

液相色谱-原子荧光光谱联用检测海产品中 不同形态锡的研究

李 勇^{1*}, 林燕奎¹, 李 莉², 颜 治¹, 王丙涛¹

(1. 深圳出入境检验检疫局, 深圳 518045; 2. 青海出入境检验检疫局, 西宁 810000)

摘 要: **目的** 建立液相色谱串联原子荧光光谱仪检测海产品中不同形态的锡的测定方法。**方法** 选择合适的提取液和流动相乙腈(v):水(v):乙酸(v):三乙胺(v) = 65:23:12:0.005 来提高三甲基锡、一丁基锡、二丁基锡和三丁基锡的提取效率和分离度。通过调整灯电流、负高压、载气和屏蔽气流量以及还原剂的浓度, 优化原子荧光检测条件, 使待测物的荧光强度达到最佳状态。**结果** 本方法的三甲基锡、一丁基锡、二丁基锡和三丁基锡在 10~100 μg/L 范围内有良好的线性, 方法的测定下限均为 0.05 mg/kg; 实验表明方法对不同海产品的回收率为 81.5%~95.7%, 相对标准偏差为 1.0%~5.1%。**结论** 该方法简便、准确, 所使用的设备价格低廉, 可用于海产品中 4 种锡形态的测定。

关键词: 海产品; 锡形态分析; 液相色谱法; 原子荧光

Analysis of stannum species in marine products by high performance liquid chromatography-atom fluorescent spectrometry

LI Yong^{1*}, LIN Yan-Kui¹, LI Li², YAN Zhi¹, WANG Bing-tao¹

(1. Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China;
2. Qinghai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xining 810000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of four different stannum species in marine products by high performance liquid chromatography-atom fluorescent spectrometry (HPLC-AFS). **Methods** The solution which contained 65% acetonitrile, 23% water, 12% acetic acid and 0.005% three triethylamine was used to increase the extraction efficiency of trimethyltin (TMT), monobutyltin (MBT), dibutyltin (DBT) and tributyltin (TBT), and to be the optimized mobile phase. The lamp current, negative high voltage, velocity of carrier gas, velocity of auxiliary gas, and concentrations of reducing agent were also optimized. **Results** The linear ranges for TMT, MBT, DBT and TBT were all from 10 to 100 μg/L. The detection limits of TMT, MBT, DBT and TBT were 0.05 mg/kg. The recoveries of the method were 81.5%~95.7% (n= 8), and the relative standard deviations were 1.0%~5.1%. **Conclusion** This method is simple and convenient, and can be used to analyze the four stannum species in marine products.

KEY WORDS: marine product; stannum speciation analysis; high performance liquid chromatography; atomic fluorescence spectrometry

基金项目: 深圳出入境检验检疫局科研项目(SZ2010024)

Fund: Supported by Scientific and Technological Project of Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau (SZ2010024)

*通讯作者: 李勇, 工程师, 主要研究方向为食品安全以及工业品质量检测。E-mail: leon8226@sina.com

*Corresponding author: LI Yong, Engineer, Food Inspection and Quarantine Center, Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China. E-mail: leon8226@sina.com

1 引言

金属锡在水环境中具有多种形态。在水体、底泥、底栖生物、大型藻和水草中均能发现有机锡。有机锡与总锡量相比,在水中及生物内可分别高达80%和大于90%^[1]。环境中极低含量的有机锡即能对生物产生毒性影响,它们具有生物积聚能力,又能在环境中持久存在,对生物体造成危害。积聚在河流沉积物中的有机锡逐渐释放进入水体,经水体中鱼类和牡蛎等生物的累积,进入食物链,危害人类健康。有机锡的毒性比无机锡大太多,因此有必要对锡进行形态分析^[2]。无机锡被认为是无毒的,有机锡表现出了复杂的毒性模式。有机锡对生物的毒性主要取决于跟锡结合的有机基团的数目和键合方式。离子形式的有机锡阴离子起次要作用,除非阴离子本身有毒,阴离子和阳离子的生物效应可以累积的。总的来说,在 $RnSnX_{4-n}$ 系列中三取代基的毒性最大。然而,在不同的三取代基中不同长短烷基链的毒性也有很大的差别。烷基链增加,对生物的杀生能力迅速降低^[3]。相对于哺乳动物,三丁基锡(tributyltin, TBT)对水生生物的毒性更强一些。比较敏感的水生生物,像藻、浮游生物、软体动物及鱼的幼虫在很低的浓度级(ng/L)下就显示出急性中毒^[4]。

目前许多国家都制定了禁止使用有机锡用作防污涂料的有关规定,即从降低使用方面来控制污染。1974年,联合国海洋污染防治公约就将有机锡列入受制的黑名单。1976年莱茵河公约又把5种毒性特别大的有机锡化合物如TBT、三苯基锡(triphenyltin, TPT)等列入严格限制的黑名单^[5]。法国、美国、英国、澳大利亚、加拿大、荷兰、瑞士、日本等国家也先后禁止在长度小于25米的船只上使用有机锡防污油漆。随后,世界上许多国家纷纷制定相应的法规对其使用加以禁止或限制。我国有机锡污染问题相当严重,特别是近海、港湾和内河港口。目前,在北方的许多水域都发现了有机锡及其降解产物的污染。有机锡污染可能是造成水生生物污染的主要来源,在个别严重污染区域甚至存在着引起突发性公害事件的潜在危险性。

锡形态的分析已经引起了国内外的广泛关注,在研究领域已经开展了很多工作。由于有机锡既含有金属元素,又具有有机物的性质,因此,将有机物分离技术如气相(gas chromatography, GC)、高效液相

(high performance liquid chromatography, HPLC)、毛细管电泳(capillary electrophoresis, CE)与某些特征检测技术,如原子吸收(atomic absorption spectrophotometry, AAS)、原子发射(atomic emission spectrophotometry, AES)、质谱(mass spectrum, MS)等相结合的联用技术是目前发展的趋势^[6]。有机锡化合物的测定方法主要是采用分析联用技术如气相色谱与电感耦合等离子质谱联用(gas chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrum, GC-ICP-MS)、高效液相色谱与电感耦合等离子质谱联用(high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrum, HPLC-ICP-MS)及气相色谱与原子吸收光谱联用(gas chromatography-atomic absorption spectrophotometry, GC-AAS)等^[7]。当采用GC进行有机锡的分离时,虽然该法具有很好的灵敏度,且能分析多种有机锡形态,然而样品前处理却相当复杂,尤其是该技术所需要的衍生化步骤很难掌握,导致回收率不稳定。与其相比,HPLC联用技术需要的样品处理过程相对简单,不需要衍生化步骤,而且近年来在仪器的联接技术方面有了很大突破,从而促进了HPLC与多种检测仪器联用技术的迅速发展^[8]。其中高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS)联用技术以其操作简单、高灵敏度、快速而受到人们的重视,被应用到环境中砷、汞、硒等元素的形态分析,这些方法也已用于实际样品的分析中^[9]。但是ICP-MS的昂贵价格是一般实验室难以承受的,而且分析像锡化物这样高毒性的物质时,较大的样品用量及试剂用量都不适宜,所以需要研究出一个易于推广和普及应用的方法来对水产品中的锡形态进行测定。而高效液相色谱与氢化物发生原子荧光光谱仪联用(high performance liquid chromatography-hydride atomic fluorescence spectrometry, HPLC-HGAFS)方法较为成熟,具有分析速度快、线性范围宽、稳定性好等优点,另外该设备价格低廉,在中国大陆分析领域内使用广泛。

2 材料和方法

2.1 仪器和材料

2.1.1 仪器

AFS-9230双道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司),含锡编码空心双阴极灯;SAP10形态分析预处理装置(北京吉天仪器有限公司);

LC-20AT 岛津高压液相泵(日本岛津公司); 漩涡混合器; 超声波振荡器; 高速离心机: (Z383K 型, 德国 Hermle 公司)。

2.1.2 试剂和材料

乙腈(色谱纯)、乙酸(色谱纯)、三乙胺(色谱纯)、甲醇(色谱纯)、氢氧化钾(KOH)、硼氢化钾(KBH_4)、盐酸、硫脲($\text{CN}_2\text{H}_4\text{S}$)、抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)、三甲基锡(trimethyltin, TMT)标准物质(由 Dr ehrenstorfer 公司提供)、一丁基锡(monobutyltin, MBT)标准物质(由 Aldrich Chem 公司提供)、二丁基锡(dibutyltin, DBT)标准物质(由 Sigma 公司提供)、三丁基锡(tributyltin, TBT)标准物质(由 Dr ehrenstorfe 公司提供)、氩气(纯度 99.99%)、滤膜($0.45\ \mu\text{m}$, 无机)。除另有说明外, 所用试剂均为优级纯, 实验用水应符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

2.2 实验方法

2.2.1 仪器条件

色谱柱: TC-C₁₈($250\ \text{mm} \times 4.6\ \text{mm}$, $5\ \mu\text{m}$, Agilent 公司)或相当者; 流动相: 乙腈(v): 水(v): 乙酸(v): 三乙胺(v) = 65:23:12:0.005; 流速: $0.4\ \text{mL/min}$; 进样体积: $100\ \mu\text{L}$; 形态分析仪: 泵速: $50\ \text{r/min}$; 紫外灯(ultraviolet, UV): 开; 原子荧光光谱仪条件: 灯电流: $100\ \text{mA}$; 原子化器高度: $8\ \text{mm}$; 负高压: $270\ \text{V}$; 载气流量: $600\ \text{mL/min}$; 屏蔽气流量: $1000\ \text{mL/min}$; 读数方式:

峰高。

2.2.2 试样处理

鲜活水产品去外壳, 取出软组织, 依次用去离子水和超纯水冲洗干净。晾干后依次在超低温冰箱中冷冻 $24\ \text{h}$, 冷冻干燥 $72\ \text{h}$ 。后取出粉碎, 过 $0.18\ \text{mm}$ 孔径筛, 备用。准确称取 $0.2\ \text{g}$ 冻干样品, 分别加入 $3\ \text{mL}$ 流动相(本研究采用流动相作为萃取溶液), 低温超声萃取 $20\ \text{min}$, 而后以 $6000\ \text{r/min}$ 低温离心 $15\ \text{min}$ 。取上清液用 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤膜过滤后冷藏备用。

3 结果与讨论

3.1 HPLC-HGAFS 流路的优化

3.1.1 HPLC-HGAFS 流路的设计

HPLC-HGAFS 流路设计简单流畅, 实现了在线分离、还原以及检测同时进行, 节省了分析时间和减少了分析步骤。其示意图见图 1。

流路由 3 部分组成。分离部分包括 20AT 高压液相泵(苏州岛津公司), 配有 $100\ \mu\text{L}$ 定量环的 7725i 六通进样阀(Rheodyne, Cotati, CA, USA), 配有 TC-C₁₈($250\ \text{mm} \times 4.6\ \text{mm}$, $5\ \mu\text{m}$)色谱柱(Agilent 公司); 在线还原部分为一个紫外灯管; 检测部分的 AFS 使用 AFS 系列原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司), 激发光源是锡空心阴极灯(北京有色金属研究总院), 测量采用北京吉天公司的形态分析专用数据采集、处理软件系统控制, 峰高定量。

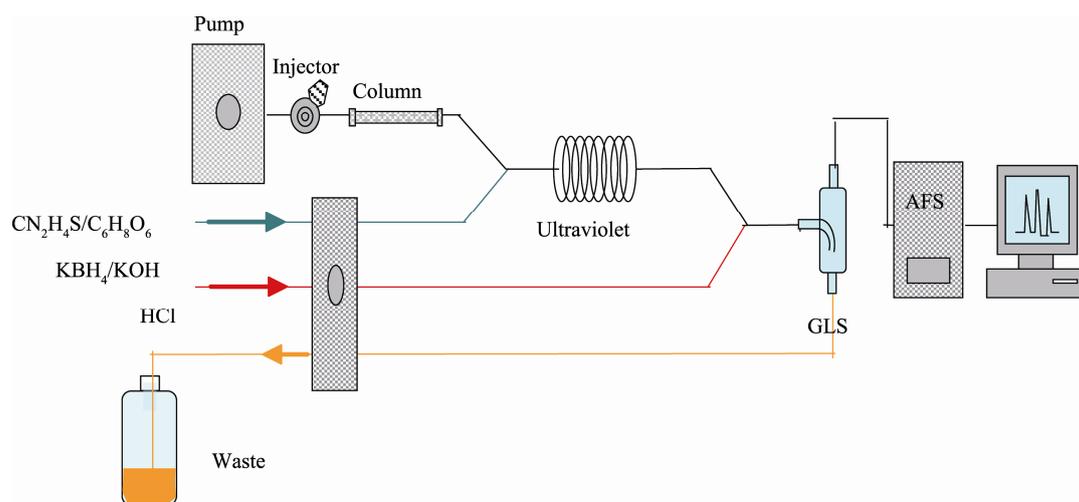


图 1 HPLC-HGAFS 流路示意图

Fig. 1 The diagrammatic sketch of HPLC-HGAFS through road
GLS: 气液分离器; AFS: 原子荧光光谱仪

3.1.2 在线紫外照射分解、还原剂还原技术

有机锡的降解一般通过下面 3 个途径: ①暴露于紫外线或放射线; ②生物降解; ③化学降解。紫外线的光分解是最快的分解方式: Sn-C 的平均键能是 220 kJ/mol, 这个键可在 290 nm 的能量大约为 300 kJ/mol 的 UV 下断裂。因此设计在线紫外照射分解有机锡成为无机锡, 并通过还原剂还原为二价锡。该设备采用低功率紫外灯作为 UV 源, 管道使用石英, 长度小于 1 m, 还原剂通常采用硫脲、抗坏血酸、硫氰化钾和酒石酸钾钠等, 详见图 2。本方法采用硫脲和抗坏血酸的混合溶液, 在线还原效果好。

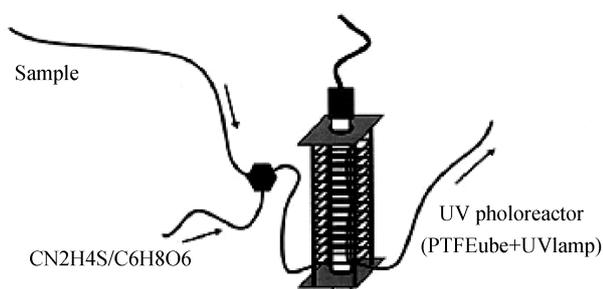


图 2 在线紫外分解、还原示意图

Fig. 2 The schematic of online UV decomposition

氢化物发生是检测的关键。然而有机锡反应活性比无机锡要差得多, 需要首先将有机锡分解转化为无机锡, 然后进行氢化物发生。本实验选择在紫外光照射的情况下促进 C-Sn 键断裂。实验还发现, 单纯的紫外光照射会产生大量的热, 导致测定数据平行性较差。因此, 在石英玻璃管套顶端增加电风扇, 稳定后紫外消解灯管外侧温度能稳定在 $(40\pm 5)^\circ\text{C}$, 大

大提高了仪器测定的重现性。分解后的锡为四价锡, 如果直接进入氢化物发生, 其产生的 SnH_4 不稳定, 在室温时就容易分解。硫脲和抗坏血酸用于将四价锡还原为二价锡, 其后进行氢化物发生就能生成较为稳定的 SnH_2 。

3.2 原子荧光仪最佳条件的选择

3.2.1 灯电流和负高压的选择

实验结果(图 3) 表明, 负高压每增加 20 V, 灵敏度增大 1 倍, 但信噪比不呈线性上升, 而是有明显波动, 最大出现在负高压为 190 V 和 270 V 处, 但 190 V 时荧光信号很低, 因此选择负高压为 270 V, 此时仪器的精密度也较理想, 为 2.48%。

灯电流对锡的灵敏度影响很大。试验结果(图 4) 表明, 随着灯电流的增加, 荧光强度成正比增加, 但灯电流大于 40 mA 后, 信噪比基本不变。考虑到灯有足够的能量、灯电流越高灯的使用寿命越短、灵敏度、稳定性等综合因素, 并参考锡检测的相关国家标准方法以及日常检测的方法, 选择锡的灯电流为 100 mA。

3.2.2 载气及屏蔽气的选择

载气流量的选择: 载气在氢化反应过程中起着两个重要作用, 一是将反应产生的氢化物带入到原子化器中, 二是提供氩氢火焰燃烧需要的氢气, 因此选择 300、400、500、600、700 mL/min 的载气流量, 做同一个样品, 以得到的锡元素的峰高做纵坐标, 载气流速作为横坐标, 由图 5 可知, 当载气流速为 600 mL/min 的时候, 灵敏度最高, 载气进一步增加会起到冲淡稀释氢化物的作用, 造成灵敏度下降, 所以本实验中选择载气流速为 600 mL/min。

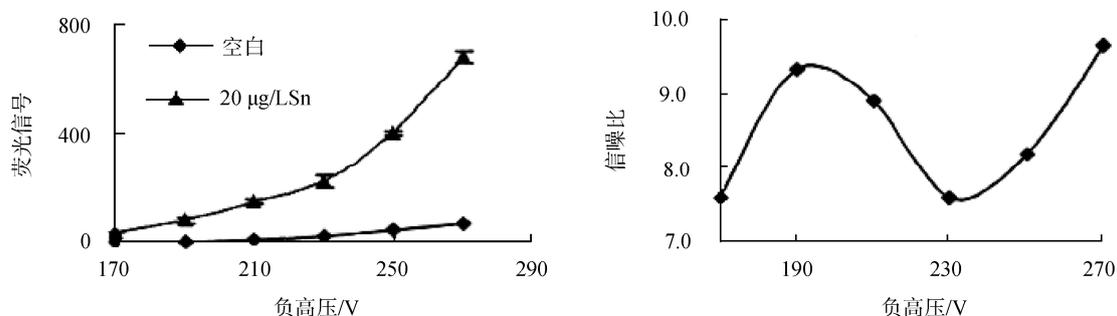


图 3 负高压的影响

Fig. 3 Effect of negative pressure

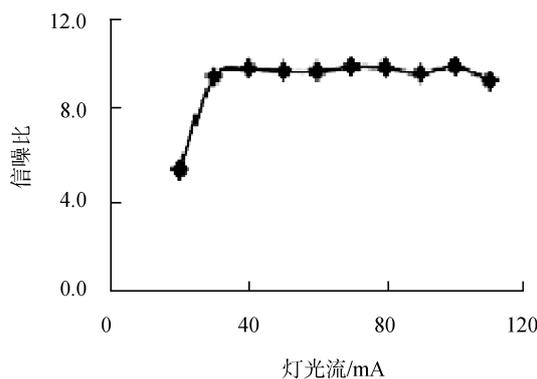
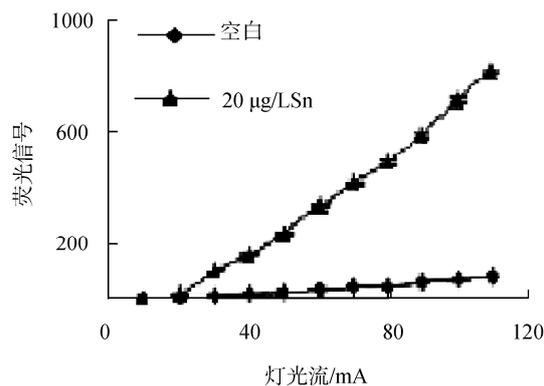


图 4 灯电流的影响

Fig. 4 Effect of lamp current

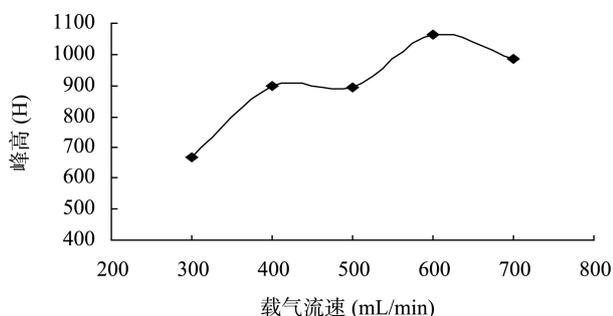


图 5 载气流量对荧光强度的影响

Fig. 5 Effect of the carrier flow

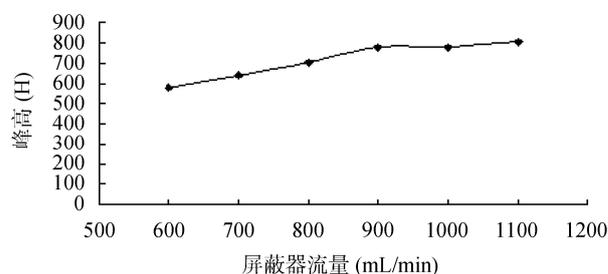


图 6 峰高随屏蔽气流量的变化

Fig. 6 The change of peak height with the shielding gas flow

同时锡化合物经紫外分解和氢化物发生后, 进入气-液分离器, 并由载气携带进入检测器中检测, 而载气流速会影响信号的强弱。在 200~800 mL/min 范围内调节流速, 发现载气流速的变化对保留时间基本没有影响。但流速太低氢化物蒸气不能被及时吹入检测器, 会导致色谱峰较宽; 流速太高氢化物蒸气又会被稀释, 导致信号降低。实验选择 600 mL/min 的载气流速。

屏蔽气流量的选择: 屏蔽气对维持氩氢火焰起重要作用, 选择 600、700、800、900、1000、1100 mL/min 的屏蔽气流量, 做同一个样品, 以得到的氢化物的峰高做纵坐标, 载气流速作为横坐标, 得到图 6。

当屏蔽气流量达到 900 mL/min 时, 灵敏度出现一个平台, 本实验中选择 1000 mL/min 作为屏蔽气流量。

3.2.3 硼氢化钾浓度的影响

硼氢化钾浓度在 1~30 g/L 内, 用 20 µg/L 锡标准液测定其荧光强度与硼氢化钾浓度的影响, 结果图 7 所示。

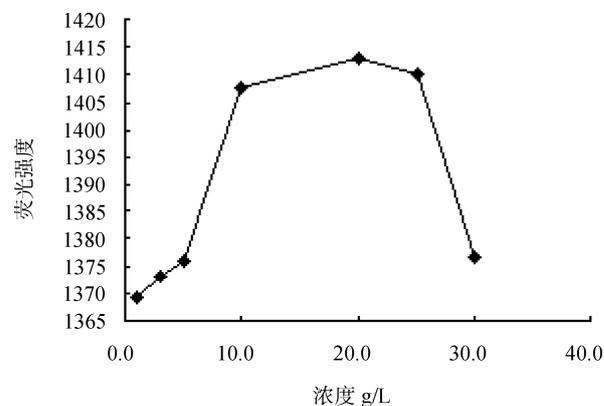


图 7 硼氢化钾浓度对 Sn 的荧光信号影响

Fig. 7 Effect of potassium borohydride concentration on the fluorescence signal of Sn

从图 7 中可以看出, 随着硼氢化钾浓度升高, 荧光信号值也随着升高。当达到 20 g/L 时, Sn 的荧光信号最大。之后随着硼氢化钾浓度再升高, 荧光信号开始降低。这可以解释为低浓度的 KBH_4 导致了不充分的氢化物发生, 而高浓度的 KBH_4 产生了大量的氢气,

其稀释了样品气的浓度,使得灵敏度下降。因而本研究选择 20 g/L(2%)硼氢化钾。

3.2.4 盐酸浓度的影响

溶液的酸度、 KBH_4 的浓度是影响反应的主要因素。不同元素的反应特性不同,通常酸浓度对 As、Se、Sb、Bi 等元素的测定影响不大,只要酸度大于某一浓度氢化反应就可定量完成;而 Ge、Sn、Pb 等元素的氢化反应酸度范围狭窄。

因为硝酸以及硫酸有较强的氧化性,故本实验选择盐酸。在 KBH_4 浓度 20 g/L, 介质为 1% KOH 条件下,用 20 $\mu\text{g/L}$ 锡标准溶液测定其荧光强度,选择不同浓度的 HCl 进行比较,结果见图 8。结果表明,得到最大氢化反应效率的酸度在 1.2% 附近,但 HCl 的最佳酸度范围狭窄,实验中需要严格控制酸度,而在 1% 附近信号值随 HCl 酸度的变化和缓,反应更容易控制,因此本研究选择 1% 的 HCl 作为适宜的反应介质,并在使用前通过蒸馏进行提纯。

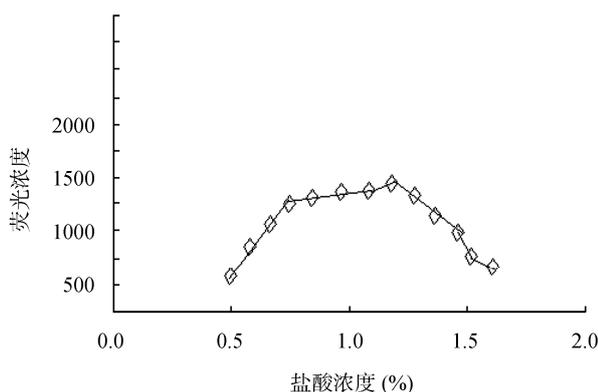


图 8 盐酸浓度对 Sn 的荧光信号影响

Fig. 8 Effect of hydrochloric acid concentration on the fluorescence signal of Sn

3.3 色谱条件的选择

3.3.1 流动相的选择

色谱的流动相通常包括有机改性剂(甲醇、乙腈等)、络合剂或离子对试剂,有些需要加入缓冲溶液调节流动相的 pH 值。课题组查阅了大量的文献,在用 HPLC 分离有机锡中使用到的流动相较为统一,大部分流动相的条件是乙腈(v):水(v):乙酸(v):三乙胺(v) = 65:23:12:0.005 混合溶液。采用乙腈做流动相比甲醇有更尖锐的峰型,甲醇会造成色谱峰展宽甚至造成峰重叠,这和文献^[10]研究报道一致。通

过研究乙腈的比例,发现 65% 是合适的,同时 0.05% 的 TEA 作为离子对试剂添加到流动相中,提高 HPLC 的分离度,减少保留时间;采用 12% 的乙酸能减少峰的拖尾。最终课题组采用了流动相为乙腈(v):水(v):乙酸(v):三乙胺(v) = 65:23:12:0.005 混合溶液。

3.3.2 色谱柱的选择

大部分的有机锡化合物是没有极性的或者是弱极性,因此采用 C_{18} 柱可以将他们进行分离。在本研究中,采用的是 Agilent 的 TC- C_{18} 柱。有研究比较了 ACE- C_{18} 柱和 TC- C_{18} 柱对分离和测定的影响。ACE- C_{18} 色谱柱填料粒径 3 μm , TC- C_{18} 色谱柱填料粒径 5 μm ,在相同条件下测定四种锡形态时发现 TC- C_{18} 色谱柱的样品保留时间比用 ACE- C_{18} 分离时间长,而且各化合物得出峰顺序完全不同,分离各谱峰的分离度也不同。这是色谱柱长度不同、填料不同,造成两色谱柱对 4 种 Sn 不同形态的分离差异。用 ACE- C_{18} 柱时 MBT 有严重脱尾现象,干扰 DBT 的分离^[11]。而用 TC- C_{18} 柱时 4 个锡有机化合物均可完全分离。因此课题组最终选择了 Agilent 的 TC- C_{18} 柱。

3.3.3 液相流速的影响

流动相的流速快慢影响着分离的时间和效果,流速慢可以得到较好的分离效果,但由于洗脱的速度慢,导致出峰时间变长,因此样品的分析时间增加;增加流动相的流速可以加快出峰时间,但是由于 DBT 和 MBT 洗脱下来的速度比较接近,导致 DBT 和 MBT 的峰出现重叠,不能很好分离。综合考虑,本研究选择 0.4 mL/min 的流速,可以在 15 min 之内峰全部出完,也能得到比较好的分离效果。

3.4 方法的线性范围、检出限、回收率和精密度

3.4.1 线性范围和检出限

配制一系列混合标准溶液,4 种锡化合物的浓度分别为 10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$,在优化的分离检测条件下进行线性回归实验。在优化的色谱条件下,混合标准分离色谱图见图 9,结果见表 1。

3.4.2 方法的定量下限和回收率实验

本方法以 3 倍信噪比(S/N)来确定检测低限,得出方法的定量低限为 0.05 mg/kg。分别对扇贝、海鱼等样品进行前处理,用本文建立的方法对样品中的四种锡形态进行分析,并进行 4 个浓度的加标回收实验,6 次的平均回收率结果见表 2。

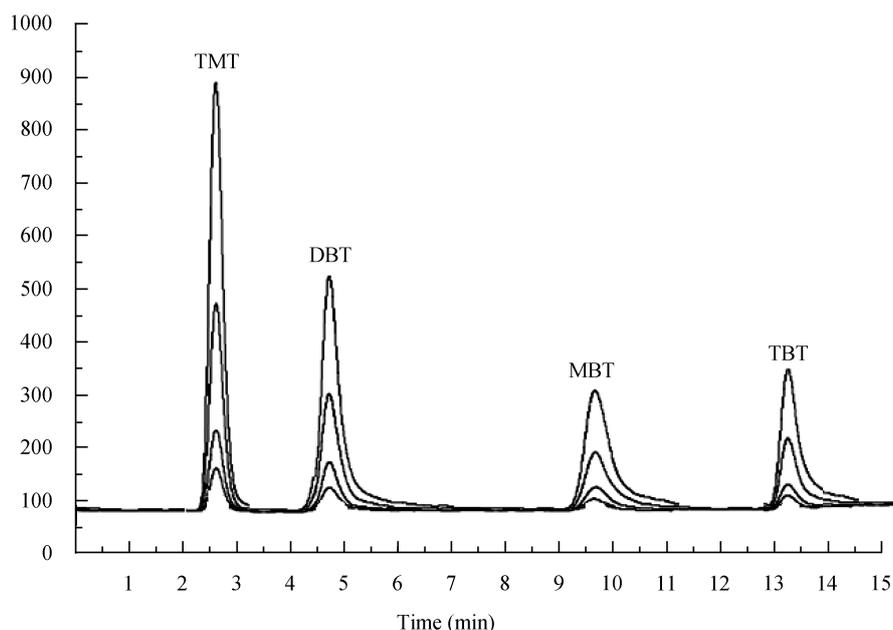


图 9 混合标准分离色谱图

Fig. 9 Separation chromatogram of mixed standard

表 1 锡形态标准曲线以及相关系数

Table 1 The shape standard curve and correlation coefficient

	TMT		DBT		MBT		TBT	
	浓度($\mu\text{g/L}$)	峰高(Mv)	浓度($\mu\text{g/L}$)	峰高(Mv)	浓度($\mu\text{g/L}$)	峰高(Mv)	浓度($\mu\text{g/L}$)	峰高(Mv)
1	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
2	10	109.79	10	48.99	10	25.93	10	29.82
3	20	204.38	20	107.56	20	46.95	20	51.48
4	50	518.77	50	256.14	50	114.89	50	151.54
5	100	1085.51	100	506.82	100	241.39	100	309.41
截距	-4.25		2.23		-0.35		-3.22	
斜率	10.81		5.06		2.40		3.11	
相关系数 R	0.9997		0.9999		0.9996		0.9995	

4 结 论

采用 HPLC-AFS 测定海产品中 4 种有机锡化合物, 通过对色谱分离条件、仪器检测条件和样品前处理方法的优化, 利用高效液相色谱以乙腈(v): 水(v): 乙酸(v): 三乙胺(v) = 65: 23: 12: 0.005 混合溶液为流动相, Agilent TC-C₁₈ 色谱柱分

析 4 种化合物, 线性范围 10~100 $\mu\text{g/L}$, 线性相关系数 R^2 大于 0.998, 检出限 0.05 mg/kg, 4 种化合物的回收率为 81.5%~95.7%, 相对标准偏差均为 1.0%~5.1%。本方法样品前处理简便快速、线性范围宽、精密度高、重现性好, 能有效地同时处理和分析 4 种有机锡化合物, 适用于海产品中 4 种化合物的测定。

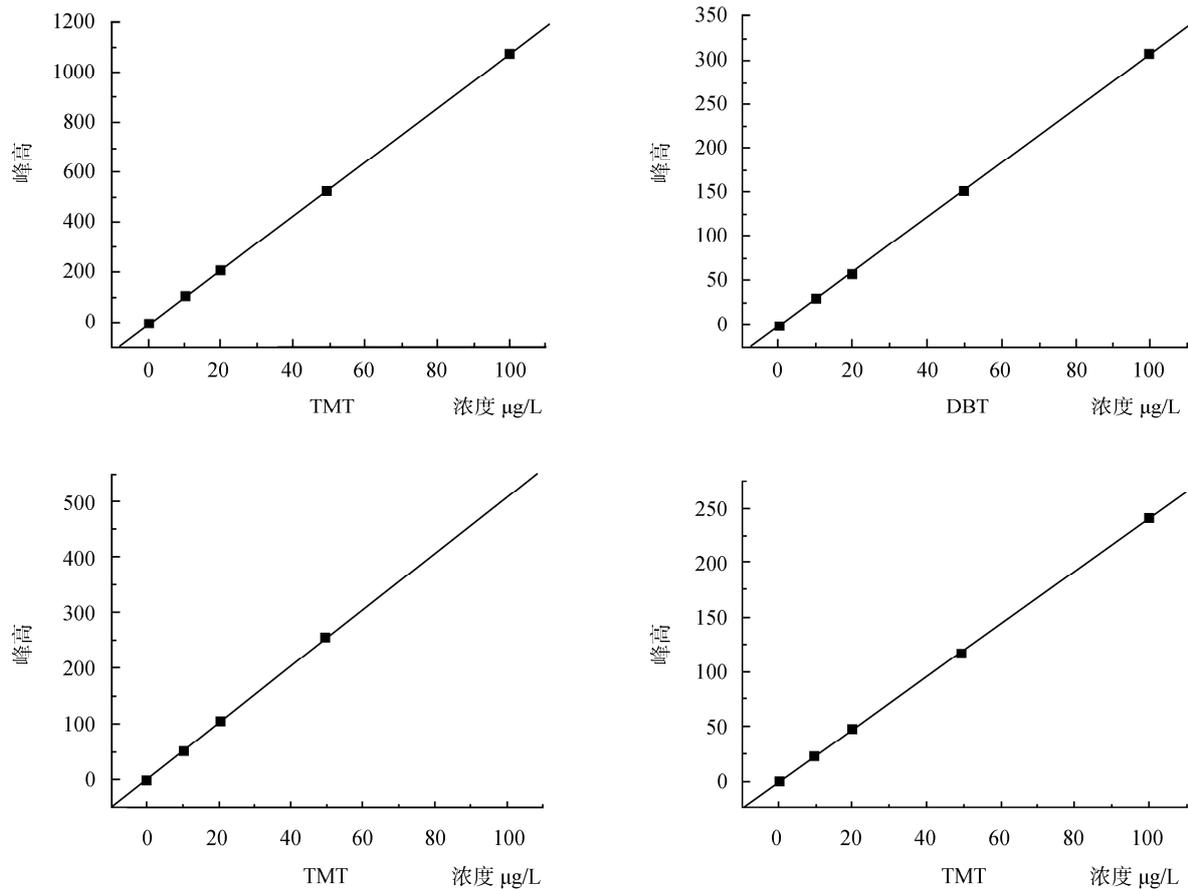


图 10 4 种锡形态标准曲线

Fig. 10 Four types of tin shape standard curve

表 2 扇贝肉以及海鱼的加标回收数据($n=6$)Table 2 The recovery data of the shell and fish ($n=6$)

基质	锡形态	添加水平(mg/kg)	回收率范围(%)	基质	锡形态	添加水平(mg/kg)	回收率范围(%)
扇贝	TMT	10	85.0~96.0	海鱼	TMT	10	83.3~87.3
		20	87.0~92.0			20	81.0~89.0
		50	90.0~91.6			50	89.3~92.3
		100	88.1~88.9			100	83.7~90.3
	DBT	10	83.0~86.0		DBT	10	82.0~88.7
		20	80.5~83.5			20	84.0~90.0
		50	83.0~86.0			50	90.7~94.0
		100	84.5~88.5			100	84.0~87.7
	MBT	10	86.0~92.0		MBT	10	91.3~94.7
		20	89.5~95.6			20	90.0~94.0
		50	88.6~95.0			50	92.0~94.7
		100	89.0~94.0			100	90.3~94.0
TBT	10	86.0~94.0	TBT	10	89.3~95.7		
	20	89.5~94.0		20	90.0~94.0		
	50	86.0~94.0		50	90.7~98.0		
	100	85.5~90.0		100	89.0~97.3		

参考文献

- [1] 胡冠九, 徐明华. 有机锡化合物的性质、环境污染来源及测定方法[J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(B12): 14-16, 30.
Hu GJ, Xu MH. Properties, sources of pollution and determination of organo-tin compounds [J]. Admin Tech Environ Monit, 2000, 12(B12): 14-16, 30.
- [2] 张建梅, 李晓明, 朱海英. 有机锡化合物的形态分析方法进展[J]. 通化师范学院学报, 2005, 26(6): 65-69.
Zhang JM, Li XM, Zhu HY. Development of the speciation analysis of organotin in environmental samples [J]. J Tonghua Teach Coll, 2005, 26(6): 65-69.
- [3] 何红蓼, 倪哲明, 李冰, 等. 环境样品中痕量元素的化学形态分析 II - 砷汞镉锡铅硒铬的形态分析[J]. 岩矿测试, 2005, 24(2): 118-128.
He HL, Ni ZM, Li B, *et al.* Trace elemental speciation in environmental samples II -speciation of As, Hg, Cd, Sn, Pb, Se and Cr [J]. Rock Miner Anal, 2005, 24(2): 118-128.
- [4] 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, 2005, 23(11): 1308-1312.
Xu FZ, Jiang GB, Han HB. Atomic absorption detector coupled with a gas chromatography and its application in analysis of organo-tin species [J]. Chin J Anal Chem, 2005, 23(11): 1308-1312.
- [5] Shen WL, Vela NP, Sheppard BS, *et al.* Evaluation of inductively coupled plasma mass spectrometry as an elemental detector for supercritical fluid chromatography [J]. Anal Chem, 1991, 14: 1491-1496
- [6] Roge'rio C, Amauri AM. Speciation analysis of Sn(II) and Sn(IV) using baker's yeast and inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. Appl Organometal Chem, 2002, 16: 250-257
- [7] Salazar MH, Salazar SM, *et al.* Assessing site-specific effects of TBT contamination with mussel growth rate [J]. Mar Environ Res, 1991, 32: 131-150.
- [8] 荆淼, 于振花, 王小如, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱技术测定海水中锡化学形态[J]. 分析化学, 2008, 36: 235-237.
Jing M, Yu ZH, Wang XR, *et al.* Determination of organotin compounds by liquid chromatography coupled with inductively coupled plasmamass spectrometric detection [J]. Chin J Anal Chem, 2008, 36: 235-237.
- [9] Suzuki S, Matsuda R, *et al.* Molecular species of tri-n-butyltin compounds in marine products [J]. J Agric Food Chem, 1992, 40: 1437-1443.
- [10] Kannan K, Tanabe S, Tatsukawa R. Occurrence of butyltin residues in certain foodstuffs [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1995, 55: 510-516.
- [11] 郭磊, 江桂斌. 高效液相色谱及其联用技术在有机锡形态测定中的应用[J]. 环境科学进展, 1999, 7(6): 45-57.
Guo L, Jiang GB. Speciation of organotin compounds by high-performance liquid chromatography coupled with determination techniques [J]. Adv Environ Sci, 1999, 7(6): 45-57.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



李 勇, 本科, 工程师, 主要研究方向为食品安全以及工业品质量检测。
E-mail: leon8226@sina.com