

APDC-CCl₄对As(III)和As(V) 的萃取行为研究

杨瑞瑛 朱旭萍

(中国科学院高能物理研究所,核分析技术联合开放实验室,北京 100080)

研究了吡咯烷二硫代甲酸铵-氯仿(APDC-CCl₄)对As(III)和As(V)的萃取。实验发现:在低pH值条件下,As(III)可被APDC-CCl₄定量萃取,而As(V)可用Na₂S₂O₃还原为As(III)后萃取。CCl₄中的As-A-PDC螯合物可被微碱性的水反萃。APDC-CCl₄对As(III)、As(V)萃取行为的差异可用于水质监测中As(III)与As(V)的分离。

关键词 砷 螯合萃取 分离 吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)

砷(As)是一种众所周知的有毒物质,不同价态的砷,其毒性有较大差异^[1],因此对环境中的As(III)和As(V)的测定越来越受到重视。吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)能与As形成易溶于甲基异丁基酮^[2]、硝基苯^[2]和氯仿^[3]等有机溶剂的螯合物(As-A-PDC)。本工作以⁷⁶As为示踪剂,研究pH值和振荡时间对APDC-CCl₄萃取As(III)和As(V)以及反萃取的影响,以建立适于分析环境水样中As(III)和As(V)含量的方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 0.01 g/mL APDC水溶液,0.25 g/mL Na₂S₂O₃,1 mol/L NaOH,As₂O₃为光谱纯,其余试剂均为分析纯。水溶液均用蒸馏水配制。

1.1.2 仪器 高纯锗 γ 探头,ORTEC公司产品;DD 8000型谱仪系统及计算机多道分析系统,清华大学产品。

1.2 实验方法

1.2.1 示踪剂⁷⁶As的制备 称取4.23 mg As₂O₃密封于石英瓶中,置于重水反应堆中,在中子注量率为 $6.9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 下照射8 h,由⁷⁵As(n, γ)⁷⁶As反应制得放射性核素⁷⁶As。⁷⁵As的反应截面 $\sigma = (4.3 \pm 0.1) \times 10^{-28} \text{ m}^2$,⁷⁶As的半衰期为26.32 h,主要 γ 射线能量为0.559 MeV和1.216 MeV。选用0.559 MeV γ 峰为计数峰。As₂O₃辐照8 h后,几乎所有发生核反应的砷(As)均氧化为五价。

1.2.2 模拟水样配制 将照射后的4.23 mg As_2O_3 溶于2 mL 1 mol/L NaOH 中,用1 mL 浓 HCl 酸化,稀释至25 mL 作 ^{76}As 贮备液。取5 mL 贮备液稀释至100 mL 作 ^{76}As 使用液。准确移取使用液2 mL,稀释至30 mL 作模拟水样,其中 As 的质量浓度为 4.27×10^{-4} g/L。以 $^{76}\text{As(V)}$ 为示踪剂示踪 As(V) 的萃取行为。模拟水样在 $\text{pH} = 1$ 时,用1 mL 0.25 g/mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 将 $^{76}\text{As(V)}$ 还原为 $^{76}\text{As(III)}$ ^[5],从而可以示踪 As(III) 的萃取行为。每次实验均以模拟水样作为与萃取后水相比较的标准。

2 结果与讨论

2.1 酸度对萃取率的影响

分别取未还原和还原后的模拟水样7份,用稀 HCl 和稀氨水调 $\text{pH} = 1-7$,加入2 mL 0.01 g/mL APDC 于分液漏斗中,用8 mL CCl_4 萃取($V_{(o)} \cdot v_{(a)} = 1 \cdot 4$),振荡足够长的时间,分离水相置于聚乙烯塑料瓶中,与标准水样在相同几何条件下置于高纯锗 γ 谱仪上测量 ^{76}As 0.559 keV 峰的计数率,并归一至标准测量时刻,计算萃取率 E ,选定分离 As(III) 和 As(V) 的最佳 pH 值。

$$E = 1 - \frac{N_{(a)}}{N_0} \times 100\%$$

式中, E 为萃取率(%), N_0 、 $N_{(a)}$ 分别为 ^{76}As 初始加入计数率(s^{-1})和水相中 ^{76}As 的计数率(s^{-1})。 pH 值对 As(III) 和 As(V) 萃取率的影响示于图1。由图1看出,在 $\text{pH} = 1-7$ 范围内, As(V) 不被萃取;在较低 pH 值($\text{pH} = 1-3$)条件下, As(III) 有较高的萃取率,在 $\text{pH} = 1$ 时,一次萃取率可达98%。随着 pH 值升高,萃取率逐渐降低。由此可见, As(III) 和 As(V) 在 APDC-CCl_4 中萃取行为的差异可用于水中 As(III) 与 As(V) 的分离。

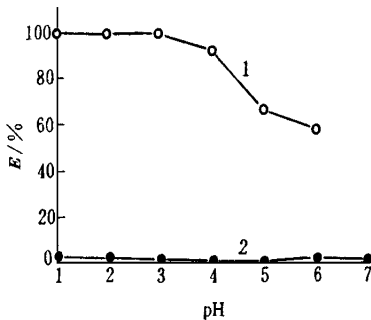


图1 pH 值 As(III) 和 As(V) 萃取率的影响
室温, $v_{(o)} \cdot v_{(a)} = 1 \cdot 4$, 平衡时间 $t > 5$ min,
1— As(III) , 2— As(V)

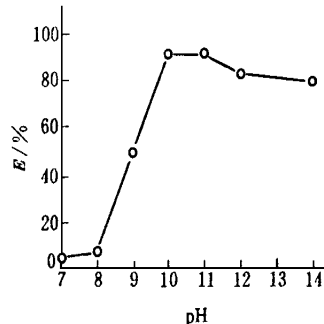


图2 pH 值对反萃取 As(III) 的影响
实验条件同图1

2.2 酸度对反萃取率的影响

取还原后的模拟水样30 mL ($\text{pH} = 1$),加入2 mL 0.01 g/mL APDC ,用8 mL CCl_4 萃取。取30 mL 水用稀氨水调节 $\text{pH} = 7-14$ 对分相后的有机相进行反萃取($V_{(o)} \cdot v_{(a)} = 1 \cdot 4$),静置分层,分离出反萃水相,测定并计算反萃取率,选定最佳反萃 pH 值。 pH 值对反萃取率的影响示于图2。由图2可知,在反萃水相 $\text{pH} = 11$ 时,反萃取率达到最高,为91%。为提高回收率,可增加

反萃次数。2次反萃 ($V_{(o)} \cdot V_{(a)} = 1 \cdot 2$) 的回收率可达95%。

2.3 振荡时间的影响

取还原后的模拟水样(含 A s(III)) 调至 pH = 1, 加入 2 mL 0.01 g/mL A PDC, 用 8 mL CCl₄ 萃取 ($V_{(o)} \cdot V_{(a)} = 1 \cdot 4$), 振荡时间分别为 5、15、30、50、100、200 s, 静置分相, 分离出水相, 测定水相计数并计算萃取率。用 pH = 11 的水溶液作反萃液, 反萃振荡时间分别为 5、15、30、60、100、200 s, 测量水相计数并计算反萃取率, 振荡时间对萃取率 (E) 和反萃取率 (E') 的影响示于图3。由图3可知, 振荡时间达 100 s 时, 萃取可达平衡。反萃取时, 振荡时间选择 50 s, 体系可达平衡。

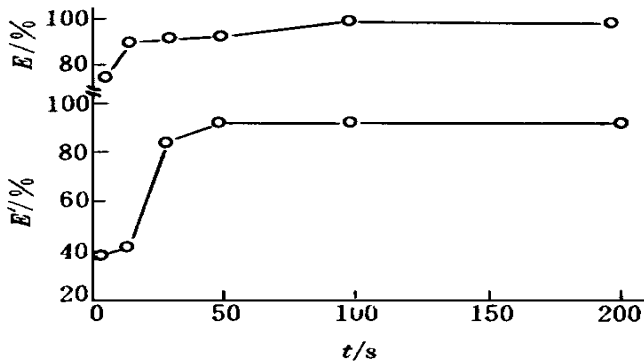


图3 振荡时间对萃取率 (E) 和反萃取率 (E') 的影响
室温, $V_{(o)} \cdot V_{(a)} = 1 \cdot 4$

2.4 回收率

分别取 30 mL 未经还原和还原的模拟水样, 调节 pH = 1, 加入 2 mL 0.01 g/mL A PDC, 用 8 mL CCl₄ 萃取, 振荡 100 s, 静置分离弃去水相。用 15 mL pH = 11 的水溶液反萃有机相 2 次, 振荡 50 s, 合并反萃液, 测量并计算 A s(III) 和 A s(V) 的回收率 Y , 结果列入表 1。

表1 A s(III) 和 A s(V) 的回收率

	Y			\bar{Y}
A s(III)	94.17	94.39	92.82	93.79 ± 0.69
A s(V)	0.48	0.43	1.12	0.68 ± 0.31

对采自内蒙古巴彦淖尔盟地区的压把井水进行加标回收率实验, 采用中子活化分析测定。A s(III) 和 A s(V) 的回收率分别为 96.3% 和 104%。

3 结论

(1) 在 pH = 1—3 条件下, A s(III) 可被 A PDC-CCl₄ 定量萃取, 在 pH = 1, $V_{(o)} \cdot V_{(a)} = 1 \cdot 4$ 时, 一次萃取率可达 98%。A s(V) 不被萃取。A PDC-CCl₄ 可用于水中 A s(III) 与 A s(V) 的分离。

(2) 用 pH = 11 的水溶液以相比 $V_{(o)} \cdot V_{(a)} = 1 \cdot 2$ 可以从有机相 CCl₄ 中定量反萃 A s(III)。经

2次反萃,As(III)的回收率可达95%。

参 考 文 献

- 1 林年丰. 医学环境地球化学. 长春: 吉林科学出版社. 1991
- 2 冯树屏. 砷的分析化学. 北京: 北京科学出版社. 1986
- 3 徐子刚, 等. 溶剂萃取原子捕集测定水样中砷(III)和砷(V). 分析测试学报, 1993, 12(2): 49
- 4 徐长林, 孙树正, 柳蕴刚, 编译. 热原子化学. 北京: 原子能出版社, 1985
- 5 Mok WM, Shah NK, Wai CM, et al. Extraction of Arsenic (III) and Arsenic (V) From Natural Waters for Neutron Activation Analysis. Anal Chem, 1986, 58(1): 110—113

THE EXTRACTION BEHAVIOUR OF As(III) AND As(V) IN APDC-CCl₄ SYSTEM

Yang Ruiying Zhu Xuping

*(Institute of High Energy Physics, Laboratory of Nuclear Analysis Techniques,
the Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 2732, Beijing 100080)*

ABSTRACT

The extraction and back-extraction behaviour of As(III) and As(V) in APDC-CCl₄ system have been studied. As(III) can be extracted quantitatively by APDC-CCl₄ system at pH=1—3. As(V) can be extracted after being reduced to As(III) by Na₂S₂O₃. Water with high pH value can be used for back-extraction. The method can be applied in the separation of inorganic As(III) and As(V) in water quality inspection.

Key words Arsenic Chelate compound Separation