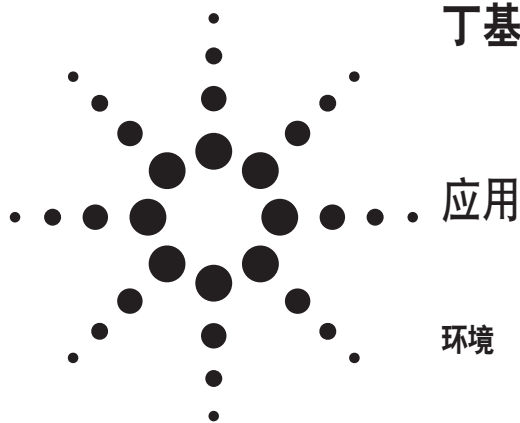


# 同位素稀释气相色谱/质谱测定环境样品中的丁基锡化合物



## 作者

Giuseppe Centineo, Pablo Rodríguez-González,  
and J. Ignacio García Alonso  
西班牙 Oviedo 大学物理化学与分析化学系

## 摘要

采用配置电子轰击离子源的 GC-MS 开发了同时测定环境样品（水、沉积物和生物组织）中一丁基锡、二丁基锡和三丁基锡的形态分析方法。这一方法基于使用含有浓缩  $^{119}\text{Sn}$  的一丁基锡 (MBT)，二丁基锡 (DBT) 和三丁基锡 (TBT) 的混合物进行同位素稀释分析。混合的浓缩  $^{119}\text{Sn}$  添加物用于同时测定水、沉积物和蚌类组织样品中的 MBT，DBT 和 TBT，结果令人满意。使用标准电子表格软件，通过一次进样就可计算出样品中全部三种丁基锡化合物的浓度。

## 引言

最近，欧盟 (EU) 已经将三丁基锡 (TBT) 列在了淡水的法规测定化合物列表中。这样，检测实验室要采用的测定有机锡化合物的分析方法就要提供足够高的灵敏度、选择性和准确度。迄今报道的大多数方法是将分离技术，如气相色谱 (GC)，与元素专属性检测系统包括原子吸收光谱 (AAS)、火焰光度检测 (FPD)、质谱 (MS) 或电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 相结合。

另一方面，与较常用的校正策略相比，只要最初的固液萃取步骤是定量的，或者在加标物和被分析物之间真正实现同位素平衡，同位素稀释 (ID) 法就可提供卓越的准确度和精密度。由于定量是通过测定同位素比来实现的，所以，后来的非定量被分析物的回收率就不会影响最后的结果。ICP-MS 已经广泛地应用于 HPLC 或 GC 分离后痕量元素形态的鉴定。然而，ICP-MS 是高成本且不普及的仪器，相似的结果可以采用标准的 GC-MS 仪器，配备电子轰击离子源来获得。本应用摘要就介绍这种可用于常规测试实验室的分析方法。



## 实验

### 试剂

氯化三丁基锡 (TBT) (96%), 二氯二丁基锡 (DBT) (96%)和三氯一丁基锡(MBT) (95%) 购自 Aldrich (Steinheim, 德国)。将相应的盐溶于乙酸(Merck, Darmstadt, 德国)和甲醇(Merck) (3:1) 的混合溶剂中配置成储备液。所有有机金属标准溶液都在 -18°C 下避光保存, 稀释的工作溶液每天分析前称量配置。采用乙酸(Merck)和甲醇(Merck)从固体基质中提取有机锡化合物, 采用四乙基硼酸钠(Galab, Geesthacht, 德国)使丁基锡乙基化。

加标物溶液(浓缩  $^{119}\text{Sn}$  丁基锡化合物) 购自 ISC-Science (Oviedo, Spain), 用甲醇和乙酸(3:1) 的混合溶剂稀释, -18 °C 下避光保存。表 1 所示为加标物溶液中丁基锡的同位素组成和浓度。

表 1. 浓缩  $^{119}\text{Sn}$  的丁基锡混合物中 MBT, DBT 和 TBT 的同位素组成和浓度(不确定度为 95% 置信区间)

同位素组成					
同位素	116	117	118	119	120
丰度 (%)	0.029	0.114	14.33	82.40	3.127
不确定度	0.008	0.005	0.12	0.15	0.032
浓度 ( $\mu\text{g Sn/g}$ )					
MBT	DBT	TBT			
0.121 ± 0.005	0.748 ± 0.009	1.019 ± 0.017			

测定所用对照品是 PACS-2, 购自加拿大国家研究院 (NRCC) (Ottawa), 以及 CRM 477, 购自 Bureau Communautaire de Référence (BCR)。海水和淡水样品中加入天然丰度的丁基锡以检验回收率。

### 仪器

色谱分析采用 Agilent 的 6890N 型气相色谱仪, 配置分流/不分流进样口和 HP-5MS 毛细管色谱柱(交联的 5% 苯基甲基硅氧烷, 30 m x 0.25 mm 内径 x 0.25  $\mu\text{m}$  膜厚)。该气相色谱仪配备了安捷伦的质谱检测器 5973 网络化四极杆质谱仪。

载气为氦气, 恒流模式: 1.2 mL/min。初始柱温为 60 °C, 恒温 1 min, 然后以 30 °C/min 的速率升温至最高温度 300 °C。采用分流/不分流进样口的不分流模式进样。传输管和离子源的温度分别为 280 °C 和 230 °C。电子轰击离子化的电子能量为 70 eV。在  $m/z$  40 到 400 的质量范围内采集全扫描数据以检查谱图干扰。每种丁基锡化合物的同位素比测定采用 M-29(丢失一个乙基)的分子离子, 每个质量数的滞留时间 10 ms。对于选择离子检测(SIM), 每种丁基锡化合物用 5 个  $m/z$  值。每天使用 GC-MS 仪器所带软件的自动调谐 (autotune) 选项进行 GC-MS 条件的优化。为此, 对于所有 GC-MS 自动调谐都采用五氟三丁基胺(PFTBA)作为调谐化合物, 因为它可以提供 31, 50, 69, 100, 131, 219, 264, 414, 464, 502, 576 和 614 amu 质量的离子。在此条件下, 用  $m/z$  69, 219 和 502 在整个质量范围进行质量校正和灵敏度优化。

## 实验步骤

### 沉积物中有机锡化合物的萃取和衍生化

约 0.2 g 样品中加入浓缩  $^{119}\text{Sn}$  的 MBT、DBT、TBT 的混合稀释液, 然后立即加入 4 mL 乙酸和甲醇的混合液(3:1)。所得匀浆再超声波(30 W) 处理 8 min。200  $\mu\text{L}$  萃取物按照下文所述的方法进行衍生化。

### 蚌类组织中有机锡化合物的萃取和衍生化

约 0.2 g 样品中加入浓缩  $^{119}\text{Sn}$  的 MBT、DBT、TBT 的混合稀释液, 然后立即加入 4mL 乙酸和甲醇的混合液(3:1)。所得匀浆在 37 °C 水浴中加热 1 小时, 250  $\mu\text{L}$  萃取物按照下文所述的方法进行衍生化。

### 有机锡化合物的衍生化

不同形态的锡的乙基化在 7 mL 的带螺纹盖的透明玻璃样品瓶(Supelco, Bellefonte, PA)中进行。用 4 mL 1 M 的乙酸/乙酸钠缓冲液将 pH 调节到 5.4。乙基化采用 0.5 mL 的 2% w/v 四乙基硼酸钠在 0.1 M 的 NaOH 中进行。手动振荡 10 min 之后, 橙色的液层

转移到玻璃样品瓶中，测定前一直保存在-18 °C的条件下。然后用氮气流缓慢挥发橙色液层到约 10 μL，最后将 1 μL 注射到 GC 仪器。

### 水样中有机锡化合物的萃取和衍生化

100 mL 海水置于干净的全玻璃容量瓶中，并与浓缩  $^{119}\text{Sn}$  的加标物混合。为了校正体积误差，通过称重控制加入的样品和加标物的量。加了加标物的样品在衍生化前手动振荡 15 min。然后，加入 1 mL 乙酸溶液将 pH 调节到 5.4 和 100 μL 2% w/v 的四乙基硼酸钠的 0.1M NaOH 溶液进行有机锡化合物的乙基化。最后，加入 1 mL 己烷到烧瓶中，加入的方式是将己烷保留在烧瓶的细颈处。所有这些操作步骤都是在超净实验室条件下进行的，以便降低空白值。手动振荡容量瓶 10 min，静置分相后用一个巴氏滴管将大部分有机相转移到 2 mL 的色谱样品瓶中，然后，用氮气缓慢吹干己烷相至约 10 μL。最后将 1 μL 样品注射进 GC 仪器进行分析。

## 结果与讨论

### GC-MS 测定同位素比

虽然用 ICP-MS 很容易得到元素的同位素比，但是在 GC/MS 中，因为  $^{13}\text{C}$  的存在造成结合到金属上的有机基团的贡献，分子离子中的同位素比与天然的元素是不同的。可用简单的方法计算  $^{13}\text{C}$  对观察到的  $m+1$  和  $m+2$  离子的贡献，采用公式 1 和 2:

$$I_{m+1} = I_m \cdot nX_{^{13}\text{C}} \quad (1)$$

$$I_{m+2} = I_m \cdot 1/2 \cdot n(n-1)^2 \cdot X_{^{13}\text{C}}^2 \quad (2)$$

式中  $X_{^{13}\text{C}}$  是  $^{13}\text{C}$  相对于  $^{12}\text{C}$  的相对丰度(0.0111/0.9889)， $n$  是分子离子中的碳原子数， $I$  分别是离子  $m$ 、 $m+1$  和  $m+2$  的强度。对丁基锡化合物的  $m+1$  和  $m+2$  的贡献是通过监测每种被分析物的 5 个分子离子来校正的，分别对应于  $^{116}\text{Sn}$ ， $^{117}\text{Sn}$ ， $^{118}\text{Sn}$ ， $^{119}\text{Sn}$  和  $^{120}\text{Sn}$  同位素。在不同质量数测得的信号强度再用  $^{13}\text{C}$  对  $m+1$  和  $m+2$  的贡献来校正。所用强度( $I$ )校正公式为:

$$^{116}\text{Sn} = ^{116}\text{I} \quad (3)$$

$$^{117}\text{Sn} = ^{117}\text{I} - x(^{116}\text{Sn}) \quad (4)$$

$$^{118}\text{Sn} = ^{118}\text{I} - x(^{117}\text{Sn}) - y(^{116}\text{Sn}) \quad (5)$$

$$^{119}\text{Sn} = ^{119}\text{I} - x(^{118}\text{Sn}) - y(^{117}\text{Sn}) \quad (6)$$

$$^{120}\text{Sn} = ^{120}\text{I} - x(^{119}\text{Sn}) - y(^{118}\text{Sn}) \quad (7)$$

式中  $x$  是贡献因子  $m+1$ ， $y$  是贡献因子  $m+2$ 。 $^{114}\text{Sn}$  和  $^{115}\text{Sn}$  的贡献可以忽略，因为它们的天然丰度非常低，测得的  $^{116}\text{Sn}$  的信号强度可以认为没有  $m+1$  和  $m+2$  的贡献。表 2 列出了为 GC-MS 测定 MBT、DBT 和 TBT 所选择的分子簇和贡献因子  $x$  以及  $y$ 。从图 1 可以看到样品、加标物和混合物中 TBT ( $m/z = 287$  到 291) 的选择分子簇。

表 2. MBT、DBT 和 TBT 的监测质量数和贡献因子

相应的锡同位素	MBT ( $\text{BuEt}_2\text{Sn}^+$ )	DBT ( $\text{Bu}_2\text{EtSn}^+$ )	TBT ( $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ )
116	231	259	287
117	232	260	288
118	233	261	289
119	234	262	290
120	235	263	291
$x(M+1)$	0.088	0.110	0.132
$y(M+2)$	0.0038	0.0060	0.0086

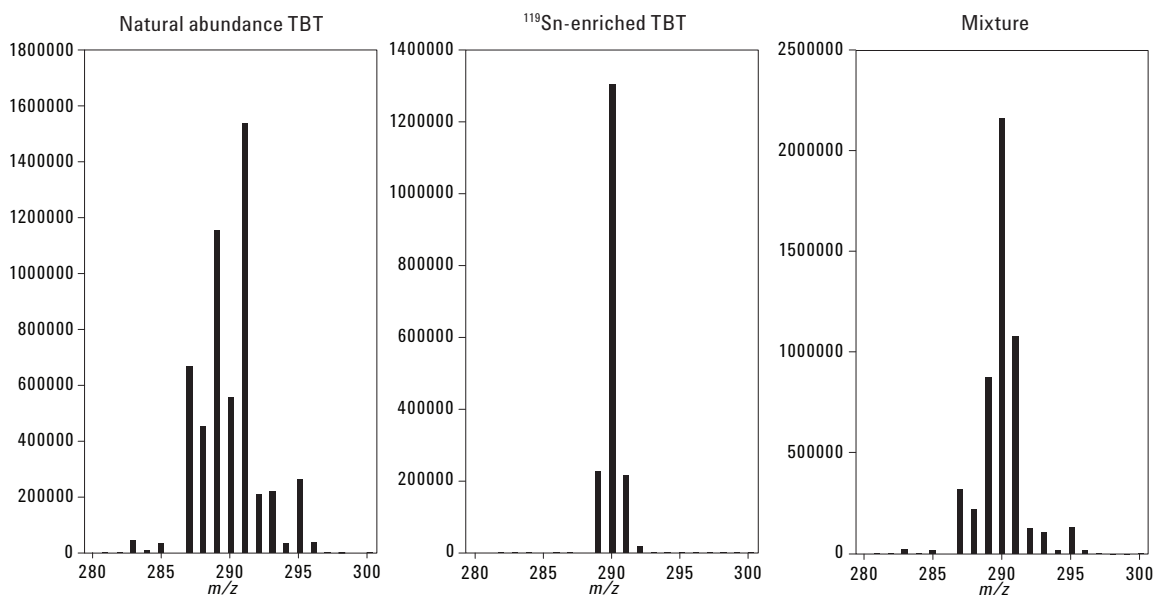


图 1. 样品、加标物和混合物中 TBT ( $m/z = 287$  到  $291$ ) 的选择分子簇的质谱图

### 分析方法的特征参数

分析方法的特征参数列于表 3。方法检测限的计算是基于遵循实验步骤的方法处理后、通过同位素稀释分析 9 次空白平行实验中的 MBT、DBT 和 TBT 之后, 采用 3 倍空白的标准偏差得到的。方法的重现性是基于一个含有约 10 ng/kg TBT 的天然海水样品的分析。海水分析的回收率是在 3 个不同浓度的样品测定的, 以便涵盖实际样品中丁基锡化合物的浓度范围。两个高浓度样品是通过在一个实际海岸海水样品 (丁基锡浓度低) 中加入天然的 MBT、DBT 和 TBT 得到的, 而低浓度样品是通过在人造海水样品中加入天然标准品得到的。我们可以看到, 所有化合物在所研究的浓度水平上都得到了定量回收。

表 3. 分析海水样品中方法特征参数

	MBT	DBT	TBT
检测限 ( $3\sigma$ ) (ng/Kg)	0.1	0.2	
定量限 ( $10\sigma$ ) (ng/Kg)	0.8	0.5	0.7
重现性 (% RSD) ( $n = 9$ )	1.4	1.6	2.8
回收率 (%)			
样品浓度 (ng/Kg)			
人造海水	2	20	100
海水	2	20	100
海水	2	20	100
	( $n = 3$ )	( $n = 3$ )	( $n = 3$ )
	$98 \pm 7$	$101 \pm 2$	$102 \pm 9$
	$103 \pm 3$	$97 \pm 2$	$104 \pm 1$
	$101 \pm 2$	$98 \pm 2$	$101 \pm 3$

### 参比材料的分析

采用本文的分析方法测定了两种参比材料中的 MBT、DBT 和 TBT: 一个沉积物(PACS-2)和一个蚌类组织(CRM 477)。每种经认证的参比材料都进行 3 次独立的加标实验, 每个样品用 GC-MS 分析 3 次。表 4 (PACS-2)和表 5 (CRM 477)总结了 GC-MS 分析两个参比材料的结果。

PACS-2 中 TBT 和 DBT 的分析结果 (表 4)测定值在认证值范围内(TBT 为  $890 \pm 105$  ng/g, DBT 为  $1047 \pm 64$  ng/g)。当时 MBT 的测定值明显高于原来的认证值( $450$  ng g<sup>-1</sup>)。最近, PACS-2 重新认证了 MBT 的含量值, MBT 新的彝萍鲷为  $600$  ng/g - 接近于我们方法的测定值。分析 CRM-477 经认证的蚌类组织的相应结果(表 5)说明每种形态的丁基锡的测定值均与认证值吻合得很好。

表 4. 采用  $120/119$  同位素比测定 PACS-2 中 MBT、DBT 和 TBT 的结果; 数据表示 ng/g 锡

平行实验	MBT	DBT	TBT
1	$623 \pm 2$	$1022 \pm 7$	$872 \pm 9$
2	$605 \pm 4$	$971 \pm 10$	$863 \pm 2$
3	$617 \pm 17$	$996 \pm 1$	$849 \pm 10$
平均值	<b><math>615 \pm 9</math></b>	<b><math>996 \pm 25</math></b>	<b><math>849 \pm 10</math></b>
RSD (%)	1.5	1.5	1.5
认证值	$600^*$	$1047 \pm 64$	$890 \pm 105$

\* 只是信息值, 由于缺乏独立的方法

表 5. CRM- 477 中 MBT、DBT 和 TBT 的测定结果:数据以 ng/g 锡计

平行实验	MBT	DBT	TBT
1	1154 ± 9	761 ± 7	816 ± 6
2	1173 ± 18	766 ± 3	817 ± 2
3	1207 ± 19	787 ± 4	841 ± 2
平均值	<b>1178 ± 27</b>	<b>772 ± 14</b>	<b>825 ± 14</b>
RSD (%)	2.3	1.9	1.7
认证值	1014 ± 182	786 ± 61	902 ± 78

## 结论

开发了同时测定水、沉积物和蚌类样品中的一丁基、二丁基和三丁基锡形态的快速、精密和准确的分析方法。检测相应于  $^{116}\text{Sn}$  和  $^{117}\text{Sn}$  的量允许人们用简单的数学公式校正  $^{13}\text{C}$  的  $m+1$  和  $m+2$  对  $^{118}\text{Sn}$ 、 $^{119}\text{Sn}$  和  $^{120}\text{Sn}$  质量的贡献。无需费时的校准、加标或回收率校正步骤, 就可以用一次进样快速计算所有三种丁基锡化合物的浓度。该方法校正了丁基锡化合物形态的所有可能误差, 提供了很低的检测限, 未经培训的操作人员可以快速而简单地运用该方法。浓缩加标物的价格不再成为限制, 因为水样品的一次测定只需要小于 2 ng 的浓缩化合物。简言之, 所提出的 ID-GC-MS 技术是其他测定方法, 如 GC-AED 或 GC-FPD 的实用替代技术, 该方法所得到的结果与 GC-ICP-MS 方法所得结果是吻合的。

本文所提出方法的优点不仅是仪器价格低、可得到高质量的分析结果, 而且是大大节省了样品处理和分析步骤所需的时间。使用这样的同位素稀释分析方法和带有自动进样器的 GC-MS, 从接收样品到给出分析

结果, 一个分析人员一天可以分析 15 个以上的样品。这些优点在几个常规测试实验室采用该方法的实践中已经得到了体现, 而且西班牙国家认证机构(Spanish National Accreditation Body)已经根据 UNE-EN ISO/IEC 17025 的要求承认了本方法分析结果是合格的。

## 参考文献

- G. Centineo, P. Rodríguez-González, E. Blanco González, J. I. García Alonso, and A. Sanz Medel, "Simultaneous Determination of Mono-, Di- and Tributyltin in Environmental Samples Using Isotope Dilution Gas Chromatography Mass Spectrometry," *J. Mass Spectrom*, 2004, **39**, 485-494.
- G. Centineo, P. Rodríguez-González, E. Blanco González, J. I. García Alonso, A. Sanz-Medel, N. Font Cardona, J. L. Aranda Mares, and S. Ballester Nebot, "Isotope Dilution GC-MS Routine Method for the Determination of Butyltin Compounds in Water," *Anal Bioanal Chem*, 2006, **384**, 908-914.

## 更多信息

如需了解更多有关我们产品和服务的信息, 请访问我们的网站 [www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)。

安捷伦对本出版物可能有的错误以及由此造成的相关损失不承担任何责任。

对本出版物的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技有限公司版权所有, 2007  
2008年1月中国印刷  
5989-7001CHCN