

郜丙飞, 郜洪文. 水体痕量锑快速检测新方法研究[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(6): 146-150. Gao Bingfei, Gao Hongwen. Study on a new method for rapid detection of trace antimony in water body[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 42(6): 146-150.

水体痕量锑快速检测新方法研究

郜丙飞, 郜洪文*

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 锑与二溴邻硝基苯基荧光酮(DBNPF)在酸性溶液、曲拉通 X-100 和碘离子存在条件下发生络合反应, 络合物通过光谱修正法进行表征, 结果表明, Sb 与 DBNPF 络合比为 1:1, 络合常数为 3.39×10^6 , 吉布斯自由能为 -36 kJ/mol , 络合物 $\text{Sb}^{\text{III}}-\text{DBNPF}$ 在 550 nm 处的摩尔吸光系数为 $3.40 \times 10^4 \text{ L/(mol} \cdot \text{cm)}$ 。在硫脲和酒石酸存在下, 显色反应具有较高选择性, 利用矢量色度方法测得锑检出限为 0.010 mg/L, 实际水样锑加标回收率 87%~105%。

关键词: 锑检测; 二溴邻硝基苯基荧光酮; 分光光度法; 光谱修正法; 矢量色度

中图分类号: X830.2 文献标志码: A doi: 10.19672/j.cnki.1003-6504.2019.06.022 文章编号: 1003-6504(2019)06-0146-05

Study on a New Method for Rapid Detection of Trace Antimony in Water Body

GAO Bingfei, GAO Hongwen*

(School of Environment Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The complexation of antimony with dibromo-o-nitrophenylfluorone (DBNPF) occurred in acidic solution and the presence of Triton X-100 and iodide ions. The complexation was characterized by the spectral correction method. The complex ratio of Sb to DBNPF was 1:1, the complexation constant was determined to be 3.39×10^6 , the Gibbs free energy to be -36 kJ/mol and the molar absorptivity of the $\text{Sb}^{\text{III}}-\text{DBNPF}$ complex was determined to be $3.40 \times 10^4 \text{ L/(mol} \cdot \text{cm)}$ at 550 nm. The reaction was highly selective in the presence of thiourea and tartaric acid. The limit of detection is 0.010 mg/L Sb by the vectorial colorimetry. The recovery rate of antimony in actual water samples was 87%~105%.

Key words: determination of antimony; dibromo-o-nitrophenylfluorone; spectrophotometry; spectral correction method; vectorial colorimetry

我国是世界上锑矿资源最为丰富的国家,其储量和产量均居世界第一位。锑是两性稀有金属,在未被污染的水体中溶解的总锑质量浓度一般低于 $1 \mu\text{g/L}$ ^[1], 锑及其化合物均有毒性,人体摄入后会引发不同程度的中毒甚至死亡^[2]。因此,许多国家对饮用水中锑的浓度限值都作了严格的规定^[3],如欧洲共同体委员会、美国、日本等将饮用水中锑最大允许质量浓度分别设定为 5、6 和 $2 \mu\text{g/L}$ 。我国最新的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中也将锑最大允许质量浓度设定为 $5 \mu\text{g/L}$ 。

有效、快速、灵敏的检测分析方法是研究锑在环境中的分布现状以及锑污染防治研究的必需条件。目前比较成熟的锑检测技术有碱性染料萃取光度法、分离富集分光光度法、水相直接显色法,但前 2 种方法

需经萃取、操作繁琐、重现性也较差^[4],而直接水相显色法,如以荧光酮类^[5]或 5-Br-PADAP^[4]作为显色剂,可不经分离直接在水相中显色。二溴邻硝基苯基荧光酮(DBNPF)作为显色剂具有较高的摩尔吸光系数,并已被应用于 Fe^{II} 、 Zn^{II} 、 Cu^{II} 和 Al^{III} 的检测^[6-9],本文首次利用 Sb^{III} 与 DBNPF 进行络合显色。

分光光度法作为表征有色络合的常用方法,有其固有的优点,如成本低、易操作;在此基础上用光谱修正法对其进行改进,消除了显色液中剩余显色剂对吸收的影响,有效提高了分析的灵敏度和准确度^[10],通过这种方法可以方便的计算出络合常数。矢量色度分析方法^[11]作为一种新的检测方法首次应用到此项工作中,通过计算靶色分量,直接消除背景干扰,进一步提高了分析的灵敏度和准确度。结果表明,对于

《环境科学与技术》编辑部:(网址)http://jks.chinajournal.net.cn(电话)027-87643502(电子信箱)hjkxyjs@vip.126.com

收稿日期:2018-09-12;修回 2018-12-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21577098)

作者简介:郜丙飞(1992-),男,硕士研究生,主要从事环境分析检测工作,(电子信箱)1531286@tongji.edu.cn; *通讯作者,(电子信箱)emsl@tongji.edu.cn。

检出限,矢量色度法和光谱修正法优于分光光度法;对于精密度,矢量色度法优于光谱修正法和分光光度法。分光光度法、光谱修正法、矢量色度法已被应用于 Sb^{III} -DBNPF络合物的研究以及痕量锑的检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

便携水质检测仪(GE O型),用于测量显色溶液矢量色度(C.V.)值;便携式加热消解仪(GE PIH04型)。

分光光度计(S-4100型,韩国新科公司)。

锑标准贮备溶液(1 000.0 mg/L),锑标准使用液(5.000 mg/L);DBNPF(纯度80%)。

硫酸、酒石酸、硫脲、碘化钾、曲拉通 X-100、过硫酸钠均为分析纯;实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 锑检测

将已知体积的锑标准溶液($<5.0 \mu\text{g Sb}$)加入到5 mL比色管中,后依次加入0.20 mL 1 mol/L硫酸、0.02 mL 1%酒石酸、0.40 mL 10%硫脲、0.50 mL 50%碘化钾、0.20 mL 20%曲拉通 X-100、0.05 mL 1.00 mmol/L DBNPF,用去离子水定容并混合均匀。2 min后,利用分光光度计在440 nm和520 nm波长下分别测量吸光度,同时利用便携水质检测仪测量C.V.值。

1.2.2 水样分析

取5.00 mL水样,利用便携式加热消解仪进行预处理,加入0.05 g过硫酸钠,消解20 min,冷却,其余步骤同上。

1.2.3 矢量色度方法简介

1976年,国际照明委员会提出了标准色度模型,使用3种参数 L 、 a 、 b 来表示显色溶液(L 为亮度、 a 为从绿色变化到红色的值、 b 为从蓝色变化到黄色的值),再通过矢量模型计算有色溶液的C.V.值,由此建立矢量色度法,原理如图1所示^[11]。与分光光度法不同,矢量色度法无需设定波长,同时可以消除试剂空白背景干扰。

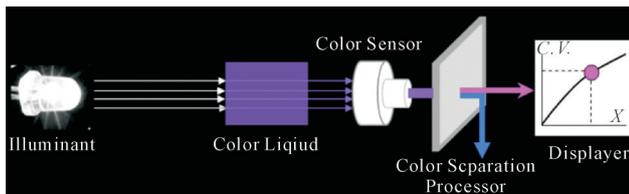


图1 矢量色度法原理

Fig.1 Illustration of the vectorial colorimetry

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

在酸性溶液、曲拉通 X-100 和碘化钾存在下,

Sb^{III} -DBNPF络合物吸收光谱如图2所示,由曲线1可知,DBNPF吸收峰位于481 nm,由曲线2可知, Sb^{III} -DBNPF络合物吸收峰位于520 nm,吸收峰波长红移39 nm。曲线3谷位于440 nm,峰位于550 nm,因此,选择440 nm和550 nm作为工作波长以达到最大的峰-谷间距。根据文献[10],由曲线1计算DBNPF溶液 b 值为0.250,由曲线2计算 Sb^{III} -DBNPF溶液 a 值为0.253,然后计算络合物 Sb^{III} -DBNPF在550 nm波长下实际吸光度(A_c): $A_c = 1.07(\Delta A - 0.250\Delta A')^{[10]}$, ΔA 和 $\Delta A'$ 为 Sb^{III} -DBNPF溶液(曲线3)分别位于波长550 nm和440 nm处吸光度。

1. 0.010 mmol/L DBNPF溶液对水吸收光谱
2. 3.00 mg/L Sb^{III} -0.010 mmol/L DBNPF溶液对水吸收光谱
3. 3.00 mg/L Sb^{III} -0.010 mmol/L DBNPF溶液对试剂空白吸收光谱

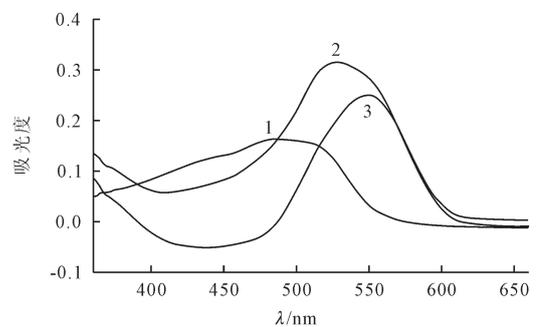


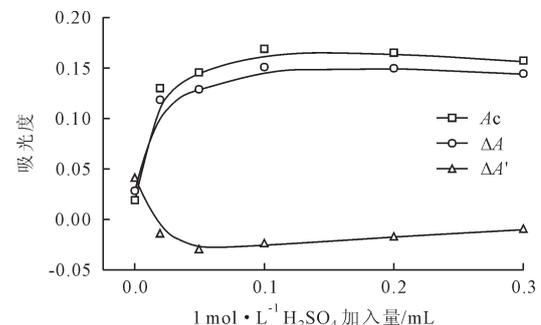
图2 吸收光谱

Fig.2 The absorption spectra

2.2 反应条件影响

2.2.1 硫酸加入量

对0.500 mg/L锑标准溶液,改变1 mol/L硫酸加入量为0.00、0.02、0.05、0.10、0.20、0.30 mL,在440 nm和550 nm波长下测量锑的显色液和试剂空白吸光度,计算 A_c 、 ΔA 、 $\Delta A'$,结果表明 A_c 、 ΔA 、 $\Delta A'$ 在1 mol/L硫酸加入量为0.10 mL时达到最大且趋于稳定,本法选择1 mol/L硫酸加入量为0.20 mL,见图3。



溶液含0.04 mg/mL酒石酸、8.00 mg/mL硫脲、50 mg/mL碘化钾、8.00 mg/mL曲拉通X-100、0.010 mmol/L DBNPF

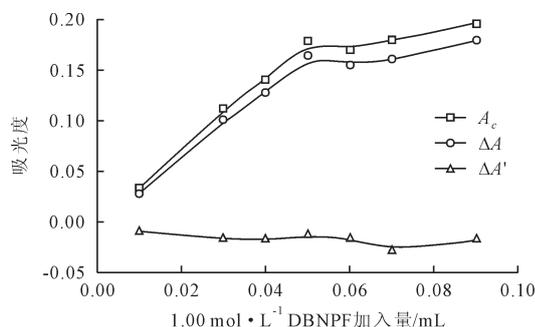
图3 1 mol/L硫酸用量吸收光谱

Fig.3 Effect of 1 mol/L sulfuric acid on the absorbance

2.2.2 DBNPF加入量

如图4所示,对0.500 mg/L锑标准溶液,改变1.00 mmol/L DBNPF加入量为0.01、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.09 mL,在440 nm和550 nm处测量样品与试剂空白吸光度,计算 A_c 、 ΔA 、 $\Delta A'$,结果表明 A_c 、

ΔA 、 $\Delta A'$ 在1.00 mmol/L DBNPF加入量为0.05 mL时趋于平衡,本方法选择1.00 mmol/L DBNPF加入量为0.05 mL。



溶液含0.04 mol/L硫酸、0.04 mg/mL酒石酸、8.00 mg/mL硫脲、50 mg/mL碘化钾、8.00 mg/mL曲拉通X-100

图4 1.00 mmol/L DBNPF用量吸收光谱
Fig.4 Effect of 1.00 mmol/L DBNPF on the absorbance

2.2.3 曲拉通X-100和碘化钾加入量

在0.500 mg/L 铋与DBNPF反应液中,改变20%曲拉通X-100和50%碘化钾加入量,结果表明,当20%曲拉通X-100加入量>0.10 mL时,50%碘化钾加入量>0.40 mL时, A_c 、 ΔA 、 $\Delta A'$ 均达到最大。曲拉通X-100作为表面活性剂在Sb与DBNPF的络合反应中起到增溶增敏作用^[12];碘离子会预先与 Sb^{III} 形成 $[SbI_4]^{-}$ ^[13],后与DBNPF络合形成 Sb^{III} -DBNPF络合物。

2.2.4 反应时间

以试剂空白为参比,测量不同反应时间下 Sb^{III} -DBNPF溶液在440 nm和550 nm波长处的吸光度,结果表明,反应在2 min时显色完全,5 min后吸光度缓慢下降,测量应在2~5 min内完成。与其他方法相比^[4,5,14],本法反应时间最短。

2.3 络合物表征

根据文献[10],计算DBNPF有效络合百分比(η)和 Sb^{III} -DBNPF配位比(γ),如图5所示。

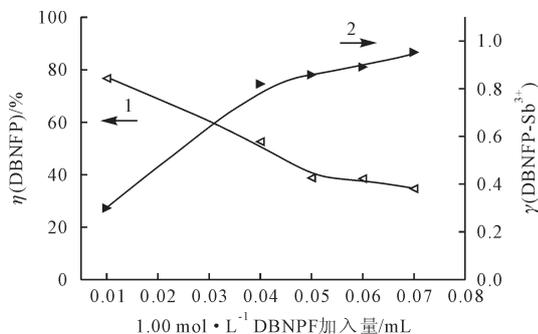


图5 0.500 mg/L Sb^{III} 溶液, 改变DBNPF含量从0.002到0.014 mmol/L, η 和 γ 的变化
Fig.5 Variations of η and γ of the solutions containing 0.500 mg/L Sb^{III} and DBNPF from 0.002 to 0.014 mmol/L

根据曲线1,当DBNPF从0.002增加到0.014 mmol/L时, η 从77%下降到35%,当DBNPF加入量>0.008 mmol/L时, γ 趋于稳定常数1,由此,可能形成

1:1的 Sb^{III} -DBNPF络合物。在工作摩尔浓度0.010 mmol/L DBNPF下, η 只有38%,即未络合DBNPF达到62%,过量DBNPF必然影响络合物吸光度测量的准确性,此时分光光度法已不再适用于 Sb^{III} -DBNPF络合体系的测量。可能的反应原理如图6。

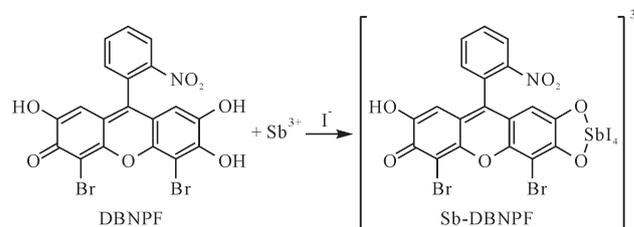


图6 反应方程式

Fig.6 The reaction formula

络合常数(K)通过如下关系计算^[15]:

$$\frac{C_L}{\gamma} = \frac{C_L}{N} + \frac{1}{KN} \quad (1)$$

式(1)中, N 为DBNPF与Sb饱和配位数1, C_L 为DBNPF平衡浓度, γ 定义同上。以 C_L/γ 对 C_L 作图7。根据线性拟合曲线,计算 $K=3.39 \times 10^6$,高于络合物 Fe^{II} -DBNPF一级络合常数 4.62×10^4 ^[6]以及络合物 Zn^{II} -DBNPF一级络合常数 6.17×10^4 ^[6],但低于络合物 Cu^{II} -DBNPF络合常数 6.8×10^{11} ^[8],因此 Sb^{III} -DBNPF络合体系具有较好稳定性。

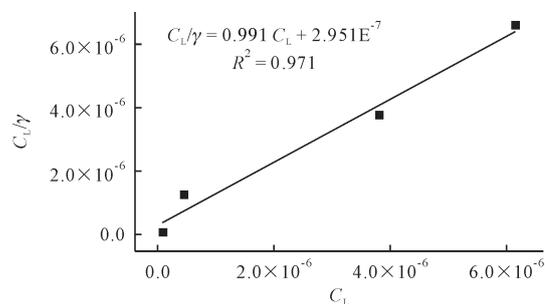


图7 C_L/γ 对 C_L 作图

Fig.7 Plots C_L/γ vs. C_L

此外,根据 $\Delta G_0 = -RT \ln K$ 计算反应的吉布斯自由能^[15], R 为气体常数 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, T 为反应温度,288 K, K 为上述络合常数,计算 $\Delta G_0 = -36 \text{ kJ}/\text{mol}$,因此 Sb^{III} -DBNPF是自发反应。

2.4 标准曲线

配制如下系列铋标准溶液:0.000、0.100、0.300、0.500、0.700、1.00 mg/L,通过分光光度计在440 nm和550 nm处测量其吸光度,计算实际吸光度 A_c 。3种测量方法(单波长、光谱修正、矢量色度)的标准曲线如图8所示。根据曲线2计算 Sb^{III} -DBNPF络合物在550 nm处摩尔吸光系数(ϵ)为 $3.40 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$,高于邻氯苯基荧光酮与铋络合摩尔吸光系数 $1.38 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ^[14],但低于5-Br-PADAP与铋络合摩尔吸光系数 $4.30 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ^[4],因此 Sb^{III} -DBNPF络合体系具有较好灵敏度。

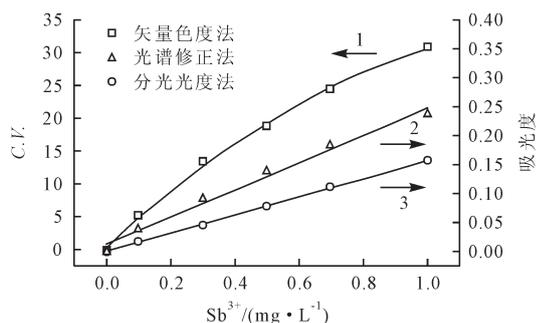


图8 锑标准曲线

Fig.8 Standard curves for determination of Sb

对0.030 mg/L和0.070 mg/L锑标准溶液进行6次平行测定,利用矢量色度、光谱修正、单波长光度法计算RSDs分别为(2.5%, 2.9%)、(1.8%, 2.8%)、(3.6%, 4.7%),结果表明,矢量色度和光谱修正法的RSDs明显优于单波长光度法。对试剂空白进行21次平行测定,计算上述3种方法的LODs分别为0.010、0.021、0.034 mg/L,矢量色度法检出限最低,也低于邻氯苯基荧光酮^[14]作为显色剂与锑络合的检出限。

2.5 干扰离子

对0.600 mg/L锑标准溶液,误差控制在±5%范围内,下述浓度干扰离子不会干扰3.00 μg Sb测定,300 μg Zn^{II}、Ni^{II}、Al^{III}、Cu^{II}、Ca^{II}, 240 μg Mg^{II}、150 μg Cd^{II}、120 μg As^{III}、90 μg Pb^{II}、30 μg Mn^{II}、12 μg Cr^{VI}、3 μg Fe^{II}。

2.6 水样分析

根据实验方法,对江苏汾湖水样(1#)、染料废水(2#)和染料废水(3#)3种实际水样进行预处理,显色后,利用矢量色度法测量,并与国家标准方法(ICP-AES)进行对比,结果见表1。同时进行加标回收实验,计算回收率,结果见表1。

表1 3种水样中锑的检测

Table 1 Determination of antimony in three water samples

样品	测定结果(Sb ³⁺)/(mg·L ⁻¹)		Sb ³⁺ 加标量/(mg·L ⁻¹)	回收率/%
	本法	ICP-AES		
1#	未检出	未检出	0.100	87~89
2#	0.087±0.001	0.092±0.002	0.100	91~95
3#	0.285±0.010	0.293±0.005	0.300	88~105

从表1得知:2种方法的测定值相符,本法加标回收率在87%~105%之间,符合现场水质快速检测的需求。

3 结论

Sb^{III}-DBNPF络合物通过光谱修正法进行表征,络合常数为3.39×10⁶,550 nm处的摩尔吸光系数为3.40×10⁴ L/(mol·cm)。借助该显色反应,并利用矢量色度分析法测定水体中痕量锑,检出限为0.010 mg/L,RSD<2.9%。实际水样加标回收率87%~105%。该方

法操作便捷,数据准确可靠,未来将会在室内和室外水质监测工作中发挥重要的作用。

【参考文献】

- [1] Filella M, Belzile N, Chen Y W. Antimony in the environment: a review focused on natural waters. Part 2.relevant solution chemistry[J]. Earth Science Reviews, 2003, 34(23): 125-176.
- [2] 方克美,杨大明,常俊. 急性中毒治疗学[M]. 南京:江苏科学技术出版社,2002.
Fang Kemei, Yang Daming, Chang Jun. Therapeutics of Acute Poisoning[M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 2002.
- [3] 徐伟,刘锐平,曲久辉,等. 铁锰复合氧化物吸附去除五价锑性能研究[J]. 环境科学学报, 2012,32(2):270-275.
Xu Wei, Liu Ruiping, Qu Jiuhui, et al. The adsorption behaviors of Fe-Mn binary oxide towards Sb(V)[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012,32(2):270-275.
- [4] 莫予彬,黄惠霞,薛先菊. 在非离子表面活性剂存在下用5-Br-PADAP分光光度法测定粗铅中的微量锑[J]. 分析化学, 1985,13(6):460-462.
Mo Yubin, Huang Huixia, Xue Xianju. The method of 5-Br-PADAP spectrophotometric for determination of trace antimony in crude lead in the presence of non-ionic surfactant[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1985, 13(6):460-462.
- [5] 侯明. Sb(III)-水杨基荧光酮-CTMAB-CPB多元配合物显色反应的研究和应用[J]. 理化检验:化学分册, 1995,31(4): 219-221.
Hou Ming. Study and application of the colour reaction of Sb(III)-salicylfluorone-CTMAB-CPB multicomponent complexes[J]. Physical Testing and Chemical Analysis PartB: Chemical Analysis, 1995,31(4):219-221.
- [6] Gao H W, Zhao J F. Simultaneous determination of the content of iron and zinc by the spectral correction technique with the use of dibromo-o-nitrophenylfluorone[J]. Journal of Applied Spectroscopy, 2003,70(3):331-337.
- [7] Gao H W, Yu L Q. Updated determination of trace amounts of zinc with dibromo-o-nitrophenylfluorone by primary-secondary wavelength spectrophotometry[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2000,55(9):870-873.
- [8] Gao H W, Li Y C, Shi S R, et al. Determination of trace amounts of copper with dibromo-o-nitrophenylfluorone as chromogenic agent by spectrophotometry[J]. Asian Journal of Spectroscopy, 2000,4(3):127-132.
- [9] Gao H W, Shi S R, Li Y C. Beta-correction spectrophotometric investigation of aluminum complex solution with new ligand, dibromo-o-nitrophenylfluorone[J]. Indian Journal of Chemical Technology, 2001,8(4):273-277.

- [10] Gao H W. Investigation of properties of copper, ferrous complexes with 1-(5-bromo-2-pyridylazo)-2-naphthol-6-sulphonic acid and application of substitution reaction in metallic complex to selective determination of trace amounts of metal[J]. *Talanta*, 2000,52(5):817-823.
- [11] 郜子蕙,郜子涵,刘升,等. 溶液显色反应定量分析方法及其检测装置:CN10465572A[P]. 2015.
Gao Zihui, Gao Zihan, Liu Sheng, et al. Quantitative Analysis Method of Solution Chromogenic Reaction and Its Detection Device:CN10465572A[P]. 2015.
- [12] Ding X J, Mou S F, Liu K N, et al. Ion chromatography of heavy and transition metals by on-and post-column derivatizations[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000,407(1):319-326.
- [13] Mostafa G A. Development and characterization of ion selective electrode for the assay of antimony[J]. *Talanta*, 2007,71(4):1449-54.
- [14] Pan L T, Liu X H, Li T, et al. Complexation between antimony and o-chlorophenylfluorone and its application to determination of antimony in wastewater[J]. *Croatica Chemica Acta*, 2009,82(3):619-622.
- [15] Gao H W, Xu Q, Chen L, et al. Potential protein toxicity of synthetic pigments:binding of poncean S to human serum albumin[J]. *Biophysical Journal*, 2008,94(3):906-917.