方法研究
Methodology

建立浓盐酸超声提取-原子荧光光谱法测定大气 $PM_{2.5}$ 中锡及其化合物水平

王丽雅[1,2]，袁金华[2]，孔璐[1]

1. 东南大学公共卫生学院，江苏 南京 210009
2. 南京市疾病预防控制中心，江苏 南京 210009

DOI 10.11836/JEOM21372

摘要：

[背景] 锡及其化合物会对人体的呼吸系统、神经系统造成严重危害，但目前对于大气 $PM_{2.5}$ 中的锡尚缺乏相应的国家标准检测方法。

[目的] 建立浓盐酸超声浸提-原子荧光光谱法测定大气 $PM_{2.5}$ 中的锡及其化合物水平的方法。

[方法] 恒速抽取定量体积空气通过具有一定切割特性的采样器，使大气 $PM_{2.5}$ 被截留在石英滤膜上。通过选择浸提溶剂，比较浸提温度和时间，调整样品待测液酸度，优化样品的前处理过程，建立测定 $PM_{2.5}$ 中锡及其化合物的原子荧光方法，得到线性、检出限、定量下限等性能指标。采用空白石英滤膜加标回收试验评价方法的准确度和精密度，采用城市颗粒物标准样品加标回收进行干扰试验。将本实验建立的方法和《空气污染（雾霾）对人群健康影响监测与防护手册（2020）》（简称《手册》）的方法应用于实际样品的检测并比较结果。

[结果] 采用浓盐酸作为浸提溶剂，浸提时反应温度越高，反应时间越长，则回收率越高，因此选择 70 ℃ 水浴超声浸提 3 h。本法锡检测范围为 5.00~50.00 $\mu g \cdot L^{-1}$，线性相关系数≥0.999，检出限为 0.27 $\mu g \cdot L^{-1}$；定量检出下限为 0.90 $\mu g \cdot L^{-1}$（按采样体积 144 m^3 计算，样品最低检出量为 1.25 $ng \cdot m^{-3}$）。本法空白滤膜加标回收率 94.1%~97.5%，相对标准偏差≤3.2%；城市颗粒物样品加标回收率 93.5%~103.0%，相对标准偏差≤2.1%，即 $PM_{2.5}$ 共存成分均不影响锡的测定。选取 $PM_{2.5}$ 监测的 10 份石英滤膜样品，本方法（浓盐酸浸提）的锡测定结果高于《手册》的方法（硝酸浸提），其差值的均数加减标准差为（3.61±0.54）$ng \cdot m^{-3}$（t=21.303，P<0.05）。

[结论] 采用浓盐酸超声浸提-原子荧光光谱法测定 $PM_{2.5}$ 石英滤膜中的锡及其化合物，方法操作简单，精密度高，适用于实验室大批量 $PM_{2.5}$ 样品中锡及其化合物的测定。

关键词：细颗粒物；石英滤膜；锡及其化合物；浓盐酸浸提；原子荧光光谱法

Determination of tin and its compounds in ambient $PM_{2.5}$ by atomic fluorescence spectrometry after ultrasonic extraction with concentrated hydrochloric acid

WANG Liya[1,2], YUAN Jinhua[2], KONG Lu[1] (1. School of Public Health, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210009, China; 2. Nanjing Center for Disease Control and Prevention, Nanjing, Jiangsu 210009, China)

Abstract:

[Background] Tin and its compounds can cause serious harm to human respiratory system and nervous system, but there is no corresponding national standard method for the determination of tin in $PM_{2.5}$.

[Objective] To establish a method for the determination of tin and its compounds in $PM_{2.5}$ by atomic fluorescence spectrometry (AFS) after ultrasonic extraction with concentrated hydrochloric acid.

[Methods] We extracted a fixed volume of air at a constant speed through a sampler with preset cutting characteristics to trap $PM_{2.5}$ in the ambient air on quartz filter membranes. By selecting extraction solvent, comparing extraction temperature and time, and adjusting the acidity of solution to be measured, the sample pretreatment process was optimized, and a method for the determination of tin and its compounds in $PM_{2.5}$ by AFS was proposed, and its performance indexes such as linearity, detection limit, and lower limit of quantification were obtained. The accuracy and precision of the method were evaluated by the standard addition recovery test with blank quartz filter membranes, and the interference test was carried out by adding

基金项目
南京市医学重点科技发展项目（ZKX21053）

作者简介
王丽雅（1991—），女，学士，主管技师；
E-mail：liya_wong@163.com

通信作者
孔璐，E-mail：konglu_yaoyu@126.com

伦理审批 不需要
利益冲突 无申报
收稿日期 2021-08-15
录用日期 2022-02-10

文章编号 2095-9982(2022)04-0453-06
中图分类号 R12
文献标志码 A

▸**引用**
王丽雅，袁金华，孔璐. 建立浓盐酸超声提取-原子荧光光谱法测定大气 $PM_{2.5}$ 中锡及其化合物水平 [J]. 环境与职业医学，2022，39（4）：453-458.

▸**本文链接**
www.jeom.org/article/cn/10.11836/JEOM21372

Funding
This study was funded.

Correspondence to
KONG Lu, E-mail: konglu_yaoyu@126.com

Ethics approval Not required
Competing interests None declared
Received 2021-08-15
Accepted 2022-02-10

▸ **To cite**
WANG Liya, YUAN Jinhua, KONG Lu. Determination of tin and its compounds in ambient $PM_{2.5}$ by atomic fluorescence spectrometry after ultrasonic extraction with concentrated hydrochloric acid[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2022, 39(4): 453-458.

▸ **Link to this article**
www.jeom.org/article/en/10.11836/JEOM21372

standard urban particulate samples. The proposed method and the method recommended by the "Handbook on Monitoring and Protection of Air Pollution (Haze) Effects on Population Health (2020)" (the Handbook) were applied to actual samples, and the results were compared.

[Results] This experiment used concentrated hydrochloric acid as the extraction solvent. The higher the reaction temperature and the longer the reaction time, the higher the recovery rate. Therefore, 70 ℃ water bath ultrasonic extraction for 3 h was selected. In terms of the proposed method, the linear range of detection was from 5.00 μg·L^{-1} to 50.00 μg·L^{-1}, with a correlation coefficient ⩾0.999 and a detection limit of 0.27 μg·L^{-1}. When the quantitative detection of the lower limit was 0.90 μg·L^{-1}, and the sampling volume was 144 m^3, the limit of quantification was 1.25 ng·m^{-3}. The recovery rate of standard addition of blank quartz filter membranes was 94.1%-97.5%, with a relative standard deviation ⩽3.2%; the recovery rate of standard addition of standard urban particulate matter samples was 93.5%-103.0%, and the relative standard deviation was ⩽2.1%, indicating that coexisting components in $PM_{2.5}$ samples would not affect the determination of tin. For the 10 quartz filter membrane samples of $PM_{2.5}$ monitoring, the results of tin by the established method (extraction with concentrated hydrochloric acid) were higher than those of the Handbook recommended method (extraction with nitric acid), and the difference is (3.61±0.54) ng·m^{-3}(t=21.303, P < 0.05).

[Conclusion] The established method for the determination of tin and its compounds in $PM_{2.5}$ by AFS after ultrasonic extraction with concentrated hydrochloric acid is simple, accurate, and suitable for laboratory determination of tin and its compounds in large quantities of $PM_{2.5}$ samples.

Keywords: fine particulate; quartz filter membrane; tin and its compounds; concentrated hydrochloric acid extraction; atomic fluorescence spectrometry

锡元素在地壳中分布较广，丰度约为 0.000 2%[1]。锡及其化合物会对呼吸道产生机械性刺激，吸入的锡主要存在于肺，慢性吸入含锡的烟尘可导致锡肺[2]，还会严重损害肝脏和神经系统。目前，空气中锡的测定研究主要集中在职业卫生工作场所[3–5]；姚科伟等[6]虽探讨了环境空气中锡的测定方法，但采集时间只有 15 min，载体为微孔滤膜，且并未涉及空气微尘粒子的粒径选择。《空气污染（雾霾）对人群健康影响监测与防护手册（2020）》[7]（简称《手册》）写道：采用具有一定切割特性的采样器，通过石英滤膜采集 24 h 环境空气中 $PM_{2.5}$，但测定的 12 种重金属中并不包括锡。目前尚没有相关国家标准方法。因此，建立检测环境空气 $PM_{2.5}$ 中锡的方法尤为重要。

目前报道常见测定锡的方法主要有火焰原子吸收光谱法[3–4]、原子荧光光谱法[5–6]、电感耦合等离子体发射光谱法[8]、电感耦合等离子体质谱法[9]等。其中，火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法在测定锡元素时检出限高，灵敏度低，不适用于 $PM_{2.5}$ 中痕量锡的测定；电感耦合等离子体质谱法虽然具有较高的灵敏度和准确度，但其仪器昂贵，推广难度大；而原子荧光光谱法灵敏度高，易于普及，适合测定环境空气 $PM_{2.5}$ 中的痕量锡。

采用《手册》中的方法（取适量采样滤膜，加入体积分数为 5%的硝酸溶液 10 mL，70 ℃ 水浴超声浸提 3 h，经离心过滤后待测）在监测空气有害因素的同时进行锡的测定，得到结果一直较低，回收率偏低，分析认为 5%硝酸对锡的提取效率偏低。本研究改用浓盐酸（体积分数 37%）提取，再稀释成适宜的酸度进样，优化提取条件，旨在建立浓盐酸超声提取-原子荧光光谱法测定 $PM_{2.5}$ 石英滤膜中锡及其化合物的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

原子荧光光度计（BAF-4000 型，中国北京宝德仪器有限公司），锡特种空心阴极灯（中国北京有色金属研究总院），超声波清洗器（KQ-500VDE 型，中国昆山市超声仪器有限公司），滤膜八分切割器（BLQF-90-8.5 型，中国天津伯乐科技有限公司），十万分之一天平（XS-105DU 型）、附除静电器（X-200型）（瑞士梅特勒），陶瓷剪刀、亲水 PTEF 针式滤器（孔径 0.45 μm，中国上海安谱实验科技股份有限公司），移液枪（ACURA835 型，0.5~5.0 mL，瑞士 SCCOREX），智能中流量悬浮微粒采样器（TH-150C 型）、中流量校准器（THM-150 型）（中国武汉天虹仪表有限责任公司），数字温湿度计（Testo625 型，德国德图仪器），自制超纯水一体化系统（Q-pod 型，美国密里博）。

1.2 试剂与耗料

锡标准溶液（1 000 mg·L^{-1}；中国有色金属与电子材料分析测试中心，编号 GSB 04-1753-2004），城市颗粒物标准参考物质（The National Institute of Standards and Technology，NIST；编号 1648a），纯锡标准物质（纯度 99.99%，中国济南众标科技有限公司，编号 ZBJ004），盐酸（37%，德国默克，优级纯），预还原剂溶液 [硫脲（50 g·L^{-1}，分析纯）+抗坏血酸（50 g·L^{-1}，分析纯）+*L*-半胱

氨酸溶液(0.5 g·L^{-1},分析纯)]、硼氢化钾(20 g·L^{-1},分析纯)溶液 [介质为氢氧化钠(5 g·L^{-1},优级纯)]、注射器(10 mL 一次性使用无菌注射器)、直径 90 mm 石英滤膜(英国 Whatman),15 mL 塑料离心管(美国 Corning),纯氩钢瓶气(氩气纯度≥99.99%)。(氩气纯度≥99.99%)。

1.3 样品采集与保存

采样过程按照《手册》中颗粒物采样的要求执行。采样器具有一定捕集效率和切割特性 [d_{a50}(捕集效率为 50%时对应的空气动力学当量直径)=(2.5±0.2) μm]。采样器抽取定量体积空气,并使之恒速通过切割器,空气中 $PM_{2.5}$ 被截留在 90 mm 石英滤膜上;得到的滤膜样品对折后放置在滤膜盒中,室温保存。

1.4 样品前处理

前期实验发现:在加热条件下,纯锡能够完全溶解于浓盐酸,但在热浓硝酸中生成白色沉淀,沉淀蒸干后得到的氧化物等在浓盐酸加热条件下能够完全溶解,但与 5%硝酸共热 3 h 仍呈白色絮状沉淀。鉴于浓盐酸对锡单质、锡氧化物和锡盐均有较好的溶解性,因此本研究选择浓盐酸作为浸提溶剂。理论上浓盐酸量越多,浸提应该越彻底;但原子荧光仪测锡时对样品待测液酸度要求严格,浸提时加入的浓盐酸越多,定容后需稀释的倍数越大,必然会影响方法的灵敏度和准确性;而且 $PM_{2.5}$ 中锡浓度普遍较低,过度稀释无法得到真实结果。

本研究使用滤膜切分器准确切取 1/8 石英滤膜(直径 90 mm),用镊子将滤膜向内折叠并置于 15 mL 离心管底,准确加入 1 mL 浓盐酸(体积分数 37%)完全浸没滤膜,拧紧离心管盖,于通风橱内 70 ℃ 水浴超声浸提 3 h 后,取出放至室温,纯水定容至 10 mL。用 0.45 μm 针式滤器过滤后,取 4.00 mL 滤液至 15 mL 离心管,加入 0.5 mL 预还原剂,纯水定容至 10 mL,放置 30 min 后待测。同时制备空白样品。

1.5 浸提时间和温度优化实验

取 48 份 1/8 空白石英滤膜分为 12 组,每组 4 份(其中 1 份为空白,另外 3 份加标放置过夜,加标浓度为 20 μg·L^{-1})。本研究采用 3×4 析因试验设计优化浸提时间和温度,将 12 组样品分别按照时间(0.5、1、2、3 h)和温度(25、50、70 ℃)进行处理,每个条件重复 3 次独立实验。

1.6 待测液酸度选择

取 48 份 1/8 空白石英滤膜分为 6 组,每组 8 份(其中 2 份为样品空白,6 份为加标样品)。每组样品分别按表 1 加标量进行加标,放置过夜并加入 1 mL 浓盐酸按上述条件浸提后,组别 1 加入预还原剂用纯水直接定容成 10%(体积分数)盐酸待测液;组别 2~6 先用纯水定容至 10 mL,再分别从中取 5.00、4.00、3.00、2.00 和 1.00 mL,加预还原剂后定容至 10 mL,得到盐酸体积分数分别为 5%、4%、3%、2%和 1%的待测液。处理后每组待测液中锡的质量浓度均为 30 μg·L^{-1}。

表 1 样品待测液酸度选择的方法设计

Table 1 Design of method for selecting acidity of sample solution

组别	加标质量浓度/(μg·L^{-1})	稀释倍数	待测液锡质量浓度/(μg·L^{-1})	待测液盐酸体积分数/%
1	30	1	30	10
2	60	2	30	5
3	75	2.5	30	4
4	100	10/3	30	3
5	150	5	30	2
6	300	10	30	1

1.7 原子荧光仪器条件的选择

光电倍增管负高压:260 V;灯电流:20 mA;载气流量:350 mL·min^{-1};屏蔽气流量:700 mL·min^{-1};原子化器高度:8 mm;读数时间:20 s;延时时间:3 s。

1.7.1 载流浓度的选择 实验比较了体积分数为 1%~5%盐酸作载流时的荧光强度。结果表明,在盐酸体积分数为 1%时,标准曲线不呈线性;从盐酸体积分数为 2%开始,标准曲线线性良好,且随着盐酸浓度的升高,荧光强度不断升高,在盐酸体积分数为 3%时荧光强度达到最高;但随着盐酸浓度的进一步升高,荧光强度反而略有下降。因此,本实验选择 3%盐酸浓度作为载流。

1.7.2 硼氢化钾浓度的选择 实验比较了 10、15、20、25 和 30 g·L^{-1} 的硼氢化钾对荧光强度的影响。结果表明,硼氢化钾为 20 g·L^{-1} 时荧光强度最高,比 15 g·L^{-1} 时增强约 1 倍;但随着浓度的继续增加,荧光强度反而降低。因此,本实验选择 20 g·L^{-1} 硼氢化钾。

1.7.3 仪器参数的选择 测定时,原子荧光负高压和灯电流越高,方法灵敏度越高,但也会产生较大的空白噪声,同时减少仪器使用寿命。实验采用仪器推荐条件:负高压 260 V,灯电流 20 mA,延迟时间 3 s,读数时间 20 s。在此条件下,可得到完整的荧光光谱峰形,满足实验要求。

1.8 绘制标准曲线

以新制 3%(体积分数)盐酸溶液为稀释液。准确吸取 1 000 mg·L^{-1} 锡标准溶液 10.00 mL 稀释至 100 mL 容量瓶,再按此法逐级稀释,最终得 1.00 mg·L^{-1} 锡标

准应用液。准确吸取 5.00 mL 锡标准应用液于 100 mL 容量瓶，加入 5 mL 预还原剂溶液，稀释液定容至刻度，混匀，得 50.0 μg·L^{-1} 的标准溶液；同时配制标准空白。标准曲线采用仪器自动稀释，标准系列质量浓度为 5.00、10.0、20.0、40.0、50.0 μg·L^{-1}。参照仪器工作条件，将原子荧光光度计调节至最佳工作状态，仪器自动扣除空白后绘制标准曲线，并进行线性回归。

1.9 加标回收与精密度试验

取 24 份 1/8 空白石英滤膜分为 4 组，每组 6 份样品，其中 1 组作为空白，另外 3 组分别加入锡标准溶液并放置过夜，制成高（40.0 μg·L^{-1}）、中（20.0 μg·L^{-1}）、低（10.0 μg·L^{-1}）3 种浓度加标样。按“1.4”同法处理并同时测定空白滤膜和加标滤膜。

1.10 干扰试验

为考察 $PM_{2.5}$ 共存成分对锡测定的影响，本研究测试了美国 NIST 城市颗粒物标准样品对锡标准溶液测定结果的干扰。称取该标准样品（1 648 a）24 份各 10.0 mg，其中 6 份做样品本底，其余 18 份制成低（0.50 μg）、中（1.00 μg）、高（2.00 μg）3 个水平加标样并放置过夜，每个水平取 6 个平行，按“1.4”进行前处理后上机测定，同时测定样品本底。

1.11 $PM_{2.5}$ 应用与比较试验

选取本实验室 2021 年最新大气 $PM_{2.5}$ 雾霾监测的 10 份石英滤膜样品，分别按照按本实验方法及《手册》方法进行测定和比较。

1.12 样品测定结果计算

同时测定标准溶液系列与待测样品溶液，仪器软件自动分析计算并直接给出样品测定浓度。按公式计算 $PM_{2.5}$ 滤膜中锡含量：$\rho_r = \frac{(\rho_1 - \rho_0)\ V_1}{V_r} \times 8$。式中：$\rho_r$ 为颗粒物中锡的质量浓度（ng·m^{-3}），ρ_1为样品溶液中锡的质量浓度（μg·L^{-1}），ρ_0为现场空白溶液中锡的质量浓度（μg·L^{-1}），V_1 为被测样品溶液的体积（mL），V_r 为标准采样体积（m^3）。

1.13 统计学分析

计量数据以$\bar{x} \pm s$表示，组间比较采用配对 t 检验。采用 SPSS 23.0 对数据进行分析，检验水准 α=0.05。

2 结果

2.1 浸提时间和温度

反应温度、反应时间对回收率的影响差异均有统计学意义（$P<0.05$），但二者无交互作用（$P>0.05$）。从表 2 结果可看出反应温度越高、反应时间越长，则回收率越高。因此本实验选择 70 ℃、3 h 作为浸提条件。

表 2 反应温度和反应时间对回收率的影响（$\bar{x} \pm s$）

Table 2 Effects of reaction temperature and reaction time on recovery（$\bar{x} \pm s$）

单位（Unit）：%

反应温度/℃	反应时间/h			
	0.5	1	2	3
25	88.5±0.87	86.7±1.15	86.8±1.61	91.3±1.04
50	92.2±1.61	92.8±1.76	93.3±2.89	93.5±1.80
70	92.7±3.25	95.0±1.73	96.2±3.55	99.0±2.78

2.2 待测液酸度

结果如图 1 所示：待测液盐酸体积分数为 10%时，回收率仅有 38.4%；待测液盐酸体积分数为 5%时，回收率升高至 76.3%；当待测液盐酸体积分数为 4%~2%时，回收率在 98.7%~103.7%之间；而待测液盐酸体积分数降低为 1%时，回收率下降至 85.6%。因此，为获得满意的结果并尽可能减少稀释倍数并提高方法灵敏度，本实验将样品待测液中的盐酸体积分数控制在 4%进行测定。

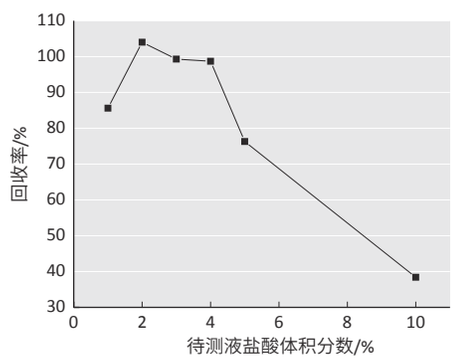

图 1 待测液酸度对回收率的影响

Figure 1 Effect of acidity of solution on recovery

2.3 检出限与标准曲线

取空白石英滤膜处理得 11 个样品空白溶液，按仪器条件进行测定，仪器分析软件自动给出检出限为 0.27 μg·L^{-1}（标准偏差的 3 倍），计算得该方法定量检出下限为 0.90 μg·L^{-1}（10 倍标准偏差）；按照被测溶液体积 25 mL，采样体积 144 m^3（采样时间 24 h，采样流量 100 L·min^{-1}）时样品的最低检出量为 1.25 ng·m^{-3}。在上述仪器工作条件下，仪器自动绘制的标准曲线范围为 5.00~50.0 μg·L^{-1}，曲线方程 f=18.984C+0.638，其中 f 代表荧光强度，C 代表浓度，相关系数 r 为 0.999 8（≥0.999 0），满足检测要求。

2.4 加标回收率与精密度

空白石英滤膜中锡本底质量浓度低于检出限（<0.27 μg·L^{-1}），三种加标质量浓度条件下的加标回收

率为 94.1%~97.5%，且相对标准偏差（relative standard deviation, RSD）≤3.2%。结果见表 3。

表 3 空白石英滤膜加标回收率及相对标准偏差

Table 3 Standard addition recovery and relative standard deviation of blank filter membranes

加标质量浓度/(μg·L^{-1})	测定值/(μg·L^{-1})	回收率/%	RSD/%
10.0	9.41	94.1	3.2
20.0	19.5	97.5	2.7
40.0	38.4	96.0	1.8

2.5 干扰试验结果

原子荧光测得样品处理液中锡本底质量浓度均值为 53.5 μg·L^{-1}，计算得锡在城市颗粒物样品中的本底平均值为 133.7 μg·kg^{-1}。加标样品测得值扣除本底后得回收值，对应加标值及回收率结果见表 4。按本方法，城市颗粒物标准样品加标回收率为 93.5%~103.0%，RSD≤2.1%，即 $PM_{2.5}$ 共存成分均不影响锡的测定。

表 4 城市颗粒物标准样品对锡测定的干扰实验结果

Table 4 Interference test results of standard urban particulate matter to the determination of tin

组别	加标值/μg	回收值/μg	回收率/%	RSD/%
锡-低	0.50	0.47	94.0	1.7
锡-中	1.00	1.03	103.0	1.7
锡-高	2.00	1.87	93.5	2.1

2.6 $PM_{2.5}$ 测定及结果比较

使用两种方法测定 $PM_{2.5}$ 实际样品，结果见表 5。将两组数据进行配对 t 检验，结果显示本实验方法的测定结果均高于《手册》方法，其差值的均数加减标准差为（3.61±0.54）ng·m^{-3}（t=21.303，P<0.05），说明浓盐酸浸提效果确实优于 5%硝酸浸提。

表 5 $PM_{2.5}$ 石英滤膜锡的测定结果比较

Table 5 Comparison of determination results of tin in $PM_{2.5}$

样品编号	采样体积/m^3	本实验方法(浓盐酸浸提)测定值/(ng·m^{-3})	《手册》方法(硝酸浸提)测定值/(ng·m^{-3})
1	138	5.86	2.72
2	138	6.61	3.06
3	137	7.71	3.70
4	138	6.26	2.51
5	138	3.74	0.97
6	138	4.61	1.54
7	138	6.26	2.06
8	132	7.88	3.61
9	132	7.82	3.70
10	132	5.72	2.48
$t(P)$	21.303 (**<0.05**)		

3 讨论

实验结果表明，采用 5%硝酸作为浸提溶剂测定锡会导致检测结果偏低。分析及查阅文献发现：锡单质与热的浓硝酸反应会生成 β-锡酸（$xSnO_2·yH_2O$）白色絮状沉淀；与稀硝酸反应会生成硝酸亚锡 [$Sn(NO_3)_2$][10]，而硝酸亚锡、硫酸亚锡 [$Sn(SO_4)_2$]、氯化锡（$SnCl_4$）、氯化亚锡（$SnCl_2$）、硝酸锡 [$Sn(NO_3)_4$] 等锡的无机化合物虽能够溶于硝酸，但其在消解过程中容易水解或氧化分解，形成 α-锡酸（$SnO_2·xH_2O$）、β-锡酸或 SnO_2 沉淀，α-锡酸陈化后会转化为 β-锡酸，这些沉淀无法被硝酸溶解[8]，从而造成检测结果的损失。

锡及其化合物主要包括锡单质、锡（氢）氧化物和锡盐等。锡单质在加热情况下，与浓硫酸和浓盐酸作用可生成可溶性的 $Sn(SO_4)_2$ 和 $SnCl_2$[10]；锡的氧化物可以溶于浓硫酸、苛性碱和热浓盐酸[8]；锡盐在消解过程中容易形成的 β-锡酸在热的浓盐酸中也有较好的溶解性[8]，同时鉴于浓硫酸的使用风险及其易与多种金属形成沉淀堵塞原子荧光仪管路，因此本实验选择浓盐酸作为浸提溶剂测定 $PM_{2.5}$ 中的锡及其化合物。

另外，本研究发现进入原子荧光仪的待测液酸度严重影响了锡检测结果。确保样品待测液中盐酸体积分数为 2%~4%时，可以获得满意的实验结果，酸度过高和过低时回收率都不够理想。用原子荧光测定锡元素时，因为锡形成氢化物的酸度范围比较窄，需严格控制消解定容后的样品酸度，当酸度过大或过小时，锡不能完全转化为氢化物，造成测定结果回收率偏低。

本研究采用浓盐酸加热超声浸提的方式能够有效避免锡及其无机化合物在前处理过程中因形成沉淀造成的结果损失，提高了方法的准确度，适用于 $PM_{2.5}$ 石英滤膜中的锡及其化合物的测定。该方法操作简便安全，精密度高，能满足实验室大批量处理样品的需求。

参考文献

[1] 陈波, 胡兰, 陈园园, 等. 地质样品中总锡测定方法的研究进展[J]. 理化检验-化学分册, 2017, 53(2): 236-241.
CHEN B, HU L, CHEN Y Y, et al. Recent progress of research on methods for determination of total tin in geological samples[J]. Phys Test Chem Anal Part B Chem Anal, 2017, 53(2): 236-241.

[2] 卡萨瑞特道尔. 毒理学: 毒物的基础科学[M]. 6版. 黄吉武, 周宗灿, 译. 北京: 人民卫生出版社, 2005: 746.
KLAASSEN C D. *Casarett&doull's* toxicology: the basic science of poisons[M]. 6 th ed. HUANG J W, ZHOU Z C, trans. Beijing: People's Medical Publishing House, 2005: 746.

[3] 姚浔平, 姚珊珊, 王立. 滤膜中锡测定方法的改进及不确定度评定[J]. 环境与职业医学, 2015, 32(4): 370-372,378.

YAO XP, YAO SS, WANG L. Improvement of determination method for tin content in filter membranes and uncertainty evaluation[J]. J Environ Occup Med, 2015, 32(4): 370-372,378.

[4] 覃利梅, 朱定姬, 李荣娟. 滤膜中锡测定方法的改进[J]. 理化检验-化学分册, 2015, 51(8): 1147-1148.
QIN LM, ZHU DJ, LI RJ. Improvement of determination method for tin content in filter membranes[J]. Phys Test Chem Anal Part B Chem Anal, 2015, 51(8): 1147-1148.

[5] 刘奋, 贠建培, 李双凤, 等. 工作场所空气中二氧化锡测定的碱熔消解-原子荧光光谱法[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2016, 34(2): 140-141.
LIU F, YUN JP, LI SF, et al. Determination of tin dioxide in workplace air by atomic fluorescence spectrometry after alkali fusion[J]. Chin J Ind Hyg Occup Dis, 2016, 34(2): 140-141.

[6] 姚科伟, 章佳文, 薄桂强, 等. 原子荧光光谱法测定环境空气中的锡及其化合物[J]. 浙江化工, 2014, 45(8): 46-48.
YAO KW, ZHANG JW, BO GQ, et al. Determination of tin and its compounds in environmental air by atomic fluorescent spectrometry[J]. Zhejiang Chem Ind, 2014, 45(8): 46-48.

[7] 空气污染(雾霾)对人群健康影响监测与防护手册(2020)[R]. 北京: 中国疾病预防控制中心环境所, 2020.
Manual on monitoring and protection of the impact of air pollution (smog) on human health[R]. Beijing: National Institute of Environmental Health, China CDC, 2020.

[8] 蔡展帆, 张佩霞, 章锦涵, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定食品中锡含量的方法研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(16): 5391-5397.
CAI ZF, ZHANG PX, ZHANG JH, et al. Research on determination of tin in food by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy with microwave digestion[J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(16): 5391-5397.

[9] 汤昌海, 朱若凯, 邱诗宝, 等. 尿中锡测定的电感耦合等离子体质谱法[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2017, 35(10): 782-784.
TANG CH, ZHU RK, QIU SB, et al. Determination of urinary tin by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chin J Ind Hyg Occup Dis, 2017, 35(10): 782-784.

[10] 北京师范大学无机化学教研室. 无机化学[M]. 4版. 北京: 高等教育出版社, 2003: 677-686.
Department of Inorganic Chemistry, Beijing Normal University. Inorganic chemistry[M]. 4 th ed. Beijing: Higher Education Press, 2003: 677-686.

(**英文编辑**: 汪源; **责任编辑**: 陈姣, 丁瑾瑜)

· 告知栏 ·

《环境与职业医学》被 Scopus、DOAJ 数据库同时收录

由上海市疾病预防控制中心主办的《环境与职业医学》杂志(*Journal of Environmental and Occupational Medicine, JEOM*)被国际数据库 Scopus 和 DOAJ 同时收录! 这是继本刊进入《世界期刊影响力指数报告》和 EBSCO 数据库后的又一重要进展。

《环境与职业医学》由上海市疾病预防控制中心主办,主要着眼于发表环境因素(自然、社会)、职业因素与人群健康的流行病学、毒理学内容的重要研究,以刊登中文文献为主(含英文摘要),月刊。所有被录用的稿件均经过同行专家评议。目前保持 CSCD(核心库)、北大核心、科技核心全收录。杂志主页: www.jeom.org。

作为中文期刊,《环境与职业医学》提供 700 字左右英文长摘要。被两大国际数据库 Scopus 和 DOAJ 同时收录,意味着本刊的期刊方针、声望、学术内容等获得了国际数据库的认可,促进了本刊国际化传播的力度,提高论文在国内外的被引频次,提高作者、期刊、工作单位在国内外的学术地位和知名度。

特别感谢支持《环境与职业医学》的各位专家、作者及读者,我们将不忘初心,砥砺前行!

Scopus(https://www.scopus.com/)数据库是由全球最大的出版社——爱思唯尔(Elsevier)推出的科研管理、学科规划数据库,是目前全球规模最大的文摘和引文数据库,具有严格的评审标准。期刊被 Scopus 数据库收录将有利于提升其国际知名度和影响力,打通与国际主流学术平台交流的通道,增强国际学术话语权。

DOAJ(https://doaj.org/about/)由瑞典隆德大学图书馆设立于 2003 年 5 月,收录经同行评审的开放存取期刊,涵盖了科学、技术、医学、社会科学、艺术和人文的所有领域。DOAJ 的使命是在全球范围内提高高质量、经同行评审的开放性学术研究期刊的知名度、可及性、声誉、使用率和影响力,不受学科、地理或语言的限制。

《环境与职业医学》编辑部

2022 年 4 月 25 日