

原子吸收光谱仪用于沉积物中 锡分析的方法研究^{*}

于仁诚 宋秀贤 李 钧 王 琦 林 强 周名江

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

提要 1994—1996 年间,利用原子吸收光谱仪,对沉积物中有机锡和总锡的石墨炉原子吸收分析方法进行了优化,探讨了分析过程中的仪器条件和改进剂类型。优化后方法的检出限为 $2.45\mu\text{g/L}$ (TPT-锡),特征浓度(相当于产生 1% 净吸收或 0.004 4 吸光度的待测元素浓度)为 $4.82\mu\text{g/L}$ (TPT-锡)。在这一条件下,采用盐酸酸化-正己烷萃取-氢氧化钠回洗-硝酸氧化的预处理方法,可以使沉积物样品中三苯基氯化锡(Triphenyltin, TPT)的检出限达到 41ng/g (TPT-锡),回收率为 106%。应用这一方法对野外模拟实验和黄岛电厂出水口的沉积物样品进行了分析,结果表明,这一方法能够满足对沉积物样品中锡进行分析的要求。

关键词 原子吸收光谱法 三苯基氯化锡(TPT) 沉积物

学科分类号 X132

自 80 年代起,人们对海洋防污涂料中有机锡化合物的环境效应进行了大量的研究(Huggett *et al*, 1992; 周名江等, 1994)。结果表明,三取代的丁基锡和苯基锡对水生生物毒性最大(Blunden *et al*, 1986),因而它们在海洋环境中的浓度状况也最受关注。目前已针对环境中痕量有机锡的分析建立了多种方法(Michel, 1987; Muller, 1987; Matthias *et al*, 1986; Wade *et al*, 1990)。但这些方法都存在操作复杂、设备昂贵等缺点。因此,作者根据现有的资料,完善了一种利用原子吸收光谱仪分析沉积物中有机锡的方法。它具有操作简便、花费少等优点,同时又能满足对沉积物中有机锡分析的要求。

1 材料与方法

1.1 试剂

三苯基氯化锡为日本进口产品(纯度高于 99%);无机锡标准溶液由青岛市商检局提供($100\mu\text{g/L}$);其他化学试剂如锡粒、正己烷、NaOH、 HNO_3 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 等均为分析纯;盐酸为优级纯。

1.2 仪器

旋转蒸发器, Perkin-Elmer 4100ZL 原子吸收光谱仪, As-72 自动进样器, 塞曼效应自动背景校正。

^{*} 国家自然科学基金资助项目, 99290600 号。于仁诚, 男, 出生于 1971 年 4 月, 博士, 助理研究员, E-mail: rcyu@ms.qdio.ac.cn

收稿日期: 1998-11-15, 收修改稿日期: 1999-10-18

1.3 条件优化

在不同条件下分析 100 $\mu\text{g/L}$ 无机锡标准溶液,选择最佳灰化温度、原子化温度、酸化程度、基体改进剂,确定具有较高灵敏度和重现性的条件用于锡分析。

1.4 方法检出限及特征浓度和相对标准偏差的计算

采用 100 $\mu\text{g/L}$ 锡标准溶液,在确定的实验条件下重复分析多次,按照下列公式计算检出限、特征浓度和相对标准偏差:

$$\text{检出限} \quad C_L = 2(\partial C/\partial A) \cdot \sigma$$

式中 $\partial C/\partial A$ 为方法灵敏度的倒数,其中 C 为所测溶液中锡的浓度, A 为测得溶液的吸光度值, σ 为多次分析同一标准溶液吸光度值的标准偏差。

$$\text{特征浓度} \quad C_0 = (100/\bar{A}) \cdot 0.004 \text{ } 4\mu\text{g/L}$$

式中 A 为所测定 100 $\mu\text{g/L}$ 锡标准溶液吸光度的平均值。

$$\text{相对标准偏差} \quad \sigma_r = \sigma/\bar{A}$$

1.5 回收率实验过程

将取自野外的沉积物自然晾干,过筛去除粒径大于 0.5mm 的颗粒后,称取 2—3g 干燥泥样置于磨口瓶中,加入 1mg/L 的三苯基锡溶液 1ml,震荡后静置约 30min,按照三取代有机锡分析过程(见 1.6 样品分析过程)分析有机锡浓度,扣除对照中三取代有机锡浓度后,根据测得三取代有机锡的量与加入有机锡的量的比值,计算回收率。

1.6 样品分析过程

样品取自薛家岛野外和室内的模拟实验。野外实验采用涂敷 TPT 防污涂料的粗、细棒插入 20cm $\times$ 20cm 样方中,分别代表有机锡的重、轻污染区,120d 后取近棒和边缘区泥样(Yan *et al.*, 1994)分析;室内模拟实验采用薛家岛养殖场泥样,置于 20cm $\times$ 20cm $\times$ 30cm(长 $\times$ 宽 $\times$ 高)玻璃容器内,容器底部开有小洞,插入涂敷 TPT 防污涂料的粗、细棒,每天自上方加入少量海水模拟涨、落潮过程,15d 后取样。此外,在距黄岛电厂出水口约 50m 处取潮间带沉积物样品,分析了三取代有机锡的含量。

1.6.1 三取代有机锡的分析过程 泥样室温下自然干燥,过筛,去除直径大于 0.5mm 的粗颗粒,所得粉末准确称取 2—3g 置于 50ml 磨口瓶中,加入 1mol/L 的 HCl 溶液 5ml,振摇 5—10min;加入 18ml 正己烷,振摇,萃取过夜。取有机相上清液 12ml 于 25ml 磨口比色管中,加入 5ml 3% NaOH 溶液回洗,振摇 20min,去除一取代和二取代有机锡。自有机相中定量取出 10ml 正己烷,加入 1ml 浓硝酸,40 $^{\circ}\text{C}$ 左右真空旋转蒸发去除有机相,所得溶液定容至 10ml(酸度约 10%)。原子吸收光谱仪上机分析。

1.6.2 总锡的分析过程 泥样干燥,过筛后,准确称取 2—3g 泥样于消化瓶中,加入 4ml 王水,在 100—110 $^{\circ}\text{C}$ 消化回流 5—6h,取上清液,用蒸馏水清洗两次残渣,清洗液与上清液合并。3 000rpm 离心,吸出上层清液,定容至 25ml,原子吸收光谱仪上机分析。

2 结果

2.1 实验条件优化结果

2.1.1 灰化温度对分析结果的影响 在原子化温度恒定时(2 200 $^{\circ}\text{C}$),不同基体改进剂作用下,吸光度值随灰化温度的变化如图 1 所示。由图 1 可以看出,灰化温度越低,吸光度值越大。说明石墨炉原子吸收法分析锡的过程中,灰化温度过高可能导致锡的损失。同

时, 分析结果也和所加基体改进剂有关, 加入 $K_2Cr_2O_7$ (4g/L) 作为基体改进剂时, 灰化温度对分析结果影响不大; 而用 $NH_4H_2PO_4$ (10g/L) 作为基体改进剂时, 低温下吸光度有明显增加; 两种改进剂合用比单纯使用 $K_2Cr_2O_7$ 效果有所改善, 但不如 $NH_4H_2PO_4$ 效果明显。

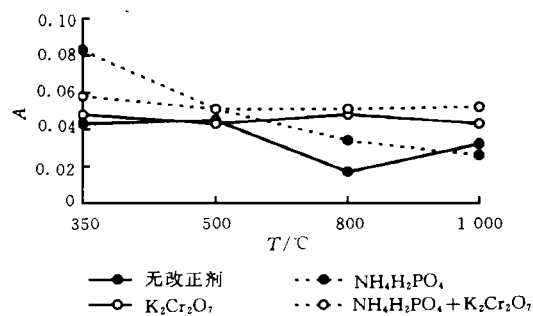


图1 灰化温度及基体改进剂对锡分析结果的影响

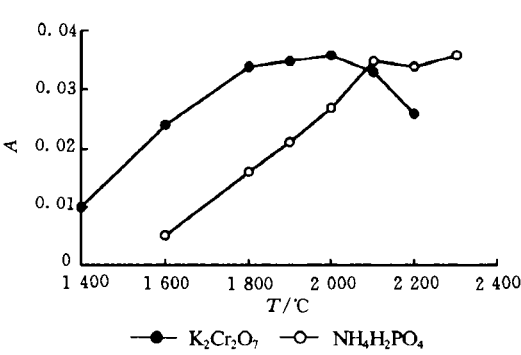


图2 原子化温度及基体改进剂对锡分析结果的影响

Fig.1 Effects of ashing temperature and matrix modifier on Sn analysis

Fig.2 Effects of atomizing temperature and matrix modifier on Sn analysis

2.1.2 原子化温度对分析结果的影响 锡的原子化温度对锡的分析结果也有明显影响。在灰化条件恒定时, 不同原子化温度下锡标准溶液的分析结果如图 2 所示。从图 2 可以看出加入 $K_2Cr_2O_7$ 作为基体改进剂后, 所需原子化温度较低, 原子化温度在 1 800—2 000℃ 左右形成平台, 原子化温度低于和高于这一温度范围均导致吸光度值下降; 而用 $NH_4H_2PO_4$ 作为基体改进剂时所需原子化温度较高, 在 2 100—2 200℃ 左右形成平台。

2.1.3 基体改进剂对分析结果的影响 基体改进剂的浓度 ($K_2Cr_2O_7$ 为 4g/L, $NH_4H_2PO_4$ 为 10g/L) 参照以往分析结果 (Pinel *et al*, 1985; Mckie, 1987)。如图 1 所示, 基体改进剂的加入对分析结果有一定影响。实验灰化温度范围内, 加入 $K_2Cr_2O_7$ 后, 锡标准溶液的分析效果没有明显改善, 但加入 $NH_4H_2PO_4$ 作为基体改善剂时, 在低灰化温度下能够显著增加吸光度值。此外, 如图 2 所示, 针对不同的基体改进剂, 需要选择适当的原子化温度以改善分析效果。

2.1.4 基体中硝酸浓度对分析结果的影响 基体中硝酸浓度对分析结果的影响如图 3 所示。尽管当硝酸浓度较低时 (0.2%, V/V) 标准溶液吸光度取得最大读数, 但在实验范围内, 浓度增加对分析结果影响不大。为方便操作, 样品溶液中硝酸浓度均采用 10%。

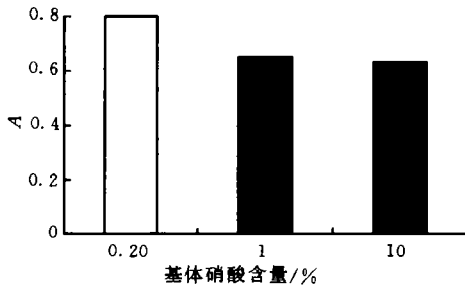


图3 基体中硝酸浓度对锡分析结果的影响

Fig.3 Effects of nitric acid concentration in matrix on Sn analysis

2.1.5 优化条件后的分析参数 在三苯基锡的分析中采用 $NH_4H_2PO_4$ (10g/L) 作为基体改进剂; 总锡测定中由于基体效应较大, 选用 $K_2Cr_2O_7$ (4g/L) 作为基体改进剂。三苯基锡和总锡分析的仪器条件为: 波长 286.3nm; 带宽 0.7nm; 石墨管为热解涂层, 带有 L'vov 平台的石墨管; 用作光源的灯为 Sn 灯, 灯电流为 12A; 以氩气作为清洗气体。分析中进样量为

10μl, 基体改进剂加入量为 5μl。有机锡和总锡的分析过程如表 1 所示。

表1 三苯基锡和总锡的分析过程

Tab.1 Analytical process of organotin and total tin

有机锡分析过程 ¹⁾				总锡分析过程 ²⁾			
升温 序号	温度 (℃)	升温时间 (s)	保持时间 (s)	升温 序号	温度 (℃)	升温时间 (s)	保持时间 (s)
1	110	5	20	1	110	5	20
2	130	5	30	2	130	5	30
3	300	15	30	3	1 200	10	15
4	2 200	0	5	4	2 000	0	5
5	2 400	1	2	5	2 400	1	2

1) 基体改进剂为NH₄H₂PO₄; 2) 基体改进剂为K₂Cr₂O₇

2.1.6 方法灵敏度和检出限 根据实验结果, 优化条件后方法的特征浓度为 4.82μg/L (TPT-锡), 检出限为 2.45μg/L (TPT-锡)。结合一定的预处理条件, 对于野外环境中沉积物的分析检出限可以达到 41ng/g (TPT-锡, 干重)。方法具有较高的重现性, 对标准溶液多次分析的相对标准偏差为 0.014。

2.1.7 回收率实验结果 两次回收率实验结果平均为 106%, 表明预处理过程对三取代有机锡有较高的提取效率。

2.2 样品分析结果

2.2.1 野外和模拟实验中样品分析结果(图 4) 通过室内模拟实验和薛家岛滩涂的野外实验样品的分析结果可以看出, 轻污染近棒区和重污染近棒区的三苯基锡及总锡的浓度明显高于对应的边缘区和对照区。15d 后, 在对照和轻污染边缘区均未检出三苯基锡, 而在重污染的边缘区开始出现三苯基锡污染, 两者的近棒区都有三苯基锡污染, 浓度较高(分别为 2.33 和 2.79μg/g 泥, 干重)。120d 后, 在锡污染边缘区也出现了三苯基锡的污染,

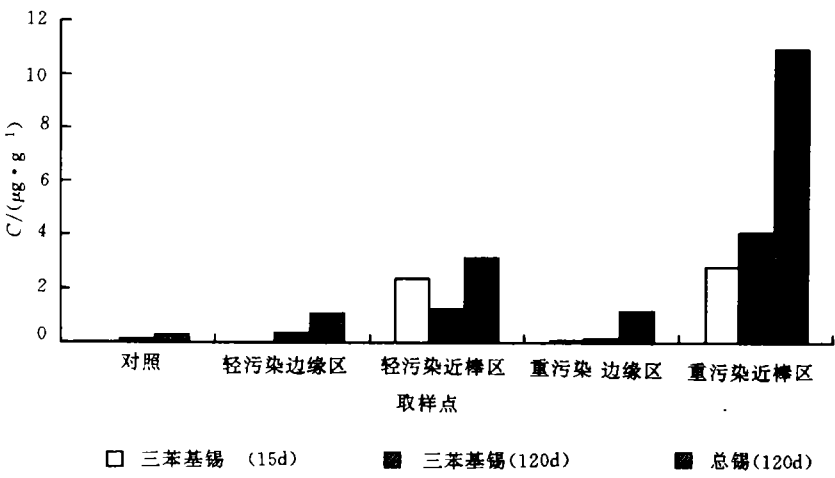


图4 模拟实验和野外实验有机锡及总锡的分析结果

Fig.4 Analytical results of TPT and total tin in simulation experiment and field experiments

但浓度不高;靠近污染源的近棒区有机锡浓度仍然保持较高(分别为 1.20 和 4.07 $\mu\text{g/g}$ 泥,干重),边缘区和近棒区总锡浓度均明显高于对照中总锡的浓度,而以重污染近棒区为最高(10.92 $\mu\text{g/g}$ 泥,干重)。

2.2.2 黄岛电厂出水口底泥样品分析结果 在黄岛电厂出水口采集底泥样品,用上述方法分析其三取代有机锡的含量为 1.62 $\mu\text{g/g}$ (以干重泥样中 Sn 含量计),总锡的含量为 2.76 $\mu\text{g/g}$,表明该区域沉积物已经受到一定程度的锡污染。

3 结语与讨论

实验结果表明,石墨炉原子吸收法可以用作沉积物中有机锡和总锡的分析检测手段。实验中尝试的两种基体改进剂均有一定的作用效果,分析三取代有机锡时可以加入 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 作为基体改进剂,在较低的灰化温度下,它可以有效提高分析灵敏度和检出限;尽管 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 对于锡标准溶液的改善效果不太明显,但在总锡的测定过程中,选用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作为基体改进剂能明显降低基体效应,改善分析结果。

对一些地区的调查结果表明,三丁基锡在水体中降解速率较快,半衰期只有几天到几周。在英、法等国立法限制有机锡使用之后,水体中有机锡浓度同以往相比有明显降低(Evans *et al*, 1995)。但值得注意的是,水体中的有机锡一旦进入沉积物,其降解速率将大大降低,因而可以长期存在于沉积物中,有可能对底栖生态系统造成毒性效应(Meador *et al*, 1997)。同时,由于沉积物中有机锡的缓慢降解,对沉积物的纵向取样分析有助于了解历史上各个时间点有机锡的污染状况(de Mora *et al*, 1989)。因此,沉积物是有机锡污染监测的重要对象(Quevauviller *et al*, 1994)。本文所改善的方法可以为以后沉积物中有机锡的分析和监测提供基础资料。

通过对薛家岛滩涂实验沉积物样品中三苯基锡和总锡分析的结果表明,轻污染近棒区和重污染近棒区的三取代有机锡和总锡含量明显高于对照区及其相应的边缘区,说明三苯基锡在沉积物中存在缓慢的扩散过程。120d 后边缘区和近棒区高浓度的总锡说明三取代有机锡随着时间的推移也缓慢降解为一、二取代有机锡和无机锡。实验过程中的轻、重污染区 TPT 浓度范围在未检出到 4 000ng/g 之间。对野外实验的生物群落结构分析发现:在两个污染区内生物群落结构与对照相比均有明显变化,对有机锡敏感的贝类生物量下降,而抗性较强的生物种类,如多毛类等生物量则上升;同时,污染区与对照区相比,幼体数量明显减少,高污染区则没有幼体存在(Yan *et al*, 1994)。说明在这一浓度范围内,三苯基锡对底栖生态系统存在有害效应。对黄岛电厂出水口底泥样品中三取代有机锡和总锡的分析结果接近轻污染近棒区的浓度,说明该处的沉积物已经受到有机锡化合物的污染。对于可能导致的生物和生态效应,还需要进一步研究和评价。

参 考 文 献

- 周名江,李正炎,颜 天等,1994. 海洋环境中的有机锡及其对海洋生物的影响. 环境科学进展,2(4): 67—76
- Blunden S J, Chapman A, 1986. Organotin compounds in the environment. In: Craig P J ed. Organometallic Compounds in the Environment, Longman. 111—150
- de Mora S J, King N G, Miller M C, 1989. Tributyltin and total tin in marine sediments: profiles and the apparent rate of TBT degradation. Environ Tech Lett, 10:901—908
- Evans S M, Leksono T, McKinnell P D, 1995. Tributyltin pollution: A diminishing problem following

legislation limiting the use of TBT-Based anti-fouling paints. *Mar Pollut Bullet*, 30:14—21

Huggett R J, Unger M A, Seligman P F *et al*, 1992. The marine biocide tributyltin—assessing and managing environmental risks. *Environ Sci Tech*, 26:232—237

Matthias C L, Bekkama J M, Olson G J *et al*, 1986. Comprehensive method for the determination of aquatic butyltin and butylmethyltin species at ultratrace levels using simultaneous hybridization / extraction with gas chromatography—flame photometric detection. *Environ Sci Technol*, 20:609—615

Mckie J C, 1987. Determination of total tin and tributyltin in marine biological materials by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal Chim Acta*, 197:303—308

Meador J P, Krone C A, Wayne D D *et al*, 1997. Toxicity of sediment-associated tributyltin to infaunal invertebrates: species comparison and the role of organic carbon. *Mar Environ Res*, 43:219—241

Michel P, 1987. Automatization of a hydride generation / A.A.S. system. An improvement for organotin analysis. *Oceans* 87, 4:1340—1343

Muller M D, 1987. Comprehensive trace level determination of organotin compounds in environmental samples using high-resolution gas chromatography with flame photometric detection. *Anal Chem*, 59:617—623

Pinel R, Benzbdallah M Z, Astruc A *et al*, 1985. Determination of inorganic tin and organotin compounds by graphite-furnace atomic absorption spectrometry with a new matrix modifier. *Anal Chim Acta*, 181:187—193

Quevauviller Ph, Donard O F X, Etcheber H, 1994. Butyltin distribution in a sediment core from Arcachon harbor (France). *Environ Pollut*, 84:89—92

Yan T, Zhou M, Li J *et al*, 1994. Impacts of organotin pollution on benthic structure in a maricultured field of the clam, *Ruditapes philippinarum*. Choi M S ed. *Exploitation and Preservation of Tidal Flat*. Young Planning Publishings, 89—102

Wade T L, Garcia-Romero B, Brooks J M, 1990. Butyltins in sediments and bivalves from U.S. coastal areas. *Chemosphere*, 20:647—642

ANALYSIS OF ORGANOTIN AND TOTAL TIN IN SEDIMENT WITH ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

YU Ren-cheng, SONG Xiu-xian, LI Jun, WANG Qi, LIN Qiang, ZHOU Ming-jiang

(*Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071*)

Abstract A method with Atomic Absorption Spectrometry (AAS) for analysis of organotin and total tin, which were deeply studied in the past two decades, was introduced according to the experiment from 1994 to 1996. Some instrumental conditions, like the ashing and atomizing temperature, modifier, and nitric acid concentration in matrix, were optimized to meet the requirements of analysis.

The experiment showed that, with $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ as a matrix modifier, the absorbance of tin decreased when ashing temperature increased from 350 centigrade to 1 000 centigrade, while using $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ as the matrix modifier, the absorbance kept relatively constant. The experiment of atomizing temperature showed that with $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ as the matrix modifier, the absorbance of tin reached the highest value when atomizing temperature was between 1 800—2 000 centigrade, while for

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, the highest value of absorbance occurred between 2 100—2 200 centigrade. Since the relatively high absorbance with $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ as the matrix modifier, it was selected for analysis of organotin. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ was selected in total tin analysis because it could reduce the high matrix effect. The difference of nitric acid concentration in matrix from 0.2% to 10% had little effect on absorbance value of tin.

The optimized method had 2 σ detection limit of 2.45 $\mu\text{g} / \text{L}$ (TPT-tin), and the sensitivity (tin concentration comparable to 0.004 4 absorbance) was 4.82 $\mu\text{g} / \text{L}$ (TPT-tin). The detection limit for field samples could reach 41ng/g (TPT-tin) with certain sample pretreatment procedure. The Experiments revealed a relatively high recovery rate of 106%. The method has been applied to analyze triphenyltin (TPT) and total tin in samples collected from a simulation experiment and an effluent discharging site of Huangdao electric power. The results showed that TPT could release from paint to the sediment, and diffused outwards. The higher concentration of total tin compared to TPT revealed the degradation of TPT in sediment. The TPT at the concentration range of detection limit—4000ng/g could cause variance of benthic community structure and biomass. The analytical result of the sample collected from the site near Huangdao electric power indicates organotin pollution there.

Key words Atomic Absorption Spectrometry (AAS) Triphenyltin(TPT) Sediment

Subject classification number X132