

分类号_____

密级_____

UDC_____

编号_____



南 华 大 学
UNIVERSITY OF SOUTH CHINA

硕士学位论文

北京市石景山区大气颗粒物中总砷
及形态研究

研 究 生 姓 名：贺婷婷

指导教师姓名、职称：王延飞 副教授

徐殿斗 副研究员

学 科、专 业 名 称：应用化学

研 究 方 向：环境中有毒有害物质研究

2011 年 5 月

南华大学学位论文原创性声明

本人声明，所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得南华大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在论文中作了明确的说明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名：

年 月 日

南华大学学位论文授权使用授权书

本学位论文是本人在南华大学攻读_____（博/硕）士学位期间在导师指导下完成的学位论文。本论文的研究成果归南华大学所有，本论文的研究内容不得以其它单位的名义发表。本人同意南华大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保留学位论文；学校可根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文。同意学校将论文加入《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》，并按《中国优秀博硕士学位论文全文数据库出版章程》规定享受相关权益。同意授权中国科学信息技术研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。对于涉密的学位论文，解密后适用该授权。

作者签名：

年 月 日

导师签名：

年 月 日

目 录

主要中英文缩略语索引	I
中文摘要.....	II
第 1 章 绪 论	1
1.1 大气颗粒物简介	1
1.2 砷简介	2
1.3 大气颗粒物中砷简介	5
1.4 样品中总砷和形态前处理技术及分离检测方法.....	6
1.5 课题的研究意义和内容	8
第 2 章 大气颗粒物中总砷提取实验	10
2.1 引言	10
2.2 提取实验条件	10
2.3 实验结果	15
第 3 章 大气颗粒物中砷形态提取实验	22
3.1 引言.....	22
3.2 提取实验条件	22
3.3 样品中砷形态的测定及回收率	35
第 4 章 结论.....	43
4.1 大气颗粒物中砷形态测定方法的确立	43

4.2 方法的验证	44
4.3 方法的应用	44
参考文献.....	46
致谢.....	57

主要中英文缩略语索引

缩写符号	英文全称	中文全称
TSP	Total suspended particulate	总悬浮颗粒物
PM ₁₀	Inhalable particulate matter	可吸入颗粒物
As (III)	Arsenite	亚砷酸根
As (V)	Arsenate	砷酸根
MMA	Monomethylarsonic acid	一甲基胂酸
DMA	Dimethylarsinic acid	二甲基胂酸
TMAO	Trimethylarsenic oxide	三甲基氧化砷
AsB	Arsenobetaine	砷甜菜碱
AsC	Arsenocholine	砷胆碱
PM _{2.5}	Particulate matter with particle size below 2.5 microns	粒径小于 2.5 微米的颗粒物
PM ₁	Particulate matter with particle size below 1 microns	粒径小于 1 微米的颗粒物
PM _{0.5}	Particulate matter with particle size below 0.5 microns	粒径小于 0.5 微米的颗粒物
PM _{0.2}	Particulate matter with particle size below 0.2 microns	粒径小于 0.2 微米的颗粒物
HPLC-HG-AFS coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry	High performance liquid chromatography coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry	高效液相色谱与氢化物原子荧光光谱联用

北京市石景山区大气颗粒物中总砷及形态研究

中文摘要

砷是一种在环境中分布较广的毒性元素,长期接触砷会引发细胞中毒和毛细血管中毒,还有可能导致肺癌、皮肤癌等。吸入式暴露为日常环境中人体砷暴露的主要途径之一。砷的生物毒性还与其形态有关,无机砷的毒性大于有机砷,As(III)的毒性大于As(V)。为正确评价环境质量特别是空气中砷对人体健康可能造成的危害,大气颗粒物中砷的形态分析至关重要。

论文对大气颗粒物中总砷及形态进行了研究。建立了一种大气颗粒物中砷形态的快速提取测定方法。实验条件较温和,在形态提取及分离测定时均未发生砷形态的转化。该方法得到的方法检出限较低,精密度较好,可应用于环境检测、空气质量评价等领域中土壤及大气颗粒物中砷形态的分析测定。

测总砷时,以王水作消解液,电热板加热消解,HG-AFS测定。原子荧光仪器负高压320V;总灯电流80mA,辅助灯电流40mA;载气流量400 mL/min,屏蔽气流量1000 mL/min;KBH₄ 2%;HCl 10%时测定结果最佳。测形态时,以磷酸作提取剂超声提取,HPLC-HG-AFS测定。探讨了仪器条件、流动相组成、梯度洗脱程序、磷酸浓度、超声时间等对实验的影响,得出以下结论:(1)原子荧光仪器负高压320V;总灯电流80mA,辅助灯电流40mA;载气流量400mL/min,屏蔽气流量1000mL/min;KBH₄ 4%;HCl 20%时测定效果最佳。(2)流动相A为10 mM NH₄H₂PO₄,PH = 6;流动相B为200 mM NH₄H₂PO₄,PH = 6。洗脱程序为:0-1min内,流动相A为100%;1-3min内,A为60%,B为40%;3-6min内,B为100%;6min后A为100%时分离效果最佳。(3)提取剂磷酸浓度为1 M,超声时间为40min时提取效果最佳。

在优化的色谱及光谱条件下,As(III)、As(V)、MMA和DMA均可达基线分离,其方法检出限分别为1.45、1.26、1.97、1.16 ng/mL,RSDs < 2% (n = 5)。形态加标后的西藏土壤成份分析标准物质(GBW 08302)经1.0 mol/L的磷酸超声

本文系国家自然科学基金项目(Nos. 10505023),中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KJCX3.SYW.N3)及国家科技支撑计划重点项目(2007BAC27B00)资助。

提取40 min, 各形态的提取效率均达到或接近90%, 且无明显的形态转化。利用该方法对北京某地区大气颗粒物中砷的形态进行测定, 可得出以下结论: (1)大气颗粒物中的砷主要以无机砷形态As(III)和As(V)存在, 未检测出有机砷MMA和DMA; (2)大气颗粒物中砷含量随季节变化而变化, 同时受温度, 湿度及风速等因素的影响。(3)所研究的大气颗粒物中砷含量大部分低于欧盟2004/107号准则中对环境空气中砷含量的限制标准 (6 ng/m^3), 表明该地区大气受污染程度较小。

关键词: 氢化物生成原子荧光光谱 高效液相色谱 大气颗粒物 砷 形态分析

Total and species analysis of arsenic in atmospheric particles

Abstract

Arsenic (As) is a common environmental poisonous substance widely distributed around the world. Human arsenic exposure causes several health problems, such as lung cancer, skin cancer and so on. One important exposure way to this metalloid comes from air. The toxicity of arsenic species differ with their chemical forms. Generally, inorganic forms are more toxic than organo arsenic species, while arsenite is considered to be more toxic than arsenate. For correct evaluate environmental quality, especially arsenic in the air dange to human health. It is very important for arsenic speciation analysis in atmospheric particulates.

In present dissertation, experimental studies of arsenic speciation in atmospheric particulates were carried out. A method has been described for the rapid extraction of arsenic in atmospheric particulates by phosphoric acid. The experiment has gentler conditions,arsenic form transformation doesn't happen between extraction and separation. This method with low detection limit and high precision, has great value to promote in environment detects, air quality assessment and so on, such as the analytic of arsenic form determination in atmospheric particulates and soil.

When determination of total arsenic, digested by nitrohydrochloric acid, with electrothermal board heat, determined by HG – AFS. When atomic fluorescence instrument PMT voltage 320V, primary current 80mA, assistant current 40mA, carrier gas 400 mL/min, shielding gas 1000 mL/min, KBH₄ 2%, HCl 10%, determination result is the best. With phosphoric acid as the extractant,arsenic species in atmospheric particles were extracted gently and detected through high performance liquid chromatography conjugated hydride generation atomic fluorescence technique (HPLC-HG-AFS). Discusses instrument conditions, mobile phase, gradient elution

conditions, phosphoric acid concentrations, ultrasonic times on the influences of experiment, the results show that: (1) PMT voltage 320V, primary current 80mA, assistant current 40mA, carrier gas 400 mL/min, shielding gas 1000 mL/min, KBH_4 4%, HCl 20% in best effect. (2) Mobile phase A 10 mM $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, PH = 6. Mobile phase B 200 mM $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, PH = 6. Gradient elution conditions: 0 – 1 min, mobile phase A 100%. 1-3 min, A 60%, B 40%. 3-6 min, B 100%. 6 mins later, A 100% separation is the best. (3) Phosphoric acid concentration is 1 M, ultrasonic extraction 40 min has the best effects.

The original arsenic species contents and the spiking species of the standard material (GBW 08302) were determined to seek the best extraction method. Under the optimized chromatographic and spectrographic conditions, the arsenic species were separated baseline, with the RSDs < 2% (n = 5). The method detection limits of As(III),As(V),MMA and DMA were 1.45, 1.26, 1.97 and 1.16 ng/mL, respectively. After ultrasonic extraction 40 min with 1 mol/L phosphate, the extraction efficiency of arsenic species in the spiked standard material achieved 90% without speciation transformation. The developed method was applied to analysis arsenic species concentration in the atmospheric particles. The results showed that: (1) The main arsenic species in one place of Beijing were As(III) and As(V). (2) Arsenic content in atmospheric particulates change seasonally,at the same time, influenced by temperature,humidity and wind speed factors.(3)Arsenic concentrations in atmospheric particulates below an annual limit or objective value of 6 ng/m³ fixed for arsenic according to Directive 2004/107/EC, show this regional air polluted less degree.

Keywords: Hydride generation atomic fluorescence spectrometry; High performance liquid chromatography; Atmospheric particles; Arsenic; Speciation analysis

Postgraduate: He Tingting (Applied chemistry)

Directed by Yanfei Wang and Diandou Xu

第 1 章 绪 论

1.1 大气颗粒物简介

大气颗粒物指的是能悬浮在空气中，空气动力学当量直径 $\leq 100\mu\text{m}$ 的颗粒物。根据颗粒物大小，可以分为直径小于或等于 $100\mu\text{m}$ 的总悬浮颗粒物(TSP)和直径小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的可吸入颗粒物(PM_{10})。其中 PM_{10} 又可分为 $\text{PM}_{2.5}$ (空气动力学直径小于或等于 $2.5\mu\text{m}$)， PM_1 ， $\text{PM}_{0.5}$ 和 $\text{PM}_{0.2}$ 等^[1]。砷在环境中的分布较广，它的来源主要分为自然来源和人为来源，自然来源主要是火山爆发、土壤、扬尘等形成的，而人为来源则包括汽车尾气排放、垃圾焚烧、燃油、燃煤、工业排放等途径^[2]。大气中 TSP 的组成十分复杂，而且变化非常大。燃煤排放、烟尘、工业废气中的粉尘及地面扬尘是大气中总悬浮微粒最重要来源^[3]。

由于大气颗粒物的比表面积大、粒径小，因而它对重金属等的吸附能力很强，容易成为空气中各种有毒物质的载体，特别是容易吸附微量元素及重金属等，长期接触砷会引发细胞中毒和毛细管中毒，还有可能导致肺癌、皮肤癌等^[4]。研究表明，大气颗粒物是导致全球气候变化、烟雾事件、臭氧层破坏等重大环境问题的重要因素，也与肺、心脏病等所导致的死亡有关^[5-7]。

随着对大气颗粒物研究的逐渐深入，人们认识到了大气颗粒物对人体健康的危害，尤其是粒径小于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒物对环境和人体健康危害最大，并且颗粒越细危害越大。因此很多国家制定的颗粒物排放标准日趋严格^[8]。(表 1-1)例如美国国家环保局 EPA 制订的环境空气质量标准对大气颗粒物的控制就经历了从 TSP 到 PM_{10} 再到 $\text{PM}_{2.5}$ 的过程，1971 年美国 TSP 排放标准规定一天内平均排放不能超过 $260\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，一年内平均每天的最大值不得超过 $75\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。1985 年首先将 1971 年修订的 TSP 项目改为 PM_{10} 项目，规定一天内平均排放不能超过 $150\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，一年内平均每天的最大值不得超过 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。接着又于 1997 年在原有 PM_{10} 的排放标准上增加了 $\text{PM}_{2.5}$ 的排放标准，规定 $2.5\mu\text{m}$ 以下颗粒物含量一天内平均排放不能超过 $65\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，一年内平均每天的最大值不得超过 $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。欧洲等国规定 $2.5\mu\text{m}$ 以下颗粒物含量一天内平均排放不能超过 $40\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，一年内平均每天的最大值不得超过 $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[9]。

表 1-1 美国和欧洲 TSP 和 EPA 的执行标准

Table 1-1 The TSP and EPA standards of United States and Europe

执行标准	年平均排放	日平均排放
	浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1971 美国 TSP	75	260
1985 美国 PM_{10}	50	150
1997 美国 $\text{PM}_{2.5}$	15	65
欧洲 $\text{PM}_{2.5}$	20	40

我国对大气颗粒物的排放标准见表 1-2，根据总悬浮颗粒物 TSP 一级、二级和三级标准，分别规定一天内平均排放不能超过 0.12，0.3 和 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ ，一年内平均每天的最大值分别不能超过 0.08，0.2 和 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ 。而可吸入颗粒物 PM_{10} 一级、二级和三级标准则分别规定一天内平均排放不能超过 0.05，0.15 和 $0.25\text{mg}/\text{m}^3$ ，一年内平均每天的最大值则分别不能超过 0.04，0.1 和 $0.15\text{mg}/\text{m}^3$ [10]。

表 1-2 中国颗粒物浓度限制

Table 1-2 Limits of particle concentration in China

污染物名称	取值时间	浓度限制			浓度单位
		一级标准	二级标准	三级标准	
总悬浮颗粒 TSP	年平均	0.08	0.20	0.30	mg/m^3
	日平均	0.12	0.30	0.50	
可吸入颗粒物 PM_{10}	年平均	0.04	0.10	0.15	
	日平均	0.05	0.15	0.25	

为了防止大气颗粒物对人体造成较大的危害，人们采取一些相应的措施来对大气颗粒物进行治理。它们分别是(1)加强污染物排放管理；(2)对水域生态及绿色生态等城市生态环境进行整治；(3)对城市工业环境进行整治，根据除尘技术原理，可以概括为机械力除尘、过滤除尘、静电除尘和湿式除尘四种类型。机械力除尘分为重力沉降、惯性除尘和离心除尘等。过滤除尘则主要分为袋式除尘及颗粒层过滤除尘 [11]。

1.2 砷简介

砷是一种以有毒著名的类金属，它密度大于 $4.5\text{g}/\text{cm}^3$ ，在环境污染效应方

面，可把它当作重金属来看^[12]。它在自然界中的丰度排第 20 位，在地壳中自然含量约为 3 mg/kg，广泛存在于熔积岩和沉积岩中，主要与硫形成矿物质。伴随着采矿、冶炼、玻璃制造、农药和木材防腐剂的生产，大量的砷进入到环境中。含砷废水中的可溶性砷化物，矿山排放含砷尾沙，以及含砷农药和化肥的使用等，均会使各种砷化物直接或间接进入土壤中，并进入食物链，影响着人类和动物的健康^[13]。砷有多种存在形态，主要的砷化合物包括 AsH₃、亚砷酸(As(III))、砷酸(As(V))、一甲基砷酸(MMA)、二甲基砷酸(DMA)、砷甜菜碱(AsB)、砷胆碱(AsC)。另外，还有更为复杂的砷化合物，如砷糖(AsS)、砷脂(AsL)、三甲基氧化砷(TMAO)、四甲基砷离子(TeMA⁺)等^[14, 15]。砷的生物毒性还与其形态有关，无机砷的毒性大于有机砷，毒性大小依次为 AsH₃> 亚砷酸 > 砷酸>MMA>DMA>AsB>AsC^[16]。在空气、土壤、沉积物、水以及陆生植物中主要以亚砷酸盐(As(III))、砷酸盐(As(V))、一甲基砷酸(MMA)和二甲基砷酸 (DMA)形态存在，在海产品中则以砷甜菜碱(AsB)和砷胆碱(AsC)以及更为复杂的砷化合物，如砷糖、砷酸等形式存在^[17]。一般认为，砷特别是无机砷，为致癌物质，可引起肺癌、皮肤癌等。国际癌症研究机构(IARC)、美国环境保护局(EPA)和国家毒物学计划都已将砷归类为致癌物质^[18]。砷除了对人体有毒害作用外，对人体还具有一定的治疗作用。很久以前，人们就认识到了砷的药理作用，许多美容品中都含有砷剂^[19]。近年来，砷、砷的氧化物及含砷中药广泛用于治疗白血病及其他肿瘤，取得了显著的疗效。其治疗白血病的过程中，未发现有明显的骨髓抑制作用，无化疗后的继发感染及出血等副作用^[20-24]。由此可见，砷对人体健康的影响是两方面的。

有些国家规定膳食中砷的允许摄入量为 0.025~0.33μg/kg 体重。我国食品重金属残留限量国家标准规定砷含量最高（粮食）为 0.7μg/kg，鲜乳为 0.2mg/kg。生活饮用水国家标准限量为 0.01mg/L。食用植物油 0.1μg/kg，酱油、酱为 0.5μg/kg，醋、味精、盐、冷饮为 0.5μg/kg，罐头、婴儿食品、番茄酱、酒中砷均不允许检出。英国规定海产品 1μg/kg 以下，肉 2μg/kg 以下。日本和新西兰蔬菜均为 1μg/kg 以下，加拿大蔬菜为 2μg/kg 以下，美国蔬菜为 2.5μg/kg 以下。人口吸三氧化二砷 5~50 mg 即中毒，60~200mg 致死。世界卫生组织规定人体每周容许摄入量为 0.05mg/kg 体重^[19, 25, 26]。

要严防有毒物质及其化合物对人体的毒害作用，不但不能直接接触或食用，更要注意对环境的保护，通过有效的管理手段和治理技术，保护我们的引用水和食物不被污染。在食品生产加工过程中，所使用的添加剂或其它化学原料应符合食品卫生标准；防止三废对食品的污染，不使用含砷废水灌溉农田，含砷农药的使用，应限制使用剂量和使用范围。砷酸铅用于蔬菜、水果时，收获前八天开始禁用，食用前必须彻底洗净，含砷农药或农药拌过的种子要专人专库负责保管，严禁存放在食堂内，防止误食引起食物急性中毒事故；盛放过含砷农药的容器绝对不允许盛装食品，加工粮食的碾磨禁碾农药^[8, 27]。

砷通过化学过程和生物转化以不同形态存在于水、底泥、土壤、植物、海洋生物和人体中，在空气、土壤、沉积物和水中的主要砷化物有三氧化二砷或亚砷酸(As(III))，砷酸盐(As(V))，一甲基砷酸(MMA)和二甲基砷酸(DMA)^[28]。在海产品中则主要以砷甜菜碱(AsB)和砷胆碱(AsC)形式存在。砷侵入人体后，除以尿液、消化道、唾液、乳腺中排泄外，就蓄积于骨质疏松部、肝、肾、脾、肌肉、头发、指甲等部位，不能被分解，毒性放大，与其他毒素结合生成毒性更大的有机物或无机物，并且在各砷化合物之间形成循环^[29, 30]。长时期的少量侵入人体，对红血球生成有刺激影响，长期接触砷会引发细胞中毒和毛细管中毒，还有可能诱发恶性肿瘤^[31]。它在环境中的主要存在形式及前处理检测方法如下表：

表 1-3 砷在环境中的主要存在形式及检测方法

Table 1-3 Major forms of arsenic in the environment and detection methods

	砷存在形式	前处理方法	分离检测方法	参考文献
水环境中的砷	无机砷为主	加酸酸化，用 NaOH 调 pH 至中性，苯-甲苯 (3+1) 提取	GC-MS	[32]
植物样品中的砷	无机砷，有机砷	水降，甲醇-水混合液提取；加压液体提取(PLE)	HPLC-ICP-MS	[33]
尿砷	As(III)、As(V)	离心去除沉淀，过醋酸纤维膜、	HPLC-ICP-MS	[34]

	MMA、DMA、AsB 和 AsC	SepPakC ₁₈ 一次性萃取柱或超滤		
血砷	无机砷, 有机砷	全血中离心分离血清, 除去蛋白, 过醋酸纤维膜	LC 分离, 经紫外照射, HG-AAs 分析	[35]
生物样品中的砷	有机砷为主	酶、甲醇-水、氯仿-甲醇-水和 Tris-HCl 作提取液, 进行超声提取、振摇提取、微波提取和索氏萃取	HPLC-ICP-MSs、 HPLC-HG-ICP-MS、 HPLC-UV-HG-ICP/OES ES (电感耦合等离子体原子发射光谱)、 LC-UV-ICP/OES、 LC-ICP/OES、 HPLC-HG-AAs、 HPLC-HG-FAAs (火焰原子吸收光谱)	[8, 12, 13, 22, 36-40]
土壤和底泥中的砷	无机砷为主	水提振摇, 磷酸提取, 微波消解	HPLC-ICP-MS, HG-AFS	[22, 41]

1.3 大气颗粒物中砷简介

城市空气中的 TSP 是大气污染物中成分复杂、性质多样、数量最大、危害最大的污染物之一, TSP 中含有的痕量重金属对人群危害很大, 砷就是其中一种元素, 它主要以颗粒物形式存在, 它的毒性很大, 可在人体内蓄积, 并有较强的致癌作用^[13]。大气 TSP 中砷的污染来源主要是电镀、冶金、化工工业排放的废气。汽车尾气、燃煤排放, 特别是有色金属工业排放、废物焚烧、道路扬尘、土壤扬尘以及建筑装饰业等等^[42-44]。

大气颗粒物中所含重金属可通过呼吸作用进入肺部组织, 对人类健康造成很大威胁。许多研究主要集中在悬浮颗粒物 TSPs、PM₁₀、PM_{2.5} 的砷元素组成、

总含量。这些研究可以对研究区域的总体污染水平提供一些信息，但是不能提供砷的化学形态^[11, 45, 46]。大气颗粒物中的砷主要有以下几种存在形式(1)形成难溶的砷酸盐（如砷酸钙、砷酸铝、砷酸铁等）而在大气颗粒物中沉积起来；(2)被大气颗粒物吸附，对砷起着缓冲作用；(3) 吸附在大气颗粒物和其它金属难溶盐沉淀的表面；(4)存在于大气颗粒物的晶体结构当中；(5)溶解在大气颗粒物溶液当中成为水溶性砷^[47, 48]。研究表明，大气颗粒物中的细粒子、超细粒子对人体的危害最大。进入呼吸道和在呼吸道内滞留的程度是粒子空气动力学粒径大小的主要区别，决定粒子在肺部的沉积部位。这些粒子痕量重金属的吸附率高达60%~80%，尤其是如果其中含有生理可利用性有毒元素，就可能影响肺的生理功能^[9, 49, 50]。因此，我们不仅需要知道这些粒子中重金属元素的含量，更为重要的是应该了解这些元素的化学形态分布以及含有这些重金属的粒子的大小分布，这对于了解有毒元素对人类健康的影响是必不可少的。

1.4 样品中总砷和形态前处理技术及分离检测方法

1.4.1 总砷前处理技术

总砷含量的测定一般多采取加强酸(以硝酸、高氯酸、硫酸、氢氟酸、过氧化氢为氧化剂进行加热或微波消解)氧化，加还原剂(HCl 酸化，加 KI 和抗坏血酸)还原后进行^[10, 51, 52]。目前测定总砷含量的方法有很多，常见的为银盐法、砷斑法、原子荧光光谱法（HG-AFS）、电感耦合等离子体光谱(ICP-OES)和质谱法(ICP-MS)、原子吸收分光光度法 HG-AAS，氢化物发生原子吸收法 HG-FAAS 等进行检测^[34-39]。氢化物-原子荧光法具有灵敏度高、干扰少、操作简便、实验条件易控制等优点，在食品、环境、卫生领域得到广泛应用^[35]。因此，本实验中选用王水对大气颗粒物样品进行消解后，用 HG-AFS 来测定大气颗粒物中的总砷。通过氢化物发生技术，分析物变成气相，与母液分离开来，测定过程中干扰少^[53, 54]。前处理定容时，在样品消解液中加入硫脲使 As(V)预还原为 As(III)，再加入硼氢化钾使 As(III)还原生成 AsH₃，由载气载入石英原子化器中分解为原子态砷，在特制砷空心阴极灯的发射光激发下产生原子荧光，其荧光强度在固定条件下与被测液中的砷浓度成正比，与标准系列比较定量^[55]。

由于砷的毒性、致癌性、迁移性质和生物效应均取决于它的化学形态，并且各砷形态随着所处环境的不同始终处于动态互变之中，所以测定总砷含量无法准

确反映砷的暴露水平及砷对环境、生态的影响,对砷的各种存在形态分别进行分析测定十分必要^[56]。

1.4.2 砷形态前处理技术

在分析砷的形态时,最好用温和的试剂把固体样品中的砷的原始形式提取出来,随着砷形态分析要求的提高,样品的前处理技术也越来越受到重视^[57]。如何避免样品的污染,防止吸附、挥发造成的损失;如何从复杂的样品基体中分离出砷化物,并尽量保持样品中各种砷形态的稳定性和原始性,都将直接影响到测定的准确性和可靠性。我们知道,造成砷形态分析误差的原因例如实验方法、试剂、读数误差等可以通过标准方法、空白对照、标准参考物质、重复实验等方法进行控制或校正^[27, 58, 59]。但是,如果是样品本身的问题,则以上方法难以解决。因此,样品的前处理是砷形态分析中十分重要的一环。

砷化物在提取过程中,按照使用辅助仪器的不同可分为微波辅助萃取法、振荡法、超声法、离心法等^[25, 27, 59-61];按照使用提取液的不同则可分为酶提取、水提取、甲醇-水提取、磷酸提取、氯仿-甲醇-水提取和 Tris-HCl 提取^[5, 49, 62-64]等。常用的砷化物提纯方法有过醋酸纤维膜提纯、超滤提纯、有机溶剂分离提纯和 C₁₈ 萃取柱提纯这 4 种^[65-68]。在进行高效液相色谱(HPLC)分离时,前处理过程中提取或加入的任何化合物或离子,在与砷形态共同进入色谱时,都可能影响流动相中离子与离子之间,以及流动相离子与固定相之间的界面,从而影响分离;加入的这些离子还可能与流动相中的离子对试剂进行竞争或与固定相表面的试剂离子进行置换。酸或碱的加入则更会影响复杂的酸碱平衡。而且,提取后的样品,除含有待测物质砷以外,通常还含有其他一些干扰物质,特别是有机物和盐类。如果不加以去除,会直接影响色谱柱的分离效果,干扰检测,降低灵敏度^[63]。本实验选用温和试剂磷酸作为提取剂,超声辅助提取大气颗粒物中的砷形态。

在形态分析的初期,主要是应用一些比较原始的方法来分离并分别测定各种砷形态,其中有溶剂萃取法,选择性还原法,光度法等^[39, 59, 66]。液液萃取利用砷的各种形态对某种溶剂的亲合力不同而达到分离。但是这种方法的效率低而且操作复杂,分析砷形态的种类少,且不易得到比较可靠的分析结果^[34]。选择性还原则是利用某一特定还原条件下,各种砷化合物还原成氢化物的程度不同,利用这种差别,控制适当的反应条件就可达到某些形态一定程度的分离。但是,这

种方法对条件的要求非常苛刻，并且不能够完全分离且操作复杂，存在一定的局限性^[57]。光度法则是利用砷氢化物与显色剂(如二乙基硫代氨基甲酸银)形成有色络合物，依据不同砷氢化物形成的络合物的最大吸收波长不同而用分光光度法在不同波长下测定，从而得到各个砷形态的含量。这种方法只能够分析最简单的砷化合物并且存在灵敏度低，操作繁琐等缺点^[65]。由于以上各种方法的种种缺点，人们采取新的分析技术和手段来进行砷形态分析。

单一的分析测试技术很难完成对形态的准确测试。色谱分离和联用技术是现在砷物种研究的主要技术，一般形态分析分为两个步骤，首先完成对砷的各形态的有效分离，然后再对分离后的各个形态进行测定。因此，目前的形态分析技术主要是两种仪器的联用技术。分离部分主要有气相色谱(GC)，高效液相(HPLC)，毛细管电泳(CE)，氢化物发生-冷阱捕获技术等等^[22, 32-34]；检测部分有原子吸收光谱(AAS)，原子荧光光谱(AFS)，电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)，电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)等检测技术^[36-39]。HPLC-ICP-MS因其高灵敏度，低检出限和多元检测能力在砷形态分析中占重要地位，但由于其平衡周期长，价格高，运转开支大，导致工作效率受到限制^[41]。与之相比，HPLC-HG-AFS操作简便，干扰较小，价格和运转开支低，样品前处理简单，检出限能与HPLC-ICP-MS相媲美，且使用成本较低^[5]。因此现在大部分测砷都用HG-AFS来替代ICP-MS，本实验也选用HPLC-HG-AFS来测定大气颗粒物中砷的形态。

1.5 课题的研究意义和内容

1.5.1 研究意义

砷是自然界中普遍存在的一种重金属元素，砷的化合物具有较强的毒性。世界各地近些年来出现了不少关于砷污染引起致病的报道，关于饮用水，农田，大气等的标准也在不断探索和严格。由于砷的毒性和致畸作用，更是在作物、蔬菜及其人体健康方面引起了巨大的关注，但是就近几十年的研究来看，无论是蔬菜、食品、还是土壤，都是以总砷的含量为标准，然而砷的化合物不同存在形态和价态的毒性完全不同，进入水体，土壤，大气等的砷形态也不相同，通常来说无机砷的毒性高于有机砷，其中 As(III)的毒性最强，有机砷 AsB, AsC 几乎没有毒性，一甲基砷(MMA)，二甲基砷(DMA)的毒性远远低于 As(III)，在合适的条件下，砷的不同形态会通过物理化学、生物化学、生物富集等作用发生转化，从而形成

其他的形态使其毒性和生物有效性发生变化，不管砷存在在生物圈的哪种介质，通过循环都有可能被人体吸收利用，因此研究砷形态成了迫切且不可缺的问题。了解大气颗粒物中砷元素总量及形态可以为我们防治污染，保持健康提供很好的依据和保障。

1.5.2 研究内容

本研究工作分别用王水和磷酸提取 TSP 中 As 元素总量和形态，用 HG-AFS 及 HPLC-HG-AFS 检测含量，探讨了季节变化、风速、湿度等对砷含量的影响。研究成果可为大气污染来源分析和大气污染治理提供理论和实验依据。

- 1) 探讨 HG-AFS 及 HPLC-HG-AFS 仪器条件变化，流动相组成，梯度洗脱程序等对测定总砷及砷形态的影响，选择最佳仪器条件来进行测定。
- 2) 比较磷酸浓度变化及超声提取时间对提取 TSP 中砷形态的影响。建立快速并有效提取砷形态的方法。
- 3) 研究 TSP 上总砷含量和形态浓度及分布特征，分析不同季节，温度，湿度，平均风速对浓度的影响。

第 2 章 大气颗粒物中总砷提取实验

2.1 引言

近年来，由于大量工业废水，生活垃圾等排放到环境中，砷化物很容易进入大气中并富集，给大气造成重大污染，危害人们的身体健康^[70]。砷作为一种高毒性元素，在环境中广泛存在，已引起了人们的普遍关注。不同砷化物样品的保存条件不同，蘑菇及一些海洋生物一般先切成块，后将其磨成粉末，放入干燥器内储存^[71, 72]。而罐头样品则一般先取出，压干盐水或调料后将其切成碎片，于 -20°C 冷冻 20h，再在 20°C 加热升华成干物质，磨成粉，4°C 保存^[73]。尿样采集后可置于 4°C 保存，但如果超过 12h 才分析，则应贮存于 -20°C^[74]。头发、指甲等样品一般只用于总砷的测定，用水洗涤干净于 50-60°C，烘箱中烘干即可^[26, 75]。土壤和底泥样可以简单地冻干磨碎处理。水样采集后需加硝酸、盐酸酸化或加抗坏血酸，防止 As(III)氧化成 As(V)^[76]。

目前测定砷的方法主要有原子吸收法(AAS)、原子荧光法、电感耦合等离子体(ICP) -原子发射法、ICP-质谱法和 HG-AFS 法等^[36-39, 41]。目前应用较多的是 HG-AFS 法，该方法通过氢化物发生(HG)将砷转化为 AsH₃ 后，经过二级气液分离器时，AsH₃ 与液体分离开，到达原子化器，经砷的特种空心阴极灯照射后发生跃迁，从激发态返回基态时发出荧光，根据荧光强度的大小即可确定被测物中砷的含量。采用该方法进行测定可大大提高灵敏度和选择性，避免其它元素的干扰，可广泛应用于环境样品中痕量砷的测定^[77]。

2.2 总砷提取实验条件

2.2.1 实验仪器与试剂

2.2.1.1 实验器材

- (1)总悬浮颗粒物(TSP)大流量采样器 青岛金仕达电子科技有限公司
- (2)AFS-9800 双道原子荧光光度计及砷特种空心阴极灯 北京科创海光仪器有限公司
- (3)KQ-500B 型超声波清洗器 昆山舒美公司
- (4)Milli-Q Plus 超纯水系统 美国 Millipore 公司

- (5)H-1650 高速台式离心机 湖南湘仪公司
 (6)EH 20A 微控数显电热板 美国 LabTech 公司
 (7)塑料比色管 10 mL
 (8)溶剂过滤器 (HP-01 真空泵+FB01 过滤瓶) 北京华瑞博远科技发展有限公司
 (9)0.45 μ m 水系滤膜 (Φ 50mm)0.45 μ m 水系过滤头 北京康林科技

2.2.1.2 实验试剂

氢氧化钠	分析纯	北京北化精细化学品有限责任公司
硫脲	分析纯	广东汕头市西陇化工厂
抗坏血酸	分析纯	广东汕头市西陇化工厂
硝酸	MOS 级	北京化学试剂研究所
硼氢化钾	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
盐酸	MOS 级	北京化学试剂研究所
超纯水	自制	

2%的 KBH_4 溶液 1L: 5g NaOH+800mL 水+20g KBH_4 +200mL 水

10%的 HCl 载流液 1L: 900mL Milli-Q Water+100mL MOS 级 HCl

硫脲抗坏血酸 100mL: 10g 硫脲+80mL 水+10g 抗坏血酸 倒入 100mL 容量瓶中定容至刻度

王水溶液 120mL: 30mL HNO_3 +90mL HCl

As 标液: 砷单元素溶液标准物质 GBW(E)080117 购自中国计量科学研究院标准物质中心 (标准曲线的范围可以根据样品中含量进行变动, 要保证测得的样品数据落在标准曲线范围内。)

配出标液后, 做出标准曲线, 若 $R>0.99$, 即可测定样品。若未达到 0.99, 则需重新配制标液。

表 2-1 砷总量标准溶液

Table 2-1 Standard solution of total arsenic

编号	名称	标准值 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	相对扩展不确定	基体 (V/V)
----	----	---------------------------------	---------	----------

(k=2) (%)

GBW(E)080117 As 100 0.8 1%HNO₃

2.2.2 实验提取操作步骤

2.2.2.1 将样品 TSP 从冰箱中取出，放在干燥器中恒温恒湿 24h 后，再次称量重量，剪掉白色边，计算大气颗粒物在玻璃纤维滤膜上的分布，即看大气颗粒物是以多少克 / 克（质量浓度）存在于玻璃纤维滤膜上。

2.2.2.2 取含固定量 TSP（如 5mg）的玻璃纤维滤膜，放入对应的小三角瓶中，用 mark 笔标记好。

2.2.2.3 配适量的王水（HCl: HNO₃=3: 1 体积比），在每个装样品的小三角瓶中分别加入 10 mL 的王水（现象：液体中有气泡冒出，颜色为棕红色），放在加热板上加热，调节温度至小三角瓶中液体沸腾。待小三角瓶中液体剩余不多时，加入 Milli-Q Water 赶酸。赶酸至小三角瓶中液体透明澄清即可。

2.2.2.4 赶酸后将样品转移入 15 mL 的离心管中，定容至 10 mL，以 5000 r/min 的速度离心 30 min，取 3 mL 上清液放入另一 15 mL 的离心管中，在每个样品中加入 500 μL 的硫脲抗坏血酸溶液，用 10% 的 HCl 载流液定容至 10 mL。过滤后，上机检测。

具体操作步骤如下图所示

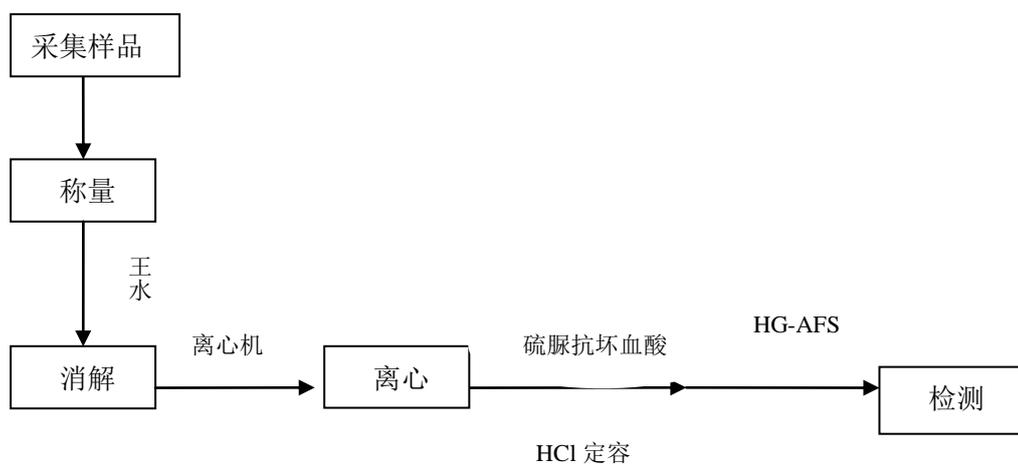


图 2-1 砷总量提取及测定流程图

Fig.2-1 Flow chart of total arsenic extraction and determination.

2.3 砷总量分析仪器条件的优化

2.3.1 硼氢化钾浓度的选择

随着硼氢化钾 KBH_4 浓度的增大, 荧光强度也逐渐增大, KBH_4 浓度过低时, 还原能力不够, 荧光强度低。当它浓度为 2% ~ 3% 时荧光强度基本恒定, 本实验探讨了 KBH_4 浓度为 1% ~ 3% 时, 10 ng/mL 总砷标液荧光强度的变化, 本实验选择硼氢化钾的质量浓度为 2% (见图 2-1)。

2.3.2 盐酸载流液浓度的选择

测定砷时盐酸、硫酸、硝酸都能作介质, 不同性质的酸对氢化物生成的影响也不同。选择合适的酸及酸度, 可防止产生氧化性气体(如 NO_2), 避免生成难溶化合物, 提高待测元素氢化物的生成和释放效率^[69]。本试验选用盐酸作介质, 试验了不同浓度的盐酸对 10 ng/mL 砷标准溶液测定的影响。试验结果表明: 随着酸度的增大, 砷的荧光强度开始急剧增加, 盐酸的体积分数在 10% ~ 20% 之间, 荧光强度平稳, 本试验选择盐酸体积分数为 10% (图 2-1)。

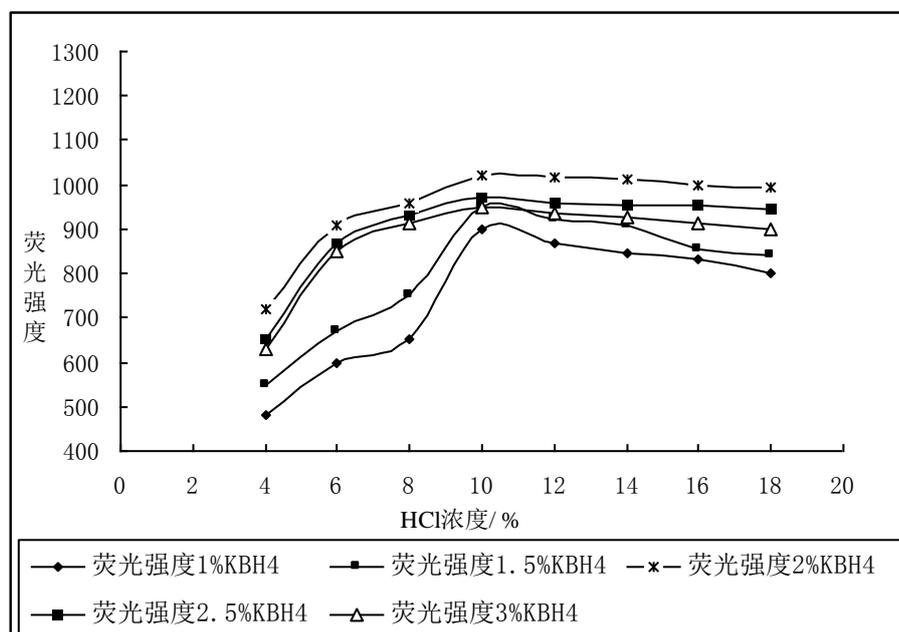


图 2-2 不同 HCl 和 KBH_4 浓度对 As 荧光强度的影响

Fig 2-2 Effect of different concentrations of HCl and KBH_4 on fluorescence intensity of As

2.3.3 负高压的选择

随着负高压的增大，荧光强度增大，但噪声也相应增大，负高压过低时荧光强度低。试验表明负高压为 300~340V 时可满足测定要求，本试验选择负高压为 320V。

2.3.4 灯电流强度的选择

随着灯电流的增加，荧光强度增大，灯电流较低时荧光强度低且不稳定，灯电流过高则会影响灯的寿命，试验表明：总灯电流为 60~100 mA，辅助灯电流为 40~60 mA 时，荧光强度高且稳定。本试验选择总灯电流为 80 mA，辅助灯电流为 40 mA。

2.3.5 载气流量的选择

载气流量过大，相当于稀释测定液的浓度，使荧光强度减小；载气流量过小，则氢-氙焰不稳定；当载气和屏蔽气流量分别为 400~600，800~1100 mL/min 时对荧光强度影响不大。本试验选择载气流量 400 mL/min，屏蔽气流量 1000 mL/min。

经过条件优化得到的氢化物原子荧光仪参数设置见表 2-2。在该仪器条件下，检测灵敏度高，稳定性好。

表 2-2 砷总量分析仪器条件

Table 2-2 Instrument parameters of total arsenic

氢化物发生 (HG)	KBH ₄	2% KBH ₄ ; 0.5%NaOH
	HCl	10%
原子荧光 (AFS)	原子化器高度	8mm
	负高压	320V
	总灯电流	80mA
	辅助灯电流	40 mA
	载气	氙气 400 mL/min
	屏蔽气	氙气 1000 mL/min

2.4 实验结果

2.4.1 砷总量线性实验

从 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标液中取 10 μL 用 10% 的 HCl 定容至 10 mL 即为 100 ng/mL 。

将新配制的 100 ng/mL 标液作为母液，从中取出一定量砷标液进行逐级稀释。得到：

(STD.1) 1 mL 硫脲抗坏血酸+10 mL 10% HCl 即为 0 ng/mL

(STD.2) 取 500 μL 标液+1 mL 硫脲抗坏血酸+8.5 mL 10% HCl 即为 5 ng/mL

(STD.3) 取 1 mL 标液+1 mL 硫脲抗坏血酸+8 mL 10% HCl 即为 10 ng/mL

(STD.4) 取 2 mL 标液+1 mL 硫脲抗坏血酸+7 mL 10% HCl 即为 20 ng/mL

(STD.5) 取 5 mL 标液+1 mL 硫脲抗坏血酸+4 mL 10% HCl 即为 50 ng/mL

在优化的仪器条件下，测定浓度分别为 0, 5, 10, 20, 50 ng/mL 的砷标液，并绘制标准曲线，砷含量与荧光强度线性关系较好， R^2 在三个九以上。

表 2-3 砷总量

Table 2-3 Arsenic

标准系列	参与拟合	标准浓度	荧光强度	反算浓度	误差
STD.1	Yes	0	70.924	0	0
STD.2	Yes	5	1374.973	4.596	-0.404
STD.3	Yes	10	2691.497	10.299	0.299
STD.4	Yes	20	5383.789	21.961	1.962
STD.5	Yes	50	11671.710	49.196	-0.804

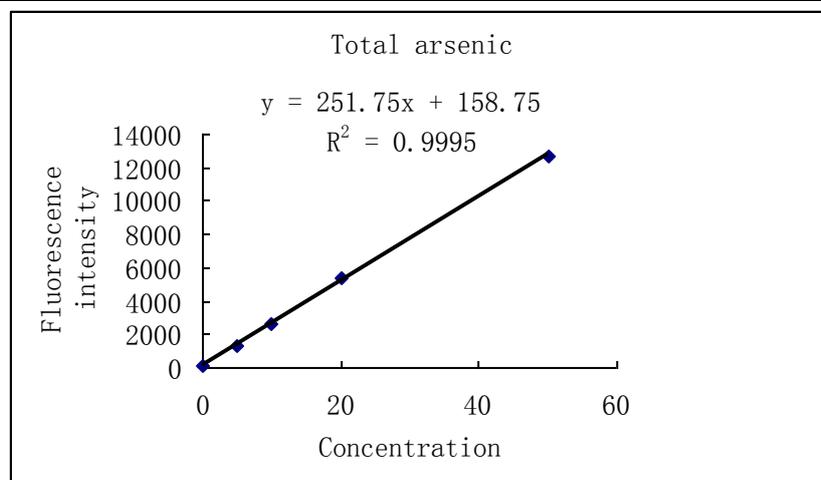


图 2-3 砷总量标准曲线

Fig2-3 The standard curve of As

2.4.2 精密度实验

为保证分析测试的精密度，我们进行了平行样的测定，将标准溶液连续进样 5 次，分别算出其相对标准偏差(RSD)。

取 50 ng/mL 的砷总量标准溶液连续进样 5 次，算出其相对标准偏差即为测量总砷时的精密度。

表 2-4 总砷精密度

Table2-4 Arsenic precision

总砷	测量值 Found(ng/mL)					标准偏差	平均值	RSD(%)
	1	2	3	4	5			
Asenic								
As	48.065	49.171	49.235	49.669	49.253	0.599	49.079	0.012

从上表可以看出：砷总量平行测试 5 次的相对标准偏差为 1.2%。符合定量分析的要求。

2.4.3 标准参照物提取率

为保障该方法的准确性及评价该方法的正确性，本实验在中国计量科学研究院标准物质中心购买了与大气颗粒物性质相近的西藏土壤作为标准参照物。在每次测砷总量实验之前取 3 个 200mg 西藏土壤作平行样，经同样的方法进行前处理及检测，求得提取率较好。

表 2-5 标准参照物提取率

Table2-5 Extraction efficiency of standard materials

X ₁ (μg/L)	X ₂ (μg/L)	X ₃ (μg/L)	X 平均(μg/L)	X 理论(μg/L)	提取率
10.584	7.332	9.493	9.136	10.864	84.13%

平均测定三次求得砷的提取率大于 80%，符合质量控制的要求。

2.4.4 大气颗粒物样品中砷含量

一般而言，影响城市大气颗粒物浓度的因素包括城市发展规模、地理环境、生态环境和各种气象条件，如温度、风、降水、湿度以及大气稳定度等。在发展规模、地理环境和污染物排放量相对稳定的前提下，每日气象因素的影响居于主

导地位。

气象条件对污染物的扩散、稀释和积累有一定作用，在污染物一定的条件下，污染物质量浓度的大小主要取决于气象条件。北京属于暖温带半湿润半干旱季风气候，四季变化分明。夏季降水集中，冬季降水较少，逆温发生频率高。风向、风速、温度、湿度、降水量等气象要素都会影响空气质量水平。本研究选择温度、相对湿度、风速作为影响城市空气中颗粒物中污染浓度的间接因子，实地测得 2009 气象状况(温度℃、风速 m/s、相对湿度%)，与大气颗粒物中总砷结合在一起进行分析，从 2009 年 1 月 9 号到 2009 年 12 月 29 号，标为 S-1 至 S-35，每隔 10 天采 1 个样，共采集了 35 个样，见表 3-2。

表 2-6 大气颗粒物中总砷含量

Table 2-6 Total arsenic concentrations in atmospheric particulates

样品编号	累积流量 (m^3)	总量 (ng/m^3)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	相对湿度 (%)	平均风速 (m/s)
S-1	1428.00	2.43	6	35%	3
S-2	967.80	1.79	-2	64%	2
S-3	1448.00	2.24	2	57%	2.50
S-4	1474.00	1.07	0	17%	6.50
S-5	1459.00	0.93	6	39%	2.50
S-6	1451.00	2.63	12	43%	2.90
S-7	1426.00	1.61	20	45%	4.00
S-8	1381.00	1.11	10	91%	4.70
S-9	1392.00	1.54	22	45%	3.50
S-10	1431.00	2.01	21	22%	3.50
S-11	1448.00	1.37	24	19%	4.00
S-12	1442.00	1.47	27	22%	3.70
S-13	1412.00	1.62	24	47%	4.00
S-14	1480.00	1.02	27	35%	1.70
S-15	1509.00	1.71	27	67%	3.00
S-16	1468.00	1.70	28	55%	2.70

S-17	1414.00	1.59	26	74%	2.50
S-18	1440.00	0.98	26	73%	1.70
S-19	1481.00	0.83	26	54%	2.50
S-20	1440.00	1.43	20	64%	3.50
S-21	1446.00	1.84	20	49%	3.30
S-22	1449.00	1.20	20	75%	1.00
S-23	1447.00	1.61	20	87%	2.00
S-24	1492.00	1.58	14	58%	1.70
S-25	1478.00	1.06	10	29%	5.00
S-26	1487.00	3.26	15	65%	2.00
S-27	1509.00	0.60	4	76%	2.70
S-28	1507.00	1.83	-3	42%	2.30
S-29	1476.00	2.55	2	43%	2.70
S-30	1453.00	0.93	-1	69%	1.30
S-31	1477.00	1.13	-7	25%	7.70
S-32	1471.00	0.70	-4	33%	5.00
S-33	1480.00	1.39	-10	49%	2.70
S-34	1472.00	1.91	0	75%	1.30
S-35	368.00	6.92	-2	14%	6.30

取这一整年数据的月平均值，分别取 20090109, 20090119 及 20090129 这三次采样的平均值标作 x-1; 20090211 及 20090223 平均值标作 x-2; 20090303, 20090313 及 20090323 平均值标为 x-3; 20090403, 20090413 及 20090423 平均值标为 x-4; 20090504, 20090513 及 20090523 平均值标为 x-5; 20090602 及 20090615 平均值标为 x-6; 20090701, 20090711, 20090721 及 20090731 平均值标为 x-7; 20090810, 20090820 及 20090830 平均值标为 x-8; 20090909, 20090919 及 20090929 平均值标为 x-9; 20091009, 20091019 及 20091029 平均值标为 x-10; 20091109, 20091119 及 20091129 平均值标为 x-11; 20091209, 20091219 及 20091229 平均值标为 x-12。探讨了大气颗粒物中砷含量与温度，相对湿度，平均风速等的关系，具体见表 2-7。

表 2-7 大气颗粒物中砷总量月平均值

Table 2-7 Monthly average content of arsenic in atmospheric particulates

样品编号	总量 (ng/m ³)	温度 (°C)	相对湿度 (%)	平均风速 (m/s)
x-1	3.41	-4	46%	3.4
x-2	2.11	2	50%	4.5
x-3	1.41	3	38%	3.8
x-4	1.78	14	60%	2.8
x-5	1.64	22	69%	2.7
x-6	1.54	25	77%	2.5
x-7	1.05	27	64%	2.6
x-8	1.08	24	70%	2.1
x-9	4.65	20	48%	4.9
x-10	2.96	13	58%	3.9
x-11	1.66	1	54%	2.6
x-12	1.92	-1	42%	3.6

根据温度，相对湿度及平均风速数据作柱状图 2-4，图 2-5 及图 2-6。

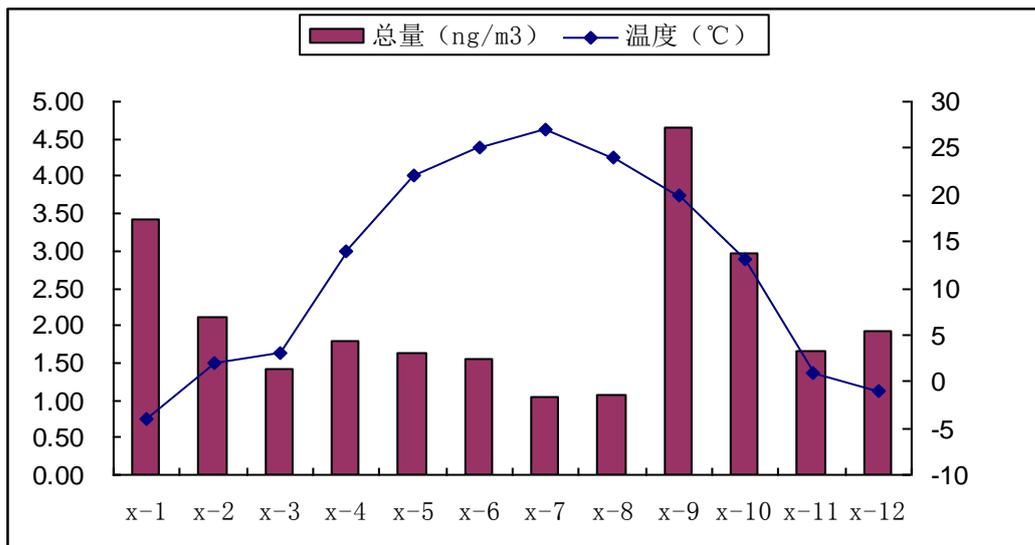


图 2-4 总砷月平均含量与温度的关系

Fig2-4 Relations between monthly average content of arsenic and temperature

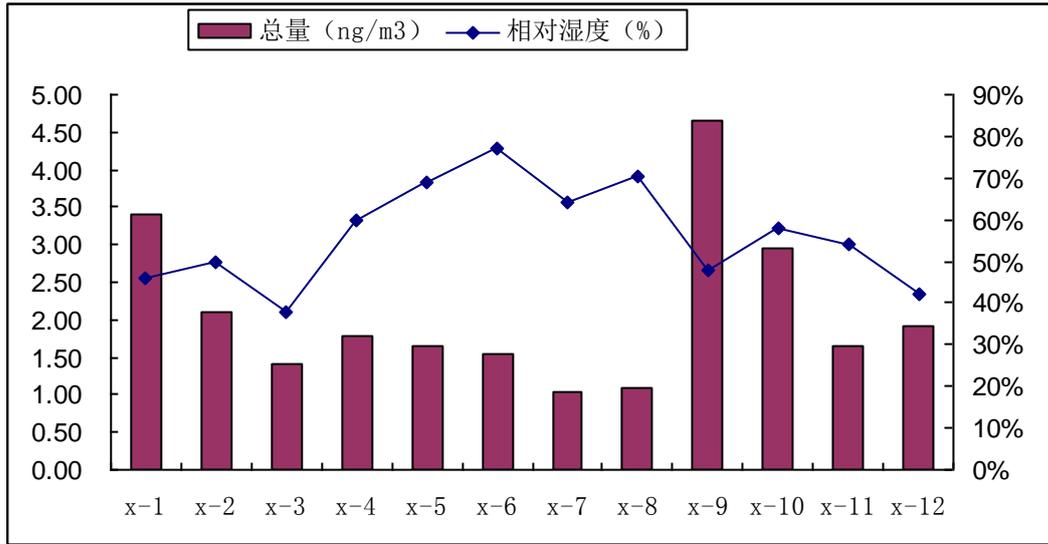


图 2-5 砷月平均含量与相对湿度的关系

Fig2-5 Relations between monthly average content of arsenic and relative humidity

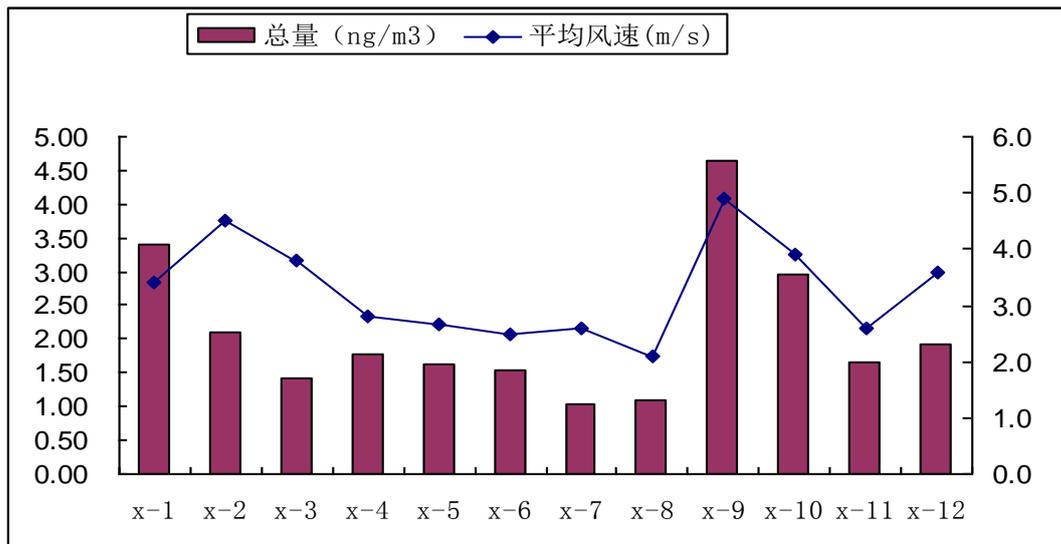


图 2-6 砷月平均含量与平均风速的关系

Fig2-6 Relations between monthly average content of arsenic and average wind speed

图 2-4, 2-5 和 2-6 分别是北京 2009 年砷月平均含量与温度, 相对湿度与平均风速之间的关系。大气颗粒物含量与一些气象因素有关, 空气中颗粒物的输送、扩散、沉降及化学转化在日常排放等正常的时候, 很大程度上取决于气象条件。主要(1)与风速的关系: 通常情况下, 空气中颗粒物浓度和风速呈现出较好的负相关, 也就是风速越大, 总悬浮颗粒物浓度越小。但是当风速达到某一界值后, 总悬浮颗粒物浓度与风速呈正相关, 即风速越大, 总悬浮颗粒物浓度越高。(2)

与大气降水的关系：大气降水是净化环境空气中颗粒物污染的有效气象因素。颗粒物的净化效率与大气降水量、降水时间呈正相关。(3)与沙尘天气的关系：沙尘天气现象将加重空气污染并引发灾害性天气。

从图中可以看出，春季时，温度与相对湿度较小，平均风速较大，表明北京春季大风干燥的气候特征。夏季大气颗粒物中总砷含量明显比冬季总砷含量低。从图中可以看出：夏季温度和相对湿度较大，大气颗粒物中砷含量较低。春季与冬季风速较快，大气颗粒物中砷含量较高，但不同的风速模式对颗粒物浓度的影响难以一概而论。王淑英等^[78]的研究涉及到不同天气下的风速，非沙尘天气和浮尘天气时，3 m/s 以下风速对 TSP 及其中重金属含量没有显著作用，而扬沙天气时，高于 5 m/s 的风速对 TSP 及其中重金属含量作用显著，本研究结果与其结果一样。TSP 在风速较小和无风天气时不易悬浮在大气中，很容易通过沉降除去，而大风则可以将地面上的沙土刮到空中，从而使大气中 TSP 的浓度增加，同样使得吸附在 TSP 中的砷等污染物含量增加。由于本研究测的是 2009 年样品，该年夏季降雨多，雨水可以将漂浮在空中的一些颗粒物冲洗下来，使空气等到净化，大气中一些有毒有害物质也随之减少。夏季大气颗粒物中的 As 主要源于一些工业排放，汽车尾气等。秋季到来时，几乎无降雨，天气干燥，大气颗粒物中砷含量明显增加。砷含量主要还是来源于汽车尾气及工业排放等人为因素。而进入冬季后，降水减少，但是下雪较多，从 2009 年 11 月开始下雪频繁。空气中大气颗粒物中砷含量随之减少，但是为了保暖，每年冬季至春季 3 月为供暖期，采暖燃煤源对颗粒物中砷含量的贡献增大，因此燃煤是冬季大气颗粒物中砷含量增加的主要原因。以上说明北京地区 TSP 中砷含量年变化特征与季节的变化密切相关。

2.5 小结

建立了以王水作为消解剂，以氢化物原子荧光光谱仪作为检测仪，提取并检测大气颗粒物中总砷含量的新方法。以该方法测得北京市石景山区大气颗粒物中总砷含量低于欧盟标准，表明该地大气受污染程度较小。砷含量的变化除与日排放量相关外，还与温度，湿度，风速等气象因素相关。本研究结果为根据天气预测空气质量提供了依据。

第 3 章 大气颗粒物中砷形态提取实验

3.1 引言

砷是一种在环境中分布较广的毒性元素,长期接触砷会引发细胞中毒和毛细血管中毒,还有可能导致肺癌、皮肤癌等^[79]。吸入式暴露为日常环境中人体砷暴露的主要途径之一^[80]。砷的生物毒性还与其形态有关,无机砷的毒性大于有机砷,As(III)的毒性大于As(V)^[81]。为正确评价环境质量特别是空气中砷对人体健康可能造成的危害,大气颗粒物中砷的形态分析至关重要^[82]。

元素多形态测定的关键在于保持各形态的稳定性和定量提取^[83, 84],因此强酸氧化至最高价态的测定方式难以确定样品中各形态(尤其是有机形态)的原始含量。目前可用于砷形态提取的方法包括有机溶剂萃取^[85, 86]、超声振荡提取^[69, 87]、微波辅助提取^[88]等,提取剂包括乙醇水混合物^[86],磷酸盐^[87],磷酸或浓缩盐酸^[88]等。另外,随着目前 HPLC-ICP-MS 和 HPLC-HG-AFS 等联用技术的广泛应用,具有操作简便、干扰性少、不易引入污染等优点的在线分离检测技术成为目前元素形态分析方法的主流发展方向^[89-91]。

但目前文献报道的方法的操作步骤^[69, 85, 86]或所用溶剂的制备^[87]较为复杂。为实现大气颗粒物中砷形态的快速提取测定,本实验以磷酸为提取剂超声提取,并用 HPLC-HG-AFS 进行测定。其中,磷酸为一种温和的提取剂,通过磷酸根的配体交换使砷形态从固体颗粒物表面解吸^[85]。在此过程中,没有氧化还原反应的发生,从而保证了砷形态的稳定提取。

3.2 砷形态提取实验条件

3.2.1 实验仪器与试剂

3.2.1.1 实验器材

- (1)总悬浮颗粒物(TSP)大流量采样器 青岛金仕达电子科技有限公司
- (2)AFS-9800 双道原子荧光光度计及砷特种空心阴极灯 北京科创海光仪器有限公司
- (3)KQ-500B 型超声波清洗器 昆山舒美公司
- (4)Milli-Q Plus 超纯水系统 美国 Millipore 公司

- (5)H-1650 高速台式离心机 湖南湘仪公司
- (6)EH 20 E-201-C 雷磁 PHS-25 型 PH 计
- (7)微控数显电热板 美国 LabTech 公司
- (8)塑料比色管 10 mL
- (9)溶剂过滤器 (HP-01 真空泵+FB01 过滤瓶) 北京华瑞博远科技发展有限公司
- (10)0.45 μ m 水系滤膜 (Φ 50mm) 0.45 μ m 水系过滤头 北京康林科技
- (11)高效液相色谱仪 美国 Waters 公司
- (12)带保护柱的阴离子交换柱 Hamilton PRP-X100, 4.1 \times 100 mm, 10 μ m
- (13)德国 Brand Transferpette 移液器 10-100 μ L , 100-1000 μ L 北京科赛澳生物科技研究所
- (14)T-200-Y 1-200 μ L 袋装吸头 美国 Axygen

HPLC 与 HG-AFS 联用设备为自己连接, 下图为仪器的原理图。

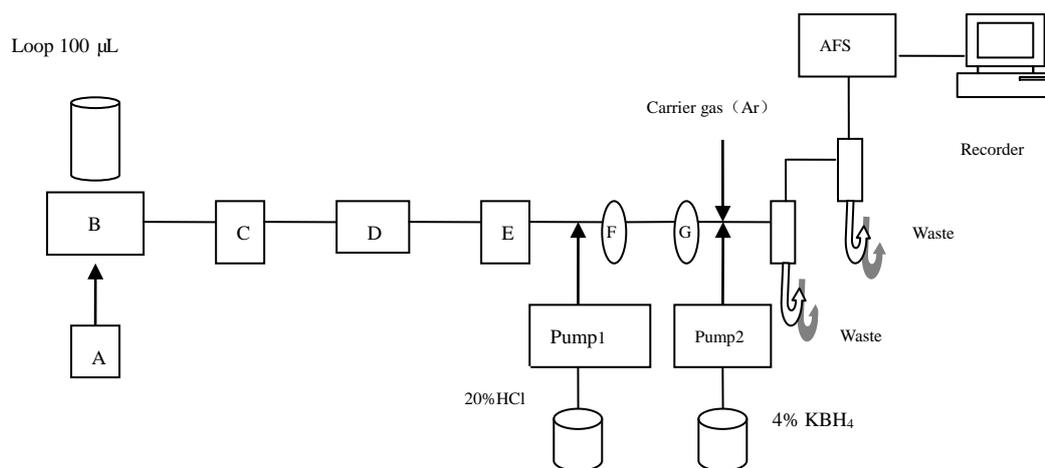


图 3-1 HPLC-HG-AFS 原理图

Fig. 3-1 Schematic diagram of HPLC-HG-AFS

A. HPLC, B. 进样器(Injector), C. 保护柱(Guard column), D. 分离柱 (Separation column), E. 紫外检测器(UV Detector), F. G. 三通阀(Triple valve)

3.2.1.2 实验试剂

氢氧化钠	分析纯	北京北化精细化学品有限责任公司
硫脲	分析纯	广东汕头市西陇化工厂

抗坏血酸	分析纯	广东汕头市西陇化工厂
硝酸	MOS 级	北京化学试剂研究所
硼氢化钾	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
盐酸	MOS 级	北京化学试剂研究所
磷酸二氢铵	分析纯	广东汕头市西陇化工厂
磷酸氢二铵	分析纯	广东汕头市西陇化工厂
磷酸	分析纯	广东汕头市西陇化工厂
氨水	分析纯	北京北化精细化学品有限责任公司
乙醇	色谱纯	北京庆盛达化工技术有限公司

20%的 HCl 载流液：1600 mL Milli Q Water 中加入 400mLMOS 级 HCl，混合均匀。

流动相 A：1L10mM 的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液：在 1L Milli Q Water 中加入 1.15g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ，用氨水和磷酸（因为流动相是 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ）将 PH 调至 6；

流动相 B：1L200mM 的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液：在 1L Milli Q Water 中加入 23g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ，用氨水和磷酸将 PH 调至 6。

2L4%的 KBH_4 还原剂：称 20gNaOH 倒入盛有 2L Milli Q Water 的烧杯中，用玻璃棒搅拌均匀，再称 80g KBH_4 倒入其中搅拌至溶解（现用现配）。

亚砷酸根(GBW 08666)、砷酸根(GBW 08667)、一甲基砷(GBW 08668)、二甲基砷(GBW 08669)等及标准参照物西藏土壤成份分析标准物质(GBW 08302)均购自中国计量科学研究院标准物质中心。标液的配制如表 3-1 所示。

表 3-1 标液的配制

Table3-1 Standard solution preparation

序号	名称	质量浓度 (以 As 计 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	稀释倍数	最终质量 浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	从 ①-④ 中各取 1mL 混 合均匀 即得 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混标
①	砷酸根	17.5±0.4	4.375	4	
②	亚砷酸根	75.7±1.2	18.925	4	
③	一甲基砷	25.12±0.8	6.28125	4	

④ 二甲基砷	52.95±1.8	13.2375	4
--------	-----------	---------	---

从 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标液中取出一定体积,用流动相 A 分别稀释至 5, 10, 20, 50, 100 ng/mL 。由于四种砷的原始浓度不一样,需稀释的倍数也不一样,因此选用天平准确称量来进行稀释。先称取一定质量的原液,再分别用流动相 A 稀释 4.375, 18.925, 6.281, 13.237 倍即得到 4 $\mu\text{g/mL}$ 的标液。

3.2.2 样品采集

在北京市石景山区某科研所楼顶(距地面约 10 m),用 TSP 大流量采样器同时采集气态和颗粒态大气样品,每隔 10 天采 1 次样,采样流量 1.05 m^3/min ,采样时间为 24 h,采样体积为 1409 ~ 1490 m^3 。用玻璃纤维膜和聚氨酯泡沫(PUF)分别采集颗粒物样品与气态样品。采样之前,将玻璃纤维膜(25 cm \times 20 cm)置于 600 $^\circ\text{C}$ 马弗炉中烘焙 6 h,以除去膜中的有机成分,密封备用。采样前后滤膜放入干燥器中干燥 24 h,然后在室温下放置 24 h 后称重。采集的样品置于洁净的玻璃瓶中,-20 $^\circ\text{C}$ 密封保存。

3.3 砷形态分析仪器条件的优化

本实验分别用不同浓度的磷酸氢二钠-磷酸二氢钾、磷酸氢二钠-甲醇、磷酸二氢铵-硝酸铵、磷酸二氢铵作为流动相,探讨了不同流动相条件下峰形的变化。表 3-2 为流动相组成的优化过程。

表 3-2 流动相组成优化

Table 3-2 The optimized mobile phase

序号	流动相组成	浓度	效果
(1)	$\text{Na}_2\text{HPO}_4(6.267\text{g})+\text{NaH}_2\text{PO}_4(2.730\text{g})+1\text{L}$ 水	17.5 $\text{mM}^{[11]}$	前三个峰分不开
(2)	$\text{Na}_2\text{HPO}_4(3.581\text{g})+\text{NaH}_2\text{PO}_4(10.841\text{g})+2\text{L}$ 水	$\text{Na}_2\text{HPO}_4(5\text{mM})$ $\text{KH}_2\text{PO}_4(4.5\text{mM})$	前三个峰分得比(1)号流动相
(3)	$\text{Na}_2\text{HPO}_4(4.512\text{g})+\text{KH}_2\text{PO}_4(6.12\text{g})+1\text{L}$ 水 (不算结晶水)		好点;含结晶水的分离效果比
(4)	$\text{Na}_2\text{HPO}_4(0.895\text{g})+\text{KH}_2\text{PO}_4(3.06\text{g})+500\text{mL}$ 水(算结晶水)		不含结晶水的好

(5)	Na ₂ HPO ₄ (0.575g)+ 甲醇(12.5mL)+487.5mL 水	Na ₂ HPO ₄ 10 mM(2.5% 甲醇)	分离效果不好
(6)	Na ₂ HPO ₄ (0.45g)+ KH ₂ PO ₄ (3.06g)+500mL 水(在 4 号流动相基础上将 Na ₂ HPO ₄ 减半)	Na ₂ HPO ₄ (2.5mM) KH ₂ PO ₄ (4.5 mM)	第三个峰与前两个分离开, 比之前的好
(7)	Na ₂ HPO ₄ (0.225g)+ KH ₂ PO ₄ (3.06g)+500 mL 水(在 6 号流动相基础上再将 Na ₂ HPO ₄ 减半)	Na ₂ HPO ₄ (1.25mM) KH ₂ PO ₄ (4.5 mM)	第三个峰完全分离
(8)	KH ₂ PO ₄ (3.06g)+500 mL 水	KH ₂ PO ₄ (4.5 mM)	效果没有 6, 7 号流动相好
(9)	A:NH ₄ H ₂ PO ₄ (0.143g; PH=8.3)+250 mL 水 B:NH ₄ NO ₃ (0.2g; PH=8.3)+ 250 mL 水	A:NH ₄ H ₂ PO ₄ (5 mM) B:NH ₄ NO ₃ (5 mM)	调 PH 所用试剂: NH ₃ .H ₂ O 和 H ₃ PO ₄ (一 二 个峰分不开)
(10)	A:NH ₄ H ₂ PO ₄ (0.287g; PH=6) + 250 mL 水 B: NH ₄ H ₂ PO ₄ (16.5g; PH=6) + 250 mL 水	A:NH ₄ H ₂ PO ₄ (10 mM) B:NH ₄ H ₂ PO ₄ (143 mM)	NH ₃ .H ₂ O 和 H ₃ PO ₄ (一 二 个峰分不开)
(11)	A:NH ₄ H ₂ PO ₄ (0.575g; PH=6) + 500 mL 水 B: NH ₄ H ₂ PO ₄ (11.5g; PH=6) +500 mL 水	A:NH ₄ H ₂ PO ₄ (10 mM) B:NH ₄ H ₂ PO ₄ (200 mM)	NH ₃ .H ₂ O 和 H ₃ PO ₄ (四个峰都能分开)

结果表明, 选用磷酸氢二钠或磷酸二氢钾为流动相时, As(III)、DMA 与 MMA 三种形态始终不能达到有效分离; 磷酸氢二钠-甲醇为流动相时, 色谱峰出现拖尾; 以磷酸二氢铵-硝酸铵为流动相时, 第二个和第三个峰分不开; 而以磷酸二氢铵为流动相时峰形尖锐对称。同时为提高砷检测时的信噪比, 实验选用 10mM 和 200mM 的磷酸二氢铵为流动相, 用氨水和磷酸调节流动相的 pH 至 6.0。

由于无其它杂质峰干扰, 本实验选择梯度洗脱来缩短出峰时间。流动相的配

比影响 4 种砷的分离和保留时间，10 mM 的磷酸二氢铵所占配比越大，四种砷的出峰时间越早，响应值也越高，但是分离效果较差；10 mM 的磷酸二氢铵所占配比越小，四种砷的分离效果越好，但出峰时间较长，响应值低。为实现四种砷形态的完全分离，对四种砷形态在流动相的不同梯度洗脱时间下的分离效果进行了对比分析以确定最佳的梯度时间（表 3-3）。若在 1.1 - 3 min 的洗脱时间内改变流动相 A 的比例，MMA 和 As(V)两种形态的流出时间及响应值都没有明显变化，而 As(III)和 DMA 的响应值随着流动相 A 比例的增大而提高，但分离效果逐渐变差；若降低流动相 A 的比例，As(III)和 DMA 的分离效果得到改善，但分离时间增加且两种形态的响应值变低。若降低 60%的流动相 A 的洗脱时间，DMA 的出峰位置前移，与 As(III)不能有效分离。因此 1.1 - 3 min 内，60%的流动相 A 洗脱为实验中获得的最佳分离条件。

表 3-3 梯度洗脱过程优化

Table3-3 The gradient elution conditions optimization.

T (min)	A(10 mM 的 NH ₄ H ₂ PO ₄ ;PH=6)	B (200 mM 的 NH ₄ H ₂ PO ₄ ;PH=6)
0-1	100%	0
1.1-3	53%	47% (第二, 三个峰分不开)
	80%	20% (第二, 三个峰分不开))
	70%	30% (第二, 三个峰分不开))
	60%	40% (四个峰均分开, 对称性好)
3.1-6	0	100%
6.1-10	100%	0

根据表 3-3 梯度洗脱条件优化后，得出最佳流动相及梯度洗脱条件，见表 3-4，

表 3-4 高效液相色谱优化后的流动相及梯度洗脱条件

Table 3-4 The optimized mobile phase and gradient elution conditions

时间 (min)	A(10 mM 的 NH ₄ H ₂ PO ₄ ;PH=6)	B (200 mM 的 NH ₄ H ₂ PO ₄ ;PH=6)
----------	--	--

0-1	100%	0
1.1-3	60%	40%
3.1-6	0	100%
6.1-10	100%	0

经流动相及梯度洗脱等各条件优化后，得到最佳仪器条件，见表 3-5。

表 3-5 砷形态分析仪器条件

Table3-5 Instrument parameters of arsenic species

色谱参数	阴离子交换柱	Hamilton PRP-X100 (4.1 × 100 mm, 10 μm)
	流动相	流动相 A: 10mM 的 NH ₄ H ₂ PO ₄ (PH=6) 流动相 B: 200mM 的 NH ₄ H ₂ PO ₄ (PH=6)
	流速	1 mL/min
	进样体积	100 μL
氢化物发生 (HG)	KBH ₄ HCl	4% KBH ₄ ; 1%NaOH 20%
原子荧光 (AFS)	原子化器高度	8mm
	负高压	320V
	总灯电流	40mA
	辅助灯电流	20 mA
	载气	氩气 400 mL/min
	屏蔽气	氩气 800 mL/min

经过色谱条件的优化，得到的四种砷峰完全分离，峰形尖锐，对称性好，出峰时间短，无杂质峰干扰。砷元素的四种形态 As(III)、DMA、MMA 和 As(V)按以上的仪器条件进行分析后可以很好地分离和检测，它们的保留时间分别为 3.591min、5.179min、8.145min 和 10.355min。图 3-2 为 5-100 ng/mL 砷形态标样的分离效果图，从图中可以看出，在 12min 之内砷的四种形态就可以完全分离开。

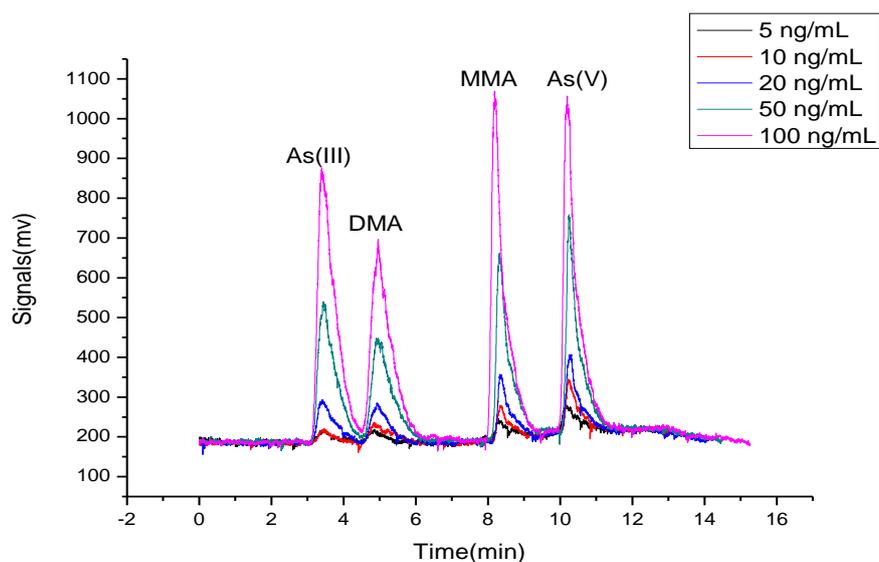


图 3-2 砷形态分离谱图

Fig3-2 The typical chromatogram of the separation of arsenic species.

3.3.1 砷形态线性实验

在优化的仪器条件下，测定浓度分别为 5、10、20、50、100 ng/mL 的混标溶液，并绘制校准曲线，四种形态的砷含量与峰面积呈良好的线性关系，按照信噪比 $S/N=3$ ^[12]求得 As(III)、As(V)、MMA 及 DMA 四种形态的砷的方法检出限 LOD 分别为 1.4545、1.2589、1.9721、1.1655 ng/mL，定量检出限 LOQ^[13]分别为 4.8481、4.1963、6.5740、3.8851 ng/mL（表 3-6）

表 3-6 砷形态线性关系

Table 3-6 Arsenic speciation regression relationship

砷化合物	线性方程	相关系数 R^2	检出限	定量限
Arsenic compounds	Regression equation	Correlation coefficient	Detection limit	Quantification limit (ng/mL)
As(III)	$y=7.1128x+160.63$	0.9994	1.4545	4.8481
As(V)	$y=8.2180x+265.74$	0.9925	1.2589	4.1963
DMA	$y=5.2461x+183.29$	0.9990	1.9721	6.5740
MMA	$y=8.8765x+195.37$	0.9992	1.1655	3.8851

根据分析得到结果，做出砷的四种形态的校准曲线，图 3-3、图 3-4、图 3-5

和图 3-6 分别为 As(III)、As(V)、DMA 和 MMA 四种砷形态化合物的标准曲线。

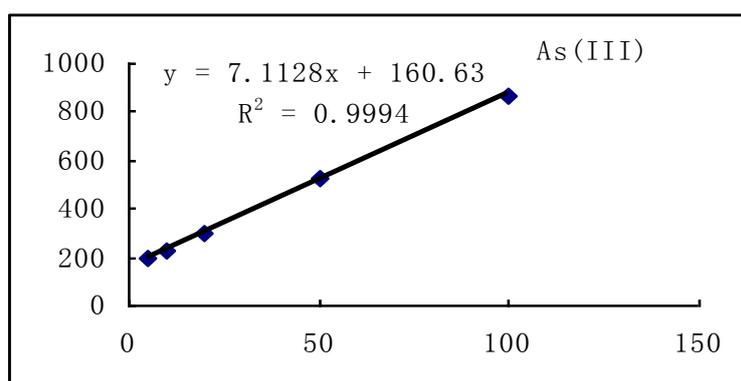


图 3-3 As(III)标准曲线

Fig3-3 The standard curve of As(III)

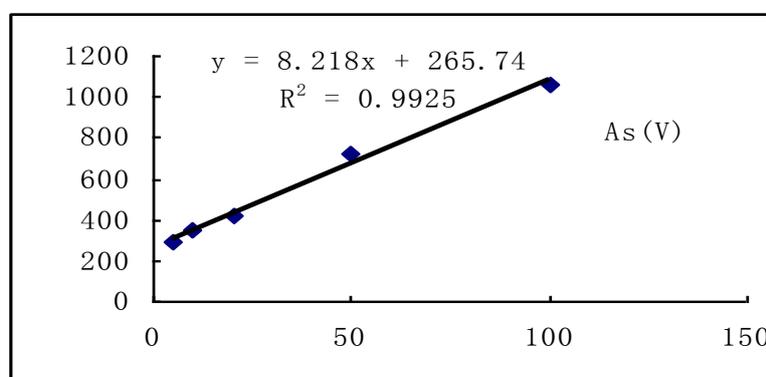


图 3-4 As(V)标准曲线

Fig3-4 The standard curve of As(V)

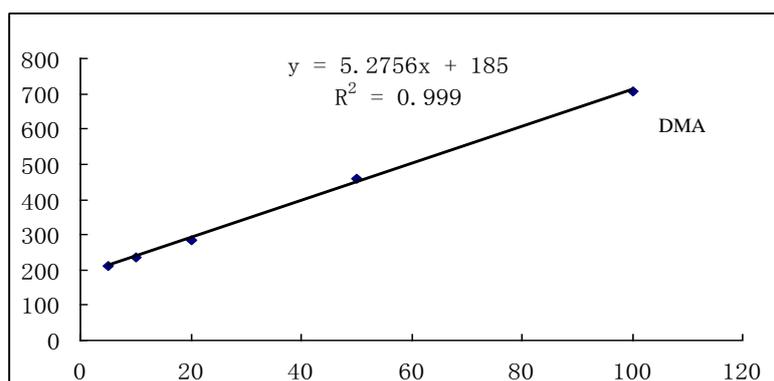


图 3-5 DMA 标准曲线

Fig3-5 The standard curve of DMA

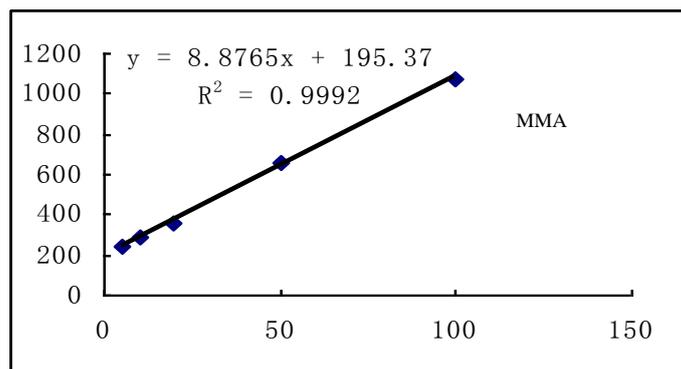


图 3-6 MMA 标准曲线

Fig3-6 The standard curve of MMA

由以上砷各个形态化合物的校准曲线可以看出，在设定的测试条件下各个形态在 10 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内都具有较好的线性关系， R^2 均在 0.990 以上。

3.3.2 砷形态精密度实验

取 50 ng/mL 的四种砷形态标准溶液分别连续进样 5 次，求出 RSD。

表 3-7 砷形态精密度

Table 3-7 Arsenic speciation precision

形态 speciation	测量值 Found(ng/mL)					RSD(%)
	1	2	3	4	5	
As (III)	45.86	45.59	45.89	45.66	45.47	0.39
As (V)	55.29	56.39	54.07	56.18	55.92	1.68
DMA	46.04	44.88	46.24	46.69	46.13	1.46
MMA	50.40	50.32	50.39	52.09	50.75	1.47

由表 3-7 结果可以看出，砷形态平行测试 5 次的相对标准偏差最大的为 As(V) 是 1.68%，最小的为 As(III) 是 0.39%，相对标准偏差小于 5%，都满足实验对精密度的要求。

3.3.3 提取条件的优化

3.3.3.1 提取剂

本研究在测砷总量时，用王水作消解液，消解过夜后用超纯水赶酸。在测砷形态时，用磷酸作提取剂超声提取，比较了磷酸浓度变化及超声提取时间对提取

TSP中砷形态的影响。提取剂磷酸的浓度及提取时的超声时间为样品中砷形态提取率的主要影响因素。将约200 mg西藏土壤成份分析标准物质(GBW 08302)在不同磷酸浓度(0、0.5、1.0、1.5、2.0 mol/L)及超声时间(0、20、40、60、120 min)下进行提取以确定最佳提取条件。结果表明,大气颗粒物中砷的形态主要为As(III)和As(V)等无机砷,DMA与MMA等有机砷的形态含量低于检出限。样品经1 M或更高浓度的磷酸超声提取40 min后,砷的各形态提取量之和与标准值最为接近,提取效率约为91.8%。以同等浓度的磷酸提取时,砷各形态的提取率随超声时间的增加而增大,超声时间> 40 min条件下的总砷提取量反而逐渐降低。这可能是由于超声时间过长导致标准物质中部分砷挥发。因此,在保证总砷提取率的前提下,本实验选用1 mol/L的磷酸对样品超声提取40 min来进行下一步实验。

选用磷酸作为砷的提取剂是因为在配位体交换时磷酸可以解吸出砷。配位体交换并不是溶解表面包含的吸附位,而是通过竞争吸附来达到。磷酸同砷酸盐有许多相似的化学性质,例如离子大小,解离常数等,并且作为一个比较中性的提取介质同环境条件较为相似。使用磷酸作为提取剂,不仅可以提取出大气颗粒物表面吸附的砷,而且对于部分存在于大气颗粒物晶格中的砷,由于它们相似的化学性质,也可以将它们部分取代出来,从而增加提取量。许多文献^[4, 16, 17, 38, 56]中提及了大气颗粒物中砷的迁移转化及其危害,表明当有磷酸根存在的情况下可以极大地提高砷的迁移,从而增大其对环境的危害。

砷与磷在大气颗粒物中的化学行为也有一定相似性。在大气颗粒物中,砷主要以砷酸根(AsO_4^{3-})形态存在,它和磷酸根(HPO_4^{2-} 或 H_2PO_4^-)有很大的相似性。与As(V)相似,磷酸盐在酸性大气颗粒物中也会被上述物质强烈地吸附固定。研究表明,磷和砷可以相互竞争大气颗粒物中的吸附位点。磷酸二氢根(H_2PO_4^-)能显著减少大气颗粒物对砷的吸持能力。许多研究^[12, 27, 40, 61, 69]在比较了磷酸钾、硫酸钾、氯化钾、硝酸钾和高氯酸钾对大气颗粒物中砷的提取率之后,发现磷酸钾的提取率比其他几种盐的提取率高得多;大气颗粒物对磷酸根吸附选择性高于砷酸根,因而磷酸根可以有效地将大气颗粒物吸持的砷酸根提取出来;磷酸根提取砷酸根的主要机制是阴离子交换作用,它可以有效地将氧化铁和氧化铝所吸附的砷提取出来。较高浓度的 HCO_3^- 虽然也能从大气颗粒物中砷的固定基质表面将砷酸根取代出来,但 HCO_3^- 与砷酸根在化学性质上没有什么相似之处,它对被吸

附固定的砷酸根的取代主要是在高浓度的驱动下对砷酸根的取代,这种取代与磷酸根对砷酸根的取代有本质的不同。HCl 中的阴离子是 Cl⁻。Cl⁻与砷酸根也没有化学性质上的相似之处,氯盐对大气颗粒物中砷的提取效率远低于磷酸盐。因此 HCl 对砷酸根的取代与磷酸根对砷酸根的取代有根本的不同,其中较强的酸性溶解作用可能起重要作用。磷酸相对于硫酸、硝酸来说性质相对比较温和,在提取的过程中不易造成砷不同形态化合物之间的相互转化。抗坏血酸的加入是为了提高三价砷化合物的回收率,保证在提取过程中大气颗粒物中原有的三价砷化合物不受基质的影响而被氧化为五价砷化合物。

提取剂磷酸的浓度及提取时的超声时间为样品中砷形态提取率的主要影响因素。将约 200 mg 西藏土壤成份分析标准物质(GBW 08302)在不同磷酸浓度(0、0.5、1.0、1.5、2.0 mol/L)及超声时间(0、20、40、60、120 min)下进行提取以确定最佳提取条件。从表 3-8 可以看出,该标准物质中砷的形态主要为 As(III)和 As(V)等无机砷, DMA 与 MMA 等有机砷的形态含量低于检出限。样品经 1 M 或更高浓度的磷酸超声提取 40 min 后,砷的各形态提取量之和与标准值最为接近,提取效率约为 91.8%。提取效率不能达到 100%的原因估计是由于磷酸提取过程中不会将固体颗粒物溶解,而大颗粒内部的砷不能被有效提取。以同等浓度的磷酸提取时,砷各形态的提取率随超声时间的增加而增大,超声时间> 40 min 条件下的总砷提取量反而逐渐降低。这可能是由于超声时间过长导致标准物质中部分砷挥发。综上所述,在保证总砷提取率的前提下,本实验选用 1 mol/L 的磷酸对样品超声提取 40 min 来进行下一步实验。

表3-8 不同磷酸浓度及超声时间下对标准物质中砷各形态及总砷的提取 (n = 3)

Table 3-8 The extractions of arsenic species and total arsenic in the standard material with different phosphoric acid concentrations and ultrasonic times.

		As(III) ($\mu\text{g/g}$)	As(V) ($\mu\text{g/g}$)	MMA ($\mu\text{g/g}$)	DM ^A ($\mu\text{g/g}$)	Total As ($\mu\text{g/g}$)	标准值 Certified values ($\mu\text{g/g}$)
提取时间为40min,改变磷酸浓度	0	1.01 \pm 0.05	1.22 \pm 0.06	ND*	ND*	2.23 \pm 0.10	3.8 \pm 0.7
Keep	0.5	1.27 \pm 0.04	1.32 \pm 0.05	ND*	ND*	2.59 \pm 0.09	

the extraction time at	1	1.65 ±0.06	1.84 ±0.07	ND*	ND*	3.49 ±0.13
40 min, change the	1.5	1.68 ±0.10	1.76 ±0.04	ND*	ND*	3.44 ±0.14
concentrations of	2	1.61 ±0.08	1.80 ±0.09	ND*	ND*	3.41 ±0.17
phosphoric acid						
(mol/L)						
磷酸浓度为1 M, 改	0	1.35 ±0.04	1.66 ±0.05	ND*	ND*	3.01 ±0.09
变超声时间	20	1.46 ±0.05	1.68 ±0.12	ND*	ND*	3.14 ±0.16
Keep the	40	1.65 ±0.06	1.84 ±0.07	ND*	ND*	3.49 ±0.13
concentrations of	60	1.63 ±0.07	1.70 ±0.08	ND*	ND*	3.33 ±0.15
phosphoric acid at	120	1.38 ±0.06	1.60 ±0.09	ND*	ND*	2.98 ±0.14
1M, change the						
ultrasonic time (min)						

ND* 表示未检测到 (Not detected)

本实验进一步对该标准物质做砷形态的加标测定实验来验证提取过程中砷元素各形态的提取稳定性及提取效率。在约 200 mg 的标准物质中加入 1 mL 1 μg/mL 砷形态的混合标准溶液, 混合均匀后干燥处理并研成粉末。随后用 10 mL 1 mol/L 的磷酸超声提取 40 min, 从上清液中取 2 mL 定容至 5 mL 后进行测定。从表 3-9 可以看出, 加标后的标准参考物中砷各形态的提取率均达到或接近 90%, 总砷提取率 > 90%。由此确定固体颗粒物中的砷经磷酸超声后可以很好地实现形态的定量提取, 且无明显形态转化的发生。

表 3-9 标准参考物的加标测定结果 (n = 5)

Table 3-9 The detection results of spiked standard materials.

	初始测定值量	加标值	加标后测定值	提取效率
	Original experimental values (μg/g)	Spiked values (μg/g)	Experimental values after spiking (μg/g)	Extraction efficiency
As(III)	1.65 ±0.06	5.00	6.04 ±0.22	90.8 ±3.3%
As(V)	1.84 ±0.07	5.00	5.93 ±0.28	86.7 ±4.1%
MMA	ND*	5.00	4.58 ±0.15	91.6 ±3.0%

DMA	ND*	5.00	4.63 ± 0.19	92.6 ± 3.8%
Total As	3.49 ± 0.13	20.00	21.18 ± 0.84	90.2 ± 3.6%

ND* 表示未检测到 (Not detected)

3.3.3.2 实验提取操作步骤

为提高砷检测灵敏度，降低流动相中元素的荧光干扰，流动相选用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。砷的各形态标准溶液由 10 mM $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 稀释成 5、10、20、50、100 ng/mL 的混标。优化流动相的梯度洗脱时间及原子荧光光谱仪的条件以确定最佳分离检测条件，并在联用条件下计算砷元素各形态的方法检出限。

鉴于目前固体样品，尤其是大气颗粒物样品中砷形态标准参考物的缺乏，本实验对西藏土壤成份分析标准物质(GBW 08302)中砷的形态进行测定，根据各形态含量之和与标准值的比例确定方法的总提取效率。随后采用总提取效率最高的方法对该标准物质做砷元素各形态的加标测定实验，根据加标回收率确定提取过程中各形态的稳定性及提取效率，以确定最佳提取方法。

将采集到的大气总悬浮颗粒物样品恒温干燥 24 h 以去除样品中的水分，采样后玻璃纤维滤膜重量减去采样前玻璃纤维滤膜重量即为采集到的大气总悬浮颗粒物的重量，将周围的空白玻纤剪掉后，即算得大气颗粒物在玻纤上的质量浓度。称取含约 50 mg 大气颗粒物的玻璃纤维滤膜，在优化的提取条件下加 10 mL 磷酸提取样品中砷的各形态。然后将样品以 7000 rpm 超速离心 30 min 后取上清液 2 mL，用 10 mM 的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 定容至 5 mL。在优化的 HPLC-HG-AFS 条件下进行分离测定，每次进样体积为 100 μL 。

3.4 实验结果

在以上优化的提取及分离测定条件下，对北京市石景山区某地区的大气颗粒物中的砷做形态分析，并做各形态的加标测定(表 3-10)。从测定结果可以看出该提取方法可以很好地应用于大气颗粒物样品中砷的形态分析。该地区大气颗粒物中的砷主要以 As(III)和 As(V)等无机形式存在。换算至大气体积含量，As(III)和 As(V)含量分别为 1.26 和 0.43 ng/m^3 ，总砷含量为 1.69 ng/m^3 ，低于欧盟 2004/107 号准则中对环境空气中砷含量的限制标准 (6 ng/m^3)^[92]。

表 3-10 大气颗粒物中砷形态测量值及加标回收率($n = 3$)

Table 3-10 The determination results of arsenic species in atmospheric particles

	本底测定值 Background values (ng/m ³)	加标值 Spiking values (ng/m ³)	加标测定值 Experimental values after spiking (ng/m ³)	加标回收率 Spiked recovery
As(III)	1.26 ±0.02	2.50	3.48 ±0.06	92.6 ±1.6%
As(V)	0.43 ±0.01	2.50	2.79 ±0.07	95.2 ±2.4%
DMA	ND*	2.50	2.45 ±0.05	97.7 ±2.1%
MMA	ND*	2.50	2.25 ±0.04	89.9 ±1.8%

ND* 表示未检测到 (Not detected)

将该方法用于实际具体样品中进行测定，同时监测温度，相对湿度及风速等气象数据。采样点实地测得 2009 年气象状况(T℃、风速 m/s、风向、相对湿度%)和大气颗粒物中 As (III) 和 As (V)，从 2009 年 1 月 9 号到 2009 年 12 月 29 号，标为 S-1 至 S-35，每隔 10 天采 1 个样，共采集了 35 个样，具体见表 3-11。

表 3-11 砷形态样品数据

Table 3-11 Sample data of arsenic species

样品编号	累积流量 (m ³)	As(V) (ng/m ³)	As(III) (ng/m ³)	温度 (℃)	相对湿度 (%)	平均风速 (m/s)
S-1	1428.00	2.48	0.13	6	35%	3
S-2	967.80	1.39	0.12	-2	64%	2
S-3	1448.00	5.14	0.15	2	57%	2.50
S-4	1474.00	0.58	0.14	0	17%	6.50
S-5	1459.00	0.86	0.04	6	39%	2.50
S-6	1451.00	1.17	0.04	12	43%	2.90
S-7	1426.00	0.38	0.05	20	45%	4.00
S-8	1381.00	0.14	0.02	10	91%	4.70
S-9	1392.00	0.37	0.06	22	45%	3.50
S-10	1431.00	0.43	0.08	21	22%	3.50
S-11	1448.00	0.45	0.06	24	19%	4.00

S-12	1442.00	0.25	0.03	27	22%	3.70
S-13	1412.00	0.25	0.03	24	47%	4.00
S-14	1480.00	0.23	0.02	27	35%	1.70
S-15	1509.00	0.65	0.06	27	67%	3.00
S-16	1468.00	0.78	0.06	28	55%	2.70
S-17	1414.00	0.39	0.03	26	74%	2.50
S-18	1440.00	0.37	0.03	26	73%	1.70
S-19	1481.00	0.38	0.03	26	54%	2.50
S-20	1440.00	0.54	0.03	20	64%	3.50
S-21	1446.00	0.21	0.03	20	49%	3.30
S-22	1449.00	0.51	0.06	20	75%	1.00
S-23	1447.00	0.51	0.09	20	87%	2.00
S-24	1492.00	0.64	0.04	14	58%	1.70
S-25	1478.00	0.58	0.03	10	29%	5.00
S-26	1487.00	0.92	0.05	15	65%	2.00
S-27	1509.00	0.25	0.01	4	76%	2.70
S-28	1507.00	0.50	0.04	-3	42%	2.30
S-29	1476.00	0.58	0.07	2	43%	2.70
S-30	1453.00	0.65	0.03	-1	69%	1.30
S-31	1477.00	0.33	0.02	-7	25%	7.70
S-32	1471.00	0.52	0.03	-4	33%	5.00
S-33	1480.00	0.42	0.01	-10	49%	2.70
S-34	1472.00	0.43	0.01	0	75%	1.30
S-35	368.00	2.69	0.12	-2	14%	6.30

从上表中可以看出，四种样品提取液中的砷以无机形态存在，未检出有机砷。且无机砷主要以 As(V)形态存在。取这一整年数据的月平均值，分别取 20090109，20090119 及 20090129 这三次采样的平均值标作 x-1；20090211 及 20090223 平均值标作 x-2；20090303，20090313 及 20090323 平均值标为 x-3；20090403，20090413 及 20090423 平均值标为 x-4；20090504，20090513 及 20090523 平均值标为 x-5；

20090602 及 20090615 平均值标为 x-6; 20090701, 20090711, 20090721 及 20090731 平均值标为 x-7; 20090810, 20090820 及 20090830 平均值标为 x-8; 20090909, 20090919 及 20090929 平均值标为 x-9; 20091009, 20091019 及 20091029 平均值标为 x-10; 20091109, 20091119 及 20091129 平均值标为 x-11; 20091209, 20091219 及 20091229 平均值标为 x-12。探讨了大气颗粒物中砷含量与温度, 相对湿度, 平均风速等的关系, 具体见表 3-12。

表 3-12 大气颗粒物中 As(V)及 As(III)月平均值
Table 3-12 Monthly average content of As(V)and As(III) in
atmospheric particulates

样品编号	As(V) (ng/m ³)	As(III) (ng/m ³)	温度 (°C)	相对湿度 (%)	平均风速 (m/s)
x-1	1.18	0.12	-4	46%	3.4
x-2	0.94	0.08	2	50%	4.5
x-3	0.89	0.06	3	38%	3.8
x-4	0.56	0.04	14	60%	2.8
x-5	0.42	0.05	22	69%	2.7
x-6	0.55	0.03	25	77%	2.5
x-7	0.21	0.02	27	64%	2.6
x-8	0.43	0.03	24	70%	2.1
x-9	1.91	0.13	20	48%	4.9
x-10	1.41	0.08	13	58%	3.9
x-11	0.84	0.07	1	54%	2.6
x-12	0.95	0.07	-1	42%	3.6

根据数据, 做出柱状图 3-7, 3-8, 3-9, 3-10, 3-11, 3-12。如下所示。

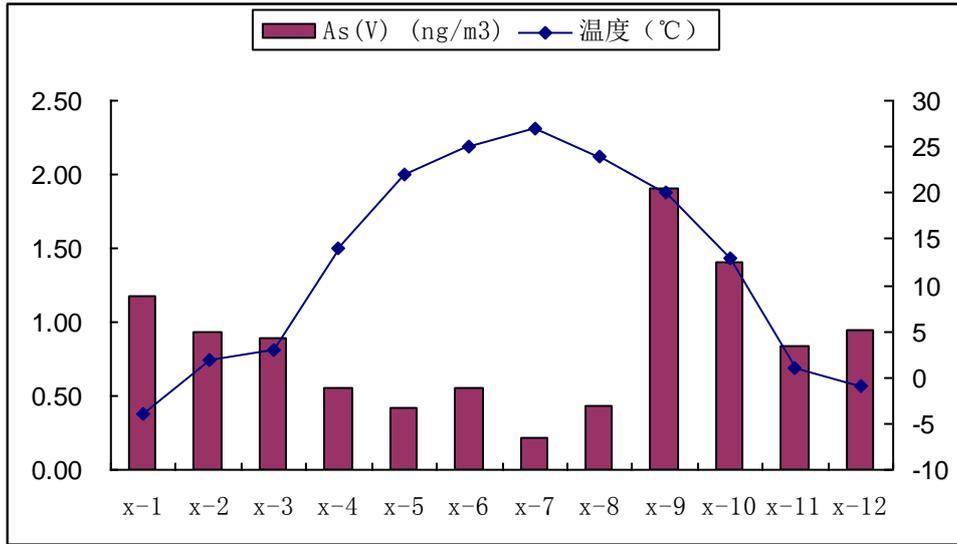


图 3-7 As(V)月平均含量与温度的关系

Fig3-7 Relations between monthly average content of As(V) and temperature

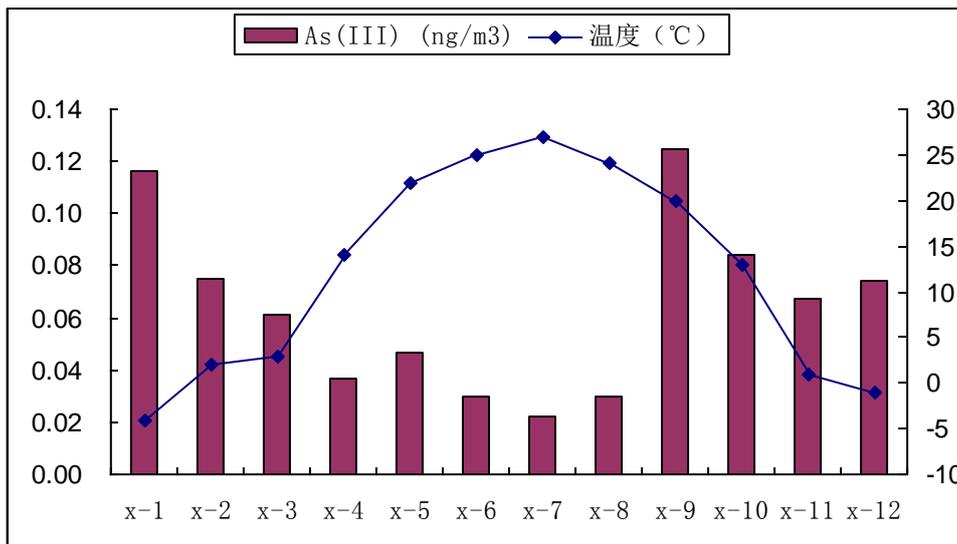


图 3-8 As(III)月平均含量与温度的关系

Fig3-8 Relations between monthly average content of As(III) and temperature

温度越大，大气颗粒物中 As(III)及 As(V)含量越低。

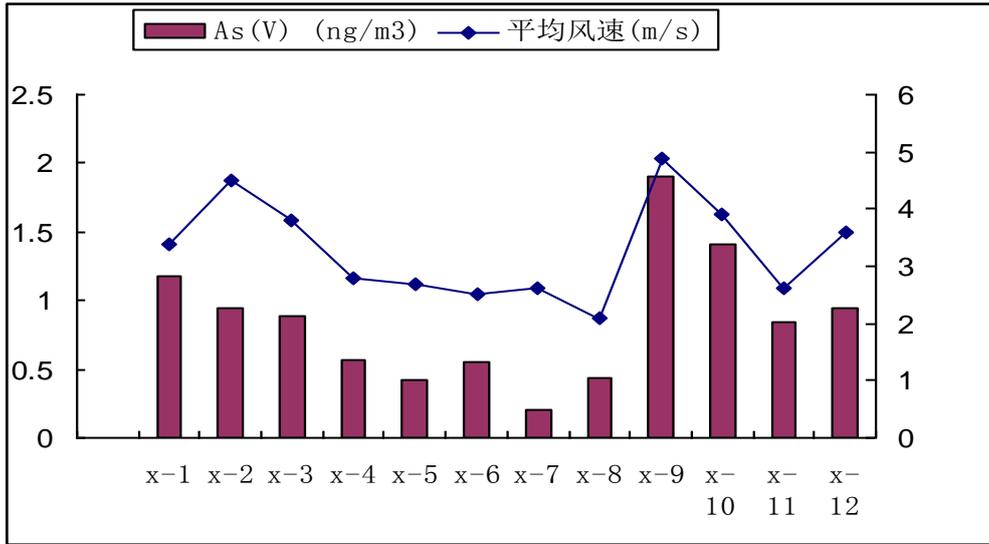


图 3-9 As(V)月平均含量与平均风速的关系

Fig3-9 Relations between monthly average content of As(V) and average wind speed

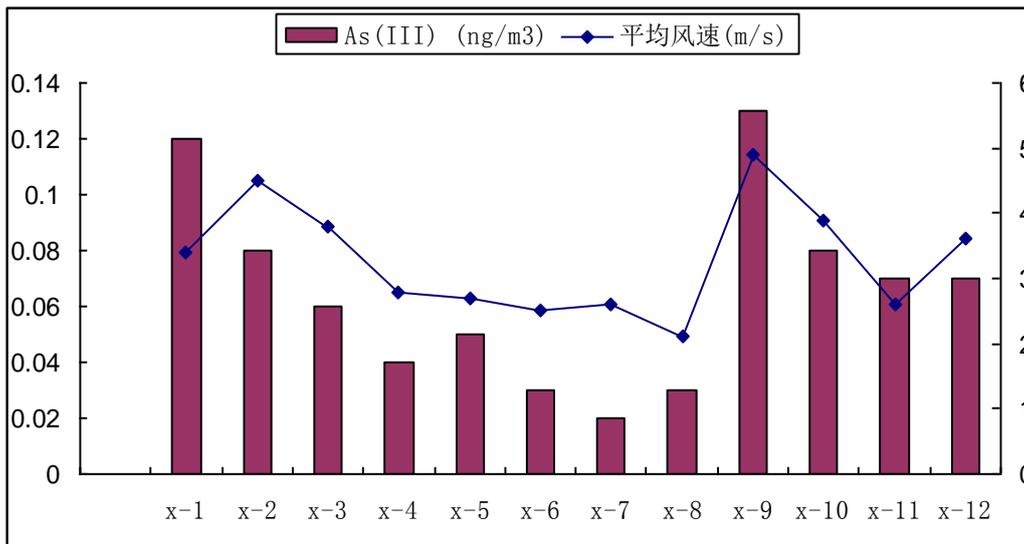


图 3-10 As(III)月平均含量与平均风速的关系

Fig3-10 Relations between monthly average content of As(III) and average wind speed

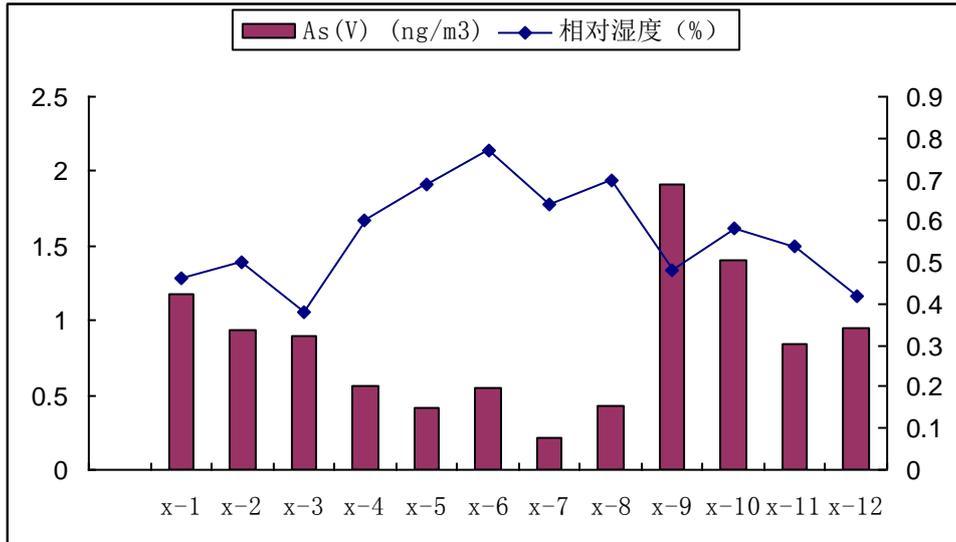


图 3-11 As(V)月平均含量与相对湿度的关系

Fig3-11 Relations between monthly average content of As(V) and relative humidity

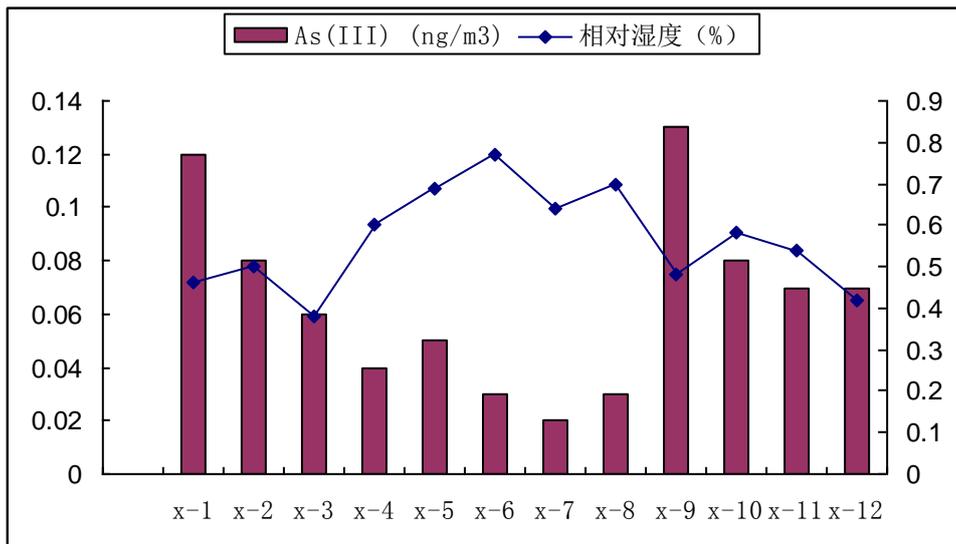


图 3-12 As(III)月平均含量与相对湿度的关系

Fig3-12 Relations between monthly average content of As(III) and relative humidity

从上图中可以看出,大气颗粒物中砷主要是无机砷 As(III)及 As(V),且以 As(V)为主。As(III)及 As(V)含量与总砷含量变化趋势及来源相似。冬季大气颗粒物中 As(III)及 As(V)含量明显比夏季 As(III)及 As(V)含量高。温度和相对湿度越大,大气颗粒物中 As(III)及 As(V)含量越低。风速越快,大气颗粒物中 As(III)及 As(V)含量越高。这可能是由于 2009 年夏季降雨多,雨水将漂浮在空中的一些颗粒物冲洗下来,使大气中一些有毒有害物质也随之减少。夏季大气颗粒物中

的 As(III)及 As(V)含量主要源于工业排放, 汽车尾气等。秋季到来时, 几乎无降雨, 天气干燥, 大气颗粒物中 As(III)及 As(V)含量明显增加。砷含量主要还是汽车尾气及工业排放等因素。而进入冬季后, 降水减少, 但是下雪较多, 从 2009 年 11 月开始至 2010 年 5 月期间下雪频繁, 空气中大气颗粒物中 As(III)及 As(V)含量随之减少。春季冷暖空气活跃, 大风天气多, 加上北方土地刚解冻, 植被还没有恢复, 沙尘源丰富。为了保暖, 每年冬季至春季 3 月为供暖期, 采暖燃煤源对颗粒物中 As(III)及 As(V)含量的贡献增大, 因此燃煤是冬季大气颗粒物中 As(III)及 As(V)含量增加的主要原因。

3.5 小结

本文发展了一种大气颗粒物中砷形态的快速提取测定方法。实验条件较温和, 在形态提取及分离测定时均未发生砷形态的转化。该方法得到的方法检出限较低, 精密度较好, 可应用于环境检测、空气质量评价等领域中土壤及大气颗粒物中砷形态的分析测定。用该方法测得大气颗粒物中主要以无机砷 As (III) 及 As (V) 形式存在, 以毒性较小的 As (V) 为主, 未检测出有机砷。研究了砷形态含量与气象因素之间的关系, 为空气中有毒有害物质的检测提供了依据。

第 4 章 结论

本文联合运用大流量采样技术、磷酸超声提取技术，高效液相色谱与原子荧光光谱分析技术，结合气象信息、数据，统计分析技术对北京市石景山区某地大气中砷含量进行了综合分析。

4.1 大气颗粒物中砷测定方法的确立

大气颗粒物中砷总量及砷形态的测定方法主要包括三个部分：确立仪器条件，提取剂选择以及前处理方法。由于这三个部分可以分别进行研究，但又一起组成了整个方法系统，因此各部分是既相互独立又相互联系的。

4.1.1 仪器条件

本实验探讨了 HG-AFS 及 HPLC-HG-AFS 仪器条件变化，流动相组成，梯度洗脱程序等对测定砷总量及砷形态的影响。实验结果表明：测总量时，原子荧光仪器负高压 320V；总灯电流 80mA，辅助灯电流 40mA；载气流量 400mL/min，屏蔽气流量 1000 mL/min； KBH_4 2%；HCl 10%时测定效果最佳。测形态时，(1)原子荧光仪器负高压 320V；总灯电流 80mA，辅助灯电流 40mA；载气流量 400mL/min，屏蔽气流量 1000 mL/min； KBH_4 4%；HCl 20%时测定效果最佳。(2)流动相 A 为 10 mM $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ， $\text{pH} = 6$ ；流动相 B 为 200 mM $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ， $\text{pH} = 6$ 。洗脱程序为：0-1min 内，流动相 A 为 100%；1-3min 内，A 为 60%，B 为 40%；3-6min 内，B 为 100%；6min 后 A 为 100%时分离效果最佳。

4.1.2 前处理方法

将采集到的大气总悬浮颗粒物样品恒温干燥 24 h 以去除样品中的水分，采样后玻璃纤维滤膜重量减去采样前玻璃纤维滤膜重量即为采集到的大气总悬浮颗粒物的重量，将周围的空白玻纤剪掉后，即算得大气颗粒物在玻纤上的质量浓度。称取含约 50 mg 大气颗粒物的玻璃纤维滤膜，在优化的提取条件下加 10 mL 磷酸提取样品中砷的各形态。然后将样品以 7000 rpm 超速离心 30 min 后取上清液 2 mL，用 10 mM 的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 定容至 5 mL。在优化的 HPLC-HG-AFS 条件下进行分离测定，每次进样体积为 100 μL 。

4.2 方法的验证

方法确定后对其标准曲线、检出限、准确度、方法重现性等进行验证，其结果表明：(1)线性关系明显。在优化的色谱及光谱条件下，测定浓度分别为 5、10、20、50、100 ng/mL 的混标溶液，并绘制校准曲线，四种形态的砷含量与峰面积呈良好的线性关系，由砷各个形态化合物的校准曲线可以看出，在设定的测试条件下各个形态在 10 μ g/L~100 μ g/L 的浓度范围内都具有较好的线性关系， R^2 均在 0.990 以上。(2)方法检出限达到要求。按照信噪比 $S / N=3$ 求得 As(III)、As(V)、MMA 及 DMA 四种形态砷的方法检出限 LOD 分别为 1.4545、1.2589、1.9721、1.1655 ng/mL，定量检出限 LOQ 分别为 4.848、4.196、6.574、3.885 ng/mL。(3)方法的准确度好。形态加标后的西藏土壤成份分析标准物质(GBW 08302)经 1.0 mol/L 的磷酸超声提取 40 min，各形态的提取效率均达到或接近 90%，且无明显的形态转化。(4)方法重现性好。为保证分析测试的精密度，我们进行了平行样的测定，将标准溶液连续进样 5 次，分别算出其相对标准偏差(RSD)，相对标准偏差最大的为 As(V)是 1.68%，最小的为 As(III)是 0.39%，都满足实验对精密度的要求，即相对标准偏差小于 5%。

4.3 方法的应用

用建立的新方法对北京市石景山区某地大气颗粒中总砷及砷形态进行检测，研究了TSP上砷元素的总量和形态浓度及分布特征，结果表明，该地大气颗粒物中砷含量尚未超出欧盟2004/107号准则中对环境空气中砷含量的限制标准(6 ng/m³)，表明该地区大气受污染程度较小，空气质量较好。

同时分析了不同季节，温度，湿度，平均风速对浓度的影响。其中冬季大气颗粒物中总砷及砷形态含量明显比夏季高。温度和相对湿度越大，大气颗粒物中砷含量越低。风速越快，大气颗粒物中砷含量越高。春季和冬季大气颗粒物中砷含量较高，其主要来源于采暖燃煤及工业排放等，降雪对砷含量有一定的减少作用。夏季大气颗粒物中砷含量较少，主要是因为降雨使得悬浮在空中的颗粒物沉降到地面，使空气得到净化，其中砷主要来源于汽车尾气及工业排放等。

4.4 总结

(1) 本研究采用王水作为消解液，消解测定大气颗粒物中砷的总量，然后用HG-AFS进行检测。该法既能有效提取出大气颗粒物中砷，又能缩短前处理时间，

对于大气颗粒物中砷元素的快速准确检测具有现实意义。

(2) 建立了磷酸快速超声提取大气颗粒物中砷形态的方法。选用标准参照物西藏土壤成份分析标准物质(GBW 08302)对建立的方法进行验证,发现该实验条件温和,在形态提取及加标回收测定时均未发生砷形态的转化。该方法得到的方法检出限较低,精密度较好,可应用于环境检测、空气质量评价等领域中土壤及大气颗粒物中砷形态的分析测定。

(3) 首次对北京市石景山区大气颗粒物中砷总量及形态进行了研究,将总砷及形态与气象因素结合在一起,探讨了该地大气颗粒物中砷含量变化与温度、湿度及平均风速等之间的变化趋势,为人们根据天气预测空气中重金属等有害物质提供了依据。

参考文献

- [1] Abu-Allaban, M. A.W. Gertler, D.H. Lowenthal. A preliminary apportionment of the sources of ambient PM₁₀, PM_{2.5}, and VOCs in Cairo[J]. *Atmospheric Environment*, 2002. 36(35): 5549-5557.
- [2] A.M.S.de la Campa, J.D. de la Rosa, D.Sanchez-Rodas, et al. Arsenic speciation study of PM_{2.5} in an urban area near a copper smelter[J]. *Atmospheric Environment*, 2008. 42(26): 6487-6495.
- [3] F. Fernández Álvarez, M. Terneró Rodríguez, A.J. Fernández Espinosa, et al. Physical speciation of arsenic, mercury, lead cadmium and nickel in inhalable atmospheric particles[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004. 524(1-2): 33-40.
- [4] Sanchez-Rodas. D, Ana M Sa ́nchez de la Campa, Jesu ́s D. de la Rosa, et al. Arsenic speciation of atmospheric particulate matter (PM₁₀) in an industrialised urban site in southwestern Spain[J]. *Chemosphere*, 2007. 66(8): 1485-1493.
- [5] Moscoso-Perez.C, Jorge Moreda-Pi ́neiro, Purificaci3n L3pez-Mah ́a, et al. Pressurized liquid extraction followed by high performance liquid chromatography coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry for arsenic and selenium speciation in atmospheric particulate matter[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008. 1215(1-2):15-20.
- [6] J.D.de la Rosa, A.M. S ́nchez de la Campa, A. Alastuey, et al. Using PM₁₀ geochemical maps for defining the origin of atmospheric pollution in Andalusia (Southern Spain) [J]. *Atmospheric Environment*, 2010. 44(36): 4595-4605.
- [7] Ronit Jakob, Anja Roth, Karsten Haas,et al. Atmospheric stability of arsines and the determination of their oxidative products in atmospheric aerosols (PM₁₀): evidence of the widespread phenomena of biovolatilization of arsenic[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2010. 12(2): 409-416.
- [8] M. Leermakers, W. Baeyens, M. De Gieter, et al. Toxic arsenic compounds in environmental samples: Speciation and validation[J]. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2006. 25(1): 1-10.

-
- [9] Klejnowski K, Kozielska B, Krasa A, et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀ and TSP in the Upper Silesian Agglomeration, Poland[J]. Archives of Environmental Protection, 2010. 36(2): 65-72.
- [10] Wenjie Zhang, Guoshun Zhuang, Jinghua Guo, et al. Sources of aerosol as determined from elemental composition and size distributions in Beijing[J]. Atmospheric Research, 2010. 95(2-3): 197-209.
- [11] Lei Y, Zhang QA, Nielsen C, et al. An inventory of primary air pollutants and CO₂ emissions from cement production in China, 1990-2020[J]. Atmospheric Environment, 2011. 45(1): 147-154.
- [12] Dugo G, La Pera L, Lo Turco V, et al. Speciation of inorganic arsenic in alimentary and environmental aqueous samples by using derivative anodic stripping chronopotentiometry (dASCP)[J]. Chemosphere, 2005. 61(8): 1093-1101.
- [13] Oliveira V, J. Gomez-Ariza, D. Sanchez-Rodas. Extraction procedures for chemical speciation of arsenic in atmospheric total suspended particles[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005. 382(2): 335-340.
- [14] Sanz, E., R. Munoz-Olivas, C. Camara. Evaluation of a focused sonication probe for arsenic speciation in environmental and biological samples[J]. Journal of Chromatography A, 2005. 1097(1-2): 1-8.
- [15] Richter, P, Seguel R, Ahumada I, et al. Arsenic speciation in environmental samples of a mining impacted sector of central Chile[J]. Journal of the Chilean Chemical Society, 2004. 49(4): 333-339.
- [16] Wang, R.Y., Ying-Ling Hsu, Lan-Fang Chang, et al. Speciation analysis of arsenic and selenium compounds in environmental and biological samples by ion chromatography-inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometer[J]. Analytica Chimica Acta, 2007. 590(2): 239-244.
- [17] Terlecka E. Arsenic speciation analysis in water samples: A review of the hyphenated techniques[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2005. 107(1-3): 259-284.
- [18] Frau, F, Antonella Rossi, Carla Ardaù, et al. Determination of arsenic speciation

-
- in complex environmental samples by the combined use of TEM and XPS[J]. *Microchimica Acta*, 2005. 151(3-4): 189-201.
- [19]Feldmann, J., Devalla S, Raab A, et al. Analytical strategies for arsenic speciation in environmental and biological samples[J]. *Organic Metal and Metalloid Species in the Environment - Analysis, Distribution, Processes and Toxicological Evaluation*, 2004. 41-70.
- [20]Mohebbi, M.S. , A. Akbarzadeh. Accumulative spin-bonding (ASB) as a novel SPD process for fabrication of nanostructured tubes[J]. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2010. 528(1): 180-188.
- [21]Zhu, L., Chen SZ, Lu DB, et al. Single-wall Carbon Nanotubes for Speciation of Arsenic in Environmental Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2009. 30(6): 218-222.
- [22]Rabieh. S, A.V. Hirner, J. Matschullat. Determination of arsenic species in human urine using high performance liquid chromatography (HPLC) coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008. 23(4): 544-549.
- [23]戴骐, 朱晓雨, 陈笑梅. 确定度评定在化妆品中砷含量 ICP-AES 测定中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008. 28(2): 441-443.
- [24]宋国玺, 郑红文, 王新潮. ICP—AES 法同时测定化妆品中汞砷铅[J]. *理化检验-化学分册*, 2000. 36(3): 118-119.
- [25]Rattanachongkiat. S., G.E. Millward, M.E. Foulkes. Determination of arsenic species in fish, crustacean and sediment samples from Thailand using high performance liquid chromatography (HPLC) coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2004. 6(4): 254-261.
- [26]Mandal. B.K., Y. Ogra, K.T. Suzuki. Speciation of arsenic in human nail and hair from arsenic-affected area by HPLC-inductively coupled argon plasma mass spectrometry[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2003. 189(2): 73-83.

-
- [27]Daus B, Weiss H, Mattusch J, et al. Preservation of arsenic species in water samples using phosphoric acid - Limitations and long-term stability[J]. *Talanta*, 2006. 69(2): 430-434.
- [28]Sloth. J.J., E.H. Larsen, K. Julshamn. Determination of organoarsenic species in marine samples using gradient elution cation exchange HPLC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003. 18(5): 452-459.
- [29]Zhang L, Zhu XF, Zou Y, et al. Effect of arsenic trioxide on the treatment of children with newly diagnosed acute promyelocytic leukemia in China[J]. *International Journal of Hematology*, 2011. 93(2): 199-205.
- [30]Zheng. J., W. Goessler, W. Kosmus. Speciation of arsenic compounds by coupling high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Mikrochimica Acta*, 1998. 130(1-2): 71-79.
- [31]Girgis EH, Mahoney JP, Khalil RH, et al. Effect of thalidomide and arsenic trioxide on the release of tumor necrosis factor-alpha and vascular endothelial growth factor from the KG-1a human acute myelogenous leukemia cell line[J]. *Oncology Letters*, 2010. 1(4): 663-667.
- [32]Beauchamp EM, Ringer L, Bulut G, et al. Arsenic trioxide inhibits human cancer cell growth and tumor development in mice by blocking Hedgehog/GLI pathway[J]. *Journal of Clinical Investigation*, 2011. 121(1): 148-160.
- [33]Kaise, T., Mitsuo Ogura, Takao Nozaki, et al. Biomethylation of arsenic in an arsenic-rich freshwater environment[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 1997. 11(4): 297-304.
- [34]Muller. K, Birgit Daus, Jürgen Mattusch, et al. Simultaneous determination of inorganic and organic antimony species by using anion exchange phases for HPLC-ICP-MS and their application to plant extracts of *Pteris vittata*[J]. *Talanta*, 2009. 78(3): 820-826.
- [35]Yoshimura. Y, Yoko Endo, Yasuyo Shimoda, et al. Acute Arsenic Poisoning Confirmed by Speciation Analysis of Arsenic Compounds in the Plasma and Urine by HPLC-ICP-MS[J]. *Journal of Occupational Health*, 2011. 53(1): 45-49.
- [36]Paul RL. Evaluation of Radiochemical Neutron Activation Analysis Methods for

-
- Determination of Arsenic in Biological Materials[J]. *Analytical Chemistry*, 2011. 83(1): 152-156.
- [37] Ahmed S, Khoda SME, Rekha RS, et al. Arsenic-Associated Oxidative Stress, Inflammation, and Immune Disruption in Human Placenta and Cord Blood[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2011. 119(2): 258-264.
- [38] Sanchez-Rodas D, Gomez-Ariza JL, Giraldez I, et al. Arsenic speciation in river and estuarine waters from southwest Spain[J]. *Science of the Total Environment*, 2005. 345(1-3): 207-217.
- [39] Kirby J, Maher W, Ellwood M, et al. Arsenic species determination in biological tissues by HPLC-ICP-MS and HPLC-HG-ICP-MS[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2004. 57(10): 957-966.
- [40] Huang. JH, G. Ilgen. Factors affecting arsenic speciation in environmental samples: sample drying and storage[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2006. 86(5): 347-358.
- [41] Frohne. T, Jörg Rinklebe, Roland A. Diaz-Bone, et al. Controlled variation of redox conditions in a floodplain soil: Impact on metal mobilization and biomethylation of arsenic and antimony[J]. *Geoderma*, 2011. 160(3-4): 414-424.
- [42] Wojas. B, C. Almquist. Mass concentrations and metals speciation of PM_{2.5}, PM₁₀, and total suspended solids in Oxford, Ohio and comparison with those from metropolitan sites in the Greater Cincinnati region[J]. *Atmospheric Environment*, 2007. 41(39): 9064-9078.
- [43] Dye. J.A., James R. Lehmann, John K. MoGee, et al. Acute pulmonary toxicity of particulate matter filter extracts in rats: Coherence with epidemiologic studies in Utah Valley residents[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2001. 109: 395-403.
- [44] Allen. A.G., P.J. Baxter, C.J. Ottley. Gas and particle emissions from Soufriere Hills Volcano, Montserrat, West Indies: characterization and health hazard assessment[J]. *Bulletin of Volcanology*, 2000. 62(1): 8-19.
- [45] Li. J.J, Wang. G.H, Zhou. B.H, et al. Chemical composition and size distribution of wintertime aerosols in the atmosphere of Mt. Hua in central China[J].

-
- Atmospheric Environment, 2011. 45(6): 1251-1258.
- [46]Fang. G.C., Jyh-Cherng Chen, Yuh-Shen Wu, et al. Application of Dry Deposition Models to Estimate Ambient Air Particulate and Particulate-Bound Mercury Hg(p) Dry Deposition[J]. Environmental Engineering Science, 2011. 28(1): 63-70.
- [47]Fu. Q.Y., Zhuang. G. Sh, Li Juan, et al. Source, long-range transport, and characteristics of a heavy dust pollution event in Shanghai[J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2010. 115.
- [48]Pey. J, Andrés Alastuey, Xavier Querol, et al. A simplified approach to the indirect evaluation of the chemical composition of atmospheric aerosols from PM mass concentrations[J]. Atmospheric Environment, 2010. 44(39): 5112-5121.
- [49]Schleicher. N., Norra S, Chai FH, et al. Seasonal Trend of Water-Soluble Ions at One TSP and Five PM_{2.5} Sampling Sites in Beijing, China[J]. Highway and Urban Environment. 2010. 87-95.
- [50]Sun. Y.L.,Zhuang G.Sh, Huang Kan, et al. Asian dust over northern China and its impact on the downstream aerosol chemistry in 2004[J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2010. 115.
- [51]Ramadan. A.A, H. Mandil, M.H. Ismail, et al. Determination of Aluminum, Copper and Lead in Aleppo Company of Cable Industry (Syria) Using Industrial TSP, PM₁₀ and Chemical Trap Methods[J]. Asian Journal of Chemistry, 2010. 22(3): 2187-2194.
- [52]Bayraktar. H, F.S. Turalioglu, G. Tuncel. Average mass concentrations of TSP, PM₁₀ and PM_{2.5} in Erzurum urban atmosphere, Turkey[J]. Stochastic Environmental Research and Risk Assessment, 2010. 24(1): 57-65.
- [53]Zhang H. An assessment of heavy metals contributed by industry in urban atmosphere from Nanjing, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2009. 154(1-4): 451-458.
- [54]Cackovic. M., Vladimira Vad ic, Kresimir Sega, et al. Acidic Anions in PM₁₀ Particle Fraction in Zagreb Air, Croatia[J]. Bulletin of Environmental

-
- Contamination and Toxicology, 2009. 83(2): 188-192.
- [55] Cirera. L, Miguel Rodríguez, Joaquín Giménez, et al. Effects of public health interventions on industrial emissions and ambient air in Cartagena, Spain[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2009. 16(2): 152-161.
- [56] Lin. H.Y., Chung-Hsuang Hung, Chung-Shin Yuan, et al. Characteristics and source identification of roadside suspended particles[J]. Transportation Research Part D-Transport and Environment, 2008. 13(8): 531-538.
- [57] Rahman. M.M., Z.L. Chen, R. Naidu. Extraction of arsenic species in soils using microwave-assisted extraction detected by ion chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2009. 31: 93-102.
- [58] Al-Assaf. K.H, J.F. Tyson, P.C. Uden. Determination of four arsenic species in soil by sequential extraction and high performance liquid chromatography with post-column hydride generation and inductively coupled plasma optical emission spectrometry detection[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009. 24(4): 376-384.
- [59] Salgado. S.G, M.A.Q. Nieto, M.M.B. Simon. Optimisation of sample treatment for arsenic speciation in alga samples by focussed sonication and ultrafiltration[J]. Talanta, 2006. 68(5): 1522-1527.
- [60] Ruiz-Chancho. M.J, Rosa Sabe, José Fermin López-Sánchez, et al. New approaches to the extraction of arsenic species from soils[J]. Microchimica Acta, 2005. 151(3-4): 241-248.
- [61] Iserte LO, Roig-Navarro AF, Hernandez F. Simultaneous determination of arsenic and selenium species in phosphoric acid extracts of sediment samples by HPLC-ICP-MS[J]. Analytica Chimica Acta, 2004. 527(1): 97-104.
- [62] Wang. X.S, Guiyu Wang, Deli Dong, et al. Inhibition on LS-174T cell growth and activity of telomerase in vitro and in vivo by arsenic trioxide[J]. Experimental and Toxicologic Pathology, 2008. 60(6): 481-488.
- [63] Kumpiene. J, Solvita Ore, Giancarlo Renella, et al. Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil[J]. Environmental

-
- Pollution, 2006. 144(1): 62-69.
- [64]Sanz. E, R. Munoz-Olivas, C. Camara. A rapid and novel alternative to conventional sample treatment for arsenic speciation in rice using enzymatic ultrasonic probe[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005. 535(1-2): 227-235.
- [65]B'Hymer. C, J.A. Caruso. Evaluation of HPLC systems for the separation and quantification of arsenic compounds from apple extracts[J]. *Journal of Liquid Chromatography . Related Technologies*, 2002. 25(4): 639-653.
- [66]Caruso. J.A., D.T. Heitkemper, C. B'Hymer. An evaluation of extraction techniques for arsenic species from freeze-dried apple samples[J]. *Analyst*, 2001. 126(2): 136-140.
- [67]Pardo-Martinez M, Vinas P, Fisher A, et al. Comparison of enzymatic extraction procedures for use with directly coupled high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation of arsenic in baby foods[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001. 441(1): 29-36.
- [68]ZAKHARYAN R, WU Y, BOGDAN GM, et al. Enzymatic Methylation of Arsenic Compounds - Assay, Partial-Purification, and Properties of Arsenite Methyltransferase and Monomethylarsonic Acid Methyltransferase of Rabbit Liver[J]. *Chemical Research in Toxicology*, 1995. 8(8): 1029-1038.
- [69]Georgiadis, M. Y. Cai, H.M. Solo-Gabriele. Extraction of arsenate and arsenite species from soils and sediments[J]. *Environmental Pollution*, 2006. 141(1): 22-29.
- [70]CHEN CJ, CHEN CW, WU MM, et al. Cancer Potential in Liver, Lung, Bladder and Kidney Due to Ingested Inorganic Arsenic in Drinking-Water[J]. *British Journal of Cancer*, 1992. 66(5): 888-892.
- [71]Kuehnelt. D, J. Lintschinger, W. Goessler. Arsenic compounds in terrestrial organisms. IV. Green plants and lichens from an old arsenic smelter site in Austria[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2000. 14(8): 411-420.
- [72]Larsen E.H., M Hansen, W. Gossler. Speciation and health risk considerations of arsenic in the edible mushroom *laccaria amethystina* collected from

-
- contaminated and uncontaminated locations[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 1998. 12(4): 285-291.
- [73]Ikem A, N.O. Egiebor. Assessment of trace elements in canned fishes (mackerel, tuna, salmon, sardines and herrings) marketed in Georgia and Alabama (United States of America)[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2005. 18(8): 771-787.
- [74]CHATTERJEE A, DAS D, MANDAL BK, et al. Arsenic in Ground-Water in 6 Districts of West-Bengal, India - the Biggest Arsenic Calamity in the World .1. Arsenic Species in Drinking-Water and Urine of the Affected People[J]. *Analyst*, 1995. 120(3): 643-650.
- [75]Lin T.H., Y.L. Huang, M.Y. Wang. Arsenic species in drinking water, hair, fingernails, and urine of patients with blackfoot disease[J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health-Part a-Current Issues*, 1998. 53(2): 85-93.
- [76]Keon NE, Swartz CH, Brabander DJ, et al. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001. 35(13): 2778-2784.
- [77]Bohari Y, Astruc A, Astruc M, et al. Improvements of hydride generation for the speciation of arsenic in natural freshwater samples by HPLC-HG-AFS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2001. 16(7): 774-778.
- [78]王淑英, 张小玲, 徐晓峰. 北京地区大气能见度变化规律及影响因子统计分析[J]. *气象科技*, 2003. 31(2): 109-114.
- [79]Tamaki S, W.T. Frankenberger. Environmental Biochemistry of Arsenic[J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 1992. 124: 79-110.
- [80]Cullen W.R, K.J. Reimer. Arsenic Speciation in the Environment[J]. *Chemical Reviews*, 1989. 89(4): 713-764.
- [81]Rodriguez V.M, M.E. Jimenez-Capdeville, M. Giordano. The effects of arsenic exposure on the nervous system[J]. *Toxicology Letters*, 2003. 145(1): 1-18.
- [82]Wang S., C.N. Mulligan. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution[J]. *Science of the Total Environment*, 2006. 366(2-3): 701-721.

-
- [83]Pizarro I, Gomez M, Camara C, et al. Arsenic speciation in environmental and biological samples - Extraction and stability studies[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003. 495(1-2): 85-98.
- [84]Gong ZL, Lu XF, Ma MS, et al. Arsenic speciation analysis[J]. *Talanta*, 2002. 58(1): 77-96.
- [85]宋楚华, 大气颗粒物中痕量砷的形态分析[J]. *武汉理工大学学报*, 2010 32(13): 45~47.
- [86]Machado A, Slejkovec Z, Van Elteren JT, et al. Arsenic speciation in transplanted lichens and tree bark in the framework of a biomonitoring scenario[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2006. 53(3): 237-249.
- [87]Tsopelas F, L.A. Tsakanika, M. Ochsenkuhn-Petropoulou. Extraction of arsenic species from airborne particulate filters - Application to an industrial area of Greece[J]. *Microchemical Journal*, 2008. 89(2): 165-170.
- [88]Karthikeyan S, S Hirata, C.S.P. Iyer. Determination of arsenic species by microwave-assisted extraction followed by ion-pair chromatography-ICP-MS: Analysis of reference materials and fish tissues[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2004. 84(8): 573-582.
- [89]申屠超, 侯逸众, 范云场. 离子色谱 -双阳极电化学氢化物发生-原子荧光光谱法测定 I 型牙髓失活材料中的砷形态[J]. *分析化学研究简报*, 2009. 37(2): 263~266.
- [90]王华建, 黎艳红, 丰伟悦. 反相离子对色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定水中痕量 Cr(III)与 Cr(VI)[J]. *分析化学研究简报*, 2009.37(3):433~436.
- [91]Farinha MM, Slejkovec Z, Van Elteren JT, et al. Arsenic speciation in lichens and in coarse and fine airborne particulate matter by HPLC-UV-HG-AFS[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2004. 49(1-3): 343-353.
- [92]DIRECTIVE 2004/107/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 15 December 2004, relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Official Journal of the European Union*.

已/待发表论文目录

1. 贺婷婷, 李柏, 徐殿斗, 杨孝智, 马玲玲, 王华建, 王延飞.磷酸超声提取大气颗粒物中砷的形态[J].分析化学, 2011, 录用.
2. 杨孝智, 陈扬, 徐殿斗, 贺婷婷, 聂长明等.北京地铁站灰尘中重金属污染特征及健康风险评估[J].中国环境科学, 2010, 录用.
3. 杨孝智, 高静, 陈扬, 贺婷婷.碳纳米管对水体重金属污染物的吸附/解吸性能研究进展[J].应用化工, 2011, 录用.

