

砷的形态分析和形态研究

崔 春 国

(中国科学院环境化学研究所)

砷在自然界偶尔也有游离态,但大多数以硫、硒、碲化合物的形式存在,或以砷铁矿(FeAsS)等铁、铜、镍、钴及其他重金属的砷化物形式存在。在自然界中有120种以上的矿物含砷^[1]。砷在地壳中的平均含量为2ppm。在不同天然环境中砷的含量不同(表1),温泉水中达到0.3ppm。砷的化合物一般以5+、3+、3-价的形式存在,而2+价很少。

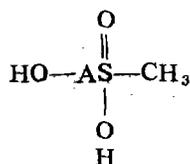
表1 不同环境物质中砷的天然含量^[2,3]

物 质	岩 石	海 水	河 水	雨 水	土 壤	海 洋 生 物	陆 地 生 物	海 洋 动 物
砷 (ppm)	1.8	0.003	0.001	0.002	6	30*	0.2	0.005-0.3**

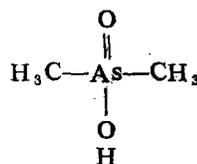
* 褐色海藻中含量最高

** 若干软体动物和甲壳动物中的富集量

由于大量使用含砷杀虫剂和除草剂而污染了土壤和水。通常从环境角度研究的砷化合物有:砷酸、亚砷酸、甲基胂、二甲基胂及其盐。甲基胂和二甲基胂的结构为:



甲基胂



二甲基胂

不同化学形态砷化合物的性质和毒性往往不同,有时其毒性相差很大。例如亚砷酸钠的毒性大于砷酸钠或有机胂酸盐,而无机砷酸盐的毒性大于有机胂酸盐类(表2),而且,砷在上述化学形态的分布状态会随着各种经常发生的化学和生物化学的氧化还原反应以及通过生物化学的一甲基和二甲基化而处于动态和互变之中^[5-7]。这些结果,连同公认的砷的毒性、致癌性、迁移性质和生物效应等均完全取决于元素的化学形态。当然由于动物的致癌实验失败,故对砷的致癌作用有不同看法^[8]。为了更好地了解有关砷的形态及其分析方法,本文对这方面进行了如下总结。

表 2 四种砷化合物对老鼠的致死量^[4]

砷 化 合 物	致 死 量 (mg/kg)
亚砷酸钠	20—60
砷酸钠	80—120
甲基砷酸钠	1200—1600
二甲基砷酸钠	1200—1600

形 态 分 析

由于不同化学形态的砷具有不同的毒性,因此在研究环境中砷的污染时,现在愈来愈多地采用测定不同形态砷的方法代替过去常用的总量分析。用于砷的形态分析方法有:放射性分析技术^[9]、钼兰法^[10]、电热原子吸收光谱和有机溶剂萃取相结合的方法^[11]、与无火焰原子吸收法相结合的柱色谱法^[12]、与高压液相色谱相结合无火焰原子吸收法^[13-14]、比色法^[15]和中子活化分析^[16]等。Braman建立的砷的形态分析方法^[17-18]通常用于水体中砷的形态分析。其原理基于不同的砷化合物在不同的pH条件下被硼氢化钠选择性地还原成相应的砷化氢及其有机衍生物,由此可以测定不同形态砷的含量。砷(Ⅲ)在pH=4—9时被硼氢化钠还原成砷化氢,砷(Ⅴ)在pH=1—2时先被氰基硼氢化钠还原成砷(Ⅲ),然后在同样的pH条件下再被硼氢化钠还原成砷化氢。 $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ 在pH=1—2时分别被硼氢化钠还原成 CH_3AsH_2 和 $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ 。上述被还原成气体的砷化物在液氮下冷却,然后在不同温度下分别将其加热分离测定。砷化氢的沸点为 -55°C ,甲基砷化氢的沸点为 2°C ,而二甲基砷化氢的沸点为 55°C 。测定方法采用等离子体激发源的发射光谱。本方法的缺点是操作较复杂,并要求精度很高的设备。用此法测定水样时,其检测极限可达到0.05毫微克砷(Ⅲ)和砷(Ⅴ),以及0.5毫微克甲基砷酸。用上述方法测定天然水中的砷(Ⅲ)、砷(Ⅴ)、甲基砷酸和二甲基砷酸的结果列表于3。从表3看出,用此法可以测定水中低至0.02ppb砷(Ⅲ)、甲基砷和二甲基砷,这在其他方法中是少见的。通常砷(Ⅴ)在水中浓度大于ppb级(在还原环境中例外),故对其测定下限的要求不用太低。近年来用原子吸收法测定砷的工作较多^[20],但用原子吸收法测定砷形态的工作却不多,Edmonds和Francesconi^[21]利用火焰原子吸收光谱法,Shaikh和Tallman用无火焰原子吸收法^[22]测定了还原的有机砷化氢,但测定挥发性的有机砷化氢的灵敏度远比通常用的GFAA法测定砷低。

表 3 河水中无机砷和有机砷的分析结果^[19]

样 品 来 源	砷 (Ⅲ) (ppb)	砷 (Ⅴ) (ppb)	甲 基 砷 (ppb)	二 甲 基 砷 (ppb)
Hillsborough河	<0.02	0.25	<0.02	0.02
Withlacoochee河	<0.02	0.16	0.06	0.30

用气相色谱法选择性地测定含砷的有机或无机物时^[23-25],需要处理有机挥发性

样品以得到稳定的衍生物。例如, 50毫升水样中加入1毫升Tris缓冲液, 得到 $\text{pH} \approx 6$ 的溶液。在连续通入He气的条件下, 此溶液中注入1.2毫升4% NaBH_4 溶液, 约6—10分钟后As(III)转化为砷化氢, 并从溶液中吹出来, 在这个周期的末期 $\text{pH} \approx 8$ 。然后加入2毫升6N的盐酸, 使至 $\text{pH} \approx 10$ 。在10分钟之内分3次加入6毫升4% NaBH_4 溶液, 以此还原As(V)为砷化氢, 此时, 甲基胂酸和二甲基胂酸还原为相应的有机胂化氢, 并被惰性气体赶出来。产生的砷化氢和有机胂化氢在液氮温度下冷却富集, 再把富集器放入一定温度的热水中, 使其砷化氢和胂化氢很快蒸发。可用带原子吸收鉴定器、电子捕获鉴定器或火焰离子化鉴定器的气相色谱仪分离砷化氢或胂化氢, 当用高灵敏的电子捕获鉴定器时, 在 55°C 下, AsH_3 、MMA和DMA的校正滞留时间分别为29、96和178秒。用此法分析天然水中的As(III)、As(V)、MMA和DMAA的效果尚好。此法还可以分离和测定三甲基胂。上述方法虽较灵敏, 但操作较繁琐。当用气相色谱法测定ppb或ppt级的上述砷时, 观察到衍生物的分子重排造成准确度下降^[23]。小田中等人^[20]研究了把无机砷和有机胂通过溶剂萃取、反萃取、再用薄层色谱(TLC)分离不同形态的砷化合物, 最后用石墨炉原子吸收法进行了测定。研究的化合物有砷(III)、砷(V)、甲基胂和二甲基胂。通常直接用原子吸收法测定上述四种化合物时, 随形态的不同其灵敏度也不同, 灵敏度最低的二甲基胂是砷(V)灵敏度的 $\frac{1}{3}$ 至 $\frac{1}{4}$ 。如果溶液中有硝酸、高氯酸、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化铷、氢氧化铯、硝酸锂、硝酸镁、硝酸钙、硝酸铈、硝酸钕、硝酸铁(III)、硝酸钴、硝酸镍共存时, 可提高其灵敏度, 且灵敏度不随形态而改变。上述共存试剂可以抑制实际样品中产生的负干扰。例如没有上述化合物时, 河水中甲基胂和二甲基胂的回收率分别为73%和90%。当共存试剂存在时分析土壤、血、河水等样品时, 甲基胂和二甲基胂的回收率分别可达84%和90%。利用此法测定了底泥标准样品浸出液中的无机砷、甲基胂和二甲基胂, 其回收率可达到90—103%^[27]。在土壤和底泥中测定甲基胂的工作不太多^[28-32], 其中Aoki等人发展了测定砷(III)、砷(V)、甲基胂和二甲基胂的分析方法, 他们通过溶剂萃取、离子交换色谱, 最后用原子吸收法测定上述化合物。

极谱法和阳极溶出伏安法测定砷的工作很多^{[34][35]}, 其中以金电极阳极溶出伏安法较为简便, 直流极谱测定方法也被很多人使用^[36]。Myers^[37]等人介绍了以微分脉冲极谱法在1M盐酸支持电解质中可以测定0.2ppb砷(III)的方法。此法已用于未经处理的污水和污泥、鱼和食品中砷的测定工作。用阳极溶出伏安法测定砷形态的工作也有报道^{[38][39]}, 主要测定砷(III)、砷(V)和总砷。黄薇文^[38]等人用玻璃电极同位鍍金法测定了海水中的砷(III)和总砷。王署等人^[38]在Cu(II)和Au(II)存在下测定了盐酸和工业废水中的砷(III)和(V)。Henry等人^[40]用微分脉冲极谱法测定了砷(III)、砷(V)和总无机砷。可在1M高氯酸或盐酸介质中直接测定砷(III), 经亚硫酸氢钠溶液还原砷(V)为砷(III)后, 测定总砷, 总无机砷与砷之差为砷(V)。Henry和Thorpe^[41]又建立了经离子交换分离后用微分脉冲极谱法测定砷(III)、砷(V)、甲基胂和二甲基胂的测定和分离方法。硝化样品用高氯酸、还原剂用二氧化硫。甲基胂和二甲基胂的回收率分别可达到98%和100%, 其相对标准偏差为小于5%, 检测极限分别为18和8ppb。阳离子交

换树脂采用Dowex-50、W-X8, 阳离子交换树脂用AG1-X8。此方法的分析流程见图1。

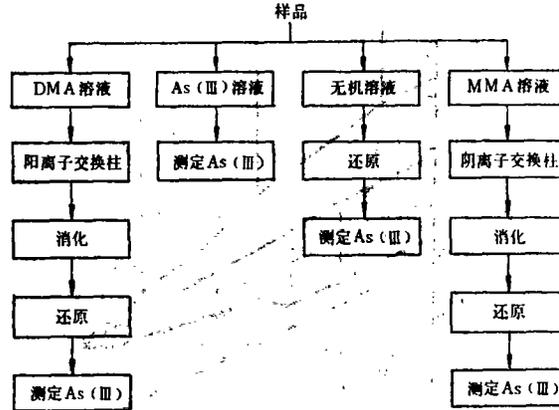


图1 测定砷(Ⅲ)、砷(Ⅴ)、甲基砷和二甲基砷的流程[41]。

Pahlavanpour等人用ICP原子发射光谱建立了一套可行的砷形态分析方法。此法基于不同形态的砷在不同条件下还原成相应的砷化氢。无机砷(Ⅲ)可以单独在柠檬酸溶液中还原, 甲基砷酸同样可以在0.5M盐酸中被还原, 但无机砷(Ⅴ)不起还原反应。在含有碘离子的5M盐酸中无机状态砷被选择地还原。砷化氢导入ICP测定。此分析方法目前已用于被矿场水污染的河水中砷的形态研究。无需进行样品浓缩, 其检测下限为0.1ppb。

形 态 研 究

砷在水体中四种价态(5+、3+、0和3-价)是稳定的, 金属砷只有在很少情况下产生, 3-价砷在Eh值很低时才发生。此外共价化合物AsS(As₂S₃)是在低pH值和稍低Eh值时是稳定的。图2是根据现有的热力学数据得到在含氧、水和硫(总硫浓度为10⁻³克分子/升)系统的总砷浓度为10⁻⁵克分子/升的Eh—pH图^[42]。图2说明了几种主要可溶物及在此体系中溶解度虽低, 但尚可查觉到的固体性质。其他人也研究了水溶液中无机砷的形态变化(见图3)^[1], 他们也认为无机砷在水溶液中的形态不仅与溶液的酸碱性有关, 而且还与氧化还原条件有关。图2中可以看出, 在用氧饱和的水中得到高Eh值时, 各种砷酸(H₃AsO₄、H₂AsO₄⁻、HAsO₄²⁻及AsO₄³⁻)是稳定的。在中等程度的Eh值下, 各种亚砷酸(H₃AsO₃、H₂AsO₃⁻、HAsO₃²⁻)也是稳定的。砷的硫化物AsS和As₂S₃在pH低于5.5, Eh值约为零时, 其溶解度最小, 趋于稳定的固体。HAsS₂(液)在低pH值下成为硫化物的主要形式。当pH高于3.7时AsS₂⁻为硫化物的主要形式。在最低的Eh值下, 砷离子则以AsH₃形式存在, 砷化氢在水中溶解度甚小。通常在中等pH值时, 氧(O₂)对亚砷酸盐氧化成砷酸盐的速度很慢, 但在强酸或强碱溶液中其反应过程可在几天内完成。有人指出, 各种亚砷酸盐, 在Eh低于约0.1伏或砷未完全氧化成砷(Ⅴ)时, 也可以存在于地面水中。有人^[43]在研究工厂污水中砷时指出, 大部分砷可以从水体转入底泥, 底泥中砷有明显积累, 其原因是几种形态的砷酸根易与水中阳离子钙(Ⅱ)、镁(Ⅱ)和铁(Ⅲ)等离子结合形成难溶解的砷酸盐类沉淀, 例如FeAsO₄、Ca₂(AsO₃)₂、

$Mg_3(AsO_4)_2$ 等。另一个原因是几种形态的砷化物为水合氧化铁等胶体及悬浮物吸附而共沉淀。使水中含砷量减少。

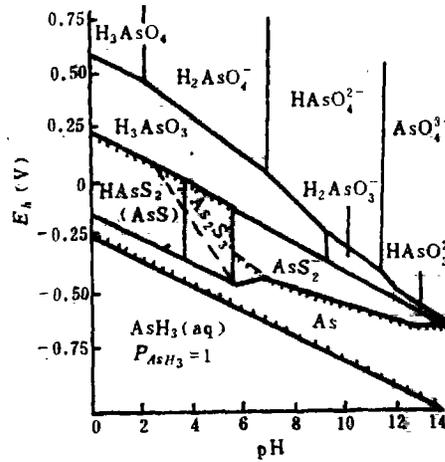


图2 砷在25℃, 1个大气压时的Eh-pH图。此时砷的总浓度为 10^{-5} 毫克分子/升, 总硫浓度为 10^{-3} 克分子/升, 几种固体用括号圈出, 在 $\pi\pi$ 线间空地表示溶解度低于 $10^{-5.2}$ 克分子/升。^[42]

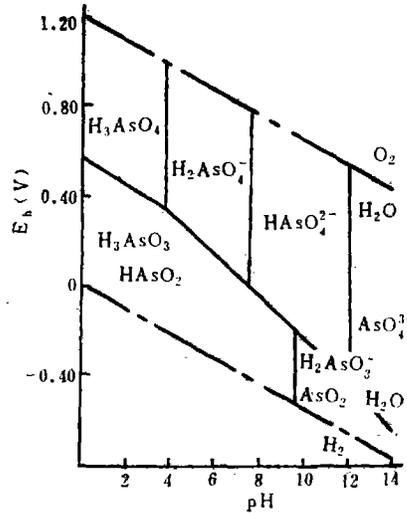


图3 pH-Eh体系中离子态砷在溶液中的稳定范围^[1]

土壤是非常复杂的环境体系, 因此研究土壤中砷的形态比水体系中复杂得多。小山雄生^[44]指出, 土壤中的砷大部分以与土壤胶体和有机物结合的状态存在, 水溶性部分极少。美国土壤中水溶性砷只占全砷的5—10%, 而日本的土壤只占5%。因此在土壤中加入水溶性砷, 也很容易转化为难溶状态砷, 所以一般土壤表层中砷的积累量高, 而下层迁移难。这是由于和磷一样被土壤胶体的阴离子吸附, 与土壤中铁、铝、钙离子结合, 形成难溶性砷化物, 以及与铁、铝等的氢氧化物及几种氯化物发生共沉淀的结果。若从土壤中除去无定形的铁、铝, 砷的固定能力即显著下降, 但认为有机物的吸附砷与

其相比就不太重要。前田信寿等人^[41]指出, Eh 、 pH 与砷的溶解度之间有一定关系, 表明砷在 Eh 降低、 pH 升高时其溶解度显著增加。在土壤溶液中砷的形态与地面水中一样, 以砷酸根、亚砷酸根以及甲基砷和二甲基砷形式存在。土壤溶液中常见的砷(V)的多种形态受 pH 值的影响(见图4)^[1], 然而它又受氧化还原电位 Eh 值的影响(图3)。 Eh 下降, 可使固相化合物的溶解度增加, 这是因为砷(III)的含氧化合物的溶解度比砷(V)化合物大的缘故。在通气的土壤中($Eh = 400-600mV$)土壤溶液中的砷以砷酸根离子存在, 而通气不良的酸性和中性土壤溶液中则以亚砷酸根形式存在。因此大多数土壤表层溶液中砷以 $H_2AsO_4^-$ 和 $HAsO_4^{2-}$ 形式存在。在土壤条件下一些砷酸盐溶解度的对数值为: $Pb_3(AsO_4)_2$ ——44.87, $Mn(AsO_4)_2$ ——32.66, $Ca_3(AsO_4)_2$ ——18.71, $FeAsO_4$ ——20.24, $AlAsO_4$ ——15.80^[42]。在土壤中究竟那一种占主要地位问题没有统一的看法。有人^[43]认为在中性和碱性土中砷与钙结合的化合物较多, 而在酸性土($pH < 5.5$)中经常可以看到砷与铁、铝结合的化合物。例如, 在酸性土壤中测得As-Fe型砷占全砷量的31—54%, As-Al型砷占11—41%, As-Ca型砷占1—16%。文章^[43]指出, 即使同一种土壤, 根据土壤的深度不同其主要型态也不同, 例如褐土化草甸土和盐化草甸土中的砷的化学结合形态; 两种土壤在0—20公分与20—40公分土层中, 均以Al-As型为主, 表层Fe-As型多于Ca-As型, 而下层Ca-As型多于Fe-As型。有人^[1]测定了土壤溶液中砷酸根离子活度和一些阳离子活度, 并与已知的金属砷酸盐的溶度积作了对比。结论认为, 在土壤条件下, 土壤溶液中砷酸根离子的含量受不易溶解的砷酸铅和砷酸锰控制, $pH > 4.75$ 时砷酸锰和砷酸铅都起作用, 而 $pH < 4.75$ 时, 主要是砷酸锰起作用。在土壤中砷形态的测定工作不多见, 李勋官^[46]根据土壤磷型态分离法的分级程序进行了砷的形态的测定。分离的形态有: (1) 吸附性砷(A-As), 这部分为易溶砷酸盐, (2) 铝型砷(Al-As), 为可提取砷酸铝盐。(3) 铁型砷(Fe-As), 为可提取砷酸铁盐, (4) 钙型砷(Ca-As), 为砷酸钙盐, (5) 被包蔽型砷(O-As)。薛纪渝等人^[43]也作了类似的工作, 他们提取的形态包括五种。他们发现在不同类型的土壤中不同形态砷的含量有所不同。例如, 在所有土壤样品中, 钙型砷的含量为0.25—4.53ppm, 其含量为2.5—39.4%, 灰棕壤>棕壤>黄棕壤>黄壤>砖红壤>红壤; 栗钙土>黄土>黑垆土>褐土>黑土; 灰钙土>棕钙土>栗钙土。有的报道指出^[46], 用磷的形态分离方法研究砷时发现, 土壤中砷的形态以Fe-As最多, Al-As次

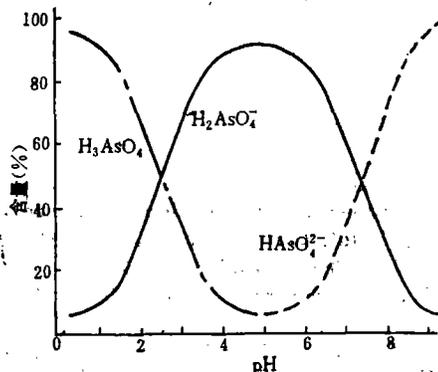


图4 砷(V)化合物的分布图^[1]

之, Ca-As 最少, 但是火山灰土中 Al-As 型最多^[47], Lum^[48] 用常用的重金属形态分离方法把底泥中的砷分成了五种形态: (1) 容易萃取的离子态, (2) 与碳酸盐和表面氧化物结合态, (3) 与铁锰氧化物结合态, (4) 有机和硫化态和 (5) 残余态。其化学提取的条件和过程见图 5。此研究工作简单地把常用于重金属(例如铜、铝、镉和锌)形态的化学提取法(Tessier法)引用到砷的形态分离, 而没有用可靠的分析数据研究确定底泥中存在的砷的化学形态。

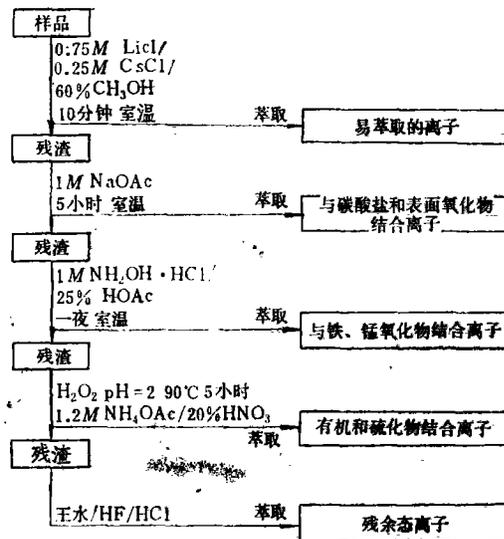


图 5 连续化学提取不同砷形态的示意图

综上所述, 砷的形态分析方法已经研究了很多, 但是到目前为止还没有研究出简单、方便、而又有效的形态分析方法。这给研究砷形态的工作者往往带来分析上的困难, 因此有必要通过艰苦的努力去探索和建立一套行之有效的砷的形态分析方法。在砷的形态研究方面缺乏系统和较统一的形态分离方法。例如在土壤和底泥中还没有见到有机砷(甲基砷、二甲基砷)、无机砷(As(III) 、 As(V) 、 $\text{pb}_3(\text{AsO}_4)$ 、 $\text{Mn}(\text{AsO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 、 FeAsO_4 、 AlAsO_4 、 As_2S_3)等形态的系统分离方法。研究工作者往往只做了局部的形态分离工作, 而没有较统盘的考虑, 因此研究出一套较系统的砷的形态分离方法是非常必要的, 它有助于研究各种形态对生物的影响, 以及研究治理方法等。在水中砷的形态的研究工作较为深入, 但能否把水中砷的形态变化规律用更准确一点的数学式描述呢? 类似研究工作很重要。

参 考 文 献

- [1] Моргузова, Т. В., *Огрохимия*, (1), 148 (1981).
- [2] Bowen, H.J.M., *The Biogeochemistry of the Elements*, London, New York, 1966.
- [3] Heit, M.L., Ryan, D.E., *Anal. Chim. Acta*, 32, 448 (1965).
- [4] Woolson, E.A., *Arsenical Pesticides*, Washinton, 1975.
- [5] Zief, M., Mitchell, J.W., *Contamination Control in Trace Element Analysis*, John Wiley New York, 1976.
- [6] Grasshoff, K., *Methods of Seawater Analysis*, Verlag Chemie, Weinheim, 1976.
- [7] Henry, F.T., Kirch, T.O., Thorpe, T.M., *Anal. Lett.*, 13, 253 (1980).
- [8] Ferguson, J.F., Gavis, J., *Water Research*, 6, 1259 (1972).

- [9] Stary, J., Zeman, A., Prasilova, J. *Intern. J., Environ. Anal. Chem.*, (8), 49 (1980).
- [10] Stauffer, R.E., *Environ. Sci. Tech.*, 15, 1475 (1980).
- [11] Buchel, J.P., Lauwerys, R., Holes, H., *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 46, 11 (1980).
- [12] Inverson, D.G., Anderson, M.A., Holmand, T.R. and Stanford, R.R., *Environ. Sci. Tech.*, 13, 1491 (1979).
- [13] Woolson, E.A., Nadav, A., *Chromatogn. J.*, 191, 31 (1980).
- [14] Brinchman, F.A., *J. Asso. Off. Anal. Chem.*, 63, 523 (1980).
- [15] Sandhu, S.S., *Analyst.*, 101, 856 (1976).
- [16] Gohda, S., *Bull. Chem. Soc.*, 48, 1213 (1975).
- [17] Braman, R.S., Justin, L.L., Foreback, C.C., *Anal. Chem.*, 44, 2195 (1972).
- [18] Johnson, D.L., Pilson, M.E.Q., *Anal. Chim. Acta.*, 58, 289 (1972).
- [19] Braman, R.S., Foreback, C.C., *Science.*, 182, 1247 (1973).
- [20] Brooks, R.R., Ryan, D.E., Zhang, H., *Anal. Chim. Acta.*, 131, 1 (1981).
- [21] Edmonds, J.S., Francesconi, K.A., *Anal. Chem.*, 43, 2019 (1976).
- [22] Shaikh, A.U., Tallman, D.E., *Anal. Chim. Acta.*, 98(2), 251 (1978).
- [23] Talmi, Y., Bostick, D.T., *Anal. Chem.*, 47, 2145 (1975).
- [24] Soderquist, C.J., Crosby, D.G., Bowers, J.B., *Anal. Chem.*, 46, 155 (1974).
- [25] Andreae, M.O., *Anal. Chem.*, 49, 820 (1977).
- [26] 小田中芳次, 侯野修身, 后藤真康, *分析化学*, 28, 517 (1979).
- [27] 高松武次郎, 中田藤平, 吉田富男, *分析化学*, 31, 540 (1982).
- [28] Soderquist, C.J., Crosby, D.G., Bowers, J.B., *Anal. Chem.*, 46, 155 (1974).
- [29] Woolson, E.A., *Weed Sci.*, 25, 412 (1977).
- [30] Iverson, D.G., Angerson, M.A., Holm, T.R., Stanforth, R.R., *Environ. Sci. Tech.*, 13, 1491 (1979).
- [31] 阿部洋, 安冈胜男, 石川莞尔, 赤崎克之, *分析化学*, 29, 44 (1980).
- [32] Aoki, H., Takamatsu, T., *Soil Science*, 133(4), 239 (1982).
- [33] Myers, D.J., Osteryoung, J., *Anal. Chem.*, 45, 267 (1973).
- [34] Forsberg, G., O'Laughlin, J.W., Megargle, R.G., Koirtiyohann, S.R., *Anal. Chem.*, 47, 1586 (1975).
- [35] Davis, P.H., Dulude, G.R., Griffin, R.M., Matson, W.R., Zink, E.W., *Anal. Chem.*, 50, 137 (1978).
- [36] Leung, P.C., Subramanian, K.S., *Meranger, J.C. Talanta*, 29, 515 (1982).
- [37] Myers, D.J., Osteryoung, J., *Anal. Chem.*, 45, 267 (1973).
- [38] 黄徽文, 滕崇利, 李福荣, 王庆璋, 李静, *山东海洋学院学报*, 10(4), 42 (1980).
- [39] 王署, 张淑云, *兰州大学学报*, 4, 106 (1980).
- [40] Henry, F.T., Kirch, T.O., Thorpe, T.M., *Anal. Chem.*, 51, 215 (1979).
- [41] Henry, F.T., Thorpe, T.M., *Anal. Chem.*, 52, 1724 (1980).
- [42] Ferguson, J.F., Gavis, J., *Water Research.*, 6, 1259 (1972).
- [43] 薛纪渝, 许嘉林, 殷宗璠, 王华东, *北京师范大学地理系论文集*, 校庆八十年纪念, 68—78页。
- [44] 前田信寿, 手代木智, *土肥志*, 28, 185 (1957).
- [45] Woolson, E., Axley, J., Kearney, P., *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 35, 101 (1971).
- [46] 李勋官, *土壤学报*, 19, 360 (1982).
- [47] 小山雄生, *日本土壤肥料科学志*, 46, 491 (1975).
- [48] Lum, K.R., *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 15, 241 (1983).

1984年2月15日收到。