

• 监测技术 •

砷化氢- 钼蓝光度法测定环境样品中砷

钱 瑾, 王向明, 刘 芳, 谢 争
(上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘 要: 介绍了用砷化氢- 钼蓝光度法测定水质、土壤和沉积物样品中砷, 对测定条件中的砷化氢反应时间、显色酸度、碘- 碘化钾溶液用量、钼酸铵用量和干扰物质等进行了试验。方法检测限为 $7\text{ }\mu\text{g/L}$, 平均回收率在 $97\% \sim 105\%$ 之间, 相对标准差为 2.5% , 摩尔吸收系数为 2.4×10^4 。

关键词: 砷; 砷化氢; 钼蓝; 分光光度法

中图分类号: O 657. 32 文献标识码: B 文章编号: 1006- 2009(2000)03- 0031- 02

Determination of Arsenic in Environmental Samples by AsH_3 -molybdenumblue Spectrophotometry

QIAN Jin, WANG Xiang-ming, LIU Fang, XIE Zheng
(Shanghai Municipal Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

Abstract: The paper introduced the determination of arsenic in water, soil and deposit by AsH_3 -molybdenumblue spectrophotometry. The conditions were tested for reaction time of AsH_3 , acidity of coloring, amount of I_2 -KI solution, amount of $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ and the interference. The detection limit was $7\text{ }\mu\text{g/L}$, average recovery was $97\% \sim 105\%$, relative standard deviation was 2.5% , and the mole absorption coefficient was 2.4×10^4 .

Key words: Arsenic; AsH_3 ; Molybdenumblue; Spectrophotometry

目前常用砷化氢- AgDDC 法测定砷, 在实验中发现, AgDDC 的纯度对显色有很大影响, 空白不易降低。此外, 用氯仿为溶剂吸收砷化氢, 易挥发, 毒性大, 给操作人员带来一定的危害。今经过实验, 选用砷化氢- 钼蓝光度法测定环境样品中的砷, 检测限为 $7\text{ }\mu\text{g/L}$, 平均回收率 $97\% \sim 105\%$, 相对标准差为 2.5% , 摩尔吸收系数为 2.4×10^4 , 得到了令人满意的结果。

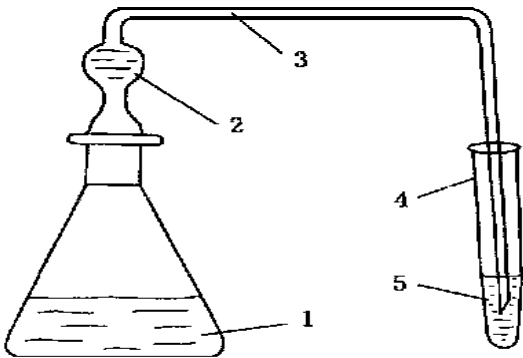
1 原理

在酸性介质中, 砷被还原成砷化氢, 被碘液吸收。砷在硫酸溶液中与一定浓度的钼酸铵反应, 产生砷钼杂多酸, 用硫酸肼还原成钼蓝。

2 测定

2.1 主要仪器与试剂

UV- 240 紫外- 可见分光光度计; 砷化氢发生装置, 图 1。砷标准溶液: 由 100 mg/L 砷标准贮



1 砷化氢发生瓶 2 醋酸铅棉花 3 吸收管
4 尖底离心试管 5 I_2 -KI 溶液

图 1 砷化氢发生与吸收装置

备液稀释: 钼酸铵- 硫酸肼溶液: 各取 10 g/L 钼酸铵溶液(配于 3 mol/L 硫酸介质中)和 2 g/L 硫酸

收稿日期: 1999- 07- 02; 修订日期: 2000- 01- 10

作者简介: 钱 瑾(1962-), 女, 高级工程师, 大学, 曾发表论文 6 篇。

胂溶液 10 mL 混合, 用水稀释至 100 mL; 碘- 碘化钾溶液: 称取 I₂ 0. 25 g 和 KI 1. 4 g 加水溶解, 稀释至 100 mL; 无砷锌粒, 10 目~ 20 目。

2. 2 测定步骤

在砷化氢发生瓶中加入 50 mL 水样, 然后依次加入 9 mol/L 硫酸 8 mL, 150 g/L 碘化钾溶液 4 mL, 400 g/L 氯化亚锡溶液 2 mL, 混匀, 静置 15 min。尖底离心试管中加入碘- 碘化钾溶液 1 mL, 42 g/L 碳酸氢钠溶液 0. 2 mL, 按图 1 装置, 在砷化氢反应瓶中迅速加入 3 g 无砷锌粒, 反应 45 min。将钼酸铵- 硫酸胂溶液 5 mL 加入离心试管内, 在沸水中加热

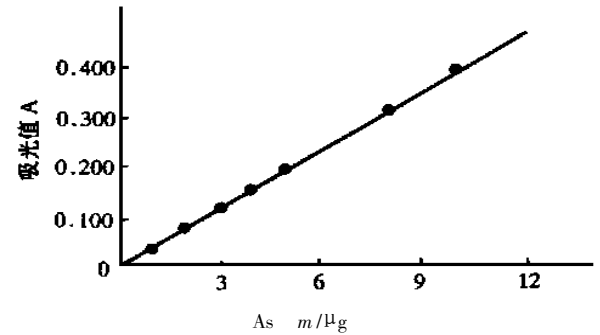


图 2 砷工作曲线

45 min, 冷却, 于 840 nm 处比色。按上述步骤绘制工作曲线(图 2)。

2. 3 样品的测定

除非证明试样的消解处理是不必要的, 可直接取样分析外, 否则应按下述步骤进行预处理:

取 50 mL 或适量水样(稀释到 50 mL)置于砷化氢发生瓶中, 加硫酸 4 mL 和硝酸 5 mL。在通风橱内加热消解至产生白色烟雾, 如溶液不澄清, 可再加硝酸 5 mL, 继续加热至产生白色烟雾, 直至溶液澄清为止, 冷却, 小心加入水 25 mL, 再加热至产生白色烟雾以驱尽硝酸, 冷却, 加水至 50 mL。

取 1 g~ 5 g 土样或沉积物, 加少量水, 加硫酸 4 mL 和硝酸 5 mL, 按上述步骤处理进行测定。当土壤或沉积物含有机质较多时, 应添加适量硫酸。

3 讨论

3. 1 最佳测定条件的选择

用 5 μg 砷, 对砷化氢发生时间、显色酸度、碘- 碘化钾用量和钼酸铵用量等作了一系列试验。结果表明, 当砷化氢发生时间为 50 min, 显色酸度为 0. 43 mol/L, 碘- 碘化钾溶液用量为 1 mL, 钼酸铵浓度为 0. 08% 时, 分析方法的准确性好, 精密度高, 能满足实际样品的测定要求。

3. 2 准确度

分析了中国环境监测总站砷水标样和土壤标样, 结果见表 1。

表 1 砷标样测定结果

标样名称	CW0705 水标样 <i>C</i> /(mg·L ⁻¹)	CW0704 水标样 <i>C</i> /(mg·L ⁻¹)	CW0702 水标样 <i>C</i> /(mg·L ⁻¹)	83401 土壤标样 <i>C</i> /(mg·kg ⁻¹)	ESS- 2 土壤标样 <i>C</i> /(mg·kg ⁻¹)
给定值	0. 352±0. 028	0. 249±0. 021	0. 181±0. 01	3. 8±0. 7	10. 0±1. 0
测定值	0. 355 0. 370	0. 252 0. 248	0. 183 0. 181	4. 06 4. 05	9. 04 9. 74

从表 1 可以看出, 测定结果均在标样保证值范围内, 表明方法的准确度较好。

3. 3 精密度

重复 6 次测定中国环境监测总站两个砷水标样, 其相对标准差均在 5 % 以内, 精密度较好。

3. 4 干扰试验

在 50 mL 砷标样(0. 389 mg/L±0. 034 mg/L 中国环境监测总站) 中分别加入 Al₂(SO₄)₃、NH₄VO₃、HgCl₂、FeCl₃、Na₂B₄O₇、MnSO₄、BiCl₃、SnCl₂、HNO₃ 和 H₃PO₄ 进行干扰试验, 结果见表 2。

表 2 干扰试验

离子名称	Al ³⁺	Bi ³⁺	Fe ³⁺	Hg ²⁺	Mn ²⁺	Sn ²⁺	B ₄ O ₇ ²⁻	NO ₃ ⁻	VO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
加入量 <i>m</i> /mg	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	500
砷测定值	0. 377	0. 409	0. 393	0. 380	0. 387	0. 400	0. 409	0. 407	0. 397	0. 407

表 2 表明, 有相当多的铝、硼、钒存在不影响测定, 试样中的磷酸根对砷的测定亦无干扰。此法与 AgDDC 法相比, 优点是降低了分析成本, 减少了毒

性, 提高了分析稳定性, 为广大环境工作者提供了一个较好的测砷方法。