生态方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

肆秩芳华担使命 踔厉扬帆向未来

——庆祝厦门大学环境学科创立40周年

极端天气
海岸带污染
生态退化
流域污染
饮用水源安全
城市化
赤潮
pH 酸化
O_2 缺氧
OM
Si
N
P

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2022年11月
第43卷 第 11 期
Vol.43 No.11

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第43卷　第11期
2022年11月15日

目　次

厦门大学环境学科创立40周年专栏

新污染物共排放对生态环境监测和管理的挑战 …… 王佩, 黄欣怡, 曹致纬, 吴朝阳, 吕永龙(4801)
河口-近海环境新污染物的环境过程、效应与风险 …… 王新红, 于晓璇, 王思权, 殷笑晗, 钱韦旭, 林晓萍, 吴越, 刘畅(4810)
海水痕量营养盐和金属的分子光谱分析方法研究进展 …… 袁东星, 黄勇明, 王婷(4822)
环境水体中硫化物的分析方法:从实验室分析到原位监测 …… 李鹏, 林坤德, 袁东星(4835)
环境水体中无机砷现场分析方法研究进展 …… 薄光永, 陈钊英, 弓振斌, 马剑(4845)
海洋痕量元素采样技术和分析方法的发展及展望:厦门大学痕量元素平台建设进展 …… 黄勇明, 周宽波, 陈耀瑾, 张楠, 杨俊波, 戴民汉, 曹知勉, 蔡毅华(4858)
聚乙烯微塑料的微生物降解研究进展 …… 骆苑蓉, 钱义谦, 齐雅楠(4869)
水稻土中氮素对微生物固砷的扰动及效应机制 …… 王锋, 张静, 周少余, 王鸿辉, 李建, 赵聪媛, 黄鹏, 陈铮(4876)
中国海洋生态毒理学研究中的毒性测试生物 …… 史天一, 洪海征, 王明华, 谭巧国, 史大林(4888)
中国油气系统甲烷逸散排放估算 …… 陈春赐, 吕永龙, 贺桂珍(4905)
2015~2020年厦漳泉地区大气氨排放清单及分布特征 …… 李香, 吴水平, 姜炳棋, 刘怡靖(4914)
九龙江口微塑料与抗生素抗性基因污染的分布特征 …… 程宏, 陈荣(4924)
厦门湾沙滩沉积物微塑料污染特征 …… 姚蕊, 刘花台, 李永玉, 刘潇雅, 吴李波, 王新红(4931)
九龙江口-厦门湾海域中溶解态痕量金属的时空分布特征与影响机制 …… 戚柳倩, 岳新利, 钟灏文, 王棋, 王德利, 陈能汪(4939)
福建省流域-近海溶解氧时空格局与低氧调控机制 …… 杨艾琳, 杨芳, 李少斌, 余其彪, 陈能汪(4950)
厦门西溪河口沉积物活性磷的分布特征及迁移转化机制 …… 潘峰, 蔡宇, 郭占荣, 王新红(4961)
改性生物炭固定床对模拟湖库水体中Mn^{2+}的吸附 …… 赵洁, 叶志隆, 王佳妮, 蔡冠竟(4971)
基于表面增强拉曼光谱技术的饮用水中痕量恩诺沙星和环丙沙星快速检测 …… 徐婧, 郑红, 卢江龙, 刘国坤(4982)
紫外驱动高级氧化法降解水体中的磷酸三苯酯 …… 徐子文, 印红玲, 熊远明, 宋娇娇, 谯炀(4992)

研究报告

2019年秋季海南省4次臭氧污染过程特征及潜在源区分析 …… 符传博, 陈红, 丹利, 徐文帅(5000)
伊犁河谷夏季$PM_{2.5}$和PM_{10}中水溶性无机离子浓度特征和形成机制 …… 陈巧, 谷超, 徐涛, 周春华, 张国涛, 赵雪艳, 吴丽萍, 李新琪, 杨文(5009)
城区与郊区$PM_{2.5}$污染及传输特征差异性 …… 齐鹏, 周颖, 程水源, 白伟超(5018)
南京北郊BTESX特征及健康风险评估 …… 冯悦政, 安俊琳, 张玉欣, 王俊秀(5030)
我国陆域水体系统表层水中微塑料生态风险评估 …… 孙晓楠, 陈浩, 贾其隆, 朱弈, 马长文, 叶建锋(5040)
东江源流域不同空间尺度景观格局对水质影响分析 …… 陈优良, 邹文敏, 刘星根, 曾金凤, 李丹, 郑汉奕(5053)
长江与黄河源丰水期地表水中汞的分布特征、赋存形态及来源解析 …… 刘楠涛, 吴飞, 袁巍, 王训, 王定勇(5064)
青藏高原湖泊水环境特征及水质评价 …… 刘智琦, 潘保柱, 韩谞, 李刚, 王韬轶(5073)
基于水化学与硫同位素的卡林型金矿区岩溶水文地球化学特征及控制因素 …… 查学芳, 吴攀, 李学先, 陈世万, 黄家琰, 李清光, 陈思睿(5084)
丹江口水库真核浮游植物群落分布特征及其与环境因子的关系 …… 贺玉晓, 买思婕, 任玉芬, 李卫国, 赵同谦, 马寅男(5096)
镧沸石对磷和重金属的吸附与底泥钝化性能 …… 王哲, 朱俊, 李雯, 闫德馨, 董雯, 刘玉玲, 李家科(5106)
基于宏基因组与宏转录组分析石化废水生物处理系统脱氮功能菌群 …… 章旭, 周佳佳, 周珉, 罗西子, 严新杰, 刘勇弟, 厉巍(5115)
寒冷地区IFAS+磁混凝污水厂菌群结构和抗生素抗性基因分析 …… 杜文琰, 姚俊芹, 马辉英, 胡渊鑫, 张春雷, 陈银广(5123)
中国旱作农田一氧化氮排放及减排:Meta分析 …… 田政云, 吴雄伟, 吴媛媛, 魏佳楠, 白鹤, 顾江新(5131)
硝化抑制剂对我国蔬菜生产产量、氮肥利用率和氧化亚氮减排效应的影响:Meta分析 …… 刘发波, 马笑, 张芬, 梁涛, 黎亮武, 王军杰, 陈新平, 王孝忠(5140)
不同施肥措施对热带地区稻菜轮作体系土壤CH_4和N_2O排放的影响 …… 邵晓辉, 汤水荣, 孟磊, 伍延正, 李金秋, 缑广林(5149)
不同水分条件下土地利用方式对我国热带地区土壤硝化过程及NO和N_2O排放的影响 …… 唐瑞杰, 胡煜杰, 赵彩悦, 赵炎, 袁新生, 汤水荣, 伍延正, 孟磊(5159)
基于文献计量分析的长江经济带农田土壤重金属污染特征 …… 刘孝严, 樊亚男, 刘鹏, 吴秋梅, 胡文友, 田康, 黄标(5169)
基于EBK插值预测和GDM模型的襄州区耕地土壤重金属时空分布及来源变化分析 …… 高浩然, 周勇, 刘甲康, 程晓明, 郭嵩, 江衍, 谭恒鑫(5180)
基于GIS对宁夏某铜银矿区周边土壤重金属来源解析 …… 张扣扣, 贺婧, 钟艳霞, 魏琪琪, 陈锋(5192)
老化作用对生物炭钝化白云鄂博矿区碱性土壤中Cd^{2+}的影响 …… 王哲, 程俊丽, 卞园, 郑春丽, 王维大, 姜庆宏(5205)
磁性氧化铁/桑树杆生物炭的制备及其对砷污染土壤溶解性有机碳和砷形态的影响 …… 芦琳, 颜利玲, 梁美娜, 成官文, 朱宗强, 朱义年, 王敦球(5214)
牡蛎壳粉和石灰改良酸性水稻土对磷有效性、形态和酶活性的影响 …… 赵丽芳, 黄鹏武, 杨彩迪, 卢升高(5224)
磷、锌和镉交互作用对小白菜生长和锌镉累积的影响 …… 帅祖苹, 刘汉燚, 崔浩, 魏世强(5234)
重庆开州区菜地土壤抗生素污染特征及潜在生态环境风险评估 …… 方林发, 叶苹苹, 方标, 范晓霞, 高坤鹏, 李士洋, 陈新平, 肖然(5244)
基于InVEST和GeoSoS-FLUS模型的黄河源区碳储量时空变化特征及其对未来不同情景模式的响应 …… 侯建坤, 陈建军, 张凯琪, 周国清, 尤号田, 韩小文(5253)
黄土丘陵区不同恢复植被类型的固碳特征 …… 许小明, 张晓萍, 何亮, 郭晋伟, 薛帆, 邹亚东, 易海杰, 贺洁, 王浩嘉(5263)
土壤多功能性对微生物多样性降低的响应 …… 陈桂鲜, 吴传发, 葛体达, 陈剑平, 邓扬悟(5274)
氮添加对不同坡度退化高寒草甸土壤真菌多样性的影响 …… 苏晓雪, 李希来, 李成一, 孙华方(5286)
碳减排背景下我国与世界主要能源消费国能源消费结构与模式对比 …… 李辉, 庞博, 朱法华, 孙雪丽, 徐静馨, 王圣(5294)
中国能源消费碳排放的空间化与时空动态 …… 郝瑞军, 魏伟, 刘春芳, 颉斌斌, 杜海波(5305)
京津冀及周边地区“2+26”城市结构性调整政策的CO_2协同减排效益评估 …… 杨添棋, 王洪昌, 张辰, 朱金伟, 崔宇韬, 谭玉玲, 束韫(5315)
我国塑料污染防治政策分析与建议 …… 李欢, 朱龙, 沈茜, 贺亚楠, 邓义祥, 安立会(5326)
《环境科学》征订启事(4821)　《环境科学》征稿简则(5213)　信息(5052, 5191, 5273)

Eco-Environmental
Knowledge Web

环 境 科 学
Environmental Science

第43卷第11期 2022年11月
Vol.43,No.11 Nov.,2022

环境水体中无机砷现场分析方法研究进展

薄光永[1,2], 陈钊英[1,2], 弓振斌[1,2], 马剑[1,2]*
(1.厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361102; 2.厦门大学环境与生态学院, 厦门 361102)

摘要:砷是一种环境中普遍存在的类金属元素,并与人类健康息息相关.砷被列为一类致癌物,地下水中砷导致的慢性中毒是全球性健康问题.环境水体中砷的形态多样和毒性不尽相同,且在采样和运输过程中易于转化,而使实验室分析结果出现误差.因此开发砷的现场分析方法和获得准确的数据是研究砷的形态转化和生物吸收过程和准确判断其毒性的基础.在过去的几十年中,砷的实验室内分析方法迅速发展并逐渐成熟,但砷的现场分析仍然存在着巨大的困难和挑战.总结归纳了近10年来(2011~2022年)环境水体中砷分析方法相关的综述,讨论了砷的比色法、发光法和电化学法等现场分析方法的研究进展,并展望未来环境水体中砷现场分析方法的发展方向,为新方法的建立与应用提供参考.

关键词:砷(As); 现场; 比色分析; 电化学; 纳米材料

中图分类号:X832 **文献标识码**:A **文章编号**:0250-3301(2022)11-4845-13 **DOI**:10.13227/j.hjkx.202206023

Advances in On-site Analytical Methods for Inorganic Arsenic in Environmental Water

BO Guang-yong[1,2], CHEN Zhao-ying[1,2], GONG Zhen-bin[1,2], MA Jian[1,2]*
(1. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2. College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: Arsenic is a ubiquitous metalloid element in the environment. Arsenic is classified as a group A carcinogen and has caused serious impacts on human health. For example, chronic poisoning caused by arsenic in groundwater is a global health problem. The forms of arsenic in environmental water are diverse, which can easily be transformed into each other during the sampling process and transportation, resulting in errors in laboratory analysis results. Therefore, developing on-site analytical methods for arsenic and acquiring accurate data are the basis for the study of the morphological transformation and bio-absorption process of arsenic and accurately evaluating its toxicity. In the past few decades, laboratory-based analytical methods for arsenic have developed rapidly, but there are still huge challenges in the on-site analysis of arsenic. This review summarized the relevant reviews on analytical methods of arsenic in environmental water in the past decade (2011-2022); discussed the advances in on-site analytical methods such as colorimetric methods, luminescence-based methods, and electrochemical methods of arsenic; anticipated the future development of on-site analytical methods for arsenic in environmental waters; and provided references for the development and applications of new methods.

Key words: arsenic(As); on-site; colorimetric analysis; electrochemistry; nanomaterials

砷(As)是一种自然环境中普遍存在的有毒类金属元素,其主要存在于地壳,可通过矿物风化和溶解等自然过程进入到水环境中.同时,As被广泛应用于农药、除草剂及杀虫剂和冶金及半导体工业等领域,所以含As废水和废渣的排放等人类活动也是水环境中As污染的主要来源[1].

As在环境水体中主要以无机形式存在,如含氧地表水中的As主要是五价砷[As(Ⅴ)],而厌氧环境地下水中的As以三价砷[As(Ⅲ)]为主.有机As化合物如一甲基胂酸和二甲基胂酸等主要与生物活动有关,其含量相对较少[2].不同形态As的毒性不同,无机As的毒性远大于有机As, As(Ⅲ)的毒性远大于As(Ⅴ).不同形态的As可以相互转化[如As(Ⅲ)易被氧化成As(Ⅴ)],该反应极易发生在样品采集,储存和运输的过程中.因此,As的现场分析具有极其重要的意义,As浓度的准确测定是研究砷的生物地球化学过程和准确判断其毒性的重要基础[3].

地下水中As的污染是全球性的健康问题.As被列为一类致癌物,长期饮用As污染的水会导致慢性As中毒,从而引发皮肤癌、膀胱癌、肝癌、肾癌、糖尿病和心血管疾病等健康问题[4].最近的研究量化出全球高As暴露人口约为9400万至2.2亿,其中94%在亚洲[5].许多发展中国家由于经济原因无法进行全国性的As筛查和购买除砷设备,靠民用井供水的人们只能饮用未经处理的As超标地下水,存在严重的健康风险.例如在孟加拉国,饮用水As暴露人口高达4500万,每18个死亡的成人中有1个是因砷暴露而死[6].我国中西部如甘肃、内蒙古、陕西和山西等地也面临着严重的地下水As污染问题,影响着近2000万人的生命健康[7~9].地下水中As污染的毒害作用大且分布范围广,但目前全球仍存在着巨大的水砷筛查缺口,因此急需建立灵敏、可靠和经济的无机As现场测定方法,并研制相应的便携式仪器[10].

收稿日期:2022-06-02; **修订日期**:2022-07-07
基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFD091103); 近海海洋环境科学国家重点实验室自主研究课题项目(MELRI2101)

作者简介:薄光永(1998~),男,硕士研究生,主要研究方向为砷的现场分析方法与仪器, E-mail:33120201152058@stu.xmu.edu.cn
* 通信作者,E-mail:jma@xmu.edu.cn

As 一直是各个领域研究的热点主题[11]. 在中国知网和 Web of Science 上以“砷”或“Arsenic”为主题进行检索(截止至 2022 年 4 月 27 日),得到 2001 ~2020 年国内外发表的论文数量趋势如图 1 所示,其中国内平均每年发表论文1 026篇,国外则以每年约 225 篇的增长率增加. 本文总结归纳了近 10 年(2011 ~2022 年)环境水体中与 As 分析方法相关的综述; 讨论了近 10 年来环境水体中无机 As 现场分析方法的研究进展,主要包括比色法(试剂盒、钼蓝法)、发光法(荧光法、气相化学发光法)和电化学法等; 总结上述分析方法的优缺点,并展望未来环境水体中 As 现场分析方法的发展方向,以期为新方法的开发提供参考.

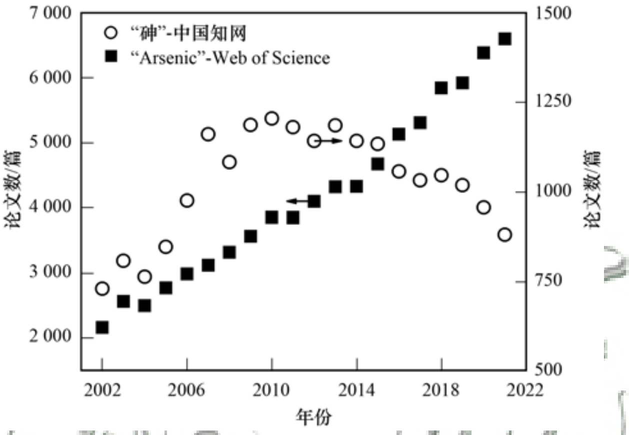


图 1 2002 ~2021 年以“砷”为主题发表的论文数量趋势

Fig. 1 Trends in the publications of arsenic as the topic from 2002 to 2021

1 环境水体中砷分析方法相关综述

As 的准确测定是探究其生物地球化学过程和分析其对环境生态影响的基础,因此 As 的分析方法研究也一直是环境科学家们关心的重点. 经过几十年的发展,As 的分析方法日趋成熟. 表 1 总结了 2011 ~2021 年国内外发表的环境水体中与 As 分析相关的综述[12~50],并根据研究内容进行划分. 从中可知,As 形态分析的相关综述主要包括样品前处理技术(固相萃取、液-液萃取)、As 的分离方法(氢化物发生、液相色谱、毛细管电泳、微波辅助提取法)和检测方法等内容[14~23],高效液相色谱法与电感耦合等离子体质谱法、氢化物发生原子光谱法等的联用技术被认为是最常用的 As 形态分析方法[14~17]. 已有研究主要综述了 As 的分析方法,包括高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法[22,23]、原子光谱法[23~27]、光谱和光学[28~31]、电化学[32~36]、基于纳米材料[37~41]和生物技术[42~44]的传感器,其中最常用的分析方法包括电感耦合等离子体质谱法、氢化物发生原子荧光光谱法、氢化物发生原子吸收光谱法和石墨炉原子吸收光谱法等[12,13]. 以上方法检出限低、灵敏度高且自动化程度高,但是所使用的仪器大都体积庞大、价格昂贵且运行成本高,一般只适用于实验室分析. As 的现场分析方法需要满足操作简便、成本低、使用便携、自动和低功耗的仪器等要求,常用的 As 现场分析方法包括比色法、发光法和电化学法等. 目前已有的综述主要集中在某个具体的方法或领域,综合性不够; 部分综述虽然涵盖了多种 As 分析方法的研究进展[44~50],相对综合地讨论了各种方法的优点和局限性,但缺乏关于 As 现场分析方法的探讨[51].

2 环境水体中无机砷现场分析方法的研究进展

2.1 比色法

比色法是目前实际应用中最常用的砷现场测定方法,具有便携、低成本、操作简单等优点,常用的砷比色法包括基于古蔡氏法的试剂盒、钼蓝法、基于比色染料和纳米材料的比色法等.

2.1.1 试剂盒

As 的现场检测试剂盒是目前比色法中最常用的现场分析方法. 试剂盒大多是基于古蔡氏法[52],即水样经强酸酸化后加入还原剂(如锌粉和硼氢化钠等),生成的砷化氢气体先通过浸有醋酸铅的过滤器去除硫化氢,再通过浸有溴化汞的过滤器,形成砷斑的颜色根据 As 浓度的不同从黄色变到棕色(浓度由低到高),通过与标准色卡目视比对实现水中 As 的半定量测定. 虽然该方法成本低、操作方便,但是目视比色法容易受日光强度的影响,且不同的操作人员对颜色的敏感程度不同,所以方法的灵敏度和准确度较低; 此外,剧毒的砷化氢容易从试剂盒中逸出而危害操作人员的健康,同时还产生了有毒的含铅、汞废物.

目前已有许多商用的试剂盒,如 Hach EZ、Econo-Quick 和 Wagtech Digital Arsenator 等,它们主要是基于与标准色卡目测比对或用基于发光二极管的光度计读取色卡提供数字读数来确定 As 浓度. Hach EZ 试剂盒是市场上在孟加拉国使用最广泛的 As 检测试剂盒,不同研究评估其性能但结论不一[53,54],通过增加反应时间或温度可以提高其准确性[55,56]; Econo-Quick 试剂盒的价格较低、使用广泛,被用于检测孟加拉国、巴基斯坦等地村庄水井 As 浓度[55,57,58]; Wagtech Digital Arsenator 试剂盒能显示数字读数以得到更为准确的定量结果,其性能也受到评估,结果表明其准确性较好[55,59]; Reddy 等[60]通过与氢化物发生原子吸收光谱法比对,综合

表 1　2011～2021 年环境水体中砷的分析方法相关综述

Table 1　Summary of the published reviews about analytical methods of arsenic in environmental water from 2011 to 2021

主题	年份	标题	主要内容	文献
砷形态分析	2011	砷形态分析技术研究进展	① 综述近年来砷的分离、检测以及联用技术的研究进展 ② 强调砷形态分析时应注意的主要问题	［14］
	2014	New procedures for arsenic speciation：A review	① 综述 2009～2014 年砷形态分析的研究进展 ② 讨论样品预处理(固相萃取、液-液萃取、氢化物发生、液相色谱和毛细管电泳)，与合适的检测方法结合的灵敏度和选择性 ③ 提出高效液相色谱法与电感耦合等离子体质谱法和氢化物发生原子光谱法的耦合是砷形态测定最常用的联用方法	［15］
	2015	砷形态分析的研究进展	① 综述砷的提取、分离和检测方法的研究进展 ② 主要包括超声提取法、微波辅助提取法和固相萃取法；共沉淀法和毛细管电泳法；高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法、高效液相色谱-氢化物发生原子吸收光谱法和氢化物发生-电感耦合等离子体原子发射光谱法等	［16］
	2016	环境水中砷的形态分析方法研究进展	① 综述 2006～2016 年环境水体砷形态分析方法的研究进展 ② 主要包括砷的预浓缩处理、分离技术和检测技术，并评述其优点和不足，选择性、灵敏度和检测限等	［17］
	2016	砷形态分析的样品前处理技术研究进展	综述砷形态分析中样品前处理技术进展，着重介绍了保存条件以及不同形态砷的提取方法.	［18］
	2018	Recent trends in microextraction techniques used in determination of arsenic species	① 综述微萃取技术在砷测定中的研究进展 ② 主要包括固相萃取(新吸附剂的合成和在线样品制备)、液相萃取(新溶剂如离子液体等)	［19］
	2019	水中砷形态分析研究进展	① 综述砷形态分析的研究进展 ② 总结水中不同形态砷的分离方法，光谱分析法、液相色谱-光谱在线联用等测定方法以及不同形态痕量砷的样品预处理技术	［20］
离子色谱	2011	Arsenic speciation analysis by ion chromatography-A critical review of principles and applications	① 综述近年来离子色谱法在砷形态分析中的研究进展 ② 讨论离子色谱方法的局限性，并为开发稳健可靠的方法提出建议	［21］
质谱	2011	Arsenic and its speciation in water samples by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry-Last decade review	① 综述 2000～2011 年高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法在砷形态分析中的研究进展 ② 讨论砷化学、不同水样的 As 浓度、总砷测定的干扰消除和分析性能验证等	［22］
	2015	Measurement of arsenic species in environmental，biological fluids and food samples by HPLC-ICPMS and HPLC-HG-AFS	综述砷的样品采集、储存和制备过程，高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法和氢化物发生原子光谱法测定砷的研究进展	［23］
原子光谱	2011	Multicommutation flow techniques in the hydride generation-atomic fluorescence determination of arsenic	① 综述多整流流动分析技术与氢化物发生原子荧光光谱法结合在砷测定中的研究进展 ② 讨论在线预浓缩程序及开发全自动方法的可能	［24］
	2012	Arsenic speciation in environmental samples by hydride generation and electrothermal atomic absorption spectrometry	① 综述氢化物发生、电热原子吸收光谱法等环境样品中砷形态分析方法，预浓缩和分离技术的研究进展 ② 重点介绍不同分析和分离技术的优缺点、分析性能和最近的改进	［25］
	2015	Measurement of arsenic species in environmental，biological fluids and food samples by HPLC-ICPMS and HPLC-HG-AFS	综述砷的样品采集、储存和制备过程，高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法和氢化物发生原子光谱法测定砷的研究进展	［23］
	2020	On-line sample treatment coupled with atomic spectrometric detection for the determination of trace elements in natural waters	综述 2008～2020 年基于流动注射或相关的在线样品处理技术在原子光谱法检测金属元素中应用进展，主要包括固相萃取、冷蒸汽和氢化物发生及液相萃取等	［26］
	2020	Recent developments in determination and speciation of arsenic in environmental and biological samples by atomic spectrometry	① 综述样品制备、分离/预浓缩过程在原子光谱法测定砷形态中的应用进展 ② 讨论近年来样品引入技术、光谱仪器设备的小型化和分析自动化的发展和应用前景	［27］
光谱和光学	2015	SERS detection of arsenic in water：A review	① 综述表面增强拉曼光谱在砷形态测定中的应用进展 ② 讨论该方法存在的问题，并对其未来的应用进行了展望	［28］

续表 1

主题	年份	标题	主要内容	文献
光谱和光学	2019	Optical sensors for inorganic arsenic detection	① 综述基于光学的无机砷检测方法的研究进展,包括有机、生物分子和无机纳米材料耦合的比色法、散射法和荧光法 ② 总结无机砷检测机制,强调方法的优点和局限性,展望光学传感器在砷分析中的发展前景	[29]
	2019	Progress in the materials for optical detection of arsenic in water	① 综述 2013 ~ 2018 年砷光学传感器材料的研究进展 ② 传感材料包括比色染料、有机荧光团、纳米结构和生物受体等	[30]
	2020	Strategies for inorganic speciation analysis employing spectrometric techniques – Review	① 综述光谱法在无机砷形态分析中的研究进展,讨论方法的优点、局限性和应用以及与色谱法分析的比较 ② 讨论利用化学蒸气发生、离子印迹聚合物、微生物、选择性化学反应和分离技术等进行砷形态分析的优缺点以及 X 射线吸收近边结构光谱在形态分析中的优势和应用	[31]
电化学法	2014	Recent advances in electrochemical detection of arsenic in drinking and ground waters	① 综述砷的电催化和电化学传感器的新型电极材料的研究进展 ② 详细讨论应用纳米材料提高电化学传感器的灵敏度、选择性、多路检测能力和便携性等	[32]
	2014	Voltammetric determination of inorganic arsenic	① 综述近年来伏安法测定无机砷的研究进展 ② 讨论伏安法的局限性、检测性能的提高和未来砷的电化学检测趋势	[33]
	2015	Electrochemical determination of inorganic mercury and arsenic—A review	① 综述电化学方法(溶出伏安法)测定无机汞、砷的研究进展,评估电化学方法的优势 ② 总结可用于汞、砷分析的各种电极材料,提出改性碳糊电极和生物材料的应用优势和前景	[34]
	2015	水中无机砷的电分析化学研究进展	综述水中无机砷的电化学法的研究进展,主要包括阳极溶出伏安法、阴极溶出伏安法、电化学石英晶体微天平以及电化学生物传感等	[35]
	2016	Inorganic arsenic speciation by electroanalysis. From laboratory to field conditions: A mini-review	综述电化学方法在无机砷现场分析测定中的研究进展,重点介绍溶出伏安法	[36]
纳米材料	2017	Nanomaterial-based electrochemical sensors for arsenic-A review	① 综述基于纳米颗粒修饰电极的砷电化学传感方法的研究进展 ② 介绍各种修饰电极的纳米材料	[37]
	2020	Nanomaterial-based sensors and biosensors for enhanced inorganic arsenic detection: A functional perspective	① 综述基于纳米材料的无机砷传感器和生物传感器的研究进展 ② 主要包括基于砷的氧化还原特性、天然酶的抑制作用、阳极溶出伏安法、适配体识别以及砷和纳米材料间特定的相互作用等原理的 5 种方法 ③ 重点展示纳米材料在传感器中的多功能作用和如何克服传统限制,总结纳米材料测定无机砷的挑战和未来发展趋势	[38]
	2020	Role of nanocomposite materials in the development of electrochemical sensors for arsenic: Past, present and future	综述基于纳米复合材料、生物复合材料和金属离子的新型电极材料在砷电化学传感器研发中的应用进展,重点关注其机制和现场应用能力	[39]
	2021	Nano-Enabled sensors for detection of arsenic in water	① 综述基于纳米材料的砷检测传感器的研究进展 ② 将这些材料的形态-性能关系和分析性能相关联,从方法的效率和可靠性方面与商用现场试剂盒和主要的实验室分析技术进行比较,突出基于纳米材料传感器设计的前景和发展方向	[40]
	2021	Recent advances in colorimetric detection of arsenic using metal-based nanoparticles	① 综述金属基纳米颗粒在砷的比色检测中的应用进展 ② 总结可持续、低成本和高效的砷传感策略	[41]
生物传感器	2013	Bioreporters and biosensors for arsenic detection: biotechnological solutions for a world-wide pollution problem	综述近年来基于生物技术的砷生物传感器的研究进展	[42]
	2015	Advances in arsenic biosensor development-A comprehensive review	① 综述基于重组全细胞或与砷结合的寡核苷酸或蛋白质的砷生物传感器的研究进展 ② 介绍生物传感器的砷传感机制,讨论其性能和局限性	[43]
	2015	Arsenic biosensors: challenges and opportunities for highthroughput detection	综述砷生物传感器的详细进展,重点讨论基于重组全细胞的砷生物传感器	[44]

续表 1

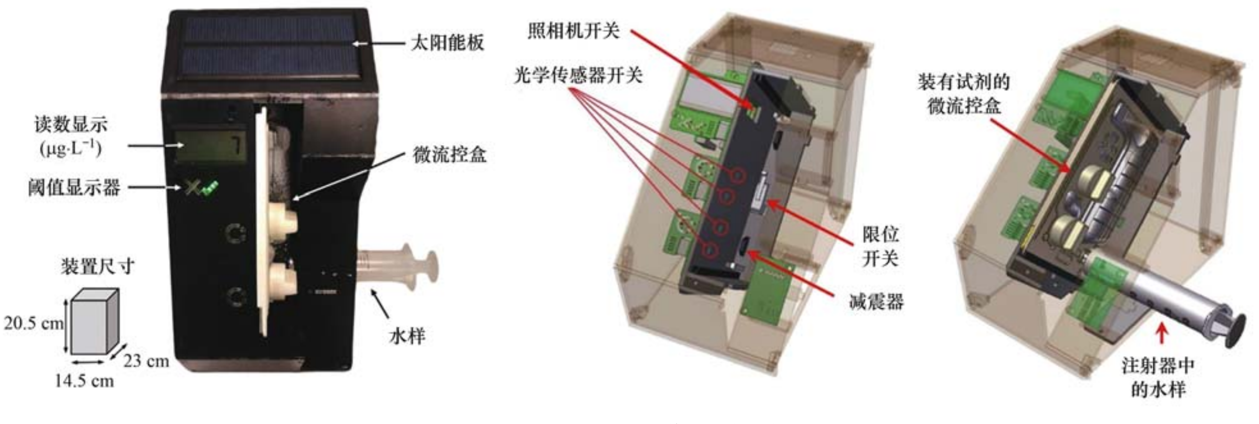
主题	年份	标题	主要内容	文献
综合	2011	中国关于砷的研究进展	综述近年来中国的砷污染状况、相关的分析监测技术及砷化合物毒性	[45]
	2012	Analysis of arsenic species in environmental samples	① 综述近年来氢化物发生原子光谱法、伏安法和色谱法测定砷的研究进展 ② 讨论方法的优缺点,并推荐高效液相色谱法作为砷形态分析优选的方法	[46]
	2012	水中砷及其化学形态分析方法的研究进展	① 综述近年来光度法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、电化学法、电感耦合等离子体质谱法以及联用技术在水砷测定中的应用现状 ② 提出高效液相色谱法-电感耦合等离子体质谱法联用技术作为砷形态分析优选的方法	[47]
	2014	Speciation and detection of arsenic in aqueous samples：A review of recent progress in non-atomic spectrometric methods	① 综述 2005 ~ 2013 年砷形态分析的非原子光谱技术的研究进展 ② 讨论光谱法、电化学法、电感耦合等离子体质谱法、中子活化分析法和生物传感器等技术	[12]
	2015	Detection of trace arsenic in drinking water：challenges and opportunities for microfluidics	① 综述用于砷检测的比色法、电化学法、生物法、电泳法、表面传感法和光谱法研究进展 ② 重点讨论上述方法在便携式微流体检测应用方面的潜力 ③ 描述微全分析系统的现有进展	[48]
	2017	环境中砷的测定方法研究进展	① 综述环境中砷的测定方法,包括光度分析法、原子光谱法、生物学方法、电化学方法及砷形态分析的联用技术 ② 结合砷环境监测分析方法标准的现状,展望测定方法的发展方向	[49]
	2019	环境和食品中砷检测方法研究进展	综述比色法、荧光法、电化学法等方法在环境和食品砷检测中的应用进展	[50]

评估了 8 种商用的 As 现场检测试剂盒的性能,并建议制造商在试剂盒中提供适合的内部标准.

由于许多国家和地区对含汞产品的管制和禁运,硝酸银作为溴化汞的替代品被广泛用于 As 的检测之中[61,62]. 为了解决目视比色的灵敏度低、准确度差等问题,研究人员用扫描仪[63,64]和手机[65]等获取试纸图像,再结合定量图像分析法[66]提取图像信息进行定量分析. 试剂盒的自动化和更简便的操作也是研究人员研究的热点,如 Bonyár 等[67]开发了一种基于微流控系统的半自动便携式 As 传感器(如图 2),其内置自动读数、数据记录和评估等功能,操作员只需进行非常简单的操作.

2.1.2　钼蓝法

钼蓝法也是目前常用的测 As 的比色法,其原理是在酸性条件下, As(Ⅴ)与钼酸盐反应生成黄色的杂多酸,而后被还原剂还原为蓝色的砷钼杂多酸,测定其吸光值得到 As(Ⅴ)浓度[68]. 钼蓝法具有简单、快速、成本低和对环境友好等优点,但是该方法也适用于磷酸盐的测定,因此容易受到磷酸盐的干扰. 最常用的消除磷酸盐干扰的方法是差值法,即先直接测定样品得到磷酸盐和As(Ⅴ)的浓度之和,再将样品中的 As(Ⅴ)全部还原为不与钼酸盐



(a)实物图,(b)3D CAD 图像; 改自文献[67]

图 2　基于微流控的砷检测比色装置

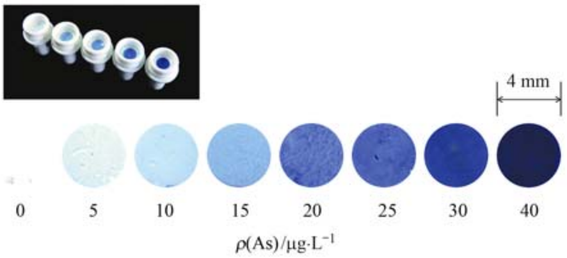
Fig. 2　Colorimetric device for As detection based on microfluidic system

反应的 As(Ⅲ),测定得到磷酸盐的浓度,前者与后者的差值即为 As(Ⅴ)的浓度[69]. 如果将样品中的 As(Ⅲ)全部氧化为 As(Ⅴ),再测定得到磷酸盐和总无机 As 的浓度之和,即可实现无机 As 的形态分析.

有研究基于差值法,使用不同的氧化 和还原剂对钼蓝法进行改进[70]. Hu 等[71]用高锰酸钾作为氧化剂,硫脲作为还原剂,建立了一种适用于现场测定的新型比色法,其测定 As 的线性范围宽(0.01 ~ 10 mg·L^{-1})、检出限较低(8 μg·L^{-1}),还探究了多种氧化、还原剂的性能. 另外一些研究在测定前就去除磷酸盐以消除其干扰. 如 Okazaki 等[72]用碳酸钙柱保留磷酸盐和As(Ⅴ), As(Ⅲ)被高锰酸钾氧化为 As(Ⅴ)进行钼蓝反应,再用可溶性膜收集钼蓝法生成的蓝色物质并溶解到乙二醇单甲醚中测定吸光值得到As(Ⅲ)浓度,样品经预还原后分析得到总无机 As 浓度,该方法测定 As 的线性范围为 5 ~ 100 μg·L^{-1}, 检出限为 0.3 μg·L^{-1}, 并且可在 0.2 mg·L^{-1}磷的干扰下测定 10 μg·L^{-1}的 As. Fontàs 等[73]基于之前的研究[74],使用以聚氯乙烯为聚合物、季烷基氯化铵混合物为载体的聚合物包膜运输、预富集砷酸盐,再结合钼蓝法测定吸光值得到 As(Ⅲ)含量,使用过氧化氢作为氧化剂实现总无机 As 测定,检出限为 4.5 μg·L^{-1},测定结果相对标准偏差在 8% ~ 10%.

为了提高现场测定的便携性和操作的简便性,有研究开发了基于钼蓝法的现场目视比色法. Okazaki 等[75]开发一种基于碳酸钙柱和微型膜支架的 As 的现场目视比色便携式装置,用该装置获得不同 As 浓度的图像如图 3 所示,该装置的检测范围为 0 ~ 40 μg·L^{-1},目视检出限为 5 μg·L^{-1},测定 10 μg·L^{-1} As(Ⅴ)时不受磷酸盐(0.1 mg·L^{-1})和铁(1 mg·L^{-1})的干扰. Kiso 等[76]用填充包有季铵盐的聚氯乙烯颗粒的小柱作为检测管,使反应生成的钼蓝溶液通过检测管形成色带,通过目测色带的长度得到 As 浓度,再使用二氯异氰尿酸钠盐作为氧化剂实现总无机 As 测定,该方法测定 As 的线性范围为 10 ~ 100 μg·L^{-1},测定结果的相对标准偏差在 1% 左右. Das 等[77]将钼蓝法所用试剂封装在由聚乙烯醇、丙烯酰胺和戊二醛制成的聚合物水凝胶中,在塑料条上涂上该水凝胶,开发了一种As(Ⅴ)的检测比色条,可使用目视比色法或通过建立比色条的红绿蓝颜色空间信息值与As(Ⅴ)浓度的关系来进行定量. 该方法具有所需样品体积少(10 mL)、成本低(每次测试0.03 美元)、保存时间长(储存4 个月后仍保留 95% 的初始检测能力)等优点,但是仍受到磷酸盐(浓度大于 100 μg·L^{-1})的影响.

钼蓝法的手工操作相对复杂,并且往往需要多个氧化还原过程来实现砷的形态分析,因此基于钼蓝法的自动分析方法也是研究的热点. 最近, Hashihama 等[78]基于连续流动分析仪和液芯波导长光程流通池,结合钼蓝法建立了纳摩尔级无机 As 的自动测定方法,并测定了亚热带太平洋不同区域的 As(Ⅴ)[79],该方法同样受到磷酸盐的影响,但是该课题组具备测定痕量磷酸盐的能力,其数据可以互相校正.



改自文献[75]

图 3 不同砷浓度下的膜过滤器的颜色变化

Fig. 3 Color variation in the membrane filter obtained from different As concentrations

2.1.3 其他比色法

其他的比色法主要包括基于比色染料[30]和纳米材料[41]的 As 的比色法. 基于比色染料的 As 比色法原理为 As 和一些合成的有机分子反应,诱导分子结构发生变化同时产生颜色变化[80 ~ 82], 如 Lace 等[82]建立的一种基于亮孔雀绿染料的 As 的比色法,检出限为 0.19 μg·L^{-1}. 还有一些比色染料法是基于催化反应引起的结构和颜色变化,如 Wu 等[83]开发了基于氯化血红素-过氧化氢体系氧化四甲基联苯胺的检测 As(Ⅲ)的新型比色法,检出限为 6 μg·L^{-1}.

基于纳米材料的 As 比色法主要是基于金纳米粒子,通过表面化学或竞争结合使(或阻止)金纳米粒子聚集而使溶液颜色从红变蓝(或从蓝变红)[40]. 表面化学法主要是用一些生物分子如谷胱甘肽和二硫苏糖醇等[84 ~ 86]、离子液体[87]和葡萄糖[88]等使金纳米粒子表面功能化,从而与 As 离子相互作用而产生聚集. 竞争结合法主要是用肽[89,90]、盐[91]和适体[92 ~ 94]等诱导金纳米粒子聚集,As 离子与它们相互作用竞争结合而阻止金纳米粒子聚集. 许多研究将纳米材料与微流控系统[95,96]和手机[96,97]等结合,开发了 As 的检测装置和传感器,便于 As 的现场分析.

2.2 发光法

2.2.1 荧光法

目前常用于 As 测定的荧光法大多是基于表面衍生的量子点[98 ~ 102]. 用含巯基的分子[98 ~ 100]和 L-

半胱氨酸[101,102]等封端镉化合物量子点，这些分子与 As 相互作用而产生荧光猝灭，从而测定 As 浓度. Wang 等[98]研究了巯基乙酸封端的锑化镉、巯基乙酸封端的锑化镉/硫化锌和谷胱甘肽封端的锑化镉 3 种量子点与As(Ⅲ)的相互作用，并建立了测定As(Ⅲ)的荧光法，其检出限为 1.5 $\mu g \cdot L^{-1}$，可在紫外光照射下进行目视检测. 此外，Butwong 等[99,100]也使用类似的方法，结合顺序注射技术建立了无机 As 的自动分析方法. Hosseini 等[101]用阴离子交换树脂柱预富集As(Ⅴ)，并结合 L-半胱氨酸封端的硫化镉量子点建立了测定As(Ⅴ)的荧光法，其检出限为 0.75 $\mu g \cdot L^{-1}$，相对标准偏差为 2.8%，并成功应用于不同水样的分析. Vaishanav 等[102]也基于类似的原理建立了测定As(Ⅲ)的荧光法，其检出限为 0.15 $\mu g \cdot L^{-1}$，线性范围为 0.15～37.5 $\mu g \cdot L^{-1}$，且不受常见的金属离子的干扰.

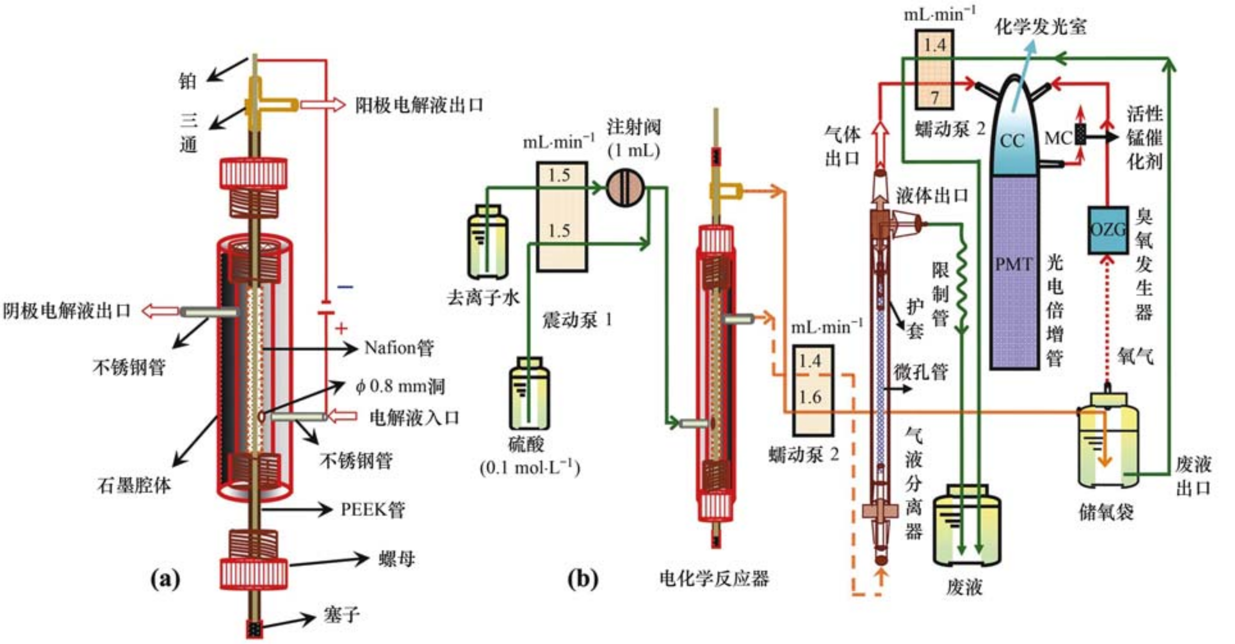
还有一些其他的荧光法用于 As 检测，如建立荧光共振能量转移系统等[103,104]. Tang 等[103]以锑化镉量子点和罗丹明 6G 作为能量供体和受体，建立了测定As(Ⅲ)荧光共振能量转移系统，其检出限为 0.45 $\mu g \cdot L^{-1}$，线性范围为 1.5～150 $\mu g \cdot L^{-1}$，并成功应用于湖水的测定. Saha 等[104]以吖啶黄和罗丹明 B 作为能量供体和受体，建立了测定As(Ⅴ)的荧光共振能量转移系统，其检出限为 10 $\mu g \cdot L^{-1}$，但线性范围仅为 40～90 $\mu g \cdot L^{-1}$.

2.2.2　气相化学发光法

As 的气相化学发光法（gas phase chemiluminescence，GPCL）测定主要是基于砷氢化物（AsH_3）与臭氧（O_3）反应产生的化学发光信号[105,106]，通过与流动注射技术相结合开发了砷的自动分析仪器[107,108]. 为了实现砷的形态分析，研究人员通过控制氢化物发生的 pH 值[107]、加入 L-半胱氨酸[109]、KI 和抗坏血酸[110]等还原剂或用电化学方法还原[108]等方式测定无机 As，有机 As 经过光氧化后测定[111～113].

近年来，研究人员致力于开发更简单、低成本的 GPCL 分析仪[114]. 如 Hashem 等[115]开发了一种基于手动氢化物生成的便携式 GPCL 分析仪，使用固体酸和固体硼氢化物生成 AsH_3 再与 O_3 反应发光. 该仪器的检出限为 0.4 $\mu g \cdot L^{-1}$，线性范围为 0.4～1 000 $\mu g \cdot L^{-1}$，样品通量为 60 h^{-1}. Assegid 等[116]开发了一种简单的 GPCL 仪，无需使用泵和阀，仅靠反应池内的氢气压力将 AsH_3 运输至化学发光室，大大降低了成本. 该仪器测定 As 的检出限为 0.4 $\mu g \cdot L^{-1}$，线性范围为 0～300 $\mu g \cdot L^{-1}$，样品通量为 20 h^{-1}.

有研究将电化学法与 GPCL 结合，建立更绿色环保的 As 的分析方法. 如 Sengupta 等[117]开发了一种基于电化学法和 GPCL 的绿色环保、用于测定总无机 As 的电化学反应器，其示意如图 4 所示. 用开洞的全氟磺酸基聚合管包裹圆柱形阳极室，再放入小体积阴极室的空腔内，As 离子在阴极还原为 AsH_3，臭氧发生器以阳极生成的 O_2 作为原料生成 O_3，从而产生 GPCL. 该方法用 1 mL 样品分别在 0.1 A 和 0.85 A 的电流下测定As(Ⅲ)和总 As，检出限


铂
三通
阳极电解液出口
阴极电解液出口
不锈钢管
Nafion管
ϕ 0.8 mm洞
电解液入口
不锈钢管
石墨腔体
PEEK管
螺母
塞子
(a)
(b)
mL·min⁻¹
1.5
1.5
注射阀 (1 mL)
去离子水
震动泵 1
硫酸 (0.1 mol·L⁻¹)
电化学反应器
mL·min⁻¹
1.4
1.6
蠕动泵 2
气体出口
液体出口
限制管
护套
微孔管
气液分离器
废液
mL·min⁻¹
1.4
7
蠕动泵 2
化学发光室
CC
MC
活性锰催化剂
OZG
臭氧发生器
PMT
光电倍增管
氧气
储氧袋
废液出口

（a）电化学反应器示意，（b）系统示意；改自文献[117]

图 4　基于气相化学发光的砷检测电化学反应器

Fig. 4　Electrochemical reactor for As detection based on gas-phase chemiluminescence

分别为 0.09 μg·L^{-1}和 0.76 μg·L^{-1}，其被应用于大浓度范围的地下水的测定，结果与 ICP-MS 比对良好. 此外，Shen 等[118]用铂(Pt)作为阳极，铝(Al)和有序高取向热解石墨(highly oriented pyrolytic graphite，HOPG)作为阴极，开发了两种绿色环保的电化学砷化氢发生器(electrochemical arsine generators，EAG)，并结合流动注射-气相化学发光法建立了无机 As 的自动分析方法. Pt-Al EAG 的检出限为 1.4 μg·L^{-1}[As(Ⅴ) 或As(Ⅲ)]，相对标准偏差 2.1%；Pt-HOPG EAG 的检出限为 1.9 μg·L^{-1}和 1.0 μg·L^{-1}[As(Ⅴ) 和 As(Ⅲ)]，相对标准偏差 2.4%；样品通量均为 12 h^{-1}，该方法成功应用于美国西得克萨斯州和印度西孟加拉邦地下水样品的测定，分析结果与 ICP-MS 比对良好.

2.3　电化学法

电化学法主要可分为伏安法、电流法、电位法、阻抗法和电导法等，其中伏安法具有便携、快速、操作简单和灵敏度高等优点，适用于 As 的现场分析[33]. 伏安法主要包括循环伏安法、线性扫描伏安法和溶出伏安法等，溶出伏安法可使分析物在电极上电解富集，因此灵敏度更高，是最常用的无机 As 分析的电化学方法[36]. 溶出伏安法根据分析物溶出时工作电极发生的反应不同(还原/氧化)可分为阴极溶出伏安法和阳极溶出伏安法，阳极溶出伏安法是最常用的电化学测定水中无机 As 的方法，因其不生成有毒的 AsH_3 且不受氧气干扰而成为阴极溶出伏安法的替代方法[36].

开发对分析目标物更灵敏的工作电极是研究人员关注的热点[39]. 汞电极是第一个用于检测重金属的工作电极，而砷的检测主要是使用悬汞电极. 悬汞电极的阴极电位范围宽，灵敏度高，且每次使用都会产生新的电极表面，重复性好，研究人员基于悬汞电极开发了许多水中无机 As 的分析方法[119~121]. 但是由于汞和产生的砷化氢的毒性，悬汞电极逐渐被金和碳电极等电极所取代[33,122]. 表 2 列出了一些基于金微丝和碳基电极的 As 的电化学法的性能[123~140]. 其中，金微丝电极在酸性条件下有很宽的负电位范围，可通过结合振动辅助扩散，具有高灵敏度和稳定性、可从电极表面除氢、无需抛光和脱氧[124]，因而广泛地应用于 As 的分析. 碳基电极主要包括碳糊电极、玻碳电极和丝网印刷电极，其具有低背景电流、使用操作简便、无记忆效应等优点[39]. 但是碳基电极的灵敏度和稳定性较低，研究人员使用金纳米、四氧化三铁等修饰碳基电极，以提高其电化学性能. 丝网印刷电极是一种新兴的电极，其在小于 2 cm^2 的表面积上集成了三电极，具有成本低、体积小且易于操作等优点，非常适用于测定现场[13].

表 2　基于金微丝和碳基电极的电化学法测定砷的性能

Table 2　Performance of electrochemical methods based Au microwire and carbon electrode for arsenic determination

电极1)	方法2)	检出限 /μg·L^{-1}	线性范围 /μg·L^{-1}	沉积时间 /s	应用	文献
VAME	DPASV	0.07	0.07 ~ 3.0	30	河水	[123]
VAME	CSV	0.2	—3)	60	地下水	[124]
VAME	ASV	0.005	0 ~ 0.75	120	海水	[125]
VAME	ASV	0.7	0.7 ~ 40	20	地下水	[126]
AuNP-CPE	DPASV	0.9	4 ~ 1498	—	地下水	[127]
ThO_2-CPE	DPASV	0.1	3 ~ 180	150	天然水	[128]
AuNP-GCE	LSASV	0.07	1.5 ~ 225	300		[129]
PB-GCE	LSASV	0.49	1.88 ~ 750	800	自来水、泉水和河水	[130]
Au-Pt-GCE	LSASV	0.28	0.38 ~ 225	700		[131]
Fe_3O_4-Au-IL-GCE	SWASV	0.22	1 ~ 100	200	河水	[132]
C-Fe$(OH)_3$-L-GCE	ASV	0.072	2 ~ 100	100	地下水	[133]
Ru-GCE	DPASV	0.1	0 ~ 60	—	湖水、地下水和海水	[134]
Py-CMWCNTs-GCE	LSASV	0.25	0.75 ~ 600	420	自来水和泉水	[135]
AuNP-SPE	DPASV	0.11	0.075 ~ 30	180	自来水	[136]
NI-AuNP-SPE	CV	0.018	0.1 ~ 1 800	180	饮用水、地下水和河水	[137]
Au-SPE	ASV	0.03	1 ~ 100	120	河水	[138]
S-Au/SiNP-SPE	ASV	0.22	0.5 ~ 12	30	饮用水	[139]
Au-Fe_3O_4-SPE	SWASV	0.022	0.1 ~ 600	120	水库	[140]

1) VAME：振动金微丝电极，AuNP-CPE：金纳米碳糊电极，ThO_2-CPE：氧化钍碳糊电极，AuNP-GCE：金纳米玻碳电极，PB-GCE：普鲁士蓝玻碳电极，Au-Pt-GCE：金-铂纳米玻碳电极，Fe_3O_4-Au-IL-GCE：四氧化三铁-金纳米-离子液体玻碳电极，C-Fe$(OH)_3$-L-GCE：壳聚糖-氢氧化铁-L-半胱氨酸玻碳电极，Ru-GCE：钌纳米玻碳电极，Py-CMWCNTs-GCE：吡啶-羧化多层碳纳米管玻碳电极，AuNP-SPE：金纳米丝网印刷电极，NI-AuNP-SPE：全氟磺酸稳定布洛芬-金纳米丝网印刷电极，Au-SPE：持久金丝网印刷电极，S-Au/SiNP-SPE：可控火花-共晶金硅纳米-丝网印刷电极，Au-Fe_3O_4-SPE：金-四氧化三铁纳米-丝网印刷电极；2) DPASV：微分阳极溶出伏安法，CSV：阴极溶出伏安法，ASV：阳极溶出伏安法，LSASV：线性扫描阳极溶出伏安法，SWASV：方波阳极溶出伏安法，CV：循环伏安法；3)“—”表示文献中未列出

3　展望

As 分布在不同基底的环境水体中（如海水和地下水等），其浓度范围很大（从 $\mu g \cdot L^{-1}$ 到 $mg \cdot L^{-1}$），针对不同的场景需求，需要选择适合的测定方法．海水基底复杂，其中的 As 浓度较低，很多常用的现场测定方法受盐度干扰或灵敏度不够，因此海水中 As 的现场分析极具挑战．原子荧光光谱法是海水中 As 分析的经典方法，其灵敏度高且基本不受基底的干扰，但多用于实验室分析．开发便携或船载式原子荧光光谱仪，在海水中 As 的现场分析方面有很大的应用前景和实际意义．对于 As 污染水体，如地下水中 As 的现场分析，需要灵敏度适中、测定范围宽、抗干扰能力强的方法，以用于民用水井和饮用水的 As 筛查．气相化学发光法不需要大型仪器，相对来说非常便携，并且基本不受基底的影响，在地下水和饮用水中 As 的现场分析方面具有巨大的潜力．

4　结论

（1）本文首先总结归纳了近 10 年来（2011 ~ 2022）环境水体中与 As 的分析方法相关的综述；然后总结讨论了近 10 年来环境水体中无机 As 现场测定方法的研究进展，主要包括比色法（试剂盒、钼蓝法）、发光法（荧光法、气相化学发光法）和电化学法（金和碳电极）等；并从这些方法的灵敏度、准确性、抗干扰能力以及实际应用情况，仪器的简便性、便携性、自动化程度等方面进行讨论．

（2）目前现有的无机 As 的现场分析方法中，比色法最为常用，其具有成本较低、便携、结果可靠等优点，但仍需进一步提高其灵敏度和自动化程度，以适用于不同场景的需求；而荧光法和电化学法的灵敏度较高，但是其现场分析时的准确性和抗干扰能力需要提高．此外，部分方法仅理论上适用于现场分析，并未真正应用于现场测定，或者其现场分析性能与在实验室相比较差，未能测定实际样品．因此建立 As 的现场分析新方法时需综合考察实验室和现场两种环境下的分析性能，并通过大量真实样品的现场分析和方法比对，验证方法真正的适用性和准确性．

参考文献：

[1]　Cullen W R, Reimer K J. Arsenic speciation in the environment［J］. Chemical Reviews, 1989, **89**(4)：713-764.

[2]　Mandal B K, Suzuki K T. Arsenic round the world：a review［J］. Talanta, 2002, **58**(1)：201-235.

[3]　Keller N S, Stefánsson A, Sigfússon B. Arsenic speciation in natural sulfidic geothermal waters［J］. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, **142**：15-26.

[4]　Rehman M U, Khan R, Khan A, *et al.* Fate of arsenic in living systems：Implications for sustainable and safe food chains［J］. Journal of Hazardous Materials, 2021, **417**, doi：10.1016/j.jhazmat.2021.126050.

[5]　Podgorski J, Berg M. Global threat of arsenic in groundwater［J］. Science, 2020, **368**(6493)：845-850.

[6]　Flanagan S V, Johnston R B, Zheng Y. Arsenic in tube well water in Bangladesh：health and economic impacts and implications for arsenic mitigation［J］. Bulletin of the World Health Organization, 2012, **90**(11)：839-846.

[7]　Rodríguez-Lado L, Sun G F, Berg M, *et al.* Groundwater arsenic contamination throughout China［J］. Science, 2013, **341**(6148)：866-868.

[8]　He X D, Li P Y, Ji Y J, *et al.* Groundwater arsenic and fluoride and associated arsenicosis and fluorosis in China：occurrence, distribution and management［J］. Exposure and Health, 2020, **12**(3)：355-368.

[9]　Guo H M, Wen D G, Liu Z Y, *et al.* A review of high arsenic groundwater in Mainland and Taiwan, China：distribution, characteristics and geochemical processes［J］. Applied Geochemistry, 2014, **41**：196-217.

[10]　Zheng Y. Global solutions to a silent poison［J］. Science, 2020, **368**(6493)：818-819.

[11]　Li C J, Wang J H, Yan B, *et al.* Progresses and emerging trends of arsenic research in the past 120 years［J］. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2021, **51**(13)：1306-1353.

[12]　Ma J, Sengupta M K, Yuan D X, *et al.* Speciation and detection of arsenic in aqueous samples：a review of recent progress in non-atomic spectrometric methods［J］. Analytica Chimica Acta, 2014, **831**：1-23.

[13]　He Y, Liu J Y, Duan Y H, *et al.* A critical review of on-site inorganic arsenic screening methods［J］. Journal of Environmental Sciences, 2023, **125**：453-469.

[14]　田靖, 陈昌云. 砷形态分析技术研究进展［J］. 化学分析计量, 2011, **20**(5)：92-95.
Tian J, Chen C Y. Advances on the analytical technique of arsenic speciation［J］. Chemical Analysis and Meterage, 2011, **20**(5)：92-95.

[15]　Chen M L, Ma L Y, Chen X W. New procedures for arsenic speciation：a review［J］. Talanta, 2014, **125**：78-86.

[16]　郑光亚, 宋佳, 邓跃全, 等. 砷形态分析的研究进展［J］. 理化检验（化学分册）, 2015, **51**(4)：560-566.
Zheng G Y, Song J, Deng Y Q, *et al.* Research progress of arsenic speciation analysis［J］. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B：Chemical Analysis), 2015, **51**(4)：560-566.

[17]　陈俊祥, 周黎明, 周建梅, 等. 环境水中砷的形态分析方法研究进展［A］. 见：2016 中国环境科学学会学术年会论文集（第二卷）［C］. 海口：中国环境科学学会, 2016. 1203-1212.

[18]　杨芬, 韦朝阳, 刘金鑫. 砷形态分析的样品前处理技术研究进展［J］. 环境科学与技术, 2016, **39**(10)：79-86.
Yang F, Wei C Y, Liu J X. A review on sample pre-treatment techniques of arsenic speciation analysis［J］. Environmental Science & Technology, 2016, **39**(10)：79-86.

[19]　Werner J, Grześkowiak T, Zgoła-Grześkowiak A, *et al.* Recent trends in microextraction techniques used in determination of arsenic species［J］. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2018, **105**：121-136.

[20]　位晨希, 马继平, 吴阁格, 等. 水中砷形态分析研究进展［J］. 青岛理工大学学报, 2019, **40**(3)：80-87.

Wei C X, Ma J P, Wu G G, *et al.* Advances in speciation analysis of arsenic in water[J]. Journal of Qingdao University of Technology, 2019, **40**(3): 80-87.

[21] Ammann A A. Arsenic speciation analysis by ion chromatography-a critical review of principles and applications [J]. American Journal of Analytical Chemistry, 2011, **2**(1): 27-45.

[22] Komorowicz I, Barałkiewicz D. Arsenic and its speciation in water samples by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry-Last decade review [J]. Talanta, 2011, **84**(2): **247-261**.

[**23**] Maher W A, Ellwood M J, Krikowa F, *et al.* Measurement of arsenic species in environmental, biological fluids and food samples by HPLC-ICPMS and HPLC-HG-AFS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **2015**, **30**(10): 2129-2183.

[24] Leal L O, Ferrer L, Forteza R, *et al.* Multicommutation flow techniques in the hydride generation-atomic fluorescence determination of arsenic [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2011, **30**(5): 761-770.

[25] Anawar H M. Arsenic speciation in environmental samples by hydride generation and electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. Talanta, 2012, **88**: 30-42.

[26] Fischer L, Hann S, Worsfold P J, *et al.* On-line sample treatment coupled with atomic spectrometric detection for the determination of trace elements in natural waters[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, **35**(4): 643-670.

[27] Yu H M, Li C H, Tian Y F, *et al.* Recent developments in determination and speciation of arsenic in environmental and biological samples by atomic spectrometry[J]. Microchemical Journal, 2020, **152**, doi: 10.1016/j.microc.2019.104312.

[28] Hao J M, Han M J, Han S M, *et al.* SERS detection of arsenic in water: a review[J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, **36**: 152-162.

[29] Zhang L, Chen X R, Wen S H, *et al.* Optical sensors for inorganic arsenic detection[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2019, **118**: 869-879.

[30] Devi P, Thakur A, Lai R Y, *et al.* Progress in the materials for optical detection of arsenic in water[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2019, **110**: 97-115.

[31] Ferreira S L C, Juniora J B P, Almeid L C, *et al.* Strategies for inorganic speciation analysis employing spectrometric techniques-Review[J]. Microchemical Journal, 2020, **153**, doi: 10.1016/j.microc.2019.104402.

[32] Luong J H T, Lam E, Male K B. Recent advances in electrochemical detection of arsenic in drinking and ground waters [J]. Analytical Methods, 2014, **6**(16): 6157-6169.

[33] Liu Z G, Huang X J. Voltammetric determination of inorganic arsenic[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2014, **60**: 25-35.

[34] Zaib M, Athar M M, Saeed A, *et al.* Electrochemical determination of inorganic mercury and arsenic-A review[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2015, **74**: 895-908.

[35] 部丽娟, 陈超, 谭月明, 等. 水中无机砷的电分析化学研究进展[J]. 化学传感器, 2015, **35**(1): 10-19.
Bu L J, Chen C, Tan Y M, *et al.* Research progress of electroanalytical chemistry of inorganic arsenic in water[J]. Chemical Sensors, 2015, **35**(1): 10-19.

[36] Antonova S, Zakharova E. Inorganic arsenic speciation by electroanalysis. From laboratory to field conditions: a mini-review [J]. Electrochemistry Communications, 2016, **70**: 33-38.

[37] Kempahanumakkagari S, Deep A, Kim K H, *et al.* Nanomaterial-based electrochemical sensors for arsenic-A review [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, **95**: 106-116.

[38] Xu X C, Niu X H, Li X, *et al.* Nanomaterial-based sensors and biosensors for enhanced inorganic arsenic detection: a functional perspective[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, **315**, doi: 10.1016/j.snb.2020.128100.

[39] Lalmalsawmi J, Tiwari D, Kim D J. Role of nanocomposite materials in the development of electrochemical sensors for arsenic: past, present and future[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, **877**, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114630.

[40] Thakkar S, Dumée L F, Gupta M, *et al.* Nano-Enabled sensors for detection of arsenic in water[J]. Water Research, 2021, **188**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116538.

[41] Kolya H, Hashitsume K, Kang C W. Recent advances in colorimetric detection of arsenic using metal-based nanoparticles [J]. Toxics, 2021, **9**(6), doi: 10.3390/toxics9060143.

[42] Merulla D, Buffi N, Beggah S, *et al.* Bioreporters and biosensors for arsenic detection. Biotechnological solutions for a world-wide pollution problem[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2013, **24**(3): 534-541.

[43] Kaur H, Kumar R, Babu J N, *et al.* Advances in arsenic biosensor development-A comprehensive review[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2015, **63**: 533-545.

[44] Flora S J S. Handbook of arsenic toxicology[M]. San Diego: Elsevier Academic Press, 2015.

[45] 陈保卫, Chris L X. 中国关于砷的研究进展[J]. 环境化学, 2011, **30**(11): 1936-1943.
Chen B W, Chris L X. Recent progress in arsenic research in China[J]. Environmental Chemistry, 2011, **30**(11): 1936-1943.

[46] Radke B, Jewell L, Namieśnik J. Analysis of arsenic species in environmental samples [J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2012, **42**(2): 162-183.

[47] 商博东, 吴颖虹, 张明月, 等. 水中砷及其化学形态分析方法的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2012, **29**(6): 570-572.
Shang B D, Wu Y H, Zhang M Y, *et al.* Progress on analysis of arsenic and its chemical speciation in water[J]. Journal of Environment and Health, 2012, **29**(6): 570-572.

[48] Yogarajah N, Tsai S S H. Detection of trace arsenic in drinking water: challenges and opportunities for microfluidics [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2015, **1**(4): 426-447.

[49] 李琴, 殷妍, 车飞, 等. 环境中砷的测定方法研究进展[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2017, **41**(6): 521-527.
Li Q, Yin Y, Che F, *et al.* Research progress on determination method of arsenic in environment[J]. Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition), 2017, **41**(6): 521-527.

[50] 许璐, 周焕英, 高志贤, 等. 环境和食品中砷检测方法研究进展[J]. 解放军预防医学杂志, 2019, **37**(10): 1-3.

[51] Melamed D. Monitoring arsenic in the environment: a review of science and technologies with the potential for field measurements [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, **532**(1): 1-13.

[52] Gutzeit H. Beiträge zur pflanzenchemie[J]. Pharm. Zeitung, 1879, **24**: 263.

[53] van Geen A, Cheng Z, Seddique A A, *et al.* Reliability of a commercial kit to test groundwater for arsenic in Bangladesh[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(1): 299-303.

[54] Spear J M, Zhou Y M, Cole C A, *et al.* Evaluation of arsenic field test kits for drinking water analysis[J]. Journal American

Water Works Association, 2006, **98**(12): 97-105.

[55] George C M, Zheng Y, Graziano J H, *et al.* Evaluation of an arsenic test kit for rapid well screening in Bangladesh[J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(20): 11213-11219.

[56] Kearns J, Tyson J. Improving the accuracy and precision of an arsenic field test kit: increased reaction time and digital image analysis[J]. Analytical Methods, 2012, **4**(6): 1693-1698.

[57] van Geen A, Ahmed E B, Pitcher L, *et al.* Comparison of two blanket surveys of arsenic in tubewells conducted 12 years apart in a 25 km^2 area of Bangladesh[J]. Science of the Total Environment, 2014, **488-489**: 484-492.

[58] van Geen A, Farooqi A, Kumar A, *et al.* Field testing of over 30,000 wells for arsenic across 400 villages of the Punjab plains of Pakistan and India: implications for prioritizing mitigation[J]. Science of the Total Environment, 2019, **654**: 1358-1363.

[59] Safarzadeh-Amiri A, Fowlie P, Kazi A I, *et al.* Validation of analysis of arsenic in water samples using Wagtech Digital Arsenator[J]. Science of the Total Environment, 2011, **409**(13): 2662-2667.

[60] Reddy R R, Rodriguez G D, Webster T M, *et al.* Evaluation of arsenic field test kits for drinking water: recommendations for improvement and implications for arsenic affected regions such as Bangladesh[J]. Water Research, 2020, **170**, doi: 10.1016/j.watres.2019.115325.

[61] Das J, Sarkar P, Panda J, *et al.* Low-cost field test kits for arsenic detection in water[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2014, **49**(1): 108-115.

[62] Kearns J K, Edson C B. Expanding quantification of arsenic in water to 0 μg·L^{-1} with a field test kit: substituting 0.4% M/V silver nitrate as the colorimetric reagent; employing digital image analysis[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2018, **229**(3), doi: 10.1007/s11270-018-3717-1.

[63] Salman M, Athar M, Waheed-uz-Zaman, *et al.* Micro-determination of arsenic in aqueous samples by image scanning and computational quantification[J]. Analytical Methods, 2012, **4**(1): 242-246.

[64] Pena-Pereira F, Villar-Blanco L, Lavilla I, *et al.* Test for arsenic speciation in waters based on a paper-based analytical device with scanometric detection[J]. Analytica Chimica Acta, 2018, **1011**: 1-10.

[65] Haque E, Mailloux B J, de Wolff D, *et al.* Quantitative drinking water arsenic concentrations in field environments using mobile phone photometry of field kits[J]. Science of the Total Environment, 2018, **618**: 579-585.

[66] Sekine M, Tokumura M, Raknuzzaman M, *et al.* Development of method for quantitative determination of water arsenic by field test kit[J]. Fundamental and Applied Agriculture, 2018, **3**(1): 340-346.

[67] Bonyár A, Nagy P, Mayer V, *et al.* A colorimetry based, semi-automated portable sensor device for the detection of arsenic in drinking water[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, **251**: 1042-1049.

[68] Johnson D L. Simultaneous determination of arsenate and phosphate in natural waters[J]. Environmental Science & Technology, 1971, **5**(5): 411-414.

[69] Johnson D L, Pilson M E Q. Spectrophotometric determination of arsenite, arsenate, and phosphate in natural waters[J]. Analytica Chimica Acta, 1972, **58**(2): 289-299.

[70] Dhar R K, Zheng Y, Rubenstone J, *et al.* A rapid colorimetric method for measuring arsenic concentrations in groundwater[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, **526**(2): 203-209.

[71] Hu S, Lu J S, Jing C Y. A novel colorimetric method for field arsenic speciation analysis[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, **24**(7): 1341-1346.

[72] Okazaki T, Wang W J, Kuramitz H, *et al.* Molybdenum blue spectrophotometry for trace arsenic in ground water using a soluble membrane filter and calcium carbonate column[J]. Analytical Sciences, 2013, **29**(1): 67-72.

[73] Fontàs C, Vera R, Batalla A, *et al.* A novel low-cost detection method for screening of arsenic in groundwater[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, **21**(20): 11682-11688.

[74] Güell R, Anticó E, Kolev S D, *et al.* Development and characterization of polymer inclusion membranes for the separation and speciation of inorganic As species[J]. Journal of Membrane Science, 2011, **383**(1-2): 88-95.

[75] Okazaki T, Kuramitz H, Hata N, *et al.* Visual colorimetry for determination of trace arsenic in groundwater based on improved molybdenum blue spectrophotometry[J]. Analytical Methods, 2015, **7**(6): 2794-2799.

[76] Kiso Y, Asaoka S, Kamimoto Y, *et al.* Detection tube method for trace level arsenic[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, **3**(1): 40-45.

[77] Das J, Sarkar P. A new dipstick colorimetric sensor for detection of arsenate in drinking water[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2016, **2**(4): 693-704.

[78] Hashihama F, Suwa S, Kanda J. Liquid waveguide spectrophotometric measurements of arsenate and particulate arsenic, as well as phosphate and particulate phosphorus, in seawater[J]. Journal of Oceanography, 2017, **73**(4): 439-447.

[79] Hashihama F, Suwa S, Kanda J, *et al.* Arsenate and microbial dynamics in different phosphorus regimes of the subtropical Pacific Ocean[J]. Progress in Oceanography, 2019, **176**, doi: 10.1016/j.pocean.2019.05.007.

[80] Bhattacharya S, Sarkar S, Shunmugam R. Unique norbornenepolymer based "in-field" sensor for As(Ⅲ)[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, **1**(29): 8398-8405.

[81] Sirawatcharin S, Saithongdee A, Chaicham A, *et al.* Naked-eye and colorimetric detection of arsenic(Ⅲ) using difluoroboron-curcumin in aqueous and resin bead support systems[J]. Analytical Sciences, 2014, **30**(12): 1129-1134.

[82] Lace A, Ryan D, Bowkett M, *et al.* Arsenic monitoring in water by colorimetry using an optimized leucomalachite green method[J]. Molecules, 2019, **24**(2), doi: 10.3390/molecules24020339.

[83] Wu Y G, Wang F Z, Zhan S S, *et al.* Regulation of hemin peroxidase catalytic activity by arsenic-binding aptamers for the colorimetric detection of arsenic(Ⅲ)[J]. RSC Advances, 2013, **3**(48): 25614-25619.

[84] Domínguez-González R, Varela L G, Bermejo-Barrera P. Functionalized gold nanoparticles for the detection of arsenic in water[J]. Talanta, 2014, **118**: 262-269.

[85] Zheng B, Li J, Zheng Z K, *et al.* Rapid colorimetric detection of arsenic(Ⅲ) by glutathione functionalized gold nanoparticles based on RGB extracting system[J]. Optics & Laser Technology, 2021, **133**, doi: 10.1016/j.optlastec.2020.106522.

[86] Ge K, Liu J M, Fang G Z, *et al.* A colorimetric probe based on functionalized gold nanorods for sensitive and selective detection of As(Ⅲ) ions[J]. Sensors, 2018, **18**(7), doi: 10.3390/

s18072372.

[87] Tan Z Q, Liu J F, Yin Y G, *et al*. Colorimetric Au nanoparticle probe for speciation test of arsenite and arsenate inspired by selective interaction between phosphonium ionic liquid and arsenite[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, **6** (22): 19833-19839.

[88] Boruah B S, Daimari N K, Biswas R. Functionalized silver nanoparticles as an effective medium towards trace determination of arsenic (Ⅲ) in aqueous solution[J]. Results in Physics, 2019, **12**: 2061-2065.

[89] Xia N, Shi Y F, Zhang R C, *et al*. Simple, rapid and label-free colorimetric assay for arsenic based on unmodified gold nanoparticles and a phytochelatin-like peptide[J]. Analytical Methods, 2012, **4**(12): 3937-3941.

[90] Yang T, Zhang X X, Yang J Y, *et al*. Screening arsenic(Ⅲ)-binding peptide for colorimetric detection of arsenic(Ⅲ) based on the peptide induced aggregation of gold nanoparticles[J]. Talanta, 2018, **177**: 212-216.

[91] Liang R P, Wang Z X, Zhang L, *et al*. Label-Free colorimetric detection of arsenite utilizing G-/T-rich oligonucleotides and unmodified Au nanoparticles[J]. Chemistry-A European Journal, 2013, **19**(16): 5029-5033.

[92] Zhan S S, Yu M L, Lv J, *et al*. Colorimetric detection of trace arsenic(Ⅲ) in aqueous solution using arsenic aptamer and gold nanoparticles[J]. Australian Journal of Chemistry, 2014, **67** (5): 813-818.

[93] Wu Y G, Zhan S S, Wang F Z, *et al*. Cationic polymers and aptamers mediated aggregation of gold nanoparticles for the colorimetric detection of arsenic(Ⅲ) in aqueous solution[J]. Chemical Communications, 2012, **48**(37): 4459-4461.

[94] Nguyen N L T, Park C Y, Park J P, *et al*. Synergistic molecular assembly of an aptamer and surfactant on gold nanoparticles for the colorimetric detection of trace levels of As^{3+} ions in real samples[J]. New Journal of Chemistry, 2018, **42**(14): 11530-11538.

[95] Nath P, Arun R K, Chanda N. A paper based microfluidic device for the detection of arsenic using a gold nanosensor[J]. RSC Advances, 2014, **4**(103): 59558-59561.

[96] Motalebizadeh A, Bagheri H, Asiaei S, *et al*. New portable smartphone-based PDMS microfluidic kit for the simultaneous colorimetric detection of arsenic and mercury[J]. RSC Advances, 2018, **8**(48): 27091-27100.

[97] Shrivas K, Patel S, Sinha D, *et al*. Colorimetric and smartphone-integrated paper device for on-site determination of arsenic (Ⅲ) using sucrose modified gold nanoparticles as a nanoprobe[J]. Microchimica Acta, 2020, **187**(3), doi: 10.1007/s00604-020-4129-7.

[98] Wang X X, Lv Y, Hou X D. A potential visual fluorescence probe for ultratrace arsenic (Ⅲ) detection by using glutathione-capped CdTe quantum dots[J]. Talanta, 2011, **84**(2): 382-386.

[99] Butwong N, Noipa T, Burakham R, *et al*. Determination of arsenic based on quenching of CdS quantum dots fluorescence using the gas-diffusion flow injection method[J]. Talanta, 2011, **85**(2): 1063-1069.

[100] Butwong N, Srijaranai S, Ngeontae W, *et al*. Speciation of arsenic (Ⅲ) and arsenic (Ⅴ) based on quenching of CdS quantum dots fluorescence using hybrid sequential injection-stopped flow injection gas-diffusion system[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012, **97**: 17-23.

[101] Hosseini M S, Nazemi S. Preconcentration determination of arsenic species by sorption of As(Ⅴ) on Amberlite IRA-410 coupled with fluorescence quenching of L-cysteine capped CdS nanoparticles[J]. Analyst, 2013, **138**(19): 5769-5776.

[102] Vaishanav S K, Korram J, Pradhan P, *et al*. Green luminescent CdTe quantum dot based fluorescence nano-sensor for sensitive detection of arsenic (Ⅲ)[J]. Journal of Fluorescence, 2017, **27**(3): 781-789.

[103] Tang G C, Wang J L, Li Y, *et al*. Determination of arsenic (Ⅲ) based on the fluorescence resonance energy transfer between CdTe QDs and Rhodamine 6G[J]. RSC Advances, 2015, **5**(23): 17519-17525.

[104] Saha J, Roy A D, Dey D, *et al*. Development of arsenic(v) sensor based on Fluorescence Resonance Energy Transfer[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, **241**: 1014-1023.

[105] Fujiwara K, Watanabe Y, Fuwa K, *et al*. Gas phase chemiluminescence with ozone oxidation for the determination of arsenic, antimony, tin, and selenium[J]. Analytical Chemistry, 1982, **54**(1): 125-128.

[106] Fraser M E, Stedman D H, Henderson M J. Gas phase chemiluminescence of arsine mixed with ozone[J]. Analytical Chemistry, 1982, **54**(7): 1200-1201.

[107] Idowu A D, Dasgupta P K, Genfa Z, *et al*. A gas-phase chemiluminescence-based analyzer for waterborne arsenic[J]. Analytical Chemistry, 2006, **78**(20): 7088-7097.

[108] Sengupta M K, Sawalha M F, Ohira S I, *et al*. Green analyzer for the measurement of total arsenic in drinking water: electrochemical reduction of arsenate to arsine and gas phase chemiluminescence with ozone[J]. Analytical Chemistry, 2010, **82**(9): 3467-3473.

[109] Chen H W, Brindle I D, Le X C. Prereduction of arsenic(V) to arsenic(Ⅲ), enhancement of the signal, and reduction of interferences by L-cysteine in the determination of arsenic by hydride generation[J]. Analytical Chemistry, 1992, **64**(6): 667-672.

[110] González J C, Lavilla I, Bendicho C. Evaluation of non-chromatographic approaches for speciation of extractable As(Ⅲ) and As(Ⅴ) in environmental solid samples by FI-HGAAS[J]. Talanta, 2003, **59**(3): 525-534.

[111] Idowu A D, Dasgupta P K. Liquid chromatographic arsenic speciation with gas-phase chemiluminescence detection[J]. Analytical Chemistry, 2007, **79**(23): 9197-9204.

[112] Sawalha M F, Sengupta M K, Ohira S I, *et al*. Measurement of soil/dust arsenic by gas phase chemiluminescence[J]. Talanta, 2008, **77**(1): 372-379.

[113] Xue J H, Zhu Z L, Zhang S C, *et al*. A simple and fast detection technique for arsenic speciation based on high-efficiency photooxidation and gas-phase chemiluminescence detection[J]. Luminescence, 2009, **24**(5): 290-294.

[114] Sengupta M K, Hossain Z A, Ohira S I, *et al*. A simple inexpensive gas phase chemiluminescence analyzer for measuring trace levels of arsenic in drinking water[J]. Environmental Pollution, 2010, **158**(1): 252-257.

[115] Hashem A, Jodai T, Ohira S I, *et al*. High sensitivity arsenic analyzer based on liquid-reagent-free hydride generation and chemiluminescence detection for on-site water analysis[J]. Analytical Sciences, 2011, **27**(7): 733-738.

[116] Assegid K, Ahmed F, Ahamed S, *et al*. Development of a gas phase chemiluminescence system for the measurement of arsenic in drinking water[J]. Analytical Methods, 2011, **3**(12):

2921-2928.

[117] Sengupta M K, Dasgupta P K. Oxidation state-differentiated measurement of aqueous inorganic arsenic by continuous flow electrochemical arsine generation coupled to gas-phase chemiluminescence detection[J]. Analytical Chemistry, 2011, **83**(24): 9378-9383.

[118] Shen H, Dasgupta P K. Electrochemical arsine generators for arsenic determination [J]. Analytical Chemistry, 2014, **86**(15): 7705-7711.

[119] Ferreira M A, Barros A A. Determination of As(Ⅲ) and arsenic(Ⅴ) in natural waters by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode [J]. Analytica Chimica Acta, 2002, **459**(1): 151-159.

[120] Tongesayi T, Smart R B. Arsenic speciation: reduction of arsenic(Ⅴ) to arsenic(Ⅲ) by fulvic acid[J]. Environmental Chemistry, 2006, **3**(2): 137-141.

[121] He Y, Zheng Y, Locke D C. Cathodic stripping voltammetric analysis of arsenic species in environmental water samples[J]. Microchemical Journal, 2007, **85**(2): 265-269.

[122] Gibbon-Walsh K, Salaün P, van den Berg C M D. Arsenic speciation in natural waters by cathodic stripping voltammetry [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, **662**(1): 1-8.

[123] Alves G M S, Magalhães J M C S, Salaün P, *et al.* Simultaneous electrochemical determination of arsenic, copper, lead and mercury in unpolluted fresh waters using a vibrating gold microwire electrode[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, **703**(1): 1-7.

[124] Gibbon-Walsh K, Salaün P, Uroic M K, *et al.* Voltammetric determination of arsenic in high iron and manganese groundwaters[J]. Talanta, 2011, **85**(3): 1404-1411.

[125] Salaün P, Gibbon-Walsh K B, Alves G M S, *et al.* Determination of arsenic and antimony in seawater by voltammetric and chronopotentiometric stripping using a vibrated gold microwire electrode[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, **746**: 53-62.

[126] Bullen J C, Dworsky L N, Eikelboom M, *et al.* Low-cost electrochemical detection of arsenic in the groundwater of Guanajuato state, central Mexico using an open-source potentiostat[J]. PLoS One, 2022, **17**(1), doi: 10.1371/journal.pone.0262124.

[127] Sakira A K, Somé I T, Ziemons E, *et al.* Determination of arsenic(Ⅲ) at a nanogold modified solid carbon paste electrode [J]. Electroanalysis, 2015, **27**(2): 309-316.

[128] Pereira F J, Vázquez M D, Debán L, *et al.* Inorganic arsenic speciation by differential pulse anodic stripping voltammetry using thoria nanoparticles-carbon paste electrodes[J]. Talanta, 2016, **152**: 211-218.

[129] Gu T A, Bu L J, Huang Z, *et al.* Dual-signal anodic stripping voltammetric determination of trace arsenic (Ⅲ) at a glassy carbon electrode modified with internal-electrolysis deposited gold nanoparticles [J]. Electrochemistry Communications, 2013, **33**: 43-46.

[130] Chao L, Xiong X J, Liu J, *et al.* Preparation of a porous Au electrode with a sacrificed Prussian blue analogue template for anodic stripping voltammetric analysis of trace arsenic(Ⅲ)[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, **253**: 603-611.

[131] Bu L J, Liu J, Xie Q J, *et al.* Anodic stripping voltammetric analysis of trace arsenic (Ⅲ) enhanced by mild hydrogen-evolution at a bimetallic Au-Pt nanoparticle modified glassy carbon electrode[J]. Electrochemistry Communications, 2015, **59**: 28-31.

[132] Sedki M, Zhao G, Ma S C, *et al.* Linker-free magnetite-decorated gold nanoparticles (Fe_3O_4-Au): synthesis, characterization, and application for electrochemical detection of arsenic (Ⅲ)[J]. Sensors, 2021, **21**(3), doi: 10.3390/s21030883.

[133] Saha S, Sarkar P. Differential pulse anodic stripping voltammetry for detection of As (Ⅲ) by Chitosan-Fe$(OH)_3$ modified glassy carbon electrode: a new approach towards speciation of arsenic[J]. Talanta, 2016, **158**: 235-245.

[134] Gupta R, Gamare J S, Pandey A K, *et al.* Highly sensitive detection of arsenite based on its affinity toward ruthenium nanoparticles decorated on glassy carbon electrode [J]. Analytical Chemistry, 2016, **88**(4): 2459-2465.

[135] Du Y, Sun C L, Shen Y R, *et al.* Anodic stripping voltammetric analysis of trace arsenic(Ⅲ) on a Au-stained Au nanoparticles/pyridine/carboxylated multiwalled carbon nanotubes/glassy carbon electrode[J]. Nanomaterials, 2022, **12**(9), doi: 10.3390/nano12091450.

[136] Udayan A P M, Kachwala B, Karthikeyan K G, *et al.* Ultrathin quasi-hexagonal gold nanostructures for sensing arsenic in tap water[J]. RSC Advances, 2020, **10**(34): 20211-20221.

[137] Hassan S S, Sirajuddin, Solangi A R, *et al.* Nafion stabilized ibuprofen-gold nanostructures modified screen printed electrode as arsenic (Ⅲ) sensor [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2012, **682**: 77-82.

[138] Punrat E, Chuanuwatanakul S, Kaneta T, *et al.* Method development for the determination of arsenic by sequential injection/anodic stripping voltammetry using long-lasting gold-modified screen-printed carbon electrode[J]. Talanta, 2013, **116**: 1018-1025.

[139] Trachioti M G, Karantzalis A E, Hrbac J, *et al.* Low-cost screen-printed sensors on-demand: instantly prepared sparked gold nanoparticles from eutectic Au/Si alloy for the determination of arsenic at the sub-ppb level[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, **281**: 273-280.

[140] Li S S, Zhou W Y, Jiang M, *et al.* Surface Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ) cycle promoted ultra-highly sensitive electrochemical sensing of arsenic(Ⅲ) with dumbbell-like Au/Fe_3O_4 nanoparticles[J]. Analytical Chemistry, 2018, **90**(7): 4569-4577.

HUANJING KEXUE Vol. 43 No. 11
Environmental Science (monthly) Nov. 15, 2022

CONTENTS

Challenges Regarding the Co-emission of Emerging Pollutants to Eco-environmental Monitoring and Management …… WANG Pei, HUANG Xin-yi, CAO Zhi-wei, *et al.* (4801)
Environmental Process, Effects and Risks of Emerging Contaminants in the Estuary-Coastal Environment …… WANG Xin-hong, YU Xiao-xuan, WANG Si-quan, *et al.* (4810)
Research Progress of Analytical Methods with Molecular Spectroscopy for Determination of Trace Nutrients and Metals in Seawaters …… YUAN Dong-xing, HUANG Yong-ming, WANG Ting (4822)
Research Progress on the Determination of Sulfide in Natural Waters: From Laboratory Analysis to In-Situ Monitoring …… LI Peng, LIN Kun-de, YUAN Dong-xing (4835)
Advances in On-site Analytical Methods for Inorganic Arsenic in Environmental Water …… BO Guang-yong, CHEN Zhao-ying, GONG Zhen-bin, *et al.* (4845)
Advances and Prospect of Sampling Techniques and Analytical Methods for Trace Elements in the Ocean: Progress of Trace Element Platform Construction in Xiamen University …… HUANG Yong-ming, ZHOU Kuan-bo, CHEN Yao-jin, *et al.* (4858)
Biodegradation of Polyethylene Microplastic: A Review …… LUO Yuan-rong, QIAN Yi-qian, QI Ya-nan (4869)
Mechanism and Environmental Effect on Nitrogen Addition to Microbial Process of Arsenic Immobilization in Flooding Paddy Soils …… WANG Feng, ZHANG Jing, ZHOU Shao-yu, *et al.* (4876)
Toxicity Testing Organisms for Marine Ecotoxicological Research in China …… SHI Tian-yi, HONG Hai-zheng, WANG Ming-hua, *et al.* (4888)
Estimating Methane Fugitive Emissions from Oil and Natural Gas Systems in China …… CHEN Chun-ci, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen (4905)
Atmospheric NH_3 Emission Inventory and Its Tempo-spatial Changes in Xiamen-Zhangzhou-Quanzhou Region from 2015 to 2020 …… LI Xiang, WU Shui-ping, JIANG Bing-qi, *et al.* (4914)
Distribution of Microplastic and Antibiotic Resistance Gene Pollution in Jiulong River Estuary …… CHENG Hong, CHEN Rong (4924)
Pollution Characteristics of Microplastics in Sediments of Xiamen Bay Beach …… YAO Rui, LIU Hua-tai, LI Yong-yu, *et al.* (4931)
Spatial and Temporal Distribution and Influencing Factors of Dissolved Trace Metals in Jiulong River Estuary and Xiamen Bay …… QI Liu-qian, YUE Xin-li, ZHONG Hao-wen, *et al.* (4939)
Spatiotemporal Characteristics of Dissolved Oxygen and Control Mechanism of Hypoxia (Low Oxygen) in the Watershed-Coastal System in Fujian Province …… YANG Ai-lin, YANG Fang, LI Shao-bin, *et al.* (4950)
Distribution, Migration, and Transformation Mechanism of Labile Phosphorus in Sediments of Xixi River Estuary, Xiamen …… PAN Feng, CAI Yu, GUO Zhan-rong, *et al.* (4961)
Adsorption of Mn^{2+} by Modified Biochar Fixed Bed in Simulated Lakes and Reservoir Waters …… ZHAO Jie, YE Zhi-long, WANG Jia-ni, *et al.* (4971)
Rapid Detection of Trace Enrofloxacin and Ciprofloxacin in Drinking Water by SERS …… XU Jing, ZHENG Hong, LU Jiang-long, *et al.* (4982)
Degradation of Triphenyl Phosphate in Water by UV-driven Advanced Oxidation Processes …… XU Zi-wen, YIN Hong-ling, XIONG Yuan-ming, *et al.* (4992)
Characteristics and Potential Sources of Four Ozone Pollution Processes in Hainan Province in Autumn of 2019 …… FU Chuan-bo, CHEN Hong, DAN Li, *et al.* (5000)
Characterization and Formation Mechanism of Water-soluble Inorganic Ions in $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Summer in the Urban Agglomeration of the Ili River Valley …… CHEN Qiao, GU Chao, XU Tao, *et al.* (5009)
Difference in $PM_{2.5}$ Pollution and Transport Characteristics Between Urban and Suburban Areas …… QI Peng, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, *et al.* (5018)
Characteristics and Health Risk Assessment of BTESX in the Northern Suburbs of Nanjing …… FENG Yue-zheng, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, *et al.* (5030)
Ecological Risk Assessment of Microplastics Occurring in Surface Water of Terrestrial Water Systems across China …… SUN Xiao-nan, CHEN Hao, JIA Qi-long, *et al.* (5040)
Scale Effects of Landscape Pattern on Water Quality in Dongjiang River Source Watershed …… CHEN You-liang, ZOU Wen-min, LIU Xing-gen, *et al.* (5053)
Mercury Speciation, Distribution, and Potential Sources in Surface Waters of the Yangtze and Yellow River Source Basins of Tibetan Plateau During Wet Season …… LIU Nan-tao, WU Fei, YUAN Wei, *et al.* (5064)
Water Environmental Characteristics and Water Quality Assessment of Lakes in Tibetan Plateau …… LIU Zhi-qi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, *et al.* (5073)
Karst Hydrogeochemical Characteristics and Controlling Factors of Carlin-type Gold Mining Area Based on Hydrochemistry and Sulfur Isotope …… ZHA Xue-fang, WU Pan, LI Xue-xian, *et al.* (5084)
Characteristics of Eukaryotic Phytoplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Danjiangkou Reservoir …… HE Yu-xiao, MAI Si-jie, REN Yu-fen, *et al.* (5096)
Adsorption of Phosphate and Heavy Metals by Lanthanum Modified Zeolite and Its Performance in Sediment Inactivation …… WANG Zhe, ZHU Jun, LI Wen, *et al.* (5106)
Metagenomic and Metatranscriptomic Analysis of Nitrogen Removal Functional Microbial Community of Petrochemical Wastewater Biological Treatment Systems …… ZHANG Xu, ZHOU Jia-jia, ZHOU Min, *et al.* (5115)
Bacterial Community Structure and Antibiotic Resistance Gene Changes in IFAS + Magnetic Coagulation Process Wastewater Treatment Plant in Cold Regions …… DU Wen-yan, YAO Jun-qin, MA Hui-ying, *et al.* (5123)
Nitric Oxide Emissions from Chinese Upland Cropping Systems and Mitigation Strategies: A Meta-analysis …… TIAN Zheng-yun, WU Xiong-wei, WU Yuan-yuan, *et al.* (5131)
Impact of Nitrification Inhibitors on Vegetable Production Yield, Nitrogen Fertilizer Use Efficiency and Nitrous Oxide Emission Reduction in China: Meta Analysis …… LIU Fa-bo, MA Xiao, ZHANG Fen, *et al.* (5140)
Effect of Different Fertilization Treatments on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region, China …… SHAO Xiao-hui, TANG Shui-rong, MENG Lei, *et al.* (5149)
Effects of Land-use Conversion on Soil Nitrification and NO & N_2O Emissions in Tropical China Under Different Moisture Conditions …… TANG Rui-jie, HU Yu-jie, ZHAO Cai-yue, *et al.* (5159)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of the Yangtze River Economic Belt Based on Bibliometric Analysis …… LIU Xiao-yan, FAN Ya-nan, LIU Peng, *et al.* (5169)
Spatial and Temporal Distribution and Source Variation of Heavy Metals in Cultivated Land Soil of Xiangzhou District Based on EBK Interpolation Prediction and GDM Model …… GAO Hao-ran, ZHOU Yong, LIU Jia-kang, *et al.* (5180)
Identification of Soil Heavy Metal Sources Around a Copper-silver Mining Area in Ningxia Based on GIS …… ZHANG Kou-kou, HE Jing, ZHONG Yan-xia, *et al.* (5192)
Effect of Aging on Stabilization of Cd^{2+} Through Biochar Use in Alkaline Soil of Bayan Obo Mining Area …… WANG Zhe, CHENG Jun-li, BIAN Yuan, *et al.* (5205)
Preparation of Magnetic Iron Oxide/Mulberry Stem Biochar and Its Effects on Dissolved Organic Carbon and Arsenic Speciation in Arsenic-Contaminated Soils …… LU Lin, YAN Li-ling, LIANG Mei-na, *et al.* (5214)
Effects of Oyster Shell Powder and Lime on Availability and Forms of Phosphorus and Enzyme Activity in Acidic Paddy Soil …… ZHAO Li-fang, HUANG Peng-wu, YANG Cai-di, *et al.* (5224)
Effects of Interaction of Zinc and Cadmium on Growth and Cadmium Accumulation of *Brassica campestris* L. …… SHUAI Zu-ping, LIU Han-yi, CUI Hao, *et al.* (5234)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in Vegetable Field in Kaizhou, Chongqing …… FANG Lin-fa, YE Ping-ping, FANG Biao, *et al.* (5244)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Carbon Storage in the Source Region of the Yellow River Based on InVEST and GeoSoS-FLUS Models and Its Response to Different Future Scenarios …… HOU Jian-kun, CHEN Jian-jun, ZHANG Kai-qi, *et al.* (5253)
Carbon Sequestration Characteristics of Different Restored Vegetation Types in Loess Hilly Region …… XU Xiao-ming, ZHANG Xiao-ping, HE Liang, *et al.* (5263)
Response of Soil Multifunctionality to Reduced Microbial Diversity …… CHEN Gui-xian, WU Chuan-fa, GE Ti-da, *et al.* (5274)
Effect of Nitrogen Addition on Soil Fungal Diversity in a Degraded Alpine Meadow at Different Slopes …… SU Xiao-xue, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, *et al.* (5286)
Comparative Energy Consumption Structure and Mode between China and Major Energy-Consuming Countries Under the Background of Carbon Emission Reduction …… LI Hui, PANG Bo, ZHU Fa-hua, *et al.* (5294)
Spatialization and Spatio-temporal Dynamics of Energy Consumption Carbon Emissions in China …… HAO Rui-jun, WEI Wei, LIU Chun-fang, *et al.* (5305)
Carbon Dioxide Mitigation Co-effect Analysis of Structural Adjustment Measures in the “2 + 26” Cities in the Jing-Jin-Ji Region and Its Surroundings …… YANG Tian-qi, WANG Hong-chang, ZHANG Chen, *et al.* (5315)
Policy Analysis in Plastic Pollution Governance and Recommendations in China …… LI Huan, ZHU Long, SHEN Qian, *et al.* (5326)