng/g 级。TPT 的检测受基质的影响较大, 如在萃取污泥中的有机锡时, 纤维上 TPT 的萃取量急剧下降, 以至于检测不到, 这可能是由于基质中共同萃取的有机质对 PDMS 萃取头的亲和力大于 TPT 对 PDMS 萃取头的亲和力的缘故。该方法对 DBT 和三种苯基锡的测定效果明显优于传统的异辛烷液液萃取^[9]。雷瓚等先用甲醇-盐酸混合溶液超声萃取沉积物样品后, 取一定量的萃取液加入醋酸-醋酸钠缓冲溶液和 NaBH_4 衍生, 将萃取头浸入溶液中萃取, 最后用 GC-FPD 测定, 采用标准添加法可得沙质沉积物中 TBT 的回收率为 95% ~ 98%, 泥质沉积物中为 91% ~ 96%^[13]。

也有少数人直接用 SPME 对底泥样品进行萃取, 例如, 刘稷燕等在一三角瓶中加入底泥样品和醋酸-醋酸钠缓冲溶液后, 直接插入固相微萃取器, 注入 KBH_4 溶液进行衍生和萃取, 最后用 GC-FPD 测定, 得到一、二、三丁基锡的检测限分别为 16.9、1.58 和 0.17 ng/g^[14]。

3.5 测定生物样品中的有机锡

与测定沉积物和污泥中的有机锡相似,SPME 方法萃取生物样品中的有机锡时,一般也需要先用溶剂将有机锡从生物样品中萃取出来,然后再用 SPME 方法对萃取液进行萃取。程慧琼等先用 0.5M 的醋酸溶液超声萃取匀浆的贝肉组织后,取一定量的萃取液,加入 0.1 M 醋酸-醋酸钠缓冲溶液,将 SPME 萃取头浸入溶液后,加入一定量的 3% KBH_4 溶液进行衍生和萃取,最后用 GC- FPD 测定。该方法中 MBT、DBT 和 TBT 的最低检测限分别为 52.4、3.9 和 3.4 ng Sn/ $\text{g}^{[15]}$ 。用 SPME 方法萃取生物样品中的有机锡时,由于生物样品中各种基质含量较多,对测定的干扰较大,因此,方法还需要进一步完善。

4 总结与展望

综上所述,SPME 技术的确是一种分析环境样品中痕量有机锡的较好的样品预处理技术。液态样品中的有机锡可以直接用 SPME 技术萃取,固态样品中的有机锡可以先用溶剂将有机锡从固态样品中萃取出来后再用 SPME 技术对萃取液进行萃取。目前,SPME 技术已从环境监测扩展到食品、药物、环境卫生检验和生物检测等领域。随着新型涂层的开发和联用技术的发展,其应用范围将进一步拓宽。但是,作为 SPME 装置核心的萃取头,其使用寿命还较短,售价也较贵,提高涂层热稳定性和机械强度,开发不引起干扰的粘接剂,仍是制作新型 SPME 探头需要解决的问题。此外,SPME 方法在操作过程中需严格控制萃取条件,否则萃取纤维受到污染,重复性较差。如果以上几个方面能有所改善,则 SPME 技术在不久的将来可能会在更多的分析领域取代作为标准的传统样品预处理方法。

参考文献:

- [1] M. M. Whalen, S. Hariharan, B. G. Loganathan. Phenyltin inhibition of the cytotoxic function of human natural killer cells [J]. Environmental Research Section A, 2000, 84:162 - 169.
- [2] J. G. Vos, De Klerk, A. Krajnc, et al. Immunotoxicity of bis (tri - n - butyltin) oxide in the rat: effects on thymus - dependent immunity and on nonspecific resistance following long - term exposure in young versus aged rats [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 1990, 105:144 - 155.
- [3] Jun - min Gao, Jian - ying Hu, Yi Wan, et al. Butyltin Compounds Distribution in the Coastal Waters of Bohai Bay, China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2004, 72(5): 945 - 953.
- [4] 罗固源. 污泥有机负荷对 TP 去除的影响 [J]. 重庆建筑大学学报, 2001, 23(2): 32 - 34.
- [5] M. Azenha, M. T. Vasconcelos. Headspace solid - phase micro - extraction gas chromatography - mass detection method for the determination of butyltin compounds in wines [J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 458:231 - 239.
- [6] 杨敏, 董春洲, 肖元发. 固相微萃取气相色谱连用技术在环境卫生检验中的应用 [J]. 湖北预防医学杂志, 2002, 13(2): 27 - 29.
- [7] 靳茂霞. 固相微萃取技术及其在环境检测中的应用 [J]. 环境检测管理与技术, 2000, 12(5): 10 - 13.
- [8] E. Millón, J. Pawliszyn. Determination of butyltin species in water and sediment by solid - phase microextraction - gas chromatography - flame ionization detection [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 873:63 - 71.
- [9] S. Aguerre, C. Bancon - Montigny, Ca tane Lespes, et al. Solid phase microextraction (SPME): a new procedure for the control of butyltin and phenyltin pollution in the environment by GC - FPD [J]. Analyst, 2000, 125:263 - 268.
- [10] 高俊敏. 有机锡分析方法的建立及其在中国部分水环境中的暴露水平和风险评价 [D]. 重庆:重庆大学, 2004.
- [11] J. Y. Liu, G. B. Jiang. Survey on the presence of butyltin compounds in chinese alcoholic beverages, determined by using headspace solid - phase microextraction coupled with gas chromatography - flame photometric detection [J]. J. Agric. Food Chem., 2002, 50:6 683 - 6 687.
- [12] L. Moens, T. D. Smaele, R. Dams. Sensitive, Simultaneous Determination of Organomercury, - lead, and tin Compounds with Headspace Solid Phase Microextraction Capillary Gas Chromatography Combined with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Anal. Chem., 1997, 69:1 604 - 1 611.
- [13] 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 - 30.
- [14] 刘稷燕, 江桂斌. 顶空固相微萃取 - 气相色谱表面发射火焰光度检测法测定底泥中的丁基锡化合物 [J]. 分析化学研究简报, 2001, 29(2): 158 - 160.
- [15] 程慧琼, 刘稷燕, 江桂斌, 等. 顶空固相微萃取技术用于生物样品中丁基锡化合物的测定 [A]. 第一届全国环境化学学术研讨会论文集 [C]. 2002, 3 - 4.