

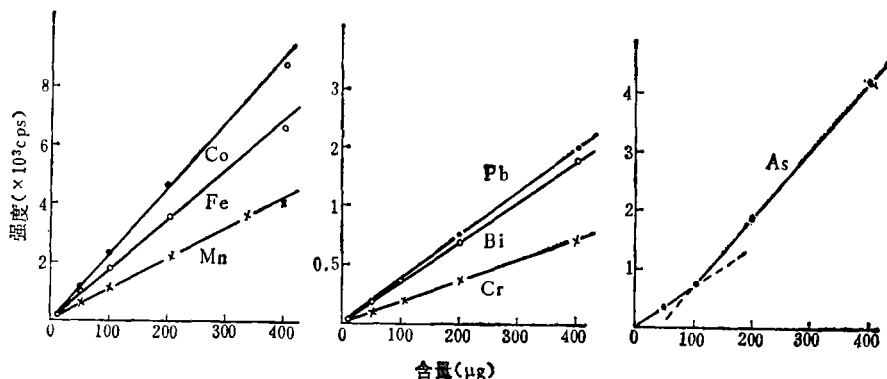


图 2 标准曲线

理, 定溶至 100 毫升, 取 5 毫升样品进行测定. 测定结果见表 1.

参 考 文 献

- [1] Jackworth, E. et al., *Z. Anal. Chem.*, **186**, 428 (1962).
[2] Taylor, H. et al., *Talanta*, **15**, 497 (1968).

- [3] Watanabe, H. et al., *Talanta*, **19**, 1363—1375 (1972).
[4] Vanderstappen, M. et al., *Talanta*, **25**, 653—658 (1978).
[5] Püschel, R., *Mikrochim. Acta*, 770 (1965).
[6] Collim, R. L., *Anal. Chem.*, **33**, 605 (1961).

水中微量砷、低价硫联合测定方法的探讨

谢玉祥

(广州有色金属研究院)

谢 开

(广东矿冶学院)

砷和硫化物是水质监测的重要项目, 对人体有一定毒害, 有关砷或硫化物测定的报道很多, 但有关砷、硫联合测定的方法, 目前尚未见报道。

本文根据硫化物严重干扰二乙氨基二硫代甲酸银盐法 [Ag(DDTC) 法] 测定砷这一现象, 探索出一种联合测定水中微量砷、低价硫的新方法。此新方法是利用生成硫化氢还原酸性吸收液中高价钼为低价后, 形成一种稳定的蓝色络合物, 颜色深度在一定范围内与硫含量成正比, 同时生成的砷化氢仅还原砷吸收液中银, 使溶液呈棕红色这一系列的现象而提出的。方法灵敏快速, 试剂用量

少, 适用于一般水中微量砷、低价硫的测定。以 50 毫升水样计, 砷为 0.005—20 微克、硫为 0.04—40 微克, 标准偏差砷为 1.5%, 硫为 2.0%。

1. 仪器、试剂

(1) KGJ-2 型分光光度计

(2) 砷、硫联测反应吸收装置

(3) 硫标准溶液 称取 0.8584 克硫化钠 (70.89%) 溶于 pH11 的水中并稀释至 500 毫升, 即每毫升约为 500 微克 (S^{2-}), 用时标定, 取一定量于 100 毫升容量瓶中, 用 pH11 的水稀至刻度, 使每毫升含硫为 10 微克。

(4) 砷、硒、锑等标准溶液 参照一般试

剂配制。

(5) 砷化氢吸收液 取盐酸麻黄素及氢氧化钠各 1 克溶于 50 毫升水中, 转入 500 毫升分液漏斗内, 用 500 毫升三氯甲烷分三次萃取, 收集三氯甲烷液。取研细的 1.25 克 Ag(DDTC) 溶于收集的三氯甲烷中放置过夜, 滤液盛于棕色瓶内备用。

(6) 硫化氢吸收液 取 15 毫升 5% 钼酸铵、5 毫升 5% 醋酸锌于 300 毫升烧杯中, 调此溶液 pH 为 2—3 后加入 250 毫升 20% 冰醋酸混匀备用。

(7) 无砷锌(天津化学试剂三厂), 所用试剂均为分析或优级纯。

2. 实验

(1) 硫化氢吸收液组成 当硫化氢吸收液组成为 5% 钼酸铵: 5% 醋酸锌: 20% 冰醋酸 = 3:1:60 时对硫化氢有较大的相对吸光值*。

(2) 砷、硫反应液酸度 于反应器中加入等体积不同浓度硫酸和定量砷、硫标准液、硫酸亚锡及锌粒, 生成的硫化氢进入第一吸收管还原吸收液中高价钼为低价后形成蓝色络合物, 而同时生成的砷化氢则流经第一吸收管进入第二吸收管, 还原吸收液中银, 使溶液呈棕红色, 试验表明反应液硫酸浓度为 2.5N 时, 砷、硫生成物的相对吸光值都较大。

(3) 锌粒用量 从砷、硫相对吸光值和反应速度考虑, 加入 5 克锌为好, 锌量过少反应速度太慢, 锌量过多反应速度太快吸收不完全, 使结果偏低。

(4) 硫酸亚锡用量 硫酸亚锡用量多少对砷硫测定值有一定影响, 为同时测定两元素, 选用加入 2 毫升 5% 硫酸亚锡为妥。

(5) 加入硫酸亚锡后放置时间 放置时间延长, As^{5+} 、 As^{3+} 、 I_2^- 被还原较完全, 砷的吸光值逐渐增大, 而硫相反, 故加入硫酸亚锡后轻微上下摇动一次立即进行测定。

(6) 反应液与反应体积 于 140 毫升柱形反应器中, 加入不同体积的 2.5N 硫酸和其

他定量试剂, 结果表明砷、硫测定值与反应液体积 V_1 和反应器体积 V_2 有一定关系, 即

$$\frac{1}{5} V_2 \leq V_1 \leq \frac{4}{7} V_2$$

为宜。

(7) 吸收导管出气孔径大小对吸收效果影响, 吸收导管出气孔径在 0.8—1.6 毫米吸收值较好, 大于 1.6 毫米对硫吸收效果较差。

(8) 温度影响 从提高灵敏度来看, 吸收液温度较低, 反应液温度较高为好, 但通常以室温为宜。反应液温度过低需延长反应时间。

(9) 同体积不同形状反应器的反应效果

表 1 同体积不同形状反应器的反应效果

反 应 器 类 型	三角瓶	反三角瓶	圆柱管
相对吸光值%			
硫测定值	76	78	100
砷测定值	97	100	99

从表 1 说明反应器的形状不同对砷测定值无影响, 对硫以柱形反应器为佳。

(10) 干扰物质容许量 在定量碘化钾和酒石酸存在下, 可容许 CN^- 为 20, Se^{4+} 、 Cu^{2+} 为 50, Te^{4+} 、 Bi^{3+} 为 200, Sb^{5+} 为 500, Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cd 、 Ge^{4+} 、 NO_3^- 为 1000, PO_4^{3-} 为 3000 微克, 30% 柠檬酸为 1 毫升, 20% 冰醋酸为 0.5 毫升, 10% EDTA 为 0.05 毫升。大于上述物质的 Sb^{5+} 、 Fe^{3+} 、柠檬酸对砷产生正干扰, 其余对硫、砷一般为负干扰。

(11) 碘化钾、硫酸亚锡的作用 加碘化钾后五价砷测定值仅提高 10—15%, 故碘离子在此除能掩蔽定量 Sb^{5+} 、 Fe^{3+} 外, 仅起辅助还原剂作用。硫酸亚锡除能对 Sb^{5+} 等元素有部分抑制作用外, 主要将五价砷还原为三价, 硫酸亚锡加入太少或不加, 砷测定值很低

* 同一组实验条件下, 测定吸光值最大的为 100, 其余与之比较。

甚至接近零。

(12) 不同价态硫生成硫化氢的效率试验表明,含负二价、零价和正二价硫化物中的硫与标准硫化钠中的硫相比,95% 以上的硫都转化成硫化氢被吸收,三价硫(包括二亚硫酸钠— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 转化率为 20%,四价以上硫基本不能转化,故本法测定的低价硫主要是指负二价、零价和正二价的硫化物。

3. 分析步骤

(1) 砷、硫标准曲线绘制 于 140 毫升柱形管中分别加入砷为 0, 1, 5, 10, 15, 20 微克,硫为 0, 5, 10, 20, 30, 40 微克、50(或 75)毫升 2.5N 硫酸、2 毫升 5% 硫酸亚锡混匀,加入 5 克无砷锌,分别用 4 毫升砷、硫吸收液串联,吸收 1 小时,测定以原吸收液校

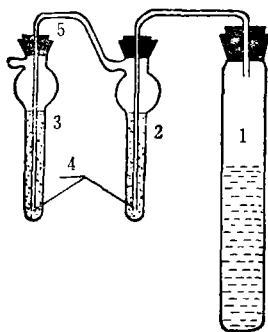


图 1 砷、硫反应-吸收装置

1. 反应器 2. 硫吸收管 3. 砷吸收管 4. 出气管孔
5. 醋酸铅棉

(上接第70页)

被测样品属稀少贵重物,或要求迅速给出结果,或不允许进行重复测定,这时应选用标准物质作平行测定,标准物质的测定值若与证书值一致,表明测定过程是有效的,未知样品的测定结果是可靠的。

参 考 文 献

- [1] Taylor, J. K., *Methods and Standards for Environmental Measurement*, pp. 503—508, 1st Edition, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1977.

零点,液槽为 1 厘米,测定波长砷为 530、硫为 720 毫微米,根据吸光值,绘制工作曲线。

表 2 不同方法测定结果

测定值微克 水样种类	砷测定值		硫测定值	
	本方法	钼蓝法	本方法	亚甲基蓝法
自来水	0.04	0.03	0.03	0.03
地表水	0.50	0.60	0.76	0.69
开 水	0.20	0.23	1.20	1.00
工业废水	1.50	1.70	7.50	7.00

(2) 水样测定 取 1—50 毫升水样于反应器中,加入定量硫酸(最终酸度为 2.5N),其他同上。

(3) 砷、硫回收对照试验 为验证该法的可靠性和适用性,① 选用四种不同的水样进行回收实验,回收率均在 80—107%。② 不同方法对照,从表 2 可知砷钼蓝法和亚甲基蓝法所测定砷、硫值与本法测值基本相同。

参 考 文 献

- [1] Lenysyn, R. B., P. M. Grohes, and D. E. Wagoner, *Anal. Chem.*, **50** (8), 1094 (1978).
[2] Merry, R. H., and B. A. Zarcinas, *The Analyst*, **105** (1251), 558 (1980).
[3] 成都工学院分析化学研究室,水质污染分析,水力电力出版社,1978年。
[2] Ingamells, C. O. and P. Switzer, *Talanta*, **20**, 547 (1973).
[3] Mandel, J., *Treatise on Analytical Chemistry*, Part 1, Vol. 1, pp. 224—297, 2nd Edition, John Wiley and Sons, Inc., 1978.
[4] Mandel, J., *Standardization News*, **5** (10), 10—15 (1977).
[5] Willke, T. A., *Percentage Points of the Ratio of Unbiased Mean Square Successive Differences Estimate to Unbiased Sample Variance Estimate*, pp. 1—5, NBS Special Publication N-63-2, US Government Printing Office, 1963.