

## HZ-HJ-SZ-0101

### 水质—砷的测定—氢化物发生—原子吸收分光光度法

#### 1 范围

本方法适用于测定地下水，地面水和基体不复杂的废水样品中的痕量砷。适用浓度范围与仪器特性有关，本装置检出限为 $0.25\text{ }\mu\text{g/L}$ 。适用的浓度范围为 $1.0\sim 12\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

本方法对砷的测定选择性好，灵敏度高。但反应过程中能产生液相和气相两大类干扰。液相干扰是指共存金属离子被硼氢化钾先还原成金属粉末吸附了砷化氢并与之沉淀。气相干扰主要是碲、铋和硒的氧化物对砷化氢的干扰。对于 $5\text{ }\mu\text{g/L}$ 砷的测定， $100\text{mg/L}$   $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ ， $20\text{mg/L}$   $\text{Fe}^{3+}$ ， $0.04\text{mg/L}$   $\text{Co}^{2+}$ ， $10\text{mg/L}$   $\text{Bi}^{3+}$ 无明显干扰。 $20\text{mg/L}$   $\text{Zn}^{2+}$ ， $40\text{mg/L}$   $\text{Fe}^{3+}$ ， $10\text{mg/L}$   $\text{Se}^{4+}$ 、 $0.02\text{mg/L}$   $\text{Cr}^{6+}$ 产生负干扰。 $20\text{mg/L}$   $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ ， $\text{Mg}^{2+}$ ， $10\text{mg/L}$   $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{V}^{5+}$ ， $30\text{mg/L}$   $\text{Bi}^{3+}$ ， $0.5\text{mg/L}$   $\text{Sb}^{3+}$ 和 $0.02\text{mg/L}$   $\text{Ge}^{4+}$ 是正干扰。加入碘化钾溶液可消除 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Ge}^{4+}$ 和 $\text{Cr}^{6+}$ 的干扰。加入抗坏血酸溶液能消除 $\text{Se}^{4+}$ 和 $\text{V}^{5+}$ 以外的上述离子的干扰。加入硫脲溶液几乎可消除全部离子的干扰。抗坏血酸和硫脲对砷有明显的增感效应，可考虑同时使用这三种试剂。

#### 2 原理

硼氢化钾或硼氢化钠在酸性溶液中，产生新生态氢，将水样中无机砷还原成砷化氢气体，将其用 $\text{N}_2$ 气载入石英管中，以电加热方式使石英管升温至 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 。砷化氢在此温度下被分解形成砷原子蒸汽，对来自砷光源的特征电磁辐射产生吸收，将测得水样中砷的吸光值和标准吸光值进行比较，确定水样中砷的含量。

#### 3 试剂

3.1 去离子水。

3.2 工业氮气。

3.3 盐酸、硝酸、高氯酸，均为优级纯。

3.4 砷标准贮备溶液：将三氧化二砷在硅胶上预先干燥至恒重，准确称取 $0.1320\text{g}$ ，溶于 $2\text{mL}$   $20\text{g}/100\text{mL}$ 氢氧化钠溶液中，用 $1+49$ 盐酸溶液中和，然后再加 $2\text{mL}$ ，移至 $100\text{mL}$ 容量瓶中，摇匀。此溶液每毫升含 $1\text{mL}$ 砷。

3.5 砷标准使用溶液：吸取 $1.00\text{mg/mL}$ 砷标准贮备溶液，逐级稀释成每毫升含 $1.0\text{ }\mu\text{g}$ 砷。

3.6 硼酸氢化钾溶液， $10\text{g/L}$ ：称取 $1\text{g}$ 硼氢化钾于 $100\text{mL}$ 烧杯中，加入 $1\sim 2$ 粒固体氢氧化钠，加入 $100\text{mL}$ 水溶解，过滤。

3.7  $30\text{g/L}$ 碘化钾— $10\text{g/L}$ 抗坏血酸和硫脲混合溶液：称取 $3\text{g}$ 碘化钾， $1\text{g}$ 抗坏血酸和 $1\text{g}$ 硫脲，溶于 $100\text{mL}$ 水中，摇匀。

#### 4 仪器

4.1 单光束原子吸收分光光度计；

4.2 台式自动平衡记录仪；

4.3 砷原子光谱灯；

4.4 氢化物发生装置，见图1。石英管 $\Phi 8\times 160\text{mm}$ ，电热丝功率 $600\text{W}$ 。

#### 5 操作步骤

##### 5.1 样品预处理

5.1.1 清洁的水样取 $25\text{mL}$ 置于 $50\text{mL}$ 容量瓶中，加入盐酸 $(1+1)$   $8\text{mL}$ ， $3\%$ 碘化钾— $1\%$ 抗坏血酸和硫脲混合溶液 $1\text{mL}$ ，摇匀，放置 $30\text{min}$ 测定。同时配制空白溶液。

5.1.2 废水取适当体积（视砷含量而定），于 $50\text{mL}$ 烧杯中，加入硝酸 $5\text{mL}$ ，高氯酸 $0.5\text{mL}$ ，加热消化并蒸至冒白烟，冷却，加入盐酸 $(1+1)$   $8\text{mL}$ 煮沸，冷却，加入 $3\%$ 碘化钾— $1\%$ 抗坏血酸和硫脲混合溶液 $1\text{mL}$ ，移入 $50\text{mL}$ 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，放置 $30\text{min}$ 测定。

同时配制空白溶液。

5.2 校准曲线溶液配制

吸取11 g/mL砷标准使用溶液0、0.1、0.2、0.3、0.4和0.5mL，分别置于6只50 mL容量瓶中，各加入盐酸（1+1）8mL，3%碘化钾-1%抗坏血酸和硫脲混合溶液1mL，用水稀释至刻度，摇匀，放置30min测定。绘制砷校准曲线。此校准曲线浓度分别为0、2.0、4.0、6.0、8.0和10.0 g/mL。

5.3 水样测定

5.3.1 砷的仪器工作条件，表1列出的仪器操作参数仅供参考。

表1 工作条件

波长 (nm)	灯电流 (mA)	狭缝带宽 (nm)	石英管温度 (℃)	氮气流量 (L/min)	记录仪 (mV)
193.7	10	0.9	950	0.5	5

5.3.2 仪器操作：按表1工作条件调好仪器，预热30min，将空白溶液，校准曲线系列溶液和预处理过的水样分别经定量杯加入2mL于氢化物发生器中，用定量加液器迅速加入1%硼氢化钾溶液1.5mL，测定砷的吸收峰值，然后排出废液。完成一个样品测定后，应用水冲洗氢化物发生器二次，再进行下一个样品测定。

6 结果计算

$$c_{\text{砷}} (\text{As, mg/L}) = \frac{m}{V} \times 10^{-3}$$

式中， $m$ —由校准曲线上查得砷的量（ng）；

$V$ —测定水样的体积（mL）。

7 精密度与准确度

对砷浓度为 5ng/mL的水样连续测定11次，相对标准偏差不大于8%。向水样加入砷，浓度为1.0、2.0、3.0、5.0ng/mL的回收率在92%~100%之间。

注意事项：

- （1）三氧化二砷为剧毒药品，用时要注意安全。
- （2）砷化氢为剧毒气体，故管道不能漏气，并要在排风设备下操作，湿度达到300℃时砷化氢便开始分解，其毒性相应减小。
- （3）氮载气流量不应过大，过大会导致水样冲进高温石英管，使其炸裂。
- （4）水样酸度不能太低或太高。如酸度太低形成砷化氢不完全，而太高则会产生过多氢气在高温下着火，引起严重分子吸收，干扰砷的测定。

8 参考文献

魏复盛等编著，水和废水监测分析方法指南（中册），pp. 427~429，中国环境科学出版社，北京，1997。