

土壤及水中 As 价态分析方法研究

周康民, 汤志云, 肖 灵, 黄光明, 江 冶, 高孝礼

(江苏省地质调查研究院, 江苏 南京 210018)

摘要:建立了用原子荧光光谱仪测定水体中的砷及土壤中有效砷的价态分析方法。采用控制酸度的方法实现水中砷的价态分析。选用 AB-DTPA 为浸提剂提取土壤中的有效砷,经巯基棉吸附,分离五价砷和三价砷,实现有效砷的价态分析。方法快速简便,经济实用,可用于环境研究中的大批量样品分析。

关键词:土壤;水;原子荧光;砷;价态分析

中图分类号:X53

文献标识码:A

文章编号:1674-3636(2008)03-0189-09

0 引言

砷在土壤环境中是一种毒害元素,随着近代工矿业的发展,含砷的各种杀虫剂、除草剂被发明并在农业、医药等行业大量和长期使用,导致砷大量地残留在土壤中,由此引起的严重的环境问题已备受关注。

早期的环境分析研究侧重于测定环境介质中污染物的总量,后来人们认识到污染物的毒性与其在环境中的赋存状态直接相关,因而更加重视测定污染物在环境中的存在形态及其各形态的含量。

在生态地球化学调查中,重金属的环境效应(毒性)评价是一项重要工作内容。而环境效应评价主要涉及水体—土壤两个环境介质。砷元素在自然环境中,一般以 As^{3+} 和 As^{5+} 两种价态存在,无机 As^{3+} 的致毒性和致突变性远大于 As^{5+} ,也就是说砷的毒性与其价态密切相关。自 20 世纪 80 年代以来,关于砷对环境质量影响评价的研究工作越来越趋向于以价态、形态存在的各分量水平代替总砷量水平,借以提高评价的可靠性和实用性。因此 As 的价态分析对于环境效应评价具有极为重要的意义。

土壤中砷的价态分析,关键在于要能用有效的方法提取并区分出 As^{3+} 和 As^{5+} 。笔者认为,在认可砷的生物有效性的前提下,进一步区分砷的价态和评价其毒害性更具环境意义。因此对于砷的价态提取方法,可以借鉴土壤有效态砷的提取方法,进而研究土壤有效态砷中 As^{3+} 和 As^{5+} 的价态分析,但这方

面的工作少有人尝试。

在查阅国内外文献资料的基础上,笔者系统地研究砷的形态、有效态、价态之间的关系并提出了一套切实可行的分析研究方法。

1 研究现状

1.1 当前砷价态($\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$)的分析方法

环境样品中砷的测定方法很多,如 X-射线荧光光谱法(XRF)、衍生气相色谱法、溶出伏安法,国内近年来研究较多的是灵敏度较高的氢化物发生—原子荧光光谱法。砷的价态分析方法历史久远,如砷钼蓝分光光度法就是最著名的一例。目前较常用的分析方法有:利用 As^{3+} 催化高碘酸钾氧化靛红 1a 的褪色反应测定 As^{3+} 、利用 $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ 在不同酸度介质中反应的差异,通过控制酸度,实现直接测定 $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ 、利用离子交换树脂动态分离—氢化物发生原子荧光光谱法测定 $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ 。

国际上,目前常用大型精密仪器联用来实现 $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ 的分离和测定。如 HPLC 分离—ICP MS 测定 $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ 、IC 分离—ICP AES 或 ICP MS 测定 $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ 。这些方法有些需要昂贵的分析设备、有些只适合于简单基体,而适合于大规模地质样品的经济、快速、准确的分析方法很少见诸报道。

收稿日期:2007-12-04;编辑:詹庚申

基金项目:中国地质调查局科研项目(编号 1212010560801-01)

作者简介:周康民(1957—),男,江苏淮安人,高级工程师,长期从事测试技术与行政管理工作的。

1.2 土壤中砷的价态提取方法

对于砷的价态提取方法,曾有人对此作了评述和研究,土壤砷价态的分析困难,主要受土壤中砷价态提取方法的有效性和可靠性限制。这是因为土壤环境的 Eh、pH 对砷的价态变化有较大的影响。目前已有的土壤样品砷价态的提取方法主要有湿消解法和浸取法两大类。

湿消解法一般用强酸(HNO_3 、 H_2SO_4 或 HCl)和氧化性酸(HClO_4 或 HNO_3)在 $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 条件下消解,这不但改变土壤体系原有的 Eh、pH,而且会强烈地改变样品中原有的价态,故而难以适用于土壤砷价态的分析。

浸取法主要是以无机酸、碱和盐的溶液作为浸取剂,并且在室温下以机械振动或搅拌来提取砷。有研究曾依据土壤砷大部分以 Fe-As、Ca-As、Al-As 等形式存在,利用离子交换原理置换出砷沉积物中的阳离子或阴离子,从而释放出砷即 As^{5+} ,这一类提取方法虽作了不少努力,但效果不佳。

笔者认为,对于砷的价态提取方法,可以借鉴土壤有效态砷的提取方法,从前人研究成果来看, NaH_2PO_4 、 NaHCO_3 浸提有效 As 有较好的应用效果。

1977 年 P. N. Soltanpour 提出采用 AB-DTPA 作为浸提剂,AB-DTPA 是碳酸氢铵—二乙三胺五乙酸(Ammonium Bicarbonate-diethylenetriaminepenta acetic acid)的英文缩写,它是一种组合试剂,通常认为此法浸提的量可用来评价元素的毒害性。笔者前期研究表明,AB-DTPA 浸提剂是一种较好的 As 浸提剂,其提取的砷量可作为 As 的生物有效性(bioavailability)指标。

1.3 关于砷价态的分离

已有研究表明,砷的价态分离方法有色谱法(离子色谱、气相色谱和液相色谱)、液-液萃取法、吸附法和液氮冷阱分离法。色谱法具有分离完全、快速可靠的优点,但仪器昂贵、分析费用高;萃取法操作繁琐,不利于大批量样品分析,萃取剂有毒且耗量大,对环境有危害;吸附法和冷阱分离法只适用于基体简单的水样。

上述分离—测定手段目前均停留在小批量、探索性的分析工作上,分析结果稳定性不够,不利于实验结果的比对。因环境监测与研究涉及面广、持续时间长,通常需要进行大批量样品的分析,并且要求在较长的时间段、较广的地域、不同的实验室间的分

析数据具有可比性。因此,只有简便经济、快速稳定的分离—测定方法才能满足这一要求。

巯基棉是一种惰化度较低的乙酸纤维素和硫代乙醇酸纤维素的混合物,它对溶液中多种重金属和某些非金属离子的定量吸附作用是借助于巯基官能团对这些离子的亲合能力,国内将巯基棉应用于砷的分离测定有较多的研究。

综合上述工作的成果,笔者研究了对于简单基体(如水样)通过控制酸度直接测定 $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ 的方法、土壤中砷的价态提取方法以及采用巯基棉分离土壤提取液中有效态砷 $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ 的方法。研究成果可用于环境评价大规模样品的分析测试。

2 试验方法

2.1 仪器设备

AFS230a 双道原子荧光光谱仪(北京万拓仪器公司),砷特制编码空心阴极灯(北京真空电子技术研究所)。

2.2 试剂

2.2.1 As^{3+} 标准溶液($\rho_{\text{As}^{3+}} = 1\text{mg/ml}$) 将光谱纯 As_2O_3 试剂在 105°C 下烘 2h,准确称取 1.320 3g,加 10ml NaOH 溶液($C_{\text{NaOH}} = 4.0\text{mol/L}$),再加水 5ml 搅拌,待溶解后,加 120ml HCl($C_{\text{HCl}} = 6.0\text{mol/L}$),用水稀释至 1 000ml。使用时取此溶液逐级稀释至所需浓度的 10% 盐酸介质工作液。

2.2.2 As^{5+} 标准溶液($\rho_{\text{As}^{5+}} = 20\mu\text{g/ml}$) 移取 20.00ml 上述的 As^{3+} 标准溶液($\rho_{\text{As}} = 1\text{mg/ml}$)置于 200ml 烧杯中,加 25ml 浓氨水,再加浓 H_2O_2 (30%) 5ml,在水浴上加热蒸发至干,重复以上操作两次,然后用 3ml 氨水和少量水温热溶解盐类,用 HCl($C_{\text{HCl}} = 6.0\text{mol/L}$)酸化,转入 1 000ml 容量瓶,并用水定容。此溶液砷呈五价状态,逐步稀释成 $50\mu\text{g/ml}$ 的 10% 盐酸介质工作液。

2.2.3 巯基棉的制备(SCF) 取 100ml 硫代乙醇酸置于 400ml 烧杯中,在冷水浴中边搅拌边加入 70ml 乙酸酐、32ml 36% (v/v) 乙酸,准确加入 0.3ml 浓硫酸和 10ml 蒸馏水,摇匀,冷却至室温。称取 40g 脱脂棉,分若干次放入棕色广口瓶中,将上述混合液分次加入瓶中,用玻璃棒挤压脱脂棉至完全浸泡在溶液中,加盖后在 $40^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 烘箱中放置 4d ~ 5d,取出。用去离子水冲洗至中性,摊放在铺有滤

纸的瓷盘上待其自然风干或于 40℃ ~ 50℃ 烘箱中烘干,存放在棕色广口瓶中保存备用。

巯基棉管的制备:取 0.2g 巯基棉装填入 8mm × 100mm 长颈漏斗中,巯基棉管长约 80mm。

2.2.4 NaHCO_3 浸提剂 (0.5mol/L, pH 8.5) 称取 42g NaHCO_3 溶于 1 000ml 水中,如 pH 不是 8.5,则用 4mol/L NaOH 调节。

2.2.5 磷酸盐浸提剂 (0.1mol/L, pH 8.5) 称取 34.940 5g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 0.380 7g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中,加水稀释至 1 000ml。

2.2.6 AB-DTPA 浸提剂 [1mol/L NH_4HCO_3 - 0.005mol/L DTPA $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{10}$], pH 7.6 在约 800ml 水中加入 2ml (1 + 1) NH_4OH , 然后加入 1.97g DTPA, 当大部分 DTPA 溶解后,加入 79.06g NH_4HCO_3 , 轻轻搅拌至溶解,在 pH 计上用 NH_4OH 调节至 pH 7.6, 然后加水稀释至 1 000ml。该溶液 pH 不稳定,如不立即使用,则应在液面加 3cm 厚的矿物油以使 pH 在 14d 内保持稳定。

2.2.7 其他 硼氢化钾 (A.R.), 盐酸 (A.R.), 氢氧化钠 (A.R.), 乙酸钠 (A.R.), 冰乙酸 (A.R.)。

2.3 实验操作

2.3.1 $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ 的吸附与洗脱 $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ 的吸附:取一定量 As^{3+} 或 As^{5+} 标准溶液,调节酸度介质,定容至 25ml,以 1ml/min ~ 2ml/min 流速通过 SCF 管 (预先用试剂空白浸润),收集流出液待测。

$\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ 的洗脱:用 15ml (1 + 1) 热王水 (50℃ 左右) 分 3 次加入,以洗脱吸附的 As^{3+} , 每次使其自然流下,用洗耳球吹净残存液,合并定容后供测定用。

2.3.2 土壤中 $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ 的提取 准确称取 1.000g 土样,放入 150ml 锥形瓶中,加入 50ml 浸取剂,摇匀,在回旋式振荡器上以 180rpm 振荡浸提一定时间 (AB-DTPA 为 15min, NaHCO_3 和磷酸盐为 2h),移入 100ml 离心管中,以 3 000rpm 的转速离心 10min,过滤得试液,待测定。

2.3.3 测定 总砷测定:王水溶拌后,准确量取分析液 10.00ml,加入预还原剂,按设定条件测定。

As^{3+} 的测定:以不加预还原剂的试液,按设定条件测定。或取 SCF 洗脱液,加预还原剂按设定条件测定。

As^{5+} 的测定:以总砷差减 As^{3+} 或取 SCF 吸附流出液加预还原剂按设定条件测定。

3 结果与讨论

3.1 氢化反应条件对 $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ 产物荧光强度的影响

3.1.1 盐酸介质浓度的影响试验 取 As^{3+} 、 As^{5+} 标准溶液各 1.25μg、2.50μg 置于一系列 25ml 刻度比色管中,其中 As^{3+} 和 As^{5+} 的一个系列加 5% 硫脲 - 5% 抗坏血酸预还原剂 5ml,另一个系列作为参比,不加预还原剂,并分别制成 1.0%、2.0%、5.0%、10.0% HCl 介质,氢化还原剂的浓度为: $\rho(\text{KBH}_4) = 20.0\text{g/L}$ - $\rho(\text{NaOH}) = 2.0\text{g/L}$,按设定的条件试验,结果如图 1。

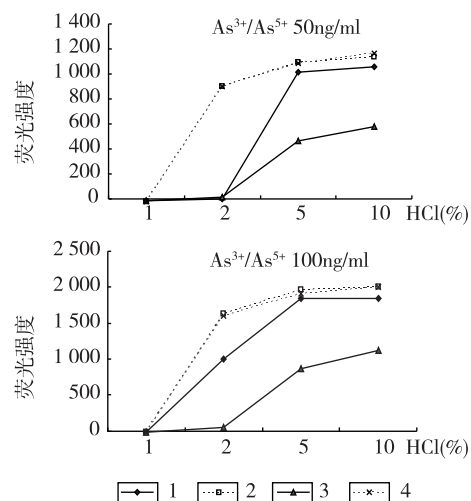


图 1 盐酸介质浓度对 $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ 荧光强度的影响

1- As^{3+} 未预还原;2- As^{3+} 预还原;3- As^{5+} 未预还原;4- As^{5+} 预还原

由图 1 可以看出,在盐酸介质酸度较高时,使用预还原剂对 $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ 溶液还原后,两者与氢化还原剂反应完全;若不使用预还原剂,同一浓度的 As^{5+} 与氢化还原剂反应的产率仅约为使用预还原剂时的 60%,而 As^{3+} 的反应产率基本相同; $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ 与还原剂生成氢化物的完全程度均受体系酸度控制,表现为原子荧光强度受酸度控制,当体系酸度不足 ($\leq 2.0\%$) 时, As^{3+} 与 As^{5+} 不能与 KBH_4 反应完全,甚至不产生氢化物;当体系酸度足够 ($> 5.0\%$) 时, As^{3+} 与 As^{5+} 与 KBH_4 反应完全程度相当,且当酸度增大时,氢化物产率基本稳定,表现为荧光强度基本相等。此外,上述结果还表明,在不使用预还原剂时,通过调节控制反应体系的酸度,能够实现 $\text{As}^{3+}/$

As⁵⁺ 的分别测定。

3.1.2 氢化还原剂(ρ_{KBH₄} = 20g/L) 中 NaOH 浓度的影响 为进一步揭示介质酸度对反应体系的影

响,在设定的条件下,分别测定了不同酸度的同一浓度砷价态标准溶液(ρ_{As} = 50.0ng/ml),与不同碱度的氢化还原剂反应的荧光强度,结果见表 1。

表 1 不同酸碱度的氢化还原剂对砷氢化反应的原子荧光强度影响

NaOH g/L	HCl/% (v/v)											
	10.0			5.0			2.0			1.0		
	未预还原		预还原	未预还原		预还原	未预还原		预还原	未预还原		预还原
	As ³⁺	As ⁵⁺	As	As ³⁺	As ⁵⁺	As	As ³⁺	As ⁵⁺	As	As ³⁺	As ⁵⁺	As
0.00	1 224.7	773.9	1 357.6	1 185.0	663.8	1 286.3	1 148.4	131.8	1 286.9	915.2	21.8	1 237.1
0.25	1 235.5	778.9	1 372.9	1 153.3	666.2	1 272.1	1 123.0	118.1	1 237.9	866.8	11.8	1 241.1
0.50	1 209.1	776.8	1 335.9	1 152.1	662.3	1 281.7	1 114.2	96.5	1 261.0	809.2	4.9	1 215.9
1.00	1 231.1	777.0	1 329.3	1 142.0	634.9	1 289.0	1 101.8	82.0	1 252.6	636.2	-5.2	1 154.5
3.00	1 207.5	774.4	1 331.2	1 150.0	634.4	1 267.1	1 031.9	48.6	1 303.7	36.9	-35.1	678.3

结果表明,当砷溶液介质酸度保持在 2.0% HCl (v/v) 以上时,As³⁺ 反应产物的产率基本稳定,表现为荧光强度基本相等,随着介质酸度的降低,As⁵⁺ 反应产物的产率明显降低,在 2.0% HCl (v/v)、1.00g/L NaOH 的条件时,As⁵⁺ 反应产物的产率仅为 As³⁺ 的 10%,而在 1.0% HCl (v/v)、1.00g/L NaOH 的条件时,As⁵⁺ 已完全不发生氢化反应。

3.1.3 氢化还原剂浓度的影响 选定氢化还原剂的介质碱度[ρ_{NaOH} = 1.00g/L],砷溶液介质酸度为 10.0% HCl (v/v),砷溶液为两个浓度梯度(ρ_{As} = 50.0、100.0ng/ml),在设定的条件下作原子荧光分析,分析结果如图 2。

图 2 表明,在给定的反应条件下,氢化还原剂浓度较低时(5.0g/L),价态砷氢化反应不完全,表现为原子荧光强度低;当氢化还原剂浓度在 10.0g/L ~ 20.0g/L 时,反应体系对价态砷氢化有很好的产率;而当氢化还原剂浓度过高时(30.0g/L),原子荧光强度反而下降,这可能是过剩的原子态氢影响了反应产物的原子化。

3.1.4 不同 pH 试液介质的影响 以上 3 个实验表明,反应体系的条件如介质酸度、氢化还原剂浓度及其介质碱度都能影响价态砷的氢化还原产率,实验 3.1.1 还表明,可以利用 pH 缓冲溶液调控反应体系的酸度,实现同一份溶液中 As³⁺/As⁵⁺ 的分别测定。为此,笔者作了单一价态砷和混和价态砷在不同 pH 的 NaAc-HAc (C_{Ac} = 0.50mol/L) 缓冲溶液中氢化反应的实验,结果见图 3。

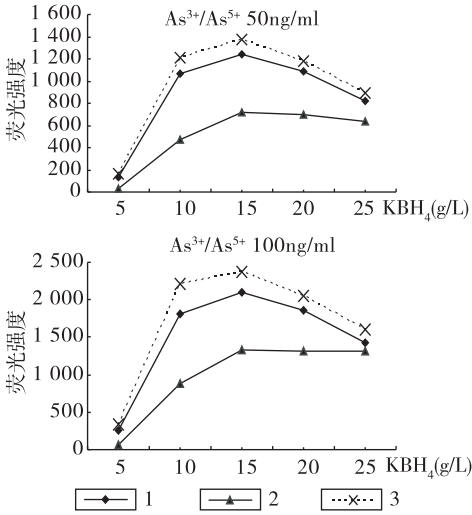


图 2 不同氢化还原剂浓度下价态砷氢化反应的原子荧光强度
1-As³⁺ 未预还原;2-As⁵⁺ 未预还原;3-As 预还原

图 3 数据表明,无论是否对 As⁵⁺ 试液进行预还原,在 pH 5.0 的缓冲介质中,As⁵⁺ 的氢化还原产率都很低,在上述的实验条件下,仅约为 As³⁺ 氢化还原产率的 5%。这一结果表明,利用 pH 缓冲溶液调节控制反应体系的酸度,实现同一份溶液中 As³⁺/As⁵⁺ 的分别测定是完全可行的。

3.2 巯基棉吸附分离 As³⁺/As⁵⁺

3.2.1 As³⁺/As⁵⁺ 的吸附酸度试验 将分别含有 1μg 的 As³⁺、As⁵⁺ 不同盐酸酸度的 25ml 试液以低于 2ml/min 的速度通过巯基棉 (SCF) 吸附柱,收集流

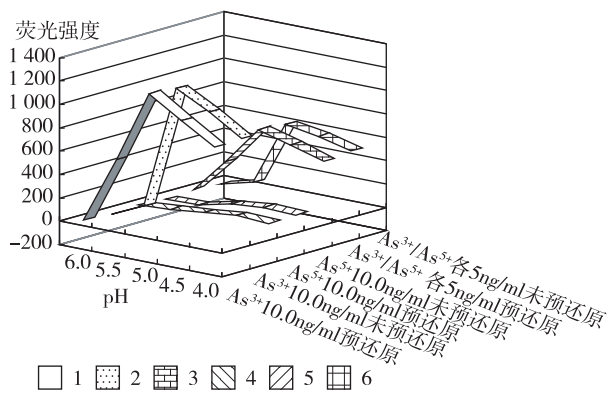


图3 不同 pH 试液介质下价态砷氢化反应的原子荧光强度
1-As³⁺ 10.0ng/ml 预还原;2-As³⁺ 10.0ng/ml 未预还原;3-As⁵⁺ 10.0ng/ml 预还原;4-As⁵⁺ 10.0ng/ml 未预还原;5-As³⁺/As⁵⁺ 各 5ng/ml 预还原;6-As³⁺/As⁵⁺ 各 5ng/ml 未预还原

过 SCF 后的溶液,按设定的仪器条件测定流出液中即没有被吸附的砷,结果见图 4。

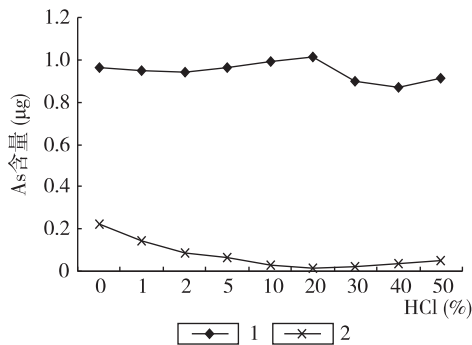


图4 巯基棉吸附柱流过液中的砷量
1-As⁵⁺;2-As³⁺

有资料报道,当盐酸浓度小于 30.0% (v/v) (C_{HCl} = 4mol/L)时,As⁵⁺ 完全不被巯基棉吸附。但由图 4 可见,在盐酸浓度为 10.0% (v/v) 以下时,巯基棉对 As⁵⁺ 有少量的吸附,约为总量的 5% (0.05μg);当盐酸浓度高至 10.0%~20.0% 时,As⁵⁺ 完全不被巯基棉吸附;盐酸浓度再增加时,As⁵⁺ 又有所吸附,不过吸附率仍较低;仅在 10.0% 以下,巯基棉对 As³⁺ 的吸附率较高,当盐酸浓度增大时,巯基棉对 As³⁺ 的吸附率趋向完全;当盐酸浓度为 10%~50% 时,As³⁺ 的吸附率超过 95%,这表明在此酸度范围内,As³⁺ 能被巯基棉定量吸附。

3.2.2 流出液流速的影响 将含有 1μg As³⁺ 的 25ml 试液 (10% HCl 介质) 以不同速度通过巯基棉,收集通过 SCF 后的溶液,检测砷量,结果见图 5。

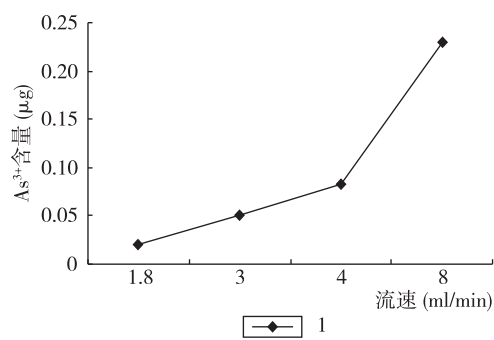


图5 流出液流速对砷吸附的影响
1-As³⁺

由图 5 可见,试液流速影响巯基棉对 As³⁺ 吸附率,流速越快,As³⁺ 的吸附率也越低,此结果与文献报道相同。本实验控制流速低于 2ml/min。

3.2.3 洗脱实验 有文献报道,10ml 热浓盐酸能完全将 As³⁺ 从巯基棉吸附柱上解脱,但笔者的实验却证实其并不能解脱 As³⁺,甚至完全不能解脱,这说明巯基棉对吸附不受酸度影响,其吸附机理可能为络合作用,即形成了稳定的化合物,对此周延秀等已对此作了详细阐述。针对这一结果,有必要采用不同原理如氧化破坏其结构的解脱方法,实现对 As³⁺ 的洗脱。我们以吸附了 1μg As³⁺ 的巯基棉用王水为洗脱剂进行了实验。

实验表明,(2+3)王水 15ml 不能洗脱 As³⁺,而 (1+1)冷王水 15ml 能完全洗脱 As³⁺。解脱方法如下:将冷王水 15ml 分次通过吸附有 1μg As³⁺ 的巯基棉,收集每次流出液,并测定其中的砷,结果见表 2。

表2 (1+1)王水洗脱 As³⁺ 的效果

王水用量/ml	4	3	3	3	2	15
As ³⁺ /μg	0.036	0.028	0.020	0.877	0.006	0.967

从实验过程发现,只有当 SCF 被破坏后 As³⁺ 才能被洗脱,虽然 15ml (1+1)冷王水能使解脱完全,但可看出其用量要达 10ml 以上才能破坏 SCF,为保证结果可靠,可采用约 40℃ 的温热 (1+1)王水 15ml 进行解脱。

3.3 土壤有效砷中价态砷 As³⁺/As⁵⁺ 的测定

3.3.1 As³⁺/As⁵⁺ 在三种土壤有效态浸提剂中的 SCF 吸附试验 分别分取 0.5mol/L NaHCO₃、0.1mol/L 磷酸盐以及 AB-DTPA 浸提剂 20ml 一式

三份,其中一份加入 1.00μg As³⁺ 标准溶液,另一份加入 1.00μg As⁵⁺ 标准溶液,还有一份为空白。加水稀释至 50ml 后,混匀,立即通过预先用相应浸提剂浸润的 SCF,分别测定流出液与洗脱液中的 As 量。

表 3 As³⁺/As⁵⁺ 在三种土壤有效态浸提剂中的 SCF 吸附稳定性

浸提剂		As	
		流出液/ (ng/ml)	洗脱液/ (ng/ml)
NaHCO ₃	20.0ng/ml As ³⁺	1.49	18.73
	20.0ng/ml As ⁵⁺	17.73	1.13
磷酸盐	20.0ng/ml As ³⁺	1.43	18.27
	20.0ng/ml As ⁵⁺	19.64	1.45
AB-DTPA	20.0ng/ml As ³⁺	1.45	18.70
	20.0ng/ml As ⁵⁺	18.98	1.10

表 3 的数据显示,SCF 在三种有效态浸提剂介质中均能有效吸附 As³⁺。

3.3.2 As³⁺/As⁵⁺ 在三种土壤有效态浸提剂中的稳定性 分别分取 0.5mol/L NaHCO₃、0.1mol/L 磷酸盐以及 AB-DTPA 浸提剂 20ml 一式三份,其中一份加入 1.00μg As³⁺ 标准溶液,另一份加入 1.00μg As⁵⁺ 标准溶液,还有一份为空白。加水稀释至 50ml 后,混匀,放置一定时间再进行 SCF 吸附分离,按设定条件分别测定滤出液与洗脱液中的 As 量,结果见表 4。

表 4、表 5、表 6 数据显示,As³⁺ 在 NaHCO₃ 介质中不稳定,易向 As⁵⁺ 转化,当用 NaHCO₃ 浸提土壤中有砷时,砷是以五价为主要形态存在于浸提液中;当在浸提液中加入 As³⁺ 时,As³⁺ 会很快向 As⁵⁺ 转化,约 4h 后,As³⁺ 即完全转化为 As⁵⁺。

表 4 As³⁺/As⁵⁺ 在三种土壤有效态浸提剂中的稳定性

浸提剂		加入标准后放置时间/h			
		0		24	
		As ⁵⁺	As ³⁺	As ⁵⁺	As ³⁺
NaHCO ₃	+ 1.00μg As ³⁺	0.063	0.882	0.676	0.348
	+ 1.00μg As ⁵⁺	0.878	0.000	/	/
磷酸盐	+ 1.00μg As ³⁺	0.072	0.850	0.041	0.900
	+ 1.00μg As ⁵⁺	0.982	0.009	/	/
AB-DTPA	+ 1.00μg As ³⁺	0.032	0.959	0.099	0.890
	+ 1.00μg As ⁵⁺	0.986	0.004	0.979	0.013

注:单位 μg

表 5 As³⁺/As⁵⁺ 在土壤 NaHCO₃ 浸提液中的稳定性 (GBW07414)

GBW07414	放置时间/h							
	0		1		4		24	
	As ⁵⁺	As ³⁺	As ⁵⁺	As ³⁺	As ⁵⁺	As ³⁺	As ⁵⁺	As ³⁺
浸提液	0.237	0.012	0.229	0.014	0.241	0.000	0.235	0.002
浸提液 + 0.5μg As ³⁺	0.301	0.437	0.447	0.258	0.664	0.050	0.728	0.006
浸提液 + 0.5μg As ⁵⁺	0.715	0.000	0.722	0.011	0.721	0.015	0.713	0.011

注:单位 μg

表 6 As³⁺/As⁵⁺ 在土壤 NaHCO₃浸提液中的稳定性 (GBW07415)

GBW07415	放置时间/h								浸提总量
	0		1		4		24		
	As ⁵⁺	As ³⁺	As ⁵⁺	As ³⁺	As ⁵⁺	As ³⁺	As ⁵⁺	As ³⁺	
浸提液	0.242	0.011	0.231	0.011	0.238	0.010	0.239	0.011	0.239
浸提液 + 0.5μg As ³⁺	0.382	0.357	0.637	0.086	0.727	0.012	0.728	0.016	
浸提液 + 0.5μg As ⁵⁺	0.721	0.011	0.731	0.008	0.730	0.006	0.732	0.005	

注:单位 μg

表 7 As³⁺/As⁵⁺ 在土壤磷酸盐浸提液中的稳定性 (GBW07414)

GBW07414	放置时间/h								浸提总量
	0		1		4		24		
	As ⁵⁺	As ³⁺	As ⁵⁺	As ³⁺	As ⁵⁺	As ³⁺	As ⁵⁺	As ³⁺	
浸提液	0.197	0.029	0.197	0.017	0.188	0.008	0.190	0.005	0.236
浸提液 + 0.5μg As ³⁺	0.207	0.458	0.236	0.468	0.263	0.407	0.347	0.298	
浸提液 + 0.5μg As ⁵⁺	0.672	0.008	0.677	0.024	0.676	0.007	0.638	0.018	

注:单位 μg

表 8 As³⁺/As⁵⁺ 在土壤磷酸盐浸提液中的稳定性 (GBW07415)

GBW07415	放置时间/h								浸提总量
	0		1		4		24		
	As ⁵⁺	As ³⁺	As ⁵⁺	As ³⁺	As ⁵⁺	As ³⁺	As ⁵⁺	As ³⁺	
浸提液	0.232	0.023	0.230	0.034	0.243	0.011	0.239	0.006	0.239
浸提液 + 0.5μg As ³⁺	0.262	0.456	0.366	0.366	0.478	0.232	0.657	0.071	
浸提液 + 0.5μg As ⁵⁺	0.697	0.037	0.683	0.013	0.705	0.017	0.713	0.004	

注:单位 μg

由表 7、表 8 数据可看出,磷酸盐浸提土壤中有
效砷时,砷仍是以五价为主要形态存在于浸提液中;
当在提液中加入 As³⁺ 后,与 NaHCO₃ 浸提液比较,稳

定性稍好,但仍然很不稳定,也会很快向 As⁵⁺ 转化,
4h 后,约有 50% 的 As³⁺ 转化为 As⁵⁺,24h 后即完全
转化为 As⁵⁺。

表 9 As³⁺/As⁵⁺ 在土壤 AB-DTPA 浸提液中的稳定性 (GBW07414)

GBW07414	放置时间/h						浸提总量
	0		4		24		
	As ⁵⁺	As ³⁺	As ⁵⁺	As ³⁺	As ⁵⁺	As ³⁺	
浸提液	0.206	0.025	0.204	0.028	0.226	0.029	0.233
浸提液 + 0.5μg As ³⁺	0.210	0.526	0.245	0.471	0.385	0.330	

注:单位 μg

表 10 $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ 在土壤 AB-DTPA 浸提液中的稳定性 (GBW07414)

GBW07415	放置时间/h						浸提总量
	0		4		24		
	As ⁵⁺	As ³⁺	As ⁵⁺	As ³⁺	As ⁵⁺	As ³⁺	
浸提液	0.229	0.051	0.273	0.033	0.236	0.039	0.265
浸提液 + 0.5μg As ³⁺	0.231	0.540	0.314	0.483	0.372	0.318	

注:单位 μg

由表 9、表 10 数据可以看出,AB-DTPA 浸提土壤中有效砷时,砷仍以五价为主要形态存在于浸提液中,并且砷在该浸提液中的稳定性是三种浸提剂中最好的;当在浸提液中加入 As^{3+} 4h 后,两件样品都只约有 10% 的 As^{3+} 转化为 As^{5+} ;24h 后,仅有 40% 的 As^{3+} 转化为 As^{5+} 。

4 结 语

综合以上的实验结果,笔者认为,对于水样这类基体简单的样品,利用 pH 缓冲溶液调节控制反应体系的酸度,可以实现同一份溶液中 As^{5+} 与 As^{3+} 的分别测定。

选择 AB-DTPA 作为土壤中有效态 As 的浸提剂,由于浸提时间只有 15min,而 As^{3+} 在该浸提剂中稳定可达 4h,有足够的时间将浸提液经 SCF 吸附分离后测定土壤中有效砷的价态。与当前国外采用的 IC、HPLC 等分离方法相比,不仅对设备的要求低,而且分离速度快。虽然高灵敏度的 ICP-MS 在国内外已广泛运用于 As 的测定,但在质谱分析中 ArCl 对 As 的谱峰干扰严重,对试样基体有严格要求(不能含有 Cl^-),否则必须使用碰撞池技术、干扰方程校正等手段来消除干扰,测定结果准确度和稳定性方面往往不如原子荧光分析法,原子荧光光谱仪对高盐基体有很好的耐受性,适合各种类型土壤有效砷的价态分析。

本研究采用 AB-DTPA 作为浸提剂,浸提液经 SCF 吸附分离,采用原子荧光测定土壤中有效砷的价态。是一种全新的高灵敏度、高稳定性、简便经济的土壤有效砷的价态分析方法,成果可用于环境研究中大批量样品的分析。

参考文献:

[1] BETH J, POSCHENRIEDER C, LLUGANY M, et al. Arsenic and heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru[J]. The Science of the Total Environment, 1997,203:81-91.

[2] MURPHY E A, AUCOTT M. An assessment of the amounts of arsenical esticides used historically in a geographical area[J]. The Science of the Total Environment, 1998,218:89-101.

[3] 赵尔燕,邱林友. 巯基纸分离富集——XRFA 法测定水中 As^{3+} 、 As^{5+} [J]. 理化检验:化学分册,1994,30(2): 106-106.

[4] 戴开平,李焰,施文赵,等. 二巯基丙醇衍生气相色谱法测定砷[J]. 色谱,1992,10(4):218-219.

[5] 戴开平,李焰,施文赵,等. 巯基棉纤维分离、衍生气相色谱法测定痕量砷(Ⅲ)和砷(Ⅴ) [J]. 分析化学, 1992,20(2):165-168.

[6] 戴开平,李焰,施文赵. 环境试样中痕量砷的形态分析研究[J]. 环境科学,1993,14(3):28-33.

[7] 范化钧,施文赵. 巯基棉分离吸附溶出伏安法测定茶叶及茶汤中痕量砷[J]. 分析科学学报,1994,10(2): 49-52.

[8] 兰希平,姜国君. 氢化物——原子荧光法测定水澡的三价砷和五价砷[J]. 农业环境与发展,2003,20(6): 37-38.

[9] 曹杰山,李国刚,齐文启. 氢化物发生/原子吸收光谱法测定固体废物浸出液中的砷(Ⅲ)和砷(Ⅴ) [J]. 中国环境监测,1995,11(6):23-25.

[10] FEATHERSTONE A M, BOULT P R, BARRY, et al. A shipboard method for arsenic speciation using semi-automated hydride generation atomic fluorescence spectroscopy[J]. Analytica Chimica Acta,2000,409:215-226.

[11] 李连仲. 岩石矿物分析:第一分册[M]. 北京:地质出版社,1991.

- [12] 陈拍林,谢君. 毒物砷的测定及价态分析方法[J]. 四川农业大学学报,1995,13(2):242-246.
- [13] 赵仕林. 土壤中价态砷的浸取方法研究[J]. 四川师范大学学报:自然科学版,1995,18(6):45-51.
- [14] MOK W M, SHAH N K, WAI C M. Extraction of Arsenic(3) and Arsenic(5) from Neutron Activation Analysis[J]. Analytical Chemistry,1986,58(1):110-113.
- [15] ZHENG Y, STUTE M, VAN GEEN A, et al. Redox control of arsenic mobilization in Bangladesh groundwater [J]. Applied Geochemistry, 2004,19:201-214.
- [16] FERNÁNDEZ P, SOMMER I, CRAM S, et al. The influence of water-soluble As^{3+} and As^{5+} on dehydrogenase activity in soils affected by mine tailings[J]. Science of the Total Environment,2005,348:231-243.
- [17] GARRABRANTS A C, KOSSON D S. Use of a chelating agent to determine the metal availability for leaching from soils and wastes[J]. Waste Management,2000,20:155-165.
- [18] 涂从,何峰. 土壤有效砷研究[J]. 西南农业大学学报,1992,14(6):477-482.
- [19] 肖玲,赵允格. 石灰性土壤中有效砷提取剂的选择[J]. 陕西环境,1996,3(3):17-21.
- [20] SOLTANPOUR P N, SWAB A P. A New soil test for simultaneous extraction of macro and micro nutrients in alkaline soils[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1977,8:195-207.
- [21] SOLTANPOUR P N. Use of AB-DTPA soil test to evaluate element availability and toxicity[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis,1985,16(3):323-338.
- [22] BOON D Y, SOLTANPOUR P N. Estimating total Pb, Zn and Cd in contaminated soils from AB-DTPA extractable levels [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis,1991,22(5-6):369-378.
- [23] 周延秀,朱果逸,汪尔康. 巯基化合物在分析中的应用[J]. 分析试验室,1994,13(3):85-94.
- [24] 杨莉丽,李娜,张德强,等. 巯基棉分离—氢化物原子荧光光谱法测定中药中不同形态的砷[J]. 分析测试学报,2004,23(4):51-53.

Study on analysis method of As valence state in soil and water mass

ZHOU Kang-min, TANG Zhi-yun, XIAO Ling, HUANG Guang-ming, JIANG Ye, GAO Xiao-li

(Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, China)

Abstract: With high tolerance for the high salt matrix, the atomic fluorescence spectroscopy is favorable for analysis of As valence state in many kinds of soils. The analysis method of As in water mass and valence state of effective As in soil was established by using atomic fluorescence spectroscopy. Through control of acidity, analysis of As valence state in water mass can be carried out. Taking AB-DTPA as an extractant, effective As in soil was extracted and adsorbed by mercapto-cotton, separating Arsenic (V) and Arsenic (III). Then analysis of valence state of effective As with high sensitivity and stability was completed. It is concluded that the simple and economic method can be used to analyze a lot of samples in environmental investigation.

Keywords: Soil; Water mass; Atomic fluorescence; Arsenic; Valence state analysis