

土壤和作物样品湿法消化中砷的损失

杨林书 吴姘娅 杨筱曼

(北京农业大学资源与环境学院 北京 100094)

摘 要

通过对6种土壤和作物样品用混合酸湿法消化测定砷的实例, 作者认为, 消化过程中用硫酸因温度条件掌握不当, 造成砷的挥发或沉淀损失, 用盐酸加热分解样品或消化后煮沸溶解砷时, 会造成砷的挥发损失, 王水冷消化所未赶走的硝酸对后继测定砷产生副干扰, 本文从化学反应的角度作了证明, 并引用示踪元素 ^{76}As 的回收资料作了旁证, 并对损失最明显的因素提出了具体的改进意见。

关键词 土壤; 作物; 湿法消化; 砷损失

砷属于低温挥发元素, 因此, 对含砷样品进行消化时, 如何避免砷的损失, 是保证测试准确性的关键。土壤与作物样品, 因其有机成分高, 消化时, 必须使用强氧化条件破坏有机物, 或强酸破坏矿物结构, 才能把砷溶解到消化液中, 以供直接测试。

在各类消化方法中, 湿法消化对避免砷的损失有独到之处, 即利用混酸的恒沸点, 把消化体系的温度控制在较低范围, 尽量减少砷的损失。根据这种考虑, 从而设计出 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HNO}_3\text{—HClO}_4$ 或其它混酸, 通常在敞开系统对样品进行消煮(即湿消化法)。消化液的温度, 取决于所选用的酸, 其中硫酸升温最高(当冒 SO_3 白烟时, 约为 338°C), 而干灰化法温度要在 500°C 以上, 相比之下, 湿法温度低很多。但是, 湿法灰化究竟能把砷损失控制在何等水平尚不确切, 有许多报告称, 加标回收率为90%以上。但也有与此矛盾的报道, 如札川纪子等人于1978年证明, 用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HNO}_3$ 或再加 HClO_4 分解海藻类样品, 砷的损失率在30%以上^[1]。魏复盛等人曾作过验证, 说在食品样品中加稳定剂 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 方可回收砷约99%^[2]。笔者也曾作过试验, 用石英烧杯按例3方法(见后)消化大豆, 待赶尽硫酸几近干涸时, 加标回收率低于70%。另外还用 ^{76}As 示踪技术测证, 其砷损失都在30%上下。 ^{76}As 示踪探测比一般加标回收更可靠。大致而言, 湿法消化砷的损失可能达到30%左右, 这确是个值得关注的问题。本文拟从理论上提出砷损失的可能途径, 并引用实验数据予以证实, 以讨论湿法消化的砷损失问题。

1 常用湿法举例

砷的损失途径含在具体的消化方法之中, 故需列出我国目前一些常用的方法, 以有针对性地进行讨论。

1.1 $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—HClO}_4$ 系统

例1, 土样0.5g(100目, 下同, 略), 放入三角瓶中, 加 HNO_3 (凡未标浓度者为浓酸)5mg, H_2SO_4 3ml, 加热过程中反复加入 HNO_3 , 直到土壤变白(下同), 冒白烟, 最后余约

2ml 酸, 加水 34ml(合计至 36ml, 下同), 氧化—Ag DDC 比色法测定⁽³⁾。

例 2. 土样 0.2—1.0g 放入三角瓶中, 加(1:1)H₂SO₄ 7ml, HNO₃ 10ml, HClO₄ 2ml, 加热冒 HClO₄ 白烟, 加水 50ml, 再次冒白烟, 直到干涸形成白色晶体。水定容, 氢化—Ag DDC 法测定⁽⁴⁾。

例 3. 作物样品 0.25—2.5g, 加 HNO₃ 10ml, 加热, 冷却后, 顺序加入 H₂SO₄ 2.5ml, HClO₄ 5ml, 加热到消化液淡黄色, 蒸发至余酸 1ml 左右, 用 3mol/L HCl 定容, 氢化—原子吸收法或氢化—Ag DDC 比色测定⁽⁵⁾。

1.2 HNO₃—HCl—HClO₄ 系统

例 4. 土样 1.0g, 加 HNO₃ 10ml, HClO₄ 2ml, 过夜, 加热至土变白, 蒸去全部 HClO₄, 冷却后用 6mol/L HCl 煮沸, 过滤, 水定容 50ml, 非色散原子荧光法测定⁽⁴⁾。

例 5. 土样 0.1—0.5g, 加入三角瓶中, 加 HNO₃ 2ml, HCl 6ml, HClO₄ 2ml, 加热近干, 加 0.5mol/L HCl 20ml, 加热 3—5 分钟, 加抗坏血酸还原, 氢化—新银盐法测定⁽⁴⁾。

1.3 王水系统

例 6. 土样 0.1—0.2g, 加王水 10ml, 放置 24 小时, 加水 10ml, 氢化—火焰原子吸收法测定⁽⁴⁾。

2 消化过程中砷的损失分析

针对上述 6 个实例, 本文拟选在消化过程中砷损失的几个主要环节, 即消化结束时, 因加温驱赶硫酸和加热至干涸, 或加盐酸消煮或加热, 溶解消化液中残渣砷, 或硝酸、硫酸反应生成硝基硫酸对光度法的负干扰等砷损失分析。

2.1 使用硫酸可能引起的砷损失

硫酸是控制消化系统温度的关键因素。在消煮时, 它是有机物的脱水剂、氧化剂, 又是砷化物和其它酸性矿物的溶剂, 与硝酸、高氯酸混合使用, 分解样品的效果更佳, 能使砷维持在高价态(AsO₄³⁻)而稳定存在于消化液中。但在消化近终了时, 由于需加热驱赶硫酸, 在冒尽 SO₃ 白烟至干涸时, 温度便突破 338℃, 实际已近似干灰化状态。由于温度失去控制, 砷将被挥发和被沉淀包夹而损失。

2.1.1 生成 As₂O₃ 的挥发损失

在例 1—3 中, 消化近终冒 SO₃ 白烟时, 消化液中的 H₂AsO₄ 与硫酸共热, 可生成 As₂O₃, 而 As₂O₃ 在 193℃时就升华, 其化学反应式为^(6,7):



当加热消化液至干涸时, 因温度失控而进入干灰化状态, 砷将以 As₂O₃ 的形态继续挥发。Goruch 用中子活化法考察干灰化果叶标准样品的砷损失, 他称取 30g 果叶, 均匀摊放在高纯石英皿中, 加热(200℃)5 小时, 砷损失率为 25%^①。Gleit 和 Holland 在血样中加入 HAsO₂, 用 ⁷⁶As 示踪元素测回收率, 当加热到 400℃(24 小时), 回收率为 23%^②, 据报道⁽⁸⁾, 用低温灰化大气微粒样品, 用中子活化法测 9 组气样, 所得回收率在 41—86%之

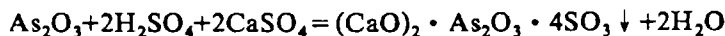
^①钟辉(译), 分析样品的预处理, 1985, 第655页, 中国光学学会光谱委员会资料。

间。砷的丢失变化无常，受样品基体 低温灰化功率和持续时间的影响很大^⑨。

2.1.2 加热干涸时砷的沉淀损失

例 2 中，当加热冒 SO_3 白烟至干涸时，砷不仅产生 As_2O_3 而挥发损失，还将与土壤中的微量金属、碱土金属起化学反应，生成不溶于水、或者不溶于酸的砷化物，因而砷不能被水提取出来，甚至也不能用酸提取^{〔6,7〕}。其反应式为：

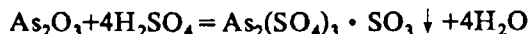
与硫酸钙生成难溶于水的盐：



与硫酸铅生成不溶于水或酸的盐。



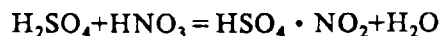
与硫酸直接反应，生成难溶于水的白色晶体^{〔6〕}：



例 2 中，用水提取白色晶体，含砷沉淀不溶造成很大损失。这与资料的分析相一致^{〔9〕}，即砷的回收率低，除因挥发损失外，更可能是与硫酸形成不反应的物质，沉淀或络合而损失。

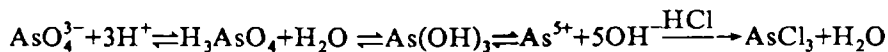
2.1.3 与硝酸反应引起后续测定的干扰损失

浓硫酸和硝酸在破坏有机物时，往往生成亚硝基硫酸，此酸对热很稳定，在冒白烟时无法赶尽硝酸，但当用不溶解和稀释消化液时，硝基硫酸重新释放出硝酸，并干扰砷的光度法测定，据报道，当 HNO_3 浓度为 0.05mol/L 时，吸光度会降低 30% 以上^{〔10〕}，其化学反应式为：



2.2 盐酸消化样品时砷的损失

盐酸是强酸和络合剂，能溶解活动顺序在氢前的全部金属，有很强的分解样品的能力。但因盐酸能与砷化物迅速反应，生成低温挥发物 (AsCl_3 ，沸点 130°C)，在 HNO_3 、 HClO_4 的混合体系中，也不能完全避免，而有形成 AsCl_3 的可能。例 5 中，盐酸加热消煮样品，将会有下列副反应产生^{〔6〕}，最后生成 AsCl_3 而损失。



例 6 用王水冷泡样品，对避免 AsCl_3 损失会有好处。但最要害的问题是没有赶出硝酸，最后产生 30% 以上的信号负干扰，同样带来砷的损失效果^{〔9〕}。

2.3 盐酸加热提取消化产物的砷损失

在例 4、5 中，当消化终结时，都用稀盐酸加热，溶解消化产物中的砷，砷损失途径主要是砷与盐酸生成的 AsCl_3 的挥发。在混酸中加入 HClO_4 的作用，除具氧化有机物外，还利用它保持砷的 5 价态而稳定地存在于溶液中，但是，例 4、5 中，都把 HClO_4 赶尽，氧化态受到破坏，当加入 HCl 后，由于 HCl 有弱还原性质，会使 5 价砷还原成 3 价，并与盐酸反应生成挥发性的 AsCl_3 。在操作中加热，更有利用反应向生成 AsCl_3 方向移动。如果所加盐酸浓度较大，也与 5 价砷直接反应，以上都生成易挥发氯化砷。

为寻找砷损失较少的溶解方法，Gorsuch 设计了 4 种稀释方案，用 ^{76}As 测回收率加以比较。结果证明，溶解消化物也会产生砷损失。4 种方法为：(1)直接测定消化液；(2)对消化液

加热 5 分钟; (3)重复 2 次加水、冒 SO_3 白烟后, 再加水煮沸; (4)两次加水冒 SO_3 白烟后, 又加 HCl 、 H_2O_2 煮沸 5 分钟。结果为: 1, (1)法, 在蛋黄、鱼、奶粉、蔗糖、麦等样品中都能定量回收 As; 2, (3)法, 仅在猪油和橄榄油中能定量回收; 3, (2)、(4)两法都不能定量回收。这也验证了加 HCl 煮沸[(4)法]确实影响砷的定量回收^[9]。

3 结 语

上述所举 6 例, 是我国目前常选用的湿消化法, 其中 $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--HClO}_4$ 是经典的经典方法, 国外也大都采用此法。而每种方法都有砷损失的报道。其损失途径, 与选用酸的种类和消化操作环节有关。使用硫酸, 砷损失主要发生在消化临近结束, 在驱赶 SO_3 白烟时, 主要以 As_2O_3 的形态挥发。在消化液接近干涸时, 既以 As_2O_3 挥发, 也形成砷沉淀而损失; 使用盐酸, 用于加热分解样品, 可形成 AsCl_3 损失, 用于煮沸溶解消化物, 砷也产生同样的损失。这些, 已用基础化学反应理论所证明, 同时, 也可用 ^{76}As 示踪技术资料旁证, 那些资料验证的 ^{76}As 回收率在 70% 左右。

为克服砷损失的缺陷, 有关学者作了如下改进: 改造敞开系统, 即用高压釜代替三角瓶。此法用酸量少, 污染少; 在封闭条件下消煮, 砷没有损失。但高压釜容量小, 比较适合消化土壤, 而作物样品因称样量较少(1g), 有时达不到分析方法的检出限。为适应作物样品的消煮需要, 可选用消化回流器, 像氢化砷那样制作专门的消煮器。文献[9]的实验装置值得参考, 它的特点是, 回流器材用石英玻璃和特氟隆, 比普通玻璃减少了污染; 反应器能自动、反复、连续加入 HNO_3 , 并使消煮温度维持在 300°C 而提高消化效果; 用放射性 ^{76}As 示踪法检查证明, 能定量回收加入元素^[9]。

在没有专门的消煮器之前, 可参照文献[2], 加入稳定剂 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 或继续寻找新的稳定剂。

砷元素热稳性较差, 在列举的 6 例中又都使用普通玻璃仪器, 玻璃所释放的砷能弥补多少损失未见定量报告。损失与释放同时发生, 用一般的加标回收率来评价砷的损失不会准确, 而用示踪技术验证较可靠一些。这种基础工作, 国内极少见。为减少湿灰化法中砷的损失, 从理论和实验两方面作些基础研究, 似乎是很紧迫需要的。

参 考 文 献

- [1] 札川纪子、川濑晃, 分析化学(日), 1978, 27: 37.
- [2] 魏复盛等, 原子吸收光谱及其在环境分析中的应用, 中国环境科学出版社, 1988, 383.
- [3] 城乡建设环境保护部环保局环境监测分析方法编写组, 环境监测分析方法, 中国环境科学出版社, 1986.
- [4] 中国环境监测总站, 土壤元素的近代分析方法(第 1 版), 中国环境科学出版社, 1992, 74-79.
- [5] 冯树屏, 砷的分析化学, 中国环境科学出版社, 1986, 163.
- [6] 陈寿椿, 重要无机化学反应(第三版), 上海科学技术出版社, 1987, 120. 920. 931. 937.
- [7] 赵继周, 高等无机化学, 北京师范大学出版社, 1987, 175.
- [8] Paul, R. et al., *Analyt. Chem.*, 1976, 48(7): 1012-1014.
- [9] Goruch, *Anal. Chem. Acta.*, 1983, 149(983): 321-335.
- [10] 中国环境监测总站, 环境监测资料, 1985, 3-4: 8.