

文章编号: 1673-1689(2011)04-0571-05

气相色谱—火焰光度法测定大米中 三丁基锡和三苯基锡

李娟², 申明月², 鄢爱平², 郭岚², 万益群^{* 1,2}

(1. 食品科学与技术国家重点实验室, 南昌大学, 江西 南昌 330047; 2. 南昌大学 分析测试中心, 江西 南昌 330047)

摘要: 建立了大米中三丁基锡和三苯基锡化合物同时分析的气相色谱法。样品以二氯甲烷超声提取, 四乙基硼酸钠衍生, 衍生物经弗罗里硅土层析柱净化后, 采用气相色谱—火焰光度法进行检测, 并对影响测定的各种因素进行了探讨。三丁基锡、三苯基锡均在 0.1~10 mg/L 质量浓度范围内线性良好, 线性相关系数分别为 0.999 0, 0.999 5, 方法检出限分别为 0.049, 0.075 mg/kg。在 0.5, 5.0, 10 mg/L 3 个添加水平下, 三丁基锡、三苯基锡的平均回收率为 96.4%~109.4%, 相对标准偏差为 4.09%~8.46%。方法用于大米中三丁基锡和三苯基锡化合物的同时检测, 结果良好。

关键词: 三丁基锡; 三苯基锡; 气相色谱—火焰光度法; 大米

中图分类号: O 657. 63

文献标识码: A

Determination of Tributyltin and Triphenyltin in Rice by Gas Chromatography-Flame Photometry

LI Juan², SHENG Ming-yue², YAN Ai-ping², GUO Lan², WAN Yiqun^{* 1, 2}

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China; 2. Center of Analysis and Testing of Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: A method for simultaneous determination of tributyltin (TBT) and triphenyltin (TPHT) in rice by GG-FPD was developed in this study. The sample was extracted with CH₂Cl₂ by ultrasonic and derivatized with NaBEt₄, then cleaned up by a column filled with florisil. After that, the extract was determined by GG-FPD, the various factors influencing analysis results were explored. The results present the good linearities between analytical signal and analyte concentration in the range of 0.1~10 mg/L with the linear correlation coefficients of 0.9990, 0.9995, respectively. For TBT and TPHT, the method detect limit was 0.049 mg/kg and 0.075 mg/kg, respectively. The average recoveries obtained from samples spiked with standards at the concentration levels of 0.5 mg/L, 5.0 mg/L and 10 mg/L was in the range of 96.4%~109.4% with relative standard derivation of 4.09%~8.46%. A satisfactory result was obtained in the

收稿日期: 2010-09-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20765002, 20965005); 江西省科技支撑项目 (2008BB22400); 食品科学与技术国家重点实验室目标导向资助项目 (SKLF-MB200807); 食品科学与技术国家重点实验室自由探索资助项目 (SKLF-TS-200918)。

* 通信作者: 万益群 (1964-), 男, 江西进贤人, 工学博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事食品质量与安全研究。

Email: yqwanyq@sina.com

determination of organotin compounds in rice.

Key words: tributyltin, triphenyltin, gas chromatography-flame photometry, rice

随着经济的发展,有机锡化合物尤其是三丁基锡和三苯基锡作为杀虫剂、PVC 稳定剂、船舶防污涂料等得到广泛应用^[1]。有机锡具有生物毒性,对人体健康会造成严重的危害,不同形态的有机锡,其毒性和环境行为有显著差异。其中三丁基锡(tributyltin, TBT)和三苯基锡(triphenyltin, TPhT)毒性最大,极低含量就可导致生物体内分泌混乱^[2],具有肌肉毒性、基因毒性和胚胎毒性等。国内外关于有机锡化合物的研究多集中在环境样品^[3,4,5]及纺织品^[6]上,相对来讲,食品中^[7,8]有机锡化合物的研究报道较少,大米中有机锡化合物的研究更尚未见报。大米是人们食物的主要来源之一,开展大米中有机锡化合物污染水平调查,揭示其对人体健康的影响,具有一定的现实意义。

目前常用的有机锡化合物分析技术有液相色谱—电感耦合等离子体质谱^[9]、液相色谱—质谱^[10]、气相色谱—质谱法^[11,12]、气相色谱—火焰光度法^[13,14,15]、气相色谱—原子发射光谱法^[16]等。Jiang Gui bin 等^[15]将猪油样品经格氏试剂衍生,环己烷萃取后,过佛罗里硅土柱净化,采用 GG-FPD 对一甲基锡(monomethyltin, MMT)、二甲基锡(dimethyltin, DMT)、三甲基锡(trimethyltin, TMT)进行检测。结果发现,猪油样中二甲基锡的含量达到 mg/g 级,三甲基锡和单甲基锡的含量达到 μg/g 级。Santos 等^[16]向生物样品中加入四甲基氢氧化铵消化 10~ 20 min,上清液用 NaBEt₄(sodium tetraethylborate)衍生,正己烷萃取,采用 GG-AED 对一丁基锡(monobutyltin, MBT)、二丁基锡(dibutyltin, DBT)、三丁基锡(tributyltin, TBT)、一苯基锡(monophenyltin, MPhT)、二苯基锡(diphenyltin, DPhT)、三苯基锡(triphenyltin, TPhT)进行分析,结果发现,样品均受到有机锡化合物不同程度的污染。

作者系统研究了大米中三丁基锡和三苯基锡化合物提取、净化条件,建立了大米中三丁基锡和三苯基锡同时分析新方法。相对传统的分析方法,该方法同时进行衍生和萃取,缩短了分析时间,简化了操作步骤,具有较好的实用价值。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪:美国 Agilent 公司产品,配火焰光度检测器、Agilent 7683 自动进样器和 Agilent 色谱工作站(B. 01. 03C); DSY- II 型自动快速浓缩仪:北京金科精华苑技术研究所产品; MS2 迷你振荡器:广州仪科实验室技术有限公司产品; RE-52A 旋转蒸发仪:上海亚荣生化仪器厂产品; Milli-Q 超纯水装置:美国 Millipore 公司产品。

三丁基氯化锡、三苯基氯化锡标准品:购自德国 Ehrenstorfer 公司;四乙基硼酸钠(NaBEt₄):购自美国 Strem Chemicals 公司;甲醇为色谱纯;正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、醋酸、醋酸钠、氯化钠:均为分析纯;无水 Na₂SO₄(分析纯,使用前 450 ℃灼烧 4 h);Florisil:农残级,使用前 650 ℃灼烧 4 h。

1.2 色谱分析条件

HP-5 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm);进样口温度:250 ℃;柱温:80 ℃保持 1 min,然后以 20 ℃/min 升至 250 ℃,保持 5 min;检测器温度:250 ℃;氢气流量:250 mL/min;空气流量:100 mL/min;尾吹气(N₂)流量:50 mL/min;载气:高纯氮气,流速为 1.0 mL/min;进样量:2.0 μL(不分流进样)。

1.3 标准溶液配制及衍生化

分别称取一定量三丁基锡、三苯基锡标准品于 50 mL 棕色容量瓶中,并用甲醇溶液定容,配成 100 mg/L TBT、TPhT 的标准储备液,置于 4 ℃冰箱内保存。

准确移取 1.0 mL 一定浓度的 TBT、TPhT 混合标准液于 10 mL 离心管中,依次加入 1.0 mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液(pH = 5.0)、1.0 mL 1 g/dL NaBEt₄溶液和 3.0 mL 正己烷,振荡萃取 40 min,静置分层,分出有机相,在旋转蒸发仪上浓缩至近干,并用正己烷定容至 1.0 mL,在选定的实验条件下进行测定。

1.4 样品前处理

将大米粉碎后过 0.45 mm 粒径筛。称取 1.0 g 左右大米样品于 50 mL 玻璃瓶中,依次加入 1.0 mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液(pH = 5.0)、1.0 mL 质量分数 1% NaBEt₄溶液、2.0 mL 饱和氯化钠溶液

和 10 mL 二氯甲烷, 超声提取 10 min 后, 将溶液转移到离心管中, 于 4 000 r/min 离心 10 min, 分出有机相, 在旋转蒸发仪上浓缩至 30 mL 左右, 以备净化。

层析柱(10 mm×25 cm) 自下而上装填: 1 cm 无水硫酸钠, 3 g 弗罗里硅土, 1 cm 无水硫酸钠。用 10 mL 正己烷预淋洗柱子, 然后将浓缩液转移至柱头, 待层析柱中试样溶液的液面接近上层无水硫酸钠时, 用 20 mL 乙酸乙酯-正己烷(体积比为 1: 1) 溶液洗脱, 收集洗脱液, 在旋转蒸发仪上浓缩至近干, 并用 20 mL 正己烷溶解残余物, 微弱氮气吹至 200 μ L, 在选定的实验条件下进行测定。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

考查进样口温度在 250~290 $^{\circ}$ C 范围对 TBT 和 TPhT 峰面积的影响。结果表明, 改变进样口温度对 TBT 峰面积影响不大, 而 TPhT 的峰面积随着进样口温度的升高而增大, 当进样口温度在 250~290 $^{\circ}$ C 时, TPhT 峰面积无显著变化。作者选择进样口温度为 250 $^{\circ}$ C。同时为提高 TBT 和 TPhT 检测的灵敏度, 对空气与氢气流量比进行优化, 固定空气流量(100 mL/min) 及其它条件, 考查氢气流量在 90~250 mL/min 范围对 TBT 和 TPhT 峰面积的影响。结果表明, TBT 和 TPhT 的峰面积随着氢气流量的增大而增大, 当氢气流量为 250 mL/min 时 TBT 和 TPhT 的峰面积最大, 而且该值也是仪器的最大设定值。在上述色谱条件下, TBT、TPhT 得到了较好的分离(见图 1)。

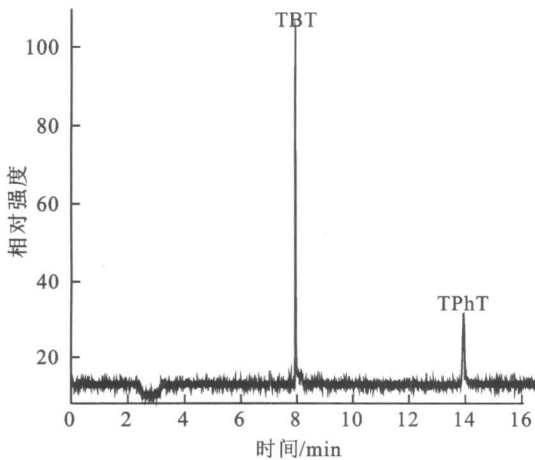


图 1 TBT、TPhT 标准溶液的色谱分离图

Fig. 1 Chromatogram of TBT, TPhT standard solution

2.2 提取溶剂的选择

取 1.0 g 左右大米, 加入 1.0 mL 1.0 mg/L 的 TBT、TPhT 混合标准液, 再分别用 20 mL 正己烷、乙酸乙酯-正己烷(体积比 1: 1)、二氯甲烷按“1.4”

方法超声提取 20 min, 比较这 3 种溶剂对 TBT、TPhT 的提取效果。结果表明, 正己烷为提取剂时 TBT、TPhT 回收率分别为 87%, 77%; 乙酸乙酯-正己烷(体积比为 1: 1) 为提取剂时 TBT、TPhT 回收率分别为 92%, 81%; 而二氯甲烷提取效果较好, TBT、TPhT 回收率分别为 97%, 92%。在此基础上, 再考查二氯甲烷用量对 TBT、TPhT 提取效果的影响(见图 2), 由图 2 可知, 当二氯甲烷的用量在 10~30 mL 时, TBT、TPhT 提取效果较好。作者选择 10 mL 的二氯甲烷。

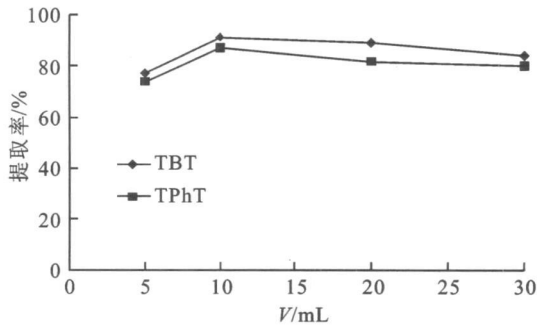


图 2 二氯甲烷用量对 TBT、TPhT 提取效率的影响

Fig. 2 Effect of CH_2Cl_2 volume on TBT and TPhT extraction efficiency

2.3 提取时间的选择

考查超声提取时间分别为 5、10、20、30、40 min 对 TBT 和 TPhT 提取效果的影响(见图 3)。由图 3 可知, 提取时间在 5~40 min 时对 TBT、TPhT 提取影响不大。作者选择提取时间为 10 min。

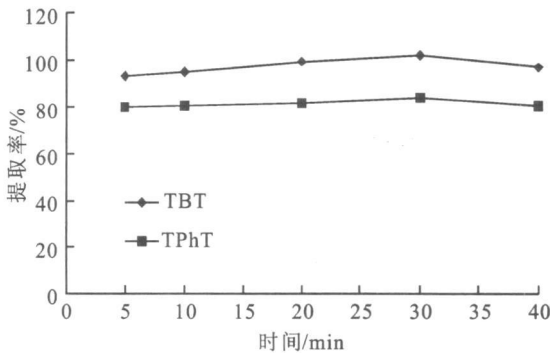


图 3 提取时间对 TBT、TPhT 提取效率的影响

Fig. 3 Effects of extraction time on TBT and TPhT extraction efficiency

2.4 净化条件选择

为了避免大米基质对分析结果的影响, 采用柱层析法对提取液进行净化。弗罗里硅土能大量地吸附脂肪、蜡质、色素等杂质, 作者采用弗罗里硅土装柱对提取液进行净化。洗脱溶剂考查了正己烷、二氯甲烷、二氯甲烷-正己烷(体积比 1: 1)、乙酸乙酯-正己烷(体积比 1: 1) 对 TBT、TPhT 的洗脱情况, 结果发现, 正己烷、二氯甲烷、二氯甲烷-正

己烷(体积比 1: 1)洗脱效果不是很理想,正己烷-乙酸乙酯(体积比 1: 1)混合溶剂洗脱情况较好。又通过不同的配比实验,结果表明,用正己烷-乙酸乙酯(体积比 1: 1)混合溶剂洗脱,TBT、TPhT 都能较好地淋洗下来。故选择的淋洗条件为 20 mL 乙酸乙酯-正己烷(体积比 1: 1)混合溶剂。

2.5 线性方程、相关系数及检出限

分别配制浓度为 0.1、1.0、2.0、6.0、8.0、10 mg/L 的 TBT 和 TPhT 混合标准工作液,按“1.3”方法进行衍生及测定。结果表明:TBT、TPhT 在 0.1~10 mg/L 的浓度范围内线性良好,相关系数

分别为 0.999 0、0.999 5,方法检出限分别为 0.049 mg/kg、0.075 mg/kg。

2.6 方法回收率和精密度

称取 1.0 g 左右大米若干份,分别加入 1.0 mL 质量浓度为 0.5、5.0、10 mg/L TBT 和 TPhT 混合标准液,按 1.4 方法对样品进行处理后,用正己烷定容至 1.0 mL,每个添加水平平行测定 5 次(见表 1)。结果表明,在 0.5、5.0、10 mg/L 3 个添加水平下,TBT、TPhT 的平均回收率为 96.4%~109.4%,相对标准偏差为 4.09%~8.46%,所建立的方法能满足实际样品分析的要求。

表 1 回收实验结果(n=5)
Tab.1 Results of recovery (n=5)

化合物	0.5 mg/L		5.0 mg/L		10 mg/L	
	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
TBT	98.5	4.09	109.1	4.19	104.0	8.13
TPhT	108.9	8.46	109.4	4.73	96.4	6.31

2.7 样品分析

应用建立的方法对南昌等 3 个地方的大米进行分析,见图 4。分别称取一定量的大米,按“1.4”方法进行提取和净化后,氮吹至 200 μ L,在选定的实验条件下测定,结果表明,在所测的大米中均未检出 TBT、TPhT。

3 结 语

作者建立了大米中三丁基锡和三苯基锡同时分析的气相色谱法。该方法同时进行衍生和萃取,大大缩短了分析时间,简化了操作步骤,适合于实际样品的分析。

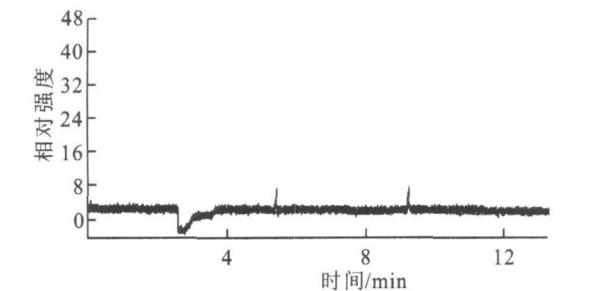


图 4 大米样品色谱图

Fig.4 Chromatogram of rice sample

参考文献(References):

[1] 丘红梅,刘桂华,于振花,等. LG-ICP-MS 联用测定海产品中有机锡[J]. 实用预防医学, 2008, 15(5): 1342-1344.
QIU Hong-mei, LIU Gui-hua, YU Zhen-hua, et al. Speciation analysis of TBT and TPhT in seafood by liquid chromatography linked to inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. **Practical Preventive Medicine**, 2008, 15(5): 1342-1344. (in Chinese)

[2] Wang X P, Ding L, Zhang H R, et al. Development of an analytical method for organotin compounds in fortified flour samples using microwave-assisted extraction and normal-phase HPLC with UV detection[J]. **Journal of Chromatography B**, 2006, 843: 268-274.

- [3] Bravo M, Lespes G, Gregori I D, et al. Determination of organotin compounds by headspace solid phase microextraction gas chromatography pulsed flame photometric detection (HS-SPME GC PFPD) [J]. **Anal Bioanal Chem**, 2005, 383: 1082– 1089.
- [4] Heroult J, Zuliani T, Bueno M, et al. Analytical advances in butyl-, phenyl- and octyltin speciation analysis in soil by GC-PFPD [J]. **Talanta**, 2008, 75: 486– 493.
- [5] Jiang G B, Ceulemans M, Adams F C. Optimization study for the speciation analysis of organotin and organogermanium compounds by on-column capillary gas chromatography with flame photometric detection using quartz surface-induced luminescence [J]. **Journal of Chromatography A**, 1996, 727: 119– 129.
- [6] 胡勇杰. 纺织品中有机锡化合物含量的测定 [J]. 中国纤检, 2007, 3: 19– 22.
HU Yongjie. The determination of organotin compounds in textile products [J]. **China Fibre Product Testing**, 2007, 3: 19– 22. (in Chinese)
- [7] Heroult J, Bueno M, Potin-Gautier M, 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: 122– 130.
- [8] Jiang G B, Zhou Q F. Direct Grignard pentylation of organotin contaminated lard samples followed by capillary gas chromatography with flame photometric detection [J]. **Journal of Chromatography A**, 2000, 886: 197– 205.
- [9] Yu Z H, Jing M, Wang G, et al. Speciation analysis of organotin compounds in shellfish by hyphenated technique of high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, 2008, 36 (8): 1035– 1039.
- [10] Wang X P, Jin H Y, Ding L, et al. Organotin speciation in textile and plastics by microwave-assisted extraction HPLC-ESI-MS [J]. **Talanta**, 2008, 75: 556– 563.
- [11] Ikonomou M G, Fernandez M P, He T, et al. Gas chromatography high-resolution mass spectrometry based method for the simultaneous determination of nine organotin compounds in water, sediment and tissue [J]. **Journal of Chromatography A**, 2002, 975: 319– 333.
- [12] Magi E, Liscio C, Di Carro M. Multivariate optimization approach for the analysis of butyltin compounds in mussel tissues by gas chromatography-mass spectrometry [J]. **Journal of Chromatography A**, 2008, 1210: 99– 107.
- [13] Tang C H, Wang W H. Optimization of an analytical method for determining organotin compounds in fish tissue by base hydrolysis pretreatment and simultaneous ethylation extraction procedures [J]. **Analytica Chimica Acta**, 2007, 581: 370– 376.
- [14] Gallego-Gallegos M, Liva M, Munoz Olivas R, et al. Focused ultrasound and molecularly imprinted polymers: A new approach to organotin analysis in environmental samples [J]. **Journal of Chromatography A**, 2006, 1114: 82– 88.
- [15] Jiang G B, Zhou Q F. Direct Grignard pentylation of organotin contaminated lard samples followed by capillary gas chromatography with flame photometric detection [J]. **Journal of Chromatography A**, 2000, 886: 197– 205.
- [16] Santos M M, Enes P, Reis-Henriques M A, et al. Organotin levels in seafood from Portuguese markets and the risk for consumers [J]. **Chemosphere**, 2009, 75: 661– 666.