

β -环糊精交联树脂富集-氢化物发生原子荧光光谱法 测定水中的三苯基锡

邱海鸥¹, 杨小秋², 杨明³, 席永清¹, 汤志勇¹

1. 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074

2. 江汉大学化学与环境科学学院, 湖北 武汉 430056

3. 东华大学分析测试中心, 上海 200051

摘要 提出利用 β -环糊精交联树脂分离富集环境水样中的三苯基锡并结合氢化物发生原子荧光光谱法, 对其消解物进行定量分析的新方法, 通过实验优化其化学和仪器条件, 方法灵敏度高、精密度好, 检出限为 $0.1 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 相对标准偏差 RSD 为 2.64% ($0.04 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), 成功地用于实际水样中三苯基锡的分析。

关键词 β -环糊精交联树脂; 三苯基锡; 氢化物发生原子荧光光谱法

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)04-0803-04

引言

低浓度的三苯基锡能够阻止细胞生长, 因而被广泛地用于农药、防污油漆中。然而, 进入人体的三苯基锡化合物将导致白血球减少, 免疫机能下降和神经系统的损伤, 还能引起多种海洋生物变性^[1]。因此三苯基锡的检测方法的研究受到人们的关注。目前已建立的有关有机锡的分析方法^[2-5], 有的需要昂贵的仪器设备, 难以普及使用; 有的只能求得有机锡和无机锡的总量^[6], 而无法直接得到三苯基锡分量。

本文根据 β -环糊精交联树脂所具有的内腔疏水的特点, 首次提出使用 β -环糊精交联树脂分离富集环境水样中的三苯基锡, 洗脱消解后利用氢化物发生-原子荧光光谱(H-GAFS)法进行测定, 方法具有干扰少、检出限低以及精密度高等优点。用于实际水样的测定, 加标回收率达到90%以上。H-GAFS方法是一种有实际应用的方法, 可参阅文献^[7]。

1 实验部分

1.1 主要仪器

AF-610A型原子荧光光谱仪(北京瑞利分析仪器公司); 恒温振荡器(江苏金坛市金城国胜实验仪器厂)。

1.2 主要试剂

β -环糊精交联树脂的合成^[8]: 称取10 g β -环糊精, 用水润湿后, 加入10 mL 50%的NaOH溶液, 立即放入50℃的

水浴中振荡($n=240 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 待 β -环糊精溶解后, 慢慢滴加15 mL的环氧氯丙烷, 约1 h后, 成为凝胶状硬块。取出将其捣成小块, 先用水冲洗至中性, 再用丙酮冲洗两三次, 抽气过滤, 90℃烘干, 即成为 β -环糊精交联树脂, 研磨至60~80目待用。

溴化剂: 称取0.14 g KBrO_3 和0.20 g KBr 于100 mL烧杯中, 用蒸馏水溶解, 转入100 mL容量瓶中, 稀释至刻度。

$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液: 称取0.1 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 于溶于100 mL烧杯中, 用蒸馏水溶解, 转入100 mL容量瓶中, 稀释至刻度。

三苯基锡标准溶液(含Sn $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$): 称取0.34 g的纯度为95%的三苯基锡溶于甲醇中, 定容至100 mL容量瓶中; 用时逐级稀释。

NaBH_4 溶液(1%): 称取1 g NaOH 溶于50 mL蒸馏水中, 加入1 g 硼氢化钠, 溶解后转入塑料瓶中, 定容至100 mL。

醋酸; 硫酸等。

以上试剂硫酸为优级纯, 其余皆为分析纯。

1.3 实验方法

将采集的水样用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 加入 β -环糊精交联树脂2 g, 在25℃水浴中振荡20 min后, 弃去上层清液, 树脂用50%的醋酸10 mL在30℃的水浴中振荡40 min洗脱, 取洗脱液5 mL加入1 mL的溴化剂在40℃水浴中溴化30 min, 然后用 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液滴加至黄色褪去, 用水稀释至10 mL刻度线, 在选定的仪器条件下, 用原子荧光光

收稿日期: 2006-01-06, 修订日期: 2006-04-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(40325004)资助

作者简介: 邱海鸥, 女, 1963年生, 中国地质大学材料科学与化学工程学院副教授

e-mail: qiuhaiou@cug.edu.cn

谱法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 测定条件的选择

在实验基础上对仪器的测定条件进行了优化,确定原子

荧光光度计最佳工作条件见表 1。

2.2 消解条件的选择

因为三苯基锡很难与硼氢化钠反应生成氢化物,所以应先消解成无机锡,经实验发现溴化剂的消解效果较好^[9],本文对溴化剂消解三苯基锡的温度和时间进行了优化。

Table 1 The operating conditions of AF-610A

负高压/V	灯电流/mA	辅助灯电流/mA	载气流量/(mL·min ⁻¹)	原子化器温度	载流	硼氢化钠溶液	读数方式
280	80	40	600	低温	2% H ₂ SO ₄	1%	峰面积

2.2.1 溴化时间的选择

在常温下对用溴化剂对三苯基锡进行消解,改变时间,用盐酸羟胺滴至黄色褪去后,用原子荧光光度计测定,与同一浓度的无机锡的信号做比较得消解率,结果如图 1 所示,当溴化时间为 30 min 后,消解率已达到 90% 以上,再延长时间对消解率的影响并不大,所以选择溴化时间为 30 min。

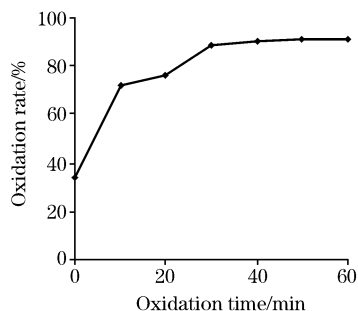


Fig. 1 Effect of oxidation time

2.2.2 溴化温度的影响

固定溴化时间为 30 min,改变溴化反应温度,测定结果如图 2 所示,40 °C 时三苯基锡基本上已经完全消解。

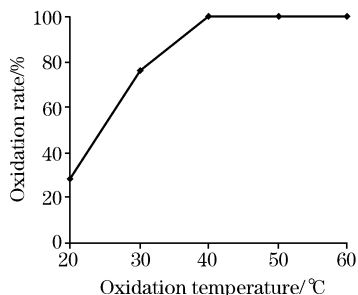


Fig. 2 Effect of oxidation temperature

2.3 吸附率的影响因素

2.3.1 溶液酸度

考察了三苯基锡在水、硫酸以及盐酸介质中被树脂吸附的情况,发现在盐酸介质中吸附率较高。改变盐酸浓度,吸附率的变化如图 3 所示,当盐酸浓度大于 1.5 mol·L⁻¹ 时,吸附率变化不大,本文选用吸附酸度为 1.5 mol·L⁻¹。

2.3.2 振荡时间

从图 4 可以看出,振荡时间达到 20 min,树脂对苯基锡

的吸附达到平衡。随着振荡时间的增加,吸附率略有下降,本文选用振荡 20 min。

2.3.3 树脂粒度

树脂粒度越小,树脂对苯基锡的吸附率越高,但总体差别不大,为了便于操作,本文选择粒度在 60~80 目之间的树脂。

2.3.4 吸附温度

从图 5 可以看出,常压下温度的变化对树脂吸附率的影响不大,所以吸附反应在室温下进行即可满足要求。

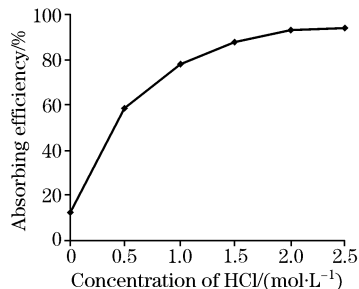


Fig. 3 Effect of acidity on absorbing efficiency

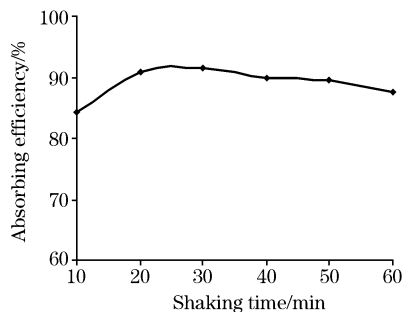


Fig. 4 Effect of shaking time on absorbing efficiency

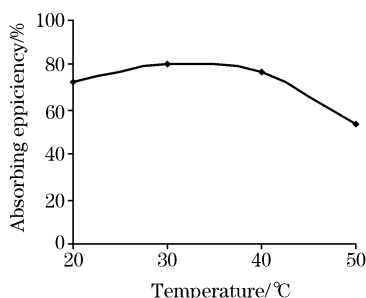


Fig. 5 Selection of absorbing temperature

2.4 吸附等温线

为考察 β -环糊精交联树脂对三苯基锡的吸附方式,以 $-\log c$ 为横坐标对 $\log Q$ 作图,结果如图6所示,为一直线方程,说明树脂对三苯基锡的吸附符合 Freundlich 吸附方程,即 $Q=Kc^{1/n}$,属于 Freundlich 吸附。

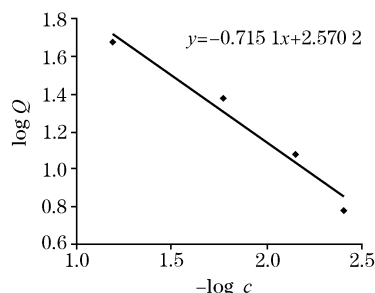


Fig. 6 Absorbing isothermal curve

2.5 洗脱剂的选择及洗脱条件的优化

2.5.1 洗脱剂的选择

对几种洗脱剂如甲醇、乙醇、乙酸对苯基锡的洗脱效果进行了比较,发现苯基锡在甲醇和乙醇介质中几乎没有荧光信号,所以本文选择乙酸作为洗脱剂,乙酸的浓度对洗脱效果也有一定的影响,浓度太大太小都会影响荧光信号,经试验确定乙酸的浓度为50%,并且对洗脱条件进行了优化。

2.5.2 洗脱时间

对富集了苯基锡的树脂用50%的醋酸进行洗脱,实验了振荡时间分别为10, 20, 30, 40, 50, 60 min时醋酸的洗脱率。以时间为横坐标,洗脱率为纵坐标作图,如图7。当洗脱时间达到40 min时,可以洗脱完全。

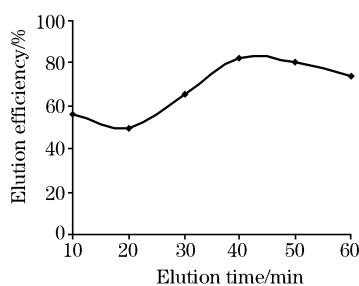


Fig. 7 Selection of elution time

2.5.3 洗脱温度

洗脱温度对洗脱效果也有一定的影响,本文考察了20~60 $^{\circ}\text{C}$ 之间温度变化对洗脱效果的影响,结果如图8,洗脱率随着温度的升高而升高,当升到一定程度后,洗脱率又开始下降,这是因为醋酸在高温下更易挥发,所以洗脱效果变差。实验选用洗脱温度为30 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.6 共存离子的干扰

将有可能形成氢化物的离子加入到 $0.04 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的三苯基锡溶液中测定,测定误差在 $\pm 5\%$ 以内,下列共存离子的允许倍数分别为 Pb, As, Sb, Te(250); Hg(5倍)。

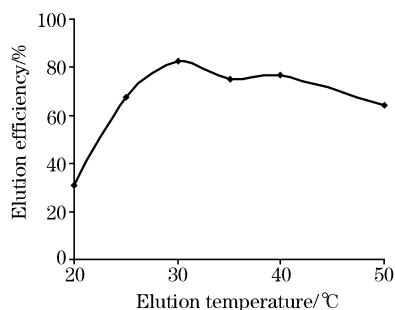


Fig. 8 Selection of elution temperature

2.7 精密度和检出限

对浓度为 $0.04 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 Sn 标准溶液测定 11 次,得到 RSD=2.64%,对样品空白平行测定 11 次,得到检出限为 $0.1 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

3 样品分析

3.1 标准曲线的绘制

配制 100 mL 0, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的三苯基锡标准溶液,加入 β -环糊精交联树脂振荡吸附,余下同实验方法中样品的富集及测定。以标准溶液的浓度为横坐标,荧光强度为纵坐标,绘制标准曲线如图9,相关系数 $r=0.9955$ 。

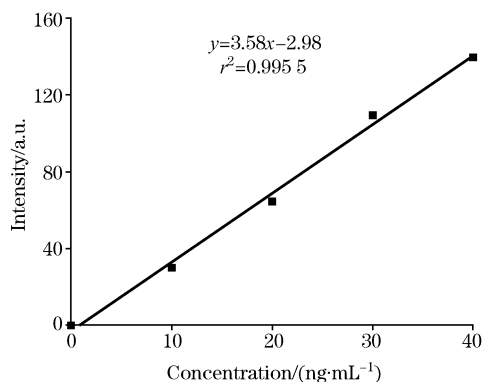


Fig. 9 Calibration curve

3.2 样品分析结果

按照实验方法分别对合成水样,东湖水以及武汉关码头水中的三苯基锡进行富集与测定,每个样品平行测定5次,得平均值即为分析结果。结果如表2。

Table 2 Determination results of TPHT in samples

样号	测定结果 /($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	加标量 /($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回收值 /($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回收率 /%
合成水样	24.0 ± 0.6	20	18.2	91
东湖水	未检出	20	21	105
武汉关码头	0.45 ± 0.01	20	20.5	102.5

参 考 文 献

- [1] LIAO Zi-ji(廖自基). Contaminative Harm and Transformation of Trace Heavy Metal Elements in Environment(环境中微量重金属元素的污染危害与迁移转化). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1989. 320.
- [2] Lu HT, Li H B, Chen F, et al. Chromatographia, 2004, 60(1-2): 113.
- [3] Devos C, Vliegen M, Willaert B, et al. Journal of Chromatography A, 2005, 1079(1-2): 408.
- [4] Bravo M, Lespes G, De Gregori I, et al. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, 383(7-8): 1082.
- [5] Chou C C, Lee M R. Journal of Chromatography A, 2005, 1064(1): 1.
- [6] HE Bin, WU Di, JIANG Gui-bin(何 滨, 吴 迪, 江桂斌). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(5): 718.
- [7] SHI Jie, SONG Qing-guo, ZHAO Kai-lou, et al(石 杰, 宋庆国, 赵开楼, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(8): 1355.
- [8] YANG Xiao-qiu, QIU Hai-ou, LI Jin-lian, et al(杨小秋, 邱海鸥, 李金莲, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2005, 33(9): 1275.
- [9] YANG Xiao-qiu, CHEN Qun-li, QIU Hai-ou(杨小秋, 陈群丽, 邱海鸥). Chinese Journal of Safety and Environmental Engineering(安全与环境工程), 2003, 10(4): 40.

Enrichment of Triphenyltin in Water Samples by β -Cyclodextrin Cross-Linking Polymer and Determination by Hydride-Generation Atomic Fluorescence Spectrometry

QIU Hai-ou¹, YANG Xiao-qiu², YANG Ming³, XI Yong-qing¹, TANG Zhi-yong¹

1. Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Faculty of Chemistry and Environmental Science, Jiangnan University, Wuhan 430056, China

3. Research Center of Analysis and Measurement, Donghua University, Shanghai 200051, China

Abstract A new method was proposed for the enrichment of triphenyltin in water samples by β -cyclodextrin cross-linking polymer and the quantitative determination of tin in triphenyltin by hydride-generation atomic fluorescence spectrometry. The chemical conditions and instrumental conditions were investigated and optimized. The method is sensitive and precise. The detection limit is $0.1 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ and the RSD 2.64% (for $0.04 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$). The proposed method has been successfully applied to the determination of triphenyltin in various water samples.

Keywords β -cyclodextrin cross-linking polymer; Triphenyltin; Hydride-generation atomic fluorescence spectrometry

(Received Jan. 6, 2006; accepted Apr. 11, 2006)