

砷的形态分析方法研究进展

熊 鹏,李义连,张富有,郑 艳

(中国地质大学环境学院,武汉 430074)

摘 要:总结了近年来砷形态分析的分离技术、检测技术以及联用技术的研究进展,指出了今后在砷形态分析工作中应解决的主要问题。

关键词:形态分析;分离;检测

中图分类号:X52 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-1556(2008)04-0067-04

Recent Progress of the Research on Speciation Analysis of Arsenic

XIONG Peng, LI Yi-lian, ZHANG Fu-you, ZHENG Yan

(School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Different arsenic species have different physical and chemical properties, and the study about the sample separation and determination techniques of arsenic speciation analysis has become the emphasis of the environment analytical chemistry study. This paper summarized the progress of the research on the speciation analysis of arsenic in recent years, including the separation, determination and hyphenated techniques for arsenic species.

Key words: speciation analysis; separation; determination

0 引言

砷(As)是人体非必需元素,在自然界中广泛存在并具有准金属特性^[1]。美国疾病控制中心(CDC)和国际癌症研究机构(LARC)已经将砷确定为第一类致癌物质^[2]。世界卫生组织以及日本新近公布的饮用水中砷含量控制线已降到0.01 mg/L^[3],而我国2005年新颁布的《生活饮用水水质标准》也规定饮用水中砷的浓度不得高于0.01 mg/L^[4]。

自然界中砷以4种化合价形态存在:As(V)、As(III)、As(0)、As(-III)^[5]。砷的化合物大都有剧毒^[1],不同形态与价态的砷在环境中的迁移转化规律和对生物的毒性、可用性也是不同的,不同形态砷的毒性顺序为:AsH₃>As(III)>As(V)>MMA(一甲基砷酸, Monomethylarsonic Acid)>DMA(二甲基砷酸, Dimethylarsonic Acid)>TMAO(三甲基砷氧)>AsC(砷胆碱, Arsenocholine)>AsB

(砷甜菜碱, Arsenobetaine)^[6],而AsB和AsC常被认为是无毒的。在环境和生物样品中,砷主要以As(III)和As(V)的形式存在,还有少量的甲基和二甲基砷化合物^[5]。因此,砷的形态分析在当今环境分析中具有特别重要的意义^[7]

所谓砷的形态分析即是分离、富集、鉴定和测定各种砷化合物的分析方法^[7-9],对不同形态砷化合物的分离技术、检测技术的研究一直是环境分析化学研究的重点。

1 分离技术

环境样品中存在不同形态的砷化合物,由于基体复杂、含量低,一般的检测器难以同时进行识别,需要在样品分析之前对不同形态砷化合物进行有效的分离。目前对于砷的分离方法主要有氢化物发生法(HG)、色谱法、毛细管电泳法(CE)、溶剂萃取法、离子交换法等。

收稿日期:2008-06-03 修回日期:2008-09-12

基金项目:国家“863”项目(2007AA06Z333)资助。

作者简介:熊 鹏(1981—),女,硕士研究生,主要研究方向为地表水与地下水污染控制与修复。E-mail: xiongpeng2007@gmail.com

1.1 氢化物发生法(HG)

氢化物发生法是利用 As(III) 容易生成易挥发的 AsH_3 从基体挥发出来, 来测定 As(III) 的含量, 它可以大大降低基体的背景干扰^[8], 且由于 $NaBH_4$ 或 KBH_4 具有较强的还原性和较高选择性, 可以在不同酸度下选择性地将各形态砷还原为砷氢化物, 故该法在砷形态分离中应用较多。^[7,9~11]

早期常将各种砷化合物经 $NaBH_4$ 还原为相应的砷氢化物, 再用试液吸收后用光度法测定。近年常将氢化物发生法与原子吸收光谱、原子荧光光谱、等离子体电感耦合原子发射光谱、等离子体-质谱、色谱联用进行砷的形态分析^[9,10]。

1.2 色谱法

色谱法是近年发展起来的可以同时分离无机和有机砷化物的方法。该方法主要通过调节缓冲溶液的 pH 值使砷化物带一定数目的电荷, 然后采用不同的色谱方法进行分离, 操作简单快捷, 可以和检测技术联用实现在线分析, 是目前砷形态分析中应用最广泛的分离方法^[8]。

液相色谱用于砷的形态分析比气相色谱更有优势: 首先, 样品不须衍生, 经过简单处理后即可直接进入色谱柱; 其次, 液相色谱可以选择众多的固定相和流动相作为分离介质, 可根据所分析形态的性质选择适当的色谱体系^[7,9~12]。分离能力强、重视性高的高效液相色谱(HPLC)技术目前被广泛应用^[14], 近几年国外利用液相色谱分离砷形态的报道较多^[13], 如 S. Simon 等^[14]以阴离子疏水性强的 Dionex AS7 为固定相, 硝酸、醋酸为流动相, 在同一柱子上实现了 12 种无机、有机砷化物的同时分离, 以 HG-AFS 测定, 其检测范围明显减低, 达到 4~22 pg。同时该实验还对 3 种海水样品进行了测定, 得出海水中砷主要以 AsB 的形式存在。

1.3 毛细管电泳法(CE)

毛细管电泳法(CE)是最近 20 年发展起来的一种分离技术, 其应用范围十分广泛^[14], 不仅具有高效、快速、选择性高、抗干扰强、较 HPLC 更方便等优点, 而且能克服常规理化法步骤繁琐、误差大、色谱法中色谱柱易受污染等问题^[7,9~12]。

各种样品预浓缩技术已用于毛细管电泳的分离分析中, 这些浓缩技术包括等速电泳、等电聚集、场放大以及色谱预浓缩等^[15]。近 10 年来有不少用毛细管区带电泳技术(CZE)分离砷形态的报道, 如 F. Li 等^[16]将微芯片技术运用于毛细管电泳分离上, 以 25 mmol/L H_3BO_3 和 0.4 mmol/L CTAB(pH 8.9) 为背景电解液, 在 90 mm 的芯片上, 54 s 内使

As(III)、As(V) 达到了基线分离。

1.4 溶剂萃取法

溶剂萃取法是利用不同形态的砷对某种溶剂的亲合力不同而达到分离的方法^[14,7~9]。该方法对不同的砷化物需要更换溶剂, 虽操作繁杂, 且只能分离少数砷形态, 但对设备要求低^[7~11], 故近几年来仍有一些研究者在使用。如 I. B. Karadjova 等^[17]分别用 pH = 5.1 柠檬酸缓冲溶液萃取 As(III), 0.2 mol/L 乙酸萃取 DMA, 最后用 8 mol/L HCl 测定总无机砷[As(III)、As(V)之和]。

1.5 离子交换法

离子交换法早期曾被认为是形态分离较好的方法之一^[9,10], 由于价格便宜、操作简单、选择性好, 至今在砷形态分离中仍有研究者使用。如 S. Yalcin 等^[18]利用 1 mol/L 盐酸作为提取液, 在固定相填充柱中进行萃取, 仅用 1.5 min 即有效分离了无机砷(III)与砷(V)。杨莉丽等^[19]用 717 型阴离子交换树脂分离水中的 As(III)和 As(V), 对树脂的吸附能力及其选择性进行研究, 优化了分离体系, 并结合氢化物原子荧光光谱法进行检测, 建立了水样中不同价态砷的分离测定方法。

2 检测技术

对各种形态的砷进行有效分离后, 需要采用检测仪器测定各形态砷的含量^[11]。砷的测定早期多用光度法测定^[10], 近年来常用的检测技术包括吸光光度法、原子吸收光谱法(AAS)、原子发射光谱法(AES)、原子荧光光谱法(AFS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等^[7~12,14,20,21]。这些方法根据元素特征进行检测, 具有选择性高、抗干扰能力强等优点, 常被用于环境样品、生物样品或人体中砷化合物的测定。

2.1 吸光光度法

最常见的光度法是银盐法和新银盐法^[9,10]。前者以 $AgDDC-CHCl_3$ -吡啶为吸收液, 最低砷检出浓度为 0.007 mg/L; 后者用 $NaBH_4$ 将砷转化为砷氢化物, 在硝酸-聚乙烯醇-乙醇体系中显色, 根据不同砷氢化物所形成配合物吸收波长的差别测定含量, 检出限为 0.000 4 mg/L。因普通光度法灵敏度低、操作繁琐, 目前已使用较少。近年出现了一些测痕量砷的新显色方法, 如陈国树等^[22]基于在 H_2SO_4 介质中痕量 As(III)能抑制溴酸钾、溴化钾和锆试剂的褪色反应, 建立了测定痕量 As(III)的方法, 用于

测定废水中 As(III), 结果较为满意。

2.2 原子吸收光谱法(AAS)

原子吸收光谱法简便快捷, 但只能测定总砷, 不能直接用于砷的形态分析。当该法同其他分离技术结合, 即先将砷元素的不同形态分离后, 则可有效检测砷的不同化学形态^[10]。AAS 灵敏度低, 检出限高, 难以用于环境样品中痕量砷的检测^[20]。近几年, 利用 AAS 法测定砷总量的报道较多, 如 P. R. M. Correia 等^[23] 将钴作为内标, 采用原子吸收法 (ISMAAS) 测定了尿中的砷化物; 以 Pd 和 Mg 作为混合基体改性剂, 在 1 400~2 300℃ 下对 As 进行了检测, 检测限达到 1.8±0.1 μg/L。

2.3 电感耦合等离子法(ICP)

电感耦合等离子法 (ICP) 常常和其他分析手段联用进行元素测定, 最常见的联用方式有电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 以及电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)^[8,12]。

电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 以其进样方便、干扰少和优良的检测限引人注目, 其优良特性主要来源于其特殊的激发光源 ICP^[14,20,25]。ICP-AES 联用可使能形成挥发性氯化物的元素检测灵敏度提高 2~3 个数量级^[14,25]。

电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 具有极高灵敏度、低检测限、宽动态线性范围和能跟踪多元素同位素信号等优点^[8,11,12,20,26]。近年该方法发展迅速, 用于砷含量测定的报道越来越多^[10]。如 K. Jitmanee 等^[24] 采用阴离子交换小柱分离富集 As(III) 和 As(V), 以 ICP-AES 法进行检测, 建立了在线分析淡水中无机砷的方法, As(III) 和 As(V) 的检测限是 0.1 μg/L, 但是 ICP-MS 法的成本和维修费用非常昂贵, 难以在常规分析中推广^[11,15]。

2.4 原子荧光光谱法(AFS)

原子荧光光谱法灵敏度比吸光光度法高 10~10⁴ 倍, 具有和 ICP-MS 相当的灵敏度, 而仪器价格又远低于 ICP-MS, 且操作简单、选择性好、线性范围宽、快速、使用方便^[7~10,12,20]。为降低背景干扰, 目前 AFS 常和氢化物发生法 (HG) 联用。如 L. O. Leal 等^[24] 用多项注射流动进样系统和原子荧光联用 (MSFLA-HGAFS), 实现了无机砷的分离与检测; 优化反应条件后, 此方法比以前的 MSFLA-HGAFS 在灵敏度上提高了 5 倍, 其检测范围为 50~2 000 ng/L。

2.5 电化学方法

利用电化学方法测定痕量砷的方法主要有示波极谱法、络合吸附波法、溶出伏安法、离子选择性电

极法等^[7,9,10]。如舒和庆^[29] 曾用碘离子选择性电极测定 As(III) 的含量, 测定结果表明: As(III) 的浓度在 1×10⁻³~1×10⁻⁶ mol/L 范围内线性较好, 砷的检出限为 6.25×10⁻⁷ mol/L, 回收率可达 97%~100%。

2.6 中子活化分析法

近几年来, 在砷的测定及形态分析中有中子活化分析的报道^[7,10], 如高兆华^[30] 采用中子活化分析法测定了中学教师发样中砷浓度, 制定了我国人发中砷含量的正常参考值。

2.7 联用技术

近年来, 联用技术的发展大大推动了砷形态的研究^[27], 与单一的检测技术相比, 联用技术的选择性、灵敏度往往更高, 使得联用技术成为砷形态分析中的重要手段^[8~10]。目前主要的联用技术有树脂静态分离-石墨炉原子吸收光谱法、气相色谱-电感耦合等离子体-质谱联用技术 (GC-ICP-MS)、离子色谱-原子吸收/发射光谱联用技术 (IC-AAS/AES)、离子色谱-电感耦合等离子体-质谱联用技术 (IC-ICP-MS)、高效液相色谱与氢化物发生原子吸收光谱联用 (HPLC-HGAAS)、高效液相色谱与原子发射光谱联用 (HPLC-AES)、高效液相色谱与氢化物发生原子荧光光谱联用 (HPLC-HGAFS)、高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用 (HPLC-ICP-MS)、毛细管电泳与氢化物发生原子荧光联用 (CE-HG-AFS)、毛细管区带电泳与电感耦合等离子体质谱联用 (CZE-ICP-MS)、电喷雾离子化质谱 (ESI-MS) 等^[7,9,12,14,26,27,31]。特别是高效液相色谱-等离子体质谱 (HPLC-ICP-MS) 和电喷雾质谱 (ESI-MS) 的联用, 更是应用广泛、最有效的砷形态分析技术^[27]。

3 结 语

ICP-MS 法是砷形态检测分析最有效的方法, 检出限低, 分离效果好, 适用性广, 但其价格昂贵, 难以在一般实验室推广。用 CE 进行砷形态分离是一种较好的方法, 但 CE 的检测器灵敏度较低, 不能满足痕量分析要求, 因此一定程度上限制了其在形态分析中的应用。原子光谱分析法 (AAS、AES、AFS) 成本相对较低, 分析效果也比较理想, 特别是 AFS 检测限可以和 ICP-MS 相媲美, 其发展和应用前景较好。分离技术中技术分离能力强、重现性高的 HPLC 技术仍是研究的重点, HPLC 和 ICP-MS、AFS 等的联用将会是今后发展的主要方向。

从近年的研究成果来看,联用技术在环境、生化样品中砷的形态分析中起着极其重要的作用,已经得到了广泛的应用,但仍然需要不断完善。

今后砷形态分析应解决的问题主要有:

(1)建立快速、有效、完整的提取样品中各种形态砷的样品前处理体系;

(2)建立砷形态的在线分离富集的分析方法,尽量减少砷形态之间的转化;

(3)完善和改进仪器联用接口和气液分离器的设计;

(4)继续在分离富集和检测两个方面进行更深入的研究,提高联用技术水平,使各形态砷在得到较好分离的基础上满足超痕量分析的要求。

参考文献:

- [1] 梁朝玉,韦敢. AFS-230E 原子荧光光度计测定砷的调试和使用[J]. 光谱实验室,2006,23(4):47-50.
- [2] 赵素莲,王玲芬,梁京辉. 饮用水中砷的危害及除砷措施[J]. 现代预防医学,2002,29(5):651-652.
- [3] 朱敬萍,郭远明. 氢化物发生原子荧光法测定海水中的微量砷[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版),2002,21(3):247-251.
- [4] 黄梓博,林洁玲. 次氯酸钠预氧化与氯化铁混凝相结合除砷效果的研究[J]. 净水技术,2007,26(2):25-27.
- [5] 张强,刘永美. 水中无机砷检测技术的进展[J]. 化学工业与工程技术,2005,26(5):50-54.
- [6] 陈锦凤,高国伟. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中水溶态 As(III)和 As(V)的方法研究[J]. 江西化工,2005,(2):78-81.
- [7] 王洪义,翟江丽. 砷的形态和痕量分析研究进展[J]. 邢台学院学报,2005,20(2):99-102.
- [8] 杨红丽,王锴,朱四喜,等. 联用技术在砷形态分析中的应用进展[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版),2007,26(1):65-73.
- [9] 任智泉. 砷化学形态分析研究进展[J]. 山西科技,2006,(2):88-89.
- [10] 王碧,王坤余,舒子斌,等. 砷的形态和痕量分析研究新进展[J]. 理化检验-化学分册,2002,38(12):639-643.
- [11] 李海敏,张勇. 砷的形态分析方法研究进展[J]. 理化检验. 化学分册,2006,42(4):315-320.
- [12] 易飞,彭振磊,赵利霞,等. 环境中砷化合物分析技术[J]. 生命科学仪器,2005,3(6):3-8.
- [13] Bednar, A. J., J. R. Garbarino, M. R. Burkhardt, et al. Field, laboratory arsenic speciation methods and their application to natural-water analysis [J]. *Water Research*, 2004, 38 (2): 355-364.
- [14] 甄云鹏,范必威. 砷形态分析方法进展[J]. 广东微量元素科学,2005,12(7):5-11.
- [15] 张普敦,许国旺,魏复盛. 砷形态分析方法进展[J]. 分析化学,2001,29(8):971-977.
- [16] Li, F., D. D. Wang, X. P. Yan, et al. Speciation analysis of inorganic arsenic by microchip capillary electrophoresis coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1081 (2):232-237.
- [17] Karadjova, I. B., L. Lampugnani, M. Onor, et al. Continuous flow hydride generation-atomic fluorescence spectrometric determination and speciation of arsenic in wine [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, 60 (6):816-823.
- [18] Yalcin, S., L. X. Chris. Low pressure chromatographic separation of inorganic arsenic species using solid phase extraction cartridges [J]. *Talanta*, 1998, 47 (3):787-796.
- [19] 杨莉丽,康海彦,张德强,等. 树脂预分离氢化物-原子荧光光谱法测定水中的 As(III)和 As(V) [J]. 分析实验室,2004,23(8):44-47.
- [20] 张华,王英锋,施燕支,等. 高效液相色谱及联用技术在砷形态分析中的应用[J]. 光谱学与光谱分析,2007,27(2):386-390.
- [21] 唐增煦,薛颖,张劲,等. 树脂分离-氢化物发生-原子荧光光谱法测定食品中无机砷、一甲基砷和二甲基砷 [J]. 分析实验室,2007,26(9):106-109.
- [22] 陈国树,杨红生. 阻抑动力学测定痕量砷(III)的研究[J]. 环境化学,1997,16(5):478-482.
- [23] Correia, P. R. M., P. V. Oliveira. Cobalt as internal standard for arsenic and selenium determination in urine by simultaneous atomic absorption spectrometry [J]. *Talanta*, 2005, 67, (1):46-53.
- [24] Leal, L. O., N. V. Semenova, R. Forteza, et al. Preconcentration and determination of inorganic arsenic using a multisyringe flow injection system and hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Talanta*, 2004, 64 (5):1 335-1 342.
- [25] 铁丽云,黄可芝. 分离富集技术在 ICP 光谱分析中的应用[J]. 高等函授学报(自然科学版),1999,(2):29-31.
- [26] 陈静,周黎明,曲刚莲. HPLC 联用技术在环境砷形态分析上的应用[J]. 环境科学与技术,2003,26(2):60-66.
- [27] 卢邦俊,范必威. 联用技术在砷形态分析中应用的研究进展[J]. 广东微量元素科学,2004,11(9):6-12.
- [28] Jitmanee, K., M. Oshima, S. Motomizu. Speciation of arsenic (III) and arsenic(V) by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry coupled with preconcentration system [J]. *Talanta*, 2005, 66 (3):529-533.
- [29] 舒和庆. 用碘离子选择性电极测定 As(III) [J]. 理化检验-化学分册,2002,38(8):414-415.
- [30] 高兆华. 人群发砷正常参考值的研究[J]. 环境与健康杂志,1993,10(6):246.
- [31] 严秀平,倪哲明. 联用技术应用于元素形态分析的新进展[J]. 光谱学与光谱分析,2003,23(5):945-954.

通讯作者:李义连(1965—),男,教授,博士生导师,主要从事地表水与地下水污染控制与修复以及温室气体的地质解决方法研究。
E-mail: yl.li988@yahoo.com.cn