

新银盐分光光度法测定水中痕量砷的方法研究

白 焱 李青山

(松辽水环境科学研究所, 长春 130021)

摘要 新银盐光度法测砷是基于用硼氢化钾在酸性溶液中将砷离子转变为砷(AsH_3), 再以硝酸-硝酸银-聚乙烯醇-乙醇为吸收显色液来测定痕量砷。通过一系列实验, 对测定方法的最佳条件进行了研究, 大大提高了方法的灵敏度及精密性。

关键词: 测砷仪; 新银盐分光光度法; 反应液; 吸收液; 灵敏度; 精密性。

砷是自然界中普遍存在的元素。天然水中砷的污染来源于含砷岩石的自然风化、煤和石油的燃烧, 但更主要的来源是含砷“三废”的排放和一些含砷农药的施用。砷的化合物具有剧毒, 容易在人体内积累, 造成急性或慢性中毒。同时, 砷也是一种致癌物。环境中的砷过量, 会对人体造成极大的危害。因此, 在环境监测中, 砷已被列为重要的监测对象。

新银盐分光光度法测砷与经典的二乙基二硫代氨基甲酸银光度法测砷相比, 具有操作简便, 反应快速, 试剂无毒等优点。本文对影响方法灵敏度及精密性的各项因素进行了逐一研究, 并筛选出用新银盐分光光度法测砷的最佳操作条件。

1 实验部分

1.1 主要试剂

1.1.1 砷标准溶液 准确称取三氧化二砷(分析纯)0.0660g于100mL烧杯中, 加入5mL4%的氢氧化钠溶液, 搅拌使之完全溶解。加入蒸馏水50mL, 混匀, 注入500mL容量瓶, 再以水洗烧杯数次, 并入容量瓶内。加入1:1硫酸28mL, 以水定容。此溶液浓度为 $100\mu\text{gAs/Lm}$ 。用0.5N硫酸稀释配制所需浓度的砷标准溶液($1.00\mu\text{gAs/mL}$)。

1.1.2 硝酸-硝酸银溶液 称取4.080g硝酸银(分析纯)于250mL烧杯中, 加入100mL去离子水, 搅拌使之完全溶解, 加入15mL浓硝酸, 混匀。将此溶液注入500mL容量瓶中, 以去离子水定容。此溶液放在棕色瓶内至少可稳定1个月。

1.1.3 聚乙烯醇溶液 称1.0g聚乙烯醇加到沸腾

的520mL去离子水中, 搅拌使之溶解。待聚乙烯醇固体溶解后, 盖上表面皿, 继续保持微沸15min, 取下自然冷却至室温(在使用过程中, 仍将此溶液保留在原烧杯中)。聚乙烯醇有效期为1~2周, 如出现絮状沉淀, 应重配。

1.1.4 吸收显色液 按先后顺序将聚乙烯醇溶液20mL, 硝酸银溶液20mL和乙醇40mL加至一带塞的玻璃瓶内, 充分摇动2min。此溶液可稳定4h左右(应现用现配)。

1.1.5 醋酸铅脱脂棉 将7g脱脂棉浸于100mL1%醋酸铅溶液中, 取出于70°C烘干或室温风干。

1.1.6 DMF混合液 将5mL乙醇胺与45mL二甲基酰胺注入一带塞的玻璃瓶内, 充分摇动2min, 此溶液一般可稳定2周。

1.1.7 20%的酒石酸溶液 称取20g酒石酸加水至100mL, 搅拌使之溶解。

1.1.8 硼氢化钾片 将硼氢化钾与氯化钠按重量比1:5磨细, 充分混匀。在压片机上以不小于1.5t的压力压制成直径12mm, 厚8mm的片剂, 每片重为 $1.5 \pm 0.1\text{g}$ 。

1.2 主要仪器

1.2.1 BECKMAN DU-70型分光光度计

1.2.2 测砷仪(见图1)。

1.2.3 U形管的装填 U形管较短的一端均匀装入醋酸铅脱脂棉, 较长的一端先均匀分批装入高约8~9cm的脱脂棉, 加入3mLDMF混合液, 用洗耳球将液体压入棉花内, 再装入棉花8~9cm。新加DMF混合液时, 最好用 $5\mu\text{g}$ 砷产生的 AsH_3 饱

收稿日期: 1992年9月22日

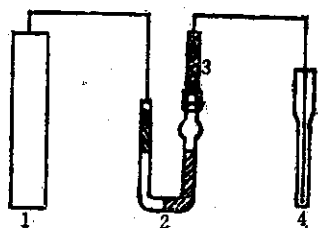


图 1 测砷仪示意

1.反应管 2.U形管 3.脱胶管 4.吸收管

和1—2次。每换一次DMF混合液约可连续使用30次左右。

1.3 水中痕量砷的测定

1.3.1 标准曲线的绘制

1.3.1.1 准确吸取含砷量0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 μ g的砷标准溶液, 分别加至100mL反应管内, 加蒸馏水至50mL。

1.3.1.2 向反应管内加入20%的酒石酸5mL。

1.3.1.3 向吸收管内准确加入5.0mL吸收液, 连好通气塞。

反应液与吸收液的温度应保持在25 $^{\circ}$ C左右。如果室温较高(25~30 $^{\circ}$ C), 则下述操作可省略; 如室内温度较低(0~20 $^{\circ}$ C), 则须把实验装置置于25 $^{\circ}$ C的生化培养箱或恒温水浴锅中恒温后, 方可按下述步骤进行操作。

1.3.1.4 向反应管内加一片硼氢化钾片(用镊子夹取), 立即盖紧管塞。

1.3.1.5 反应完毕后, 使显色液稳定25min。然后以空白吸收液为参比, 在波长为404nm处测各吸收管内吸收液的吸光度。

1.3.1.6 扣除空白后, 绘制工作曲线

1.3.2 实际水样分析

取一定量水样(砷含量不超过25 μ g)于100mL反应管中, 加水稀释至50mL, 按校准曲线绘制步骤1.3.1.2—1.3.1.5操作。

同时取50mL蒸馏水作空白实验。

按校正吸光度, 在校准曲线上查出相应含砷量, 然后按下式计算。

$$\text{砷}(\text{As, mg/L}) = m/V$$

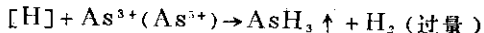
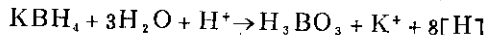
式中, m ——由校准曲线上查得的含砷量(mg);
 V ——被测水样体积(L)。

2 结果与讨论

2.1 对影响方法灵敏度的主要因素的研究

2.1.1 反应液温度的选择

反应管内发生的化学反应为:



实验证明: 新银盐分光光度法测砷的灵敏度与反应液的温度有密切关系。这是因为温度与气体在水中的饱和溶解度成负相关, 而与反应速率及反应平衡常数成正相关。对于该反应, 升高反应液温度, 则反应速度加快, 平衡常数增大, 生成的 AsH_3 气体在反应液中的溶解度降低, 这些都有利于反应管内的反应进行得更完全, 更彻底。所以提高反应液温度, 该方法的灵敏度也相应提高(如图2)。但由于该反应产生大量气体, 如果温度过高, 反应速度过快, 管路中的气压就会过大, 而装置有些导管的管径较小, 这样就容易冲开或漏气, 因此温度也不宜过高, 控制在25 $^{\circ}$ C左右为宜。

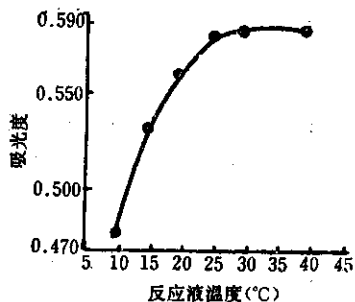
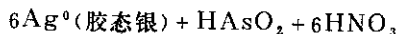


图 2 反应液温度对吸收液吸光值的影响

2.1.2 吸收液温度的选择

吸收管内发生砷与银离子的氧化还原反应,



砷的吸收显色反应是一种胶体反应。实验结果表明, 它受温度的影响较大。温度低时, 不利于吸收显色, 有色溶液的吸光度值较低; 温度高时, 吸光值也相应升高。但温度升得过高会使乙醇挥发加快, 对胶态银的稳定性产生不利影响。所以吸收液的最佳温度应控制在25 $^{\circ}$ C左右为宜, 结果见图3。

表 1 方法的准确度与精密度

化 合 物	测 定 结 果 (As, mg/L)						平 均 值 (mg/L)	标 准 值 (mg/L)	相 对 标 准 偏 差 (%)
含砷水样	0.207	0.201	0.199	0.198	0.195	0.191	0.199	0.198	2.7

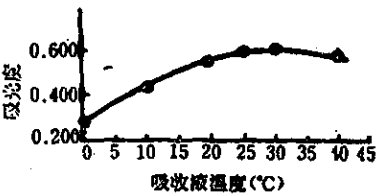


图 3 吸收液温度对吸收液吸光值的影响

2.1.3 有色溶液最大吸收波长的选择

准确吸取含 $3.0\mu\text{g As}$ 的溶液，按实验方法显色后，在波长 $330\text{--}550\text{nm}$ 范围内进行扫描，从图4可以看出，有色溶液在波长为 404nm 处有最大吸收峰，所以最佳吸收波长选择在 404nm 处。

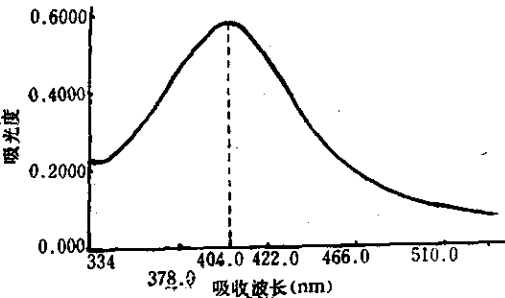


图 4 有色溶液的吸收光谱

2.1.4 吸收液的组成与配制的影响

吸收液的组成主要是硝酸银，硝酸，聚乙烯醇和乙醇等试剂。硝酸银是形成溶胶的反应物，它在吸收液中的浓度会对胶态银的形成及物理化学性质产生影响。吸收液中硝酸银的浓度为 0.012M 较好。银离子在中性溶液中不稳定，故需加入硝酸，保持酸性条件。乙醇在吸收液中既是良好的消泡剂，又对胶态银的稳定性及粒度均匀性大有益处，它在吸收液中含量为 50% 比较适宜。溶液中胶态银分散得好坏，主要取决于聚乙烯醇的分散能力，实验结果表明，北京红星化工厂和天津试剂三厂生产的平均聚合度为 1750 ± 50 的聚乙烯醇效果较好。

聚乙烯醇溶液配制是否得当，也会影响它的分散效果，应严格按照前面所述的配制方法进行配

制。聚乙烯醇溶液应避免直接与无水乙醇相混合，否则会出现白色沉淀。

吸收液配制时，各试剂加入顺序为：聚乙烯醇溶液，硝酸银溶液，混匀，再用另一量筒加入无水乙醇（三种试剂的体积比是 $1:1:2$ ），最后充分摇匀。

2.2 对影响结果精密度的主要因素的研究

2.2.1 吸收显色液的稳定时间

从图5可知，反应刚刚完成以后，吸收液的吸光值随时间的增加而增加，直到 20min 以后吸光值才趋于稳定。所以于显色后 $25\text{--}35\text{min}$ 时测定，可获得最佳的准确度与精密度。

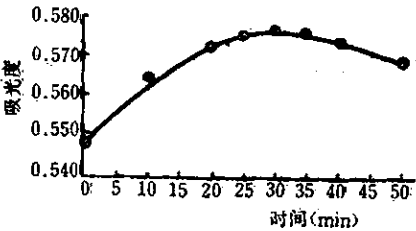


图 5 吸收显色液稳定时间对吸收液吸光值的影响

2.2.2 系统的气密性

当硼氢化钾开始反应时，即产生大量氢气，管内气压明显升高，气体容易在管口及各连接处渗漏。所以反应装置具有良好的气密性是确保方法准确度与精密度的重要保证。

2.2.3 插入吸收管内的细聚乙烯管的内径

细聚乙烯管的内径宜保持在 $0.4\text{--}0.5\text{mm}$ ，若口径过大，容易使肿吸收不完全；过小则阻力太大，容易造成漏气或反应管被冲开。

2.3 方法准确度与精密度试验

取含砷量相同的同一样品6份，按上述最佳条件进行测定，获得方法的精密度（变异系数）为 2.7% ，结果见表1。

3 结论

新银盐分光光度法测砷与经典的二乙基二硫代氨基甲酸银光度法测砷相比,具有操作简便,反应快速,试剂无毒等优点。研究结果表明,反应液温度和吸收液温度是影响方法灵敏度的关键因素,温度控制在25°C左右可获得最佳的灵敏度;吸收液显色后稳定时间控制在25min左右测定可获得最佳的精密度。

参考文献

- 1 汪炳武,张卫华.新银盐光度法测定微量砷的研究.分析化学,1988,16(5):419~423
- 2 汪炳武.水和废水分析方法指南.北京:中国环境科学出版社,1990.127-130.
- 3 汪炳武.水和废水分析方法.北京:中国环境科学出版社,1990.47~51

A STUDY ON DETERMINATION OF TRACE AMOUNT ARSENIC IN WATER BY A NEW SILVER SALT SPECTROPHOTOMETRY

Bai Yan Li Qingshan

(SongLiao River Water Environmental
Research Institute, Changchun 130021)

Abstract The new silver salt spectrophotometry is based on turning arsenic ion into arsenic hydride in acid solvtnon, and then determines microamount arsenic by using nitricacid-silver nitrate-polyvinylol-ethanol as an absorbing solution. In this paper, we studied the best operation and determination conditions by a series of experiments and improved the sensitivity and precision of the method.

Key words: Instrument for arsenic determination, New silver salt spectrophotometry, Reacting solution, Absorbing solution, Sensitivity, Precision.