

# HPLC-ICPMS 测定水样中二苯基锡、二丁基锡、三苯基锡和三丁基锡等 4 种有机锡化合物

## ICPMS-137

**摘要：**参考环境标准《HJ 1074-2019 水质 三丁基锡等 4 种有机锡化合物的测定 液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法》，使用岛津高效液相色谱仪 LC-20Ai 和电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 测定了环境水样中二苯基锡 (DPHT)、二丁基锡 (DBT)、三苯基锡 (TPHT)、三丁基锡 (TBT) 等四种有机锡化合物。分析结果表明，四种有机锡化合物的检出限为 0.9~1.4  $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 3.6~5.6  $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率 97.8~102%，重复进样相对标准偏差 (RSD, n=6) 1.42%~3.12%，重复性良好，该方法可适用于环境水中三丁基锡等 4 种有机锡化合物的分析。

**关键词：**HPLC-ICPMS 二苯基锡 二丁基锡 三苯基锡 三丁基锡 有机锡

有机锡化合物是包括一个以上锡 - 烃键结构的金属有机化合物，广泛应用于工业、农业、交通、化工等部门，主要用途为热稳定剂、杀菌剂、船舶防污剂、木材防腐剂及催化剂等。三丁基锡在工业上作为杀菌剂，具有防腐、杀菌、防霉等作用，用于木材防腐、船舶油漆等，常用作船舶涂料中的杀生物剂，以减少船底的生物附着；三苯基锡主要用于船舶抗霉漆和农业防霉，杀菌剂及防污剂等；但由于这些化合物的毒性，它们已被国际海事组织禁止使用。二烷基锡除了二苯基锡外，没有抗霉能力，抗菌能力低，毒性也低，主要用于聚合物的生产，如 PVC 热稳定剂，催化剂及聚氨酯及硅胶的生产。

三丁基锡可对某些鱼、虾、蟹的幼体产生急性毒性，作为 PVC 管材稳定剂的有机锡是饮用水有机锡污染的

主要来源，有机锡杀虫剂农药会随着雨水、径流进入江河湖泊污染水体；有机锡可通过生物富集、食物链传递影响人类健康，环境中尤其是海洋环境中有机锡污染问题已引起各国政府和环保组织的关注与重视，制定相关法规限制或禁止其使用。目前有机锡的分析方法主要包括 GC-MS、GC-PFPD、GC-FPD、LC-MS、ICP-MS、FTIR 等方法，使用较多的是气相色谱联用技术。

电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 应用范围广，灵敏度高，线性范围宽，与液相色谱 (LC) 联用可以实现低浓度元素不同形态和价态分析。本文使用岛津液相色谱仪和电感耦合等离子体质谱仪联用分析环境水样中二苯基锡 (DPHT)、二丁基锡 (DBT)、三苯基锡 (TPHT)、三丁基锡 (TBT) 等有机锡化合物。

表 1 四种有机锡化合物

编号	化合物	分子式	分子量	结构
1	二苯基氯化锡 (DPHT)	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Sn}$	343.80	
2	二丁基氯化锡 (DBT)	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{Sn}$	303.84	
3	三苯基氯化锡 (TPHT)	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClSn}$	385.46	
4	三丁基氯化锡 (TBT)	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{ClSn}$	325.50	

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津高效液相色谱仪 LC-20Ai；电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030。



图 1 岛津 LC-20Ai+ICPMS-2030 联用系统

### 1.2 仪器条件

LC-20Ai 和 ICPMS-2030 仪器分析条件见表 2~ 表 4。

表 2 液相色谱 LC-20Ai 条件

参数	设定值
色谱柱	Shim-pack VP-ODS 5 $\mu$ m, 4.6 mm $\times$ 150mm
流动相	A 相: 34.5% 乙酸 +0.42% 三乙胺; B 相: 乙腈
流速	1.0 mL/min
柱温	30 $^{\circ}$ C
进样量	20 $\mu$ L
洗脱程序	梯度洗脱

表 3 HPLC 梯度洗脱程序

时间 (min)	流速 (mL/min)	流动相 A 相	流动相 B 相
0	1.00	35	65
4	1.00	35	65
4.01	1.00	10	90
8.00	1.00	10	90
8.01	1.00	35	65
13.00	1.00	35	65

表 4 ICPMS-2030 条件

参数	设定值	参数	设定值
高频功率	1.40 kW	等离子体气	20.0 L/min
辅助气	0.50 L/min	载气	0.70 L/min
炬管类型	有机四重炬管	氦氧混合气 (30% O <sub>2</sub> )	0.15 L/min
雾化室	旋流雾化室	雾化室温度	-5 $^{\circ}$ C
采样深度	5.0 mm	雾化器类型	同心雾化器

## ■ 样品前处理

用 (1+1) 盐酸调节水样 pH ≤ 2, 经 0.22 μm 聚四氟乙烯微孔滤膜过滤。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 色谱分离图

在环境标准《HJ 1074-2019 水质 三丁基锡等 4 种有机锡化合物的测定 液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法》中, 四种有机锡化合物推荐使用粒径为 5 μm、柱长 250 mm、内径 4.6 mm 的 C18 柱或其它等效色谱柱, 等度洗脱测定, 参考流速为 0.8 mL/min, 测定时间为 20 min, 标准色谱图见图 2。

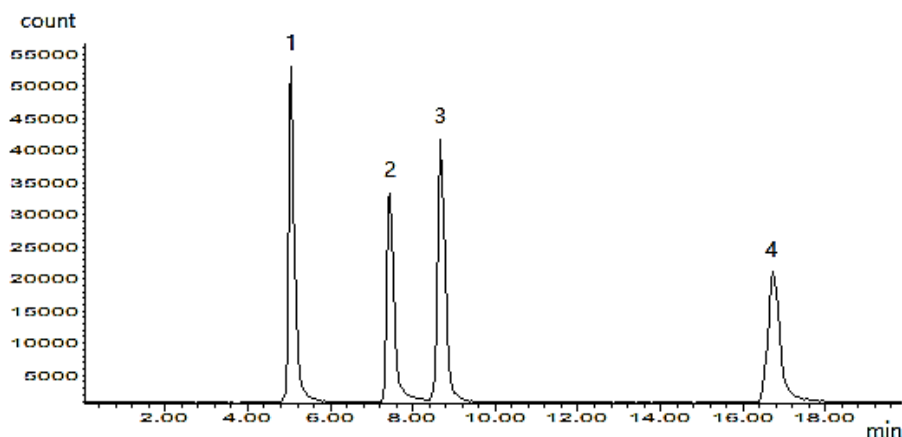


图 2 标准 HJ 1074 四种有机锡色谱图 (单位 cps; 1- 二苯基锡, 2- 二丁基锡, 3- 三苯基锡, 4- 三丁基锡)

使用岛津 Shim-pack GIST C18-AQ (5 μm, 4.6×250 mm) 测定的四种有机锡色谱图见图 3, 该 250 mm 色谱柱等度洗脱 (乙腈:水:乙酸 =65:23:12, 含三乙胺 0.05%, 流速 1 mL/min) 四种有机锡分离度良好, 但三丁基锡保留时间长, 峰展宽较严重; 以岛津 Shim-pack VP-ODS (5 μm, 4.6 mm×150 mm) 色谱柱等度 (乙腈:水:乙酸 =65:23:12, 含三乙胺 0.05%, 流速 1 mL/min) 和梯度洗脱 (条件见表 3) 色谱图见图 4, 150 mm 色谱柱分离效果良好, 分析时间较 250 mm 色谱柱缩短, 等度洗脱变为梯度洗脱程序后, 三丁基锡保留时间提前, 峰展宽现象降低, 具有更好的峰形图, 检出限降低 (等度洗脱 2.3 μg/L, 梯度洗脱 1.4 μg/L, 见表 5)。

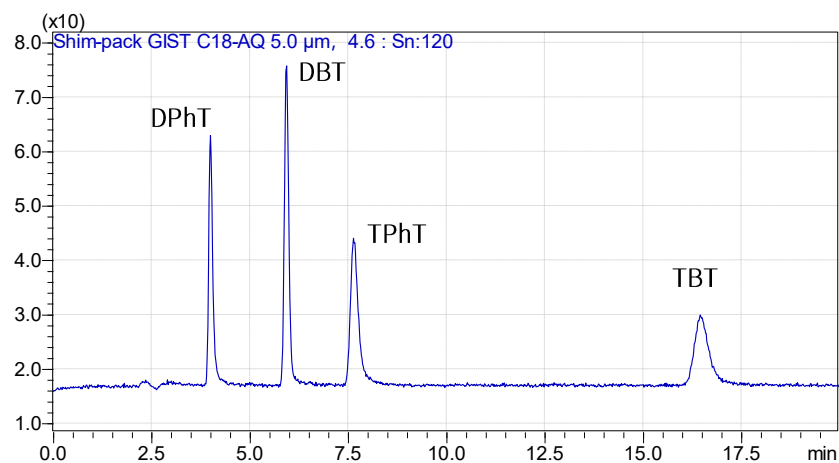


图 3 等度洗脱色谱图 (Shim-pack GIST C18-AQ 5.0 μm, 4.6×250 mm, 单位 kcps)

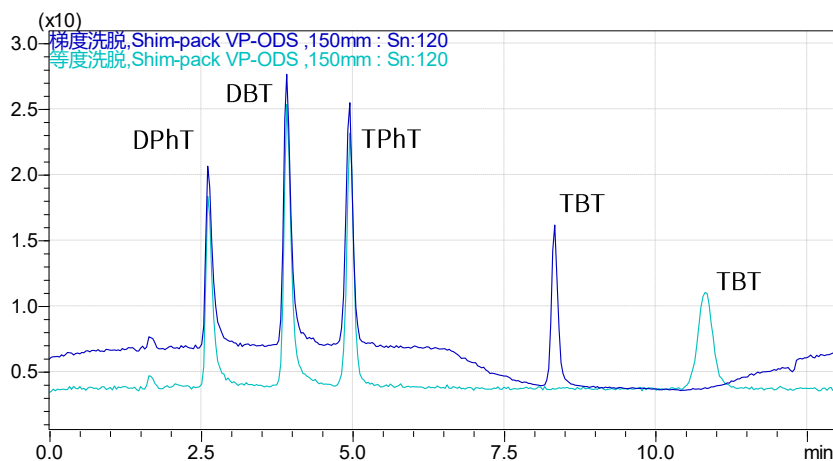


图 4 等度和梯度洗脱色谱图 (Shim-pack VP-ODS 5  $\mu\text{m}$ , 4.6 mm $\times$ 150 mm, 单位 kcps)

以梯度洗脱程序考察空白和混合标准溶液中二苯基锡 (DPhT)、二丁基锡 (DBT)、三苯基锡 (TPhT) 和三丁基锡 (TBT) 的分离度。图 5 所示为标准溶液 (20  $\mu\text{g/L}$ ) 色谱分离图 (单位 kcps)，二苯基锡、二丁基锡、三苯基锡、三丁基锡保留时间分别为 2.62、3.92、4.95、8.34min。

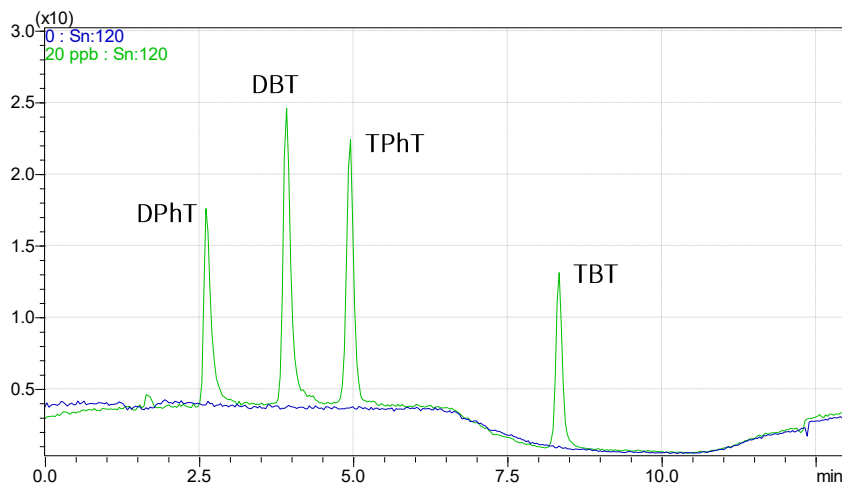


图 5 四种有机锡梯度洗脱色谱图 (单位 kcps)

### 3.2 标准曲线和检出限

用 1% 盐酸溶液将二苯基氯化锡 (DPhT)、二丁基氯化锡 (DBT)、三苯基氯化锡 (TPhT) 和三丁基氯化锡 (TBT) 混合溶液 (100  $\mu\text{g/mL}$ , 溶剂甲醇, 美国 AccuStandard) 稀释成 0、5.00、10.0、20.0、50.0、100  $\mu\text{g/L}$  的标准系列, 贮存在棕色样品瓶中。

根据色谱及质谱分析条件, 依次测定各标准点 (锡质量数  $^{120}\text{Sn}$ ), 以四种有机锡化合物浓度对峰面积做线性回归曲线, 标准曲线如图 6~ 图 9 所示, 在 5~100  $\mu\text{g/L}$  范围内, 线性相关系数均大于 0.999。

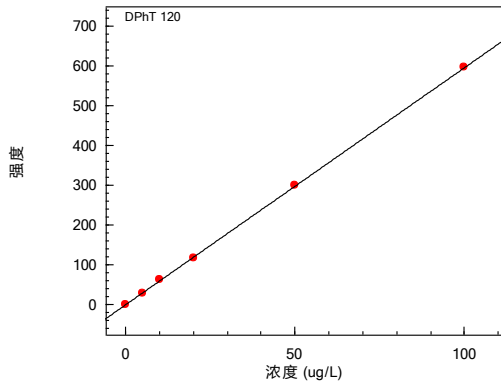


图 6 二苯基锡 (DPhT) 标准曲线 ( $r=0.9999$ )

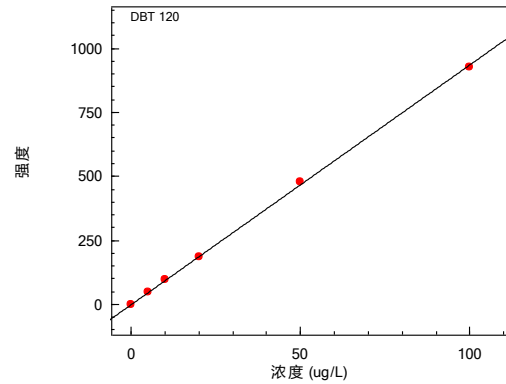


图 7 二丁基锡 (DBT) 标准曲线 ( $r=0.9998$ )

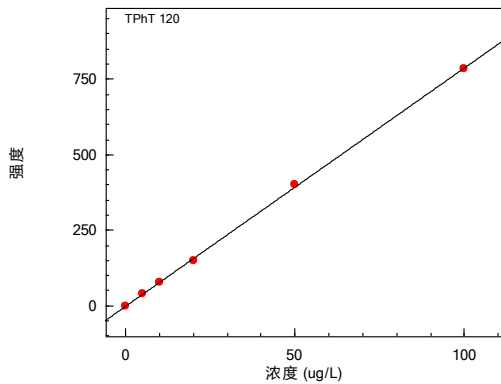


图 8 三苯基锡 (TPhT) 标准曲线 ( $r=0.9997$ )

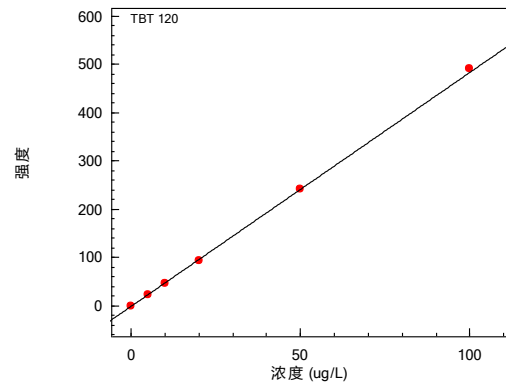


图 9 三丁基锡 (TBT) 标准曲线 ( $r=0.9998$ )

对浓度为 20  $\mu\text{g/L}$  的混合溶液 (见图 5) 考察四种有机锡化合物的信噪比, 以三倍信噪比 ( $3S/N$ ) 对应浓度作为检出限, 4 倍检出限浓度为定量下限。四种有机锡化合物直接进样检出限和定量下限结果见表 5, 方法检出限为 0.9~1.4  $\mu\text{g/L}$ , 定量限为 3.6~5.6  $\mu\text{g/L}$ 。

表 5 直接进样法检出限和定量限

名称	方法检出限和定量限 ( $\mu\text{g/L}$ )		HJ 1074 检出限和定量限 ( $\mu\text{g/L}$ )	
	检出限	定量限	检出限	定量限
二苯基锡 (DPhT)	1.3	5.2	4	16
二丁基锡 (DBT)	0.9	3.6	6	24
三苯基锡 (TPhT)	1.0	4.0	3	12
三丁基锡 (TBT)	1.4	5.6	3	12

### 3.3 样品测试结果

取环境废水按照前处理步骤处理后直接进样 HPLC-ICPMS 分析, 并对其进行加标回收试验, 测定结果见表 6。如结果所示, 四种有机锡化合物加标回收率为 97.8~102%, 重复测定六次相对标准偏差 (RSD) 为 1.42%~3.12%, 测试重复性良好。

表 6 环境水样及加标回收结果

名称	样品结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标测试结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD (%, n=6)	回收率 (%)
二苯基锡 (DPHT)	N.D.	20	20.3	1.42	102
二丁基锡 (DBT)	N.D.	20	20.0	2.76	99.8
三苯基锡 (TPhT)	N.D.	20	19.6	2.92	97.8
三丁基锡 (TBT)	N.D.	20	19.8	3.12	98.9

备注: N.D.- 未检出

## ■ 结论

参考环境标准《HJ 1074-2019 水质 三丁基锡等 4 种有机锡化合物的测定 液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法》，使用岛津高效液相色谱仪 (LC-20Ai) 和电感耦合等离子体质谱仪 (ICPMS-2030) 联用直接进样测定了环境水样中二苯基锡 (DPHT)、二丁基锡 (DBT)、三苯基锡 (TPhT) 和三丁基锡 (TBT) 等四种有机锡化合物。使用岛津 Shim-pack VP-ODS ( $5\ \mu\text{m}$ ,  $4.6\ \text{mm} \times 150\ \text{mm}$ ) 色谱柱，四种有机锡化合物分离度良好，保留时间较短，等度洗脱满足方法检测需求，由等度洗脱变为梯度洗脱后，二苯基锡、二丁基锡和三苯基锡保留时间不变，三丁基锡保留时间提前，色谱峰形图更好，检出限更低。全汉语 LabSolutions ICPMS TRM 智能化软件，TRM 软件同时控制 LC 和 ICPMS 方法、参数设置，操作简单。

岛津应用云

