

文章编号: 0254- 5357(2002)04- 0275- 04

国土资源地质大调查分析测试技术专栏

氢化物发生原子荧光光谱法测定土壤中络合态锑

梅 俊¹, 吴少尉¹, 汤志勇¹, 金泽祥¹, 熊采华², 董高翔²

(1. 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 湖北地质实验研究所, 湖北 武汉 430010)

摘要: 采用酒石酸作提取剂, 氢化物发生原子荧光光谱法测定土壤中络合态 Sb(III) 和 Sb(V)。研究了氢化物发生原子荧光光谱测定土壤中络合态 Sb(III) 和 Sb(V) 的浸提和还原条件及对测定结果的影响。Sb(III) 和总 Sb 检出限分别为 0.11 μg/L 和 0.09 μg/L, 相对标准偏差 (RSD, $n=11$) 分别为 5.4% 和 6.1%, 加标回收率在 82.5%~101.9%。

关键词: 原子荧光光谱法; 氢化物发生; 形态分析; 锑; 土壤

中图分类号: O657.31; O614.531; O655.6

文献标识码: A

锑是工农业生产中极其有用而又有毒的金属元素。环境中锑的毒性大小取决于锑的氧化态及其结合体^[1,2]。不同价态无机锑化合物毒性大小顺序为 Sb(0) > Sb(III) > Sb(V)。因此在环境生态学、土壤地球化学及生命科学中锑的价态分析具有重要的意义。

本文以 0.2 mol/L 酒石酸溶液作为土壤提取剂, 并依据在较低浓度酒石酸介质中 Sb(V) 几乎不被 NaBH₄ 还原的特点, 分别取两份提取液, 一份提取液直接用氢化物发生原子荧光光谱法(HG-AFS)测定 Sb(III); 另一份提取液中的 Sb(V) 经 5 g/L L- 半胱氨酸还原为 Sb(III), 氢化物发生原子荧光光谱法测定总 Sb, 再差减法计算 Sb(V)。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

AFS-610 型原子荧光光谱仪(北京瑞利分析仪器公司), 工作条件为波长 217.6 nm, 负高压 300 mV, 灯电流 60 mA, 载气流量 400 mL/min, 采样时间 10 s, 泵速 90 r/min; 锑高强度空心阴极灯(北京市朝阳天宫仪器厂生产); 恒温振荡器(江苏金坛市

金城国胜实验仪器厂生产); 台式离心机(上海安亭科学仪器厂生产)。

Sb(III) 标准储备液 100 mg/L: 称取 0.01197 g Sb₂O₃, 加入 10 mL 浓 HCl, 溶解后移入 100 mL 容量瓶中, 水定容, 于 4℃ 保存; 100 μg/L Sb(III) 标准工作液由 Sb(III) 标准储备液逐级稀释配制, 现用现配。

Sb(V) 标准储备液 100 mg/L: 称取 0.02091 g Na₃SbO₄, 加入 10 mL 浓 HCl, 溶解后移入 100 mL 容量瓶中, 水定容, 于 4℃ 保存; 100 μg/L Sb(V) 标准工作液由 Sb(V) 标准储备液逐级稀释配制, 现用现配。

10 g/L NaBH₄ 溶液: 称取 5.00 g NaBH₄ 溶于 500 mL 5 g/L NaOH 溶液中; 0.5 mol/L 酒石酸溶液: 称取 3.753 g 酒石酸溶于 50 mL 水中; 0.6 mol/L HCl 溶液; 20 g/L L- 半胱氨酸溶液。所用试剂均为分析纯, 溶液用蒸馏水配制。

1.2 实验方法

1.2.1 土壤样品的浸提方法

称取 1.00 g 土壤样品置于 10 mL 带盖离心管中, 加入 4 mL 0.5 mol/L 酒石酸溶液和 6 mL 水,

收稿日期: 2002-02-07; 修订日期: 2002-06-16

基金项目: 中国地质大调查科技项目(DK0003048)

作者简介: 梅俊(1973-), 男, 湖北省黄冈市人, 硕士, 分析化学专业。

加盖。在振荡器上室温振荡 2 h, 然后以 4 000 r/min 的速度离心分离 30 min, 取出上层清液, 用于测定 Sb(III) 和 Sb(V)。

1.2.2 测定方法

平行取两份 2.5 mL 提取液置于 10 mL 比色管中, 一份定容后, 用 HG-AFS 法直接测定其中的 Sb(III)。另一份加入 2.5 mL 20 g/L L-半胱氨酸溶液, 定容后, 于沸水浴中加热 25 min, 将 Sb(V) 还原为 Sb(III), 冷却后测定提取液中总锑。

1.2.3 标准曲线的绘制

平行取两份 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00 mL 100 $\mu\text{g/L}$ Sb(III) 标准工作液和 100 $\mu\text{g/L}$ Sb(V) 标准工作液于 10 mL 比色管中。在各 Sb(III) 标准工作溶液中分别加入 1.0 mL 0.5 mol/L 酒石酸溶液, 定容。按实验选择的条件测定 Sb(III) 的荧光信号, 得标准曲线的回归方程为: $y = 120.74x - 14.48$, 相关系数为 0.999 1。在各 Sb(V) 标准工作溶液中分别加入 1.0 mL 0.5 mol/L 酒石酸溶液和 2.5 mL 20 g/L 的 L-半胱氨酸溶液, 定容, 置于沸水浴中加热 25 min, 将 Sb(V) 还原成 Sb(III), 在相同的实验条件下测定溶液中的总锑, 得标准曲线的回归方程为: $y = 122.32x - 58.34$, 相关系数为 0.997 8, 差减法得到 Sb(V) 的含量。

2 结果与讨论

2.1 NaBH₄ 和 HCl 浓度的影响

NaBH₄ 在酸性溶液中产生活性氢, 与 Sb(III) 反应生成氢化物和氢气, 故 NaBH₄ 和 HCl 的浓度是影响 Sb(III) 还原反应的重要因素。试验表明, 0.6 mol/L 以上 HCl 介质作载流可产生稳定的荧光信号。10~15 g/L NaBH₄ 可产生强而稳定的荧光信号。NaBH₄ 浓度过低, Sb(III) 还原不完全。反之, 与 HCl 反应剧烈, 生成大量氢气, 也“稀释”了氢化物的浓度, 同时火焰也不稳定。实验选用 10 g/L NaBH₄ 作还原剂, 0.6 mol/L HCl 作载流。

2.2 提取剂及浓度的选择

提取剂不同, 对土壤样品中锑的提取效果也不同。试验了 KH₂PO₄、K₂HPO₄、Na₃PO₄、Na₂CO₃、NaHCO₃、NH₄F、Na₂SO₄、乙酸铵、柠檬酸三钠、酒石酸钾钠、酒石酸等作土壤提取剂的效果, 试验结果表明(表 1), 选择酒石酸溶液作提取剂产生的荧光信号强且空白值低。这一现象或许是由于酒石酸和锑形成了稳定络合物的原因^[3]。试验了不同

浓度酒石酸溶液的提取效果, 结果见图 1。本实验选择 0.2 mol/L 酒石酸溶液作提取剂。

表 1 提取剂的选择

Table 1 Selection of extracting agent

提取剂	I_f		
	空白	提取液	实际
0.3 mol/L			
KH ₂ PO ₄	27.5	58.5	31.0
K ₂ HPO ₄	17.8	1.8	—
Na ₃ PO ₄	32.8	17.8	—
Na ₂ CO ₃	2.7	22.1	19.4
NaHCO ₃	13.9	32.5	18.6
NH ₄ F	455.3	—	—
Na ₂ SO ₄	15.5	45.6	30.1
乙酸铵	130.3	16.4	—
柠檬酸钠	92.3	136.5	44.2
酒石酸钾钠	6.5	92.2	85.7
酒石酸	-5.9	1161	1167

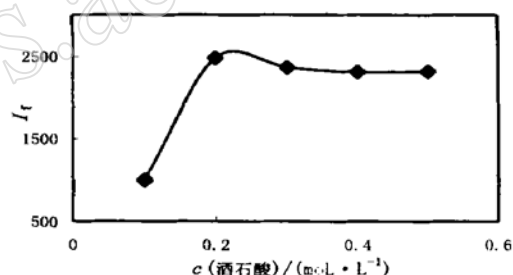


图 1 提取剂浓度的选择

Fig. 1 Selection of concentration of extracting agent

2.3 提取时间的选择

提取时间直接影响土壤样品中络合态锑的提取效果(图 2)。试验表明, 在室温下提取时间 2~4 h, 测得的荧光信号无明显差异。实验选择提取时间为 2 h。

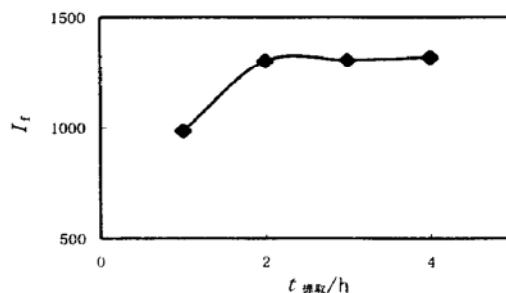


图 2 提取时间的选择

Fig. 2 Selection of the extracting time

2.4 酒石酸浓度对 Sb 荧光信号的影响

在不同浓度的酒石酸介质中, 测量 Sb(III) 和 Sb(V) 的荧光强度, 结果如图 3 所示。在 0.05~0.10 mol/L 酒石酸介质中, Sb(V) 几乎不产生荧光信号, 而 Sb(III) 在 0.05 mol/L 以上酒石酸介质中产生较大且稳定的荧光信号。根据这一差异, 选择在 0.05 mol/L 酒石酸介质中应用差减法测定 Sb(III) 和 Sb(V) 是可靠的。

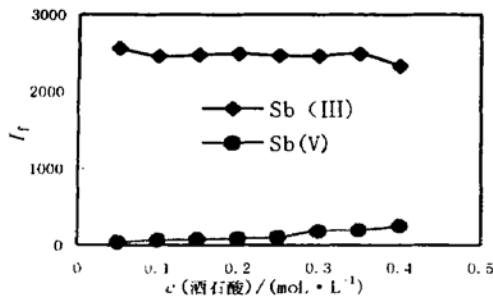


图3 酒石酸浓度对荧光信号的影响

Fig. 3 The effect of concentration of tartaric acid on AFS resonance

2.5 Sb(V) 还原条件的优化

2.5.1 L- 半胱氨酸溶液浓度的影响

将 Sb(V) 还原为 Sb(III), 常用的还原剂有 KI、硫脲、抗坏血酸和 L- 半胱氨酸^[4~6]。采用 KI 作还原剂时, 需在强酸介质下进行, 而且还会产生大量氢化物, 严重影响被测元素的测定。对硫脲、抗坏血酸和 L- 半胱氨酸的还原效果进行了比较, L- 半胱氨酸的还原效果最佳, 且对其它金属离子的干扰有掩蔽作用, 故选择 L- 半胱氨酸作还原剂。试验表明, 对于 20 ng/mL Sb(V) 溶液, 当溶液中 L- 半胱氨酸溶液浓度为 5 g/L 时即可将其完全还原 (见图 4)。

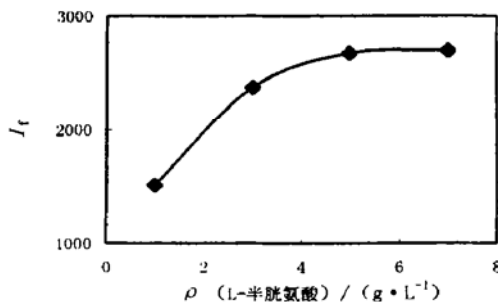


图4 L- 半胱氨酸浓度对 Sb(V) 还原效果

Fig. 4 The effect of concentration of L-cysteine on reduction of Sb(V)

2.5.2 温度和时间对 Sb(V) 还原的影响

温度对还原速度和还原效果影响显著, 升高温度, 可以缩短 L- 半胱氨酸还原 Sb(V) 的时间。试验表明, 对于 20 ng/mL Sb(V) 溶液, 在沸水浴中只需 25 min 左右即可完全还原。本实验选择在沸水浴中加热 25 min 还原 Sb(V)。

2.6 检出限和精密度

在选定的最佳仪器参数和实验条件下, 按照 IUPAC 推荐方法测定并计算 Sb(III) 和总 Sb 检出限 (L_D) 分别为 0.11 $\mu\text{g/L}$ 和 0.09 $\mu\text{g/L}$ 。对 10 $\mu\text{g/L}$ Sb(III) 和由还原剂还原的 10 $\mu\text{g/L}$ Sb(V) 进行测定, Sb(III) 和总 Sb 的相对标准偏差 (RSD, $n=11$) 分别为 5.4% 和 6.1%。

2.7 共存元素的干扰

氢化物发生- 原子荧光光谱法的主要特点是使待测元素与试样基体分离, 减少了可能因基体组分而产生的干扰^[7]。根据土壤中交换态金属离子的浓度范围, 试验了当 Sb 的浓度为 50 ng/mL 时, 共存离子的允许浓度是 (ng/mL): Cu^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 1500; Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ba^{2+} 1000; Al(III) 、 Co^{2+} 500; Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ag^+ 300; Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 100; Cr(VI) 50 对锑的测定不产生干扰 (相对误差 $\leq 5\%$), 因此无需加干扰抑制剂。

3 样品分析

按本文拟定的分析方法测定土壤样品中 Sb(III) 和 Sb(V), 测定结果和回收率 (R) 见表 2。

表2 样品的测定结果

Table 2 Determination of antimony in soil samples

样品编号 sample No.	Sb 的价态 speciation	$w(\text{Sb}) / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$			$R / \%$
		测定值 found	加入量 added	测得值 recover	
201707	Sb(III)	0.052	0.200	0.232	90.0
	Sb(V)	0.908			
	总锑	0.960	0.400	1.290	82.5
206011	Sb(III)	0.0034	0.100	0.104	100.6
	Sb(V)	0.0187			
	总锑	0.0221	0.100	0.124	101.9
GX1	Sb(III)	0.0092	0.100	0.106	96.8
	Sb(V)	0.0748			
	总锑	0.084	0.100	0.178	94.0

4 参考文献

- [1] 廖自基. 环境中微量重金属元素的污染危害与迁移转化[M]. 北京: 科学出版社, 1989. 305—316.
- [2] 廖自基. 微量元素的环境化学及生物效应[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 480—488.
- [3] Beatriz De M, Calle Yolanda Madrid La, Gloria Cobo M. Speciation and Preconcentration of Sb(III) and Sb(V) on Alumina Using Phosphoric Acid Under pH-controlled Conditions[J]. *Spectrochimica Acta*. 1994, 49B(11): 1049—1055.
- [4] Slawomir Garbos, Monika Rzepecka, Ewa Bulska. Microcolumn Sorption of Antimony(III) Chelate for Antimony Speciation Studies[J]. *Spectrochim Acta*. 1999, 54B: 873—881.
- [5] 索有瑞, 黄雅丽. 氢化物无色散原子荧光法测定水中痕量锑(III)和锑(V)[J]. 光谱学与光谱分析. 1992, 12(2): 87—91.
- [6] 丁根宝. 流动注射-氢化物发生双道原子荧光仪同时测定水样中砷和锑[J]. 理化检验(化学分册). 2001, 37(3): 119—200.
- [7] 金泽祥, 林守麟. 原子光谱分析[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1990. 191.

Determination of Complexible Antimony in Soil by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry

MEI Jun¹, WU Shao-wei¹, TANG Zhi-yong¹, JIN Ze-xiang¹,
XIONG Cai-hua², DONG Gao-xiang²

(1. Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan, 430074;
2. Hubei Geological Experimental Institute, Wuhan, 430010)

Abstract: A method for the determination of complexible Sb(III) and Sb(V) in soil by hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) is reported in this paper. The extraction condition of complexible Sb(III) and Sb(V) and the reducing condition of Sb(V) to Sb(III) are discussed. The detection limits of the method for Sb(III) and Sb_(total) are 0.11 µg/L and 0.09 µg/L respectively. The recoveries of standard addition for Sb(III) and Sb_(total) are 82.5%~101.9% with precision of 5.4% RSD and 6.1% RSD(*n*=11) respectively.

Key words: atomic fluorescence spectrometry; hydride generation; speciation; antimony; soil