

诱导动力学光度法测定废水中微量砷

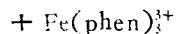
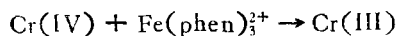
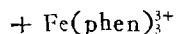
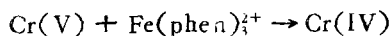
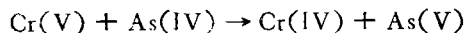
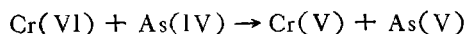
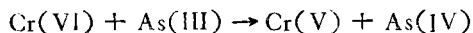
何 荣 桓 王 建 华

(烟台师范学院化学系, 山东烟台 264000)

摘要 依据 As(III) 对 $\text{Cr(VI)}-\text{Fe(phen)}_3^{3+}$ 氧化还原反应在酸性条件下的诱导作用, 提出了一种测定微量砷的动力学方法, 并建立了测定最佳条件: $[\text{Cr(VI)}] = 3.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; $[\text{phen}]/[\text{Fe}^{2+}] = 5.6$; $\text{pH} = 1.2$; 512 nm , 线性范围为 $0-3.0 \mu\text{g/ml As(III)}$, 方法检测限为 $0.01 \mu\text{g/ml}$ 。除 S^{2-} 外, 多数常见离子均有较大允许共存量。用本法测定工业废水中的微量砷, 所得结果满意, 样品加标回收率为 $95.8\%-103.3\%$, 变异系数 $\text{RSD} < 4.64\%$ 。

关键词 微量砷, 动力学光度法, 工业废水。

微量砷的测定在环境监测中具有重要意义, 环境样品中砷的浓度大小对公众健康影响很大。在测定砷的常用方法中, 光度法由于所用仪器设备简单, 易于推广而占有重要地位^[1,2]。近年来, 由于动力学方法的高灵敏度而越来越受到人们重视^[3,4], 但关于砷的动力学测定方法报道不多, 且一般情况下重视性欠佳。本文对在酸性体系中 As(III) 诱导的 $\text{Cr(VI)}-\text{Fe(phen)}_3^{3+}$ 氧化还原反应体系进行了系统研究, 该反应的机理为:



本文据此提出了一种测定微量砷的动力学光度法, 并建立了测定的最佳工作条件。本法操作简单, 快速, 且由于条件易于控制而重现性较好。用本法测定了工业废水中的微量砷, 结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

(1) WFZ-900D₄ 紫外可见分光光度计(北

京第二光学仪器厂);

(2) pH5-2 型酸度计(雷兹仪器厂);

(3) LB801-2 型超级恒温槽(朝阳恒温仪器厂);

(4) 砷(III)标准溶液 准确称取 As_2O_3 0.0165g 溶于 5ml 1.0mol/L HCl 中, 适当稀释后, 调酸度至 $\text{pH} = 1.2$, 用相同酸度的蒸馏水定容至 500ml, 配成含砷(III)为 $25 \mu\text{g/ml}$ 的溶液;

(5) Cr(VI) 贮备液 称取于 110°C 烘干的基准物 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.292g 溶于适量水中, 调其酸度至 $\text{pH} = 1.2$ 后, 用相同酸度的蒸馏水定容至 500ml, 此溶液中含 Cr(VI) 为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;

(6) Fe(II)-phen 贮备液 移取事先配制好的 $4.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 邻二氮菲(phen)溶液和 $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Fe^{2+} 溶液各为 100ml, 混合均匀后调其酸度至 $\text{pH} = 1.2$, 用相同酸度的蒸馏水定容至 1000ml; 此溶液中 phen 和 Fe(II) 的浓度分别为 $4.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 和 $7.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[\text{phen}]/[\text{Fe(II)}] = 5.6$; 此溶液需稳定过夜后使用;

(7) 实验中所用试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

向一系列 25ml 具塞刻度比色管中各加入 Fe(II)-phen 溶液 4.0ml 和 As(III) 标准溶液 $V_0 = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$ ml, 充分振荡至混合均匀后, 于 25℃ 恒温槽中静置 10min, 然后各加入 Cr(VI) 溶液 4.0ml, 并迅速用 pH = 1.2 的蒸馏水定容至刻度(所有溶液均预热至 25℃)。反应溶液在 25℃ 下反应 30min。同上顺序, 以试剂空白作参比, 在 512nm 波长处测定吸光度, 以此吸光度对 As(III) 浓度绘制工作曲线。样品测定时依同样操作步骤进行。

2 结果与讨论

2.1 吸收波长的确定

在本文体系中, As(III) 诱导加快了 Cr(VI) 氧化 Fe(phen) $^{2+}$ 使之颜色消退的反应, 本实验选择测定 Fe(phen) $^{2+}$ 络合物的颜色消退与诱导剂 As(III) 浓度的关系而测定 As(III)。

按 Fe $^{2+}$ -phen 溶液的配制方法配制相同浓度的 Fe $^{3+}$ -phen 溶液, 并在相同条件下测定吸收曲线(如图 1)。很显然, Fe $^{2+}$ -phen 络合

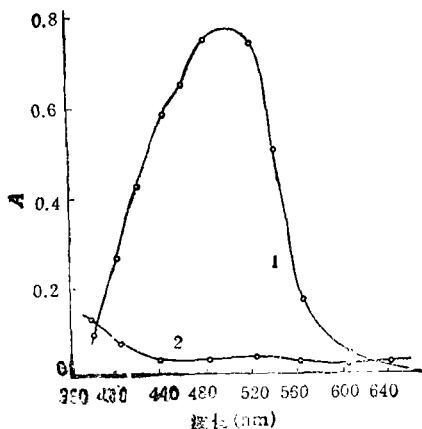


图 1 吸收曲线
1. Fe $^{2+}$ -phen 2. Fe $^{3+}$ -phen

物在 510nm 附近吸收很显著, 而 Fe $^{3+}$ -phen 此时基本无吸收。另外, 体系中其它组分在 510nm 附近的吸收均可忽略, 故本文选择测定波长为 512nm。

2.2 酸度的影响

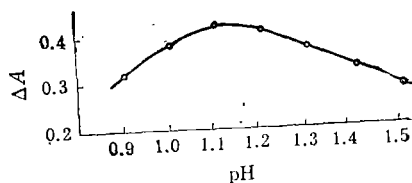


图 2 体系酸度的影响
[Cr(VI)] = 3.2×10^{-4} mol/L [Fe $^{2+}$] = 1.2×10^{-4} mol/L
[phen]/[Fe $^{2+}$] = 5.6 [As(III)] = 2.0μg/ml

该体系对酸度很敏感(如图 2)。实验结果表明, 当体系的酸度太高时 (pH < 0.7), 体系显色很不稳定, 影响测定。而当酸度较小 (pH > 2.0) 时, 诱导反应的速度很慢, 要达到一定灵敏度需很长时间。而当 pH = 0.9—1.5 时, 反应速度适中, 且诱导体系及参比体系的吸光度之差较大, 随时间变化较小。故选择实验测定时体系酸度 pH 为 1.2。

2.3 试剂浓度的影响

实验表明, 在固定其它条件的情况下, 体系中各试剂的浓度对测定灵敏度均具有显著影响, 结果分别示于图 3—5 中。由图 3 可见, 随 Cr(VI) 浓度增大, 诱导及参比体系吸光度之差增大; 但当体系中 [Cr(VI)] > 3.0×10^{-4} mol/L 时, 吸光度之差基本恒定而不再随 Cr(VI) 浓度变化。实验测定时选择 [Cr(VI)] = 3.2×10^{-4} mol/L。图 4 结果表明, 当 Fe $^{2+}$ 浓度在 0.8—

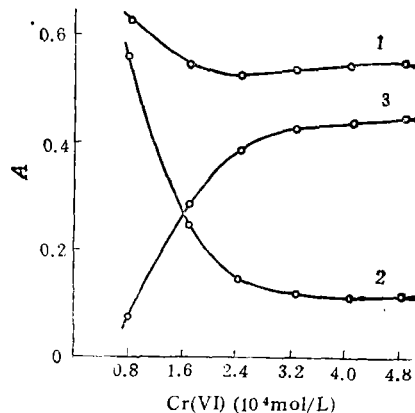
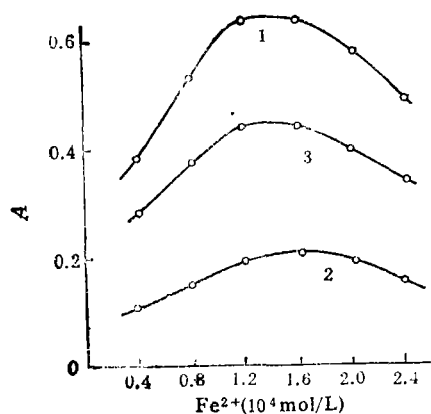


图 3 Cr(VI) 浓度的影响
1. [Fe $^{2+}$] = 1.2×10^{-4} mol/L [phen]/[Fe $^{2+}$] = 5.6
pH = 1.2 2. [Fe $^{2+}$] = 1.2×10^{-4} mol/L [phen]/
[Fe $^{2+}$] = 5.6 3. [As(III)] = 2.0μg/ml pH = 1.2
1 与 2 之差

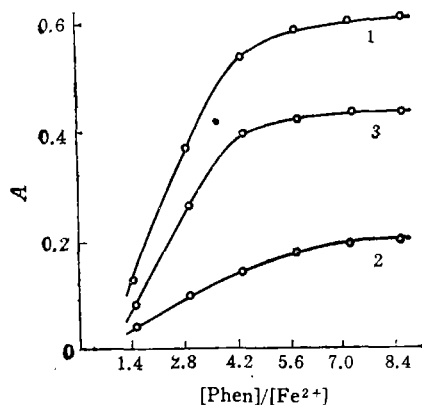
图 4 Fe^{2+} 浓度的影响

1. $[\text{Cr(VI)}] = 3.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ $[\text{phen}] = 6.72 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ $\text{pH} = 1.2$ 2. $[\text{Cr(VI)}] = 3.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ $[\text{phen}] = 6.72 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ $[\text{As(III)}] = 2.0 \mu\text{g/ml}$ $\text{pH} = 1.2$ 3. 1与2之差

$2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 范围内时, 吸光度之差较大且相对变化较小, 故测定时选择 $[\text{Fe}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。从图 5 中很容易看出, 诱导-参比体系吸光度之差随 $[\text{phen}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 之比而变化很大, 当体系中 $[\text{phen}]/[\text{Fe}^{2+}] > 4.2$ 时, 吸光度之差达到最大而出现平台, 本实验选择测定时体系中 $[\text{phen}]/[\text{Fe}^{2+}] = 5.6$ 。

2.4 反应时间和温度的影响

在 $15-80^\circ\text{C}$ 范围内对温度的影响进行了研究。结果表明, 在 $15-45^\circ\text{C}$ 范围内诱导体系及参比体系反应速度适中, 吸光度之差随温度

图 5 $[\text{phen}]/[\text{Fe}^{2+}]$ 之比的影响

1. $[\text{Cr(VI)}] = 3.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ $[\text{Fe}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ $\text{pH} = 1.2$ 2. $[\text{Cr(VI)}] = 3.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ $[\text{Fe}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ $[\text{As(III)}] = 2.0 \mu\text{g/ml}$ $\text{pH} = 1.2$ 3. 1与2之差

变化不大。温度高于 45°C 时, 诱导及参比体系反应速度均随温度升高而迅速增大。吸光度之差减小, 至 80°C 时, 反应速度趋于一致, 诱导-参比体系吸光度之差为零。故选择反应温度为 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。另由图 6 可见, 在本文条件下, 诱导-参比体系吸光度之差随时间而逐渐增大, 至反应进行 20min 后达最大而出现平台, 本文选择反应 30min 时测定吸光度。

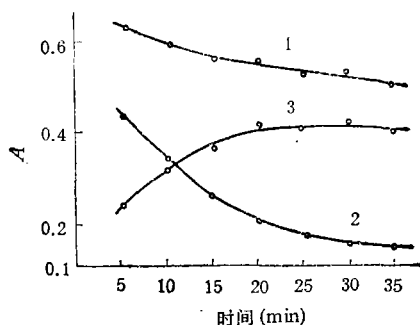


图 6 反应时间的影响

$[\text{Cr(VI)}] = 3.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ $[\text{Fe}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ $[\text{phen}]/[\text{Fe}^{2+}] = 5.6$ $\text{pH} = 1.2$
1. $[\text{As(III)}] = 0$ 2. $[\text{As(III)}] = 2.0 \mu\text{g/ml}$
3. 1与2之差

2.5 工作曲线

按本文确定的实验条件, 向体系中加入不同浓度的 As(III) , 以考察砷含量与诱导-参比体系吸光度差之间的关系。实验结果表明, 在 $0-3.0 \mu\text{g/ml}$ 范围内, 砷浓度与吸光度之差呈线性变化关系, 线性回归方程为:

$\Delta A = 0.208c + 0.012$, 线性相关系数 $r = 0.9992$; 经多次测定, 若以空白测定标准偏差 3 倍计, 本方法的检测限为 $0.01 \mu\text{g/ml}$ As(III) 。

2.6 干扰试验

对常见的共存离子进行了干扰试验。以本文确定的实验条件, 当最后溶液中 As(III) 浓度为 $2.0 \mu\text{g/ml}$ 时, 在误差允许范围内 ($\pm 5\%$), 实验结果如表 1 所示。很显然, 除 S^{2-} 外, 其余大部分共存离子的允许含量均较大; 对 S^{2-} 含量不高的水, 可不经分离直接测定其中的 As(III) 量。

3 样品分析结果

取澄清处理过的废水样品 200 ml ($\text{pH} =$

表 1 共存离子及其允许共存量 ($\mu\text{g/ml}$)

共存离子	Al^{3+}	Br^-	Cd^{2+}	Cl^-	Co^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	MoO_4^{2-}	Ni^{2+}
允许含量	1000	500	250	>1000	200	500	>1000	50	200	600
共存离子	NO_3^-	Pb^{2+}	I^-	S^{2-}	Te^{4+}	Ti^{4+}	VO^+	WO_4^{2-}	Se^{4+}	Sb^{3+}
允许含量	60	100	40	2	100	300	100	200	40	20

表 2 样品分析结果

样品号	文献法结果 ($\mu\text{g/ml}$)	本法结果 ($\mu\text{g/ml}$)	加入量 ($\mu\text{g/ml}$)	回收率 (%)	变异系数 RSD (%)
1#	0.48	0.47, 0.52	1.20	103.3	4.38
	0.45	0.51, 0.50			
	0.46	0.49, 0.46			
2#	0.93	0.92, 1.01	1.20	95.8	4.64
	0.95	0.97, 0.95			
	0.92	1.05, 1.00			
3#	1.64	1.74, 1.76	1.20	97.5	2.95
	1.80	1.85, 1.75			
	1.69	1.70, 1.81			

7), 在电热板上加热浓缩至约 50ml 后, 冷却, 加入 2ml 2.0mol/L HCl 及少量金属锌粉, 搅拌数分钟, 过滤, 滤液调酸度至 $\text{pH} = 1.2$, 用相同酸度的蒸馏水定容至 100ml 备用。

取此溶液 5.0ml, 按文中方法测定砷含量, 测得结果及文献法^[2]所得结果均列于表 2 中。

由表中数据可见, 本法结果与文献法吻合, 准确度和精密度均可, 样品加标回收率亦较高, 所得结果满意。

4 结论

(1) 依据 As(III) 对 $\text{Cr(VI)-Fe(phen)}_3^{3+}$ 氧化还原反应体系的诱导作用, 建立了一种测

定微量砷的动力学光度法, 本法对砷选择性较好。

(2) 以 Ag-DDTC 法所得结果为对照, 本文方法的精密度和准确度均好, 样品加标回收率为 95.8%—103.3%, 是一种可供选择的方法。

参 考 文 献

- 1 赵亢臣. 分析化学, 1981, 9: 125
- 2 姜永清. 环境科学, 1981, 2(3): 210
- 3 Rosolowaski S. *Chem. Anal (Warsaw)*. 1981, 26: 287
- 4 陈达仁等. 分析测试通报. 1987, 6(4): 1

• 环境信息 •

智 利 的 发 展 与 环 境

智利和巴西都是南美洲正在快速工业化的国家。智利人口 1300 万, 大约 80% 居住在乡村。1985—1990 年, 智利人口增长率 1.7%, 1995—2000 年预计降至 1.4%。智利的健康水准和教育程度较高, 5 岁以下幼童死亡率已从 1970 年每千人 79 人下降到 1990 年的 23 人。随着快速工业化, 智利也出现工业污染问题, 由于主风向和周围三面环山, 圣地亚哥经常受到烟雾笼罩。空气污染主要是汽车排气、工业排放造成。

在冬季, 污染经常达到造成危害的水平。此外, 废水也污染河流。为控制空气污染, 智利政府决定买下 2600 辆车, 使其从街道上消失。政府还通过发放许可证而使每天有五分之一的私人车辆不驶入市区。政府计划培训技术人员以管理自然资源和污染。

忠厚 摘译自 *World Resources*. 1992—1993, 50

phic denitrification causes high sulfate content in the treated water.

Key words: drinking water, nitrate, ion exchange, denitrification.

Influence of Wastewater from Oil Refinery on Species and Biomass of Microzoon in Rootzone of Waterhyacinth. Yang Liuyan, Zhang Xuemei (Nanjing Combined Environmental Engineering Company, Nanjing 210029): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 67—70

There are lots of biological species in rootzone of waterhyacinth, which can purify wastewater from oil refinery. Rootzone of waterhyacinth is an ecological subsystem. There are 20 microzoon species including 13 protozoa, 3 rotifer and 4 others. The main species are *Vorticella convallaria*, *Rotaria rotatoria* and *Lepadella patella* with percentages of 18.5%, 17.5% and 34.5%, respectively. The longer retention time of the wastewater is in the oxidation pond, the more species and the bigger population of microzoon in rootzone of waterhyacinth. The total biomass increases along with wastewater flow. The maximum value of the population is 1.91×10^7 ind./m². There is no microzoon except *Englena* which is an autotrophic organism in control pond. Increase of retention time of wastewater is beneficial to biomass of microzoon and has no effect on the content of aerobic and facultative aerobic microbes in oxidation pond.

Key words: oxidation pond, microzoon, waterhyacinth purification.

Simultaneous Determination of Plutonium and Uranium in Environmental Samples. Jiao Shufen et al. (Liaoning Institute of Labour Hygiene, Shenyang 110005): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 71—74

Plutonium and uranium in a plant sample ash was simultaneously determined studied by using anion exchange resin columns, and concentrated hydrochloric acid and nitric acid. At the final stage of the determination of the nuclides, each of them was

electrodeposited together with a little amount of molybdenum carrier onto a stainless steel plate and measured by α -ray spectrometer. The recoveries of uranium and plutonium from the plant samples determed by adding internal standard ²³⁶Pu was 100% and 63%, respectively.

Key words: plutonium, uranium, anion exchange resin, α -ray spectrometer.

Determination of Organic Chlorine by Gas Chromatography with Ion Selective Electrode. Chen Xiaoming, Kong Zhenfang et al. (Xiangtan Municipal Environmental Monitoring Station, Xiangtan 411104): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 75—77

Using chlorine ion selective electrode as the detector of gas chromatograph, r-BHC, CH₂Cl₂ and CCl₄ were determined with the detection limits of 2.6×10^{-10} , 1.8×10^{-10} and 1.0×10^{-10} mol, respectively. Relative standard error for r-BHC determination was 3.4% and linear range is 2.6×10^{-10} — 9.8×10^{-7} mol.

Key words: gas chromatography, ion selective electrode, organic chlorine.

The Determination of Trace Arsenic in Wastewater with a Inductive Kinetic Spectrophotometric Method. He Ronghuan, Wang Jianhua. (Chemistry Department of Yantai Teacher's College 264000): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 78—81

A kinetic spectrophotometric method for the determination of trace arsenic was proposed based on the inductive effect of As(III) on the Cr(VI)-Fe(phen)³⁺ redox reaction in acidic medium. The optimal conditions were established as: [Cr(VI)] = 2.2×10^{-4} mol/L; [Fe(II)] = 1.2×10^{-4} mol/L; [phen]/[Fe(II)] = 5.6; pH 1.2; and wave length 512nm. The calibration curve was linear for a As(III) concentration range of 0—3.0 μ g/ml and the detection limit was 0.01 μ g/ml As(III). The method have been satisfactorily used in the determination of arsenic in industrial wastewater. The recovery was 95.8%, and relative standard deviation was 3.78%.

Key words: arsenic, kinetic spectrophotometry, wastewater.

Determination of Ammonia-N in Water by Primary-Secondary Wavelength Spectrophotometry. Gao Hongwen (Huaibei Environmental Monitoring Centre, Huaibei 235000): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 82—84

In alkaline solution $\text{NH}_3\text{-N}$ may react with Nessler's agent forming a yellow compound. Based on the light absorption property of the formed suspended particle a new method for determining $\text{NH}_3\text{-N}$ by primary-secondary wavelength spectrophotometry was developed. The detection limit of the method for $\text{NH}_3\text{-N}$ is 0.02 mg/L, $\text{RSD} < 2\%$ and the recovery is 93%—105%. The method is suitable for the determination of $\text{NH}_3\text{-N}$ natural water and polluted water.

Key words: primary-secondary wavelength,

spectrophotometry, $\text{NH}_3\text{-N}$.

A study on the Cause of Formation of *Leptomitius Lacteus* Agardh in Nenjiang River, Qiqihar Area. Zhou Yanmin, Zhang Wentao (Qiqihar Environment Inspecting Station): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 85—88

The cause of the formation of *Leptomitius lacteus agardh* in Nenjiang River, Qiqihar area was studied through in situ and in vivo methods. Results indicate that the growth and breeding of *Leptomitius lacteus* Agardh in Nenjiang River, Qiqihar area was mainly caused by the effluents from sugar-producing plant. Appropriate suggestions for preventing the river from pollution by this kind of micro-organism are also proposed and discussed.

Key words: *leptomitius lacteus agardh*, Nenjiang River, nutrification, wastewater.

《环境科学》征稿简则

1. «环境科学»是中国科学院环境科学委员会主办的学术性刊物,创刊于1976年,是我国最早正式出版的关于环境科学的学术期刊。本刊宗旨是:面向经济建设和环保实践,报道我国环境科学的最新研究成果,新技术和新方法,交流环境管理经验,介绍国内外环境科学进展和动态,促进环境污染控制和生态环境建设,推动我国环境保护工作和环境科学事业的发展。

2. 本刊辟有研究报告,治理技术,专论与综述,监测分析,调查与评价,问题讨论等栏目。主要读者对象为环境科学研究人员,工程技术人员,环境管理干部和大中专院校有关专业的师生等。

3. 本刊欢迎投稿。来稿请注意下列事项:

(1) 稿件力求观点明确,数据可靠,层次分明,结构完整,文字精练。

(2) 研究报告一般不超过6000字(含图表文献),专论综述不超过7000字(含图表文献),动态和简讯力求简短明确。

(3) 来稿附中英文摘要,关键词,英译题目,作者姓名的汉语拼音和工作单位英文名称。

(4) 来稿应达到定稿要求。钢笔或圆珠笔稿纸誊写,要求字迹工整,标点准确,勿用自造简化字。

(5) 易混淆的外文字母请用铅笔标明文种,大小写,正斜体。文中首次出现的生物名称应注明拉丁学名。

(6) 插图用绘图纸黑墨精绘,并在文中注明图的位置,图题,图注等。图中文字标写清楚,照片必须黑白清晰。

(7) 来稿必须使用国务院颁发的《中华人民共和国法定计量单位》(SI单位)。论文中物理计量单位用符号表示,如mg, m, h, d等。科技名词术语用国内通用写法。作者译的新名词术语,文中第一次出现时请注明原文。

(8) 参考文献择主要的列出,不列入未公开发表的资料。文献按文中出现先后次序编排,书写格式:

期刊: 作者(外文也要姓列名前)。期刊名。年,卷(期): 页

书籍: 作者。书名。版次(第1版不标注),出版地: 出版者,出版年: 页码。

文集: 作者;编者。余同书籍。

专利文献: 作者。题(篇)名。专利文献种类,专利号,年: 页码。

(9) 来稿文责自负。编辑对来稿可作文字上和编辑技术上修改或删节。切勿一稿两投,三个月内未见通知者,作者可另行处理。对未刊稿件一般不退,请自留底稿。

(10) 来稿请注明是否为国家或省部级科技攻关项目,国家自然科学基金项目,国际合作项目等。

(11) 来稿请附单位业务介绍信及详细地址,邮政编码,挂号寄至北京2871信箱«环境科学»编辑部,邮政编码: 100085,电话 2555129 或 2545511—2138,电报挂号: 5499。