

# 工作场所空气中锡及其无机化合物 测定样品前处理方法的改进

蔡小璇, 张风华, 叶立和, 彭建梅, 唐斯, 庄小舟, 钟权锦, 马一欣

东莞市职业病防治中心, 广东 东莞 523008

**摘要:** **目的** 对样品前处理方法进行改进, 建立火焰原子吸收光谱法快速、准确测定滤膜中锡及其无机化合物的样品前处理方法。 **方法** 本法使用 1 ml 浓盐酸比色管加塞 60 ℃ 水浴 30 min 消化样品, 消化后样品溶液用去离子水定容至 10 ml。 **结果** 锡浓度 0.0~160.0 mg/L 范围内线性关系良好, 相关系数  $r=0.999\ 9$  ( $n=6$ ), 检出限为 0.3 mg/L, 定量下限为 1.0 mg/L, 样品最低检出浓度为 0.03 mg/m<sup>3</sup>, 最低定量浓度为 0.1 mg/m<sup>3</sup>, 加标回收率为 98.5%~99.5%, 批内相对标准偏差 (RSD) 为 0.9%~1.5%, 批间 RSD 为 0.9%~2.3%。对锡质控样进行测试, 结果符合要求。 **结论** 利用本样品前处理方法测定滤膜中锡及其无机化合物, 方法简便, 精密度、准确度高, 结果满意。

**关键词:** 工作场所; 锡及其无机化合物; 前处理; 火焰原子吸收光谱法

**中图分类号:** R122.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-3110(2019)04-0497-04 **DOI:** 10.3969/j.issn.1006-3110.2019.04.033

## Improvement of sample pretreatment for measurement of tin and its inorganic compounds in air of workplace

CAI Xiao-xuan, ZHANG Feng-hua, YE Li-he, PENG Jian-mei, TANG Si, ZHUANG Xiao-zhou, ZHONG Quan-jin, MA Yi-xin

Dongguan Prevention and Treatment Center for Occupational Diseases, Dongguan, Guangdong 523008, China

Corresponding author: PENG Jian-mei, E-mail: 1002397202@qq.com

**Abstract:** **Objective** To improve the sample pretreatment method, then to establish a sample pretreatment method for rapid and accurate determination of tin and its inorganic compounds in filter membrane by flame atomic absorption spectrometry.

**Methods** The samples were digested with 1 ml concentrated colorimetric by tubes, then heated in water-bath at 60 ℃ for 30 min. After digestion, the sample solution was fixed to 10 ml with deionized water. **Results** The method showed that a good linear relationship was obtained in the range of 0.0~160.0 mg/L, and the correlation coefficient was 0.999, 9 ( $n=6$ ). The detection limit was 0.3 mg/L and the lower limit of quantitation was 1.0 mg/L. The lowest detection concentration was 0.03 mg/m<sup>3</sup>, and the lowest quantitative concentration 0.1 mg/m<sup>3</sup>. The recoveries were 98.5%~99.5%. The within-run relative standard deviation (RSD) ranged from 0.9% to 1.5%, and the between-run RSD from 0.9% to 2.3%. The tin quality control samples were tested, and the results met the requirements. **Conclusions** The improved method with new sample pretreatment procedure is simple, precise and accurate for the determination of tin and its inorganic compounds in the filter membrane, and the result is satisfactory.

**Key words:** workplace; tin and its inorganic compounds; pretreatment; flame atomic absorption spectrometry

空气中的锡及其化合物主要来自于锡的开采、冶炼及加工<sup>[1]</sup>。工业中的锡中毒, 会导致神经系统、肝脏功能、皮肤黏膜等受到损害<sup>[2-4]</sup>。本实验室多次应用 GBZ/T 160. 22-2004《工作场所有毒物质测定 锡及其化合物》<sup>[5]</sup>中硫酸-硝酸混合酸消化质控样及加标样品, 操作步骤繁杂, 滤膜消化时间长, 滤膜容易烧干,

消化后回收率低。为提高工作场所中锡及其化合物测定的准确性, 并缩短消化时间, 本文参考有关文献<sup>[6-8]</sup>, 按照 GBZ/T 210. 4-2008《职业卫生标准制定指南 第 4 部分: 工作场所空气中化学物质测定方法》的要求<sup>[9]</sup>, 对消化用酸、消化方式等进行了多次试验, 选用 1 ml 浓盐酸比色管加塞 60 ℃ 水浴 30 min, 去离子水定容后进行火焰原子吸收测定, 可获得满意的测定结果。

**基金项目:** 东莞市社会科技发展 (重点) 项目 (2018507150051 626)

**作者简介:** 蔡小璇 (1981-), 女, 本科学历, 副主任技师, 主要从事职业卫生检验工作。

**通信作者:** 彭建梅, E-mail: 1002397202@qq.com。

## 1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 美国 Thermo Fisher ICE 3300 原子

吸收光谱仪火焰部分; DL-1 电子万用炉(北京市永光明医疗仪器有限公司); EH35B 型 Lab Tech 微控数显电热板(美国莱伯泰科公司); WB29L 恒温水浴箱(德国 LAUDA); 锡空心阴极灯; 烧杯、玻璃表面皿, 刻度比色管、移液管、容量瓶(使用前用 20% HNO<sub>3</sub> 浸泡 24 h 并用去离子水冲洗后自然晾干, 其中刻度比色管、移液管、容量瓶均检定合格); 锡标准溶液(国家钢铁材料研究中心), 浓度为 500 mg/L; 锡标准物质(ZK021-1/2)(高低含量, 批号为 803/804, 中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所); 浓硝酸、浓盐酸、浓硫酸(优级纯, 广州化学试剂厂); 10.0%(V/V) 盐酸溶液(100.0 ml 浓盐酸加入去离子水, 定容至 1 000.0 ml)。

## 1.2 方法

1.2.1 标准曲线的配制 取 7 个 25 ml 容量瓶, 分别吸取 0.0、0.5、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0 ml 锡标准溶液(500 mg/L)于容量瓶中, 用 10.0%(V/V) 盐酸定容, 配制成 0.0、10.0、20.0、40.0、80.0、120.0、160.0 mg/L 的标准系列。

1.2.2 样品的消化 采样后的微孔滤膜, 接尘面朝里经两次对折后成扇形, 使用两把镊子再两次对折后夹成一团, 同时用玻棒把微孔滤膜压到 10 ml 比色管底部加入 1.0 ml 的浓盐酸, 马上盖上塞子。于水浴箱中恒温 60 ℃ 30 min, 用去离子水稀释至 10.0 ml, 上机测定。

1.2.3 仪器条件 锡空心阴极灯, 波长: 224.6 nm, 通带: 0.5 nm, 使用氘灯扣背景; 使用火焰类型为空气-乙炔火焰, 乙炔流量: 1.8 L/min; 雾化器提升时间为 4 s, 燃烧器高度为 11.0 mm, 测量时间为 4.0 s。

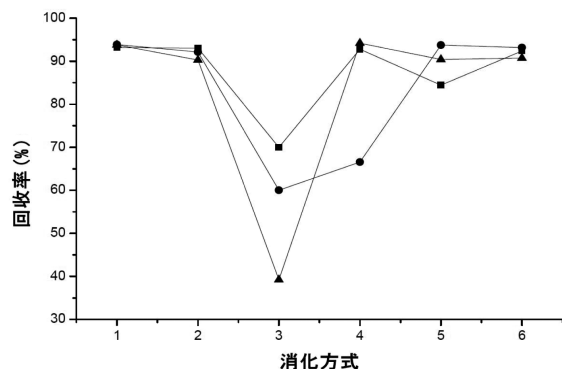
1.2.4 空气中锡浓度的计算  $C = 10c/V_0$ ; 式中: 空气中锡浓度, mg/m<sup>3</sup>; 10-试样溶液的体积, ml; c-测得试样溶液中锡的浓度, mg/L; V<sub>0</sub>-标准采样体积, L。

## 2 结果与讨论

2.1 线性范围、相关系数、检出限、定量下限及最低检出浓度、最低定量浓度 经试验, 锡浓度在 0.0 ~ 160.0 mg/L 内线性良好, 线性方程为  $Y = 0.003\ 91X + 0.002\ 9$ ,  $r = 0.999\ 9$ 。对空白溶液进行 11 次平行测定, 按吸光度的 3 倍标准偏差除以该线性方程的斜率, 计算得出检出限为 0.3 mg/L, 按吸光度的 10 倍标准偏差除以该线性方程的斜率, 定量下限为 1.0 mg/L, 最低检出浓度为 0.03 mg/m<sup>3</sup>(按采样体积 75 L 计算), 最低定量浓度为 0.1 mg/m<sup>3</sup>(按采样体积 75 L 计算)。

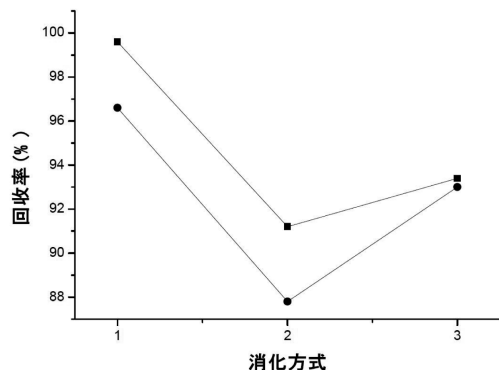
2.2 样品消化方式的选择 本文通过两组实验, 选

择了六种不同消化液, 每张滤膜添加水平为 200.0 μg/张。第一组使用烧杯加盖, 消化温度为 100 ℃、150 ℃、200 ℃ 对滤膜中锡进行消解, 添加水平为 200.0 μg/张, 试验结果见图 1; 第二组使用比色管加盖, 常温 24 h 和 60 ℃ 30 min 对滤膜中锡进行消解, 试验结果见图 2。



注: 横坐标消化方式的 1 代表 5 ml 浓盐酸, 2 代表 5 ml 浓盐酸+浓硝酸(3:1), 3 代表 5 ml 浓硝酸, 4 代表 5 ml 浓盐酸+浓硝酸(8:1), 5 代表 5 ml 浓盐酸+浓硝酸(1:8), 6 代表 5 ml 浓盐酸+浓硝酸(9:1), ■代表 100 ℃, ●代表 150 ℃, ▲代表 200 ℃ 时上述六种消化方式的回收率。

图 1 使用六种消化液烧杯加盖消化锡滤膜  
三种温度与回收率对应图



注: 横坐标消化方式的 1 代表 1 ml 浓盐酸, 2 代表 1 ml 浓盐酸+3 ml 浓硝酸(8:1), 3 代表 5 ml 浓盐酸+浓硝酸(8:1), ■代表 60 ℃ 30 min, ●代表常温 24 h 的上述 3 种消化方式的回收率。

图 2 使用三种消化液比色管加盖消化锡滤膜  
两种温度与回收率对应图

从图 1 可以看出用烧杯加盖消化, 6 种消解液在 3 种温度下均无法满足回收率 95%~105%。其中 1 号消解液 5 ml 浓盐酸在 100 ℃、150 ℃、200 ℃ 的平均回收率最高, 且较稳定, 为 93.6%, 而 3 号消解液 5 ml 浓硝酸在 3 种温度下的平均回收率最低, 且温度越高, 回收率越低, 在 200 ℃ 时为 39.2%。于是, 对这 6 种消解液采用比色管加盖的方式进行消化。

其中, 用 1 ml 浓盐酸+浓硝酸(3:1)及 1 ml 浓盐酸+浓硝酸(8:1)比色管加盖消化, 常温(25 ℃)24 h

及 60 ℃ 水浴 30 min, 滤膜均不溶解。从图 2 可以看出使用比色管加盖消化使用其它三种消化液, 其中使用 1 ml 浓盐酸 60 ℃ 水浴 30 min 的回收率最高, 其次是 1 ml 浓盐酸常温 24 h。因此, 选用 1 ml 盐酸比色管 60 ℃ 水浴 30 min, 加去离子水定容至 10.0 ml, 测定滤膜中锡, 回收率高, 方法简便。

2.3 精密度实验

2.3.1 批内精密度 取空白滤膜分为 3 组, 每组 6 个样品, 使用锡标准溶液加标, 使每组滤膜的加标质量分别为 200.0、400.0、800.0 μg。于室温下放置 24 h 至干后, 分别放置于 10 ml 比色管中, 各加入 1.0 ml 浓盐

酸, 盖紧管塞, 60 ℃ 水浴消化 24 h 后, 加入去离子水定容至 10.0 ml。调整原子吸收光谱仪至最佳状态, 分别平行测定 6 次, 标准偏差 (RSD) 为 0.9%~1.5%, 结果见表 1。

2.3.2 批间精密度 按本方法消化 2.3.1 的 3 个质量浓度的锡质控样品, 各个样品每天测定 1 次。结果表明, 本方法的批间标准偏差 (RSD) 为 0.9%~2.3%, 见表 1。

2.4 回收率实验 按照 2.3.1 的方法制作加标滤膜, 每组 6 个样品, 消化, 定容并上机测定, 回收率结果见表 1。

表 1 滤膜中锡测定准确度和精密度实验结果

组别	本底值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	样品数 (个)	测定值 (mg/L, $\bar{x} \pm s$ )	加标回收率 (%)	批内 RSD (%)	批间精密度		
							测定 次数	测得值 (mg/L, $\bar{x} \pm s$ )	批间 RSD (%)
低质量浓度组	0.0	20.0	6	19.9±0.3	99.5	1.5	6	19.8±0.5	2.3
中质量浓度组	0.0	40.0	6	39.6±0.5	99.0	1.3	6	39.2±0.6	1.6
高浓度质量组	0.0	80.0	6	79.6±0.7	99.5	0.9	6	79.4±0.7	0.9

2.5 质控样品的测定 利用本法测定锡标准样品 ZK021-1 和 ZK021-2 (批号分别为: 803 和 804) 滤膜中锡的含量, 结果满意。见表 2。

表 2 锡质控样品测定结果

编号	标准值 (μg/张, $\bar{x} \pm s$ )	测定值 (μg/张)
ZK021-1	193±23	198
ZK021-2	410±30	405

2.6 实际样品的测定 使用该方法测定工作场所空气样品中锡及其无机化合物样品, 共测定样品 1 241 份, 其中低于检出限 1 156 份, 检出 85 份。

2.7 不同消化方法消化样品操作过程比较 使用本样品前处理方法 (简称 A 法) 与 GBZ/T 160.22-2004 《工作场所空气中有毒物质测定 锡及其化合物》<sup>[5]</sup> 的样品前处理方法 (简称 B 法)、GBZ/T 300.26-2017 《工作场所空气中有毒物质测定锡及其无机化合物》<sup>[10]</sup> 的样品前处理方法 (简称 C 法) 在操作过程中的比较, 见表 3。可见使用本样品前处理方法, 操作过程简单快速。

表 3 A 法、B 法和 C 法消化样品操作过程比较

消化方法	消化用酸	消化温度 (℃)	耗酸总量 (ml)	消化时间 (h)	除酸时间 (h)	产生有害气体	除酸过程与效果
A 法	盐酸	60	1.0	0.5	-	-	无需除酸
B 法	硫酸、硝酸	200	5.5	13	>10	一氧化氮、二氧化氮	复杂、无法除尽
C 法	硝酸、盐酸	130	5.0	2	2	一氧化氮、二氧化氮、氯化氢	可以除尽

使用 GBZ/T 160.22-2004 中的硫酸-硝酸消化体系, 回收率只有约 50%。这是因为硝酸具有氧化性, 在高温下可把滤膜中的部分二价锡氧化成四价锡, 生成氧化锡沉淀, 减低回收率<sup>[11-12]</sup>。同时, 硫酸的沸点和浓度有关, 浓硫酸的沸点为 338 ℃, 而浓硫酸和水的共沸点为 184 ℃, 且浓硫酸会吸水, 于 200 ℃ 除酸, 无论加热多长时间, 仍无法使浓硫酸完全除去, 大约剩下 0.5 ml, 反复加 5.0 ml 水, 于 200 ℃ 除酸, 结果也一样。由于电热板控制温度的精度较差, 赶酸温度超过 200 ℃ 时, 会出现消解液变黑变浑浊, 增加测定难度。同时, 当硫酸存在时, 液体表面张力大, 用火焰原子吸收法测定时, 雾化效率低, 会使测定结果偏低<sup>[11]</sup>。而对于在实验中选用的其他消化液及消化方式, 从数据中可以看出, 使用 1 ml 浓盐酸比色管加盖的吸收率最高, 最稳定。因盐酸不具氧化性, 降低了二价锡被氧化形成四价难溶性化合物的风险, 同时, 使用水浴 60 ℃ 消化, 方法简单, 消化温度低, 不容易生成四价锡, 且消化时间短, 消化后直接加入去离子水定容至 10.0 ml, 减少了在转移过程中造成的样品损失, 试验中能更准确地控制盐酸浓度, 使样品与标准系列一致, 减少基体误差。而用硝酸使用两种方式消化的回收率都是最低的, 而且温度越高, 回收率越低。因为浓硝酸是强氧化性酸, 在高温下可使滤膜中部分二价锡氧化成四价锡, 易生成氧化锡 (SnO<sub>2</sub>) 沉淀, 因而降低了回收率。同时, 该样品前处理方法与 GBZ/T 300.26 相比较, 使用 (下转封三)