

原子荧光法和电感耦合等离子体质谱法测定水中锑的比较

张晓赞, 顾晓明, 周民锋, 秦宏兵
(苏州市环境监测中心, 江苏 苏州 215000)

摘要:分别用原子荧光法(AFS)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定水中锑。AFS法和ICP-MS法均线性良好, 相关系数分别为0.999 8和0.999 9, 检出限分别为0.17和0.03 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差均 $<1.15\%$, 加标回收率分别为96.6%~111.9%和95.4%~111.5%, 2种方法均能很好的用于水中锑的测定。其中, ICP-MS法适合较清洁地表水和地下水样品中锑的分析, AFS法则对地表水、地下水和废水样品均适用。

关键词:原子荧光法; 电感耦合等离子体质谱法; 锑; 水

中图分类号: X832; O657.31; O651.6

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2016)06-0026-03

Comparison between AFS and ICP-MS in the Determination of Antimony in Water

ZHANG Xiao-yun, GU Xiao-ming, ZHOU Min-feng, QIN Hong-bing

(Suzhou Environmental Monitoring Center, Suzhou, Jiangsu 215000, China)

Abstract: Antimony in water was determined by AFS and ICP-MS methods. The linearity was good for antimony determined both by AFS and ICP-MS, with correlation coefficients 0.999 8 and 0.999 9, respectively. The limits of detection were 0.17 and 0.03 $\mu\text{g/L}$, respectively. The RSDs of both methods were less than 1.15%, The recoveries were in the range of 96.6%~111.9%, and 95.4%~111.5% for AFS and ICP-MS, respectively. Both of the two methods can be used to determine antimony in water samples effectively. ICP-MS was better for the determination of antimony in cleaner surface water and groundwater, while AFS was more suitable for surface water, groundwater and waste water.

Key words: AFS; ICP-MS; Antimony; Water

锑及其化合物在工业中应用广泛, 锑以各种化合物形式或悬浮态或溶解态存在于水环境中。由于锑对人体及环境生物具有毒性, 锑及其化合物已被许多国家列为重点污染物^[1]。我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)和《生活饮用水卫生规范》(卫生部, 2001年)中均将地表水及饮用水中锑的限值定为5 $\mu\text{g/L}$ 。

常用的锑分析方法主要有: 孔雀绿分光光度法^[2]、原子吸收法^[3-4]、原子荧光法(AFS)^[5]和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[6-7]。现将AFS法和ICP-MS法进行比较, 对方法的检出限、精密度和准确度等进行评价。

1 方法原理

1.1 原子荧光法

利用硫脲等还原剂将水中的五价锑还原成三

价锑, 在盐酸作用下, 三价锑与硼氢化钾反应生成锑化氢, 由载气(氩气)导入原子化器进行原子化, 锑原子受锑空心阴极灯光源激发, 产生原子荧光, 通过检测原子荧光的相对强度, 测定锑的含量。

1.2 电感耦合等离子体质谱法

含锑溶液由载气带入雾化系统进行雾化后, 进入等离子体中心区, 在高温和惰性气体中被蒸发、解离、原子化和电离, 转化成的带电荷正离子经离子采集系统进入质谱仪, 质谱仪根据离子质荷比进行分离, 根据锑元素质谱峰强度测定锑的含量。

收稿日期: 2016-05-25; 修订日期: 2016-06-27

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项资助(2012ZX07506-003)

作者简介: 张晓赞(1986—), 女, 工程师, 硕士, 主要从事环境监测研究。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

AFS-9760 原子荧光光度计(北京海光仪器有限公司); elant DRC-e 型 ICP-MS(PE 公司, 美国); MILLI-Q 纯水机(millipore 公司, 美国)。

锑标准溶液(GSB 04-1748-2004, 1 000 mg/L, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 锑标准中间液(1 000 $\mu\text{g/L}$, 取 0.5 mL 锑标准溶液至 500 mL 容量瓶中, 加入 100 mL 盐酸(1+1), 用水定容得到); 锑标准使用液(100 $\mu\text{g/L}$, 取 10.00 mL 锑标准中间液于 100 mL 容量瓶中, 加入 20 mL 盐酸(1+1), 用水定容得到); 锑有证标准样品(GSB 07-1376-2001, (1.52 ± 0.05) mg/L, 环保部标样所); 其它试剂均为优级纯; 氩气纯度 >99.999%。

2.2 样品前处理

2.2.1 AFS 法

取 50.0 mL 水样于 150 mL 锥形瓶中, 加入 5 mL 硝酸-高氯酸(1+1) 混合液, 于电热板上加热至冒白烟, 冷却。加入 5 mL 盐酸(1+1), 加热至黄褐色烟冒尽, 冷却后转移至 50 mL 容量瓶中, 加水定容, 待测。

2.2.2 ICP-MS 法

地表水: 用 0.45 μm 滤膜过滤后, 取 10 mL 滤液, 加入 0.2 mL 硝酸(1+1), 混匀, 上机测定。

废水: 取 100 mL 废水样品于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 加入 2 mL 硝酸溶液(1+1) 和 1 mL 盐酸溶液(1+1)。置于电热板上消解, 水样蒸发至 20 mL 左右, 盖上表面皿持续回流 30 min。冷却后过滤, 滤渣用去离子水洗涤, 冲洗液与消解液合并后用去离子水定容至 100 mL, 待测。

2.3 工作条件

AFS 法: 负高压为 280 V, 灯电流为 80 mA, 载气流量 400 mL/min, 屏蔽气流量 1 000 mL/min, 读数时间 16 s, 延迟时间 4 s, 原子化器高度 10 mm。

ICP-MS 法: 质量数 120.904, 跳峰模式, 雾化流速 0.88 L/min, 透镜电压 7 V, 射频功率 1 300 W, 镍锥, 采样锥的孔径为 1.1 mm, 截取锥的孔径为 0.9 mm, 蠕动泵转速 48 r/min。

3 结果与讨论

3.1 方法线性及检出限比较

吸取锑标准使用液 0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 5.00 mL 至 50 mL 容量瓶中, 加入 10 mL 盐酸(1+1)、10 mL 硫脲抗坏血酸混合溶液, 用水稀释至刻度, 得到锑质量浓度分别为 0.00, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液系列, 采用 AFS 法进行分析, 所得结果进行线性拟合, 结果显示 AFS 法在锑质量浓度 0.00 ~ 10.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, $y = 317.4x - 26.1$, 相关系数 r 为 0.999 8。

吸取锑标准使用液 0.00, 1.00, 2.50, 5.00, 10.00, 25.00, 50.00 mL 至 100 mL 容量瓶中, 加入 2 mL 硝酸(1+1), 用水稀释至刻度, 得到锑质量浓度分别为 0.00, 1.00, 2.50, 5.00, 10.0, 25.0 和 50.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液系列, 采用 ICP-MS 法进行分析, 所得结果进行线性拟合, 结果显示 ICP-MS 法在锑质量浓度 0.00 ~ 50.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好 $y = 6845x + 718$, 相关系数 r 为 0.999 9。

分别用 AFS 和 ICP-MS 法对锑质量浓度为 0.50 和 0.10 $\mu\text{g/L}$ 的水样进行 7 次平行检测, 根据 $\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算方法检出限^[8], 得 AFS 和 ICP-MS 法对锑的检出限分别为 0.17 和 0.03 $\mu\text{g/L}$ 。

3.2 方法精密度比较

分别采用 ICP-MS 法和 AFS 法对锑的标准溶液进行测定, 计算 2 种方法的精密度。结果表明, 2 种方法均具有较好的精密度, 测定结果的相对标准偏差均 <1.15% (见表 1)。

表 1 2 种方法的精密度

测定方法	标液浓度 / $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$						平均值 / $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%
		1	2	3	4	5	6		
AFS	1.00	1.05	1.05	1.05	1.05	1.04	1.05	1.05	0.29
	5.00	5.00	4.94	5.00	4.94	4.96	4.90	4.96	0.77
	10.0	10.0	10.2	10.1	10.2	10.2	10.2	10.2	0.71
ICP-MS	1.00	0.96	0.98	0.95	0.95	0.96	0.94	0.96	1.15
	5.00	4.81	4.82	4.85	4.82	4.90	4.91	4.85	0.82
	25.0	24.9	24.9	25.1	25.0	25.1	25.1	25.0	0.36

3.3 方法准确度比较

取 2 份地表水样及 2 份废水样品,对 AFS 法和 ICP-MS 法进行回收率测试,结果见表 2。由表 2 可见,AFS 法对于地表水和废水的加标回收率分

别为 96.6% ~ 97.0% 和 96.6% ~ 111.9%,ICP-MS 法对于地表水和废水的加标回收率分别为 95.4% ~ 96.5% 和 110.1% ~ 111.5%。

表 2 2 种方法的加标回收率

水样	AFS				ICP-MS			
	测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)		加标量 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标回收率 /%	测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)		加标量 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标回收率/%
	加标前	加标后			加标前	加标后		
地表水 1#	3.60	13.3	10.0	97.0	3.55	13.1	10.0	95.4
地表水 2#	5.90	15.6	10.0	96.6	5.52	15.2	10.0	96.5
废水 1#	2.56	13.8	10.0	111.9	2.8	14.0	10.0	111.5
废水 2#	6.30	16.0	10.0	96.6	7.31	18.3	10.0	110.1

分别用 2 种方法对稀释后的锑有证标样(GSB 07-1376-2001)平行测定 6 次,结果见表 3。由表 3 可见,2 种方法测定值均在保证值范围内,说明 2 中方法均具有良好的准确性。

表 3 有证标准样品测定结果

方法	测定值 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	标准偏差 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	保证值 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
AFS ^①	1.53	0.03	1.52 ± 0.05
ICP-MS ^②	1.51	0.02	1.52 ± 0.05

①稀释 1 000 倍后测定,②稀释 100 倍后测定

4 结语

ICP-MS 与 AFS 2 种方法的检出限、精密度和准确度均满足分析要求,且测定结果没有显著性差异,2 种方法均能很好的应用于水中锑的测定。ICP-MS 由于维护成本高,对样品要求高,适用于干净基质中痕量元素分析,分析废水样品后,稳定性、灵敏度明显下降,维护成本较高,因此 ICP-MS 法适合较清洁的地表水和地下水样品。由于资金和实验室条件、能力的限制,原子荧光光度计普及

率比 ICP-MS 高,因此对地表水、地下水和废水样品均适合,建议分析废水样品以原子荧光法为主。

[参考文献]

- [1] 胡原,段柏润. 锑的毒害作用及其排放标准研究[J]. 湖南人文科技学院学报, 2007, 6: 29-31.
- [2] 陈湘丽,罗兵甲,段柏润. 水中锑的测定方法探讨[J]. 嘉兴学院学报, 2006, 18(6): 81-84.
- [3] 魏金城,贾生元. 石墨炉原子吸收法测定废水中锑[J]. 环境监测管理与技术, 1999, 11(3): 38-44.
- [4] 沈清,张哗霞,李莉. 含锑工业废水的样品保存方法研究[J]. 环境监测与预警, 2013, 5(5): 32-35.
- [5] 丁庆云,彭利,朱奕,等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定地表水中锑方法探讨[J]. 光谱实验室, 2008, 25(3): 412-415.
- [6] 代阿芳,鲁立强,潘河,等. 电感耦合等离子体质谱法测定地下水中锑的不确定度评定[J]. 岩矿测试, 2010, 29(4): 431-437.
- [7] 乐小亮,毛慧,吴晶. ICP-MS 同时快速测定环境空气中 15 种金属污染物[J]. 环境监测与预警, 2015, 7(4): 12-15
- [8] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010[S]. 北京: 中国环境出版社, 2010.

声 明

本刊已加入中国学术期刊网络出版总库、中国学术期刊综合评价数据库、万方数据-数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库和中文科技期刊数据库。凡被本刊录用的稿件将同时通过因特网进行网络出版或提供信息服务,稿件一经刊用将一次性支付作者著作权使用报酬,如作者不同意将自己的文章被以上期刊数据库收录,请在来稿中声明,本刊将作适当处理。