

痕量砷的形态分析方法研究进展

朱志良, 秦 琴

同济大学污染控制与资源化国家重点实验室, 教育部长江水环境重点实验室, 上海 200092

摘 要 综述了近年来痕量 As 测定方法的研究进展, 从分光光度法、原子吸收光谱法、氢化物原子荧光光谱法、电感耦合等离子体法、X-射线荧光法、色谱分离技术与原子特征检测联用等 6 个方面介绍了目前有关痕量 As 分析方法的基本特点和应用实例, 比较了各种方法的优缺点和适用范围。文章指出, 痕量 As 的分析测定目前虽然已经取得很大进展, 当已有方法真正涉及形态分析的不多, 而且在实际分析应用中存在设备昂贵难以推广等缺点。今后的发展方向应该是, 进一步深入研究各种高效的痕量 As 分离技术, 实现对各种形态痕量 As 的直接、快速、高选择性的分离和分析, 同时, 各种现代分析技术的联用测定痕量 As 将是今后发展的重点方向之一。

关键词 痕量 As; 测定方法; 形态; 进展

中图分类号: O657.3 文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2008)05-1176-05

引 言

虽然微量 As 在生物体内有抑制氧化、促进同化的作用。然而摄入过多的 As 会导致人体严重中毒。不同形态 As 的不同毒性, 以 As 化合物的半致死量 LD₅₀ 计, 其毒性由大到小依次为 H₃As > As(III) > As(V) > 甲基 As 酸 MAA > 二甲基 As 酸 DMAA > 三甲基 As 氧 TMAO > As 胆碱 AsC > As 甜菜碱 AsB。而传统方法只测定样品中的总 As 量已不能给出有关毒性的确切信息, 因此, 有效地分离、测试各种形态的痕量 As, 已是人们关注的焦点。

早在 20 世纪 70 年代末期, 就有此方面的报道, 20 余年来, 研究者们在该领域做了大量工作, 20 世纪 90 年代初范华均^[1]、刘演兵^[2]等曾相继对 As 的形态分析方法作过评述。前者以分离富集方法为主线, 对 20 世纪 80~90 年代初 As 形态分离、分析进行了综述; 后者主要从分离和检测两方面, 评述了国外研究者将色谱及元素特征检测器应用于在此领域的研究进展。本文综述了近年来痕量 As 测定方法的最新研究进展。

1 分光光度法

1.1 银盐法和新银盐法

对于微量 As 的形态测定, 银盐法和新银盐法应用尤为

广泛, 为国家环保局推荐测定 As 的方法。银盐法采用 Zn 将 As 还原为砷化氢, 阴东霞^[3]等采用该法测定了氧化铋中的 As 含量, As 的线性范围 0.00~10.100 μg。实验还研究确定了盐酸酸度、反应时间、显色体系放置时间、吸收液体积的最佳选择。新银盐法则是采用 NaBH₄ 作还原剂, 通过硝酸银-聚乙烯醇-乙醇体系中生成棕色胶体银。赵红^[4]等采用新银盐法快速测定出化妆品中 As, 检出限为 0.33 × 10⁻¹⁶ g · g⁻¹。银盐法操作简单, 但氯仿挥发性强, 毒性大; 新银盐法虽然试剂毒性小, 但反应装置较复杂, 硼氢化钠制备要求高, 不易购置。吴旭红^[5]综合两者优点, 改进提出在硫酸介质中以 ZrKF₃SnCl₂ 为还原体系, 硝酸银-聚乙烯醇-乙醇混合液作吸收显色剂的新方法。该方法灵敏度高, 操作简单, 试剂毒性小, As 的质量浓度在 0~1 mg · L⁻¹ 范围内。

1.2 砷化氢-钼蓝光度法

As(V) 于硫酸介质中与一定浓度的钼酸铵反应生成 As 钼杂多酸, 用硫酸胂还原成 As 钼蓝, 最大的吸收峰位于 840 nm, 摩尔吸收系数为 2.6 × 10⁴。Dhara^[6]用该法测定地下水中 As 的含量, 发现方法检出限低于 WHO 规定的地下水阈值 10 μg · L⁻¹, 碘酸钾、维生素 C 和酒石酸氧锑为预处理剂可缩短时间, 提高灵敏度, 磷的存在对 As 的测定无干扰。该法受温度的影响很大^[7], 随温度升高钼蓝生成率降低。砷化氢-钼蓝光度法与银盐法比, 优点是降低了分析成本, 减少了毒性, 提高了分析稳定性。但是该方法易生成钼蓝, 有研究表明加入适量草酸溶液作掩蔽剂^[8], 通过控制溶液中钼酸铵

收稿日期: 2006-11-28, 修订日期: 2007-03-02

基金项目: 上海市委基础研究重点项目(05JC14059)和国家自然科学基金项目(50478103)资助

作者简介: 朱志良, 1964 年生, 同济大学环境科学与工程学院教授, e-mail: zzl@mail.tongji.edu.cn

的浓度, 有效地防止了钼酸铵的还原。近年来还出现了一些 较少。
测定痕量 As 的新显色方法, 见表 1, 但这些方法分析形态的

Table 1 Chromogenic reaction ways for determination of trace arsenic

显色反应	波长/ nm	测定	评价	文献
As 酸与钼酸铵生成的 As 钼杂多酸可与孔雀绿形成三元络合物	620	检出限 19.0 μg · L ⁻¹	避免使用有毒溶剂, 准确度精密度高	[9]
p-二甲酚酸能选择性二甲氨基苯甲醛(DMAB)	450	检出限 21.2 μg · L ⁻¹	操作简单快速(< 8 min), 灵敏度高	[10]
二硫代安替比林甲烷与 As 发生非常灵敏的显色反应	327	摩尔吸光系数 2.72 × 10 ⁴	是目前测定 As 灵敏度最高的, 磷及化合物无干扰	[11]
As 的氟化物与四唑盐发生非常灵敏的显色反应	480	检出限 0.1 μg · L ⁻¹	灵敏度很高	[12]

1.3 动力学光度法

动力学光度法基于某些化学反应速度与催化剂的浓度有定量关系。根据催化剂的作用可分为催化动力学光度法和抑制动力学光度法。彭欣等根据^[13] As(III) 在醋酸介质中能催化高碘酸钾氧化靛红 la 褪色的指示反应, 建立的测定痕量 As(III) 的方法, 线性范围为 0.0~40 μg · L⁻¹, 检出限为 1.92 × 10⁻⁸ g · L⁻¹。彭欣还发现 As(V) 在硫酸介质中也能灵敏催化过氧化氢和高碘酸钾氧化二甲苯蓝 FF 褪色^[14]。抑制动力学光度法不要过高温度, 易于控制, 简单易行, 且灵敏度高。As(V) 在硫酸介质中能抑制 Cr(VI) 催化高碘酸钾氧化间磺氨基偶氮氯磷褪色的指示反应, 彭欣^[15]研究了抑制褪色反应的最佳动力学参数, 该方法检测限为 4.0 ×

10⁻⁷ g · L⁻¹, 测定范围为 0.0~16 μg · L⁻¹。Afkhani^[16] 等发现 As(III) 能抑制溴化物和盐酸的氧化还原反应, 其反应产物可以使甲基橙褪色。检测水中的痕量 As(III) 不受 As(V) 干扰, 检出限为 3.4 μg · L⁻¹。

1.4 荧光猝灭法

荧光猝灭是指荧光物质与溶剂分子或其它溶质分子相互作用导致荧光强度降低的现象。荧光猝灭机理包括生成化合物的猝灭、能量转移猝灭等。在痕量 As 分析检测上, 荧光猝灭法有着灵敏度更高, 简便快速、不受大量共存离子的干扰等优点, 不少学者已经对荧光猝灭法测定痕量 As 进行了研究, 结果见表 2。

Table 2 Some fluorescence quenching methods for determination of trace arsenic

介质	机理	检出限/(μg · L ⁻¹)	评价	文献
盐酸	碘酸钾氧化吡咯红 Y 的体系中, As(III) 存在可使吡咯红 Y 的荧光强度减弱	14.1	准确、快速、操作简单, As(V) 不会产生干扰	[17]
中性缓冲	介质 I ₂ 与 2',7'-二氯荧光素反应体系中, As(III) 与 I ₂ 反应使体系荧光增强	1.0	灵敏度高, 选择性好	[18]
H ₂ SO ₄ 溶液	六聚偏磷酸钠和高锰酸钾体系中, 痕量 As(III) 的加入可使体系化学荧光变化	0.3	灵敏度很高, 但是受 S ²⁻ , I ⁻ , Fe ²⁺ 干扰	[19]
聚乙烯醇	溶液 As 钼杂多酸能与碱性染料罗丹明 6G 生成离子缔合物而使罗丹明 6G 荧光猝灭	21.2	操作简单快速(< 8 min), 灵敏度高	[20]
H ₂ SO ₄ 溶液	十二烷基苯磺酸钠存在下, 吡啶橙与罗丹明 B 作用导致罗丹明 B 的荧光增强, 在酸性条件下, As 钼杂多酸可以使罗丹明 B 的荧光猝灭	2.56	灵敏度高, 简单快速	[21]

2 原子吸收光谱法(AAS)

2.1 石墨炉原子吸收光谱法(SS GFAAS)

石墨炉技术是利用高温石墨管使样品完全蒸发, 充分原子化, 再测定其吸收值, 此方法绝对灵敏度高, 可测定 pg 级的含 As 量。不少学者对石墨炉法进行了改进, 拓宽了石墨炉法在 As 监测上的运用, 采用石墨原子吸收法测定血液、血清、头发和海藻中 As 的含量, 检出限可达到 1.1 ng · mL⁻¹。Brainina^[22] 等采用 Au(III) 改进石墨电极将检出限提高到 0.1 μg · L⁻¹。陈世忠^[23] 采用悬浮体制样, 煤中微量 As 可直接测定, 且耗样量少, 不需要化学预处理, 检出限为 0.054 μg · g⁻¹。郭兴家^[24] 采用等温平台技术降低基体干扰, 选用 Ni 基体, 同时也起基体改进剂的作用。石墨炉法存在严重的基体干扰, 且易发生样品挥发损失, 需要加入适当基体

改进剂以提高 As 的灰化温度, 消除基体干扰。王志华^[25] 等选用氯化钡作基体改进剂, 且考察了基体改进剂用量、灰化温度、原子化温度以及干扰元素对测定的影响, 结果满意, 在最佳条件下, 检测限为 3.75 ng · mL⁻¹。吴健玲^[26] 等研究发现硝酸镍-硝酸镧比硝酸镍基体改进剂更为灵敏。

2.2 氢化物原子吸收光谱法

氢化物技术可将待测元素以其挥发性氢化物与样品基体相分离, 进入原子化器的组分减少, 可能性物质的干扰和对光散射和分子吸收产生的光谱干扰也相对减少。自 Holak 首次将氢化物发生法用于原子吸收测定 As 以来, 该方法已成为最常见的检测方法。许多研究发现, 氢化物原子吸收光谱法受酸介质的种类、浓度^[27] 和还原剂浓度^[28] 等的影响。Krzysztof^[29] 等则研究了氢化物原子吸收光谱法样品预处理的选择, 结果发现: 干法和湿法都适宜于底泥的处理, 干法加入 Mg(NO₃)₂ 能提高消解效率。

氢化物原子吸收光谱法分析速度慢、样品耗量大、操作繁琐,近年在其基础上发展了流动注射氢化物原子吸收光谱法(FI-HG-AAS),该法操作简便快速、灵敏度及自动化程度高。Aristidis^[30]等实现了注射HG-AAS的在线检测,水样不采用预处理,通过控制进入气体液体综合反应器HCl和NaBH₄的量来实现As(III)或总As生成氢化物As,检出限As(III)为0.1 μg·L⁻¹,总As为0.06 μg·L⁻¹。

3 氢化物原子荧光光谱法(HG-AFS)

氢化物原子荧光光谱法集中了氢化物发生技术和结构简单的无色散原子荧光光谱仪的优点,是测定各类样品中痕量和超痕量无机元素的最好分析方法。索有瑞^[31]等采用氢化物发生无色散原子荧光光谱法测定青藏高原药用动物角中微量元素As和Hg,仪器的最佳工作条件下As的检出限为1.5 ng·mL⁻¹。邢晓梅^[32]等探讨了HCl酸度,还原剂的浓度对测定的影响。刘汉东^[33]等采用该法测定土壤中有效态As(III)和As(V),在0.1 mol·L⁻¹柠檬酸介质中选择性测定As(III),用L-半胱氨酸流动注射在线还原As(V)后测定总As,检出限分别为0.11和0.07 ng·mL⁻¹。Leal研究的多注射流系统(MSFIA)^[34]测定As(III)和总As的检出限为0.05 μg·L⁻¹。Zhang^[35]等实现了电化学氢化物发生器原子荧光测定烟草中As(III),检出限为0.10 μg·L⁻¹。实验还发现钨灯位最佳的阴极材料,具有抗干扰,防腐蚀和较长的工作时间的优点。

4 电感耦合等离子体法

电感耦合等离子体发射法始于20世纪60年代,成熟于20世纪80年代,特别是与氢化物发生技术的结合,已成为测定As的分析技术之一。吕杰^[36]研究了ICP-AES法同时测定饮用水中多种金属元素的方法,实验采用超声波雾化器使样品雾化,ICP-AES的灵敏度提高了10倍以上,实验还优化了ICP工作参数,进行了元素分析线和背景扣除方式的选择及共存离子干扰试验。Vassileva^[37]等则在采用电感耦合等离子体原子发射超感雾化法(ICP-AES-USN)检测植物As的含量的试验中,优化了USN的溶解剂,达到了较好的试验结果。Pierre^[38]建立了KI和维生素C还原,氢化物发生电感耦合等离子体原子发射光谱法测定植物样品中As的方法。该方法不受高浓度离子K, Ca, Mg和P的干扰,检出限为0.1 μg·L⁻¹。

电感耦合等离子体质谱法近几年来迅速发展,因具有极高灵敏度,检出限可达亚ng·mL⁻¹,广泛应用于各种物质中金属元素的测定。Kazi^[39]等对比了CE-UV, HG-AAS, LG-ICP-MS检测地下水中As的含量,结果发现LG-ICP-MS灵敏度最高,在最佳条件下,As(V)和As(III)检出限为0.2 μg·L⁻¹,DMA和MMA的检出限为0.1 μg·L⁻¹。陈树榆^[40]等在优化的实验条件下,采用HG-ICP-MS对As测定,获得了0.022 ng·mL⁻¹的检出限。但是,氢化物发生法也存在一些干扰问题,如过渡金属元素以及能形成氢化物的元素

之间的干扰。

5 X射线荧光法(XRF)

X射线荧光法具有试样制备简单,分析速度快,重现性好,成本较低和非破坏性测定的优点,已经成为区域化探样品的多元素分析的有效方法之一。张勤^[41]等采用粉末样压片制样,用PW2440X射线荧光光谱法测定,使用经验系数法和康普顿散射线作内标校正基体效应,分析结果与标样值吻合,RSD(n=12)<6.0%。Sbarato^[42]等使用能量散射X射线荧光法对阿根廷地下水的50个样品进行了分析。样品是在3 kW X射线管中被激活,用45°反射几何学角度来测量。样品的检出限0.05 mg·L⁻¹。Mehmet^[43]等研究了全反射X射线荧光法在纺织业上的应用,结果表明:该方法简单快捷灵敏,可以同时测定纺织样品中的七种痕量金属元素。赖万昌^[44]研制新型高灵敏度便携式X射线荧光分析仪,该仪器对Cu, Zn和As等元素的分析检出限为10 μg·g⁻¹,使X射线荧光可以用于野外现场的天然岩石、土壤和水系沉积物的多元素含量的定量测定。

6 色谱分离技术与原子特征检测器的联用

6.1 气相色谱法

以GC法测DMA, MMA, As(III),一般以I取代或含S有机试剂衍生,但多见用于水、血、尿等组成较稳定、前处理较简单的物质。秦燕^[45]等建立了毛细管气相色谱法测定血浆、尿及指甲中As的方法。样品中As(III)在酸性条件下与二巯基丙醇(BAL)反应,经甲苯萃取,在气相色谱上直接进样,As的线性范围为0.02~10.00 μg·mL⁻¹,最低检测限为0.0035 μg·mL⁻¹。周黎明^[46]用气相色谱-微波等离子体原子发射光谱检测器(GC-MIP-AES)测定水中微量无机As,在酸性条件下,As(III)与2,3-二巯基丙醇(BAL)反应生成挥发性的环状二硫肿衍生物,被甲苯萃取,检出限为15 μg·L⁻¹(以As计)。闻瑞梅^[47]报道了样品不需预处理,气相色谱仪能直接测定半导体产生的固液气相废物样品中As, P和S及其化合物的含量,As检测限为0.01 mg·L⁻¹。

6.2 液相色谱法

液相色谱用于As的形态分析较气相色谱有许多优势:样品简单前处理后直接进样,节约分析时间,减少在衍生过程中带来的玷污及各种形态的重排反应和它们之间相互转化。特别是近年来高效液相色谱(HPLC)与各种检测器的联用。Niedzielski^[48]将HPLC与HG-AAS联用测定样品中的As(III), As(V), 硒(IV) 硒(VI), 结果发现:离子交换色谱能很好分离As和Se, 220 s内可同时分析需要测定的元素,检出限为As(III) 12.0 ng·mL⁻¹, As(V) 2.4 ng·mL⁻¹。He^[49]等也应用HPLC-HG-AFS检测了被As矿污染了的土壤上生长的植物中不同形态的As的含量,文章讨论了分离不同形态As(无机As, MMA和DMA)的最优化的试验方法。马明生^[50]等建立了短柱液相色谱和氢化物发生原子荧光法联用快速(3 min)分析尿样中As(III)、As(V)、甲胍酸、

二甲砷酸, 检出限为 $0.4 \sim 0.8 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。Larsen^[51] 等利用阴离子和阳离子交换色谱分离结合 HPLC-ICP-MS 测定尿液中不同形态的 As, 尿液样品在硅胶 C18 柱上纯化后, 在进入离子交换系统分离, 分别测定了 As 的八种化合物[As(III), As(V), MMA, DMA, AsC, AsB, TMA 和四甲基 As 氧化物]的含量, 灵敏度高, 结果准确、快速。Shi^[52] 等将 HPLC (阴离子和阳离子型) 和中子活化法结合, 方法检测出水样中 As 的五种化合物[As(III), As(V), MMA, DMA, AsB], 检出限为 $0.02 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 同样也检出 OBAs 和总 As, 其检出限分别为 0.005 和 $0.125 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

的重视以来, 在过去的几十年中, 从半定量的 As 斑法到灵敏度高的 ICP-MS, 其痕量测定方法已取得了巨大的进展。但是这些方法多是价态分析, 真正涉及形态分析的不多, 除 As(III), As(V), MMA, DMA 等外, 少见分析 As 的具体存在形式。并且痕量 As 的形态分析测定方法仍然存在设备价格昂贵、一般实验室不具备的缺点。这就决定了今后的发展趋势是进一步研究能实现各种 As 形态的高效分离技术和研究直接快速、高灵敏、高选择性测定各种形态痕量 As 的分析方法。因此, 各种分析技术联用测定不同形态的痕量 As 将是今后发展的主方向。

7 结 语

自从 As 环境污染导致大量的 As 中毒的事件引起人们

参 考 文 献

- [1] FAN Huar jun, ZHANG Wei, SHI Weir qi(范华均, 张 薇, 施文起). Environmental Science and Technology(环境科学技术), 1993, 4: 20.
- [2] LIU Yar bing, HAN Heng bing(刘演兵, 韩恒兵). Progress in Environmental Science(环境科学进展), 1994, 2(4): 1.
- [3] YIN Dong xia, WANG Haor ying(阴东霞, 王皓莹). Mineral Metallurgy(矿冶), 2005, 14(3): 87.
- [4] ZHAO Hong, YU Lihua, LIU Xin, et al(赵 红, 于丽华, 刘 欣, 等). Studies of Trace Element and Health(微量元素与健康研究), 2001, 18(4): 63.
- [5] WU Xir hong(吴旭红). Chinese Journal of Hydrometallurgy(湿法冶金), 2001, 20(2): 100.
- [6] Dhara R K, Zheng Y, Rubenstone J, et al. Analytica Chimica Acta, 2004, 526: 203.
- [7] Veronique L, Veronique D, Bernard S, et al. Talanta, 2003, 61: 267.
- [8] PENG Cui hong, XI Chang sheng, ZENG Maor hua(彭翠红, 奚长生, 曾懋华). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2004, 21(4): 684.
- [9] ZHOU Huar zhi, SONG Shu qi(周化之, 宋淑启). Literature Information of Preventive Medicine(预防医学文献信息), 1998, 4(2): 163.
- [10] Aaron R R, Joseph H A. Analytica Chimica Acta, 2005, 539: 181.
- [11] LI Zai jun, WANG Lir ping, PAN Jiaor mai(李在均, 王利平, 潘教麦). China Surfactant Detergent & Cosmetics(日用化学工业), 2000, 8: 48.
- [12] Moskin L N, Bulatov A V, Grigorev G L, et al. Journal of Analytical Chemistry, 2003, 58(9): 852.
- [13] PENG Xin, CHEN Guo-shu(彭 欣, 陈国树). Journal of Nanchang University, Science Edition(南昌大学学报·理科版), 2003, 27(4): 353.
- [14] PENG Xin, CHEN Guo-shu, LI Wei(彭 欣, 陈国树, 李 薇). Journal of Analytical Science(分析科学学报), 2003, 19(32): 221.
- [15] PENG Xin, CHEN Guo-shu(彭 欣, 陈国树). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2003, 31(1): 38.
- [16] Afkham I A, Madrakian T, Assl A A. Talanta, 2001, 55: 55.
- [17] CHENG Guo-shu, YANG Hong-sheng(陈国树, 杨红生). Chinese Journal of Environmental Chemistry(环境化学), 1997, 16(5): 478.
- [18] LI Xue qiang, GONG Bor lin(李学强, 龚波林). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(3): 420.
- [19] Sakchai S, Terence J C, Spas D K. Analytica Chimica Acta, 2005, 554: 25.
- [20] GAO Jiar you, ZHAO Lan(高甲友, 赵 岚). Metallurgical Analysis(冶金分析), 1996, 16(3): 45.
- [21] LIU Baor sheng, GAO Jing, LIU Zhir chao, et al(刘保生, 高 静, 刘智超, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 306.
- [22] Brainina K Z, Stozhko N Y, Shalygina Z V. Journal of Analytical Chemistry, 2002, 57(10): 945.
- [23] CHEN Shir zhong(陈世忠). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(10): 1267.
- [24] GUO Xing-jia, JING Kui, JING Run, et al(郭兴家, 景 逵, 景 润, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(6): 1040.
- [25] WANG Zhi hua, WANG Shu jun, HUANG Yu li(王志华, 王书俊, 黄毓礼). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(6): 854.
- [26] WU Jiar ling, GONG Qi, WU Xiarr guo, et al(吴建玲, 龚 琦, 伍先国, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(1): 139.
- [27] Behari J R, Prakash R. Chemosphere, 2006, 63: 17.

- [28] CHEN Yi wen, YUAN Hu rjuan, KE Ying-jun(陈忆文, 袁惠娟, 柯英俊). *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis(理化检验·化学分册)*, 2004, 40(11): 678.
- [29] Krzysztof L, Danuta W. *Microchim. Acta*, 2006, 154: 235.
- [30] Aristidis N A, George A Z, John A S. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 547: 237.
- [31] SUO Yourui, LI Tiarcai(索有瑞, 李天才). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2002, 22(5): 850.
- [32] XING Xiaomei, MEI Jianming(邢晓梅, 梅建鸣). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2003, 23(5): 995.
- [33] LIU Handong, SHI Jianbo, CHI Quan, et al(刘汉东, 史建波, 池泉). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2002, 22(5): 862.
- [34] Leal L O, Forteza R, Cerd V. *Talanta*, 2006, 69: 500.
- [35] Zhang Wangbing, Gan W tr er, Lin Xiang qin. *Talanta*, 2006, 68: 1316.
- [36] L Ü Jie(吕杰). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2003, 23(4): 779.
- [37] Vassileva E, Hoening M. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56: 223.
- [38] Pierre M, Thierry P. *Microchim. Acta*, 2006, 154: 229.
- [39] Kazi F A, Zulian Chen, Lester Smith, et al. *Talanta*, 2005, 68: 406.
- [40] CHEN Shuyi, ZHANG Zhifeng, YU Huaming(陈树榆, 张志锋, 余华明). *Analytical Laboratory(分析实验室)*, 2004, 23(5): 9.
- [41] ZHANG Qin, FAN Shouzhong, PAN Yanshan, et al(张勤, 樊守忠, 潘宴山, 等). *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis(理化检验·化学分册)*, 2005, 41(8): 547.
- [42] Sbarato V M, Sanchez H J. *Applied Radiation and Isotopes*, 2001, 54: 737.
- [43] Mehmet D, Mustafa S, Latif E, et al. *Microchim. Acta*, 2002, 138: 77.
- [44] LAI Wanchang, GE Liangquan, WU Yongpeng(赖万昌, 葛良全, 吴永鹏). *Nuclear Techniques(核技术)*, 2003, 26(11): 891.
- [45] QIN Yan(秦燕). *Journal of Shanghai Second Medical University(上海第二医科大学学报)*, 2003, 23(4): 325.
- [46] ZHOU Liming, QU Ganglian, GU Hui fen(周黎明, 曲刚莲, 顾惠芬). *Journal of Analytical Chemistry(分析科学学报)*, 1997, 13(2): 127.
- [47] WEN Ruimei, DENG Shouquan, ZHANG Yafeng(闻瑞梅, 邓守权, 张亚峰). *Chongqing Environmental Science(重庆环境科学)*, 2003, 25(12): 1.
- [48] Niedzielski P. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 551: 199.
- [49] He B, Fang Y J, Lang G B. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, 57: 1705.
- [50] MA Mingsheng, HU Bin, JIANG Zucheng(马明生, 胡斌, 江祖成). *Journal of Analytical Science(分析科学学报)*, 2000, 16: 55.
- [51] Larsen E H, Pritzl G. *Anal. Acta Spectrom.*, 1993, 8(4): 587.
- [52] Shi Yourqing, Acharya R, Chatt A. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2004, 262(1): 277.

Recent Development of Speciation Analysis for Trace Arsenic

ZHU Zhiliang, QIN Qin

State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Key Laboratory of Yangtze Aquatic Environment of Ministry of Education of China, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract The present paper summarizes recent development in the measurements of trace arsenic element, including six aspects such as spectrophotometry, atomic adsorption spectrometry, hydride generation atomic fluorescence spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, X-ray fluorescence spectrometry, united detection of chromatography atomic characteristic and so on. The basic characteristics and application fields of each method are introduced. The advantages and disadvantages of different methods are discussed. It is pointed out that great progress has been made for the measurements of trace arsenic element in the past decades, but studies on speciation analysis of trace arsenic are still limited. For various speciation of trace arsenic in nature, how to find and develop various efficient, selective separation and analysis technologies is one of the most important problems to be considered. More attention should be paid to the united application of different modern analysis technologies for trace arsenic.

Keywords Trace arsenic; Measurement; Arsenic state; Progress

(Received Nov. 28, 2006; accepted Mar. 2, 2007)