

文章编号: 0254-5357(2012)02-0331-07

地下水中砷形态标准物质研制

袁建¹, 王亚平^{1*}, 许春雪¹, 代阿芳^{1,2}, 王苏明¹, 安子怡¹

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;
2. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 砷元素的不同形态对人体有不同的毒性, 无机砷的毒性最大, 有机砷毒性较小, 准确测定水体中尤其是地下水中砷形态的含量对于人体健康和环境保护有重要意义。但目前国内外尚缺乏地下水中砷形态的标准物质。文章研制了5个地下水砷形态标准物质, 候选物样品采自山西和内蒙古高砷地区, 在样品的采集和制备过程中使用冷冻干燥法和加保护剂两种方法保证砷形态稳定, 定值参数为砷全量、As(Ⅲ)、As(V), 定值方法采用氢化物发生-原子荧光光谱法、电感耦合等离子体光谱法、电感耦合等离子体质谱法、高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法。经检验, 制备的砷形态标准物质具有良好的均匀性和稳定性。该系列标准物质研制中首次应用冷冻干燥技术, 样品保存问题得到了很好的解决, 采用多家实验室协作定值, 测试方法准确、可靠, 标准值和不确定度合理, 填补了国内外砷形态标准物质研制的空白。

关键词: 地下水; 砷; 形态; 标准物质
中图分类号: P641; O655.6; TQ421.31 **文献标识码:** A

The Development of Arsenic Speciation Reference Material in Ground Water

YUAN Jian¹, WANG Ya-ping^{1*}, XU Chun-xue¹, DAI A-fang^{1,2}, WANG Su-ming¹, AN Zi-yi¹

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;
2. Faculty of Material Science and Chemistry, China University of Geosciences (Wuhan),
Wuhan 430074, China)

Abstract: Arsenic is widely found in nature. Different speciations have different toxicity, for example the toxicity of inorganic arsenic is larger than that of organic arsenic. Therefore, accurate determination of arsenic speciation in water, especially ground water, has important significance for human health and environmental protection. However, there is no arsenic speciation standard reference either nationally or internationally. To this end, five reference materials for arsenic speciation have been developed, which were collected from Shanxi Province and Nei Monggol, typical areas with a high background of arsenic. During collection and preparation of the samples, lyophilization and protectant were used to ensure stability of the arsenic speciation. The certified content values of total arsenic, As(Ⅲ) and As(V) were obtained by Atomic Fluorescence Spectrometry (AFS), Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES), Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) and High Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (HPLC-ICPMS). The analytical results indicate that the reference materials were homogeneous and stable. A multi-laboratory collaborative analysis scheme was adopted in the certification procedure. The determination methods were accurate and reliable with reasonable certified values and uncertainties. Moreover, lyophilization, which is commonly used in the medical profession in order to guarantee the sample stability, was primarily applied to the preparation of the standard reference materials. This series of reference materials fills the gaps at national and international levels.

Key words: ground water; arsenic; speciation; reference materials

收稿日期: 2012-02-06; 接受日期: 2012-02-22
基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项(200911043-17)
作者简介: 袁建, 在读硕士研究生, 分析化学专业。E-mail: yuanjian_1117@163.com。
通讯作者: 王亚平, 研究员, 从事环境地球化学研究和分析测试工作。E-mail: wangyaping@cags.net.cn。

形态分析是当代科学研究的一个活跃领域,已受到越来越多的关注。开展相关元素形态标准物质的研制^[1-3]是地球化学为确立化学元素自然分布的空间变化服务,是了解地球环境污染及恶化程度、预测和监测全球变化效应与环境演化的重要基础。

砷是自然界中丰度较高的一种元素,其无机化合物不但具有急性毒作用,在长时间低浓度的摄入下,还有致癌、致畸等慢性毒作用。砷在自然界中主要存在形态有:亚砷酸盐[As(Ⅲ)]、砷酸盐[As(Ⅴ)]、单甲基砷酸(MMA或MMAA)、二甲基砷酸(DMA或DMAA)、砷甜菜碱(AsB)、砷胆碱(AsC)等。近代研究发现,砷元素的毒性大小是随着化合物的形态不同而变化的,其毒性顺序为:AsH₃、As(Ⅲ)、As(Ⅴ)、甲基砷酸(MMA)、二甲基砷酸(DMA)、砷胆碱(AsC)、砷甜菜碱(AsB)。有机砷的毒性一般比无机砷小得多,甚至有些形态有机砷的生理毒性不及无机砷的1‰。AsC、AsB被认为是无毒的,而在无机砷中,As(Ⅲ)的毒性是As(Ⅴ)毒性的35~60倍^[4-6],测定砷的总浓度已经不能满足现代分析测试工作的需要,尤其是在饮用水和食品的安全性方面,砷元素的形态分析就显得非常重要。

1 砷形态标准物质研制概况

传统的砷元素分析方法如光度法、原子吸收光谱法和极谱法等只能测定总砷量^[7]。目前随着仪器分析技术的发展,不断推陈出新的气相、液相色谱和毛细管电泳等高效分离手段结合质谱等高灵敏度检测器,已经为砷元素形态分析提供了良好的技术平台。近年来对砷的研究主要是从样品保存、砷的提取、不同形态砷的分离和检测技术等3个方面展开的^[8-15]。但是快速准确地测定砷形态、建立砷形态的标准分析方法、测量结果的准确度评价等都需要相关的标准物质作为质量监控。

欧美国家在十几年前就开始了砷形态标准物质的研制工作,目前已成功研制出几种砷形态标准物质,使得砷形态的分析质量和水平得到了显著提高。表1列出了国外含砷形态标准物质,这些国外砷形态的标准物质主要是人尿和食物基体,很难对地下水中砷形态进行有效的监控。我国过去也只有砷元素总量的标准物质,不能对砷元素形态分析提供量值标准和溯源性保证。2006年1月—2007年12月,中国计量科学研究院化学计量与分析科学所(原国家标准物质研究中心)研制了亚砷酸根、砷酸根、一甲基砷、二甲基砷、砷甜菜碱、砷胆碱6种砷元

素形态溶液标准物质(编号分别为:GBW 08605、GBW 08611、GBW 08668、GBW 08669),是国内推出的第一批砷元素形态标准溶液。

我国目前还没有地下水砷的不同形态标准物质,鉴于此国家地质实验测试中心于2009年申请了《地下水中As形态标准物质研制》项目(该项目隶属于中国地质调查局地质调查工作项目《地质调查无机实验测试标准体系研究》的四个工作内容之一)。本文在山西和内蒙古高砷地区采集样品,使用冷冻干燥法和加保护剂两种方法保证砷形态的稳定,应用氢化物发生-原子荧光光谱(HG-AFS)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICPMS)多种现代分析技术对砷全量、As(Ⅲ)、As(Ⅴ)进行定值,研制了5个地下水中砷形态标准物质,可为监控我国元素形态分析尤其是砷形态分析的数据准确度提供支持。

表1 国外含砷形态标准物质
Table 1 Arsenic speciation reference materials in abroad

标准物质编号	确证物质	研制国家
ERM 627	鱼肌肉中有机砷化合物	IRMM(欧盟)
ERM 626	砷甜菜碱溶液	IRMM(欧盟)
NIE S18	人尿中总砷及有机砷化合物	NIES(日本)
NIST 1670	人尿中总砷及有机砷化合物	NIST(美国)

2 候选物的采集和制备

2.1 候选物的采集

标准物质候选物样品采集地点选定在我国地下水砷中毒高发区,即内蒙古自治区河套地区和山西省大同盆地。

由图1可知,地下水砷含量超过0.05 mg/L的区域主要分布在河套平原中部五原县的大部地区和平原西部临河区及杭锦后旗的北部地区,因此选定内蒙古河套平原地下水砷污染地区之一的杭锦后旗作为候选物样品的采样点之一。

另一采样点选取了山西省大同盆地山阴县,该地区地下水中砷的含量大,且分布范围最广。高砷区地下水中砷含量为0.0012~0.3465 mg/L,绝大部分地下水中砷含量超过国家饮用水标准(<0.01 mg/L)。

在内蒙古自治区和山西省选取了5个采样点采集候选物地下水样品,5个候选物样品分别来自内蒙古河套平原西部的杭锦后旗沙海镇沙海乡红旗二社缸房村内两户农家院压井,以及山西省大同盆地

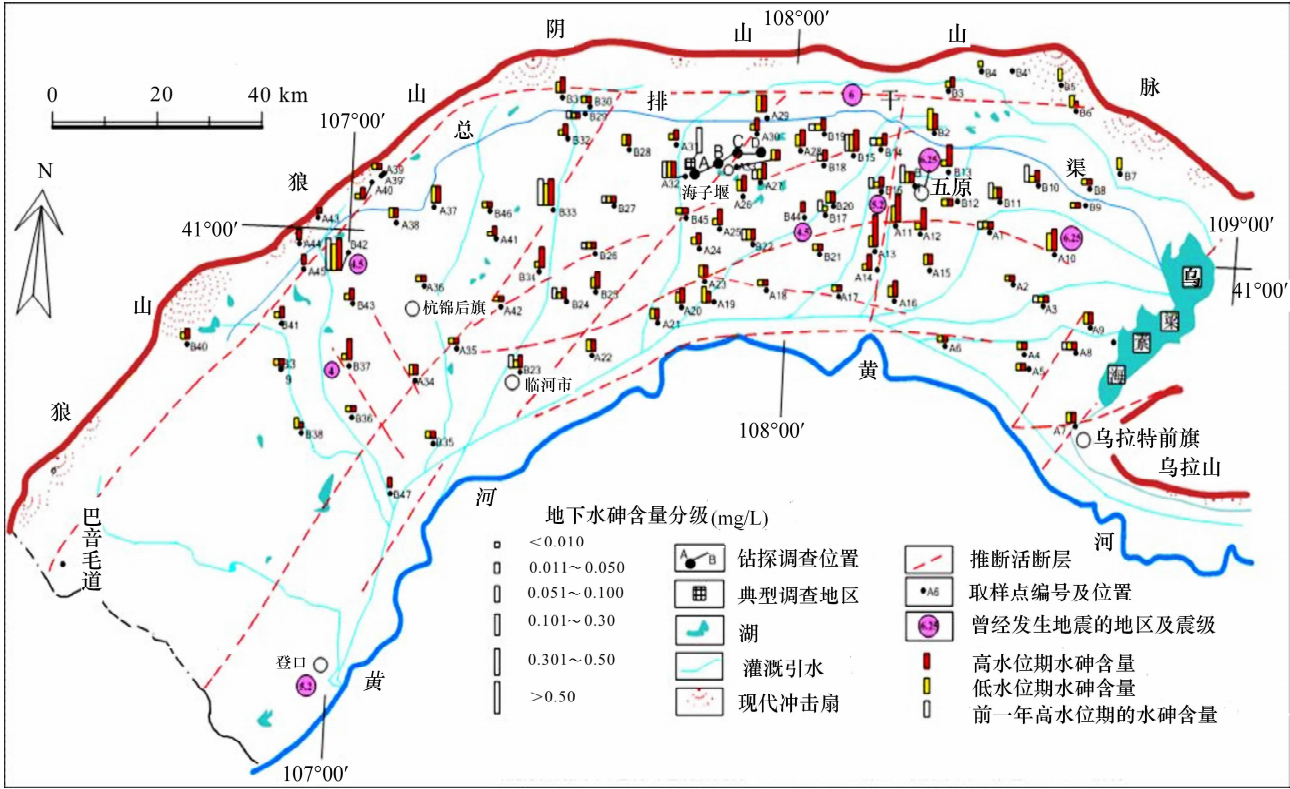


图1 内蒙古河套平原地下水砷含量分布图

Fig.1 The distribution graph of arsenic content of Hetao plain in Nei Monggol Autonomous Region

山阴县黑疙瘩村内的三户农家院压井。其中内蒙古自治区采集的编号1[#]、山西省采集的编号2[#]和3[#]的3个候选物样品在野外原样低温保存,运回实验室,用于后续冷冻干燥处理后冷冻(-18℃)保存。内蒙古自治区采集的编号4[#]和山西省采集的编号5[#]的2个候选物样品在野外采集后,立刻加入保护试剂H₃PO₄(10 mmol/L),用于保存候选物样品中砷的形态。每个候选物样品的采集量为10 L。

2.2 候选物的制备

由于地下水中砷形态极易发生形态之间的转化,因此对于候选物样品的保存和制备是难点。已经有一些学者对砷形态的保存进行了研究^[9,16-20],目前对于水样中砷形态的保存主要是采用加入保护剂、低温(4℃)避光保存的方法,使用的保护剂主要有HCl、H₃PO₄、EDTA,研究表明水样中砷形态在酸性条件或加入EDTA、低温避光的条件下能够比较稳定地保存15 d,基本上满足对样品的保存时间要求。本课题组选用了添加保护剂和医学上较为先进的冷冻干燥技术两种方法保存样品,通过实验发现效果良好。冷冻干燥技术应用于地下水标准物质的研制,在国内外尚属首次。

1[#]、2[#]、3[#]候选物样品的制备由解放军军事医学

科学院野战输血研究所协助完成。具体过程如下。

(1)分装:将采集的10 L候选物样品1[#]、2[#]、3[#]用0.45 μm滤膜过滤到10 L的大瓶中,除去固体沉淀和悬浮物质,然后用磁力搅拌器充分混匀,用自动定量分注器将混匀的水样分装在洁净的管制玻璃瓶中,其中1[#]、2[#]候选物样品5 mL/瓶,3[#]样品10 mL/瓶,加盖丁基胶塞。

(2)冷冻干燥:将分装后的样品移入冷冻干燥机中,-35℃预冻2 h,抽真空。然后将隔板温度上升至-10℃,保温14 h;上升至-6℃,保温19 h;上升至-3℃,保温2 h;上升至5℃,保温1 h;上升至35℃,保温4 h。冷冻干燥的总时间约44 h。

(3)封装:将冻干后的样品在冷冻干燥机中直接压盖封装(先外加铝盖,后压盖),保证包装小瓶内保持真空状态。

(4)辐射灭菌:用⁶⁰Co辐射48 h,辐照强度为20 kGy。

在冷冻干燥机中进行预冻、抽真空、干燥和压盖封装,冻干后的候选物样品为白色粉末。

4[#]、5[#]样品由于在采样后添加了保护剂,用塑料桶运回实验室直接放入冰箱(4℃)冷藏保存。本课题组在选择保护剂的过程中,试验了H₃PO₄、HCl、

H₂SO₄、EDTA 等试剂的效果,参考相关文献和分析实验结果,最后选定 H₃PO₄为水样砷形态的保护剂,研究结果显示地下水中砷形态在低温、塑料瓶容器中密封保存能够保持稳定。

候选物样品采集和保存条件概况列于表 2。

表 2 候选物的采集和保存条件

Table 2 Brief description of sampling and protection conditions of candidates

编号	采集地点	保存条件	数量
1 [#]	缸房村	冷冻干燥, -18℃	500 单元(5 mL/单元)
2 [#]	黑疙瘩村	冷冻干燥, -18℃	500 单元(5 mL/单元)
3 [#]	黑疙瘩村	冷冻干燥, -18℃	500 单元(10 mL/单元)
4 [#]	缸房村	10 mmol/L H ₃ PO ₄ , 4℃	500 单元(10 mL/单元)
5 [#]	黑疙瘩村	10 mmol/L H ₃ PO ₄ , 4℃	500 单元(10 mL/单元)

3 样品均匀性检验

标准物质的均匀性是衡量标准物质性质的一个重要指标,也是标准物质传递准确量值的物质基础。本系列候选物的均匀性检验,严格执行《国家一级标准物质技术规范》^[21],从每个候选物样品中随机抽取 15 小瓶,每瓶取双份,用 ICP - AES 进行测试,测试项目为 As 总量。

冷冻干燥的样品(1[#]、2[#]、3[#])需要将样品复溶,具体的方法如下。

(1)去掉冷冻干燥样品瓶的压盖,称取瓶重(精确至 0.0001 g)。

(2)取 5 mL 注射器一只,吸取 5 mL 10% 的 HNO₃注入 1[#]、2[#]冷冻干燥样品瓶中,吸取 10 mL 10% 的 HNO₃注入 3[#]冷冻干燥样品瓶中。将针头刺入橡胶塞后,由于瓶内是高真空状态,注射器会自动将水推入瓶中。摇晃玻璃瓶,使冻干水样充分溶解并混合均匀,静置 0.5 h。

(3)称取(瓶 + 溶液)的质量(精确至 0.0001 g)。差减法得到加入溶液的质量,用于校正加入 10% 的 HNO₃。

(4)用启盖器开启铝盖,打开橡胶塞,移取溶液,经稀释后上机测定。

H₃PO₄介质水样的预处理为:4[#]、5[#]候选物样品直接用 10% 的 HNO₃稀释一倍,留待上机测试。

由表 3 列出的检验结果可知,砷总量的测试结果的相对标准偏差(RSD) < 5%,在良好的测试精度下,单方差分析 $F_{\text{实测值}}$ 绝大部分小于 $F_{\text{临界值}}$,1[#]样品的 $F_{\text{实测值}}$ 稍大于 $F_{\text{临界值}}$,但是 RSD 较小,因此仍可认

为该样品是均匀的。

表 3 候选物样品的总砷均匀性检验结果

Table 3 The homogeneity tests of total arsenic for samples

项目	候选物样品均匀性检验				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
平均值	0.763	0.560	0.669	0.943	0.332
最小值	0.692	0.536	0.634	0.910	0.322
最大值	0.818	0.576	0.713	0.960	0.348
方差 s	0.031	0.010	0.022	0.010	0.008
RSD/%	4.0	1.8	3.3	1.0	2.3
$F_{\text{实测值}}$	4.17	2.08	1.05	1.90	2.39
$F_{0.05\text{临界值}}(14,15)$	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42

4 样品稳定性检验

与土壤、岩石样品相比,地下水样品更不易保持稳定,且在一般情况下会出现 As(Ⅲ)向 As(Ⅴ)的转化,测定地下水中的砷元素形态时样品保持稳定尤其困难,因此保持样品的稳定性是本次研制过程的关键。在研制过程中为保持样品稳定所采取的措施和稳定性检验结果简述如下。

4.1 研制过程的稳定性措施

① 1[#]、2[#]、3[#] 样品要保存于冰箱冷冻室(-18℃),4[#]、5[#]样品要保存于冰箱冷藏室(4℃)。②测定样品时,样品复溶之后要及时放入冰箱冷藏室中,在测定前半小时取出,防止砷形态的相互转化。③当样品需要送至其他实验室合作定值时,运送时需要用保温箱保存样品。④封装好的样品及时用⁶⁰Co 照射灭活。

4.2 稳定性检验

分别在 2010 年 1 月、2010 年 3 月、2010 年 7 月、2011 年 1 月进行 4 次稳定性检验,测定项目为砷全量和 As(Ⅲ)、As(Ⅴ)。总砷的测定方法同均匀性检验;As(Ⅲ)、As(Ⅴ)用离子色谱 - 氢化物发生原子荧光光谱法(IC - HG - AFS,北京吉天仪器公司生产的砷形态分析仪)和 HPLC - ICPMS 测定。分析数据采用 ISO 指南 35 推荐的稳定性检验方法进行统计检验,即在稳定性分析数据显示标准物质特性没有显著变化趋势时,假定特性量值变化与贮存时间之间存在线性关系。表 4 结果表明,4 次不同时间测试结果的平均值都在分析方法正常测试误差的范围内,绝大部分都在标准值的不确定度范围内,未发现方向性变化和统计学上的明显差异,表明样品是稳定的。同时在使用过程中及时收集和研究人员的信息,并定期进行检验分析。

表 4 候选物样品稳定性检验结果^①

Table 4 The stability test of the samples

编号	检验日期	$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$		
		总砷	As(Ⅲ)	As(V)
1 [#]	2010 年 1 月	0.749	—	0.796
	2010 年 3 月	0.777	—	0.786
	2010 年 7 月	0.725	—	0.793
	2011 年 1 月	0.799	—	0.782
2 [#]	2010 年 1 月	0.559	—	0.435
	2010 年 3 月	0.553	—	0.455
	2010 年 7 月	0.548	—	0.439
	2011 年 1 月	0.558	—	0.448
3 [#]	2010 年 1 月	0.651	0.365	0.185
	2010 年 3 月	0.670	0.362	0.197
	2010 年 7 月	0.660	0.356	0.187
	2011 年 1 月	0.655	0.378	0.190
4 [#]	2010 年 1 月	0.968	0.765	0.191
	2010 年 3 月	0.944	0.773	0.185
	2010 年 7 月	0.992	0.746	0.215
	2011 年 1 月	0.973	0.750	0.203
5 [#]	2010 年 1 月	0.354	0.296	—
	2010 年 3 月	0.346	0.292	—
	2010 年 7 月	0.382	0.306	—
	2011 年 1 月	0.361	0.299	—

① “—”表示未检出,下表同。

5 标准物质定值

地下水砷形态标准物质采用多家实验室协作定值(参与定值的单位见表 5),各实验室采用确认可靠的方法定值,其中砷总量采用 HG—AFS、ICP—AES 和 ICP—MS;As(Ⅲ)和 As(V)的定值方法包括 HPLC—ICPMS 和 IC—HG—AFS。

表 5 参与定值分析单位

Table 5 The participants for certified values

序号	参与定值单位
1	国家地质实验测试中心
2	中国计量科学研究院化学计量与分析科学所 (原名为:国家标准物质研究中心)
3	国土资源部合肥矿产资源监督检测中心
4	国土资源部南京矿产资源监督检测中心
5	河北省地矿中心实验室(保定)
6	河北省环境地质勘查院
7	地科院水文地质环境地质研究所
8	河北省地矿局邢台实验室
9	北京吉天仪器有限公司
10	北京市疾病预防控制中心

6 测试数据统计处理

以各单位提供的各形态平均值为统计单元,用 Grubbs 和 Dixon 方法剔除离群数据,总砷含量定值的单位共 7 家,有效数据组数 9 组,As(Ⅲ)和

As(V)形态定值的单位共 5 家,有效数据 5 组。用夏皮罗—威尔克(Shapiro—Wilk)法进行数据的正态检验,本次研制的 5 个地下水砷形态标准物质正态检验值均大于置信概率 95% 的列表值,定值数据均呈正态或近似正态。

7 标准值和不确定度

7.1 标准值和不确定度的确定

根据《国家一级标准物质研制规范》(JJG 1006—94)^[21]的要求,以算术平均值为最佳估计值,计算得到的标准值和不确定度列于表 6。

表 6 地下水砷形态标准物质标准值和不确定度^①

Table 6 The reference values and uncertainties of the samples

编号	项目	$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$		
		总砷	As(Ⅲ)	As(V)
1 [#]	认定值	0.76	—	0.77
	不确定度(U)	0.03	—	0.02
	测量组数(N)	9	—	5
2 [#]	认定值	0.56	—	0.46
	不确定度(U)	0.02	—	0.04
	测量组数(N)	9	—	5
3 [#]	认定值	0.68	0.38	0.21
	不确定度(U)	0.04	0.03	0.07
	测量组数(N)	9	5	5
4 [#]	认定值	0.96	0.76	0.19
	不确定度(U)	0.04	0.06	0.02
	测量组数(N)	9	5	5
5 [#]	认定值	0.35	0.32	(0.04)
	不确定度(U)	0.01	0.03	—
	测量组数(N)	9	5	—

① 括号内数据表示参考值。

7.2 不确定度的计算

标准物质的不确定度主要由其稳定性不确定度、均匀性不确定度和定值不确定度(标准不确定度)三部分构成。这三部分不确定度的合成不确定度为标准物质的总不确定度。由于 2[#]、3[#]、4[#]、5[#]样品的均匀性和稳定性良好,并且由于标准物质的不稳定性和不均匀性的不确定度在定值分析中已有体现,故计算中未考虑标准物质不稳定性和不均匀性产生的不确定度分量。1[#]样品稳定性良好,但由于均匀性检查的总砷测定结果 $F_{\text{实测值}} > F_{\text{临界值}}$,因此在计算过程中要考虑由样品均匀性带来的不确定度。

本文以算术平均值作为最佳估计值(认定值),以 $u_c = S/\sqrt{N}$ 作为平均值的标准不确定度的估计值(其中 1[#]样品总砷的测定结果可以作为平均值的

标准不确定度的估计值)。使用扩展不确定度 $U = k \times u_c$ 表示最终的不确定度(其中包含因子 k 为 $t_{0.05(v)}$),对应的置信水平大约为 95% ($1^\#$ 总砷测定结果的扩展不确定度为 $U = k \times \sqrt{u_c^2 + u_{\text{均}}^2}$)。不确定的修约采用只进不舍的方法。本标准物质的不确定度计算结果见表 7。

表 7 不确定度计算
Table 7 The calculation of uncertainty

编号	项目	$\rho_B/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$		
		总砷	As(Ⅲ)	As(V)
1 [#]	算术平均值	0.764	未检出	0.772
	标准偏差 s	0.0368	—	0.0138
	RSD/%	4.82	—	1.78
	数据组数 N	9	5	5
	不确定度 u_c	0.0123	—	0.0062
	扩展不确定度 U	0.0285	—	0.0171
2 [#]	算术平均值	0.559	未检出	0.460
	标准偏差 s	0.0234	—	0.0298
	RSD/%	4.19	—	6.49
	数据组数 N	9	5	5
	不确定度 u_c	0.0078	—	0.0133
	扩展不确定度 U	0.0180	—	0.0371
3 [#]	算术平均值	0.675	0.378	0.205
	标准偏差 s	0.0402	0.0238	0.0537
	RSD/%	5.96	6.31	26.17
	数据组数 N	9	5	5
	不确定度 u_c	0.0134	0.0107	0.0240
	扩展不确定度 U	0.0310	0.0296	0.0667
4 [#]	算术平均值	0.957	0.756	0.185
	标准偏差 s	0.0426	0.0432	0.0157
	RSD/%	4.45	5.71	8.47
	数据组数 N	9	5	5
	不确定度 u_c	0.0142	0.0193	0.0070
	扩展不确定度 U	0.0328	0.0537	0.0195
5 [#]	算术平均值	0.352	0.321	0.041
	标准偏差 s	0.0119	0.0196	—
	RSD/%	3.39	6.10	—
	数据组数 N	9	5	5
	不确定度 u_c	0.0040	0.0088	—
	扩展不确定度 U	0.0092	0.0244	—

8 结语

研制的 5 个地下水中砷形态标准物质的定值数据可靠,可用于对地下水砷元素的监控,能够有效地监控水体尤其是地下水中砷形态的含量,预防地方性砷中毒的发生,对于区域地球化学研究和地下水水质评价有重要意义。在研制过程中创造性地应用了冷冻干燥技术,使得样品保存问题得到了很好的解决。通过国际著名标准物质数据库 COMAR 数据

库查新表明,目前世界上还没有类似的标准物质,本项工作研制的砷系列标准物质填补了国内外在该领域的空白。

9 参考文献

[1] Yoshinaga J, Chatterjee A, Shibata Y, Morita M, Edmonds J S. Human urine certified reference material for arsenic speciation [J]. *Clinical Chemistry*, 2000, 46(11): 1781 – 1786.

[2] 刘妹,顾铁新,程志中,黄宏库,鄢卫东,鄢明才. 10 个土壤有效态成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2011,30(5):536 – 544.

[3] 王敢峰,乔静睿,张敬,韩素莉,王晓云,刘列钧,张亚平,王珂,李卫东. 冻干人尿中碘成分分析标准物质的研制[J]. 卫生研究, 1998, 27(1): 3 – 5.

[4] 阎秀兰,陈同斌,廖晓勇,谢华,翟丽梅. 土壤样品保存过程中无机砷的形态变化及其样品保存方法[J]. 环境科学学报, 2005, 25(7): 976 – 981.

[5] Chakraborti D, Rahman M M, Paul K, Chowdhury U K, Sengupta M K, Lodh D, Chanda C R, Saha K C, Mukherjee S C. Arsenic calamity in the Indian subcontinent: What lessons have been learned? [J]. *Talanta*, 2002, 58(1): 3 – 22.

[6] 张磊,吴永宁,赵云峰. 不同形态砷化合物稳定性研究和砷形态分析中样品前处理技术[J]. 国外医学: 卫生学分册, 2007,34(4): 238 – 244.

[7] 曹庭礼,郭炳南. 无机化学丛书(第四卷)[M]. 北京: 科学出版社,1995:382 – 385.

[8] Gwendy E M, Pelchat H J C, Gauthier G. Stability of inorganic arsenic (Ⅲ) and arsenic (V) in water samples [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, 14:205 – 213.

[9] 陶溶溶,余定学,王亮,尹家元. 砷形态水样贮存方法及稳定性研究[J]. 干旱环境检测, 2000, 24(4): 193 – 196.

[10] 阎秀兰,陈同斌,廖晓勇,谢华,翟丽梅. 土壤样品保存过程中无机砷的形态变化及其样品保存方法[J]. 环境科学学报,2005,25(7):976 – 981.

[11] 阎秀兰,陈同斌,廖晓勇,武斌. 防止植物样品中无机砷形态转化的样品保存方法[J]. 植物营养与肥料学报,2005,11(6): 855 – 857.

[12] 李海敏,张勇. 砷的形态分析方法研究进展[J]. 理化检验:化学分册,2006, 42(4):315 – 320.

[13] 徐晶晶,刘淑娟,罗明标,郭国龙. 环境样品中砷的形态分析[J]. 环境监测管理与技术,2009, 21(5): 8 – 12.

[14] 何瑶,董清辉,刘颖,陈玲. 砷形态分析方法及其样品预处理技术研究进展[J]. 净水技术, 2009,28(3):

10 – 14.

[15] 顾婕,施伟华,温晓华,张琢,何中发,邵超英. 砷形态分析方法[J]. 东华大学学报:自然科学版,2009,35(1):62 – 68.

[16] Daus B, Weiss H, Mattusch J, Wennrich R. Preservation of arsenic species in water samples using phosphoric acid: Limitations and longterm stability [J]. *Talanta*, 2006,69(2): 430 – 434.

[17] Oliveira V, Sarmiento A M, Gomez-Ariza J L. New preservation method for inorganic arsenic speciation in acid mine drainage samples [J]. *Talanta*, 2006,69(5):1182 – 1189.

[18] 陈博,张新海. 环境水样中砷的化学形态分析[J]. 吉林大学学报:地球科学版,2002,32(2):207 – 208.

[19] 王淑芳. 环境水样的汞、铬、砷及重金属保存[J]. 中国环境监测,1987,3(1):16.

[20] 武仁英,徐丽卿. 三价砷标准溶液及含砷水样的稳定性研究 [J]. 中国环境监测,1986,2(4):22.

[21] 国家计量局. JJF 1006—94,一级标准物质技术规范 [S]. 北京:中国计量出版社,1994.

庆祝《分析试验室》创刊 30 周年暨分析测试技术学术交流会通知

为庆祝《分析试验室》创刊 30 周年,回报长期以来关心、支持《分析试验室》的广大分析测试工作者,发挥《分析试验室》期刊作为专业媒体的作用,拓宽和强化学术交流平台,促进分析测试工作的交流与发展,北京有色金属研究总院、中国分析测试协会联合《分析试验室》期刊,定于 2012 年联合举办“分析测试技术学术交流会”。

会议时间: 2012 年 10 月

会议地点: 北京

会议将邀请专家针对分析测试技术在矿物、新型材料、环境保护、食品与药物、生物分析等领域的应用及最新进展作大会专题报告,并以“《分析试验室》创刊 30 周年纪念专辑”的形式隆重出版大会论文集。现开始向全国各行业分析测试专业人士征稿,并欢迎各界人士前往参加会议进行交流。

征文范围:(1)矿物与金属材料分析测试研究论文;(2)环境保护分析测试研究论文;(3)有机物与药物、生化分析研究论文;(4)关于各种仪器分析技术应用的最新进展的综合评述及研究论文等。

征文要求:征文限 5000 字以内(包括文字、图表、中英文摘要及参考文献)。征文经会议学术委员会评审,录用后即寄发录用通知,凡前往参加会议交流并交纳版面费的论文收入《分析试验室》2012 年第 31 卷第 10 期(庆祝创刊 30 周年纪念专辑)或增刊正式出版。

征文截止日期: 2012 年 7 月 30 日。

论文及参会联系: 北京西城区新街口外大街 2 号《分析试验室》编辑部会议筹备组(邮政编码 100088);

电话/传真:010 – 82013328; 联系人:孙臣良; E-mail: ana-info@263. net。

中国分析测试协会
北京有色金属研究总院
《分析试验室》期刊编辑部