原子荧光光度法测定天然水体中的 Sb(V)和 Sb(III)

万玉霞, 任景玲

(中国海洋大学 化学化工学院,山东 青岛 266100)

摘要:采用氢化物-原子荧光光度法(HG-AFS),测定天然水体中的总溶解态无机锑(Sb(V+III))和三价 锑(Sb(III))。选择的最佳仪器条件为:灯电流 60 mA,负高压-260 V,原子化器的温度 190 ℃和氩气的 载气流量 600 mL/min。Sb(V+III)在 1 mol/L HCl介质中进行测定,检出限为 0.024 µg/L,线性范围为 0~ 14 µg/L。对浓度 0.3 µg/L 和 0.03 µg/L 的样品分析精密度分别为 2.0% 和 1.9%(n=9),方法的回收率 93.7%~105%。Sb(III)是在柠檬酸和柠檬酸钠缓冲溶液中(pH 为 4.0~4.5),辅以 100 mL/min 的氢气进 行测定,测得检出限为 0.0013 µg/L,对浓度 0.04 µg/L 和 0.01 µg/L 的样品分析精密度分别为 3.8% 和 5.5%(n=9),方法的回收率 91.1%~104%。二者在不同介质中工作曲线的斜率变动范围均小于 5%。Sb(V) 的含量由总溶解态无机锑与三价锑的含量差减得到。

关键词: 原子荧光光度法; Sb(V); Sb(III); 天然水体 中图分类号: P734.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2011)04-0037-07

锑(Antimony)位于元素周期表中第五主族,在 地壳中含量约为 $5 \times 10^{-5} \%^{[1]}$, 世界土壤中锑的含量 范围为 0.2~10 mg/kg^[2]。对大西洋和太平洋的研究 结果表明、锑的浓度约为 1.15 nmol/L± 0.25 nmol/L^[3-4]。而在波罗的海和黑海中, 锑的浓度 约为 0.7 nmol/L^[5]和 1.2 nmol/L^[6]。锑能够以多种氧 化形态存在(-3, 0, 3, 5), 其中负三价锑在自然界中 极不稳定,在生物和环境样品中主要以3价和5价 形态存在。锑不是人体所必需的元素、它是环境中 微量但普遍存在的有毒元素、首次引起公众的注意 是在 20 世纪 90 年代^[7]。与其他元素一样、锑及毒 性取决于锑的氧化态,不同价态无机锑化合物的毒 性大小顺序为: Sb(0)>Sb(III)>Sb(V)^[8]。由于自然因 素和人类活动,如:矿山开发、金属的冶炼、含锑 燃料的燃烧等,使锑对环境的污染越来越严重,有 研究表明在冶炼厂周围表层土壤中锑的含量大于 160 mg/kg^[9]。

目前比较常用的锑的分析方法主要有氢化物发 生-原子吸收光谱法(HG-AAS)^[10]、氢化物发生原子荧 光光度法(HG-AFS)^[11]、电感耦合等离子体质谱联用 技术(HPLC-ICP-MS)^[12]和电感耦合等离子体原子发 射光谱法(ICP-AES)^[13]等,本文对氢化物原子荧光光 度法测定锑的实验条件进行了优化选择,测定无机 锑的不同存在形态。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

XGY-1011A 型原子荧光光度计, 地矿部物探化研究所工厂(河北廊坊)。

Sb(V)标准储备液:称取优级纯焦锑酸钾 (K₂H₂Sb₂O₇·4H₂O) 2.085 2 g 溶于 Milli-Q 水中,用 25%的HCl稀释至1L,得到1g/L的Sb()的标准储 备液,保存时间为1a。

使用液:移取 1.0 mL 的锑标准储备液(1 g/L)于 100 mL 容量瓶中, Milli-Q 水稀释至刻度,得到 10 mg/L 的使用液 ,再取 0.75 mL 此溶液于 100 mL 容 量瓶中, Milli-Q 水稀释至刻度,得到 75 μg/L 的使用 液 。使用液现用现配。

Sb()标准储备液:称取优级纯三氯化锑 (SbCl₃)1.8737g溶于Milli-Q水中,用25%的HCl稀 释至1L,得到1.0g/L的Sb()的标准储备液。

使用液:移取 0.3 mL 的锑标准储备液(1 g/L)于 100 mL 容量瓶中, Milli-Q 水稀释至刻度,得到

Marine Sciences / Vol. 35, No. 4 / 2011

收稿日期: 2010-02-09; 修回日期: 2010-05-20

基金项目:国家重点基础研究发展规划项目(2006CB400601);国家 自然科学青年基金项目(40606028)

作者简介:万玉霞(1983-),女,山东青岛人,硕士研究生,主要从事 海洋生物地球化学研究, E-mail: yuxiawan@yeah.net;任景玲,通信 作者,电话:13573866779, E-mail: renjingl@ouc.edu.cn

3 mg/L 的使用液 , 再取 0.5 mL 此溶液于 100 mL 容量瓶中, Milli-Q 水稀释至刻度, 得到 15 μg/L 的使 用液 。使用液现用现配。

KBH₄ 溶液(0.5%, 质量分数): 称取 15 g 固体 KBH₄ 溶于1000 mL已配好的1.5%的NaOH溶液中, 然后加入5g优级纯BaCl₂, 震荡, 放置2h后, 过滤, 滤液置于冰箱中保存, 可保存1周, 使用时稀释3倍 即可。

还原剂: 5%硫脲+3%抗坏血酸(Vc),称取5g硫 脲和3gVc分别加入到100mL已称好的Milli-Q水 中,摇匀,冷藏可保存1周。

缓冲溶液:分别配制 0.1 mol/L 的柠檬酸和柠檬酸钠溶液,配制 200 mL 缓冲试剂时,移取 120 mL 0.1 mol/L 的柠檬酸溶液和 80 mL 0.1 mol/L 的柠檬酸 钠溶液混匀,冷藏可保存 1 周。

1.2 Sb(V)标准系列的配制

取 60 mL 聚乙烯瓶 7 个,移取 24 mL Milli-Q 水, 加入 3 mL 重蒸过的 HCl,加入 Sb(V)标准溶液,使 锑标准溶液的浓度分别为 0、0.03、0.06、0.09、0.12、 0.15、0.18 μg/L,再加入 3 mL 的还原剂,摇匀,反应 90 min。

1.3 Sb(III)标准系列的配制

取 60 mL 聚乙烯瓶 7 个,移取 27 mL Milli-Q 水, 加入 3 mL 缓冲试剂,再加入 Sb(III)标准溶液,使锑 标准溶液的浓度分别为 0、0.01、0.02、0.03、0.04、 0.05、0.06 μg/L, 摇匀。

1.4 水样的测定

对于总无机锑浓度的测定,准确移取 24 mL 水 样于 60 mL 聚乙烯瓶中,然后加入 3 mL 重蒸过的盐 酸和 3 mL 还原剂,摇匀,使其充分反应,以制作标 准曲线相同的方法用原子荧光光度计进行测定。对 于 Sb()浓度的测定,准确移取 27 mL 水样于 60 mL 聚乙烯瓶中,然后加入 3 mL 缓冲溶液调至 pH 为 4.0~4.5,以制作标准曲线相同的方法用原子荧光光 度计进行测定。Sb(V)的含量通过差减法计算得到, 即 Sb(+)的含量减去 Sb(III)的含量。

2 结果与讨论

2.1 Sb(V+III)的分析方法

2.1.1 仪器条件的选择

2.1.1.1 灯电流的选择

随着灯电流的增加,荧光强度会增大(图 1)。信 噪比也随灯电流的增大而增大,在 60 mA 时信噪比 达到最大值,由于灯电流过高会影响到灯的使用寿 命,故本实验选择灯电流为 60 mA。

2.1.1.2 负高压的选择

在-200 ~-300 V 范围内,信号值随着负高压的 增大而增大(图 2),但在负高压为-280 V 以上时,仪 器的噪声过高,导致仪器无法调零,测量的精密度 也不好,故本实验选择负高压为-260 V。



图 1 灯电流的影响

Fig. 1 The effect of electric current on the intensity of fluorescence



图 2 负高压的影响

Fig. 2 The effect of voltage on the intensity of fluorescence

2.1.1.3 原子化器温度的选择

炉温对测定灵敏度、线性范围、消除记忆效应 都有较显著的影响。当炉温较高时,自吸现象比较明 显,随着炉温的升高,信号值先增大,后减小,在 190 ℃时信号值高且稳定(图 3)。因此,本实验选择 190 ℃为最佳炉温。

2.1.1.4 载气流量

信号值会随着载气流量的增大先增大后减小, 这是因为载气流量过小不能将生成的氢化物及时输 送到石英管产生火焰并原子化,载气流量过大时, 会稀释火焰中基态原子的浓度和缩短待测物质在火 焰中的时间,从而降低灵敏度,根据净信号值和信 噪比随着气流量的变化,最终选定气流量为 600 mL/min。



图 3 炉温的影响

Fig. 3 The effect of temperature on the intensity of fluorescence



图 4 Ar 流量的影响



2.1.2 实验条件的选择

2.1.2.1 还原剂用量的选择

在 10 μg/L 的 Sb(V)溶液中加入不同量的还原剂 (5%硫脲+3%Vc),结果如图 5 所示,还原剂用量大于 2 mL 以后,信号值基本保持不变。为避免还原剂加 入量过高引入的沾污,本实验选择还原剂的加入量 为 3 mL。







2.1.2.2 还原时间的选择

于 10 μg/L 的 Sb(V)溶液中分别加入 3 mL 的 HCl和 3 mL 的还原剂,分别在反应不同的时间测定, 结果表明(图 6),当反应时间超过 1h 时,信号时间为 90 min。值趋向于稳定,故本实验选择最佳反应时间 为 90 min。



图 6 Sb(+)反应时间的选择



2.1.2.3 酸度的选择

在不同酸度下,在 1 μg/LSb(V)溶液中分别加入 3 mLHCl和 3 mL还原剂 90 min 后进行测定,由 结果可知(图 7)在强酸度下,信号值比较稳定,酸度 越弱,依靠氢化物发生反应生成的氢化物不足以点 燃火焰,酸度高,则空白高,故本实验选择在盐酸浓 度为 1 mol/L 时进行测定。



图 7 酸度的影响



2.1.2.4 线性范围

图 8 是原子荧光光度法测定 Sb(V+III)的工作曲 线(进样量为 2 mL)。由图 8 可见当 Sb(V+III)含量大 于 14 μ g/L 时工作曲线的斜率开始偏离,即在选定条 件下,方法的线性范围为 0~14 μ g/L。天然水体 Sb(V+III)含量一般为 1 μ g/L,为验证本方法在低浓度 范围分析的可靠性,在 0~0.18 μ g/L 范围内做工作

Marine Sciences / Vol. 35, No. 4 / 2011

曲线(图 9), 斜率为 1 258.5, 不同天斜率的重现性基本一致, 说明本方法可以分析低浓度天然水样品。



Fig. 9 The standard curve for Sb(V) detection

2.1.2.5 不同介质对 Sb(V+III) 测定的影响

为了验证 Sb(V+III)的测定有无基质效应, 取黄河水和南海水按不同比例混合以模拟不同盐度的水

表1 不同介质中工作曲线的斜率

Tab. 1 The slope of Sb(V+III) in different medium

体,并以此为介质做 Sb(V+III)的标准曲线,各种介 质中的斜率如表 1 所示。由表 1 可知,不同介质中工 作曲线的斜率与以 Milli-Q 为介质的斜率相比,均在 5% 范围内变动,因此,用 Milli-Q 水做工作曲线对 复杂的天然水样品是可行的。

2.1.2.6 天然水体中一些离子的干扰

水体中无机离子的干扰通常属于液相干扰,即 发生在水体中溶解态锑被还原成挥发性的 SbH₃前的 干扰,在本实验中,考虑了9种无机离子,包括 Fe²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, As³⁺, Se²⁺, Al³⁺等金属离 子对 Sb 测定的干扰情况。实验中在 1 μ g/L 的 Sb(V) 的溶液中分别加入 10 倍于海水中各金属离子的含量, 进行测定,如表 2 所示,加入干扰离子后测得的荧光 信号值与未加干扰离子的荧光信号之比均小于 5%, 这一偏差在痕量分析所允许的误差范围内,因此可 认为它们对锑的原子荧光分析都不存在显著的干扰。

2.1.2.7 方法的回收率精密度与检出限

用原子荧光光度法对不同盐度的天然水体进行 回收率实验,结果如表 3 所示。对不同盐度的海水及 河水测定的回收率在 93.7%~105%之内,说明氢化 物发生-原子荧光光度法对 Sb(V+III)的测定有较好 的结果。对质量浓度 0.3 μ g/L 和 0.03 μ g/L 的样品分 析精密度分别为 2.0% 和 1.9%(*n*=9),对空白平行进 行 11 次测定,得到本方法的检出限(3 σ)为 0.024 μ g/L。

水样	Milli-Q	黄河水	<i>S</i> =5	S=10	<i>S</i> =15	<i>S</i> =20	<i>S</i> =25	<i>S</i> =30	南海水
斜率 K	931.6	960.5	960.6	948.9	925.3	952.7	953.1	957.7	935.1
K/K _{Milli-Q}	1.00	1.03	1.03	1.02	0.99	1.02	1.02	1.03	1.00

注: S.水的盐度; K.不同水体的标准曲线的斜率; K_{Milli-Q}.Milli-Q 的斜率, 下同

表 2 天然水体中一些无机离子对锑测定的影响

Tab. 2 The effect of various inorganic ions on the measurement of antimony

	8	č –		
干扰离子	海水中的平均浓度(µg/kg)	Milli-Q 体系加入浓度(µg/kg)	回收率(%)	
Ni ²⁺	0.500	5.00	95.1	
Mn^{2+}	0.014	1.40	100.2	
Fe ²⁺	0.055	1.55	96.2	
Pb^{2+}	0.002	0.20	98.1	
Zn^{2+}	0.400	4.00	95.5	
Cd^{2+}	0.080	0.80	102.6	
Se^{4+}	0.077	0.77	104.3	
As ³⁺	1.700	17.00	99.7	
Al^{3+}	0.540	5.40	98.3	

表 3		Sb(V+III)的回收率实验	
Tab.	3	The recovery of Sb(V+III))

水样	Sb(V+III) 质量浓度(µg/L)	添加 Sb(V+III) 质量浓度(µg/L)	测得 Sb(V+III) 质量浓度(µg/L)	回收率(%)
黄河水	0.80	0.5	1.33	102.3
		3.0	3.96	104.2
S=10	0.65	0.5	1.16	100.9
		1.0	1.71	103.6
		2.0	2.71	102.3
<i>S</i> =15	0.51	0.5	1.06	105.0
		2.0	2.61	104.0
<i>S</i> =20	0.50	0.5	1.01	101.0
		1.0	1.54	102.7
		2.0	2.57	102.8
南海水	1.05	1.6	2.53	95.3
		2.0	3.15	103.3
		2.4	3.23	93.7

2.2 Sb(III)的测定

2.2.1 酸度的选择

不同的酸度条件下, Sb(III)和 Sb()的反应信号 不同,利用缓冲体系调节溶液的 pH,使得在一定的 酸度体系范围内,将 Sb(V)和 Sb(III)有效地分离开 来。如图 10 所示,当 pH >3 时, Sb()的信号值极 低,能够和 Sb(III)有效分离。考虑到柠檬酸钠的缓冲 能力,本实验选择在 pH 为 4.0~4.5 时测定 Sb(III)。

2.2.2 辅助氢气流量的选择

当 pH>1 时,由于酸度过低,依靠氢化物发生反 应生成的氢化物无法点燃火焰,所以需加氢气辅助 点火(图 11)。当辅助氢气流量过大时,由于稀释了氢 化物,使得信号值下降,而当氢气流量<100 mL/min, 信号值低,这是因为氢气流量低,原子化不完全。因 此本实验的选定的氢气流量为 100 mL/min。



图 10 酸度的影响





图 11 氢气流量的变化

Fig. 11 The effect of flux of H₂ on the intensity of fluorescence

2.2.3 Sb(III)分析的精密度、回收率和检出限

用原子荧光光度法对不同盐度的天然水体进行 准确性回收率实验,结果如表 4 所示。对不同盐度 的海水及河水测定的回收率在 91.1%~104% 之 内。说明氢化物发生-原子荧光光度法对 Sb(III)的测 定有较好的结果。对浓度 0.04 μ g/L 和 0.01 μ g/L 的 样品分析精密度 3.8% 和 5.5%(*n*=9),对空白平行进 行 11 次测定,得到本方法的检出限(3 σ)为 0.001 3 μ g/L。

3 结论

建立了天然水中 Sb(V+III)和 Sb(III)的原子荧光 光谱测定方法。方法的精密度良好。本实验采用差 减法测定 Sb(V)。选择的最佳仪器条件为:灯电流 60 mA,负高压-260 V,原子化器的温度 190 ℃和氩

表 4	Sb(III)在不同基体中的回收率
Tab. 4	The recovery of Sb(III)

样品	Sb(III)含量(µg/L)	添加 Sb(III)值(µg/L)	测得总量(μg/L)	回收率(%)
黄河水	0.05	0.03	0.08	100.0
		0.06	0.10	91.1
<i>S</i> =10	0.13	0.03	0.17	102.1
		0.06	0.20	101.5
<i>S</i> =20	0.11	0.03	0.14	102.9
		0.06	0.18	103.7
南海水	0.08	0.03	0.12	101.8
		0.06	0.14	96.8

气的载气流量 600 mL/min。Sb(V+III)在 1 mol/L HCl 介质中进行测定,检出限为 0.024 μ g/L,线性范围为 0~14 μ g/L,对浓度 0.3 μ g/L 和 0.03 μ g/L 的样品分 析精密度分别为 2.0% 和 1.9%(*n*=9),方法的回收率 93.7%~105%。Sb(III)是在柠檬酸和柠檬酸钠缓冲溶 液中(pH 为 4.0~4.5),辅以 100 mL/min 的氢气进行 测定,测得检出限为 0.0013 μ g/L,对浓度 0.04 μ g/L 和 0.01 μ g/L 的样品分析精密度 3.8% 和 5.5%(*n*=9), 方法的回收率 91.1%~104%。二者在不同介质中工 作曲线的斜率变动范围均小于 5%。该方法适合于天 然水体中 Sb(V+III)和 Sb(III)的测定。

参考文献:

- [1] 客绍英,石洪凌,刘冬莲. 锑的污染及其毒性效应和 生物有效性[J]. 化学世界, 2005, 46(6): 382-384.
- [2] 何孟常,万红艳.环境中锑的分布、存在形态及毒性和 生物有效性[J]. 化学进展,2004,16(1):131-135.
- [3] Cutter G, Cutter L.Behavior of dissolved antimony, arsenic, and selenium in the Atlantic Ocean[J]. Marine Chemistry, 1995, 49(4): 295-306.
- [4] Cutter G, Cutter L. Metalloids in the high latitude North Atlantic Ocean: Sources and internal cycling[J]. Marine Chemistry, 1998, 61(1-2): 25-36.
- [5] Andreae M, Froelich P. Arsenic, antimony, and germanium biogeochemistry in the Baltic Sea[J]. Tellus. Series B, Chemical and physical meteorology, 1984, 36(2): 101-117.
- [6] Cutter G. Dissolved arsenic and antimony in the Black Sea. Deep-sea research. Part A[J]. Oceanographic research papers, 1991, 38(2): 825-843.
- [7] Filella M. Williams P.Belzile N. Antimony in the environment: knowns and unknowns[J]. Environ Chem,

2009, 6: 95-105.

- [8] Filella M, Belzile N, Chen Y. Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence[J]. Earth Science Reviews, 2002, 57(1-2): 125-176.
- [9] Ainsworth N, Cooke J.. Johnson M. Distribution of antimony in contaminated grassland: 1—Vegetation and soils[J]. Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987), 1990, 65(1): 65.
- [10] Krachler M. Emons H. Potential of high performance liquid chromatography coupled to flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry for the speciation of inorganic and organic antimony compounds[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2000, 15(3): 281-285.
- [11] Miravet R, López-Sánchez J, Rubio R. New considerations about the separation and quantification of antimony s species by ion chromatography-hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1052(1-2): 307-312.
- [12] Müller K. Simultaneous determination of inorganic and organic antimony species by using anion exchange phases for HPLC–ICP-MS and their application to plant extracts of Pteris vittata[J]. Talanta, 2009, 78(3): 820-826.
- [13] Cabon J, Louis Madec C. Determination of major antimony species in seawater by continuous flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 504(2): 209-215.

海洋科学 / 2011 年 / 第 35 卷 / 第 4 期

42

Determination of major antimony species (Sb(V) and Sb(III)) in natural water by hydride generation atomic fluorescence spectrometry

WAN Yu-xia, REN Jing-ling

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Received: Feb., 9, 2010

Key words: Atomic fluorescence spectrometry; Sb(V); Sb(III); natural water

Abstract: A method for the determination of Sb (V+III) and Sb (III) by atomic fluorescence spectrometry (AFS) in natural water was established in this study. The optimal instrumental parameters were electric current, 60 mA; voltage, -260 V; temperature, 190 °C; and Ar flux, 600 mL/min. The method was based on the behavior of total antimony (Sb(V+III)) and antimony (III) under different acidic conditions. Total antimony was determined at 1 mol/L HCl; and antimony (III) was determined at pH =4.0~4.5. Under optimized conditions, the detection limit (3 σ) for Sb (V+III) and Sb(III) were 0.024 µg/L and 0.0013 µg/L, respectively. For total antimony, the precision for the sample of 0.3 µg/L or 0.03 µg/L was 1.95% or 1.92%, respectively (n = 9). The linearity was 0~14 µg/L. For antimony (III), the precision for the sample of 0.04 µg/L or 0.01 µg/L are 3.8% or 5.5%, respectively (n = 9). The recoveries for Sb(V+III) and Sb(III) are 93.7%~105% and 91.1%~104%, respectively. The method can be used directly to the determination of Sb (V+III) and Sb (III) in natural water.

(本文编辑:康亦兼)

《海洋科学》杂志 2011 年征订启事

《海洋科学》是由中国科学院海洋研究所主办、科学出版社出版的学术性期刊,是中国自然科学核心期 刊、华东地区优秀期刊、山东省优秀期刊。本刊以密切联系生产实际、服务于我国现代化建设为宗旨,及时、 快速报道海洋学及其分支学科的新成果、新理论、新观点、新工艺及新进展等,对重大科研和应用性研究成 果特别予以优先报道。主要刊载内容有:海洋生物、海洋水产生产、海洋活性物质提取、海洋环境保护、海 洋物理、物理海洋、海洋地质、海洋化学、海洋工程、海洋仪器研制等方面的学术论文、研究报告、研究简 报、专题综述、学术讨论和争鸣、学术动态以及新产品介绍(有偿刊登)等。

本刊为月刊,每月9日出版,大16开本,96页,每期定价30元,全年定价360元。本刊国内外公开发行(国际刊号:ISSN1000-3096;国内刊号:CN37-1151/P;国内邮发代码:2-655;国外发行代号:M6666)。 全国各地邮局均可订阅。欢迎各科研机构、高等院校、生产厂家和从事该领域研究的科技人员踊跃订阅。邮 局订阅不便者可直接向本刊编辑部订购。本刊发行量在同类期刊中名列前茅,订户遍及全国20多个省、市、 自治区,影响面广,宣传力大,欢迎广大的广告客户在本刊刊登广告,价格优惠。

欢迎订阅《海洋科学》 欢迎广告惠顾

《海洋科学》编辑部地址:山东省青岛市南海路7号,266071

电话及传真:0532-82898755

E-mail: pxzhang@qdio.ac.cn