

有机锡类农药残留分析方法研究进展

汪春明^{1*}, 王姝苇¹, 张 洋², 施鹏斐², 常利民², 乐粉鹏¹, 刘学芝², 郝 瑀²

[1. 中检科(北京)测试技术有限公司, 北京 100123; 2. 中国检验检疫科学研究院综合检测中心, 北京 100123]

摘 要: 有机锡化合物作为金属有机化合物的一种, 其使用范围广、形态差异大, 且由其引起的潜在危害不可估量。现代农业用有机锡化学品与食品的质量安全密切相关, 由于不合理、不规范使用农药而导致的残留超标问题一直为大众所关注。用于农业生产的有机锡农药虽然只是有机锡有机化合物的一小部分, 但是有机锡农药不合理的使用, 依然会对人体及环境造成巨大的危害。因此, 选择合理的样品前处理技术、仪器检测技术对准确识别并科学分析食品中有机锡农药分布特征, 对监管样品中有机锡农药质量安全具有重要意义。本文从萃取、衍生、净化、检测 4 个方面总结概括了有机锡农药分析方法研究进展, 旨在为有机锡农药污染的监测和监管提供技术参考。

关键词: 有机锡农药; 萃取; 衍生; 净化; 检测方法

Research progress on analytical methods of organotin pesticide residues

WANG Chun-Ming^{1*}, WANG Shu-Wei¹, ZHANG Yang², SHI Peng-Fei², CHANG LI-Min²,
YUE Fen-Peng¹, LIU Xue-Zhi², HAO Yu²

(1. CAIQTEST Beijing Co., Ltd., Beijing 100123, China; 2. Chinese Academy of Inspection and Quarantine Comprehensive Test Center, Beijing 100123, China)

ABSTRACT: Organotin compounds, as a kind of organometallic compounds, are widely used and have great morphological differences, and the potential harm caused by them is immeasurable. Organotin chemicals for modern agriculture are closely related to the quality and safety of food. The problem of excessive residue caused by unreasonable and nonstandard use of pesticides has always been concerned by the public. Although organotin pesticides used in agricultural production are only a small part of organotin organic compounds, the unreasonable use of organotin pesticides will still cause great harm to human body and environment. Therefore, the selection of reasonable sample pretreatment technology and instrument detection technology is of great significance to accurately identify and scientifically analyze the distribution characteristics of organotin pesticides in food and supervise the quality and safety of organotin pesticides in samples. This paper summarized the research progress of organotin pesticide analysis methods from 4 aspects: Extraction, derivation, purification and detection, in order to provide technical references for the monitoring and supervision of organotin pesticide pollution.

KEY WORDS: organotin pesticide; extraction; derivatization; clean-up; detection method

0 引 言

农业上使用的有机锡类化合物主要是三烷基锡衍生物

(R_3SnX), 其中烃基多数为苯基或环己基, 其通用名、分子式、结构式和农业用途见表 1, R 基团是三烷基锡化合物生物毒性的决定性因素, 与电负性 X 基团关系不大, 除非它们

*通信作者: 汪春明, 硕士, 主要研究方向为农药残留检测。E-mail: 598898364@qq.com

*Corresponding author: WANG Chun-Ming, Master, CAIQTEST Beijing Co., Ltd., Beijing 100123, China. E-mail: 598898364@qq.com

具有生物毒性。三苯基乙酸锡(薯瘟锡)是由德国 Hoechst 公司于 20 世纪 60 年代初期推出,是第一个作为农药用于农业生产的有机锡化合物。随后由荷兰 Philips Duphar 研制生产的三苯基氢氧化锡(毒菌锡)也应用于农业生产。这两种有机锡化合物可防治含铜杀菌剂所防治的真菌。主要应用于咖啡、芹菜、水稻、制糖用甜菜的叶面病害。三环锡是由美国 Monsanto 和 Dow 公司于 1966 年研究开发。紧随其后,德国的 Bayer 公司和英国的 Shell 公司分别研发了三唑锡和苯丁锡。它们是一类对植食性螨类有较好防治效果的专效触杀性杀螨剂。植食性螨类会对部分农药很快产生耐药性,而改用有机锡类农药,螨类不产生明显的抗性。

由于有机锡农药结构的不同,其毒性也不尽相同,且不同种类的有机锡农药对于不同生物物种的毒性也不相同,有研究表明三苯基氯化锡(triphenyltin chloride, TPT)和三丁基锡(tributyltin chloride, TBT)对海洋环境及海洋生物的影响最大^[1]。TPT 可影响热带爪蟾胚胎头和眼标志基因的表达,另外 TPT 的内暴露对于脊椎动物的胚胎具有较强的神经毒性和致畸效应^[2]。CHERNOFF 等^[3]研究发现 TPT 和三苯基氢氧化锡能引起怀孕大鼠体重下降、子宫萎缩和胎儿不同程度的畸形。REDDY 等^[4]研究三苯基氢氧化锡和苯丁锡对小鼠生殖发育的影响时发现,当注射一定量的浓度后,成年鼠的精子数量、活动能力和成活率均显著下降。TPT 和 TBT 可广泛干扰内源性激素的葡萄糖醛酸化,从而导致内分泌紊乱^[5-6]。

鉴于有机锡农药的毒性,中国、美国、欧盟、日本等都制定了最大残留限量,用以规避有机锡农药不恰当地使用所带来的伤害。由于有机锡农药性质差异巨大,且相互之间易转化,加之样品基质的复杂性,使得有机锡农药难于准确进行定性、定量分析,本文通过对有机锡农药分析技术进行概述,旨在为有机锡农药污染的监测和监管提供技术参考。

表 2 对三环锡、三唑锡、苯丁锡、三苯基氢氧化锡和三苯基氯化锡现行标准、方法原理、所用仪器、检出限等进行概括。现行标准中主要分为 2 种情况:(1)衍生化,此类方法在现行标准中应用最广;(2)对于基质简单的样品,如水,由二氯甲烷萃取,质谱检测器直接检测。

目前,气相色谱法和液相色谱法是有机锡分析检测的关键技术,其中气相色谱法在有机锡分析中应用更广。由于有机锡的沸点很高,导致其不能用气相色谱法直接检测。为了获得适用于气相色谱分析的沸点更低、易于挥发、热稳定的化合物,需要进行适当的前处理。有机锡化合物的分析主要包括萃取、衍生、净化、检测。以下主要从这 4 个方面进行分析,以期有机锡农药污染的监管提供参考。

1 萃取方法

萃取要考虑样品基质以及目标化合物的性质。在提取有机锡化合物时,常用的萃取技术有:溶剂萃取(solvent

extraction, SE)、固相萃取(solid-phase extraction, SPE)、固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)、加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)、超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)、超声波萃取(ultrasound extraction, UE)和微波辅助萃取(microwave-assisted extraction, MAE)等。

1.1 溶剂萃取

常用的萃取溶剂有戊烷、正己烷、环己烷、苯、甲苯、乙腈、二氯甲烷等。然而传统的液液萃取方法对于一取代有机锡的提取效率欠佳,为了提高萃取效率,可适当加入饱和 NaCl 溶液以增加基质中的盐浓度,或采用磷酸二氢钠-柠檬酸、乙酸-乙酸钠缓冲液。此外,在提取溶剂中加入络合试剂(或称“螯合剂”)也可以提高一、二取代有机锡在非极性有机溶剂中的溶解性,如二乙基二硫代甲酸钠(sodium diethyldithiocarbamate trihydrate, NaDDTC^[7-8]、环庚三烯酚酮(tropolone)^[9-10]等。萃取时加入酸性溶剂同样能够提高萃取效率,生物试样及海产品采用盐酸、溴化氢、醋酸消化,振荡、超声后加入溶剂萃取。但是高浓度的酸又造成萃取效率的降低,例如样品中盐酸浓度不宜过高,通常为 1~2 mol/L,以避免 TPT 的分解。溴化氢和乙酸也可以作为离子对来提高有机锡的萃取效率^[11]。范洋洋等^[12]用乙腈(NaCl)液液萃取黄酒中的有机锡,萃取效果最佳,基本消除了基质的干扰,4 种有机锡的加标回收率均达到 80%以上。鄢爱平等^[13]利用正己烷[含 0.01% (m:V)环庚三烯酚酮]液液萃取水样中的苯基锡化合物,高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, HPLC-ICP-MS)测定,目标物在 0.5~40 µg/L 范围内线性关系良好,加标回收率为 85.3%~109%。

1.2 固相萃取

固相萃取的优点在于省去了大量的有机溶剂,但是只适用于水样中有机锡的萃取。常用的固相萃取柱有 C₁₈,以甲醇、乙醚、乙酸乙酯等洗脱。王秀娣等^[14]以 C₁₈ 为固相萃取富集柱,以 C₈ 作为反相柱进行分离,测定水样中有机锡化合物,避免了液液萃取时,由于萃取溶剂蒸发浓缩而造成被测物的损失。为提高洗脱效率,可在洗脱溶剂中加入三氟乙酸、环庚三烯酚酮或氢溴酸,也可加入衍生试剂(如四乙基硼化钠)进行柱上衍生,而后加极性溶剂将衍生物洗脱。

1.3 固相微萃取

对于有机锡化合物,采用固相微萃取可以完成衍生、萃取和富集,从而大大简化样品的前处理过程,与传统的固相萃取相比,操作简单,空白值和分析时间大大降低,气相色谱法分析时可直接进行热解析,无需有机溶剂洗脱,而对于液相色谱法(liquid chromatography, LC),则是通过溶剂进

行洗脱。固相微萃取法分为直接法和顶空法。目前有机锡检测大都采用顶空法, 它将萃取、富集融于一体, 并且可先加入衍生试剂, 满足先衍生后萃取的需求, 简化了样品前处理的步骤, 减少了杂质的干扰^[15-16]。张春华等^[17]用顶空固相微萃取-气质联用(headspace-solid phase microextraction-gas

chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GCMS)技术, 衍生/萃取温度 60 ℃、萃取时间 30 min、缓冲液 pH=4.6, 在 1~1000 ng/L 线性范围内, 回收率在 82.3%~104.7%之间, 相对标准偏差均小于 9%, 检测时间在 13 min 左右, 该方法适用于快速检测水环境中多种有机锡化合物。

表 1 有机锡类农药的通用名、分子式、结构式和农业用途
Table 1 Common names, molecular formulas, chemical structures and agricultural uses of organotin pesticides

通用名	分子式 相对分子质量 CAS 号	结构式	使用范围及防治对象
三环锡 cyhexatin	C ₁₈ H ₃₄ OSn 385.17 13121-70-5		用于西红柿、蛇麻、仁果类、黄瓜、树莓、草莓、菊花、苹果、梨、和盆栽花卉等植物上防治螨类害虫及其幼虫, 对有机磷抗性螨也有效
三唑锡 azocyclotin	C ₂₀ H ₃₅ N ₃ Sn 436.22 41083-11-8		用于防治棉花、柑橘、葡萄、蔬菜和蛇麻等植物上的各种全爪螨、始叶螨、六点始叶螨、锈螨, 兼治刺蛾类
苯丁锡 fenbutatin oxide	C ₆₀ H ₇₈ OSn ₂ 1052.68 13356-08-6		用于苹果、柑橘、梨、果树、梅、桃、李、茶、草莓、香蕉、蔬菜、浆果、苗圃、温室花卉、葡萄和观赏性植物, 可有效、持久地防治多种活动期的植食类螨类, 如叶螨科、瘿螨科
三苯基氢氧化锡 (毒菌锡) fentin hydroxide	C ₁₈ H ₁₆ OSn 367.029 76-87-9		属于非内吸性杀菌剂, 能有效防治对铜类杀菌剂敏感的一些菌类, 用于防治水稻稻瘟病, 马铃薯晚疫病和早疫病, 甜菜褐斑病, 大豆炭疽病、褐纹病、紫斑病, 胡麻叶枯病, 芹菜叶枯病, 洋葱黑斑病, 菜豆炭疽病等。除杀菌外, 也可用于防治水田中的藻类和水蜗牛。 用于甜菜、大豆, 还有增糖、增产的作用
三苯基乙酸锡 (薯瘟锡) fentin acetate	C ₂₀ H ₁₈ O ₂ Sn 409.07 900-95-8		用于防治大豆黑点病、褐斑病、紫斑病, 甜菜褐斑病, 马铃薯晚疫病, 水稻稻曲病、稻瘟病、条斑病, 芹菜叶枯病, 洋葱黑斑病, 兼治水稻田中的藻类、蜗牛和福寿螺。对番茄类作物有严重的药害, 需注意使用
三苯基氯化锡 triphenyltin chloride	C ₁₈ H ₁₅ ClSn 385.475 639-58-7		用于防治马铃薯晚疫病、甜菜褐斑病、稻胡麻斑病, 用作昆虫不育剂, 抑制家蝇繁殖。还能用作木材及皮革的防腐剂 and 有机锡类农药的中间体
三磷锡 phos tin	C ₂₂ H ₄₃ O ₂ S ₂ PSn 553.4 —		三磷锡对棉红叶螨有强触杀作用。有效地防治苹果园中的山楂叶螨、苹果叶螨和柑桔园中的柑桔红蜘蛛、锈壁虱

表 2 有机锡农药国内检验标准汇总
Table 2 Summary of domestic inspection standards for organotin pesticides

名称	标准	原理概要	测定方法	检出限	备注
三环锡	SN/T 4558—2016	盐酸-四氢呋喃消解, 乙基溴化镁衍生	GC-MS、GC	0.02 mg/kg (GC-MS) 0.1 mg/kg (GC)	食品
	NY/T 3565—2020	四乙基硼化钠衍生	GC-MS/MS	25 μg/kg(茶叶、坚果和谷物); 蔬菜水果(5 μg/kg)	植物源食品
三唑锡	SN/T 4558—2016	盐酸-四氢呋喃消解, 乙基溴化镁衍生	GC-MS、GC	0.02 mg/kg (GC-MS)	食品
	DB 22/T 2465—2016	二氯甲烷提取	LC-ICP-MS	0.44 μg/L	水

表 2(续)

名称	标准	原理概要	测定方法	检出限	备注
苯丁锡	SN/T 4558—2016	盐酸-四氢呋喃消解, 乙基溴化镁衍生	GC-MS、GC	0.05 mg/kg (GC-MS) 0.5 mg/kg (GC)	食品
	SN/T 3149—2012	氢溴酸环境提取, 乙基溴化镁衍生	GC-MS	0.05 mg/kg	食品
	NY/T 3565—2020	四乙基硼化钠衍生	GC-MS/MS	25 µg/kg(茶叶、坚果和谷物); 蔬菜水果(5 µg/kg)	植物源食品
三苯基氢氧化锡(毒菌锡)	DB22/T 2465—2016	二氯甲烷提取	LC-ICP-MS	0.39 µg/L	水
	NY/T 3565—2020	四乙基硼化钠衍生	GC-MS/MS	25 µg/kg(茶叶、坚果和谷物); 蔬菜水果(5 µg/kg)	植物源食品
	GB 5009.215—2016	戊基溴化镁格林试剂衍生	GC-PFPD	定量限 0.8 µg/kg	鱼类、贝类、葡萄酒和酱油
三苯基氯化锡(TPT)	SN/T 3149—2012	氢溴酸环境提取, 乙基溴化镁衍生	GC-MS	0.01 mg/kg	食品
	SN/T 3938—2014	pH=4.5±0.1 下, 四乙基硼化钠	GC-MS	0.01 mg/kg	高分子材料
	HJ 1074—2019	pH≤2, 二氯甲烷萃取	LC-ICP/MS	0.004 µg/L(萃取法); 3 µg/L(直接进样法)	水质

注: 气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS); 气相色谱法(gas chromatography, GC); 气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS); 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, LC-ICP/MS); 气相色谱-脉冲火焰光度检测法(gas chromatography-pulse flame photometric detector, GC-PFPD); SN/T 4558—2016《出口食品中三环锡(三唑锡)和苯丁锡含量的测定》; NY/T 3565—2020《植物源食品中有机锡残留量的检测方法 气相色谱-质谱法》; DB 22/T 2465—2016《水中三唑锡、苯丁锡残留量的测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法》; SN/T 3149—2012《出口食品中三苯锡、苯丁锡残留量检测方法 气相色谱-质谱法》; GB 5009.215—2016《食品安全国家标准 食品中有机锡的测定》; SN/T 3938—2014《食品接触材料 高分子材料 有机锡的测定 气相色谱-质谱法》; 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》。

1.4 加速溶剂萃取/加压液体萃取

ASE 是近些年发展起来的萃取技术, 在高温高压的条件下, 利用一定配比的有机溶剂作为萃取液对样品进行萃取, 相对于其他萃取方法来说, ASE 的萃取速度快、回收率高、溶剂用量小^[18]。林真辉等^[19]在 125 °C 的萃取温度、正己烷为萃取溶剂时, 对样品中的有机锡进行 ASE 萃取, LC-MS/MS 检测, 在 0.2~250 ng/mL 范围内线性关系良好, 方法的定量限为 0.8 ng/g。林望等^[20]采用 ASE 法, 用 V(甲醇):V(水):V(乙酸)=65:23:12 的溶液作为提取溶剂, 120 °C 静态萃取 10 min, 采用 ICP-MS 进行测定。该方法灵敏度高, 无需样品衍生化步骤, 适用于有机锡化合物残留的监控。ASE 可以通过控制萃取过程的条件, 如溶剂的配比组成(络合剂的添加)、反应时间、反应温度等, 来提高萃取效率, 这种萃取方式能够实现高度自动化以及在单次运行中可以处理多个样品, 并且反应过程中化合物的形态不易发生变化^[21]。

1.5 超临界流体萃取

超临界流体既具有气体的低粘度和高扩散性, 也有与液体相近的良好的溶解物质的能力。通过调节温度和压力, 控制流体的密度, 进而改变超临界流体的溶解能力^[22]。超临界流体萃取优势明显, 但同样有其局限性, 局限性在于其所使用的流动相-CO₂, 它的非极性进一步阻止了其在溶剂和溶质之间所形成特定的相互作用的能力, 加入极性助溶剂

可有效改善 CO₂ 的极性, 增强其溶解能力^[23]。对于有机锡这类可电离的有机化合物, 同样需要加入极性改进剂如 HCl、甲醇等。为提高一烷基锡与二烷基锡的萃取效率, 可加入螯合剂如二乙基二硫代氨基甲酸二乙铵(diethylammonium N,N-diethyldithiocarbamate, DEA-DDC)或二硫代氨基甲酸盐(diethyldithiocarbamic acid formic salt, DDC), 通过超临界流体萃取, 而后再以有机溶剂萃取衍生。超临界流体萃取法所使用的仪器复杂、价格昂贵, 发展的时间不长, 应用于有机锡测定的报道不多。刘同举^[24]利用超临界 CO₂ 萃取蛤类样品, 加入螯合剂二硫代氨基甲酸盐和吡咯啉二硫代氨基甲酸盐(pyrrolidinecarbothioic acid formic salt, APDC)进行萃取, 萃取温度 45 °C、压力 30 MPa、萃取时间 15 min、0.02 g/mL 四乙基硼化钠(NaBEt₄)进行衍生化处理, 方法的最低检出限为 0.04~0.26 ng/g (Sn)。

1.6 超声波萃取

超声提取是通过压电换能器产生的快速机械振动, 减小目标提取物与样品基体之间的作用力, 实现固液分离。超声波具有提取效率高、综合经济成本低的突出特点。冷桃花等^[25]采用 30 mL 提取液(乙酸 9 mL、甲醇 18 mL、2% L-半胱氨酸水溶液 3 mL), 超声 25 min, 提取水产品中的有机锡化合物。从现有研究发现^[26], 超声时间不能低于 20 min 才能保证目标化合物的回收率。由于超声波

萃取与溶剂和目标化合物的性质(如极性)关系不大,因此,萃取溶剂可供选择的种类多、目标化合物范围广。

1.7 微波辅助萃取

微波辅助萃取是利用极性分子可迅速吸收微波能量的特性,通过对样品进行微波加热,从而达到萃取样品中目标化合物、分离杂质的目的。BRAVO 等^[27]采用微波系统,于 110 °C 下萃取蔬菜中的有机锡化合物,可检测的目标物质量浓度介于 0.1~2.9 ng/g。王世钦^[28]利用微波萃取盐水溪底泥样本中有机锡化合物,最佳条件为环庚三烯酚酮-甲醇(tropolone-methanol)和甲苯的比例为 5:3 (V:V),萃取时间 3 min,水质样品中加入 3 mL 盐酸。崔彦杰等^[29]对牡蛎样品进行微波萃取,在微波功率 60 W 的条件下萃取 20 min,通过 HPLC-ICP-MS 进行分析检测,检测结果为:二丁基锡、三苯基锡和三丁基锡 3 种有机锡的加标回收率分别为 104%、113% 和 99.3%,其检出限分别为 0.33、0.48、0.22 ng/g,测定误差小于 5%。对于微波辅助萃取,影响萃取过程的因素有温度、萃取时间、辐射功率、萃取剂溶液性质、络合剂种类及浓度等。

2 衍生方法

利用衍生试剂将有机锡农药转化为四烷基有机锡化合物或有机锡氢化物是气相色谱分析有机锡化合物的关键步骤。衍生反应可以获得易挥发、热稳定的化合物,也有助于降低后续分析存在的干扰,尤其是检测时存在的干扰。当前有机锡分析常用的衍生试剂有:格林试剂、四烷基硼化钠、硼氢化钠(NaBH_4)或硼氢化钾(KBH_4)。

2.1 格林试剂

格林试剂与有机锡化合物在非质子溶剂中反应,可以生成稳定的四烷基取代的有机锡化合物。与衍生前的产物相比,衍生后产物的极性和沸点显著降低。常用的衍生试剂有甲基、乙基、丙基、丁基、戊基和己基格林试剂,可依据目标物的种类选择合适的衍生试剂。格林试剂的优点在于能提供易挥发、热稳定的衍生产物,衍生产率高,回收率好,且不会引起有机锡化合物的混淆,因而应用最广。该方法的缺点:萃取物的有机溶剂需要与格林试剂兼容;如使用极性溶剂(如甲醇、丙酮、四氢呋喃等),需要进行溶剂交换,以确保衍生时的无水环境;过量的格林试剂需加稀酸(盐酸或硫酸)溶液、盐(氯化铵)溶液于低温或冰浴下破坏,以避免剧烈反应。

乙基溴化镁是现在有机锡农药检测标准和相关应用文献使用最多的格林试剂。于三环锡而言,乙基溴化镁的衍生产物灵敏度是甲基溴化镁衍生产物的 2 倍;于苯丁锡而言,乙基溴化镁的衍生产物是甲基溴化镁衍生产物的五分之三,原因是乙基化衍生产物的一部分转化为甲基衍生物^[30]。衍生反应时间范围很广,从几十秒到几个小时不等。反应方式可通过旋转搅拌、搅拌、回流、超声波、机械振

荡或手摇等方式进行。由于甲基和乙基格林试剂在衍生反应过程中产生易挥发的有机锡化合物,在前处理过程中会损失很多,所以衍生的有机锡在浓缩过程中不能全干。

2.2 四烷基硼化钠

四乙基硼化钠是近年使用最多的衍生试剂,它实现了原位衍生和衍生产物直接萃取进入有机溶剂(正己烷、异辛烷等),即衍生和萃取一步完成。避免了格林试剂衍生的复杂过程、避免了氢化物衍生获得的甲基锡氢化物只能通过低温色谱检测的难题。同时该反应可在水溶液中完成,反应过程易于操作、反应快速。三唑锡在环境中不稳定,能被水解,失去三唑基团,转化为三环锡,尤其在酸性环境中,会加速这种转化。样品的酸性环境对衍生反应会产生显著影响,可通过使用缓冲溶液来实现最佳的酸度,常用的缓冲体系有乙酸-乙酸钠、乙酸-乙酸钠和柠檬酸-氨, pH 通常为 4~6。衍生时间对烷基化衍生产物的影响尤为重要,一般衍生 5~30 min,即可使有机锡化合物彻底衍生。衍生时间不宜过长,因为基质成分同样也会与烷基硼化钠发生副反应,实际检测中通常加入过量的衍生试剂以获得更高的产率。

烷基硼化钠衍生的缺点:乙基化反应是亲核反应,反应的产率依赖于有机锡化合物的取代程度和取代烷基的种类;对于含有大量共萃取物的复杂基质,其衍生效率不高、存在较大干扰,其衍生产率低于格林试剂。化学性质不稳定,易遇酸水解和氧化,需现用现配。

2.3 氢化物

氢化物衍生首次用于从水溶液中生成微量锡(SnH_4),由原子吸收光谱测定。现在也应用于多种有机金属化合物的衍生反应,原理是利用 NaBH_4 或 KBH_4 等氢化试剂在酸性水溶液中将有机锡衍生为相应的挥发性氢化物。对于水样,可直接加酸(如硝酸、乙酸等)进行衍生;对于固体样品,由于基质可能抑制氢化反应的发生,通常采用先萃取、后衍生的方式进行。氢化衍生的缺点:受样品基质干扰大,即使样品中含少量有机物,也能使氢化反应受到抑制;酸度对氢化衍生的影响较大,需合适的酸性环境;氢化衍生物稳定性差,故常结合在线方法检测。

3 净化方法

由于样品基体的复杂性以及在萃取过程中其他共萃取干扰物的存在,使得样品在色谱分离之前需要进行净化。通常而言,采用液相色谱法检测水样,只进行简单的过滤以除去水中颗粒物。对于基体复杂样品,虽然有不经净化而直接进行液相色谱检测的情况,但难免污染、损伤仪器。为了保护仪器并获得良好的检测结果,在进行有效萃取、衍生前后,常通过固相萃取柱、分散固相萃取(dispersive solid-phase extraction, DSPE)、凝胶渗透色谱(gel

permeation chromatograph, GPC)进行净化。

3.1 固相萃取柱

常用的 SPE 净化吸附材料有硅胶键合碳十八、氧化铝、硅胶、弗罗里硅土、弗罗里硅土-硅胶、氧化铝-硅胶。CHUNG 等^[31]用弗罗里硅土固相萃取柱净化, 四乙基硼酸钠衍生, 气相色谱法与电感耦合等离子体质谱法(gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, GC-ICP/MS)测定海鲜中 10 种有机锡化合物, 结果表明在 0.125~12.5 $\mu\text{g/kg}$ 范围内线性关系良好, 方法检出限和定量限分别小于或等于 0.25 和 1.0 $\mu\text{g/kg}$ 。CHUNG 发现: (1)先衍生后净化, 有机锡化合物已转化为非极性烷基化衍生物。由于进样前的溶剂通常为正己烷或异辛烷, 脂质含量较多的样品会与烷基化有机锡共同洗脱, 使得净化步骤失效。因此, 如衍生前净化, 其中有机锡化合物的极性与脂质仍有很大的差异, 并且吸附剂应在洗脱脂肪时保留有机锡化合物。(2)鉴于有机锡化合物的离子属性, 强阳离子交换固相萃取柱(strong cation exchange, SCX)似乎是最有利的净化吸附材料。然而, 测试后发现, 有机锡化合物并未在色谱柱上保留。分析认为, 环庚三烯酚酮和盐酸的加入是目标物未得到有效保留的关键因素所在。在溶液中, 这些物质会与有机锡化合物形成复合物, 阻止它们分解成离子形态, 因此阳离子交换吸附剂不能保留它们。HE^[32]利用甲醇提取植物油中有锡化合物, C_{18} 固相萃取柱净化, 无鞘毛细管电泳-电喷雾质谱法(capillary electrophoresis-electrospray ionization mass spectrometry, CE-ESI-MS)检测, 检出限为 2~50 pg/mL , 具有良好的日间/日内重复性。在 3 个加标浓度下, 平均回收率在 80.27%~108.52%之间, 相对标准偏差小于 8.71%。

有机锡检测如使用衍生前净化, 如利用硅胶柱或 C_{18} 固相萃取柱。由于未衍生的有机锡化合物与吸附剂有强烈的相互作用, 所以必须使用极性溶剂定量回收被测物, 但是这种净化步骤效率差。使用环庚三烯酚酮-正己烷作为淋洗溶剂可在一定程度上改善该净化过程中有机锡化合物的洗脱回收率低的问题。

3.2 分散固相萃取

分散固相萃取样品前处理技术—QuEChERS, 其基础是通过盐析萃取进行分配, 在水和有机层(乙腈)之间建立平衡^[33-34]。随后是分散固相萃取步骤, 包括使用多孔吸附剂和盐的多种组合进一步清理, 以去除基质干扰物质。QIAN 等^[35]用甲醇超声提取, 石墨化炭黑吸附剂纯化, C_{18} 柱分离, LC-MS/MS 检测, TBT、TPT、三甲基氯化锡(trimethyltin chloride, TMT)、三唑锡和三环锡平均检出限($S/N=3$)分别为 1.3、3.5、3.2、5.1 和 1.7 $\mu\text{g/kg}$ 。3 个加标水平的平均回收率($n=5$)范围为 69%~103%, 相对标准偏差为 2.1%~11.9%。该方法无需复杂的提取、衍生步骤, 即能满足热带水果中痕量有机锡的常规检测要求。王姮等^[36]采用分散固相萃取法, 通过 GC-MS 对海产品中 9 种有机锡化合物进行测定, 结果

表明, 9 种有机锡化合物在 10~1000 $\mu\text{g/L}$ 的线性范围内线性良好, 检出限($S/N=3$)为 0.4~1.0 $\mu\text{g/kg dw}$ (干重, 以 Sn 计)。在 2.00、20.0 和 200 $\mu\text{g/kg}$ 3 个添加浓度的回收率为 81.2%~115.0%, 相对标准偏差为 4.1%~7.5% ($n=5$)。

3.3 凝胶渗透色谱

凝胶渗透色谱是基于体积排阻的分离机制, 利用有机溶剂和疏水凝胶大分子(主要是交联二乙烯基-聚苯乙烯共聚物), 从样品中提取分离不同分子量干扰物。赵孔祥等^[11]用凝胶渗透色谱净化, 格林试剂衍生后, FL 柱净化, 气相色谱-脉冲火焰光度检测法(GC-PFPD)(硫模式)检测。结果表明, 8 种有机锡组分及内标分离良好, 各组分相对响应因子的相对标准差小于 15%。采用 GPC 净化, 能够有效去除蛋白质、脂肪等大分子干扰物, 但是缺点是需要使用大量的洗脱溶剂, 且设备投入较大。

4 仪器检测技术

目前, 气相色谱、液相色谱和特征检测仪器相结合是应用最广泛的有机锡检测技术。气相色谱法在分离有机锡化合物中应用广泛。但近年来由于接口技术的改进, 液相色谱法在有机锡化合物分离检测中的应用也越来越普遍。由于有机锡化合物含有锡原子, 所以一些元素检测仪器如 ICP-MS 等与色谱联用技术成为有机锡分析的有效手段。

4.1 气相色谱技术

4.1.1 气相色谱-火焰光度检测器

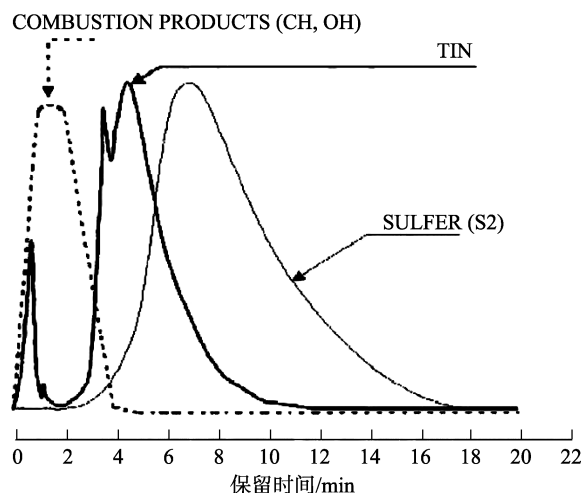
火焰光度检测器(flame photometric detector, FPD)主要用于含硫或磷化合物的检测, 但它对有机锡化合物同样有响应。当有机锡化合物进入检测器燃烧后, 形成的激发态分子回到基态会发出 610 nm 和 485 nm 两种波长的光, 其中 610 nm 的波长是由 SnH 发出, 485 nm 的波长由 SnOH 发出, 虽然有人用 485 nm 的波长检测有机锡, 但多数文献仍选择 610 nm 的波长进行检测。图 1 显示了锡、碳氢化合物(燃烧产物)和硫化物的光谱响应曲线, 由图 1 可知, 硫和碳氢化合物的发射光谱与锡的发射光谱重叠, 在分析含碳、硫较高样品时, 可能会难于判断是否含有有机锡化合物的存在。通过使用活性铜、 AgNO_3 硅胶、氧化铝、硅胶、弗罗里硅土, 或这些材料的不同比例搭配, 来实现脱硫的目的, 也可以通过调整 PFPD 的参数来减少硫的干扰, 例如波长、信号检测的开始(栅栏延迟)和持续时间(栅栏宽度)。不管采用哪种方式来减少碳氢化合物(燃烧产物)和硫化物对有机锡检测的影响, 火焰光度检测器的原理限制其不可能作为有机锡化合物分析的利器。

4.1.2 气相色谱-质谱法

GC-MS 不仅具有气相色谱的高分离效能, 还具有质谱准确性的特点, 因此能够提供更加准确可靠的结

果。质谱的离子源主要有2种,分别是电子轰击电离源(electron impact ion source, EI)和化学电离源(chemical ionization source, CI)。

EI的电离效率高,可获得稳定的化合物图谱,因此在有机锡化合物的分析中应用较多。柳英霞^[37]用甲醇冷冻提取植物油中的有机锡化合物,四乙基硼化钠衍生,活性炭粉末净化,GC-MS分析(EI源离子化),4种有机锡化合物在0.01~1.0 mg/L质量浓度范围内线性良好,各种有机锡化合物的定量限为0.94~1.5 µg/L。



注: COMBUSTION PRODUCTS (CH, OH), 碳氢化合物的燃烧产物; TIN: 锡; SULFUR (S2): 含硫化合物。

图1 锡和潜在干扰元素的发射曲线

Fig.1 Emission profile of tin and potentially interfering elements

CI可提高检测的特异性,降低检测限,在有机锡的分析中也有较多的应用。但CI无法得到化合物的指纹图谱,并且反应气种类和压力、离子源结构和温度、电子轰击能量的不同,CI谱图都有变化,不便于实验室间的比对。王红等^[38]用环己烷-乙酸乙酯溶解食用油样品,经GPC净化,四乙基硼化钠衍生,GC-MS正化学源(positive ions chemical ionization, PCI)检测,基质匹配外标法定量,在20~2000 µg/L范围内,7种有机锡相关系数大于0.99,定量限为0.3~1.2 µg/kg。EI源作为一种硬电离技术,容易受基质成分和柱流失的干扰,导致灵敏度降低。PCI属于软电离模式,形成的分子离子峰强度高,对大多数基质成分和柱流失响应低或无响应。

气相色谱-质谱作为通用性检测器,在有机锡化合物的分析中得到了广泛的应用。由于元素锡存在多种同位素,因而在质谱图中各碎片峰呈簇状分布,这是有机锡化合物定性鉴定的依据之一。锡同位素质量及丰度比见图2。

有机锡农药衍生产物质谱裂解方式推测:现在行之有效的对有机锡类农药检测的标准或方法大多是气相色谱质谱法(气相色谱-串联质谱法)。质谱法的核心要素是化合物质量分数的分析与选择。对有机锡类农药衍生产物质谱裂解规律的研

判,可以使研究者更加合理的优化色谱、质谱参数,进而提高目标化合物相应。参考文献^[36-44],衍生产物是三环己基乙基锡的目标农药推荐的选择离子(selected ion monitor, SIM, EI源)为233、315、369、203、151和287,定量离子为233;选择离子对监测(multiple reaction monitoring, MRM, EI源)推荐315>233、315>151、315>123(或120),定量离子对315>233。衍生产物是三苯基乙基锡推荐的选择离子(SIM, EI源)为351、197、120,定量离子为351;选择离子对监测(MRM, EI源)推荐351>197、351>120、349>195,定量离子对为351>197。衍生产物是三(2-甲基-2-苯基丙基)乙基锡推荐的选择离子(SIM, EI源)415、413、275、197,定量离子415;选择离子对监测(MRM, EI源)推荐415>275、415>197,定量离子对415>275。

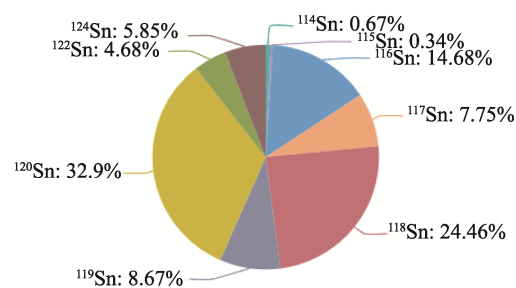


图2 锡同位素质量数及丰度比

Fig.2 Isotope atomic mass (Da) Isotopic abundance (amount fraction) of tin

4.1.3 气相色谱-电感耦合等离子体-质谱法

ICP-MS作为检测器用于有机锡分析,其电离效率高、稳定性好、灵敏度高、易于实现高通量分析,近年来国内外已有不少报道。由于ICP-MS仪器费用高,与GC连接接口复杂,所以商品化的GC-ICP-MS传输线还未普及。李肖菁^[45]用甲醇超声提取,四乙基硼化钠衍生,GC-ICP-MS检测,18种有机锡化合物的检出限在0.005~0.010 µg/kg(以Sn计)之间,定量限在0.010~0.020 µg/kg(以Sn计)之间,加标回收率在70.1%~131.6%之间,相对标准偏差在1.1%~9.7%之间。CHUNG等^[46]采用GC-ICP/MS分析海产品中有机锡化合物,方法的检出限和定量限低于或等于0.25和1.0 µg/kg。

4.2 液相色谱技术

与气相色谱相比,液相色谱前处理简单,只需从样品中释放有机锡,无需衍生化等复杂处理,节省了分析时间和成本。常用的有机锡高效液相色谱分离方法包括离子对色谱法、离子交换法、反相色谱法、正相色谱法和胶束色谱法。高效液相色谱-紫外检测法(high performance liquid chromatography-ultraviolet, HPLC-UV)虽然可以直接检测有机锡化合物,但由于HPLC本身的分离效率不高,检测器对有机锡的灵敏度欠佳,需要连接灵敏度高的选择性检测器,如MS/MS、ICP-MS等,目前分离有机锡的HPLC约有三分之一是离子交换模式,因为环境中的有机锡化合物大多具有离子

性。采用正相或反相分离时,经常会遇到色谱峰拖尾现象,这是由于有机锡化合物与硅胶固定相中未反应的硅烷醇基结合所致。以环庚三烯酚酮为络合剂,或以乙酸等试剂为包合剂,可防止有机锡与残留的硅烷醇基发生反应。氰基柱也可以用于分离二烷基锡化合物,可减少峰形拖尾的现象。离子对色谱法分离有机锡化合物时只能使用反相分离方法。目前,反相离子对色谱法测定有机锡的研究仍处于探索阶段,报道较少。

4.2.1 高效液相色谱法-质谱法

使用微径柱的 LC-MS/MS 可以提供准确的分子结构信息,可用于待测物的确证,因而,对于基质痕量组分的检测具有明显的优势。QIAN 等^[35]利用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)电喷雾离子源(electrospray ion source, ESI)测定热带水果中的 5 种有机锡化合物(TBT、TPT、TMT、三唑锡、三环锡),方法的检出限($S/N=3$)分别为 1.3、3.5、3.2、5.1 和 1.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$,该方法简便、有效、准确、无需消毒,符合热带水果中微量有机锡的常规监测要求。HU 等^[47]采用分散液-液微萃取(dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME)和 UPLC-MS/MS 技术测定环境水样中三乙基锡(triethyltin chloride, TET)、TBT 和 TPT, 3 种有机锡化合物在 0.05~5.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内线性关系良好。检出限($S/N=3$)为 0.003~0.010 $\mu\text{g}/\text{L}$,加标回收率为 81.4%~109%,相对标准偏差为 4.2%~8.4% ($n=6$)。MA 等^[48]采用酸性乙腈结合混合模式阳离子交换固相萃取柱(mixed-mode polymeric strong cation exchange, MCX)提取、净化样品,在上样之前,使用 0.2% 甲酸溶液使 MCX SPE 柱处于酸性环境中。HPLC-MS/MS 检测,开发并验证了一种同时测定蔬菜和水果样品中 3 种有机锡化合物,定量限为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均回收率为 72.3%~110.0%。同时发现,当 0.2% 甲酸酸化的萃取液,经过 dSPE 净化[内含 100 mg 乙二胺-*N*-丙基硅烷(primary secondary amine, PSA)和 100 mg C_{18}]时,三苯基氢氧化锡有部分损失,回收率仅为 64.7%。可见 QuEChERS 快速检测方法对于三苯基氢氧化锡的检测具有一定局限性。

4.2.2 高效液相色谱-电感耦合等离子体-质谱法

ICP-MS 具有非常高的灵敏度、宽度可达 5 个数量级的动力学范围及多元素多通道检测的能力,而且能够进行同位素分析,作为元素的特征性检测器与液相色谱联用时对于有机锡的分离具有很大的诱惑力。LIU 等^[49]采用 HPLC-ICP-MS 测定食用植物油样品中 4 种有机锡,采用低温沉淀法与甲醇同时萃取。4 种有机锡的检出限为 0.28~0.59 g/L ,定量限分别为 0.93~1.8 g/L 。LIU 等^[50]采用 HPLC-ICP-MS 建立了一种准确、灵敏测定海产品样品中 4 种有机锡的分析方法。海产品样品通过 MAE 使用正己烷/乙酸乙酯(1:1, V:V)提取,并通过 D-SPE 使用辛酸包覆的磁性纳米颗粒进行纯化。大大简化了样品制备,降低了有机溶剂的消耗。方法的回收率为 73.8%~105.4%,相对标准偏差值在 5.7%~10.4%之间。该方法已成功应用于分析海鲜,分

析物的测定浓度在 2.93 和 11.26 ng/g 之间。

ICP-MS 与液相色谱的连接相对于气相色谱更容易实现,但是使用高浓度非挥发性组分作为流动相容易堵塞雾化器和锥孔,高浓度的有机相也会导致等离子体不稳定,在 ICP-MS 接口处碳的沉积会导致信噪比降低。通常去溶剂化的方法有:在通入雾化器(氦气)中加入少量氧气去除还原物质,消除碳积聚;减少到达等离子体炬焰的有机溶剂总量,如降低雾化室温度(0~5 $^{\circ}\text{C}$)或提高正向效率(forward power, FR)等。由于受到流动相组分的限制,与 ICP-MS 联用的 LC 分离模式主要有离子交换色谱、反相色谱和离子对色谱。对于所有的 LC 分离模式,推荐使用甲醇作为流动相改性剂,原因是甲醇引起的等离子体不稳定性小于乙腈。对于有机金属形态分析的研究表明, HPLC-ICP-MS 是最成功的联用系统。

5 结 论

直接用有机溶剂萃取有机锡农药,往往萃取效率不佳,为了提高萃取效率,常常采用磷酸二氢钠-柠檬酸、乙酸-乙酸钠缓冲液,此外,在提取溶剂中加入络合试剂(或称“螯合剂”)二乙基二硫代甲酸钠、环庚三烯酚酮或加入盐酸、溴化氢、醋酸消化可提高萃取效率。盐酸浓度不宜过高,通常为 1~2 mol/L ,以避免三苯基氯化锡的分解。溴化氢和醋酸还可以起离子对的作用,促进有机锡农药的萃取。气相色谱法和液相色谱法是有机锡分析检测的关键技术。其中气相色谱法在有机锡分析中应用更广。由于有机锡的沸点很高,导致其不能用气相色谱仪直接检测。为了获得适用于气相色谱仪分析的沸点更低、易于挥发、热稳定的化合物,需要进行适当的衍生。有机锡农药常用的衍生试剂为四乙基硼化钠和乙基溴化镁, pH 通常为 4~6。衍生时间一般为 5~60 min。然而,三苯基乙酸锡、三苯基氢氧化锡、三苯基氯化锡的衍生产物都为三苯基乙基锡(乙基三苯基锡),后续无法判断样品中原始目标物。样品可使用固相萃取柱、也可以使用分散固相萃取进行净化,具体可根据样品基质进行合理选取。气相色谱、液相色谱和特征检测仪器相结合,是应用最广泛的有机锡检测技术,气相色谱法在分离有机锡化合物中应用广泛。但近年来由于接口技术的改进,液相色谱法在有机锡化合物分离检测中的应用也越来越普遍。火焰光度检测器受制于其检测原理的限制,不可能作为有机锡化合物分析的利器。特征检测器如 MS/MS、ICP-MS 将会是检测有机锡农药强有力的工具。其中 UPLC-ICP-MS、UPLC-MS/MS 无需样品衍生化步骤,方法灵敏度高,更适用于有机锡农药残留的监控。

有机锡农药虽然种类不多,但其性质差异巨大,且相互之间易转化,加之样品基质的复杂性,如若采用复杂的样品前处理过程,易导致有机锡形态转变及回收率的波动,因此,建立简单、高效的前处理及仪器检测技术尤为重要。

本文从萃取、衍生、净化、检测4个方面总结概括了有机锡农药分析方法的研究进展,希望为有机锡农药的安全监管提供技术支撑。

参考文献

- [1] 何依芳,黄清辉,陈玲,等. 南极菲尔德斯半岛近岸海洋生物体有机锡污染状况[J]. 环境科学学报,2018,38(3): 1256-1262.
HE YF, HUANG QH, CHEN L, *et al.* Organotin contamination in marine biota from the Fildes Peninsula coast, Antarctic [J]. Acta Sci Circum, 2018, 38(3): 1256-1262.
- [2] 吴粒铨,朱静敏,胡玲玲,等. 三苯基锡对热带爪蟾胚胎的早期发育毒性[J]. 华东师范大学学报(自然科学版),2017,(2): 107-115.
WU LJ, ZHU JM, HU LL, *et al.* Developmental toxicity of triphenyltin to *Xenopus tropicalis* Embryo [J]. J East China Norm Univ (Nat Sci Ed), 2017, (2): 107-115.
- [3] CHERNOFF N, SETZER RW, MILLER DB, *et al.* Effects of chemically induced maternal toxicity on prenatal development in the rat [J]. Teratol, 2010, 42(6): 651-658.
- [4] REDDY PS, PUSHPALATHA T, REDDY PS. Reduction of spermatogenesis and steroidogenesis in mice after fentin and fenbutatin administration [J]. Toxicol Lett, 2006, 166(1): 53-59.
- [5] LV H, WANG J, WANG M, *et al.* Potent inhibition of tributyltin (TBT) and triphenyltin (TPT) against multiple UDP-glucuronosyltransferases (UGT): A new potential mechanism underlying endocrine disrupting actions [J]. Food Chem Toxicol, 2021, 149: 112039.
- [6] GOLU B, MARIS S, DOHERT Y, *et al.* Triphenyltin as a potential human endocrine disruptor [J]. J Toxicol Environ Health, 2004, 7: 281-295.
- [7] MUÑOZ J, BAENA JR, GALLEGO M, *et al.* Speciation of butyltin compounds in marine sediments by preconcentration on C₆₀ and gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2004, 1023(2): 175-181.
- [8] TSUNOI S, MATOBA T, SHIOJI H, *et al.* Analysis of organotin compounds by grignard derivatization and gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2002, 962(1-2): 197-206.
- [9] DIEZ S, ABALOS M, BAYONA JM. Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation [J]. Water Res, 2002, 36(4): 905-918.
- [10] ZHOU Q, JIANG G, LIU J. Small-scale survey on the contamination status of butyltin compounds in seafoods collected from seven Chinese cities [J]. J Agric Food Chem, 2001, 49(9): 4287-4291.
- [11] 赵孔祥,赵云峰,付武胜,等. 气相色谱-脉冲火焰光度法测定水产品中有机锡的研究[J]. 中国食品卫生杂志,2008,(2): 130-135.
ZHAO KX, ZHAO YF, FU WS, *et al.* Study on assay method of multicomponent organotins in aquatic products by gas chromatography with pulsed flame photometric detector [J]. Chin J Food Hyg, 2008, (2): 130-135.
- [12] 范洋波,吴坚,郑云峰,等. 液液萃取-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用检测黄酒中的有机锡[J]. 酿酒科技,2014,(11): 90-93.
FAN YB, WU J, ZHENG YF, *et al.* Determination of multi-organotin compounds in yellow rice wine by liquid-liquid extraction-high performance liquid chromatography-inductively coupled with plasma mass spectrometry [J]. Liquor Mak Sci Technol, 2014, (11): 90-93.
- [13] 鄢爱平,郭岚,雷晓康,等. HPLC-ICP-MS 联用技术测定水样中苯基锡[J]. 南昌大学学报(理科版),2014,38(2): 133-136.
YAN AIP, GUO L, LEI XK, *et al.* Determination of the phenyltin compounds in water samples by HPLC-ICP-MS [J]. J Nanchang Univ (Nat Sci Ed), 2014, 38(2): 133-136.
- [14] 王秀妮,金海燕,陈立钢,等. 在线固相萃取富集高效液相色谱法测定水中有机锡化合物[J]. 分析化学研究简报,2007,35(11): 1669-1672.
WANG XB, JIN HY, CHEN LG, *et al.* On-line solid phase extraction coupled to high performance liquid chromatography for the determination of organotin compounds in water samples [J]. Chin J Anal Chem, 2007, 35(11): 1669-1672.
- [15] VERCAUTEREN J, DE MA, DE ST, *et al.* Headspace solid-phase microextraction-capillary gas chromatography-ICP mass spectrometry for the determination of the organotin pesticide fentin in environmental samples [J]. J Anal Atom Spectrom, 2000, 15(6): 651-656.
- [16] LE GM, LESPEDES G, POTIN-GAUTIER M. Rapid determination of organotin compounds by headspace solid-phase microextraction [J]. J Chromatogr A, 2003, 999(1-2): 123-134.
- [17] 张春华,郑燕恒,葛滢,等. 水环境中多种有机锡化合物的顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用测定[J]. 分析试验室,2016,35(9): 1024-1029.
ZHANG CH, ZHENG YH, GE Y, *et al.* Analyses of several organotin compounds in aqueous environment by HS-SPME-GC-MS [J]. Chin J Anal Lab, 2016, 35(9): 1024-1029.
- [18] 曾静,曲栗,古淑青,等. 加速溶剂萃取-QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法同时测定药食同源性食品中双酚类化合物[J]. 分析测试学报,2020,39(6): 736-742.
ZENG J, QU S, GU SQ, *et al.* Determination of bisphenol substances in drug and food homologous products by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry combined with accelerated solvent extraction and QuEChERS [J]. J Instrum Anal, 2020, 39(6): 736-742.
- [19] 林真辉,田村康宏,大谷陽範,等. 高速溶媒抽出装置を用いた LC-MS/MS による魚介類中有機スズ化合物分析法の検討[J]. 食品衛生学雑誌,2020,61(6): 223-228.
HAYASHI M, TAMURA Y, OTANI H, *et al.* Determination of tributyltin and triphenyltin in fish and shellfish using accelerated solvent extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Hyg Saf Sci, 2020, 61(6): 223-228.
- [20] 林望,朱峰,王明葵. 加速溶剂萃取-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定聚乳酸材料中4种有机锡化合物[J]. 质谱学报,2014,35(5): 454-461.
LIN Y, ZHU F, WANG MK. Determination of four organotin compounds in poly(lactic acid) materials by ASE-HPLC-ICP-MS [J]. J Chin Mass Spectrom Soc, 2014, 35(5): 454-461.
- [21] 王姮,胡红美,郭远明,等. 水产品中有机锡类化合物检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报,2019,10(21): 7245-7252.
WANG H, HU HM, GUO YM, *et al.* Research progress of detection methods of organotin compounds in aquatic products [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(21): 7245-7252.
- [22] 黄沅玮. 超临界流体萃取技术及其在植物油脂提取中的应用[J]. 食品工程,2020,(3): 12-15, 61.
HUANG YW. Supercritical fluid extraction technology and its application in the extraction of vegetable oil [J]. Food Eng, 2020, (3): 12-15, 61.
- [23] HADIL A, PETER D, MICHELLE MB, *et al.* Supercritical CO₂ extraction, identification and quantification of polyprenol as a bioactive ingredient from Irish trees species [J]. Sci Rep-UK, 2021, 11: 7461.
- [24] 刘同举. 超临界 CO₂ 萃取用于有机锡污染物检测和党参中有效成分提取的研究[D]. 天津: 天津大学,2009.
LIU TJ. Study on determination of harmful organotin compounds and extraction of active components from codonopsis with supercritical carbon dioxide [D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.
- [25] 冷桃花,陈贵宇,施敬文,等. 贝类水产品中有机锡和甲基汞的检测研究[J]. 食品安全质量检测学报,2014,5(8): 2339-2343.
LENG TH, CHEN GY, SHI JW, *et al.* Detection and analysis of organotin and methyl-mercury in aquatic products of shellfish [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(8): 2339-2343.
- [26] 蔡艳,蔡德博,朱杰,等. 海产品中有机锡的 GC-MS/MS 检测技术研究[J]. 浙江万里学院学报,2017,30(5): 75-80.
CAI Y, CAI DB, ZHU J, *et al.* Detection of organic tin in marine products by GC-MS/MS [J]. J Zhejiang Wanli Univ, 2017, 30(5): 75-80.
- [27] BRAVO MA, PARRA S, VERDUGO M, *et al.* Evaluation of microwave-Assisted extraction for organotin determination in vegetal and soil matrices [J]. J Chil Chem Soc, 2017, 62(1): 3421-3426.
- [28] 王世钦. 以微波萃取底泥中有机锡之方法测试及其在盐水溪底泥之分布探讨[D]. 高雄: 高雄应用科技大学,2013.
WANG SQ. The development of organotins measurement by microwave extraction and investigation on organotins concentration in Yanshui River sediment [D]. Gaoxiong: Kaohsiung University of Science and Technology, 2013.

- [29] 崔彦杰, 巢静波, 康天放, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定牡蛎中的有机锡[J]. 质谱学报, 2011, 32(2): 82–85.
- CUI YJ, CAO JB, KANG TF, *et al.* Determination of organotins in oyster by HPLC-ICP-MS [J]. J Chin Mass Spectrom Soc, 2011, 32(2): 82–85.
- [30] 李晓玉, 高玉生, 于杰, 等. GC-MS 法同时测定粮谷中三环锡和苯丁锡残留量[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(22): 17–20.
- LI XY, GAO YS, YU J, *et al.* Determination of cyhexatin and fenbutatin pesticide residues in grains by GC-MS [J]. Food Res Dev, 2013, 34(22): 17–20.
- [31] CHUNG SWC, WU AHT, LAU JSY. Development of a robust and sensitive method for analyzing butyltins, phe-nyltins and octyltins in seafood [J]. Food Anal Methods, 2020, 13(2): 337–347.
- [32] HE HY, TIAN MM, HUA LH, *et al.* Ultrasensitive determination of organotin compounds in plastic food packaging and edible oils by sheathless capillary electrophoresis-electrospray ionization-mass spectrometry [J]. Analyst, 2020, 145(6): 2286–2296.
- [33] MICHELANGELO A, STEVEN JLE, DARINKA Š, *et al.* Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce [J]. J AOAC Int, 2003, 86(2): 412–431.
- [34] PERESTRELO R, SILVA P, PORTO-FIGUEIRA P, *et al.* QuEChERS-fundamentals, relevant improvements, applications and future trends [J]. Anal Chim Acta, 2019, 1070: 1–28.
- [35] QIAN B, HE Y, ZHAO J, *et al.* Simultaneous determination of five organotins in tropical fruits using modified QuEChERS combined with ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr Sci, 2021, 59(3): 269–279.
- [36] 王姮, 胡红美, 郭远明, 等. 分散固相萃取-GC-MS 法测定海产品中 9 种有机锡化合物[J]. 食品工业科技, 2021, 42(1): 233–238.
- WANG H, HU HM, GUO YM, *et al.* Detection of nine organotin compounds in seafood by dispersive solid phase extraction combined with gas chromatography mass spectrometry [J]. Sci Technol Food Ind, 2021, 42(1): 233–238.
- [37] 柳英霞. 食品中不同形态的有机锡化合物同时分析新方法研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2015.
- LIU YX. Study on the new analytical method of different species of organotin compounds in food [D]. Nanchang: Nanchang University, 2015.
- [38] 王红, 沈伟健, 吴斌, 等. 正化学源-气相色谱-质谱法测定食用植物油中有机锡化合物残留[J]. 色谱, 2019, 37(1): 21–26.
- WANG H, SHEN WJ, WU B, *et al.* Determination of organo-tin residues in edible vegetable oil by positive chemical ionization- gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2019, 37(1): 21–26.
- [39] 王红, 沈伟健, 蔡理胜, 等. 两种离子化技术气相色谱-串联质谱法测定青菜与草莓中 3 种有机锡类农药残留[J]. 分析测试学报, 2018, 37(5): 594–598.
- WANG H, SHEN WJ, CAI LS, *et al.* Determination of three organo-tin pesticide residues in green vegetables and strawberry by GC-MS/MS with two ionization techniques [J]. J Instrum Anal, 2018, 37(5): 594–598.
- [40] 朱萌萌, 黄亮, 周敏, 等. 气相色谱-串联质谱法测定水果、蔬菜中三唑锡、三环锡和苯丁锡的残留量[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(1): 262–268.
- ZHU MM, HUANG L, ZHOU M, *et al.* Determination of azocyclotin, cyhexatin and fenbutatin oxide residues in fruits and vegetables by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Ferment Ind, 2018, 44(1): 262–268.
- [41] 梁艺馨, 李洁, 刘康书, 等. 气相色谱-串联质谱同位素内标法测定果蔬食品中有机锡类农药残留[J]. 现代食品科技, 2021, 37(1): 268–275.
- LIANG YX, LI J, LIU KS, *et al.* Determination of organotin pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography-tandem mass spectrometry with isotope-labeled internal standards [J]. Mod Food Sci Technol, 2021, 37(1): 268–275.
- [42] 李洁, 梁艺馨, 王兴宁, 等. 全自动 QuEChERS 样品制备系统-同位素稀释-气相色谱-串联质谱法测定水果蔬菜中的三苯锡残留[J]. 食品科技, 2020, 45(9): 321–325.
- LI J, LIANG YX, WANG XN, *et al.* Determination of triphenyltin pesticide residues in fruits and vegetables by automated QuEChERS sample preparation system combined with isotope dilution-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Food Sci Technol, 2020, 45(9): 321–325.
- [43] 王建华, 张慧丽. 四乙基硼化钠衍生-气相色谱-串联质谱法测定畜禽肉中有机锡农药残留[J]. 食品科学, 2016, 37(6): 178–183.
- WANG JH, ZHANG HL. Simultaneous determination of organo-tin residues in livestock and poultry meat by GC-MS/MS after sodium tetraethylborate derivatization [J]. Food Sci, 2016, 37(6): 178–183.
- [44] 王建华, 赵亮, 蔡发, 等. 苹果汁中三唑锡和三环锡残留量的检测方法[J]. 食品科学, 2007, (9): 446–448.
- WANG JH, ZHAO L, CAI F, *et al.* Determination of azocyclotin and cyhexatin residues in apple juice [J]. Food Sci, 2007, (9): 446–448.
- [45] 李肖菁. 食品中有机锡化合物的检测技术、污染状况及膳食暴露评估研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2014.
- LI XJ. Study on the determination method for organotin compounds in food and dietary exposure assessment of Chinese population [D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2014.
- [46] CHUNG SWC, LAU JSY, LAU JPK. Occurrence of organotin compounds in seafood from Hong Kong market [J]. Mar Pollut Bull, 2020, 154: 111116.
- [47] HU WL, PANG M, LI L, *et al.* High-throughput speciation of triethyl tin, tributyl tin, and triphenyl tin in environmental water by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) [J]. Anal Lett, 2021, 54(12): 2022–2036.
- [48] MA YN, CHEN MX, MOU RX, *et al.* Simultaneous determination of three organotin pesticides in fruits and vegetables by high-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2019, 33(9): 867–874.
- [49] LIU YX, MA YQ, WAN YQ, *et al.* Fast and effective low-temperature freezing extraction technique to determine organotin compounds in edible vegetable oil [J]. J Sep Sci, 2016, 39(12): 2380–2387.
- [50] LIU YX, GUO L, GUO L, *et al.* Determination of organotins in seafood by novel extraction procedures and high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Anal Lett, 2015, 48(6): 966–981.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

作者简介



汪春明, 硕士, 主要研究方向为农药残留检测。

E-mail: 598898364@qq.com