锑的形态分析概述

孟君^① 任向莉^a

(郑州轻工业学院食品与生物工程学院 郑州市金水区东风路 5 号 450002)

^a(商丘职业技术学院 河南省商丘市 476000)

摘要 对近年来锑的形态分析方法进行了综述。按不同的锑化合物分类,重点阐述了各种联用技术在锑化合物形态分析中的应用,并对锑的形态分析方法前景作了展望。

关键词 锑; 形态分析; 概述

中图分类号: O656.6; O657.61

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2010)05-1742-07

1 引言

形态分析已成为当前分析科学研究中的一个重要研究领域,它对揭示微量元素在环境中的迁移转化规律及其生物化学作用具有重要意义^[1]。元素的不同存在形态决定了其在环境和生命过程中的行为。此外,形态分析的结果对于材料化学和化学基础研究也有重要的价值。仅仅测定元素的总量已不足以满足科学和生命科学领域的需要,甚至有时导致错误的结论。与其他元素一样,锑及其化合物的理化性质、毒性大小取决于锑的氧化态及其结合体。环境中锑的来源包括岩石的风化、水土流失、采矿、冶炼及废物的焚烧等^[2]。不同价态无机锑化合物的毒性大小顺序为: $Sb(0) > Sb(III) > Sb(V)$, 有机锑化合物的毒性一般较无机锑小。 $Sb(III)$ 与红细胞具有高亲和性,其毒性是 $Sb(V)$ 的 10 倍左右, Sb_2O_3 被认为是致癌物质。锑化合物可刺激人体呼吸道,引发肺炎和其他一些疾病。锑是稀有元素,在地壳中的平均丰度值是 0.2mg/kg ,在天然水体中的浓度小于 $1\mu\text{g/L}$ 。虽然环境中的锑浓度一般都很低,但它可通过工业排放和自然活动(如火山运动)而逐渐积累。随着无机和有机锑化合物在工农业中的广泛应用,使得每年有相当数量的锑进入环境中。近年来,锑的形态分析日益受到人们的重视。

为了正确估计锑对环境及人类的危害,研究锑在环境中的迁移、转化和归宿过程,建立有效地分离、鉴定及测定各种锑化合物的分析方法十分必要。从 20 世纪 80 年代以来,已报道了许多种锑的形态分析方法,常用的有分光光度法、电化学分析法和原子光谱法等。近几年来,随着色谱与元素检测器联用技术的重大突破,锑的形态分析取得很大进展,常用方法有气相色谱法(GC)、液相色谱(LC)与原子吸收光谱(AAS)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)及质谱(ICP-MS)联用等。本文按不同的锑化合物分类,对近年来锑的形态分析作了综述。

① 联系人,电话:(0371) 63556627(办);手机:(0) 15138685579;E-mail: mengjun528526@163.com

作者简介:孟君(1971—),女,河南省永城市人,副教授,主要从事光谱分析的研究工作。

收稿日期:2009-12-23;接受日期:2010-01-10

2 锑的形态分析方法

2.1 总锑(Sb)及Sb()的分析方法

对样品中总锑的测定多是基于测定Sb(III)。总无机锑的测定多是将Sb(V)还原为Sb(III)后,利用氢化物发生原子光谱法测定。常见的还原剂有KI、KI-抗坏血酸、硫脲-抗坏血酸等,L-半胱氨酸作为一种新型还原增效试剂用于Sb(V)的还原测定日益受到人们的重视。Sb(III)的测定,氢化物发生原子荧光光谱法(HG-AFS)、氢化物发生原子吸收光谱法(HG-AAS)、氢化物发生电感耦合等离子体发射光谱法(HG-ICP-AES)以及GF-AAS均有应用。除原子光谱法外,分光光度法、电化学方法、中子活化法也用于Sb(III)的测定。近年来用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定的日益增多。

2.2 Sb()的分析方法

Sb(III)和Sb(V)产生氢化物的酸度不一样,但Sb(V)与NaBH₄反应生成氢化物的速度慢,测定的精密度差。多数文献是还原Sb(V),测定Sb(III)和总无机锑后,差减计算得出Sb(V)的含量。很显然,这种方法的准确度不够高。测定Sb(V)可用分光光度法。近来,将高效的分离技术,如HPLC,与高灵敏度的元素特定检测器联用成为锑形态分析的主要手段。联用技术可对Sb(III)、Sb(V)及有机锑化合物同时分离和测定,从而避免了基于差减法所带来的误差。

2.3 挥发性有机锑化合物的分析

挥发性有机锑化合物主要是三甲基锑(Me₃Sb)及甲基锑氢化物,目前主要集中在对Me₃Sb的检测上。GC与AAS或ICP-MS联用是分析此类化合物的主要手段。Craig等^[3]将GC与ET-AAS联用对一种需氧丝状真菌上空的气体进行了分析。采用冷阱捕获,热解吸后通过GC,最后由ET-AAS检测,只检测到了Me₃Sb。Feldmann等^[4]用GC-ICP-MS分析测定了垃圾和发酵气体中的有机锑化合物,也只检测到Me₃Sb,检出限可达0.3pg。

2.4 非挥发性有机锑化合物的分析

目前用于锑形态分析的甲基化有机锑标准只有五价的三甲基锑化合物,它有3种不同形式:三甲基氯化锑(TMSbCl₂)、三甲基氢氧化锑[TMSb(OH)₂]和三甲基氧化锑(TMSbO),一甲基和二甲基的五价锑化合物仍未制得^[5]。上面提到的对Me₃Sb的检测也是间接利用TMSbCl₂与NaBH₄反应还原后产生的甲基锑作标准。HPLC是分离此类化合物的主要手段,集中在对TMSbCl₂和TMSbO的分离分析上。从近年来的文献可以看出,在各种元素特定检测器中ICP-MS最受青睐,HPLC与HG-AAS或HG-AFS联用检出限可达μg/L,而它与普通的同心喷雾ICP-MS联用即可达μg/L甚至更低,若用超声喷雾(USN)ICP-MS则可达ng/L。对复杂基体如土壤或空气尘粒提取液中锑的形态分析多基于HPLC-ICP-MS。

3 锑形态分析方法及其应用

3.1 分光光度法在锑形态分析中的应用

直接和间接分光光度法是20世纪80年代发展起来的比较成熟的一类测锑的方法。Yonehara^[6]等用间接法测定了海洋沉淀物和地表水中Sb(III)和Sb(V),在样品溶液中加入过量的标准溶液K₂Cr₂O₇与Sb(III)反应,剩余的K₂Cr₂O₇与二苯卡巴腓络合,在540nm处有特性吸收。另一份样品,加入Na₂SO₃、浓HCl把Sb(V)还原为Sb(III),过量的SO₃²⁻煮沸除去,再如前法测定总锑量,差减法得Sb(V)。该法Sb(III)的检出限为0.1mg/L。间接法的干扰问题比较多,检出限不够低。直接法

主要是采用特定络合剂与锑络合,再用特定溶剂萃取测定。常用的络合剂有2-羟基异己酸、扁桃酸、溴化酚红(BPR),吡啶2-乙醛水杨酸脞及二苯卡巴胂等。可利用Sb(III)、Sb(V)与同一种络合剂的反应在产物性质方面的不同分别测定。例如在常温下,pH为3.0时Sb(III)易与2-羟基异己酸形成络合物,Sb(V)在45℃时也可与之反应,得到的络合物均在628nm处有特征吸收。用含孔雀绿的氯苯溶液萃取富集Sb,若加入柠檬酸,Sb(V)可被萃取到有机相中,而Sb(III)不发生反应。在有机相中测Sb(V),若不加柠檬酸测总锑量,Sb(III)可由差减法得到。Sato^[7]利用了Sb(III)、Sb(V)与同一种络合剂的反应速度不同分别测定。常温下,Sb(III)在pH=2.2—3.5范围内,可与扁桃酸络合,而Sb(V)需要加热到45℃经10min后反应完全,分开了这2个价态。分别得到的络合物均用含孔雀绿的氯化苯溶液萃取,在628nm测定。对于该方法,PO₄³⁻、SO₄²⁻和大部分阳离子不干扰。但是,As(III)、I⁻、ClO₄⁻、SCN⁻和Sn(II)有正干扰,Fe(II)有负干扰。Rath等^[8]和Huang^[9]都利用BPR可与Sb(III)络合,而不与Sb(V)络合的性质测定Sb(III),再利用还原剂KI还原Sb(V)为Sb(III),测锑总量。Sb(V)由差减法得到。总之,分光光度法成熟可靠,结果准确,操作简便,但是,前处理繁琐,检出限较差。

3.2 电化学分析法在锑形态分析中的应用

测锑的电化学分析法主要有:溶出伏安法(DPASV)和吸附性溶出伏安法(DPAdSV)。DPASV测锑的不同价态,主要变动样品的介质,使其溶出条件不同。例如,Bond等^[10]测总锑时,用10mol/L HCl介质,在-0.4V(Vs. Ag/AgCl)处,Sb(III)、Sb(V)均能溶出;而0.2mol/L HCl介质中,仅Sb(III)可溶出利用差减法求Sb(V)浓度,该法主要用于锌电解液中Sb(III)和Sb(V)的测定。Waller等^[11]利用在醋酸盐缓冲介质中,Sb(V)无法溶出,而Sb(III)可溶出这一性质分离测定Sb(III),其Sb(III)检出限为0.6μmol/L(即73μg/L)。DPAdSV法利用不同价态锑的衍生物于不同条件下,在工作电极上的吸附性质的差异分别测定不同价态锑。Belzele等^[12]利用该方法测定了无定形铁、锰水合氧化物表面吸附的锑。其中,Sb(III)与氯缘酸络合,在pH=3,电压为0.1V(Vs. Ag/AgCl)时在电极上吸附富集10min,电压反扫时-0.4V(Vs. Ag/AgCl)处有溶出峰;又把Sb(III)用过氧化氢氧化成Sb(V),让得到的总Sb(V)仍与氯缘酸络合,调pH=1,电压为-0.5V(Vs. Ag/AgCl)时在电极上吸附富集,电压反扫时,-0.5V(Vs. Ag/AgCl)处溶出。利用差减法得到Sb(V),已被应用于天然水体和沉淀表面无机锑的吸附研究。Bond等研究发现,用DPASV法测锑的总量,再结合DPAdSV法测Sb的效果优于单独使用其中一种方法,价态间的干扰几乎降到零。虽然用电化学溶出法测锑的价态简便、快速,但是检出限仍达不到环境样品的要求。化学修饰电极(CMEs)由于它对待测物质特殊的亲合能力,使它的灵敏度比一般电极要高,使它成为痕量或超痕量分析的有利手段。Khoo等^[13]首先应用了化学修饰电极-氯苯修饰的碳膏电极结合DPASV测Sb,得到的检出限为8.9nmol/L(1.1μg/L),并成功地应用于土壤和头发中Sb(III)的测定。但是,碳膏电极材料较脆,不能承受长期的连续检测,而且检出限不够理想。Khoo等利用电聚合了聚焦酸力学性能更好的玻璃碳电极,结合DPASV法测定Sb(III),大大降低了检出限(0.050μg/L)。可以预测,CMEs结合电化学溶出分析将是测环境锑形态的很有前景的方法。

3.3 原子光谱法在锑形态分析中的应用

无论是原子吸收光谱(AAS),还是原子发射光谱法(AES),均利用锑在206.8nm或217nm处灵敏线来测定锑,但是必须结合不同的分离技术才能确定锑的不同形态。主要分离技术有液液分离、固相萃取、色谱分离及选择性产生气态氢化法。分离技术与原子光谱结合,测定不同价态锑。

©1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net
用氢化法(HG)结合各种检测器来测定锑形态的方法,以其多样的组合能力和在线分离检测的

性能得到广泛的应用。早在 20 世纪 80 年代初, Nakashima^[14]就证明了其可行性。Sb(III) 可在 Sb(V) 存在下通过控制 pH 值可选择性地被 NaBH₄ 或 KBH₄ 还原成锑化氢: pH > 2(柠檬酸介质), pH > 4(酒石酸介质)、pH = 7 和 pH = 8(硼酸缓冲溶液)。T. Sujii^[15]用 0.1 mol/L HF 掩盖 Sb(V) 在 1 mol/L HCl 介质中也可选择性地还原 Sb(III)。Deng 等^[16]选用在强酸性条件下络合能力很强的 8-羟基喹啉来掩蔽 Sb(V), 达到很好地选择性还原 Sb(III) 效果, 而且它对其他干扰离子起掩蔽剂作用。一般加入预还原剂 KI, 使 Sb(V) 还原为 Sb(III), 测无机锑的总量。抗坏血酸和硫脲是较温和的还原剂, 常与 KI 联合使用, 它们还可掩蔽其他离子对锑测定的干扰。L-半胱氨酸最早由 Brindle 等^[17]引入作为预还原剂, 由于它对样品具有稳定作用, 强抗干扰能力, 产生的背景很低, HG 过程中产生很少的 H₂ 和气溶胶, 成为 HG-AAS 中最有效的预还原剂之一。HG 法的灵敏度随着氢化物发生器的形状不同而不同, 主要分 3 种情况: 流动注射法(FIA) HG、连续流动法(Continuous flow) HG 和批量法(Batch) HG。Guntinas 等^[18]采用石墨炉 AAS 获得这 3 种方法的检出限分别是 0.007 ng、0.21 μg/L 和 2.97 μg/L。前者适合固体样品的检测; 后两种方法检出限低, 采用自动进样, 提高了分析速度, 减少了溶剂消耗、重现性好、干扰少。

Soria 等^[19]总结了 HG-AAS 中干扰离子的干扰机理, 主要分成 4 个阶段: (1) 氢化物产生之前, 某些还原电势高于 Sb(V), Sb(III) 系统电势的物质可氧化 Sb(III) 和 Sb(V), 或能与锑形成络合物或沉淀; (2) 加入还原剂形成 SbH₃ 之前的阶段, 某些物质与还原剂的反应能力要强于锑化合物会耗掉一部分还原剂, 以及还原剂的水解反应, 使得实际参与锑化合物反应的还原剂的量减少; (3) 锑氢化物形成阶段, 某些物质可与锑化合物反应生成不可溶盐, 它们也能生成气态氢化物, 但是生成速度比锑慢; (4) 形成气态锑化物之后阶段, 某些过渡态元素的离子能催化 SbH₃ 的降解。以下元素即使存在 2000 倍的浓度, 也不干扰锑的测定: Li(I)、Na(I)、K(I)、Ba(II)、Sr(II)、Ca(II)、Mg(II)、Zn(II)、Hg(II)、Cd(II)、Mn(II)、Sn(II)、As(III)、As(V)、Te(VI)、U(VI)、Pb(II)、Tl(II)、NH₄⁺、F⁻、Br⁻; 产生干扰的离子有 Ni(II)、Bi(III)、Co(II)、I⁻、Cr(VI), 其中 I⁻ 若在氢化物发生之前加入用 Sb(V) 的还原剂时, 干扰可以忽略; Al(III)、Sn(IV) 和 Mo(VI) 的干扰情况取决于介质酸的种类, 选取适当的酸介质, 可以忽略其干扰。

3.4 色谱技术与元素特征检测器联用在锑形态分析中的应用

环境中存在有机砷化合物, 作为与砷同族元素的锑, 其有机化合物的存在也引起人们的重视。自从 1981 年 Andreae 等^[20]利用 HG-GC-AAS 第一次发现天然水体中 CH₃SbO(OH)₂ (MSA) 和 (CH₃)₂SbO(OH) (DMSA) 以来, 人们发现, 利用色谱技术与元素特征检测仪联用, 不仅可以检测不同价态的无机锑, 而且可以利用有机锑化合物不同的色谱行为, 同时分离测定出各种烷基锑化合物(目前主要是甲基锑)。只有引入了色谱技术于锑的检测, 才是真正意义上的锑形态分析。

3.4.1 气相色谱

要使气相色谱适用于锑的形态分析, 首先要使锑化合物转化为气态或可挥发性的液态衍生物。目前常见方法是加入 NaBH₄ 或 KBH₄, 使其生成气态氢化物, 由液氮的冷阱捕获器收集, 再撤去液氮, 加热冷阱, 直接使氢化物通入气相色谱分离, 最后利用元素特征检测器定量测定。测定锑形态的检测灵敏度随着色谱柱和检测器的不同而不同。

氢化物发生结合气相色谱法的优点是: (1) 很好的价态选择性样品在 pH = 7 附近 Sb(V) 不能被 NaBH₄ 还原 SbH₃ 而 Sb(III) 可以; 当样品在强酸条件下, 加入预还原剂 KI, Sb(III) 和 Sb(V) 均可还原为 SbH₃, 这样测得无机锑的总量, Sb(V) 利用差减法得到; 在酸性条件下, 各烷基化锑可与 NaBH₄ 反应生成相应气态氢化物, 由于其不同的色谱性质, 从而分离它们; (2) 高产率只要 NaBH₄

的量足够,所有能生成气态氢化物的锑化物均可完全反应;(3) 低空白由于生成氢化物从大量的基体中分离出来进入色谱柱,因此,基体干扰很小;(4) 操作方便,速度快,利用氢化法也达到了预富集的目的,不需要繁琐的化学预富集操作。但是,Andreae 等^[20]利用 HG-GC-AAS 测标准样品 $(\text{CH}_3)_2\text{SbO}(\text{OH})$ 时,发现色谱结果不仅有 $(\text{CH}_3)_2\text{SbH}$ 峰,还有 CH_3SbH_2 , SbH_3 峰。Dodd 等^[21]又发现 $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}(\text{OH})_2$ 通过 HG-GC, 都得到 4 个峰,即: $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SbH}$ 、 CH_3SbH_2 和 SbH_3 。也就是说,这些分子在分析过程中发生了分子重排现象。使得人们对早期用 HG 法测量的结果提出了质疑。Dodd 等^[21]发现,当硼化钠与样品混合反应超过 3min 后再检测,可克服分子重排。Koch 等^[22]也发现:调节样品酸度时,用柠檬酸缓冲溶液和醋酸可减轻分子重排现象,而用盐酸时,重排现象严重;样品的酸度越低,重排现象就越严重;所使用的仪器表面性能和锑化物的浓度与发生重排无关;环境基体的存在将增加重排的可能性。氢化法常生成一些杂质气体,如 H_2S 、 H_2O 等。 H_2S 通常要比 SbH_3 早出峰,但如果浓度很高时,会使 SbH_3 峰与 H_2S 峰重叠,干扰 SbH_3 的测定。而 H_2O 的保留时间很长,延长了检测时间。因此,通常在氢化物发生器与冷阱捕获器之间接入盛醋酸铅或浸在醋酸锌中的玻璃纤维的 U 型管,以除去 H_2S ; 再接入盛冷异丙醇的试管或利用 H_2O 的高沸点以除去 H_2O 。但氢化法中固有的过渡态阳离子和基体干扰仍是待解决的问题。

综上所述,气相色谱应用于锑的形态分析仍处于初步阶段,寻找更好的气态衍生法和高灵敏度的检测器将是其发展趋势。

3.4.2 液相色谱

一般的环境样品都以液态形式存在,用液相色谱联合元素特征检测 Sb 的形态,可无需衍生而直接在室温下分离。这样不仅节约分析时间,而且减少衍生过程带来的玷污及各种形态的重排和它们之间的相互转化,使得分析数据更可靠。液相色谱的分离能力取决于样品对固定相的化学、物理亲和力,主要是指其分子结构、极性、酸碱性所带来电荷量和极化强度。 $\text{Sb}(\text{III})$ 、 $\text{Sb}(\text{V})$ 和有机锑化合物的这些参数在文献上几乎都无记载。但是初步的研究已知在 pH2—10.4 范围内, $\text{Sb}(\text{V})$ 以 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 形式存在。而 Sb_2O_3 在水中溶解度不高,在此酸度范围,形成 HSbO_2 或 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 分子。若碱性更强,则形成 SbO_2^- 、 $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$ 。 SbCl_3 在浓盐酸条件下形成 SbCl_4^- 。稀释后生成不溶的 SbOCl 。但 SbCl_3 、 Sb_2O_3 在有机酸中可溶,如在酒石酸中,形成 $[\text{Sb}(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_2)]_2^-$ 。Lintschinger 等^[23]利用以上性质,采用高效液相色谱(HPLC)与 ICP-MS 联用,测定了 $\text{Sb}(\text{III})$ 、 $\text{Sb}(\text{V})$ 和三甲基锑化物(TMAN)。所用的色谱柱是 Hamilton PRP-X100,采用 2mmol/L 氢化钾或 1mmol/L 碳酸盐缓冲体系($\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$, pH= 10.3)作为流动相,较好地分开了 $\text{Sb}(\text{V})$ 和二甲基锑化合物,但 $\text{Sb}(\text{III})$ 被留在柱中。加入 20mmol/L EDTA 与 $\text{Sb}(\text{III})$ 生成负一价螯合物,再加入 2mmol/L 强竞争性阴离子 $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4^-$,并控制流动相 pH= 4.5,利用同样的色谱柱可分离 $\text{Sb}(\text{III})$ 和 $\text{Sb}(\text{V})$ 。得到的检出限为 0.6 $\mu\text{g}/\text{L}$ (TMAN), 0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ $\text{Sb}(\text{III})$ 和 0.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ $\text{Sb}(\text{V})$ 。Nina^[24]也用 Hamilton PRP-X100 色谱柱,采用苯二酸或 4-羟基苯甲酸(pH5—6)作为流动相,同时分开了 $\text{Sb}(\text{III})$ 、 $\text{Sb}(\text{V})$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{SbO}$ (TMSbO),结合 ICP-MS 可用于天然水体和土壤提取液的测定。Krachler 等^[25]提出了 HPLC-Fl-AAS 测锑的形态。他们发现,采用 Dionex AS14 型色谱柱,用 pH= 4.7 的 EDTA 作流动相,能完全分离 $\text{Sb}(\text{III})$ 、 $\text{Sb}(\text{V})$; 采用 ION-120 型色谱柱,用 pH= 8.5 的 1mmol/L NH_4HCO_3 和 1mmol/L 酒石酸作流动相,能完全分离 TMSbCl_2 、 Sb ,得到的检出限为: 0.4 $\mu\text{g}/\text{L}$ (TMSbCl_2)、0.7 $\mu\text{g}/\text{L}$ $\text{Sb}(\text{III})$ 和 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ $\text{Sb}(\text{V})$ 。可以看出,高效的分离技术可以弥补检测器的不足。近年来,毛细管电泳技术应用于锑的形态分析,Michalle 等^[26]已经成功地将它与 ICP-MS 联用,分离检测出 TMSbCl_2 、 $\text{Sb}(\text{III})$ 和 $\text{Sb}(\text{V})$,检出限在 0.1—0.7 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间。由于毛细管电泳不能提供结构信息,因

此, 它只能测出样品中已有标准物的锑的形态, 而不能预测新的锑形态。

4 结 语

虽然近年来锑的形态分析已取得较大进展, 但仍有一些基本问题亟待解决。缺少标准参考物质 (CRM) 是元素形态分析的一个共同问题。除此之外, 锑的形态分析中还缺乏合适的锑化合物标准, 使得色谱分离中一些未知峰无法进行鉴定。其次, 对环境样品, 尤其是固体样品, 锑的提取率偏低, 以及锑化合物的不稳定也给锑的形态分析造成了困难。

从分析手段来看, 联用技术, 特别是 HPLC-ICP-MS 是最为有力的手段。毛细管电泳 (CE) 的分离效率高于色谱, CE 与 ICP-MS 联用是发展的一个方向, 已有这方面的报道。AFS 的灵敏度较高, HPLC 与 HG-AFS 联用仍具备一定潜力。另外, 电喷雾质谱 (ESI-MS) 可作为锑形态分析的一种辅助手段, 它可提供分析物分子结构方面的信息, 结合其他分析方法, 对鉴定样品中未知锑化合物将起到一定作用。

若仅需测出锑的不同价态, CMEs 结合电化学溶出法和氢化法结合 ICP-MS 或原子荧光光谱法均能取得比较理想的检出效果。若需测出锑的所有形态, 虽然目前色谱法结合元素特征检测器无机锑的检出限不够理想, 然而色谱法不仅能分离检测各种已知的锑形态, 还能预测出新的锑形态。其中, 氢化法结合气相色谱虽然在测量过程存在分子重排问题, 但已经逐渐被克服, 仍是目前比较理想的方法。总之, 利用高效能的分离技术达到各形态的有效分离和利用选择性强、灵敏度高的元素特征检测器来达到超痕量形态的测定将是锑形态分析的研究趋势。可以预见, 随着科学技术进步, 锑的形态分析会更加完善, 取得更大的进展。

参 考 文 献

- [1] Kot A, Namies N J. The Role of Speciation in Analytical Chemistry[J]. *TRAC Trends Anal. Chem.*, 2000, **19**(2/3): 69—79.
- [2] 余自力, 程光磊. 金属离子分析技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 283—284.
- [3] Craig P J, Jenkins R O, Dewick R *et al.* Trimethylantimony Generation by Scopulariopsis Brevicaulis During Aerobic Growth [J]. *Sci. Total Environ.*, 1999, **229**(1—2): 83—88.
- [4] Feldmann J, Koch I, Cullen W R. Complementary Use of Capillary Gas Chromatography-Mass Spectrometry (Ion Trap) and Gas Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Speciation of Volatile Antimony, Tin and Bismuth Compounds in Landfill and Fermentation Gases[J]. *Analyst*, 1998, **123**(5): 815—820.
- [5] Zheng J, Ohata M, Furuta N. Studies on the Speciation of Inorganic and Organic Antimony Compounds in Airborne Particulate Matter by HPLC-ICP-MS[J]. *Analyst*, 2000, **125**(6): 1025—1028.
- [6] Yonehara N, Nishimoto Y, Kamada M. Indirect Spectrophotometric Determination of Traces of Antimony (III) Based on Its Oxidation by Chromium (VI) and Reaction of Chromium (VI) with Diphenylcarbazine[J]. *J. Anal. Chim. Acta*, 1985, **172**: 183—192.
- [7] Sato S. Differential Determination of Antimony (III) and Antimony (V) by Solvent Extraction Spectrophotometry with Mandelic Acid and Malachite Green, Based on the Difference in Reaction Rates[J]. *Talanta*, 1985, **32**(5): 341—344.
- [8] Rath S, Jardim W F, Dórea J G. A Simple Spectrophotometric Procedure for the Determination of Antimony (III) and (V) in Antileishmanial Drugs[J]. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, **358**(40): 548—550.
- [9] Huang X R, Zhang W J, Han S H *et al.* Spectrophotometric Determination of Sb(III) in Sb(III)/Sb(V) Binary Mixtures Using Sodium Dodecylsulfate/Nonylphenoxy Polyethoxyethanol Mixed Micellar Media[J]. *Talanta*, 1997, **45**(1): 127—135.
- [10] Bond A, Kratsis S, Newman O *et al.* Off-Line and on-Line Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetric Techniques for the Determination of Antimony (III) and Antimony (V) in Zinc Plant Electrolyte[J]. *Electroanalysis (NY)*, 1997, **9**(1): 13—18.
- [11] Waller P, Pickering W. Determination of Antimony (III) and (V) by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry[J]. *Talanta*, 1995, **42**(2): 197—204.
- [12] Belzele N, Chen Y W. Analytical Procedure for the Determination of Antimony (III) and Total Antimony in Amorphous Iron and Manganese Oxyhydroxides[J]. *Can. J. Anal. Sci. Spectro.*, 1999, **44**(3): 85—88.

- [13] Khoo S, Zhu J. Poly(Pyrogallol) Film on Glassy Carbon Electrode for Selective Preconcentration and Stripping Voltammetric Determination of Sb(III) [J]. *A Analytica Chimica Acta*, 1998, **373**(1): 15—27.
- [14] Nakashima S. Selective Determination of Antimony(III) and Antimony(V) by Atomic-Absorption Spectrophotometry Following Stibine Generation [J]. *A Analyst*, 1980, **105**(1252): 732—733.
- [15] Tsujii K. Differential Determination of Antimony(III) and Antimony(V) by Non-Dispersive Atomic Fluorescence Spectrometry Using a Sodium Borohydride Reduction Technique [J]. *A nal. Lett.*, 1981, **14**(3): 181—187.
- [16] Deng T L, Chen Y W, Belzile N. Antimony Speciation at Ultra Trace Levels Using Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry and 8-Hydroxyquinoline as an Efficient Masking Agent [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2001, **432**(2): 293—302.
- [17] Brindle I, Ponzone C M C. Germanium Determination by Hydride Generation Atomic Emission Spectrometry: Simultaneous Signal Enhancement and Interference Suppression [J]. *A analyst*, 1987, **112**(11): 1547—1550.
- [18] Guntinas M M, Madrid Y, Camara C. Speciation of Antimony by Atomic Absorption Spectrometry. Applicability to Selective Determination of Sb(III) and Sb(V) in Liquid Samples and of Bioavailable Antimony in Sediments and Soil Samples [J]. *M ikrochim. Acta*, 1992, **109**(1—4): 149—155.
- [19] Soria M M, Asensio J S, Berma J G. Interpretation of the Interference Mechanisms Occurring in the Determination of Antimony(III) by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, Based on Normal Reduction Potentials [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, **10**(11): 975—980.
- [20] Andreae M, Asmode J, Foster P *et al.* Determination of Antimony(III), Antimony(V), and Methylantimony Species in Natural Waters by Atomic Absorption with Hydride Generation [J]. *Anal. Chem.*, 1981, **53**(12): 1766—1771.
- [21] Dodd M, Pergantis S A, Cullen W R *et al.* Antimony Speciation in Freshwater Plant Extracts by Using Hydride Generation-Gas Chromatography-Mass Spectrometry [J]. *A analyst*, 1996, **121**(2): 223—228.
- [22] Koch I, Feldmann J, Lintschinger J *et al.* Demethylation of Trimethylantimony Species in Aqueous Solution During Analysis by Hydride Generation/Gas Chromatography with AAS and ICP MS Detection [J]. *Appl. Organomet. Chem.*, 1998, **12**(2): 129—133.
- [23] Lintschinger J, Koch I, Serves S *et al.* Determination of Antimony Species with High-Performance Liquid Chromatography Using Element Specific Detection [J]. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, **359**(6): 484—491.
- [24] Ulrich N. Speciation of Antimony(III), Antimony(V) and Trimethylstiboxide by Ion Chromatography with Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric and Mass Spectrometric Detection [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1998, **359**(3): 245—253.
- [25] Krachler M, Emons H. Potential of High Performance Liquid Chromatography Coupled to Flow Injection Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry for the Speciation of Inorganic and Organic Antimony Compounds [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**(3): 281—285.
- [26] Michalle B, Schramel P. Antimony Speciation in Environmental Samples by Interfacing Capillary Electrophoresis on-Line to an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer [J]. *J. Chromatography A*, 1999, **834**(1/2): 341—348.

Overview on the Speciation Analysis of Antimony

MENG Jun REN Xiang-Li^a

(College of Food and Biological Engineering, Zhengzhou 450002, P. R. China)

^a(Shangqiu Vocational and Technical College, Shangqiu, Henan 476000, P. R. China)

Abstract The methods of speciation analysis of antimony in recent years are reviewed. Antimony compounds were classified according to the different hyphenated techniques in speciation analysis of antimony compounds, and the various analytical methods of antimony are overview. The prospect of these methods is also described.

Key words Antimony; Speciation Analysis; Summarize