

用黄金电极逆向伏安法测定砷

陆宗鹏 谢光国 曾宪英*

(中国科学院环境化学研究所)

本文用黄金盘电极及线性变电位示波极谱仪,阳极溶出伏安法测定砷,结合蒸馏分离等技术测定天然水、污水和粮食、生物样品中总砷。方法的极限检出量为 0.01 ppb。用于粮食及生物样品分析时可测定 ppb 级总砷。

一、仪器和试剂

仪器和电极电解池体系见文献[1]。

砷标准溶液: 0.1320 克分析纯三氧化二砷溶于 5 毫升 20% 氢氧化钠溶液,温热至全溶,加 1 N 硫酸稀释至 100 毫升刻度,含砷(III)浓度为 1.0 毫克/毫升。0.4164 克分析纯 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 40 毫升石英蒸馏水中,用 0.5 毫升浓硫酸酸化后冲到 100 毫升刻度,含砷(V)浓度为 1.0 毫克/毫升。

硫酸、盐酸、高氯酸皆为特纯级试剂。亚硫酸钠和硫酸肼为分析纯。水皆为一次石英蒸馏器蒸馏水。

二、试验条件

1. 支持电解质的选择: 砷(V)通常为非电活性物质,只能在 2M 高氯酸—0.5M 苯三酚^[2]中分步还原。极谱测砷的价态通常是砷(III)。砷(III)在 1M 无机酸底液中有良好的阳极溶出峰形,以盐酸最灵敏,硫酸次之。但在高浓度 Cl^- 的底液(盐酸、高氯酸)中电极的表面性能蜕化快,重现性差,这可能是在正向电位扫描时引起电极本身的溶解。本文选择 1M 硫酸作为(氢氧化铁共沉淀后)天然水和污水的测定底液,选用 1M 硫酸—盐酸

作为蒸馏分离砷的测定底液。

2. 底液浓度的影响: 硫酸浓度在 0.1—1.5M 间,峰电流 i_p 和峰电位 E_p 不变,硫酸浓度再增加,则 i_p 逐渐降低,但 E_p 不变。盐酸浓度在 0.5—4.5M 间, i_p 、 E_p 基本不变,但盐酸 $> 4.5\text{M}$ 时溶出峰分裂或呈现园顶。随着盐酸浓度增加,电极表面性能蜕化加快。

3. 峰电位: 在无机酸底液中砷的阳极峰电位十分相近,由于电极表面性能优劣而稍有变化。在硫酸、盐酸底液中 E_p 为 0.15—0.25 伏(对 Ag/AgCl—饱和氯化钾盐桥**)。在高氯酸、硫酸和硝酸底液中,除了见到 E_p 为 0.15—0.25 伏的主峰外,还在 0.6—0.7 伏间见到第二个峰。第一个峰高和溶液中砷的浓度呈线性关系,第二个峰和电极表面性能有关,表面处理得好可以消失。

4. 电解电位的影响: 电解电位 E_c 对 i_p 的影响见图 1。 $E_c > -0.65$ 伏时 i_p 迅速下降,这可能是砷(0)进一步还原为砷化氢而逸出。

5. 阳极溶出扫描速率 ν 对峰形的影响: ν 增加 i_p 增高,峰形变宽, E_p 稍向正电位推移。 ν 在 30—500 毫伏/秒间, i_p 与 ν 呈线性关系。

6. 峰高和浓度关系: 砷的浓度在 10^{-7} — 10^{-11} 克/毫升间 i_p 与 $C_{\text{As(III)}}$ 呈线性关系,示于图 2。电解 30 分钟的测定下限为 0.01ppb。由于试剂空白高,限制了测定极限的进一步

* 中央气象局气象研究所

** $E_p = 0.05$ — 0.15 伏(对 Ag/AgCl—1N KNO_3)

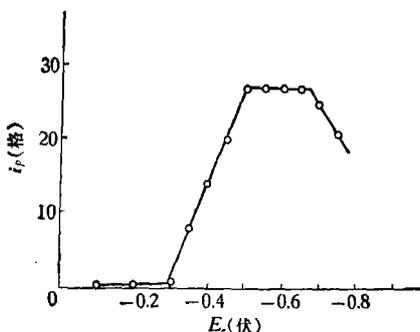


图1 电解电位的影响
 E_0 对 $\text{Ag}/\text{AgCl}(1\text{N KNO}_3)$ 1.0M 硫酸底液
 砷(III) 1×10^{-8} 克/毫升 $t_e = 2$ 分钟 $\nu = 125$
 毫伏/秒

提高。

7. 干扰元素: 在 1M 硫酸底液中, 存在有 100 倍过量的钒、铟、钴、镍、铁、镉、锡、铬(III) 50 倍铅, 10 倍铋、碲、硒不影响砷的阳极溶出峰, 用标准加入法定量时不影响测定结果。钨、铈、铀及铈存在时干扰测定。铜是常见的干扰元素。

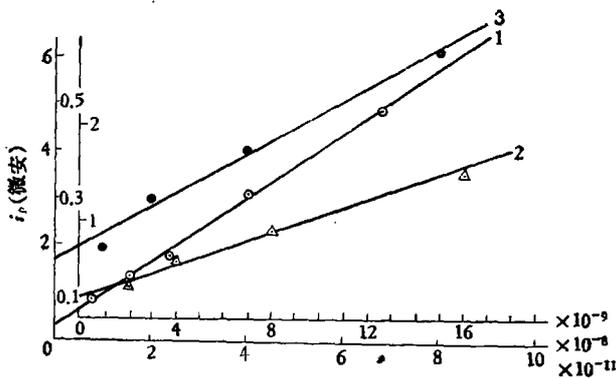


图2 峰高与浓度关系
 1M 硫酸底液 $\nu = 125$ 毫伏/秒 砷: 10^{-9} (1)、 10^{-9} (2)、
 10^{-11} (3) 克/毫升的电解时间分别为 2、2、15 分钟

三、样品分析

1. 样品的硝化

(1) 粮食、鱼、肉等生物样品的硝化: 称取 1 克样品于 250 毫升锥形瓶, 加入 1.0 毫升 5% 钼酸铵, 8 毫升混合酸(硫酸:高氯酸 = 3:1), 鱼样多加 1.0 毫升硝酸, 微热之, 注意其反应, 当出现气泡反应引发时立即停热,

放在一边任其进行激烈反应。猛烈反应过后继续加热, 溶液由棕色变为无色透明, 而又变为黄绿色, 转亮黄色。蒸去高氯酸, 到溶液出现硫酸冒烟时取下冷却, 此时溶液应为无色。然后蒸馏分离砷。

(2) 土壤的硝化: 取 0.1—1.0 克土壤于 250 毫升锥形瓶, 加入 1.0 毫升 5% 钼酸铵和 5 毫升混合酸。加热微沸 40 分钟, 待砂粒变白后取下冷却, 用 10—15 毫升浓硫酸洗涤锥形瓶壁, 将溶液连同砂粒蒸馏分离砷。

(3) 水样的硝化和还原: 取 10—50 毫升水样于 100 毫升烧杯, 加入 0.5 毫升浓硫酸和 1.0 毫升硝酸。加热, 赶走硝酸, 用水洗涤烧杯壁, 加入 4 毫升 2N 亚硫酸钠溶液, 总体积保持在 5—8 毫升, 此时硫酸浓度应大于 1M, 盖好表面皿, 煮沸 15 分钟, 注意补充损失的水分。亚硫酸钠用量对还原效果的影响见表 1。

表 1 还原砷(V)对亚硫酸钠用量的影响

| 1N Na_2SO_3 用量 (毫升) | 0.05 | 0.16 | 0.2 | 0.5 | 2.0 | 3.0 |
|--|------|------|-----|-----|-----|-----|
| 测定砷氧化峰高 i_p (格) | 15 | 19 | 19 | 22 | 22 | 24 |

注: 砷 0.4 微克/5 毫升底液 $E_0 = -0.3$ 伏对 Ag/AgCl (饱和 KCl) $t_e = 2$ 分钟 $\nu = 125$ 毫伏/秒

2. 样品的蒸馏分离

砷(V)在硫酸介质中, 加入氯化钾和硫酸肼还原, 砷能以 AsCl_3 形式定量地分离。蒸馏装置见图 3。取 10—20 毫升浓硫酸样品溶液于蒸馏瓶, 加入 1.0—2.0 克硫酸肼及 0.5 克氯化钾, 迅速塞紧瓶塞, 待猛烈气泡过后开始缓慢加热。温度达 100°C 后通入氩气, 以单个气泡的速率进行, 逸出的气体用 10 毫升 1M 硫酸溶液分装于两个吸收管中吸收。在 130°C 时保持一刻钟。蒸馏分离砷(V)的回收情况见表 2。蒸馏分离不同量的砷(V), 测得的峰高和浓度之间呈线性。从试验结果看砷加入样品后经过硝化处理尚能定量回收。

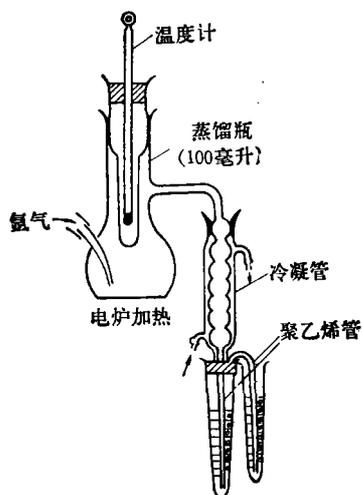


图3 砷的蒸馏分离装置

表2 砷蒸馏的回收试验

| 实验序号 | 蒸馏瓶中加入砷(V) (微克) | i_p (格) | 在吸收液中加入砷(III) (微克) | i_p (格) | Δi_p |
|------|-----------------|-----------|--------------------|-----------|--------------|
| 1 | 0.4 | 22 | | | |
| 2 | 0.4 | 21 | | | |
| 3 | 0.4 | 21.5 | | | |
| 4 | 0.4 | 23 | 0.4 | 44.5 | 21.5 |
| 5 | 0.4 | 21 | 0.4 | 43 | 22 |
| 6 | 0.4 | 21 | 0.4 | 41 | 20 |
| 平均 | | 21.6 | | | 21.2 |

3. 天然水样中砷的氢氧化铁共沉淀分离
 经过硝化还原处理过的水样, 因有大量亚硫酸根存在干扰测定, 加入少量 Fe^{3+} 进行共沉淀, 可以除去 SO_3^{2-} 干扰。在约 10 毫升处理过的水中加入 1.0 毫升 1% 硫酸铁溶液, 再逐滴加入浓氨水沉淀, 溶液的 pH 保持在 8—8.5。煮沸 5 分钟, 转移到离心管(有刻度)离心, 用滴管吸去清液, 用 1M 硫酸溶解沉淀, 并冲到 5 毫升刻度测定砷。因为大量 Fe^{3+} 干扰砷的测定, 所以用铁量要控制, 通常在 5 毫升测定底液中含有 0.5—2.0 毫升 1% 硫酸铁溶液不干扰 2×10^{-8} 克/毫升砷的测定。共

沉淀时硫酸铁的用量对砷的回收率影响见表 3。

表3 铁用量对共沉淀砷的影响
 (样品溶液 10 毫升)

| 共沉淀用铁量(1% $Fe_2(SO_4)_3$ 毫升数) | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 3.0 |
|-------------------------------|-----|------|------|-----|------|
| 砷的氧化峰高 i_p (格) | 12 | 16.5 | 18.5 | 17 | 19.5 |

注: 砷(III) 0.4 微克/5 毫升底液 $E_s = -0.3$ 伏对 $Ag/AgCl$ (饱和 KCl) $t_s = 2$ 分钟, $v = 125$ 毫伏/秒

4. 样品分析结果: 本文用蒸馏分离法测定了生物中的砷($\sim 10^{-7}$ 克/克)和土壤中的砷($\sim 10^{-6}$ 克/克), 用氢氧化铁共沉淀法测定了水样中的砷($\sim 10^{-6}$ 克/升)。

四、讨论和说明

1. 由于铜、铅、铁、镉等元素对砷有严重干扰, 用蒸馏法分离砷较理想。在硫酸介质中用硫酸脲还原, 镉、砷的氯化物沸点较氯化砷高, 如果样品中存在这些干扰时可以有效地分离之。

2. 对含砷量低的天然水样, 用氢氧化铁共沉淀可以缩短分离时间。只有当共存的铜量不大时, 才可以共沉淀后直接进行测定。否则共沉淀只能作为蒸馏分离的前处理。

3. 黄金电极在含氯量大的介质中使用, 性能蜕化快。在含有 Cl^- 的 1M 硫酸吸收液中测定时, 氧化电位不要超过 1 伏。吸收液在测定前一定要通氢气 10 分钟, 否则砷波前有一个大波完全掩盖砷的波。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院环境化学研究所和贵阳地球化学研究所, 环境科学, 1, 37 (1977).
- [2] Arnold, J. P. et al., Talanta, 16, 1191 (1969).