

环境介质中 Cd 检测方法研究进展

1 引言

镉不是人体的必需元素，其环境背景值较低，在绝大多数淡水中的含量低于 $1\mu\text{g/L}$ ，海水中镉的平均浓度为 $0.15\mu\text{g/L}$ 。镉的主要来源是电镀、采矿、冶炼、染料、电池和化学等工业排放的废水。但它的毒性很大，可在人体内的肾脏、肝脏蓄积，引起泌尿系统功能的变化，导致骨质疏松和软化等。水中含镉 0.1mg/L 时，可轻度抑制地面水体的自净作用。农灌水中含镉 0.007mg/L 时，即可造成污染。日本所发生的“骨痛病”就是含镉废水污染了土壤，又转移至稻米中，通过食物链在人体内富集而造成的。正因为镉对人体有着如此大的威胁，对环境中的镉的含量的检测也就显得尤其重要了。

2 镉的主要检测方法综述

我国目前广泛采用的测定镉的方法包括原子吸收分光光度法，双硫腙比色法和阳极溶出伏安法。原子吸收法快速、准确，灵敏度较高(火焰法要富集)；双硫

脂柱，将镉快速洗脱并喷入火焰中，记录瞬时峰高。该法镉的检出限分别为 0.02ug/L，比单纯火焰原子吸收法检出限分别降低 2-3 个数量级，精密度好于石墨炉法，回收率为 94%-104.4%。该方法适合对天然水体中痕量镉的火焰法快速测定。

溶剂萃取法在实际测定中使用频率很高，主要萃取剂有巯基棉、MIBK 等，都是采取先络合在萃取的方法，尽量富集样品中的镉，以提高检出限。

最早的共沉淀法是让沉淀自然沉降并用虹吸上清液进行液固分离的浓缩方法。目前随着高速离心机使用的普及，借高速的离心力将沉淀牢固地挤压和吸附在离心管的底部，沉淀的损失几乎为零；也可在一个离心管中多次离心富集使浓缩倍数不再受限制，提高了方法的灵敏度和准确度。

而对于石墨炉法的近期研究和改进，主要是对各种干扰物质的屏蔽，以提高方法的灵敏度。如使用不同的络合剂来屏蔽同时存在的其他金属离子等。

另外，由于气动雾化器的样品引入效率很低，只有 3% 左右。因此，采用常规气动雾化系统的仪器很难直接用于测定环境样品中的痕量镉。有些研究者采用从水溶液中产生待测金属元素挥发物的这一适于原子光谱法的高效的样品引入方法。现有的发生法一般为生成气态共价金属氢化物，形成挥发性螯合物及生成挥发性元素或金属有机化合物。其中氢化物发生法是一种应用非常广泛的蒸气发

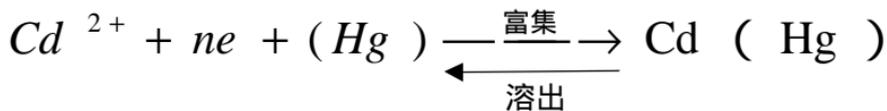
色剂，在 pH=9 的条件下，用 CPA 分光光度法同时测定混合样品中 Zn、Pb 和 Cd 质量浓度的方法进行了研究，取得了较满意的结果。

2.3 阳极溶出伏安法

2.3.1 实验原理

阳极溶出伏安法也称反向极谱法。其测定分为两个基本过程，即常常先将被测金属离子在一定的电压条件下，电解一定时间富集在一固体汞膜电极上，然后将电压从负往正的方向扫描使还原的金属从电极上氧化溶出，并记录其氧化波。根据溶出峰电位测定被测物的成份，根据氧化波的高度确定被测物质的含量。

阳极溶出伏安法的全过程表示为：



溶出是富集的逆过程，但富集是缓慢的积累，溶出是突然的释放，因而作为信号的法拉第电流大为增加，从而提高了测定的灵敏度。

本方法对于镉的最低检出浓度为 0.003mg/L。

3.2 荧光光度法

荧光分析法操作简便，灵敏度高，且选择性好，适用于大量样品中微量镉的测定。采用荧光分析法进行金属离子的测定时，常采用形成荧光络合物的方法进行，常用的荧光剂有 8-羟基喹啉及其衍生物、桑色素等。其中 8-羟基喹啉-5-磺酸由于溶解性好，本身的背景很低，能与多种金属离子形成荧光络合物等优点被广泛应用。但是基于同样的原因，采用 8-羟基喹啉-5-磺酸测定 Cd^{2+} 时干扰严重。有文献报道，在较强碱性条件下，采用 7-碘-8-羟基喹啉作为荧光剂，可以较好的消除其它金属离子的干扰，选择性测定 Cd^{2+} 。尽管该研究采用了激光诱导时间分辨技术，方法的灵敏度仍有待于进一步提高，且仪器条件所限，不容易普及。

4 总结

对于环境介质中镉的测定方法多种多样，但每种方法都有自己不同的灵敏度和检出限，所适用的条件也不同，因而，在实际的环境样品检测中，应根据所处的条件，选择最为合适的方法进行测定。

- [19]寿崇琦, 李月云, 张慧, 李燕, 魏琴, 欧庆瑜. 巯基葡聚糖凝胶分离富集微乳液增敏邻硝基苯基荧光酮光度法测定环境样品中痕量镉的研究, 分析科学学报, 2004, 20(4): 397-399.
- [20]黄文胜, 杨春海, 张生晖. Nafion修饰电极伏安法测定痕量镉, 分析试验室, 2003, 22(2): 80.
- [21] JI Xiao-bo; WU Yun-hua; FEI Jun-jie; HU Sheng-shui. Electrochemical Determination of Trace Amounts of Lead () and Cadmium () at a Calix[6] arene Modified Carbon Paste Electrode, Wuhan University Journal of Natural Sciences (武汉大学学报: 自然科学英文版). 2004, 9(6): 943-948.
- [22] ZHANG Yi-hua; WANG Mei-jia; SU Xing-guang; ZHENG Tao; ZHANG Han-qi; J IN Q in-han and CHEN Ying. Flow Injection Semi-online Preconcentration Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Cadmium, Copper and Manganese, Chemical Research in Chinese Universities, 2002, 18(1): 1-7.
- [23] Darwish I A.; Blake D A., Development and Validation of a Onestep Immunoassay for Determination of Cadmium in Human Serum. *Anal Chem*, 2002, 74: 52-58.
- [24] Marino G, Bergamini M F, Marcos F S. Evaluation of a Carbon Paste Electrode Modified with Organofunctionalized Amorphous Silica in the Cadmium Determination in a Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetric Procedure. *Talanta*, 2003, 59: 1021-1028.
- [25] Lu, Y.-k.; Sun, H.-W.; Yuan, C.-G; Yan, X.-P. Simultaneous Determination of Trace Cadmium and Arsenic in Biological Samples by Hydride Generation-Double Channel Atomic Fluorescence Spectrometry; *Anal. Chem*; (Article); 2002; 74(7): 1525-1529.

入大气的汞达10 万吨，排入水体的汞为1.6万吨，排入土壤的汞约10 万吨，震惊世界的日本水俣病发生地日本九州熊本县水俣湾由于化工三废的排放使该地区河流沉积汞高达2000ppm。

汞进入环境后可通过生物或非生物方式甲基化，转化为毒性作用更强的甲基汞，对人体造成危害。鉴于此WHO 及各国政府均将其列为首先考虑的环境污染物。

汞在各类环境中都有不同的形态分布以及迁移转化，对各种环境体本身以及生物体都有不同程度的影响。本文将就其在水环境、土壤环境以及大气环境中存在形态以及转化途径加以描述，同时依据汞在这三种气、液、固环境中显现出来的不同特征，总结出汞在全球环境中的分布，作用及其危害。

由于汞是一种微量重金属元素，所以相比于很多污染物质，汞的检测并不是很容易。但是近几年，借助于各种科学技术的进步，化学分析的手段不断进步，大中型检测仪器层出不

分解作用和人为的释放。

水体中汞的化学形态受到氧化还原电位(E_h), pH值以及有机和无机络合剂浓度的影响。

Hg²⁺离子和甲基汞(CH₃Hg⁺)阳离子都易于形成络合物,尤其是和软配位体(比如硫)。

在受污染的水环境中,微溶的HgO也是较常见的。

此外,无机汞的生物甲基化作用和人类的社会活动导致地表水中存在着有机汞化合物。

无机汞的转化作用是水体中甲基汞化合物的主要来源。

2.3 汞在土壤环境中的形态分布[3]

研究表明,土壤所含的无机、有机组分,对汞有很强的吸附、络合、沉淀能力,使汞大部分形成较为稳定的固定态,从而减少汞的迁移、扩散。但是,土壤中各种固定形态的汞,仍然缓慢而长期地转化为对植物有效的形式。

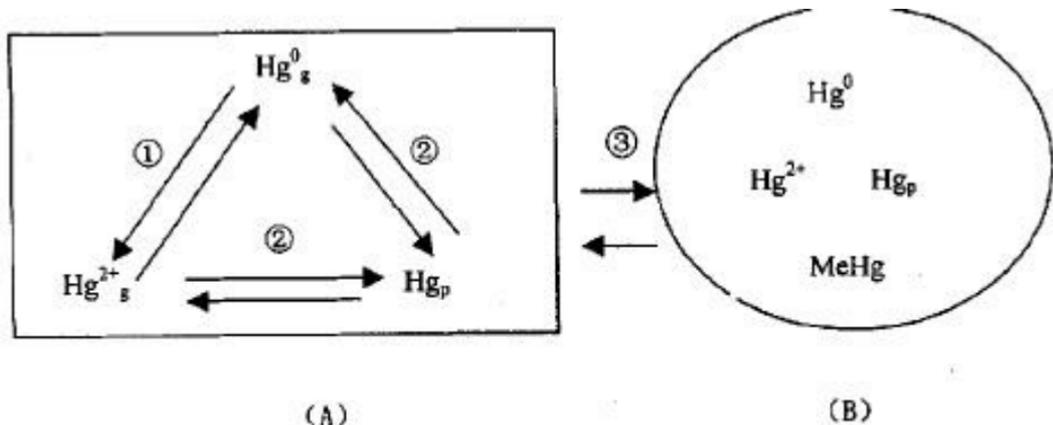


图 1. 大气中汞形态的简图 (A) 气态和 Hg_p ; (B) 液相的 Hg_p 。
 ① 气相的氧化-还原反应; ② 气固分离; ③ 气态、颗粒态和液相汞之间的传递。

图 1：大气中汞的迁移和转化

Graph 1: The conversion and transmission of mercury in the atmosphere

3.1.2 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法(AAS)中常用于汞的测定是结合汞蒸汽发生器或氮化物反应较置,用冷原子吸收光谱仪测定。

相关实验表明[21],通过改进涂金石墨管富集,然后用氢化物石基炉进样系统,结合AAS。灵敏度高于普通的氮化物AAS约200倍。能够检测0.003-10.0ng/mL范围的汞,检出限为0.8 ng/ml.

3.1.3 原子荧光光谱法[5]

原子荧光光谱法〔AFS)在1964年由Winefordner提出后,经不断改进和科研工作者的实践,已取得较大的进步,其有灵敏度高、选择性好、操作简便等多种优点,用在生物样品中痕量汞的测定有较好的前景。

3.2.2 氢化物发生原子荧光法^[18]

氢化物发生(HC)技术已广泛用于可形成挥发性氢化物元素的测定，氢化物发生与原子荧光，联用成为80年代以来在我国发展较快的一种新的痕量分析技术。

用此技术来测汞，主要方法是在盐酸介质中，以硼氢化钾作还原剂，将被测元素转化为挥发性氢化物，以高纯氮气作为载气将挥发性氢化物从母液中分离，并导入石英炉原子化器中原子化。以特种空心阴极灯作激发光源，荧光强度值在一定范围内与被测元素的浓度成正比。该法灵敏度高，精密度好，准确度高，Hg的检出限分别为0.01584ug/L。

3.2.3 邻菲罗琳—水杨基荧光酮荧光淬灭体系测定痕量汞^[11]

荧光光度法是一种用于分析化学的高灵敏度分析方法，在痕量分析领域中发展迅速，研

有很好的利用前景，因而如何找到合适的物质来进行测定，应该是今后的发展方向之一。

2) 目前，各种仪器的联用测定法的研究已经成为测试方法的热点，如何利用已经比较成熟的仪器进行联用，或改进某些技术是许多学者为之关注的，比如目前有在研究的还有：双道原子荧光光度法[6]，胶束增敏催化动力学光度法[14]，流动注射催化光度法等[8]。

3) 除此之外，生物测试技术也是相当有发展前途的，因为它有简单快速、适合现场和在线监测等许多优点。满足了一些特殊场地和状况下的汞测定，对于测定汞迁移转化的跟踪测定会有很大的帮助。

总的说来，随着各种技术和仪器的不断完善，汞的检测手段也在不断改进、创新，它们有的已经相当成熟，有的还处于探索阶段。但有一点是肯定的就是，随着汞检测手段的发展，我们将能够更好的把握汞的性质和形态规律，从而找到更好的办法来解决环境中的汞污染问题，改善环境质量。

- [11]侯明,朱文远.邻菲4%琳一水杨基荧光酮荧光碎灭体系测定.广西师范大学学报(自然科学版).2003,21(1):368-369.
- [12]时国庆,刘杰民,弓爱君,江桂斌.汞化合物的生物检测技术.环境污染治理设备与技术.2004,5(6):6-11.
- [13]姚爱军,青长乐,牟树森,腐殖酸对矿物结合汞环境迁移性的影响及其机制研究.生态学报.2004,24(2):274-277.
- [14]谭洪涛,黄湘源.胶束增敏催化动力学光度法测定汞的研究.分析实验室.2005,24(1):70-72.
- [15]柳畅先,关春秀.水中汞量的酶法测定.分析实验室.2005,24(1):80-82.
- [16]张燕萍,颜崇淮,沈晓明.环境中汞污染来源、人体暴露途径及其检测方法.广东微量元素科学.2004,11(6):11-15.

- [25] Landis, M. S.; Stevens, R. K. Comment on "Measurements of Atmospheric Mercury Species at a Coastal Site in the Antarctic and over the South Atlantic Ocean during Polar Summer" *Environ. Sci. Technol.*; 2003; 37(14); 3239-3240.
- [26] Omary, M. A.; Kassab, R. M.; Haneline, M. R.; Elbjeirami, O.; Gabbai, F. P. Enhancement of the Phosphorescence of Organic Luminophores upon Interaction with a Mercury Trifunctional Lewis Acid *Inorg. Chem.*; 42(7); 2176-2178
- [27] Skov, H.; Christensen, J. H.; Goodsite, M. E.; Heidam, N. Z.; Jensen, B.; Wahlin, P.; Geernaert, G. Fate of Elemental Mercury in the Arctic during Atmospheric Mercury Depletion Episodes and the Load of Atmospheric Mercury to the Arctic *Environ. Sci. Technol.*; 2004; 38(8); 2373-2382.
- [28] Manganiello, L.; Rios, A.; Valcarcel, M.; A Method for Screening Total Mercury in Water

环境介质中镍介质的检测方法研究

一、光度法

1. 分光光度法

分光光度法是镍分析中应用最广的方法，最近几年来，随着新显色剂与表面活性剂等的应用，使得分光光度法在镍的分析中又有了新的起色。丁二酮肟法是目前钢铁样品中镍的常用测定方法，但该方法灵敏度较低，仅为 10^4 数量级。偶氮类试剂与许多元素都有极大的络合形成能力，在镍的光度分析中也同样展示出良好的应用前景，已引起分析工作者的重视，这些方法的灵敏度较丁二酮肟法有所提高。如在硼砂2盐酸(pH 9)溶液中，2,72双((安替比林)偶氮)21,8二羟基萘23,6二磺酸(偶氮二安替比林)与镍形成的络合物的 ϵ_{632} 为 $3.96 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，线性范围为 $5 \sim 25 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，经掩蔽后试剂的选择性好，已应用于测定铝合金中的镍。朱有瑜等研究了在 HAc_2NaAc (pH 5.2)缓冲溶液中，用2-[2,2(6,2甲氧基2苯并噻唑)偶氮]252二甲氨基苯甲酸光度法连续测定铁和镍， ϵ_{658} 为 $1.29 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，线性

表1 分光光度法测定镍

| 体系 | 酸度范围 | ϵ_{max} | $/(10^5 \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$ | 线性范围 |
|---|--|-------------------------|--|--|
| 3-3'-二磺酸基联苯氨基重氮偶氮苯 -Tween-80 | pH 10.90 Na ₂ B ₄ O ₇ -NaOH] | 540 | | 0 ~ 0.6mg · L |
| 邻硝基苯基荧光酮-CPB-OP | pH 10.8 硼砂 | 620 | 1.13 | 0 ~ 10 $\mu\text{g}/2\%$ |
| 4-(6-甲氧基-8-喹啉偶氮)-邻苯二酚 | pH 9.0 ~ 10.5 | 585 | 0.267 | 0.2 ~ 1.8 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ |
| 1-(对偶氮苯)-3-(2-吡啶)-三氮烯 | pH 9.80 ~ 10.30 | 535 | 1.46 | 0 ~ 12 $\mu\text{g}/2\%$ |
| 2-(5-溴-吡啶偶氮)-5-二乙氟基酚 -SLS | pH 5.0 ~ 7.0 Hac-NaAc | 560 | 1.23 | 0 ~ 1 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}$ |
| meso-四(4-羟基 232 磺酸苯基)卟啉 -Triton X-100-Cd()-咪唑 | pH 9.25-KCl-NaOH | 420 | 2.23 | 0 ~ 70 $\mu\text{g}/2\%$ |
| 2,2-二(3,3'-二磺酸基)重氮氨基偶 氮苯基丙烷-Tween-80 | pH 10.97 Na ₂ B ₄ O ₇ -NaOH | 540 | 2.06 | 0 ~ 15 $\mu\text{g}/2\%$ |

量,获得了满意的效果,已应用于工厂中镍的快速分析。谢立群用火焰原子吸收光谱法测定了芦荟中的锰、铁、铜、锌、镍、钴,结果满意。董仁杰用火焰原子吸收光谱法测定污泥中铜、锌、铅、镉、镍含量,方法简便、实用,具有较高的精密度和准确度,相对标准偏差为0.8%~6.0%,加标回收95%~103%。堇育研究了流动注射在线萃取火焰原子吸收光谱法测定钢样中痕量钴和镍,方法的检出限低,精密度高,能有效地消除大量铁基体的干扰。王继池用石墨炉原子吸收法直接测定原油中痕量钒和镍,使得原油可不经预处理直接进样分析,这样就大大简化了操作步骤,缩短了分析时间,此方法快速、实用,对实际样品测定的结果比较满意。尹明贵利用丁二酮肟将试液中的大部分镍沉淀,加入三氯甲烷捕集沉淀,用原子吸收法测量水相中的残留镍,从而求出试样中的镍含量,测定了不锈钢中镍,由于试液无须放置过夜,分析时间短。其它原子吸收法测定镍见表3。

表3 原子吸收光谱法测定镍

| 测定方法 | 测定体系的主要条件 | 线性范围 | 检测限 | 回收率/ % | 样品 |
|----------------------|---------------------------|---------------------------------|-----|-----------|----|
| 高压消解 2 火焰原 子吸收 | 高压溶样, 将样品用硝 酸 2 过氧化氢溶解 | 0.06 ~ 4.00mg · L ⁻¹ | | 96 ~ 103 | 大米 |

电化学方法是分析镍的一大类方法,该法的线性范围宽,所需设备简单,且避免了分光光度法繁琐的分离步骤,可不需分离直接测定镍。毛禹平用示波极谱法快速测定金属镁中微量镍。在Ni()-丁二酮肟-NH₃-NH₄Cl-NO₂--Triton X-100体系中,不经任何分离手续,直接测定了金属镁中0.0000x%~0.0x%范围内的镍,方法准确。邹洪等研究了在Na₂CO₃-NaHCO₃(pH 9.70)、亚硝基红盐和氯代十四烷基吡啶体系中,单扫示波极谱法同时测定钴与镍。检出限分别为 $2.4 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (141ng · L⁻¹镍)和 $3.2 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (1.9ng · L⁻¹钴),应用于水样和生物样品中微量钴和镍的测定,方法的灵敏度高。

周连君利用在NH₃·H₂O-NH₄Cl₂酸性铬兰体系中钴和镍产生非常灵敏的还原波,用2.5次微分溶出伏安法同时测定了水中痕量钴和镍。黎艳飞用色谱膜法富集阴极吸附溶出伏安法测定空气中的镍、铜、铅、镉,此方法既具有色谱法之优点,物质交换效率很高,又具有膜分离技术之特点,能连续分离富集待测组分。另外还有卡尔曼滤波伏安法分析镍。黄宝成报道了在氨性溶液中用丁二酮肟的乙醇溶液电导滴定法测定镍,该方法不用指示剂,不受溶液的颜色和浊度的影响,测定时间仅需数分钟,适用于各种镀镍溶液和镍合金中镍的分析。

五、荧光法

分光光度法测定水中的痕量镍

火焰原子吸收法测定山楂叶中钙锰铁锌镁铜铅铬的含量

火焰原子吸收光谱法测定催化剂中高含量钴和镍

火焰原子吸收光谱法测定复合金属催化剂洗液中的 NiCoMnZn

火焰原子吸收光谱法测定苏州开发区 26 种蔬菜中铜锌铁锰镍

火焰原子吸收光谱法同时测定金属酸洗废液中的铜铁锌镍

激光热透镜光谱分析法同时测定铜钴和镍研究

卡尔曼滤波分光光度法同时测定钴铜镍

利用混合线性分析分光光度法同时测定微量铜锌镍

两次双波长分光光度法同时测定痕量钴和镍

尿素溶液中镍含量的测定新方法

镍 -PAN-吐温 80 分光光度法测定原油中的镍

镍钴铁体系中常量镍的测定

偶氮胂 K 光度法测定磷铁中镍

偏最小二乘-分光光度法同时测定铋铜钴和镍

人工神经网络用于光度法同时测定铜钴镍

乳化技术-火焰原子吸收光谱法测定原油中的铁镍

钱晓荣

马建强, 陆来仙, 谢跃生

张金辉, 姚丽珠, 李 平

陈云祥, 徐 军

王苏勤, 夏一恺

袁 云, 金 艳, 陈宏波, 杨斐波,

阎宏涛, 张 英, 韩 权

朱建芳

耿玉珍, 刘 葵

李天增, 杨铭枢

沈碧蔚

吴丽香, 杨德志

周正斌

杨泽彪, 王齐光, 王云舟, 虞光禹

刘民武, 田 敏, 李 华

何池洋, 孙益民, 吴根华, 陈 荣

刘立行, 邓 威, 杨 兵, 孙立华

重金属在环境介质中形态分布研究进展

环境介质包括大气、水和土壤，是人类生态环境的重要组成部分。随着工业、城市污染的加剧和农用化学物质种类、数量的增加，重金属污染日益严重。目前，全世界平均每年排放Hg约1.5万吨，Cu 340万吨，Pb 500万吨，Mn1500万吨，Ni100万吨。重金属元素一般都按Tessier比连续提取方法分成可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣晶格态，其中前四种相态是相对的活动态。从物理化学角度来看，不同形态的重金属是处于各自不同的能量状态的，不同形态的重金属的迁移转化规律不同，对环境的影响也不同。研究重金属在环境介质中的形态分布，有利于我们更全面地了解重金属污染的状况。

本文在讨论重金属在环境介质中形态分布的基础上，评述重金属形态分布的研究进展，旨在为重金属污染的有效防治提供科学的依据。

1 重金属在大气中的形态分布

1.1 大气颗粒物中重金属元素的总体分布

一般以 $2.0\ \mu\text{m}$ 作为大气中粗、细粒子的分界线。大气环境中的金属元素在夏冬季的浓度水平有较大的差异。一般规律为大多数重金属元素的浓度冬季明显高于夏季，这是由于大气颗粒物的污染水平明显受气象条件的支配。总体分布特征成三种类型：

王亚平等[14]研究发现土壤的总量高的重金属元素,其活动态所占的比例相应也高。杨元根在研究城市土壤中重金属元素时发现对不同土类而言,所有重金属其活动态所占比例从农村土、公国土到路边土都有不同程度地升高,但其残渣态却都有所降低,反映从农村土壤到城市土壤,重金属元素的有效性程度提高,特别是 Zn 的有效性程度提高很多,对于 Cu、Pb、Zn 而言,其铁锰氧化物结合态含量从农村土、公国土到路边土也呈上升的趋势,但对于所有重金属元素而言,三类土壤间其有机质结合态所占比例的变异均很小。卢瑛等[15]研究南京城市土壤中重金属的化学形态分布发现主要来源于人为输入的 Mn, Cu, Zn 残渣晶格态所占的比例低,活性态比例大;Cr 和主要来源于原土壤物质的 Fe, Ni, Co, V 在城市土壤与非城区自然土壤中各形态所占的比例相似,残渣晶格态比例大,活性态比例极低。

2.2 影响重金属在土壤中形态分布的因素

丁疆华等[17]的研究表明交换态(包括水溶态)重金属含量随着 PH 升高而降低。主要是由于随着体系 pH 的升高,土壤中的粘土矿物、水合氧化物和有机质表面的负电荷增加,对重金属离子的吸附力加强;土壤有机质-金属络合物的稳定性亦增大;同时生成该元素的氢氧化物沉淀的机会增大。

滕彦国[19]通过研究攀桂花地区不同工业区表层土壤中重金属分布发现不同工业区土壤重金属污染的元素组合特征基本相似,均可分为两组:As—Cd—Cu—Ni—Pb;Cr—Zn。这表明土壤中重金属组合主要受该区基岩成土过程的影响。

相关性($r>0.55$)Fe、Mn、Al 各自之间也有良好的相关性 ($r>0.59$), 而 Zn 与其他重金属的相关性比较差, 说明其在水体中的化学行为具有独特性。Fe 和 Al 在水相中高度相关($r=0.92$), 且在悬浮物中也有良好的相关性($r>0.75$), 表明它们具有相似的行为。Cd、Cr、Pb 等重金属在悬浮物中与 Fe 或 Al 都有较好的相关性。说明在河口区随着盐度和 PH 值的增大, 使 Fe、Al 形成氢氧化铁和氢氧化铝胶体, 同时吸附 Cd、Cr、Pb 等重金属。说明重金属在河口具有相似的行为。

4. 重金属污染的指标

在评价重金属的环境影响方面, 虽然许多学者对评价的方法和标准作出了有益的探索和研究, 但目前多根据沉积速率计算, 认为一定深度下的沉积物未受人类活动的影响, 并将其重金属含量作为背景值, 但易受采样点的位置、采样工具、采样深度、粒径和分析方法的影响。常用的评价标准方法中有页岩参数、地质积累参数和生物浓度参数。

4.1 富集因子法

富集因子法是一种双重归一化的方法。选择一种相对稳定的元素 R 作参比元素, 将大气颗粒物中待考查元素 i 与参比元素 R 的相对浓度(X_i / X_R)气溶胶和地壳中相对元素 i 和 R 的平均丰度比求得相对浓度(X_i / X_R)地壳按下式求得富集因子(EF) :

$$EF = (X_i / X_R)_{\text{气溶胶}} / (X_i / X_R)_{\text{地壳}}$$

一般取 Ti 作为参比元素, 因为它在土壤中比较稳定。Ti3800(单位 $\mu\text{g} / \text{G}$)为中国土壤

(2) 水体近岸生物对于重金属的形态分布和迁化转移又极其重大的作用，有必要在潮滩植物如红树林对重金属形态分布方面的作用方面展开研究，其他生物的影响也应列入研究范围。

(3) 国外对某一特定区域环境介质中重金属含量的研究通常都有过去年分的研究数据做对比；而国内在这一方面缺乏相应的数据作为对比，今后应注意相关数据的建立和保存。

参考文献

- [1]Fathi Zereini , Friedrich Alt , Jurgen Messerschmidt , Clare Wiseman, Ingo Feldmann , Alex Von Bohlen, Jurgen Muller, Karlheinz Liebl , Wilhelm Puttmann. Concentration and Distribution of Heavy Metals in Urban Airborne Particulate Matter in Frankfurt am Main, Germany. Environ. Sci. Technol.2005:2983-2989
- [2]Satoshi Utsunomiya, Keld A. Jensen, Gerald J. Keeler, Rodney C. Ewing. Direct Identification of Trace Metals in Fine and Ultrafine Particles in the Detroit Urban Atmosphere. ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY.2004 .38:2289-2297
- [3]W.X. Liu, X.D. Li, Z.G. Shen, D.C. Wang, O.W.H. Wai, Y.S. Li. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. Environmental Pollution.2003:377 – 388
- [4]Andrea Koschinsky. Heavy metal distributions in Peru Basin surface sediments in relation to historic, present and disturbed redox environments. Deep-Sea Research. 2001:3757 – 3777

- [21]康勤书等.长江口滩涂湿地重金属的分布格局和研究现状.海洋环境科学.2003.22:44-47
- [22]张敏等.长江铜陵段表层水中重金属含量及存在形态分布研究.安全与环境学报.2003.3:61-64
- [23]莫争等.重金属 Cu Pb Zn Cr Cd 在土壤中的形态分布和转化.农业环境保护.2002, 21(1): 9—12
- [24]杨元根.城市土壤中重金属元素的积累及其微生物效应.环境科学.2001.22:44-48
- [25]蒋茵芳等.淀山湖上覆水与沉积物孔隙水中重金属的分布特征.环境化学.2003.22:318-323
- [26]王永红, 张经,沈焕庭.潮滩沉积物重金属累积特征研究进展.地球科学进展.2002.17:69-77
- [27]黄清辉,沈焕庭,茅志昌.长江河口溶解态重金属的分布和行为.上海环境科学.2001.20:372-375
- [28]钱建平,张力,刘辉利,叶军.桂林市及近郊土壤汞的分布和污染研究.地球化学.2000.vol29: 94-99
- [29]陶俊,陈刚才,赵琦,康清容,徐渝, 陈克军.重庆市大气 TSP 中重金属分布特征.重庆环境科学.2003.25:15-17
- [30]傅瑞标, 何青,孙振斌.长江口南槽重金属的分布特征.中国环境科学.2000.20(4): 357-360
- [31]张晓华.三峡库区香溪河中重金属元素的分布特征.长江流域资源与环境.2002.11:269-273
- [32]柳林.上海潮滩表层沉积物重金属的分布特征.上海环境科学.2000.19:309-312
- [33]戴秀丽.太湖沉积物中量金属污染状况及分布特征探讨.上海环境科学.2001.20:71-74
- [34]车越等.高浊度河口颗粒态重金属分布特性.海洋环境科学.2003.22:58-62
- [35]王凡路等.凡口铅锌矿湿地系统沉积物中重金属的分布.生态环境.2003:292—295
- [36]胡克林等.北京市大兴区土壤重金属含量的空间分布特征.环境科学学报.2004.24:463-468

环境介质Pb检测方法研究进展

1. 前言

铅与人类的生产生活关系密切,铅含量的高低决定着对人类健康的危害程度,因此铅被列为重点监测的元素。对于人类来说,铅是一种潜在的毒品。非常小剂量的铅都会有害于人类的健康。一旦铅被人的身体吸收,铅会与人的身体的酶化合并抑制酶的功能,这样将会导致一些生理和神经方面的疾病。因为铅不是一种能被环境吸收或分解转换的元素,一旦被废弃于环境,就很难被清除。铅已经广泛地污染了我们的环境,我们必须认识到,铅就是危害,不管它多么小剂量。所以必须及时检测出我们周围环境中的铅,才能进一步加以治理。

目前,世界上关于铅的检测方法应用最广的主要有分光光度法、原子吸收法、极普法(溶出伏安法)、原子荧光法等。诸多方法各有利弊。而近年来随着科学技术的不断进步,更多更有效的方法不断涌现。

玷污,但所使用仪器的背景扣除能力要强,须使用带塞曼扣背景的装置或S-H法扣除背景。

固体试样不经消解直接用石墨炉法测定时,须使用将试样粉末制成浆体的分散剂。在选择分散剂时要考虑以下因素:

- (1) 不含待测成分;
- (2) 对测定成分没有干扰;
- (3) 在测定过程中产生的背景吸收较少;
- (4) 在干燥、灰化阶段有效去除基体而测定元素不会损失。

报导过的分散剂有丙三醇、TritonX100、ViscalexHV30及六偏磷酸钠等。关于用10%丙三醇作分散剂测定土壤、矿物中痕量元素已有报导。T. Nakamura[17]等将110mg土壤粉末(粒径 $0.13 \sim 25 \mu\text{m}$)与等量的石墨粉混匀,放入小型石墨杯中测定了土壤中Pb、Cd等金属成分,得到了与标准值相似的结果,且相关系数0.9993。将粒径小于 $63 \mu\text{m}$ 的土壤粉末制成浆状,再经超声波将其匀化后用GFAAS测定Pb、Cd,均收到了良好的效果^[18,19]。

此外原子吸收法还可应用于Pb的形态分析(所谓形态分析,通常指原子的存在价态以及有机态、无机态等的分析)。

富集电位为-1.0时,两种离子的峰电流最大,所以选择富集电位为-1.2V。从0-5min,每隔0.5min富集、扫描,结果表明,开始时随富集时间的增加峰电流上升,3min后峰电流不再明显上升,所以选择预电解富集时间为3min。

该测定方法选择底液及其用量对铅和镉的连续测定具有灵敏度高、分辨率高、选择性好,线性范围宽等优点,见图1。

● 阳极溶出伏安法连续测定土壤中的铅、镉和铜

该法应用高灵敏度的阳极溶出伏安法,在同一底液中一次连续测定铅、镉和铜三种元素,其溶出峰明晰、灵敏。

仪器和试剂:

M P-1型溶出分析仪(山东电讯七厂)。银基汞膜电极做工作电极。处理方法:先将电极放入硝酸(1+1)中清洗到银白色表面露出后,迅速取出用蒸馏水洗净,然后放入有盐酸的汞中搅动几下,表面沾上一层光亮的汞膜即可。饱和甘汞电极作参比电极,铂电极作辅助电极。铅、镉、铜标准溶液:分别称取高纯的金属铅、镉、铜,加少量硝酸溶解后,用去离子水稀释至浓度为1mg/ml标准溶液,贮于聚乙烯瓶中。铅、镉、铜标准工作液:用时用去离子水临时稀释配制。底液:0.1mol/L的NH₃-NH₄Cl缓冲溶液,用HCl调至pH=5.0。水为二次交换水,试剂均为A.R级以上。

使铅生成铅烷，由载气带入石英原子化器，在高强度空心阴极灯的照射下产生原子荧光，荧光强度在一定范围内与铅含量成正比，与标准系列比较定量。这种方法的普遍特点是快速、简便、灵敏度高、准确。特别适用与饮用水，空气以及医疗之中的快速的检验。

前不久台湾的陈昭岑教授研制出了一种荧光分子探针，克服了传统实验方法需大量采样到实验室检测的不便，不但可以及时检测更可用于活体细胞的及时检测。这是第一例关于铅金属离子具有高度选择性的荧光探针也是目前最新的技术。

6. 结论

目前世界上铅的检测方法众多。当前的重点研究方向根据各种具体待测环境来制定适合该环境的检测方法。配合各种前期处理方案更有多种不同效果（当下比较多用的前期处理方法为微波消解法）。众多方法中以分光光度法和原子吸收法最为常见，用途最广，技术发展的也最为全面，也有出现过两种方法联合使用的。极普法相对应用的比较少，但是此种方法的优点是可以同时连续测定多种离子，甚为方便。原子荧光法是当前最新的方法，应用范围也很广泛，但是目前使用情况还不如分光光度法和原子吸收法那样普遍，但是该法优点很多，今后将被

- [13]. 周长利, 罗川楠, 张霞, 赵迪思, 孙长春。分析化学研究简报, 2004, 10 (10) : 1359 - 1361
- [14]. 淦五二, 张召香, 苏庆德, 石玮玮。氢化物发生辅助雾化火焰原子吸收法测定人发中的铅. 光谱学与光谱分析, 2004, 4 (4) : 484 - 486
- [15]. 王成军, 于艳娟。溶出伏安法连续测定痕量铅和镉。吉林师范大学学报(自然科学版), 2004, 2 (1)
- [16]. 刘俊妮。石墨炉原子吸收法测水中痕量铅. 微量元素与健康研究, 2004, 12 (6)
- [17]. 程培青, 等。石墨炉原子吸收光谱法测定蔬菜中铅、镉的含量。化学分析计量, 2004 (2) : 47 - 48
- [18]. 毛云, 施永生, 王俊桃。示波极谱法测定人发中的铅。云南化工, 2004, 2 (1) : 32 - 36
- [19]. 周焕英, 高志贤, 房彦军, 王红勇, 邹峰。试纸-光电检测快速定量测定铅。分析化学, 2005, 1 (1) : 141 - 142
- [20]. 谢勇坚。水中铅的原子荧光光谱测定法. 工业水处理, 2004, 6 (6)
- [21]. 陈晓云, 詹德江, 方中平, 杨贺。土壤中铅铬铜镉联合测定方法的研究。辽宁农业科学 2004 (1) : 17 ~ 18

- [36]. Zong P . . Kong L . R . . Liu G . M . , et al . . Chem . Chinese Universities . 2002 , 23(12) , 2313
- [37]. Johnson D . C . , Feng J . , Houk L . L . . *J. Electrochim . Acta* , 2000 . 46 , 323
- [38]. Andrew J . S . . Shelley J . W . , Katherine B . H . et al , *Electrochem . Soc .* , 2001 , 148 , E66
- [39]. Ai S . Y . , Gao M . N . , Jin L . T . , et al . . *Chin . J . Chem .* 2003 , 21 . 157
- [40]. Monda I K . . Mandich N . V . . Lalvani S . B . , *J . App1 . Electrochem .* , 2001 , 31.165

环境介质中铬的形态分布及其测试方法研究进展

1、背景

铬是广泛存在于自然界的一种元素。岩石中的铬,由于风化、火山爆发、风暴、生物转化等自然作用进入土壤、大气、水及生物体内。土壤中铬分布极广,含量范围很宽;在水体和大气中铬含量较少;动、植物体内也含有微量铬^[3]。

铬是人体不可缺少的微量元素^[1,3,4,5],但是只有Cr(III)才是人体所需的形式。三价铬离子是构成葡萄糖耐量因子的重要组成部分,能够增强胰岛素的作用,是人和动物不可缺少的微量元素,它与脂类代谢有密切联系,能增加人体内胆固醇的分解和排泄。不过过量的摄入会导致中毒,铬中毒大都由六价铬引起。由于侵入途径不同,临床表现也不一样。六价铬的毒性比三价铬大100倍,它可使血红蛋白转变为高铁血红蛋白;并可干扰体内的氧化、还原和水解过程。常接触大剂量六价铬会引起接触部位的溃疡或造成不良反应。摄入过量的六价铬会引起肾脏和肝脏受损、恶心、胃肠道刺激、胃溃疡、痉挛甚至死亡。

当前国内外主要研究含铬有机化合物和无机铬化合物两种形式的铬,无机铬化合物有 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 等,含铬有机化合物有高铬酵母和螯合铬(如烟酸铬、吡啶羧酸铬)等。

用试亚铁灵指示水中的存不存在亚铁以判定滴定终点。也可用于总铬的测定，同样是需要用合适的氧化剂（酸性条件下，以银盐为催化剂，过硫酸铵能将三价铬氧化成六价铬）将三价先氧化成六价铬然后进行滴定测试^[1,2]。

2.3 催化动力学光度法(六价铬的测定)

本方法主要针对某些低含量铬的介质测试^[12,13]。原理是以过氧化氢作氧化剂，改变所使用的还原剂，可以形成许多金属离子催化过氧化氢氧化有机试剂和无机物的测定体系，然后测试吸光度确定浓度。本方法是检测限很低，可以达到 10^{-4} mg/L。

该系列的方法是追求测试的低限的，对于低含量铬的测试具有意义，但是从快速测试方面来说具有缺陷，而且对于目前的环境保护标准，其灵敏度并不要求很高！

2.4 二溴硝基偶氮氯磷光度法（三价铬的测定）

该法利用二溴硝基偶氮氯磷与三价铬反应生成偏蓝色的物质进行测试^[14]，该方法主要适用于水中微量三价铬的测试，测试线性范围为0.1mg/L~0.8mg/L。这种方法不怎么见于报道，原因在于其选择性比较差，容易受其他金属元素的影响。

2.5 原子吸收分光光度法（AAS）（总铬的测定）

法。

3. 环境介质中铬的形态分布

3.1 各种水体中铬的形态分布

水中铬主要还是以无机三价铬和六价铬的存在，而各个价格的铬的形态分布与水体的酸度或者pH有很大关系^[34]。pH低时铬(VI)主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 HCr_2O_7^- 形态存在，这两种形态相对量与Cr(VI)总浓度有关，当浓度为 10^{-2}M (M为mol/L的简写)或更高时 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 为主要形态，当浓度为 10^{-2}M 或更低时， HCr_2O_7^- 为主要形态。Cr(VI)总浓度越小 HCr_2O_7^- 形态所占百分比将越大。在低Cr(VI)总浓度时，pH增加 CrO_4^{2-} 形态所占百分比增加，反之pH减小 H_2CrO_4 形态所占百分比增加。可以用下列式子计算各个形态的分布：

$$k_w=[\text{H}^+][\text{OH}^-]=1.0 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}_2\text{CrO}_4]=k_1[\text{H}^+][\text{HCrO}_4^-], k_1=0.83$$

$$[\text{HCrO}_4^-]=k_2[\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}], k_2=3.16 \times 10^6$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]=k_3[\text{HCr}_2\text{O}_7^-]^2, k_3=33$$

$$[\text{HCr}_2\text{O}_7^-]=k_4[\text{H}^+][\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}], k_4=1.17$$

因此理论上只要知道Cr(VI)和pH值就能计算各个形态的分布情况。下表是孔庆安等(1996)用原子吸收法测试的一些数据^[35]。

残渣态存在，其次是有机结合态，一般残渣态的铬占总铬的50%以上。莫争等(2002)^[38]对竖头乌栅土作了研究，结果显示土壤中铬(Cr)约80%是残渣态，有机态占8%左右，碳酸盐态5%左右，剩下的其他各种态比例都很小。卢瑛等(2003)^[39]对南京城市土壤(包括学校内，公园，专用菜地，交通路口，住宅区，郊区等区域的土壤)的形态分布分析显示，对于城市中各种土壤中的Cr的形态分布一致，主要以残渣晶格态存在，占92.92%(88.7-95.4%)，其余形态所占的比例很小，依次为有机结合态4.16%(2.61-6.70%)，铁锰氧化物结合态2.69%(痕迹-6.72%)，碳酸盐结合态0.20%(痕迹-1.68%)，可交换态0.037%(痕迹-0.115%)。Cr在城市土壤和非城区自然土壤中的形态分布规律一致。

对于其他的固相介质，王校常等(1995)^[41]等对杭州华家池的淤泥研究后显示，淤泥中铬在各相中的分布是以残余相为主，约占40%-60%，其次是有机结合相、铁锰氧化物相，而碳酸盐结合相和可交换相则很少^[43]。黄爱梅(2003)^[42]在研究小清河干流底质有毒金属形态分布时得到的结论是，河流底泥中Cr以有机键合态为主(~70%，见图2)，然后是氧化物键合态。毕春娟等(2003)^[44]对上海滨岸潮滩根际重金属含量季节变化及形态分布的研究中，对白龙港、东海农场、崇明东滩的沉积物进行研究，金属

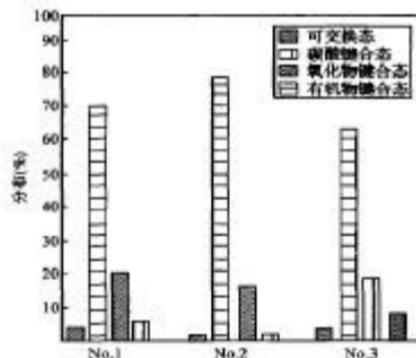


图2 Cr的活性形态分布

法测定环境水样中 Cr() 和 Cr() 的形态

- [19] 史啸勇, 郁建桥. 微波消解—原子吸收光度法测定土壤中铜锌铅镉镍铬
- [20] 刘波, 张凌云, 丁文捷. 微波消解、ICP-AES 快速测定污泥中的铜、铅、锌、镉、铬、镍、锰和磷
- [21] 张宝松 贾进铎. ICP—AES 法测定工业废水中铬镍锌铜镉含量
- [22] 谭昆森, 宋华, 章仕钧, 丁永福. 土壤中锰、锌、铜、铬、镍、钴、钒、钛的 ICP-AES 测定
- [23] 马晓国, 成晓玲. ICP—AES 法测定镀铬液中总铬、硫酸、铁、铜的含量[J]. 材料保护. 32 (3), 1999 : 11-12
- [24] Y.K. Agrawal, K.R. Sharma. Speciation, liquid-liquid extraction, sequential separation, preconcentration, transport and ICP-AES determination of Cr(III), Mo(VI) and W(VI) with calix-crown hydroxamic acid in high purity grade materials and environmental samples.
- [25] 吕水源, 李小晶, 刘伟, 林华. ICP—AES 法同时测定陶瓷制品铅、镉、铬、钴的溶出量
- [26] M.V. Balarama Krishna and J. Arunachalam. Ultrasound-assisted extraction procedure for the fast estimation of major, minor and trace elements in lichen and mussel samples by ICP-MS and ICP-AES

- [44] 毕春娟, 陈振楼, 许世远. 上海滨岸潮滩根际重金属含量季节变化及形态分布[J]. 海洋与湖沼. 2003, 34(2):194-200
- [45] 陈德勋,李玉珍. 环境水样中铬形态分析方法研究[J]. 岩矿测试. 1999, 18(3):171-175
- [46] A.C. Sahayam, G. Venkateswarlu and S.C. Chaurasia. Determination of Cr(VI) in potable water samples after selective preconcentration on oxalate form of Dowex-1 and electro thermal atomic absorption spectrometric determination[J]. Analytica Chimica Acta. 2005, 537 (1-2): 267-270
- [47] 高洪阁等. 铬在土壤和地下水中的相互迁移规律及地下水中铬的去除方法[J]. 环境研究. 2002, 1:30-32
- [48] 李桂菊. 铬在植物及土壤中的迁移与转化[J]. 中国皮革. 2004, 33(5):30-34
- [49] 杜 良, 王金生. 铬渣毒性对环境的影响与产出量分析[J]. 安全与环境学报. 2004, 4(2):34-37
- [50] Gunartnam M, GrantM H. The role of glutathione reductase in the cytotoxicity of chromium in the isolated rat hepatocytes [J].Chemico-Biological Interaction. 2001, 134: 191 ~ 202
- [51] Maurizio Pettine, Silvio Capri. Digestion treatments and risks of Cr(III)-Cr(VI) interconversions during Cr (VI) determination in soils and sediments—a review

环境介质中As的形态分布及其检测

砷(As)是亲s元素，在地壳中以硫砷矿（雌黄 As_2S_3 ，雄黄 As_4S_4 ，砷硫铁矿 FeAsS ）存在或者伴生于Cu、Pb、Zn等硫化物。由于砷在许多行业的广为应用，通过开采、加工、使用、废弃等过程使其大量残留到土壤和水体中，造成世界范围内砷污染普遍存在^[1, 2]。至今为止，自然界中检出的砷化物有几十种形态，其中以无机形态三价砷和五价砷的毒性最强，砒霜（ As_2O_3 ）是众所周知的剧毒物，砷还可引起皮肤癌、膀胱、肝脏、肾、肺和前列腺以及冠状动脉等疾病和所谓黑足病等慢性砷中毒^[1, 3]。现今，学术界形成了一系列的检测方法。本文就砷在环境中的形态分布及其检测方法作一个综述。

砷在土壤中可形成许多无机的和有机的形态，但大部分是无机形态的，包括3价或5价；

土壤中主要砷化物形态及其离解常数见表1和表2^[6]。

表1 土壤中主要的砷化物

| | 无机态 | 有机态 |
|-------|--|---|
| As(Ⅲ) | As ₂ O ₃ AsCl ₃ AsH ₃ As ₂ S ₃ H ₃ AsO ₃ | CH ₃ AsH ₂ |
| As(V) | H ₃ AsO ₄ | CH ₃ AsO(OH) ₂ (CH ₃) ₂ AsO(OH) (CH ₃) ₃ AsO (CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ COOH |

2 砷的检测方法

2.1 次亚磷酸钠—碘量法（滴定法）

对于含砷0.1%以上的物料，砷的测定通常采用次亚磷酸钠—碘量法。试验表明，用次亚磷酸钠—碘量法滴定物料中的砷量时，加热过程中砷有损失，同时锑量高时锑被次亚磷酸钠还原成单质锑产生正干扰。也有资料表明，把五价砷还原成三价砷蒸馏吸收后，用溴酸钾还原滴定测定砷的方法各种试验条件较难控制，也有较多的杂质元素产生干扰^[10]。

2.2 分光光度法

2.2.3 砷化氢—钼蓝光度法

在酸性介质中，砷被还原成 AsH_3 ，被碘液吸收。砷在硫酸溶液中与一定浓度的钼酸铵

反应，产生砷钼杂多酸，用硫酸胂还原成钼蓝，形成稳定的蓝色络合物。近几年，有用此法来检测砷的报道。戴贵生等^[16]用砷化氢—钼蓝光度法测定环境样品中的砷，方法检测限为 $7\mu g/L$ ，平均回收率在97%~105%之间，铝、硼、钒等的存在不影响测定，试样中的磷酸根对砷的测定亦无干扰。与Ag—DDC法相比，该法优点是降低了分析成本，减少了毒性，提高了分析稳定性。

2.3.2 石墨炉原子吸收法

石墨炉原子吸收法是利用高温石墨管使样品完全蒸发，充分原子化，再测其吸收值。此方法比火焰吸收的绝对灵敏度高3个数量级，且已用于金属和生物样品中砷的测定。但该方法分析微量元素时往往存在较严重的基体干扰，对此可以进行基体改进。李国强^[20]用基体

改进技术，于被测样品溶液中选择加入不同浓度的氯化钯或磷酸二氢氨、磷酸氢二氨、硝酸镍改进剂以及2%盐酸、2%硝酸的酸性介质，消除被测元素产生的基体干扰，提高了灰化和原子化温度，使测定方法稳定、灵敏、重现性好。该方法用于测定阿司匹林铜中铅、砷的含量，获得了满意结果。Yang等^[21]则是采用了Pd—Zr做基体改进剂，代替PdCl₂，用氢化物发生石墨炉原子吸收法测定了植物

碱 (AsB), 但不能进行前四种砷形态间的相互区分^[26]。在进一步研究中, Le 等将 HGAAS 用作 HPLC 的检测器^[27], 利用 HPLC—HGAAS 联用技术, 作者可以区分砷的单个形态, 其检出限为 10—20 μ g/L。

2.4 氢化物发生原子荧光光谱法 (HG—AFS)

氢化物发生技术的检出限可以通过采用原子荧光 (AFS) 检测进一步改善。在盐酸介质中, 硼氢化钾将砷还原为砷化氢, 以氩气作载气, 将砷化氢从母液中分离, 并导入石英炉原子化器中原子化, 后以砷特种空心阴极灯作激发光源, 使砷原子发出荧光, 荧光强度在一定范围内与砷的含量成正比。HG—AFS 法是近几年报道最多的一种痕量砷的检测方

中砷的含量,优化了USN的溶解剂,取得了较好的结果。在对砷和锑元素测定时,Gong等^[32]利用了HG—ICP—AES法,克服了传统方法操作繁琐、试剂用量多、毒性大的缺点。

2.6 电化学法

2.6.1 催化示波极谱法

在磷酸—碘化钾—碲的体系中砷可产生一个很灵敏的具有吸附性质的催化波,由此可以电解过程中的电流—电压曲纹为基础进行定性定量分析。蔡卓等^[33]以硫化铵溶样方法分解硫磺试样,在磷酸—碘化钾—碲的体系中利用JP—2型示波极谱仪直接测定砷的含量。砷浓度在4~100mg/ml范围内与峰电流有良好的线性关系,检出限为2mg/ml。

在一些干扰问题，如过渡金属元素以及能形成氢化物的元素的干扰。

2.8 间接法

利用铬(VI)氧化砷()，剩余的铬(VI)与溴邻苯三酚红形成有色络合物，借此可间接测定微量砷()。但反应需在50~70℃水浴中进行，整个反应时间需110min。用定量溴酸钾与砷()反应，剩余的溴酸钾与碘化钾反应生成 I_3^- ，利用 I_3^- 与淀粉生成蓝色络合物，可以间接测定微量砷()，方法简便快速，基本无干扰^[35]。

此外，还有砷斑半定量法、电热原子吸收光度法(ETAAS)、中子活化法(NAA)、快速试剂盒法等，在此不再一一赘述。

- [7] Sadiq M . Arsenic chemistry in soils : An overview of thermodynamic predictions and field observations . Water, Air and Soil Pollution . 1997 , 93 : 117—136 .
- [8] Masscheleyn PH , Delaune RD , Patrick JrWH . Effect of redox potential and pH on Ar senic speciation and solubility in a contaminated soil . Environ . Sci . Technol . , 1991 . 25 : 1414—1418 .
- [9] Marin AR , Masscheleyn PH , Patrick JrW H . Soil redox—pH stability of arsenic species and its influence on Ar senic uptake by rice . Plant and Soil , 1993 , 152 : 245—253 .
- [10] 罗丝 . 萃取分离—碘滴定法测定粗铅中的砷 . 中国有色冶金 . 2004 , 4 (2) : 19—21 .
- [11] 陈玲、赵建夫主编 . 环境监测 . 北京 : 化工工业出版社 , 2003.12 : 143 .
- [12] 中华人民共和国国家标准 . GB7485-87 .
- [13] 黄珍 , 万丽 , 赵力 , 等 . 分光光度法测定雄黄及牛黄解毒片中可溶性砷的含量——牛