

氢化物发生-原子荧光光谱法直接测定土壤水溶态 Sb(Ⅲ)和 Sb(V)

于兆水, 张 勤

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 在 HCl 介质中, Sb(Ⅲ)和 Sb(V)在氢化物发生过程中的化学反应效率不同, 通过测定经还原剂还原后和还原前 Sb 的荧光强度, 求解联立方程计算出 Sb(Ⅲ)和 Sb(V)的含量, 据此建立了氢化物发生-原子荧光光谱法直接测定土壤水溶态 Sb(Ⅲ)和 Sb(V)方法, 操作简便, 实用性强。考察了 HCl 浓度和 KBH_4 浓度对 Sb(Ⅲ)和 Sb(V)测定灵敏度的影响以及共存元素的干扰情况, 并比较了两种还原剂对 Sb(V)的还原效果。方法检出限为 Sb(Ⅲ) $1.11 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, Sb(V) $1.57 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。加标回收试验表明方法准确、可靠。

关键词 氢化物发生; 原子荧光光谱法; Sb(Ⅲ); Sb(V); 土壤

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)12-3405-04

引 言

Sb 是有毒元素之一, 对人类具有致癌性, 毒性大小与其赋存形态有关, 研究认为其毒性大小依次为 $\text{SbH}_3 > \text{Sb(Ⅲ)} > \text{Sb(V)} > \text{有机 Sb}^{[1]}$ 。随着 Sb 及其化合物在工农业中的广泛使用, Sb 污染也日趋严重。因此, 建立一快捷方便的分析方法, 对于正确评价 Sb 对环境和人类的危害程度以及研究 Sb 在环境中迁移、转化机理具有重要意义。

测定不同价态 Sb 的方法较多^[2, 4], 氢化物发生-原子荧光光谱法以灵敏度高, 基体干扰少, 操作简便等特点而得到更为广泛的应用, 文献^[5, 6]报道大多是先选择测定 Sb(Ⅲ), 再测定总 Sb, 采用差减法得到 Sb(V)。本研究利用在强酸性介质中 Sb(Ⅲ)和 Sb(V)与 KBH_4 反应效率不同, 并且在一定浓度内 Sb(Ⅲ)和 Sb(V)产生的荧光强度值具有加和性, 提出通过分别测定还原前和还原后的荧光强度值, 联立方程组计算 Sb(Ⅲ)和 Sb(V)的方法。本方法操作简便, 准确度高, 用于勘查地球化学土壤样品水溶态 Sb(Ⅲ)和 Sb(V)的分析, 结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

XGY-1011A 型原子荧光光度计(地科院物化探研究所实验工厂), VEKY-AF 型 Sb 高性能空心阴极灯(北京真空电子技术研究所)。

Sb(Ⅲ)标准储备溶液: $1\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 介质。

Sb(V)标准储备溶液: $1\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 介质。

Sb(Ⅲ)标准工作溶液: $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 介质。

Sb(V)标准工作溶液: $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 介质。

KBH_4 溶液: $7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 介质。

还原剂: $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫脲与 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 抗坏血酸 1:1 混合, 现用现配。

实验中所用其他试剂均为优级纯。

1.2 仪器工作参数及测量条件

负高压 $280 \sim 300 \text{ V}$, 主灯电流 70 mA , 辅助灯电流 50 mA , 原子化器预加热温度 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 载气流量 $600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 加液量 2 mL , 加液时间 5 s , 积分时间 15 s 。

1.3 标准曲线的绘制

移取 Sb(Ⅲ)和 Sb(V)的标准工作溶液各 $0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 4.00, 8.00 \text{ mL}$ 于 100 mL 容量瓶中, 用 $2.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 稀释至刻度, 摇匀, 配成 Sb(Ⅲ)和 Sb(V)分别为 $0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准系列。分取 2 mL 于氢化物发生器中, 盖上塞子, 按动测量键, 待反应完成后, 记录数显荧光强度值, 绘制标准曲线。

1.4 样品分析步骤

称取 2.0000 g 土壤样品于 25 mL 带盖离心管中, 加入 20 mL 去离子水, 加盖, 在振荡器上室温震荡 2 h , 然后在离

收稿日期: 2008-11-08, 修订日期: 2009-02-12

基金项目: 国土资源部地质大调查项目(1212010511218)资助

作者简介: 于兆水, 1971 年生, 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所高级工程师

e-mail: yzs2006@163.com

离心机离心分离 5 min, 倾出上层清液。

量取 5 mL 上述清液于 25 mL 比色管中, 加入浓 HCl 5.0 mL, 摇匀后加入还原剂 3 mL, 摇匀放置 30 min, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀待测。

另取 5 mL 上述清液于 25 mL 比色管中, 加入浓 HCl 5.0 mL, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 待测。

2 结果与讨论

2.1 Sb(III)和Sb(V)的测定

2.1.1 Sb(III)和Sb(V)的加和性试验

在 HCl 介质中, Sb(III)和 Sb(V) 均会与 KBH_4 反应形成氢化物进入氩氢火焰原子化产生原子荧光, 那么 Sb(III)

和 Sb(V) 产生的原子荧光强度值是相互叠加, 还是相互干扰? 为此试验了在 0, 5, 10, 20, 40, 80 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Sb(III) 标准系列中分别加入不同浓度的 Sb(V), 考察 Sb(III) 和 Sb(V) 的相互影响情况。

由表 1 可以看出, 测定 Sb(III) 和 Sb(V) 的混合标准溶液的相对荧光强度值接近分别单独测定 Sb(III) 和 Sb(V) 的相对荧光强度值之和, 在所试验 Sb(III) 和 Sb(V) 浓度范围内, 其相对误差小于 9% (相对误差 $\text{RE}\% = [(I_{\text{Sb(III)}} + I_{\text{Sb(V)}}) - I_{\text{Sb(III)+Sb(V)}}] / I_{\text{Sb(III)+Sb(V)}} \times 100\%$, 当溶液中 Sb(III) 和 Sb(V) 的总浓度较小时, 其相对误差小于 4%, 说明在一定浓度范围内 Sb(III) 和 Sb(V) 产生的原子荧光强度值具有加和性, 相互之间没有干扰。

Table 1 Test of the sum of signal intensities of both Sb(III) and Sb(V)

Sb(III) / $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Sb(V) 加入量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$										
	0		5		10		20		40		80
	信号强度	信号强度	RE%	信号强度	RE%	信号强度	RE%	信号强度	RE%	信号强度	RE%
0	14	56		100		192		355		662	
5	103	154	3.25	196	3.57	293	0.68	459	-0.22	776	-1.42
10	222	282	-1.42	318	1.26	401	3.24	558	3.41	864	2.31
20	444	502	-0.40	531	2.45	619	2.75	792	0.88	1 075	2.88
40	937	985	0.81	1 011	2.57	1 087	3.86	1 230	5.04	1 488	7.46
80	1 742	1 792	0.33	1 850	-0.43	1 915	0.99	2 040	2.79	2 210	8.78

2.1.2 Sb(III)和Sb(V)的测定

由 2.1.1 知道, 在一定浓度范围内, Sb(III) 和 Sb(V) 产生的原子荧光强度值具有加和性, 由此可以通过测定溶液中 Sb(III) 和 Sb(V) 总的原子荧光强度, 然后将 Sb(V) 还原至 Sb(III) 再测定其荧光强度, 由于 Sb(V) 和 Sb(III) 的转化不会改变各自的浓度, 因此通过方程组(1)计算出 Sb(V) 和 Sb(III) 的各自浓度在理论上是可行的。为验证此方法的可行性, 测定了合成水样中 Sb(V) 和 Sb(III) 的含量, 结果表明测定值与加入量相符, 说明此方法是可行的。

$$\begin{cases} I = k_3 \cdot c_3 + k_5 \cdot c_5 + a \\ I_R = k_3(c_3 + c_5) + b \end{cases} \quad (1)$$

式中 I 为还原前测定 Sb(III) 和 Sb(V) 的总荧光强度值, I_R 为还原后测定 Sb(III) 和 Sb(V) 的总荧光强度值, k_3 和 k_5 分别为 Sb(III) 和 Sb(V) 标准曲线的斜率, c_3 和 c_5 分别为溶液中 Sb(III) 和 Sb(V) 的浓度, a 为 Sb(III) 和 Sb(V) 标准曲线的截距和, b 为 Sb(III) 标准曲线的截距。

2.2 还原剂的选择

为了使(1)式成立, 加入的还原剂必须能够将 Sb(V) 还原为 Sb(III), 同时不能改变 Sb(III) 的测定灵敏度, 为此试验了常用还原剂硫脲+抗坏血酸和 L-半胱氨酸对 Sb(V) 还原的影响。由图 1 可以看出, 在本试验条件下硫脲+抗坏血酸和 L-半胱氨酸对 Sb(V) 均具有较好的还原作用, 而且均不会明显改变 Sb(III) 的测定灵敏度, 这与文献[7]报道 L-半胱氨酸对 Sb 具有显著的增敏效果不符。因此进一步考察了 L-半胱氨酸的增敏能力, 结果表明当 HCl 浓度较低时, L-半胱氨酸具有较强的还原能力也具有显著的增敏能力, 而当

HCl 浓度较高时, L-半胱氨酸只表现出还原能力, 观察不到明显的增敏效果(见图 2), 这可能是由于在低浓度 HCl 介质

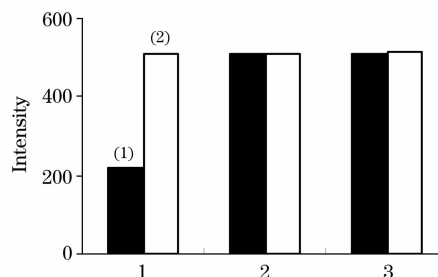


Fig. 1 Comparison of different reductants

(1): Sb(V); (2): Sb(III);

1: No reduction;

2: Reduction with thiourea + ascorbic acid;

3: Reduction with L-cysteine

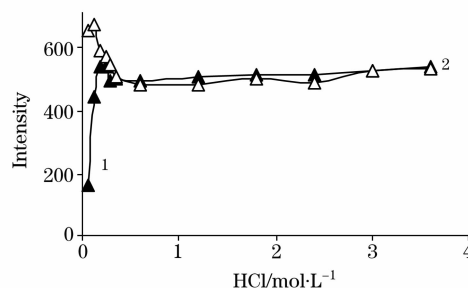


Fig. 2 Effect of L-Cysteine on signal intensities of Sb

1: Without L-Cy; 2: Possess L-Cy

中 L-半胱氨酸与 Sb 形成有利于氢化反应的络合物, 从而提高了测定灵敏度, 而在高浓度的 HCl 介质中这种络合物被破坏, 导致增敏能力失效。

2.3 氢化物发生条件试验

2.3.1 HCl 浓度的选择

试验表明在 HCl 介质中, 测定 Sb 的灵敏度最高, 因此主要考察了不同浓度 HCl 对 Sb(V) 和 Sb(III) 测定灵敏度的影响。由图 3 可以看出, 当 HCl 浓度 $0.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Sb(V) 灵敏度最高, 当 HCl 浓度高于 $0.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其荧光强度值随着 HCl 浓度增加而逐渐减小; 对于 Sb(III), 在 HCl 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 灵敏度最低, 当 HCl 浓度高于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 灵敏度逐渐增加。考虑到在较高酸度下, 共存干扰元素的干扰较小, 并且在一份溶液中同时测定 Sb(V) 和 Sb(III), 本实验选择在 $2.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 介质中测定 Sb(III) 和 Sb(V)。

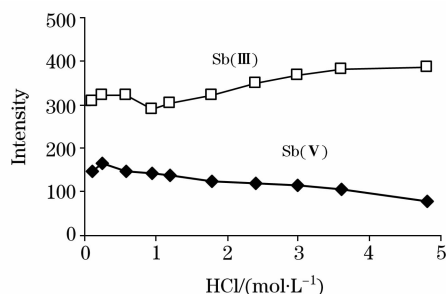


Fig. 3 Effect of HCl concentration on signal intensities of Sb(III) and Sb(V)

2.3.2 KBH₄ 浓度的影响

KBH₄ 浓度对测定有较大影响。试验表明当浓度低于 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应产生的氢气较少导致氩氢火焰不稳定。本文考察了质量浓度 $4 \sim 15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ KBH₄ 对 Sb(V) 和 Sb(III) 测定的影响。由图 4 可知, KBH₄ 浓度为 $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 Sb(III) 的信号强度最高, 而 Sb(V) 的信号强度在 KBH₄ 浓度为 $7 \sim 9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时最高; 随着 KBH₄ 浓度进一步增大, 由于氢气的稀释作用, 致使 Sb(V) 和 Sb(III) 的荧光信号强度均逐渐减小。

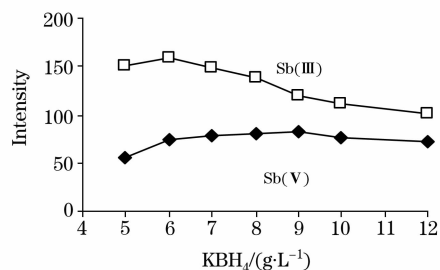


Fig. 4 Effect of KBH₄ concentration on Sb(III) and Sb(V)

进一步试验表明氢气的稀释作用对 Sb(III) 影响较大, 对 Sb(V) 影响比较小。这可能是由于 Sb(V) 与 KBH₄ 反应

形成氢化物要经过 $\text{Sb(V)} \rightarrow \text{Sb(III)} \rightarrow \text{SbH}_3$, 而过量 KBH₄ 的加入加快了 $\text{Sb(V)} \rightarrow \text{Sb(III)}$ 还原进程, 使得测定 Sb(V) 灵敏度提高, 这一过程正好与氢气的稀释作用相反。当 KBH₄ 浓度为 $7 \sim 9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 促进了 Sb(V) 信号强度的提高, 氢气稀释作用较小, 而当 KBH₄ 浓度高于 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 氢气稀释起主要作用, 因此测定 Sb(V) 的信号强度逐渐减小。为方便 Sb(III) 和 Sb(V) 的连续测定, 本文选择 $7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ KBH₄。

2.4 共存元素的干扰

已有文献^[8]报道硫脲和抗坏血酸具有掩蔽金属离子的功能, 可以大幅提高溶液中共存干扰离子的允许量。因此本文主要考察在 $2.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 介质中, 不加还原剂时土壤水提取液中常见的几种干扰离子的允许量, 结果表明当 Sb(III) 或 Sb(V) 为 $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu, $80 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Ni, $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Pb, $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Zn, $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Co, $40 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Se, $30 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ As 不产生干扰。土壤水提取液中这些元素的含量一般不会高于允许量, 对 Sb(III) 和 Sb(V) 测定无影响。

2.5 方法检出限

在优化实验条件下, 测定了方法的检出限。分别对 12 份空白溶液进行测定, 以其标准偏差的 3 倍所对应的质量浓度, 同时考虑取样量和稀释体积, 得到方法检出限: Sb(III) 为 $1.11 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, Sb(V) 为 $1.57 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.6 样品测定与回收率试验

选择两个土壤样品各平行称取 4 份进行水溶态 Sb 试验。本实验采用在水提取液中加入 Sb 标准进行回收率试验来验证测定方法的准确性。由表 2 可以看出, 水溶态 Sb(III) 和 Sb(V) 的测定精密度和价态回收率能够满足分析要求。

Table 2 Analytical results of samples and spiked recovery

编号	价态	测定值 / $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD /%	加入量 / $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	回收率 /%
样品 1	Sb(III)	0.006	3.8	0.01	97
	Sb(V)	0.025	4.9	0.01	103
	总 Sb	0.031			
样品 2	Sb(III)	0.005	6.5	0.10	103
	Sb(V)	0.124	2.4	0.10	96
	总 Sb	0.129			

3 结论

提出的氢化物发生-原子荧光光谱法直接测定土壤水溶态 Sb(III) 和 Sb(V) 方法, 通过求解联立方程组的方式得到 Sb(III) 和 Sb(V) 的含量, 方法简便快速, 可操作性强, 准确度高, 能够满足批量勘查地球化学样品形态分析的要求。

参 考 文 献

- [1] Miekeley N, Mortari S R, Schubach A O. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, 372: 495.
- [2] Michael Krachler, Hendrik Emons. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16: 20.
- [3] Zheng Jian, Ohata Masaki, Furuta Naoki. *Analytical Sciences*, 2000, 16: 75.
- [4] XIONG Yuan-fu, WEN Zhu-you, XIONG Hai-rong, et al(熊远福, 文祝友, 熊海蓉, 等). *Journal of Analytical Science(分析科学学报)*, 2003, 19(2): 142.
- [5] MEI Jun, WU Shao-wei, TANG Zhi-yong, et al(梅俊, 吴少尉, 汤志勇, 等). *Rock and Mineral Analysis(岩矿测试)*, 2002, 21(4): 275.
- [6] LIU Cheng-zuo, LUO Ming-biao, LIU Hai-qi(刘成佐, 罗明标, 刘海齐). *Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*, 2004, 28(6): 1095.
- [7] CHEN Heng-wu, HE Qiao-hong(陈恒武, 何巧红). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2000, 28(3): 368.
- [8] ZHANG Jin-mao, FAN Fan, GUO Xiao-wei, et al(张锦茂, 范凡, 郭小伟, 等). *Geophysical and Geochemical Exploration(物探与化探)*, 1984, 3: 24.

Direct Determination of Water-Soluble Antimony(Ⅲ) and Antimony(V) in Soil by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry

YU Zhao-shui, ZHANG Qin

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

Abstract A simple, rapid and useful method for the determination of water-soluble antimony(Ⅲ) and antimony(V) in soil was established using hydride generation atomic fluorescence spectrometry. The method was based on the different chemical reaction efficiency between Sb(Ⅲ) and Sb(V) with KBH_4 in the media of HCl. The amounts of Sb(Ⅲ) and Sb(V) can be obtained through measuring antimony fluorescence intensities before and after reduction with reductant. The effects of HCl and KBH_4 on the sensitivities of Sb(Ⅲ) and Sb(V) were investigated, and the interferences from coexistent elements were studied. The reduction efficiencies of both reductants were compared. The detection limits of the method were $1.11 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ for Sb(Ⅲ) and $1.57 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ for Sb(V). The accuracy of the method was verified by recovery experiments on spiked real soil samples.

Keywords Hydride generation; Atomic fluorescence spectrometry; Sb(Ⅲ); Sb(V); Soil

(Received Nov. 8, 2008; accepted Feb. 12, 2009)