

纳米LDHs-DGT用于土壤环境无机砷提取检测技术研究

张润祺, 王震, 田佩宁, 张闯闯, 戴礼洪, 王玉姣, 赵玉杰

引用本文:

张润祺, 王震, 田佩宁, 张闯闯, 戴礼洪, 王玉姣, 赵玉杰. 纳米LDHs-DGT用于土壤环境无机砷提取检测技术研究[J]. *农业环境科学学报*, 2023, 42(8): 1893-1904.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0218>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

DGT和化学提取法评价贵州赫章土法炼锌区污染土壤中镉的植物吸收有效性

高慧, 宋静, 吕明超, 张厦, 张强, 刘灵飞, 龙健

农业环境科学学报. 2017, 36(10): 1992-1999 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0473>

P、Fe及水分对土壤砷有效性和小麦砷吸收的影响

李思妍, 史高玲, 娄来清, 蔡庆生

农业环境科学学报. 2018, 37(3): 415-422 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1251>

梯度扩散薄膜技术(DGT)的理论及其在环境中的应用 II:土壤与沉积物原位高分辨分析中的方法与应用

房煦, 罗军, 高悦, PaulWILLIAMS, 张昊, WilliamDAVISON

农业环境科学学报. 2017, 36(9): 1693-1702 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0454>

常规阳离子存在时Mg-Al-CO₃ LDH对土壤中Cd吸附迁移的影响

王玉环, 林青, 徐绍辉

农业环境科学学报. 2019, 38(9): 2129-2137 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0212>

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对Cd²⁺的吸附研究

蒋子昀, 徐敏, 伍钧

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876-883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

张润祺, 王震, 田佩宁, 等. 纳米LDHs-DGT用于土壤环境无机砷提取检测技术研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(8): 1893-1904.

ZHANG R Q, WANG Z, TIAN P N, et al. Extraction and detection of inorganic arsenic in the environment using nanometer LDHs-DGT[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(8): 1893-1904.

纳米LDHs-DGT用于土壤环境无机砷提取检测技术研究

张润祺, 王震, 田佩宁, 张闯闯, 戴礼洪, 王玉姣, 赵玉杰*

(农业农村部环境保护科研监测所, 农业农村部农产品质量安全环境因子控制重点实验室, 天津 300191)

摘要:为有效测量土壤环境中的砷污染,本研究开发了一种基于纳米层状双金属氢氧化物(LDHs)为结合膜的梯度扩散薄膜设备(LDHs-DGT)。对设备的基本性能以及适用条件进行了探究,对不同水管理下土壤As(Ⅲ)和As(V)的动态变化进行监测,探究了不同水管理下的不同深度砷的形态变化情况,实验结果表明,该技术能够在较宽的pH(4~8)和离子强度($C_{NaNO_3} < 0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)范围内对As(Ⅲ)和As(V)进行有效的提取和检测,其中,LDHs结合膜对As(Ⅲ)和As(V)的吸附容量分别为 $30 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $85 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$,结合膜在6 h内实现全解离;且LDHs-DGT具有较好的抗干扰特性,As(Ⅲ)和As(V)在结合膜上没有明显的竞争吸附效应,对实际样品测定结果也能较好地反映DGT设备的实用性。综上所述,LDHs-DGT具有制备简单、适用范围广、检测效果好等特点,可为环境监测和评估提供新的解决方案。

关键词:层状双氢氧化物;梯度扩散薄膜技术;三价砷;五价砷;动态监测

中图分类号:X833 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)08-1893-12 doi:10.11654/jaes.2023-0218

Extraction and detection of inorganic arsenic in the environment using nanometer LDHs-DGT

ZHANG Runqi, WANG Zhen, TIAN Peining, ZHANG Chuangchuang, DAI Lihong, WANG Yujiao, ZHAO Yujie*

(Agro-Environmental Protection Institute, Key Laboratory for Environmental Factor Control of Agro-product Quality Safety, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: For the effective measurement of arsenic (As) contamination in soil environment, a gradient diffusion thin film device (LDHs-DGT) based on nano-layered bimetallic hydroxides (LDHs) as a binding film was developed in this study. The basic performance of the LDHs-DGT device and the applicable conditions were explored. Furthermore, the dynamic changes of soil As(Ⅲ) and As(V), and morphological changes of As at different depths under different moisture conditions were explored. The experimental results showed that the novel device was able to measure As over a wide ranges of pH (4-8) and ionic strength ($C_{NaNO_3} < 0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) for the effective extraction and detection of As(Ⅲ) and As(V). The adsorption capacities of LDHs-bound membranes were $30 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ and $85 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ for As(Ⅲ) and As(V), respectively. The bound membranes achieved total dissociation within 6 h. The LDHs-DGT had good anti-interference properties, and As(Ⅲ) and As(V) on the bound membranes. There was no obvious competitive adsorption effect. The results of the actual sample determination reflected the practicality of the DGT device. The findings demonstrate that the LDHs-DGT device enables simple preparation, good detection, and is widely applicable. The device may be valuable for environmental monitoring and assessment.

Keywords: layered double hydroxide; thin film diffusive gradient; trivalent arsenic; pentavalent arsenic; dynamic monitoring

收稿日期:2023-03-22 录用日期:2023-05-25

作者简介:张润祺(1998—),男,天津人,硕士研究生,研究方向为环境风险评估。E-mail:1739236493@qq.com

王震与张润祺对此文同等贡献

*通信作者:赵玉杰 E-mail:zhaoyujie@caas.cn

基金项目:西藏自治区地方标准制修订项目(XZ-NYHJBZ-202205)

Project supported: Tibet Autonomous Region Local Standards Revision Project(XZ-NYHJBZ-202205)

砷污染是受人类关注的重要环境问题之一,原因在于过量的砷尤其是无机砷会对生态环境及人体健康造成危害^[1],在天然水体中,世界卫生组织把地下水中砷的限值规定为 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[2],我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)规定的饮用水砷的限值为 $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,而在农用地土壤中砷的筛选值根据《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)为 $20\sim 40 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,各个标准的限值主要与土壤环境条件及土地利用类型相关。同时,土壤中的大部分砷会与水合氧化铁、碳酸钙和水合氧化铝表面相结合形成了对应的配位化合物,或因同晶置换作用使砷包含在水合氧化铁、碳酸钙和水合氧化铝的晶格中失去活性,不能被动植物吸收^[3]。在自然环境中,砷主要以砷酸盐和亚砷酸盐两种无机态的形式存在^[4],同时由于微生物甲基化作用,生成一甲基砷(MMA)和二甲基砷(DMA)。无机态砷毒性比有机态砷高,而 As(III)毒性比 As(V)高 60 倍左右^[5-7]。在自然环境中,砷的价态和形态受 pH、氧化还原电位(Eh)、溶解性有机质(SOM)、微生物活动等环境因素的影响,从而相互转化,改变砷的毒性和释放风险。因此,准确提取、测定环境中动态无机砷并跟踪检测砷形态变化过程对砷暴露生态风险评估和健康风险评估具有重要意义^[8]。

梯度扩散薄膜技术(DGT)是一种原位动态土壤重(类)金属活性态提取技术,能较好地避免异位提取造成的元素形态、价态转化问题,所测数据更具有代表性^[9]。DGT 技术广泛应用于水体^[10]、土壤^[9-10]、沉积物^[11]中重(类)金属活性态提取与检测。其中结合膜材料是决定 DGT 离子类型提取、干扰抵抗和有效时间部署的关键^[12]。因此,DGT 结合膜开发是 DGT 技术及设备研发的重点。Fitz 等^[13]首次报告了采用水铁矿作为结合膜的 DGT 监测作物根系砷活性态变化的实例,此后,Tan 等^[12]研发了 CeO_2 作为结合膜的 DGT 装置并用于监测水库水和近岸海水中的无机砷。此后,多种可以提取无机砷的 DGT 结合膜被报道出来,如改性 Nafion^[14]、Metsorb^[15]、 ZrO_2 ^[16]、巯基二氧化硅^[16]等,但存在洗脱效率低、操作繁琐等局限性,因此开发一种高效、快速解离,操作简便的装置具有重要意义。

纳米层状双金属氢氧化物(LDHs)具有制备简单、成本低、比重适宜、比表面积大,对 As(III)和 As(V)均有较强吸附能力且可快速全解离等突出优点^[17]。本研究率先将改进的纳米 Mg-Al 层状双金属氢氧化物(LDHs)作为 DGT 结合膜,以实现对环境中 As(III)和

As(V)同步提取、解离,最后利用 HPLC-ICP-MS 对洗脱液中 As(III)和 As(V)进行分离检测,本实验系统研究了 LDHs-DGT 对 As(III)和 As(V)吸附性能、适用条件及限制因子,并将 LDHs-DGT 应用于土壤砷价态变化长期动态监测中,以期为砷污染土壤风险评估提供检测方法支持。

1 材料与方法

1.1 药品与材料

As(V)和 As(III)标准物质购自北京北方伟业计量技术研究院用于试验标准溶液配制, Na_3AsO_3 、 NaAsO_2 购自北京依诺凯科技有限公司,用于配制 As(III)和 As(V)试验溶液。 MgCl_2 和 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均购自上海麦克林生化科技有限公司。上述药品均为优级纯。琼脂糖购自 Sigma-Aldrich,并接枝甘油醚进行改性^[18]。采用 Milli-Q 超纯水系统(美国贝德福德)制备去离子水。

1.2 LDHs-DGT 装置的制作

1.2.1 MgAl-LDHs 的制作

参照 Hossain 等^[19]制作方法,将 MgCl_2 和 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按照 $m(\text{Mg}^{2+}):m(\text{Al}^{3+})=3:1$ 投入到 2 L 去离子水中,使得总盐浓度达到 $0.5 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,在室温下不断进行搅拌,加入适量氨水,使溶液中的盐充分反应。将反应器静置 1 h 后,去除上清液,对反应后的产物洗涤后(洗涤液加入 AgNO_3 溶液后不产生白色沉淀为止)进行抽滤,后放置在 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中 12 h 后进行冷冻干燥。将冷冻干燥后的材料放置在马弗炉中进行灼烧(温度: $450\text{ }^\circ\text{C}$,时间: 90 min)后使用 200 目筛子进行筛选,去除大颗粒杂质。

1.2.2 扩散膜、结合膜的制作及 DGT 组装

DGT 装置主要由扩散膜、结合膜和保护膜组成。扩散膜为丙烯酰胺凝胶,主体为 15% 丙烯酰胺,交联剂为 0.3% 改性琼脂糖,促发剂为 $105 \mu\text{L}$ 过硫酸铵和 $75 \mu\text{L}$ 四甲基乙二胺(TEMED)^[20],制备过程参照 Zhao 等^[21]的方法。

结合膜凝胶制备方法:凝胶载体制备方法与扩散膜相同,同时添加砷吸附材料,将 3.0 g LDHs 加入到 15 mL 丙烯酰胺溶液中充分混匀,将混合悬浊液倒入厚度为 0.3 mm 的玻璃容器内,并将玻璃板在恒温恒湿培养箱(温度: $42.5\text{ }^\circ\text{C}$,湿度: 70%)中静置 1 h 后,将玻璃板浸泡在去离子水中 30 min,取出结合凝胶放置在去离子水中浸泡 24 h(三次换水)待充分溶胀后,在无菌工作台使用洗净环刀将膜裁切为合适尺度,储存

在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸钠溶液中备用^[21]。

采用孔径 $0.45 \mu\text{m}$,厚度 0.15 mm 的硝酸纤维素膜[安环科技(上海)有限公司]作为保护膜,从下往上按照结合膜、扩散膜、保护膜顺序组装成DGT装置,使用前用超纯水清洗至少3遍,以去除膜上所粘连杂质。

1.3 LDHs材料性能测试

1.3.1 吸附动力学及吸附容量

使用 Na_3AsO_3 、 NaAsO_2 配制适量体积,浓度为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的As(Ⅲ)和As(V)溶液,在室温下($25 \text{ }^\circ\text{C}$)将LDHs结合凝胶片放置于 50 mL 三角瓶,加入 20.0 mL 的As(Ⅲ)和As(V)溶液,放置摇床中($180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)进行吸附反应,对不同时间(5 、 10 、 20 、 40 、 80 、 160 、 240 、 360 min)溶液中的As(Ⅲ)和As(V)浓度进行测量^[12]。将剩余溶液中的As(Ⅲ)和As(V)与原液中浓度求差,计算不同时间下的结合凝胶对As(Ⅲ)和As(V)的吸附量,不同时间下的吸附量计算公式为:

$$M = \frac{(C - C_0) \times V}{A \times t} \quad (1)$$

式中: M 为不同时间下LDHs结合凝胶对As(Ⅲ)和As(V)的吸附量, ng ; C 为不同吸附时间的溶液中As(Ⅲ)和As(V)浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; C_0 为原始溶液中As(Ⅲ)和As(V)浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为三角瓶中所放溶液体积, mL ; A 为结合凝胶表面积, cm^2 ; t 为结合凝胶在无机砷溶液中放置时间, min 。

同时计算结合凝胶对As(Ⅲ)或As(V)吸附速率的变化,并对结合膜界面砷离子浓度能否满足DGT使用要求进行评估,吸附速率计算方法为:单位时间内凝胶膜对As(Ⅲ)或As(V)吸附变化量的情况。

将LDHs结合凝胶放在 15 mL 浓度为 5 、 10 、 20 、 50 、 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的As(Ⅲ)或As(V)的溶液中^[12],在室温下振荡 24 h ,使结合凝胶对其进行充分吸附,将吸附后溶液中As(Ⅲ)或As(V)浓度进行测定,使用Langmuir和Freundlich吸附等温线对结果进行拟合,对结合凝胶最大吸附量进行计算,以确保结合凝胶能够在环境测量中避免其他离子干扰所造成的误差。将结合凝胶放置在浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸钠中放置 90 d 后,测定LDHs结合凝胶吸附容量变化情况。

1.3.2 扩散系数的测定

本实验扩散系数的测定参考Ding等^[22]所采用的DGT法,实验主要参数如下:采用 3.5 L 浓度各为 $100.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的As(Ⅲ)和As(V)混合溶液作为实验溶液,采用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 调控溶液背景离子强

度,为消除扩散边界层对测定结果产生的影响,设置磁力搅拌器转速为 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,使用 HNO_3 调节溶液pH至 6 ,将DGT装置均匀布置在溶液内,使其在混合溶液中充分展开,在测量过程中保证磁力搅拌器持续工作,从DGT布置的 $2\sim 14 \text{ h}$ 时间内,每隔 2 h 取出DGT装置,将结合凝胶取出进行洗脱,采用HPLC-ICP-MS分别测试As(Ⅲ)和As(V)含量,实验设置三个重复,使用公式(2)对扩散系数进行计算。

$$D = \frac{\text{Slope} \times \Delta g}{A \times C_{\text{Soln}} \times 60} \quad (2)$$

式中: D 为离子在扩散膜中的扩散系数, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; Slope 为结合凝胶中元素积累量 $M(\text{ng})$ 随时间(min)的积累量的线性回归方程斜率; Δg 为扩散膜和保护膜的总厚度: 0.0726 cm ; A 为DGT装置的窗口面积: 4.0 cm^2 ; C_{Soln} 为DGT装置所放溶液的浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.3.3 空白背景值和方法检出限的测定

将所组装的DGT装置在离子背景强度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 的溶液中部署 24 h ,对空白样品测试 10 次,拆除DGT装置,取出LDHs结合凝胶并对其洗脱,对洗脱液中的As(Ⅲ)和As(V)含量使用HPLC-ICP-MS进行分析,计算结合凝胶空白样品中所含砷的平均值与标准差,并且对仪器检出限进行评估,仪器检出限通过分析加入最低可接受浓度的样品进行计算,最后根据仪器检出限以及结合凝胶的空白背景值对该DGT方法的检出限进行推算,规定DGT布置时间为 24 h ,洗脱液为 1 mL ,依据公式(1)进行计算。

1.3.4 洗脱效率的测定

为了对结合膜在不同浓度下As(Ⅲ)和As(V)的洗脱效率进行测定,将LDHs结合膜放置在 50.0 mL 浓度分别为 $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的As(Ⅲ)和As(V)单一离子以及混合离子溶液中,在室温下振荡 24 h ,将凝胶从溶液中取出,分别加入 10 mL 0.5 、 0.1 、 0.05 、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 对结合凝胶在室温下静置洗脱 $2\sim 24 \text{ h}$,分别对原溶液、吸附后的溶液以及洗脱液进行分析,计算洗脱效率,将洗脱液放置一段时间后观察洗脱液中砷价态变化情况。

1.4 适用条件分析实验

1.4.1 pH对装置的影响

设置混合溶液中As(Ⅲ)和As(V)浓度分别为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,添加适量 NaNO_3 设置离子强度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,使用 HNO_3 或 NaOH 调节溶液pH至 3 、 4 、 5 、 6 、 7 、 8 、 9 ,对pH进行调节,调节完毕的溶液在磁力搅拌

器的作用下搅拌3 d,在搅拌过程中不断调节溶液pH值使其达到稳定^[10],随后将组装好的DGT装置放置在相应溶液中,部署时间设置为6 h,取出DGT装置的结合凝胶进行洗脱分析,根据 C_{DGT}/C_{Soln} 值考察装置稳定性,其中 C_{DGT} 根据公式(3)进行计算, C_{Soln} 为溶液中As(Ⅲ)和As(V)浓度。

$$C_{DGT} = \frac{M \times \Delta g}{D \times A \times t} \quad (3)$$

式中 C_{DGT} 为环境中可被检测的金属有效态浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; t 为部署时间,s; M 为金属离子在结合凝胶上的积累量,ng。

当因环境中As(Ⅲ)含量过少导致装置提取的As(Ⅲ)含量较少时,可先测出总砷浓度和As(V)浓度,两者之差计算出As(Ⅲ)浓度。

1.4.2 离子强度对装置的影响

在As(Ⅲ)和As(V)浓度分别为 $100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合溶液中通过添加 NaNO_3 来调节溶液的离子强度,设置溶液中 NaNO_3 浓度分别为0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.7 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,使用 HNO_3 和 NaOH 将溶液pH调整至6。将DGT装置在不同离子强度的溶液中部署6 h后,取出DGT装置的结合凝胶进行洗脱分析。

1.4.3 干扰离子对装置的影响

在浓度分别为 $100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的As(Ⅲ)和As(V)混合溶液中通过添加 NaNO_3 使实验溶液中离子强度达到 $0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,再添加适量磷酸二氢钾,使溶液中磷酸根浓度分别达到0.25、1、2、5、10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,将DGT装置在溶液中部署6 h后,取出结合凝胶进行洗脱分析。

1.4.4 有机质对装置的影响

按照 $m(\text{有机质}):m(\text{As})=1:0, 1:1, 1:5, 5:1$ 的比例在实验溶液中分别添加适量有机质(HA),将添加有机质的混合溶液在室温下搅拌12 h左右,使有机质和无机砷离子进行充分混合后,将DGT装置放置在溶液中部署6 h后,取出结合凝胶进行洗脱分析。

1.4.5 As(Ⅲ)和As(V)竞争吸附

设置浓度分别为20、50、80、100、120 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的无机砷混合溶液,以及As(Ⅲ)和As(V)比例分别为1:2、2:1、1:3、3:1的混合溶液,添加 NaNO_3 调节实验溶液离子强度至 $0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,将DGT装置在实验溶液中部署8 h后,取出结合凝胶进行洗脱分析。

1.4.6 DGT装置保存时间对测定结果的影响

将DGT装置放置在浓度各为 $50\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的As(Ⅲ)和As(V)混合溶液中12 h,将DGT装置取出后分别在 $4\ ^\circ\text{C}$ 的条件下放置0、1、3、5、7 d,观察DGT装置

存放不同时间下结合凝胶洗脱液中无机砷含量变化情况。

1.5 LDHs-DGT在实际土壤中的应用

为了探讨LDHs-DGT实际应用效果,本实验探究了不同水分管理模式,碱性土壤无机砷形态动态变化特征,实验土壤采样点位于天津市西青区砷污染碱性土壤(pH=8.01),土壤总砷含量为 $38.25\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、有机质含量为 $34.7\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、阳离子交换量为 $13.46\ \text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。实验设置为:使用天平准确称取5.0 kg实验土壤放置在直径20 cm、高20 cm的塑料桶内,设置两个水分管理模式,分别为淹水处理(土壤保持3 cm淹水层,记作Y)和湿润处理(土壤保持80%含水量,记作P),为了更好地体现土壤环境条件的变化对砷形态变化的影响,对表层(0~6 cm)和深层(6~10 cm)的土壤中无机砷离子进行测定;并为了更好地解释砷的形态变化,采用DTPA-LDHs-DGT对Fe(Ⅱ)、氧化还原电位(Eh)进行测定,DTPA-LDHs-DGT具体制作方法参照Wang等方法^[6],实验设置3个平行,采用长条DGT分别在2、4、6、11、16、21、31、41、60 d对表层土壤(0~6 cm)和深层土壤(6~10 cm)的无机砷进行测定,每次测定前保障湿润土壤达到100%最大持水量,装置在土壤中放置48 h后,将结合凝胶取出进行洗脱测定。

1.6 样品分析方法

使用HPLC(1100 series, Agilent, 美国)-ICP-MS(7700 series, Agilent, 美国)对样品进行测量,使用含有 $5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 己烷磺酸钠和 $20\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸的溶液作为流动相,使用 NaOH 将流动相pH调节至4.3,烷基反相色谱柱进行分析,以实现快速准确分析^[23]。

1.7 数据处理

实验数据采用Excel 2021进行计算,并对数据进行了显著性差异检验($P<0.05$),使用Origin 2023制图。全部实验数据均为3次重复的算数平均值,2.1.5~2.1.9节实验数据使用 C_{DGT}/C_{Soln} 值评估设备提取效果,即 C_{DGT}/C_{Soln} 值在0.9~1.1之间说明设备效果好。

2 结果和讨论

2.1 LDHs-DGT装置性能分析测试

2.1.1 扩散系数

本实验使用DGT法测定As(Ⅲ)和As(V)在DGT上的累积质量与在溶液中放置时间呈现出良好的线性关系,如图1所示,使用Origin 2023经过线性拟合

获得As(Ⅲ)和As(V)在结合凝胶上累积质量随时间变化的拟合方程的斜率,并根据公式(1)计算可得As(Ⅲ)和As(V)在室温(25℃)下扩散系数分别为 $(3.25\pm 0.25)\times 10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $(7.37\pm 0.31)\times 10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$,与当前研究中所报道的扩散系数较为接近,均在 $1\times 10^{-6}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 范围内,符合预期要求。

DGT装置主要由保护膜、扩散凝胶和结合凝胶组成。由于扩散凝胶的存在,使被测介质中元素浓度与结合膜表面形成浓度梯度,在浓度梯度驱动下,被测元素通过扩散膜扩散到结合凝胶表面而被捕获。因此,扩散凝胶既提供了离子扩散通道,同时又通过孔径限制作用使不易被植物吸收的元素大分子有机结合态被阻隔。

扩散膜通常有丙烯酰胺凝胶膜(分为叉甲基丙烯酰胺和改性琼脂糖作为交联剂两种)、琼脂糖膜、透析膜等组成,由于材料构成不同,对无机砷扩散能力也存在差异,As(Ⅲ)和As(V)在水体的扩散系数分别为 11.6×10^{-6} 、 $8.75\times 10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$,以上所述DGT扩散膜采用DGT法对As(Ⅲ)和As(V)所测定的扩散系数分别介于 $(5.95\sim 10.5)\times 10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $(4.90\sim 7.02)\times 10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ [24]。

As(Ⅲ)和As(V)在水体、琼脂糖、活性琼脂糖作为交联剂的丙烯酰胺凝胶中的扩散系数均为As(Ⅲ)大于As(V),本实验中As(V)扩散系数大于As(Ⅲ),是As(Ⅲ)的2.27倍。有研究表明,As(Ⅲ)和As(V)在25℃纯水中的扩散系数分别为 10.34×10^{-6} 、 $18.28\times 10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ [25],可见扩散系数的大小与实验所用材料有明显的关系,不能通过系数的大小关系来评价扩散膜的性能,对于该问题仍需深入讨论。

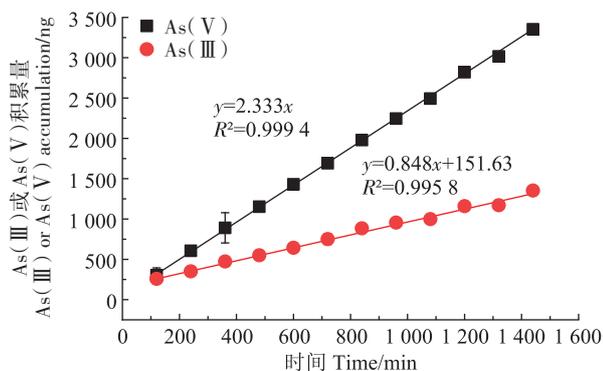


图1 LDHs结合凝胶随时间As(Ⅲ)和As(V)积累量

Figure 1 LDHs-binding gels accumulate over time
As(Ⅲ) and As(V)

2.1.2 吸附动力学和结合能力

结合凝胶的吸附容量是评判DGT装置性能的关键指标之一,具有高吸附容量的结合凝胶能够确保DGT的长期稳定部署和精确测量[12],本研究对LDHs结合凝胶对As(Ⅲ)和As(V)的吸附容量进行了测定,采用Langmuir和Freundlich模型对实验结果进行拟合,结果如图2所示,LDHs结合凝胶对As(Ⅲ)和As(V)的吸附符合Langmuir模型和Freundlich模型,Langmuir模型决定系数 R^2 均为0.99, Freundlich模型决定系数 R^2 分别为0.68和0.87,说明LDHs对As(Ⅲ)和As(V)的吸附即存在物理吸附也存在化学吸附。计算表明:LDHs结合膜对As(Ⅲ)和As(V)的最大吸附容量分别为199 μg 和564 μg ,其他结合膜吸附容量见表1,其中LDHs结合膜对As(Ⅲ)的吸附能力是 TiO_2 的1.22倍;对As(V)的吸附能力是Ferrihydrite的3.57倍,是 TiO_2 的2.11倍,是 CeO_2 的1.51倍,因此该结合膜对As(Ⅲ)和As(V)具有较高的吸附能力,换算为单位面积分别为30、85 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$,LDHs对As(V)的吸附能力大约是As(Ⅲ)的3倍。后续老化实验结果表明:结合凝胶在 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸钠中放置90 d后,LDHs结合凝胶的容量没有明显变化,说明LDHs结合凝胶具有良好的结构稳定性。

表1 不同类型结合膜对砷的吸附效果比较(μg)

Table 1 Comparison of adsorption effects of different types of binding membranes on arsenic(μg)

| 结合膜类型 | As(Ⅲ) | As(V) |
|----------------|-------|-------|
| Ferrihydrite | 324 | 163 |
| TiO_2 | 158 | 268 |
| ZrO_2 | 159 | 434 |
| | 94 | 152 |
| CeO_2 | 682 | 375 |

LDHs对As(Ⅲ)和As(V)的吸附动力学如图3所示,LDHs结合凝胶能在50 min内对As(Ⅲ)和As(V)进行快速吸附,使结合凝胶吸附达到饱和。在初级阶段,LDHs对As(Ⅲ)和As(V)最大吸附速率分别为 $1.53\text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $5.68\text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$,随着时间的延长,吸附速率逐渐下降,在吸附50 min后,吸附速率降为0。当溶液中As(Ⅲ)和As(V)的吸附量达到最大吸附量一半时,经计算LDHs结合凝胶对As(Ⅲ)和As(V)的吸附速率分别为 $0.98\text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $3.33\text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$,设实际样品砷浓度与本实验相同,样品中As(Ⅲ)和As(V)浓度均为 $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,

As(III)和As(V)在扩散凝胶中的扩散通量分别为 $0.26 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $0.62 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$,根据上述计算结果可知:活性态砷通过扩散膜速度远小于结合膜对砷的吸附速度。由图1可得:DGT装置在溶液中部署24 h后,结合凝胶对As(III)和As(V)的吸附质量分别为 $1.25 \mu\text{g}$ 和 $3.25 \mu\text{g}$,远低于最大吸附量一半,且结合凝胶达到最大吸附量一半时其对无机砷的吸附速率仍大于扩散凝胶膜对砷的扩散速率。因此可以判定在DGT装置的部署期间,扩散凝胶与结合凝

胶之间的界面上活性态无机砷的浓度能保持在0,从而保证在扩散膜两侧形成浓度梯度,满足DGT装置测定的基本原理^[12,26]。

2.1.3 空白背景值及方法检出限

DGT空白背景值是非常重要的一个因素,背景值太高会导致一些元素测定值不准确,或者对环境含量低的元素无法检出。经测定平均每片结合膜的As(V)空白值为 $(0.21 \pm 0.01) \text{ ng}$,未在空白样品中检测出As(III)的存在。HPLC-ICP-MS对样品中砷的检测信号值应为噪声的5倍,本实验所用仪器对砷的检出限为 $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,定量限为 $1.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,结合凝胶的洗脱液浓度达到 $1.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 才能准确定量,此时,结合膜的砷累积量为 1.5 ng ,是空白值的7倍,说明空白所含的砷不会对仪器定量以及检测准确性产生显著影响,即在As(V)浓度为 $0.023 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水体部署24 h即可对水体As(V)含量准确定量,采用同样的方式,在As(III)浓度为 $0.055 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水体中部署24 h即可对水体As(III)含量准确定量,而对水体的检出限可以更低。另外,扩散系数的测定过程中,DGT装置部署时间为2 h时,对As(III)和As(V)的吸附质量分别为 $352, 258 \text{ ng}$,远高于结合凝胶的空白背景值,因此空白背景值对扩散系数的测定无显著影响。

2.1.4 洗脱效率

本实验以稀硝酸作为洗脱液,不但避免了碱洗过程中与镁、钙等离子反应生成氢氧化物沉淀,产生包裹效应,还可以避免As(III)在洗脱过程中发生氧化。采用不同浓度稀硝酸对结合凝胶进行洗脱,洗脱时间为2 h,对砷的混合溶液洗脱效率如表2所示,高浓度下, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 洗脱效率最高,As(III)和As(V)在LDHs上的洗脱效率分别为 $90\% \pm 2.3\%$ 和 $87\% \pm 2.5\%$,同样地,低浓度条件下, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 洗脱效率最高,As(III)和As(V)在LDHs上的洗脱效率分别为 $88\% \pm 1.6\%$ 和 $89\% \pm 2.1\%$ 。对洗脱时间进行适当

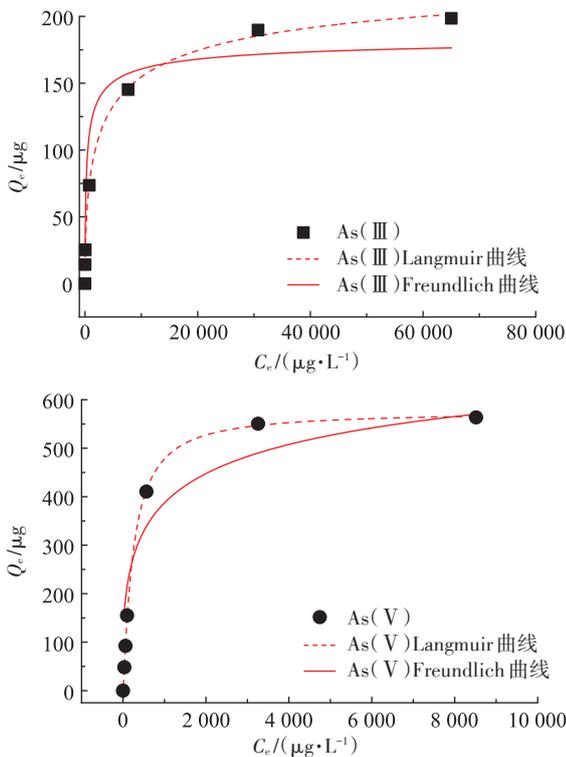


图2 LDHs对As(III)和As(V)的吸附等温线

Figure 2 Adsorption isotherms of LDHs to As(III) and As(V)

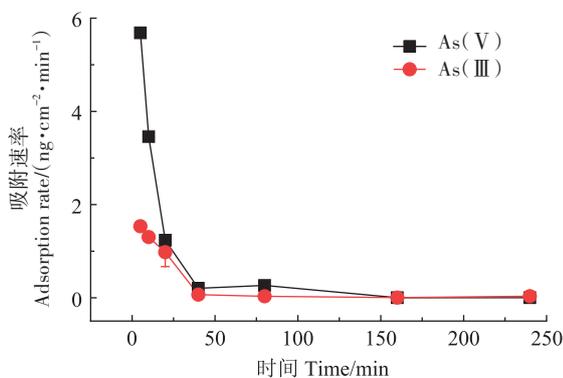


图3 LDHs对As(III)和As(V)混合溶液的吸附速率

Figure 3 Adsorption rate of LDHs for As(III) and As(V) mixed solutions

表2 不同浓度硝酸对As(III)或As(V)洗脱效率

Table 2 Elution efficiency of different concentrations of nitric acid for As(III) or As(V)

| 硝酸浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) | As(III)/% | | As(V)/% | |
|---|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| | $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ |
| 0.50 | 90 ± 2.3 | 88 ± 1.6 | 87 ± 2.5 | 89 ± 2.1 |
| 0.10 | 80 ± 4.0 | 81 ± 2.4 | 79 ± 4.0 | 75 ± 2.4 |
| 0.05 | 70 ± 4.0 | 72 ± 1.4 | 75 ± 3.0 | 73 ± 1.3 |
| 0.01 | 65 ± 2.0 | 66 ± 2.2 | 70 ± 2.0 | 68 ± 1.2 |

延长后发现:当洗脱时间增加到6 h后,LDHs结合膜对高浓度的As(Ⅲ)和As(V)的洗脱效率分别上升至 $98\% \pm 2\%$ 和 $97\% \pm 2\%$,对低浓度的As(Ⅲ)和As(V)的洗脱效率分别上升至 $96\% \pm 1\%$ 和 $96\% \pm 2\%$,可见洗脱时间为6 h,LDHs结合膜可以对吸附的As(Ⅲ)和As(V)基本上实现全解离。

洗脱效率的稳定是判断DGT装置能够准确测定无机砷的必要条件之一,洗脱液的选取取决于结合凝胶,当前研究中大多以强酸(HCl、HNO₃),强碱(NaOH)和氧化剂(KIO₃、H₂O₂)为洗脱液,如氧化锆(ZrO₂)结合膜^[22]通过使用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液结合膜进行洗脱,As(Ⅲ)和As(V)的洗脱效率分别为86%、88.4%,同样地,氧化铈(CeO₂)^[12]采用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH与 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H₂O₂混和液对结合膜进行洗脱,结果显示As(V)洗脱效率达到103.79%,As(Ⅲ)为81.45%。

将结合膜取出,洗脱液放置6 h后,通过HPLC-ICP-MS对洗脱液中As(Ⅲ)和As(V)的含量进行分析后发现:放置6 h洗脱液中的As(Ⅲ)和As(V)含量与洗脱2 h后无明显变化,因此可以判定洗脱过程中,稀硝酸的氧化性对砷的价态不会造成影响,本实验中的洗脱过程具有较好的稳定性。

结合膜对单一价态的As(Ⅲ)和As(V)洗脱效率结果如下:结合膜对As(Ⅲ)吸附后,通过HPLC-ICP-MS对洗脱液进行分析时,在洗脱液中未检测出As(V);同样地,结合膜对As(V)吸附后,通过HPLC-ICP-MS对洗脱液进行分析时,在洗脱液中并未检测出As(Ⅲ),因此可以判定As(Ⅲ)和As(V)在吸附与洗脱的整个过程中是稳定存在的。

2.1.5 pH对装置的影响

pH是影响LDHs-DGT测定As(Ⅲ)和As(V)的重要因素,环境中pH发生改变不仅会对元素的形态造成很大影响,对LDHs也会造成一定影响。为了探究LDHs-DGT在不同pH条件下稳定性如何,将LDHs-DGT放置在不同pH下的As(Ⅲ)和As(V)混合溶液中,实验结果如图4所示:pH=3~9时,pH对LDHs-DGT测定环境中的As(V)不会造成影响, $C_{\text{DGT}}/C_{\text{Soln}}$ 值均在0.9~1.1之间;对于As(Ⅲ)而言,当pH在4~8范围内, $C_{\text{DGT}}/C_{\text{Soln}}$ 值均在0.9~1.1之间,当超过该范围的pH值时,LDHs-DGT对As(Ⅲ)的测定均会受到pH的较大影响,使 $C_{\text{DGT}}/C_{\text{Soln}}$ 值超出0.9~1.1范围,造成测定结果的不准确,其原因是因为LDHs材料是一种弱碱性材料,当环境中的酸性过强,LDHs的结构稳定性受到破坏,LDHs结合凝胶会发生一定程度的崩解,

进而导致透过扩散膜的As(Ⅲ)和As(V)离子不能被LDHs迅速吸附;在pH 4~8的情况下,As(Ⅲ)和As(V)的 $C_{\text{DGT}}/C_{\text{Soln}}$ 值均在0.9~1.1范围内,当pH超出4~8范围, $C_{\text{DGT}}/C_{\text{Soln}}$ 值低于0.9~1.1,这是由于在pH较高时,MgAl-LDHs结合凝胶会在表面形成氢氧化物沉淀,而造成结合凝胶的吸附能力下降^[6]。

同时,pH也会影响砷在溶液中的形态,从而会影响其离子半径和运移速率,表3为采用Visual MINTEQ 3.1模拟的不同pH条件下As(Ⅲ)和As(V)的存在形态[As(Ⅲ)和As(V)浓度均为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$],对As(Ⅲ)而言,其主要存在形态为H₃AsO₃,价态为0,但当pH到9时,溶液电负性明显增加,导致 $C_{\text{DGT}}/C_{\text{Soln}}$ 值明显变小,这可能是pH值增加导致扩散膜道南电位增加有关^[27]。而对As(V)而言,砷主要以负离子形态存在,pH增加虽然也会增加道南电位,但结果表明即使pH达到9对As(V)的影响也不显著。

表3 不同pH条件下As(Ⅲ)和As(V)溶液中各组分组成以及所占比例(%)

Table 3 Composition and proportion of components in As(Ⅲ) and As(V) solutions under different pH conditions(%)

| pH | As(Ⅲ) | | | As(V) | | |
|----|---------------------------------|--|--------------------------------|---------------------------------|--|---------------------------------|
| | H ₃ AsO ₃ | H ₂ AsO ₃ ⁻ | AsO ₄ ³⁻ | HAsO ₄ ²⁻ | H ₂ AsO ₄ ⁻ | H ₃ AsO ₄ |
| 3 | 100.00 | <0.01 | <0.01 | 0.01 | 84.76 | 15.23 |
| 4 | 100.00 | <0.01 | <0.01 | 0.01 | 84.77 | 15.22 |
| 5 | 99.99 | 0.01 | <0.01 | 1.37 | 98.45 | 0.18 |
| 6 | 99.93 | 0.07 | <0.01 | 12.24 | 87.74 | 0.02 |
| 7 | 99.25 | 0.75 | <0.01 | 58.25 | 41.75 | <0.01 |
| 8 | 93.00 | 6.98 | 0.02 | 93.32 | 6.68 | <0.01 |
| 9 | 57.03 | 42.91 | 0.26 | 99.03 | 0.97 | <0.01 |

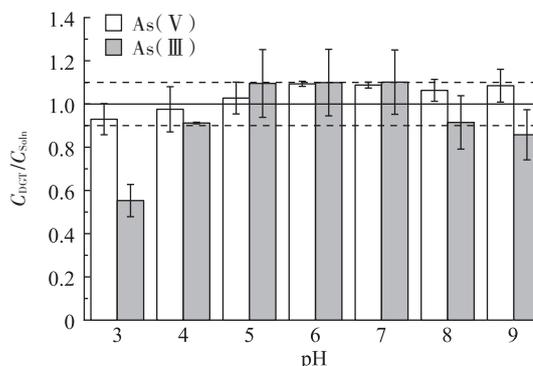


图4 pH对LDHs-DGT测定As(Ⅲ)和As(V)的影响
Figure 4 Effects of pH on the determination of As(Ⅲ) and As(V) by LDHs-DGT

2.1.6 离子强度对装置的影响

本实验通过模拟 DGT 装置在不同离子强度下测定 As(III) 和 As(V) 的效果, 实验结果如图 5 所示。当离子强度在 0.001~0.7 mol·L⁻¹ 范围时, 对 As(III) 和 As(V) 的测定均不会受到离子强度的影响, C_{DGT}/C_{Soln} 值均在 0.9~1.1 范围内, 该装置体现出较好的抗离子强度性能, 与其他用于测定无机砷的 DGT 性能相当^[24]。溶液中离子强度高, 会对结合凝胶对待测离子的吸附造成负面影响, 这在海水和土壤中体现较为突出, 高性能的 DGT 装置应具有较强耐受离子强度的能力, 通常土壤溶液的离子强度为 0.01 mol·L⁻¹, 海水中离子浓度通常为 2.5~3.5 g·L⁻¹, 如按 NaCl 计, 浓度为 0.06 mol·L⁻¹, 该装置可以很好地应用于实际环境中。

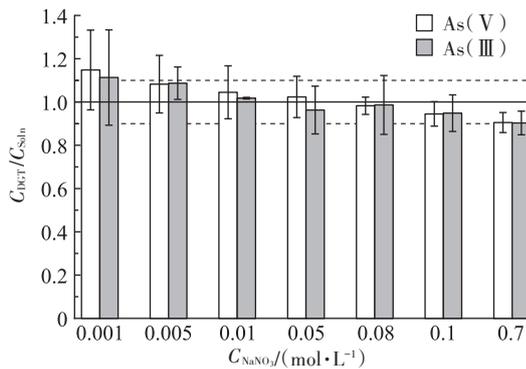


图5 离子强度对 LDHs-DGT 测定 As(III) 和 As(V) 的影响
Figure 5 Effects of ionic strength on the determination of As(III) and As(V) by LDHs-DGT

2.1.7 有机质对装置的影响

腐植酸(HA)是环境中十分常见的一种有机质^[28], 为研究有机质对装置的影响, 将 HA 放到含有无机砷的实验溶液中, 结果如图 6 所示。在不含有 HA 的实验溶液中, DGT 装置所测定的 C_{DGT}/C_{Soln} 值在 0.9~1.1 的范围内, 当溶液中添加 HA 后, C_{DGT}/C_{Soln} 值均低于 0.9, 且随 HA 含量增加, As(III) 和 As(V) 的 C_{DGT}/C_{Soln} 值呈现明显的下降趋势, 这一结果与 Wang 等^[6]的研究结果相类似。通过使用 Visual MINTEQ 3.1 对不同有机质含量下溶液中无机砷不同形态进行模拟后发现(表 4), 添加有机质后溶液中离子组成及比例并未发生明显变化。可能存在以下原因导致 C_{DGT}/C_{Soln} 值的下降, 一方面缩水甘油醚改性的琼脂糖凝胶膜平均孔径为 30 nm^[29], HA 分子大多在 0.01~1 μm 之间^[30], 本实验所用保护膜孔径为 0.45 μm, 因此 HA 会导致无机砷离子在扩散膜的扩散速率下降; 另一方面, 有机质的存

在会与砷发生结合, 形成具有较大半径结合物, 不能通过扩散膜, 最终对 DGT 装置的提取造成影响。

在后续的实际样品检测中, 一方面土壤中有有机质含量较低, 且土壤中有有机质大多与其他成分结合的形式存在, 可以被保护膜阻隔, 且土壤实验中, DGT 装置处于稳定的原位测定状态, 土壤环境的扰动性较弱, 因此土壤环境中有机质对装置测定结果的影响较小。

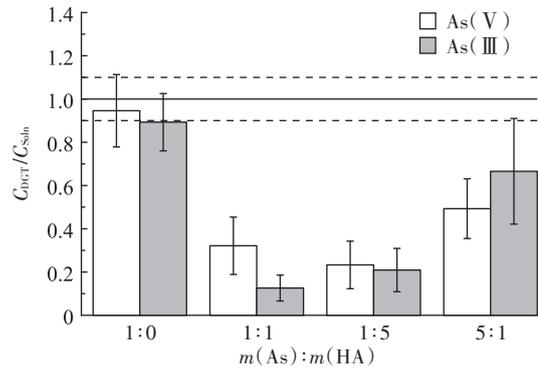


图6 有机质对 LDHs-DGT 测定 As(III) 和 As(V) 的影响
Figure 6 Effects of humic acid on the determination of As(III) and As(V) by LDHs-DGT

表4 不同有机质含量下 As(III) 和 As(V) 溶液中各组分组成以及所占比例(%)

| m(As):m(HA) | As(III) | | As(V) | | |
|-------------|---------------------------------|--|--------------------------------|--|---------------------------------|
| | H ₃ AsO ₃ | H ₂ AsO ₅ ⁻ | AsO ₄ ³⁻ | H ₂ AsO ₄ ⁻ | HAsO ₄ ²⁻ |
| 1:1 | 91.86 | 8.14 | 0.02 | 6.93 | 93.05 |
| 1:5 | 91.96 | 8.04 | 0.02 | 7.03 | 92.95 |
| 5:1 | 91.83 | 8.17 | 0.02 | 6.91 | 93.07 |

2.1.8 干扰离子对装置的影响

LDHs 是一种具有层状结构的正离子型离子交换材料, 对阴离子具有很强的吸附特性, 自然环境中存在多种离子可能会对 LDHs-DGT 装置的测量造成误差, 其中磷与砷元素位于同一主族, 具有相似的结构, Wu 等^[31]利用 XRD、SEM、TEM 等技术对 LDHs 吸附砷和磷的微观结构进行了研究, 发现 LDHs 对砷的吸附主要发生在层间空隙和羟基上, 对磷的吸附主要发生在表面羟基和层间空隙中, 砷和磷具有相同的吸附位点, 而且环境中磷的浓度远大于砷, 因此探究磷对 DGT 装置测定砷的影响效果具有十分重要的意义。

通过将 LDHs-DGT 在含有不同浓度磷酸根的无

机砷混合溶液中对As(Ⅲ)和As(V)进行测定,实验结果如图7所示:不同浓度磷酸根对DGT装置测量As(Ⅲ)和As(V)不产生影响, C_{DGT}/C_{Soln} 值均在0.9~1.1的范围内,根据我国《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)规定磷酸根在三类水质的标准为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在实际应用中,即使在磷污染水体中,该装置也可以对环境中的As(Ⅲ)和As(V)进行准确测定。

2.1.9 As(Ⅲ)和As(V)竞争吸附

DGT理论认为:当待测离子通过扩散凝胶后,被结合凝胶快速吸附,导致被测介质中的离子浓度与结合凝胶表面离子浓度在一定时期形成恒定的离子浓度差,当通过扩散凝胶的待测离子不能被结合膜很快吸附,导致平衡被打破,从而引起测量误差^[26]。

将DGT装置分别放置在含有不同浓度的无机砷溶液中,可以发现 C_{DGT}/C_{Soln} 值均在0.9~1.1的范围内(图8),表明两个价态的砷对于结合位点不存在明显

的竞争吸附,当溶液中As(Ⅲ)和As(V)的离子浓度不同时,实验结果如图9所示,当 $C_{As(Ⅲ)}:C_{As(V)}=1:2、2:1、1:3、3:1$ 时, C_{DGT}/C_{Soln} 值均在0.9~1.1的范围内,As(Ⅲ)和As(V)在不同比例下也不会产生竞争吸附的现象。我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)规定的饮用水砷的限值为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,本实验As(Ⅲ)和As(V)浓度均达到地表水标准限值的2倍以上,不会因两个价态离子的竞争造成影响。

2.1.10 DGT装置保存时间对测定结果的影响

在实际应用中,DGT装置对环境中的无机砷进行提取测量后并不能对样品即刻进行处理,因此对DGT装置的稳定性进行了研究。实验结果如图10所示:对待测环境的As(Ⅲ)和As(V)进行提取后,DGT装置中的As(Ⅲ)和As(V)含量在1 d内无明显变化,从第3天开始后装置内的As(Ⅲ)有显著变化,而As(V)含量没有发生显著变化。

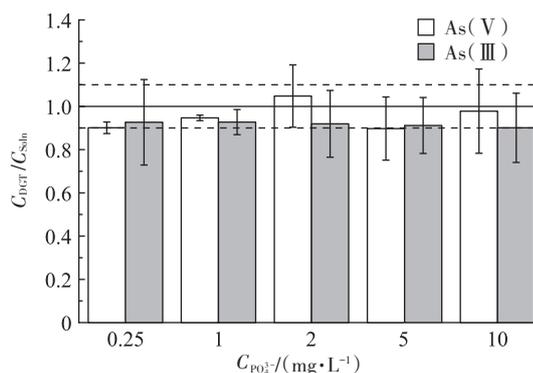


图7 干扰离子(磷酸根)对LDHs-DGT测定As(Ⅲ)和As(V)的影响

Figure 7 Effects of interfering ions(phosphates) on the determination of As(Ⅲ) and As(V) by LDHs-DGT

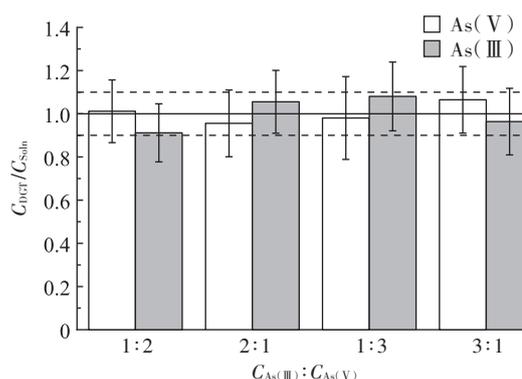


图9 不同比例As(Ⅲ)和As(V)情况下对LDHs-DGT测定的影响

Figure 9 Effects of different ratios of As(Ⅲ) and As(V) on LDHs-DGT determination

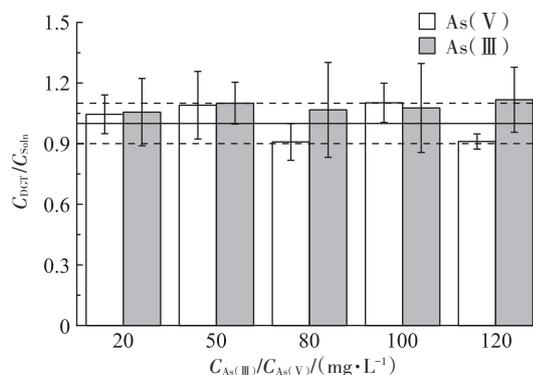


图8 不同浓度As(Ⅲ)和As(V)情况下对LDHs-DGT测定的影响

Figure 8 Effects of different concentrations of As(Ⅲ) and As(V) on LDHs-DGT determination

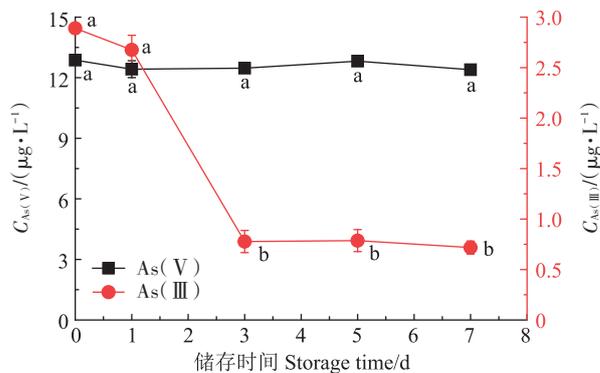


图10 LDHs-DGT存放不同时间下洗脱液中As(Ⅲ)和As(V)含量

Figure 10 As(Ⅲ) and As(V) contents in the eluate at different times when LDHs-DGT was stored

2.2 LDHs-DGT 监测土壤砷形态动态变化应用

为了验证LDHs-DGT的实际应用效果,我们开展了土壤不同水分管理模式无机砷形态变化实验,实验结果如图11所示。在淹水处理下,表层土壤As(V)和As(III)含量随淹水时间的延长而增加,在60 d的土壤淹水处理中,表层土壤中As(V)含量增加41.95%,其含量在4.55~6.46 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间变化,在0~21 d的培养时间里,As(V)呈现线性增加,随后保持稳定;对表层土壤中As(III)含量进行非线性拟合发现:As(III)含量随淹水时间的延长呈现对数增长趋势,在整个培养时间下,表层土壤中As(III)含量从0

增加到2.56 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;深层土壤As(V)含量在4.15~4.86 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间变化,随淹水时间的延长不发生明显变化,深层土壤As(III)含量从1.2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到4.62 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;同时,表层和深层土壤中总砷含量分别从4.55 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到9.03 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和从6.05 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到9.31 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别增加了98.22%和53.88%。

土壤湿润处理下,表层土壤As(V)含量随淹水时间的延长而减少,表层土壤中As(V)含量减少22.59%,其含量在2.73~4.96 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间变化,在0~21 d的培养时间里,As(V)呈现显著减少,随后保持稳定;深层土壤As(V)含量在4.05~4.76 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间

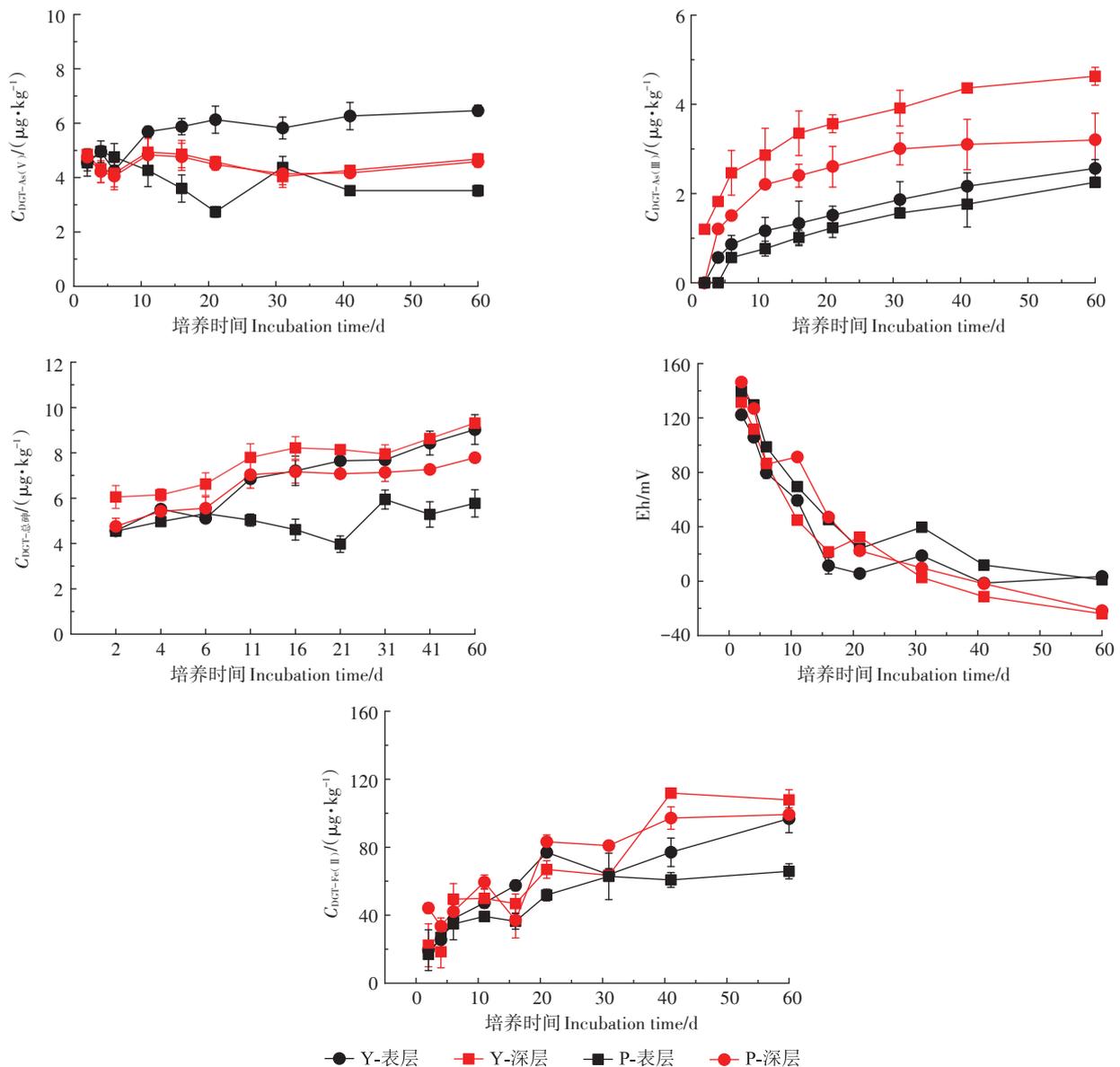


图11 土壤含水量为80%(P)和土壤淹水(Y)情况下不同深度砷、铁、Eh变化

Figure 11 Changes of arsenic, iron and Eh at different depths under soil moisture content of 80%(P) and soil flooding(Y)

变化,随淹水时间的延长未明显变化;As(Ⅲ)随淹水时间的延长呈对数增长趋势,在整个培养时间下,表层土壤中As(Ⅲ)含量从0增加到 $2.25 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,深层土壤As(Ⅲ)含量从0增加到 $3.20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;同时,表层和深层土壤中总砷含量分别从 $4.54 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $5.77 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和从 $4.75 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $7.78 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别增加了63.78%和26.93%。

以上研究表明,在淹水条件下,表层As(V)含量有明显增加,其原因是在淹水条件下,促进土壤中砷的溶解^[32],导致表层土壤溶液中As(V)含量增加;淹水条件下深层土壤As(V)和湿润条件下深层土壤As(V)没有明显变化,原因是多方面的,一是淹水会导致土壤pH下降(从7.87下降至7.69),砷活性下降,同时Eh降低(从148 mV下降至-30 mV),促进砷的还原,也会使As(V)含量下降,同时还原又会导致铁的还原[Fe(Ⅱ)浓度从 $22.34 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $107.82 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$],促进砷的释放,导致砷活性上升,而本实验中,深层土壤As(V)没有明显变化,应是以上原因综合作用的结果。土壤湿润培养过程中,表层土壤As(V)下降最多,这可能是土壤含水量增加导致土壤Eh下降,致使As(V)还原造成的,但底层As(V)含量大于表层,原因应该是底层土壤还原性更强,Fe还原过程释放更多的As(V)^[33]。

两种水分管理条件下,深层和表层土壤As(Ⅲ)含量均呈现对数上升,原因是在培养过程中,土壤Eh下降,促进了As(V)向As(Ⅲ)转化和铁的还原这两个过程^[34],故As(Ⅲ)随培养时间的延长而增加。由图11可以看出,在培养过程中As(Ⅲ)含量始终保持Y-深层>P-深层>Y-表层>P-表层,对土壤中的Eh和Fe(Ⅱ)变化情况进行测量后发现,土壤Eh下降幅度为:Y-深层(从139 mV下降至-35.89 mV)>P-深层(从146 mV下降至-21.65 mV)>Y-表层(从132 mV下降至3.45 mV)>P-表层(从138 mV下降至13.58 mV),同时对Fe(Ⅱ)变化量如图9所示:Y-深层(从 $22.34 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加至 $107.82 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>P-深层(从 $44.2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加至 $99.25 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>Y-表层(从 $19.46 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加至 $96.83 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>P-表层(从 $16.89 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加至 $65.86 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),因此可以判断其原因为Eh下降和铁的还原程度影响着As(Ⅲ)的含量。

综上,土壤中砷的形态以及含量的变化主要是由于氧化还原电位的下降,土壤中Fe(Ⅱ)发生还原导致被固定的砷从土壤中释放,并且在还原的土壤环境中As(V)逐渐转化为As(Ⅲ),并通过将LDHs-

DGT应用于实际砷污染土壤中发现:该装置可以有效地对砷污染土壤中无机砷在不同水分管理下迁转规律进行探究,因此该装置对砷污染环境的风险评估提供了新的选择。

3 结论

本研究利用纳米层状双氢氧化物(LDHs)与扩散梯度薄膜技术(DGT)进行组合,开发了一种新型的环境无机砷提取检测技术。经过一系列实验和分析,得出以下结论:

(1)LDHs结合凝胶对As(Ⅲ)和As(V)的最大吸附量为 $30 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $85 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$,在6 h内可实现对结合凝胶的全解离,该技术可在pH为4~8、离子强度小于 $0.7 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的环境中对As(Ⅲ)和As(V)进行准确测定。

(2)将该装置应用于砷污染碱性土壤不同水分管理模式下砷形态的动态迁转研究,结果表明LDHs-DGT能原位准确测定无机砷形态的变化。

参考文献:

- [1] WU J, LIANG J, BJÖRN L O, et al. Phosphorus-arsenic interaction in the 'soil-plant-microbe' system and its influence on arsenic pollution [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 802(23): 149796.
- [2] SINGH C K, KUMAR A, BINDAL S. Arsenic contamination in Rapti River Basin, Terai region of India[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 192(192): 120-131.
- [3] PODGORSKI J, BERG M. Global threat of arsenic in groundwater[J]. *Science*, 2020, 368(6493): 845-850.
- [4] MONDAL M K, GARG R. A comprehensive review on removal of arsenic using activated carbon prepared from easily available waste materials[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(15): 13295-13306.
- [5] DUKER A A, CARRANZA E J M, HALE M. Arsenic geochemistry and health[J]. *Environment International*, 2005, 31(5): 631-641.
- [6] WANG Z, ER Q, ZHANG C, et al. A new DGT technique based on nano-sized Mg₂Al layered double hydroxides with DTPA for sampling of eight anionic and cationic metals[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 30(13): 37679-37690.
- [7] 张拓, 曾希柏, 苏世鸣, 等. 不同水分下水铁矿在土壤中稳定性变化对砷移动性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(2): 282-293. ZHANG T, ZENG X B, SU S M, et al. Effects of stability changes of iron ore in soil under different moistures on arsenic mobility[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(2): 282-293.
- [8] DU F, LIU P, WANG K, et al. Influence of different arsenic species on uptake, speciation and efflux of arsenic in hydroponic rice plants[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 186(23): 109791.
- [9] FANG W, YANG Y, WILLIAMS P N, et al. A novel in situ method for

- simultaneously and selectively measuring As III, Sb III, and Se IV in freshwater and soils[J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 568(11):94.
- [10] BENNETT W W, TEASDALE P R, PANTHER J G, et al. New diffusive gradients in a thin film technique for measuring inorganic arsenic and selenium (IV) using a titanium dioxide based adsorbent[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(17):7401-7407.
- [11] XIE M, SIMPSON S L, HUANG J, et al. *In situ* DGT sensing of dioavailable metal fluxes to improve toxicity predictions for sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(11):7355-7364.
- [12] TAN F, JIANG X, QIAO X, et al. Development of cerium oxide-based diffusive gradients in thin films technique for *in-situ* measurement of dissolved inorganic arsenic in waters[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1052(3):65-72.
- [13] FITZ, WALTER J, WENZEL, et al. Rhizosphere characteristics of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and monitoring of phytoremoval efficiency[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(21):5008-5014.
- [14] FOSTER S, MAHER W. Arsenobetaine and thio-arsenic species in marine macroalgae and herbivorous animals: accumulated through trophic transfer or produced *in situ*[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 49(8):131-139.
- [15] SHIVA A H, TEASDALE P R, WELSH D T, et al. Evaluation of the DGT technique for selective measurement of aluminium and trace metal concentrations in an acid drainage-impacted coastal waterway[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2017, 19(32):742-751.
- [16] ELIAS L P, MENEGÁRIO A A, HERNÁNDEZ A H, et al. *In situ* fractionation and redox speciation of arsenic in soda lakes of Nhecolândia (Pantanal, Brazil) using the diffusive gradients in thin films (DGT) technique[J]. *Chemosphere*, 2021, 288(23):132912.
- [17] CHEN Z, FAN Q, HUANG M, et al. Synthesis of two-dimensional layered double hydroxides: a systematic overview[J]. *CrystEngComm*, 2022, 25(2):3126-3141.
- [18] 吴璞强, 金雄华, 夏海锋, 等. 琼脂糖凝胶的 N-羧基丁二酰亚胺修饰及其性能鉴定[J]. *过程工程学报*, 2011, 11(4):666-670. WU P Q, JIN X H, XIA H F, et al. N-hydroxysuccinimide modification of agarose gel and its performance identification[J]. *Chinese Journal of Process Engineering*, 2011, 11(4):666-670.
- [19] HOSSAIN M T, KHANDAKER S, BASHAR M M, et al. Simultaneous toxic Cd(II) and Pb(II) encapsulation from contaminated water using Mg/Al-LDH composite materials[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 368(B):120810.
- [20] HUYNH T, ZHANG H, NOLLER B. Evaluation and application of the diffusive gradients in thin films technique using a mixed-binding gel layer for measuring inorganic arsenic and metals in mining impacted water and soil[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(22):9988-9995.
- [21] ZHAO M, LIU X, LI Z, et al. Inhibition effect of sulfur on Cd activity in soil-rice system and its mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 407(456):124647.
- [22] DING S, XU D, WANG Y, et al. Simultaneous measurements of eight oxyanions using high-capacity diffusive gradients in thin films (Zr-oxide DGT) with a high-efficiency elution procedure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14):7572-7580.
- [23] 韩枫, 岳兵, 米健秋, 等. 反相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术快速测定大米中无机砷[J]. *环境化学*, 2015, 34(1):194-197. HAN F, YUE B, MI J Q, et al. Rapid determination of inorganic arsenic in rice by reversed-phase chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(1):194-197.
- [24] SUN Q, CHEN J, ZHANG H, et al. Improved diffusive gradients in thin films (DGT) measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters and soils using a hydrous zirconium oxide binding layer[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(6):3060.
- [25] YE J, CHEN X, CHEN C, et al. Emerging sustainable technologies for remediation of soils and groundwater in a municipal solid waste landfill site: a review[J]. *Chemosphere*, 2019, 227(2):681-702.
- [26] 鄂倩, 赵玉杰, 刘潇威, 等. 不同土壤镉提取方法预测稻米富集镉性能评估[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(5):1000-1009. E Q, ZHAO Y J, LIU X W, et al. Performance evaluation of cadmium enrichment in rice by different soil cadmium extraction methods[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(5):1000-1009.
- [27] 林繁, 赵玉杰, 邓仕槐, 等. 透析膜和凝胶膜生物有效态镉提取性能比较[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(8):1546-1552. LIN F, ZHAO Y J, DENG S H, et al. Comparison of biologically available cadmium extraction performance of dialysis membrane and gel membrane[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(8):1546-1552.
- [28] VEEKEN P L R V, LEEUWEN H P V. DGT/DET gel partition features of humic acid/metal species[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(14):5523.
- [29] LIN C, METTERS A T. Hydrogels in controlled release formulations: network design and mathematical modeling[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2006, 58(148):1379-1408.
- [30] ABU ELELLA M H, MOHAMED R R, SABAA M W. Synthesis of novel grafted hyaluronic acid with antitumor activity[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 189(89):107-114.
- [31] WU M, ZHANG J, PENG Y, et al. An investigation into mechanism of cation adsorption by reconstruction of calcined layered double hydroxide [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 242(242):182-189.
- [32] HAN Y, PARK J, KIM S, et al. Redox transformation of soil minerals and arsenic in arsenic-contaminated soil under cycling redox conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 378(378):120745.
- [33] YAMAGUCHI N, NAKAMURA T, DONG D, et al. Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(7):925-932.
- [34] ZHANG T, ZENG X, ZHANG H, et al. Investigation of synthetic ferrihydrite transformation in soils using two-step sequential extraction and the diffusive gradients in thin films (DGT) technique[J]. *Geoderma*, 2018, 321(321):90-99.

(责任编辑:叶飞)