

中华人民共和国国家标准
固体废物 砷的测定
二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

GB/T 15555.3—1995

Solid waste—Determination of arsenic—
Silver diethyldithiocarbamate spectrophotometric method

1 主题内容与适用范围

- 1.1 本标准规定了测定固体废物浸出液中砷用二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法。
1.2 本标准适用于固体废物浸出液中砷的测定。
1.2.1 试料量为 50 mL 时,用 5 mL 吸收液,10 mm 比色皿,检出限为 0.007 mg/L。测定上限浓度为 0.5 mg/L。
1.2.2 干扰
有锑、铋、硫离子共存时,有正干扰。

2 原理

在碘化钾与氯化亚锡存在下,使五价砷还原成三价砷。锌与酸作用产生新生态的氢,与三价砷作用生成砷化氢气体。此气体用二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙醇胺氯仿溶液吸收,生成红色胶态银,在 530 nm 波长处测量吸收液的吸光度。

3 试剂

本标准所用试剂除另有说明外,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 二乙基二硫代氨基甲酸银($C_5H_{10}NS_2Ag$)。
3.2 三乙醇胺[($HOCH_2CH_3)_3N$]。
3.3 氯仿($CHCl_3$)。
3.4 硫酸(H_2SO_4), $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。
3.5 盐酸(HCl), $\rho=1.19\text{ g/mL}$ 。
3.6 无砷锌粒(10~20 目)。
3.7 碘化钾(KI)。
3.8 氯化亚锡($SnCl_2 \cdot 2H_2O$)。
3.9 三氧化二砷(As_2O_3 ,优级纯)。
3.10 硫酸溶液,1+1(V/V):
取 50 mL 硫酸(3.4),在不断搅拌下慢慢加入到 50 mL 水中,冷却后使用。
3.11 氯化亚锡溶液,40%(m/V):
称取 40 g 氯化亚锡(3.8),溶于 40 mL 盐酸(3.5)中,待溶液澄清后,用水稀释到 100 mL,加入数粒

国家环境保护局 1995-03-28 批准
国家技术监督局

1996-01-01 实施

金属锡,于棕色瓶中保存。

3.12 碘化钾溶液,15%(*m/V*)。

称取15g碘化钾(3.7)溶于水中,并稀释到100mL,于棕色瓶中保存。

3.13 氢氧化钠(NaOH)溶液,5mol/L。贮存于聚乙烯瓶中。

3.14 醋酸铅溶液,10%(*m/V*)。

称取10g醋酸铅[Pb(CH₃COO)₂·3H₂O],溶于水中,并用水稀释到100mL。

3.15 硫酸溶液,2mol/L。

3.16 醋酸铅棉

称取10g脱脂棉浸泡在100mL醋酸铅溶液(3.14)中,0.5h后取出,挤去水分,在室温下自然凉干。

3.17 砷化氢吸收溶液

称取0.25g二乙基二硫代氨基甲酸银(3.1),用少量氯仿(3.3)溶成糊状,加入三乙醇胺(3.2)2mL,再用氯仿(3.3)稀释到100mL,用力振动使之溶解后,于暗处放置24小时,用定性滤纸过滤至棕色瓶中,在冰箱中保存。

3.18 砷标准贮备溶液,1000.0mg/L。

将三氧化二砷(3.9)于110℃下烘2h,冷却后准确称取0.1320g,用氢氧化钠溶液(3.13)2mL溶解后,加入硫酸溶液(3.15)10mL,转移到100mL容量瓶中,用水稀释到刻度,充分摇匀。

3.19 砷标准溶液,10.0mg/L。

吸取1.0mL砷标准溶液(3.18)于100mL容量瓶中,用水稀释到刻度,充分摇匀。

3.20 砷标准使用溶液,1.0mg/L。

吸取10.0mL砷标准溶液(3.19)于100mL容量瓶中,用水稀释到刻度,充分摇匀。

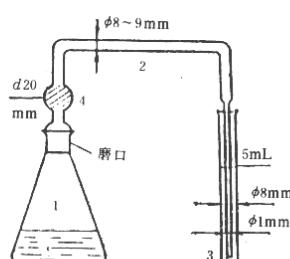
注:三氧化二砷为剧毒化学药品(俗称砒霜),用时小心,切勿入口。

4 仪器

一般实验室用仪器及:

4.1 分光光度计;比色皿(10mm)。

4.2 砷化氢发生装置(见下图):



砷化氢发生与吸收装置图

1—三角瓶;2—导气管;3—吸收管;4—乙酸铅棉花

5 步骤

5.1 样品保存

制备好的浸出液置于玻璃瓶中,用硫酸(3.4)调节pH<2,于4℃下保存,不要超过7d。

5.2 试料

取适量浸出液(含砷不超过 25 μg),于砷化氢发生瓶(图中 1)中,用水稀到 50 mL。

5.3 空白试验:在测定实际样品同时进行空白试验,所用试剂及用量均与测定(5.4)相同,包括预处理步骤。但用水取代试料。

5.4 测定

5.4.1 显色

5.4.1.1 向砷化氢发生瓶(图中1)中加入硫酸溶液(3.10)8 mL, 碘化钾溶液(3.12)5.0 mL; 氯化亚锡溶液(3.11)2.0 mL, 摆匀放置10 min。

5.4.1.2 吸取砷化氢吸收溶液(3.17)5.0 mL, 置于吸收管(图中3)中, 插入导气管, 使其与发生瓶(图中1)连接好。

5.4.1.3 加入 4 g 无砷锌粒(3.6)于砷化氢发生瓶(图中 1)，立即将导气管与砷化氢发生瓶(图中 1)连接好。

5.4.1.4 在室温下反应 1 h,使砷化氢气体完全释放出来,加氯仿(3.3)于吸收管(图中 3)中,补充其吸收液直到刻度 3.0 mL,盖紧。

注：③ 破化氯是剧毒气体，整个反应在通风橱内或通风良好的地方进行。

⑤ 在溴化氢完全吸收以后，吸收管中的每条线的吸收值之和即为总吸收值。

5-4-2

用 10 mm 比色皿，以氯仿 (3.3) 为参比，在 530 nm 波长处测量吸收液 (5.4.1.2) 的吸光度，减去空白 (5.3) 试验的吸光度，即所得的结果表示为吸光系数。

目(5.3)试验的吸光度

5.5 校准曲线的绘制

于 8 个砷化氢发生瓶(图中 1)中, 分别加入 0.0、1.00、2.50、5.00、10.00、15.00、20.00、25.00 mL

砷标准溶液(3.20),

按测定(5.4)中所述步骤进行。

3 绘制校准曲线

减去空白试验(5.)

要经常绘制校准曲线，最好与被测试料同时绘制。

结果的毒害

卷之三

10.000-15.000 kg/m³ (100-150 g/cm³)

V 试剂量，ml

V — 试料体积, mL。

7 精密度和准确度

7.1 可参考 GB 7485《水质 总砷的测定 三乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》

7.2 对砷浓度为 1 535.1 mg/L 的浸出液 6 次平行测定的相对标准偏差为 0.23%。对含砷为 7.676 μg 的浸出液双样,各加如 5.00 μg 的标样,其加标回收率为 99.5% 和 99.9%。

附录 A
注意事项
(参考件)

- A1 吸收液的高度应保持在8~10 cm为宜,且各管的高度应一致。
- A2 各反应瓶的反应温度及酸度应保持一致,否则会影响精密度。
- A3 试样的保存应用硫酸调至pH小于2,不可用硝酸。因硝酸浓度在0.01 mol/L时对砷的测定有干扰。
- A4 吸收管毛细管的口径必须小于1.0 mm。
- A5 有时空白值偏高是因为DDC-Ag试剂变质。
- A6 二乙基二硫代氨基甲酸银溶液颜色变深时,需要重配或用活性碳脱色后再用,否则会引起空白偏高。
- A7 当反应环境温度很高,还原反应速度激烈,可适当减少浓硫酸的用量或将砷化氢发生器放入冰水中,并不断补充氯仿于吸收管中,使吸收液高度一致。
- A8 醋酸铅棉稍有变黑时,即应更换。

注:浸出液的制备方法,参见GB/T 15555.1—1995《固体废物 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》中的附录B。

附加说明:

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。
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、刑书才。
本标准委托中国环境监测总站负责解释。