

基于色谱分离的不同价态锑同位素分析的前处理方法

韩适^{1,2} 孙广义^{1,3} 李欣宇^{1,4} 冯新斌^{*1,4}

¹(中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081)

²(中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074)

³(岭南大学科学教研组, 香港 999077)

⁴(中国科学院大学, 北京 100049)

摘要 锑(Sb)是一种有毒的金属元素,不同价态的锑在环境中的迁移、转化及行为模式也不同。为了深入研究锑及其化合物在地球表生生态环境中的地球化学循环,准确测定不同价态的同位素组成至关重要。本研究建立了一种通过色谱分离并结合多接收电感耦合等离子体质谱测定水体样品中不同价态同位素组成的前处理方法,并成功用于天然雨水样品和晴隆矿区地下水样品中Sb的测定。在前处理过程中,采用5 mmol/L 乙二胺四乙酸二钾盐(EDTA)和2 mmol/L 邻苯二甲酸氢钾(KHP)的混合溶液(pH 4.5)作为流动相,通过Hamilton PRP-X100 阴离子交换色谱柱分离水体样品中的Sb(III)和Sb(V),利用一系列单因素实验确定最佳分离条件为:柱温40℃,高效液相泵流速1.5 mL/min。结果表明,色谱柱分离前后,Sb(III)和Sb(V)溶液以及混合价态标准溶液中的Sb(III)和Sb(V)的回收率分别为99%±1%、103%±1%以及106%±1%、101%±1%,并且不同价态的同位素组成在通过色谱柱前后保持不变。此外,在天然雨水样品中添加不同价态的锑标准溶液,验证了本方法的可靠性。本研究为深入研究锑及其化合物在地球表生生态环境中的地球化学循环提供了重要的技术支撑。

关键词 锑; 锑同位素; 价态分离; 测试; 多接收电感耦合等离子体质谱; 高效液相色谱

锑(Sb)是一种有毒的金属元素,位于元素周期表第五周期VA族^[1]。锑可增强合金的强度、硬度和耐腐蚀性,广泛应用于各类消费品和工业产品中,如阻燃剂、电池、化学品、陶瓷和玻璃等^[2-3]。锑工业活动和含锑产品的大量使用导致环境中锑含量显著上升。锑并非人体必需元素,可通过与蛋白质的巯基(—SH)结合抑制酶活性,破坏细胞离子平衡,干扰蛋白质和糖的代谢,从而损害心脏、肺、肝脏、肾脏和神经系统^[4],经口服、皮肤接触或吸入等方式的锑暴露会对人类和动物健康产生严重的不良影响^[5]。欧洲理事会和美国环保局在上世纪已将锑及其化合物列为优先管控的污染物^[6-7];世界卫生组织建议,锑在土壤中的最大允许浓度为36 mg/kg,在饮用水中的安全水平为20 μg/L^[8]。

在自然环境中,锑主要以三价(Sb(III))和五价(Sb(V))两种价态存在^[9],不同价态的锑具有不同的地球化学特性。首先,两者的毒性存在显著差异,Sb(III)的生理毒性远大于Sb(V)^[10],因此,Sb(III)暴露会对人体造成更大危害;其次,两者在环境中的赋存状态和迁移能力不同,Sb(III)极易被氧化为Sb(V),并且Sb(V)可在河流中远距离迁移^[11];最后,锑的价态还可反映环境的氧化还原条件,Sb(III)更多存在于还原环境中,如淹水稻田和地下水等^[12],并且历史环境的氧化还原条件会影响锑的富集与亏损^[13]。因此,有必要对环境中不同价态的锑进行详细研究,以深入了解其环境地球化学行为。锑同位素研究作为一种新兴的方法,有助于对锑地球化学过程的理解,在吸附、蒸发、氧化、还原及生物利用过程中具有广阔的应用前景^[14-17]。其中,氧化还原过程会产生显著的锑同位素分馏^[16-17],导致锑同位素分馏范围分别为-2.0~3.0 ‰^[17]和-4.6~-12.4 ‰^[18]。因此,开展环境样品不同价态锑同位素的研究,有助于更深入了解锑在环境中的迁移转化过程。

2024-06-12 收稿; 2024-09-22 接受

国家自然科学基金项目(No. 41921004)和贵州省科技支撑计划项目(No. 黔科合支撑[2023]一般 252)资助。

* E-mail: fengxinbin@mail.gyig.ac.cn

水体可作为锑发生氧化还原反应的基础环境,很多关于锑的氧化还原实验均基于水溶液体系展开^[16-18]。目前,关于不同价态锑同位素的分析测试仅限于实验室模拟。Ferrari 等^[17]通过巯基功能化硅胶,选择性分离模拟溶液中的 Sb(III)和 Sb(V),并测量了锑同位素组成,该分离过程存在繁琐耗时和树脂柱寿命较短导致的高成本等问题。由于天然水体基质复杂等原因,目前尚没有针对天然水体的不同价态锑同位素分析测试的方法,这极大地限制了对环境中锑氧化还原过程的理解。对于天然水体中不同价态锑含量测定的方法主要为高效液相色谱与氢化物发生原子荧光光谱法联用法(HPLC-HG-AFS)。Quiroz 等^[19]利用该方法测定了职业暴露人群尿液样品中的 Sb(V)和 Sb(III)含量。Chen 等^[20]利用该方法实时测量了天然水体中不同价态锑的含量。目前,中国科学院地球化学研究所天然水体总锑同位素分析方面处于领先地位,建立了一套涵盖水样保存、消解及分离纯化等环节的完整分析流程^[21-22],成功实现了超低锑浓度水体的同位素测定。这些工作为该领域的进一步发展提供了坚实的技术支撑。

在天然水体中不同价态锑的分离过程中,此前的研究使用高浓度的酒石酸铵和甲醇作为流动相^[23],但有机试剂易挥发且有剧毒。Hansen 等^[24]建议使用柠檬酸作为流动相,但有机酸与其它金属离子(如铁和铜等)形成稳定的络合物,可能导致严重的基体效应。Lin 等^[25]使用 20 mmol/L EDTA-2 mmol/L KHP 混合溶液作为流动相分离溶液中的 Sb(III)和 Sb(V),但高浓度 EDTA 溶液也容易导致严重的基体效应。本研究基于高效液相色谱(HPLC)系统,使用更低浓度的 EDTA 溶液作为流动相,并优化了 HPLC 的分离条件,采用向天然雨水中加入不同价态锑溶液的方法验证了分离方法的可靠性,并对矿区地下水中的 Sb(III)和 Sb(V)进行分离富集。最后,采用多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)分别测量其同位素组成,以检验分离过程中是否存在同位素分馏。本研究建立了一种可靠、快速和低成本天然水体样品中 Sb(III)和 Sb(V)的分离和同位素测定方法,为深入探究表生环境中锑的地球化学行为提供了依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

多接收电感耦合等离子体质谱仪(Nu Plus II MC-ICP-MS,英国 Nu Instruments 公司); LC-10AT 高效液相色谱(美国 Waters 公司); AFS-8520 原子荧光光谱仪(北京海光仪器公司); Milli-Q 纯水机(美国 Millipore 公司)。Hamilton PRP-X100 阴离子交换色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm)。

HCl(GR)、KOH(GR)和 NaBH₄(AR)(国药集团化学试剂有限公司); EDTA 钾盐(GR, Macklin 公司); 邻苯二甲酸氢钾(KHP, ACS)、KI(AR)和抗坏血酸(AR)(Aladdin 公司)。

锑标准溶液(NIST SRM 3102a)和镉标准溶液(NIST SRM 3108)(美国国家标准与技术研究院); 酒石酸锑钾(ACS,美国 Sigma-Aldrich 公司)溶于超纯水中制备 Sb(III)标准溶液; 六羟基锑酸钾(ACS,美国 Sigma-Aldrich 公司)溶于超纯水中制备 Sb(V)标准溶液。

1.2 分析方法

1.2.1 锑含量的分析方法

锑含量采用氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)测定。基本原理为: $3\text{BH}_4^- + 3\text{H}^+ + 4\text{H}_3\text{SbO}_3(\text{aq}) \rightarrow 3\text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq}) + 4\text{SbH}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。其中,载流为 10%(V/V)HCl,还原剂为 0.5%(m/V)KOH 和 2%(m/V)KBH₄ 的混合溶液。样品测试体系为含 0.5%(m/V)KI 和 0.5%(m/V)抗坏血酸的 3 mol/L HCl 溶液。将样品制备成测试体系溶液后,需至少反应 4 h,以保证样品中的 Sb(V)均被还原为 Sb(III)。HG-AFS 测定锑含量的检出限为 0.05 ng/mL。

1.2.2 HPLC-HG-AFS 分析不同价态锑含量

采用 HPLC-HG-AFS 法分析不同价态锑含量,Hamilton PRP-X100(250 mm×4.6 mm, 5 μm)阴离子交换色谱柱用于分离 Sb(III)和 Sb(V),流动相为 5 mmol/L EDTA 和 2 mmol/L KHP 的混合溶液(pH=4.5)^[26]。在特定的时间分别接出色谱分离后的 Sb(III)和 Sb(V)溶液,向其中加入 0.5%(m/V)KI 和抗坏血酸的混合溶液,静置 4 h 以上,然后采用 HG-AFS 分别测定 Sb(III)和 Sb(V)的浓度。

1.2.3 锑同位素分析方法

使用 Nu Plus II MC-ICP-MS(英国 Nu Instruments 公司)耦合氢化物发生系统测定锑同位素组成。锑

同位素组成表示为:

$$\varepsilon^{123}\text{Sb} = \left[\frac{\left(\frac{^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}}{\text{sample}} \right)}{\left(\frac{^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}}{\text{standard}} \right)} - 1 \right] \times 10000 \quad (1)$$

其中, $\varepsilon^{123}\text{Sb}$ 是样品相对于标准样品的 $^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}$ 同位素比值的偏差, ^{123}Sb 和 ^{121}Sb 分别是 Sb 的两种天然稳定同位素。

使用美国国家标准与技术研究院的锑标准溶液(NIST SRM 3102a)作为锑同位素测试的基准参考标准溶液,采用标准-样品交叉法并结合元素镉作为内标校正仪器的质量歧视效应,锑同位素的分析精度为 $0.4\varepsilon(2\text{SD})^{[22]}$ 。

1.3 质量控制

所有实验用试剂均由超纯水(电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)配制。HCl 和 HNO_3 经过两次蒸馏纯化后使用。所有实验容器和移液吸头在使用前经过 HNO_3 和去离子水清洗。实验中使用的所有空白样品中总锑浓度均低于检出限(0.05 ng/mL)。为保证实验结果的准确性,每次实验重复 3 次。根据空白样品信号值标准偏差的 3 倍除以校准曲线的斜率计算检出限,空白样品信号值的标准偏差的 10 倍除以校准曲线的斜率计算定量限^[20]。所使用的 HG-AFS 测量锑含量的方法的定量限为 0.05 ng/mL ,检出限为 0.015 ng/mL ,仪器灵敏度为每 1 ng/mL 锑溶液的响应信号为 1334 mV 。

2 结果与讨论

2.1 HPLC 参数的优化

EDTA 钾盐作为一种强大的螯合剂,可与锑元素形成络合物,但由于不同价态锑离子的电价和半径的不同,因而与 EDTA 的亲合力也不同,使得 Sb(III) 和 Sb(V) 通过色谱柱的时间不同,据此可将 Sb(III) 和 Sb(V) 分离,而添加 KHP 有助于改善色谱图的峰形^[27]。常规的在线预还原装置难以及时将 Sb(V) 还原为 Sb(III)。Chen 等^[20]研究发现, $1.5\%(m/V)$ 硫脲还原 Sb(V) 溶液时,需要超过 15 min 才有 90% 的 Sb(V) 转化为 Sb(III),而达到 95% 的 Sb(V) 转化需要 20 min 。因此,本研究在特定的时间分别接出色谱分离后的 Sb(III) 和 Sb(V) 溶液,并向其中加入 $0.5\%(m/V)$ KI 和抗坏血酸的混合溶液,至少静置 4 h ,待还原充分后再采用 HG-AFS 分别测定 Sb(III) 和 Sb(V) 的浓度。

在阴离子交换色谱中,样品中的锑离子与流动相中的离子在树脂表面发生交换反应,该交换反应可能为放热或吸热过程。因此,温度变化会影响溶质的保留因子。根据简化的范特霍夫方程可描述为:

$$\ln K = \frac{A}{T} + B \quad (2)$$

其中, A 和 B 为常数,代表特定系统的色谱行为; T 为绝对温度; K 为保留因子^[28]。因此,柱温变化会导致保留因子变化,进而影响色谱的分离度、保留时间及峰形等^[29]。此外,流动相的流速也会影响 Sb(III) 和 Sb(V) 在阴离子色谱柱内的保留时间,对分离效率至关重要。因此,本研究采用单变量优化的方法,从 Sb(III) 和 Sb(V) 的出峰时间、峰形和峰面积 3 个方面评估色谱柱温度和流动相流速对实验结果的影响,以确定 HPLC 分离水体样品中 Sb(III) 和 Sb(V) 的最佳实验条件。在改变色谱柱温度和流动相的流速时,达到设定条件后,均还需平衡 30 min ,然后再进行实验。

色谱柱温度对 HPLC 分离 Sb(III) 和 Sb(V) 的影响如图 1A 所示。随着温度升高, Sb(III) 和 Sb(V) 的保留时间均缩短,柱温对 Sb(V) 保留时间的影响较小,而对 Sb(III) 保留时间的影响较大,这可能是因为 Sb(III) 与流动相中 EDTA 离子的相互作用比 Sb(V) 强。在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, Sb(III) 的保留时间最长(8.75 min); 在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, Sb(III) 的保留时间最短(6.57 min)。这是因为 Sb(III) 和 Sb(V) 与流动相中 EDTA 的离子交换反应微弱吸热,温度升高加快了反应速率,进而缩短了保留时间。在不同的温度条件下,色谱柱均能较好地分离溶液中的 Sb(III) 和 Sb(V)。综合考虑不同温度下 Sb(III) 和 Sb(V) 的分离情况以及峰形和峰面积,确定最佳的色谱柱温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

流动相流速对 HPLC 分离 Sb(III) 和 Sb(V) 的影响如图 1B 所示。随着流速从 1.0 mL/min 逐步增至

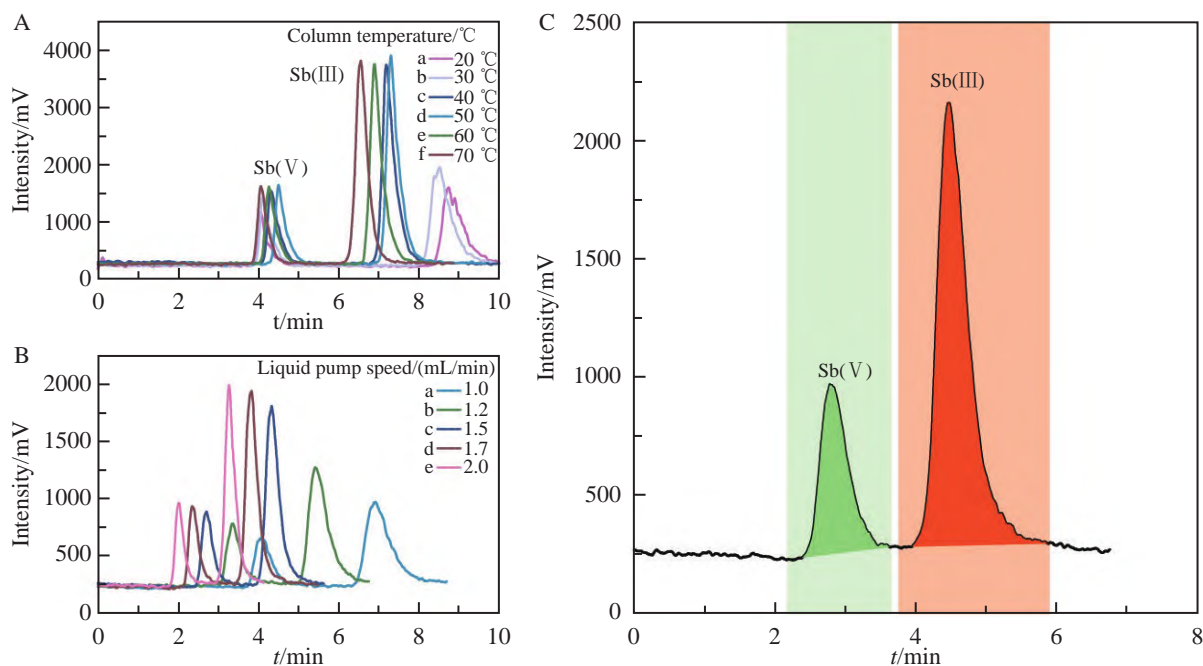


图 1 在不同色谱柱温(A)、流动相流速(B)以及最适条件(C)下锑(Sb)的色谱图

Fig.1 Chromatograms of antimony (Sb) at different column temperatures (A), at different mobile phase flow rates (B) and under optimal conditions (C)

2.0 mL/min, Sb(V)的保留时间从 4.05 min 缩短至 2.02 min, Sb(III)的保留时间从 6.93 min 缩短至 3.24 min。因此,流动相流速与锑的保留时间存在负相关性。在 1.0~2.0 mL/min 的流速范围内,色谱柱的分离度均大于 1.5,表明均可以有效分离 Sb(III)和 Sb(V)。然而,增大流速虽然可以显著缩短 Sb(III)和 Sb(V)的分离时间,但会对峰形的对称性产生不利影响,表现为 Sb(III)和 Sb(V)的峰距离过近和拖尾。综合考虑,本研究最终设置流动相流速为 1.5 mL/min。

设置色谱柱温度为 40 °C,流动相流速为 1.5 mL/min,得到 Sb(III)和 Sb(V)的分离色谱图如图 1C 所示,此时为水体样品中 Sb(III)和 Sb(V)的最佳分离条件,其中, Sb(V)的保留时间为 2.59 min, Sb(III)的保留时间为 4.20 min,可在 7 min 内实现 Sb(III)和 Sb(V)的分离。

2.2 HPLC 对 Sb(V)和 Sb(III)的分离结果

根据 2.1 节中确定的实验条件,将 Sb(III)的单标溶液、Sb(V)的单标溶液、Sb(III)和 Sb(V)的混合标准溶液分别进样 HPLC 仪,并在 2.00~3.50 min 和 3.67~6.00 min 期间,使用过氟烷基化物(PFA)材质溶样罐分别接收 Sb(V)和 Sb(III)溶液。锑的总量设置为 2~50 ng,并在 20 mmol/L EDTA 体系中稳定后进样 HPLC 仪器,每个实验重复 3 次,回收率为 3 次实验结果的平均值。通过测定分离后接收液中 Sb(V)和 Sb(III)的含量和锑同位素组成,评估方法的可靠性。

2.2.1 Sb(V)和 Sb(III)的分离效果

在进样 Sb(III)单标液的实验中,不同浓度的 Sb(III)的回收率为 $96\% \pm 1\% \sim 103\% \pm 1\%$ ($n=3$) (表 1),表明 Sb(III)可在阴离子色谱柱中被完全洗脱,并且不会发生氧化反应。在进样 Sb(V)单标液的实验中,不同浓度的 Sb(V)的回收率为 $101\% \pm 1\% \sim 108\% \pm 1\%$ ($n=3$) (表 2),表明 Sb(V)同样可在阴离子色谱柱中被完全洗脱,并且不会发生还原反应。在进样 Sb(III)和 Sb(V)混合标准液的实验中,不同浓度 Sb(III)和 Sb(V)的回收率分别为 $101\% \pm 1\% \sim 110\% \pm 1\%$ ($n=3$) 和 $97\% \pm 2\% \sim 104\% \pm 1\%$ ($n=3$) (表 3),表明流动相可在阴离子色谱柱中将 Sb(V)和 Sb(III)完全分离并洗脱,并且在分离过程中 Sb(III)和 Sb(V)可稳定存在,未发生氧化和还原反应。

2.2.2 Sb(V)和 Sb(III)的同位素组成

采用 MC-ICP-MS 直接对 Sb(III)单标液和 Sb(V)单标液的锑同位素组成进行检测,二者的数值分别为

表 1 不同浓度 Sb(III)单标液通过色谱柱后的回收率

Table 1 Recoveries of different concentrations of Sb(III) single standard after passing through a chromatographic column ($n=3$)

样品名 Sample	加入值 Added/ng	测得值 Found/ng	回收率 Recovery/%
Sb(III)-1	2.00	1.92	96 ± 1
Sb(III)-2	4.00	4.04	101 ± 5
Sb(III)-3	6.00	6.20	103 ± 1
Sb(III)-4	8.00	7.96	99 ± 2
Sb(III)-5	10.00	98.40	98 ± 1
Sb(III)-6	30.00	29.65	99 ± 1
Sb(III)-7	50.00	49.19	98 ± 1
Average			99 ± 1

表 2 不同浓度 Sb(V)单标液通过色谱柱后的回收率

Table 2 Recoveries of different concentrations of Sb(V) single standard after passing through a chromatographic column ($n=3$)

样品名 Sample	加入值 Added/ng	测得值 Found/ng	回收率 Recovery/%
Sb(V)-1	2.00	2.10	105 ± 2
Sb(V)-2	4.00	4.09	102 ± 4
Sb(V)-3	6.00	6.26	104 ± 1
Sb(V)-4	8.00	8.21	103 ± 2
Sb(V)-5	10.00	10.06	101 ± 1
Sb(V)-6	30.00	30.33	101 ± 1
Sb(V)-7	50	54.00	108 ± 1
Average			103 ± 1

表 3 不同浓度混合锑溶液通过色谱柱后的回收率

Table 3 Recoveries of different concentrations of mixed antimony standard after passing through the chromatographic column ($n=3$)

样品名 Sample	Sb(III)加入值 Added Sb(III)/ng	Sb(V)加入值 Added Sb(V)/ng	Sb(III)测得值 Found Sb(III)/ng	Sb(V)测得值 Found Sb(V)/ng	Sb(III)回收率 Recovery of Sb(III)/%	Sb(V)回收率 Recovery of Sb(V)/%
Mixed Sb-1	2.00	2.00	2.01	1.99	101 ± 1	100 ± 3
Mixed Sb-2	4.00	4.00	4.22	4.08	106 ± 2	102
Mixed Sb-3	6.00	6.00	6.49	6.05	110 ± 1	103 ± 2
Mixed Sb-4	8.00	8.00	8.72	7.97	109 ± 3	100 ± 5
Mixed Sb-5	10.00	10.00	10.27	97.40	103 ± 3	97 ± 2
Mixed Sb-6	30.00	30.00	31.32	29.79	104 ± 1	99 ± 2
Mixed Sb-7	50.00	50.00	53.34	51.86	107 ± 4	104 ± 1
Average					106 ± 1	101 ± 1

(0.97 ± 0.1) ϵ ($n=3$)和(2.05 ± 0.24) ϵ ($n=5$)。对经过 HPLC 的单标液测试结果显示, Sb(III)和 Sb(V)的锑同位素组成分别为 1.16 ϵ 和 1.96 ϵ (图 2)。因为锑同位素分析精度为 0.4 ϵ ,故分离后的 Sb(III)和 Sb(V)单标液与原标液的锑同位素组成一致。Sb(III)和 Sb(V)混合溶液经过 HPLC 分离,接收的 Sb(III)和 Sb(V)的溶液的同位素组成分别为(0.99 ± 0.11) ϵ ($n=2$)和(2.04 ± 0.13) ϵ ($n=2$)。基于 0.4 ϵ 的锑同位素分析精度,表明分离后的 Sb(III)和 Sb(V)与原标液的锑同位素组成一致。以上结果表明,采用 HPLC 可实现混合溶液中 Sb(III)和 Sb(V)的有效分离,并且在分离过程中不会发生同位素分馏。

2.3 在天然水体样品中的应用

采集了贵州省贵阳市市区雨水($n=4$)和贵州省黔西南自治州某矿区地下水($n=3$),代表天然水体进行不同价态锑的分离和同位素分析测试。天然水体样品采集后使用 0.45 μm 的混合纤维滤膜过滤,在 4 $^{\circ}\text{C}$

条件下密封保存。天然样品中 Sb(V)和 Sb(III)的分离在样本采集后 2 d 内完成,由于雨水样品中总锑浓度小于 0.5 μg/L,认为雨水本身含有的锑对后续实验的影响可以忽略,为了验证 HPLC 价态锑分离方法的可行性,本研究向一定体积的天然雨水样品中分别加入 50 ng Sb(V)标准溶液和 Sb(III)标准溶液。雨水和地下水样品经 HPLC 分离的结果见表 4 和图 3。雨水中 Sb(V)和 Sb(III)总量的回收率分别为 98% ± 1%和 107% ± 1%(n=2)。分离雨水中添加 Sb(V)和 Sb(III)单标的锑同位素组成分别为 1.86ε和 1.29ε,分离雨水中

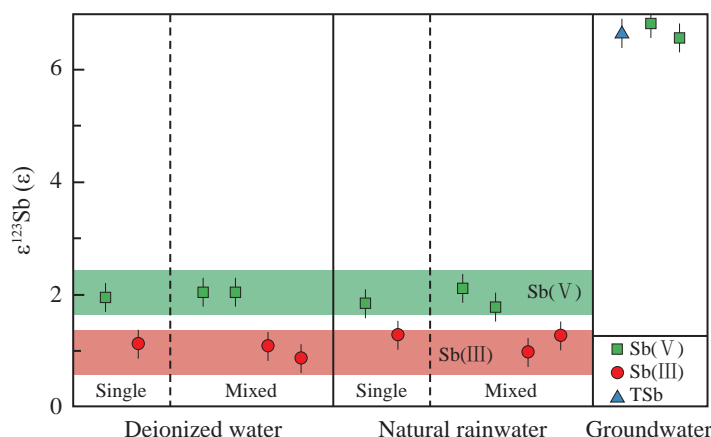


图2 不同类型的水体样品中 Sb(V)和 Sb(III)的同位素组成,绿色条带为 Sb(V)标准溶液的同位素组成,红色条带为 Sb(III) 标准溶液的同位素组成

Fig.2 Isotopic ratios of speciation antimony in different types of water samples. Green blocks represent the isotopic composition of Sb(V) standard solution, and red bars represent the isotopic composition of Sb(III) standard solution

表 4 天然样品中不同价态锑的回收率

Table 4 Recoveries of speciation antimony in natural samples

样品名 Sample	Sb(III)加入值 Added Sb(III)/ng	Sb(V)加入值 Added Sb(V)/ng	Sb(III)测得值 Found Sb(III)/ng	Sb(V)测得值 Found Sb(V)/ng	Sb(III)回收率 Recovery of Sb(III)/%	Sb(V)回收率 Recovery of Sb(V)/%
雨水 Rainwater	50.0	50.0	53.5	49	107 ± 1	98 ± 1
地下水 Groundwater	-	-	*	51	-	102

注: -为未添加,*为低于检测限。

Note: '-' indicates not added, '*' indicates below detection limit.

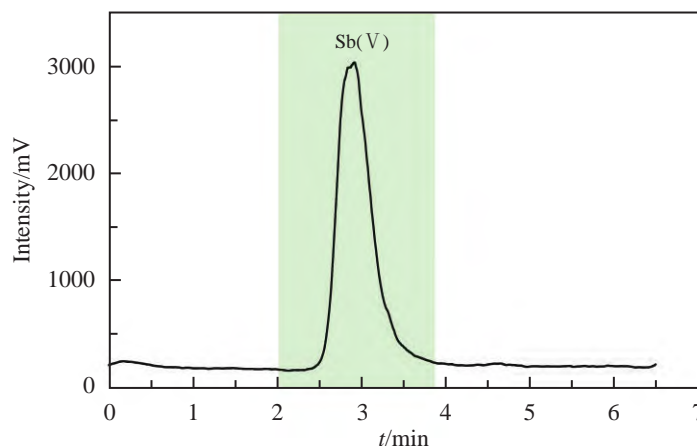


图3 矿区地下水经高效液相色谱(HPLC)分离后 Sb(V)色谱图

Fig.3 High performance liquid chromatogram (HPLC) of Sb(V) in groundwater from the mining area

同时添加 Sb(V)和 Sb(III)混标的锑同位素组成分别为 $(1.95 \pm 0.15)\epsilon(n=2)$ 和 $(1.13 \pm 0.17)\epsilon(n=2)$,与原标液的锑同位素组成无明显差异。雨水经 HPLC 分离后 Sb(V)和 Sb(III)总量的回收率和锑同位素组成表明,本方法可有效分离天然雨水中不同价态锑,未产生同位素分馏,并且不会受到自然水体的基体效应影响。矿区地下水受到严重的锑污染,满足锑同位素含量测试要求,故无需添加锑标准溶液。矿区地下水经过 HPLC 分离后仅检测出 Sb(V),其色谱图见图 3,只存在 1 个 Sb(V)峰,保留时间为 2.91 min。因此,矿区地下水中只存在 Sb(V),这与文献[11]报道的表生环境中锑主要以 Sb(V)的形式存在的结果一致。矿区地下水中 Sb(V)的总量回收率为 102%,并且 Sb(V)的锑同位素组成 $((6.66 \pm 0.13)\epsilon, n=2)$ 与地下水总锑的锑同位素组成 (6.69ϵ) 一致,表明本方法可有效分析天然地下水中的不同价态锑同位素的组成,天然地下水中的基质不会对其产生影响。

3 结论

本研究优化了阴离子色谱的实验条件,实现了对单标液和混合标液中 Sb(III)和 Sb(V)的有效分离。测定结果显示,分离接收的 Sb(III)和 Sb(V)的同位素组成与原标液一致,表明在分离过程中未发生锑同位素分馏。将本方法应用于天然雨水和地下水的分析,实现了天然样品中不同价态锑的分离和锑同位素的测定。本研究建立了一套可靠、快速和低成本的天然水体样品中 Sb(III)和 Sb(V)分离的前处理方法,为环境天然水体的不同价态锑同位素研究奠定了方法学基础,有助于更深入地理解环境中锑的价态转化过程及有关地球化学行为。

References

- [1] FILELLA M, BELZILE N, CHEN Y W. *Earth-Sci. Rev.*, 2002, 57(1-2): 125-176.
- [2] DING J, ZHANG Y, MA Y, WANG Y, ZHANG J, ZHANG T. *J. Geochem. Explor.*, 2021, 230: 106834.
- [3] ZHANG Y, DING C, GONG D, DENG Y, HUANG Y, ZHENG J, XIONG S, TANG R, WANG Y, SU L. *Environ. Technol. Innovation*, 2021, 24: 102026.
- [4] LI J, WANG Q, OREMLAND R S, KULP T R, RENSING C, WANG G. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2016, 82(18): 5482-5495.
- [5] REHMAN K, FATIMA F, WAHEED I, AKASH M S H. *J. Cell. Biochem.*, 2018, 119(1): 157-184.
- [6] EU (European Union). Council directive 76/464/EEC of 4 May 1976 on Pollution Caused by Certain Dangerous Substances Discharged into the Aquatic Environment of the Community, 1976.
- [7] USEPA (United State of Environmental Protect Agency). *Water Related Fate of the 129 Priority Pollutants*, 1979.
- [8] WHO (World Health Organization). *Guidelines for Drinking-Water Quality* (3rd ed.), 2006.
- [9] GUO X, WU Z, HE M. *Water Res.*, 2009, 43(17): 4327-4335.
- [10] FILELLA M, BELZILE N, LETT M C. *Earth-Sci. Rev.*, 2007, 80(3-4): 195-217.
- [11] RESONGLES E, FREYDIER R, CASIOT C, VIERS J, CHMELEFF J, ELBAZ-POULICHET F. *Talanta*, 2015, 144: 851-861.
- [12] WILSON S C, LOCKWOOD P V, ASHLEY P M, TIGHE M. *Environ. Pollut.*, 2010, 158(5): 1169-1181.
- [13] WU Y, SUN G, HUANG J H, FAN H, LI X, ZHOU M, XIA Y, FENG X. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2024, 367: 29-40.
- [14] ARAKI Y, TANIMIZU M, TAKAHASHI Y. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, 73(13): A49.
- [15] ASAOKA S, TAKAHASHI Y, ARAKI Y, TANIMIZU M. *Anal. Sci.*, 2011, 27(1): 25-28.
- [16] ROUXEL O, LUDDEN J, FOUQUET Y. *Chem. Geol.*, 2003, 200(1-2): 25-40.
- [17] FERRARI C, RESONGLES E, HÉRY M, DÉSOEUVRE A, FREYDIER R, DELPOUX S, BRUNEEL O, CASIOT C. *Chem. Geol.*, 2023, 641: 121788.
- [18] VELDHIJZEN H J, MACKINNEY J S, JOHNSON T M. *ACS Earth Space Chem.*, 2023, 7(12): 2603-2612.
- [19] QUIROZ W, ARIAS H, BRAVO M, PINTO M, LOBOS M G, CORTÉS M. *Microchem. J.*, 2011, 97(1): 78-84.
- [20] CHEN L, ZHONG Z, WU R, LIN Q, GONG Z, YUAN D. *Talanta*, 2024, 274: 126037.
- [21] XIA Y, DENG Q, SUN G, WU Y, QIAO S, ALI J, FU X, FENG X. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2023, 38(2): 359-368.
- [22] SUN G, WU Y, FENG X, WU X, LI X, DENG Q, WANG F, FU X. *Chem. Geol.*, 2021, 582: 120459.
- [23] GE Z, WEI C. *J. Chromatogr. Sci.*, 2013, 51(5): 391-399.
- [24] HANSEN C, SCHMIDT B, LARSEN E H, GAMMELGAARD B, STÜRUP S, HANSEN H R. *Analyst*, 2011, 136(5): 996-1002.
- [25] LIN Y A, JIANG S J, SAHAYAM A C. *Food Chem.*, 2017, 230: 76-81.
- [26] RESONGLES E, CASIOT C, ELBAZ-POULICHET F, FREYDIER R, BRUNEEL O, PIOT C, DELPOUX S, VOLANT A, DESOEUVRE A. *Environ. Sci. Processes Impacts*, 2013, 15(8): 1536-1544.

[27] DAUS B, HANSEN H R. *Environ. Chem.*, 2016, 13(6): 913-918.

[28] YU H, MOU S F. *J. Chromatogr. A*, 2006, 1118(1): 118-124.

[29] HATSIS P, LUCY C A. *J. Chromatogr. A*, 2001, 920(1-2): 3-11.

Development of Pre-treatment Methods for Analysis of Different Oxidation States of Antimony Isotopes Based on Chromatographic Separation

HAN Shi^{1,2}, SUN Guang-Yi^{1,3}, LI Xin-Yu^{1,4}, FENG Xin-Bin^{*1,4}

¹(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

²(School of Earth Sciences, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

³(Science Unit, Lingnan University, Hong Kong 999077, China)

⁴(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Antimony is a toxic metalloid and exhibits different geochemical properties in different valence states, leading to distinct migration, transformation, and behavioral patterns in the environment. To further study the transfer and source-sink relationship of antimony and its compounds in the earth's surface ecological environment, it is very important to accurately determine the isotopic composition of antimony with different speciations. In this study, a pretreatment method for chromatographic separation and determination of different speciation's antimony isotopes in water samples was established by using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) to measure the isotopic composition of different speciation's antimony. This method was successfully applied to detection of natural rainwater and groundwater samples from the Qilong mining area. During the pretreatment, 5 mmol/L ethylenediaminetetraacetic acid dipotassium salt (EDTA) and 2 mmol/L potassium hydrogen phthalate (KHP) (pH 4.5) were used as mobile phase, successfully separating trivalent antimony (Sb(III)) and pentavalent antimony (Sb(V)) from water samples using a Hamilton PRP-X100 anion exchange chromatographic column. A series of single-factor experiments identified the optimal separation and determination conditions as a column temperature of 40°C and a high-performance liquid pump flow rate of 1.5 mL/min. The recoveries of Sb(III) and Sb(V) from the standard solutions of Sb(III) and Sb(V), and the mixed oxidation states solutions were 99% ± 1%, 103% ± 1%, 106% ± 1%, and 101% ± 1%, respectively. Moreover, the isotopic compositions of different speciation's antimony remained consistent before and after the chromatographic column treatment, and the reliability of the method was verified by detecting different oxidation state antimony in the natural rainwater samples. This research might provide important technical support for further studies on the geochemical cycling of antimony and its compounds in the ecological environment of the Earth's surface.

Keywords Antimony; Antimony isotopes; Speciation separation; Analysis; Multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer; High-performance liquid chromatography

(Received 2024-06-12; accepted 2024-09-22)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 42394090) and the Guizhou Provincial Science and Technology Projects (No. Qiankehe Zhicheng [2023] Yiban 252).