

土壤中 Sb(III) 和 Sb(V) 的有效提取与测定

陈皓^{1,2}, 刘硕勋², 陈玲^{1,2}, 杨超^{1,2}

(1. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 锑的各种形态中三价锑和五价锑的毒性较高, 在城市土壤锑组成中占比也较高。研究了萃取方式、萃取剂、萃取条件、色谱分离流动相条件等因素对土壤中价态锑提取和分析的影响, 建立了完整的土壤价态锑萃取—分析方法。研究推荐以柠檬酸溶液为萃取剂, 70℃ 恒温振荡萃取的方式提取价态锑, 萃取液以乙二胺四乙酸二钾+邻苯二甲酸为流动相, 经色谱分离后利用电感耦合等离子体质谱仪对不同价态的 Sb 进行分析。所建立的方法检出限低, 准确性精密度好, 可用于实际土壤样品中价态锑的有效提取与测定。

关键词: 价态锑; 道路土壤; 试剂萃取; 液相色谱—电感耦合等离子体质谱联用法

中图分类号: X833

文献标志码: A

Effective Extraction and Determination of Sb(III) and Sb(V) in Soil

CHEN Hao^{1,2}, LIU Shuoxun², CHEN Ling^{1,2}, YANG Chao^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Among the various forms of antimony (Sb), Sb (III) and Sb (V) have higher toxicity and a higher proportion in the composition of antimony in urban soil. This research investigated the effects of factors including extraction instrument, extractants, extraction conditions, and chromatographic separation mobile phase conditions on the extraction and determination, and established a novel extraction-determination method for Sb (III) and Sb (V) in the soil. The highest extracting efficiency was obtained by soaking and oscillating soil samples in citric acid solution at 70℃ first, then separated with dipotassium edetate and phthalic acid as mobile phase by liquid chromatography, and finally measured by

inductively coupled plasma mass spectrometry. With the proposed method, low detection limits, good accuracies and precisions for both of Sb (III) and Sb (V) were obtained. It was highly recommended for the effective extraction and determination of antimony speciation in real soil samples.

Keywords: Sb speciation; road soil; reagent extraction; liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry

道路交通释放是城市土壤环境中锑污染的重要来源。2022 年底, 中国汽车保有量已超过 4 亿辆。随着汽车保有率的提升及交通拥堵等造成的汽车低速、制动频繁等状况, 会产生大量含 Sb 有害气体和粉尘, 经自然沉降和雨水淋滤等进入土壤, 从而对城市道路土壤产生污染^[1-4]。

锑作为一种具有潜在毒性的重金属元素, 其环境行为受到了广泛关注。德国研究委员会和美国环保局分别将 Sb 列为优先控制污染物进行管控。世界卫生组织和欧盟针对 Sb 人体每日允许锑摄入量推出了管理限值^[5-6]。我国 2022 版生活饮用水卫生标准中 Sb 作为扩展指标限值为 $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[7]。Sb 的价态形态决定了其在环境介质中的毒性、生物可利用性、迁移能力等, 其毒性大小顺序依次为: Sb(III) > Sb(V) > 有机锑 (如三甲基锑等)。因而在准确测定环境介质中 Sb 总量的基础上, 进行价态分析, 特别是获得其中三价锑和五价锑的含量信息, 能更科学合理地评估其浓度水平、转化规律、迁移性质及环境健康风险。

价态锑的分析比单纯锑总量分析复杂, 其分析正确度、精密度受到多重因素的影响。Zheng 等人^[8]在通氮条件下以柠檬酸为萃取剂, 研究了超声辅助提

收稿日期: 2023-08-09

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFC1805200)

第一作者: 陈皓, 高级工程师, 工学博士, 主要研究方向为环境监测及环境仪器分析技术。

E-mail: chenhow@tongji.edu.cn



论文
拓展
介绍

取和微波辅助萃取提取大气颗粒物中价态锑的方法,首次在大气颗粒物中检测到三价锑的存在^[8]。Zheng等人以TiO₂为吸附剂,流动注射-氢化物发生-原子吸收光谱为定量方法分析了水中痕量价态锑的含量^[9]。土壤相对水体、大气颗粒物等其他环境介质组成更为复杂,其中碳酸盐结合态、铁锰水合氧化物结合态等组成对锑的存赋与价态形式都会有影响,因此准确分析土壤中价态锑含量的难度也更大^[10-12]。价态锑提取与分析的难点表现为:①需要将Sb从复杂的土壤基体中尽可能地萃取出来;②萃取过程中需尽量避免不同价态锑之间的相互转化;③实现在同一方法中对不同价态锑的同时检测;④满足低浓度下价态锑的分析准确度。目前针对土壤中不同价态Sb含量的测定,尚没有成熟的方法。

将土壤中价态锑的分析过程分解为预处理和仪器分析两个阶段。预处理的目的是土壤消解和价态锑提取。强酸高温高压消解方法适用于土壤元素总量的分析,但也容易引起价态之间的互相转变。因此萃取试剂的选择以及萃取条件的优化是实现价态锑有效提取的关键。仪器分析的目的是检测提取后试液中痕量价态锑含量。目前可用于分析痕量锑含量的方法主要有电感耦合等离子体质谱法以及氢化物发生与各种原子光谱法的联用技术^[13-15]。这些方法可得到锑的总量,如需进行价态分析液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(LC-ICPMS)是有效途径,但关于LC-ICPMS具体分析条件优化却鲜有涉及^[8,16]。本研究建立了针对土壤中价态锑的提取及其LC-ICPMS分离/分析方法,实现了对土壤中μg/kg级别价态锑的准确测定,可为城市土壤Sb迁移规律及健康风险研究提供重要技术支撑。

1 材料和方法

1.1 实验试剂

六羟基锑酸钾(Sb⁵⁺, 99%)购于德国默克股份公司;酒石酸锑钾、一水合柠檬酸、L(+)-酒石酸、二水和草酸、乙二胺四乙酸二钾盐(EDTA·2K)、邻苯二甲酸等其余试剂等均购于国药集团化学试剂有限公司。实验用水均为超纯水,电阻率≥18.2 MΩ·cm。

1.2 样品来源及制备

本研究的土壤样本取自上海中北部沪太路道路绿化带表层0~5 cm的土壤样品。车辆排放废气是城市土壤中Sb的重要人为来源,沪太路为交通要道车流量大。研究该路段土壤可帮助了解城市道路交

通干道土壤中高毒性Sb(III)的赋存情况。将土壤样品中的碎石粒、动植物残渣、塑料袋等杂物剔除后进行冷冻干燥处理,研磨过100目筛网,得到待测土壤样品。

1.3 土壤中总锑的提取与分析

土壤中Sb总量分析流程包括消解和浓度测定。选择适中的1.2 g作为土壤样品使用量。消解流程分为三个阶段:取1.2±0.001 g土壤样品于聚四氟乙烯消解罐中,加入12 mL王水浸泡12 h;加入7 mL氢氟酸130℃下消解浓缩,稍冷后加入5 mL高氯酸,继续消解浓缩至1 mL左右;加入5 mL 1:1(体积比)盐酸再加热浓缩至体积小于1 mL,用2%(体积百分含量)硝酸定容至10 mL,0.22 μm滤膜过滤后待测。处理过程同时设置空白组、标准土壤样品组进行分析质控。总锑的分析主要用于辅助评价价态锑的提取效率。

1.4 土壤中价态锑的提取及稳定性评价

称取土壤样品于50 mL离心管中,加入合适的萃取剂进行提取,通过对萃取剂种类、pH值、浓度、萃取温度、时间等参数的优化以获得较高的价态锑提取效率。提取液高速离心后过0.22 μm滤膜得到萃取液冷藏(0~4℃)保存待测。由于没有价态锑土壤标准样品,在优化萃取条件时,为方便讨论以萃取率为评价标准。萃取率反映了方法提取得到的三价锑和五价锑合计量占总锑比例。可以认为萃取率越高价态锑提取越完全。萃取率(*E*)计算方法如下:

$$E = \frac{\text{Sb(III)} + \text{Sb(V)}}{\text{Total Sb}} \times 100\%$$

价态锑提取分析的难点之一是要在处理过程中保持不同价态锑的相对稳定,减少相互转化。三价锑较不稳定,容易被氧化转化成五价锑。本研究通过价态稳定实验考察处理过程是否引发价态转变。使用10 μg·L⁻¹的Sb³⁺标准溶液,考察处理前后三价锑和五价锑含量的变化。如三价锑含量明显降低,出现五价锑信号,则表明处理过程会引发价态转化。

1.5 仪器分析

采用LC-ICPMS分析萃取液中的三价锑和五价锑,色谱柱为强阴离子交换色谱柱PRP-X100。实验对流动相种类、浓度、pH值、流速等条件进行了优化,在保证分离的前提下缩短了分离时间,分析效果理想。ICPMS主要分析条件包括:等离子体功率1200~1500 W;载气流量为0.6~0.8 L·min⁻¹;等离子体气流量为15~16 L·min⁻¹;辅助气流量为0.4~0.6 L·min⁻¹;蠕动泵转速0.5 r·min⁻¹;采集离子质荷比值为121。

2 结果与讨论

2.1 价态锑萃取条件优化

萃取率反映了不同萃取条件下的萃取效果,而价态锑的稳定性则反映了萃取过程中不同价态锑相互转化的可能性。影响样品萃取率和价态锑稳定性的因素有:萃取方式、萃取剂种类与浓度、萃取剂pH值、萃取反应温度、萃取反应时间、振荡转速、萃取次数等。

(1) 萃取方式

用 $200\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸 70°C 下对沪太路土壤样品中的价态锑进行提取,实验对比了水浴恒温萃取、超声萃取、微波萃取以及电热板转子振荡萃取4种方式的提取率。在相同萃取时间内,4种萃取方式所得萃取率如表1所示。

表1 4种萃取方式的萃取率

Tab.1 Extraction efficiencies of different extraction methods

萃取率 萃取方式	平行 1/%	平行 2/%	平行 3/%	平均 值/%	相对标准 偏差/%
水浴恒温振荡萃取	52.9	53.2	52.0	52.7	1.2
超声萃取	44.0	41.2	41.8	42.3	3.5
微波萃取	60.6	62.1	66.5	63.0	4.9
电热板转子萃取	51.8	47.2	49.3	49.4	4.7

其中微波萃取法的萃取率最高,约为63%。然而稳定性实验(图1)发现 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Sb^{3+} 标准溶液经微波萃取后 Sb^{3+} 信号降低, Sb^{5+} 峰出现,微波萃取会影响样品中Sb价态的稳定性。水浴恒温振荡萃取采用水平往复振荡,温度均匀、萃取率较高、萃取平行性好,且价态锑保持稳定,可作为土壤样品中Sb形态的萃取方式。

(2) 萃取剂

实验选择柠檬酸、乙二酸、酒石酸等小分子有机酸对已知实际土壤样品进行萃取,每个条件实验平行进行3次,结果如图2所示。相同浓度的柠檬酸与乙二酸的萃取率明显高于酒石酸。价态稳定实验发现 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Sb^{3+} 标样用乙二酸萃取后有 Sb^{5+} 峰出现,即乙二酸不能保证 Sb^{3+} 的稳定性。当以酒石酸为溶剂时,不同价态Sb分离不完全。柠檬酸能与离子态的Sb形成稳定络合物,因此柠檬酸作为萃取剂效果较好,两种价态的Sb分离完全,且锑形态保持稳定^[17]。随着反应温度的升高,乙二酸与Sb形成的络合物稳定性迅速下降;而柠檬酸与Sb形成的络合物依旧稳定存在。

研究考察了不同浓度柠檬酸对萃取效率的影响。当柠檬酸浓度小于 $200\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,萃取率随

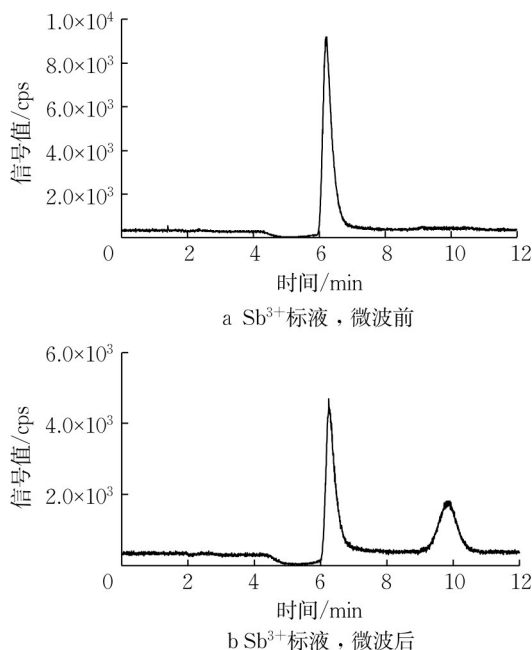


图1 微波萃取所引起的锑形态变化

Fig.1 Sb species change caused by microwave extraction

萃取剂浓度升高而增加;当浓度大于 $200\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,萃取率趋于稳定。因此选择 $200\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的柠檬酸作为土壤中价态锑的萃取溶剂。

为研究萃取剂pH值对萃取率的影响,用硝酸与氨水调整萃取剂的pH值。设置了pH值2、4、5、6、7、9等梯度进行实验,其中pH5.6模拟了上海市酸雨的平均pH值。如图2所示,萃取率随pH值升高逐渐下降,说明酸雨会增加土壤中Sb的流失和迁移,使其进入地表径流或污染地下水。大量 H^{+} 可在中和土壤碱度的同时,促使土壤中酸可提取态与可还原态Sb的释放,从而提高萃取率。Tella等在研究pH值对 Sb^{3+} 与柠檬酸形成络合物的影响时发现,pH值降低会减少形成络合物所需柠檬酸的用量,提高萃取率^[17]。土壤pH一般在4.5~9.5之间,选择萃取剂pH为2是为了从分析的角度尽可能从土壤中提取价态锑。

(3) 萃取条件

影响萃取率和萃取稳定性的萃取条件包括萃取温度、萃取时间、振荡频率、萃取次数等因素。针对上述因素展开萃取条件影响研究,所有条件实验均重复3次,结果如图3所示。

研究发现随着温度升高萃取率逐渐升高,并在 70°C 达到最大值后,稳定在50%左右。为考察温度对价态Sb稳定性的影响,设置5、 $30\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 两种质量浓度的混标进行价态稳定实验。结果表明,50~ 99°C 范围内 Sb^{3+} 、 Sb^{5+} 与柠檬酸形成的络合物稳定

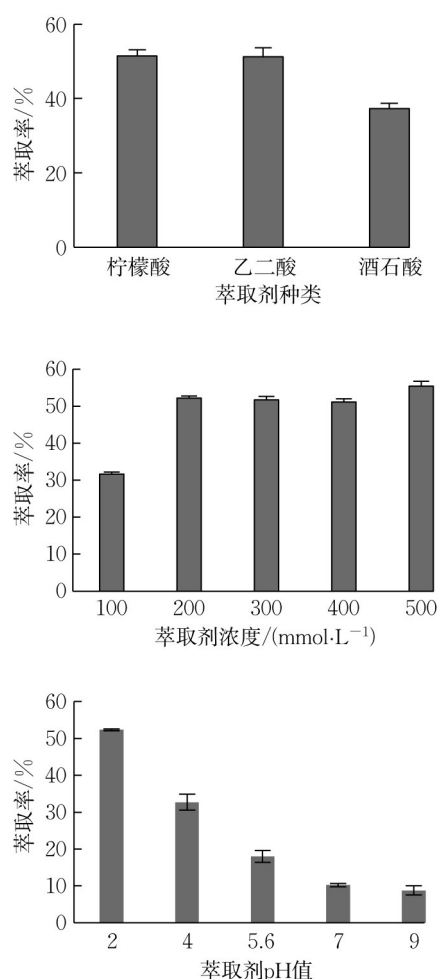


图2 萃取剂对萃取率的影响

Fig.2 Effect of extraction solvents on extraction efficiency

性较好, 锑价态并不随温度的升高而发生转化, 可以保证两种价态 Sb 的稳定。根据萃取率的变化趋势, 选择 70 °C 作为土壤样品的萃取温度。

为使土壤中的 Sb 尽可能释放到萃取液中, 并保证萃取反应达到平衡, 设置了 0.5~12 h 等一系列时间梯度进行实验。经过 1.5 h 的振荡萃取后, 达到最大萃取率 52.7%, 随后萃取率下降, 1.5 h 左右萃取率最佳。长时间振荡会影响络合物的稳定性, 导致 Sb 再度被土壤基质吸附, 从而降低了萃取率。

振荡频率试验结果表明随着振荡频率的提高, 萃取率逐渐升高。当振荡频率达到 260 r·min⁻¹ 时, 萃取率达到最大, 稳定在 50% 左右。

为了提高萃取率, 实验还研究了增加萃取次数对萃取率的影响。发现萃取次数增加后, 萃取率也会增加, 但增加幅度不大。以沪太路 5 号样品为例, 1 次萃取的萃取率为 52.1%, 而二次萃取的总萃取率仅增加了 10% 左右, 萃取率稳定性也不如 1 次提

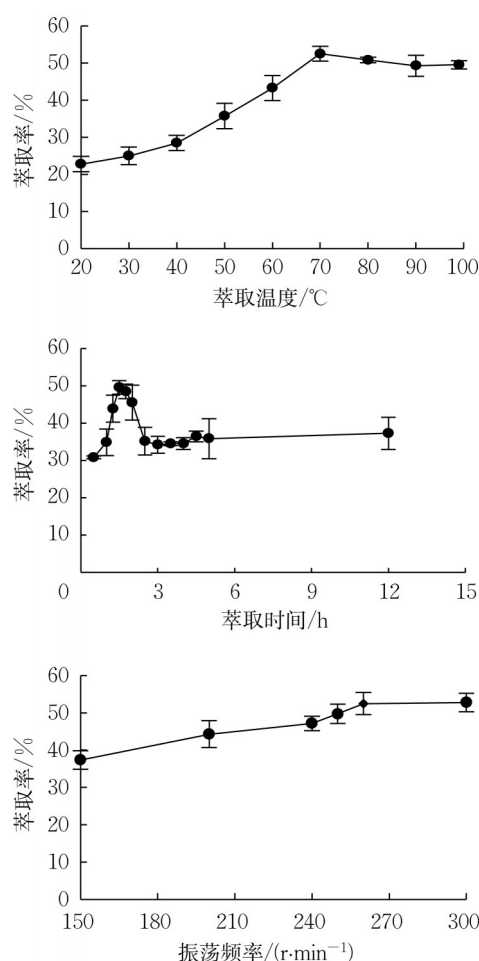


图3 萃取条件对萃取率的影响

Fig.3 Effect of extraction conditions on extraction efficiency

取, 最终选择萃取 1 次作为土壤样品的萃取次数。

2.2 价态锑分析条件优化

经柠檬酸萃取后, Sb³⁺ 和 Sb⁵⁺ 分别与柠檬酸形成不同的络合物, 称为可萃取态 Sb³⁺ 和 Sb⁵⁺[8,18]。采用 LC-ICPMS 联用的方式可实现对 Sb³⁺ 和 Sb⁵⁺ 的分析, 其中色谱条件的优化对分析至关重要。根据混标和实际土壤样品的分离效果, 选择 100 μL 作为分析进样量。下面重点讨论流动相条件对分析的影响。

流动相优化实验中, 分别以水、EDTA 或 EDTA+邻苯二甲酸、酒石酸铵、磷酸氢二铵/磷酸二氢铵缓冲溶液等为流动相得到的价态锑时间分辨质谱图如图 4 所示。以水为流动相时, 信号值弱, Sb⁵⁺ 较早出峰 Sb³⁺ 拖尾严重; 酒石酸铵作为流动相时基线较高, Sb⁵⁺ 先出峰 Sb³⁺ 峰形拖尾较严重; 磷酸盐缓冲溶液作为流动相时基线不稳定, Sb³⁺ 先出峰 Sb⁵⁺ 峰形拖尾变形严重; 以 EDTA·2K 溶液为流动相, Sb³⁺ 与 Sb⁵⁺ 分离及峰型均较好; EDTA·2K 溶液

中加入少量邻苯二甲酸后,可提高出峰响应值改善峰形缩短出峰时间。

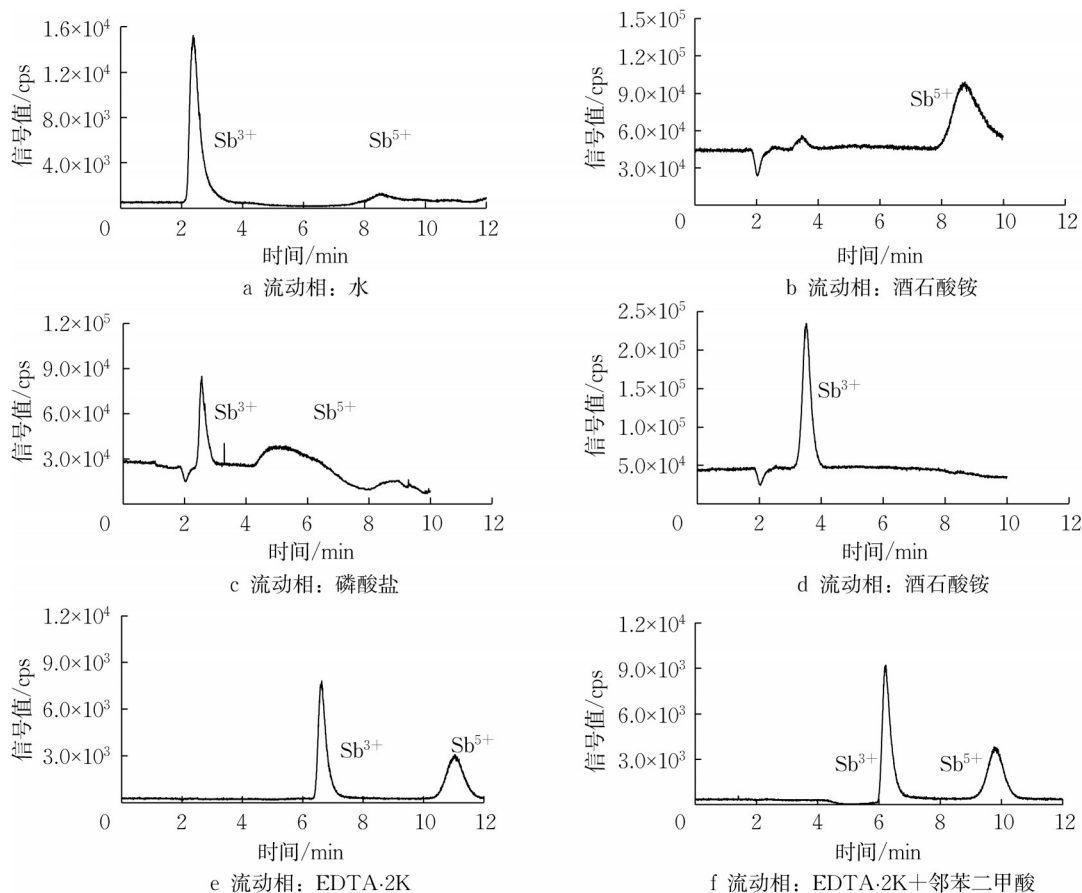


图4 不同流动相色谱图

Fig.4 Effect of mobile phase composition on chromatograms

EDTA·2K溶液作为流动相常用的浓度范围为 $10\sim 30\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。邻苯二甲酸作为调节剂,其浓度大多为EDTA·2K溶液浓度的0.1倍^[8, 19-20]。设置EDTA·2K+邻苯二甲酸溶液浓度梯度为:10+1、20+2、30+3 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,以浓度为 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混标进行实验。流动相浓度的增加可缩短两种价态Sb的保留时间,同时改善峰形增大峰面积。用同样的流动相对实际土壤样品提取液进行分离验证,则发现当流动相浓度提高时,Sb⁵⁺出峰受到影响,出现宽峰和拖尾现象,且基线噪音大幅增加。因此选择浓度为 $10+1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的EDTA·2K+邻苯二甲酸混合溶液作为实际样品分析的流动相。

pH值也会对分离产生影响。文献报道当流动相 $\text{pH}>6$ 时,EDTA等配体不易与Sb形成络合物,且Sb³⁺会发生水解^[21]。研究利用硝酸与氨水调节流动相pH值,设置3.5、4.5、5.5不同pH值进行实验。随着pH的升高,Sb³⁺峰面积下降,Sb⁵⁺出峰信号增强峰面积增大,出峰时间提前。当pH为4.5时,Sb³⁺和

Sb⁵⁺峰形尖锐,峰面积较大分离程度高,且出峰时间较短,为最佳流动相pH值。

流动相流速决定了络合物与色谱柱的接触时间,影响了不同价态Sb在色谱柱中的分配时间。受ICPMS的泵速匹配限制,选择流动相流速1.0、1.2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 考察 $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 混标的分离情况。流速为1.2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,Sb³⁺和Sb⁵⁺出峰时间缩短,两者在12 min内均被洗脱出来,且峰形尖锐,分离程度高,分析效果更好。

2.3 土壤价态锑分析质量控制

(1) 方法检出限

取10份空白样品进行方法检出限测定,计算得Sb³⁺和Sb⁵⁺的方法检出限分别为 $9.8\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $69.2\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,换算成土壤样品的检出限为 $0.082\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.58\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。对比近年来其他文献,本研究所建方法检出限较低,特别是对毒性较高的三价锑的方法检出限明显优于文献报道,可助力于土壤中痕量价态Sb的赋存与环境影响研究^[22-23]。

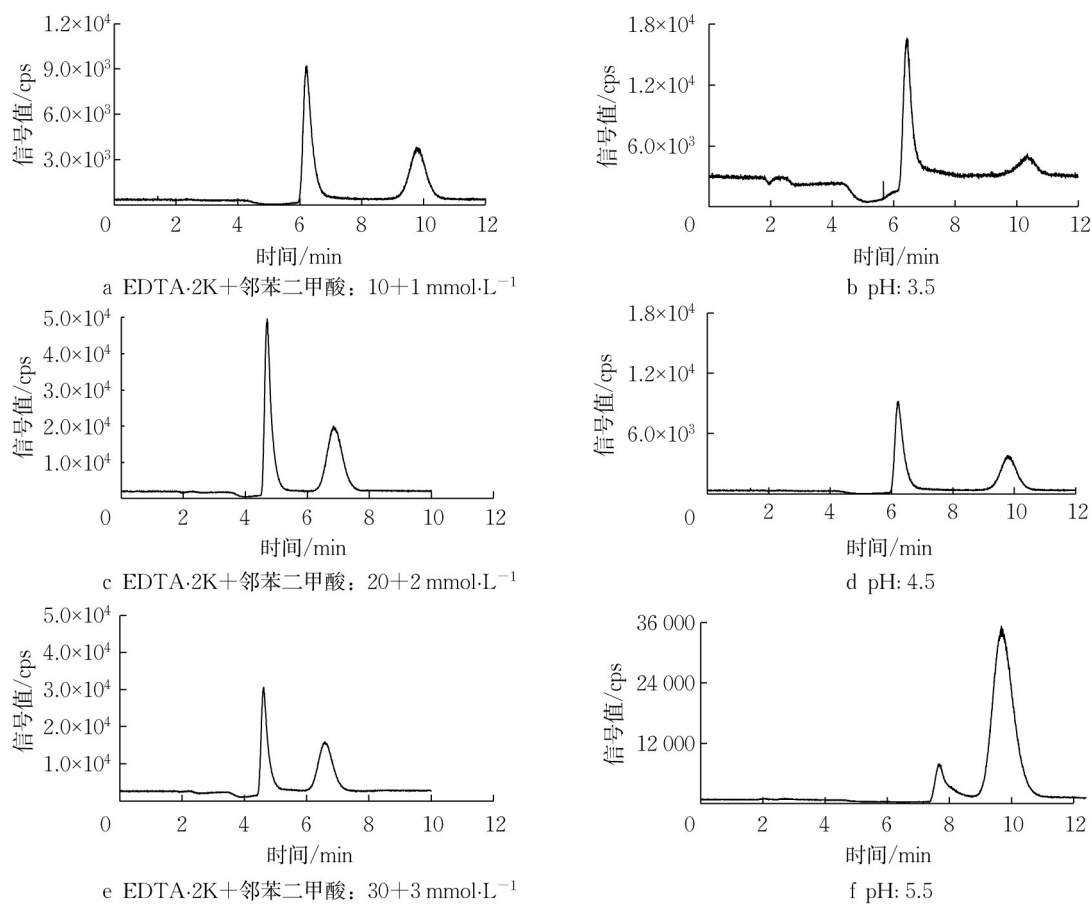


图5 流动相浓度和pH变化对出峰的影响

Fig.5 Effect of mobile phase concentration and pH on chromatographic peaks

(2)方法准确度与精密度

由于暂无两种价态Sb的土壤标准样品,因此采用基质加标的方法进行回收率计算。选用沪太路3号点土壤样品进行基质加标。准确称取 1.2 ± 0.001 g样品于50 mL离心管中,共12份,分别向每份样品中加入1 mL质量浓度为50、100、300、500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混

合标样各3份。按实验研究优化后的条件进行萃取分析,计算加标回收率。以平行样品所得平均值计算加标回收率,范围在86%~123 %之间,相对标准偏差(RSD)均小于10 %,说明本方法的准确度和精密度较高,可用于实际土壤中痕量价态Sb的提取与分析。

表2 价态锑加标回收情况

Tab.2 The spiked recoveries of Sb species

加标量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	价态	平行1/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	平行2/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	平行3/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	平均值/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%
41.7	Sb ³⁺	48.3	47.0	49.9	48.4	116.1	3.0
	Sb ⁵⁺	40.1	37.8	45.2	41.0	98.5	9.2
83.3	Sb ³⁺	74.2	82.8	90.8	82.6	99.1	10.1
	Sb ⁵⁺	92.6	106.0	107.9	102.2	122.6	8.2
250.0	Sb ³⁺	202.8	212.3	231.8	215.6	86.2	6.9
	Sb ⁵⁺	230.9	261.2	263.2	251.8	100.7	7.2
416.7	Sb ³⁺	431.3	463.2	419.1	437.8	105.1	5.2
	Sb ⁵⁺	393.3	393.2	389.3	391.9	94.1	0.6

3 方法应用

道沪太路为研究地点。沪太路全线38.5km,1921年全线通车,2006年拓宽为双向六车道,是连接中心城区和郊区的交通要道,道路中心城区路段车流量明

显高于郊区。为获得沪太路土壤中Sb质量浓度水平与分布特征,沪太路从南向北,即从市区往市郊方向隔2~3km左右依次采集道路土壤共计13个样品。研究分析了道路土壤样品中总锑、三价锑、五价锑含量,并对样品中三价锑和五价锑在总锑中的比例进行了探讨。

沪太路土壤样品中总Sb质量浓度为0.76~26.94 mg·kg⁻¹,平均质量浓度3.88 mg·kg⁻¹,中位数为8.20 mg·kg⁻¹,远高于上海市背景值0.75 mg·kg⁻¹[24],介于北京(平均质量浓度:6.07mg·kg⁻¹)和南京(平均质量浓度:1.8mg·kg⁻¹)之间[25-26]。沪太路道路土壤Sb³⁺和Sb⁵⁺的质量浓度水平分别为0.02~1.7 μg·kg⁻¹~1.93 mg·kg⁻¹、0.32~11.8mg·kg⁻¹,平均质量浓度分别为0.28、1.86 mg·kg⁻¹。道路土壤中Sb⁵⁺的质量浓度均高于Sb³⁺,平均质量浓度是Sb³⁺的4.1倍。从图6中可以看出,样品4中锑含量最高。样品4位于加油站的出入口,车流量大汽车制动减速十分频繁。从1号样到13号样,即从核心城区到郊区,总体上五价锑占总锑比例呈下降趋势,三价锑占比呈上升趋势,即车流量越大五价锑含量占比往往相对越高。Sb常以Sb₂O₃/Sb₂S₃的形式作为阻燃剂/润滑剂添加到汽车刹车片中。Johansson等通过模拟刹车片磨损试验证明了汽车刹车制动时摩擦产生的热量会使刹车片中的Sb氧化,伴随着磨损以Sb⁵⁺形式为主导释放到环境中,这也是车流量大及拥堵路段土壤样品中总锑含量和五价锑占比都比较高的重要原因[27]。

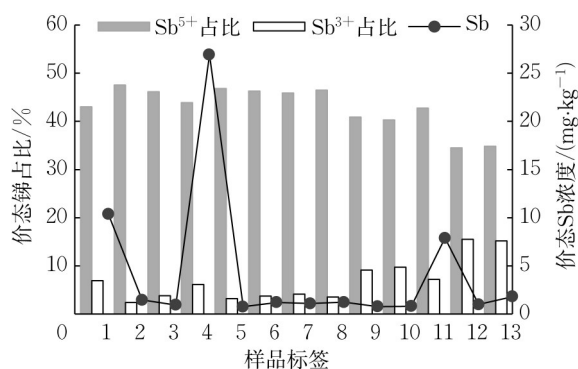


图6 沪太路道路土壤总Sb、Sb³⁺、Sb⁵⁺浓度水平

Fig.6 Concentration of total Sb, Sb³⁺ and Sb⁵⁺ in soil of Hutai road

4 结论

(1)研究通过优化萃取剂与萃取条件,推荐土壤中价态锑的提取方法:取1.2 g土壤样品于50 mL离

心管中,加入10 mL pH为2浓度为200 mmol·L⁻¹的柠檬酸溶液,将离心管放入70 °C的恒温水浴振荡器中,以260 r·min⁻¹的振动频率,恒温振荡1.5 h;萃取液5 000 r·min⁻¹离心30 min后过0.22 μm滤膜待测。该方法提高了土壤中价态锑的萃取率,同时保证了Sb价态的稳定。

(2)价态锑分析采用LC-ICPMS法,PRP-X100强阴离子交换色谱柱,以浓度配比为10+1 mmol·L⁻¹的EDTA·2K+邻苯二甲酸为流动相,调整pH值为4.5、流速为1.2 mL·min⁻¹,设置进样量为100 μL。LC对萃取液中的Sb³⁺和Sb⁵⁺进行分离后利用ICP-MS对分离后不同价态的Sb进行定量。

(3)质量保证试验结果表明所建萃取分析方法中Sb³⁺和Sb⁵⁺的方法检出限分别为:0.082 μg·kg⁻¹和0.58 μg·kg⁻¹,加标回收率在86%~123%之间,所建方法检出限低,准确性精密度好。

(4)采用优化后的方法对沪太路表层土壤中的价态锑进行分析。道路土壤中车流量大制动越频繁的地区总锑含量和五价锑占比都较高,从城市核心区到郊区各采样点Sb⁵⁺含量均高于Sb³⁺,且总体五价锑占比呈下降趋势,三价锑呈上升趋势。

作者贡献声明:

陈皓:试验设计、方案优化、仪器分析指导、论文撰写;
刘硕勋:试验研究;
陈玲:资助项目的获取,试验过程指导,论文修改;
杨超:数据处理、图表优化、文字调整。

参考文献:

- [1] HARRISON R M, JONES A M, GIETL J, *et al.* Estimation of the contributions of brake dust, tire wear, and resuspension to nonexhaust traffic particles derived from atmospheric measurements [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46: 6523.
- [2] GOMEZ D R, GINE M F, MELLATO A C S, *et al.* Antimony: a traffic-related element in the atmosphere of Buenos Aires, Argentina [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005(7): 1162.
- [3] VARRICA D, BARDELLI F, DONGARRA G, *et al.* Speciation of Sb in airborne particulate matter, vehicle brake linings, and brake pad wear residues [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 64: 18.
- [4] IJIMA A, SATO K, YANO K, *et al.* Emission factor for antimony in brake abrasion dusts as one of the major atmospheric antimony sources[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42: 2937.
- [5] 何孟常, 万红艳. 环境中锑的分布、存在形态及毒性和生物有效性[J], *化学进展*, 2004, 16: 131.

- HE M C, WAN H Y. Distribution speciation toxicity and bioavailability of antimony in the environment [J]. *Progress in Chemistry*, 2004, 16: 131.
- [6] ZHANG Y, DING C, GONG D, *et al.* A review of the environmental chemical behavior, detection and treatment of antimony [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 24: 1.
- [7] 中华人民共和国国家卫生健康委员会. 生活饮用水卫生标准 GB5749-2022 [S]. 北京: 中华人民共和国国家标准化管理委员会, 2022.
- National Health Commission of the People's Republic of China, Standards for drinking water quality [S]. Beijing: Standardization Administration of the People's Republic of China, 2022.
- [8] ZHENG J, IJIMA A, FURUTA N. Complexation effect of antimony compounds with citric acid and its application to the speciation of antimony(III) and antimony(V) using HPLC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2001, 16: 812.
- [9] ZHENG F Y, QIAN S H, LI S X, *et al.* Speciation of antimony by preconcentration of Sb(III) and Sb(V) in water samples onto nanometer-size titanium dioxide and selective determination by flow injection—hydride generation—atomic absorption spectrometry [J]. *Analytical Sciences*, 2006, 22: 1319
- ZHENG J, IJIMA A, FURUTA N. Complexation effect of antimony compounds with citric acid and its application to the speciation of antimony(III) and antimony(V) using HPLC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2001, 16: 812.
- [10] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844.
- [11] FUENTES E, PINOCHET H, DE GREGORI I, *et al.* Redox speciation analysis of antimony in soil extracts by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta :Part B—Atomic Spectroscopy*, 2003, 58(7): 1279.
- [12] LINDEMANN T, PRANGE A, DANNECKER W, *et al.* Stability studies of arsenic, selenium, antimony and tellurium species in water, urine, fish and soil extracts using HPLC/ICP-MS [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 368(2): 214.
- [13] QUIROZ W, OLIVARES D, BRAVO M, *et al.* Antimony speciation in soils: Improving the detection limits using post-column pre-reduction hydride generation atomic fluorescence spectroscopy (HPLC/pre-reduction/HG-AFS) [J]. *Talanta*, 2011, 84: 593.
- [14] BATISTA E F, PESSOA A G G, GUERRA M B B, *et al.* Fast sequential determination of As and Sb, Bi and Pb by continuous flow hydride generation atomic absorption spectrometry [J]. *Food Analytical Methods*, 2013(6): 1212.
- [15] ZHANG L, MORITA Y, SAKURAGAWA A, *et al.* Inorganic speciation of As(III, V), Se(IV, VI) and Sb(III, V) in natural water with GF-AAS using solid phase extraction technology [J]. *Talanta*, 2007, 72: 723.
- [16] 黄旭, 徐子刚, 朱敏, 等. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用法测定西湖水中的痕量 Sb(III) 和 Sb(V) [J]. *分析测试学报*, 2007, 26: 420.
- HUANG X, XU Z G, ZHU M, *et al.* Determination of trace Sb(V) and Sb(III) in Xihu Lake water by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2007, 26: 420.
- [17] TELLA M, POKROVSKI G S. Antimony(III) complexing with O-bearing organic ligands in aqueous solution: An X-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2009, 73: 268.
- [18] TELLA M, POKROVSKI G S. Stability and structure of pentavalent antimony complexes with aqueous organic ligands [J]. *Chemical Geology*, 2012, 292: 57.
- [19] AMEREIH S, MEISEL T, SACHOLGER R, *et al.* Antimony speciation in soil samples along two Austrian motorways by HPLC-ID-ICP-MS [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005(7): 1200.
- [20] AMEREIH S, MEISEL T, KAHR E, *et al.* Speciation analysis of inorganic antimony in soil using HPLC-ID-ICP-MS [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 383: 1052.
- [21] WU D, SUN S. Speciation analysis of As, Sb and Se [J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2016(11): 9.
- [22] GE Z, WEI C. Simultaneous analysis of Sb(III), Sb(V) and TMSb by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry detection: application to antimony speciation in soil samples [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2013, 51: 391.
- [23] MIRAVET R, LOPEZ-SANCHEZ J F, RUBIO R, *et al.* Speciation analysis of antimony in extracts of size-classified volcanic ash by HPLC-ICP-MS [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387: 1949.
- [24] 戴峰, 李晓斐. 上海地区 13 种金属土壤背景值初探 [J]. *上海环境科学*, 2009, 28: 271.
- DAI F, LI X F. A preliminary study on background levels of thirteen priority metals in soil of Shanghai [J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2009, 28: 271.
- [25] YU Y, LI Y, LI B, *et al.* Metal enrichment and lead isotope analysis for source apportionment in the urban dust and rural surface soil [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 216: 764.
- [26] ZHANG H, MA D, XIE Q, *et al.* An approach to studying heavy metal pollution caused by modern city development in Nanjing, China [J]. *Environmental Geology*, 1999, 38: 223.
- [27] JOHANSSON C, NORMAN M, BURMAN L. Road traffic emission factors for heavy metals [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43: 4681.