

0822 砷盐检查法

标准砷溶液的制备 称取三氧化二砷 0.132g，置 1000ml 量瓶中，加 20% 氢氧化钠溶液 5ml 溶解后，用适量的稀硫酸中和，再加稀硫酸 10ml，用水稀释至刻度，摇匀，作为贮备液。临用前，精密量取贮备液 10ml，置 1000ml 量瓶中，加稀硫酸 10ml，用水稀释至刻度，摇匀，即得（每 1ml 相当于 $1\mu\text{g}$ 的 As）。

或精密量取砷单元素标准溶液适量，用 2% 硝酸溶液稀释至相同浓度的溶液，按品种项下要求进行操作。

第一法(古蔡氏法)

仪器装置 如图 1 所示。A 为 100ml 标准磨口锥形瓶；B 为中空的标准磨口塞，上连导气管 C（外径 8.0mm，内径 6.0mm），全长约 180mm；D 为具孔的有机玻璃旋塞，其上部为圆形平面，中央有一圆孔，孔径与导气管 C 的内径一致，其下部孔径与导气管 C 的外径相适应，将导气管 C 的顶端套入旋塞下部孔内，并使管壁与旋塞的圆孔相吻合，黏合固定；E 为中央具有圆孔（孔径 6.0mm）的有机玻璃旋塞盖，与 D 紧密吻合。

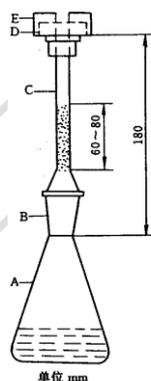


图 1 第一法仪器装置

测试时，于导气管 C 中装入醋酸铅棉花 60mg（装管高度为 60~80mm），再于旋塞 D 的顶端平面上放一片溴化汞试纸（试纸大小以能覆盖孔径而不露出平面外为宜），盖上旋塞盖 E 并旋紧，即得。

标准砷斑的制备 精密量取标准砷溶液 2ml，置 A 瓶中，加盐酸 5ml 与水 21ml，再加碘化钾试液 5ml 与酸性氯化亚锡试液 5 滴，在室温放置 10 分钟后，加锌粒 2g，立即将照上法装妥的导气管 C 密塞于 A 瓶上，并将 A 瓶置 25~40℃ 水浴中，反应 45 分钟，取出溴化汞试纸，即得。

若供试品需经有机破坏后再行检砷，则应取标准砷溶液代替供试品，照该品种项下规定的方法同法处理后，依法制备标准砷斑。

检查法 取按各品种项下规定方法制成的供试品溶液，置 A 瓶中，照标准砷斑的制备，自“再加碘化钾试液 5ml”起，依法操作。将生成的砷斑与标准砷斑比较，不得更深。

第二法(二乙基二硫代氨基甲酸银法)

仪器装置 如图 2 所示。A 为 100ml 标准磨口锥形瓶；B 为中空的标准磨口塞，上连导

气管 C(一端的外径为 8mm, 内径为 6mm; 另一端长为 180mm, 外径为 4mm, 内径为 1.6mm, 尖端内径为 1mm)。D 为平底玻璃管(长为 180mm, 内径为 10mm, 于 5.0ml 处有一刻度)。

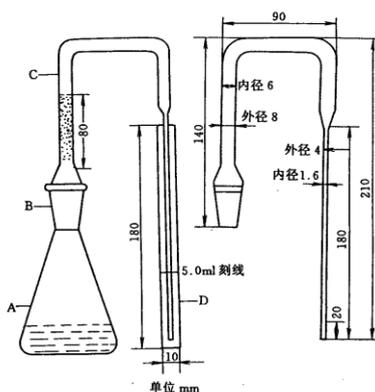


图 2 第二法仪器装置

测试时, 于导气管 C 中装入醋酸铅棉花 60mg (装管高度约 80mm), 并于 D 管中精密加入二乙基二硫代氨基甲酸银试液 5ml。

标准砷对照液的制备 精密量取标准砷溶液 2ml, 置 A 瓶中, 加盐酸 5ml 与水 21ml, 再加碘化钾试液 5ml 与酸性氯化亚锡试液 5 滴, 在室温放置 10 分钟后, 加锌粒 2g, 立即将导气管 C 与 A 瓶密塞, 使生成的砷化氢气体导入 D 管中, 并将 A 瓶置 25~40℃ 水浴中反应 45 分钟, 取出 D 管, 添加三氯甲烷至刻度, 混匀, 即得。

若供试品需经有机破坏后再行检砷, 则应取标准砷溶液代替供试品, 照各品种项下规定的方法同法处理后, 依法制备标准砷对照液。

检查法 取照各品种项下规定方法制成的供试品溶液, 置 A 瓶中, 照标准砷对照液的制备, 自“再加碘化钾试液 5ml”起, 依法操作。将所得溶液与标准砷对照液同置白色背景上, 从 D 管上方向下观察、比较, 所得溶液的颜色不得比标准砷对照液更深。必要时, 可将所得溶液转移至 1cm 吸收池中, 照紫外-可见分光光度法(附录 0401), 在 510nm 波长处以二乙基二硫代氨基甲酸银试液作空白, 测定吸光度, 与标准砷对照液按同法测得的吸光度比较, 即得。

第三法(原子荧光光谱法)

测定条件 参考条件: 以含 1%~2% 硼氢化钾和 0.5% 氢氧化钠的溶液(临用前配制)为还原剂, 盐酸溶液(5→100)为载液, 氩气为载气; 原子化器高度 8~12mm, 负高压 280~300V, 主灯电流 60~100mA。

标准砷对照液的制备 精密量取标准砷溶液(1 μ g/ml)5ml, 用 2% 硝酸溶液稀释至 100ml。精密量取 5ml, 置 25ml 量瓶中, 加 5% 硫脲-5% 抗坏血酸溶液(临用前配制) 2ml, 用载液稀释至刻度, 摇匀, 室温下静置 0.5~1 小时, 即得。同法制备试剂空白溶液。

供试品溶液的制备 A 法 除另有规定外, 精密称取各品种项下规定量的供试品, 置消解罐内, 加硝酸 5~8ml, 混匀, 除另有规定外, 浸泡过夜, 选取适宜的条件进行微波消解。消解完全后, 取消解内罐置赶酸仪(温度 130℃)上缓缓加热至红棕色蒸气挥尽, 放冷。消解液用载液转入 25ml 量瓶中, 用载液多次洗涤消解罐, 洗液合并于量瓶中, 照标准砷对照液的制备, 自“加 5% 硫脲-5% 抗坏血酸溶液 2ml”起, 依法操作, 即得。

B法 除另有规定外，精密称取各品种项下规定量的供试品，置50~100ml锥形瓶中，加硝酸-高氯酸（4:1）混合溶液15~20ml，硫酸1ml，瓶口加一小漏斗，浸泡过夜。置电热板（注意避免炭化）上加热消解，保持微沸，若变棕黑色，取下放冷，补加硝酸适量，持续加热至溶液澄明后升高温度，继续加热至白烟散尽，消解液呈无色或微黄色透明状。冷却，转移至25ml量瓶中，用载液多次洗涤容器，洗液合并于量瓶中，照标准砷对照液的制备，自“加5%硫脲-5%抗坏血酸溶液2ml”起，依法操作，即得。

检查法 单点法 除另有规定外，按照上述的规定方法制备供试品溶液，分别测定3次供试品溶液和标准砷对照液的荧光强度，记录读数，取平均值。将供试品溶液的荧光强度值与标准砷对照液的相比较，不得更大。并根据以下公式求得砷元素浓度：

$$C_X = C_R (F_X / F_R)$$

式中 C_X 为供试品溶液的浓度；

C_R 为标准砷对照液的浓度；

F_X 为供试品溶液的荧光强度；

F_R 为标准砷对照液的荧光强度。

测定法 标准曲线法 在选定的分析条件下，测定不同浓度的标准系列溶液（标准溶液的介质应与供试品溶液一致），以砷元素的荧光强度为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线（范围一般为测定浓度的80%~120%），计算回归方程，相关系数（ r ）应不低于0.99。同时制备供试品溶液，测定荧光强度，取3次读数的平均值，从标准曲线上得到相应的浓度，计算砷元素含量。在相同的分析条件下，进行空白试验。

标准加入法 取同体积按各品种项下规定制备的供试品溶液4份，分别置4个同体积的量瓶中，除第1个量瓶外，其他3个量瓶分别精密加入不同浓度的待测元素对照品溶液，分别用合适的溶剂稀释至刻度，摇匀，制成系列待测溶液。在选定的分析条件下分别测定荧光强度，记录读数。以荧光强度的读数为纵坐标，待测元素加入量为横坐标，绘制标准曲线，相关系数（ r ）应不低于0.99，将标准曲线延长交于横坐标，交点与原点的距离即为供试品溶液取用量中待测元素的浓度，再以此计算供试品中待测元素的含量。

【附注】（1）所用仪器和试液等照本法检查，均不应生成砷斑，或至多生成仅可辩认的斑痕。

（2）制备标准砷斑或标准砷对照液，应与供试品检查同时进行。

（3）本法所用锌粒应无砷，以能通过一号筛的细粒为宜，如使用的锌粒较大时，用量应酌情增加，反应时间亦应延长为1小时。

（4）醋酸铅棉花系取脱脂棉1.0g，浸入醋酸铅试液与水的等容混合液12ml中，湿透后，挤压除去过多的溶液，并使之疏松，在100℃以下干燥后，贮于玻璃塞瓶中备用。

（5）硼氢化钾也可用硼氢化钠替代，1.4%硼氢化钠溶液作用相当于2%硼氢化钾溶液。

（6）增加第三法测定前的静置时间，可以提高测定的稳定性。当环境温度较低时，可延长还原时间或采用低温水浴加速还原。

（7）采用适宜的原子荧光光谱仪及上机检测参数，可根据仪器实际使用情况对仪器参数适当调整，选择最佳测试条件，满足检测灵敏度。

（8）采用第三法时，若品种项下规定限度为0.0001%时，推荐供试品取样量为0.25g。

修订情况说明

一、为解决三氧化二砷试药剧毒且不易购买的问题，增加用砷单元素标准溶液制备标准砷溶液的方法。

二、新增原子荧光光谱法作为砷盐检查第三法。

行业标准