

F-HZ-HJ-SZ-0008

水质—铅的测定—双硫腙分光光度法

1 范围

本方法规定水样经酸消解处理后，测得水样中的总铅量。

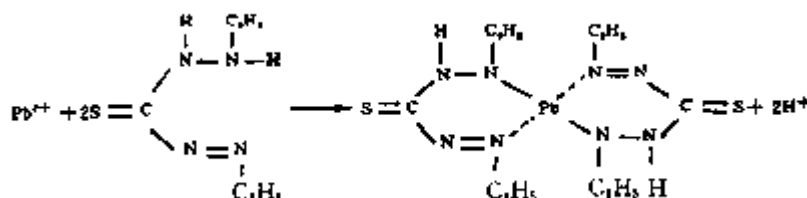
本方法适用于测定天然水和废水中微量铅。测定铅浓度在 0.01~0.30mg/L 之间。铅浓度高于 0.30mg/L，可对样品作适当稀释后再进行测定。

1.1 检出限：当使用光程长为 10mm 比色皿，试份体积为 100mL，用 10mL 双硫腙萃取时，最低检出浓度可达 0.010mg/L。

1.2 灵敏度：用四氯化碳萃取，在最大吸光波长 510nm 测量时，其摩尔吸光系数约为 $6.7 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ 。

2 原理

在 pH 为 8.5~9.5 的氨性柠檬酸盐—氰化物的还原性介质中，铅与双硫腙形成可被氯仿萃取的淡红色的双硫腙铅螯合物，萃取的氯仿混色液，于 510nm 波长下进行光度测量，从而求出铅的含量，其反应式为：



3 试剂

本方法所用试剂除另有说明外，均为公认的分析纯试剂。所有试剂，特别是缓冲溶液应不含铅。

试验中应使用不含铅的蒸馏水或去离子水。

3.1 氯仿(CHCl_3)。

3.2 高氯酸(HClO_4)： $\bar{n}=1.67\text{g/mL}$ ，优级纯。

3.3 硝酸(HNO_3)： $\bar{n}=1.42\text{g/mL}$ 。

3.3.1 硝酸：1+4 溶液。

取 200mL 硝酸(3.3)用水稀释到 1000mL。

3.3.2 硝酸溶液：0.032mol/L。

取 2mL 硝酸(3.3)用水稀释到 1000mL。

3.4 盐酸溶液，0.5mol/L。

取 42mL 盐酸($\bar{n}=1.19\text{g/mL}$)用水稀释到 1000mL。

3.5 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)： $\bar{n}=0.90\text{g/mL}$ 。

3.5.1 氨水溶液：1.43mol/L。

取 10mL 氨水(3.5)用水稀释到 100mL。

3.5.2 氨水溶液：0.143mol/L。

取 10mL 氨水(3.5)用水稀释到 1000mL。

3.6 柠檬酸盐—氰化钾还原性溶液。

将 400g 柠檬酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ 、20g 无水亚硫酸钠(Na_2SO_3)、10g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)和 40g 氰化钾(KCN)溶解在水中，并稀释到 1000mL，将此溶液和 2000mL 氨水(3.5)混合(此溶液不可用嘴吸取)。若此溶液含有微量铅，则应用双硫腙专用溶液(3.13)萃取，

直到有机层为纯绿色。再用纯氯仿(3.1)萃取 4~5 次以除去残留的双硫脲。

注：因氰化钾是剧毒药品，因此称量和配制溶液时要特别谨慎小心，萃取时要带胶皮手套，避免沾污皮肤。

3.7 亚硫酸钠溶液。

将 5g 无水亚硫酸钠(Na_2SO_3)溶解在 100mL 无铅去离子水中。

3.8 碘溶液：0.05mol/L

将 40g 碘化钾(KI)溶解在 25mL 去离子水中，加入 12.7g 升华碘，然后用水稀到 1000mL。

3.9 铅标准贮备溶液。

将 0.1599g 硝酸铅 [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$] (纯度 $\geq 99.5\%$)溶解在约 200mL 水中，加入 10mL 硝酸(3.3)后用水稀释到 1000mL 标线〔或将 0.1000g 纯金属铅(纯度 $\geq 99.9\%$)溶解在 20mL 1+1 硝酸中，然后用水稀释到 1000mL 标线〕。此溶液每毫升含 100 μg 铅。

3.10 铅标准工作溶液。

取 20mL 铅标准贮备溶液(3.9)置于 1000mL 容量瓶中，用水稀释到标线，摇匀，此溶液每毫升含 2.00 μg 铅。

3.11 双硫脲贮备溶液。

称取 100mg 纯净双硫脲($\text{C}_6\text{H}_5\text{NNCSNHNHC}_6\text{H}_5$)溶于 1000mL 氯仿(3.1)中，贮于棕色瓶中放置在冰箱内备用，此溶液每毫升含 100 μg 双硫脲。如双硫脲试剂不纯，可按下述步骤提纯：称取 0.5g 双硫脲溶于 100mL 氯仿中，用定量滤纸滤去不溶物，滤液置分液漏斗中，每次用 20mL 氨水(3.5.2)提取五次，此时双硫脲进入水层，合并水层然后用盐酸(3.4)中和。再用 250mL 氯仿(3.1)分三次提取，含并氯仿层，将此双硫脲氯仿溶液放入棕色瓶中，保存于冰箱内备用。此溶液的准确浓度可按下述方法测定：取一定量上述双硫脲氯仿溶液，置 50mL 容量瓶中以氯仿稀释定容，然后将此溶液置于 10mm 光程的比色皿中，于 606nm 波长测量其吸光度，将此吸光度被除以摩尔吸光系数 $4.06 \times 10^4 \text{L/mol} \cdot \text{cm}$ 即可求得双硫脲的准确浓度。

3.12 双硫脲工作溶液。

取 100mL 双硫脲贮备溶液(3.11)置 250mL 容量瓶中，用氯仿稀释到标线。此溶液每毫升含 40 μg 双硫脲。

3.13 双硫脲专用溶液。

将 250mg 双硫脲溶解在 250mL 氯仿中。此溶液不需要纯化，因为用它萃取的所有萃取液都将弃去。

4 仪器

所用玻璃仪器，包括样品容器，在使用前需用硝酸清洗，并用自来水和无铅蒸馏水冲洗洁净。

4.1 分光光度计。

4.2 pH 计。

4.3 150、250mL 分液漏斗。

5 试样制备

5.1 实验室样品

按照国家标准的有关规定进行采集。水样采集后，每 1000mL 水样立即加入 2.0mL 硝酸(3.3)加以酸化(pH 约为 1.5)，加入 5mL 碘溶液(3.8)以避免挥发性有机铅化合物在水样处理和消化过程中损失。

5.2 试样

除非证明试样的消化处理是不必要的，例如不含悬浮物的地下水 and 清洁的地面水可直接测定。否则要按下述二种情况进行预处理：

5.2.1 比较浑浊的地面水，每 100mL 试样加入 1mL 硝酸(3.3)，置于电热板上煮沸消解 10min。冷却后用快速滤纸过滤，滤纸用硝酸(3.3.2)洗涤数次，然后用硝酸(3.3.2)稀释到一定体积，供测定用。

5.2.2 含悬浮物和有机物较多的地面水或废水，每 100mL 试样(含铅量 $\geq 1\mu\text{g}$)加入 5mL 硝酸(3.3),在电热板上加热消解到 10mL 左右,稍冷却,再加入 5mL 硝酸(3.3)和 2mL 高氯酸(3.2)(注意,严禁将高氯酸加到含有还原性有机物的热溶液中,只有预先用硝酸加热处理后才能加入高氯酸,否则会引起强烈爆炸),继续加热消解,蒸发至近干(但勿蒸干)。冷却后,用硝酸(3.3.2)温热溶解残渣,再冷却后,用快速滤纸过滤,滤纸用硝酸(3.3.2)洗涤数次,滤液用硝酸(3.3.2)稀释定容,供测定用。每分析一批试样要平行操作两个空白试验。

5.3 试份

过量干扰物的消除:铋、锡和铁的双硫脲盐与双硫脲铅的最大吸收波长不同,在 510nm 和 465nm 分别测量试份的吸光度,可以检查上述干扰是否存在。从每个波长位置的试份吸光度中扣除同一波长位置空白试验的吸光度,计算出试份吸光度的校正值。计算 510nm 处吸光度校正值与 465nm 处吸光度校正值的比值。吸光度校正值的比值对双硫脲铅盐为 2.08,而对双硫脲铋盐为 1.076 如果分析试份时求得的比值明显小于 2.08,即表明存在干扰,这时需另取 100mL 试样(5.2)并按以下步骤处理:对未经消化的试样,加入 5mL 亚硫酸钠溶液(3.7)以还原残留的碘,根据需要,在 pH 计上,用硝酸(3.3.1)或氨水(3.5.1)将试样的 pH 调为 2.5,将试样转入 250mL 分液漏斗中,用双硫脲专用溶液(3.13)至少萃取三次,每次用 10mL,或者萃取到氯仿层呈明显的绿色。然后用氯仿(3.1)萃取,每次用 20mL,以除去双硫脲(绿色消失)。水相备作测定用。

6 操作步骤

6.1 测定

6.1.1 显色萃取

向试份(含铅量不超过 $30\mu\text{g}$,最大体积不大于 100mL)加入 10mL 硝酸(3.3.1)和 50mL 柠檬酸盐—氰化钾还原性溶液(3.6),摇匀后冷却到室温,加入 10mL 双硫脲工作溶液(3.12),塞紧后,剧烈摇动分液漏斗 30s,然后放置分层。

6.1.2 吸光度的测量

在分液漏斗的茎管内塞入一小团无铅脱脂棉花,然后放出下层有机相,弃去 1~2mL 氯仿层后,再注入 10mm 比色皿中,在 510nm 测量萃取液的吸光度,测量前用双硫脲工作溶液(3.12)将仪器调零(注意:第一次采用本方法时应检验最大吸光度波长,以后的测定中均使用此波长),由测量所得吸光度扣除空白试验吸光度再从校准曲线上查出铅量。然后按 8.1 的公式计算样品中铅的含量。

6.2 空白试验

按 5.3 和 6.1 的方法进行处理,但用无铅水代替试份,其他试剂用量均相同。

6.3 校准

6.3.1 制备一组校准溶液:向一系列 250mL 分液漏斗中,分别加入铅标准工作溶液(3.10)0、0.50、1.00、5.00、7.50、10.00、12.50、15.00mL,各加适量无铅去离子水以补充到 100mL,然后按 6.1 所述步骤进行操作。

6.3.2 校准曲线的绘制:从上述测得吸光度扣除试剂空白(零浓度)的吸光度后,绘制 10mm 比色皿光程的吸光度对铅量的曲线。这条线应为通过原点的直线。

6.3.3 定期检查校准曲线。特别当每次使用一批新试剂时要检查。

7 结果计算

样品中铅的浓度 c (mg/L)按下式计算:

$$c = \frac{m}{V}$$

式中: m ——从校准曲线上求得铅量, μg ;

V ——用于测定的试样体积, mL。

结果最多以两位有效数字表示。

8 精密度和准确度

对河水含铅 0.010mg/L 进行测定时, 相对标准偏差为 6.8%, 相对误差为-1.4%, 当铅含量为 0.026mg/L 时, 测定的相对标准偏差为 4.8%, 相对误差为 15%。

9 参考文献

GB7470-87。