

HPLC-ICP-MS 测定环境水中三唑锡、苯丁锡含量

ICPMS-157

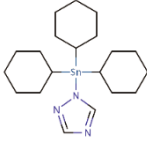
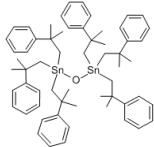
摘要：以乙腈为流动相、键合二苯基固定相的实心核颗粒色谱柱（Shim-pack Velox Biphenyl）分离，使用岛津高效液相色谱仪 LC-20Ai 和电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030（有机进样系统）联用测定了环境水样中有机锡杀螨剂三唑锡和苯丁锡含量。分析结果表明，二苯基固定相色谱柱具有独特的芳香选择性、能够增强含有芳香基团的化合物的保留；该方法三唑锡和苯丁锡的检出限为 0.15 和 0.17 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率 87.6% 和 90.6%，重复测定相对标准偏差（RSD）为 0.34%~4.11%，重复性良好，该方法可适用于环境水样中三唑锡和苯丁锡残留量的分析。

关键词：HPLC-ICPMS 三唑锡 苯丁锡 有机锡 杀螨剂

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。其中三唑锡和苯丁锡是已登记的常用有机锡广谱杀螨剂，为长效感温型杀螨剂，具有良好的触杀作用及胃毒作用，可用于果树、茶树、花卉等作物，杀螨活性较高。杀螨剂对高等动物低毒，对鱼类等水生生物高毒，对鸟类、蜜蜂低毒。杀螨剂经雨水冲刷等进入水体可能导致对水生环境的长期不良影响。

目前有机锡的分析方法主要包括 GC-MS、GC-FPD、ICP-MS 等方法，电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）在元素分析中应用范围广，灵敏度高，线性范围宽，与液相色谱（LC）联用可以实现元素不同形态和价态分析，相比 GC 方法减少繁琐的衍生化过程和分析时间。本文使用岛津液相色谱仪 LC-20Ai 和电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 联用分析环境水样中三唑锡和苯丁锡。

表 1 有机锡杀螨剂三唑锡和苯丁锡

编号	化合物	分子式	分子量	结构
1	三唑锡	$\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{Sn}$	436.22	
2	苯丁锡	$\text{C}_{60}\text{H}_{78}\text{OSn}_2$	1052.68	

■ 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 系列（配备有机进样系统）。



图 1 岛津 LC-20Ai+ICPMS-2030 系列联用系统

1.2 仪器条件

LC-20Ai 和 ICPMS-2030 系列仪器分析条件见表 2、表 3。

表 2 液相色谱 LC-20Ai 条件

参数	设定值
色谱柱	岛津 Shim-pack Velox Biphenyl 2.7 μm , 2.1 mm \times 100 mm
流动相	A 相: 0.1% 甲酸 - 二乙胺盐缓冲溶液 (二乙胺调节 pH 3.0); B 相: 乙腈
流速	0.40 mL/min
柱温	30°C
进样量	20 μL
洗脱程序	等度洗脱 (A:B=30:70)

表 3 ICPMS-2030 系列测试条件

参数	参数设定	参数	参数设定
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	0.50 L/min
炬管类型	有机四重炬管	氦氧混合气 (30% O ₂)	0.35 L/min
雾化室	旋流雾化室	雾化室温度	-5°C
采样深度	5.0 mm	采样锥 / 截取锥	铜锥 / 镍锥
碰撞气	He	碰撞气流速	6 mL/min

■ 样品前处理

取水样 20 mL 以 3000 r/min 离心 5 min, 上清液加入到 150 mL 的分液漏斗中, 用二氯甲烷萃取两次, 每次用量 40 mL, 经无水硫酸钠柱脱水, 合并萃取液, 浓缩至近干 ($\leq 40^\circ\text{C}$), 用甲醇定容到 20 mL, 过 0.22 μm 滤膜后用液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱仪测定。

■ 结果与讨论

3.1 色谱分离图

等度洗脱程序考察空白和混合标准溶液中三唑锡和苯丁锡的分离度。图 2 所示为三唑锡和苯丁锡混合标准溶液 (10 $\mu\text{g/L}$) 色谱分离图 (单位 kcps), 在 6 min 内实现三唑锡和苯丁锡两种有机锡的分离, 分离度良好、时间短。

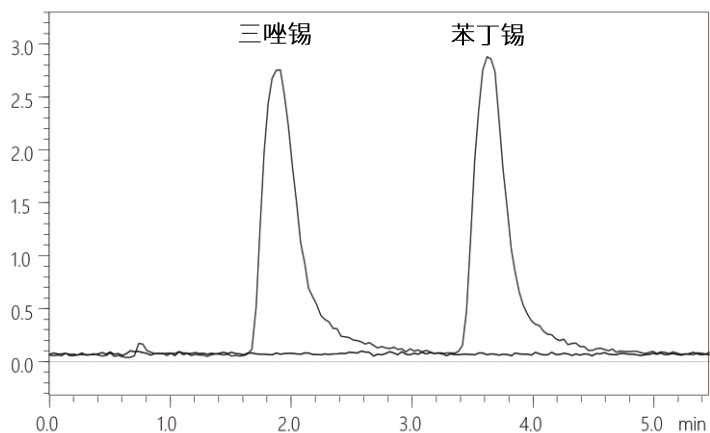


图2 三唑锡和苯丁锡色谱图 (单位 kcps)

3.2 标准曲线和检出限

用甲醇将三唑锡和苯丁锡溶液 (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 美国 AccuStandard) 稀释成 0、5.00、10.0、25.0、50.0、100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准系列。

根据色谱及质谱分析条件, 依次测定各标准点 (锡质量数 ^{118}Sn), 以有机锡化合物峰面积对浓度做线性回归曲线, 标准曲线如图 3~ 图 4 所示, 在 5~100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内, 线性相关系数均大于 0.999。

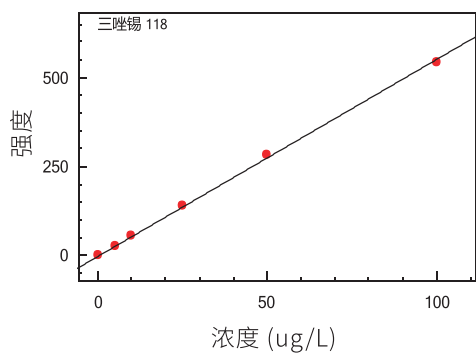


图3 三唑锡标准曲线 ($r=0.9998$)

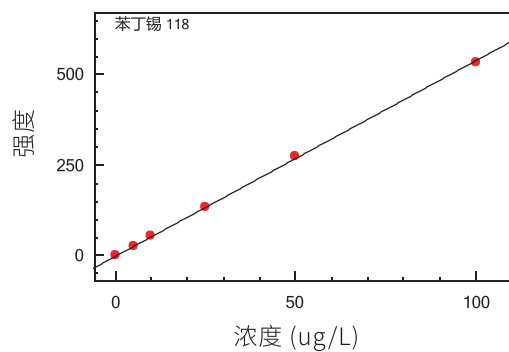


图4 苯丁锡标准曲线 ($r=0.9998$)

对 0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的混合溶液 (见图 5) 考察三唑锡和苯丁锡信噪比 (S/N), 以三倍信噪比对应浓度作为检出限, 三倍检出限浓度为定量下限。三唑锡和苯丁锡检出限为 0.15 和 0.17 $\mu\text{g}/\text{L}$ (结果见表 4)。

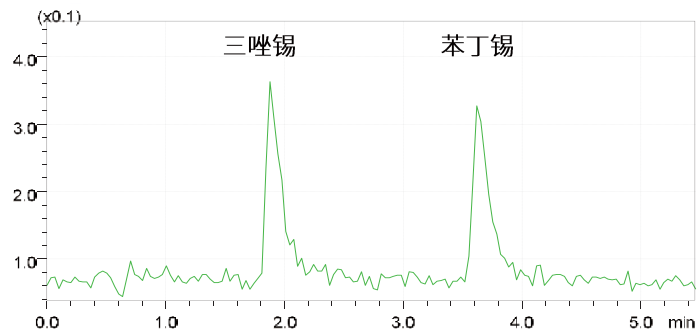


图5 三唑锡和苯基锡色谱图 (0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$)

表 4 三唑锡、苯丁锡检出限与定量限

名称	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)
三唑锡	0.15	0.45
苯丁锡	0.17	0.51

3.3 样品测试结果

取河水按照前处理步骤处理后进样 HPLC-ICPMS 分析, 并对其进行加标回收试验, 测定结果见表 5。如表中结果所示, 三唑锡和苯丁锡的加标回收率为 87.6% 和 90.6%, 5、25 和 50 µg/L 浓度重复测定相对标准偏差 (RSD) 为 0.34%~4.11%, 测试重复性良好。

表 5 环境水样及加标回收结果

名称	样品结果 (µg/L)	加标量 (µg/L)	回收率 (%)	RSD (% , n=3)	不同浓度重复性 RSD (% , n=5)		
					5 µg/L	25 µg/L	50 µg/L
三唑锡	N.D.	10	87.6	2.47	4.11	0.34	0.79
苯丁锡	N.D.	10	90.6	2.93	1.89	1.03	0.66

备注: N.D.- 未检出

■ 结论

三唑锡和苯丁锡是常见的广谱有机锡杀螨剂, 可以消除果树等螨虫危害, 但是进入水体后对鱼类等水生生物有毒害作用, 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 系列) 联用建立了环境水样中三唑锡和苯丁锡的 HPLC-ICPMS 测定方法, 满足环境水质对有机锡杀螨剂的控制要求。岛津 Shim-pack Velox Biphenyl 色谱柱是键合二苯基固定相的实心核颗粒色谱柱, 能够增强含有芳香基团的化合物的保留。全中文 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

