

薛佳. 液相色谱-原子荧光光谱联用法测定土壤砷铬锑硒元素价态[J]. 岩矿测试, 2021, 40(2): 250 - 261.

XUE Jia. Determination of Valences of As, Cr, Sb and Se in Soil Using HPLC - HG - AFS[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(2): 250 - 261.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202003090028】

## 液相色谱 - 原子荧光光谱联用法测定土壤砷铬锑硒元素价态

薛佳

(福建省地质测试研究中心, 福建 福州 350003)

**摘要:** 土壤重金属污染物的环境效应与其无机价态有密切的关系。As、Cr、Sb 和 Se 元素的价态测定意义重大,但由于价态之间易发生转化使测定工作存在较大难度,标准化程度较低。地质行业标准 DD2005 - 3 推荐使用离子交换树脂分离,原子荧光光谱差减法测定 As、Sb、Se 价态及石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)测定 Cr 价态。这些方法前处理操作繁琐,测定次数多,工作量大,其他元素形态的存在还会导致结果出现误差。为满足地质调查和评价的需要,本文建立了一套适用于测定土壤水溶态和离子交换态提取液中 As、Cr、Sb、Se 价态的方法。样品在 50℃ 水浴振荡加热浸提 30min,采用液相色谱 - 原子荧光光谱法(LC - AFS)分离并测定 As、Sb、Se 价态,一次进样元素的两种无机价态按顺序出峰,同时测定,简便易行,结果更可靠。为了避免某些离子交换提取剂的屏蔽和干扰,作为补充建立了 AFS 选择性测定 Sb、Se 价态的方法,设备成本较低。对于 Cr 价态的测定,建立了阳离子交换树脂分离 - 电感耦合等离子体质谱(ICP - MS)的方法,比推荐的 GFAAS 测定法灵敏度高。As、Cr、Sb 和 Se 的检出限  $\leq 0.02 \mu\text{g/g}$ , RSD 为 3.8% ~ 10.7%,加标回收率为 91.0% ~ 106.0%。应用色谱方法对采集的土壤样品进行检测,各项指标满足规范 DD2005 - 3 质量要求,与非色谱法相比,实现多组分同时测定。同时初步研究表明,土壤中元素价态含量不高,与土壤总量不存在相关性,采用价态含量作为环境风险评估指标更为合适。

**关键词:** 砷; 铬; 锑; 硒; 价态分析; 液相色谱 - 原子荧光光谱法

**要点:**

- (1) 建立一套适合于土壤浸提液中 As、Cr、Sb、Se 价态测定的方法。
- (2) 与非色谱法相比,采用液相色谱 - 原子荧光光谱联用法的效率更高。
- (3) 实验表明土壤浸出液元素价态含量较低,远低于该元素总量。

**中图分类号:** O657.31      **文献标识码:** B

重金属的环境效应评价是生态地球化学调查的一项重要内容,早期污染物总量被认为是影响环境的主要因素,20 世纪末人们认识到化学元素的生物毒性或益处、在生物体的代谢机制都与其在介质中的形态分布有着密切的关系<sup>[1]</sup>。土壤中重金属主要以无机态形式存在,有机态含量较少,因此对无机价态分布的研究更能反映污染状况。作为重要的生态评价指标,砷、铬、锑和硒的价态研究成果日益增多,但是价态不稳定性与价态之间易转化,导致测试难度大,国家标准或地质行业标准尚未出台。地质

行业标准《生态地球化学评价样品分析技术要求》(DD2005 - 03)早已认识到土壤元素价态测定的重要性,在该标准附录 B 中给出了价态测定的指导建议,但未制定具体操作规程,实际检测和评价工作尚无统一标准。目前国土资源大调查中的多目标生态调查评价仍采用元素全量进行评价,不易对实际污染状况作出准确判断。建立适合生态地球化学调查评价的土壤样品元素价态分析方法,对提高生态地球化学、环境地球化学、特色高效农业和地质安全评价工作水平具有十分重要的意义。

收稿日期: 2020 - 03 - 09; 修回日期: 2020 - 06 - 11; 接受日期: 2020 - 12 - 28

基金项目: 福建省地勘局科技资金项目(2017)

作者简介: 薛佳, 硕士, 高级工程师, 主要从事岩矿测试、水质分析及环境污染物检测。E - mail: luckyxj2000@163.com。

价态测定方法主要分为非色谱法和色谱法。非色谱法出现较早,一般采用差减法计算结果,如依靠控制条件测定甲价态含量和元素总量,差减得到乙价态含量。价态分离主要采用直接测定法<sup>[2]</sup>、控制酸度法<sup>[3]</sup>、加入掩蔽剂屏蔽法<sup>[4-6]</sup>、选择性还原法<sup>[7-8]</sup>,或采用吸附、萃取或共沉淀等富集分离的方法,其中吸附法应用较多,吸附剂有离子交换树脂<sup>[9-11]</sup>、巯基棉<sup>[3]</sup>、硅胶<sup>[12]</sup>和磁性纳米四氧化三铁<sup>[13]</sup>等。由于早期大型仪器联用技术尚未普及,DD2005-03 中推荐采用非色谱差减法,主要问题是操作繁琐,测定次数多工作量大,在测定甲价态时乙价态不能完全被掩蔽,可能造成甲价态测定值偏高,而且无法排除有机形态的干扰,导致结果出现偏差。近二十年来色谱-光谱联用技术发展迅速,如液相色谱、离子色谱、毛细管电泳等高效分离仪器和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、原子吸收光谱(AAS)、原子荧光光谱(AFS)等高分辨率检测仪器的联用<sup>[14-36]</sup>,排除复杂基体的干扰,一次进样可同时测定多个组分,过程简便,成为元素形态和价态分析的理想方法。色谱差减法的应用<sup>[22-23]</sup>也有报道。色谱法可实现两价态同时测定,结果更准确,但该方法的主要问题是仪器装置复杂,成本较高。而一些国产仪器如液相原子荧光形态分析仪(LC-AFS)的性价比较高,适用于日常检测<sup>[37-38]</sup>。

本研究旨在建立一套经济高效的土壤水溶态和离子交换态提取液中 As、Cr、Sb、Se 价态测定的方法,以满足多目标生态地球化学调查评价项目样品检测要求。通过大量实验对比,建立了采用水浴振荡加热浸提,液相色谱-原子荧光光谱法(LC-AFS)分离和测定 As、Sb、Se 价态,阳离子交换树脂分离-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定 Cr 价态的方法。由于某些离子交换态提取剂的限制,同时还建立了 AFS 选择性测定 Sb、Se 价态的方法,并对离子色谱-ICP-MS 联用法测定 As、Cr、Sb、Se 价态的方法进行了研究,补充完善了 DD2005-03 要求的价态测定方法,进而制定适合检测工作的操作规程,为调查评价工作以及土壤污染修复等工作提供技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

液相原子荧光形态分析仪(北京海光仪器有限公司);离子色谱仪(ICS-90,美国 Dionex 公司);电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国

ThermoFisher 公司)。

Millipore 超纯水机;超声波清洗器(昆山超声仪器有限公司);台式高速离心机(上海安亭精密仪器厂);恒温水浴振荡器(天津赛得利斯)。

### 1.2 标准溶液和主要试剂

As(III) 单标(1000 mg/L,美国 O2si 公司, Catalog No. 060033-08-01,有效期 18 月)。

As(V) 单标(1000mg/L,美国 O2si 公司, Catalog No. 060033-26-01,有效期 18 月)。

Se(IV) 单标(1000 mg/L,美国 O2si 公司, Catalog No. 060034-08-01,有效期 18 月)。

Se(VI) 单标(1000 mg/L,美国 O2si 公司, Catalog No. 060034-09-01,有效期 18 月)。

Cr(III) 和 Cr(VI) 单标(1000mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

酒石酸锑钾(优级纯),六羟基锑酸钾(>99.0%)、磷酸氢二铵、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾、硼氢化钾、碘化钾、邻苯二甲酸氢钾、乙二胺四乙酸二钠、醋酸铵、硝酸铵、氨水、氢氧化钾、氢氧化钠、硫脲、抗坏血酸、柠檬酸、甲酸、盐酸、硝酸、甲醇(色谱纯)。所有试剂无特别说明均为分析纯。

732 阳离子交换树脂。

超纯水(电阻率 18.2MΩ·cm)。

### 1.3 样品采集

2007 年 6 月于福建省福州市郊菜园果园及野地采集表层土壤样品共 50 个,过 20 目筛(<0.84 mm),经室温风干混匀后缩分取土壤试样 200g,采用玛瑙无污染样品制备机具将样品粉碎至 100 目(<0.15mm),装袋备用。用 AFS 法分别测定该批土壤中的 As、Cr、Sb、Se 总量。为观察浸提价态含量与总量的关系,根据测定结果选取砷和铬高中低含量有代表性的样品各 5 个,编号为:砷 N01~N05、铬 N06~N10。锑和硒土壤总量较低,选取含量相对高的样品,编号为:锑 N11~N15,硒 N16~N20。

### 1.4 样品前处理

准确称取制备好的土壤样品 2.000g 放入 50mL 离心管中,加 20mL 去离子水,50℃ 加热振荡 30min 后,以 5000r/min 离心 10min,倒出上清液,即为水溶态提取液。再往离心管内加入离子交换态提取剂 20mL,重复上述步骤制备离子交换态提取液。

As、Cr、Sb 和 Se 元素按 DD2005-03 的要求使用不同的离子交换态提取剂,分别为:0.6mol/L 磷酸二氢钾溶液、0.3mol/L 醋酸铵溶液、0.2mol/L 酒石酸溶液和 0.1mol/L 磷酸二氢钾-磷酸氢二钾溶液。

## 1.5 样品分离测定方法

### 1.5.1 液相色谱-原子荧光光谱联用法测定砷锑硒价态

土壤浸提液经 0.45 $\mu\text{m}$  水系滤膜过滤,按照以下仪器工作条件用液相色谱-原子荧光形态分析仪进行测定,同时测定空白。

液相色谱工作条件:Dionex IonPac AS19 离子色谱柱(250mm $\times$ 4mm);流速 1.0mL/min;进样量 100 $\mu\text{L}$ 。

原子荧光光谱工作条件:泵速 60r/min;载气流速 300mL/min,屏蔽气流速 900 mL/min;炉高 8mm。

#### (1) As(III)和 As(V)的测定

用 1.2 节中 As(III)和 As(V)单标配制 2、10、50、100、200 $\mu\text{g/L}$  的 As(III)和 As(V)混合标准溶液。

流动相:100mmol/L 磷酸氢二铵,10% 甲酸调节 pH 6.0;砷空心阴极灯 193.7nm;主电流/辅电流 80/40mA;负高压 310V;还原剂:3% 硼氢化钾-0.5% 氢氧化钾;载流 5% 盐酸。

#### (2) 水溶态 Sb(III)和 Sb(V)的测定

准确称取 0.2743g 酒石酸锑钾溶于水,定容至 1000mL,称取 0.2159g 六羟基锑酸钾溶于水,定容至 1000mL,配制成 Sb(III)和 Sb(V)单标各 100mg/L。再用单标配制 2、10、50、100、200 $\mu\text{g/L}$  的 Sb(III)和 Sb(V)混合标准溶液。

流动相:1mmol/L 邻苯二甲酸氢钾-10mmol/L 乙二胺四乙酸二钠;锑空心阴极灯 217.6nm;主电流/辅电流 90/45mA;负高压 350V;还原剂:3% 硼氢化钾-0.5% 氢氧化钾;载流 7% 盐酸。

#### (3) Se(IV)和 Se(VI)的测定

用 1.2 节中 Se(IV)和 Se(VI)单标配制 2、10、50、100、200 $\mu\text{g/L}$  的 Se(IV)和 Se(VI)混合标准溶液。

流动相:100mmol/L 磷酸氢二铵,10% 甲酸调节 pH 6.0;紫外消解开启;还原剂:5g/L 碘化钾-0.5% 氢氧化钾。硒空心阴极灯 196.0nm;主电流/辅电流 120/60mA;负高压 350V;还原剂:3% 硼氢化钾-0.5% 氢氧化钾;载流 10% 的盐酸。

### 1.5.2 选择性测定-原子荧光光谱差减法测定锑硒价态

土壤浸提液按照以下仪器工作条件用原子荧光光谱仪测定进行测定,同时测定空白。

工作条件:泵速 60r/min;载气/屏蔽气 300/800mL/min;炉高 8mm;主电流/辅电流 80/40mA。

还原剂:1.5% 硼氢化钾-0.5% 氢氧化钠;载流 5% 盐酸。

#### (1) Sb(III)和 Sb(V)的测定

用 1.5.1 节中 Sb(III)单标配制 1、2、5、10、20 $\mu\text{g/L}$  的 Sb(III)标准溶液,按样品测定方法分别制作 Sb(III)和总 Sb 标准曲线。

锑空心阴极灯 217.6nm;负高压 320V。

Sb(III)的测定:取样品 5mL,加入 0.2mol/L 柠檬酸 5mL,混匀,测定。

总 Sb 的测定:样品 5mL,加入 3mL 3% 硫脲-抗坏血酸和 2mL 盐酸,混匀,放置 30min,测定。

差减法计算 Sb(V)含量。

#### (2) Se(IV)和 Se(VI)的测定

用 1.2 节中 Se(IV)单标配制 1、5、10、20、50 $\mu\text{g/L}$  的 Se(IV)标准溶液,按样品测定方法分别制作 Se(IV)和总 Se 标准曲线。硒空心阴极灯 196.0nm;负高压 300V。

Se(IV)的测定:取样品 5mL,加入浓盐酸 1.25mL,混匀,测定。

总 Se 的测定:取样品 5mL,加入浓盐酸 2.5mL,沸水浴加热 30min,测定。

差减法计算 Se(VI)含量。

### 1.5.3 阳离子交换树脂分离-电感耦合等离子体质谱法测定铬价态

土壤浸提液按照以下仪器工作条件用 ICP-MS 法进行测定,同时测定空白。ICP-MS 仪器工作条件:射频发生器功率 1350W;冷却气流速 13L/min;载气流速 0.78L/min;辅助气流速 0.8L/min;碰撞反应池(CCT)模式,碰撞气( $\text{H}_2$ -He)流速 2.0 mL/min;积分模式为峰面积;分析同位素为 $^{52}\text{Cr}$ ;Rh 作为内标。

用 1.2 节中 Cr(VI)单标分别配制 1、5、10、100、500 $\mu\text{g/L}$  的 Cr(VI)标准溶液。

分别取土壤浸提液 5mL,从上面注入装填好树脂的离子交换柱,并用水淋洗,下口用 25mL 比色管收集流出液,定容至 25mL,ICP-MS 测定,计算土壤中 Cr(VI)含量。另取未过柱的浸提液测定 Cr 总量,差减法计算 Cr(III)含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 提取方法

目前土壤价态分析提取技术主要有振荡、超声、涡旋和微波萃取等,提取温度大多在 30~60 $^{\circ}\text{C}$  之间<sup>[33-34,39]</sup>。为了防止过高温导致价态转变和方

便离心分离,本实验用离心管作为浸提容器,参照采用50℃水浴振荡提取30min的浸提方式,操作流程简便。

## 2.2 测定方法的优化

价态分析色谱法最常用的两种仪器是LC-ICP-MS和LC-AFS联用仪。研究关注最多的是As元素,As在土壤中的含量高,污染严重,毒害性强,被国际癌症研究机构(IARC)定为I类致癌物质。土壤中三价砷As(III)和五价砷As(V)分别以亚砷酸盐和砷酸盐形式存在,As(III)毒性大于As(V),主要采用离子色谱-ICP-MS法<sup>[14-16]</sup>和LC-AFS法<sup>[17-19]</sup>测定。土壤中Cr(III)一般以阳离子Cr<sup>3+</sup>形式存在,它是人体的必需微量元素,但剂量较高时有细胞毒性。Cr(VI)则是I类致癌物质,pH>6时Cr(VI)以铬酸根或重铬酸根等阴离子形式存在;pH<6时Cr(VI)转化为Cr(III)。十多年前测定Cr价态采用AAS法较多,现在一般采用HPLC-ICP-MS法<sup>[21-25]</sup>,流动注射-AAS法<sup>[26]</sup>和AFS法<sup>[38]</sup>也有报道。Sb含量不高(《中国土壤背景值图集》中Sb土壤背景值为0.38~2.98mg/kg),但毒性强,是2B类致癌物质。中国2018年出台的《土壤环境质量农用地和建设用土壤污染风险管控标准》中尚未设置Sb的限值,因此Sb受关注程度较低,价态研究较少。Sb(III)和Sb(V)分别以Sb<sup>3+</sup>离子和锑酸根形式存在,Sb(III)的毒性大于Sb(V),可用LC-ICP-MS法<sup>[27-28]</sup>或LC-AFS法<sup>[29-31]</sup>测定。近年硒的研究和应用受到广泛关注,少量硒元素对人体有益,大量则有害。Se(IV)和Se(VI)分别以亚硒酸根和硒酸根形式存在,Se(IV)毒性大于Se(VI),主要采用HPLC-ICP-MS法<sup>[15,32-34]</sup>和LC-AFS法<sup>[18,35-36]</sup>测定。

### 2.2.1 液相色谱-原子荧光光谱联用法测定砷锑硒价态

LC-AFS联用法近年来在元素形态和价态测定的应用上得到认可<sup>[37-38]</sup>,成为主要检测方法之一。试液中的待测组分通过离子色谱柱分离后,进入氢化物发生-原子荧光光谱仪检测。图1是As、Sb、Se的LC-AFS联用谱图,两种组分基线分离,峰形对称无拖尾,响应值高,前处理简便,无基质干扰,是目前理想的价态分析方法。本实验首选采用LC-AFS联用法测定砷锑硒价态。

#### (1) 色谱柱的选择

价态分离所采用的色谱柱一般分为两大类。一类是C18柱或反相柱<sup>[18,21-22,32-33]</sup>,只能分离有机

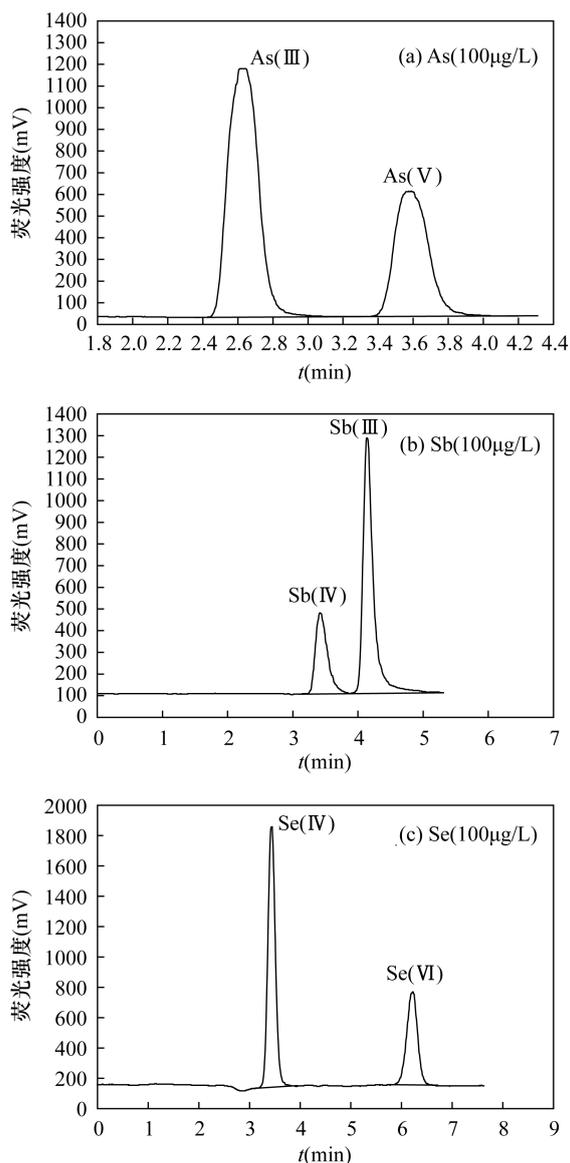


图1 As、Sb、Se价态液相色谱-原子荧光谱图

Fig. 1 LC-AFS spectra of valence states of As, Sb and Se

物,使用时须添加离子对试剂如四丁基氢氧化铵(TBAH)、溴化四丁基铵(TBBA)等有机铵离子以及戊烷磺酸钠、十二烷基磺酸钠等烷基磺酸盐。另一类是阴离子色谱柱<sup>[14-17,19,23-25,27-31,34-36]</sup>,可分离无机阴离子,使用方便。本实验比较了Dionex IonPac AS19阴离子色谱柱(250mm×4mm)和Hamilton PRP X-100阴离子交换柱(4.1mm×250mm,10µm)对几种阴离子的分离效果,结果表明采用Dionex IonPac AS19阴离子色谱柱(250mm×4mm),峰形更对称,分离效果更好。

#### (2) 流动相及浓度的选择

对于阴离子色谱柱,磷酸盐缓冲液<sup>[37]</sup>较常用作As的流动相,如磷酸氢二钠-磷酸二氢钾<sup>[17]</sup>和磷

酸氢二铵<sup>[18-19]</sup>,还有的采用氢氧化钾<sup>[14]</sup>、硝酸铵<sup>[15]</sup>、TMAH<sup>[16]</sup>等。本实验对磷酸氢二钠-磷酸二氢钾和磷酸氢二铵进行试验,二者都可行。本实验分别配制了10、30、60、100、200mmol/L的磷酸氢二铵流动相,观察保留时间、峰高、峰形等特性。为使两峰基线分离,保留时间短,峰形对称不拖尾,选用100mmol/L磷酸氢二铵(pH=6.0)作流动相。

文献报道Sb的流动相有邻苯二甲酸氢钾-EDTA<sup>[27-28]</sup>、磷酸氢二铵-酒石酸<sup>[29]</sup>、甲醇-酒石酸铵<sup>[30]</sup>、EDTA<sup>[31]</sup>和磷酸盐缓冲液<sup>[37]</sup>等。由于酒石酸对Sb有屏蔽作用<sup>[2,29]</sup>,本实验比较了邻苯二甲酸氢钾、磷酸氢二铵、磷酸二氢钾等流动相,流动相中加入EDTA,使Sb<sup>3+</sup>离子与EDTA形成络合物并在阴离子色谱柱上保留。试验了几种不同浓度,选择最佳流动相为1mmol/L邻苯二甲酸氢钾-10mmol/L EDTA。

Se的流动相有柠檬酸<sup>[34]</sup>、磷酸二氢铵-甲醇<sup>[35]</sup>、柠檬酸铵<sup>[36]</sup>、磷酸盐缓冲液<sup>[37]</sup>等。本实验比较了磷酸氢二钠-磷酸二氢钾、磷酸氢二铵和碳酸氢铵等流动相,都可以使两组分分离。为方便,采用与As相同的流动相100mmol/L磷酸氢二铵(pH=6.0),分离效果好。

### (3) 硼氢化钾浓度的选择

试验了硼氢化钾浓度在1%~5%变化时As、Sb、Se价态峰高响应值的变化。选择3%硼氢化钾溶液,两种价态都可以得到较高的峰高响应。

### (4) 载流盐酸浓度的选择

试验了盐酸浓度在3%~10%变化时As、Sb、Se价态峰高响应值的变化,确定5%、7%和10%盐酸分别作为测定As、Sb、Se的载流。

### (5) 灯电流、负高压、载气流量的优化

随着灯电流、负高压增大,荧光强度也明显增大,但不能无限提高灯电流和负高压,否则会抬高基线,增大噪音。通过实验,对于As、Sb、Se选定灯电流分别为80/40mA、90/45mA、120/60mA,负高压分别为310V、350V、350V,基线平稳,信号响应值高。载气在300mL/min时荧光强度最大,屏蔽气流速在800~1000mL/min时荧光强度相差不多,1100mL/min时荧光强度下降,故取仪器默认值载气流速为300mL/min,屏蔽气流速为900mL/min。

### (6) 紫外消解和还原剂碘化钾浓度的选择

Se(VI)不能与KBH<sub>4</sub>反应生成氢化物,但可以用还原的方法使Se(VI)转变为Se(IV)<sup>[36]</sup>。本实验发现在紫外消解开启的情况下,Se(VI)可与碘化钾在线反应还原成Se(IV),从而出现原子荧光响应

信号。

研究了碘化钾浓度(1、3、5、7、10g/L)对峰高响应的结果。结果表明,碘化钾浓度变化对Se(IV)影响不大;而对Se(VI)有影响,不加碘化钾时Se(VI)不出峰,碘化钾浓度越高Se(VI)峰越高,5g/L以后趋于稳定。故选5g/L的碘化钾溶液为在线还原剂。

### 2.2.2 离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用法测定砷铬硒价态

LC-ICP-MS联用法在近二十年前已开始大量应用于形态和价态研究,相比LC-AFS联用法起步更早,检出限更低<sup>[40-41]</sup>,不需要柱前处理和氢化,多种元素如As、Se、Cr等可同时测定<sup>[15,18,42]</sup>,但也有研究报道其检出限比LC-AFS法高1~2个数量级<sup>[37]</sup>,且价格昂贵,对有机溶剂耐受不好。

离子色谱属于液相色谱的一种,本实验通过离子色谱和ICP-MS之间的Peek管简单连接,成功地对As、Cr、Se价态进行了分离。As、Se的液相分离条件与LC-AFS联用法一致。Cr(III)和Cr(VI)的测定采用HPLC-ICP-MS法较为理想。有研究者用C18柱,加入四丁基氢氧化铵(TBAH)与Cr(III)形成离子对,乙酸铵-乙二胺四乙酸溶液等作为流动相<sup>[21]</sup>;也有研究者用阴离子交换柱,乙二胺四乙酸二钠(EDTA)络合Cr(III),硝酸铵作流动相<sup>[24-25]</sup>,pH一般调节在7~9之间。经试验,本实验建立了如下测定Cr的方法:浸提液中加入0.38g的EDTA,水浴70℃加热1h以络合Cr<sup>3+</sup>离子,60mmol/L硝酸铵(pH=7.1)作为流动相,使它在Dionex IonPac AG7阴离子色谱柱上保留并与Cr(VI)分离,进入ICP-MS质谱仪检测,使用内标Rh校正。

本实验在离子色谱-ICP-MS联用法测定Sb价态时未能成功,探究发现当流动相中含有EDTA时,有大量白色粉末状固体在ICP-MS析出,堵塞雾化器喷嘴和整条废液管,而无EDTA时则无此现象。已有研究报道六羟基铋酸钾在碱性环境中会与钠离子反应产生白色颗粒状沉淀,引起色谱柱堵塞<sup>[39]</sup>。但同样的流动相在LC-AFS联用仪运行时却未出现沉淀,原因有待研究。

实验表明离子色谱-ICP-MS联用法测定元素价态是可行的,干扰少,方法简便,但本研究中该方法灵敏度不如LC-AFS法,如Se谱图见图2,基线噪声明显,检出限比后者高一个数量级。是否存在仪器较老影响性能的问题,还有待探究。未购买专业接口和 workstation 软件也影响了仪器使用的便利性,

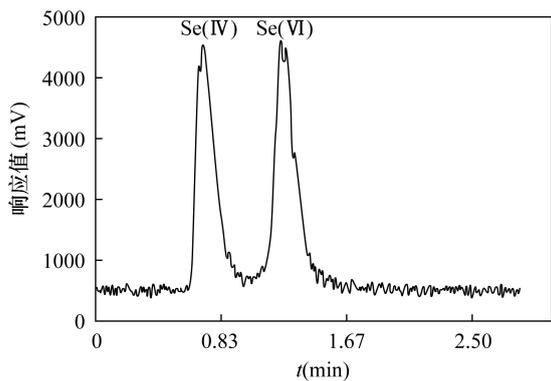


图 2 100 μg/L Se(IV) 和 Se(VI) 的离子色谱 - ICP - MS 联用谱图

Fig. 2 IC - ICP - MS spectra of 100 μg/L Se(IV) and Se(VI)

因此离子色谱 - ICP - MS 联用法未作为首选。

### 2.2.3 原子荧光光谱差减法测定锑硒价态

Sb、Se 价态也可采用 AFS 差减法测定, 其中 Sb 采用加掩蔽剂法。As 因仪器原因暂无法测定, 现有的 AFS 仪器无外在氢源, 控制酸度法 As(V) 要求的酸度过低, 无法产生足够的氢气。文献中应用较多的 717 阴离子交换树脂吸附分离法在本次实验中效果不理想, 也未采用, 还需继续研究。

#### (1) 锑的掩蔽剂和还原剂

离子交换态 Sb 提取液是 0.2 mol/L 酒石酸, 而酒石酸对 Sb 有掩蔽作用<sup>[2,29]</sup>, 导致 LC - AFS 联用法测定的灵敏度低, 宜采用 AFS 差减法。一份样品加掩蔽剂过滤掉 Sb(V) 的信号, 达到测定 Sb(III) 的目的。另一份样品加还原剂, 使 Sb(V) 还原为 Sb(III), 测定总 Sb, 差减法得到 Sb(V) 含量。

常用作 Sb(V) 掩蔽剂的有柠檬酸、柠檬酸钠、氟化钠、8 - 羟基喹啉、柠檬酸 - 氟化钠、酒石酸<sup>[2,4-6]</sup> 等。常用的 Sb(V) 还原剂有碘化钾、半胱氨酸和硫脲 - 抗坏血酸<sup>[2]</sup>。本实验比较了柠檬酸、氟化钠、柠檬酸 - 氟化钠、酒石酸、碘化钾、半胱氨酸、硫脲 - 抗坏血酸对等量 Sb(III) 和 Sb(V) 荧光强度的影响。图 3 结果表明, 酒石酸和氟化钠对 Sb(III) 和 Sb(V) 都有掩蔽作用, 信号仅为原来的三分之一。柠檬酸和柠檬酸 - 氟化钠完全掩蔽了 Sb(V) 的信号, 并且柠檬酸对 Sb(III) 还有增敏作用, 故采用 0.1 mol/L 柠檬酸作为掩蔽剂。碘化钾、半胱氨酸和硫脲 - 抗坏血酸都使 Sb(V) 还原为 Sb(III), 并且增强了 Sb(III) 的信号, 其中硫脲 - 抗坏血酸信号强度最大, Sb(V) 还原完全, 故采用硫脲 - 抗坏血酸作为还原剂。

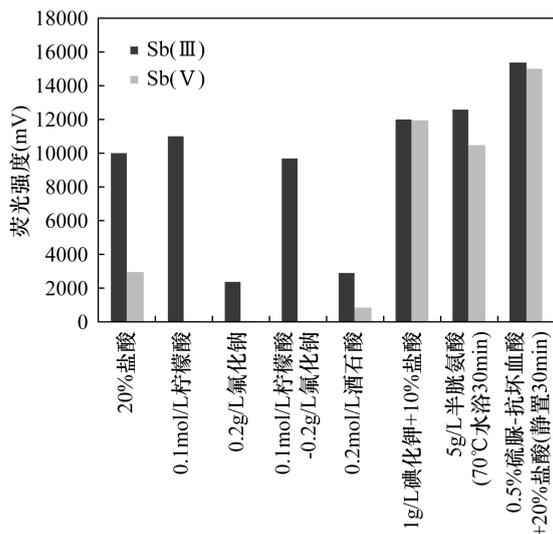


图 3 掩蔽剂和还原剂对等量 Sb(III) 和 Sb(V) 原子荧光强度的影响

Fig. 3 Effect of masking agent and reducing agent on the atomic fluorescence intensity of the same amount of Sb(III) and Sb(V)

#### (2) 硒的还原条件

Se(VI) 与  $\text{KBH}_4$  不能形成氢化物, 因此不会干扰 Se(IV) 的测定<sup>[7-8]</sup>。在加热和高浓度盐酸条件下 Se(VI) 还原成 Se(IV), 用 AFS 法检测 Se(VI) 和总 Se 含量, 差减法得到 Se(VI) 含量。

实验比较了用碘化钾、盐酸、半胱氨酸等还原等量 Se(IV) 和 Se(VI) 后的荧光强度, 结果如图 4 所示。经多次条件试验, 碘化钾和半胱氨酸无论是否加热都屏蔽了 Se(VI) 和 Se(IV), 只有盐酸沸水浴加热还原后增强了 Se(VI) 的信号强度, 与 Se(IV) 不加热时相当, 说明 Se(VI) 已全部转化为 Se(IV), 故采

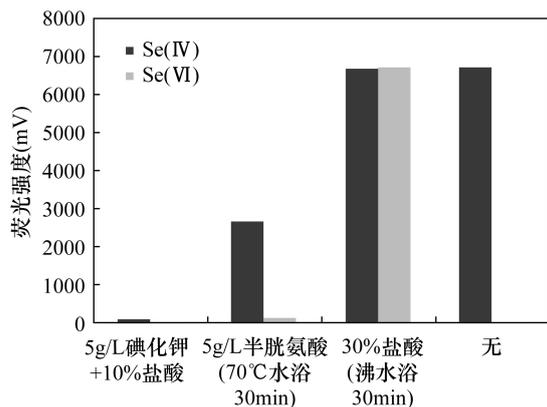


图 4 还原剂对等量 Se(IV) 和 Se(VI) 原子荧光强度的影响

Fig. 4 Effect of reducing agent on atomic fluorescence intensity of the same amount of Se(IV) and Se(VI)

用盐酸作为还原剂。

本实验还考察了盐酸浓度(20%、25%、30%、40%、50%、70%)和水浴温度(50℃、70℃、90℃和100℃)对Se(VI)还原转化率的影响。结果表明盐酸浓度大于30%时Se(VI)转化率最大,在沸水浴中Se(VI)完全转化为Se(IV),从实验方便考虑,选择还原条件为33%盐酸,采用100℃水浴加热。

## 2.2.4 阳离子交换树脂分离-电感耦合等离子体质谱法测定铬价态

本实验中Cr的价态采用了732阳离子交换树脂分离,ICP-MS测定的方法。

### (1) 离子交换树脂选择

$\text{Cr}^{3+}$ 是阳离子,可用732阳离子交换树脂吸附,通过实验观察,经过动态离子交换柱吸附分离,在中性或弱碱性时Cr(III)吸附率接近100%,而Cr(VI)几乎不被吸附。收集流出液测定Cr(VI),原液测定总Cr,差减法计算Cr(III)含量。因此实验采用732阳离子交换树脂对Cr(III)和Cr(VI)进行分离。

### (2) 淋洗时间优化

选用的玻璃树脂交换柱长25cm,容量5g,管径较细,上样淋洗时流速不快,接满25mL流出液需30min左右。实验表明,收集25mL洗脱液后,目标物Cr(III)吸附率>99.5%,洗脱物Cr(VI)回收率

>99.5%,淋洗完全。确定淋洗时间为30min。

### (3) 淋洗液用量优化

玻璃交换柱上分别加入1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的Cr(III)和Cr(VI)标准溶液1mL,分段收集淋洗流出液,每10mL一次,分析流出液中Cr含量。结果表明,收集25mL流出液后,Cr(VI)回收率>99.5%。

### (4) 质谱条件优化及干扰的消除

主要通过调节载气、辅助气、冷却气和碰撞气的流速等工作参数,使进样系统在一定的提升量下维持较高的雾化效率和足够的信号强度。多原子干扰是ICP-MS测定过程中主要的干扰,铬在 $m/z=52$ 处常见的多原子离子干扰类型是 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ 。本实验采用碰撞反应池(CCT)技术,利用动能选择的原理来消除干扰离子。

## 2.2.5 分析方法的线性范围、检出限、精密度和准确度

按规范要求进行检测限、精密度和准确度实验,结果见表1。各条标准曲线相关系数都大于0.999。文献报道的AFS法或LC-AFS法的土壤检出限在0.005~0.5 $\mu\text{g}/\text{g}$ ,本实验检出限在0.007~0.020 $\mu\text{g}/\text{g}$ ,灵敏度高,满足DD2005-03检出限0.02 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的要求;精密度满足RSD<15%的要求;准确度满足加标回收率90.0%~110.0%的要求。

表1 土壤中As、Cr、Sb和Se价态方法线性范围、检出限、精密度(RSD)和加标回收率

Table 1 Linear range, method detection limit, relative standard deviation and standard addition recovery of As, Cr, Sb and Se in soil samples

形态及分析方法	元素价态	线性范围( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	检出限( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	RSD(%)	平均加标回收率(%)
水溶态	As(III)	1~200	0.008	7.5	94.0~105.0
(HPLC-HG-AFS)	As(V)	1~200	0.012	6.8	98.0~102.5
离子交换态	As(III)	2~500	0.007	5.0	92.0~100.5
(HPLC-HG-AFS)	As(V)	2~500	0.012	4.6	94.5~97.5
水溶态	Cr(III)	1~500	0.011	9.6	96.5~100.5
(ICP-MS)	Cr(VI)	1~500	0.008	4.1	96.0~99.0
离子交换态	Cr(III)	1~500	0.008	10.7	96.0~10.0
(ICP-MS)	Cr(VI)	1~500	0.012	7.9	95.0~98.0
水溶态	Sb(III)	1~20	0.010	6.9	94.5~99.5
(HPLC-HG-AFS)	Sb(V)	1~20	0.015	5.4	97.5~102.0
水溶态	Sb(III)	1~20	0.007	3.6	97.5~100.5
(HG-AFS差减法)	Sb(V)	1~20	0.008	4.5	92.5~101.0
离子交换态	Sb(III)	1~20	0.010	5.5	93.5~99.0
(HG-AFS差减法)	Sb(V)	1~20	0.011	6.1	97.0~99.5
水溶态	Se(IV)	1~50	0.010	3.9	96.0~101.0
HPLC-HG-AFS	Se(VI)	1~50	0.020	5.9	91.0~96.0
离子交换态	Se(IV)	1~50	0.012	5.4	99.0~103.0
(HPLC-HG-AFS)	Se(VI)	1~50	0.020	7.8	94.0~106.0
水溶态	Se(IV)	1~50	0.010	4.9	99.0~106.0
(HG-AFS差减法)	Se(VI)	1~50	0.014	4.8	97.0~99.0
离子交换态	Se(IV)	1~50	0.012	6.7	95.0~101.0
(HG-AFS差减法)	Se(VI)	1~50	0.018	5.3	92.0~96.0

### 2.3 实际样品测定

对采集的编号为 N01 ~ N20 的土壤样品, 提取测定相应价态, 并用消解法测定土壤中该元素总含量。表 2 结果表明, 水溶态 As 含量较低, 离子交换态 As 较高, 其中 As(V) 大大高于 As(III); 土壤浸提液中 Cr(VI) 普遍高于 Cr(III), 但土壤 Cr 总量高的样品, 浸提液中 Cr 含量并不高, 没有表现出相关

性; 土壤中 Sb 和 Se 含量本身都不高, 水溶态和离子交换态的 Sb 和 Se 含量很低, 在检出限附近。

实验还表明, As(III) 在中性和碱性条件下很不稳定, 较易转化为 As(V); 在酸性条件下较稳定。Cr(VI) 在酸性条件下很不稳定, 易转化为 Cr(III); 在中性和碱性条件可以长期保存。Cr(III) 在酸性条件下稳定, 标准宜储存在盐酸介质中。样品处理

表 2 实际土壤样品中 As、Cr、Sb 和 Se 价态含量

Table 2 Content of As, Cr, Sb and Se in actual soil samples

分析项目	测定方法	组分	As 含量(μg/g)				
			N01	N02	N03	N04	N05
全量	HG - AFS	总 As	161.39	454.35	14.74	12.70	12.90
	HG - AFS	As	<0.02	0.05	1.84	0.05	0.07
水溶态	HPLC - HG - AFS	As(III)	<0.02	0.06	0.68	<0.02	<0.02
	HPLC - HG - AFS	As(V)	<0.02	<0.02	1.12	0.04	0.07
离子交换态	HG - AFS	As	13.20	43.31	4.06	1.28	1.70
	HPLC - HG - AFS	As(III)	0.12	0.23	0.72	<0.02	0.03
	HPLC - HG - AFS	As(V)	13.10	43.02	3.31	1.29	1.66

分析项目	测定方法	组分	Cr 含量(μg/g)				
			N06	N07	N08	N09	N10
全量	ICP - MS	总 Cr	23.1	326.7	50.7	6.58	410.0
		Cr	0.05	0.78	0.07	0.08	0.40
水溶态	ICP - MS	Cr(III)	0.05	0.04	<0.02	<0.02	0.02
		Cr(VI)	<0.02	0.76	0.07	0.08	0.37
离子交换态	ICP - MS	Cr	0.23	0.27	0.13	0.13	0.11
		Cr(III)	<0.02	0.03	<0.02	<0.02	<0.02
		Cr(VI)	0.23	0.22	0.12	0.14	0.11

分析项目	测定方法	组分	Sb 含量(μg/g)				
			N11	N12	N13	N14	N15
全量	AFS	总 Sb	1.21	2.26	3.20	3.77	1.23
	HG - AFS	Sb	0.03	0.03	0.07	0.03	0.08
水溶态	HG - AFS	Sb(III)	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03
	HG - AFS 差减法	Sb(V)	<0.02	0.02	0.05	<0.02	0.05
	HPLC - HG - AFS	Sb(III)	0.03	0.04	0.02	0.03	0.03
	HPLC - HG - AFS	Sb(V)	<0.02	0.02	0.05	<0.02	0.06
离子交换态	HG - AFS	Sb	<0.02	<0.02	0.09	<0.02	<0.02
	HG - AFS	Sb(III)	<0.02	<0.02	0.04	<0.02	<0.02
	HG - AFS 差减法	Sb(V)	<0.02	<0.02	0.05	<0.02	<0.02

Se	测定方法	组分	Se 含量(μg/g)				
			N16	N17	N18	N19	N20
全量	AFS	总 Se	1.26	2.38	8.52	0.74	1.63
	HG - AFS	Se	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
水溶态	HG - AFS	Se(IV)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
	HG - AFS 差减法	Se(VI)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
	HPLC - HG - AFS	Se(IV)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
	HPLC - HG - AFS	Se(VI)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
离子交换态	HG - AFS	Se	0.14	0.08	0.15	0.05	0.01
	HG - AFS	Se(IV)	0.14	0.08	0.15	0.05	0.01
	HG - AFS 差减法	Se(VI)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
	HPLC - HG - AFS	Se(IV)	0.13	0.08	0.16	0.04	<0.02
	HPLC - HG - AFS	Se(VI)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02

时注意控制酸度,尽快测定。Sb(Ⅲ)在酸性条件下很不稳定,较易转化为Sb(V),能被土壤及二氧化硅完全吸附,水和酒石酸不能解脱,配制标准溶液须采用固体试剂,储存时间不宜超过两周。Se(VI)较不稳定,水溶液放置久了易部分转化为Se(IV)。

### 3 结论

本文建立了水浴振荡加热提取,液相色谱-原子荧光光谱联用法测定As、Sb、Se价态的方法,与传统非色谱法比较,简化了前处理程序,排除了土壤样品中的基质干扰,一次进样同时测定两个价态,提高检测的准确度和灵敏度。Cr价态采用阳离子交换树脂分离-电感耦合等离子体质谱法测定的方法,比石墨炉原子吸收光谱法的灵敏度高。为避免某些离子交换提取剂的屏蔽干扰作用,同时还建立了原子荧光光谱差减法选择性测定Sb、Se价态的方法,仪器设备投入较低。对离子色谱-ICP-MS联用法也进行了研究,因灵敏度较低并且使用中遇到的一些困难而未采用。

通过对实际土壤样品的检测,初步了解了土壤浸出液中As、Cr、Sb、Se价态存在现状,价态浸出含量远低于土壤总量,且未很好体现相关性。初步掌握了价态之间转化规律,样品采集、运输、加工、储存过程中必须注意酸碱度的控制,样品处理后尽快测定。今后有必要对价态的转化规律及测定进行深入探究;土壤离子交换提取液难以过滤澄清,给实验的带来的不便和相关影响还有待解决。

### 4 参考文献

- [1] 章海波,骆永明,李远,等.中国土壤环境质量标准中重金属指标的筛选研究[J].土壤学报,2014,51(3):429-438.  
Zhang H B, Luo Y M, Li Y, et al. Screening of criteria for heavy metals for revision of the national standard for soil environmental quality of China [J]. Acta Pedologica Sinica, 2014, 51(3): 429-438.
- [2] 于兆水,张勤.氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中水溶态和可交换态锑(Ⅲ)和锑(V)[J].岩矿测试,2010,29(1):34-38.  
Yu Z S, Zhang Q. Determination of water soluble and exchangeable Sb(Ⅲ) and Sb(V) in soil samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(1): 34-38.
- [3] 周康民,汤志云,肖灵,等.土壤及水中As价态分析方法研究[J].地质学刊,2008,32(3):189-197.  
Zhou K M, Tang Z Y, Xiao L, et al. Study on analysis

- method of As valence state in soil and water mass [J]. Journal of Geology, 2008, 32(3): 189-197.
- [4] 郝志红,杨帆,邢夏,等.氢化物发生-原子荧光光谱法测定地质样品中的锑(Ⅲ)和锑(V)[J].物探与化探,2012,36(6):947-951.  
Hao Z H, Yang F, Xing X, et al. The determination of antimony (Ⅲ) and of antimony (V) in geological samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2012, 36(6): 947-951.
- [5] 肖融,张新智,王昌钊,等.氢化物发生原子荧光光谱法测量化妆品中Sb的价态[J].分析仪器,2012(1):85-90.  
Xiao R, Zhang X Z, Wang C Z, et al. Valence speciation analysis of antimony in cosmetics by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Analytical Instrument, 2012(1): 85-90.
- [6] 刘丽瑛.土壤中三价锑和五价锑含量的测定[J].广东化工,2018,45(12):230-231,229.  
Liu L Y. Determination of trivalent antimony and pentavalent antimony in soil [J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(12): 230-231, 229.
- [7] 王梅,张红香,邹志辉,等.原子荧光光谱法测定富硒螺旋藻片中不同形态、价态的硒[J].食品科学,2011,32(6):179-182.  
Wang M, Zhang H X, Zou Z H, et al. Determination of chemical state and valence for selenium in Se-enriched S. spirulina tablets by atomic fluorescence spectrometry [J]. Journal of Food Science, 2011, 32(6): 179-182.
- [8] 薛超群,郭敏.氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤样品中不同价态的硒[J].岩矿测试,2012,31(6):980-984.  
Xue C Q, Guo M. Analysis of different valence states of selenium in geological samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(6): 980-984.
- [9] Issa N B, Rajakovic-Ognjanovic V N, Jovanovic B M, et al. Determination of inorganic arsenic species in natural waters—Benefits of separation and preconcentration on ion exchange and hybrid resins [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 673(2): 185-193.
- [10] 杨总,吴琼玉,陈锋.地质样品中铬的价态分析方法研究[J].分析试验室,2009,28(A1):118-121.  
Yan Z, Wu Q Y, Chen F. Research on geological sample analysis of valence states of chromium [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2009, 28(A1): 118-121.
- [11] 闫美,谢晨星,朱智惠,等.保健食品中三价铬与六价铬的分离与测定[J].食品研究与开发,2016,37(7):171-175.

- Yan M, Xie C X, Zhu Z H, et al. The research on the conditions of hexavalent chromium convert to trivalent chromium in healthy food [J]. Food Research and Development, 2016, 37(7): 171 - 175.
- [12] Zhang N, Suleiman J S, He M, et al. Chromium(III) - imprinted silica gel for speciation analysis of chromium in environmental water sample with ICP - MS Detection [J]. Talanta, 2008, 75(2): 536 - 543.
- [13] 吴少雄, 邢志, 陈红兵, 等. 磁性纳米四氧化三铁选择性富集 - 电感耦合等离子体原子发射光谱测定砷 [J]. 分析化学, 2009, 37(5): 711 - 714.
- Wu S X, Xing Z, Chen H B, et al. Nanomagnetic material ferrihydrite separation/enrichment and inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry for determination of arsenic [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37(5): 711 - 714.
- [14] 黄红霞. 离子色谱 - 电感耦合等离子体质谱联用测定肉类食品中的无机砷 [J]. 理化检验(化学分册), 2010, 46(10): 1122 - 1124.
- Huang H X. ICP - MS determination of inorganic arsenic in meat food with IC separation [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B (Chemical Analysis), 2010, 46(10): 1122 - 1124.
- [15] Tonietto G B, Godoy J B, Oliveira A C, et al. Simultaneous speciation of arsenic (As(III), MMA, DMA, and As(V)) and selenium (Se(IV), Se(VI), and SeCN<sup>-</sup>) in petroleum refinery aqueous streams [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 397: 1755 - 1761.
- [16] Conklin S D, Shockey N, Kubachka K, et al. Development of an ion chromatography - inductively coupled plasma - mass spectrometry method to determine inorganic arsenic in liver from chickens treated with roxarsone [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(37): 9394 - 9404.
- [17] 林凯, 姜杰, 黎雪慧, 等. 高效液相 - 原子荧光光谱法 (HPLC - AFS) 测定大米中不同形态砷方法的研究 [J]. 实用预防医学, 2013, 20(1): 98 - 100.
- Lin K, Jiang J, Li X H, et al. Speciation analysis for arsenic in rice by HPLC - AFS [J]. Practical Preventive Medicine, 2013, 20(1): 98 - 100.
- [18] 张硕, 弓振斌. 高灵敏度原子荧光光谱系统应用于砷、硒形态分析的研究 [J]. 分析测试学报, 2014, 33(9): 979 - 985.
- Zhang S, Gong Z B. Study on arsenic/selenium speciation analysis by a modified high sensitive atomic fluorescence spectrometric system [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2014, 33(9): 979 - 985.
- [19] 刘佩佩, 梅勇, 宋冠仪, 等. 土壤中形态砷的高效液相色谱 - 氢化物发生 - 原子荧光测定方法 [J]. 现代预防医学, 2016, 43(24): 4500 - 4506.
- Liu P P, Mei Y, Song G Y, et al. Determination of arsenic in soil by HPLC - hydride generator - AFS [J]. Modern Preventive Medicine, 2016, 43(24): 4500 - 4506.
- [20] 陈玉红, 米健秋, 徐陆正, 等. 毛细管电泳 - 电感耦合等离子体质谱法联用 (CE - ICP/MS) 测定八种砷的化合物 [J]. 环境化学, 2011, 30(7): 1374 - 1377.
- Chen Y H, Mi J Q, Xu L Z, et al. Determination of eight arsenic compounds by capillary electrophoresis - inductively coupled plasma mass spectrometry (CE - ICP/MS) [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(7): 1374 - 1377.
- [21] 黎飞, 王扬, 张成, 等. HPLC/ICP - MS 法测定水质中 Cr(III) 和 Cr(VI) 的研究 [J]. 宁波大学学报, 2012, 25(3): 13 - 16.
- Li F, Wang Y, Zhang C, et al. Determination of chromium species Cr(III) and Cr(VI) in water sample by HPLC/ICP - MS [J]. Journal of Ningbo University, 2012, 25(3): 13 - 16.
- [22] 黄文耀, 张颖. 反相离子对色谱 - 电感耦合等离子体质谱法测定明胶空心胶囊中铬的形态 [J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(6): 566 - 569.
- Huang W Y, Zhang Y. Determination of chromium form Cr(III) and Cr(VI) in the gelatin hollow capsule by RPIC/ICP - MS [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2014, 26(6): 566 - 569.
- [23] 田勇, 刘崇华, 方晗, 等. 共沉淀法辅助分离 - 离子色谱与电感耦合等离子体质谱联用测定玩具材料中三价铬及超限量六价铬 [J]. 分析测试学报, 2015, 34(6): 706 - 710.
- Tian Y, Liu Z H, Fang H, et al. Determination of Cr(III) and ultratrace Cr(VI) in toy materials by co - precipitation assisted separation - ion chromatography - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2015, 34(6): 706 - 710.
- [24] 胡玉军, 覃毅磊, 赖毅东. HPLC - ICP - MS 测定乳制品中的三价铬和六价铬 [J]. 现代食品科技, 2015, 34(6): 301 - 305.
- Hu Y J, Qin Y L, Lai Y D. Determination of chromium (III) and chromium(VI) in dairy products by HPLC - ICP - MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 34(6): 301 - 305.
- [25] 禄春强. 液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法测定水嘴中六价铬和三价铬析出量 [J]. 分析测试学报, 2016, 35(12): 1639 - 1642.
- Lu C Q. Determination of chromium(VI) and chromium(III) stripped from stopcock by liquid chromatography - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(12): 1639 - 1642.

- [26] 俞凌云,罗杨,甘霖,等. FI - 火焰原子吸收光谱法同时测定皮革中三价铬和六价铬[J]. 中国皮革,2014,43(13):34-37.  
Yu L Y, Luo Y, Gan L, et al. Determination of Cr(III) and Cr(VI) in leather by FI - flame atomic absorption spectrometry [J]. China Leather, 2014, 43 ( 13 ): 34 - 37.
- [27] Liu F, Le X C, McKnight - Whitford A, et al. Antimony speciation and contamination of waters in the Xikuangshan antimony mining and smelting area, China [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2010, 32: 401 - 413.
- [28] Séby F, Gleyzes C, Grosso O, et al. Speciation of antimony in injectable drugs used for Leishmaniasis treatment (Glucantime) by HPLC - ICP - MS and DPP [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012, 404: 2939 - 2948.
- [29] 侯逸众,范云场,朱岩,等. 离子色谱 - 双阳极电化学氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定当归中 Sb(III) 和 Sb(V) [J]. 分析试验室, 2009, 28(10): 38 - 40.  
Hou Y Z, Fan Y C, Zhu Y, et al. Antimony speciation analysis in angelica by ion chromatography - bianode electrochemical hydride generation - atomic fluorescence spectrometric detection [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2009, 28(10): 38 - 40.
- [30] Yang H L, He M C, Wang X Q. Concentration and speciation of antimony and arsenic in soil profiles around the world's largest antimony metallurgical area in China [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2015, 37(1): 21 - 33.
- [31] Quiroz W, Astudillo F, Bravo M, et al. Antimony speciation in soils, sediments and volcanic ashes by microwave extraction and HPLC - HG - AFS detection [J]. Microchemical Journal, 2016, 129: 111 - 116.
- [32] Jitaru P, Goenaga - Infante H, Vaslin - Reimann S, et al. A systematic approach to the accurate quantification of selenium in serum selenoalbumin by HPLC - ICP - MS [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 657 ( 2 ): 100 - 107.
- [33] Hsieh Y J, Jiang S J. Determination of selenium compounds in food supplements using reversed - phase liquid chromatography - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Microchemical Journal, 2013, 110(9): 1 - 7.
- [34] 秦冲,施畅,万秋月,等. 高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱联用检测土壤中的无机硒形态[J]. 岩矿测试, 2018, 37(6): 664 - 670.  
Qin C, Shi C, Wan Q Y, et al. Speciation analysis of inorganic selenium in soil by high performance liquid chromatography - inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(6): 664 - 670.
- [35] Xie X, Feng C, Ye M, et al. Speciation determination of selenium in seafood by high - performance ion - exchange chromatography - hydride generation - atomic fluorescence spectrometry [J]. Food Analytical Methods, 2015, 8: 1739 - 1745.
- [36] 黄笑寒,李玉锋,林婧,等. AE - HG - AFS 测定长期汞暴露人群补硒后尿中硒的形态[J]. 分析试验室, 2012, 31(1): 11 - 15.  
Huang X H, Li Y H, Lin J, et al. On - line analysis of selenium species in urine samples from mercury - exposed persons supplemented with selenium - enriched yeast by AE - HG - AFS [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2012, 31(1): 11 - 15.
- [37] Chen Y W, Belzile N. High performance liquid chromatography coupled to atomic fluorescence spectrometry for the speciation of the hydride and chemical vapour - forming elements As, Se, Sb and Hg: A critical review [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 671(1-2): 9 - 26.
- [38] 李刚,胡斯宪,陈琳玲. 原子荧光光谱分析技术的创新与发展[J]. 岩矿测试, 2013, 32(3): 358 - 376.  
Li G, Hu S X, Chen L L, et al. Innovation and development for atomic fluorescence spectrometry analysis [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(3): 358 - 376.
- [39] 刘硕勋,黄天舒,颜耕,等. 土壤和沉积物中重金属锑及其价态分析方法研究进展[J]. 环境化学, 2018, 37(2): 271 - 278.  
Liu S X, Huang T S, Yan G, et al. Research progress on the analytical methods and speciation antimony in soils and sediments [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(2): 271 - 278.
- [40] 陈凌锋. 糙米中砷形态检测方法的对比研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(9): 6132 - 6135.  
Chen L F. Comparative study on the detection methods of arsenic in rice [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(17): 6132 - 6135.
- [41] 赵谋明,郑泽洋,刘小玲. 食品中硒的总量及化学形态分析研究进展[J]. 南方农业学报, 2019, 50(12): 2787 - 2796.  
Zhao M M, Zheng Z Y, Liu X L. Total content determination and chemical speciation analysis of selenium in food: A review [J]. Journal of Southern Agriculture, 2019, 50(12): 2787 - 2796.
- [42] 吕亚宁,宋伟,沈贵兰,等. 高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法同时测定果汁饮品中砷、硒与铬元素的无机形态[J]. 分析测试学报, 2018, 37(9): 1087 - 1091.

Lv Y N, Song W, Shen G L, et al. Simultaneous determination of inorganic speciations of As, Se and Cr in juice drinks by high performance liquid

chromatography - inductively coupled plasma mass spectrometry [ J ]. Journal of Instrumental Analysis, 2018,37(9):1087 - 1091.

## Determination of Valences of As, Cr, Sb and Se in Soil Using HPLC - HG - AFS

XUE Jia

(Fujian Research Center of Geological Analysis and Testing, Fuzhou 350003, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) A set of methods for the determination of water - soluble and exchangeable As( III ), As( V ), Cr( III ), Cr( VI ), Sb( III ), Sb( V ), Se( IV ) and Se( VI ) in soil samples was established.
- (2) Determination by HPLC - HG - AFS was more efficient than by other non - chromatographic methods.
- (3) Experiments showed that the element valence content of the soil leaching solution was low, much lower than the total amount of the element.

### ABSTRACT

**BACKGROUND:** The environmental effects of heavy metal pollutants in soil are closely related to their inorganic valence. The determination of the valences of As, Cr, Sb and Se elements is of great significance, but due to the easy conversion between the valences, the determination is difficult and the degree of standardization is low. The geological industry standard DD2005 - 3 recommends the use of ion exchange resin separation, atomic fluorescence spectrometry to determine the valences of As, Sb, and Se, and graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) to determine the valence of Cr. The preparation of these methods is cumbersome, the number of measurements is large, the workload is large, and the existence of other element forms can also cause errors in the results.

**OBJECTIVES:** To establish a set of methods suitable for determining the valences of water - soluble and exchangeable As, Cr, Sb and Se in soil samples.

**METHODS:** The valences of As, Sb and Se were separated and determined by HPLC - HG - AFS after 30 min extraction in a water bath of 50°C. The processes were simpler and more accurate than the recommended subtraction processes by AFS. To avoid the masking action of some extracting agent, the method of selective determination of Sb( III ), Sb( V ), Se( IV ) and Se( VI ) by AFS was developed, which has the advantage of low instrument cost. As for Cr( III ) and Cr( VI ), after separation by ion - exchange resin, they were determined by ICP - MS, which has higher sensitivity than the recommended GFAAS.

**RESULTS:** The detection limits of As( III ), As( V ), Cr( III ), Cr( VI ), Sb( III ), Sb( V ), Se( IV ) and Se( VI ) was  $\leq 0.02 \mu\text{g/g}$ , with the RSD of 3.8% - 10.7% and the recovery of 91.0% - 106.0%. These methods were successfully applied to the analysis of geological samples, and all indices met the quality requirements of DD2005 - 3.

**CONCLUSIONS:** Compared with non - chromatographic methods, newly established methods by HPLC - HG - AFS can determine multiple components simultaneously. At the same time, preliminary studies have shown that the valence content of elements in the soil is not high, and lacks correlation with the total amount of soil.

**KEY WORDS:** As; Cr; Sb; Se; valence detection; liquid chromatography - atomic fluorescence spectrometry