

阿左旗地方性砷中毒病区环境水中砷的化学形态中子活化分析

杨瑞瑛¹ 叶 军¹ 王 珂² 张永保² 魏 龙¹

¹ (中国科学院高能物理研究所 北京 100080)

² (中国原子能科学研究院 北京 102413)

摘要 研究了无机砷、甲基胂酸(MMA)和二甲基胂酸(DMA)分离富集的最佳条件。使用没有经过照射的砷化合物(单一的或混合的)配制的模拟水样,用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀和离子交换色层法与中子活化法相结合进行了分离和测定。由于无机砷能以盐基砷酸铁的形式被 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀,而有机胂不能,从而实现了两者的分离。用 Dowex 50w $\times$ 8 强酸型阳离子交换树脂分离 MMA 和 DMA,实际水样的加标回收率为 96.4% 及 103%。结果表明 本方法简单、快捷,适用于环境水中砷的化学形态分析。

关键词 砷的化学形态,共沉淀,离子交换色层,中子活化分析(NAA)

中图分类号 O655.5

由于无机砷和有机胂被广泛地应用于工业(如半导体的重要原料砷化镓)和农业(如杀虫剂和除草剂)而被引入到环境中。这些化合物大多是可溶性的,进入水中后将会经历生物的还原作用和生物甲基化过程。阿左旗地方性砷中毒(地砷病)属于饮水型。关于砷致病的原因有多种说法,有人认为^[1]进入人体的砷,尤其是无机三价砷 $\text{As}(\text{III})$ 能与带巯基(SH)的酶生成稳定的螯合物,使得很多的酶活性降低或消失,严重干扰细胞的生物功能、结构和正常代谢。还有人认为^[2],进入人体的 MMA、DMA 及无机砷(因生物甲基化转化为 MMA 和 DMA)在酶的作用下脱去甲基形成自由基,使抗体产生有害的 O 和 OH ,促使脂质氧化作用进行,损害了膜细胞。研究环境中砷化物对人体的影响,准确测定各种砷的形态和价态具有十分重要的意义。

由于样品在照射过程中砷的形态会发生变化,只能在照射前进行化学分离。本工作研究了用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀法分离无机砷和有机胂,用阳离子交换树脂为固定相,0.5mol/L 醋酸-醋酸胺和 3mol/L 氨水为淋洗剂分步淋洗,分离出 MMA 和 DMA。本流程具有操作简单、回收率高、去除样品中影响⁷⁶As 测定的干扰核素效果好等特点,可用于环境中 As 化学形态的分离测定。

1 材料和方法

1.1 实验材料

1.1.1 样品采集 样品采自内蒙古自治区阿左旗地砷病区的压把井水,采样方法见文献[3]。

1.1.2 试剂 所用试剂除盐酸和氨水为优级纯外,其余均为分析纯。配制试剂的水为超纯水。MMA 和 DMA 由郑星泉教授提供。强酸型阳离子交换树脂 Dowex 50W $\times$ 8 100-200 网目,

国家自然科学基金(39860070)资助

第一作者 杨瑞瑛,女,1939年1月出生,1959年毕业于四川大学,化学专业,研究员

收稿日期:1999-11-05,修回日期:2000-05-08

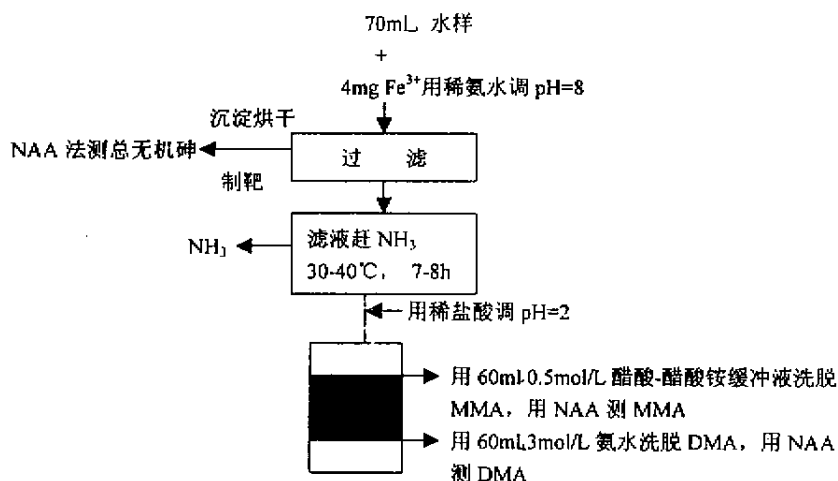
浆法装柱装入高度为 12cm。

1.1.3 模拟水样的配制 称取 3.31mg As_2O_3 溶解于 1mL 浓度为 1mol/L 的 NaOH, 用 5mL 6mol/L HCl 酸化, 稀释至 50mL, 此为浓溶液。称取 6.56mg DMA 用 2mL 超纯水溶解, 稀释至 50mL, 此为浓溶液。称取 3.11mg MMA 用 2mL 超纯水溶解, 稀释至 50mL, 此为浓度液, 浓溶液放置于冰箱中保存。移取一定量的浓溶液, 分别配制成含 As^{3+} 1.0mg/mL, DMA 0.131 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 及 0.06 $\mu\text{g}/\text{mL}$ MMA 的单一及混合模拟水样。

1.1.4 玻璃交换柱 柱高 16cm, 内径 1cm, 下有玻璃砂片, 上带一贮液槽。

1.2 实验方法

化学分离流程如下所示。



1.2.1 化学分离流程 移取样品 70mL 加入含 2mg Fe^{3+} 的硫酸铁铵溶液 2mL, 用稀氨水调 pH 值为 8, 搅拌 2min, 静置 5min 然后进行过滤, 沉淀收集在 $\phi 3\text{cm}$ 的滤纸上, 在红外灯下烘干, 用 2 层聚乙烯薄膜包好热封制靶, 用以测定总无机砷的含量。将滤液置于水浴中, 温度控制在 30—40℃ 赶 NH_3 , 将 NH_3 赶净后用稀盐酸调 $\text{pH} = 2$, 将溶液全部注入离子交换柱中, 用分步淋洗法洗脱 MMA 及 DMA^[5], 分别从 MMA 和 DMA 收集液中移取 1mL 滴于 10 层滤纸上 ($\phi 1\text{cm}$), 放置在红外灯下 30℃ 烘干制靶, 用于测定 MMA 和 DMA。

1.2.2 照射与测量 将上述包好的样品与自配的液体标准及我国水样标准物质 GBW(E) 080117 及 GBW(E) D51257 装入高压聚乙烯管中热封, 放入中国原子能研究院微型反应堆照射孔道中照射。中子注量率为 $1 \times 10^{12} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, 照射时间 4h。照射后样品冷却 3h, 用 HPGc 探测器、PCA-Ⅱ-8000 多道分析器及 IBM 计算机组成的微机多道分析系统进行测量。该谱仪对 ^{60}Co 1332keV 峰的分辨率为 1.96keV, 相对探测效率为 25%, 峰康比为 55/1。

1.2.3 无机砷与有机砷的分离 (1) 无机砷共沉淀实验 在文献[4]中已对各种影响无机砷与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀的因素进行了研究, 并给出了最适宜的操作条件。按照文中所述移取 5mL 单一无机砷模拟水样, 加入含 2mg Fe^{3+} 的硫酸铁铵溶液 1mL, 用稀氨水调 $\text{pH} = 8$, 收集沉淀制靶。(2) 有机砷共沉淀实验 移取 5mL 单一的 MMA 模拟水样、5mL 单一的 DMA 模拟水样及 5mL MMA + DMA 混合模拟水样, 按上述方法分别进行 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀实验, 并收集沉淀制靶。(3)

MMA、DMA 与无机砷共沉淀实验 移取 5mL 无机砷和 MMA 及 5mL 无机砷和 DMA 混合模拟水样,分别进行 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀,沉淀收集制靶。将滤液分别稀释至 15mL,移取 1mL 溶液滴于滤纸上制靶。

2 结果和讨论

2.1 砷的回收率

移取浓度为 $16.1\mu\text{g/mL}$ 无机砷溶液,加入浓度为 $4.5\mu\text{g/mL}$ DMA 和 $3.3\mu\text{g/mL}$ MMA 溶液,使 MMA + DMA 的含量分别为总砷的 2.4%、9.8% 和 15%,按上法进行 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀。为了检验滤液中是否有无机砷的渗漏,滤液进行第二次 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀,将第一、二次的沉淀及滤液分别制靶,用中子活化法测定,结果列于表 1、2、3 中。

从表 1—3 结果可见,无机砷能完全被 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀,而有机砷基本不被 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀,而保留在滤液中。因此可用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀将水样中无机砷与有机砷分离。

表 1 共沉淀对单一砷化合物模拟水样中不同化学形态砷的回收率

Table 1 Recovery of inorganic arsenic, MMA and DMA in simulated water samples of singly arsenic compounds by coprecipitation (%)

样号 Sample No.	As(Ⅲ) + As(V)	MMA	DMA	MMA + DMA
1	99.5	0	0	0
2	101	0	0	0
3	104	0	0	0
4	103	0	0	0
5	102	0	0	0

表 2 共沉淀对两种砷形态模拟水样中砷的回收率

Table 2 Recovery of inorganic arsenic, MMA and DMA from simulated water samples of combination arsenic compounds by coprecipitation (%)

样号 Sample No.	As(Ⅲ) + As(V)	MMA	As(Ⅲ) + As(V)	DMA
沉淀 Precipitate	1	104	100	
	2	100	102	
	3	99	103	
	4	100	101	
滤液 Filtrate	1	98		99
	2	102		98
	3	103		101
	4	98		103

表 3 模拟水样中沉淀和滤液中砷的回收率

Table 3 Recovery of inorganic arsenic, MMA and DMA of precipitate or filtrate in simulated water samples by coprecipitation (%)

有机砷所占的比例 MMA + DMA/total As	2.4	9.2	15
第一次共沉淀无机砷的回收率 Recovery of inorg As by the first coprecipitation	100	101	100
第二次共沉淀无机砷的回收率 Recovery of inorg As by the Second coprecipitation	0.52	0.27	0.15
滤液中 MMA + DMA 的回收率 Recovery of MMA + DMA in filtrate	100	93	96

2.2 MMA 与 DMA 的分离

文献[5]用 MMA 和 DMA 的模拟水样,研究了进样酸度对离子交换树脂吸附 MMA 和 DMA 以及洗脱的影响。结果表明 在 pH = 2 时树脂对 MMA、DMA 吸附完全,且洗脱容易,均能定量回收。对淋洗剂选择实验的结果是用 60mL 0.5mol/L 醋酸 – 醋酸铵缓冲液 (pH = 4.7) 淋洗 MMA, MMA 的洗脱位置在 5—50mL,继续用 60mL 3mol/L 氨水淋洗 DMA, DMA 的洗脱位置在 65—120mL,在 MMA 与 DMA 之间有 15mL 的间隔区,从而实现了 MMA 与 DMA 的分离。

2.3 样品除 NH₃ 过程中有机砷的稳定性

用 Fe(OH)₃ 共沉淀水样中无机砷后,将沉淀进行过滤,滤液上柱前必须把氨赶净。为了检验在水浴 30—40℃ 下赶氨过程中有机砷有无丢失。移取 70mL MMA + DMA 混合模拟水样 4 份,用 Fe(OH)₃ 共沉淀,过滤后的滤液放置在水浴中,温度控制在 30—40℃,赶氨 7—8h,测定 MMA + DMA 的回收率。结果表明 在此实验条件下 MMA + DMA 的回收率为 99.1%—103%,不会造成它们的丢失。

2.4 实际水样的测定

对实际水样的平行实验结果见表 4。由表 4 可见,用上述方法测定水样中总无机砷、MMA 和 DMA,其相对标准偏差小于 5%,表明本方法有较好的稳定性。

表 4 平行样品的分析结果

Table 4 Determination results of parallel water samples from Azuogi (μg·L⁻¹)

	测量值 Found value				平均值 Average	相对标准偏差 R、S、D/%
	1	2	3	4		
As(Ⅲ) + As(V)	1069	1078	1063	1085	1074 ± 9.71	0.9
MMA	7.11	6.82	7.46	6.75	7.04 ± 0.32	4.5
DMA	17.1	16.4	16.9	17.3	16.9 ± 0.39	2.3

对阿左旗第 3 号井水样进行加入回收实验的结果列于表 5,本法对 MMA 和 DMA 的回收率为 96.4%和 103%。

表 5 井水的加入回收实验结果

Table 5 Results of the standard addition experiments on well water samples

DMA 加入量	DMA 测量值	直线拟合分析	MMA 加入量	MMA 测量值	直线拟合分析
Added/μg	Found/μg	Linear regression analysis	Added/μg	Found/μg	Linear regression analysis
0	8.70		0	9.46	
9.40	19.0	y = 0.964x + 9.23	14.0	24.1	y = 1.03x + 9.72
14.1	23.5	a = 0.964	21.0	32.0	a = 1.03
17.4	25.2	b = 9.23	28.0	39.0	b = 9.72
20.7	29.5		35.0	44.0	
24.0	32.0		42.0	53.5	

以 70mL 超纯水进行空白实验,用本法进行砷化学形态的分离及测定,在共沉淀及洗脱液样品中均未检测出 A_{so}。

本化学分离流程对主要干扰元素 Na 和 Br 的去污系数分别为 220 和 30。由此看来,用离子交换与共沉淀相结合的化学分离,可以有效的除去干扰元素,使砷的测定基本不受干扰。

对阿左旗地方性砷中毒病区 11 口井水用上述方法进行分离及测定,结果列于表 6 中。结果表明 各病户饮用水中砷的浓度几乎都大大超过国家饮用水标准 (< 50μg/L),无机砷、MMA 及 DMA 之和分布在 205—1118μg/L,为饮用水标准的 4—22 倍。病区井水中砷的形态大部分

为无机砷,它们所占比例大于 94%,有机砷的含量较低,MMA 的浓度为 4.61—20.7 $\mu\text{g/L}$,DMA 为 5.69—18.2 $\mu\text{g/L}$ 。虽然有机砷的毒性小于无机砷,且浓度也低,但在致病中的作用也是不可忽略的。

表 6 阿左旗地方性砷中毒病区井水中砷形态的测定
Table 6 Determination results of As form in the well water samples for
endemic arsenism disease area of Azuogi ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

样号 Sample No.	As(Ⅲ) + As(V)	MMA	DMA
1	193 ± 8.3	5.43 ± 0.38	6.91 ± 0.84
2	743 ± 11	9.45 ± 0.52	13.0 ± 0.91
3	842 ± 5.8	9.46 ± 0.58	8.70 ± 0.85
4	914 ± 7.8	11.8 ± 0.96	13.5 ± 0.44
5	936 ± 10	10.1 ± 0.9	16.9 ± 1.1
6	988 ± 13	8.80 ± 0.61	6.40 ± 0.8
7	1000 ± 17	3.61 ± 0.42	11.0 ± 0.34
8	1018 ± 18	4.61 ± 0.41	5.69 ± 0.35
9	1074 ± 9.7	7.04 ± 0.32	16.9 ± 0.39
10	1084 ± 9.9	20.7 ± 0.64	13.5 ± 0.59
11	1085 ± 12	7.49 ± 0.36	18.2 ± 0.5

参 考 文 献

1 黄赫. 微量元素与健康,1994, 11(3) 64
HUANG He. Trace Element and health, 1994,11(3) 64

2 Athar M, 等. 微量元素与健康,1994, 11(3) 85
Athar M, *et al.* Trace Element and health, 1994,11(3) 85

3 杨瑞英,朱旭萍. 核化学与放射化学,1998, 20(4) 234—241
YANG Ruiying, ZHU Xuping. J Nucl Radiochem,1998, 20(4) 234—241

4 朱旭萍,杨瑞英. 核技术,1997, 20(3) 184—188
ZHU Xuping,YANG Ruiying. Nucl Tech, 1997, 20(3) 184—188

5 杨瑞英,叶军,王珂,等. 核化学与放射化学,1999, 21(3) 184—188
YANG Ruiying, YE Jun, WANG Ke, *et al.* J Nucl Radiochm,1999, 21(3) 184—188

Determination of chemical forms of arsenic in environmental water for endemic arsenism disease area of Azuoqi by NAA

YANG Ruiying¹ YE Jun¹ WANG Ke² ZHANG Yongbao² WEI Long¹

1 (Institute of High Energy Physics, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

2 (China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413)

Abstract

The areas of endemic arsenic disease in the Azuoqi belong to the drinking water type arsenism disease area. A simple and sensitive method to identify the chemical forms of As was presented. Inorganic arsenic, monomethylarsonic acid (MMA) and dimethylarsinic acid (DMA) were separated by the use of coprecipitation and cation exchange chromatography combined with neutron activation analysis. Separation of inorganic and organic arsenic (MMA and DMA) was based on coprecipitation with $\text{Fe}(\text{OH})_3$, inorganic arsenic was coprecipitated quantitatively, but MMA and DMA was not coprecipitated at all. Experiments showed that MMA and DMA in solution were adsorbed on cation exchange resin in pH2. MMA was eluted by 60mL of 0.5mol/L acetic acid – ammonium acetate buffer (pH4.7) and then 60mL of 3mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was used to strip the DMA. The recovery of MMA and DMA was 96% and 103%, respectively.

Key words Chemical forms of As, Coprecipitation, Cation exchange chromatography, Neutron activation analysis

CLC O655.5