

Ag-DDC光度法测砷的研究

高峰<sup>1,2</sup>, 贾永忠<sup>1</sup>, 孙进贺<sup>1</sup>, 景燕<sup>1</sup>, 姚颖<sup>1</sup>, 马军<sup>1,2</sup>, 夏承龙<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008  
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 研究了 Ag-DDC分光光度法测复杂体系砷过程中, 试液中氮氧化物、醋酸铅脱脂棉湿润度、吸收液温度等因素对砷测定的影响。结果表明采用 Ag-DDC分光光度测砷, 在试液中加入硝酸消解时, 氮氧化物极难赶尽, 对砷的测定有负干扰; 半干燥的醋酸铅脱脂棉对硫化氢的吸收更加充分; 吸收液温度对测量有一定的影响, 吸收液的吸光度会随温度的升高而降低。

关键词: Ag-DDC光度法; 测砷; 影响因素  
中图分类号: O652.1 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2010)02-0022-04

前言

微量砷的测定方法有很多<sup>[1-5]</sup>, 如原子荧光光谱法、定量稀释法等, 应用较多的是 Ag-DDC分光光度法。Ag-DDC法已较成熟, 仪器设备简单, 且具有较高的准确度和精密性, 所以已被许多国家列为分析微量砷的标准方法<sup>[6]</sup>。但是, 该方法在测砷过程中受影响因素较多, 如酸度、锌粒度、吸收液液柱高度等<sup>[7]</sup>。样品的酸度过高, 会使测砷的重现性较差; 不同形状和规格的锌粒, 由于表面积不同, 反应速度不同, 砷化氢的吸收充分程度不同, 会影响测定结果, 一般情况下应选用 10~20 目粒度均匀一致的无砷锌粒; 吸收液液柱的高度一般在 8~10 cm 为宜, 如果液柱高度低于 8 cm, 吸收砷化氢不充分, 会使吸光度降低。其他一些因素也会影响该方法的准确性, 如试剂的纯度和规格、吸收管的尖端与底部的距离等<sup>[9]</sup>。

在测定砷标准液试验过程中, 可避免受以上因素的影响, 结果重现性比较好, 准确度和精密性都比较高。但是, 在测量复杂体系中砷含

量时, 由于体系中 S<sup>2-</sup> 离子及硫化物含量较高, 对测砷有很大干扰, 因此在体系中滴加硝酸消解以消除其干扰。不过, 在消解的同时可能会残留一部分氮氧化物, 又会干扰砷的测定; 在导气管中塞入乙酸铅棉花用来吸收 H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>S 会与吸收液发生反应, 使测定结果偏高, 所以乙酸铅棉花的吸收效果也会对测定的准确度有一定的影响; 同时吸收液的温度也会对测量有一定的影响。本文通过在砷标液中加入硝酸消解空白试验、醋酸铅脱脂棉对比试验以及吸收液温度对比试验, 考查了氮氧化物、醋酸铅脱脂棉干燥程度、吸收液温度等因素对测砷的影响。

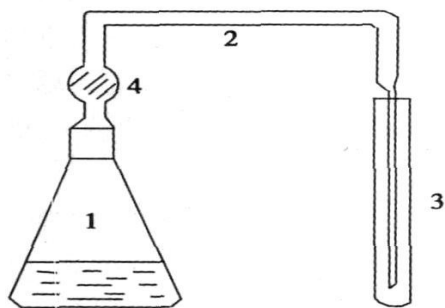
1 试验部分

1.1 试剂和仪器

Ph(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O(分析纯); HNO<sub>3</sub>(分析纯); H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(分析纯, ρ=1.84 g/mL); As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(优级纯); 砷化氢吸收液。

76 新世纪紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); 砷化氢发生装置(自

制),如图 1 所示。



1. 三角瓶; 2. 导气管; 3. 吸收管; 4. 乙酸铅棉花

图 1 砷化氢发生与吸收装置

Fig. 1 Equipment of arsine generation and absorption

## 1.2 试验方法

1) 测砷试验 配置一系列不同浓度的砷标准溶液, 绘制砷标准曲线。移取一定体积的含砷液到三角瓶中, 用蒸馏水稀释到 50 mL, 加入 8 mL  $H_2SO_4$  溶液 (体积比为 1:1), 5.0 mL K 溶液 (150 g/L), 2.0 mL  $SnCl_2$  溶液 (40 g/L), 摇匀静置 10 min 按图 1 所示连接仪器装置, 将乙酸铅棉花塞入到导气管中; 移取 5.0 mL 砷吸收液, 置入吸收管中; 加入 4 g 无砷锌粒 (10~20 目) 于三角瓶中, 并将三角瓶放入冰水浴中, 如果环境温度过高, 可同时将吸收管置于冰水浴中; 反应 1 h 后, 将吸收液倒入比色皿中摇匀, 待吸收液温度恢复到室温后测其吸光度, 通过标准曲线求得含砷液中砷的浓度。

2) 硝酸消解空白试验 配制浓度为 1.0 mg/L 砷标准液, 移取 10.00 mL 标液 3 份, 其中一份按测砷实验步骤测其吸收液吸光度, 另外两份中分别加入 3 滴和 2 滴浓硝酸, 同时各加入 4 mL 浓硫酸 ( $\rho=1.84$  g/mL), 加热至产生白色烟雾; 冷却后, 加入 25 mL 去离子水继续加热至产生白色烟雾, 以赶尽氮氧化物 (驱赶时间为 2 min); 冷却后加去离子水使总体积为 50 mL, 按测砷步骤分别测其吸收液吸光度, 通过标准曲线分别求其砷浓度。具体样品 A 移取 10.00 mL 砷标液按测砷试验方法测其吸收液吸光度。样品 B 10.00 mL 砷标液中加 3 滴浓硝酸, 消解并驱赶过量硝酸氮氧化物后, 按测

砷试验方法测其吸收液吸光度。样品 C 10.00 mL 砷标液中加 2 滴浓硝酸消解并驱赶过量硝酸氮氧化物后, 按测砷试验方法测其吸收液吸光度。

3) 醋酸铅脱脂棉对比试验 移取 10.00 mL 浓度为 1.0 mg/L 砷标准溶液两份, 分别用干燥和半干燥的醋酸铅脱脂棉做对比试验, 考查半干燥的醋酸铅脱脂棉是否吸收砷化氢, 按照测砷步骤分别测其吸收液吸光度, 通过标准曲线分别求其砷浓度; 然后移取 20.00 mL 浓度为 20 mg/L  $Na_2S$  溶液, 分别用干燥和半干燥的醋酸铅脱脂棉做吸收硫化氢对比试验, 按照测砷步骤分别测其吸收液吸光度。该方法是将 10 号脱脂棉撕成小片浸泡在 100 mL (100 g/L) 醋酸铅溶液中, 保存在广口瓶中, 使用时取出一小片, 挤干里面的水分, 然后在室温下自然晾干 30 min 以上, 此时吸收硫化氢效果更好。样品 A 移取 10.00 mL 砷标液按测砷试验步骤, 用干燥的醋酸铅脱脂棉吸收后, 测其吸收液吸光度; 样品 B 移取 10.00 mL 砷标液按测砷试验步骤, 用半干燥的醋酸铅脱脂棉吸收后, 测其吸收液吸光度; 样品 C 移取 20.00 mL 浓度为 20.0 mg/L  $Na_2S$  溶液按测砷试验步骤, 用干燥的醋酸铅脱脂棉吸收硫化氢, 测其吸收液吸光度; 样品 D 移取 20.00 mL 浓度为 20.0 mg/L  $Na_2S$  溶液按测砷试验步骤, 用半干燥的醋酸铅脱脂棉吸收硫化氢, 测其吸收液吸光度。

4) 吸收液温度对比试验 移取 10.00 mL 浓度为 1.0 mg/L 砷标液, 将吸收管和三角瓶同时置于冰水浴中, 按测砷试验步骤吸收完成后, 将吸收液倒入比色皿中摇匀, 立即测量吸收液吸光度, 然后待吸收液温度恢复至室温后再测量吸光度, 通过标准曲线分别求其砷浓度, 考查吸收液温度对测量的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氮氧化物的干扰

在水质测砷过程中, 试样的处理一般需要用浓硝酸消解以消除有机物及硫化物的干扰<sup>[8]</sup>; 含砷液中  $S^{2-}$  离子及硫化物浓度很大时,

在其中加入硝酸和浓硫酸消解,消解后加入去离子水加热至产生白色烟雾,以赶尽氮氧化物,消除其负干扰。为验证氮氧化物是否可以赶尽,做了砷标液空白试验,试验结果见表 1。

由表 1 可以看出,加入硝酸消解后,吸收液的吸光度明显低于未消解的标液吸收液吸光度,砷浓度与吸光度成正比,从标准曲线求得砷浓度也明显降低,产生很大的试验误差。在本试验过程中,加入的浓硝酸量极少,但是结果表明消解后砷标液中还存在一定量的氮氧化物。这说明用硝酸消解硫化物时,氮氧化物极难赶尽,会对砷的测定有很大的负干扰。

表 1 样品吸收液的吸光度及浓度测量值  
Table 1 samples absorbance of absorption liquid and concentration measurements

| 样品 | 吸光度 A  | $\rho_{As}/(\text{mg/L})$ |
|----|--------|---------------------------|
| A  | 0.6450 | 1.0                       |
| B  | 0.3521 | 0.6                       |
| C  | 0.4157 | 0.7                       |

2.2 醋酸铅脱脂棉的影响

移取 10.00 mL 浓度为 1.0 mg/L 砷标准溶液,分别用干燥和半干燥的醋酸铅脱脂棉做对比试验,试验结果见表 2。

从表 2 可以看出,同样浓度的砷标准溶液,分别用半干燥和干燥的醋酸铅脱脂棉吸收后,其吸收液的吸光度值基本相等,说明半干燥醋酸铅脱脂棉不会吸收砷化氢。

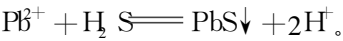
表 2 醋酸铅脱脂棉对比试验结果  
Table 2 The comparison results of lead acetate cotton

| 样品 | 吸光度 A  | $\rho_{As}/(\text{mg/L})$ |
|----|--------|---------------------------|
| A  | 0.6448 | 1.0                       |
| B  | 0.6450 | 1.0                       |
| C  | 0.0756 |                           |
| D  | 0.0679 |                           |

用浓度为 20.0 mg/L  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液做吸收试验,分别用半干燥的和干燥的醋酸铅脱脂棉吸收其产生的硫化氢,对比试验结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,用半干燥的醋酸铅脱脂

棉吸收硫化氢后,其吸收液的吸光度值明显低于干燥的醋酸铅脱脂棉吸收液吸光度值,说明半干燥的脱脂棉吸收硫化氢效果更佳。醋酸铅脱脂棉吸收硫化氢的反应机理是醋酸铅与硫化氢反应生成硫化铅,此反应的离子反应方程式为



离子反应在有水的条件下进行得更充分,所以半干燥的醋酸铅脱脂棉会吸收硫化氢更充分。

2.3 吸收液温度对测量的影响

如果反应时环境温度过高,可同时将吸收管置于冰水浴中,以免吸收液挥发过快。吸收液吸光度对温度比较敏感,随吸收液温度升高而降低,如表 3 所示。吸收试验完成后,立即测吸收液吸光度会使测定结果偏高,相对误差为 1.0%。因此,反应完成后,将吸收液体积补充到 5.0 mL,倒入比色皿中,稍微摇晃比色皿使其混匀,待其温度恢复到室温后测定吸光度。生成的红色胶体银在 2.5 h 内是稳定的<sup>[9]</sup>,所以,吸收液充分混匀并且使吸收液温度恢复到室温时,不会影响其稳定性。

表 3 样品吸收液温度不同时吸光度值及浓度测量值  
Table 3 The absorbance of absorption liquid at different temperature and concentration measurements

| 样品                           | 吸光度 A  | $\rho_{As}/(\text{mg/L})$ |
|------------------------------|--------|---------------------------|
| 10 mL 砷标液在吸收反应完成后立即测量其吸收液吸光度 | 0.6530 | 1.1                       |
| 待其吸收液温度恢复至室温后测其吸光度           | 0.6450 | 1.0                       |

3 结 论

本文分别通过空白试验和对比试验,考查了试液中氮氧化物、醋酸铅脱脂棉的湿润度以及吸收液温度等因素对砷测定的影响。硝酸消解的空白试验表明,氮氧化物极难赶尽,对砷的测定存在很大负干扰。脱脂棉对比试验表明,半干燥的脱脂棉不会吸收砷化氢,而且对硫化

氢的吸收更加充分。吸收液温度对试验结果存在一定的影响,其吸光度对温度比较敏感,随吸收液温度升高而降低,所以要待吸收液温度恢复至室温后再测量其吸光度。

参考文献:

[ 1] 韦山桃,卢启余. 氢化物发生—原子荧光光谱法测定锑精矿中微量砷[ J]. 矿产与地质, 2007, 21( 4): 482—486  
[ 2] 金中华. 定量稀释法快速测定水中高浓度砷[ J]. 甘肃环境研究与应用, 1993, 6( 4): 18  
[ 3] 李德宏,薛月霞. 碘—淀粉吸光度法间接测定砷[ J]. 理化检验——化学分册, 2004, 40( 7): 416—419

[ 4] 高双,李昕,孙贵范. 水中砷浓度快速检测方法的研究[ J]. 中国公共卫生, 2003, 19( 12): 1515—1516  
[ 5] 石威,汪炳武. 氢化物发生—分光光度法同时测定砷锑[ J]. 分析化学, 1991, 19( 10): 1128—1132  
[ 6] 张红菊. 对 Ag—DDC法测砷影响因素的探讨[ J]. 甘肃环境研究与检测, 2003, 16( 1): 42—43.  
[ 7] 金中华. Ag—DDC光度法测砷影响因素的研究[ J]. 污染防治技术, 2004, 17( 3): 7—8  
[ 8] GB /T7485—1987水质—总砷的测定[ S].  
[ 9] GB /T1555. 3—1995固体废物—砷的测定[ S].

Study on Determ ination of Arsenic by Ag-DDC  
Spectrophotom etric M ethod

GAO Feng<sup>2</sup>, JIA Yong-Zhong<sup>1</sup>, SUN Jin-Hé<sup>1</sup>, JING Yan<sup>1</sup>, YAO Ying<sup>1</sup>, MA Jun<sup>2</sup>, XIA Cheng-Long<sup>2</sup>  
( 1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;  
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: Some affecting factors including nitrogen oxides, absorbent cotton humidity of lead acetate and temperature of absorption, on arsenic determination in complex system by Ag—DDC spectrophotometric method were studied in this paper. The results showed that the nitrogen oxides was difficult to be dispersed when using nitric acid to digest sulfide, which had negative interference on the arsenic determination. The hydrogen sulfide was absorbed much sufficiently by semi-dry absorbent cotton of lead acetate. The temperature of absorption liquid had also some interference on the determination, the absorbance decreasing with increasing temperature.

Key words: Ag-DDC spectrophotometric method, Arsenic determination, Affecting factors