

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.06.004

海水中的砷形态分析方法研究进展

李艳苹, 刘小骐, 王翠翠, 高艾, 潘献辉

(自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192)

摘要: 砷对环境和人类健康都十分有害,是海洋环境监测的重要指标。由于砷的形态与其毒性、迁移及生物利用有效性紧密相关,因此海水中的砷形态分析受到了国内外广大学者的关注,砷形态的分析方法也不断得到更新和发展。对近20年来海水中砷形态分析的研究成果进行综述,主要介绍了分离与富集技术、检测技术及多种联用技术的基本特点和实际应用,并对海水中砷形态分析的未来发展进行了展望。基于消耗试剂少、富集倍数高等特点,固相萃取(SPE)和梯度扩散薄膜(DGT)技术成为近年来砷形态研究的重要分离富集技术。吸附剂和结合相分别是影响SPE和DGT分离富集的关键,很多学者相继开发了不同的吸附剂和结合相,并将其与原子吸收、原子荧光、电感耦合等离子体质谱等检测技术联用进行海水中砷形态的测定研究,这些联用方法是目前金属形态分析中有效的新方法。

关键词: 砷; 砷形态分析; 海水

中图分类号: TU99 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)06-0025-08

Recent Advances on the Speciation Analysis of Arsenic in Seawater

LI Yan-ping, LIU Xiao-qi, WANG Cui-cui, GAO Ai, PAN Xian-hui

(The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, MNR<Tianjin>, Tianjin 300192, China)

Abstract: As an important indicator of marine environmental monitoring, arsenic is very harmful to the environment and human health. Because the forms of arsenic are closely related to their toxicity, migration and bioavailability, the speciation analysis of arsenic in seawater has attracted the attention of researchers in China and abroad, leading to continuous update and development of the analysis method. In this paper, the research results of speciation analysis of arsenic in seawater in the past two decades are reviewed. The basic characteristics and practical application of arsenic separation and enrichment technologies, detection technologies, and a variety of combined technologies were mainly introduced, and the future development of arsenic speciation analysis in seawater were prospected. Based on the characteristics of less reagents consumption and higher enrichment times, solid phase extraction (SPE) and diffusive gradients in thin films(DGT) have become the most important separation and enrichment technologies for arsenic speciation research in recent years. Adsorbent and binding phase are the key factors affecting the pretreatment effects of SPE and DGT, respectively. Therefore, many scholars have developed a variety of adsorbents as well as the binding phases. Advanced analysis technologies such as atomic absorption spectrometry, atomic fluorescence spectrometry, inductively coupled plasma mass

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金资助项目(K-JBYWF-2017-T14)

spectrometry and other detection technologies were integrated with adsorbents and binding phases to determine the arsenic speciation in seawater. These combined methods are effective and innovative strategies in metal speciation analysis.

Key words: arsenic; speciation analysis of arsenic; seawater

随着沿海工业和海洋经济的快速发展,近海海域环境质量受到较大的破坏,海水水质状况不断恶化,环境污染和生态破坏日趋严重,因此对海水中的重金属如Cu、Pb、Cd、As等的日常监测显得尤为重要。砷(As)是有毒且致癌的重金属元素,对环境和人类健康都十分有害,是海洋环境污染监测的重要指标,四类海水水质标准规定其限值为0.050 mg/L。在水环境中,砷主要以三价砷As(Ⅲ)、五价砷As(V)、甲基砷酸(MMA)和二甲基砷酸(DMA)等砷化物形态存在。不同形态的砷化物具有不同的物理化学性质、生物毒性及生物利用有效性,尤其是毒性相差很大。有研究^[1]报道无机砷形态的毒性是有机砷的100倍,三价砷的毒性是五价砷的60倍。国际癌症研究机构已经明确砷及其化合物是致癌物质,将As及其无机砷化合物列为“对人类第一类致癌物质(1组)”,将MMA和DMA列为“对人类可能致癌的物质(2B组)”。

由于元素总量不能准确、科学地反映其毒性及生物利用有效性,进行元素形态的分析显得尤为重要。近20年来元素形态分析受到了广泛关注,研究进展迅速,是分析化学发展最快的研究领域之一。为此,涌现出了各种砷形态分析的检测方法,笔者就海水中砷化学形态分析方法的研究进展进行综述。

1 分离与富集技术

海水中砷的含量大约为2 ng/mL,海水基体相对复杂,含有大量的盐类物质,复杂的基体使得采用分光光度法、原子吸收法、原子荧光法、等离子体质谱法等直接测定海水中的As形态有些困难。为降低或避免分离和测定的干扰,需要将不同砷化物分离或富集后进行测定。目前,砷的分离富集方法主要有共沉淀法、液液萃取法、固相萃取法、液相色谱法、氢化物发生法等,其中固相萃取法与梯度扩散薄膜技术是近几年应用较多的新技术。

1.1 共沉淀法

共沉淀是溶液中主沉淀物与某些微量组分一

起析出,是富集痕量组分的有效方法。但是采用共沉淀法测定无机砷形态时,一般要进行pH调节、沉淀、分离、溶解、As(V)还原成As(Ⅲ)等步骤,存在程序相对繁琐、沉淀不完全、引入误差等缺点,但若将共沉淀与固体进样测试技术相结合,则是一种有效的简便方法。Tuzen等^[2]向样品溶液中加入Al(NO₃)₃溶液,然后加入缓冲溶液调节pH,10 min后形成氢氧化铝沉淀,As(V)通过形成氢氧化铝[Al(OH)₃]沉淀进行分离,共沉淀预富集倍数为25。最后采用氢化物原子吸收法测定样品中的砷形态,该方法成功用于实际水环境样品包括井水、河水以及海水中As(Ⅲ)和As(V)的含量分析。

1.2 液液萃取法

液液萃取方面陆续出现了单滴微萃取(SDME)、室温离子液体萃取(RTILE)、浊点萃取(CPE)、分散液-液微萃取(DLLME)等多种新型技术。其中分散液-液微萃取平衡速度快,有机萃取剂消耗少,萃取效率和富集倍数高,操作简单,萃取相大多可直接进样,色谱、质谱、光谱多种检测方法直接测定,因此可用于环境(包括高含盐量水样)、生物和矿物样品中痕量无机金属离子的分离富集,是一种有效的分离富集技术。

Rivas等^[3]以吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)为螯合剂,在pH为0.2~6范围内,As(Ⅲ)和Sb(Ⅲ)与APDC迅速生成螯合物萃入散在CH₃OH中的CCl₄微珠内,富集倍数是115,As(V)和Sb(V)则不与APDC反应而留在水相。Campillo等^[4]采用了环己烷液-液萃取预富集处理,进行了气相色谱-原子发射光谱(GC-AED)测定DMA、MMA、无机砷形态的研究,并用于海水、酒、啤酒、婴儿食品的分析,获得了可靠的测定结果,海水中DMA、MMA、无机砷形态的检出限分别为0.05、0.15和0.8 ng/mL。

1.3 固相萃取法

固相萃取技术(SPE)可以选择性地进行目标分析物的预富集,不仅能降低传统分析方法的检出限,消除基质的干扰,而且与液液萃取相比,具有操

作简单、提取效率高、溶剂消耗少、富集因子高、可再生以及与检测技术相结合的在线或离线模式灵活等优点^[5],是现代分析中最常用的样品前处理方法。固相萃取柱中的吸附材料起着很重要的作用,目前很多有关固相萃取技术的研究主要聚焦在新型吸附剂的开发上。近年来出现了很多将纳米颗粒材料作为无机砷固相萃取的吸附剂,如碳纳米纤维(CNFs)、含硅磁性纳米颗粒(MNPs)、聚四氟乙烯(PTFE)等,后来又开发了新型的磷化氢改性聚合物微球(PPMs),通过在线固相萃取(SPE)技术,可用于富集水环境中无机砷和有机砷。

dos Santos等^[6]基于As(III)能与APDC形成络合物,并可被PTFE吸附的机理,提出了一种在线预富集系统并用于测定实际海水样品中的As(III)和总砷含量。Montoro等^[1]进行了磁性固相在线萃取-电感耦合等离子体质谱联用系统测定无机砷的形态研究。将1,5-双(2吡啶基)3-磺基苯基亚甲基硫代碳酰肼(PSTH-MNPs)功能化的Fe₃O₄磁性纳米颗粒作为吸附材料,并装入两个反应器中,通过调节pH以及不同的还原条件依次洗脱As(III)和总无机砷并测定其浓度,As(V)的浓度则由总砷与As(III)之差获得。PSTH-MNPs具有非常好的稳定性,为螯合分子在固体支持物表面上的化学吸附提供了固定性、机械稳定性和不溶性。一方面,基于磁性纳米颗粒(MNP),通过施加外部磁场可轻松实现相分离,大大简化了固相萃取(MSPE)方法;另一方面,在线MSPE系统的实施具有几个重要优点,如操作简单、样品通量高、分析特性得到改善以及样品和试剂消耗减少。Jia等^[5]设计了一种新型的磷化氢改性聚合物微球(PPMs),作为吸附剂的核心,通过在线固相萃取(SPE)技术,全面富集环境水样中的无机砷和有机砷。为了避免任何氧化还原试剂的影响,所有四种砷化物都定量地保留在自制的带有大量正电荷的吸附基团的微柱上,然后用硝酸铵和磷酸二氢铵的混合溶液快速洗脱(在几秒钟内)。

1.4 梯度扩散薄膜技术

梯度扩散薄膜技术(DGT)是一种原位被动采样技术,可有效用于环境中金属的原位监测,避免了传统采样分析易造成分析物的形态变化,且能实现较低浓度、多元素分析物的同时测定,在环境样品的金属形态分析中获得了较多应用。结合相是影响DGT测定的关键因素,它的吸附容量是决定DGT

采样时间的重要因素,不同的结合相可以富集、测定不同的重金属^[7]。用于砷形态富集的结合相一般有Chelex树脂、氧化铈、氧化锆、巯基化硅球等,现有逐渐使用复合结合相的趋势。DGT技术与原子荧光、等离子体质谱法等检测技术相结合,是目前金属形态分析中有效的新方法。

Bennett等^[8]发现巯基化硅球可以选择性地富集As(III),而且吸附量较大,是无机砷形态分析的理想吸附剂,将巯基化硅球-DGT新技术与Metsorb-DGT相结合分别用于As(III)和总无机砷的富集和测定,通过差值计算As(V)含量,这种联合方法可准确地测定加标海水中As(III)和As(V)两种形态砷的浓度。Sun等^[9]以氧化锆为结合相进行了海水中无机砷的富集,氧化锆-DGT对海水中的As(III)和As(V)的吸附量分别为94 μg/片和152 μg/片,吸附量分别是报道的水铁矿-DGT和Metsorb-DGT的5~13倍和3~13倍,但氧化锆-DGT对海水中As(III)的吸附量低于巯基化硅-DGT的吸附量。王艺等^[10]分别制备了CeO₂结合相、ZrO₂结合相及CeO₂/ZrO₂复合结合相,并将三者用于吸附水体中的As(III)和As(V)的研究,发现CeO₂/ZrO₂复合结合相的吸附性能优于单独的CeO₂或ZrO₂结合相。CeO₂/ZrO₂-DGT对As(III)和As(V)的有效吸附容量分别为77.8和58.1 μg/片,对淡水和模拟海水进行吸附研究表明,结合相上As(III)和As(V)的质量与时间呈良好的线性关系。Gorny等^[11]针对3-巯基官能化二氧化硅、铁矿、二氧化钛、铁酸锌和氧化锆五种胶凝材料,进行了其作为固定剂用于原位测定淡水和海水中痕量砷形态的DGT性能对比研究。结果表明,每种DGT凝胶用于淡水和海水中砷形态的测定时间长达96 h,适用pH为5~9,DGT性能既不受离子强度的影响,又不受溶液成分的影响。

另外,离子复合吸附膜也属于梯度扩散薄膜技术领域。Shinde等^[12]制备了含Fe³⁺的离子复合吸附膜(铁基磷酸酯-丙磺酸复合膜),吸附膜的磷酸盐部分与Fe³⁺形成较强的复合物,可防止其在强酸或高盐溶液中浸出,装载的Fe³⁺可选择性地吸附富集As(V)而不吸附As(III)。结果表明,在pH为2的条件下,此膜对水及海水中的As(V)吸附量最大。

1.5 色谱法

在砷的形态分析中,常用的色谱分离技术主要有气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)和毛细管

电泳(CE),其中HPLC是首选。由于不同砷形态的化合物,其离解常数、电荷数、离子大小和疏水性也不同,HPLC分离技术具有较高的分离能力,通过改变固定相和流动相的组成及浓度、pH等参数来获得较好的分离效果,可保证待测组分有效溶出且不遭破坏,在元素形态分析方面得到了广泛应用,并展现了良好的应用前景。HPLC主要有反相高效液相色谱(RP-HPLC)、离子色谱(IC)、离子对色谱(IP-HPLC)和离子交换色谱(IE)或离子排斥色谱法(IE-HPLC),与原子荧光光谱、等离子体质谱联用,具有多形态且可有选择性的检测能力。

要志丹等^[13]以PRPX100(Hamilton)为阴离子交换柱,以15 mmol/L的磷酸二氢铵缓冲液(pH=6)为流动相,配合银固相萃取柱的使用,成功分离了海水中的As(Ⅲ)、DMA、MMA和As(V)四种形态。Nakazato等^[14]采用磺化聚苯乙烯树脂填充离子排斥色谱柱,以pH=2的稀硝酸为洗脱剂,即使反复注入含有大量基质的海水样品,也能很好地分离As(Ⅲ)和As(V)、MMA。

1.6 氢化物发生法

在一定酸度下,用硼氢化钠或硼氢化钾溶液将离子态砷选择性地还原生成砷化氢或有机衍生物,与样品基体相分离,可以大大降低基体的背景干扰,是改善分析方法灵敏度的简便有效的方法,常用于砷形态的分离测试。早期,将氢化物发生法用于光度法测定样品中的无机砷,近年来常与原子吸收光谱、原子荧光光谱、等离子体质谱、色谱联用进行砷的形态分析。《海水中三价砷和五价砷形态分析 原子荧光光谱法》(HY/T 152—2013)规定采用原子荧光光谱法测定海水中的As(Ⅲ)和As(V),As(Ⅲ)可直接被硼氢化钾溶液还原为砷化氢,As(V)可经硫脲抗坏血酸预还原转化为As(Ⅲ)后,再转化为砷化氢进行测定。

2 检测方法

砷形态分析的检测方法有光度法、电化学法、原子吸收、原子荧光、电感耦合等离子体质谱法等,随着砷形态分析的广泛开展和深入研究,高效分离/富集技术同高灵敏度的检测技术联用技术得到广泛应用。鉴于不同砷形态的化学和物理性质不同,可采用不同的联用技术。目前进行砷形态分析的联用技术主要有氢化物-原子吸收(HG-AAS)、氢化

物-原子荧光(HG-AFS)、液相色谱-氢化物-原子荧光(HPLC-HG-AFS)、液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS)等,其中HPLC-ICP-MS是联用方法中最具发展前景的高灵敏度技术,也是目前公认的最可靠的元素形态分析检测系统,并出现不少HPLC-ICP-MS与固相萃取、在线固相萃取联用技术用于海水中砷形态分析的报道。

2.1 光度法

Hashemi等^[15]提出了测定样品中无机砷的分光光度法。它基于选择性介质反应顺序生成As(Ⅲ)和As(V)的氢化物,在5℃下收集于含有高锰酸钾和乙醇的吸收溶液,随后砷化氢还原高锰酸盐,并通过高锰酸盐在524.2 nm处的吸光度变化来监测As含量。醋酸/醋酸钠和盐酸介质分别用于溶液中As(Ⅲ)和As(V)的氢化物发生。加标人工海水、自来水和As(Ⅲ)、As(V)的标准混合物,回收率良好(96%~102%),其中As(Ⅲ)的检出限为0.034 μg/mL。

2.2 电化学法

电化学法一般有阳极溶出伏安法、阳极溶出计时电位法等,具有操作相对简单、选择性好、检出限低、成本低的优点,常用于痕量金属的形态分析。但是该方法目前只能进行无机砷形态的测定。

Salaün等^[16]利用金微丝电极,采用阳极溶出伏安法(ASV)对淡水和海水中的无机砷形态进行了测定。研究发现,与之前研究结果(苛刻的酸性条件)相反的是,利用金微丝电极,在任何pH条件下都可以采用阳极溶出伏安法进行As(Ⅲ)的测定,而且在更低的电势(-1 V)以及pH=1的条件下可以直接测定As(V),不需要还原为As(Ⅲ)。当沉积时间为30 s、pH=8时,As(Ⅲ)的检出限为0.2 nmol/L,As(Ⅲ+V)在pH=1时的检出限为0.3 nmol/L,且通过延长沉积时间,可以降低检出限。该优化方法成功用于自来水、矿泉水及海水中无机砷形态的分析。微丝电极的优势在于,比微盘电极更容易制作,不需要抛光。Gibbon-Walsh等^[17]建立了锰饰金微丝电极测定天然海水中的As(V)方法。结果表明,电极表面有锰存在时,As有较高的灵敏度,实验中加入1~2 μmol/L的Mn溶液会发生Mn被As(V)氧化为Mn(Ⅱ)、As(V)被还原为As(Ⅲ)的反应。如果样品中Mn含量较高,那么测试过程中不需要再添加Mn溶液。该方法测试海水样品的优点是一般不需要加入缓冲溶液,不需要调节pH,同时避免

了由于胶体和悬浮颗粒物的溶解导致As(V)含量的改变,可以及时进行样品(不加任何处理试剂)中As形态的调查分析,当沉积时间为180 s时,As(V)的检出限为0.2 nmol/L。另外研究者进行了很多条件下的实验,其中海水样品在pH=8的自然条件下经过紫外消解,DMA、MMA对As(V)的测定没有影响;当样品盐度为1~34时,砷的灵敏度没有发生改变;对海水标物NASS-5的验证表明,As测定值为(17.1±0.3) nmol/L,与标物给定值(16.96±0.12) nmol/L基本一致。

2.3 原子吸收光谱法

原子吸收主要包括石墨炉原子吸收、火焰原子吸收、电热原子吸收,具有简便快速、灵敏度高、仪器低廉但干扰因素较多的特点,通常用来测定砷元素的总量,一般不直接用于形态分析,常常与氢化物发生法、萃取技术或者色谱分离技术联用,将砷从复杂的样品中分离出来再进行形态分析。

2.3.1 石墨炉原子吸收

Rivas等^[3]采用石墨炉原子吸收法进行了瓶装水、自来水和海水样品中无机砷和锑的形态分析,结果令人满意。该研究以APDC为螯合剂,在pH=1时As(III)和Sb(III)与吡咯烷二硫代氨基甲酸铵络合,并萃取到四氯化碳(萃取溶剂)、甲醇(分散溶剂)和样品溶液混合形成的细小液滴中,富集倍数为11。萃取后通过离心分离有机相,将有机相注入石墨炉原子化器进行As(III)和Sb(III)的测定。As(V)和Sb(V)不与APDC反应,仍留在水层。另取一份样品,在萃取前加入硫代硫酸钠将As(V)和Sb(V)还原为As(III)和Sb(III),然后测定总无机砷和Sb的浓度。As(V)和Sb(V)分别通过差值进行计算。As(III)和Sb(III)的检出限分别为0.01 μg/L和0.05 μg/L,测试相对标准偏差为2.9%~4.5%。Tuzen等^[2]采用氢氧化铝在pH=9时选择性共沉淀As(V)进行分离,经PE700 HG-AAS(具有氢化物发生系统)测定样品中的As含量。用稀KMnO₄氧化As(III)为As(V)并与氢氧化铝形成共沉淀法测定总砷,As(III)含量则为总砷与As(V)之差。共沉淀预富集倍数为25,As(V)的检出限为0.012 μg/L。该方法成功用于实际的水环境样品(如井水、河水)以及海水中As(III)和As(V)的含量分析,上述样品加标回收率均在96%~101%之间,相对标准偏差为3.9%~6.4%。该共沉淀方法测定样品需要的沉淀、

检测时间约为30 min,具有简单、快速、重复性好、共沉淀载体引入空白低、无基质干扰的特点,可用于水环境样品中的砷形态分析。其缺点是共沉淀后需要离心分离,采用氢化物原子吸收测定样品中的As(V),还需要加入0.75%的KI和1.25%的抗坏血酸将As(V)重新还原为As(III),步骤比较繁琐。

2.3.2 火焰原子吸收

dos Santos等^[6]提出在线预富集系统,采用PTFE微柱吸附保留As(III)离子与APCD之间形成的络合物。将在线预富集系统-氢化物发生-原子吸收光谱联用技术用于海水中As(III)和总砷的测定,As(III)由在线预浓缩系统直接测定,总砷在As(V)预还原为As(III)后测定,As(V)为总砷和As(III)含量之差。该方法检出限低、精密度好、准确度高,测定0.5 μg/L的As(III)的相对标准偏差为5.3%,As(III)和总砷的检出限分别为0.02 μg/L和0.03 μg/L。该在线预富集系统也可以与ICP-MS、ICP-OES或ETAAS联用进行无机砷的定量分析。

2.3.3 电热原子吸收

Zhang等^[18]结合镍-吡咯烷二硫代氨基甲酸盐(Ni-APDC)络合预富集-固相进样ETAAS法测定了海水中痕量As(III)和As(V)。使用Ni-APDC有机共沉淀体系在pH为2~3的范围内选择性地与As(III)发生共沉淀而成功分离,然后采用固体进样技术,用ETAAS法直接测定络合物中As(III)的含量。其中加入硫代硫酸钠和碘化钾还原As(V)为As(III)进行总砷的测定。共沉淀的富集因子约为40 000,当水样量为500 mL时,该方法的检出限为0.02 ng/mL。分别对海水、人工海水及标物NASS-4进行了As(III)和As(V)的分析,标物测定结果基本一致,加标回收率分别为97.1%~103.4%和96.6%~99.4%。

2.4 原子荧光光谱法

原子荧光光谱仪结构相对简单、灵敏度高、选择性好,同氢化物发生技术相结合可广泛应用于环境保护、食品分析等领域的砷形态分析,具有与ICP-MS相当的灵敏度,是氢化物易形成元素分析的有力工具,是形态分析的一种重要方法。但有研究指出,有些有机砷化合物直接氢化发生的效率较低,影响环境样品中痕量砷的形态分析测定,可采用紫外光催化氧化予以改进。

Gómez-Ariza等^[19]比较了电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)和原子荧光光谱(AFS)两种原子检测

器在砷形态分析中的性能,建立了基于高效液相色谱(HPLC)、氢化物发生(HG)和两检测器的HPLC-(UV)-HG-AFS和HPLC-(UV)-HG-ICP-MS联用技术,研究了As(Ⅲ)、As(V)、MMA、DMA和AsB的形态。结果表明,两种技术测定上述五种砷形态的检出限均为0.3 μg/L,其中利用低压汞灯进行砷化物的光氧化,利用蠕动泵加入HCl和NaBH₄的在线溶液,在检测前形成挥发性砷氢化物。比较两种耦合技术可知,AFS是有效的砷形态检测方法,其性能(检测限、重现性、重复性和灵敏度)与ICP-MS相似。此外,AFS还具有运行成本低、分析前预热时间短、操作简单的优点。两种联用技术均可应用于标物NRCC-TORT-1和海水、淡水等的测定,通过外部校准和标准加入法,没有观察到样品基质对结果的影响。Featherstone等^[20]开发了一种用于船上测定海水中As(Ⅲ)、As(V)、MMA和DMA的半自动氢化物发生-原子荧光光谱(HG-AFS)法,其检出限依次为2.3、0.9、2.4和3.7 ng/L。分析程序为自动化,包括向样品中添加NaBH₄,冷却和加热用于预浓缩和分离砷化氢的U型阱,以及记录AFS输出。该方法能够及时分析样品,防止砷形态的转化;具有便携性,易于在船上使用,也可以在常规实验室中应用。

另外,现行行业标准《海水中三价砷和五价砷形态分析 原子荧光光谱法》(HY/T 152—2013)规定了测定海水中As(Ⅲ)和As(V)的原子荧光光谱法,As(Ⅲ)与硼氢化钾溶液反应生成氢化物后测定As(Ⅲ),加入硫脲-抗坏血酸将As(V)转化为As(Ⅲ)后进行总砷的测定,As(V)由总砷与As(Ⅲ)差减法得出。但是该方法仅仅能测定无机砷形态,而且As(Ⅲ)和As(V)的检出限均不大于0.2 μg/L,相对来说不是很低。

要志丹等^[13]采用银柱固相萃取法去除海水中的大量Cl⁻,建立了离子色谱-氢化物发生原子荧光法(IC-HG-AFS)联用技术测定海水中4种砷形态的方法。在12 min内成功分离了As(Ⅲ)、DMA、MMA和As(V),方法检出限分别为1.00、1.68、1.33和2.34 μg/L,As(Ⅲ)、DMA、MMA 3种化合物的线性范围在5~250 μg/L之间,As(V)的线性范围在10~250 μg/L之间,As(Ⅲ)、DMA、MMA和As(V) 4种化合物的相对标准偏差在1.0%~8.8%之间,加标回收率为77.8%~96.3%。王艺等^[10]建立了CeO₂/ZrO₂-DGT-氢化物发生-原子荧光光谱测定水体和

沉积物中As(Ⅲ)和As(V)的新方法。将结合相放置样品中振荡24 h,使用1 mol/L的NaOH溶液对结合相进行多次洗脱,然后采用氢化物-原子荧光光谱法测定洗脱液中无机砷的浓度。结果表明,CeO₂/ZrO₂复合结合相对As(Ⅲ)和As(V)具有较大的吸附容量,溶液的pH和离子强度对As(Ⅲ)和As(V)的测定没有影响,可以对淡水及高盐、高pH海水样品中As(Ⅲ)和As(V)进行测定,As(Ⅲ)和As(V)的检出限分别为0.06 μg/L和0.08 μg/L。

2.5 ICP-MS法

ICP-MS具有检测线性动态范围宽、检出限低、多元素同时检测以及能跟踪多元素同位素信号变化的优势,是目前形态分析很有前景的手段之一,与多种分离富集技术联用,被广泛地应用于砷的形态分析。近年来,液相色谱和固相萃取与ICP-MS联用技术成为分析化学中比较热门的研究领域,被认为是目前最有效和最有发展前景的形态分析技术,但是ICP-MS的价格昂贵,对其推广普及有一定的限制性。

Nakazato等^[14]通过离子排斥液相色谱(LC)-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术,结合反应池和氢化物发生(HG)技术,进行了海水中As(Ⅲ)、As(V)、MMA的分析。采用磺化聚苯乙烯树脂填充离子排斥色谱柱,可很好地分离海水中的As(Ⅲ)、As(V)、MMA。样品中高含量的Cl⁻导致ArCl的宽峰,采用75的As质量数,通过ICP-MS测量,三种砷的峰重叠。ArCl多原子干扰可通过与氦在八极反应池中的碰撞或HG而得到有效消除。对比了LC-ICP-ORS-MS和LC-HG-ICP-MS两种耦合方法,对海水标物(NASS-5)进行了验证,两种方法测定As(Ⅲ)、As(V)、MMA的加标回收率均在94%~106%之间,其中LC-HG-ICP-MS方法成功用于海水中砷形态的分析,As(Ⅲ)、As(V)、MMA的检出限依次为3.4、4.2、3.5 pg/mL。Jia等^[5]进行了新型的磷改性聚合物微球预富集-高效液相色谱-质谱法(PPMS-HPLC-ICP-MS)测定水体中砷形态的研究。该研究采用新型的磷化氢改性聚合物微球(PPMs)作为共吸附剂,通过在线固相萃取(SPE)技术,可全面富集水中的无机砷和有机砷。研究结果表明,四种砷都保留在带有大量正电荷的吸附基团的微柱上,用硝酸铵和磷酸二氢铵的混合溶液快速洗脱(在几秒钟内)后,再采用HPLC-ICP-MS技术,可同时实现

As(Ⅲ)、DMA、MMA、As(V)的痕量分离和测定。As(Ⅲ)、DMA、MMA和As(V)的富集因子分别为28、28、30、30,检出限分别为1.2、0.96、0.82、0.91 ng/L,相对标准偏差分别为3.9%、5.6%、3.2%、4.5%。该方法可作为监测湖泊水、河水和海水样品中砷形态的常规方法。Montoro等^[1]建立了在线磁性固相萃取-氢化物发生-电感耦合等离子体质谱(MSPE-HG-ICP-MS)联用系统,As(Ⅲ)和总As的检出限分别为2.7 ng/L和3.2 ng/L,相对标准偏差分别为2.5%和2.7%,并测试验证了海水标物CASS-5,测定值与给定值高度吻合,标物及海水的加标回收率为90%~110%。该系统具有线性范围宽、精密度高、灵敏快速、自动化高且容易操作的特点,已成功用于井水和海水中无机砷的形态分析。

2.6 其他方法

Shinde等^[12]制备了含Fe³⁺的离子复合吸附膜(MEP-AMPS-Fe),进行了物理结构和化学结构的表征,以及影响吸附膜吸收As(V)的实验条件研究,并将吸附膜用于水中As(V)形态的测定。结果表明,该吸附膜可选择性地吸附As(V)而不吸附As(Ⅲ),在pH=2的条件下,此膜对水及海水中的As(V)吸附量最大。测定时,先将复合吸附膜对水样中的As(V)进行富集,然后对膜样品进行仪器中子活化分析,实现对水中2~3 μg/L的As(V)进行定量分析,而将As(Ⅲ)转化为As(V)可以用来测定As的总含量。

3 结语

由于受样品复杂基体及元素含量低的影响,进行痕量元素形态分析比其总量分析要困难得多,形态分析往往需要采取分离或预富集处理,再选用高灵敏度的检测方法进行分析,因此,联用技术仍然是形态分析的主要手段。

综上所述,目前海水中砷形态的分析方法主要有ASV、HG-AFS、HPLC-ICP-MS、HPLC-HG-AFS、及HPLC-HG-ICP-MS等,有些方法只能进行无机砷的测定,有些方法还不能进行砷形态的同时测定。随着固相萃取、梯度扩散薄膜等新的预处理/富集技术的不断开发与运用,出现了在线预富集系统-氢化物发生原子吸收光谱法(PTFE-HG-AAS)、新型的磷改性聚合物微球预富集-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(PPMS-HPLC-ICP-MS)、

在线磁性固相萃取-氢化物发生-电感耦合等离子体质谱(MSPE-HG-ICP-MS)等联用分析技术。

不难看出,海水中砷形态的检测手段正朝着选择性强、灵敏度高、检出限低、自动化程度高、在线原位分析以及技术集成化的方向发展。针对海水仍需研究并完善预处理/富集技术;其次需要进一步开发利用预分离/富集与价格便宜、结构简便的仪器联用技术,便于在多数实验室推广应用;另外,发展完善在线、实时、原位和高灵敏度的砷形态分析检测技术是重要的发展趋势,可为快速、准确评估重金属形态的生物毒性和可利用性提供技术手段。

参考文献:

- [1] MONTORO L P, VEREDA A E, LÓPEZ G M M, *et al.* Speciation analysis of inorganic arsenic by magnetic solid phase extraction on-line with inductively coupled mass spectrometry determination [J]. *Talanta*, 2018, 184:251-259.
- [2] TUZEN M, CITAK D, MEND I L D, *et al.* Arsenic speciation in natural water samples by co-precipitation-hydride generation atomic absorption spectrometry combination[J]. *Talanta*, 2009, 78:52-56.
- [3] RIVAS R E, LÓPEZ-GARCÍA I, HERNÁNDEZ-CÓRDOBA M. Speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters using dispersive liquid-liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(4):329-333.
- [4] CAMPILLO N, PEÑALVER R, VIÑAS P, *et al.* Speciation of arsenic using capillary gas chromatography with atomic emission detection [J]. *Talanta*, 2008, 77: 793-799.
- [5] JIA X Y, GONG D R, WANG J N, *et al.* Arsenic speciation in environmental waters by a new specific phosphine modified polymer microsphere preconcentration and HPLC-ICP-MS determination [J]. *Talanta*, 2016, 160:437-443.
- [6] DOS SANTOS Q O, SILVA JUNIOR M M, LEMOS V A, *et al.* An online preconcentration system for speciation analysis of arsenic in seawater by hydride generation flame atomic absorption spectrometry [J]. *Microchemical Journal*, 2018, 143:175-180.
- [7] 李亚青,万晨洁,魏天娇,等. 基于梯度扩散薄膜技术的脱水污泥中重金属有效性的原位分析[J]. *南京大*

- 学学报(自然科学版),2017,53(2):227-237.
- LI Yaqing, WAN Chenjie, WEI Tianjiao, *et al.* In situ analysis of heavy metal availability in dewatered sewage sludge based on DGT technique [J]. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 2017, 53 (2) : 227-237 (in Chinese).
- [8] BENNETT W W, TEASDALE P R, PANTHER J R, *et al.* Speciation of dissolved inorganic arsenic by diffusive gradients in thin films: selective binding of As^{III} by 3-mercaptopropyl-functionalized silica gel [J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(21):8293-8299.
- [9] SUN Q, CHEN J, ZHANG H, *et al.* Improved diffusive gradients in thin films (DGT) measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters and soils using a hydrous zirconium oxide binding layer [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(6):3060-3067.
- [10] 王艺,姜晓,任苏瑜,等. 新型氧化铈/氧化锆-梯度扩散薄膜技术用于水体和沉积物中无机砷的形态分析 [J]. *分析化学*, 2018, 46(11):1829-1835.
- WANG Yi, JIANG Xiao, REN Suyu, *et al.* CeO₂/ZrO₂-based diffusive gradients in thin films technique for measurement of As (III) and As (V) in water and sediment [J]. *Chinese Journal of analytical Chemistry*, 2018, 46(11):1829-1835(in Chinese).
- [11] GORNY J, DUMOULIN D, ALAIMO V, *et al.* Passive sampler measurements of inorganic arsenic species in environmental waters: a comparison between 3-mercaptopropyl-silica, ferrihydrite, Metsorb[®], zinc ferrite, and zirconium dioxide binding gels [J]. *Talanta*, 2019, 198:518-526.
- [12] SHINDE R N, DAS S, ACHARYA R, *et al.* Iron-complexed adsorptive membrane for As (V) species in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 233/234:131-139.
- [13] 要志丹,马继平,胡钢强,等. 离子色谱-氢化物发生原子荧光法测定海水中4种不同形态的砷[J]. *青岛理工大学学报*, 2014, 35(5):58-63.
- YAO Zhidan, MA Jiping, HU Gangqiang, *et al.* Determination of 4 arsenic speciations in seawater by ion chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Journal of Qingdao Technological University*, 2014, 35(5):58-63(in Chinese).
- [14] NAKAZATO T, TAO H, TANIGUCH T, *et al.* Determination of arsenite, arsenate, and monomethylarsonic acid in seawater by ion-exclusion chromatography combined with inductively coupled plasma mass spectrometry using reaction cell and hydride generation techniques [J]. *Talanta*, 2002, 58:121-132.
- [15] HASHEMI M, MODASSER P. Sequential spectrophotometric determination of inorganic arsenic species by hydride generation from selective medium reactions and colour bleaching of permanganate [J]. *Talanta*, 2007, 73(1):166-171.
- [16] SALAÜN P, PLANER-FRIEDRICH B, VAN DEN BERG C M G. Inorganic arsenic speciation in water and seawater by anodic stripping voltammetry with a gold microelectrode [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 585:312-322.
- [17] GIBBON-WALSH K, SALAÜN P, VAN DEN BERG C M G. Determination of arsenate in natural pH seawater using a manganese-coated gold microwire electrode [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 710:50-57.
- [18] ZHANG Q, MINAM H, INOUE S, *et al.* Differential determination of trace amounts of arsenic (III) and arsenic (V) in seawater by solid sampling atomic absorption spectrometry after pre-concentration by coprecipitation with a nickel-pyrrolidine dithiocarbamate complex [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 508:99-105.
- [19] GÓMEZ-ARIZA J L, SÁNCHEZ-RODAS D, GIRÁLDEZ I, *et al.* A comparison between ICP-MS and AFS detection for arsenic speciation in environmental samples [J]. *Talanta*, 2000, 51 (2) : 257-268.
- [20] FEATHERSTONE A M, BOULT P R, O'GRADY B V, *et al.* A shipboard method for arsenic speciation using semi-automated hydride generation atomic fluorescence spectroscopy [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 409(1/2):215-226.

作者简介:李艳苹(1978-),女,河南尉氏人,硕士,高级工程师,主要从事重金属分析及其研究工作。

E-mail:liping171@sohu.com

收稿日期:2020-06-05

修回日期:2020-07-20

(编辑:丁彩娟)