

ICS 13.030.01
Z 04
备案号:41920—2013

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4548—2013

废弃化学品中砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

Determination of arsenic in waste chemicals—
Silver diethyldithiocarbamate spectrophotometric method

2013-10-17 发布

2014-03-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准的附录 A 和附录 B 均为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会(SAC/TC294)归口。

本标准起草单位：中海油天津化工研究设计院、国家无机盐产品质量监督检验中心。

本标准主要起草人：郭凤鑫、宋锋。

废弃化学品中砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

1 范围

本标准规定了二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定废弃化学品中砷含量的原理,试剂和材料,仪器、设备,试样处理,分析步骤,结果计算。

本标准适用于废弃化学品中砷含量的测定,适合于全部试液或所取试验溶液中含砷(As)的量为 $1\text{ }\mu\text{g}\sim 20\text{ }\mu\text{g}$ 的产品。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第2部分:杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第3部分:制剂及制品的制备

3 警告

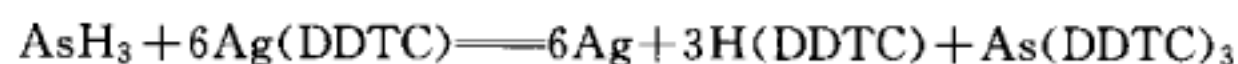
本试验方法中所使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,操作者应小心谨慎,避免与皮肤接触,如接触到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即治疗。

4 一般规定

本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水,试验中所用杂质标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。所有试剂,特别是锌粒应不含砷或含极少量的砷。

5 原理

在酸性介质中,金属锌与酸作用产生新生态的氢,新生态的氢与微量的砷离子反应,生成具挥发性的砷化氢气体,砷化氢气体被二乙基二硫代氨基甲酸银吡啶溶液吸附,与二乙基二硫代氨基甲酸银吡啶溶液生成紫红色的络合物。紫红色络合物的浓度与透过率符合朗伯-比耳定律,使用分光光度计,在最大吸收波长(540 nm)下测量吸光度。主反应方程式如下:



6 试剂和材料

6.1 盐酸。

6.2 硫酸。

6.3 碘化钾溶液:150 g/L。

6.4 氯化亚锡盐酸溶液。

用100 mL 盐酸溶液(3+1)溶解40 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),必要时适当加热至溶液清亮。

6.5 二乙基二硫代氨基甲酸银吡啶溶液:5 g/L。

HG/T 4548—2013

称取 1.0 g 二乙基二硫代氨基甲酸银[Ag(DDTC)],溶解于吡啶中,用吡啶稀释至 200 mL。在密封的棕色瓶中避光保存,此溶液的使用期为 14 d。

6.6 砷标准储备溶液:1 mL 溶液含砷(As)0.10 mg。

用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的砷标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.7 砷标准使用液:1 mL 溶液含砷(As)2.5 μg。

用移液管移取 2.50 mL 砷标准溶液(6.6),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液现用现配。

6.8 乙酸铅棉花。

6.9 无砷锌粒:粒度为 0.5 mm~1 mm。

7 仪器、设备

7.1 定砷仪:见图 1。

单位为毫米

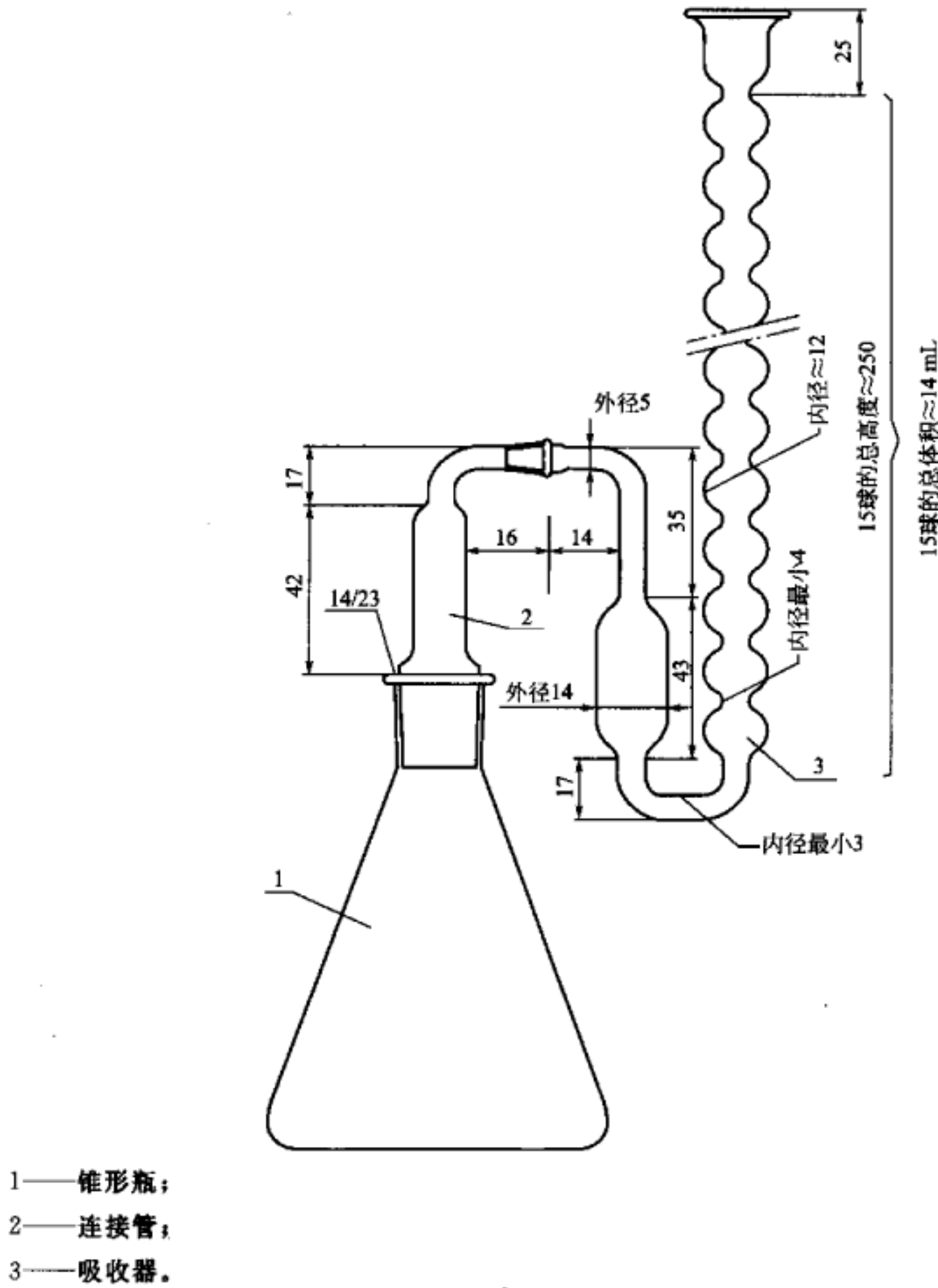


图 1 定砷仪装置图

- 7.1.1 锥形瓶:100 mL,带标准磨口。
- 7.1.2 连接管:带标准磨口。
- 7.1.3 吸收器:15 球,带标准磨口。

注:仪器使用前用热的硫酸冲洗,再用水冲洗干净并干燥。进行此操作时应佩戴必要的防护用品,注意安全操作。

7.2 分光光度计:配有 1 cm 比色皿。

8 试样处理

试样处理方法参见附录 A。

9 分析步骤

9.1 试验溶液的制备

一般情况下,所制备的试验溶液的总体积或测定时所取的试验溶液的体积不应超过 40 mL,试验溶液中含砷量为 1 μg~20 μg,包含的酸量为 10 mL 盐酸或 5 mL 硫酸,如果酸量不够则补加至要求的量。用水调整试验溶液的体积至 50 mL~55 mL,备用。空白试验溶液的处理方法与试验溶液相同(如果处理后的试验溶液有沉淀,应先定容后进行干过滤并弃去初滤液 10 mL)。

注:如果试样为碱性,应扣除将试样调节为中性所消耗的酸量。

9.2 工作曲线的绘制

在六个定砷仪的锥形瓶中分别加入 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 砷标准使用液,加水至约 40 mL,加入 2 mL 碘化钾溶液、2 mL 氯化亚锡盐酸溶液,摇匀,放置 15 min。

在连接管内放一些乙酸铅棉花(用于吸收硫化氢,松紧适度,每次测定应更换),将磨口玻璃接口涂上不溶于吡啶的油脂。移取 5.0 mL 二乙基二硫代氨基甲酸银吡啶溶液,置于吸收器中,连接吸收器和连接管。用漏斗将 5 g 无砷锌粒加到锥形瓶中,马上按图 1 所示将仪器安装好。

反应一定时间(室温小于 15 ℃时反应时间不少于 60 min,高于 15 ℃时反应时间不少于 45 min),取下吸收器,小心摇动使下部形成的红色沉淀溶解,至溶液完全混匀,在 2 h 之内完成测量。

用分光光度计,在波长 540 nm 处,以试剂空白溶液调整仪器的吸光度为零,使用 1 cm 比色皿测量吸光度。以砷的质量为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

注:每当使用新一批的锌或换用新制备的二乙基二硫代氨基甲酸银吡啶溶液时,应重新绘制工作曲线。

9.3 测定

将制备的试验溶液和空白试验溶液按 9.2 的规定操作,从“加入 2 mL 碘化钾溶液……”开始,至“……使用 1 cm 比色皿测量吸光度”为止。

根据试验溶液和空白试验溶液的吸光度,从工作曲线上查得相应的砷的质量。

某些元素会干扰砷的测定,必要时,参见附录 B 给出的方法消除干扰。

10 结果计算

砷含量以砷(As)的质量分数 w 计,按公式(1)计算:

$$w=\frac{(m_1-m_0)\times 10^{-6}}{m}\times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- m_1 ——从工作曲线上查得的试验溶液中砷的质量的数值,单位为微克(μg);
- m_0 ——从工作曲线上查得的空白试验溶液中砷的质量的数值,单位为微克(μg);
- m ——用于测定的试验溶液中所含试料质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于 10 %。

HG/T 4548—2013

附 录 A
(资料性附录)
试样处理方法

A.1 试剂

A.1.1 硝酸。

A.1.2 硫酸。

A.1.3 高氯酸。

A.1.4 过氧化氢。

A.1.5 氧化镁。

A.1.6 盐酸溶液:1+1。

A.1.7 硝酸镁溶液:150 g/L。

A.2 仪器、设备

高温炉:能控制温度为 $550\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

A.3 试样处理原则

根据试样的特性选择合适的处理方法,试样处理的原则为:

——试样的处理过程应在通风橱中进行;

——试样应经过充分混合,固体试样应经研磨或粉碎;

——可溶于水的试样宜采用直接水溶法,无法水溶的试样可选择本标准规定的处理方法;

——可直接溶于盐酸的无机试样宜选择酸化法,酸化法无法处理的可选择干灰化法、微波消解法或湿消解法;

——有机试样宜选择干灰化法、微波消解法或湿消解法进行试样的处理;

——通过加入回收法以确定试样处理方法的适用情况。

A.4 酸化法

称取 1 g~10 g 试样,精确至 0.01 g,置于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL~40 mL 盐酸溶液(加入量以浸没试样为宜),盖上表面皿,置于 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴保温 1 h,取出冷却后,用定性滤纸过滤,用 20 mL~30 mL 水洗涤烧杯和滤渣,合并滤液于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。同时、同样制备空白试验溶液。

A.5 干灰化法

称取 1 g~5 g 试样,精确至 0.01 g,置于 100 mL 瓷坩埚中,加 10 mL 硝酸镁溶液,混匀。加热煮沸至近干,将 1 g 氧化镁均匀地覆盖在干渣上,置于电炉上炭化至无黑烟,放入高温炉中于 $550\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下灰化 3 h~4 h,取出冷却至室温,加入少量水湿润残渣,小心加入 10 mL 盐酸溶液溶解残渣(盐酸的量可根据残渣的溶解情况适当调整),转移溶液至 50 mL 或 100 mL 容量瓶中,用盐酸溶液洗涤坩埚三次,每次用量为 5 mL,再用水洗涤坩埚三次,洗液合并转移至容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。必要时进行干过滤,弃去初滤液 10 mL~15 mL。同时、同样制备空白试验溶液。

A.6 微波消解法

A.6.1 消解步骤

称取约 0.5 g 试样,精确至 0.01 g,如果试样中含有挥发性的有机物,应先置于烧杯中,在沸水浴上

蒸发至近干,用水转移至微波消解罐内,根据试样消解的难易程度加入 5 mL~10 mL 硝酸、1 mL~2 mL 过氧化氢,摇匀。装上安全膜,拧紧罐盖,放入微波消解炉的转动架上,按微波消解炉推荐的条件进行消解。取出冷却至室温,在通风橱中打开罐盖,用水转移至 250 mL 烧杯中,加入 5 mL 硫酸,加热至冒硫酸白烟为止。冷却,加 25 mL 水,再蒸发至冒硫酸白烟,如此 2 次。冷却,用水将溶液转移至 50 mL 或 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。必要时进行干过滤,弃去初滤液 10 mL~15 mL。同时、同样制备空白试验溶液。

A.6.2 注意事项

根据试样的特性,在使用微波消解法处理试样时应注意如下事项:

- 具有突发性反应和含有爆炸组分的试样不应放入密闭系统中消解,如乙炔化合物、叠氮化合物、亚硝酸盐等物质。
- 未知试样应先取 0.05 g~0.1 g 进行试分解,逐渐增加试样量。
- 加入硝酸后应先观察试样的反应,如果反应很激烈,有起泡、冒气、冒烟等现象,需要先放置一段时间或采用分次加入酸的方式,等待激烈反应过后再进行后面的操作。
- 难于消解的试样,可将硝酸加入试样中浸泡放置 12 h 后再置于消解炉中消解。
- 由试样和试剂组成的消解溶液的总体积不要超过 20 mL。
- 未知的试样应先用低挡功率、低挡压力、低挡温度,短的加热时间,观察压力上升的速度。经几次实验,了解消解试样的特性后,方可一次设置高压、高温和长的加热时间。

A.7 湿消解法

称取适量试样(固体试样 2.5 g~5 g,液体试样 5 g~10 g),精确至 0.01 g,置于 250 mL 烧杯中,加 8 mL~10 mL 硝酸,放置片刻(个别难于消解的试样可放置 8 h~12 h),在电热板(或电炉、石墨消解炉)上小火缓慢加热,待作用缓和后放冷。沿杯壁加入 5 mL~10 mL 硫酸,摇匀,继续加热(先小火再改为大火),至溶液体积约为 10 mL,若消解液仍有未分解物质或色泽较深,取下放冷,补加 2 mL~5 mL 硝酸,再消解至 10 mL 左右,如此反复 2 次~3 次至溶液颜色为无色或微黄色为止(注意避免溶液被炭化)。如仍不能消解完全,则加入 1 mL~2 mL 高氯酸,继续加热至消解完全,再持续蒸发至高氯酸的白烟散尽,至冒硫酸白烟为止。冷却,加 25 mL 水,蒸发至冒硫酸白烟,如此 2 次,冷却,用水将溶液转移至 50 mL 或 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。必要时进行干过滤,弃去初滤液 10 mL~15 mL。同时、同样制备空白试验溶液。

附 录 B
(资料性附录)

干扰测定的离子及消除方法

- B. 1 干扰测定是指某种离子在限量之内对 10 μg 砷的测定所引起的误差超过 $\pm 5\%$ 以上。
B. 2 干扰测定的离子及消除方法见表 B. 1。

表 B. 1 干扰测定的离子及消除方法

编号	名称	加入形式	最大允许 限量/mg	消除方法	采用消除方法 时允许限量/mg
1	Ag^+	AgNO_3	0.5		
2	Pt^{4+}	K_2PtCl_6	0.1		
3	Co^{2+}	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.0		
4	Cu^{2+}	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5.0		
5	Mo^{6+}	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.5	在含有 1 μg ~ 20 μg 砷的试液中,加 10 mL 酒石酸溶液(500 g/L)和 10 mL 盐酸,使之总体积为 40 mL,且酸度为 3 mol/L	3.0
6	Cd	金属镉	5.0		
7	Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5.0		
8	Hg^{2+}	$\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.5	同 Mo^{6+} 的处理	1.0
9	Cr^{3+}	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5.0		
10	Cr^{6+}	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	5.0		
11	Sb^{3+}	Sb_2O_3	0.1	碘化钾溶液加入量改为 5.0 mL、氯化亚锡盐酸溶液加入量改为 3.0 mL	0.4
12	Se	金属硒	0.1	在含有 1 μg ~ 20 μg 砷的试验溶液中,加 10 mL 盐酸,加水使总体积约 40 mL。然后加 0.1 g 硫酸联氨固体,使金属硒沉淀,用慢速滤纸干过滤。其清液作为试验溶液,然后加 2 mL 碘化钾溶液	2.0
13	Ni^{2+}	$\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.0		
14	Bi^{3+}	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.0		
15	Ge^{4+}	GeO_2	0.03		
16	Fe^{3+}	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5.0	同 Mo^{6+} 的处理	100
17	NO_3^-	HNO_3	—	在含有 1 μg ~ 20 μg 砷的试液中,加 5 mL 硫酸,加热,充分冒白烟,赶尽硝酸(切忌蒸干),冷却后,加水至约 40 mL 且酸度为 3 mol/L	
18	Sr^{2+}	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15.0		
19	V^{5+}	NH_4VO_3	1.5		
20	Ti^{3+}	TiCl_3	40.0		
21	W^{6+}	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.0		
22	Mn^{2+}	MnSO_4	125.0		
23	Mn^{7+}	KMnO_4	100		
24	F^-	NaF	1 000		
25	ClO_4^-	HClO_4	1 000		

中华人民共和国
化工行业标准
废弃化学品中砷的测定
二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法
HG/T 4548—2013

出版发行：化学工业出版社
(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
化学工业出版社印刷厂

880mm×1230mm 1/16 印张1/2 字数14千字
2014年2月北京第1版第1次印刷
书号：155025·1644

BZ002103165



购书咨询：010-64518888

售后服务：010-64518899

网址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定价：10.00 元

版权所有 违者必究