

As

砷

的分析化学

冯树屏 著

3.63

中国环境科学出版社

砷的分析化学

冯树屏 著

中国环境科学出版社

1 9 8 6

内 容 简 介

砷是各工业和科学部门日常分析的重要项目之一，本书介绍了砷的性质和用途、检验方法、分离方法、物理、化学的测定方法，及在冶金、化工、石油、医药、食品、环保等专业分析中的应用，还介绍了砷的形态分析，砷的自动分析及微计算机在分析中的应用。

本书适合冶金、化工、石油、医药、食品、原子能、半导体、环保等专业的科技人员及大专院校师生阅读和参考。

砷 的 分 析 化 学

冯树屏 著

*

中国环境科学出版社 出版

北京崇文区东兴隆街 69 号

湖南环保学校校办印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年12月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1986年12月第一次印刷 印张：14 5/8

印数：0001—5000 字数：356,000

统一书号：13239.0043

定价：3.40 元

前 言

砷是一种普遍存在的且有有毒的化学元素，是日常分析工作中的重要项目之一，特别是对冶金、化工、石油、地质、地球化学、环保、生物、食品、医药、原子能、半导体等专业的科研、生产的物料分析尤为重要。可是迄今为止，国内外尚未见关于这方面的专著。作者收集了国内外有关资料文献数百篇结合作者多年的工作经验，编写了《砷的分析化学》这一著作，本书较全面地阐述了砷的检验方法、分离手段、物理、化学的测试方法。以及在冶金、化工、石油、食品、医药、环保分析中的实际应用，还阐述了砷的形态分析、砷的自动分析及微型计算机的实际应用，供广大读者参考。由于水平有限，如有错误之处，敬希广大读者提出宝贵意见。

本书曾由郑沛霖、徐先宏、张帆、安镜如、缪天成、曾北危、姚最良、冯泽群、谢四伦、娄启俊、关淑樵等同志帮助审稿，编写过程中得到湖南省环境保护局及环境保护所领导同志的支持、帮助，在此表示感谢。

作 者

1986年9月

目 录

第一章 概述	(1)
第一节 物理性质.....	(1)
第二节 化学性质.....	(2)
第三节 砷的存在和用途.....	(8)
第四节 砷的毒性及其对环境的污染.....	(9)
第五节 监测砷的重要意义.....	(12)
第二章 试样的预处理与检验方法	(14)
第一节 试样的预处理.....	(14)
第二节 定性检验.....	(19)
第三节 光谱检测法.....	(21)
第三章 砷的分离	(27)
第一节 蒸馏分离法.....	(27)
第二节 共沉淀分离法.....	(28)
第三节 单质砷沉淀法.....	(33)
第四节 萃取分离法.....	(34)
第五节 砷化氢挥发法.....	(44)
第六节 浮选分离法.....	(48)
第七节 同位素分离法.....	(50)
第八节 砷的形态分离——离子交换法.....	(51)
第九节 巯基棉分离法.....	(54)
第十节 甲硅烷固化螯合剂分离法.....	(56)
第四章 砷的测定	(58)
第一节 容量法.....	(58)
第二节 光度法.....	(65)
第三节 电化学测定法.....	(74)
第四节 原子吸收法.....	(99)
第五节 其他测定法.....	(110)
第五章 砷在冶金工业分析中的应用	(127)
第一节 矿石中砷的测定.....	(127)
第二节 冶金过程中砷的测定.....	(131)
第三节 纯金属及合金中砷的测定.....	(133)
第四节 铁矿石、钢、铁中砷的测定.....	(138)

第五节	高纯钨中砷的测定	(140)
第六章	砷在环境分析中的应用	(142)
第一节	水和工业废水中砷的测定	(142)
第二节	土壤中砷的测定	(153)
第三节	大气中砷的测定	(158)
第四节	煤和废渣中砷的测定	(160)
第七章	砷在生物、医药、食品分析中的应用	(161)
第一节	生物及水生物中砷的测定	(161)
第二节	食品(鱼、米、蛋)中砷的测定	(163)
第三节	毛发、血液中砷的测定	(164)
第四节	尿和粪便中砷的测定	(165)
第八章	砷在石油化工分析中的应用	(167)
第一节	石油、化肥催化剂中砷的测定	(167)
第二节	石油催化剂及其原料中砷的测定	(168)
第三节	汽油、柴油中砷的测定	(169)
第四节	石油裂解气相产物中砷的测定	(171)
第五节	化学试剂中砷的测定	(172)
第六节	黄磷中砷的测定	(173)
第七节	有机化合物中砷的测定	(174)
第八节	高纯物质中砷的测定	(176)
第九章	砷的形态分析	(178)
第一节	固态中砷的形态分析	(178)
第二节	水体中砷的形态分析(一)	(180)
第三节	天然水中砷和肺的测定	(182)
第四节	水体中砷的形态分析(二)	(183)
第五节	水体中砷的形态分析(三)	(186)
第六节	巯基棉富集——催化极谱法	(188)
第十章	砷的自动分析	(189)
第一节	自动采样	(189)
第二节	伏安法自动监测系统	(190)
第三节	电导法自动监测系统	(197)
第四节	原子吸收法自动监测系统	(202)
第五节	光度法自动监测系统	(204)

附录

参考文献

第一章 概 述

砷是周期表中第四周期、第五族元素，自然界中砷极少以单质状态存在，在地壳中砷的含量约为 $5.5 \times 10^{-6}\%$ 。

第一节 砷的物理性质

一、纯金属的物理性质

原子序数	33
原子量	74.9216
同位素	75.0
熔点 $^{\circ}\text{C}$	817
沸点 $^{\circ}\text{C}$	616
密度(克/立方厘米)	5.73(20 $^{\circ}\text{C}$ 时)
气态分子组成	$\text{As}_4 = 2\text{As}_2$ (800 $^{\circ}\text{C}$, 1750 $^{\circ}\text{C}$)
熔融时体积变化	缩小10%
摩尔原子体积(毫升)	13.13
外围电子层排布	$4s^2 4p^3$
主要氧化数	-3, +3, +5
键长(埃)	2.435
离子半径(埃)	$\text{M}^{3-} 2.22$, $\text{M}^{3+} 0.69$, $\text{M}^{5+} 0.47$
第一电离势(千卡/摩尔)	230.6
电负性	2.0
比热(千卡/千克 $^{\circ}\text{C}$)	0.0822(21 $^{\circ}\text{C}$ 时)
导热率比值	1.5~2.0
热膨胀系数(25 $^{\circ}\text{C}$)	1.7×10^{-6}
热膨胀系数(40 $^{\circ}\text{C}$)	5.59×10^{-6}
热膨胀系数(50 $^{\circ}\text{C}$)	6.02×10^{-6}
电阻(欧姆)	40k(190 $^{\circ}\text{C}$ 时)
电阻(欧姆)	15k(220 $^{\circ}\text{C}$ 时)
电阻温度系数(欧姆/ $^{\circ}\text{C}$)	3.9×10^{-3} (0~100 $^{\circ}\text{C}$)

二、砷化氢的物理性质

熔点 $^{\circ}\text{C}$	-116.9
沸点 $^{\circ}\text{C}$	-62.5
熔化热(千卡/摩尔)	4.34

气化热(千卡/摩尔)	4.0
生成热(千卡/摩尔)	-36.7
密度(克/立方厘米)	1.621
键长(埃)	1.52
键角	91.8
气态分子偶极矩(静电单位 $\times 10^{18}$)	0.15

三、砷极谱波的半波电位

0.25M $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$	-1.72伏
0.5M KCl	-1.71伏
0.5M CaCl_2	-1.57伏
0.5M KSCN	-0.7伏
	-1.2伏
0.1M NaHCO_3	-1.70伏
0.5M草酸铵	-1.72伏
0.93M $\text{NaOH}-0.98\text{M}$ 酒石酸钾钠	-0.32伏
0.5M NaOH	-0.26伏
0.16M $\text{NaOH}-0.25\text{M}$ 酒石酸钾钠	-0.295伏

四、砷的半反应和标准电位

$\text{AsO}_2^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{As} + 4\text{OH}^-$	$E^\circ - 0.68$ 伏
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.559伏
$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.248伏
$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{AsH}_3$	-0.60伏
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0.67伏

第二节 砷的化学性质

一、化学活性

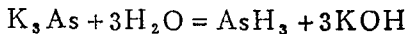
金属砷的化学活性不高，它不溶于水，常温时在空气中缓慢地氧化，呈粉末状的砷与氧化剂混合时能迅速地燃烧成三氧化二砷。块状的砷在空气中加热时也容易氧化成三氧化二砷。

硝酸、王水能将砷氧化成砷酸，而盐酸对砷的作用是很弱的，并且只有在空气中才起作用。在常温下它能直接和卤素化合，与硫则要加热才能化合。砷不与碱的水溶液作用，若与碱熔融，起化学反应后生成亚砷酸，也生成部分砷酸盐、砷化物并放出氢气。

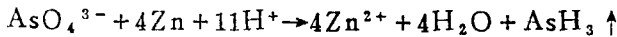
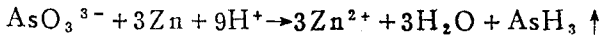
二、砷的氢化物性质

已知砷的氢化合物有 As_2H_2 、 As_4H_2 、 AsH_3 。早在1810年电解水时就发现在电极上覆盖一层固体亚砷化氢。几乎过了70年才用铂电极电解三氧化二砷水溶液，制得到这种化合物，电极上的沉积物是 As_2H_2 和 As_4H_2 。

除电解法外，用其他方法也得到了这种化合物。如水与砷化钾作用，其反应为：



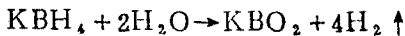
盐酸或硫酸溶液中，金属锌、铝及许多其他金属与砷化合物反应生成砷化氢，其反应为：



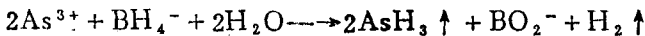
在酸性溶液中以硼氢化钾还原砷的化合物，也生成砷化氢。硼氢化钾（ KBH_4 ）是一种

络合氢化物的四面体排列的不对称桥键 $\begin{array}{c} \diagup H \diagdown \\ K \quad B \\ \diagdown H \diagup \quad \diagdown H \end{array}$ 它是一种强还原剂，能与水发生反

应而放出氢。其反应为：



生成的偏硼酸根（ BO_2^- ）具有强碱性，故上述反应必须在酸性介质中才能进行完全。因此硼氢化钾能在酸性溶液中将砷还原为负三价的砷化氢，其反应为



上述反应是近来广泛应用于产生砷化氢后以原子吸收分光光度计或以 $Ag-DDTC$ —三氯甲烷液吸收光度法来测定砷。

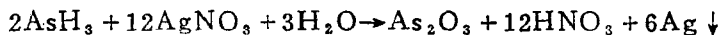
砷化氢的生成热为 -36.7 千卡/摩尔，Marsh法检定砷的反应是根据砷化氢生成时吸热和受热时容易分解的性质。砷化氢开始分解的温度约为 $225 \sim 230^\circ C$ 。砷化氢的解离平衡与温度有关。在 $304^\circ C$ 时只能长时间延续才能平衡。随加热时间延续，砷化氢逐渐分解。

加热延续时间(秒) 24 48 71 99 121 146 167

砷化氢分解% 50.6 82.5 94.9 98.7 99.3 99.8 99.93

砷化氢相当不稳定，加热时分解为单质砷，在微热时与硫作用生成单质砷和硫化氢，它与受热的金属相遇，放出氢并生成砷化物。

砷化氢是一种很强的还原剂，能把高锰酸盐、重铬酸钾，甚至硫酸或亚硫酸还原，能分解重金属盐使重金属沉积出来。砷化氢还原硝酸银是一个有实际意义的反应。

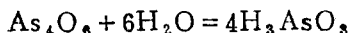


Gutzeit试砷法就是以此为基础的。

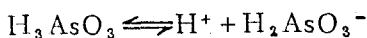
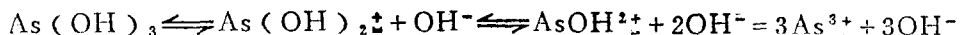
砷化氢同水和酸既不能作用，也不能溶解生成化合物。

三、砷的氯化物特性

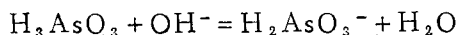
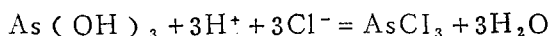
氧化砷(III)和亚砷酸：通常称为“砒”或“白砒”便是氧化砷 As_2O_3 ，系单质砷或砷的化合物燃烧时的产物，它是一种剧毒品。氧化砷(III)缓慢地溶解在水中（ $25^\circ C$ 时溶解度为 2.04 克/升）生成亚砷酸 H_3AsO_3 。



亚砷酸是既有敏性又有碱性，有下述离解平衡。



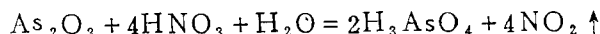
因此它在强酸存在时，起碱的作用；在强碱存在时起酸的作用



氧化砷(V)和砷酸：将砷酸 H_3AsO_4 加热可制得五氧化二砷。



用浓硝酸氧化三氧化砷时生成砷酸



砷酸比亚砷酸更强，它不象亚砷酸那样可以作为一种碱而同酸反应。砷酸相当容易被还原，因此它可以用作氧化剂。

五氧化二砷的水合物呈酸性，其反应为

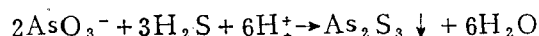
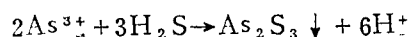
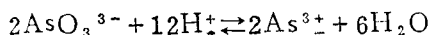


砷酸的强度与磷酸相当。

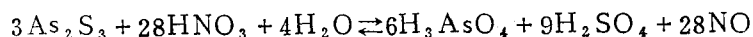
四、砷的硫化物特性

当砷和硫混合后加微热产生化合反应。自然界中存在砷和硫的化合物有 As_2S_3 (雌黄矿)和 As_2S_2 (雄黄矿)。含砷的酸性溶液中通入硫化氢，得到三硫化二砷，它和天然的雌黄矿都是柠檬黄色的，在 320°C 时熔化。在 705°C 时沸腾离解。但 As_2S_3 不离解，在 220°C 的真空中开始升华，至 240°C 即可全部挥发。雌黄、雄黄在常温下均不导电。

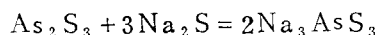
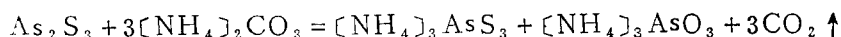
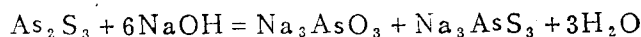
在分析化学上曾利用三硫化二砷和五硫化二砷在较浓的盐酸中难溶的特性，使砷与其他金属离子分离。在含砷(III)的盐酸($>6M$)溶液中通入硫化氢生成三硫化二砷。其反应为



三硫化二砷不溶于盐酸，用它与铁、铝、铬、钴、镍、锌、锰、钾、钠、钙、镁等离子的分离，(于沉淀后过滤分离)。它溶于硝酸，砷被氧化成砷酸。

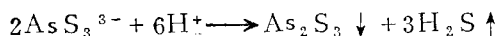


它也容易为氨性的过氧化氢，碱金属的碳酸盐、碳酸铵、及碱金属的硫化物所溶解。其反应为：

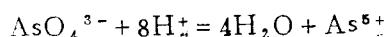


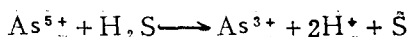
生成的 Na_3AsS_3 称硫代亚砷酸钠，可看成是亚砷酸盐中的氧被硫取代的产物。

当硫代亚砷酸盐溶液中加入盐酸重新析出硫化物沉淀。



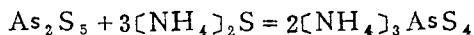
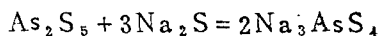
硫化砷(As_2S_5)：通硫化氢于含砷(V)溶液中则不易生成五价砷的硫化物，这是因为在酸度较小的条件下，砷酸 H_3AsO_4 不易离解为砷(V)(As^{5+})，在较高的酸度下，虽离解成 As^{5+} ，但硫化氢又逐渐被氧化而使部分砷还原。其反应为：



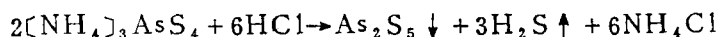
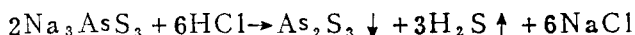


基于此种原因，只能得到 As_2S_3 和 As_2S_5 的混合物。五硫化二砷比三硫化二砷在浓盐酸中更稳定，也容易溶于硝酸、碱金属碳酸盐、碳酸铵及碱金属硫化物中。

硫化砷(As_2S_5)的酸性比硫化亚砷(As_2S_3)强，因此更易溶于碱金属硫化物的溶液中。



所有的硫代酸盐都只能在中性或碱性溶液中存在，遇酸生成不稳定的硫代酸，最后分解为相应的硫化砷和硫化氢。



五、砷的卤化物特性

当单质砷与卤素作用时，很容易生成 AsX_3 和 AsX_5 型化合物。砷的氟化物、氯化物均为无色液体，溴化物为无色固体，碘化物为红色固体。 AsF_3 的熔点为 -5.95°C 、沸点为 63°C ， AsF_5 熔点为 -80.8°C 、沸点为 -52.9°C 。 AsCl_5 熔点约 -40°C ， AsCl_3 熔点 -16.2°C 、沸点 129.6°C 。 AsBr_3 熔点 31.2°C 、沸点 221°C 。这些卤化物容易挥发。

六、砷酸盐的溶解度积

砷酸盐的溶解度积是分析化学中的重要内容，除碱金属盐外它的溶解度是比较小的，重要的砷酸盐列于表1-1：

表1-1

砷酸盐的溶解度积

砷酸盐	分子式	溶解度积
砷酸银	Ag_3AsO_4	22.0
砷酸铝	AlAsO_4	15.8
砷酸钡	$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$	50.1
砷酸铋	BiAsO_4	9.36
砷酸钙	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	18.2
砷酸镉	$\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$	32.7
砷酸钴	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$	28.1
砷酸铬	CrAsO_4	20.1
砷酸铜	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$	35.1
砷酸铁	FeAsO_4	20.24
砷酸镁	$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$	19.7
砷酸锰	$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$	28.7
砷酸铅	$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$	35.4
砷酸镍	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$	25.51
砷酸锶	$\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$	17.8
砷酸锌	$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$	27.8

七、砷酸镧

砷酸镧的制备和性质：砷酸镧是一种白色粉状物，在分析上可用作离子交换剂。人工合成法：取硝酸镧溶于0.1M硝酸，配制成0.1M硝酸镧溶液，按镧：砷=1：4的配比将0.1M硝酸镧溶液与0.1M砷酸氢二钠溶液混合，在 $80^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 的情况下搅拌12小时，此时母液为pH 1.65，放置24小时，过滤、洗涤。将沉淀物置于空气中吹干，然后置于无水氯化钙下干燥，这样获得的产物成分，镧：砷： H_2O =1：1.4：2.98。用作离子交换剂的砷酸镧，在干燥前用1M硝酸使其转化为H-型，吹干后于 $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$ 加热干燥。

按上述方法制备的硝酸镧不溶于水、2M氢氧化钠、2M草酸、5%硝酸铵和乙酰丙酮的溶液中。

砷酸镧的化学稳定性及溶解度：取0.5克砷酸镧与100毫升的下列溶剂在 25°C 下振荡15小时，溶解元素的毫克数如表1-2所示。

溶剂	不加热的砷酸镧		200℃加热的砷酸镧		300℃加热的砷酸镧	
	溶出镧 (毫克)	溶出砷 (毫克)	溶出镧 (毫克)	溶出砷 (毫克)	溶出镧 (毫克)	溶出砷 (毫克)
0.1M盐酸	20	1.0	0.9	0.5	0.4	0.2
0.1M硝酸	2.5	1.3	0.9	0.4	0.4	0.2
0.1M硫酸	1.9	1.0	0.6	0.3	0.3	0.1
5%硝酸铵—						
0.1M硝酸溶液	2.6	1.3	1.0	0.4	0.4	0.3

由此可见，砷酸镧作离子交换剂之前加热 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，在酸性溶液中的溶解度显著地降低。加热后的砷酸镧用作离子交换剂比砷酸铁、砷酸钽好，前者加热后不影响离子交换能力，后两者加热至 300°C 时失去了交换能力。

离子交换能力：取砷酸镧1克与100毫升的各种金属离子溶液振荡一天，测得其交换能力—吸附金属量(克)/1克砷酸镧，如表1-3所示

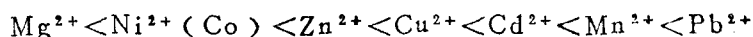
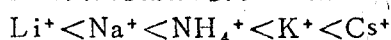
金属离子	离子浓度(M)	交换能力	离子半径(埃)
Li^+	2	0.61	0.68
Na^+	2	0.866	0.97
NH_4^+	2	0.95	—
K^+	2	1.06	1.33
Cs^+	2	1.17	1.67
Mg^{2+}	0.1	0.31	0.66
Ni^{2+}	0.1	0.34	0.69
Co^{2+}	0.1	0.34	0.72
Cu^{2+}	0.1	0.39	0.72
Mn^{2+}	0.1	0.45	0.80
Zn^{2+}	0.1	0.35	0.74
Pb	0.1	0.52	1.20
Cd	0.1	0.416	0.97

溶液中盐的浓度和平衡时间都影响交换能力，用1.5M氯化钠平衡14小时，可获得稳定的交换能力。

分配系数(K_D)：取0.5克砷酸铜与100毫升的0.001M金属离子溶液，振荡2天后获得的分配系数如表1-4所示

金属离子	水	0.1M NH ₄ NO ₃	0.5M NH ₄ NO ₃	1M NH ₄ NO ₃	0.1M NH ₄ NO ₃ 和 0.1M HNO ₃	pH2 HNO ₃ 溶液
Pb(II)	1.3 × 10 ³	9.5 × 10 ²	8.4 × 10 ²	7.4 × 10 ²	6.7 × 10 ²	6.9 × 10 ²
Cd(II)	281	160	127	92	69	89
Cu(II)	257	145	102	68	5.3	77
Mn(II)	1 × 10 ³	3.3 × 10 ²	7 × 10 ²	6.4 × 10 ²	4.9 × 10 ²	5.5 × 10 ²
Zn(II)	45	19.2	9.6	4.5	4.6	4.8
Ca(II)	85	51	31	19	11.6	17.1
Ni(II)	16.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ba(II)	25	3.7	3.7	3.7	0.1	0.1
Co(II)	33	11.1	2.3	2.3	1.1	1.1
Mg(II)	12.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Hg(II)	15.3	3.6	0.0	0.0	0.0	0.0
Bi(II)	完全吸附	完全吸附	3.4 × 10 ³	2 × 10 ³	6.8 × 10 ²	9.2 × 10 ²
Ce(III)	完全吸附	完全吸附	9.4 × 10 ³	9.4 × 10 ²	5.1 × 10 ²	7.1 × 10 ²
Fe(III)	208	-	91	-	-	71
Cr(III)	195	-	89	-	-	70
Th(IV)	完全吸附	完全吸附	5.1 × 10 ³	2.6 × 10 ³	8.5 × 10 ²	1.0 × 10 ³

砷酸铜对上述离子的交换能力随溶液pH的增高而增加。对一价和二价阳离子用砷酸铜作离子交换剂其交换能力按以下的顺序排列。



相同的条件下，无水离子的交换能力随离子的半径增大而增加。较小离子半径的含水离子虽强烈地被砷酸铜吸附，但不如离子半径大的离子交换能力强。因为含水离子的半径随原子序数减少而减小，离子之间的库伦电量就可能增加的缘故。但就两价阳离子而言，交换能力不仅取决于离子半径的大小，而且与金属离子的电子结构和极化量有关，也与金属的砷酸盐溶解度有关。

砷酸铜作离子交换剂在分析化学上的应用：

砷酸铜作离子交换剂对铜—镍合金、铁—锰合金、不锈钢等分离效果如表1-5所示。

试样	被测物	淋洗液 体积(毫升)	取量 (毫克)	分离后测 得量(毫克)	误差%
铜—镍合金	Ni	蒸馏水35	0.36	0.36	0.0

	Cu	A	95 ^a	14.3	14.12	-0.6
	Fe	A	25 ^b	0.143	0.145	+1.4
	Mn	B	35	0.16	0.162	+1.3
锰—铁	Fe		0.5MNH ₄ NO ₃ 55	1.95	1.98	+1.5
	Mn	B	120	10.8	10.7	-1.0
不锈钢 [*]	Ni		蒸馏水30	0.91	0.91	0.0
	Cr	A	450	2.38	2.41	+1.3
	Fe	A	90 ^b	8.9	8.8	-1.2
不锈钢2 [*]	Ni		蒸馏水30	1.03	1.03	0.0
	Cr	A	45 ^a	2.07	2.09	+1.1
	Fe	A	80 ^b	8.01	7.90	-1.4
	Mn	B	35	0.232	0.228	-1.7

表中B = 1 M硝酸铵-0.01M硝酸溶液。A = Cu(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)或Cr(Ⅲ)和Fe(Ⅲ)共存时用0.1M硝酸铵淋洗，在柱上分离Mn(Ⅱ)，然后用0.1~3毫升1M磷酸淋洗(取决于Fe(Ⅲ)的浓度)。被吸附的Fe(Ⅲ)可用0.05M盐酸淋洗。表中A表示铜(Ⅱ)或铬(Ⅲ)与铁(Ⅲ)共存时用磷酸淋洗，b表示用0.05M盐酸淋洗。

第三节 砷的存在和用途

一、砷的存在

砷属于一种很分散的元素，在自然界中很少遇到砷的集中物，在砷的矿物中只偶尔遇到纯的单质砷，主要的矿物是砷所形成的化合物，最常见的是砷和硫的化合物，它常处于同晶型的混合体中。砷矿物中最重要矿物有毒砂(FeAsS)(Arsen-Kies)、砷黄铁矿(FeAsS)。三砷化铁(Fe₂As₃)又名斜方砷铁矿(Arseneisen)，砷镍矿(NiAs₂)(Weibnickelkies)、砷化镍(NiAs)又名红砷镍矿(Arsen Nickel)、砷钴矿(CoAsS₂)(Speis Koblt CoAsS)又名辉砷钴矿、辉钴矿(Glanz Koblt)。砷与黑幻铜矿一样也能以硫代砷酸或硫砷酸的金属互化物来解释。砷黑幻铜矿(Cu₄As₁₂S₁₃)(Tenanitit)。砷铂矿(PtAs₂)、铁硫砷钴矿[(CoFe)AsS]。硫砷铜矿(Cu₃AsS₄)(Enargit)。也有砷的硫化物如雄黄(As₂S₂)又名二硫化二砷、鸡冠石(Realgar)。雌黄(As₂S₃)又名三硫化二砷(Auripigment)。砷的风化产物形成砷华(As₂O₃)又名砒霜(Arsenikblute)。含硫磺的火山，常含有显著的砷。在大多数的煤中掺杂着砷，燃烧时进入大气中。在矿水、泉井中也存在着，有的泉水中含砷高达17.5毫克/升。在污泥及沉降物中也有砷的存在。由于土壤、肥料、农药中含有少量砷的缘故，以致在各种蔬菜如马铃薯、甜菜、卷心菜，水果…等含砷也有几十个ppb，在动物和人的排泄物中含微量砷，总之环境中的大气、水体、土壤都有砷的存在。

二、砷的用途

用于新兴电子工业的砷化镓是一种半导体材料，它在遥控、遥测、航海、航天、自动化等技术领域中有广阔的发展前景和用途。

砷应用于有色金属合金生产中，如铅弹铸造中加入0.2~1%的砷可提高其硬度。现在有相当的合金加入不同量的砷，使其具有特殊的性质。已广泛应用的有铅巴比特合金和铝热剂及6H6b等标准牌号的巴比特合金，其中含砷0.3~1.7%。铅基合金含有砷，可使结晶更细、硬度增加、偏析现象减少。

还有铅青铜合金，其中含铅~18%或~25%，含砷2%或4%、含锰2%，可增加机械性能。

在铅、锑、砷合金中加入不同量的砷，可以代替各种巴比特合金。如含铅90%、锑5%、砷5%的合金可代替较次的巴比特合金。含铅86%、锑8%、砷6%的合金可以代替质量较高的巴比特合金。又如含铅82%、锑11%、砷7%的合金在熔融后用来浇铸在高压和振动条件下使用的轴承。

在钢中加入0.15~0.45%的砷，能增加钢的耐热性。

三氧化二砷用于制造杀虫剂、杀鼠药剂。在制革工业上，则用它保护鸟类的羽毛及其他动物毛皮。

砷化物还用于作染料、涂料、玻璃脱色、农药、防腐剂等。

第四节 砷的毒性及其对环境的污染

一、砷的毒性

砷化合物的毒性依下列顺序而减小。

砷化氢（无机物或有机物）>氧化亚砷（ As_2O_3 ）>亚砷酸（无机）>砷酸>砷的化合物（四个有机基团带正电荷的砷）>单质砷。砷化氢的毒性比卡可基酸大400倍、亚砷酸比砷酸的毒性大60倍、砷的低氧化态比高氧化态的毒性大得多。

砷化氢是一种溶血剂，它阻碍红细胞过氧化氢酶，导致过氧化氢的累积和膜的破坏。它的毒性至目前还没有有效的解毒药来解毒。

无机亚砷酸盐和三氧化二砷（称之为“白砷”或砒霜）它的毒性效果是急剧性的，它潜伏一个时期后就衰退，中毒后立即使人休克、死亡。常用2,3-二巯基丙醇可成功地急救砷的急性中毒和慢性中毒。

人长期饮用含砷0.1~4.7毫克/升的水会引起慢性中毒。口服三氧化二砷5~50毫克时引起中毒，60~200毫克时就死亡。长期吸入每立方米含砷化氢2毫克空气时，会引起黄疸和贫血。

砷化物通常经口进入肠胃而中毒，由呼吸道吸入蒸气或粉尘会引起局部刺激粘膜或全身性中毒症状。砷化物对皮肤也有急剧毒性，皮肤接触可发生皮炎、湿疹，严重的会出现溃疡。长期吸入少量的砷化物，会在人体积累而引起慢性中毒，发生黄疸、肝硬变，肝肿大等症状。急性中毒常见于口服毒物一小时后发生咽干、口渴、流涎、持续呕吐、腹泻、剧烈头痛、四肢痉挛、发绀、心力衰竭或尿闭，最后死亡。

砷在100年前就与癌症联系起来（特别是皮肤癌），现在人们认为砷是一个使人致癌的元素和物质。但是这种联系的客观可靠性并未确定，可以说砷和癌之间的关系，至今是尚待研究的问题。

二、砷对环境的污染

人类对砷的应用已达数千年之久，在工业、农业、医药等方面的应用已于前述。以往因其毒性认识不足而被大量使用以至乱用。由于人类的活动已使砷在土壤和沉积物中有了显著的积累，以致污染水域和海洋。

砷在环境中大都以无机砷存在，由于受微生物的作用使砷甲基化。在十九世纪时Galio（加里欧）从霉菌培养中挥发出游离砷被证明是三甲砷。甲基砷和二甲基砷可氧化为甲基砷酸和二甲基砷酸，已在天然水和人尿中检出了这些酸。甲基砷同许多金属形成化合物，而其中的一些还是十分稳定的。

（一）水体中的砷

1、无机砷（Ⅲ）、砷（Ⅴ）在水溶液中的氧化还原稳定性：一般的地表水体中，可测定出几种不同类型砷的离子，较长期的地表水体，它的氧化还原电位可用能斯特方程算出来。在天然水中的氧化态和还原态之比，即用砷（Ⅲ）-砷（Ⅴ）的氧化还原电对表现出来是很低的，然而对水样的收集，传送和分析是很重要的。

实验室配制在蒸馏水中的砷（Ⅲ）和砷（Ⅴ），以及存在有氧化剂、还原剂〔如 O_2 、 H_2S 、 $Fe(III)$ 〕的天然水中对砷（Ⅲ）和砷（Ⅴ）之间的转换速率是很低的。在没有加入氧化剂、还原剂下，砷（Ⅲ）/砷（Ⅴ）之比，至少在三星期内保持着无本质的变化。关于水体中总无机砷形式的稳定性与时间的关系描述于图1-1。

各种溶液最初含50ppb砷（Ⅲ）和50ppb砷（Ⅴ）于pH7.0的情况下

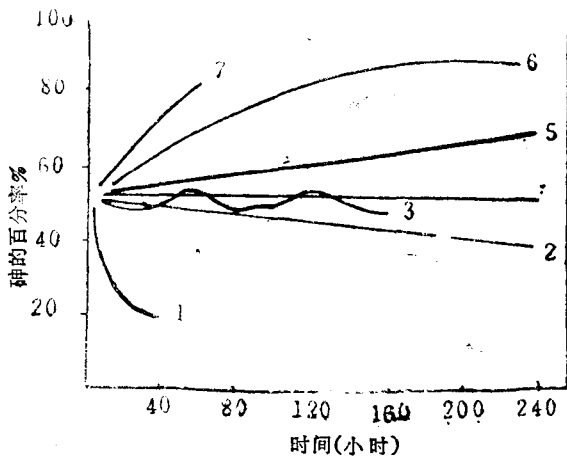


图1-1 不同氧化、还原剂对砷（Ⅲ）、砷（Ⅴ）的影响

- 加入。
- ① $10^{-4} M Ce(IV)$
 - ② $2.2 \times 10^{-2} M O_2$
 - ③ $10^{-6} M Fe(III)$
 - ④ 控制线
 - ⑤ $10^{-2} M H_2$
 - ⑥ $5 \times 10^{-3} M H_2PO_2$
 - ⑦ $10^{-2} M H_2S$

此处讨论砷（Ⅲ）、砷（Ⅴ）的稳定性的问题，对我们在控制地表水试样和在实验室配制标准的保存是很有益的。它说明地表水和实验室配制的砷标准，当含砷在ppb浓度范围内能够保存三个星期不但砷无损失。而且结构形态无变化。菲罗得马(Feldman)的报导中〔6〕，认为砷（Ⅲ）溶液是不稳定的，当含砷（Ⅲ）的浓度在1~10ppb范围内，它会自发的完全转化为砷（Ⅴ）。上图表明即使在氧存在的情况下砷（Ⅲ）氧化到砷（Ⅴ）的速度是比较低的，比他所说的自发氧化作用要慢得多，并且实验证明在10天内结构形态无明显变化。

对地表水如果塞紧瓶口保存于玻璃瓶中（不加保护剂），实验证明保存时间甚至超过7星期，砷（Ⅲ）、砷（Ⅴ）在地表水中的分布形态也只会出现很小的变动。

关于水体中砷的化学性质是较复杂而有趣的，表现在氧化还原、配位基交换、沉淀、吸附等作用。因在不同电势（Eh）下水体中砷有正五价、正三价、零价、负三价四种稳定的氧化态。如有铁存在下成砷酸铁、当低于pH2.3，Eh大于+0.74伏时没有什么离子能改变砷酸铁的可溶性。在氧饱和的水中得到高Eh值，此时各种砷酸（ H_3AsO_4 、 $H_2AsO_4^-$ 、 $HAsO_4^{2-}$ 、 AsO_4^{3-} ）都是稳定的。在弱还原剂下各种亚砷酸（ H_3AsO_3 、 $H_2AsO_3^-$ 、 $HAsO_3^{2-}$ ）也是稳定的。 As_2S_3 在低于pH5.5、Eh~0.0是极稳定的、溶解度 $10^{-6.5}$ 摩尔/升，pH5.5时的溶解度为 10^{-5} 摩尔/升。有机砷化物在极低的Eh时较为稳定。在中性溶液中用氧作用使亚砷酸盐，氧化为砷酸盐的速度是很缓慢的，但在强酸、强碱溶液中反应过程在几天内可能完成，铜盐和碳可以催化此反应。

（二）土壤中的砷

砷在土壤中的形态，通常在旱田、干土土壤中大部分为砷酸，水淹没的田地随着Eh（电位）降低，亚砷酸随之增加，在Eh降低时由于还原成亚砷酸使土壤中的砷变成可溶性的砷，砷酸在水中的溶解度和速度比亚砷酸大，砷酸又比亚砷酸易被土壤吸附。当pH上升时可降低土壤对砷的吸附。氧化铁的存在可减轻砷的危害，除可产生难溶的砷酸铁之外，还可氧化亚砷酸吸附于土壤。砷酸妨碍土壤对亚砷酸的吸附，而亚砷酸能抑制有机物对砷酸的吸附，由此可见砷酸和亚砷酸的形态对于阐明砷在土壤中的形态是非常重要的。

日本前田信寺等人试验Eh接近于毫伏时，砷的水溶性增加，Eh在50毫伏以下时作物砷害显著，所以水田土壤常常在100毫伏时就可能形成亚砷酸。实际水田中的砷，在pH范围内的砷酸和亚砷酸的变化可用下式表示。

$$Eh = 0.666 + 0.0245 \lg \frac{[H_2AsO_4^-]}{[HAsO_3^{2-}]} - 0.0885pH$$

当pH6时 $[H_2AsO_4^-] = [HAsO_3^{2-}]$

则Eh = 0.135伏，土壤成还原状态。

由于砷阻碍作物中水份的输送，使作物的根吸取地上水份的作用受到抑制，因此受砷害的作物，由于水份的缺少，破坏作物的叶绿素，引起作物叶黄而枯死。

（三）有机砷：

在有机化合物中，各种砷可与硫、碳形成稳定的键。正三价砷与蛋白质中半胱氨酸的巯基反应而使酶失活，它是砷毒的主要因素。砷酸盐不能与巯基作用，但在有机体内可还原为正三价。正三价砷和正五价砷均能形成C—As键化合物，现已合成数千种这类化合物。象苯基砷酸（ $C_6H_5AsO(OH)_2$ ）、苯、二苯砷化合物用于治疗睡眠病，原菌感染病。土壤中的甲基砷酸盐被破坏砷留于其中。

有机砷如 $CH_3CH=CHAsCl_2$ 已成为化学战争的毒气，或存在于水中，或被氧化、分解为砷化氢的衍生物。甲基砷被微生物作用演变为三甲砷 $[(CH_3)_3As]$ ，是一种很毒的有机砷，它在空气中引起人体中毒。这些有机砷是现代化学战争中应关注的问题，它的毒性和它在有机体中的积蓄，可以由有机体合成，也可以通过与有机体成分的反应来形成。因此在