

中华人民共和国国家标准

水质 痕量砷的测定 硼氢化钾-硝酸银分光光度法

GB 11900—89

Water quality—Determination of trace
amounts of arsenic—Spectrophotometric
method with silver salt

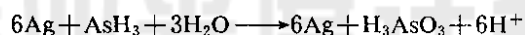
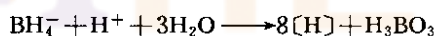
1 主题内容与适用范围

本标准规定了用新银盐分光光度法测定地面水、地下水和饮用水中痕量砷,取 250 mL 试料 3.00 mL 吸收液,用 10 mm 比色皿,本方法最低检出浓度为 0.4 $\mu\text{g/L}$,测定上限为 12 $\mu\text{g/L}$ 。

2 原理

硼氢化钾(或硼氢化钠)在酸性溶液中产生新生态的氢,将试料中砷转变为砷代氢、用硝酸-硝酸银-聚乙烯醇-乙醇溶液为吸收液,将其中银离子还原成单质银,使溶液呈黄色,在 400 nm 处测量吸光度。

化学反应式如下:



3 试剂

本标准所用试剂,除特殊规定外,均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

- 3.1 二甲基甲酰胺($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$)。
- 3.2 乙醇胺($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$)。
- 3.3 硫酸钠(Na_2SO_4),无水。
- 3.4 硫酸氢钾(KHSO_4),固体。
- 3.5 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$),固体。
- 3.6 硫脲($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$),固体。
- 3.7 酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$),固体。
- 3.8 硝酸银(AgNO_3),固体。
- 3.9 三氧化二砷(As_2O_3),固体。
- 3.10 硼氢化钾(KBH_4),固体。
- 3.11 氯化钠(NaCl),固体。
- 3.12 乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$),无水或 95%。
- 3.13 硝酸(HNO_3), $\rho = 1.40 \text{ g/mL}$ 。
- 3.14 盐酸(HCl), $\rho = 1.19 \text{ g/mL}$ 。

国家环境保护局 1989-12-25 批准

1990-07-01 实施

- 3.15 高氯酸(HClO_4), 70~72%。
- 3.16 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 1+1。
- 3.17 硫酸(H_2SO_4), 1 mol/L。
- 3.18 硫酸(H_2SO_4), 0.5 mol/L。
- 3.19 盐酸(HCl), 0.5 mol/L。
- 3.20 氢氧化钠(NaOH), 200 g/L。
- 3.21 碘化钾(KI), 150 g/L。
- 3.22 乙酸铅($\text{Pb}(\text{Ac})_2$), 100 g/L。
- 3.23 聚乙烯醇($(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$), 2 g/L: 称取 0.2 g 聚乙烯醇(平均聚合度为 1750 ± 50)于 150 mL 烧杯中, 加 100 mL 水, 在不断搅拌下加热至全溶, 盖上表面皿煮沸 10 min, 冷却后, 贮于玻璃瓶中, 此溶液可稳定一星期。
- 3.24 硫酸-酒石酸溶液: 于 400 mL 硫酸溶液中(3.18), 加入 60 g 酒石酸(3.7), 溶解后即可使用。
- 3.25 硝酸-硝酸银溶液: 称取 2.04 g 硝酸银(3.8), 于 100 mL 烧杯中, 用少量水溶解, 加入 5 mL 硝酸(3.13), 用水稀释至 250 mL, 摇匀, 于棕色瓶中保存。
- 3.26 砷化氢吸收液: 取硝酸-硝酸银(3.25)溶液、聚乙烯醇(3.23)溶液、乙醇(3.12), 按 1+1+2 比例混合, 充分摇匀后使用, 用时现配。如果出现混浊, 将此液放入 70℃ 左右的水中, 待透明后取出, 冷却后使用。
- 3.27 二甲基甲酰胺混合液(简称 DMF 混合液): 取二甲基甲酰胺(3.1)、乙醇胺(3.2), 按 9+1($V_1 + V_2$)比例混合, 贮于棕色玻璃瓶中, 在低温下可保存 30 天左右。
- 3.28 硫酸钠-硫酸氢钾混合粉: 取硫酸钠(3.3)和硫酸氢钾(3.4), 按 9+1 比例混合, 并用研钵研细后使用。
- 3.29 乙酸铅棉的制备: 将 10 g 医用脱脂棉浸入 100 mL 乙酸铅溶液(3.22)中, 半小时后取出, 在室温下自然晾干, 贮于广口瓶中。
- 3.30 硼氢化钾片的制备: 硼氢化钾(3.10)与氯化钠(3.11)以 1+5 之比混合, 充分混匀后, 以 2~5 t/cm² 的压力, 压成直径为 1.2 cm, 重 1.5 g 的片剂。
- 3.31 砷标准溶液, 1.00 mg/mL: 称取已于 110℃ 烘 2 h 的三氧化二砷(3.9) 0.1320 g, 溶于 2 mL 氢氧化钠溶液(3.20)中, 加入 10 mL 硫酸(3.17), 转入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释到刻度, 于低温下保存。
- 3.32 砷标准溶液, 10 μg/mL: 取 1.00 mL 砷标准溶液(3.31), 于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释到刻度, 摇匀。
- 3.33 砷标准使用液, 1.00 μg/mL: 取 1.00 mL 砷标准溶液(3.32)于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释到刻度, 摇匀, 用时现配。

注意: 三氧化二砷为剧毒, 用时小心。

4 仪器

- 4.1 一般实验室用仪器和以下仪器。
- 4.2 分光光度计; 带 10 mm 比色皿。
- 4.3 砷化氢发生装置, 如图 1 所示。

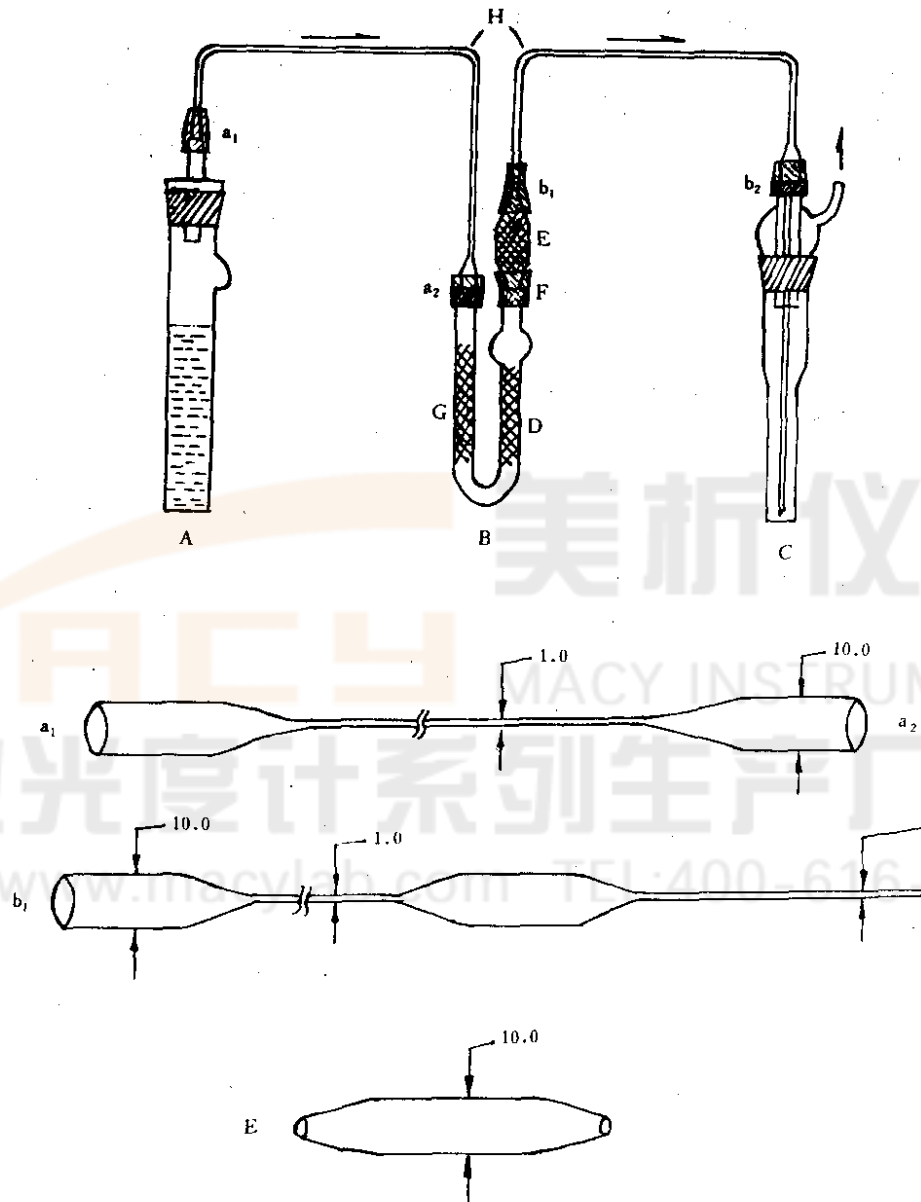


图 1 砷化氢发生吸收装置

a_1, a_2 导气管接头

b_1, b_2 导气管接头

图 1 中:

A——砷化氢发生器,管径以 30 mm,液面为管高的 2/3 为宜。

B——U 形管(除干扰用),管径为 10 mm。

- C——吸收管,液面以 90 mm 高为宜。
 D——装有 1.5 mL DMF 混合液(3.27)脱脂棉(0.3 g)。
 E——内装吸附有硫酸钠混合粉(3.28)脱脂棉的高压聚乙烯管。
 F——脱脂棉。
 G——乙酸铅脱脂棉(3.29)0.3 g。
 H——导气管。

5 样品

采集后的样品,用浓硫酸(H_2SO_4)调 pH<2,贮于玻璃或聚乙烯瓶中,在低温下保存。

6 步骤

6.1 试料

除被污染的样品,需进行消解预处理外(见附录 1),可直接取样品作为试料。

6.1.1 吸取 250.0 mL 样品于砷化氢发生器(4.2.1)中,若砷浓度超过 12 $\mu\text{g/L}$ 时,取适量样品,用碱调至中性后,用水稀释到 250 mL。

6.2 空白试验

与测定同步进行空白试验,取 250.0 mL 水代替试料,所用试剂及其用量均与测定中相同,测定步骤亦相同,但用水作为参比溶液。

6.3 测定

6.3.1 显色

6.3.1.1 加 20 mL 硫酸-酒石酸(3.24)于试料中(6.1.1),混匀。

6.3.1.2 向干吸收管(4.2.3)中,各加 3.00 mL 吸收液(3.26)。

6.3.1.3 按图 1 连接好装置,放 1 片硼氢化钾(3.30)于发生器(6.1.1)的小泡中,再放 1 片于溶液中,立即盖好橡皮塞,待反应完毕(3~5 min),再将小泡中的硼氢化钾片倒入溶液中,反应完毕,使砷化氢完全释放出来。

注意:砷化氢为剧毒物质,全部反应过程应在通风柜内或通风良好的地方进行。

6.3.2 测量

用 10 mm 比色皿,以吸收液(3.26)为参比溶液,在 400 nm 处,测量吸收液(6.3.1.2)的吸光度,减去空白试验(6.2)的吸光度,从校准曲线(6.4.3)上查得试料的含砷量(μg)。

6.4 校准曲线的绘制

6.4.1 制备标准工作溶液

于 7 支砷化氢发生器中(4.2.1),分别加入 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00 mL 砷标准溶液(3.33),用水稀释到 250 mL,混匀。

6.4.2 显色与测量

按测定(6.3)中所述步骤进行。

6.4.3 绘制校准曲线

减去空白试验(零浓度)的吸光度,修正对应的每个标准溶液的吸光度(6.4.1),以修正后的吸光度为纵坐标,与之对应的砷量(μg)为横坐标作图。

要经常绘制校准曲线,最好是每天绘制一次。

7 结果的表示

砷的含量(mg/L)按下式计算:

$$C = \frac{m}{V}$$

式中：C——样品中砷浓度，mg/L；

m——由校准曲线上查得试料中砷量， μg ；

V——试料体积，mL。

8 精密度与准确度

于自来水中溶入硫酸镁、硝酸钾、碳酸钠、氯化钙的浓度，分别为 55、9.4、20、45 mg/L，作为基体水，配成含砷浓度为 0.005、0.020、0.050 mg/L 三种不同浓度的统一样品，由 16 个实验室分析了 As 0.005 mg/L，8 个实验室分析了 As 0.020 mg/L 与 As 0.050 mg/L 的统一样品。

表 1 方法精密度

| 统一样品浓度 mg/L | 参加实验室数 个 | 精 密 度 | | 准 确 度 |
|----------------|-------------|----------------|----------------|-----------|
| | | 重复性相对标准偏差 % | 再现性相对标准偏差 % | 相对误差 % |
| 0.005 | 16 | 4.5 | 18.2 | 0.2 |
| 0.020 | 8 | 4.1 | 10.2 | 1.7 |
| 0.050 | 8 | 3.6 | 6.4 | 0.0 |

附录 A
样品消解预处理
(补充件)

当样品含有机质等杂质太多时,需消解预处理制备试料。

A1 试料的制备

取适量样品(含砷量不超过 3 μg)于烧杯中,加 6.0 mL 盐酸(3.14)、2.0 mL 硝酸(3.13)、2.0 mL 高氯酸(3.15),盖上表面皿,在电热板上加热至冒高氯酸白烟,并蒸到近干,取下冷却后,用 15 mL 盐酸(3.19)溶解盐类,并加热至近沸,冷却后,加入 20~30 μg 抗坏血酸(3.5)、10~20 mg 硫脲(3.6)、加 2.0 mL 碘化钾溶液(3.21),放置 15 min 后,加热并煮沸 1 min,冷却,以甲基橙为指示剂,用氨水(3.16)调溶液变黄色,再用盐酸(3.19)调溶液刚变红,即加入硫酸-酒石酸(3.24)20 mL,转入砷化氢发生器(4.2.1)中,用水稀释到 270 mL,同时作试剂空白。

注:样品中含有机质太多,用高氯酸消解易发生爆炸,需放置待无气泡时,再升温消解。

A2 测定

除(6.3.1.1)已加入外,均与本标准测定步骤相同。

附录 B
本标准一般说明
(参考件)

B1 U形管中乙酸铅棉和 DMF 棉填装必须松紧适当和均匀一致,向脱脂棉上加 DMF 后,用吸耳球慢慢吹气约 1 min,使 DMF 混合溶液均匀吸附在脱脂棉上,在测样品之前,用标准砷溶液按照本标准步骤反应一次,以平衡装置,防止吸光度偏低。

B2 在发生砷化氢时,如果反应液中有泡沫产生,可加入适量乙醇消除。

B3 U形管中乙酸铅棉是消除硫化物干扰,若有 1/4 变黑时,即更换。

B4 显色温度最好在 15~30℃ 下进行,若过高或过低时,可适当减少或增加硫酸-酒石酸(3.24)的用量。

B5 插入吸收液中的导气管,在每次吸收反应完成后,要放在盛有 4 mol/L 硝酸的吸收管中浸洗,不用时一直放在此液中。

附加说明:

本标准由国家环境保护局提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人芮葵生。

本标准由中国环境监测总站负责解释。