

厌氧水稻土中水溶性As(III)和As(V)的测定方法研究^{*}

李荣华^{1,2}, 曲 东¹

(1 西北农林科技大学 资源环境学院, 陕西 杨凌 712100;

2 西北农林科技大学 生命科学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘 要] 针对现行土壤污染物环境标准和分析方法都是用总砷表示, 而对水溶性砷研究较少的现状, 选择蠕动注射方法添加还原剂 KBH_4 - NaOH 溶液, 通过控制样品溶液 pH, 对 As(III) 和 As(V) 进行了分步还原, 用硝酸银-聚乙烯醇-乙醇溶液作吸收液来吸收还原生成的 AsH_3 , 分光光度法在 400 nm 波长下测定吸收液的吸光度, 求算 As(III) 和 As(V) 含量。用这种方法对模拟环境砷污染水样和厌氧水稻土中 As(III) 和 As(V) 的测定进行了研究。结果表明, 砷质量浓度为 0~0.5 mg/L 时, 吸光度和砷质量浓度符合朗伯-比尔定律, 标准溶液测定的相对误差为 -3.60%~2.20%, 检测限为 0.6 μg ; 环境水样测定的 As 回收率为 97.14%~103.4%, 与 Ag-DDC 标准方法比较无显著差异; 水稻土中总砷和 As(III) 的回收率分别为 98.36%~102.8% 及 56.02%~65.34%; 对 22 种无机离子的干扰试验测定表明, 在容许量内无干扰。

[关键词] 厌氧水稻土; 分光光度法; 砷污染; As(III); As(V)

[中图分类号] S151.9⁺3; X830.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1671-9387(2005)07-0079-05

砷污染的监测在环境保护中占有十分重要的地位。土壤中的砷以多种形式存在, 不同的化学形态具有不同的毒性或毒理特征, 其中无机态的三价砷 As(III) 和五价砷 As(V) 毒性最高。因此, 无机态砷的形态分析测定一直是土壤污染监测的重点。而 As(III) 与 As(V) 的毒性也有区别, 在 96 h 内, 二者使小鼠半致死性中毒剂量分别为 21 和 41 μg , 因此, 区分土壤中的 As(III) 和 As(V) 含量, 是土壤环境评价的重要组成部分。水稻土具有长期淹水和频繁干湿交替的特点, 这不会仅影响水田中污染元素的迁移、转化和分布, 而且污染元素的化学形态变化也影响着污染物的毒性和生物的吸收累积。所以, 对水稻土中 As(III) 和 As(V) 的测定研究具有重要的理论和实际意义。现有的砷测定方法很多, 银盐法 (Ag-DDC)、砷斑法、离子选择电极法、示波极谱法、动力学法等为常用方法, 但只适用于测定总量^[1~4], 萃取法、巯基棉富集分离法、离子交换法等^[3]虽然可以实现砷的形态分离, 但操作非常繁杂。近年来发展的 HPLC 联用技术^[5~12], 如高效液相色谱与原子吸收光谱、电感耦合等离子体光谱、原子荧光光谱、质

谱等, 虽然可以实现砷各种形态的有效分离, 但是仪器昂贵, 使其普及应用受到限制。在环境监测中常用的银盐法^[1]以氯仿为溶剂, 吸收过程中不仅水蒸汽的干扰较大, 反应时间长, 而且锌粒的粒度和氯化亚锡溶液的稳定性也对测定结果有一定影响。马桂萍等^[3]改进的新银盐法虽灵敏度高, 但反应装置较为复杂, 而且对使用的硼氢化钾片剂的制作要求较高, 其应用也显得十分有限。因此, 寻求方便实用的砷测定方法, 一直倍受重视。针对砷测定中, As(III) 和 As(V) 的富集分离的关键性, 有人提出了控制溶液 pH 的测定方法^[13, 14], 其原理是在 pH 0~10 内, As(III) 可以被 KBH_4 还原为 AsH_3 , 而 As(V) 仅在 pH 1~2 的条件下可以被还原, 故可以控制 pH 为 3~4, 先定量地还原 As(III), 此时 As(V) 不能被还原, 然后调节 pH 为 1~1.5, 使得 As(V) 被定量还原, 从而实现 As(III) 与 As(V) 的分别测定。本研究拟通过控制砷还原的 pH 值及采用蠕动注射方式添加还原剂, 探讨 As(III) 和 As(V) 的测定方法, 并将之应用于模拟环境砷污染水样和水稻土样品的测定, 以期寻求一种方便迅速的砷测定方法。

^{*} [收稿日期] 2004-10-19

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (40271067); 教育部博士学科点专项科研基金项目 (20020712009)

[作者简介] 李荣华 (1977-), 男, 陕西洛南人, 助教, 在职硕士, 主要从事分析化学与土壤环境化学研究。

[通讯作者] 曲 东 (1960-), 男, 河南陕县人, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤环境化学研究。E-mail: dongqu@nw.suaf.edu.cn

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 主要试剂及仪器 分光光度计; 蠕动注射器; 砷标准工作溶液(1.00 mg/L)按文献[4]的方法配制; 吸收液为硝酸银溶液、聚乙烯醇(PVA)溶液和硝酸银-聚乙烯醇-乙醇(体积比为 1:1:2)混合液, 配制方法见文献[4]; KBH_4 - NaOH 溶液按文献[13]的方法配制, 现用现配。以上试剂均为分析纯。

1.1.2 供试水稻土样及模拟环境砷污染水样 供试水稻土样采自江西省安福县竹江乡(土样 1)、广西壮族自治区北海市铁心港区三渡西村(土样 2)、四川省峡市迴龙镇柏杨村(土样 3)和吉林省吉林市丰满区前三道乡河车村(土样 4)。鉴于土壤中水溶性砷的含量很低^[6], 试验采用添加砷标准液模拟砷污染土壤。称取 $3\,000 \text{ g}$ 风干供试水稻土样(过 0.25 mm 筛)于 $10\,00 \text{ mL}$ 血清瓶中, 分别加入 $300 \mu\text{g/mL}$ As(III) 标准溶液 1.00 mL 及去离子水 2.00 mL , 加橡胶盖, 通 N_2 约 5 min 以除去瓶内氧气, 用铝盖密封, 在 25°C 下恒温培养 3 d 制备砷污染土壤; 在不同 As(III) 和 As(V) 的标准溶液中, 添加一定量的 Fe^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ 等电解质, 制备模拟环境砷污染水样。

1.1.3 试验装置 砷还原反应器及吸收装置如图 1 所示。

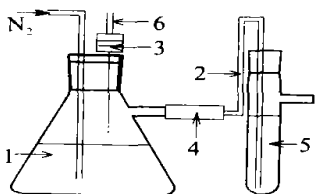


图 1 砷还原反应及吸收实验装置

1 三角瓶(反应器); 2 通气管; 3 注射器;
4 脱脂棉管; 5 吸收管; 6 蠕动注射接口

Fig 1 Apparatus for the evolution and trapping of arsenic

1 Erlenmeyer flask (reactor); 2 Gas delivery tube;
3 Peristaltic syringe; 4 Ungrease cotton;
5 Absorption tube; 6 Peristaltic pump

试验中以 KBH_4 - NaOH 溶液为还原剂, 采用蠕动注射方式, 向反应器中添加还原剂来控制砷的还原速率, 以达到反应速率平稳、还原反应充分进行的目的。用干燥的醋酸铅脱脂棉管消除样品中 H_2S

等还原性气体的干扰, 并除去水汽对吸收液的影响。

1.2 试验方法

1.2.1 As(III) 和 As(V) 的测定 (1) 总砷测定。吸取 1.0 mL 含砷溶液于 150 mL 三角瓶中, 加入 0.01 mol/L 的 EDTA 溶液 5 mL , pH 为 4 的 NaAc-HAc 缓冲溶液 15 mL , 结晶紫指示剂 2 滴, 用 0.5 mol/L HCl 溶液调节 $\text{pH} < 1$ (溶液变为绿色), 用去离子水补足溶液体积为 50 mL , 摇匀。放置 5 min 左右, 以保证溶液充分酸化。在吸收管内加入 5.0 mL 硝酸银-聚乙烯醇-乙醇吸收液^[4], 连接好反应装置, 预先通氮气几分钟, 以除去氧气。减小 N_2 流速, 开启蠕动泵缓慢加入 5 mL KBH_4 - NaOH 溶液, 30 min 加完。然后再通气几分钟, 以保证 AsH_3 气体被充分吸收。整个反应和测定过程应在 2 h 内完成。若吸收管内溶液减少, 补加吸收液到 5.0 mL 。在 400 nm 波长下测定吸收液的吸光度。(2) 三价砷测定。具体操作与总砷测定方法相似, 但加入指示剂后用 pH 为 4 的 NaAc-HAc 缓冲溶液控制反应液 pH 为 $4 \sim 5$, 此时溶液为紫色。 As(V) 浓度由总砷和 As(III) 浓度的差值得。

1.2.2 砷污染土壤样品中水溶性砷的测定 测定时先将砷污染土壤悬液摇匀, 吸取 0.60 mL 泥浆溶于含 4.40 mL 1.0 mol/L HCl 溶液的具塞塑料管中, 于 25°C 恒温振荡浸提 1 h , 在 $4\,000 \text{ r/min}$ 下离心分离^[7], 收集上清液测定砷浓度。

1.2.3 本测定方法的准确度和精密度验证 分别采用本试验方法和二乙基二硫代氨基甲酸银法 (Ag-DDC 法) 测定 10.00 mL $1.00 \mu\text{g/mL}$ As(III) 标准溶液中的总砷含量, 重复 3 次。在 95% 置信度时, 对两种方法的测定结果进行 F 检验和 t 检验, 以检验本测定方法结果的准确度和精密度, 并验证其可靠性。

2 结果与分析

2.1 吸收波长的选择与银溶胶的稳定性

准确吸取 1.00 mg/L As(III) 标准溶液 2.50 mL 进行测定, 其吸收液在 $360 \sim 460 \text{ nm}$ 波长内的光吸收曲线见图 2。由图 2 可见, 400 nm 为最大吸收波长, 在此波长下吸收液的吸光度随放置时间的变化如图 3 所示。由图 3 可见, 吸收液的吸光度在 2 h 内基本稳定, 随后将明显降低。

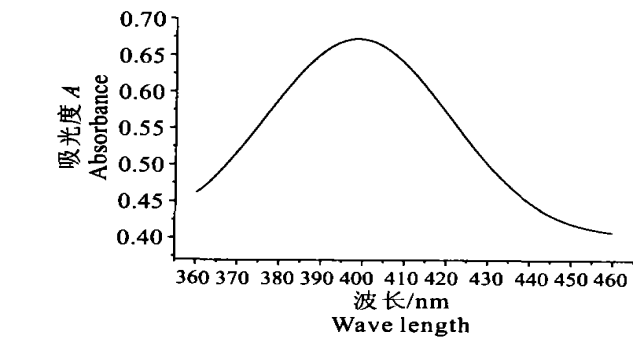


图 2 银溶胶光吸收曲线

Fig 2 Absorption curve of the Ag colloid

2 2 标准工作曲线

溶液砷质量浓度与吸光度值的关系见图 4。

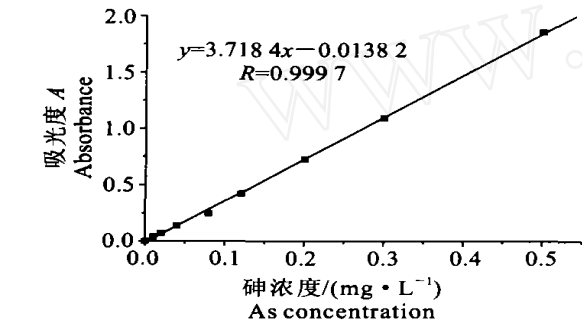


图 4 溶液砷质量浓度与吸光度的关系

Fig 4 Relationship between As concentration and Ag colloid absorbance

由图 4 可知, 砷质量浓度为 0~ 0.5 μg/mL 时

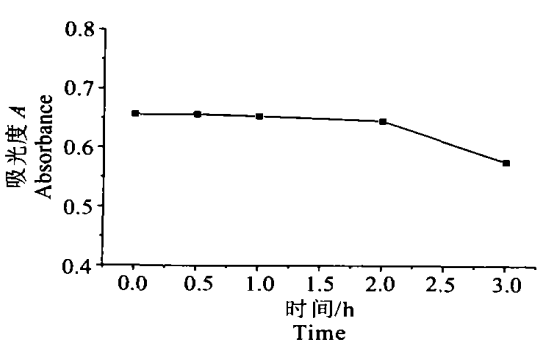


图 3 吸光度随时间的变化

Fig 3 Absorbance of Ag colloid changing with time

吸光度与砷浓度有很好的线性相关关系, 符合朗伯-比尔定律, 相关系数为 0.999 7, 其表观摩尔吸光系数为 $2.77 \times 10^5 \text{ L}/(\text{cm} \cdot \text{mol})$ 。

2 3 准确度和精密度试验

试验设置不同质量浓度砷标准溶液共 5 个处理, 分别含 As(III) 3 000, 6 000, 9 000, 9 000, 9 000 μg/mL, 每个处理设置 3 个水平, 测定 As(III) 含量, 其结果见表 1。用 *t* 检验法检验数据的准确度, 结果表明, 在 95% 置信度时, $t_{\text{计}} < t_{0.05, 2} = 4.30$, 说明数据之间不存在系统误差, 数据的准确度之间无显著性差异。用 *F* 法检验数据精密度, 结果表明在 95% 置信度时, $F_{\text{计}} < F_{\text{表}}$, 说明数据标准偏差之间无显著性差异, 数据精密度之间无显著性差异。本测定方法检测限为 0.6 μg As。

表 1 本测定方法的准确度和精密度检验

Table 1 Accuracy and precise test of the experiment method

处理编号 Number	理论值/ (μg · mL ⁻¹) As(III) content	测定值/ (μg · mL ⁻¹) As(III) detected $\bar{X} \pm SD$	相对误差/% Relative error	变异系数/% Coefficient variation	<i>t</i> 检验 <i>t</i> test
1	3 000	3 027 ± 0.074	0.900	2.44	0.063
2	6 000	5 820 ± 0.246	- 3.60	4.23	1.27
3	9 000	9 198 ± 0.304	2.20	3.30	1.13
4	9 000	9 170 ± 0.183	1.89	2.00	1.62
5	9 000	8 944 ± 0.116	- 0.622	1.30	0.842

分别采用本试验方法和二乙基二硫代氨基甲酸银法(Ag-DDC 法)测定 10.00 mL 1.00 μg/mL As(III) 标准溶液中的总砷含量, 重复 3 次, 测定结果见表 2。在 95% 置信度时, *F* 检验结果为 $F_{\text{计}} = 3.141 < F_{\text{表}} = 19.00$, 表明 2 组数据标准偏差之间无显著性差异; 用 *t* 检验法检验, 在 95% 置信度时, $t_{\text{计}} = 0.744 < t_{0.05, 4} = 2.78$, 表明 2 种测定方法之间不存在显著

性差异, 证明本试验方法准确可靠。

2 4 模拟环境砷污染水样中砷的测定

模拟环境砷污染水样设置 4 个处理, 每处理设 4 个水平, 测定 As(III) 和 As(V) 含量, 其结果见表 3。由表 3 可知, 回收率为 97.14%~ 103.4%, 变异系数为 1.95%~ 3.69%, 结果比较满意。

表 2 本测定方法和 Ag-DDC 法测定结果的比较

Table 2 Comparison between the results of the experiment method and Ag-DDC method

测定方法 Methods	理论值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ As(III) content	测得值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ As(III) detected $\bar{X} \pm SD$	相对误差/% Relative error	变异系数/% Coefficient variation
Ag-DDC 法 Ag-DDC method	10.00	10.00 $\pm$ 0.16	0.00	1.56
本试验方法 Experimental method	10.00	10.13 $\pm$ 0.27	1.31	2.66

表 3 模拟环境水样中 As(III) 和 As(V) 的测定

Table 3 Detemination of As(III) and As(V) in the simulate environmental water samples

处理编号 Number	测定内容 Detect index	理论值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ As added	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ As(III) detected $\bar{X} \pm SD$	平均回收率/% A verage recovery	变异系数/% Coefficient variation
1	As(III)	5.000	4.857 $\pm$ 0.179	97.14	3.69
2	As(III)	7.500	7.366 $\pm$ 0.177	98.21	2.40
3	As(III)	10.00	10.34 $\pm$ 0.214	103.4	2.07
4	As(V)	7.500	7.698 $\pm$ 0.215	102.6	1.95

2.5 共存离子的影响

在 1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的砷标准溶液中, 分别加入 22 种无机离子, 按相对误差不超过 5% 的要求, 测定不同无机离子的最大允许倍数。测定结果表明, 1 000 倍的 SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , I^- , Ac^- , H_2BO_3^- , F^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ ; 500 倍的 Al^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} ; 100 倍的 PO_4^{3-} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , SiO_3^{2-} ; 50 倍的 Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , 均无干扰。

2.6 水稻土中水溶性砷的测定

4 种厌氧培养的水稻土样品中, As(III) 和总 As(V + III) 含量测定结果见表 4 和表 5(每个样品设 3 个重复)。结果表明, 江西、广西、四川、吉林水稻土土壤样品淹水厌氧培养 3 d 后, 总 As(V + III) 的回收率为 98.36%~102.84%, 而 As(III) 的回收率为 56.02%~65.34%。由此可见, 只有部分 As(III) 被检测到。

表 4 土壤样品中总砷的测定

Table 4 Detemination of total As in the soil samples

土样编号 Number	总 As 添加量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ As added	测定量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ As detected $\bar{X} \pm SD$	平均回收率/% A verage recovery	变异系数/% Coefficient variation
1	100.00	98.87 $\pm$ 0.51	98.87	0.516
2	100.00	102.8 $\pm$ 6.5	102.8	6.29
3	100.00	100.9 $\pm$ 5.7	100.9	5.65
4	100.00	98.36 $\pm$ 3.07	98.36	3.12

表 5 土壤样品中 As(III) 的测定

Table 5 Detemination of As(III) in the soil samples

土样编号 Number	As(III) 添加量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ As(III) added	测定量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ As(III) detected $\bar{X} \pm SD$	平均回收率/% A verage recovery	变异系数/% Coefficient variation
1	100.00	56.02 $\pm$ 0.68	56.02	1.22
2	100.00	63.13 $\pm$ 2.11	63.13	3.34
3	100.00	59.46 $\pm$ 2.49	59.46	4.18
4	100.00	65.34 $\pm$ 3.28	65.34	5.02

3 讨 论

本试验方法不但灵敏度高, 而且可避免使用有毒试剂, 应用于模拟环境砷污染水样和水稻土壤样品中砷的测定, 结果较为满意。沈东升等^[15]对砷在土壤中的有效性及其价态转化进行了研究, 认为土

壤中 As(III) 的形态变化可能是部分 As(III) 被土壤中的氧化性物质氧化, 而变为 As(V) 或其他固定形态。但是从本试验总 As(V + III) 的回收率来看, 厌氧淹水培养 3 d 后, As(III) 并未变为其他固定形态, 而是发生氧化还原反应变为 As(V)。在厌氧还原性氛围的水稻土壤中添加砷后, 砷形态的具体变

化过程是什么, 其与土壤中微生物活动以及一系列 氧化物厌氧还原的关系如何, 还有待于进一步研究。

[参考文献]

- [1] 蒲朝文, 封 雷. 土壤中砷含量测定方法探讨[J]. 中国地方病防治杂志, 2002, 17(4): 245- 246
- [2] 李凤萍. 微量砷的测定方法[J]. 中国公共卫生, 2000, 16(8): 745
- [3] 韦进宝, 钱沙华. 环境分析化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 69- 80
- [4] GB11300-89 水质- 痕量砷的测定- 硼氢化钾- 硝酸银分光光度法[S]. 1990-07-01
- [5] Rubio R, Padro A. Detem ination of arsenic species by online light oxygenation liquid chromatographic HG-ICP-AES[J]. Anal Chim Acta, 1993, 283(1): 160- 166
- [6] 赵永红, 高国伟. 土壤样品中微量砷的形态分析方法研究[J]. 南方冶金学院学报, 2003, 24(2): 59- 63
- [7] 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
- [8] 阮国洪. 水环境中砷类化合物的分析进展[J]. 海峡预防医学杂志, 2002, 8(2): 32- 33
- [9] 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- 62
- [10] Le X C, Ma M. 选择性氢化物发生原子荧光检测高温高效液相色谱法砷化物的化学形态[J]. Anal Chem 1996, 68(24): 4501- 4506
- [11] MA Ming-sheng, Chris Le, 胡 斌, 等. 液相色谱氢化物发生原子荧光快速检测尿砷形态[J]. 分析化学学报, 2000, (2): 55- 58
- [12] M ester Z, Woller A. Detem ination for arsenic speciation by HPLC-ultrasonic atom ization AFS[J]. Anal At Spectem, 1995, 10(9): 609 - 613
- [13] 庞淑薇, 李淑芹. 环境样品中亚砷酸盐、砷酸盐、甲基砷酸和二甲基砷酸的测定[J]. 分析化学, 1990, 18(2): 146- 149
- [14] Haywood M G, Riley J P. The spectrophotometer detem ination of arsenic in seawater, potable water and effluents[J]. Anal Chem Acta, 1976, (8): 219- 230
- [15] 沈东升, 何增耀, 吴方正. 砷在土壤中的有效性及其价态转化[J]. 农业环境保护, 1992, 11(5): 206- 208

A detem ination method of the soluble trace As(III) and As(V) in the anoxic paddy soils

L I Rong-hua^{a, b}, QU Dong^b

(a College of Enviroment and Resource; b College of Life Sciences, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: The current environmental standards of soil pollutants and analysis methods all use the total As but there are not so many taking the soluble trace Arsenic as the environmental index. In this article, the samples were treated with added sodium borohydride (KBH_4) as the reduction by Peristaltic pump injection, Arsenic(III) and Arsenic(V) could be detected by adjusted pH of the sample solution, and the produced arsine (AsH_3) absorbed by the solution of AgNO_3 -PVA- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1:2) was detem ined directly by colorimetric analysis in the wavelength of 400 nm. The results showed that the detection range was 0-0.5 mg/L, relative error of the standard solution detem ination among -3.60%-2.20%, and the detection limit 0.6 μg . The recovery of the simulate environmental polluted water samples was ranged in 97.14%-103.4%. There was no significant difference compared with Ag-DDC standard method. The recovery of total As and As(III) in the paddy soil samples were from 98.36% to 102.8% and from 56.02% to 65.34% in the simulate environmental polluted water samples respectively. The tolerance experiment of 22 foreign inorganic ions showed that there was no disturbance in the detem ination tolerance.

Key words: anoxic paddy soil; colorimetric analysis; Arsenic pollution; As(III); As(V)