

大气中砷化物测定法

曹守仁 程玉琪* 任改异 解宏光*

(中国医学科学院卫生研究所)

砷多以氧化物或砷酸盐形式存在于环境中,均有不同程度的毒性,氧化砷尤为强烈,近年来砷化物的致癌作用更引起人们的重视。因此砷化物对环境污染已成为当前环境保护重要课题之一。建立一个准确、快速、灵敏、简便的大气中砷化物的测定方法,对大气污染监测来说是迫切需要的。

大气中砷化物的浓度一般在 0.1—1.0 微克砷/米³之间,以蒸气态及气溶胶态稳定地存在^[1,2]。关于大气中砷化物的采集和测定方法,国内外做了不少工作^[3-7]。根据我国大气污染监测工作的实际情况,我们对采样方法(砷蒸气及尘粒)、二乙氨基二硫代甲酸银测砷比色法的某些反应条件以及干扰问题进行了一些试验研究,确定了操作步骤。

一、实验部分

(一) 基本方法

用浸渍试剂的滤纸采样后以盐酸溶解,再用碘化钾、氯化亚锡和锌粒还原为砷化氢。砷化氢吸收于二乙氨基二硫代甲酸银-三乙胺氯仿溶液中形成红色,比色定量。

灵敏度为 1 微克砷/5 毫升。

(二) 仪器

1. 滤纸采样夹,示于图 1。

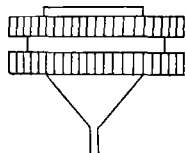


图 1 滤纸采样夹结构图(φ50毫米)

2. 砷化氢发生装置,示于图 2。

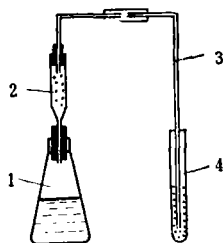


图 2 砷化氢发生装置

- 1. 砷化氢发生瓶(150 毫升)
- 2. 过滤器(填充醋酸铅棉花)
- 3. 导气管 4. 吸收管(10 毫升)

3. 分光光度计

4. 10 毫升具塞比色管,内径小于 1 厘米。

(三) 试剂

1. 聚乙烯氧化吡啶(简称 P₂₀₄, 试剂纯,或市售克砷平)。

2. 滤纸:慢速(或中速)定量滤纸,φ50 毫米,每张含砷量不超过 0.5 微克。

3. 甘油(试剂纯)。

4. 浸渍试剂滤纸:10 克聚乙烯氧化吡啶和 10 毫升甘油溶于 100 毫升去离子水,即成浸渍液。滤纸浸入,六小时取出,置于聚四氟乙烯板上,在对流箱内,红外线干燥。制成的浸渍滤纸封于聚乙烯瓶中备用。

5. 二乙氨基二硫代甲酸银-三乙胺氯仿溶液:0.25 克二乙氨基二硫代甲酸银和 1.0 毫升三乙胺溶于 100 毫升氯仿中,振摇,放置过夜,如有沉淀需过滤。贮于棕色

* 进修生,程玉琪,辽宁省劳卫所;解宏光,鹤岗市环监站。

瓶中。

6. 15% 碘化钾溶液。

7. 40% 氯化亚锡溶液：40 克氯化亚锡溶于 50 毫升盐酸中加水至 100 毫升。

8. 无砷锌粒（每克约 10—15 粒）：测砷用。

9. 标准溶液：0.1330 克干燥三氧化二砷溶于 2 毫升 1N 氢氧化钠溶液中，加水约 50 毫升。用 1N 盐酸酸化。移入 100 毫升容量瓶中，加水到刻度，作为砷贮备液（1.00 毫升含 1 毫克砷）。临用前稀释到 1.00 毫升含有 10 微克砷。

10. 1.5:1 盐酸水溶液：

11. 醋酸铅棉花：脱脂棉浸渍于 10% 醋酸铅溶液中，晾干，备用。

（四）采样

将浸渍滤纸装于采样夹内，以 15 升/分的流量，采气 5 立方米。采样后，将滤纸置于三角瓶中。

（五）分析步骤

1. 制作标准工作曲线：取 0.0、0.10、0.50、1.0、1.5、2.0 毫升的砷标准溶液，及 6 块 1/4 张的浸试剂滤纸分别置于砷化氢发生瓶中，各加水至 70 毫升，加 30 毫升 1.5:1 盐酸、2 毫升 15% 碘化钾溶液和 0.4 毫升氯化亚锡溶液。摇匀，放置 15 分钟。再加 5 克无砷锌粒，立即与充填有醋酸铅棉花的过滤器和盛有 5 毫升二乙氨基二硫代甲酸银-三乙基胺氯仿溶液的比色管相连，反应 1 小时，各管分别补加氯仿至 5 毫升，用 1 厘米比色杯，于波长 520 毫微米处测定光密度。以光密度对砷含量（微克/5 毫升）绘制标准曲线。

2. 样品测定：取 1/4 采过样的滤纸剪成小块，放在砷化氢发生瓶中。加 30 毫升 1.5:1 盐酸，置于 60℃ 恒温水浴中 2.5 小时，取出，冷至室温，加 70 毫升水，2 毫升 15% 碘化钾溶液和 0.4 毫升氯化亚锡溶液，摇匀，放置 15 分钟。然后按制作标准曲线的操作步骤，测光密度，查标准曲线，得出砷含量。

（六）计算

砷化物（以 As 计）的浓度（毫克/米³）
= [砷的含量（微克）] / [换算成标准状态下的采样体积（米³）× 1000]

二、实验结果与讨论

（一）砷化物的采集

砷化物在大气中是以蒸气态与尘粒共存，采样时必需将这两种状态的砷同时采集下来。

最近有人^[5]用浸渍高分子有机碱聚乙烯亚胺滤纸有效地采集了大气中砷蒸气及尘粒。由于高分子有机碱浸在滤纸上呈粘胶状态，故在流量很大的条件下，滤纸上仍能保持高浓度的高分子聚合物，在瞬间时间与砷化物起热力学氧化反应，满意地将砷化物采集下来。

我们选用了国产新华定量滤纸做滤料和国产聚乙烯氧化吡啶做浸渍剂。做了滤纸对砷化物的阻留效率，浸渍试剂滤纸对砷化物（蒸气和尘粒状）的采样效率以及浸渍液浓度的选择等试验。结果是用浓度为 10% 的聚乙烯氧化吡啶溶液浸渍滤纸，采样效率可达 97% 以上。

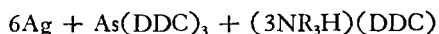
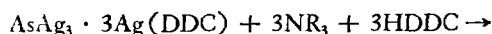
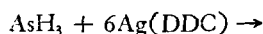
（二）样品处理条件的确定

浸渍滤纸上的砷化物如何定量溶脱，直接关系到分析结果的可靠性。我们在定量滤纸上加入 10 微克的砷，用 1:1 盐酸分别在 90—95℃/小时，60℃/2.5 小时，室温下放置过夜三种条件下处理样品。结果是 60℃/2.5 小时和室温下放置过夜两种条件下，回收率较高，精度也高。温度高回收率低，起伏也大。其原因可能是温度高盐酸损失较多，对反应不利。另外，溶出的砷是 AsCl₃ 状态，在高温下易挥发。所以选用 60℃/2.5 小时或室温下放置过夜为处理条件。

（三）砷化氢吸收液的选择

二乙氨基二硫代甲酸银比色法是测定砷化物的常用方法，具有灵敏度高、测定范围

广、操作简便等优点。方法原理是砷化物用碘化钾、氯化亚锡和锌粒还原为砷化氢。砷化氢被氢气带出,吸收在二乙氨基二硫代甲酸银 $[Ag(DDC)]$ -三乙基胺氯仿溶液中。此时, $Ag(DDC)$ 被砷化氢还原为胶体银而呈红色。反应如下:



式中 NR_3 系有机碱,能与游离的 $Ag(DDC)$ 形成复合物,增加吸收液的稳定性。

NR_3 型的有机碱常用有吡啶、马钱子碱、麻黄素、氯喹、三乙基胺、三乙醇胺、二甲基甲酰胺等。

早期吸收液是用吡啶溶液,但吡啶有恶臭,不适于常规检验。1975年我们用马钱子碱的氯仿溶液代替吡啶。但马钱子碱为剧毒品,亦不理想。我们再次选用三乙醇胺、三乙基胺、二甲基甲酰胺、马钱子碱等几种有机碱,作了对比试验,比较对测定砷化物的效果。结果是三乙基胺测定砷化物的效果与马钱子碱溶液一致,在 0—20 微克砷范围内与测得的光密度成线性关系。由于三乙基胺是无毒的,适于常规操作。其浓度以 1% 为宜。

(四) 温度对吸收效率的影响 (0.25% $AgDDC$ -三乙基胺氯仿溶液为吸收液)

选择 5、20、30、40℃ 四种反应温度,加入 1—20 微克砷的标准溶液,测定在各个温度下的光密度值。结果是反应温度在 5—40° 之间,对测定无影响。

我们还观察了显色溶液的稳定性。当吸收液显色后,加盖放置不同的时间,测光密度。结果是只要不使氯仿挥发,24 小时内颜色是稳定的。

(五) 酸浓度及锌粒大小对测定结果的影响

酸浓度、锌用量及锌粒大小(表面状态和

反应温度)三者对砷化氢的发生和吸收率都有一定影响。

古蔡氏砷斑法和银盐法发生 AsH_3 的反应,酸浓度控制在 1.2—3.6N。我们曾试验用较高浓度酸,结果反应太快,发生的 AsH_3 吸收不完全,采用美国推荐的 1.2N,又嫌反应太慢,需要延长反应时间,故采用 2.4N 盐酸浓度为宜。

曾用 20—40 目的蜂窝状锌和颗粒状锌(1 克约 10 粒)进行试验。结果是蜂窝状锌测得的光密度较颗粒状锌为低。主要原因是前者表面积大,发生 AsH_3 的速度过快,不能被吸收液完全吸收而造成逸失。用其他颗粒较大的锌(每克约三粒)则反应较慢,需要延长反应时间。

(六) 最大吸收波长的选择

取 10 微克砷按前述方法操作,呈色完毕后,在不同波长下测定光密度,结果示于图 3。

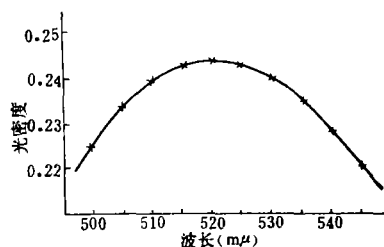


图 3 最大吸收峰

波长为 520 毫微米处光密度值达最大,所以用 0.25% $AgDDC$ -三乙基胺氯仿溶液做砷化氢的吸收液应在波长 520 毫微米下进行比色。

(七) 干扰试验

取不同量的若干阳离子溶液加入含有 10 微克砷的发生瓶中,测定砷量,结果见表 1。

如果把 $\pm 10\%$ 当作可允许的误差范围,从表 1 可知 100 微克的 Hg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 和 50 微克的 Cd^{2+} 对反应基本无干扰。 Bi^{3+} 、 Se^{4+} 和 Cr^{6+} 对反应有负干扰,但含量分别低于 30、10、20 微克时,

表 1 共存离子干扰试验

共存离子			共存离子		
名 称	加入量 (微克)	砷测得量 (微克)	名 称	加入量 (微克)	砷测得量 (微克)
Sb ³⁺	80	11.7	Cr ⁶⁺	50	8.6
	50	10.4		20	9.1
	30	10.1		10	9.4
Bi ³⁺	50	8.2	Cu ²⁺	100	10.0
	30	9.8		50	10.1
Se ⁴⁺	50	7.4	Ni ²⁺	100	9.9
	20	8.3		50	10.1
	10	9.4	Co ²⁺	100	10.0
Hg ²⁺	100	9.8		50	10.1
	50	9.7	Pb ²⁺	100	9.9
Mn ²⁺	100	9.9		50	9.7
	50	9.9	Fe ³⁺	100	9.6
混合 离子*	0.5毫升	7.6		50	10.0
	0.3毫升	9.3	Cd ²⁺	50	10.0
				30	10.1

* 混合离子组成为: 0.8 Be²⁺ 80 Cr⁶⁺ 32Ag⁺ 40 Bi³⁺
80 Hg²⁺ 微克/毫升

干扰可忽略不计。Sb³⁺ 有正干扰, 含量低于 50 微克可忽略。铋的干扰是由于其性质同砷十分相近, 存在量较大时, 会产生与 AsH₃ 类似的 SbH₃, 到吸收液中, 呈颜色, 使结果偏高。有报导加入大量的碘化钾和氯化亚锡可抑制 SbH₃ 的生成, 排除干扰。由于一般飘尘样品中含铋量不大于 50 微克, 故我们未采用加入大量碘化钾和氯化亚锡的办法。关于铋的干扰, 我们发现可以通过延长反应时间来加以克服。曾试验加入 80 微克铋, 把反应时间由 6 分钟延长到 90 分钟, 所得结果与不存在铋的情况基本一致。

(八) 与原子吸收法对比

用本法和原子吸收法(带 AsH₃ 发生器)对比测定了五种超细玻璃纤维滤膜中含砷的本底, 结果基本一致, 见表 2。由于原子吸收法的灵敏度比本方法高, 故滤膜取样量较少,

表 2 AgDDC 法与原子吸收法测定结果比较

滤膜号	AgDDC 法			原子吸收法		
	样品量(克)	含砷量(微克)	Ag %	样品量(克)	含砷量(微克)	As %
1	0.010	9.1	0.091	0.000050	0.047	0.091
2	0.010	9.2	0.092	0.000050	0.046	0.092
3	0.010	9.7	0.097	0.000050	0.042	0.084
4	0.010	9.7	0.097	0.000050	0.038	0.076
5	0.010	8.4	0.084	0.000050	0.043	0.086

可能带来一些误差。

参 考 资 料

- [1] Duce, R. A., et al., *Science*, **187**, 59(1975).
- [2] Cotton, F. A., et al., *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd. ed., 1145pp Interscience, New York, N. Y. 1972.
- [3] Lao, R. C., et al., *Sci. Total Environ.*, **2**, 373 (1974).
- [4] Johnson, D. L., et al., *Chemosphere*, **4**, 333 (1975).
- [5] Paul, R. Walsh, et al., *Environ. Sci. & Tech.*, **11**, 169(1977).
- [6] APHA, *Methods of Air Sampling Analysis*, Washington, D. C. 1972.
- [7] 日本分析化学会关东支部, 公害分析指针と水, 土壤编2-6, p. 65(1972).

本刊征文启事

为迎接国庆三十周年, 本刊拟突出报导我国在环境科学研究方面取得的重大成果和进展以及各有关分支学科的发展水平和展望, 特此征求稿件。来稿务请于六月中旬前寄交本刊编辑部。对稿件要求可参阅本刊征稿简则(见本刊 1978 年第 5 期)。