

石墨消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定染整废水中总锑

郑云明, 陈霞, 刘秀峰

(温州市环境监测中心站, 浙江 温州 325000)

摘要:建立了全自动石墨消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定染整企业废水中总锑的测定方法。结果表明, 锑的质量浓度在0~10 mg/L范围内线性关系良好, R 值为0.999 5, 方法检出限和测定下限分别为0.003和0.012 mg/L, 相对标准偏差(RSD)为0.17%~2.6%, 加标回收率为96.1%~103.8%。该方法操作简单、分析快速, 符合技术规范要求。

关键词:石墨消解; 电感耦合等离子体发射光谱; 染整废水; 锑

中图分类号:0657.31; TH744.11

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2018)04-0037-02

Determination of Total Sb in Dyeing Wastewater by Graphite Digestion Furnace ICP-OES

ZHENG Yun-ming, CHEN Xia, LIU Xiu-feng

(Wenzhou Environmental Monitoring Central Station, Wenzhou, Zhejiang 325000, China)

Abstract: Graphite digestion furnace ICP-OES was applied to the determination of total Sb in dyeing wastewater. The results showed good linear relationship between emission intensity signal and concentration of Sb in the range of 0~10 mg/L with R value 0.999 5. The method detection limit (MDL) and limit of quantitative determination (LQD) were 0.003 and 0.012 mg/L, respectively. The relative standard deviations (RSD) ranged from 0.17%~2.6%. The recoveries were recorded at a range of 96.1%~103.8%. This method was simple and rapid, and meets the requirement of technical specification.

Key words: Graphite digestion; ICP-OES; Dyeing wastewater; Sb

随着工业发展及人们对锑的开发和利用, 大量含锑化合物被释放到环境中。锑不属于人体的必需元素, 对人体和生物体具有慢性毒性。低浓度的锑会对人体的肝脏、心血管系统和神经系统产生刺激作用。短期高浓度暴露和长期低浓度暴露都会导致乏力、头晕、失眠、胃肠功能紊乱等症状, 长期高浓度作用会导致畸、致突变、致癌^[1-2]。锑污染主要来自锑矿开采、金属冶炼加工及纺织染整工业中含锑添加剂的使用^[3]。因而染整含锑废水的排放日益受到重视, 我国针对纺织染整行业出台了专门的排放标准, 规定总锑排放质量浓度应控制在0.10 mg/L以内^[5]。

目前, 锑的检测方法有分光光度法、原子吸收法、等离子体发射光谱法、等离子体质谱法等^[6-7]。针对染整行业废水中的锑检测, 等离子体发射光谱法具有干扰小、操作简便、灵敏度较高、分析速度快、分析成本较低及对操作人员危害小等优势。石墨消解仪由于集加酸、消解、赶酸等功能于一体, 具

有可程序升温、加热均匀等特点, 已广泛应用于各种样品的消解。故选用石墨消解仪进行消解, 电感耦合等离子体发射光谱法进行分析, 建立适用于染整废水中总锑检测的方法。

1 实验部分

1.1 仪器设备

6500 Duo型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国ThermoFisher公司); DEENA II型全自动石墨消解仪(美国Thomas Cain公司); Milli-Q Academic实验室超纯水仪(美国Milli-pore公司)。

等离子体发射光谱仪工作条件见表1, 信号背景选择206.8 nm测定谱线。

收稿日期: 2018-05-29; 修订日期: 2018-06-20

作者简介: 郑云明(1989—), 男, 助理工程师, 本科, 从事环境监测工作。

表 1 等离子体发射光谱仪工作条件

RF 发射功率 P/W	载气流量 $q_1/(L \cdot \min^{-1})$	辅助气流量 $q_2/(L \cdot \min^{-1})$	冷却气流量 $q_3/(L \cdot \min^{-1})$	观测方式	蠕动泵泵速 $v/(r \cdot \min^{-1})$	重复测定 次数/次
1 150	0.5	1.5	15	水平	5	3

1.2 试剂

HNO_3 和 H_2O_2 均为优级纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。实验用超纯水达到《分析实验室用水规格和试验方法》(GB/T 6682—2008) 一级标准。氩气: 纯度 99.999% (温州欧源气体有限公司)。

锑标准溶液 (1 000 mg/L), 购于环境保护部标准物质研究中心, 取适量用 5% HNO_3 稀释成质量浓度为 100 mg/L 的工作溶液, 储存于聚四氟乙烯塑料瓶, 4℃ 下备用。锑标准样品 (BY400043) 购于坛墨质检标准物质中心。

1.3 样品前处理

依据文献[8-9]中样品前处理及质量保证的相关规定, 取 50.0 mL 纺织染整废水于特氟龙管中, 反复消解至溶液颜色稳定及残渣溶解。在 DEENA II 自带消解程序中设置自动消解、震荡、高温赶 H_2O_2 、定容等步骤, 样品消解完毕后取 (5 + 95) HNO_3 溶液移入 50 mL 具塞比色管稀释至刻度摇匀后待测, 试验用水为空白样与样品同步实验, 全过程在通风橱中进行。

2 结果与讨论

2.1 锑工作曲线、检出限与测定下限

按照文献[10]附录 A (规范性附录) 中有关检出限、测定下限、精密度和准确度的要求执行。

在 0 ~ 10 mg/L 范围内线性拟合, 锑的标准曲线方程 $y = 1\,335.4x + 3.97$, 相关系数 $R = 0.999\,5$ 。

锑标准曲线浓度范围内, 线性关系较好, 满足定性定量分析的要求。取 0.010 mg/L 的锑标准溶液连续测定 7 次, 计算方法检出限 MDL 为 0.003 mg/L。计算出的检出限进行合理性判断, 测定溶液浓度在 10 倍 MDL 范围内, 因此总锑检出限为 0.003 mg/L 合理。4 倍的检出限为测定下限即 0.012 mg/L。

2.2 精密度试验

配制低 (0.087 mg/L)、中 (4.423 mg/L)、高 (8.516 mg/L) 3 个质量浓度的锑标准溶液, 分别连续测定 6 次, 计算 RSD 值, 结果见表 3。由表 3 可见, 方法的相对标准偏差为 0.17% ~ 2.6%, 说明该方法精密度好。

表 3 精密度试验 ($n = 6$)

样品	测定值/(mg · L ⁻¹)						平均值/ (mg · L ⁻¹)	RSD/%
	1	2	3	4	5	6		
低质量浓度	0.087	0.091	0.087	0.085	0.091	0.090	0.088	2.6
中质量浓度	4.423	4.486	4.512	4.509	4.475	4.488	4.482	0.72
高质量浓度	8.516	8.519	8.518	8.520	8.492	8.488	8.509	0.17

2.3 准确度试验

取锑质量浓度为 0.09 和 3.00 mg/L 的锑标准溶液作为样品 1 和样品 2, 加入质量浓度为 100 mg/L 的锑标准储备液进行加标回收试验。样品分别测定 2 次取平均值, 试验结果见表 4, 加标回收率为 96.1% ~ 103.8%, 方法准确度较好。取有证标准物质 (BY400043) 测定 2 次, 测定结果分别为 8.29 和 8.31 mg/L, 均值为 8.30 mg/L, 在其保证值 (8.20 ± 0.42) mg/L 范围内, 符合准确度要求。

表 4 加标回收试验

样品	样品体积/ mL	加标量/ mL	测定均值/ (mg · L ⁻¹)	加标回收 率/%
1	40.0	1.00	2.62	103.8
2	40.0	1.00	5.32	96.1

2.4 实际样品测定

选取温州市经济开发区某染整加工企业排放口水样与环境管理执法部门送样进行实际样品中总锑质量浓度分析。测定值见表 5, 样品 3、4 为企

(下转第 46 页)

(3) O_3 - 8h 季节均值高值都集中在夏季, 2016 年苏北、苏南和苏中区域接近或超过 $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 苏南较同期上升 5.2 个百分点, 苏北和苏中略有下降, 在夏季 O_3 污染已呈现全省范围性。近 3 年变化趋势表明, 3 个区域在冬季 $\rho(O_3)$ 都在持续上升, 升幅最大的是苏中和苏南地区。

(4) 3 个区域 O_3 - 1 h 日变化呈单峰型, 最低值出现在 06:00—07:00, 最高值出现在 15:00—16:00。苏南地区日变化最大值出现在 2016 年 15:00, 最低值为 2014 年 07:00, 日变化的最大振幅出现在 2014 年, 达 $98.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 最小振幅出现在 2014 年的苏中地区, 为 $70.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

(5) 2016 年 3 个地区的 O_3 频度占比均呈正态分布, 主要集中在 $40 \sim 80 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 所占比例均 $> 15\%$, 其中 $60 \sim 160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 苏北地区占比最大, 苏中其次, 而在 $160 \sim 240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 是苏南地区占比最大。苏北地区 2016 和 2014 年相比 O_3 频率占比的变化幅度不大, 苏中和苏南区域变化幅度较大。

(上接第 38 页)

业送样, 样品 5 为环境管理执法部门样品。

表 5 染整加工废水中总锑质量浓度测定结果

样品	测定值/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		平均值/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	评价 ^①
	1	2		
3-1	0.05	0.06	0.06	合格
3-2	0.04	0.05	0.04	合格
4-1	0.24	0.24	0.24	超标
4-2	0.19	0.18	0.18	超标
5-1	0.08	0.09	0.08	合格
5-2	0.07	0.07	0.07	合格

① 根据《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012) 总锑排放控制要求。

3 结论

建立了全自动石墨消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定染整企业废水中总锑的方法。试验结果表明, 该方法简单、易操作, 检出限与测定下限较低, 加标回收率为 $96.1\% \sim 103.8\%$, 有证标准样品试验结果在保证值范围内, 符合技术规范要求。测定下限符合《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012) 修改单对总锑含量评价的要求。

[参考文献]

[1] SCHEINOST A C, ROSSBERG A, VANTELON D, et al. Quan-

[参考文献]

- [1] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 环境空气质量标准: GB 3095—2012[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [2] 张远航, 邵可声, 唐孝炎, 等. 中国城市光化学烟雾污染研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1998, 34(2-3): 392-400.
- [3] 孔琴心, 刘广仁, 李桂忱. 近地面臭氧浓度变化及其对人体健康的可能影响[J]. 气候与环境研究, 1999, 4(1): 61-66.
- [4] 殷永泉, 李昌梅, 马桂霞, 等. 城市臭氧浓度分布特征[J]. 环境科学, 2004, 25(6): 16-20.
- [5] 潘本锋, 程麟钧, 王建国, 等. 京津冀地区臭氧污染特征与来源分析[J]. 中国环境监测, 2016, 23(5): 17-23.
- [6] 刘芷君, 谢小训, 谢旻, 等. 长江三角洲地区臭氧污染时空分布特征[J]. 生态与农村环境学报, 2016, 32(3): 445-450.
- [7] 张莹, 岳珂利, 江明, 等. 珠江三角洲臭氧污染特征与趋势初步分析[J]. 广东化工, 2016, 43(12): 152-153.
- [8] 刘小正, 楼晟荣, 陈勇航, 等. 基于 OMI 数据的中国中东部城市近地面臭氧时空分布特征研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(8): 2811-2818.

titative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(13): 3299-3312.

- [2] 环境保护部. 纺织染整工业水污染物排放标准: GB 4287—2012[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [3] 客绍英, 石洪凌, 刘冬莲. 锑的污染及毒性效应和生物有效性[J]. 化学世界, 2005(6): 382-384.
- [4] WHO. Antimony in drinking-water[M]. London: Water Sanitation Health, 2003.
- [5] FU Z Y, WU F C, AMARASIRIWARDENA D, et al. Antimony, arsenic and mercury in the aquatic environment and fish in a large antimony mining area in Hunan, China[J]. Science of The Total Environment, 2010, 408(16): 3403-3410.
- [6] 俞梁敏, 顾唯希, 霍帅文, 等. Fe_3O_4 @ILs- β -CDPC 磁固相萃取-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定环境水样中铅和锑[J]. 分析科学学报, 2017, 33(4): 461-466.
- [7] 严慧, 王干珍, 汤行, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定锑矿石中 14 种元素的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2017, 53(1): 34-38.
- [8] 环境保护部. 水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法: HJ 776—2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [9] 环境保护部. 水质 金属总量的消解 硝酸消解法: HJ 677—2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [10] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ/T 168—2004[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.