ICP-MS法测定土壤和沉积物中锡元素的研究

马玉凤 朱美洁[通讯作者] 庄景宏 李师炜
福建省环境监测中心站 福建 福州 350003

摘 要 本文以电感耦合等离子体质谱仪为基础，结合三种预处理方法进行对比，建立了测定土壤和沉积物中锡元素浓度的分析方法。三种方法检出限分别为0.4 mg/kg、0.4 mg/kg和0.2 mg/kg，测定下限分别为1.6 mg/kg、1.6 mg/kg和0.8 mg/kg。其中，超级微波消解法在灵敏度与精密度方面表现最优。实验过程采用GSS/GSD系列有证标准物质进行验证，锡的标准值与测定值吻合度良好，相对误差主要集中在−10%～10%范围内，相对标准偏差低于6.5%；结果表明，结合微波消解与ICP−MS方法适用于土壤和沉积物中锡的测定。

关键词 锡；土壤和沉积物；电感耦合等离子体质谱法；微波消解

Determination of Tin in Soil and Sediment by ICP-MS

Ma Yu-feng, Zhu Mei-jie[Corresponding Author], Zhuang Jing-hong, Li Shi-wei
Fujian Environmental Monitoring Central Station, Fuzhou 350003, Fujian Province, China

Abstract This study established an analytical method for determining tin concentration in soil and sediment using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), comparing three pretreatment methods. The limits of detection for the three methods were 0.4 mg/kg, 0.4 mg/kg, and 0.2 mg/kg, with corresponding lower limits of quantification of 1.6 mg/kg, 1.6 mg/kg, and 0.8 mg/kg, respectively. The ultra microwave digestion method demonstrated optimal performance in sensitivity and precision. Certified reference materials from the GSS/GSD series were employed for method validation. The measured values for tin showed good agreement with certified values, with relative errors primarily within the range of -10% to 10%, and relative standard deviations below 6.5%. The results indicate that the combination of microwave digestion and ICP-MS is suitable for the determination of tin in soil and sediment.

Key words Tin; Soil and Sediment; Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS); Microwave Digestion

土壤环境作为生态环境的基础介质，在社会经济发展过程中正持续受到负面影响。土壤中的锡污染来源广泛，工业生产活动排放的污染物及长期使用含锡物料，都可导致锡元素通过不同途径进入土壤环境。锡污染物包含多种形态，其中无机锡具有一定生物毒性，而有机锡化合物（如三丁基锡、三苯基锡等）也属于典型的持久性污染物[1]。

锡元素在自然土壤环境中通常处于痕量水平，因此在测定土壤中的锡时，对分析方法的灵敏度、准确度和抗干扰能力都有较高要求。电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）凭借较强的抗干扰能力、低检出限和宽线性范围的特性，已成为土壤中痕量金属元素分析的常用测试方法之一。目前，国内环境监测领域尚缺乏利用ICP-MS测定土壤中锡的标准方法。因此，建立一套能准确测定土壤和沉积物中锡元素的有效方法，不仅有助于精准开展土壤环境风险评估，也对保障生态环境安全有重要意义。本研究旨在建立一套完整的ICP-MS分析方法，并横向对比3种不同微波消解体系，以期为今后相关标准的制定工作提供参考。

1 实验与方法

1.1 仪器和试剂

1.仪器与设备。电感耦合等离子体质谱仪（7900，Agilent）；微波消解仪（Mars6，CEM）；超级微波消解仪（UltraWAVE，Milestone）；超纯水机（明澈-D24UV，Millipore）；万分之一电子天平（ML104T，METTLER TOLEDO）。

2.试剂与耗材。硝酸（超纯级）、盐酸（优级纯）、氢氟酸（≥48%）、高氯酸（优级纯）；高纯氩气（99.999%）；高纯氦气（99.999%）；土壤标准物质GSS-5、GSS-15、GSS-18、GSS-25和GSS-26；水系沉积物标准物质GSD-16、GSD-20、GSD-23和GSD-29；多元素标准贮备液（20 mg/L）；铑内标贮备溶液（100 μg/mL）；0.45 μm水系聚醚砜微孔滤膜。

1.2 实验方法

1.样品前处理。

前处理方法一（参照美国EPA 3052）：准确称取0.1 g（精确至0.1 mg）样品，加2 mL盐酸、6 mL硝酸和2 mL氢氟酸，按照表1中的方法1进行微波消解。消解完成后，将样品在160 ℃下加热至近干，呈黏稠状，冷却至室温后加2 mL硝酸加热复溶，定容至100 mL。

前处理方法二（参照HJ 1315—2023微波消解法内容[2]）：准确称取0.1 g（精确至0.1 mg）样品，加入6 mL硝酸与2 mL盐酸，按表1中的方法1进行微波消解。消解完成后，加入2 mL氢氟酸，于130 ℃加热至样品呈不流动黏稠状；冷却后加入1 mL高氯酸，移入石墨消解仪中，设置170 ℃加热，至样品白烟冒尽并且呈黏稠状态后，先加入少量1%硝酸使样品复溶，待样品冷却至室温后，再用1%硝酸定容至50 mL。

前处理方法三（超级微波消解法[3]）：准确称取0.1 g样品（精确至0.1 mg）至15 mL聚四氟乙烯消解罐，加0.5 mL超纯水润湿样品（沿管壁滴入），之后按顺序加2.1 mL硝酸、0.7 mL盐酸和0.5 mL氢氟酸充分振荡。等待样品反应平稳后，加盖并按照表1方法2设置程序进行消解。消解完成后用超纯水定容至50 mL。

表1 微波消解升温程序

方法	步骤	功率（W）	升温时间（min）	消解温度（℃）	保持时间（min）
方法1	1	1 100	7	室温→120	3
	2	1 100	5	120→160	3
	3	1 100	5	160→180	25
方法2	1	1 500	3	室温→150	5
	2	1 500	3	200	5
	3	1 500	5	250	30

2.标准溶液配制。取10.00 mL多元素标准储备溶液于100 mL容量瓶中，用1%硝酸溶液稀释至刻度线，充分混合制备中间溶液。将适量的中间溶液转移至一系列容量瓶中，逐步稀释至刻度线，制备浓度为0.5 μg/L、1.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L和500 μg/L系列标准工作曲线溶液。

3.仪器测定条件。本研究采用美国Agilent 7900型ICP-MS进行测定，选取锡同位素^{118}Sn，以Rh为内标，使用HMI-碰撞池模式（He为碰撞气）以降低干扰。仪器主要参数如下：RF功率1 550 W；冷却气、辅助气、雾化气流速分别为15 L/min、1.0 L/min、1.0 L/min；扫描模式为跳峰，扫描100次，采样深度8 mm；采用Pt采样锥/截取锥；全程通过在线加入Rh内标进行信号校正。

2 结果与讨论

2.1 方法检出限

不称取样品，按照相同方法制备7个空白样进行测定。根据HJ 168—2010计算方法检出限和测定下限，三种前处理方法对应的检出限结果见表2。结果显示，采用方法一和方法二对应的检出限均为0.4 mg/kg，性能接近；方法三超级微波消解法的检出限最低，为0.2 mg/kg，说明其灵敏度最高，且背景干扰较小，更适合用于自然环境土壤锡含量监测评价或背景值调查。这可能是由于该方法的密闭性更好、试剂用量更少，相应污染和损失风险也更低[4]。

表2 不同消解体系检出限与测定下限（n=7，mg/kg）

消解方法	平均值	标准偏差	检出限	测定下限
方法一	1.04	0.099	0.4	1.6
方法二	1.03	0.117	0.4	1.6
方法三	0.26	0.036	0.2	0.8

2.2 方法正确度与精密度

1.标准物质分析。采用三种前处理方式对多种土壤标准物质进行前处理，每种标准物质处理6份平行样，测定结果见表3。三种前处理方法均表现出良好的准确度与精密度，其中方法三（超级微波消解法）效果最佳；测定结果均符合HJ 1315—2023中相对误差应在±25%以内的要求，同时也符合GB/T 44343—2024质控样测定值与认定值相差不超过两倍不确定度的要求[5]。

2.加标回收实验。本实验选用经济实用的前处理方法一验证实际样品的加标回收效果。实验设置低、中、高3个加标浓度（2.0 mg/kg、10.0 mg/kg和50.0 mg/kg），每个浓度平行测定6次，结果如下：2.0 mg/kg加标水平回收率为112%～129%（均值118%，RSD 1.3%）；10.0 mg/kg水平下回收率为104%～109%（均值107%，RSD 0.8%）；50.0 mg/kg水平下回收率为106%～110%（均值108%，RSD 1.4%）。所有加标水平的平均回收率在107%～118%之间，且各水平下6次重复测定的RSD均低于1.5%。结果表明，该方法准确度与精密度良好，满

足测定锡含量的质控要求。

表3 不同消解体系的标准物质测定结果

消解方法	标准物质	测定均值（mg/kg）	标准值（mg/kg）	相对误差（%）	相对标准偏差（%）
方法一	GSS-5	17.1	18 ± 3	−5.2	2.3
	GSD-16	12.8	12.4 ± 2	3.5	3.6
	GSD-29	7.01	7.2 ± 0.4	3.7	−2.7
方法二	GSS-15	2.03	2.5 ± 0.4	−18.6	3.0
	GSS-26	3.09	2.8 ± 0.2	10.2	3.9
	GSD-23	6.40	6.7 ± 0.6	−4.5	2.4
方法三	GSS-18	2.54	2.4 ± 0.4	5.8	2.7
	GSS-25	2.98	2.9 ± 0.4	2.8	4.0
	GSD-20	1.84	1.9 ± 0.4	−3.2	6.5

3 结束语

本文对比研究了不同的前处理方法，基于ICP-MS方法测定土壤和沉积物中锡的方法适用性。结果表明：三种前处理方法对应的检出限为0.4 mg/kg、0.4 mg/kg和0.2 mg/kg，其中以超级微波消解法的检出限0.2 mg/kg为最低。从标准样品相对误差、相对标准偏差、加标回收率3个方面的测试结果来看，本研究的测定方法具有良好的精密度与准确度。使用ICP-MS方法可以有效地测定土壤中锡元素的准确数值，方法检出限满足痕量分析要求，可以填补生态环保领域土壤锡元素含量测定标准方法的空白。

参考文献

[1]王勇,唐坤,王小勇,等.电感耦合等离子体质谱仪测试土壤中的锡[J].广东化工,2023,50(16):178-181.

[2]中华人民共和国生态环境部.土壤和沉积物19种金属元素总量的测定电感耦合等离子体质谱法:HJ 1315—2023[S].北京:中国环境出版集团,2023.

[3]兰冠宇,李鹰,俞晓峰,等.超级微波消解–电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中13种元素[J].中国无机分析化学,2021,11(5):1-8.

[4]庄景宏.优化超级微波消解前处理方法测定土壤和沉积物中14种重金属[J].海峡科学,2024(8):77-82.

[5]全国土壤质量标准化技术委员会.土壤质量土壤中22种元素的测定酸溶–电感耦合等离子体质谱法:GB/T 44343—2024[S].北京:中国标准出版社,2024.

（本文编辑 杜宇琪）

