第 6 卷第 1 期
2016 年 3 月

中国无机分析化学
Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry

Vol. 6, No. 1
17～21

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2016.01.005

土壤样品中砷的形态分析方法研究

程素敏　王 娟　张 岩　陈艳梅

（天津市地质矿产测试中心，天津 300191）

摘　要　对生态地球化学土壤样品，在 Tessier 修正顺序提取方法（即七步法）的基础上对提取方法、提取时间、提取溶液的处理方法进行优化选择，用超声法提取水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化物结合态、强有机质结合态和残渣态七种形态的砷元素，用原子荧光光谱法测定各个形态砷的含量。优化后的方法测得 As 元素各形态的检出限均小于 1.0 μg/g，相对标准偏差（RSD）小于 10%，准确度高，质量参数均满足生态地球化学土壤样品评价形态分析的需要。

关键词　土壤；形态分析；砷

中图分类号：O657.31；TH744.11　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：2095-1035(2016)01-0017-05

Study on Speciation Analysis of Arsenic in Soil Samples

CHENG Sumin, WANG Juan, ZHANG Yan, CHEN Yanmei

(*Tianjin Geological Mineral Analysis Center*, *Tianjin* 300191, *China*)

Abstract　A method for As speciation analysis was improved on the basis of Tessier sequential extraction method in ecological geochemical soil samples. Experimental conditions such as the extraction method, the extraction time and the treatment method of the extraction solution were discussed and optimized. Seven fractions of As, including the water-soluble fraction, the ion-exchange fraction, the carbonate fraction, the humic acid fraction, the Fe-Mn oxide fraction, the strong organic matter fraction and the residual fraction, were obtained from soil samples by ultrasonic extraction method, and the extraction solution was then detected by atomic fluorescence spectrometry (AFS). The detection limit and the relative standard deviation (RSD) of each state for As were less than 1.0 μg/g and 10%, respectively. The improved method has high accuracy, and can meet the requirement of speciation analysis of ecological geochemical soil samples.

Keywords　soil; speciation analysis; As

0　前言

土壤重金属污染会给人类和环境带来巨大危害，研究证明，土壤中重金属总量并不能很好地预测土壤重金属的生物有效性和环境效应，土壤中重金属的赋存形态决定其在土壤中的迁移性、生物可利用性以及毒性。重金属的迁移转化和生物有效性不仅与其总量有关，更大程度上由其形态分布所决定[1-2]。

砷是自然界中丰度排在第 20 位的一种具有较强毒性和致癌作用的元素[3]，主要以无机砷和有机砷形态存在[4]。研究发现，砷元素毒性的大小是随着化合物形态的不同而变化，无机砷毒性最强，有机砷毒性较无机砷要小得多，有些有机砷化合物甚至

收稿日期：2015-07-30　　**修回日期**：2015-12-08

作者简介：程素敏，女，工程师，主要从事实验室管理和分析测试研究。E-mail：sunandmoon20131008@163.com

可以认为是无毒的[5]。由于砷在土壤中的移动性、毒性及生物有效性在很大程度上取决于其存在形态，所以对土壤中砷的形态及其转化、土壤中砷形态分析方法的研究也尤为重要和迫切[6]。

由于自然体系的复杂性，因此，对元素形态进行精确研究难度较大。目前，对于土壤重金属元素形态分析，已有很多报道，化学相分析中的顺序提取在国内外得到了广泛应用[7]，有采用 Tessier 连续提取法[8-11]，也有采用欧盟 BCR 顺序提取法[12]，以及改良的欧盟 BCR 顺序提取法[13]和其它方法[14]等。在我国开展的多目标生态地球化学调查评价中，主要采用 Tessier 修正连续提取法即七步法对重金属进行形态分析。本文分别对土壤中砷的七种形态分析方法进行了研究改进，并与砷的全量进行比较，验证了方法的可靠性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AFS-3100 双道原子荧光光度计（北京海光仪器公司），KH-1000B 型超声波清洗器（昆山禾创超声仪器有限公司），LD5-10 离心机（北京医用离心机厂）；$MgCl_2$(1 mol/L)，NaAc(1 mol/L，pH＝5.0)，Na_4PO_7(0.1 mol/L)，$NH_2OH\cdot HCl$(0.25 mol/L)-HCl(0.25 mol/L)，NH_4AC(3.2 mol/L)-HNO_3(3.2 mol/L)，HNO_3，HCl，$HClO_4$，H_2O_2(pH＝2)，王水(1＋1)，$KMnO_4$ 溶液(50 g/L)，铁盐溶液(1 g/L)，硫脲(50 g/L)与抗坏血酸的混合液。实验所用试剂均为分析纯，实验用水均为蒸馏水。所有试剂在使用前要进行空白实验。所有试剂配好后应存放在塑料桶内。

1.2 实验方法

1.2.1 水溶态

称取 2.50 g(精确至 0.000 1 g)通过 0.15 mm 孔径筛的土壤样品于 250 mL 离心杯中，准确加入 25 mL 经煮沸、冷却、调节 pH 值为 7 的蒸馏水，摇匀，置于水温控制在 25 ℃左右的超声波清洗器中，于频率为 40 kHz 超声 40 min(期间每隔 5 min 超声 5 min)。取出，在离心机上于 4 000 r/min 下离心 20 min，将清液用孔径为 0.45 μm 滤膜过滤于 25 mL比色管内。分取 10 mL 清液加 5 mL HCl，直接用原子荧光光度计测定 As。

1.2.2 离子交换态

向 1.2.1 残渣中加入 100 mL 水洗沉淀后，于离心机上离心 10 min，弃去水相，准确加入 25 mL $MgCl_2$溶液(1 mol/L)，摇匀，置于水温控制在 25 ℃左右的超声波清洗器中，于频率为 40 kHz 超声 40 min(期间每隔 5 min 超声 5 min)。取出，在离心机上于 4 000 r/min 离心 20 min，将清液用孔径为 2 μm滤膜过滤于 25 mL 比色管内。分取 10 mL 清液于 50 mL 烧杯内，加 5 mL HNO_3，1 mL $HClO_4$，盖上表皿，于电热板上加热蒸至 $HClO_4$冒白烟，取下，趁热加入 5 mL HCl，水洗表面皿，低温加热溶解盐类，取下，冷却，定容至 25 mL，用原子荧光光度计测定 As。

1.2.3 碳酸盐结合态

向 1.2.2 残渣中加入 100 mL 水洗沉淀后，于离心机上离心 10 min，弃去水相，准确加入 25 mL NaAc(1 mol/L，pH＝5.0)溶液，摇匀，置于已放入水的超声波中，于频率为 40 kHz 超声 1.5 h(期间每隔 5 min超声 5 min)，取出，在离心机上于 4 000 r/min 离心 20 min，将清液用孔径为 2 μm 滤膜过滤于 25 mL比色管内。分取 10 mL 清液于 50 mL 烧杯内，加 5 mL HNO_3，1 mL $HClO_4$，盖上表皿，于电热板上加热蒸至 $HClO_4$冒白烟，取下，趁热加入 5 mL HCl，水洗表面皿，低温加热溶解盐类，取下，冷却，定容至 25 mL，用原子荧光光度计测定 As。

1.2.4 腐殖酸结合态

向 1.2.3 残渣中加入 100 mL 水洗沉淀后，于离心机上离心 10 min，弃去水相，准确加入 50 mL Na_4PO_7溶液(0.1 mol/L)，摇匀，置于已放入水的超声波中，于频率为 40 kHz 超声 1 h(期间每隔 5 min 超声 5 min)。取出放置 2 h，取出，在离心机上于 4 000 r/min 离心 20 min，将清液用孔径为 2 μm 滤膜过滤于 50 mL 比色管内。分取 25 mL 清液于 50 mL烧杯内，加 10 mL HNO_3，2 mL $HClO_4$，盖上表皿，于电热板上加热蒸至冒白烟 $HClO_4$，如溶液成棕色，再补加 5 mL HNO_3，至溶液呈无色或黄色。取下，趁热加入 5 mL HCl，水洗表面皿，低温加热溶解盐类，取下，冷却，定容至 25 mL，用原子荧光光度计测定 As。

1.2.5 铁锰氧化物结合态

向 1.2.4 残渣中加入 100 mL 水洗沉淀后，于离心机上离心 10 min，弃去水相，重复水洗一次，准确加入 50 mL $NH_2OH\cdot HCl$(0.25mol/L)-HCl(0.25 mol/L)溶液，摇匀，置于已放入水的超声波中，于频率为 40 kHz 超声 1.5 h(期间每隔 5 min 超声 5 min)。取出，在离心机上于 4 000 r/min 离心 20 min，将清液用孔径为 2 μm 滤膜过滤于 50 mL

比色管内。分取 20 mL 清液于 25 mL 比色管中,加 5 mL HCl,摇匀,用原子荧光光度计测定 As。

1.2.6　强有机质结合态

用水将 1.2.5 残渣转移到 50 mL 离心管中,在离心机上离心 10 min,弃去水相,重复水洗一次,留下残渣。向残渣里准确加入 3 mL HNO_3(0.02 mol/L)、5 mL H_2O_2(pH=2),摇匀。在(83±3) ℃的恒温水浴锅中保温 1.5 h(期间每隔 10 min,搅动一次)。取下,补加 3 mL H_2O_2 继续保温 70 min。取出冷却至室温,加入 2.5 mL NH_4AC(3.2 mol/L)-HNO_3(3.2 mol/L)溶液,并用水稀释到 25 mL,搅匀,于室温静置 10 h 后,在离心机上离心 20 min,将清液倒入 50 mL 比色管中,定容到刻度。

分取 25 mL 清液于 50 mL 烧杯内,加入 10 mL HNO_3,2 mL $HClO_4$,盖上表皿,于电热板上加热蒸至冒白烟 $HClO_4$,取下,趁热加入 5 mL HCl(1+1),水洗表面皿,低温加热溶解盐类,取下,冷却,定容至 25 mL,分取 10 mL 用原子荧光光度计测定 As。

1.2.7　残渣态

向 1.2.6 残渣中加入 40 mL 水洗沉淀,在离心机上离心 10 min,弃去水相,重复一次,留下残渣。将残渣风干,称量、磨细,算出校正系数 d,称取 0.25 g 风干残渣于 25 mL 比色管中,加入 10 mL 王水(1+1),于开水中煮 2 h,放凉,加入 2 滴 $KMnO_4$(50 g/L)溶液,还原 20 min,定容至 25 mL。分取上层清液5 mL,分别加入 2.5 mL 铁盐(1 g/L)溶液和 2.5 mL 硫脲(50 g/L)与抗坏血酸的混合液,摇匀,静置 2 h 左右,用原子荧光光度计测定 As。

提取过程中,固相尽量不要转移、避免损失和污染,处理过程尽量少一些环节。为了防止串相,在提取下一态前要用蒸馏水洗出上一态残渣。腐殖酸结合态残渣需用蒸馏水清洗两次以上,否则会对铁锰氧化态的测定结果产生影响,造成结果严重偏高。

2　结果与讨论

2.1　提取方法和提取时间的优化选择

提取时间的长短决定土壤样品是否提取完全,时间短提取不完全,时间长虽提取完全但工作效率低。在保证土壤样品提取完全,测定结果满足实验质量控制要求的情况下,选择最短的时间。本方法对每一个形态分别进行实验,找到超声提取法的最佳提取时间。各形态确定的超声法以及常规振荡法的提取时间见表 1。由表 1 可见,前六步超声法耗时 8 h,振荡法耗时 17.6 h,振荡法时间明显多于超声法,实验效率远低于超声法,因此本方法选择用超声法对样品进行提取。

表 1　提取时间的比较

Table 1　Comparison of analytical results of extraction time

形态 Species	超声法/min Ultrasonic extraction	振荡法/h Vibration
水溶态 Water-soluble species	40	2
离子交换态 Ion-exchange species	40	2
碳酸盐结合态 Carbonate species	90	5
腐殖酸结合态 Humic acid species	60	3
铁锰氧化态 Fe-Mn oxide species	90	6
强有机质结合态 Strong organic matter species	160	2.6
残渣态 Residual species		

2.2　提取溶液处理方法的选择

方法对国家标准物质 GSF-2 中 As 元素各形态提取溶液进行直接上机测定和消化后上机测定的比较,测定结果见表 2。由表 2 可见,除水溶态和铁锰氧化物结合态可以直接上机进行测定外,其它各态测定结果与标准值误差较大,均需消化再上机测定。

表 2　提取溶液处理方法的比较

Table 2　Comparison of analytical results of treatment method of extract solution　/($\mu g \cdot g^{-1}$)

形态 Species	测定结果 Detection results		标准值 Certified value
	直接上机 Direct detect	消化后上机 Digested detect	
水溶态 Water-soluble species	0.245	0.250	0.26
离子交换态 Ion-exchange species	0.15	0.220	0.21
碳酸盐结合态 Carbonatespecies	0.32	0.470	0.47
腐殖酸结合态 Humic acid species	1.11	1.40	1.40
铁锰氧化态 Fe-Mn oxide species	1.23	1.20	1.20
强有机质结合态 Strong organicmatter species	0.029	0.046	0.047
残渣态 Residualspecies	-	5.10	5.00

2.3 方法的检出限

按方法处理 12 份空白溶液，分别测定各形态中的 As 元素，按 3 倍标准偏差算得方法检出限，结果见表 3。由表 3 可见，As 各形态的方法检出限与多目标地球化学调查土壤样品分析中 As 的检出限 1.0 μg/g 相比低很多，能满足生态地球化学土壤样品元素形态分析的要求。

表 3 方法检出限

Table 3 Detection limits of the method /(μg·g^{-1})

元素 Element	水溶态 Water-soluble species	离子交换态 Ion-exchange species	碳酸盐结合态 Carbonatespecies	腐殖酸结合态 Humic acid species	铁锰氧化态 Fe-Mn oxide species	强有机质结合态 Strong organicmatter species	残渣态 Residual species
As	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	1.00

2.4 方法的精密度与准确度实验

对国家标准物质 GSF-2 各形态中 As 元素在不同时间，不同批次测定 12 次，测定结果见表 4。由表 4 可见，As 元素各形态的相对标准偏差(RSD)小于 10%，准确度较好。

表 4 方法的精密度与准确度

Table 4 Precision and accuracy tests of the method (n=12) /(μg·g^{-1})

测量次数 Detect times	水溶态 Water-soluble species	离子交换态 Ion-exchange species	碳酸盐结合态 Carbonatespecies	腐殖酸结合态 Humic acid species	铁锰氧化态 Fe-Mn oxide species	强有机质结合态 Strong organicmatter species	残渣态 Residual species
1	0.24	0.22	0.45	1.45	1.24	0.044	5.3
2	0.25	0.23	0.45	1.42	1.19	0.044	4.8
3	0.23	0.23	0.48	1.35	1.25	0.045	5.0
4	0.27	0.20	0.47	1.44	1.15	0.049	5.2
5	0.24	0.22	0.44	1.36	1.12	0.049	5.4
6	0.25	0.23	0.46	1.44	1.22	0.047	4.7
7	0.24	0.21	0.44	1.34	1.17	0.044	4.8
8	0.25	0.22	0.45	1.35	1.22	0.046	4.9
9	0.23	0.21	0.49	1.47	1.21	0.050	5.3
10	0.26	0.20	0.49	1.45	1.16	0.046	5.2
11	0.25	0.21	0.48	1.38	1.21	0.045	5.4
12	0.28	0.20	0.48	1.37	1.20	0.047	5.1
平均值 Average	0.249	0.215	0.465	1.402	1.195	0.046	5.092
标准值 Certified value	0.26	0.21	0.47	1.40	1.20	0.047	5.0
标准偏差 Standard deviation	0.015	0.012	0.019	0.048	0.038	0.002	0.247
精密度/% Relative standard deviation	6.0	5.4	4.0	3.4	3.2	4.5	4.8

2.5 与全量的比对分析

分别对 5 个实际样品 As 元素的 7 个形态以及全量进行分析，将 7 个形态的含量进行加和，所得结果和全量进行对比，测定结果见表 5。由表 5 可见，砷主要以 7 种形态中的腐殖酸结合态、铁锰氧化态、残渣态存在。实际样品的回收率/% $=\frac{\omega_{加总}}{\omega_{全量}}\times 100\%$ 均在 80%～120%之间，满足生态地球化学土壤样品元素形态分析的要求。对残渣态中 As 元素的测定，采用与全量一致的溶样和测定方法会得到更加理想测定结果。

3 结论

对 Tessier 修正顺序提取的方法(即七步法)测定砷进行了研究，方法的检出限、精密度和准确度能满足生态地球化学土壤样品 As 元素形态分析的要求，测定结果稳定性好，精密度高，回收完全，经济适用。

表 5　砷在各形态中的含量

Table 5　Analytical results of of As contents in each fraction　　/(μg·g^{-1})

样号 Sample No.	水溶态 Water-soluble species	离子交换态 Ion-exchange species	碳酸盐结合态 Carbonate-species	腐殖酸结合态 Humic acid species	铁锰氧化态 Fe-Mn oxide species	强有机结合态 Strong organicmatter species	残渣态 Residual species	加总 Sum	全量 Total	回收率/% Recovery
1	0.02	0.02	0.02	0.59	0.34	0.02	2.84	3.84	4.61	83
2	0.09	0.06	0.06	1.76	0.75	0.09	5.96	8.78	9.54	92
3	0.16	0.12	0.15	1.74	1.15	0.11	6.83	10.26	11.98	86
4	0.10	0.09	0.06	1.95	1.43	0.13	6.26	10.01	10.98	91
5	0.07	0.07	0.06	2.38	0.94	0.12	5.65	9.28	10.89	85

参考文献

[1] 单孝全. 形态分析与生物可给予性[M]. 北京:北京科学出版社,2001:485-491.

[2] 乐淑葵,段永梅. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定土壤中的重金属元素[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2015,5(3):16-19.

[3] 邓天龙,苗梦霞,贾敏如. 中药材 GAP 基地土壤和中药材中重金属研究[M]. 成都:四川科技出版社,2005:7-8.

[4] 张静,刘晓端,江林. 土壤中不同形态砷的分析方法[J]. 岩矿测试(*Rock and Mineral Analysis*),2008,27(3):179-183.

[5] 白云飞. 土壤底泥中砷形态提取与水样中砷形态保存实验研究[D]. 北京:中国地质大学(北京),2007:10-23.

[6] 武铄,虞锐鹏,宋启军. 微波辅助提取-液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱法分析沉积物中砷的形态[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2012,2(1):22-26.

[7] 安子怡. 土壤与沉积物中重金属元素顺序提取方法的可靠性研究及其地球化学意义探讨[D]. 北京:中国地质科学院,2009.

[8] 何小青,陈翁翔,刘翔生,等. 在环境科学与生命科学研究中广泛应用的元素形态分析研究进展[J]. 分析测试学报(*Journal of Instrumental Analysis*),2004,23(2):116-120.

[9] 张豪,张松林,张威,等. 重金属形态分析方法及研究进展综述[J]. 甘肃农业(*Gansu Nongye*),2011,29(2):86-87.

[10] 冯卫卫,罗锡明,刘丹丹. 寨上金矿矿区河流沉积物中砷的形态分析[J]. 生态环境学报(*Ecology and Environmental Sciences*),2011,20(4):659-662.

[11] 刘文长,马玲,刘洪青,等. 生态地球化学土壤样品元素形态分析研究方法[J]. 岩矿测试(*Rock and Mineral Analysis*),2005,24(3):181-188.

[12] 王亚平,黄毅,王苏明,等. 土壤和沉积物中元素的化学形态及其顺序提取法[J]. 地质通报(*Geological Bulletin of China*),2005,24(8):728-734.

[13] 邓红梅,陈永亨,常向阳. 腐殖酸对铊污染土壤中铊形态和分布的影响[J]. 生态环境学报(*Ecology and Environmental Sciences*),2009,18(3):891-894.

[14] 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(*Journal of Southern Institute of Metallurgy*),2003,24(2):59-63.