

中国北方沙尘暴易发地区大气颗粒物中 As 的形态分析

宋佳 邓跃全 董发勤 郑光亚 王敏 贺小春

(西南科技大学材料科学与工程学院 四川绵阳 621010)

摘要:以中国北方沙尘暴易发地区9个乡镇大气颗粒物为研究对象,采用 Tessier 法提取了 As 的5个形态,以 ICP-MS 为检测方法,对 As 形态分布进行了研究。总量来看,As 分布存在较大差异,其中石家庄市西郊最高,达到 18.2 $\mu\text{g/g}$, 西宁多巴镇次之,为 15.3 $\mu\text{g/g}$,其余几点较低,在 3.0~13.8 $\mu\text{g/g}$ 之间;各态平均来看,可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和残渣态含量分别是 0.31, 0.32, 0.37, 8.64 $\mu\text{g/g}$, 有机结合态含量未检出。As 形态和含量分布差异较大,与其所处地理位置和环境相关,各点含量随所在地区工业排放、农业生产和道路扬尘污染而增加。

关键词:大气颗粒物 As 形态分析 中国北方沙尘暴易发地区 Tessier 法

中图分类号:X513 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-8755(2016)03-0036-07

Morphological Analysis of As in the Atmospheric Particulate Matters from North China Sandstorm Prone Areas

SONG Jia, DENG Yue-quan, DONG Fa-qin, ZHENG Guang-ya,
WANG Min, HE Xiao-chun

(School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology,
Mianyang 621010, Sichuan, China)

Abstract: The dissolved state analysis of As was conducted by extracting the atmospheric particulate matters from North China sandstorm prone areas under various systems by Tessier method and by ICP-MS detecting method. As a result, the distribution of total As varies in different regions, among which the western suburbs of Shijiazhuang tops it with As amount of 18.2 $\mu\text{g/g}$, and that of Duoba town of Qinghai was 15.3 $\mu\text{g/g}$, the rest distribution are rather low, with the distribution between 3.0 $\mu\text{g/g}$ to 13.8 $\mu\text{g/g}$, which had a lot to do with the environment of each region; According to the average content level of As, these dissolved state content is as follows: exchangeable form of 0.31 $\mu\text{g/g}$, carbonates of 0.32 $\mu\text{g/g}$, Fe-Mn oxides of 0.37 $\mu\text{g/g}$ and residual of 8.64 $\mu\text{g/g}$, that of organic combination was very few, which was not checked out. As' distribution different in content and forms was related to its geographical location and environment, each point content of As increases with the industrial emissions, Pollution from agricultural production and road dust of different areas.

Key words: Atmospheric particulate matters; As; Speciation analysis; China northern sandstorm prone areas; Tessier method

由于乡镇城市化,大气环境污染日益严重,大气颗粒物吸附了大量的无机和有机污染物,吸入人体

后将产生严重的健康危害,因此分析大气颗粒物中
有毒物质成为了研究热点。大气降尘是大气中粒径

收稿日期:2015-09-15

基金项目:国家自然科学基金重点项目(41130746)。

作者简介:宋佳(1988—),女,硕士研究生,研究方向为分析化学。通信作者:邓跃全,教授,E-mail:dengyuequan@126.com

大于 10 μm 、因重力和雨水的冲刷作用在较短时间内沉降到地面的大气颗粒物^[1],能够代表所在地区的大气颗粒物的累积和平均状况。研究表明,大气颗粒物富集有毒重金属和非金属有毒物质^[2],由于其粒径小,可进入人体的下呼吸道,沉积到肺部,甚至穿过肺泡进入血液,对人体危害极大^[3]。

砷是一种有毒的非金属元素,由于砷的化合物大多具有毒性,所以被用于合成有毒药品,如老鼠药、除草剂、防腐剂和医药等^[4]。目前有关砷的测定主要是对土壤、水及食品中的砷测定,而鲜有对大气颗粒物中砷的测定^[5],而形态分析更是稀少。测定方式有超声提取^[6]、电感耦合等离子体发射光谱法^[7-9]、氢化物发生-原子吸收光谱法^[10-11]、毛细管电泳紫外检测法^[12]、氢化物发生-原子荧光光谱法^[13-14]、氢化物发生-电感耦合等离子体原子发射光谱法^[15]等。

对土壤、淤泥以及颗粒物样品中重金属形态分析提取方法主要有 Tessier 法、Forstner 法和 BCR 法等^[16]。Tessier 法、Forstner 法和 BCR 法都是多级连续提取法,即利用反应性不断增强的萃取剂对不同物理化学形态重金属的选择性和专一性,逐级提取颗粒物样品中不同有效性的重金属元素的方法,将复杂的问题简化,从而提高了评价质量^[17]。区别在于所用的试剂和具体操作条件不同,Tessier 法和 BCR 法与 Forstner 法比较,运用更广泛更成熟,适应性更强,而 BCR 法易再次吸附^[18],对实验结果影响较大,相较而言 Tessier 法划分详细,运用广泛,操作方法简单,实验结果也更可靠。本文采用 Tessier 法,将元素各态分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、残渣态 5 个形态。可交换态在中性下即可浸出,活性、毒性高,碳酸盐结合态和有机结合态分别在 $\text{pH} = 5.0$ 和 $\text{pH} = 2.0$ 条件下提取,与胃酸等环境类似,也有较强毒性活性,而残渣态毒性很小。各形态的测定对判断元素毒性有重要意义。

由于城市污染较严重,对城市的大气颗粒污染研究较多,而对乡镇大气颗粒物研究较少,本文选取 9 个处于城乡结合处的乡镇进行研究,对环境污染、防治和保护有一定的指示作用。本文选取了沿着沙尘暴的路线即中国北方河北、山西、内蒙、青海、甘肃、宁夏等 6 个省区的 9 个乡镇采样点^[19-20],采用

Tessier 法提取了 As 可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、残渣态 5 个形态,并采用 ICP-MS 法测定大气颗粒物中 As 各形态,并对其分布特征进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器

自动三重蒸馏水器(SZ-97A 型),台式离心机(80-2 型),恒温振荡器(SHA-C 型),100 mL 石英锥形瓶,聚四氟乙烯干锅,电子万用炉,超声波震荡器。

电感耦合等离子质谱仪(Agilent7700 ICP-MS),主要参数有:载气压力 285 kPa,等离子体气体 15.0 L/min,辅助气流量 1.01 L/min,冷却气流量 15 L/min,载气流速 1.00 L/min,雾化室温度 2.69 $^{\circ}\text{C}$,蠕动泵 0.20 r/min,功率 1.35 kW。用质谱调谐液对仪器条件进行优化,使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到测定要求。

1.2 试剂

1 mol/L MgCl_2 溶液,1 mol/L NaAc-HAc 缓冲溶液,0.04 mol/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液,0.02 mol/L HNO_3 溶液,30% 的 H_2O_2 ,3.2 mol/L NH_4Ac 溶液,盐酸,氢氟酸,高氯酸,所用试剂均为优级纯,溶液均用三重蒸馏水配置。

1.3 样品采集

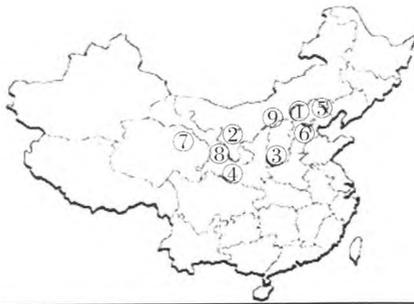
采样点分布:河北省 3 个采样点为承德双滦区双塔山镇、张家口桥东区、石家庄市西郊,山西运城盐湖区,内蒙托县城郊,青海西宁湟中县多巴镇,甘肃 2 个点为天水麦积镇、静宁县城郊,宁夏永宁县城郊,共 9 个采样点。采样点分图如图 1 所示。

采集方法:选取长期积尘、久未清扫未受到雨水淋刷的室内地方,如仓库、双层门窗底槽、久未住人的地面等为采样地方,采用毛刷清扫收集,过 200 目筛孔,小于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存备用。

1.4 实验方法

1.4.1 大气颗粒物 As 总量测定

准确称取每个采样点降尘样品 0.500 0 g,放置于聚四氟乙烯坩埚中,同时做一个空白样品,加入 10 mL HF 浸泡 2 h,置于电热板上低温溶解至小体积,加入 5 mL 浓 HCl,5 mL 浓 HNO_3 ,2 mL 浓 HClO_4 溶解样品,反复消解至样品成透明,再加热



- | | |
|---------------|--------------|
| ① 河北张家口桥东区 | ⑥ 河北石家庄市西郊 |
| ② 宁夏永宁县城郊 | ⑦ 青海西宁湟中县多巴镇 |
| ③ 山西运城盐湖区 | ⑧ 甘肃静宁县城郊 |
| ④ 甘肃天水麦积镇 | ⑨ 内蒙古托克托县城郊 |
| ⑤ 河北承德双滦区双塔山镇 | |

图1 采样点分布图

Fig. 1 Sample point distribution map

至白烟冒尽,用50%的王水溶解坩埚中的盐类,将溶液定容至50.00 mL容量瓶中,用ICP-MS方法测定。

1.4.2 形态分析实验

准确称取每个采样点降尘样品2.000 0 g,再做一个空白样,小心装入带盖100.00 mL石英锥形瓶中用Tessier法进行各形态分步提取操作。

可交换态提取:用16 mL 1 mol/L $MgCl_2$ (pH = 7.0)作提取液,室温下振荡提取1 h,4 000 r/min下离心后,收集上清液于50.00 mL容量瓶,用三重蒸馏水定容,然后用超声波振荡器震荡,干过滤,待测。

碳酸盐结合态提取:在上一态残渣中加入16 mL 1 mol/L $NaAc-HAc$ (pH = 5.0),室温下振荡8 h,4 000 r/min下离心后,收集上清液于50.00 mL容量瓶,用三重蒸馏水定容,然后用超声波振荡器震荡,干过滤,待测。

铁锰氧化物结合态提取:在上一态残渣中加入40 mL 0.04 mol/L $NH_2OH \cdot HCl$,在96 °C水浴中振荡4 h,以4 000 r/min下离心后收集上清液于50.00 mL容量瓶,用三重蒸馏水定容,然后用超声波振荡器震荡,干过滤,待测。

有机结合态提取:在上一态残渣中加0.02 mol/L HNO_3 溶液6 mL和30%的 H_2O_2 (用 HNO_3 调节pH = 2.0)10 mL(要一滴一滴的加入),85 °C偶尔振

荡2 h,然后加入5 mL H_2O_2 (30%, pH = 2.0), 85 °C间隙振荡3 h,取出冷却至室温后,加入3.2 mol/L NH_4Ac 10 mL,振荡0.5 h后用前述方法离心分离后收集上清液于50.00 mL容量瓶,用三重蒸馏水定容,然后用超声波振荡器震荡,干过滤,待测。

残渣态提取:将残渣放置于聚四氟乙烯坩埚中,同时做一个空白样品,加入10 mL HF浸泡2 h,置于电热板上低温溶解至小体积,加入5 mL浓HCl,5 mL浓 HNO_3 ,2 mL浓 $HClO_4$ 溶解样品,待白烟冒尽后用50%的王水溶解坩埚中的盐类,反复消解至样品成透明,将溶液收集至50.00 mL容量瓶中,用三重蒸馏水定容,然后用超声波振荡器震荡,干过滤,待测。

1.4.3 检测方法

实验所得各个形态样品均用ICP-MS方法测定。

2 结果与讨论

2.1 方法检验

选取内蒙古托县大气颗粒物样品进行了重现性和标准加入方法实验,结果如表1所示。

由表1可以看出该大气颗粒物样品可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态含量很低,其中有机结合态未检出,主要以残渣态存在,占总量的90%以上,总量为10.0 $\mu g/g$ 左右。

从方法重现性来看,由于该样品有机结合态含量未检出,因而RSD较大甚至无法测定,而可交换态、碳酸盐结合态、锰氧化物结合态、残渣态和总量含量较大,测定的RSD都小于10%,有较好的测定精度,测定精度决定于各形态的含量高低。

为了检验方法的准确性,实验同时用了标准加入法,由于有机结合态部分未检测出,所以未对其作标准加入实验,实验数据所得平均回收率91.85% ~ 97.80%,加入回收率较高,说明实验方法可靠。

从表2可以看出,各样品各形态含量之和获得的总量与测得的总量符合,说明本法测定可靠。

2.2 中国北方乡镇大气颗粒物中As的形态分析

对中国北方9个乡镇大气颗粒物As的形态进行了分析,结果如表2所示。

表1 Tessier法测定大气颗粒物的方法实验(单位:μg/g)
Table1 Determination experiment of atmospheric particles by Tessier method(μg/g)

| 项目 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 平均值 | RSD /% | 6 | 加标量 | 7 | 回收率 /% | 加标量 | 8 | 回收率 /% | 平均回收率 | RSD |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|------|
| I | 0.18 | 0.17 | 0.17 | 0.16 | 0.17 | 0.17 | 3.0 | 0.181 | 0.200 | 0.356 | 87.50 | 0.400 | 0.562 | 95.25 | 91.85 | 5.52 |
| II | 0.54 | 0.47 | 0.44 | 0.47 | 0.52 | 0.49 | 7.1 | 0.487 | 0.500 | 0.950 | 92.60 | 1.000 | 1.386 | 89.90 | 91.25 | 1.91 |
| III | 0.18 | 0.19 | 0.20 | 0.17 | 0.116 | 0.18 | 6.0 | 0.193 | 0.200 | 0.388 | 97.50 | 0.400 | 0.571 | 94.50 | 96.00 | 2.12 |
| IV | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| V | 9.19 | 10.06 | 10.11 | 10.33 | 9.61 | 9.86 | 4.1 | 10.21 | 10.000 | 19.76 | 95.50 | 20.000 | 39.78 | 100.10 | 97.80 | 3.25 |
| VI | 10.09 | 10.89 | 10.92 | 11.13 | 10.53 | 10.72 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

注: I:可交换态, II:碳酸盐结合态, III:铁锰氧化物结合态, IV:有机结合态, V:残渣态, VI:各态加和, 1-6:内蒙古托县大气颗粒物样品, 7-8:加入As标准的内蒙古托县大气颗粒物样品。

表2 中国北方乡镇大气颗粒物中As的形态分析(单位:μg/g)
Table2 Morphological analysis of As in atmospheric particles in Northern China towns(μg/g)

| 项目 | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ | ⑥ | ⑦ | ⑧ | ⑨ | 平均值 |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| I | 0.9 | 0.2 | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.31 |
| (I) | 7.9 | 2.7 | 7.7 | 3.2 | 16.7 | 1.8 | 1.4 | 1.7 | 1.7 | 3.59 |
| II | 0.6 | 0.3 | 0.2 | 0.7 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.4 | 0.32 |
| (II) | 5.3 | 4.0 | 5.1 | 7.5 | 8.3 | 1.2 | 1.4 | 1.7 | 3.4 | 3.7 |
| III | 0.5 | - | 0.3 | 0.5 | - | 1.0 | 0.6 | 0.2 | 0.2 | 0.37 |
| (III) | 4.4 | - | 7.7 | 5.4 | - | 6.1 | 4.1 | 1.7 | 1.7 | 4.28 |
| IV | - | - | - | 0.2 | - | 0.4 | - | 0.1 | - | 0.08 |
| (IV) | - | - | nd | 2.1 | - | 2.5 | - | 0.8 | - | 0.93 |
| V | 9.4 | 7.0 | 3.1 | 7.6 | 0.9 | 14.4 | 13.5 | 11.1 | 10.8 | 8.64 |
| (V) | 82.5 | 93.3 | 79.5 | 81.7 | 75 | 88.3 | 93.1 | 94 | 93.1 | 88.9 |
| VI | 11.4 | 7.5 | 3.9 | 9.3 | 1.2 | 16.3 | 14.5 | 11.8 | 11.6 | 9.72 |
| VII | 13.2 | 8.6 | 4.4 | 11.6 | 3.0 | 18.2 | 15.3 | 12.7 | 13.8 | 11.2 |

注: I:可交换态, II:碳酸盐结合态, III:铁锰氧化物结合态, IV:有机结合态, V:残渣态, VI:各态加和, VII:实测总量, (I),(II),(III),(IV),(V)表示各形态的质量分数。

由表2可知,各形态分布随样品点不同而有很大差异。有机结合态含量极少,6个点未检出;平均来看,可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和残渣态含量分别是0.31,0.32,0.37,8.64 μg/g,主要是残渣态,其余形态次之;总量分布也有较大差异,其中石家庄市西郊最高,达到18.2 μg/g,西宁多巴镇及甘肃静宁县城郊次之,分别为15.3,13.8 μg/g,其余几点较低,在3.0~13.2 μg/g之间,这与各点所在地区有很大关系,主要是工业排放和农业生产。

2.2.1 大气颗粒物可交换态状况分析

中国北方乡镇大气颗粒物可交换态状况如图2所示。从图2(a)可知,张家口桥东区含量最高,达到0.9 μg/g,其他各点含量都比较低,0.2~0.3 μg/g。从图2(b)可知,承德双滦区双塔山镇质量分数最

高,达到16.7%,张家口桥东区、运城盐湖区含量次之,分别达到7.9%,7.7%,其他各点的质量分数都低于3.2%。可交换态是指吸附在黏土、腐殖质及其它成分上的金属,特别是可溶性盐类,对环境变化敏感,在中性条件下可释放出来,毒性活性最强,可以看出,紧邻大中城市和工业区的采样点污染物中As的可交换态含量较高,反之则低。

2.2.2 大气颗粒物碳酸盐结合态状况

中国北方乡镇大气颗粒物碳酸盐结合态状况如图3所示。从图3(a)可以看出,甘肃天水麦积镇的碳酸盐结合态含量最高,达到0.7 μg/g,张家口桥东区含量其次,达到0.6 μg/g,其他采样点的含量很低,0.1~0.4 μg/g。由图3(b)可知,承德双滦区双塔山镇的碳酸盐结合态质量分数最高,达到8.3%,

甘肃天水麦积镇、张家口桥东区、运城盐湖区的含量次之,分别达到7.5%,5.3%,5.1%。其他采样点含量很少,低于4.0%。碳酸盐结合态对pH最敏感,在酸性条件下容易释放。

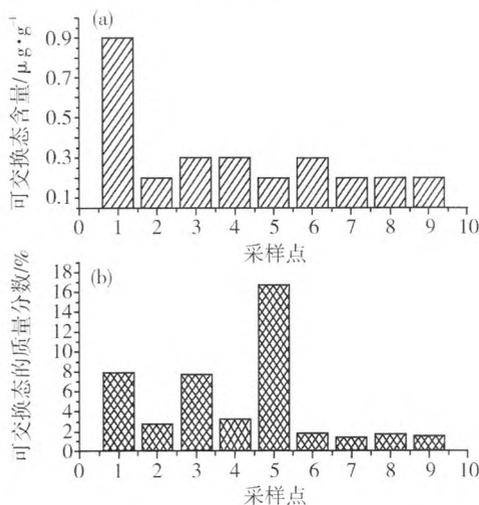


图2 大气颗粒物可交换态状况
Fig. 2 Condition of exchangeable As

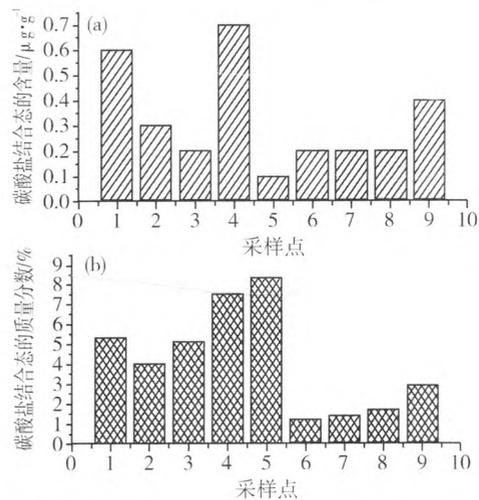


图3 大气颗粒物碳酸盐结合态状况
Fig. 3 Condition of carbonates As

2.2.3 大气颗粒物铁锰氧化物结合态状况

中国北方乡镇大气颗粒物铁锰氧化物结合态状况如图4所示。宁夏永宁县城郊和承德双滦区双塔山镇两个采样点的铁锰氧化物结合态的含量未检出,从图4(a)可以看出,石家庄市西郊含量最高,达1.0 μg/g,张家口桥东区、甘肃天水麦积镇、西宁多巴镇次之,分别为0.5,0.5,0.6 μg/g,其他采样点含量都低于0.3 μg/g。从图4(b)可以看出,运城盐湖区的含量最高,达到7.7%,张家口桥东区、甘肃天水麦积镇、

石家庄市西郊、西宁多巴镇次之,分别为4.4%,5.4%,6.1%,4.1%,其他各点含量都低于2.0%。

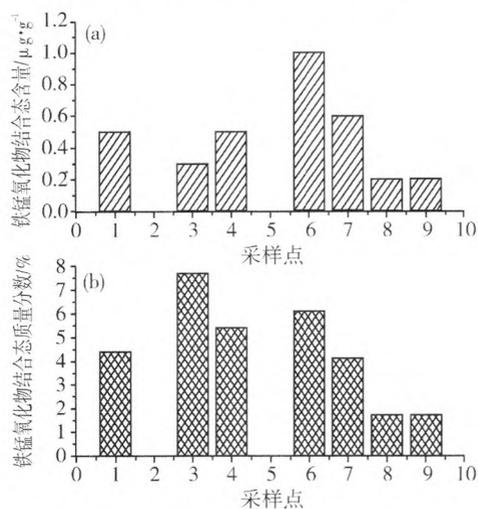


图4 大气颗粒物铁锰氧化物结合态状况
Fig. 4 Condition of Fe - Mn Oxides As

2.2.4 大气颗粒物有机结合态状况

中国北方乡镇大气颗粒物有机结合态状况如图5所示。宁夏永宁县城郊、运城盐湖区、承德双滦区双塔山镇、西宁多巴镇4个采样点未检出,内蒙古托县城郊的含量很低,在图上显示不出。由图5(a)可知,石家庄市西郊的有机结合态含量最高,达到0.4 μg/g,其他采样点的有机结合态含量都低于0.2 μg/g;由图5(b)可知,石家庄市西郊的有机结合态的质量分数最高,达到2.5%,甘肃天水麦积镇次之,达到2.1%,其他采样点含量低于0.8%。

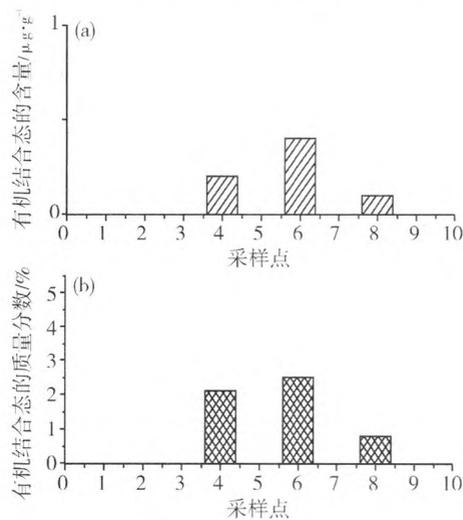


图5 大气颗粒物有机结合态状况
Fig. 5 Condition of organic combination As

2.2.5 大气颗粒物残渣态状况

残渣态金属离子一般存在于硅酸盐、黏土、原生、次生矿物的晶格中,性质稳定,固定于降尘中,不易迁移释放,因而残渣态含量越高,则毒性越低,反之则毒性高,而其余各态含量越高,毒性则越大。中国北方乡镇大气颗粒物残渣态状况如图6所示,由图6(a)可知,石家庄市西郊残渣态最高,达到14.4 $\mu\text{g/g}$,承德双滦区双塔山镇的含量最低,为0.9 $\mu\text{g/g}$ 。由图6(b)可知,各点残渣态的质量分数均大于75%。

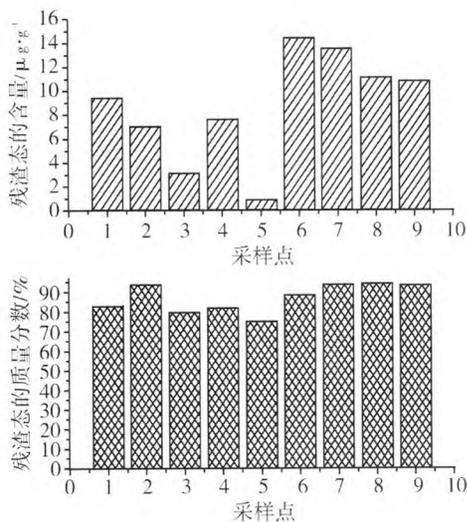


图6 大气颗粒物残渣态状况

Fig. 6 Condition of residual

3 结论

本文采用 Tessier 法测定中国北方乡镇大气颗粒物中 As 的形态,各样品各形态含量之和与测得的总量符合。结果表明:(1) As 总量分布有较大差异,其中石家庄市西郊最高,达到 18.2 $\mu\text{g/g}$,西宁多巴镇及甘肃静宁县城郊次之,分别为 15.3, 13.8 $\mu\text{g/g}$,其余几点较低,在 3.0 ~ 13.2 $\mu\text{g/g}$ 之间,这与各点所在地区有很大关系;平均来看,可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和残渣态含量分别是 0.31, 0.32, 0.37, 8.64 $\mu\text{g/g}$,主要是残渣态,有机结合态含量都很少,有 6 个点未检出。(2) As 各形态分布有较大差异,张家口桥东区可交换态最高,达到 0.9 $\mu\text{g/g}$,甘肃天水麦积镇的碳酸盐结合态含量最高,达到 0.7 $\mu\text{g/g}$,石家庄市西郊铁锰氧化态含量最高,达 1.0 $\mu\text{g/g}$,石家庄市西郊的有机结合态含量最高,达到 0.4 $\mu\text{g/g}$,其他采样点都很低,有 6

个采样点未检出,石家庄市西郊的残渣态含量最高,达到 14.4 $\mu\text{g/g}$ 。(3) 根据不同地点的大气颗粒物 As 各形态含量的大小,可以得出 As 含量分布和形态分布存在较大差异与其所处环境和地理位置相关。河北石家庄市西郊处于交通要道,邻近大城市,工业污染和汽车尾气污染较大,As 总量最大且各形态 As 含量都较高;青海多巴镇紧邻青海冶金化工工业区,从总量和各形态看其 As 含量都较高;而宁夏永宁县城郊和甘肃天水麦积镇等几个乡镇由于离城市和工业区较远,As 总量和各形态 As 含量都较小。各形态分布与各地区污染物来源和类型紧密相关,交通要道的汽车尾气、百姓生活用煤等易产生有机态污染物,与冶金化工工业污染紧密相关的可溶性盐类污染物易产生可交换态。各地区 As 的形态分布差异较大,主要呈现所处地区工业污染程度越大,与城市越邻近,交通要道的汽车尾气越多,大气颗粒物中 As 含量也随之越多。因而对大气颗粒物中 As 形态分布进行研究,对各地区环境检测和治理有一定的指导作用。

参考文献

- [1] 秦霏,刘迎新,鲁安怀,等.北京市中关村地区大气颗粒物的来源与垂向分布特征[J].岩石矿物学杂志,2007,26(6):591-593.
- [2] HU Xin, ZHANG Yun, DING Zhu-hong, et al. Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM 2.5 in Nanjing, China[J]. Atmospheric Environment, 2012, 57: 146-152.
- [3] 胡小耕,高永宏. ICP-MS 测定甘肃某农场大气颗粒物中的铬、铜、砷、镉、铅含量[J].甘肃地质,2011,20(3):89-92.
- [4] 郑光亚,宋佳,邓跃全,等.砷形态分析的研究进展[J].理化检验-化学分册,2015,51(4):560-566.
- [5] 龚仓,徐殿斗,马玲玲.大气颗粒物中砷及其形态的研究进展[J].化学通报,2014,77(6):502-503.
- [6] GEORGIADIS M, CAI Yong, SOLO-GABRIELE H M. Extraction of arsenate and arsenite species from soils and sediments[J]. Environmental Pollution, 2006, 141(1): 22-29.
- [7] MOREDA-PINEIRO A, MOREDA-PINEIRO J, HERBELLO-HERMELO P, et al. Application fast ultrasound water-bath assisted enzymatic hydrolysis-high performance liquid chromatography-inductively coupled

- plasma - mass spectrometry procedures for arsenic speciation in seafood materials[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(39): 6970 - 6980.
- [8] NARUKAWA T, SUZUKI T, INAGAKI K, et al. Extraction techniques for arsenic species in rice flour and their speciation by HPLC - ICP - MS[J]. *Talanta*, 2014, 130: 213 - 220.
- [9] PELL A, KOKKINIS G, MALEA P, et al. LC - ICP - MS analysis of arsenic compounds in dominant seaweeds from the Thermaikos Gulf (Northern Aegean Sea, Greece)[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(9): 2187 - 2194.
- [10] FRANK J, KRACHLER M, SHOTYK W. Direct determination of arsenic in acid digests of plant and peat samples using HG - AAS and ICP - SF - MS[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 530(2): 307 - 316.
- [11] MACEDO S M, DE JESUS R M, GARCIA K S, et al. Determination of total arsenic and arsenic (III) in phosphate fertilizers and phosphate rocks by HG - AAS after multivariate optimization based on Box - Behnken design[J]. *Talanta*, 2009, 80(2): 974 - 979.
- [12] AKTER K F, CHEN Zu - liang, SMITH L, et al. Speciation of arsenic in ground water samples; A comparative study of CE - UV, HG - AAS and LC - ICP - MS[J]. *Talanta*, 2005, 68(2): 406 - 415.
- [13] KELLER N S, STEFÁNSSON A, SIGFÁSSON B. Determination of arsenic speciation in sulfidic waters by Ion Chromatography Hydride - Generation Atomic Fluorescence Spectrometry (IC - HG - AFS) [J]. *Talanta*, 2014, 128: 466 - 472.
- [14] 杨定清. 微波消解 - 氢化物原子荧光光谱法测定油菜籽中的砷和汞[J]. *光谱实验室*, 2009, 26(6): 1669 - 1671.
- [15] 谭林青, 张莉. 氢化物发生 - 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铁矿石中砷的含量[J]. *冶金标准化与质量*, 2010, 48(1): 37 - 39.
- [16] TESSIER A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate, trace metals[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844 - 851.
- [17] 林亲铁, 朱伟浩. 土壤重金属的形态分析及生物有效性研究进展[J]. *广东工业大学学报*, 2013, 30(2): 113 - 118.
- [18] 冯素萍, 鞠莉. 沉积物中重金属形态分析方法研究进展[J]. *化学分析计量*, 2006, 15(4): 72 - 74.
- [19] DUAN Jing - chun, TAN Ji - hua. Atmospheric heavy metals and arsenic in China: Situation, sources and control policies[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 74: 93 - 101.
- [20] WANG Min, DENG Yue - quan, DONG Fa - qin, et al. Speciation analysis of cadmium in dust fall about northern China towns[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2013, 13: 7522 - 7526.