

Athuganir á magngreiningu arsens

Elín G. Guðmundsdóttir

Greinargerð EGG-83/01

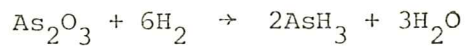
ATHUGANIR Á MAGNGREININGU ARSENS

1 Inngangur

Í sumar hefur undirrituð prófað aðferð til magngreiningar á arseni (As) í vatni. Að mestu leyti hefur verið fylgt aðferð sem lýst er í Standard Methods of Water and Wastewater, en þó hafa verið gerðar á henni smávægilegar breytingar. Hér er ætlunin að lýsa þessu í megindráttum.

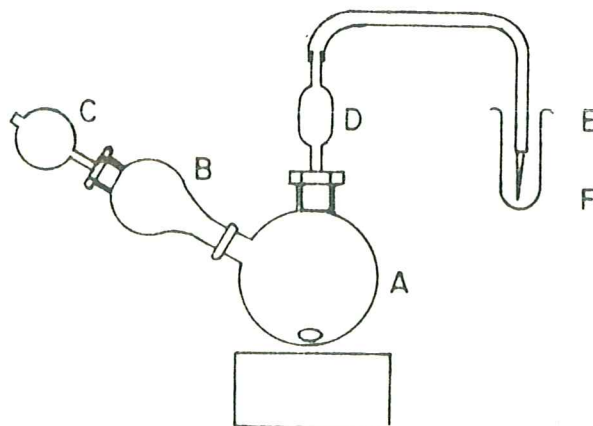
2 Aðferð

Aðferð þessi byggist á því að oxíð af arseni eru afoxuð í arsine (AsH_3) t.d. skv.



Síðan er arseníð sem myndast leitt ofan í silfurdiethylthiokabamat ($\text{AgSCSN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) sem leyst hefur verið í pyridíni. Arseníð myndar þá rauðan kompleks með silfurdiethylthiokabamatinu og leysist hann vel í pyridíninu og síðan er hægt að ákvarða styrk hans með ljósmælingu við 535 nm.

3 Tæki



Segulhrærari

Mynd I sýnir skematískt tækjauppstillingu sem notuð er við afoxunarhvarfið. Síðan var notaður Perkin-Elmer ljósmælir Jarðefnafræðideildar við mælingar á komplexinum.

1983-08-31

4 Hvarfefni

Afoxunarlausn: 2% NaBH_4 í 0,1 M NaOH eða t.d. 5 g NaBH_4 í 250 ml 0,1 M NaOH.

Hvarflausn til myndunar komplex: 0,5% $\text{AgSCSN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ leyst í pyridini eða t.d. 1 g ADDC í 200 ml af pyridini.

As-vinnulausnir:

- i) stofnlausn; 1,00 mg As ml^{-1} : 1,320 g As_2O_3 leyst í 10 ml af H_2O sem inniheldur 4 g NaOH síðan þynnt í 1000,0 ml .
 - ii) millilausn, 10,0 μg As ml^{-1} : stofnlausn þynnt 100 x.
 - iii) staðallausn, 1,00 μg As ml^{-1} : millilausn þynnt 100 x.
- 10% $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ - lausn: t.d. 10 g $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ í 100 ml.
Notað var eimað og afjónað vatn við allar blandanir.

5 Framkvæmd

Notuð var tækjauppstillingin sem sýnd er á mynd I og fylgt lýsingu á aðferð í Standard Methods nema hvað notað var NaBH_4 til afoxunar í stað Zn, því NaBH_4 er talið mun fljótvirkara einnig var sleppt að nota KI- og SnCl_2 -lausnir.

Í suðufloeskuna, A, eru settir 20 ml sýnis ásamt 5 ml conc. HCl, en í skiltrektina, B, eru settir 10 ml af NaBH_4 -lausn, í belginn, D, er sett glerull sem vatt hefur verið með $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ -lausn og löks eru settir 5 ml af ADDC í tilraunaglasíð, E. Síðan er NaBH_4 -lausninni dropað út í sýnið og þá myndast lofttegundirnar sem leiddar eru niður í ADDC-lausnina. Reynt var að tempra flæðið þannig að það væru einstakar loftbólur sem leituðu upp en ekki stöðugur straumur. Á þann hátt tók þetta hvarf u.þ.b. 15 mín. Vegna lofttegunda sem myndast eykst þrýstingur í flöskunni þannig að NaBH_4 -lausnin vill hætta að dropa. Þá var brugðið á það ráð að setja tappa með pípettubelg, C, á endanum í trektina og dæla þannig NaBH_4 -lausninni niður. Einnig er belgurinn notaður til að blása lofti þegar öll NaBH_4 -lausnin hefur lekið til að reka lofttegundir sem kynnu að hafa myndast yfir í ADDC-lausnina. Til að fá sem smæstar loftbólur er best að hafa sem mjóst op á slöngunni ofan í lausnina.

1983-08-31

Ég notaði til þess plasttúðu af mjög finni Finnpípettu.

Þegar hvarfinu er lokið er rauði komplexinn í ADDC-launinni strax mældur á ljósmælinum við 535 nm. Notaðar eru 1 cm glerkúvettur og ADDC-lausnin er höfð sem blindur í viðmiðunargeislanum.

6 Niðurstöður

Til að prófa aðferð þessa var byrjað á því að mæla staðla. Þá voru búnir til vinnustaðlar til hægðarauka, þ.e. millilausn og staðallausn þynntar í lausnir sem innihalda 1,0, 2,0, 5,0 og 10,0 µg í 20 ml til að hægt væri að pípetta beint 20 ml af þeim í hvarfflöskuna. Á ýmsu gekk við mælingar þessar og ber þar að telja að útslag ljósmælis var fyrst mjög lágt eins og sést á meðfylgjandi efnagreiningablaði nr. 1. Seinna kom í ljós að þetta stafaði af því að ljósmælirinn er ekki í fullkomnu lagi, þannig að ekki er hægt að stilla hann á "absorbance", þess í stað þarf að stilla á "concentration" og lesa þannig af gleypnina. Þegar fyrstu mælingarnar voru gerðar var sá takki ekki stilltur á fulla næmni en eftir að því var breytt fór allt að ganga betur (sbr meðfylgjandi efnagreiningablöð). Eins og sést á meðfylgjandi línuritum og efnagreiningablöðum fékkst yfirleitt allgott línulegt samband milli staðla þó stundum kæmu fram smá frávik. Gleypnin mældist yfirleitt á bilinu 10-200 fyrir staðla sem eru 0,05 - 0,5 ppm að styrkleika.

Eftir að komið hafði í ljós að aðferð þessi myndi ganga skv. niðurstöðum mælinga á stöðlum þá var farið að kanna hvernig best er að taka sýni til As-mælinga. Í samráði við Halldór Ármannsson var ákveðið að til hægðarauka skyldi prófa að taka þau eins og Hg-sýni, þ.e. bæta út í þau mettadri KMnO_4 -lausn og sýra með conc. HNO_3 til að málarnir rykju ekki í burtu. Áður höfðu As-sýni verið sýrð með H_2SO_4 og bætt í þau KMnO_4 -lausn (Jón Ólafsson: Hg og As við Námafjall og Kröflu).

Fyrst lenti allt í vitleysu, mikill brúnsteinn myndaðist og hafði þetta áhrif á ADDC-lausnina sem fékk á sig ókennilegan lit og jafnvel féll eitthvað út úr henni og gleypsti hún þá talsvert. Til að koma í veg fyrir brúnstein var síðan notuð ascorbinsýra. Fyrst var lausnin of veik, 5%, en með 5 ml af 20% lausn myndaðist enginn brúnsteinn. Þar sem þessi sýrða KMnO_4 -lausn er nægilega súr var hinum hefðbundnu 5 ml af HCl sem skv. forskrift á að bæta út í hvarflausnina sleppt.

1983-08-31

Helstu niðurstöður með mismunandi sýnum fara hér á eftir (alltaf notaðar conc. sýrur):

TAFLA 1 Gleypni sýrðra KMnO_4 -lausna - allsstaðar voru notaðir 20 ml af mettaðri KMnO_4 -lausn og 5 ml af 20% ascorbinsýrulausn.

Tegund sýru	Gleypni sýrðrar KMnO_4 -lausnar	Meðaltal
HCl	53	53
-	53	
HNO_3	16	17
-	18	
H_2SO_4	10	14,3
-	16	
-	17	
Engin	5	6
-	7	

Skv. þessum niðurstöðum virðist saltsýran koma verst út en ekki skipta höfuðmáli hvort notuð yrði saltpéturssýra eða brennisteinssýra. Einnig kemur í ljós að sýrurnar virðast hafa mikil áhrif á gleypni þessa, þ.e. KMnO_4 -lausn með ascorbinsýru gleypir lítið. Það skal að lokum tekið fram að þar sem þessar mælingar eru mjög tímafrekar reyndist ekki unnt að mæla staðla um leið en sbr. fyrstu efnagreiningablöðin þá er gleypni lausnar með HCl á við 0,10 pp staðal en aðrar gleypnir af stærðargráðunni 0,05 ppm (þynnsti staðallinn).

Lokaumræður

Margt er að athuga í sambandi við aðferð þessa sem nú skal nefnt. Það helsta er að erfitt er að tempra leka NaBH_4 -lausnarinnar vegna þrýstings í flöskunni. Best væri að fá einhverja sjálfvirka pumpu svo lekinn yrði jafn en ekki komi stundum einstakir dropar en stundum talsverður sopi þegar þrýst er með belgnum. Einnig mætti öll tækja-uppsetilling vera traustari, e.t.v. væri betra að fá glertappa sem hægt er að smyrja alveg þétta og passa í slíp flöskunnar og trektarinnar,

1983-08-31

í stað plasttappanna. Þegar farið verður að nota aðferð þessa í rútínu-
mælingum þarf að sjálfsögðu að koma upp fleiri tækjasamstæðum.

Blýacetatið í glerullinni á að ná í burtu H_2S þannig að án efa væri
best að ullin væri blaut. Þá vill hún leka ofan í hvarfblönduna og
valda þar vandræðum þannig að ullin var látin þorna áður en hún var
sett í belginn og látið þar við sitja.

Hreinsun kúvetta reyndist vandamál, þ.e.a.s. ekki gekk að hreinsa þær
með vatni, þá vildi eitthvað setjast innan í þær. Fyrst var þá prófað
að nota acetón. Það reyndist skárri en vatn en þó ekki nógu gott.
Brennsluspritt var síðan reynt og virtist það betra en acetón en mætti þó
vera betra. E.t.v. þyrfti ethanol absolut, en ekki reyndist tími til að
prófa það.

Þess skal að lokum getið að ef mæla ætti sýni með þessari aðferð, þyrfti
líklega að blanda þynnri staðal, því skv. niðurstöðum Jóns Ólafssonar
mældist allt niður í 0,005 ppm As í vatni úr lind við Helgavog við
Mývatn. Þetta gæti valdið vandræðum vegna lágrar gleypni þynnri staðla.

Heimildir

Jón Ólafsson: Kvikasilfur og arsenik í háhitavatni við Námafjall og
Kröflu. Skýrsla um frumkönnun, 1976.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 13. útg.,
1971. APHA.AWWA.WPCF, útgæfið af: American Public Health
Association, 1015 Eighteenth Street, N.W., Washington D.C. 20036.

Elin G. Guðmundsdóttir