

中华人民共和国国家标准

车间空气中砷化氢的二乙氨基二 硫代甲酸银分光光度测定方法

GB/T 16035—1995

Workplace air—Determination of arsine
—Silver diethyl dithiocarbamate spectrophotometric method

1 主题内容与适用范围

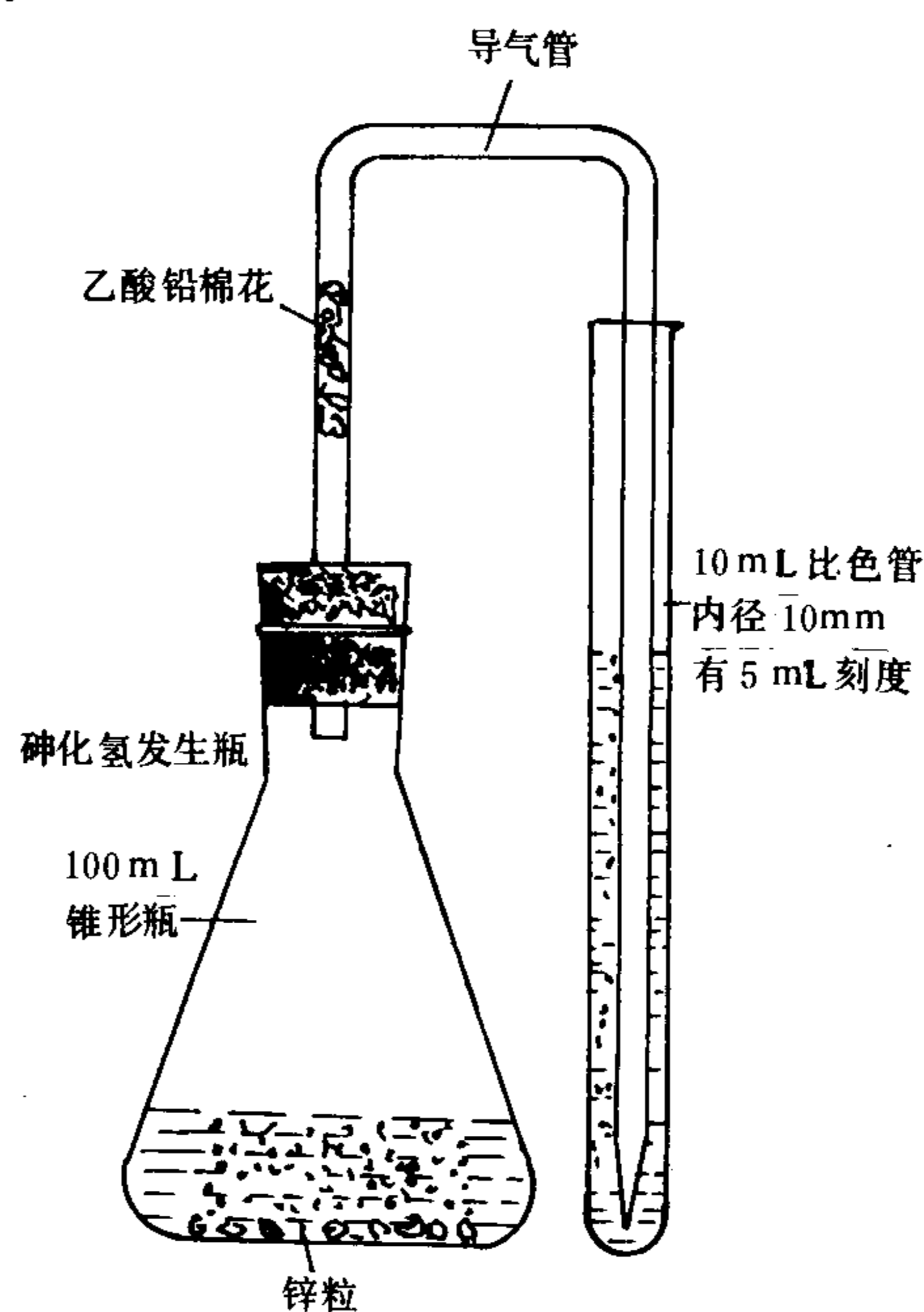
本标准规定了用二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法测定空气中砷化氢。
本标准适用于车间空气中的砷化氢测定。

2 原理

砷化氢被次溴酸钠吸收后氧化成砷酸,用盐酸羟胺去除过量的次溴酸钠。在酸性溶液中,被碘化钾、氯化亚锡及锌粒还原成砷化氢,用二乙氨基二硫代甲酸银-三乙醇胺三氯甲烷溶液吸收,生成红棕色胶态银,比色定量。

3 仪器

- 3.1 小型气泡吸收管。
- 3.2 抽气机。
- 3.3 流量计,0~1L/min。
- 3.4 砷化氢发生装置(见下图)。



砷化氢发生装置图

3.5 分光光度计,10mm 比色杯。

4 试剂

- 4.1 吸收液:量取 30mL 饱和溴水,加 30mL 水和 20mL 0.5mol/L 的氢氧化钠溶液,混匀。于冰箱中保存。
- 4.2 饱和溴水。
- 4.3 氢氧化钠溶液, $c(\text{NaOH})=0.5\text{mol/L}$ 。
- 4.4 盐酸羟胺溶液,150g/L。
- 4.5 盐酸,1+1。
- 4.6 碘化钾溶液,150g/L。
- 4.7 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 50mL 盐酸($\rho_{20}=1.19\text{g/mL}$)中,加水至 100mL。
- 4.8 乙酸铅棉花:将脱脂棉浸泡于 100g/L 的乙酸铅溶液中,2h 后取出晾干备用。
- 4.9 无砷锌粒,1g 约 12~15 粒。
- 4.10 二乙氨基二硫代甲酸银-三乙醇胺三氯甲烷溶液:称取 0.25g 二乙氨基二硫代甲酸银,用少量三氯甲烷溶解,加入 1.0mL 三乙醇胺,用三氯甲烷稀释至 100mL,放置过夜,过滤于棕色瓶中,置于冰箱中可保存半个月。
- 4.11 标准溶液:称取 0.126 8g 经 105℃干燥 2h 的三氧化二砷,用 10mL 1mol/L 的氢氧化钠溶解,然后用 1+6 的硫酸中和,倒入 1 000mL 量瓶中,加水稀释至刻度。此液为贮备液,1mL=100 μg 砷化氢,使用时用水适当稀释成 1mL=10 μg 砷化氢的标准溶液。

5 采样

串联两个各装有 3mL 吸收液(4.1)的小型气泡吸收管,以 0.3L/min 的速度抽取 6L 空气(如第一管的吸收液开始褪色时应立即停止采样)。

6 分析步骤

- 6.1 对照试验:同采样,将吸收管装好吸收液带至现场,但不抽取空气,照样品分析,作为空白对照。
- 6.2 样品处理:将两个吸收管中的样品液分别倒入砷化氢发生瓶中,然后用 5mL 水分 3 次洗涤吸收管的内壁,洗液一同并入砷化氢发生瓶中。
- 6.3 标准曲线的绘制:按下表配制砷化氢的标准管。

砷化氢标准管的配制

管 号	0	1	2	3	4	5	6
标准溶液(4.1),mL	0	0.10	0.30	0.50	1.0	1.5	2.0
吸收液(4.1),mL	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
砷化氢含量, μg	0	1	3	5	10	15	20

向标准瓶中各加入 0.5mL 盐酸羟胺溶液(4.4),摇匀至黄色褪去。加 10mL 盐酸(4.5),再加水至 35mL。加 2mL 碘化钾溶液(4.6),0.5mL 氯化亚锡溶液(4.7),混匀,放置 15min。然后加入 5g 无砷锌粒(4.9),立即与装有乙酸铅棉花(4.8)的导气管和盛有 5mL 二乙氨基二硫代甲酸银-三乙醇胺三氯甲烷溶液(4.10)的比色管相连。反应 1h 后,取下比色管,加三氯甲烷至 5mL 刻度,于波长 520nm 下测吸光度,以吸光度对砷化氢含量绘制标准曲线。

6.4 样品测定:样品管操作同标准管,测吸光度后由标准曲线查出砷化氢的含量。

7 计算

7.1 按式(1)将样品体积换算成标准状况下的体积:

$$V_0 = V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{p}{101.3} \dots\dots\dots (1)$$

式中: V_0 ——换算成标准状况下的样品体积, L;

V ——样品体积, L;

t ——温度, °C;

p ——大气压力, kPa。

7.2 按式(2)计算砷化氢的浓度:

$$X = \frac{C_1 + C_2}{V_0} \dots\dots\dots (2)$$

式中: X ——空气中砷化氢的浓度, mg/m³;

C_1, C_2 ——分别为第一、第二吸收管中砷化氢的含量, μg;

V_0 ——标准状况下的样品体积, L。

8 说明

8.1 本法的检测限为 0.5 μg/5mL, 灵敏度当比色体积为 5mL 时, 1 μg 砷化氢应有 0.030 的吸光度。本法的线性范围为 0.5~0.2 μg/5mL; 当砷的浓度在 2.0、6.0、10.0 μg/5mL 时, 变异系数分别为 8.0%, 3.4% 和 1.2%。

8.2 砷化氢在空气中是以气体状态存在, 串联两个各装有 3mL 吸收液的小型气泡吸收管, 以 0.3L/min 的速度采样, 当空气中砷化氢的浓度在 0.28~36.8 mg/m³ 时, 前管的采样效率达 92.7%~96.2%。

8.3 砷化氢和二乙氨基二硫代甲酸银-三乙醇胺三氯甲烷溶液形成的棕红色胶态银比较稳定, 最少 8h 颜色不会改变。

8.4 反应的酸度: 氯化亚锡用量及释放砷化氢的速度和时间是影响生成棕红色胶态银的主要因素。实验结果表明: 本法提出的反应条件及试剂用量是适宜的, 一般实验室按本方法的条件操作, 都能得到满意的结果。

8.5 一般空气中存在的二氧化硫、硫化氢、氯化氢、二氧化氮等气体对砷化氢的测定无干扰。

附加说明:

本标准由中华人民共和国卫生部提出。

本标准由广东省职业病防治院负责起草。

本标准主要起草人叶能权、陆展荣、童映芳。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所负责解释。