

中华人民共和国国家标准

土壤质量 总砷的测定 硼氢化钾-硝酸银分光光度法

GB/T 17135—1997

Soil quality—Determination of total arsenic—Spectrophotometric
method with potassium borohydride and silver nitrate

1 主题内容与适用范围

- 1.1 本标准规定了测定土壤中总砷的硼氢化钾-硝酸银分光光度法。
- 1.2 本标准方法的检出限为 0.2 mg/kg(按称取 0.5 g 试样计算)。
- 1.3 能形成共价氢化物的锑、铋、锡、硒和碲的含量为砷的 20 倍时可用二甲基甲酰胺-乙醇胺浸渍的脱脂棉除去,否则不能使用本方法。硫化物对测定有正干扰,在试样氧化分解时,硫化物已被硝酸氧化分解,不再有影响。试剂中可能存在的少量硫化物,可用乙酸铅脱脂棉吸收除去。

2 原理

通过化学氧化分解试样中以各种形式存在的砷,使之转化为可溶态砷离子进入溶液。硼氢化钾(或硼氢化钠)在酸性的溶液中产生新生态的氢,在一定酸度下,可使五价砷还原为三价砷,三价砷还原成气态砷化氢(砷)。用硝酸-硝酸银-聚乙烯醇-乙醇溶液为吸收液,银离子被砷化氢还原成单质银,使溶液呈黄色,在波长 400 nm 处测量吸光度。

3 试剂

除非另有说明,分析中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 硝酸(HNO_3): $\rho=1.42\text{ g/mL}$ 。
- 3.2 盐酸(HCl): $\rho=1.19\text{ g/mL}$ 。
- 3.3 高氯酸(HClO_4): $\rho=1.67\text{ g/mL}$ 。
- 3.4 盐酸溶液:0.5 mol/L。
- 3.5 二甲基甲酰胺($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$)。
- 3.6 乙醇胺($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$)。
- 3.7 无水硫酸钠(Na_2SO_4)。
- 3.8 硫酸氢钾(KHSO_4)。
- 3.9 硫酸钠-硫酸氢钾混合粉:取硫酸钠(3.7)和硫酸氢钾(3.8),按 9:1 比例混合,并用研钵研细后使用。
- 3.10 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。
- 3.11 氨水溶液($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),1+1。
- 3.12 氢氧化钠溶液,2 mol/L。
- 3.13 聚乙烯醇($(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$)溶液: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 蒸馏水,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

可稳定一周。

3.14 酒石酸($C_4H_6O_6$)溶液:200 g/L。

3.15 硝酸银($AgNO_3$)溶液:称取 2.04 g 硝酸银于 100 mL 烧杯中,用 50 mL 蒸馏水溶解,加入 5 mL 硝酸(3.1),用蒸馏水稀释至 250 mL,摇匀。于棕色玻璃瓶中保存。

3.16 砷化氢吸收液:取硝酸银溶液(3.15)、聚乙烯醇溶液(3.13)、乙醇(无水或 95%)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,将此溶液放入 70℃ 左右的水中,待透明后取出,冷却后使用。

3.17 二甲基甲酰胺混合液(简称 DMF 混合液):取二甲基甲酰胺(3.5)、乙醇胺(3.6),按 9+1 比例混合,贮于棕色玻璃瓶中,在 2~5℃ 冰箱中可保存 30 天左右。

3.18 乙酸铅溶液:将 8 g 乙酸铅($Pb(CH_3COO)_2 \cdot 5H_2O$)溶于蒸馏水中并稀释至 100 mL。

3.19 乙酸铅脱脂棉:将 10 g 脱脂棉浸于 100 mL 乙酸铅溶液(3.18)中,浸透后取出风干。

3.20 砷氢化钾片的制备:砷氢化钾与氯化钠按 1:5 重量比混合,充分混匀后,在压片机上以 2~5 t/cm² 的压强,压成直径约为 1.2 cm,重约为 1.5 g 的片剂。

3.21 硫酸(H_2SO_4): $\rho=1.84$ g/mL。

3.22 硫酸溶液:1+1。

3.23 砷标准贮备溶液,1.00 mg/mL:砷标准贮备溶液:称取放置在硅胶干燥器中充分干燥过的 0.1320 g 三氧化二砷(As_2O_3),溶于 2 mL 氢氧化钠溶液(3.12)中,溶解后加入 10 mL 硫酸溶液(3.22),转移到 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线,摇匀。

注:三氧化二砷剧毒,小心使用。

3.24 砷标准中间溶液,100 mg/L:取 10.00 mL 砷标准贮备液(3.23)于 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线,摇匀。

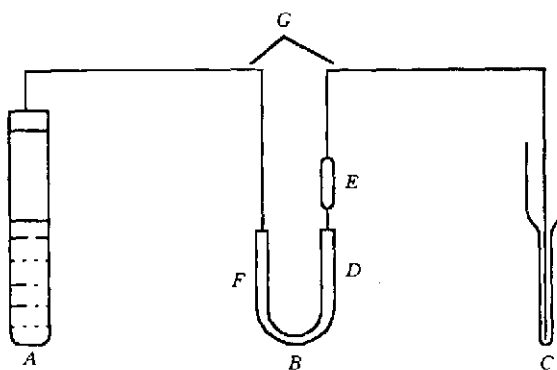
3.25 砷标准使用溶液 1.00 mg/L:取 1.00 mL 砷标准中间溶液(3.24)于 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线,摇匀。

4 仪器

一般实验室仪器和以下仪器:

4.1 分光光度计:10 mm 比色皿。

4.2 砷化氢发生装置,如下图所示。



- 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(消除干扰用),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(3.18)脱脂棉 0.3 g。
 E—内装吸附有硫酸钠-硫酸氢钾混合粉(3.9)脱脂棉的聚乙烯管。
 F—乙酸铅脱脂棉(3.20)0.3 g。
 G—导气管(内径为 2 mm)。

图 1 砷化氢吸收与发生装置图

5 样品

将采集的土壤样品(一般不少于 500 g)混匀后用四分法缩分至约 100 g。缩分后的土样经风干(自然风干或冷冻干燥)后,除去土样中石子和动植物残体等异物,用木棒(或玛瑙棒)研压,通过 2 mm 尼龙筛(除去 2 mm 以上的砂砾),混匀。用玛瑙研钵将通过 2 mm 尼龙筛的土样研磨至全部通过 100 目(孔径 0.149 mm)尼龙筛,混匀后备用。

6 分析步骤

6.1 试液的制备

称取按步骤 5 制备的土壤样品 0.1~0.5 g(准确至 0.000 2 g)于 100 mL 锥形瓶中,用少量蒸馏水润湿后,加 6 mL 盐酸(3.2),2 mL 硝酸(3.1),高氯酸 2 mL(3.3)。在瓶口插一小三角漏斗。在电热板上加热分解,待剧烈反应停止后,用少量蒸馏水冲洗小漏斗,然后取下小漏斗,小心蒸至近干。冷却后,加入 20 mL 盐酸溶液(3.4),加热 3~5 min,冷却后,加 0.2 g 抗坏血酸(3.10),使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 。将试液移至 100 mL 砷化氢发生器中,加入 0.1% 甲基橙指示液 2 滴,用氨水溶液(3.11)调至溶液转黄,加蒸馏水至 50 mL,供测试。

6.2 测定

6.2.1 于盛有试液(6.1)的砷化氢发生器中,加 5 mL 酒石酸溶液(3.14),摇匀。

6.2.2 取 4 mL 砷化氢吸收液(3.16)至吸收管中,插入导气管。

6.2.3 按图 1 连接好装置,加一片硼氢化钾(3.20)于盛有试液的砷化氢发生瓶中,立即盖好橡皮塞,保证反应器密闭。

注:砷化氢剧毒,整个反应应在通风橱内或通风良好的室内进行。

6.2.4 待反应完毕后(约 3~5 min),用 10 mm 比色皿,以砷化氢吸收液(3.16)为参比溶液,在 400 nm 波长处测量样品吸收液的吸光度,减去空白试验所测得的吸光度,从校准曲线上查出试液中的含砷量。

6.3 空白试样

每分析一批试样,按步骤 6.1 制备至少两份空白试样,并按步骤 6.2 进行测定。

6.4 校准曲线

分别加入 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00 mL 砷标准使用溶液(3.25)于七支砷化氢发生器中,并用蒸馏水稀释到 50 mL,以下按 6.2 所述步骤进行测定。

将测得的吸光度为纵坐标,对应的砷含量(μg)为横坐标,绘制校准曲线。

7 结果的表示

土样中总砷的含量 $c(\text{As}, \text{mg}/\text{kg})$ 按式(1)计算:

$$c = \frac{m}{W(1-f)} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: m ——测得试液中砷量, μg ;

W ——称取土样重量, g ;

f ——土样水分含量, %。

8 精密度和准确度

多个实验室用本方法分析 ESS 系列土壤标样中总砷的精密度和准确度见表 1。

表 1 方法的精密度和准确度

实验室数	土壤标样	保证值 mg/kg	总均值 mg/kg	室内相对标准偏差 %	室间相对标准偏差 %	相对误差 %
12	ESS-1	10.7±0.8	11.1	3.0	9.9	3.7
11	ESS-3	15.9±1.3	17.7	2.4	5.4	11.3
15	ESS-4	11.4±0.7	11.7	4.4	9.4	2.6

专业光度计系列生产厂家

HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686

附录 A
(标准的附录)
土样水分含量测定

A1 称取通过 100 目筛的风干土样 5~10 g(准确至 0.01 g),置于铝盒或称量瓶中,在 105℃烘箱中烘 4~5 h,烘干至恒重。

A2 以百分数表示的风干土样水分含量 f 按式(A1)计算:

$$f(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(A1)$$

式中: f ——土样水分含量, %;

W_1 ——烘干前土样重量, g;

W_2 ——烘干后土样重量, g。

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。

本标准主要起草人刘廷良、齐文启。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

