

论著

气相色谱 - 脉冲火焰光度法测定水产品中
有机锡的研究赵孔祥^{1,2} 赵云峰¹ 付武胜³ 吴永宁¹

(1. 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所,北京 100050; 2. 天津出入境检验检疫局动植物与食品检测中心,天津 300457; 3. 福建省疾病预防控制中心,福建 福州 350003)

摘要:目的 建立气相色谱 - 脉冲火焰光度法(GC - PFPD)测定水产品中有机锡的研究。方法 以氢溴酸 + 四氢呋喃(1 + 20)和0.03%环庚三烯酚酮 - 正己烷为萃取剂,凝胶渗透色谱法(GPC)净化,戊基溴化镁衍生后弗罗里硅土柱净化,气相色谱 - 脉冲火焰光度检测器(硫模式)检测。结果 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(RSD) < 15%,2种基质3个水平加标的平均回收率为84.1% ~ 116.6%,RSD小于20%,标准参考物(ERM - CE 477)中3种丁基锡测定结果与定值一致。结论 气相色谱 - 脉冲火焰光度检测器测定法满足了水产品中多组分有机锡痕量检测的需要。

关键词:有机锡化合物;食品;渔业;色谱法;气相

生产企业以可乘之机,“安徽阜阳奶粉事件”就充分说明这一点。因此,如何引导和促进中小型企业加大投入,改善生产条件,提高管理水平,增强守法意识,消除和控制生产加工过程中的危害,保证产品质量是提高我国婴幼儿补充谷粉生产企业整体素质和产品质量的关键,也是今后各级食品监督部门应当着力解决的问题和工作的重点。

3.2 HACCP管理体系不是孤立的管理体系,它必须有GMP和SSOP作为基础,也就是说一个企业如果没有完善的GMP和SSOP管理体系,HACCP就成了空中楼阁,再完美也只能停留在想象之中。而通过本研究发现,我国除对保健食品生产企业要求强制GMP认证外,其他食品企业都没做具体的规定,这部分企业为了追求产品利润的最大化,在法律法规没有强制规定的情况下,让其增加投入往往是困难的,最终导致HACCP管理体系无法建立。因此,我国应加快标准的制修订进程,并应与国际接轨。建议婴幼儿补充谷粉生产企业应实施强制性的

GMP认证,提高婴幼儿补充谷粉生产企业的准入门槛,规范其生产行为,从而提高婴幼儿补充食品的产品质量,保障婴幼儿的正常生长发育和健康成长。

参考文献

- [1] GB 10767—1997. 婴幼儿配方粉及婴幼儿补充谷粉通用技术条件[S].
- [2] 卫生部. 卫生部关于立即查处“柳城玉粥高蛋白肥儿粉”等10种产品的通知[Z]. 中国食品卫生杂志,2006,18(3):274.
- [3] CAC. Draft principles and application of the hazard analysis and critical control point system [R]. Report of twenty fifth session of the codex committee on food hygiene alinorm CAC, Washington DC. 1991.
- [4] 卫生监督培训系列教材编委会,卫生监督培训系列教材[食品卫生分册][M]. 北京:工商出版社,1999年.
- [5] 赵同刚,徐科,主编,食品企业危害分析关键控制点(HACCP)质量控制体系[M]. 北京:经济管理出版社,2003.
- [6] RUSSELL J P. The quality auditor's HACCP handbook, ASQ food, drug, and cosmetic division also available from ASQ quality press the quality audit handbook[Z]. 2nd ed.

[收稿日期:2007-11-13]

中图分类号:R15;R151.3;R155.52 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2008)02-0125-06

基金项目:科技部科学仪器设备升级改造专项“食品中有机锡超痕量检验用设备的改造(JG-2003-45)”;“十五”国家重大科技专项《食品安全关键技术》(2001BA804A19与2002BA804A45);福建省“沿海鱼类类中有机锡化合物蓄积量及检验技术研究(2004Y015)”。

作者简介:赵孔祥 男 硕士

通讯作者:赵云峰 男 研究员

Study on Assay Method of Multicomponent Organotins in Aquatic Products by Gas Chromatography with Pulsed Flame Photometric Detector

ZHAO Kong-xiang, ZHAO Yun-feng, FU Wu-sheng, WU Yong-ning

(National Institute for Nutrition and Food Safety, Chinese CDC, Beijing 100050, China)

Abstract: Objective To establish the method of multicomponent organotins in aquatic products by gas chromatography with pulsed flame photometric detector. **Methods** Hydrobromic acid + tetrahydrofuran (1 + 20) and 0.03% tropolone-hexane were used to extract three kinds of organotins from samples, and purified by gel-permeation chromatography in ethyl acetate-tetrahydrofuran. The extracted compounds were derivatized by pentylmagnesium bromide. Organotins of extracted compound were separated by capillary column and detected by gas chromatography with pulsed flame photometric detector in sulfur mode. **Results**

The RSDs of relative response factors of organotin compositions were less than 15%. The average recoveries of shellfish and fish for three spiked level were from 87.3% to 116.6% and RSDs were less than 20%. The detection results of 3 butyltins of standard reference material (ERM-CE477) were in agreement with the certified values. **Conclusion** The method could be applied to determination of organotins in aquatic products.

Key word: Organotin Compounds; Food; Aquaculture; Chromatography, Gas

有机锡是一类含锡的有机金属化合物,可用于塑料制品的稳定剂、船舶油漆的防污剂、工业催化剂、农林杀虫杀菌剂以及木材的防腐剂等。一烷基锡、二烷基锡主要用于热稳定剂和催化剂,三烷基锡主要用于杀虫剂和防污剂等。有机锡是国际公认的持久性有毒污染物(PTS),具有雄激素样作用,国际上针对有机锡的毒性及其带来的严重环境污染,纷纷采取了严格的限制措施^[1]。但是,有机锡既往的广泛使用,已造成了严重的环境污染,尤其是含三丁基锡(TBT)的船舶防螺涂料的应用,造成了全球范围内水域的普遍污染,而这种污染在环境中尤其是底泥中持久存在,并通过食物链的生物富积,造成对人体健康的危害^[2]。为充分了解我国食品中有机锡污染状况,建立灵敏可靠的检测方法已成为当务之急。

通常应用气相色谱法(GC)测定有机锡,采用的检测器有原子吸收法(AAS)^[3]、火焰光度检测器法(FPD)^[4]、质谱法(MS)^[5]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[6]、脉冲火焰光度检测器法(PFPD)^[7,8]等,其中PFPD通过设定元素特征发射的门槛时间和发射延迟时间以及由于采用不连续火焰工作模式,提高了检测器的选择性和灵敏度。Bancon-Montigny等优化PFPD条件后,使丁基锡与苯基锡灵敏度为FPD的30倍^[7]。本文应用自行合成的戊基溴化镁格氏试剂进行衍生化,采用内标法建立了水产品中8种有机锡GC-PFPD测定方法。

1 材料与方 法

1.1 试剂与材料

正己烷(农残级)、乙酸乙酯(农残级)、环己烷(重蒸,农残级)、四氢呋喃(重蒸)、乙醚(在60℃下,

采用全玻璃蒸馏装置重蒸2次。在蒸馏的乙醚中,加入光洁金属钠片,至不再产生明显气泡后,放置1~2h,继续加入金属钠片,保存备用)、溴代正戊烷(在140℃下,采用全玻璃蒸馏装置重蒸2次,馏分避光收集)、甲醇、无水硫酸钠(120℃干燥4h)、氯化钠、浓硫酸(保证试剂)、浓盐酸(保证试剂)、氢溴酸、乙二胺四乙酸钠(EDTANa₂)、金属钠、镁条(刮去表面氧化膜,用剪刀剪成约0.3mm的碎屑)、环庚三烯酚酮(Tropolone)、20%氯化钠溶液、弗罗里硅土(Florisil,60~100目,120℃烘烤12h)、聚苯乙烯凝胶(bio-beads s-x3,100~200目)。除另有规定外,使用分析纯试剂。

二甲基锡(DMT)、三甲基锡(TMT)、一丁基锡(MBT)、一苯基锡(MPhT)、二苯基锡(DPhT)氯化物购于美国Acros公司,二丁基锡(DBT)、三丁基锡(TBT)氯化物购于日本东京化成公司,三苯基锡(TPhT)氯化物购于美国Fluka公司,内标三丙基锡、一甲基锡氯化物购于美国Strem Chemical公司。除二甲基锡纯度为95%外,其它标准品纯度均大于97%,内标一甲基锡和三丙基锡的纯度大于98%。

标准溶液的制备 准确称取有机锡的标准品适量,分别置10ml容量瓶中,用含盐酸的甲醇+水(4+1)溶液(根据甲醇用量加入盐酸,其加入量为每毫升甲醇加1μl盐酸)溶解并定容至刻度,摇匀,得储备的标准溶液;量取各化合物储备的标准溶液适量,用含盐酸的甲醇+水(4+1)溶液稀释,得中间溶液;量取中间溶液适量,用含盐酸的甲醇+水(4+1)溶液稀释,制成各化合物浓度为1.00ng/L(以Sn计)的工作溶液。内标一甲基锡和三丙基锡的制备方法相同。标准溶液置-20℃冰箱保存。

贻贝标准参考物(ERM-CE477)购自欧盟标准

参考物和测量研究所(IRMM)。

戊基溴化镁衍生化试剂的合成 称取镁屑 10 g,置于 500 ml 三颈瓶中,加入重蒸乙醚 100 ml,加入搅拌子。在搅拌下,滴加重蒸溴代正戊烷 60 ml 和重蒸乙醚 50 ml 的混合溶液,当反应发生后,停止搅拌。当反应速度减缓后,继续滴加上述溴代正戊烷和乙醚的混和溶液,并搅拌。调节滴加速度,使反应瓶中的乙醚保持微沸状态。当反应缓慢时,开始加热,保持反应发生,继续加热回流至反应完全,得到戊基溴化镁约 200 ml,溶液呈灰黑色混浊状态,浓度约为 2 mol/L。将合成的戊基溴化镁分装至棕色小瓶中,封口,干燥器内保存。

萃取溶液的配制 0.03% 环庚三烯酚酮 - 正己烷(每 100 ml 正己烷加入 0.03 g 环庚三烯酚酮); 氢溴酸 + 四氢呋喃(1 + 20)。

1.2 仪器与设备

Varian GC 3800 气相色谱仪,配有 PFPD。DB - 1 毛细管柱(30 m × 0.25 mm i. d × 0.25 μm),进样口温度为 280 °C,程序升温:50 °C (1 min),10 °C/min 升至 120 °C,5 °C/min 至 200 °C (2 min),10 °C/min 至 280 °C (5 min),载气为高纯氮,流速 2 ml/min。

PFPD 温度 350 °C,硫滤光片,门槛时间 4 ms,门延迟 5 ms,氦气 22 ml/min,空气₁ 15 ml/min,空气₂ 11 ml/min。

1.3 试样分析步骤

提取 称取贝类、螺类 5 g 湿重试样或相当量的干重试样,加入 5 ml 20% 氯化钠溶液,内标三丙基锡和一甲基锡混合溶液 50 μL,加入 15 ml 氢溴酸 + 四氢呋喃(1 + 20),超声 5 min。加 25 ml 0.03% 环庚三烯酚酮 - 正己烷振摇萃取 40 min,离心 2 min (3 000 r/min),吸取有机相转移至茄形瓶中,在残渣中加 10 ml 正己烷再振摇萃取 10 min,离心 2 min (3 000 r/min),静置分层,吸取有机相,合并至茄形瓶中。提取液旋转蒸发至近干。鱼类试样提取时需加入 0.15 g EDTANa₂,同上操作。

凝胶渗透色谱法(GPC)净化 在试样提取液的浓缩残渣中加入四氢呋喃 + 乙酸乙酯(1 + 1) 溶液 1 ml,将此溶液全部转移至层析柱上,用 1 ml 四氢呋喃 + 乙酸乙酯(1 + 1) 溶液洗涤茄形瓶,待层析柱中试样溶液的液面降至接近凝胶时,将洗涤液转移至柱上。用四氢呋喃 + 乙酸乙酯(1 + 1) 溶液洗脱,收集 18 ~ 33 ml 流分。

戊基溴化镁格林试剂衍生 将 GPC 净化溶液旋转蒸发浓缩至近干,加入环己烷 10 ml,继续旋转蒸发浓缩至约 1 ml,转移至 10 ml 离心管中,用环己烷洗涤茄形瓶,合并于离心管中,并稀释至 2 ml。加

入上述合成的戊基溴化镁格林试剂 0.8 ml,旋涡振摇混匀,超声反应 15 min 后,逐滴加入 0.5 mol/L 硫酸约 3 ml,振摇,终止衍生反应,旋涡振摇,静置使上层溶液澄清。

弗罗里硅土柱净化 在玻璃柱中依次装入活化的 Florisil 1.5 g 和无水硫酸钠 2 g,用正己烷 10 ml 预淋洗。将上述衍生的上层有机相全部转移至 Florisil 柱上,当柱中溶液的液面降至无水硫酸钠层时,用正己烷洗脱,收集洗脱液 5 ml,在氮气流下将洗脱液浓缩至约 1 ml,并转移至另一根相同的 Florisil 柱上,用正己烷 + 甲苯(5 + 1) 溶液 10 ml 预淋洗,再用正己烷 + 甲苯(5 + 1) 溶液洗脱,收集 10 ml 流分。在氮气流下将洗脱液浓缩至 0.5 ml,加入 5 ml 环己烷,混匀后吹至约 0.5 ml,用环己烷稀释至 1 ml,待 GC 分析。

1.4 系列标准溶液的制备

在空白牡蛎或鲤鱼基质中加入 5 ml 20% 氯化钠溶液,分别加入有机锡混合标准工作溶液 0、10、30、50、100、200、400 μl 及内标工作溶液 50 μl,按试样提取与净化过程进行同步操作。

1.5 标准参考物的制备

称取 0.20 g ERM - CE477 粉末,按贝类试样提取与净化过程操作。

1.6 测定

吸取标准溶液和试样溶液各 1 μl 进样,记录色谱图,以保留时间定性。计算目标化合物与内标的峰面积或峰高比,以一甲基锡作为单取代有机锡内标,三丙基锡为二、三取代有机锡内标,按下式计算各化合物相对响应因子(RRF):

$$RRF_n = \frac{H_n \times C_s}{H_s \times C_n}$$

RRF_n — 目标化合物对定量内标的相对响应因子;

H_n — 目标化合物的峰高, C_n — 目标化合物的量(ng), H_s — 内标的峰高, C_s — 内标的量(ng)。

按下式计算试样中目标有机锡的含量:

$$X = \frac{H_n \times M_s}{H_s \times RRF_n \times m}$$

式中: X — 试样中目标有机锡含量(以 Sn 计, μg/kg 或 μg/L); M_s — 试样中加入内标的量(以 Sn 计, ng); H_n — 目标有机锡的峰高; H_s — 内标的峰高; m — 试样的取样量(g 或 ml)。

2 结果与讨论

2.1 检测条件的优化

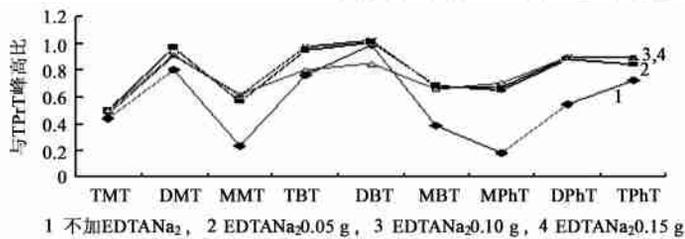
2.1.1 PFPD 检测参数的优化 根据含锡化合物在

PFPD 中发光轮廓,选择硫滤光片检测模式,并优化检测器的门槛时间和门延迟时间,以降低干扰,增强响应。门槛时间在 3~5 ms,门延迟在 4~7 ms 范围进行优化后,选择门槛时间 4 ms,门延迟 5 ms。

对检测器温度、载气、燃气和助燃气流速进行正交实验优化。选择 L-27-3-13 正交表,各实验因素三水平的优化结果见表 1。由于有机锡的燃烧产物不易挥发,PFPD 中峰形展宽和拖尾明显,升高检测器温度以及加大气体流速获得一定的改善,实验结果与 Bancor-Monitigy 等^[7]和 Marjorie 等^[9]的研究结果一致。

表 1 正交实验设计及优化结果

因素	- a	0	+ a	优化结果
载气(N ₂ , ml/min)	1.5	2	2.5	2
辅助气 1(Air ₁ , ml/min)	15	18	21	21
燃气(H ₂ , ml/min)	18	22	24	22
辅助气 2(Air ₂ , ml/min)	8	9	11	11
检测器温度(T, °C)	250	300	350	350



1 不加EDTANa₂, 2 EDTANa₂0.05 g, 3 EDTANa₂0.10 g, 4 EDTANa₂0.15 g

图 1 EDTANa₂ 对鱼样中有机锡萃取效率的影响

+1)、乙酸乙酯+环己烷(2+1)和四氢呋喃的溶剂体系洗脱时,组分损失较大,部分组分甚至无法洗脱。但是,在四氢呋喃+乙酸乙酯(1+1)体系下,有机锡化合物得到良好的洗脱。试样经过 GPC 净化以后,干扰衍生的现象得到大大改善。

2.2 试验结果

2.2.1 线性试验 制备系列标准溶液,在给定的色谱条件下进行 GC-PFPD 测定,计算各组分 RRF,结果见表 2。采用空白的牡蛎或鲤鱼为基质,测得的 RRF 相对标准差(RSD)小于 15%。图 2 为标准溶液的色谱图(10 μg/kg)。

表 2 各组分相对响应因子及检测限

化合物	牡蛎	贝样检测限	鲤鱼	鱼样检测限
	RRF (RSD, %)	(μg/kg, 3S/N)	RRF (RSD, %)	(μg/kg, 3S/N)
TMT	0.83(9.2)	0.1	0.48(9.1)	0.3
DMT	1.21(6.3)	0.6	0.88(5.4)	0.5
TBT	1.22(8.2)	0.6	1.16(7.7)	0.1
DBT	1.23(8.0)	0.1	1.10(7.1)	0.1
MBT	1.17(5.9)	0.1	1.05(5.7)	0.1
MPhT	0.61(12.8)	1.2	0.39(13.7)	0.3
DPhT	0.61(9.5)	0.2	0.58(12.3)	0.2
TPhT	0.60(10.6)	0.2	0.61(11.2)	0.2

注:括号内为 RSD(n=6),检测限以 3 倍信噪比计算。

2.1.2 萃取条件的优化 萃取用酸的影响 与盐酸相比,溴化氢可以提高甲基锡的萃取效率,但高浓度的酸又造成萃取效率的降低。文献报道环庚三烯酚酮可提高单取代有机锡萃取效率^[2,10],试验选择牡蛎基质加标,分别选择含 0.01%、0.03%、0.05% 环庚三烯酚酮的正己烷溶液进行萃取,比较提取效果。结果显示用含 0.03% 环庚三烯酚酮的正己烷即达到最大提取。

鱼类试样在凝胶柱净化过程中单取代有机锡损失较大,加入 EDTANa₂ 可明显减少损失。通过不同量的 EDTANa₂ 对萃取效率的考察,EDTANa₂ 用量在 0.05~0.15 g 之间时结果无明显差别。图 1 为 EDTANa₂ 对鱼样中有机锡萃取的影响。

2.1.3 GPC 净化方法的优化 部分试样萃取液中存在干扰,影响衍生化的效果。本文采用 GPC 去除试样中脂肪以及其它大分子物质。试验表明,当采用正己烷+四氢呋喃(4+1)、乙酸乙酯+环己烷(1

2.2.2 加标回收试验 分别进行牡蛎干粉和鲤鱼试样的加标回收试验,加标水平为 2、10 和 40 μg/kg,测定结果见表 3。

结果可见,在不同加标水平下,两种基质的测定结果均有良好的准确度和精密度。

2.2.3 标准参考物 ERM-CE477 测定 比较标准参考物的测定值与定值的差异,以进一步评价方法的准确性。ERM-CE477 测定结果见表 4。结果可见,其测定值在定值范围内。同时,在该标准参考物中检测了未定值的一苯基锡和三苯基锡。图 3 为其测定色谱图。

2.2.4 试样测定 为评价方法的实用性,对北京市市售水产品进行测定,结果见表 5。

有机锡沸点高,难气化,且测定的试样基质复杂,需要进行必要的萃取、衍生和净化等步骤。常用的萃取技术包括溶剂萃取、固相萃取、固相微萃取、超临界流体萃取、加速溶剂萃取等。溶剂萃取为传统的萃取技术,常用溶剂有环己烷、戊烷、正己烷等。为提高萃取效率,可在试样溶液中加入饱和氯化钠,以调整基质溶液中盐的浓度。在萃取溶剂中加入环庚三烯酚酮(tropolone)^[10,11]或二乙基二硫代甲酸钠

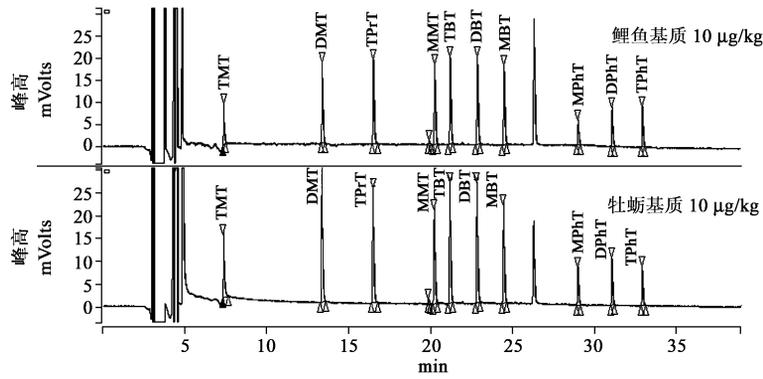


图2 不同基质中标准溶液的色谱图

表3 不同化合物加标回收试验的结果

化合物	牡蛎 µg/kg			鲤鱼 µg/kg		
	2	10	40	2	10	40
TMT	89.8(16.0)	108.4(7.1)	89.8(9.1)	98.0(9.3)	103.5(9.7)	104.2(6.6)
DMT	94.4(11.5)	88.5(2.1)	95.2(2.1)	95.9(2.7)	101.1(5.8)	102.3(2.1)
TBT	110.8(6.7)	93.0(2.5)	103.6(1.8)	88.5(5.0)	87.9(2.7)	100.8(3.8)
DBT	106.5(9.3)	91.2(3.2)	103.7(2.1)	98.7(11.6)	89.9(5.2)	97.0(9.8)
MBT	102.2(4.2)	93.8(3.2)	103.3(2.2)	102.6(4.6)	95.0(3.4)	97.4(1.3)
MPhT	108.0(9.8)	95.9(6.6)	116.6(2.8)	100.5(4.4)	93.2(11.2)	96.1(6.6)
DPhT	95.5(10.5)	90.7(3.6)	113.1(3.5)	90.2(10.5)	84.1(2.6)	96.7(1.9)
TPhT	97.7(9.1)	100.2(9.8)	112.8(5.5)	89.0(6.6)	87.3(2.8)	100.2(8.0)

注:括号内为 RSD (n=6)。

表4 ERM - CE 477 中有机锡测定结果

化合物	保证值		测定量 ($\bar{x} \pm s, n=6$)	
	含量 (µg/g) ^a	以 Sn 计含量 (µg/kg) ^b	(µg/kg) ^a	(µg/kg) ^b
TMT	未定值	未定值	ND	ND
DMT	未定值	未定值	ND	ND
TBT	2.20 ±0.19	902 ±78	2.19 ±0.06	897.2 ±26.2
DBT	1.54 ±0.12	785 ±61	1.60 ±0.05	814.0 ±25.4
MBT	1.50 ±0.28	1014 ±189	1.79 ±0.02	1211.4 ±17.4
MPhT	未定值	未定值	0.79 ±0.04	482.2 ±29.4
DPhT	未定值	未定值	ND	ND
TPhT	未定值	未定值	1.42 ±0.08	484.3 ±28.1

注:a 为有机锡的定值以化合物阳离子表示,即 TBT:Sn(C₄H₉)₃⁺, DBT:Sn(C₄H₉)₂⁺,MBT:SnC₄H₉⁺;b 为将定值换算成以 Sn 计。ND 为未检出。

表5 北京市售水产品有机锡测定结果 µg/kg

名称	TMT	DMT	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
牡蛎	ND	ND	38.8	2.2	0.5	ND	ND	8.6
蛭子	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
香螺	ND	ND	2.4	6.7	3.8	ND	ND	1.0
毛蚶	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
青蛤1	ND	ND	3.0	0.5	1.0	ND	ND	1.0
青蛤2	ND	ND	ND	1.2	1.1	ND	ND	20.6
鲢鱼	ND	ND	4.2	0.7	ND	ND	ND	1.0
黄鱼	ND	ND	2.2	0.5	ND	ND	ND	ND
黄花鱼	ND	ND	1.1	ND	ND	ND	ND	5.6
鲮鱼1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
鲮鱼2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

注:ND 为未检出。

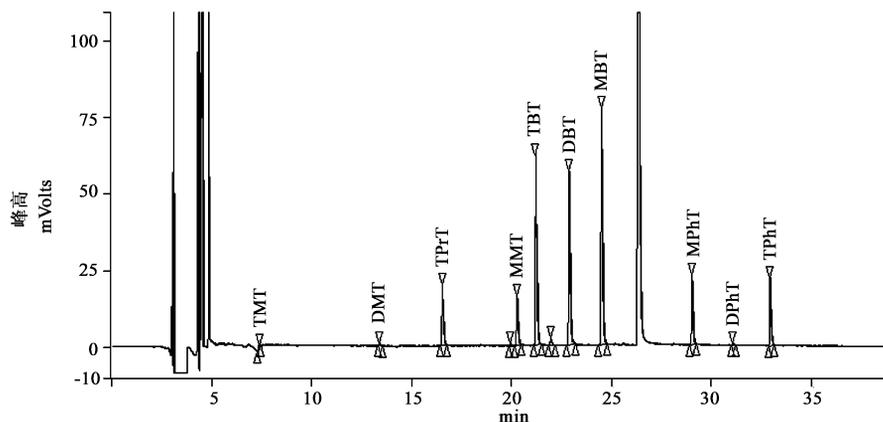


图3 标准参考物 ERM - CE477 测定色谱图

(DDTCNa)^[5,6],可提高一取代、二取代有机锡在非极性有机溶剂中的溶解性。生物试样及海产品采用盐酸、溴化氢、醋酸消化或振荡、超声后加入溶剂萃取。盐酸浓度不宜过高,通常为 1~2 mol/L,以避免 TPhT 的分解。溴化氢和醋酸还可以起离子对的作用,提高有机锡的萃取效率。本文采用氢溴酸 + 四氢喹啉 (1 + 20) 和 0.03% 环庚三烯酚酮 - 正己烷为提取溶液进行两步提取,获得了良好的萃取效率,且在鱼类试样提取中加入 0.15 g EDTANa₂,明显减少了凝胶净化过程中单取代有机锡的损失。

有机锡衍生化常用的方法包括格林试剂烷基化衍生、四烷基硼化钠烷基化衍生、氯化衍生等。格林试剂烷基化应用最早,发展最成熟。常见的衍生方法有乙基化、丙基化、戊基化和己基化。由于乙基衍生生产物易于挥发,在前处理过程中丢失严重,多数学者采用了丙基化^[2]及戊基化^[6]。Tsunoi 等^[12]采用 GC-MS/MS,比较了几种格林试剂的衍生效果,研究发现戊基化衍生效果优于其它试剂,其检测限达到 0.2~0.35 pg,回收率为 90%~122%。戊基化方法相对于丙基化来说,产物挥发性降低、稳定性提高,可以获得更高的灵敏度与重现性。但格林试剂衍生反应需要在严格的无水与不带活泼氢离子的非极性溶剂中进行,萃取过程较为复杂耗时。

为减少衍生试剂以及试样基底的干扰,常需要对衍生后的试样进行净化处理。通常采用色谱柱净化,常用的净化柱有 Florisil 短柱、Florisil - 无水硫酸钠、氧化铝和 Florisil - 氧化铝等。本文采用两根 1.5 g Florisil 和 2 g 无水硫酸钠的佛罗里硅土柱净化,分别用正己烷和正己烷 + 甲苯 (5 + 1) 洗脱,获得了良好的净化效果,有效提高了检测的准确度和灵敏度。

参考文献

- [1] 江桂斌. 国内外有机锡污染研究现状[J]. 卫生研究, 2001, 30 (1): 1-3.

- [2] SHIRASHI H, SOMA M. Triphenyltin compounds in mussels in Tokyo bay after restriction of use in Japan [J]. Chemosphere, 1992, 24: 1103-1109.
- [3] UNEO S. Determination of butylin metabolites in the mouse liver by flameless atomic absorption spectrophotometry [J]. J Vet Med Sci, 1995, 57(4): 789-791.
- [4] WASIK A, CIESIELSKI T. Determination of organotin compounds in biological samples using accelerated solvent extraction, sodium tetraethylborate ethylation, and multicapillary gas chromatography-flame photometric detection [J]. Anal Bioanal Chem, 2004, 376(5): 1357-1363.
- [5] MUNOZ J, BAENA J R, GALLEGO M, et al. Speciation of butyltin compounds in marine sediments by preconcentration on C60 and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatogr A, 2004, 1023(2): 175-181.
- [6] BADU R, TAO H, MIYAZAKI A, et al. Determination of butyl-, phenyl-, octyl-, tributylmonomethyltin compounds in a marine environment (Bay of Bengal, India) using gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Environ. Monit. 2001, 3: 627-634.
- [7] BANCON-MONTIGNY Ch, LESPEDES G, POTIN-GAUTIER M. Improved routine speciation of organotin compounds in environmental samples by pulsed flame photometric detection [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 896: 149-158.
- [8] AMIRAV A, JING H. Pulsed flame photometric detector for gas chromatography [J]. Analytical Chemistry, 1995, 67: 3305-3308.
- [9] MARJORIE L, LESPEDES G, POTIN-GAUTIER M. Determination of organotin compounds in environmental samples by GC-PFPD [Z]. Varian Application Note, 2003.
- [10] KANNAN K, TANABE S, TATSUKAWA R. Occurrence of butylin residues in certain foodstuffs [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1995, 55: 510-516.
- [11] DIEZ M, ABALOS J, BAYONA M. Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation [J]. Water Research, 2002, 36: 905-918.
- [12] TSUNOI S, MATOBA T, SHIOI H, et al. Analysis of organotin compounds by grignard derivatization and gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatogr A, 2002, 962(1-2): 197-206.

[收稿日期: 2007 - 08 - 29]

中图分类号: R15; O657.71; O627.42; TS254.5 文献标识码: A 文章编号: 1004 - 8456(2008)02 - 0130 - 06

消息

抗亚洲锈病真菌大豆品种

经过多年的努力,最近巴西农业科研人员培育出一种大豆品种,可以抵抗亚洲锈病真菌。新品种预计在 2008 年上市。亚洲锈病真菌传播速度快、范围广,破坏力极强,主要通过风力传播,一旦农作物受害将减产 90% 以上。使用农药成本高而且效果不佳。所以,培育出具有抗病基因的大豆是一种较好的解决办法。巴西农牧业研究院网站 9 月 25 日称,该院科研人员在现有大豆品种中筛选出 11 个具有部分抗亚洲锈病真菌能力的品种,然后通过杂交,培育出抗亚洲锈病真菌的新品种。