非传统锑同位素测试技术的初步研究

周建伟[1)]，周爱国[1)]，刘存富[1,2)]，蔡鹤生[1)]，刘运德[1,2)]，李小倩[1,2)]，温冰[1)]，方玲[1)]

1) 中国地质大学（武汉）环境学院，武汉，430074；

2) 中国地质大学（武汉）生物地质与环境地质国家重点实验室，武汉，430074

锑（Sb）在自然界广泛存在，是一个潜在的毒物和致癌性类金属元素，其化学特征与砷（As）相似。偏远地区湖沼沉积和极地冰芯测试结果表明，其污染的时间和铅基本相似，说明锑也是一个长距离传输的全球性污染物。因此，被 USEPA 和欧盟巴塞尔公约列为全球优先控制污染物之一。USEPA 规定锑的饮用水标准为 6 μg/L，中国的标准为 5 μg/L。2014 年，我们对湖南省冷水江市锡矿山锑矿北矿区进行监测，结果最高达 22980 μg/L，超过我国饮用水水质标准 4596 倍。有资料表明，用这样的水养鱼，在几分钟内会完全死亡。锑对人体及动物毒害相当严重，可引发急性中毒和慢性中毒。因此过去未被人们重视的锑已经成为当前各国学者关注的热点。

1 锑同位素研究进展

锑（Sb）有两个稳定同位素 ^{121}Sb 和 ^{123}Sb。20 世纪 90 年代以前，主要是进行同位素丰度研究。1923 年，Aston 曾对锑同位素进行了初步测定。1937 年，Kusch 测得的结果 ^{121}Sb 为 57.1%，^{123}Sb 为 42.9%。White 等（1948）测得的结果为 ^{121}Sb 为 57.25%，^{123}Sb 为 42.75%。De Laeter 等（1988）测得的结果为 ^{121}Sb 为 57.36%，^{123}Sb 为 42.64%。中国的张青莲等（1989）测得结果为 ^{121}Sb 为 57.33%，^{123}Sb 为 42.67%。目前国际上公认的锑同位素丰度是 ^{121}Sb 为 57.362%，^{123}Sb 为 42.638%。

21 世纪初，由于 MC-ICP-MS 商品化。高精度测量非传统同位素得到空前发展。铁、铜、锌、钼、钛等同位素测量已经变为常规方法。目前。我国引进了大批这种类型的仪器，国内学者开展了大量的非传统同位素研究。

但是，直到 2003 年，国内外一直没有对锑同位素开展研究工作，这是国外存在的 5 大难点：

①大多数地质样品的锑含量低于 100 ng/g（Rouxel et al., 2003）；②两个锑稳定同位素 ^{121}Sb 和 ^{123}Sb 质量差值为 1.6%，用 MC-ICP-MS 测出它们的比值需要浓缩和分离；③^{123}Sb 与 ^{123}Te 是同量异位素，不能使用质谱仪（MAT261）测定；④锑，尤其是 Sb（III）非常容易挥发（Klein et al., 2009），在蒸煮时，蒸发和浓缩过程中容易丢失；⑤在预浓缩中可能发生同位素分馏。

在 2002 年，Rouxel 等已用 MC-ICP-MS 测量了硒（Se）同位素组成，他们设想这一技术应该能够应用到锑同位素的测定中。2003 年 Rouxel 等研究了将 Sb（V）还原为 Sb（III)）时的锑同位素分馏机理，分馏为 9.0Ɛ 单位。在他们的文章中介绍了锑同位素测量的全过程，并且对地幔岩石、沉积物，热液硫化物和海水等环境中的锑同位素组成初步结果进行了分析。2011 年，Asaoka 等研究了天然样品中锑同位素分析的硫醇棉纤维预浓缩方法。Tanimizu et al.（2011）对 Rouxel et al.（2003）的方法做了改进，取得了 ^{123}Sb/^{121}Sb 比值的重现性为 ±0.04‰（2σ）（即 0.4Ɛ），并且测定了锑矿石和矿坑水的锑同位素组成。锑同位素的组成用下式表示：

$$\varepsilon^{123}Sb = \left[\frac{(^{123}Sb/^{121}Sb)_{样品}}{(^{123}Sb/^{121}Sb)_{标准}} - 1 \right] * 10000$$

式中，（^{123}Sb/^{121}Sb）样品是样品的锑同位素比值，（^{123}Sb/^{121}Sb）标准是标准溶液 SPEX 的平均值，它是一个人工配制的 $K[Sb(OH)_6]$标准溶液（Wako Pure Chemical Industries Ltd.）。一般用 Ɛ 单位来报

注：本文为国家自然科学基金会项目（编号 41572344）资助的成果。
收稿日期：2015-08-02；改回日期：2015-09-02；责任编辑：费红彩。
作者简介：周建伟，男，1975 年生。博士，副教授，水文地质学专业。Email：jw.zhou@cug.edu.cn。

道结果，例如海水的结果是+3.7Ɛ，辉锑矿的结果是+0.30Ɛ。

2013 年，Lobo 等使用 MC-ICP-MS 进行了初步的应用探究，他们测量了罗马（Roman）玻璃的锑同位素组成，研究了其来源。2014 年，Lobo 等又用 MC-ICP-MS 对古老玻璃的铜和锑同位素进行了研究。

2 锑同位素测试技术研究方案

参照 Tanimizu et al.（2011）和 Rouxel et al.（2003）测试方法，结合具体情况加以改进。我们的方案是：

2.1 试剂配制

锑 Sb（V）标准溶液配制；锡（Sn）标准溶液配制；碲（Te）标准溶液配制；制配混合还原剂（10 W/V%KI 和 10 W/V%抗坏血酸）。

2.2 硫醇棉纤维（TCF）制备

2.3 地质样品的化学纯化

2.4 水样中 Sb（III）和 Sb（V）测定

2.5 样品预浓缩和分离程序

（1）TCF 装柱，用纯水洗涤；

（2）将样品溶液调节到 0.5 M HCl 备用；

（3）用 10 W/V%KI-抗坏血酸混合溶液，调节为 0.5 W/V%，加入柱内，保存 3 小时，把 Sb(V)还原为 Sb(III)；

（4）样品过柱；

（5）用 5 mL 0.5 M 的 HCl 和 6 mL 2.5 M 的 HCl 依次冲洗柱子；

（6）用 5 mL 6 M 的 HCl 过滤，收集锑样品；

（7）加入 H_2O_2，在 95℃电热板上蒸干样品；

（8）用 ICP-MS 测量锑的浓度。

2.6 用 MC-ICP-MS 测量锑同位素组成

使用“样品-标准”交叉技术和锡（Sn）掺入技术进行对比研究。

参 考 文 献 / References

Asaoka S, Takahashi Y, Araki Y, Tanimizu M. 2011. Preconcentration method of antimony using modified thiol cotton fiber for isotopic analyses of antimony in natural samples. Analytical Sciences, 27(1): 25~28.

De Laeter J R, Hosie D J. 1988. The isotopic composition of antimony. International journal of mass spectrometry and ion processes, 83(3): 311~318.

Kusch P, Hustrulid A, Tate J T. 1937. Dissociation processes produced in $SbCl_3$, $AsCl_3$ and PCl_3 by Electron Impact. Physical Review, 52(8): 840.

Klein J, Dorge S, Trouvé G, Vendittib D, Durécub S. 2009. Behaviour of antimony during thermal treatment of Sb-rich halogenated waste. Journal of hazardous materials, 166(2): 585~593.

Rouxel O, Ludden J, Fouquet Y. 2003. Antimony isotope variations in natural systems and implications for their use as geochemical tracers. Chemical Geology, 200(1): 25~40.

Tanimizu M, Araki Y, Asaoka S, Takahashi Y. 2011. Determination of natural isotopic variation in antimony using inductively coupled plasma mass spectrometry for an uncertainty estimation of the standard atomic weight of antimony. Geochemical Journal, 2011, 45(1): 27~32.

White J R, Cameron A E. 1948. The natural abundance of isotopes of stable elements. Physical Review, 74: 991~1000.

张青莲, 刘炳寰. 1989. 锑的同位素丰度. 化学通报, (12): 21~22.