

分析与监测

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.08.023

新型功能材料用于环境水样中痕量锑元素的检测

折伟强¹, 火昭翠¹, 李芳¹, 陈钊², 李生彬¹

(1. 兰州交通大学 环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 西安市政设计研究院有限公司, 陕西 西安 710000)

摘要: 为准确测定环境水体中的痕量锑(Sb),采用聚乙烯醇与硫代乙醇酸合成的酯化物经七水硫酸亚铁絮凝制备功能材料对环境水体中的痕量锑进行富集浓缩,并结合火焰原子吸收分光光度计进行检测。实验结果表明,功能材料对Sb最佳吸附pH为6、吸附过程符合Langmuir方程与准二级动力学反应方程,吸附过程以单分子层吸附与化学吸附为主,最大吸附量为232.56 $\mu\text{g}/\text{mg}$;在固相萃取柱填充0.02 g功能材料对25 mL、5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Sb溶液以1.04 mL/min流速富集,采用10%的磷酸作为洗脱剂以1.25 mL/min对功能材料富集Sb洗脱,进行12次平行实验得固相萃取柱对溶液中Sb去除率RSD为1.78%,洗脱率RSD为4.62%,回收率RSD为4.23%,平均回收率为97.42%。对实际环境水样进行预处理后用填充功能材料的固相萃取柱富集浓缩,测得实际水样中Sb含量为0.86 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

关键词: 功能材料; 火焰原子吸收分光光度计; 富集浓缩

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)08-0149-06

Application of New Functional Materials for Determination of Trace Antimony in Water Samples

SHE Wei-qiang¹, HUO Zhao-cui¹, LI Fang¹, CHEN Zhao², LI Sheng-bin¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Xi'an Municipal Engineering Design & Research Institute Co. Ltd., Xi'an 710000, China)

Abstract: To accurately determine trace antimony (Sb) in environmental water, the ester synthesized by polyvinyl alcohol and thioglycolic acid by flocculation of ferrous sulfate heptahydrate were used to prepare functional materials to enrich and detect trace antimony in environmental water in combination with flame atomic absorption spectrophotometer. The optimal pH value for functional materials to adsorb Sb was 6. The adsorption process conformed to the Langmuir equation and quasi second-order kinetic equation. The adsorption process was dominated by monolayer adsorption and chemical adsorption, and the maximum adsorption capacity was 232.56 $\mu\text{g}/\text{mg}$. The solid-phase extraction column was filled with 0.02 g functional material to enrich Sb solution (volume of 25 mL and concentration of 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$) at the flow rate of 1.04 mL/min, and 10% phosphoric acid (elution agent) was used to elute Sb at the flow rate of 1.25 mL/min. After 12 parallel experiments, the RSD of Sb removal

efficiency in the solid-phase extraction column was 1.78%. The RSD of elution rate was 4.62%, the RSD of recovery rate was 4.23%, and the average recovery rate was 97.42%. The actual water samples were pretreated and then concentrated by solid-phase extraction column filled with functional materials. The concentration of Sb was 0.86 $\mu\text{g/L}$.

Key words: functional materials; flame atomic absorption spectrophotometer; enrichment and concentration

锑为有毒微量元素,对生物具有慢性毒性与致癌性,随锑矿的开采与其制造品的使用和拆解而进入环境水体中^[1]。人类长期饮用含痕量锑的水后将在人体内生物富集而致病,并有可能造成基因突变与死亡^[2],所以,对环境水体中痕量锑元素进行监测与治理尤为重要。

我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)、《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)、《城市给水工程规划规范》(GB 50282—2016)对锑的限值分别为5、5、10 $\mu\text{g/L}$ 。

目前,我国现行有效的国家标准方法对锑元素含量检测具有较高的灵敏度,但对环境水体中痕量锑元素检测质量需进一步通过富集浓缩的方法提高。对环境水样中锑进行富集浓缩的常用方法为吸附法^[3-7]、离子交换法^[8-9]、无机萃取法^[10-11]、电化学法^[12]。

目前,Zhang等^[11]采用原位聚合技术以3-(1-乙基咪唑-3-丙基)丙基-甲基丙烯酰胺溴化剂和乙烯二甲基丙烯酸酯制备的新型聚合物离子液体吸附剂作为搅拌吸附萃取(SCSE)介质对水样中痕量锑进行吸附,结合氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)测定痕量锑。Atakan等^[13]在硫酸存在下使锑与碘化物形成阴离子络合物,使用二癸基二甲基氯化铵形成疏水离子缔合物,用十二醇萃取后结合电热原子吸收光谱法测定饮用水中的痕量锑。Serafimovska等^[14]采用以二硫代氨基甲酸作为锑络合剂构建的高效液相微萃取方法与电热原子吸收光谱法联用检测水体中超痕量锑。笔者通过制备功能材料对环境水体中痕量锑元素进行富集浓缩,结合火焰原子吸收分光光度计检测环境水体中的痕量锑。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

主要仪器:THZ-82A型水浴恒温振荡器(金坛

市白塔新宝仪器厂);101-2型恒温干燥箱(长沙市秋龙仪器设备有限公司);YJ-DTF-200型电子天平(上海精密科学仪器有限公司);福立1700AAS型火焰原子吸收分光光度计(浙江福立分析仪器有限公司);LZB-3WB型玻璃转子流量计(泰州俊海仪表有限公司)。

主要试剂:锑标准溶液(CAS:11071-15-1,北方伟业计量技术研究院);盐酸(AR,白银良友化学试剂有限公司);冰乙酸(AR)、磷酸(GR)、氨水(AR)、浓硝酸(AR)、无水碳酸钠(GR)(天津市大茂化学试剂厂);高氯酸(GR,天津市鑫源化工厂);聚乙烯醇(AR,北京万佳首化生物科技有限公司);七水硫酸亚铁(GR,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器条件

福立1700AAS火焰原子吸收分光光度计参数:波长217.6 nm,带宽0.2 nm,灯电流4 mA。空气乙炔火焰,乙炔流量1.4 L,燃烧头高度8 mm。

1.3 材料制备

在蒸馏瓶中放入少许沸石,加入40 mL、0.1 g/mL聚乙烯醇溶液后加入2 mL浓硫酸作为催化剂,摇匀,添加20 mL含量90%的硫代乙醇酸,摇匀,用0.1 g/mL的碳酸钠溶液作为吸收液。酒精灯加热反应,待反应完成后用0.1 g/mL七水硫酸亚铁溶液使酯化物聚合。絮凝完成后将合成物采用去离子水反复冲洗多次后,在65 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干备用。

2 结果与讨论

2.1 pH对吸附效果的影响

实验选取pH从1.0~9.0,考察pH对功能材料去除Sb效果的影响,常温振荡吸附1 h,实验结果见图1。

由图1可见,功能材料在酸性与碱性条件下对Sb均具有很强的吸附能力,在pH为6、功能材料添加量为0.10 g时对25 mL、10 $\mu\text{g/mL}$ Sb溶液中Sb去除率最高为98.57%,吸附量为2.46 $\mu\text{g/mg}$ 。功能材

料对Sb的吸附主要依靠其自身含有的一SH与Sb发生反应,一SH脱掉 H^+ ,硫与Sb形成硫沉淀,从而达到去除Sb的目的。

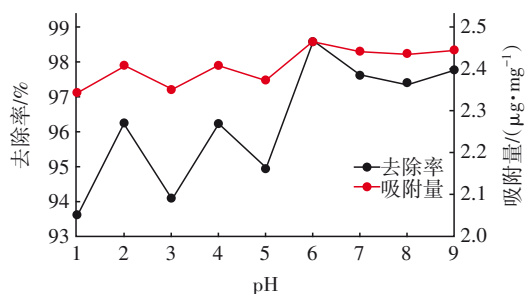


图1 pH对功能材料吸附Sb的影响

Fig.1 Influence of pH on Sb adsorption of functional materials

2.2 投加量对吸附效果影响

在最适吸附pH条件下,常温振荡吸附1 h,考察功能材料不同添加量对25 mL、5 $\mu\text{g/mL}$ Sb溶液中的Sb去除率的影响。

实验结果表明:在功能材料初始添加量为0.02 g时对溶液中Sb去除率为98.92%,吸附量为6.18 $\mu\text{g/mg}$ 。随功能材料添加量不断增大,对溶液中Sb去除率变化小,原因是随吸附过程不断进行,溶液中Sb含量大幅降低,延长吸附过程使材料对Sb吸附难度增大,另一方面因吸附时间短材料未完全吸附Sb,导致相同时间时不同添加量下材料对溶液中Sb去除效果相近。

2.3 吸附时间对吸附效果的影响

在功能材料添加量为0.02 g、pH最佳条件下,考察功能材料在不同吸附时间下对50 mL、5 $\mu\text{g/mL}$ Sb溶液中Sb的去除率,实验结果见图2。

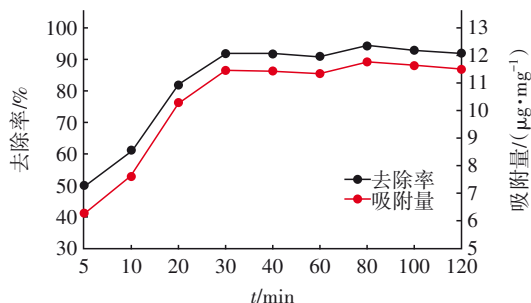


图2 吸附时间对功能材料去除Sb影响

Fig.2 Influence of adsorption time on Sb removal of functional materials

由图2可见,在初始吸附阶段,功能材料对溶液中Sb的去除率较低,随吸附时间的不断延长功能材

料吸附趋于饱和,去除率逐渐趋于稳定。在振荡吸附80 min时,功能材料对溶液中Sb的吸附达到饱和,去除率达到最大,为94.11%,吸附量为11.76 $\mu\text{g/mg}$ 。

2.4 等温吸附实验结果分析

在功能材料添加量为0.02 g、吸附时间80 min、等温、pH最佳条件下,考察功能材料对5、10、20、30 $\mu\text{g/mL}$ 的Sb溶液中的Sb去除效果,实验结果如图3所示。

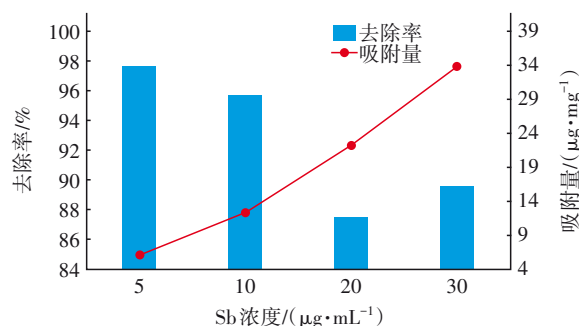


图3 Sb浓度对功能材料吸附效果的影响

Fig.3 Influence of Sb concentration on adsorption effect of functional materials

由图3可以看出,随Sb初始浓度的增大,功能材料对Sb的吸附量逐渐增大,功能材料对25 mL、30 $\mu\text{g/mL}$ Sb溶液中Sb的吸附量为33.58 $\mu\text{g/mg}$ 、去除率为89.53%。当Sb初始浓度 ≤ 10 $\mu\text{g/mL}$ 时,功能材料对溶液中Sb的去除率大于95%,随着Sb浓度的不断增大,功能材料对高浓度Sb溶液中Sb去除率降低,主要原因是功能材料携带的一SH活性点位不足。

2.5 吸附动力学方程

以吸附时间对吸附效果的影响实验数据为基础,采用准二级动力学反应方程对功能材料吸附50 mL、5 $\mu\text{g/mL}$ Sb溶液中Sb过程进行拟合。

准二级动力学方程:

$$dq/dt = k_2(q_e - q)^2 \quad (1)$$

式中: q 为单位质量吸附量, $\mu\text{g/mg}$; q_e 为饱和吸附量, $\mu\text{g/mg}$; k_2 为准二级动力学系数, $\text{mg}/(\mu\text{g}\cdot\text{min})$ 。

假定 $t=0$ 、 $q=0$ 时,将式(1)进行积分,得到: $t/q = 1/(K_2 q_e^2) + t/q_e$ 。若吸附过程符合准二级动力学方程,则 t/q 与 t 之间应具有良好的线性关系,拟合曲线如图4所示。由图4可以看出,准二级动力学方程对功能材料在时间梯度下对溶液中Sb的吸附过程拟合相关系数 R^2 为0.9985,说明准二级动力学方程能

够拟合功能材料在时间梯度下对Sb的吸附过程,饱和和吸附量为12.02 $\mu\text{g}/\text{mg}$,吸附过程以化学吸附为主。

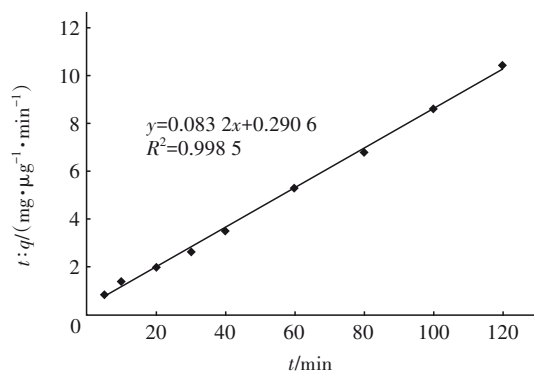


图4 准二级动力学方程对功能材料吸附过程拟合曲线

Fig.4 Fitting curve of quasi second-order kinetic equation for the adsorption process of functional materials

2.6 等温经验方程

采用Freundlich、Langmuir方程以等温实验结果对功能材料在等温条件下吸附Sb过程进行拟合。

Freundlich方程:

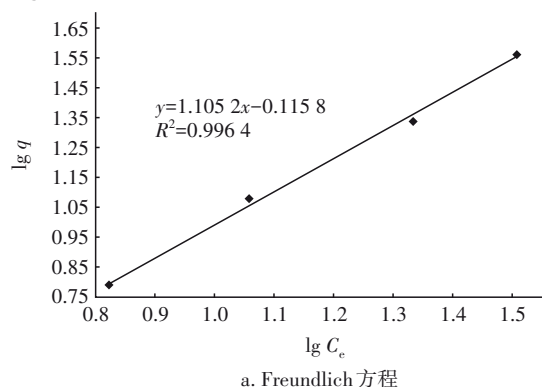
$$q = kC_e^{1/n} \quad (2)$$

Langmuir方程:

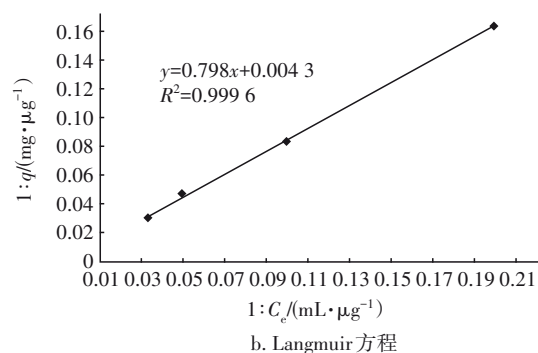
$$q = q_{\max} b C_e / (1 + b C_e) \quad (3)$$

式中: C_e 为吸附时溶液中Sb的浓度; k 与 n 为速率常数; q_{\max} 为吸附容量, $\mu\text{g}/\text{mg}$; b 为吸附常数, $\text{mL}/\mu\text{g}$ 。

两种方程对功能材料等温吸附过程的拟合曲线如图5所示。由图5可知,Langmuir方程与Freundlich方程均能较好地拟合功能材料在等温条件下吸附溶液中Sb的过程,但Langmuir方程能够更好地拟合吸附过程,相关系数 R^2 为0.9996,说明功能材料吸附过程为单分子层吸附,最大吸附量为232.56 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 。



a. Freundlich方程



b. Langmuir方程

图5 Freundlich、Langmuir方程对功能材料等温吸附Sb拟合曲线

Fig.5 Fitting curve of Freundlich and Langmuir equation for Sb isotherm adsorption of functional materials

2.7 富集流速测定实验结果分析

采用固相萃取柱考察功能材料对溶液中Sb在流态下的吸附性能,在不同富集流速下功能材料对溶液中的Sb吸附去除效果见图6。可见,随着固相萃取柱富集流速不断减小,功能材料对25 mL、5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Sb溶液中Sb去除率不断增大,在富集流速为1.04 mL/min时,固相萃取柱对溶液中Sb去除率达到最大,为98.88%,此后随富集流速减小,功能材料对溶液中Sb吸附去除率趋于稳定,最大吸附量为6.18 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 。

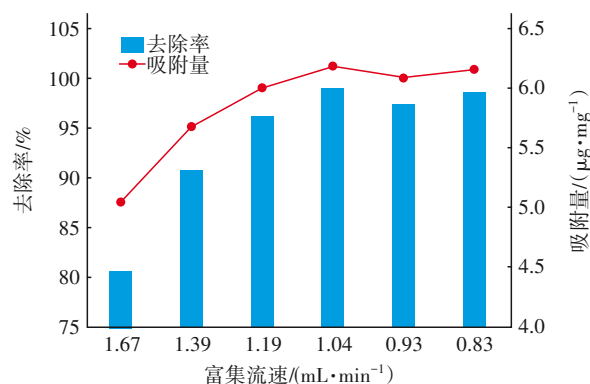


图6 流速对功能材料吸附Sb的影响

Fig.6 Influence of flow rate on Sb adsorption of functional materials

2.8 洗脱速度测定实验结果分析

以25 mL、10%的磷酸以不同流速对吸附25 mL、5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Sb的功能材料在固相萃取柱洗脱,实验结果见图7。由图7可见,在洗脱流速较大时洗脱率低,说明洗脱流速过快,洗脱剂与功能材料接触时间短,不能有效将功能材料中的Sb洗脱出。随着洗脱剂流速不断降低,洗脱率不断增大,洗脱效果

明显。在流速为1.25 mL/min、洗脱剂对固相萃取柱中Sb洗脱时间为20 min时,洗脱率为98.74%、洗脱液中Sb含量为4.84 $\mu\text{g/mL}$ 。在洗脱流速极小时洗脱剂不能完全与功能材料接触,严重影响实验结果。

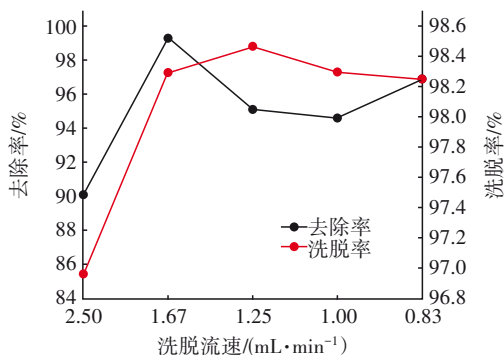


图7 固相萃取柱对Sb的去除率与洗脱率

Fig.7 Removal rate and elution rate of Sb on SPE column

2.9 共存离子影响实验结果分析

通过实验探究,结果表明,Sb溶液中存在的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 对功能材料富集Sb不存在干扰,溶液中存在的高浓度 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 会对固相萃取柱中功能材料吸附Sb产生干扰,主要因 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 能够与巯基发生化学反应而占据吸附位点,从而导致Sb吸附回收率降低。

2.10 精密度实验结果分析

在最佳富集流速、洗脱流速及pH条件下,不断更换固相萃取柱中的功能材料测定Sb溶液中Sb浓度,12次平行实验结果表明,固相萃取柱对25 mL、5 $\mu\text{g/mL}$ Sb溶液中Sb去除率RSD为1.78%,洗脱率RSD为4.62%,回收率RSD为4.23%,平均回收率为97.42%。

2.11 功能材料再生性能评价结果分析

在固相萃取柱中重复使用功能材料实验结果表明,在第一次使用时对25 mL、5 $\mu\text{g/mL}$ Sb溶液中Sb去除率为96.50%,洗脱率为97.20%;第二次使用时去除率已降至82.60%,洗脱率为92.25%;第三次使用时,固相萃取柱对Sb的富集能力大幅下降,表明功能材料不可再生利用。

2.12 方法应用评价

将所采集的水样取1 000 mL加入10 mL浓度为1.42 g/mL的硝酸进行酸化后,量取500 mL酸化后的水样于消解罐中,加入56 mL浓度为1.42 g/mL的硝酸与168 mL浓度为1.19 g/mL的盐酸在170 $^{\circ}\text{C}$ 下

采用微波消解10 min,消解完成后,待其冷却至室温,存放于1 000 mL容量瓶中,采用去离子水定容后,摇匀待测。水样经预处理后,用火焰原子吸收分光光度计检测,均未检出Sb。取700 mL预处理水样在固相萃取柱中以最佳实验条件进行富集浓缩后,摇匀,做1 $\mu\text{g/mL}$ 的加标实验结合火焰原子吸收分光光度计测得Sb含量,测定10次。结果表明,加标回收率为95%~105%,RSD为2.41%,富集浓缩水样中Sb含量为0.023 $\mu\text{g/mL}$ (均值),经计算环境水样中Sb含量为0.86 $\mu\text{g/L}$ 。

3 结语

采用功能材料对环境水体中痕量锑元素富集浓缩后结合检测仪器检测,建立了利用火焰原子吸收分光光度计检测环境水体中痕量锑元素的方法,可用于环境水体中痕量锑元素的准确监测。

参考文献:

- [1] 朱静,吴丰昌,邓秋静,等. 湖南锡矿山周边水体的环境特征[J]. 环境科学学报,2009,29(3):655-661.
ZHU Jing, WU Fengchang, DENG Qiuqing, *et al.* Environmental characteristics of water near the Xikuangshan antimony mine, Hunan Province[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29 (3) : 655-661 (in Chinese).
- [2] SALAM M A, MOHAMED R M. Removal of antimony(III) by multi-walled carbon nanotubes from model solution and environmental samples [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2013, 91(7):1352-1360.
- [3] 陈冬芝,赵帅帅,崔科丛,等. 羟基磷灰石吸附材料去除水体中Sb(III)性能[J]. 天津工业大学学报,2020,39(3):41-47.
CHEN Dongzhi, ZHAO Shuaishuai, CUI Kecong, *et al.* Performance of hydroxyapatite adsorption materials for Sb(III) removal from water [J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2020, 39 (3) : 41-47 (in Chinese).
- [4] 李丛宇,方月英,薛璐璐,等. 锰砂滤料负载纳米零价铁去除水与废水中Sb(V)的试验[J]. 净水技术,2020,39(3):64-70.
LI Congyu, FANG Yueying, XUE Lulu, *et al.* Experiment of Sb(V) removal from water and wastewater by manganese sand filter loaded with Nano-Zero-Valent Iron [J]. Water Purification Technology, 2020, 39(3) : 64-70(in Chinese).

- [5] 郭阳,李士凤,姚淑华,等. 高比表面积介孔 α -FeOOH的制备及其Sb(V)吸附性能[J]. 化工环保,2019,39(5):562-567.
GUO Yang, LI Shifeng, YAO Shuhua, *et al.* Preparation of mesoporous α -FeOOH with high specific surface area and its adsorption capability to Sb(V) [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2019, 39(5):562-567(in Chinese).
- [6] 罗于,江志峰,薛小童,等. 晶格缺陷增强纳米氧化锆对Sb(III)/Sb(V)的吸附性能研究[J]. 江西化工,2019(6):171-177.
LUO Yu, JIANG Zhifeng, XUE Xiaotong, *et al.* Adsorption of Sb(III)/Sb(V) on nanostructured zirconia reinforced by lattice defects [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2019(6):171-177(in Chinese).
- [7] 张燕,成金贵. 有机蒙脱石负载零价纳米铁处理锑离子的研究[J]. 工业安全与环保,2018,44(11):72-75.
ZHANG Yan, CHENG Jingui. Investigation on removal of antimony ion using nanoscale zero-valent iron supported on organomontmorillonite [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2018, 44(11):72-75(in Chinese).
- [8] 甘雪慧,彭志业. 离子交换法深度净化电镀含镍废水[J]. 山东化工,2021,50(23):221-223,230.
GAN Xuehui, PENG Zhiye. Experimental deep purification of nickel-containing electroplating wastewater by ion exchange method [J]. Shandong Chemical Industry, 2021, 50(23):221-223, 230(in Chinese).
- [9] OZDEMIR N, SOYLAK M, ELCI L, *et al.* Speciation analysis of inorganic Sb(III) and Sb(V) ions by using mini column filled with Amberlite XAD-8 resin [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 505(1):37-41.
- [10] HUANG X S, GUAN M X, LU Z L Z, *et al.* Determination of trace antimony(III) in water samples with single drop microextraction using BPHA-[C₄mim][PF₆] system followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. International Journal of Analytical Chemistry, 2018, 2018:8045324.
- [11] ZHANG Y, MEI M, OUYANG T, *et al.* Preparation of a new polymeric ionic liquid-based sorbent for stir cake sorptive extraction of trace antimony in environmental water samples[J]. Talanta, 2016, 161:377-383.
- [12] 张志,赵永斌,刘如意. 微电解-中和沉淀法处理酸性重金属矿山水下地的试验研究[J]. 有色金属, 2002, 54(2):45-47,44.
ZHANG Zhi, ZHAO Yongbin, LIU Ruyi. An experimental study on using micro-electrolysis-neutralization sedimentation process to treat the acidic mine underground water containing heavy metals [J]. Nonferrous Metals, 2002, 54(2):45-47, 44(in Chinese).
- [13] ATAKAN D, DURUKAN İ, BEKTAS S. Determination of antimony from polyethylene terephthalate in drinking water by solid floating organic drop microextraction and electrothermal atomization atomic absorption spectrometry[J]. Analytical Letters, 2016, 49(7):1066-1078.
- [14] SERAFIMOVSKA J M, ARPADJAN S, STAFILOV T. Speciation of dissolved inorganic antimony in natural waters using liquid phase semi-microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. Microchemical Journal, 2011, 99(1):46-50.

作者简介:折伟强(1992-),男,甘肃岷县人,硕士,助理工程师,研究方向为环境监测。

E-mail:3294284616@qq.com

收稿日期:2022-03-27

修回日期:2022-04-11

(编辑:孔红春)

借自然之力,护绿水青山