

薄膜扩散梯度技术测定水体中砷及其影响因素研究

王进进, 白玲玉*, 曾希柏

(中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所/农业部农业环境与气候变化重点开放实验室, 北京 100081)

摘要:薄膜扩散梯度技术(Diffusive Gradients in Thin Films Technique, DGT)是近年来应用于水体、沉积物和土壤中的铜镉等重金属生物有效性研究的一种新技术。采用标准溶液培养方法研究了以氧化铁作为吸附剂的 DGT 测定水环境中无机砷含量的可行性,并探讨了待测介质的 pH 和 As 价态对 DGT 测定结果的影响。结果表明,研究所用 DGT 装置中的吸附凝胶对砷吸附的最大容量 $\leq 42 \mu\text{g}$,其有效容量 $\leq 13 \mu\text{g}$,为确保 DGT 测定值的准确性,需要对 DGT 装置的放置时间加以控制;当水体中砷浓度为 $0.1\sim 11.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,DGT 测定的溶液中无机砷浓度与直接用 HG-AFS 测定待测水体中无机砷浓度之间有良好的响应关系,DGT 测定水体中无机砷的浓度能较好地反应水体中无机砷的真实浓度;当溶液的 pH 值为 2.95~8.18 时,不同 pH 下吸附凝胶对砷的吸附量间差异不显著,溶液 pH 值在一定范围不影响 DGT 的测定结果;As(V)、As(III)在进行 DGT 试验时不存在竞争吸附关系,砷离子的价态对 DGT 测定水体中的无机砷的浓度没有显著影响。总之,在各种环境相关的条件下,DGT 是一种可以用于测定水体中总无机砷的有效方法。

关键词:薄膜扩散梯度技术(DGT);砷;有效吸附量;pH;砷形态

中图分类号:X830.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)01-0190-08

Study on Measurement and Influencing Factors of Inorganic Arsenic with use of Diffusive Gradients in Thin Films Technique in Waters

WANG Jin-jin, BAI Ling-yu*, ZENG Xi-bai

(Institute of Agricultural Environment and Sustainable Development, Chinese Academy of Agriculture Science/Key Laboratory of Agro-Environment and Climate Change, Ministry of Agriculture, Beijing 100081)

Abstract: The performance of Diffusive Gradients in Thin Films Technique (DGT) for the in situ accumulation of bioavailable metals such as copper and cadmium in nature waters, sediments, and soils has been investigated in recent years. To evaluate the feasibility of using DGT for the measurement of inorganic arsenic (As) under natural conditions, hydroponic experiments were conducted. They enabled the study of the ability of As to adsorption to the iron-hydroxide gel in the DGT device. Various factors that may affect the adsorption of the As species to the iron-hydroxide adsorbent were investigated. The results indicated that the maximum and effective As adsorption capacities of iron-hydroxide gel were limited to $\leq 42 \mu\text{g}$ and $\leq 13 \mu\text{g}$ As, respectively. The implication for practical measurements is that the deployment time used should be carefully considered to ensure the accuracy of the measured value. Under laboratory conditions, pH and As species in solutions were demonstrated not to affect the concentration measured by using DGT. For each sample, the concentration was obtained using DGT and additionally by direct measurement using hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS). Good agreement was obtained between the two measurements. We can conclude that for the conditions used in this study, DGT was a reliable and efficient method for pre-concentration of total dissolved As, enabling its measurement at environmentally relevant concentrations.

Keywords: DGT; arsenic; effective adsorption capacity; pH; arsenic species

收稿日期:2010-07-26

基金项目:国家自然科学基金(40871102);“十一五”国家科技支撑计划课题(2007BAD89B03)

作者简介:王进进(1988—),男,安徽颍上人,硕士研究生,主要从事农业环境污染机理与污染环境修复研究。E-mail:wajj007@hotmail.com

* 通讯作者:白玲玉 E-mail:lingyubai@hotmail.com

薄膜扩散梯度技术 (Diffusive gradients in thin-films technique, DGT) 是一项用于水体、沉积物和土壤中有效态重金属原位富集的方法^[1]。DGT 的用途最早由 Davison 和 Zhang 在 1994 年提出^[1], 该方法的优点在于能够计算出被测定离子的累积量和平均浓度值, 尤其适用于浓度波动较大的痕量系统的总量分析和痕量系统的原位富集^[2]。DGT 最早用于水体中金属离子的测定, 随着研究的不断深入, 其应用范围也不断扩大, 目前在实验室以及田间条件下水体、沉积物和土壤中金属及半金属的测定中均有应用^[3]。利用此技术可以测定沉积物与土壤中的生物有效态重金属, 并可以获取重金属在沉积物/土壤中从固相至液相释放的动力学过程 (Zhang et al., 2002; Motelica-Heino et al., 2003; Ernst Berger et al., 2002)。Zhang 等 (2001) 利用 DGT 技术对土壤中的重金属 Cu 进行测定, 并与其他几种传统的提取测定方法相比较, 发现用 DGT 技术测定的土壤 Cu 含量与植物体内吸收的 Cu 的相关性好于其他方法得出的结果; 范英宏等 (2006; 2008) 利用 DGT 技术对大辽河水系表层沉积物中的 Cd 等重金属的迁移动力学及生物有效性进行研究, 得出大辽河水系表层沉积物中重金属的总含量及化学形态和分布特征。近年来将 DGT 用于测定环境中以阴离子状态存在的类金属元素 As 也开始受到重视 (Fitz et al., 2003; Panther et al., 2008), 但总体上基于 DGT 测定环境中生物有效态砷还处于初级阶段, 准确性与可行性尚待进一步探讨。本文利用砷标准溶液进行室内模拟试验, 研究 DGT 吸附凝胶对无机砷的吸附量、DGT 测定浓度对水体中无机砷真实浓度的响应程度及待测介质的 pH、砷价态对 DGT 测定结果的影响, 旨在为利用 DGT 表征环境中生物有效态砷提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 DGT 及试验溶液的配制

本试验中使用的 DGT 装置 (图 1)^[4] 购买于英国 DGT 研究有限公司^[5], 与基质接触的窗口面积为 3.14 cm², 扩散凝胶层厚度为 0.096 cm, 内部吸附凝胶为聚丙烯酰胺凝胶。

DGT 工作原理如图 2^[2]。DGT 装置采用氧化铁作为环境中砷的吸附剂, 这种吸附剂被固定在 DGT 装置中内层的聚丙烯酰胺凝胶中, 统称为结合相。在结合相与外界环境之间有一层扩散凝胶层, 扩散层有着严格的厚度和孔径大小^[6], 由于结合相的配合作用, 待

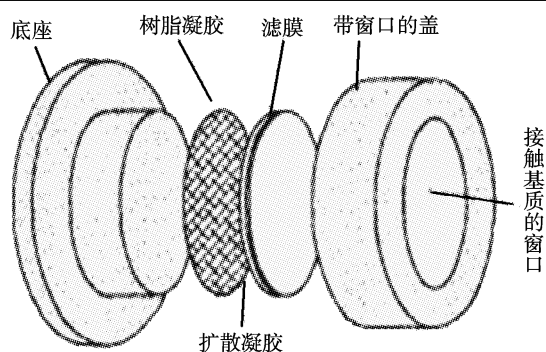


图 1 DGT 装置结构图

Figure 1 DGT device structure

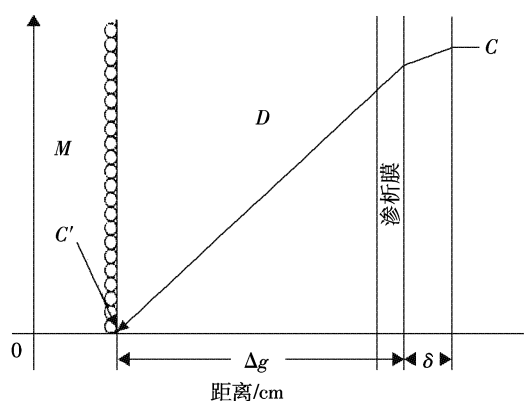


图 2 DGT 工作原理图

Figure 2 DGT working principle diagram

测物 (浓度为 C) 从外界环境中扩散至结合相 ($C \rightarrow 0$), 在结合相上被稳定、快速的固定, 很快在扩散层中会建立一个线性的浓度梯度^[3]。在吸附时间内, 结合相富集的量与富集时间有一个对应的关系, 通过测定结合相上富集的量可以确定待测物的浓度。结合相上累积的待测物的量 M 可以通过式 (1) 计算得出:

$$M = C_e (V_e + V_g) / E_f \quad (1)$$

式中: C_e 为用浓 HNO_3 浸提的聚丙烯酰胺凝胶中吸附砷的浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; V_e 和 V_g 分别表示浸提液和结合层的体积, mL; E_f 表示浸提液对被测物的洗脱效率。

在富集时间内待测物的浓度值可以通过式 (2) 计算得出, 方程遵循 Fick 第一扩散定律^[1]。

$$C_{\text{DGT}} = M \Delta g / D A t \quad (2)$$

式中: Δg 是扩散层的厚度, cm; D 是被测物在扩散层中的扩散系数, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; t 是放置时间, s; A 是扩散层与本体溶液接触面的面积, cm^2 。

试验计算过程中采用的不同价态砷在 DGT 扩散凝胶层中的扩散系数均来自 Panther et al. (2008) 的研究结果, 其中三价砷和五价砷的扩散系数分别为 $5.95 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $4.90 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。不同体积比混合

的三价与五价砷混合溶液的扩散系数是通过三价砷与五价砷的扩散系数和其体积比计算得出的,对于在自然界中不能确定三价砷与五价砷的存在比例的情况,一般采用平均扩散系数 $D_{\text{Ave}}(5.45 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ 进行计算。

本试验用水均采用经过 Milli-Q 水净化系统的超纯水,DGT 吸附凝胶吸附量 M 、DGT 对水体中 As 浓度的响应以及溶液 pH 对 DGT 测定结果的影响试验使用的砷溶液均为由中国计量科学院制备的砷标准物质[编号为 GBW(E)080117]配制成试验所需浓度的砷待测液;不同砷价态对 DGT 测定结果的影响试验中使用的砷溶液是由中国计量科学院制备的砷形态标准物质[编号为 GBW 08666-GBW 08669]配制而成的浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的砷待测液。

1.2 试验方法

1.2.1 DGT 吸附凝胶的吸附量(M)测定

利用砷标准物质配制浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的砷溶液,再分别取 20 mL 砷溶液于小烧杯中,将 DGT 装置放入小烧杯中进行吸附试验,按照不同的时间梯度设置(0.25、0.5、1、2、3、4、6、8、10、12、24 h)取出 DGT 装置进行分析测定,每个时间梯度设置 3 个重复。

1.2.2 DGT 测定值与待测水体中砷浓度的响应关系研究

利用砷标准物质配制不同浓度梯度(0.1 、 0.5 、 1 、 2 、 4 、 6 、 8 、 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的砷待测液,每个浓度梯度设置 3 个重复,每个重复取 20 mL 于小烧杯中,将 DGT 装置放入小烧杯中进行吸附试验,放置 2 h 后取出 DGT 装置进行分析测定。

1.2.3 溶液 pH 值对 DGT 测定值的影响研究

利用砷标准物质配制浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的砷测试液,共设 10 个 pH 值梯度,用稀盐酸和稀 NaOH 调节 pH 值位于 3.0~9.0 之间,每个 pH 值梯度设置三个重复,每个重复取 20 mL 于小烧杯中,将 DGT 装置放入小烧杯中进行吸附试验,放置 2 h 后取出 DGT 装置进行分析测定。

1.2.4 As(V)、As(III)对 DGT 测定值的影响研究

利用砷标准物质配制浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的不同 As(V)/As(III)体积比的 As(V)和 As(III)混合溶液,以 As(V)在混合溶液中的比例来表示(0、25%、50%、75%、100%),每种处理设置 3 个重复,每个重复取 20 mL 混合溶液于小烧杯中,将 DGT 装置放入小烧杯进行吸附试验,放置 6 h 后取出 DGT 装置进行分析测定。

1.3 分析及测定方法

1.3.1 DGT 的放置程序及吸附凝胶的浸提

试验所用 DGT 装置均放入洁净密封的塑料袋内,保存于 $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中(Davison and Zhang, 1994)。DGT 使用前 6 h 从冰箱中取出,平衡后从塑料袋中取出 DGT,用超纯水冲洗,并用干净的滤纸轻轻地吸取 DGT 窗口表面明显的水分,放入装有 20 mL 测试液的小烧杯中,并记录试验过程中环境的温度。试验结束后,立即取出 DGT 装置并用超纯水彻底冲洗 DGT 装置,然后打开 DGT 装置,取出内层的吸附凝胶放入干净的离心管中,加入 2 mL 浓硝酸,浸提 24 h 后用 HG-AFS (Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry, 氢化物发生-原子荧光法)进行测定。

1.3.2 溶液总砷的测定方法

稀释后直接用氢化物发生-原子荧光法^[7](HG-AFS9120, 吉天仪器, 北京)测定溶液中总砷。

1.4 数据处理

试验数据采用 Excel 2003 及 SPSS 13.0 进行分析统计,采用 Duncan 法进行方差分析。

2 结果与分析

2.1 DGT 吸附凝胶的吸附量

利用 DGT 来测定溶液中的元素浓度时,当 DGT 与待测介质紧密结合放置一定时间后,DGT 对待测元素的吸附量与放置时间之间有一个对应关系^[2],通过采用适当的分析方法检测 DGT 吸附量就可以确定待测物的浓度,但是只有在未超过吸附剂的有效吸附量的前提下,才能利用 DGT 计算方程式表达定量化的关系^[3]。吸附量 M 的测定是在砷溶液浓度约为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液 pH=2.96,温度为 $22 \text{ }^{\circ}\text{C}$,不同的放置时间(0.25、0.5、1、2、3、4、6、8、10、12、24 h)下进行的,DGT 吸附凝胶对水体中无机砷的吸附量与放置时间之间的关系如图 3。

图中直线为根据公式(2)计算出的在不同放置时间下吸附凝胶的理论吸附量 M ,图中圆点为吸附凝胶吸附量的实际测定值。由图 3 可看出,经过一定放置时间后,随着放置时间的增加($>2 \text{ h}$),吸附凝胶吸附量的增加会趋于平缓,在放置 24 h 后,凝胶的吸附量达到 $42 \text{ } \mu\text{g}$ 左右。通过数据分析,当测定时间 $\leq 2 \text{ h}$ 时,吸附凝胶的实际吸附量与理论计算出的吸附量之间呈极显著线性相关,线性方程为

$$y=1.1465x-0.2543(r=0.9993)$$

在 $t=2 \text{ h}$ 时通过公式计算出吸附凝胶吸附 $13 \text{ } \mu\text{g}$

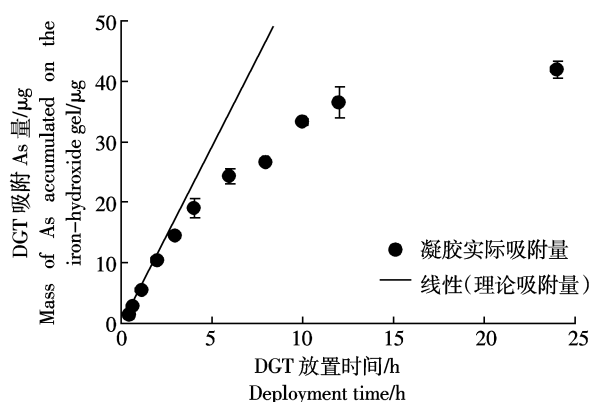


图3 DGT 吸附量随时间的变化关系

Figure 3 Measured mass of As accumulated on the iron-hydroxide gel within DGT devices vs. time

砷,占最大吸附量的31%左右;当时间再增加,在 $t=3$ h时,凝胶实际吸附量约为 $14\text{ }\mu\text{g}$,而计算出的理论吸附量约为 $18\text{ }\mu\text{g}$,此时凝胶实际吸附量与理论吸附量之间的差异超过10%,而由此计算出的DGT测定浓度值与溶液实际浓度值之间也会产生很大差异。因此,在本试验研究条件下,DGT吸附凝胶对砷的最大吸附容量 $\leq 42\text{ }\mu\text{g}$,其有效吸附容量 $\leq 13\text{ }\mu\text{g}$ 。

2.2 DGT测定值与待测水体中砷浓度的响应关系

为研究DGT测定水体中无机砷浓度的可行性与准确性,进行了DGT测定值与待测水体中砷浓度的响应关系的模拟试验。本试验设置的待测水体中无机砷的浓度水平为8个,浓度范围见表1,DGT装置的放置时间为2 h,试验过程中环境温度为 $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。DGT测定的待测液中无机砷浓度值与用HG-AFS测定的待测液中砷浓度值的比较见表1。

表1 DGT与HG-AFS直接测定溶液中无机砷的结果比较

Table 1 Comparison of concentration of As measured with use of DGT and directly by HG-AFS

$C_{\text{HG-AFS}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ *	$C_{\text{DGT}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ **	$C_{\text{DGT}}/C_{\text{HG-AFS}}$
0.114	0.112 ± 0.006	0.987 ± 0.049
0.576	0.642 ± 0.019	1.114 ± 0.033
1.166	1.207 ± 0.045	1.035 ± 0.039
2.306	2.393 ± 0.146	1.038 ± 0.063
4.592	4.630 ± 0.209	1.008 ± 0.046
6.946	7.040 ± 0.587	1.014 ± 0.085
9.091	9.617 ± 0.531	1.058 ± 0.058
11.548	11.728 ± 0.700	1.084 ± 0.061

注: * $C_{\text{HG-AFS}}(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$:HG-AFS测定的无机砷浓度值;Concentration of As measured directly by HG-AFS.(下同;The same below). ** $C_{\text{DGT}}(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$:DGT测定的无机砷浓度值;Concentration of As measured with use of DGT.(下同;The same below)

经过相关性分析,利用DGT测定出的溶液中砷的浓度值与直接利用HG-AFS测定的溶液中砷的浓度值之间呈显著线性相关,线性方程为

$$y=1.025\ 9x+0.011(r=0.999\ 5^{**})$$

DGT测定的溶液无机砷浓度值与HG-AFS测定的溶液无机砷浓度值在不同测试液砷浓度水平下的比值均在 1.0 ± 0.1 范围之内。假设以HG-AFS直接测定的溶液中的无机砷浓度为真值,DGT测定的溶液无机砷浓度值与其相对误差分别为-1.78%、10.28%、3.40%、3.64%、0.82%、1.34%、5.47%和1.53%。以上结果表明在本试验研究条件下,DGT测定的溶液无机砷浓度与待测水体中无机砷浓度有较好的响应关系,因此DGT可用于测定水体中无机砷的浓度。

2.3 溶液pH对DGT测定结果的影响

环境中不同水体、沉积物及土壤的pH值差异很大,DGT在应用过程中是否会受到待测物质的pH值影响而使得试验结果出现偏差?因此需要研究pH值对DGT测定值的影响。本试验待测水体中pH值水平分别为2.95、4.05、5.18、6.11、6.39、6.95、7.37、7.60、7.95、8.18,环境温度为 $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $t=2\text{ h}$ 、溶液无机砷浓度约为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

表2 不同pH水平下DGT吸附凝胶对砷的吸附量

Table 2 Measured mass of As accumulated on the iron-hydroxide gel at different pH level

pH	$M_{\text{DGT}}/\mu\text{g}$ *	标准差 SD	变异系数 C.V./%
2.95	12.236 a	0.218	1.78
4.05	12.251 a	0.456	3.72
5.18	12.348 a	0.884	7.16
6.11	13.087 a	0.693	5.29
6.39	13.321 a	0.376	2.82
6.95	12.737 a	0.574	4.50
7.37	12.638 a	0.484	3.83
7.60	13.543 a	1.067	7.88
7.95	13.328 a	0.024	0.18
8.18	13.379 a	0.820	6.13

注: * $M_{\text{DGT}}(\mu\text{g})$:吸附凝胶对砷的吸附量;Measured mass of As accumulated on the iron-hydroxide gel.(下同;The same below)

表2为不同pH值下DGT对溶液中无机砷的吸附量。在试验的pH范围内(2.95~8.18),吸附凝胶对砷的吸附量变幅为12.236~13.543。方差分析表明,不同pH溶液中吸附凝胶对砷的吸附量之间差异不显著($P<0.01$),说明在试验的pH范围内(2.95~8.18),pH值的变化对凝胶吸附砷的量没有显著影响。

在不同 pH 值下,DGT 测定溶液浓度值与 HG-AFS 直接测定溶液浓度值之间的比较见表 3。在不同 pH 水平下,DGT 测定溶液浓度值与 HG-AFS 测定溶液浓度值的比值均在 1.0±0.1 范围之内。假设以 HG-AFS 直接测定的溶液中的无机砷浓度为真值,DGT 测定的不同 pH 值溶液中无机砷浓度与真值的相对误差分别为-4.69%、-3.38%、1.14%、4.59%、8.49%、4.21%、2.69%、9.27%、11.69%和 9.69%。本研究的结果表明,在 pH 2.95~8.18 的变化范围内溶液 pH 对吸附凝胶的吸附量不存在显著影响,且 DGT 测定结果能够很好地反映出溶液中砷的真实浓度值。

表 3 pH 对 DGT 测定溶液中砷浓度的影响
Table 3 Effect of pH on concentration of As measured with use of with DGT

pH	$C_{HG-AFS}/mg \cdot L^{-1}$	$C_{DGT}/mg \cdot L^{-1}$	C_{DGT}/C_{HG-AFS}
2.95	11.126	10.604±0.218	0.953±0.017
4.05	10.989	10.617±0.456	0.966±0.036
5.18	10.580	10.701±0.884	1.011±0.072
6.11	10.843	11.341±0.693	1.046±0.055
6.39	10.641	11.544±0.376	1.085±0.031
6.95	10.592	11.038±0.574	1.042±0.047
7.37	10.665	10.952±0.484	1.027±0.039
7.60	10.741	11.737±1.067	1.093±0.086
7.95	10.341	11.550±0.024	1.117±0.002
8.18	10.570	11.594±0.820	1.097±0.067

2.4 As(V)、As(Ⅲ)对 DGT 测定结果的影响

环境中存在较多的砷价态为 As(V)和 As(Ⅲ),统称为无机砷,它们毒性较高^[8-9],在评价环境中砷危害时通常以无机态砷含量为标准。DGT 在测定环境中砷的时候是否会受到不同砷价态的影响,As(V)和 As(Ⅲ)在 DGT 吸附凝胶上是否会出现竞争吸附作用而导致 DGT 在测定环境中无机态砷时出现误差,因此有必要对不同价态 As 对 DGT 测定无机砷结果的影响进行研究。本试验设置的 As(V)和 As(Ⅲ)混合待测液中的 As(V)在混合溶液中的百分比分别为 0、25%、50%、75%、100%,总砷浓度为 0.1 mg·L⁻¹左右、溶液 pH 4~7、t=6 h、环境温度为 22 ℃。

DGT 吸附凝胶对不同形态砷的吸附量如表 4 所示。从表中可看出随着 As(V)在溶液中比例的增加,DGT 对总 As 的吸附量呈减少趋势。Panther et al. (2008)研究指出,As(Ⅲ)在通过 DGT 扩散凝胶层时的扩散系数较 As(V)大,所以在相同时间内吸附凝胶对 As(Ⅲ)的吸附量较 As(V)的吸附量大,因此随着

表 4 不同价态比例砷溶液中 DGT 吸附凝胶对砷的吸附量
Table 4 Measured mass of As accumulated on the iron-hydroxide gel in mixed As(V)/As(Ⅲ)solutions

As(V)/%*	$M_{DGT}/\mu g$	标准差 SD	变异系数 C.V./%
0	0.382	0.011	2.86
25	0.395	0.005	1.35
50	0.357	0.015	4.10
75	0.353	0.007	1.96
100	0.311	0.011	3.50

注:* As(V)%:As(V)在混合溶液中的百分比例;% of As present as As(V).(下同;The same below)

As(V)在溶液中比例的增加,DGT 对总 As 的吸附量会相应减少。

不同形态 As(V)、As(Ⅲ)混合溶液中 DGT 测定溶液浓度值与 HG-AFS 直接测定溶液浓度值之间的比较见表 5。在不同 As(V)/As(Ⅲ)体积百分比溶液中,DGT 测定溶液浓度值与 HG-AFS 测定溶液浓度值的比值均在 1.0±0.1 范围之内。假设以 HG-AFS 直接测定的溶液中的无机砷浓度为真值,DGT 测定的不同 As(V)/As(Ⅲ)百分比溶液中无机砷浓度与真值的相对误差分别为-11.81%、-6.51%、-6.34%、0.83%、-3.06%。测试液中 As 浓度相对较低,为 0.1 mg·L⁻¹左右,所以相对误差较大。本研究的结果表明,在不同 As(V)/As(Ⅲ)体积百分比溶液中,As(V)与 As(Ⅲ)在进行 DGT 试验时不存在竞争吸附,且 DGT 测定结果能够很好地反映出溶液中砷的真实浓度值。

表 5 As(V)、As(Ⅲ)对 DGT 测定值的影响
Table 5 Effect of As(V)、As(Ⅲ) on concentration of As measured with use of DGT

As(V)/%	$C_{HG-AFS}/mg \cdot L^{-1}$	$C_{DGT}/mg \cdot L^{-1}$	C_{DGT}/C_{HG-AFS}
0	0.103	0.091±0.003	0.910±0.025
25	0.105	0.098±0.001	0.935±0.013
50	0.099	0.093±0.004	0.937±0.038
75	0.096	0.097±0.002	1.008±0.020
100	0.093	0.090±0.003	0.969±0.034

3 讨论

DGT 技术测定环境中待测元素的浓度,是通过测定富集在结合相上的待测物质量 M ,再应用公式 $C_{DGT}=M \Delta g/DAt$ 计算得出。从以上的吸附量的研究可以看出,只有在一定的吸附量(有效吸附量)范围内,DGT 测定值才能准确的表达出待测液中砷的真实浓度值。通过得出的吸附凝胶有效吸附量可以决定 DGT 装置在基质中的放置时间。因此在实际应用中,

应根据环境中无机砷的浓度高低,确定 DGT 装置放置时间长短。如果超过 DGT 吸附凝胶的有效吸附量时,根据 M 值计算出的浓度值就会低于真实值。对 DGT 吸附凝胶吸附量的研究表明,以氧化铁为吸附剂的该型号 DGT 装置中的吸附凝胶对无机砷的有效吸附量 $\leq 13 \mu\text{g}$, 占其最大吸附容量的 31% 左右。通过计算结果可以推算出,对于一个扩散层厚度为 0.096 cm 的 DGT 装置,在其吸附凝胶达到有效吸附量之前,DGT 装置可以在 25°C 下放置在砷浓度约为 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水样中 10 d。然而在将 DGT 用于天然水体中重金属的测定时,由于有水体中阴阳离子及其他物质的竞争吸附作用,吸附剂的有效吸附量会有所下降^[3]。

在试验过程中用到一些计算参数,如扩散系数 D ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)、洗脱效率 E_f 等均来自于前人的研究结果 (Zhang et al, 1994; Panther et al, 2008), 有研究表明,洗脱效率会因为扩散层本身性质、测定的物质及浸提剂的种类和浓度不同会有所差异^[3, 10-12]。 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 (Zhang et al, 1995)、浓 HNO_3 (Garmo et al, 2003)、 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl (Mason et al, 2005)、浓 HCl (Panther et al, 2008) 等均可以用来洗脱 DGT 吸附凝胶上吸附的待测物质。虽然对于不同的浸提剂,其洗脱效率在不同的试验条件下也会出现偏差^[3],但对于多数金属来说,在使用浓 HNO_3 作为浸提剂时,其洗脱效率接近于 100%^[13]。因此在本试验中我们采用浓 HNO_3 作为浸提剂。通过使用这些参数计算得出 DGT 测定值与待测水体中砷浓度的响应关系,结果表明,DGT 测定的溶液无机砷浓度与直接用 HG-AFS 测定待测水体中无机砷浓度之间有较好的响应关系,可用于水体中无机砷的浓度的测定。

本研究着重于对 DGT 应用过程中的一些可能的影响因素进行了研究。溶液 pH 对 DGT 测定结果的影响研究表明,在试验的 pH 范围内 ($2.95\sim 8.18$), pH 变化对吸附凝胶的吸附量不存在显著影响,至于 pH 的变化是否会对砷在 DGT 扩散凝胶层中的扩散系数产生影响,在本研究中没有进行深入的探讨,而是根据 Panther 等 (2008) 的研究结果,在 pH 5.0 条件下测定的砷在 DGT 扩散凝胶层中的扩散系数在 pH 3.0~7.0 范围内均可用于 DGT 的计算。水体中砷随着 pH 值的变化其质子化作用会发生不同的变化;在 pH 值为 5 左右的时候,溶液中的 As 几乎完全以 H_2AsO_4^- 形式存在;在 pH 值为 3 时约有 83% 以 H_2AsO_4^- 形式存在、17% 以 H_3AsO_4 形式存在;在 pH 值为 7 的时候

44% 以 HAsO_4^{2-} 形式存在、56% 以 H_2AsO_4^- 形式存在^[3, 14]。在本研究中,在 pH 2.95~8.18 范围内均采用 pH 5.0 条件下测定的扩散系数进行计算,结果表明 DGT 测定溶液中砷浓度值与 HG-AFS 测定溶液浓度值之间的相对误差在 10% 以内。Mason 等 (2005)^[15] 研究了不同 pH 条件下以水铁矿作为吸附剂的 DGT 装置对磷酸盐的吸附作用,结果也表明在较大范围的 pH 内, DGT 装置对磷酸盐的吸附量没有差异,即使在有大量 H_3PO_4 和 HPO_4^{2-} 存在的情况下也会得到一致的结果。因此, pH 对 DGT 扩散系数的影响是可以忽略的^[3],即 pH 对 DGT 在水体中的应用没有显著影响。

不同价态砷混合溶液中的 DGT 试验表明, As(V) 和 As(III) 不存在竞争吸附作用,但是由于 As(V) 和 As(III) 结合粒子大小不同, As(V) 和 As(III) 通过 DGT 扩散凝胶时的扩散系数不同^[3], As(III) 的扩散系数大于 As(V) 的扩散系数,从而导致在相同放置时间内 DGT 对 As(V) 吸附量大于 As(III) 的吸附量,我们的研究也得出同样的结果。Panther et al (2008) 对 As(V) 和 As(III) 的扩散系数进行了研究,结果表明 As(III) 和 As(V) 在 DGT 扩散凝胶层中的扩散系数分别为 $5.95\times 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $4.90\times 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。而对于 As(V) 和 As(III) 的混合溶液,其在 DGT 装置扩散层中的扩散系数并没有对应的研究。Panther et al (2008) 建议已知 As(V) 和 As(III) 混合比例的情况下可采用 As(V) 和 As(III) 扩散系数的加权平均数进行计算,在水体中未知 As(V) 和 As(III) 比例的情况下,用 DGT 测定无机砷时采用 As(V) 和 As(III) 扩散系数的平均值 D_{ave} ($5.45\times 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), 由此计算得出的结果较水体中全为 As(V) 时低约 10%, 而较水体中全为 As(III) 时高约 10%, 当水体中 As(V) 和 As(III) 都存在的情况下,由此产生的误差会在 10% 范围以内。在本研究中已知 As(V) 和 As(III) 混合比例的情况下采用 As(V) 和 As(III) 扩散系数的加权平均数进行计算, DGT 测定得出的结果与 HG-AFS 直接测定的溶液中的无机砷浓度之间的相对误差在 10% 之内,说明 DGT 在水体中的应用受到砷价态的影响是可以忽略的。

在自然水体、土壤及沉积物环境中,由于其存在成分的复杂性如有一些化学性质相似的阴离子、富啡酸等存在,可能会在一定程度上影响吸附剂的有效吸附量。如水体中的阴阳离子、富啡酸及复合物、胶状物质都可能影响 DGT 的应用效果,而且一些阴离子例如磷酸盐、硫酸盐、硅酸盐^[16-17]等在一定的条件和浓度下会抑制 As(V) 和 As(III) 的吸附^[10, 16-20], 富啡酸也

会吸附在凝胶上并且会在凝胶表面与 As(V) 和 As(III) 存在竞争吸附作用^[21-24], 此外, 富啡酸会置换凝胶上已经吸附的 As(V) 和 As(III), 也会阻塞凝胶上毛孔结构中的吸附位点^[21], 从而减少 As 的吸附。此外, 有研究表明, As(V) 和 As(III) 可以通过 Fe(III) 和 Al(III) 与富里酸结合在一起^[24-26], 或者说 Fe(III)-富里酸复合胶质物可能会提供砷的吸附位点^[26], 因此, 在有 Fe 离子和富里酸存在的情况下, 溶液中可能会形成 As-Fe(III)-富里酸复合物, 从而对 DGT 吸附砷的量产生影响。且有研究表明, 在高离子强度下离子在 DGT 扩散层中的扩散系数比低离子强度下的扩散系数低约 8%^[12], 无机砷的扩散系数也会随着离子强度的增加而下降。因此, 由于有水体中阴阳离子及其他物质的竞争吸附作用, 吸附剂的有效吸附量会有所下降^[3]。另外有文献指出, 甲基化砷会被 DGT 吸附凝胶中的铁氧化物所吸附^[10-11], 所以并不见得 DGT 能够区分各种基质中的无机与有机砷, 但在多数环境中, 甲基化砷对总砷的贡献非常小, 可以忽略不计^[27]。以上因素虽然会影响 DGT 对 As 的吸附量, 但同时也会影响环境中无机砷的生物有效性, 因此, 开展 DGT 测定水体、沉积物和土壤中 As 的生物有效性的研究对正确评价重金属的环境生态风险有着积极的科学意义和应用价值。

4 结论

(1) 本研究中所采用的 DGT 装置, 其吸附凝胶对砷的最大吸附容量 $\leq 42 \mu\text{g}$, 有效吸附容量 $\leq 13 \mu\text{g}$, 占最大吸附容量的 31% 左右。因此, 在进行 DGT 试验时必须对放置时间进行控制, 使得吸附凝胶的吸附量在其有效吸附容量范围内, 由此计算出的结果才能够准确表达出溶液中的真实浓度值。

(2) 在 $0.1 \sim 11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 砷浓度范围内, DGT 测定值能够准确反映出水体中砷的真实浓度, 进一步验证了 DGT 应用于水体中无机砷测定的可行性与准确性。

(3) 在 pH 2.95~8.18 范围内, 溶液 pH 值对凝胶吸附量的影响不显著, 利用 pH 5.0 条件下测定的扩散系数进行计算得出的结果与直接用 HG-AFS 测定结果的差异均在 10% 以内。

(4) 不同价态砷对 DGT 测定水体中无机砷的浓度没有显著影响。在不同比例 As(V) 和 As(III) 的混合溶液中, 采用不同扩散系数计算得出的结果能够较好地表达溶液中砷的真实浓度。

参考文献:

- [1] Davison W and Zhang H. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels[J]. *Nature*, 1994, 367: 546-548.
- [2] 隋殿鹏, 孙挺, 范洪涛, 等. 薄膜扩散梯度技术: 一种原位富集采样技术[J]. *化学通报*, 2007, 70(12): 954-960.
SUI Dian-peng, SUN Ting, FAN Hong-tao, et al. Diffusive gradients in thin films technique: A technique for in situ sampling[J]. *Chemistry*, 2007, 70(12): 954-960.
- [3] Panther J, Stillwell K P, Powell K J, et al. Development and application of the diffusive gradients in thin films technique for the measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 622: 133-142.
- [4] 范英宏, 林春野, 何孟常, 等. 大辽河水系表层沉积物中 Cd 的迁移动力学及生物有效性[J]. *环境科学*, 2007, 28(12): 2750-2757.
FAN Ying-hong, LIN Chun-ye, HE Meng-chang, et al. Kinetics and bioavailability of Cd in the surface sediments of the Daliao River water-system[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 28(12): 2750-2757.
- [5] Docekalov 6H, Divis P. Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems[J]. *Talanta*, 2005, 65(5): 1174-1178.
- [6] Davison W, Fones G, Harper M, et al. Dialysis, DET and DGT/Situ diffusional techniques for studying water, sediments and soils. Buffle J, Horvai G. In Situ Monitoring of Aquatic Systems: Chemical Analysis and Speciation[M]. *John Wiley & Sons, Inc.*, 2000: 495.
- [7] Bao S D. Measurement of organic matter content in soil. Analysis of a gri-chemistry in soil[M]. Beijing: Chinese Agricultural Science and Technology Press, 1999: 34-35.
- [8] Hymer C B, Caruso J A. Arsenic and its speciation analysis using high-performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1045(1-2): 1-13.
- [9] Jain C K, Ali I. Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques [J]. *Water Research*, 2000, 34(17): 4304-4312.
- [10] Lafferty B J, Loeppert R H. Methyl Arsenic Adsorption and desorption behavior on iron oxides[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(7): 2120-2127.
- [11] Zhang J S, Stanforth R S, Pehkonen S O. Effect of replacing a hydroxyl group with a methyl group on arsenic(V) species adsorption on goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2007, 306(1): 16-21.
- [12] Zhang H, Davison W. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques[J]. *Analytical Chimica Acta*, 1999, 398(2-3): 329-340.
- [13] Garmo O A, Royset O, Steinnes E, et al. Performance study of diffusive gradients in thin films for 55 elements[J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(14): 3573-3580.
- [14] Jain A, Loeppert R H. Effect of competing anions on the adsorption of

- arsenate and arsenite by ferrihydrite[J]. *Journal of Environment Quality*, 2000, 29: 1422–1430.
- [15] Mason S, Hamon R, Nolan A, et al. Performance of a mixed binding layer for measuring anions and cations in a single assay using the diffusive gradients in thin films technique[J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(19): 6339–6346.
- [16] Swedlund P J, Webster J G. Adsorption and polymerisation of silicic acid on ferrihydrite, and its effect on arsenic adsorption[J]. *Water Research*, 1999, 33(16): 3413–3422.
- [17] Waltham C A, Eick M J. Kinetics of arsenic adsorption on goethite in the presence of sorbed silicic acid[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, 66: 818–825.
- [18] Cornell R M, Schwertmann U. The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrence and uses[M]. New York: VCH Publishers, 1996.
- [19] Dixit S, Hering J G. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(18): 4182–4189.
- [20] Meng X G, Korfiatis G P, Bang S B, et al. Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides[J]. *Toxicology Letters*, 2002, 133(1): 103–111.
- [21] Simeoni M A, Batts B D, McRae C. Effect of groundwater fulvic acid on the adsorption of arsenate by ferrihydrite and gibbsite[J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(10): 1507–1515.
- [22] Grafe M, Eick M J, Grossl P R. Adsorption of arsenate(V) and arsenite(III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, 65: 1680–1687.
- [23] Grafe M, Eick M J, Grossl P R, et al. Adsorption of arsenate and arsenite on ferrihydrite in the presence and absence of dissolved organic carbon(DOC)[J]. *Journal of Environment Quality*, 2002, 31(4): 1115–1123.
- [24] Redman A. D, Macalady D L, Ahmann D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(13): 2889–1996.
- [25] Lin H T, Wang M C, Li G C. Complexation of arsenate with humic substance in water extract of compost[J]. *Chemosphere*, 2004, 56(11): 1105–1112.
- [26] Ritter K, Aiken G R, Ranville J F, et al. Evidence for the aquatic binding of arsenate by natural organic matter–suspended Fe(III)[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(17): 5380–5387.
- [27] Smedley P L, Kinniburgh D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters[J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(5): 517–568.