

监测与分析

气相色谱法测定沉积物中丁基锡化合物*

徐福正 胥 军 江桂斌 韩恒斌

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 比较了几种用于沉积物中丁基锡化合物的 FPD-气相色谱测定方法。其中适于沉积物的方法是在冰醋酸中, 以苯-己烷(2:1)混合溶液提取沉积物中丁基锡化合物, 然后用 NaBH_4 将其转变为挥发性的氢化丁基锡, 用带有火焰光度检测器的气相色谱仪进行检测, 本法测定丁基锡化合物的最低检出限为 $4-10\text{ng/g}$ 土。

关键词 火焰光度, 气相色谱, 沉积物, 丁基锡化合物。

为了研究有机锡化合物对生态环境产生的影响, 急需可靠、迅速、方便的分离和测定各种有机锡化合物的方法。对于沉积物中丁基锡化合物的分析, 由于样品体系复杂, 不仅要考虑测定形态锡的方法, 而且要考虑被测成分从复杂基质中的提取, 因此存在一定难度。近年来一些研究者如 siu, Desauziers, Muller^[1-5] 等曾对此进行研究, 所用萃取体系有: $\text{HCl}-\text{CaCl}_2$, Ethezal-tropolone, $\text{HCl}-\text{MeOH}$ 回流, HAc 提取 4h, 己烷超声 48h 等, 并且大多再经繁杂的格氏试剂衍生后测定, 结果不尽令人满意。本文用较简便的 HAc 体系, 苯-己烷提取, 经 NaBH_4 氢化还原后, 气相色谱法进行沉积物中丁基锡的分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

(1) 仪器 GC-6AM 型气相色谱仪(日本, 岛津制作所), 带疏滤光片的火焰光度检测器。

(2) 色谱条件 色谱柱为 $2\text{m} \times 3\text{mm}$ 玻璃柱, 装填 1.5% OV-101/chromosorb G (80—100 目)。

柱温 $140-190^\circ\text{C}$, 程序升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 汽化室温度 200°C , 检测器温度 230°C , 空气、氢气、高纯氮气流速分别为 $50\text{ml}/\text{min}$ 、 $40\text{ml}/\text{min}$ 、 $40\text{ml}/\text{min}$ 。

(3) 标准丁基锡化合物 ($\text{Bu}_2\text{Sn})\text{O}$ ($>96\%$)

(Ciba Gelgy), Bu_3SnCl (98.6%) 与 Bu_4Sn (99.4%) (美国 M and T chemicals Inc)。各种标准物溶于甲醇中, 需要时可加热加速溶解, 均配成 $1\text{mg}/\text{ml}$ 锡溶液, 工作溶液使用时用甲醇或水稀释。

1.2 沉积物中丁基锡化合物的测定

2g 沉积物样品置于离心管中, 加适量 (0— $10\mu\text{g}$) 丁基锡标准化合物, 自然挥发至干, 加入

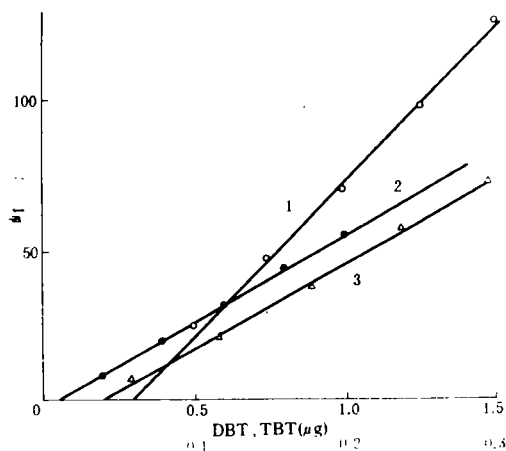


图1 标准工作曲线

1. TeBT 四丁基锡 2. DBT 二丁基锡 3. TBT 三丁基锡

* 国家自然科学基金资助项目

1993年7月20日收到修改稿

10ml 冰醋酸,在超声波振荡器中超声振荡 1.5h,然后加入 20ml 蒸馏水和 20ml 苯-己烷(2:1)混合溶剂,在机械振荡器上振荡萃取 2h,经离心分离,用移液管取上层有机溶液 10ml 入分液漏斗中,加 20ml 水并分批加入 5.5ml(5%W/V)的 NaBH_4 溶液,振荡 15min,取 2 μl 有机溶液注入气相色谱仪,用 FPD 测得各种丁基锡化合物的峰高,由峰高与对应的丁基锡量作工作曲线如图 1。所得谱图如图 2 所示。

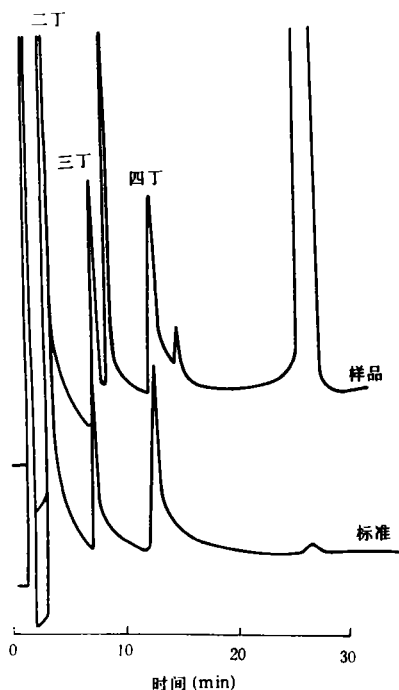


图 2 沉积物样品色谱图

2 结果与讨论

2.1 沉积物中丁基锡化合物的提取

2.1.1 沉积物样品的预处理

用盐酸作预处理剂,试验结果不理想,笔者用不同比例的盐酸和甲醇(包括 9:1,4:1,2:1 及 1:9)预处理,发现比例为 1:9 时,3 种丁基锡都得到好的回收,但由于大量甲醇产生类似乳化的现象(该现象的严重程度与所用沉积物性质有密切关系),导致有机相与水相分层比较困难。笔者发现,使用冰醋酸作预处理剂,不但可克服难以分层的缺点,并可得到良好的测定结果。

2.1.2 醋酸浓度的影响

用不同浓度的醋酸作丁基锡化合物萃取测定,进行回收率比较。结果表明,改变醋酸浓度不影响二、三丁基锡化合物测定,但醋酸浓度对四丁基锡测定影响颇大。使用纯冰醋酸,50%醋酸和 25%醋酸,其回收率分别为 95.8%、42.7%和 28.6%。显然纯冰醋酸体系有利于各种丁基锡的分析。

2.2 氢化反应中 NaBH_4 用量

使用醋酸作预处理剂进行有机溶剂萃取时,有机相会溶入部分醋酸。笔者曾试图用水洗和用 NaOH 溶液中和的方法使体系呈中性,然后加入 NaBH_4 进行氢化,其效果很差。进一步研究表明, NaBH_4 用量很重要,在试验条件下 NaBH_4 量小于 4.5ml,丁基锡化合物回收低,因溶入有机相的醋酸消耗加入的 NaBH_4 ,使氢化反应不完全,若 NaBH_4 太多,在有机相与水相界面处出现白色絮状物,影响三丁基锡的回收,界面生成物的成分和产生机理有待进一步研究。因此本文采用 5—5.5ml NaBH_4 为适宜用量。为防止反应过分激烈造成丁基锡化合物的损失,分批多次加入 NaBH_4 溶液也很必要。

2.3 萃取溶剂的选择

使用甲苯作萃取溶剂的缺点是氢化反应条件难以掌握, NaBH_4 最佳用量的范围很小,沸点高不便浓缩富集。笔者采用作苯和己烷作溶剂。作不同比例苯-己烷对丁基锡化合物分析测定的影响试验,结果看出单独使用苯或己烷都不太满意,采用 2:1 苯-己烷作溶剂对各种丁基锡化合物的萃取的综合效果较好。

2.4 超声和萃取时间影响

不同沉积物样品其土质、组分、颗粒大小各不相同,对丁基锡的吸附、解吸各有差异,这些直接影响超声和萃取时间。从本试验结果看出,超声 1.5h,萃取 2h 能取得满意的测定结果。对个别沉积物更短的处理时间,甚至 0.5h 也可得到理想结果。

2.5 标准工作曲线

按 1.2 步骤操作,当 2 μl 样液注入色谱柱时含有 0—1ng 二丁基锡,0—1.5ng 三丁基锡和

0—0.3ng 四丁基,工作曲线的线性很好,由于沉积物对极微量丁基锡有部分吸附,曲线不过原点。

2.6 样品测定及回收率

世界上已有一些国家发现沉积物中 ppm 量的丁基锡污染,加拿大研制了标准参考物供进一步研究分析。笔者分析了几十个沉积物样品均未测得丁基锡,说明我国目前尚无丁基锡严重污

表 1 样品加入已知量丁基锡化合物的回收率

沉积物样品 ¹⁾	回收率(%)		
	DBT	TBT	TeBT
107 土	91.8	114.9	94.8
D ₄ 土	106.5	74	106.0
金山口土	90.2	98.6	103.5
小庙洪土	111.8	113.0	107.8
辽东湾土	101.2	100.5	111.4
大连湾土	92.3	103.1	

1)除大连湾未加 TBT 外,其它各样每克加 1.5 μ gDBT, 1.5 μ gTBT, 1 μ g 的 TBT

染。为了验证方法可行性,采用标准加入法测定不同沉积物加入已知含量丁基锡化合物的回收

(上接第 81 页)表 4 数据说明就重金属元素的淋溶释放浓度来看,固体废弃物的透水率 K_1 对浓度影响较小,而填埋层透水率 K_2 对浓度影响较大, K_2 主要与填埋层性质、厚度有关,一般情况下 $K_2 < 0.4$, 这里所研究煤矸石填埋沟覆盖表土 1m, 其 $K_2 < 0.3$, Cd 的淋溶释放浓度符合地面水环境质量标准 I 类,也与实地监测情况相符。

对重金属元素淋溶时间,淋溶期内释放总量模型预测结果: Cd 的淋溶时间 84.23 a ($K_1 = 1.0$, $K_2 = 0.3$, 淋溶强度 $c = 0.0007$), Cd 在淋溶期内释放总量 303kg。

3 结语

本文所建模型适用于大多数工业固体废弃物(煤矸石,炉渣,粉煤灰,尾矿,冶炼渣)重金属元素淋溶释放的预测,模型的预测结果更加接近于实际,准确度较高。利用本模型还可得到释放

率,结果列于表 1。可以看到,本法用于大多沉积物都有较好的回收率,方法是可靠的。

2.7 最低检出量

以 3 倍仪器噪声计算本法绝对检出限为 0.08—0.2ng。若加大样品量至 10g,将有机萃取液在 35—65℃ 水浴中减压回旋蒸发浓缩到 1ml,进样 2 μ l,各种沉积物中丁基锡化合物的检测限可达 4—10ng/g 土,可满足测定要求。

3 结论

使用纯醋酸对沉积物样预处理,以 2:1 苯-己烷作萃取剂,可满意地提出沉积物中丁基锡化合物,再用 NaBH₄ 对萃取出的丁基锡化合物进行氢化反应,配以 FPD-气相色谱仪检测,建立分析沉积物中丁基锡的方法。与现有报道的方法比较,本法操作简单,测定周期短,适用范围广,重复性好,结果比较稳定。

参考文献

- 1 Muller M D. Anal. Chem. . 1987, 59: 617
- 2 Stephenson M D and Smith D R. Anal. chem. 1988, 60: 896
- 3 Siu, KWM. J. chromatogr. . 1989, 475: 373
- 4 Desauziers, Appl. Organomet. chem. . 1989, 3: 469
- 5 Randall L. Environ. Technol. Lett. . 1986, 7: 571

浓度、释放总量随时间的变化规律。

从模型还可得到一些一般性的结论,比如分析表明细粒比粗粒 λ 大,释放浓度大,危害强;填埋比露天堆存 K_2 小,较为安全,因而在填埋能力不足时,可采取粗粒堆存,细粒填埋的不同处理手段以解决可能引起的环境问题。

参考文献

- 1 陈炎. 重庆环境科学. 1988, (5): 15
- 2 秦晋蜀. 煤矿环境保护. 1991, (1): 63
- 3 奚元福编. 环境保护计算手册. 四川: 四川科学技术出版社, 1991: 625—630
- 4 罗永德. 煤矿环境保护. 1991, (4): 116
- 5 陈炳辰. 选矿数学模型. 沈阳: 东北工学院出版社, 1990: 116—129
- 6 刘天齐主编. 石油化工环境保护. 北京: 烃加工出版社, 1990: 832
- 7 亚当森 A. W. 著, 顾锡人译. 表面的物理化学. 北京: 科学出版社, 1985: 427—435

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Study on the Model for Leaching Heavy Metals from Industrial Solid Wastes. Wang Haifeng, Xue Jiyou (Institute of Environmental Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 79—81

Based on an analysis of many possible factors which affect eluviation of heavy metals from industrial solid wastes during or after stowing, a model for eluviation and release of heavy metals was presented. The model connected the specific surface area of solid waste, the pervious rate of solid waste and pervious rate of burial layer to the eluviation of heavy metals. The trial data were reasonably applied in practice. The model provided a help to predict, evaluate, control and manage the release of heavy metals.

Key words: industrial solid wastes, heavy metals, model of eluviation and release.

Effect of Acetate on Biological Removal of Phosphorus and Nitrogen. Zhou Yuexi. (Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 82—84

In this paper, the effects of acetate on biological N and P removal rates and activated sludge settleability were studied. A sequential biological batch reactor (SBR) was used. Experimental results demonstrate that, Acetate has morde effects on PO_4^{3-} -P and NO_3^- -N removal than on NH_4^+ -N removal. The removal rates of PO_4^{3-} and NO_3^- -N became higher with increase in initial acetate concentrations. The least required initial concentration of acetate is 125×10^{-6} . As the initial acetate concentration reached 215×10^{-6} , the bulking of activated sludge occurred.

Key words: wastewater, biological, nitrogen, phosphorus, activated sludge settleability.

Determination of Butyltin Species in Sediments by

(上接第 74 页)

亲结婚、孕期服药和孕期饮酒方面是有可比性的,但年龄、孕次和吸烟的分布有显著性差异农药品种数与其效应关系的规律非常明显,因而可以估计,这种误差对结果的影响是有限的。

(5)在暴露于 1 种、2 种或 3 种农药的队列中,有的不良结局的相对危险度小于 1,特别是死产和晚期新生儿死亡更明显、提示存在某种负混杂的影响而用本文的

(上接第 78 页)象不会产生明显影响^[2,3]。本次调查,发现中性白细胞增高和红细胞偏低,并且两组间有显著性差异。这种变化还有待今后进一步验证。

4 小结

本次调查结果表明,居民在 50dB(A)以上的环境下生活、工作和学习,神经系统和听力均会受到不良影响,其损伤情况与居住年限有密切关系。而煤矿的环境噪声污染是严重的,为确保居民的身心健康,每个职防工作者,特别是领导干部应重视环境噪声的治理工作。

Gas Chromatography. Xu fuzheng et al. (Research Center for Eco- Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 85—87

A method is described for determination of butyltin species in sediments. The butyltin species were extracted from sediments with a mixed benzene-hexane (2 : 1) solvent after a sonication in acetic acid, then converted into volatile butyltin hydrides by using a solution of sodium tetrahydroborate. Butyltin hydrides were measured by gas chromatography with flame photometric detector. The detection limits were 4—10ng tin per gram of sediment sample.

Key words: butyltins, gas chromatography, Sediment.

The Enrichment of Trace Cadmium by Liquid Membrane and It's Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Li Longquan et al. (Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 88—91

In this paper, the selective preconcentration of trace of cadmium by liquid membrane is studied and the best conditions for enriching trace cadmium reported. The liquid membrane composed of span80P204-kerosene- HCl is found to be more effective. The demulsification of the emulsion phase after extraction is carried out by a heat demulsification technique. The emulsion swelling is examined. Cd^{2+} at $\times 10^{-9}$ level can be enriched and determined by FAAS. A recovery of more than 97% and a enrichment of over 80-fold are obtained for Cd^{2+} . The results was satisfied.

Key words: cadmium, liquid membrane, enrichment, atomic absorption spectrometry.

方法未能加以发现和区别。这也可能提示死产和晚期新生儿死亡这两类结局易于受到医疗技术进步等因素的保护性影响,从而抵消了农药的不良作用。

参考文献

- 1 潘小琴等. 中国公共卫生学报. 1992, 11(4), 249
- 2 Jonathan M Sumet and William E Lambert. *Environ. Health Prosp (EHP)*. 1991, 95, 71

致谢 参加此项工作的还有西山矿务局官地矿环保科和核工业部第七研究所一室一组的同志,在此一并感谢。

参考文献

- 1 戴国栋. 环境与健康杂志. 1985, (3), 38
- 2 严国兴, 北京市卫生防疫站编. 全国部分省市噪声普查资料汇编(上册). 北京: 北京出版社, 1981; 192
- 3 善慕贞, 北京卫生防疫站编. 全国部分省市噪声普查资料汇编(上册). 北京: 北京出版社, 1981; 263