

· 监测与检验 ·

简便气相色谱法测定空气中的三甲基锡

A simple gas chromatography analysis for trimethyl tin in workshop air

王 充¹, 关玉群¹, 胡锡珉¹, 杨 春², 刘玉钗², 代卫红¹

WANG Chong¹, GUAN Yu-qun¹, HU Xi-min¹, YANG Chun², LIU Yu-chai², DAI Wei-hong¹

(1. 中山医科大学公共卫生学院, 广东 广州 510089; 2. 广州黄埔卫生防疫站, 广东 广州 510000)

摘要: 为寻找方便而有效的采气方法及气相色谱测定条件, 用空气采样器采集车间空气中三甲基锡, 经活性炭管采样富集、正辛烷解吸、格林试剂衍生化后用气相色谱测定。工作曲线 $r=0.999$, 合并变异系数 3.0%, 平均回收率 98.77%, 最低检测限 2.0 μg 。本方法能分离并测定高毒的三甲基锡与低毒的二甲基锡, 满足卫生监测的要求, 方便、准确。

关键词: 三甲基锡; 车间空气; 采样; 气相色谱; 火焰离子化检测器

中图分类号: R134.4 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(2001)06-0380-02

塑料工业的发展使作为稳定剂的有机锡化合物的应用日趋增多, 随之产生的环境污染问题受到人们的极大重视。

目前, 对挥发性有机金属化合物的测定有多种方法。主要有色谱与原子吸收联用 (GC-AAS)^[5~7]、色谱与常压微波等离子体发射光谱 (GC-MIP-AES)^[8~9] 联用等方法, 其中, 色谱与原子吸收联用以其高的选择性和灵敏度在过去的十几年中得到了较大的发展, 特别在有机铅、有机汞和有机锡的形态分析中发挥了重要作用, 逐渐成为实验室中常规的分析方法。但是, 由于环境中许多有机金属污染物含量较低, GC-AAS 方法在测定灵敏度方面受到很大的限制。近几年发展的 GC-MIP-AES 技术, 虽是有机金属化合物形态分析较为理想和很有发展前途的技术, 但价格过于昂贵。以上方法主要针对水样和土样, 本文以 GC 和 FID 连用, 摸索分离条件, 在此基础上实现了三甲基锡 (TMT) 的分离, 并对某工厂空气中三甲基锡的含量进行了测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

气相色谱 (GC-RIA, 日本 Shimadzu), 色谱柱为玻璃填充柱 (内径 3.2 mm, 长度 2.1 m), 固定相 (GC-200 60~80 μm)。

火焰离子化检测器 (FID, 日本 Shimadzu), 大气采样器 (广州产), 正辛烷 (色谱纯), 二甲基锡 [$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$]、三甲基锡 [$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ (TMT)] (美国 Acros organics 公司), 乙基格林试剂 (deMgBr) 按有机化学实验^[10] 所写的方法自制, 其他

的试剂为分析纯。

1.2 实验条件

色谱条件: 柱温 65 $^{\circ}\text{C}$, 气化室温度 180 $^{\circ}\text{C}$, 载气为高纯氮, 流量为 20 ml/min。检测器: 温度 170 $^{\circ}\text{C}$; 空气流量 450 ml/min; 氢气流量 40 ml/min。

1.3 实验操作

1.3.1 标准曲线的绘制 取已配制的标准 TMT 水溶液 1 ml 放入分液漏斗, 加入 3.7 mol/L 的格林试剂 1 ml, 使反应完全后加入过量的 0.52 mol/L 硫酸溶液, 消耗掉多余的格林试剂, 再加入少量的蒸馏水冲洗有机层, 待两相分离, 取出上层有机相置小样品瓶中, 并用正辛烷稀释成不同浓度的标准衍生物溶液, 各取 1 μl 进样, 测定峰面积 (表 1) 后进行直线回归得工作曲线 $r=0.999$ 。

1.3.2 空气中三甲基锡的采样及测定 串联 2 支活性炭管 (第 2 级用于测定是否穿透第 1 级), 联接大气采样器, 以 0.3 L/min 的流量采样 10 分钟。采集样品后, 先将炭管用 5 ml 正辛烷、1 ml (1 mol/L) NaDDC (二乙基二硫代氨基甲酸钠) 水溶液振摇后分出有机相进行衍生化 (同 1.3.1 步骤), 并定容, 然后分别取 1 μl 进样到 GC-FID 进行分析。

2 结果与讨论

2.1 三甲基锡的色谱分离

本实验使用填充柱, 经优化分离条件, 分离的效果较好, 出峰时间: 三甲基锡为 2.4 min, 二甲基锡为 3.3 min。这就大大缩短了检测时间, 同时没有吸附、分解和拖尾的现象, 见图 1。

2.2 色谱温度的控制

2.2.1 柱温 柱温是进行色谱分离的重要条件之一, 当我们采用比正辛烷沸点大得多的温度 180 $^{\circ}\text{C}$ 和 130 $^{\circ}\text{C}$ 时, TMT 均未能出峰, 而当采用和其沸点相接近的 65 $^{\circ}\text{C}$ 时, 则可将 TMT 分离出来。且和溶剂的峰间距离加大, 同时保留时间缩短。这样就极大地减少了溶剂对 TMT 的干扰。

2.2.2 气化室温度 在上述的温度固定以后, 改变气化室温度, 则 TMT 随气化室温度的不同而响应度不同。经多次测定, 我们选定气化室温度为 180 $^{\circ}\text{C}$, 在这样的温度下, TMT 完全气化, 且响应度相对较好。

2.3.1 气体流量的选择 经过多次的试验, 选定载气的流速为 20 ml/min。这样流出物有相对较长的保留时间以提高灵敏度。

2.3.2 火焰气体的影响 我们使用氢气和空气为 40 和 450

收稿日期: 2001-04-02; 修回日期: 2001-04-28

作者简介: 王充 (1968-), 男, 讲师, 从事卫生检验的教学及科研工作。

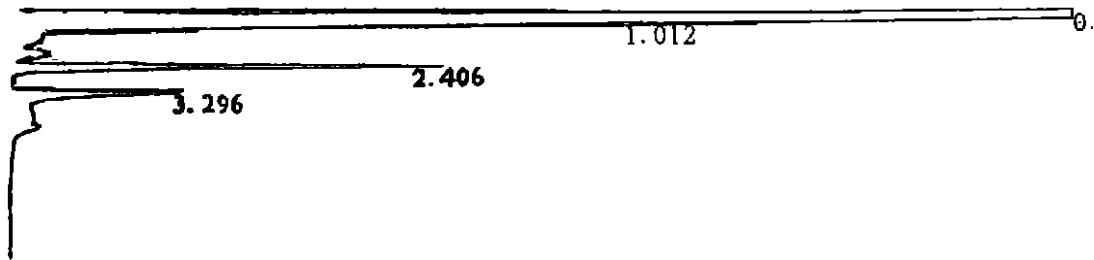


图 1 三甲基锡、二甲基锡色谱图

ml/min, 这时灵敏度虽有所下降, 但可将 TMT 旁边的杂峰滤去。

2.4 精密度、准确度试验

取不同浓度的 4 种标准溶液进样 1 μl, 每种浓度进平行样测定 6 次, 求相对标准偏差 (RSD), 同时在采样液中加标进行回收实验, 其结果经统计学处理如表 1、表 2。

表 1 精密度试验结果

浓度 (ng/μl)	峰面积均值 (μv)	标准差 (s)	相对标准偏差	合并变异系数 (cv%)
7.0	25.161	936.45	3.2	
14	50.528	1734.91	3.1	
28	100.756	3031.32	3.0	
49	178.523	5335.69	2.9	
70	243.639	6334.61	2.6	3.0

表 2 准确度试验结果

	例数	加标量 (μg)	回收量平均值 (μg)	回收率 (%)
低浓度	6	2.50	2.40	96.0
中浓度	6	25.0	24.6	98.2
高浓度	6	50.0	51.1	102.1

2.5 采样效率

用静态负压配气法配制浓度为 200 μg/L 的三甲基锡标准气, 相对湿度 75%, 同 1.3.2 方法实验, 采样效率为 96% ~ 102%, 平均回收率 98.77%, 第 2 管 (水) 测不到三甲基锡。

2.6 检出限

当仪器调至最佳条件, 进样 1 μl 检出限为 2.0 ng。

2.7 空气中三甲基锡的测定结果

对广州黄埔经济技术开发区某塑料窗帘厂原料合成及压片车间空气进行采样分析, 测定结果如表 3。

表 3 车间空气采样分析结果

编号	1	2	3	4
采样地点	合成车间 1	合成车间 2	压片车间 1	压片车间 2
采样体积 (L)	3.0	9.0	3.0	9.0
浓度 (μg/L)	5.27	15.87	6.29	18.79

3 小结

将 GC-FID 测定系统用于有机锡的形态分析, 在优化、改进的分离条件下, 成功地实现了对三甲基锡化合物的分离并以外标法测定了某处空气中的三甲基锡化合物。同时分别对样品的吸收、衍生方法以及仪器测定条件的优化等进行了研究, 本方法的最低检测限、精密度、准确度均能满足卫生监测的要求, 方便、准确。

(本学院 97 级学生梁志轩、王春晓等 13 位同学参加了实验, 谭炳炎副主任技师、林忠宁讲师、广东省职防院李来玉主任给予大力支持, 特致谢意。)

参考文献:

[1] Andrae MO, Byrd J.T. Variations in the neurotoxic potency of trimethyltin [J]. Anal Chim Acta, 1984, 156: 147.

[2] Uhler AD, Durell GS, Spellacy AM. Extraction procedure for the measurement of butyltin compounds in biological tissues using toluene, HBr, and tropolone[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1991, 47(2): 217.

[3] Branch S, Ebdon Les, Hill S, Onell P. Cytotoxic effects of trimethyltin chloride on human peripheral blood lymphocytes in vitro [J]. Anal Proceedings, 1989, 26: 401.

[4] Siu KWM, Maxwell PS, Berman SSJ. Neurotoxicological effects of trimethyltin on the stellate ganglion [J]. Chromatogr, 1989, 475: 373.

[5] Dirx WMR, R Lobinski, Adams FC. Speciation analysis of organotin in water and sediments by gas chromatography with optical spectrometric detection after extraction separation [J]. Anal Chim Acta, 1994, 286: 309-318.

[6] 徐福正, 江桂斌, 韩恒斌. 气相色谱与原子吸收联用及其在有机锡化合物形态分析中的应用 [J]. 分析化学, 1996, 23 (1): 1308-1312.

[7] Lobinski R. Gas chromatography with element selective detection in speciation analysis: Status and Future Prospects Analysis, 1994, 22: 37-48.

[8] Lobinski R, Dirx WMR, Celemans M, et al. Optimization of comprehensive speciation analysis of organotin compounds in environmental samples by capillary gas chromatography helium microwave-induced plasma emission spectrometry [J]. Anal Chem, 1992, 64: 159-165.

[9] De La Calle MB, Celemans M, Witte C, et al. Evaluation of a purge and trap system for capillary gas chromatography-microwave induced plasma-atomic emission spectrometry for determination of volatile selenium compounds in water [J]. Microchim Acta, 1995, 120: 73-82.

[10] 北京大学化学系. 有机化学实验, Grignard 反应 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1990. 150-152.