

砷钼杂多酸-结晶紫分光光度法测定贻贝和牡蛎组织中的砷*

周逢葭 金明明

(国家海洋局第二海洋研究所)

提要 本文采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 对样品进行湿法消化处理, 经 AsH_3 发生和吸收后, 用砷钼杂多酸-结晶紫分光光度法测定贻贝和牡蛎组织中的砷, 经标样对照, 结果良好。本法具有不需使用有机溶剂、灵敏度高、方便可靠等优点。本法的检出限为 $0.26\ \mu\text{g}$, 摩尔吸光系数达 1.70×10^5 , 相对标准偏差为 3.98%。

近年来, 贻贝和牡蛎已作为国际海洋环境污染监察的指示物^[1], 而砷是海洋污染物中最重要的非金属元素之一。因此, 贻贝和牡蛎中砷含量的测定对海洋环境污染调查及海洋生物的研究具有重要意义。

砷的测定方法有原子吸收法、中子活化法、X射线荧光法、极谱法、分光光度法等。在分光光度法中, 以前广泛采用 Ag-DDTC 法, 但该方法在有机相显色, 有机溶剂氯仿毒性大, 危害人体健康。此外, 该法灵敏度较低, 摩尔吸光系数为 1.2×10^4 , 测定时需要的样品量多, 给操作带来麻烦。文献[1, 2]采用聚乙烯醇作为砷钼酸-结晶紫色淀的分散剂, 用水相光度法测定水及矿石中的砷, 克服了上述缺点, 摩尔吸光系数提高了十几倍。然而, 用此法测定生物体中的砷尚未见报道, 本文试用此法测定海洋生物贻贝和牡蛎中的砷, 经过一系列条件试验, 拟定了具体分析步骤, 并直接在 AsH_3 发生瓶中溶样, 简化了操作步骤, 获得了较好的结果。

一、试剂和仪器

1. 砷标准溶液 称取在干燥器中干燥过的 As_2O_3 (优级纯) 0.3300g 溶于 10mL 20% NaOH 中, 以 H_2SO_4 酸化至弱酸性, 将溶液移入 250mL

容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 此溶液为 $1\ \text{mg/mL}$ As 标准液。使用时, 逐渐稀释配制成 $1\ \mu\text{g/mL}$ As 溶液;

- 2.0.4% 钼酸铵(分析纯);
- 3.0.5% 聚乙烯醇(现用现配);
- 4.0.05% 结晶紫(德国进口);
- 5.砷化氢发生和吸收装置(见图 1);
6. DU-8B 型分光光度计(美国贝克曼仪器公司)。

所用水均为二次交换水。

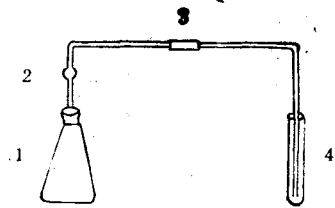


图 1 砷化氢发生和吸收装置

1. 磨口锥形瓶; 2. 醋酸铅棉球; 3. 橡皮管;
4. 吸收试管

Fig. 1 Apparatus for AsH_3 generation and absorption
1. ground-glass stopper flask 2. cotton of $\text{Pb}(\text{Ac})_2$, 3. rubber hose 4. absorption tube

* 日本国立公害研究所 K. Okamoto 教授为我们提供 NIES 贻贝有证标准参考物质, 特此感谢。

二、试验方法

吸取砷标液于 25mL 磨口刻度试管中, 加入 3.75mL 4mol/L H_2SO_4 , 0.2mL 0.3% $KMnO_4$, 2mL 0.5% $AgNO_3$, 混匀, 放置片刻, 滴加 1% H_2O_2 使红色消退, 加 4mL 0.4% 钼酸铵, 放置 15min, 加 4mL 0.5% 聚乙烯醇, 摇匀, 然后加入 4mL 0.05% 结晶紫, 立即摇匀, 放置 1h 后, 于 545nm 处, 以试剂空白为参比, 用 1cm 比色皿测吸光度。

三、条件试验

1. 吸收光谱 用 DU-8B 型光度计进行自动波长扫描, 测得吸收曲线如图 2。络合物最大吸收在 545nm 处, 试剂空白最大吸收在 630nm 处。

2. H_2SO_4 酸度的影响 试验表明, 在 0.56—0.64mol/L 范围内, 吸光度为平台区, 随着酸度增加, 吸光度有下降趋势, 本法选定 0.60mol/L H_2SO_4 酸度, 即加 4mol/L H_2SO_4 3.75mL。

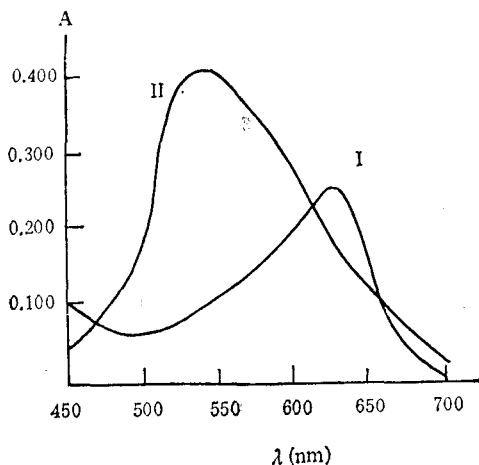


图 2 吸收曲线

I. 试剂空白对水; II. 络合物对试剂 (As 4 μ g)

Fig. 2 Absorbance spectra

I. reagent blank versus water II. complex versus reagent (As 4 μ g)

3. 钼酸铵用量 经试验得出, 0.4% 钼酸铵用量在 2mL 至 5mL 之间对测定无影响, 本法选用 4mL。

4. 聚乙烯醇用量 经试验得出 0.5% 聚乙烯醇用量在 1—6mL 之间对测定无影响, 本法选用 4mL。

5. 结晶紫用量 经试验得出 0.05% 结晶紫用量在 3—5.5mL 之间对测定无影响, 本法选用 4mL。

6. 络合物稳定性 显色后放置 1h 后, 络合物吸光度稳定, 隔 24h 也未发现吸光度变化, 此络合物稳定性很好。

7. 工作曲线 移取 1 μ g/mL As 标准溶液 0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00mL 于砷化氢发生瓶中, 加水至 30mL, 加 1:1 H_2SO_4 5mL, 加 15% KI 3mL, 再加 40% $SnCl_2$ 2mL, 摇匀, 放置 15min。在 10mL 内径为 1cm 的吸收管中放入 3.75mL 4mol/L H_2SO_4 , 0.2mL 0.3% $KMnO_4$, 2mL 0.5% $AgNO_3$ 作为吸收液。将一端塞有 $Pb(AC)_2$ 棉的玻璃毛细管插入吸收管中, 向发生瓶中加入无 As 锌细粒 3—4g, 立即塞好发生瓶的磨口塞子, 吸收 1h, 然后将吸收液转入 25mL 磨口刻度试管中, 滴加 1% H_2O_2

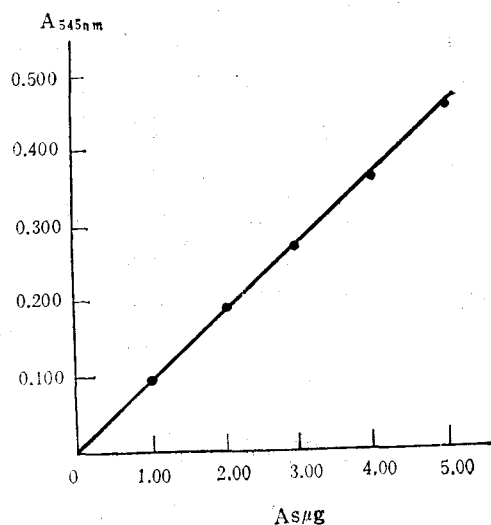


图 3 工作曲线

Fig. 3 Calibration graph

使红色消退,加 4mL 0.4% 钼酸铵,摇匀,放置 15min,加 4mL 0.5% 聚乙烯醇,摇匀,再加入 4mL 0.05% 结晶紫,立即摇匀,放置 1h 后,于 545nm 处,以试剂空白作参比,用 1cm 比色皿测吸光度。工作曲线示于图 3,线性良好,As 吸收率均在 90% 以上。

8. 共存元素的影响 由于本试验采用发生 AsH_3 气体的方法进行干扰元素分离,所以,一般元素均不干扰。Hg, Se 在本实验条件下不能形成杂多酸,因此也无影响。经试验,共存元素 P 10mg, Sb^{3+} 1mg, Si 5mg 对 $2\mu g$ As 的测定均无干扰。

四、生物样品分析

1. 生物干样制备 将贻贝和牡蛎用不锈钢刮铲除去外壳后,将其软组织部分用二次交换水洗净,然后在 60—80℃ 的烘箱中干燥过夜,待充分干燥后,用玛瑙研钵磨细至全部通过 80 目的尼龙筛,搅拌均匀,贮于广口磨口瓶中,放于干燥器中待用。

2. 样品分析 称 0.2000g 生物干样于 AsH_3 发生瓶中,3mL 浓 HNO_3 ,先微热至不冒气泡,然后逐渐升温加热,在 200℃ 以下加热至 1mL 左右,取下冷却,再加 3mL HNO_3 ,1mL $HClO_4$,2mL H_2SO_4 ,加热至冒 $HClO_4$ 白烟,并冒尽,继续在 250℃ 以下加热至冒大量 SO_3 白烟,取下冷却,然后用水冲洗瓶壁,再加热至冒大量白烟,取下冷却,加 30mL 水,加热溶解,冷却,补加 1:1 H_2SO_4 3mL,随后操作同工作曲线所标。

五、方法的检出限、精密度和准确度

1. 检出限 经试验,本法摩尔吸光系数 ϵ_{545} 为 1.70×10^5 ,检出限为 $0.26\mu g$ As。

2. 精密度 称 0.2000g 贻贝干样 6 份,做平行分析,平均值为 $9.82\mu g/kg$,标准偏差为 $\pm 0.39\mu g/kg$,相对标准偏差为 3.98%。

3. 回收试验 称 0.2000g 贻贝或牡蛎干样于 AsH_3 发生瓶中,加 $2\mu g$ As,用上述方法溶样,结果示于表 1。

4. 标样对照 采用日本的 NIES 贻贝标样进行方法验证,此标样的证明值为 $9.2 \pm 0.5\mu g/g$,本文用此样进行双份测定,测得值为 9.0 及 $9.4\mu g/g$,均在允许范围内。

表 1 回收试验

Tab. 1 Recovery test

样品	样品 As 含量 (μg)	加入 As (μg)	测得总 As (μg)	回收率 (%)
贻贝	1.89	2.00	3.93	102.0
贻贝	1.89	2.00	3.84	97.5
贻贝	1.89	2.00	3.99	105.0
牡蛎	2.23	2.00	4.14	95.5
牡蛎	2.23	2.00	4.30	103.5

六、结 论

1. 本法是目前测生物样中 As 灵敏度较高的光度法,并且不用有机溶剂,直接在水相显色,操作方便。

2. 本法采用 $HNO_3-HClO_4-H_2SO_4$ 溶样方法,并直接在 AsH_3 发生瓶中溶样,由于方法灵敏度高,只需称 0.2g 干样,使溶样操作简便,一般约 4h 能溶一批样品。

3. 经验证,本法准确可靠。此法可应用于其它海洋生物体中 As 含量的测定。

4. 本法所需仪器设备简单,用普通的 721 型分光光度计就可进行测定,此法对没有贵重仪器的海洋污染监察基层单位,有便于推广应用的优点。

主要参考文献

- [1] 刘全臻等,1983。砷钼酸-结晶紫分光光度法测定水中微量砷。环境化学 2(5): 45—49。
- [2] 陈达仁等,1983。砷钼杂多酸-结晶紫光度法测定矿石中痕量砷。分析化学 11(4): 245—248。
- [3] Kensaku Okamoto and Keiichiro Fuwa, 1985. Mussel Tissue Powder, A Certified Reference Material, The Analyst 110 (7):785—789。

**SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ARSENIC IN MUSSEL
AND OYSTER TISSUE WITH HETEROPOLY ARSENYMOLYBDIC
ACID-CRYSTAL VIOLET**

Zhou Fengjia and Jin Mingming

(The Second Institute of Oceanography, SOA)

Abstract

A highly sensitive spectrophotometric method was developed for the determination of arsenic in mussel and oyster tissue by the formation of heteropoly arsenomolybdic acid-crystal violet complex. The reaction occurs in aqueous phase after HNO_3 - HClO_4 - H_2SO_4 digestion and hydride generation absorption, avoiding the use of hazardous organic reagent. The measured as contents in a mussel sample are in good agreement with those obtained by NIES of Japan. The method is convenient, versatile and reliable with a molar absorptivity value of 1.70×10^5 at 545nm, a detection limit of $0.26 \mu\text{g}$, and a relative standard deviation of 3.98%.