

基于分子印迹-ICP-AES 对有机锡化合物的检测方法

朱珊珊¹, 胡富陶^{1*}, 干宁², 潘道东¹

(1. 宁波大学 海洋学院, 浙江 宁波 315211; 2. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 通过比较目前常用的有机锡样品的前处理技术, 分析了有机锡化合物检测过程中的关键因素, 研究了分子印迹聚合物的合成, 及其对三丁基氯化锡(TBT)的吸附和回收; 并在此基础上, 使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)对其进行了检测, 认为基于分子印迹-ICP-AES 方法适合对有机锡化合物的检测。

关键词: 有机锡化合物; 三丁基氯化锡; 电感耦合等离子体发射光谱; 检测技术

中图分类号: O631; O652.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-5132 (2012) 03-0097-04

有机锡化合物(Organotin Compounds, OTC)是锡和碳元素直接结合所形成的金属有机化合物, 主要用作塑料工业生产的稳定剂和催化剂。欧盟曾先后发布 89/677/EEC、1999/51/EC 和 2002/61/EC 来限制有机锡化合物的用量^[1]。研究发现 OTC 对水生生物有较强的毒性, 尤其是由含三丁基锡(TBT)的船舶防螺涂料所造成的全球范围内的水域污染, 不仅能持久存在, 还能通过生物富集对海洋生物甚至人类健康造成危害^[2]。因此, 检测环境中 OTC 的含量有着重要的意义。但是, 在实际检测分析时所需的前处理技术和仪器分析技术均非常严格与困难, 且目前缺乏快速有效的分析方法, 尤其是对毒性极大的三丁基锡的检测。因此迫切需要开发简易的前处理技术和分离方法。现在已有的前处理技术和检测方法都存有明显的不足, 要解决这个问题关键是要开发高效、快速的预富集技术, 得到高浓度的 OTC 加以检测。

1 样品前处理技术

一般有机锡在环境中残留量低, 基质复杂, 因此研发高选择性的微量有机锡前处理检测技术是有机锡监控的关键。这个环节包括萃取和衍生等步骤。富集方法包括传统的液液萃取(LLE)、超临界流体萃取(SFE), 固相萃取(SPE)以及新型的固相

微萃取(SPME)等^[3]。但这些前处理方法在实践中并非都十分有效。

1.1 溶剂萃取

溶剂萃取的主要方式是液液萃取, 常用的萃取剂分为极性溶剂、非极性溶剂和混合溶剂。在萃取有机锡时, 一般使用混合溶剂萃取, 有人使用混合溶剂环庚三烯酚—二氯甲烷, 使 4 种常见的有机锡萃取率达到 80%以上^[4]。但总体看来, 溶剂萃取过程需加入较多萃取剂, 毒性大, 易引入污染, 富集因子也不高, 容易导致被测物的损失^[5]。

1.2 固相萃取

在痕量物质分析检测中, 固相萃取广泛应用于农药残留分析中, 这种分离模式主要包括正相、反相、离子交换等。固相萃取在填料的类型、形状和粒径大小上有讲究, 例如, 传统使用的固相萃取材料用的是键合材料, 选择性不强, 不能较好地除去基质和干扰物质, 从而影响最后的分析。而选择性强的材料制备操作较为复杂, 因此, 选择合适、容易制备的萃取材料是固相萃取技术的关键。

1.3 固相微萃取

固相微萃取(SPME)在环境样品分析等方面已有应用, 检测对象多为有机金属元素或非金属元素^[6]。固相萃取中的顶空萃取在有机锡化合物检测中应用较多, 有人用这种萃取技术对海水中的有

收稿日期: 2012-03-27.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://3xb.nbu.edu.cn>

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y3090068); 浙江省科技厅科研项目(2009F70025); 宁波市自然科学基金(2011A610018, 2011A610006)。

第一作者: 朱珊珊(1986—), 女, 浙江舟山人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 食品安全与质量控制。E-mail: zhushan177@126.com

*通讯作者: 胡富陶(1964—), 男, 浙江金华人, 高级实验师, 主要研究方向: 食品安全与检测。E-mail: hufutao@nbu.edu.cn

机锡进行吸附,得到二丁基锡(DBT)、TBT、一丁基锡(MBT)回收率均在 70.0%以上^[7]。但是这种萃取技术一般都与气相色谱(GC)连接使用,仪器昂贵,用该法检测有机锡目前报道也不多见。

1.4 超临界萃取

超临界萃取是一种较新型的萃取分离技术,目前一般用二氧化碳作为流体,已经报道了应用超临界萃取技术从生物基质中萃取三丁基锡^[8],并能达到良好的萃取效果,具有高效、不易氧化、纯天然、无化学污染等特点^[9]。但是超临界萃取法仪器复杂、昂贵,应用于有机锡的萃取报道尚不多见。

1.5 本实验的前处理技术

近年来,分子印迹聚合物做为吸附材料得到了较好的发展,它不仅克服了传统吸附剂只能集中富集而不能选择性吸附目标的弱点,而且还克服了免疫吸附剂制备复杂、费用极高、稳定性差、对操作条件要求严格等缺点,非常适合用来分离富集复杂样品的特定物种分析物。本实验的前处理方法是基于固相萃取的原理,通过用已经制备的分子印迹聚合物来吸附海水样品中的有机锡化合物,再用合适的洗脱剂将吸附在印迹聚合物中的有机锡洗下来,达到富集效果。与溶剂萃取相比,它不需要大量的有机溶剂,与传统的固相萃取相比,分子印迹聚合物有着特效的选择性和亲和性,具有从复杂样品中选择吸附模板分子或与其结构相近的某一族化合物的能力,更有效地萃取目标分析物,而且本实验萃取时不需要过柱,降低了萃取成本,适合实验室前处理。

2 检测方法

目前较为常用的检测有机锡化合物的方法有:火焰光度检测器(FPD)、原子吸收光谱(AAS)、原子发射光谱(AES)、质谱(MS)及各种联动技术,它们在很大程度上提高了对有机锡化合物的分析能力。但很多检测方法需要有复杂的样品前处理过程,针对有机锡化合物沸点较高,需要通过衍生和净化改变其理化形状才能用一般色谱检测,因此使用上受到一定限制。

一般GC法检测仅能分离挥发性的有机锡衍生物,早期使用的电子俘获监测器(ECD)和氢火焰离

子化检测器(FID)分析有机锡现在已很少应用。目前,常用GC联用测试分析方法能得到较低的检测限和较高的回收率。而用GC检测对有机锡的检出限也各不相同,例如用原子吸收光谱法检测可达到 $1\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$;而近几年用于痕量检测的质谱法,如ICP-MS检出限达 $10\sim 12\text{ pg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 以下,且可进行同位素分析,可作为GC检测器用于有机锡分析^[10]。但是,它们的共同缺点在于进样前必须对有机锡进行衍生化处理,这使得前处理变得费时,效率也大大降低。因此,ICP-ASE方法非常适合于痕量有机锡的分析检测。

3 实验条件

3.1 ICP-AES 法测定条件

用等离子体发射光谱仪对样品溶液、空白溶液依次进行测试,仪器自动处理数据,并显示标准曲线。其工作条件为:功率 1.2 kW ;载气流量 $0.7\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$;辅助气流量 $1.3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$;锡元素分析线波长/nm,选择 283.997 nm 。有机锡消解后标准溶液中锡元素的回归方程为: $y=12\ 350x+559.7$,相关系数为 0.9988 。

3.2 分子印迹材料的制备

将 1 mmol 模板分子TBT与 4 mmol 的功能单体丙烯酸放入 100 mL 的圆底烧瓶中,震荡 5 min ,然后加入 22 mmol 的交联剂二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA), 15 mg 的引发剂偶氮二乙丁腈(AIBN),最后加入致孔剂乙腈 5 mL ,震荡 3 min ,使其完全溶解,通氮气 5 min ,封闭烧瓶,水浴 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应 24 h ,不需要震荡。

制备好的分子印迹聚合物需要将模板分子TBT除去,用 50 mL 的 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸/甲醇进行索氏提取 96 h ,通过ICP-AES确定TBT已几乎除尽,再将分子印迹材料真空干燥,储存待用。非分子印迹材料也用相同的方法制备,不需要加入模板分子。分子印迹聚合原理为:选用TBT作为模板分子与功能单体丙烯酸先通过范德华力、疏水作用和曲向力这些非共价键结合方式预聚合;然后用交联剂二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)与丙烯酸进行聚合;最后再将模板分子TBT洗脱掉,留出特定结构的空腔,这样就可以进行特定吸附,达到选择性吸附的效果。

3.3 有机锡微波消解

将不同浓度的有机锡标准溶液放入消解罐中,加入 10 mL 浓硝酸,摇匀后静置 1 min,密封装入外消解罐中,放入微波消解仪中,按下面步骤进行消解:

- (1) 压强: 0.5 MPa; 时间: 30 min; 功率: 720 W;
- (2) 压强: 1.0 MPa; 时间: 30 min; 功率: 840 W;
- (3) 压强: 1.5 MPa; 时间: 30 min; 功率: 960 W.

结束后,冷却消解液,转移至烧杯中,赶酸,冷却后将消解液转移到 25 mL 的容量瓶中,并用去离子水定容到 25 mL,待测.

3.4 分子印迹聚合物预吸附和洗脱有机锡化合物

将三丁基锡、一丁基锡、三苯基锡、二丁基锡 4 种有机锡化合物配成混合标准溶液 20 mL (浓度为 $20 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), 分别移入含有 20 mg 的分子印迹聚合物和非分子印迹聚合物的烧杯中(聚合物之前都用去离子水处理过), 磁力搅拌 2 h, 用二氯甲烷作为洗脱液, 分别洗脱聚合物 2 次, 每次 1 h, 将 2 种洗脱液分别置于旋转蒸发瓶中旋转蒸发, 用甲醇浓缩至 1 mL, 取出用 10 mL 的硝酸消解 1.5 h, 然后取出消解液用去离子水定容至 25 mL, 采用等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定, 分别计算每 20 mL 洗脱液中各种有机锡的回收率; 再用 10 mL $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl/甲醇溶液洗脱聚合物, 洗脱 2 h, 搜集洗脱液, 旋转蒸发浓缩至 1 mL, 消解进样分析, 计算回收率. 将 20 mL 二氯甲烷洗脱液的回收率和 10 mL $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl/甲醇洗脱液中的回收率分别相加, 计算出二氯甲烷洗脱液中有机锡和 HCl/甲醇洗脱液中有机锡的总回收率.

3.5 实验测试样品中三丁基锡的回收率

准确量取 1 L 过滤后的海水样品, 分别加入 20 mg 的印迹聚合物和非印迹聚合物, 再分别添加 $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的三丁基锡 10, 50, 500 μL , 搅拌 2 h, 倒掉上清液, 用去离子水冲洗聚合物, 去除多余的水份, 然后离心倒掉去离子水, 收集聚合物, 非印迹聚合物用 10 mL 的二氯甲烷去洗涤, 印迹聚合物用 10 mL 的 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl/甲醇去洗脱目标分析物. 将这些得到的洗液分别蒸干, 用甲醇定容至 1 mL, 再用 10 mL 硝酸消解, 最后用去离子水定容至 25 mL, ICP-AES 进样测三丁基锡的回收率, 测试结果回收率 $<50\%$.

4 结果与讨论

4.1 提高 ICP-AES 方法的前处理优化

从 ICP-AES 检测回收率较低的结果看, 解决这一问题的关键是需要完善前处理富集技术, 去除水体中基底干扰, 得到高浓度 OTC 加以检测. 针对不同类型样品, 摸索合适的萃取条件, 包括吸附物质的选择和改性、温度、吸附时间以及干扰因素等.

4.2 有机锡消解

由于 ICP-AES 只支持水相进样, 这就需要对于有机锡进行消解避免进样系统熄火. 选用浓硝酸, 将浓缩提取的有机锡化合物溶于其中, 用微波消解仪消解, 再用去离子水定容至 25 mL, 直接用 ICP-AES 的色谱系统分析有机锡化合物, 得到不同浓度消解进样后的信号图(图 1)和线性图(图 2). 波长为 283.997 nm 时, 三丁基锡的不同浓度消解液呈良好的线性关系, 相关系数为 0.9988.

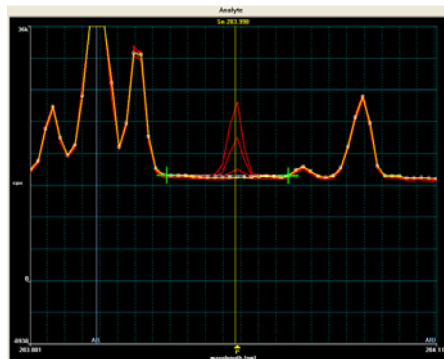


图1 不同浓度三丁基锡消解进样的信号图

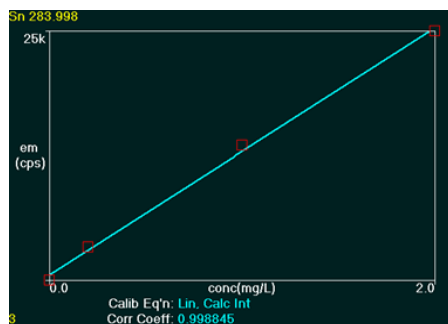
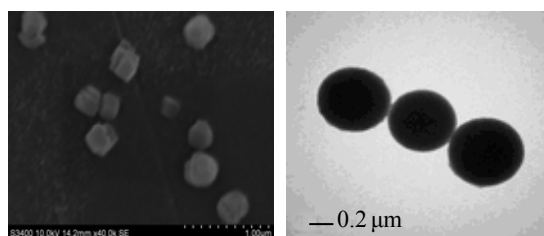


图2 不同浓度三丁基锡消解进样的线性图

4.3 提高有机锡化合物的吸附效率和速度

利用分子印迹技术制备聚合物来获得对 OTC 更高的富集效率, 并减少海水基质背景的干扰是本研究的关键技术之一. 选择具有双键的丙烯酸胺作为制备分子印迹材料的功能单体, 然后用

TBT 作为模板分子,用非共价结合的方式与之预聚合,再在引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)和二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)的作用下进行聚合,并用一定浓度的酸/有机试剂溶液将模板分子 TBT 洗脱下来,留出空腔以便再吸附时提高对 TBT 的选择吸附效率,通过该方法得到的印迹聚合物平均粒径在 500 nm 左右(图 3),纳米级的粒径大小有利于有机锡化合物吸附效率的提高。



扫描电镜

透射电镜

图 3 分子印迹聚合物的扫描电镜和透射电镜图

5 结论

用通过非共价键结合方式制备的分子印迹聚合物在海水样品中萃取有机锡化合物的前处理方法,联用等离子体发射光谱仪进行检测,对有机锡化合物的萃取和检测进行了初步研究。制备的聚合物粒径约在 500 nm 左右。通过 ICP-AES 检测分析,在波长 283.997 nm 时得到良好的线性关系,相关系数为 0.998 845。证明该方法基本成立,适合有

机锡化合物的测定。

参考文献:

- [1] 马晓中. 欧盟采纳有机铅锡化合物使用限制[J]. 金属世界, 2003(1):22.
- [2] 姜琴, 孙霞, 施鹏飞. 海产品或海水中有有机锡检测方法研究进展[J]. 化学试剂, 2009, 31(9):693-696.
- [3] 夏莲, 赖子尼. 气相色谱法测定有机锡化合物的样品前处理技术[J]. 广东微量元素科学, 2003(8):1.
- [4] 于振花. 海洋环境中有机锡的形态分析及其代谢降解研究[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2009.
- [5] 陈国珍. 海水痕量元素分析[M]. 北京: 海洋出版社, 1990.
- [6] Zoltán Mester, Ralph Sturgeon. Trace element speciation using solid phase microextraction[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2005, 60:1243-1269.
- [7] 张笑丽, 苏荣国. 固相微萃取—气质联用测定胶州湾海水中有有机锡化合物[J]. 中国科学: 化学, 2010(8): 1149-1155.
- [8] Inma F E, Josep M B. Supercritical fluid extraction of priority organotin contaminants from biological matrices [J]. Analytica Chimica Acta, 1997, 355:269-276.
- [9] 超临界流体萃取[EB/OL]. [2010-12-23]. <http://baike.baidu.com/view/949887.htm>.
- [10] 周群芳, 江桂斌. 气相色谱法在有机锡化合物形态分离与测定中的应用[J]. 分析科学学报, 2002(18):240-246.

Organotin Compounds Chromatographic Detection Methods Based on Molecular Imprinting Technique

ZHU Shan-shan¹, HU Fu-tao^{1*}, GAN Ning², PAN Dao-dong¹

(1.School of Marine Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Faculty of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: In this paper, several up-to-date techniques for organic tin pretreatment are reviewed with focus on detecting and analysing organic tin compounds (OTC) in the process. The synthesis of molecularly imprinted polymers, adsorption and recuperation of tributyltinchloride (TBT) are introduced. The analysis on inductively coupled plasma emission spectrometer (ICP-AES) is also conducted in this work.

Key words: organotin compound; tributyltinchloride; ICP-AES; measurement technique

(责任编辑 史小丽)