

**F-HZ-DZ-TR-0136**

**土壤—砷的测定—二乙基二硫代氨基甲酸银光度法**

1 范围

本方法适用于土壤中砷量的测定。

测定范围：质量分数为 0.5mg/kg~100mg/kg 砷。

2 原理

土壤用硝酸、硫酸消煮，于 0.9mol/L~1.8mol/L 硫酸介质中，在碘化钾存在下，用氯化亚锡将五价砷还原为三价砷，再用无砷锌粒将三价砷还原为气态砷化氢。逸出的砷化氢气体，通过乙酸铅棉花除去硫化氢后，用二乙基二硫代氨基甲酸银（Ag-DDTC）-三乙醇胺-氯仿溶液吸收，Ag-DDTC 中的银离子被还原成红棕色胶态银，于波长 515nm 处测量吸光度，以间接法测定砷量。

3 试剂

3.1 硝酸（ $\rho$ 1.42g/mL），优级纯。

3.2 硫酸（ $\rho$ 1.84g/mL）；1+1，优级纯。

3.3 碘化钾溶液（150g/L）：称取 15g 碘化钾（KI）溶于水中，稀释至 100mL。贮于棕色瓶中。

3.4 氯化亚锡溶液：称取 40g 氯化亚锡（ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），溶于 40mL 浓盐酸中，用水稀释至 100mL，投入 3 粒~5 粒金属锡粒。

3.5 乙酸铅棉花，将脱脂棉浸入乙酸铅溶液[ $\rho(\text{PbOAc})=100\text{g/L}$ ]中，2h 后取出，自然干燥后，贮存于密封的容器中。

3.6 无砷锌粒：含砷在 0.1ng/kg 以下，3 粒不重于 1g。

3.7 二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙醇胺-氯仿溶液：称取 0.25 二乙基二硫代氨基甲酸银 [ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Ag}$ ，简称 Ag-DDTC]，研碎后用少量氯仿（ $\text{CHCl}_3$ ）溶解，加入 1.0mL 三乙醇胺 [ $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ ]，再用氯仿稀释至 100mL，静置，过滤至棕色瓶内，贮于冰箱中。

3.8 砷标准溶液

3.8.1 砷标准贮备溶液：100 $\mu\text{g/mL}$ ，称取 0.1320g 预先在 105 $^\circ\text{C}$  烘 2h 的高纯三氧化二砷（ $\text{As}_2\text{O}_3$ ），溶解于 8mL 0.5mol/L 氢氧化钠溶液中，用硫酸（1+1）中和至微酸性，用水移入 1000mL 容量瓶中并稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 100 $\mu\text{g}$  砷。

3.8.2 砷标准溶液：1.00 $\mu\text{g/mL}$ ，吸取 10.0mL 砷标准贮备溶液（100 $\mu\text{g/mL}$ ）于 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 1.00 $\mu\text{g}$  砷。

4 仪器

分光光度计。

5 试样制备

风干粉末土样，粒度应小于 0.147mm。在称样测定时，另称取一份试样测定吸附水，最后换算成烘干样计算结果。

6 操作步骤

6.1 空白试验：随同试样的分析步骤进行空白试验。

6.2 试样的测定

称取 0.50~1.0g 风干土样，精确至 0.0001g。放入砷化氢发生器的三角瓶中，滴加 2 滴~3 滴水湿润试样。加 10mL~15mL 浓硝酸，加热数分钟后取出冷却。再加 2mL 浓硫酸，摇匀，先低温（约 100 $^\circ\text{C}$ ）消煮 1h，然后逐渐升温至约 250 $^\circ\text{C}$ （调压变压器控制），消煮至土壤样品变为灰白色。若尚未完全变为灰白色，再补加 5mL 浓硝酸，继续消煮，待硫酸冒烟后，再蒸至近干，取下三角瓶冷却。用水吹洗瓶壁，继续蒸发至冒白烟为止，如此处理两次。加 20mL

水加热煮沸溶解后，移入 50mL 容量瓶中，摇匀。

测定：取部分或全部溶液置于砷化氢发生瓶中，加水至 50mL，加 8mL 硫酸溶液（1+1）、2.5mL 碘化钾溶液、0.5mL 氯化亚锡溶液，摇匀，放置 15min。向吸收管中分别加入 5.0mL 二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙醇胺-氯仿溶液，插入塞有乙酸铅棉花的导气管，迅速向发生瓶中倾入预先称好的 4g 锌粒，立即塞紧瓶塞，勿使漏气。在室温下反应 1h。最后用氯仿将吸收液体积补充到 5.0mL，在 1h 内于波长 515nm 处，用 1cm 吸收皿，以试样空白为参比，测定吸光度。

注：砷化氢有毒，吸收过程要在抽风橱中进行。

6.3 工作曲线的绘制：吸取 0、0.50、2.50、5.00、7.50、10.0mL 砷标准溶液（1μg/mL），分别置于砷化氢发生瓶中，加水至 50mL，加 8mL 硫酸（1+1），以下按试样测定步骤进行。此标准系列溶液分别为 0、0.100、0.50、1.00、1.50、2.0μg/mL 砷。以下按测定步骤进行测定。并绘制标准曲线。

## 7 结果计算

按下式计算砷的含量，以质量分数表示：

$$w_{As} = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times t_s}{m \times k}$$

式中：

$w_{As}$ ——砷的质量分数，mg/kg；

$\rho$ ——吸收液中砷的质量浓度，μg/mL；

$\rho_0$ ——试样空白溶液中砷的质量浓度，μg/mL；

$V$ ——测定液体积，mL；

$t_s$ ——分取倍数；

$m$ ——试样质量，g；

$k$ ——水分系数。

## 8 允许偏差

表 1 平行双样允许最大相对偏差<sup>a</sup>

含量范围 mg/kg	允许最大相对偏差 %
<0.1	30
0.1~1	25
1~10	20
10~100	10
>100	5

<sup>a</sup>引自《中国土壤元素背景值》。

## 9 参考文献

[1] 孙鸿烈，刘光崧.土壤理化分析与剖面描述[M]. 北京：中国标准出版社，1996，84.