监测分析

水中不同形态无机砷测定方法的研究

崔 春 国

(中国科学院环境化学研究所)

长期以来,认为测定环境样品中砷的总量足以评价该元素在环境中的存在及其毒性。但是,不同形态、价态的砷,其毒性、致癌性、迁移转化和生物效应等是不同的。因此用总砷的含量代表环境污染中砷的毒性不能准确地说明问题。近年来对砷的化学形态的研究工作逐渐增多^[1-3],用极谱法^[4]和阳极溶出法^[2,3]测定无机砷形态的工作已有报道。电化学法测定砷时,通常需要先将被测砷还原为电活性低的砷(V)还原为电活性高的砷(III)。经常使用的还原剂有亚硫酸钠,锌-汞剂,亚铜离子,碘离子的酸性溶液,硫酸肼,亚硫酸氢钠及二氧化硫等。然而其中有些还原方法,其操作繁琐,有的方法砷容易损失。用亚硫酸盐还原砷(V)为砷(III)的方法,是较简便可靠的。

本工作建立了以盘形黄金电极阳极溶出法测定水中砷(III)、砷(V)和总无机砷的方法。为了消除铜(II)、铋(III)和铊(III)的干扰,用螯合树脂进行分离,用亚硫酸回流还原砷(V)^[5]。先测定砷(III),然后还原测定无机砷,两者之差为砷(V)。

一、仪器设备

1. JP-1A 型示波极谱仪的一次导数部分,线路稍经改装使正电压范围增至 +2.0 伏,扫描速率 250 毫伏/秒。
2. 79-1 型伏安分析仪的二次导数部分。
3. x-y 函数记录仪,扫描速率 100 毫伏/秒。
4. 电极系统,采用三电极。工作电极为

金盘电极(直接为 1.2 毫米),参考电极为银-氯化银电极,辅助电极为铂电极。参考电极和辅助电极均浸于饱和氯化钾溶液中,并通过石英砂芯与样液相隔。

5. 电磁搅拌器(固定速度)。
6. 电解池——石英坩埚。
7. 阳离子交换柱,有效长度 30 厘米,内径 1.6 厘米。
8. 螯合树脂交换柱,有效长度 8 厘米,内径 0.8 厘米。

二、试剂

1. 硫酸和氢氧化铵 特纯。
2. 亚硫酸钠和盐酸 分析纯。
3. 732 苯乙烯型强酸性阴离子交换树脂。
4. Dowex A-1 型螯合树脂。
5. 一次石英蒸馏水或二次玻璃蒸馏水。
6. 砷(III)标准储备液 用亚砷酸钠配制成 1.00 毫克/毫升。
7. 砷(V)标准储备液 用砷酸钠配制成 1.00 毫克/毫升。

低于 1.0 微克/毫升的砷(III)或砷(V)标准溶液,使用时当天配制。

亚硫酸溶液的制备 配制 1 M 100 毫升亚硫酸钠溶液,以每分钟小于 4 毫升的流速通过氢型阳离子交换柱,当流出液显强酸性时,可收集使用。

铵型 Dowex A-1 交换柱 取一定量 100—140 目 Dowex A-1 螯合树脂,用蒸馏水浸

表 1 通过铵型 Dowex A-1 螯合树脂时砷(III)和砷(V)的回收率

pH	加入砷(III)量 (ppb)	测得量 (ppb)	回收率 (%)	加入砷(V)量 (ppb)	测得量 (%)	回收率 (%)
3	20.0	20.4	102	10.0	10.6	106
6	20.0	18.5	93	40.0	42.4	105
9	20.0	20.9	105	100	94.0	94
12	10.0	9.6	96	40.0	40.6	102

泡,按所规定规格装入玻璃交换柱中,用20毫升盐酸(2N)溶液淋洗,用蒸馏水洗至中性,再用20毫升氢氧化铵(2N)洗,使螯合树脂转成铵型,最后用蒸馏水淋洗至pH9。

三、实验步骤

取适量水溶液,用2N氢氧化铵调节pH至6—9,通过铵型Dowex A-1螯合树脂交换柱,弃去前3毫升流出液,接10毫升流出液,加0.05毫升浓硫酸,在-0.4伏电解1—2分钟,记录阳极溶出峰高,此时阳极溶出峰电位在+0.24伏,测定砷(III)含量。另接5毫升流出液,置于玻璃三角瓶中,加入5毫升亚硫酸溶液,低温(160伏电压,800瓦电炉)回流还原15分钟,从冷凝管顶部加入0.3毫升浓硫酸,继续加热5分钟,使全部亚硫酸分解成二氧化硫除去,冷却(体积没有明显变化),取5毫升还原液,操作与上述相同用阳极溶出测定无机总砷。砷(III)和无机总砷的阳极溶出定量均用标准加入法。

四、结果和讨论

1. 溶液pH值对砷(III)和砷(V)回收率的影响

含有一定量砷(III)或砷(V)的不同pH的溶液分别通过铵型Dowex A-1螯合树脂交换柱,按实验步骤分别测定砷(III)和砷(V)的量,然后计算回收率。结果表明,在pH值3—12范围内,砷(III)浓度为10—25ppb时,回收率为93—105%,砷(V)浓度为10—100ppb时其回收率为94—106%(见表1)。砷(III)和砷(V)通过铵型Dowex A-1螯合树脂柱时的回收效果令人满意。从理论

上说,砷(III)和砷(V)以亚砷酸根和砷酸根阴离子形式存在,不会被此螯合树脂交换,因此即使砷(III)或砷(V)的量再大,回收率也应当很好。

2. 干扰离子的分离

在酸性介质中用电极阳极溶出法测定砷时,除铁(III)、铝、钴、锰、镍、铈(III)、锌、锡(IV)^[5]以外,通常遇到的干扰离子有铜(II)、铋(III)和铊(III)。它们的阳极溶出峰电位接近砷的溶出峰,致使砷的测定数据偏高。当然,在一般天然水中铋(III)的含量比砷低得多,因此可以不考虑其干扰,但在工业废水中仍有可能遇到干扰。由于上述原因,本工作作了三种离子的分离实验。当溶液的pH为2,10ppm铜(II)离子通过铵型Dowex A-1螯合树脂柱时,铜(II)离子基本上留在树脂上,但仍有一部分铜(II)留在流出液中,致使砷的测定数据偏高。例如,当铜(II)浓度为10ppm和砷(III)浓度为10ppb的溶液通过铵型Dowex A-1螯合树脂柱时,流出液中砷(III)的回收率为112%,明显看出铜溶出峰,致使砷(III)的测定数据偏高。为此pH控制在6—9范围内作了三种离子的分离实验。

表 2 干扰离子分离实验结果

干扰离子	干扰离子浓度 (ppm)	砷(III)浓度 (ppb)	测得砷(III)浓度 (ppb)	回收率 (%)
Cu(II)	10.0	10.0	10.2	102
Sb(III)	0.10	10.0	9.4	94
Bi(III)	0.25	10.0	9.6	96

由实验结果(见表2)可以看出,当砷(III)和铜(II)、铋(III)和铊(III)干扰离子共存时,通

过铵型 Dowex A-1 螯合树脂分离,可以得到较满意的分离效果,消除了干扰离子对测定砷的影响。

3. 水样分析

取 25 毫升样品水溶液,若溶液的 pH 值不在 6—9 范围内,可用 2 N 氢氧化铵调节至 pH 6—9。然后按实验步骤分别测定砷(III)和总无机砷。总无机砷和砷(III)之差为砷(V)值。水样分析结果和样品中砷的回收结果见表 3 和 4。自来水中砷(III)含量为 0.9 ppb,标准偏差为 0.13 ppb,相对标准偏差为 14%;砷(V)含量为 2.8 ppb,标准偏差为 0.28 ppb,相对标准偏差为 10%;总无机砷含量为 3.7 ppb,标准偏差为 0.32 ppb,相对标准偏差为 8.6%。河水均属工业污染,故砷的含量比一般天然水偏高。从测定样品数据的准

表 3 水样分析结果

样品	砷(III)含量 (ppb)	砷(V)含量 (ppb)	无机砷总量 (ppb)
自来水	0.9*	2.8*	3.7*
河水(1)	1.2	70.1	71.3
河水(2)	2.3	29.3	31.5
河水(3)	5.5	274.5	288

* 6 次测定平均值,其他为 3 次测定平均值

表 4 自来水和河水中砷(III)和砷(V)的回收结果

样 品	加入砷(III) (ppb)	测得砷(III) (ppb)	回收率 (%)	加入砷(V) (ppb)	测得砷(V) (ppb)	回收率 (%)
自来水	20.0	18.5	93	80.0	85.9	108
河 水	20.0	18.5	93	200	192	96

注:测得值中已扣除自来水和河水本身的砷值

后,用 2 N 盐酸再生转化为氢型树脂。阳离子交换树脂转为氢型时,应该注意把大量的氯离子用蒸馏水冲洗掉,否则大量的氯离子在还原体系中存在有可能使砷(III)形成 $AsCl_3$ 而损失,影响测定效果。Dowex A-1 也存在类似问题,应引起注意。

度和精密度来看可以满足痕量物质分析的要求,故此方法可以用于一般天然水中无机形态砷的分析。

当测定砷(III)时,用很少量的特纯酸,可以不考虑试剂空白值,但测定总无机砷时,由于还原剂的用量较多,故必须考虑空白值,并将所得无机砷中扣除空白值。

当测定砷(III)和总无机砷时,水中存在的有机砷不会干扰测定,在此条件下二甲基砷不被分解,一甲基砷即使分解由于水中含量甚微一般不会干扰,只有水中一甲基砷含量大于 1—2 ppm 时有干扰^[4]。由于这种原因用本方法测定的砷都是无机砷。

样品溶液通过铵型 Dowex A-1 螯合树脂柱时,流出液的 pH 值不能大于 9,否则加亚硫酸后有可能把酸中和,影响还原效果。当流出液的 pH 值大于 9 时,把螯合树脂重新用蒸馏水洗至 pH 9,然后再将样品通过树脂柱。此螯合树脂用 10 次后检查砷(III)的回收效果,或阳极溶出测定砷时出现明显的铜溶出峰,可用 2 N 盐酸洗,再用 2 N 氢氧化铵转成铵型树脂。阳离子交换树脂的交换容量达到饱和(从交换树脂的颜色可以看出)以

参 考 文 献

- [1] Haywod, M. G., Riley, J. P., *Anal. Chim. Acta*, **85** (2), 219 (1976).
- [2] 王曙 张淑云,兰州大学学报, 4, 106(1980).
- [3] 黄薇文等,山东海洋学院学报, **10**(4), 43(1980).
- [4] Henry, F. T. et al., *Anal. Chem.*, **51**(2), 215 (1979).