

doi: 10.11720/wtyht.2019.1460

徐冰旭,邢夏,徐进力,等. 巯基葡聚糖分离富集—电感耦合等离子体质谱法测定水中的痕量锡[J]. 物探与化探, 2019, 43(4): 822–827. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2019.1460>

doi.org/10.11720/wtyht.2019.1460

Xu B X, Xing X, Xu J L, et al. The determination of trace tin in water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after separation and enrichment using mercapto containing dextran gel[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2019, 43(4): 822–827. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2019.1460>

# 巯基葡聚糖分离富集—电感耦合等离子体质谱法 测定水中的痕量锡

徐冰旭, 邢夏, 徐进力, 陈海杰, 张勤, 刘亚轩

(中国地质科学院 地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000)

**摘要:** 地球化学水样品中锡的含量普遍较低, 目前还没有标准检测方法。笔者采用巯基葡聚糖凝胶(SDG)对水样品进行分离富集, 利用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定了样品中的痕量锡。通过对 SDG 柱分离条件优化, 得到在过柱溶液酸度为 1%(v/v)的盐酸、离子强度(以 NaAc 浓度计)为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、洗脱液酸度为  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸、洗脱液体积为 30 mL 的条件下, 锡的分离效果最佳。将该方法应用于实际水样品分析中, 方法检出限为  $0.37 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 方法精密度(RSD%)在 10% 以内, 加标回收率为 90%~110%, 可以满足地球化学水样品中痕量锡的测定。

**关键词:** 锡; 巯基葡聚糖凝胶; 电感耦合等离子体质谱法; 水样品

**中图分类号:** O652, P632

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-8918(2019)04-0822-06



## 0 引言

锡广泛存在于土壤、植物和动物体内, 是人体必需的微量元素, 在人体内能促进蛋白质与核酸反应, 加速生长<sup>[1]</sup>, 但锡的摄入量过多可促使肝肾病变, 并引起中毒<sup>[2]</sup>。《生活饮用水卫生标准》中规定, 与饮用水接触的防护材料浸泡检验项目中锡的增加量应小于(等于)  $0.002 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[3]</sup>。锡与有机物结合生成的三丁基锡(TBT)和三苯基锡(TPhT)均是美国 EPA 公布的 67 种内分泌干扰物质之一<sup>[4]</sup>。因此, 建立灵敏准确测定水样品中痕量锡的方法非常必要。

目前测定溶液中锡的方法有石墨炉原子吸收法<sup>[5-6]</sup>、火焰原子吸收法<sup>[7]</sup>、分光光度法<sup>[8]</sup>、原子荧光光谱法<sup>[9]</sup>等。石墨炉原子吸收法在灰化过程中易形成双原子分子 SnO、SnCl 的逸散气体而降低原

子化效率<sup>[10]</sup>; 火焰原子吸收法对火焰要求较高, 通常采用氧化亚氮—乙炔火焰和空气—乙炔火焰, 前者火焰温度较高, 会产生强电离, 需加入易电离的元素, 该火焰操作麻烦, 需要来回转换<sup>[11]</sup>, 而后者灵敏度较低, 难以满足测定需求<sup>[12]</sup>; 分光光度法主要用于常量分析, 需多种有机试剂, 操作繁琐, 很难达到痕量测定的要求<sup>[13]</sup>; 原子荧光光谱法中锡形成氢化物的酸度范围狭窄, 难以精确控制<sup>[14]</sup>。常用于测定锡的发射光谱法存在谱线干扰和基体干扰, 一般仅应用于固体样品分析<sup>[15]</sup>。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)在锡的测定中也有应用, 但存在严重的质谱干扰, 且 ICP-MS 对溶液中溶解性固体总量(TDS)要求较高。巯基葡聚糖凝胶(SDG)作为一种良好的吸附剂<sup>[16-18]</sup>, 通过控制原溶液和洗脱液酸度来吸附和洗脱不同的金属离子, 从而达到分离富集待测目标物的目的。笔者通过 SDG 柱对锡吸附、洗脱特性的研究, 得到最佳

收稿日期: 2018-12-13; 修回日期: 2019-03-01

基金项目: 中国地质科学院物化探研究所基本科研业务费(AS2015J05)

作者简介: 徐冰旭(1991-), 男, 硕士研究生。Email: 994814561@qq.com

通讯作者: 刘亚轩(1978-), 男, 博士, 教授级高级工程师, 从事分析测试和标准物质研究工作。Email: liuyaxuan@igge.cn

分离条件, 可将大部分盐分和干扰离子去除, 与 ICP-MS 联用可准确测定实际水样品中的痕量锡。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要仪器和设备

X-SERIES II 等离子体质谱仪(Thermo Fisher), 工作参数见表 1; XGY-2020A 型原子荧光光谱仪(物化探研究所开元公司); 抽滤装置。

#### 1.2 试剂

盐酸(1+1); 盐酸(1+3);  $\text{HNO}_3$ (1+3); 氢氧化钠溶液( $25\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ); 醋酸钠溶液( $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ); 四氢

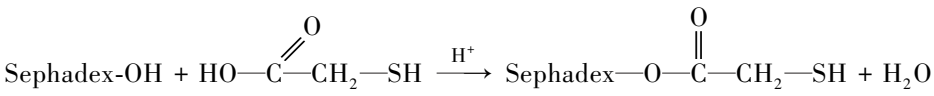
呋喃; 巯基乙酸; 葡聚糖凝胶: Sephadex-G25(北京索莱宝科技有限公司); 酚酞指示剂: 将 0.1 g 酚酞溶于 100 mL 的乙醇中; 锡标准储备液(钢铁研究院, 浓度:  $500\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ); 锡标准溶液:  $5\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (由标准储备液逐级稀释)。

#### 1.3 SDG 及分离柱的制备

SDG 的制备: 在具塞锥形瓶中, 加入巯基乙酸 10 mL、四氢呋喃 10 mL 和浓硫酸 1 滴, 混匀后再加入葡聚糖凝胶 10 g 于 40 ℃ 恒温反应二昼夜(化学反应方程式如下), 取出冷却至室温后抽滤, 用去离子水洗涤至中性, 再用少量乙醇洗涤脱水, 放入烘箱中 35 ℃ 下干燥, 备用。

表 1 ICP-MS 工作参数  
Table 1 Operating parameters of ICP-MS

参数	射频功率 /W	雾化气流量 /( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	辅助气流量 /( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	冷却气流量 /( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	扫描方式	扫描次数 /次	停留时间 /ms	采样深度 /step
设定值	1400	0.86	0.7	14	跳峰扫描	60	10	200



分离柱的制备: 取长 150 mm、内径 8 mm 的玻璃管, 前端拉成内径为 2 mm 的尖头, 并加上一活塞, 控制流速, 塞一小块脱脂棉, 将 SDG 以湿法(用去离子水浸泡 24 h 以上, 使葡聚糖凝胶充分溶胀)装入, 柱高约为 30 mm。

#### 1.4 实验方法

向 50 mL 的容量瓶中加入  $5\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的锡标准溶液 2 mL(含锡 10 000 ng), 用 HCl(1+1)调节酸度,  $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaAc 溶液调节离子强度, 最后定容至 50 mL, 摇匀。过 SDG 柱, 接收滴下的溶液(过滤液), 再用一定浓度的盐酸溶液进行洗脱, 收集滴出的酸溶液(洗脱液)。把过滤液和洗脱液加热浓缩, 重新调节酸度, 定容后用 ICP-MS 测定锡的含量。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 过柱溶液的酸度

在溶液通过 SDG 柱的过程中,  $\text{Sn}^{4+}$  可与巯基结合, 在不同酸度下巯基与  $\text{Sn}^{4+}$  的结合能力不同<sup>[17]</sup>。用盐酸调节溶液酸度, 使溶液中的盐酸体积分数分别为 0%、0.5%、1%、2%、4%, 过 SDG 柱, 然后用  $4\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸 30 mL 进行洗脱, 测定结果见图 1。锡在 SDG 柱中的吸附质量随着盐酸浓度的改变而

发生显著变化, 在 1%(v/v) 的盐酸中吸附锡的质量最大, 说明在弱酸环境中巯基与  $\text{Sn}^{4+}$  的结合能力较强, 从而使  $\text{Sn}^{4+}$  吸附于 SDG 柱, 随着酸度的增大, 巯基和  $\text{Sn}^{4+}$  结合力逐渐减小, 大量  $\text{Sn}^{4+}$  被溶液带出 SDG 柱。故选择 1%(v/v) 的盐酸作为 SDG 柱吸附锡的最佳酸度。

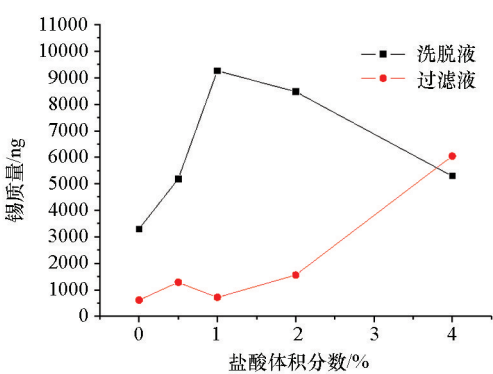


图 1 锡的吸附质量与酸度的关系  
Fig.1 The relationship between adsorption quality of tin and acidity

#### 2.2 过柱溶液的离子强度

NaAc 溶液通常用来调节溶液的离子强度, 同时可以起到一定的缓冲作用来控制酸碱平衡。固定盐酸的体积分数为 1%, 分别调节 NaAc 浓度为 0、0.02、0.04、0.1、0.2  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 过柱并用  $4\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的

盐酸 30 mL 洗脱,测定结果见图 2。随着 NaAc 浓度的增加,锡的吸附质量逐渐增加,当 NaAc 浓度达到  $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时吸附质量达到最高。因此,选择  $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaAc 溶液作为 SDG 柱吸附锡的最佳离子强度。

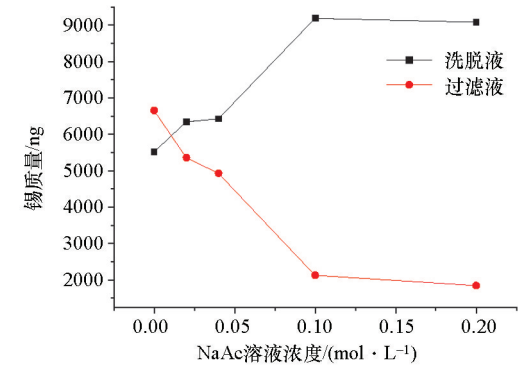


图 2 锡的吸附质量与离子强度的关系

Fig.2 The relationship between adsorption quality of tin and ionic strength

2.3 洗脱液的酸度

在盐酸体积分数为 1%, NaAc 浓度为  $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的条件下,将溶液过 SDG 柱分别用 1、2、3、4、6、8、10  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸 30 mL 进行洗脱,测定结果见图 3。随着 HCl 浓度的增加锡的洗脱质量逐渐增加,当 HCl 浓度达到  $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  后洗脱质量趋于平衡,原因同样是巯基和  $\text{Sn}^{4+}$  的结合力受酸度的影响,在超过一定浓度的盐酸中  $\text{Sn}^{4+}$  会脱离和巯基形成的硫醇盐而被洗脱液带出。若酸度持续增大会对 SDG 柱的结构造成破坏,影响凝胶的回收,所以选择  $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸作为洗脱液最为合适。

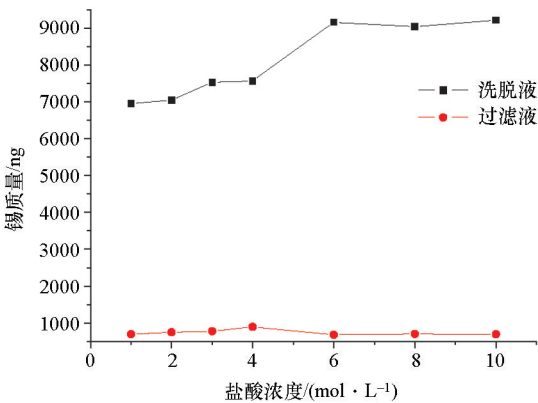


图 3 洗脱质量与洗脱液酸度的关系

Fig.3 The relationship between elution quality and acidity of eluent

2.4 洗脱液的体积

在 SDG 柱吸附性能最好的条件下分别用  $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸 5、10、20、30、40 mL 进行洗脱,测定结

果见图 4。随着洗脱液体积的增大,洗出锡的质量也逐渐增大,当体积达到 30 mL 后洗脱质量趋于平衡,说明用 30 mL 的洗脱液可以把与巯基结合的  $\text{Sn}^{4+}$  完全解脱。故选择 30 mL 的洗脱液作为最佳洗脱体积,该过程中,原溶液由 50 mL 变为 30 mL,起到了一定的浓缩作用。

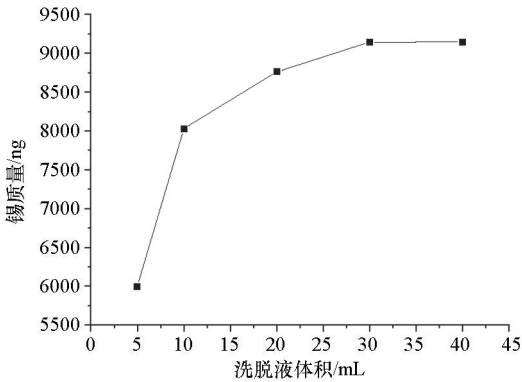


图 4 洗脱质量与洗脱液体积的关系

Fig.4 The relationship between elution quality and volume of eluent

2.5 实际水样品分析及方法参数

2.5.1 方法回收率

取 20 mL 实际水样品于 50 mL 容量瓶中,加入适量 NaOH 溶液调至碱性,以酚酞为指示剂,用 HCl (1+3) 进行中和,再加入 HCl (1+1) 1 mL 调至最佳酸度,NaAc 溶液 5 mL 使其浓度为  $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,定容,摇匀。以约  $2\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的流速通过 SDG 分离柱,并用  $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸溶液 30 mL 洗脱,收集洗脱液,并在电热板上加热浓缩至 5 mL 左右,冷却,加入 1.2 mL  $\text{HNO}_3$  (1+3) 再次调节酸度,转移至 10 mL 试管中,定容,摇匀,用 ICP-MS 进行测定,并与原子荧光光谱法 (AFS) 的测定结果对比,结果见表 2,两种方法测定结果相吻合。

2.5.2 方法精密度

另外选取 3 个不同浓度的水样,每个样品量取 6 份并按 2.5.1 小节所述方法进行测定,计算各样品测定结果的相对标准偏差 (RSD%),其相对标准偏差均在 10% 以内,结果见表 3,与 AFS 法相比 ICP-MS 法的精密度更好。

2.5.3 方法检出限

按照样品处理步骤,制取 12 份过程空白溶液分别进行测定,以 3 倍标准偏差作为方法检出限,结果见表 4。ICP-MS 的方法检出限为  $0.37\text{ ug} \cdot \text{L}^{-1}$ , AFS 的方法检出限为  $0.98\text{ ug} \cdot \text{L}^{-1}$ , ICP-MS 的方法检出限明显低于 AFS,因此选择 ICP-MS 测定水样品中的锡比较合适。

表 2 水样中锡的测定结果

Table 2 Determination of tin in water samples

样品	测定值 /( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	加标量 /( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	加标后测定值 /( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	回收量 /( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	回收率 /%	AFS 测定值 /( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
水样 1	1.06	2.0	2.89	1.84	91.78	1.11
水样 2	1.08	2.0	2.93	1.85	92.49	1.13
水样 3	0.95	2.0	3.05	2.10	105.12	0.93
水样 4	0.90	2.0	3.05	2.15	107.67	0.79
水样 5	1.36	2.0	3.47	2.11	105.69	1.25
水样 6	1.56	2.0	3.43	1.87	93.72	1.55
水样 7	0.68	2.0	2.56	1.88	94.19	0.73

表 3 方法精密度

Table 3 Precision of the method

ICP-MS			
样品	测定值 /( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	平均值 /( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	RSD/%
水样 8	2.65	2.28	10.00
	2.65		
	2.28		
	2.28		
	2.12		
2.12			
水样 9	5.23	4.70	8.24
	5.23		
	4.93		
	4.93		
	4.12		
4.12			
水样 10	6.93	7.10	7.53
	6.93		
	7.25		
	7.25		
	6.78		
6.78			
AFS			
样品	测定值 /( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	平均值 /( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	RSD/%
水样 8	2.05	2.24	14.83
	2.29		
	1.88		
	2.69		
	2.58		
1.98			
水样 9	4.39	4.90	11.21
	4.97		
	5.90		
	4.42		
	4.86		
4.84			
水样 10	6.95	7.19	10.91
	6.95		
	6.12		
	7.22		
	7.38		
8.52			

表 4 方法检出限

Table 4 Detection limit of the method

仪器	ICP-MS
测定值/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.53
	0.71
	0.86
	0.62
	0.58
	0.67
	0.74
	0.87
	0.89
	0.73
检出限/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.37
仪器	AFS
测定值/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.5110
	0.5580
	1.2780
	1.2575
	1.3530
	0.9700
	0.8910
	0.7330
	0.5250
	0.5815
检出限/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.98

3 结论

通过对 SDG 柱最佳过柱酸度、离子强度和洗脱液酸度及体积的研究,建立了巯基葡聚糖分离富集—电感耦合等离子体质谱测定锡的方法,方法检出限为 0.37  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,方法精密度(RSD %)在 10% 以内,对实际水样品进行加标回收,回收率在 90%~110%之间。所建立的 SDG 柱分离富集的方法能够将样品中的锡与大部分盐分和干扰离子进行有效分离,并且可以对溶液进行一定程度的浓缩,所得溶液



有效减少了 ICP-MS 的质谱干扰和基体效应,可准确测定实际水样品中的痕量锡。

## 参考文献 (References):

- [1] 杨月欣,王光亚.实用食物营养成分分析手册[M].北京:中国轻工业出版社,2002.  
Yang Y X, Wang G Y. Practical food nutrition analysis manual [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2002.
- [2] 钟彬扬. 氢化物发生原子荧光法测定生活饮用水中的痕量锑、锡[J]. 广东微量元素科学, 2015, 22(10): 11-14.  
Zhong B Y. Combined determination atomic fluorescence spectrometric was used to analyze trace Sb, Sn in drinking water by hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Guangdong Trace Elements Science, 2015, 22(10): 11-14.
- [3] GB5749—2006 生活饮用水卫生标准[S]. 2006.  
GB5749—2006 Standards for drinking water quality[S]. 2006.
- [4] 韩兆祥,王宝庆.改性膨润土对有机锡的吸附动力学研究[J]. 水利渔业, 2008, 28(2): 19-21.  
Han Z X, Wang B Q. The study of adsorption kinetics to organotin on modified bentonite[J]. Reservoir Fisheries, 2008, 28(2): 19-21.
- [5] Elsheimer H N, Fries T L. Determination of total tin in silicate rocks by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 1990, 239: 145-149.
- [6] Leao D J, Junior M M S, Brandao G C, et al. Simultaneous determination of cadmium, iron and tin in canned foods using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Talanta, 2016, 153: 45-50.
- [7] Gurkan R, Altunay N. Determination of total Sn in some canned beverages by FAAS after separation and preconcentration[J]. Food Chemistry, 2015, 177: 102-110.
- [8] Huang X R, Zhang W J, Han S H, et al. Determination of tin in canned foods by UV/visible spectrophotometric technique using mixed surfactants[J]. Talanta, 1997, 44: 817-822.
- [9] Jiang X J, Gan W E, Wan L Z, et al. Electrochemical hydride generation atomic fluorescence spectrometry for detection of tin in canned foods using polyaniline-modified lead cathode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 184: 331-336.
- [10] Campbell W C, Ottaway J M. Atom-formation processes in carbon-furnace atomizers used in atomic-absorption spectrometry[J]. Talanta, 1974, 21(8): 837-844.

- [11] Welsch E R, Chao T T. Determination of trace amounts of tin in geological materials by atomic absorption spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 1976, 82(2): 337-342.
- [12] 黄建兵,吴少尉,马艳芳,等.富氧空气—乙炔火焰原子吸收光谱法测定地质样品中的微量锡[J]. 分析实验室, 2003, 22(3): 23-25.  
Huang J B, Wu S W, Ma Y F, et al. Determination of trace tin in geological samples with oxygen enriched air-acetylene flame in atomic absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2003, 22(3): 23-25.
- [13] 罗宗铭,陈凯瑞,杨雪娇.锡(IV)—磺基水杨酸—溴邻苯三酚红—溴化十六烷基三甲基铵胶束混配络合物的显色反应[J]. 光谱实验室, 2001, 18(2): 155-158.  
Luo Z M, Chen K R, Yang X J. The colour reaction of micellar mixed ligand complex of tin (IV)-sulfosalicylic acid-bromopyrogallol red-cetyltrimethylammonium bromide[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2001, 18(2): 155-158.
- [14] Farias S, Rodriguez R E, Ledesma A, et al. Assessment of acid media effects on the determination of tin by hydride generation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Microchemical Journal, 2002, 73: 79.
- [15] 张雪梅,张勤.发射光谱法测定勘查地球化学样品中银硼锡钼铅[J]. 岩矿测试, 2006, 25(4): 323-326.  
Zhang X M, Zhang Q. Determination of silver, boron, tin, molybdenum and lead in geochemical exploration samples by emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2006, 25(4): 323-326.
- [16] 王起超,汪淑哲.巯基葡聚糖凝胶的制备及其对微量重金属离子吸附性能的研究[J]. 化学试剂, 1985, 7(3): 166-168.  
Wang Q C, Wang S Z. A study on the preparation of sulfhydryl dextran gel and its adsorbability for heavy metallic ions[J]. Chemical Reagents, 1985, 7(3): 166-168.
- [17] 王起超,汪淑哲.巯基葡聚糖凝胶的制备及其在分析化学中的应用[J]. 分析化学, 1986, 14(8): 584-587.  
Wang Q C, Wang S Z. Preparation of sulfhydryl dextran and its application in analytical chemistry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1986, 14(8): 584-587.
- [18] 李慧芝,张颖.巯基葡聚糖凝胶对钡、金、铜、镉离子吸附性能的研究[J]. 分析化学学报, 2005, 21(3): 337-338.  
Li H Z, Zhang Y. The study on the adsorption of metal ions of Pd (II), Au (III), In (III) and Ge (IV) on the sulfhydryl dextran gel[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 21(3): 337-338.

## The determination of trace tin in water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after separation and enrichment using mercapto containing dextran gel

XU Bing-Xu, XING Xia, XU Jin-Li, CHEN Hai-Jie, ZHANG Qin, LIU Ya-Xuan

(Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China)

**Abstract:** The content of tin in geochemical water samples is generally low, and there is no standard method which can be used cur-

rently. In this investigation, the trace tin in water samples was detected by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after separation and enrichment using mercapto containing dextran gel (SDG). The separation conditions of the SDG column were optimized. The separating effect of tin was the best when the acidity of the solution before filtering by the column was 1% (*v/v*) hydrochloric acid, the ion strength was 0.1mol/L counted by NaAc, the acidity of eluent was 6N hydrochloric acid and the volume of the eluent was 30 mL. When the proposed method was applied to analyzing actual water samples, the detection limit of tin was 0.37μg/L, the precision (RSD%) was less than 10%, and the recovery rate was in the range of 90%~110%, which could satisfy the determination requirement of trace tin in geochemical water samples.

**Key words:** tin; mercapto containing dextran gel; inductively coupled plasma mass spectrometry; water samples

( 本文编辑:蒋实)