

土壤中重金属砷赋存形态和检测方法研究进展

李雨奎, 笪婷婷 (淮北师范大学生命科学学院, 安徽淮北 235000)

摘要 探讨土壤中砷赋存形态和砷主要的化合物。介绍检测土壤中砷的方法, 主要包括分光光度法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法、原子荧光法、X 射线荧光光谱法等国内常用的研究方法, 以及核酸适配体法、联用技术等国外常用的研究方法, 揭示了各种检测方法的原理和优缺点, 并提出土壤中重金属砷的一些尚待研究的问题, 对土壤中重金属砷的研究具有非常重要的意义。

关键词 砷; 赋存形态; 检测方法

中图分类号 X833 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)21-0123-03

Advances in Occurrence Form and Detection Method of Heavy Metals Arsenic in Soils

LI Yu-kui, DA Ting-ting (School of Life Science, Huaibei Normal University, Huaibei, Anhui 235000)

Abstract The arsenic speciation in soil and the main compounds of arsenic were explored. In this paper, detecting methods for arsenic content in soil were introduced, the common method included the methods of spectrophotometry, atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry, atomic fluorescence spectrometry, X-ray fluorescence spectroscopy in China, commonly used methods included nucleic acid aptamers and coupling technique in overseas. The principles and advantages and disadvantages of various detection methods were analyzed, and some problems about of arsenic in soil were put forward, which was of great significance to the study of heavy metal arsenic in soil.

Key words Arsenic; Occurrence pattern; Detection method

由于重金属砷利用不同途径进入土壤环境中的数量持续增长, 对农作物产生日益严重的污染和危害。工业制造中排放出的废水、废气、废渣是造成土壤中的砷污染最重要的原因, 如砷化物的开采和冶炼。尤其是我国一种常见的俗法冶炼砷的方法, 会长期造成砷对自然界的污染; 开发和冶炼一些金属的过程中, 常常会排出砷化物, 造成环境污染; 大量使用砷化物, 比如生产和喷洒含砷农药, 或是作为原材料生产陶瓷、染料、复合肥等各种各样的工业产品, 都会造成环境中砷污染量的加大; 燃烧煤时, 也会使大量砷进入环境中破坏环境。

土壤中重金属砷的含量如果超过了该地区环境可容纳量, 将会导致非常严重的后果, 如不及时地进行检测研究和治理, 将会导致该地区的土壤生态循环功能丧失, 结构发生改变, 农作物产量下降, 污染水和大气环境, 进而对人类健康构成危害。据有关调查研究表明: 孟加拉国和印度 2 个国家大约有 1 亿人生活在被砷污染的地区^[1-2], 目前全世界共有数万个被砷污染的地方, 被污染的地区土壤中砷含量高达 26 500 mg/kg^[3]。因此, 笔者综述了土壤中重金属砷赋存形态, 并从国内的研究检测方法和国外的研究检测方法 2 个方面着手, 多角度地介绍了每种方法的原理, 并对不同的检测方法进行比较, 得出测定结果的精确度、实施的难易度、试验的回收率等的优缺点, 同时对尚待研究的检测方法进行展望。

1 土壤中重金属砷赋存形态

1.1 土壤砷形态 重金属污染是存在于全世界的难题^[4]。而重金属中的砷因其极强的毒性和致癌作用备受国内外学者的关注^[5-7]。土壤中重金属砷的毒性主要由其赋存形态

决定, 不同赋存形态的砷将会产生不同的毒性程度。土壤中大多数重金属砷以无机砷的形态赋存, 无机砷通常为 3 价砷和 5 价砷。有机砷在土壤中赋存的浓度非常低, 一般以甲基砷和二甲基砷的状态赋存。

依据砷与土壤结合的差异度不同, 可以将重金属砷划分成各种不一样的形态, Tessier 等^[8]将土壤中重金属的形态划分为 5 种, 分别为可交换态、碳酸盐结合态、铁-锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态。由于分类的标准存在差异, 所以对土壤中的重金属划分的方法也不一样。为了结合各种各样的划分标准和方式, BCR 方法将土样中重金属赋存的形态划分为: 弱酸可溶解态(B1 态)、可还原态(B2 态)、可氧化态(B3 态)、残渣态(B4 态) 4 种形态。但就重金属砷来说, 因为砷常与 Fe/Mn 氧化物发生化学反应, 则 BCR 法所检测的砷赋存形态和 Fe/Mn 氧化物没有太大的关联, 所以对于土样中重金属砷赋存形态的区分并不适于采用该方式。如今, 对于重金属砷的划分仍以 Tessier 划分法为主。

1.2 土壤中常见的砷化合物 在自然界中, 砷酸盐是土壤中砷化合物存在的主要形态, 也能从土壤中提取到少量三甲基砷和甜菜碱砷^[9]; 然而在缺氧的水稻田中, 常会将砷酸盐还原生成成为亚砷酸盐, 此外砷会被泥土中的微生物甲基化, 构成甲基砷和二甲基砷。土壤是形成陆生动物和陆生植物的本性因素之一, 同时它也为地球上的生物提供了赖以生活的表层。土壤环境的优劣与人类的生活质量休戚相关。由于人类的生活水平不断改善, 使人们加大了对食物安全的关注度, 提高了对生活环境的要求。为了保持生态平衡, 维持人类健康的生活状态, 国家颁布的《土壤环境质量标准》规定土壤中砷的含量必须小于 40 mg/kg 才能适宜于农业的生产^[10], 所以严谨地控制和精确地测定砷在土壤环境中的含量具有非常特殊的意义。

2 国内土壤中重金属砷检测方法

对于检测土壤中重金属砷的办法, 国内科研人员一直在

基金项目 安徽省高校自然科学研究项目(KJ2017ZD55); 安徽省教育厅重点教学研究项目(2016jyxm0922); 淮北师范大学“环境生态工程课程教学团队”项目(2016jxtd106)。

作者简介 李雨奎(1977—), 男, 蒙古族, 辽宁朝阳人, 副教授, 从事生态学。

收稿日期 2017-05-10

探寻、钻研和改善中。近年来,国内常用的各类检测土壤中重金属砷的方法有分光光度法(SP)、原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、原子荧光法(AFS)、X射线荧光光谱法(XRF)。

2.1 分光光度法 检测试样中重金属砷含量的分光光度法通常都采用二乙氨基二硫代甲酸银法(简称 $\text{Ag} \cdot \text{DDC}$),它也是国家标准(GB/T 17134—1997)中提倡的常用方式。 $\text{Ag} \cdot \text{DDC}$ 光度法检测土壤中砷的原理:利用硝酸-高氯酸消解试样中所含有的不同价态砷的化合物后,转化为砷酸盐或砷酸;在酸性环境中5价砷被碘化钾与氯化亚锡还原转变为3价砷,再与新生态氢反应转变成气态砷化氢,经过含有乙酸铅的棉花后,可去掉其中的硫化氢,再加入二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙胺-氯仿溶液,产生红色的络合物,红色络合物的深浅与3价砷离子含量成正比,最后在510 nm处测定溶液的吸光度。

周黎明等^[11]对含有重金属砷的土壤样品进行了预处理,使用的方法是微波消解法。他们在封闭的消解罐内用双氧水、硫酸、高氯酸作消解剂,使用我国北部某土样,利用 $\text{Ag} \cdot \text{DDC}$ 光度法测量了土样中的总砷浓度,试验过程中采用微波消解进行预处理,不仅大大提高了试验检测的效率,而且将再污染的可能性降到了最低,其检测得出的结论与国际上所采用的标准方法测出的结论基本相同。张秀武等^[12]在葫芦岛市锌厂附近选取67个小区域的88个土壤作为样品,采用 $\text{Ag} \cdot \text{DDC}$ 光度法检测土壤中重金属砷的含量,用Kriging插值法近似算出了试验区的分布特点和受污染情况,根据试验结果得出离锌厂周围较近的土壤砷污染指数高,不能达到相关农业用地的标准。罗艳丽等^[13]采用 $\text{Ag} \cdot \text{DDC}$ 光度法以新疆奎屯垦区为试验地,对该地方土壤和植物中所含的砷进行了检测,结果表明:该区域土样中重金属砷的含量在7.25~39.63 mg/kg,计算其均值为19.32 mg/kg,比国内土壤中重金属砷的均值要高;同时研究发现新疆奎屯垦区内生长的藤草和芦苇2种植物对重金属砷具有较强的抗性。

利用二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法检测土壤中重金属砷含量的优点是:对仪器设备的标准要求不严,所规定的线性范围相对较宽。但这种方法也存在一定的缺点,比如,试验操作比较复杂,重现性弱,不利于人体健康,不能用于砷的定量分析。

2.2 原子吸收分光光度法 采用原子吸收分光光度法,如果不间接使用火焰原子吸收光谱法将导致强烈的背景吸收,严重降低信噪比,由于近紫外区是砷最有利的分析谱线所在的区域。因此,氢化物发生-原子吸收光谱法和石墨炉原子吸收光谱法是检测土壤中重金属砷常采用的办法。其中氢化物发生-原子吸收光谱法的原理是样品经前处理后,试样中的重金属砷以离子形态赋存。在900~1 000 °C的温度下,将砷化氢分解成砷原子蒸气,然后吸取来源于砷光源的特征电磁辐射,可测得试液中砷的吸光值。将试验测出的吸光值和标准吸光值进行比对,计算出试液中重金属砷存在的数量。刘淑梅等^[14]采用氢化物发生-原子吸收光谱法检测标

准样品中重金属砷的含量,发现在条件许可的误差范围内,测得结果与现实值相同。赵兴敏等^[15]通过碘化钾-抗坏血酸使5价砷被还原成3价砷,接着在酸性的环境下用 NaBH_4 与其发生化学反应产生氢化砷。以长春和沈阳郊区的农田为试验区,采取流动注射-氢化物发生-原子吸收光谱法检测土壤中重金属砷的含量,检出限为2 ng/L,精密度为1.36%~5.08%,准确度为93.6%~106.1%。杨晓华等^[16]采用石墨炉原子吸收光谱法,使用混酸消解土壤试样测量其中砷含量,该方法的检出限为0.93 mg/kg,平均回收率达93.93%。

使用原子吸收分光光度法检测土样中砷含量的优点是:高灵敏度,尤其适合于微量和超微量元素的研究,精确度高,对仪器设备的要求不高,操作简单,分析所用的时间短。但目前使用原子吸收分光光度法检测土壤中重金属砷含量仍然存在一定的缺陷,比如不能做定性的分析。

2.3 原子荧光分光光度法 原子荧光分光光度法检测土样中重金属砷含量的基本原理是:处于基态的原子受到一定频率的辐射而被引发变成高能态,而后高能态原子在去引发的过程中会产生原子荧光。所能产生的原子荧光的度数在合理范围内与样品中待测值的含量成线性关联,按照线性关联可以测出试样中待测值的含量。

HG-AFS法是自20世纪开始我国研究进展较快、较有特点的一类新型的分析方法。在2005年,刘应希^[17]采用氢化物发生-原子荧光光谱法通过5种加入酸的电热板加热消解试样对土壤中的总砷进行分析,结果显示,当采用硝酸-硫酸-高氯酸混合消解方式,同时选用5%浓硫酸作介质、5%浓硫酸作载流液时,不仅能够保障试样被全部消解,还能保障砷不流失。同时也能使原子荧光仪测量时不受到其他酸的影响。王成等^[18]采用水浴消解-原子荧光光谱法测量土样中重金属砷。他们对王水的浓度和选取的数量、水浴加热的耗时等因素开展了研究,以王水作为提取液,结果发现试样称量约为1 g时,只需要使用10 mL王水(1+1)进行水浴消解2 h,便可以达到试验所规定的条件,该方法中重金属砷的线性范围是0~100 $\mu\text{g/L}$,检出限是0.016 $\mu\text{g/L}$ 。杨定清等^[19]用王水(1+1)和王水水浴浸提处理土样,采用王水浸提-原子荧光法测定土样中重金属砷,结果发现王水(1+1)水浴浸提法不适宜测定土样砷的含量,对GSS-7检出率仅有33%,原子荧光法适合于对砷含量的测量。杨定清等^[19]也对预还原剂硫脲-Vc的标准添加顺序进行了测验,发现如果不将消煮液全部还原,则至少会使试验结果偏低10%。此外,还有文献曾报道利用氢化物发生-原子荧光光谱法测量土样中重金属砷的含量时,以混酸作为消解体系,比如在2008年,金丽莉等^[20]用硝酸-高氯酸分解法实施了前处理,探求试样中共存离子如何改变检测结果以及怎样消除试样中共存离子的影响,在得出试验结论后对试验条件进行了改善,使得重金属砷的检出限为0.02 $\mu\text{g/L}$,回收率达到91%~107%。王文林等^[21]在沸水浴中对样品加热1 h进行消解时采用了硝酸-盐酸(1+1)混合酸,他们深入地探究了

干扰测量的各类成分,并对这些成分进行了细化,发现当荧光强度和砷的质量浓度在 100.0 $\mu\text{g/L}$ 以内保持线性关系,此法的检出限是 0.6 $\mu\text{g/L}$ 。

伴随着微波技术的深入研究和日益成熟,微波加热分解法开始逐渐被分析工作者所采用。科研人员将酸和土样混杂,再高温加热混杂物的里面部分,从而达到剖析样品的目的,最后利用氢化物发生-原子荧光光谱法来测定试样中所含重金属砷的数量。张颖等^[22]采用原子荧光分光光度法,同时研究使用了主动干燥土壤的方法,仅花费很少的时间就完成了对湿地、森林、农业用地、沙地等各种不同用途的土壤样品重金属砷含量测定。他们检测了不同土样中砷的含量,结果表明,砷含量在 2.80~28.3 mg/kg ,检出限最低可以达 1 $\mu\text{g/kg}$ 。王素燕等^[23]通过微波消解法对试样开展了预处理,使用原子荧光光谱法检测土样中所含的砷和汞的数量,同时探讨了对试验存在干扰的因素。该方法不仅操作方便,而且灵敏度高,试验误差较小。砷和汞的回收率在 91.00%~104.18%。

由于氢化物发生-原子荧光光谱法具有方便使用、敏感度高、线性范围广、试验结果准确、节省试剂等优势,受到了很多国内外科研工作者的青睐,特别是为批量检测工作提供了很好的方法。该方法也被人们广泛使用在与生活相关的各种研究上。

2.4 电感耦合等离子体-原子发射光谱法 电感耦合等离子体光谱法是出现于 20 世纪 60 年代的分析方法。2008 年,何红蓼等^[24]测定土壤和沉积物中砷、铋、锑、镉和锡 5 种元素采用碘化物升华分离-电感耦合等离子体光谱法。为了保证该方法的精确度和正确性,他们使用土壤和水系沉积物国内一级标准化合物对该方法进行了测验,发现试验测得的数值与标准值一致。

2.5 X 射线荧光光谱法 X 射线荧光光谱的原理是:伴随着样品中成分及其含量的不同,X 射线被样品吸收的量也不同,从而定性或定量检测样品构成的一种方式。它具备试验研究时间短、试样前处置容易、可研究的金属种类多、谱线简略、光谱受到的干扰少等。2009 年,杨燕^[25]用 X 射线荧光光谱法测量了土样中砷的含量,指出该方法与化学法研究成果的数值相近。

3 国外土壤中重金属砷检测方法研究

21 世纪以来,随着科学技术不断发展,传统的检测土壤中重金属砷的技术已经不能达到快速准确检测重金属砷的要求。核酸适配体法和联用技术作为 2 种新的技术已经得到了国外从事科研工作人员的深入研究。

3.1 核酸适配体检测技术 核酸适配体是一段单链 DNA 或 RNA 序列使用配体指数级富集系统进化技术 (SELEX) 经体外选择出的,能根据特性来联合蛋白质或别的小分子化合物的寡聚核苷酸片段^[26]。核酸适配体法检测砷的原理是:设立一个不定的单核酸系统,同时在系统外选出可以与不同配体特定结合的单核苷酸片段,进而利用该单聚核苷酸片段能选出与目标分子密切结合的核酸适配体,核算适配体可以

作为一种分子识别探针来检测土壤中重金属砷的状态和含量。如今,就重金属砷而言,早已选出了合适的核酸适配体,并应用到了砷检测技术中。

核酸适配体检测技术测定土壤中重金属砷的优势为:在生物体外合成,成本小,合成简单;高特异性,容易被修饰标记。

3.2 联用技术 与其他单一的检测技术相比,联用技术在研究测定分析中的用途更为普遍,准确度更高。近年来,高效液相色谱法 (HPLC) 与原子发射光谱法 (AES)、原子荧光光谱法 (AFS) 和质谱法 (MS) 的联用分析技术逐步被使用到砷的测定和研究中。

Szaková 等^[27]采取了 3 种不同萃取体系测定了土壤样品中砷的含量,并对这 3 种方法进行了比较。利用电感耦合等离子体-原子发射光谱法检测试液中总砷的浓度,采取高效液相色谱-氢化物产生-电感耦合等离子体-质谱法 (HPLC-HG-ICP-MS) 测量每一种形态砷的浓度。

4 尚待研究的问题

近些年来,随着科学技术的不断进步,科学家在土壤中重金属砷赋存状态和检测方法方面已经取得了巨大的进展。然而,目前仍然存在一些不足和缺点。比如,核酸适配体检测技术检测土壤中重金属砷时绝大多数情况下还是依靠手动来完成筛选过程,并且没有一个完整的 SELEX 程序来满足不同种类的靶分子的筛选要求。同时,国内常用的检测方法分光光度法、原子吸收光谱法等也存在一些尚待解决的问题,如操作仪器复杂笨重,不适用于野外操作检测;试验预处理复杂,试验耗时长,成本大。因此,科学家还应针对以上尚待解决的问题做进一步的研究,不断发展和完善各种不同的方法和技术。

参考文献

- [1] MEHARG A A, RAHMAN M M. Arsenic contamination of Bangladesh paddy field soils: Implications for rice contribution to arsenic consumption [J]. Environmental science & technology, 2003, 37: 229-234.
- [2] ROYCHOWDHURY T, UCHINO T, TOKUNAGA H, et al. Arsenic and other heavy metals in soils from an arsenic-affected area of West Bengal, India [J]. Chemosphere, 2002, 49(6): 605-618.
- [3] HINGSTON J A, COLINS C D, MURPHY R J, et al. Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: A review [J]. Environmental pollution, 2001, 111(1): 53-66.
- [4] GAO X L, CHEN C T A. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay [J]. Water research, 2012, 46(6): 1901-1911.
- [5] 张玉玺, 向小平, 张英, 等. 云南阳宗海砷的分布与来源 [J]. 环境科学, 2012, 33(11): 3768-3777.
- [6] 李磊, 王云龙, 蒋玫, 等. 江苏如东滩涂贝类养殖区表层沉积物中重金属来源分析及其潜在生物毒性 [J]. 环境科学, 2012, 33(8): 2607-2613.
- [7] 李智圆, 杨常亮, 李世玉, 等. 砷污染治理后阳宗海沉积物砷的分布与稳定性 [J]. 环境科学与技术, 2015, 38(2): 41-47.
- [8] TESSIER A, CAMPBELL P G, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical chemistry, 1979, 51(7): 844-850.
- [9] CEISZINGER A E, GOESSLER W, FRANCESCO K A. The marine polychaete *Arenicola marina*: Its unusual arsenic compound pattern and its uptake of arsenate from seawater [J]. Marine environmental research, 2002, 53(1): 37-50.
- [10] 谢建茂, 张美如, 罗小芳, 等. 氢化物发生-原子荧光法测定土壤的砷 [J]. 安徽农业通报, 2006, 12(13): 83-84.

10~20 cm 土层中有机质的含量较高。

拉萨地区土壤,有机质含量分布以中低水平为主,为中低等肥力土壤。造成土壤肥力下降的原因是多方面的,对于耕地来说,主要是近年来农业的过度开发,产量大幅度提高,加之缺乏有机肥的施用,没有适当给土壤补给有机肥料,造成土壤有机质含量下降和土壤微生物菌群多样性及功能减弱,使土壤出现了“亚健康”状态^[8]。对于林地和草地来说,由于交通、城市垃圾等污染和一些污水的使用影响其土壤有机质含量;而对于沼泽来说,应是大量放牧导致沼泽退化和减少。同时,大量秸秆、畜禽粪便等有机肥被丢弃、浪费,造成环境污染。

为了更好地提高土壤的有机质含量和土地的利用,提出几点建议:一是防止城市生活、建筑等垃圾流入土壤中,要从根本上清除土壤中所有的塑料等难降解物质,尽可能地降低其对土壤有机质的污染。二是推广秸秆还田,秸秆还田可以改善土壤理化性状,使土壤疏松,通透性良好,还可增加土壤有机质和“三要素”^[6,7-10]。三是实行粮肥轮作、间作,做到用地养地结合,实行粮肥轮作、间作制度,不仅可以保持和提高有机质含量,还可以改善土壤有机质的品质,活化已经老化的腐殖质。四是广辟农家肥料,加强土壤中有机质的补充,增加有机肥料的施用,将收获作物的枝叶尽可能留在土壤中,以增加土壤有机质的积累^[11-14]。也可以将作物的残枝败叶集中起来进行堆沤,腐熟后作为有机肥料使用,这样不仅可以改善大棚中的废弃物资源化再利用,而且可以改善大棚中土壤的质量。五是适当种植绿肥作物,为土壤提供丰富的有机质和氮素,改善农业生态环境和土壤的理化性状。六是建立健全土壤升级、改造和保护制度,各级政府和相关部门

应根据实际情况,制定耕地培肥的具体政策,参照国家制定的土壤养分分级标准,对不同类型的土地进行测定,分级建档,在耕地承包期限内,对护养地力达到或超过规定标准的农民给予奖励,造成耕地荒芜或地力下降的给予相应的处罚。

参考文献

- [1] 孙向阳. 土壤学[M]. 北京:中国林业出版社,2005:93-94.
- [2] JI W J, SHI Z, ZHOU Q, et al. VIS-NIR reflectance spectroscopy of the organic matter in several types of soil[J]. Journal of infrared and millimeter waves, 2012, 31(3): 277-282.
- [3] 郑立臣, 宇万太, 马强, 等. 农田土壤肥力综合评价研究进展[J]. 生态学杂志, 2004, 23(5): 156-161.
- [4] 中国土壤学会. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业出版社, 2000.
- [5] 中华人民共和国农业部. 土壤有机质测定法: GB 9834—88[S]. 北京: 中国标准出版社, 1988.
- [6] 何东健, 杨成海, 杨青, 等. 面向精准农业的农田土壤成分实时测定研究进展[J]. 农业工程学报, 2012, 28(7): 78-85.
- [7] 方华军, 杨学明, 张晓平, 等. 东北黑土区坡耕地表层土壤颗粒有机碳和团聚体结合碳的空间分布[J]. 生态学报, 2006, 26(9): 2847-2854.
- [8] 杨景成, 韩兴国, 黄建辉, 等. 土壤有机质对农田管理措施的动态响应[J]. 生态学报, 2003, 23(4): 787-796.
- [9] 张乃明, 常晓水, 秦太峰. 设施农业土壤特性与改良[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [10] 李酉开, 蒋柏藩, 袁可能, 等. 土壤农业化学常规分析法[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [11] 肖千明, 高秀兰, 姜春荣, 等. 辽宁省保护地土壤肥力现状分析[M]// 谢建昌, 陈际型. 菜园土壤肥力与蔬菜合理施肥. 南京: 河海大学出版社, 1997: 52-56.
- [12] 姜翠玲, 章亦兵, 范晓秋. 沟渠湿地水体和底泥中有机质时空分布规律研究[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2004, 32(6): 618-621.
- [13] 边振兴, 王秋兵. 沈阳市公园绿地土壤养分特征的研究[J]. 土壤通报, 2003, 34(4): 284-290.
- [14] ADAMCHUK V I, HUMMEL J W, MORGAN M T, et al. On-the-go soil sensors for precision agriculture[J]. Computers and electronics in agriculture, 2004, 44(3): 71-91.
- [15] 周黎明, 聂志勇, 周建梅, 等. 微波消解日本遗弃化学武器污染土壤中总砷的测定方法研究[J]. 分析实验室, 2007, 26(S1): 238-241.
- [16] 张秀武, 王起超, 郑冬梅, 等. 葫芦岛锌厂周围土壤砷污染空间格局和风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(5): 1769-1773.
- [17] 罗艳丽, 余艳华, 郑春霞, 等. 新疆奎屯垦区土壤砷含量及耐砷植物的筛选[J]. 干旱区资源与环境, 2010, 24(2): 192-194.
- [18] 刘淑梅, 张来振. 氢化物发生-原子吸收法测定土壤中砷含量试验[J]. 现代农业科技, 2007(15): 98-99.
- [19] 赵兴敏, 董德明, 王文涛, 等. 用流动注射氢化物原子吸收法测定土壤中的砷和沉积物中的汞[J]. 吉林大学学报(理学版), 2009, 47(6): 1303-1308.
- [20] 杨晓华, 刘英华, 宋伟, 等. 石墨炉原子吸收法连续测定土壤中铅、镉、砷的含量[J]. 河北工业科技, 2004, 21(4): 10-12.
- [21] 刘应希. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中的总砷[J]. 中国环境监测, 2005, 21(6): 22-24.
- [22] 王成, 张红艳, 肖英, 等. 水浴消解-原子荧光光谱法测定土壤中砷[J]. 现代科学仪器, 2006, 16(1): 126-127.
- [23] 杨定清, 谢永红, 黄惠兰, 等. 水浸提-原子荧光法测定土壤中砷方法改进[J]. 西南农业学报, 2007, 20(6): 1419-1421.
- [24] 金丽莉, 胡伟滨. 应用氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中砷的方法研究[J]. 内蒙古环境科学, 2008, 20(4): 99-101.
- [25] 王文林, 戴晖, 杨力. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中砷[J]. 理化检验(化学分册), 2009, 45(6): 699-700.
- [26] 张颖, 杨国强, 李成, 等. 利用主动土壤干燥-微波消解技术和原子荧光分光光度法分析土壤中砷的研究[J]. 中国环境监测, 2009, 25(6): 16-18.
- [27] 王素燕, 陈学泽, 陈韵, 等. 微波消解-原子荧光光谱法测定土壤中痕量砷和汞[J]. 光谱实验室, 2007, 24(3): 406-409.
- [28] 何红蓼, 胡明月, 巩爱华, 等. 碘化物升华分离-电感耦合等离子体光谱法测定土壤和沉积物中砷、锑、铋、镉、锡[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(3): 663-666.
- [29] 杨燕. X射线荧光光谱法测定土壤中砷、镍、锌的研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(31): 15333-15334.
- [30] 李永新, 黎源情, 渠凌丽. 电热消解-原子荧光光谱法测定土壤中的砷[J]. 现代预防医学, 2008, 35(13): 2482-2483.
- [31] SZÁKOVÁ J, TLUSTOŠ P, GOESSLER W, et al. Comparison of mild extraction procedures for determination of plant-available arsenic compounds in soil[J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2005, 382(1): 142-148.

(上接第125页)