

二乙基二硫代氨基甲酸银测砷法的改进

——用二苯胍-氯仿代替吡啶

张锻英 陶志红 李珊珊

(化学化工系)

二乙基二硫代氨基甲酸银比色测定砷的方法^[1]系在碘化钾和氯化亚锡存在下,用金属锌将砷还原为砷化氢,它与二乙基二硫代氨基甲酸银吡啶溶液反应,生成红色胶状银,以此进行比色测定砷。此法具有较高的选择性和灵敏度,故广泛用于痕量砷的测定,但其缺点是使用具有恶臭和毒性的吡啶。为了克服此缺点,近三十多年来,有很多人从事吡啶代用品的研究,先后试验过几十种有机碱,其中效果较好的有马钱子碱^[2]、麻黄素^[3]、三乙胺^[4]和三乙醇胺^[5]等的氯仿溶液,它们的灵敏度均不如吡啶,但无恶臭,不过马钱子碱毒性较大,三乙醇胺仍有臭味,而三乙醇胺-氯仿吸收液不够稳定。我们发现二苯胍的氯仿溶液也有和吡啶相同的作用。实验证明:用二乙基二硫代氨基甲酸银-二苯胍-氯仿系统为吸收溶液,其灵敏度虽不如用吡啶,但比上述几种代用品为高,且具有无臭无毒、配制方便的优点。我们探讨了有关条件,提出一个用二苯胍-氯仿代替吡啶的二乙基二硫代氨基甲酸银比色测定砷的方法,并用于水中痕量砷的测定,取得满意的结果。

实 验 部 分

一、仪器装置

砷化氢发生器(见图1),

分光光度计(721型)。

二、试剂

1、无砷锌粒。

2、碘化钾溶液15%。

3、氯化亚锡溶液40% 称40克氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于40毫升浓盐酸中,加水至100毫升,加入数粒金属锡保存。

4、醋酸铅棉花:将10克脱脂棉花浸

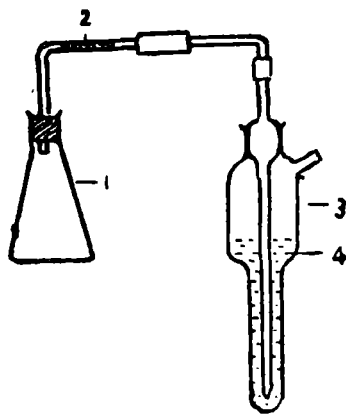


图1 砷化氢发生装置

1—发生瓶(100ml锥形烧瓶) 2—醋酸铅棉花
3—吸收管 4—吸收液

入 50 毫升 10% 醋酸铅溶液中 (用少许醋酸酸化), 取出, 在室温下凉干。

5、硫酸 (1:1)。

6、二乙基二硫代氨基甲酸银-二苯胍-丙酮-氯仿吸收液: 称取 0.1 克二乙基二硫代氨基甲酸银 (以下简称银盐), 溶于 80 毫升氯仿中, 加入 0.5 克二苯胍和 20 毫升丙酮, 摇匀, 放置过夜。如有沉淀, 用脱脂棉花过滤, 贮于棕色瓶中保存。

7、砷标准溶液: 称取 0.1320 克三氧化二砷, 溶于 5 毫升 20% 氢氧化钠中, 用 2 N 硫酸溶液中和至中性, 並过量 10 毫升, 移入 1 升容量瓶中用水稀释至刻度。此溶液每毫升含 0.1 毫克砷。用时稀释 100 倍, 配成每毫升 1 微克砷的标准溶液。

三、基本实验步骤

准确吸取一定量砷标准溶液于发生瓶中, 加 5 毫升硫酸 (1:1), 加水至 36 毫升。加入 2 毫升碘化钾溶液 (15%), 再加入 2 毫升氯化亚锡溶液 (40%), 放置 15 分钟。在吸收管中加入 5.0 毫升吸收液, 插入导气管。迅速向发生瓶中倾入预先称好的 3—4 克无砷锌粒, 塞紧瓶塞。在室温下反应 1 小时。最后取下吸收管, 用氯仿 (吡啶作为吸收液时用吡啶) 将吸收液体积补充至 5.0 毫升, 混匀, 倒入 1 厘米比色皿中, 以吸收液为参比, 在波长 530nm 处测定吸光度。

四、几种吸收液反应灵敏度的比较

在四个发生瓶中各加入含 10 微克砷标准溶液, 按上述方法加入各种试剂。另在四支吸收管中分别加入 5.0 毫升下列吸收液: 0.1% 银盐-吡啶溶液、0.1% 银盐-0.5% 二苯胍 20% 丙酮-氯仿溶液、0.1% 银盐-3% 三乙胺-氯仿溶液和 0.1% 银盐-1% 三乙醇胺-氯仿溶液。然后按上法操作, 分别测定不同波长下的吸光度, 並作如下吸收曲线图 (见图 2)。

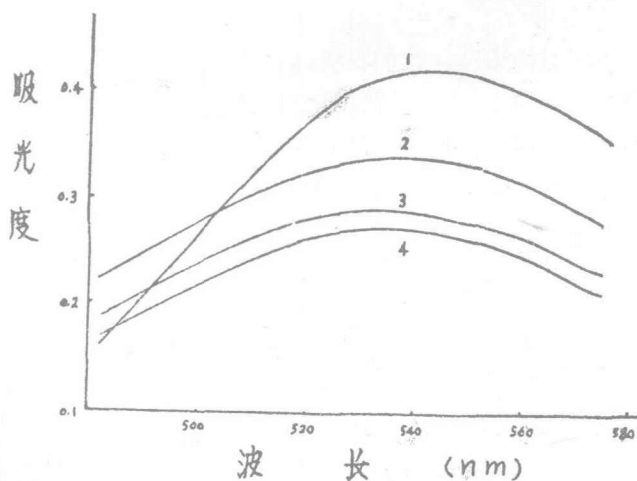


图2 吸收曲线图

1—0.1% 银盐-吡啶 2—0.1% 银盐-0.5% 二苯胍-20% 丙酮-氯仿
3—0.1% 银盐-3% 三乙胺 4—0.1% 银盐-1% 三乙醇胺-氯仿

由上图可见在波长 530nm 处比色时, 0.1% 银盐-0.5% 二苯胍-20% 丙酮-氯仿吸收液的灵敏度虽不如吡啶的吸收液, 但高于常用的三乙胺、三乙醇胺的吸收液。

五、条件试验

1、二苯胂浓度的选择

分别取含 10 微克和 20 微克砷的标准溶液于八个发生瓶中，用含有 0.5%、1.0%、1.5% 和 2.0% 二苯胂的银盐-氯仿溶液为吸收液，分别按上述方法测定反应后吸收液的吸光度，并作图如下（见图 3）。

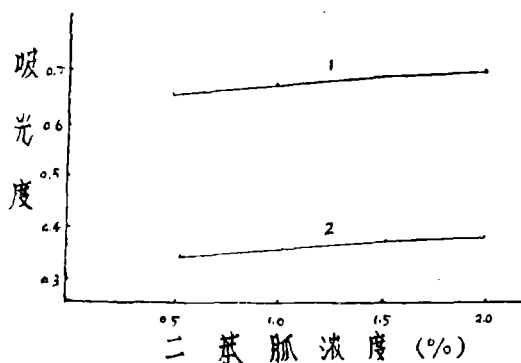


图 3 二苯胂浓度对吸光度的影响
1—20微克砷 2—10微克砷

由图可见反应后吸收液的吸光度随二苯胂的浓度增加而有所增加。但实验中发现二苯胂的浓度在 0.5% 以上时，在吸收过程中，在导气管末端会出现少量白色沉淀，它有时会吸留少量红色胶状银。因此我们选择加入 0.5% 的二苯胂。

2、丙酮的影响

为了消除上述的白色沉淀的影响，我们在吸收液中加入少量醇、酮和酯类等有机溶剂，发现加入丙酮能减少白色沉淀的出现，并可反应后吸收液的吸光度略有增加。我们在含有 0.5% 二苯胂吸收液中加入不同量的丙酮，然后按上述方法测定其反应后的吸光度，并作图如下（见图 4），由图可见加入 20% 丙酮效果较好。

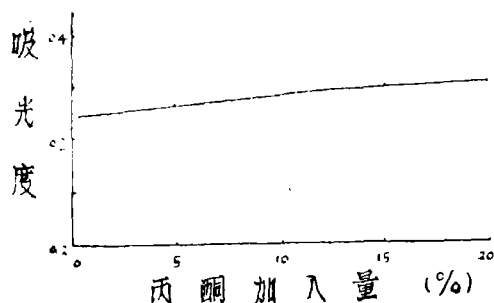


图 4 丙酮加入量对吸光度的影响

3、吸收液吸收效率的试验

我们在吸收管的排气口。处串联一支盛有同样的吸收液的吸收管，然后用含 10 微克砷

的溶液按上法进行反应, 並测定第二支吸收管中吸收液的吸光度, 发现其吸光度没有增加, 因此可证明上述吸收液的吸收效果很好。

4、红色胶状银的稳定情况

取含 10 微克砷溶液按上述方法进行实验, 並每隔 10 分钟测定反应后吸收液的吸光度, 並作图如下 (见图 5), 由图可见红色吸收液吸光度在一小时内保持不变。

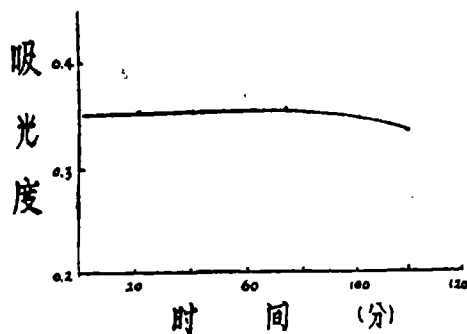


图5 吸收液颜色的稳定性

六、工作曲线的制作

在六个反应瓶中分别加入 0.0、2.5、5.0、10.0、15.0 和 20.0 微克砷的标准溶液。另在六支吸收管中各加入 5.0 毫升银盐—二苯胍—丙酮—氯仿吸收液, 然后按上述方法进行反应, 测定相应的吸光度, 並作如下工作曲线图 (见图 6), 由图可见, 上述方法适用于测定 0—25 微克砷。

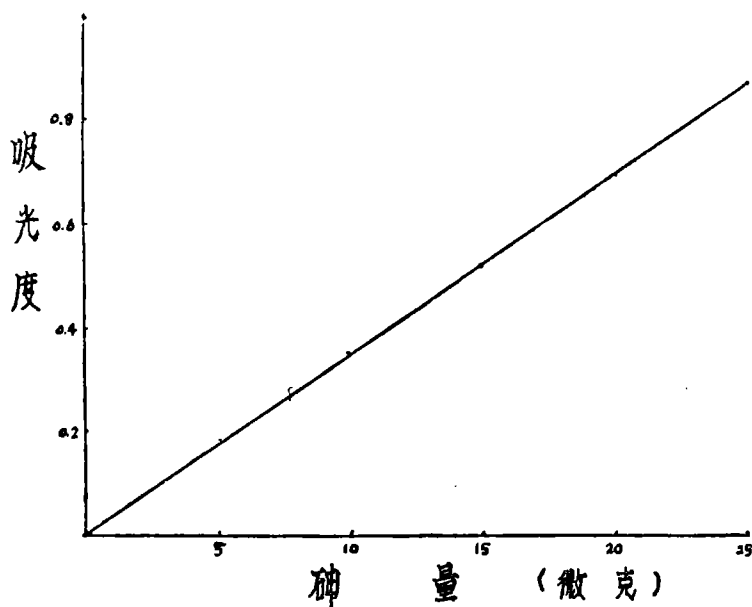


图6 工作曲线

七、水中痕量砷的测定

天然水中痕量砷的测定需要先进行富集,目前一般采用氢氧化铁共沉淀法^[6],其方法如下:取1升水样,加入3毫升硝酸,滴加0.3%高锰酸钾溶液至保持红色不褪,然后煮沸。滴加(1:30)过氧化氢,使红色刚好褪去。加2毫升硫酸铁铵溶液(每毫升含10毫克铁),加(1:1)氨水至PH为8,使砷(V)与氢氧化铁共沉淀下来,用倾泻法过滤,弃去滤液,用5毫升(1:1)硫酸溶解沉淀,并收集于发生瓶中,用水洗滤纸,使溶液体积约为36毫升,最后按上述方法进行砷的比色测定。我们用上述方法测定了海水和江水水样中的砷,并采取标准加入法(加入10微克砷)测定其回收率,其结果列表如下(见表1)。

表 1 水 样 分 析 和 回 收 率

水 样	取 样 量 (毫升)	加入砷量 (微克)	测得砷量 (微克)	回 收 率 (%)
海 水	500	0	2.5	95
	500	10.0	12.0	
江 水	500	0	1.3	100
	500	10.0	11.3	

由表可见本法适于测定水中痕量砷。

八、采用硼氢化钾为还原剂的试验

据文献^[7]介绍采用硼氢化钾为还原剂可使分析速度大大加快。我们作过详细的对比研究,发现所得各种结论与用锌为还原剂时相一致,由于硼氢化钾反应时发生氢气量较大、反应时间较短(十分钟),因此前述产生在导气管末端的白色沉淀较少,所用二苯胂的浓度可提高到1.5%,此时反应灵敏度略有增加。但该法所用仪器装置较复杂,硼氢化钾价格也较贵,故不适于大量采用,本文不作详细报导。

参 考 资 料

- [1] V. Vasak, Chem. Listy, 46, 341(1952).
- [2] 山本勇麓、熊丸尚宏,分析化学(日), 21, 329(1972).
- [3] J. F. Kopp, Anal. Chem, 45, 1786 (1973).
- [4] 山本大二郎、上田隆,分析化学(日), 21, 938(1972).
- [5] E. W. Fowler, Analyst, 88, 380 (1963).
- [6] 环境监测标准分析方法编写组,环境监测标准分析方法(试行), (1980), 69.
- [7] 汪炳武、汤桂娜,分析化学, 5(6), 451(1977).