

F-HZ-HJ-SZ-0010

水质—锌的测定—双硫腙分光光度法

1 范围

本方法规定了用双硫腙分光光度法测定水中的锌。本方法适用于测定天然水和某些废水中微量锌。有关干扰问题见附录 A。

本方法适用于测定锌浓度在 5~50 μg/L 的水样。当使用光程长 20mm 比色皿，试份体积为 100mL 时，检出限为 5 μg/L。本方法用四氯化碳萃取，在最大吸光波长 535nm 测量时，其摩尔吸光度约为 $9.3 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ 。

本方法规定水样经酸消解处理后，测定水样中总锌量。

2 原理

在 pH 为 4.0~5.5 的乙酸盐缓冲介质中，锌离子与双硫腙形成红色螯合物，用四氯化碳萃取后进行分光光度测定。水样中存在少量铅、铜、汞、镉、钴、铋、镍、金、钯、银、亚锡等金属离子时，对锌的测定有干扰，但可用硫代硫酸钠作掩蔽剂和控制 pH 值而予以消除。

3 试剂

本方法所用试剂除另有说明外，均为分析纯试剂，实验中均用不含锌的水。

无锌水：将普通蒸馏水通过阴阳离子交换柱以除去水中锌。

3.1 四氯化碳(CCl_4)。

3.2 高氯酸(HClO_4)： $\rho = 1.75 \text{ g/mL}$ 。

3.3 盐酸(HCl)： $\rho = 1.18 \text{ g/mL}$ 。

3.3.1 盐酸： 6mol/L 溶液。

取 500mL 盐酸(3.3)用水稀释至 1000mL。

3.3.2 盐酸： 2mol/L 溶液。

取 100mL 盐酸(3.3)用水稀释到 600mL。

3.3.3 盐酸： 0.02mol/L 溶液。

取 10mL 盐酸(3.3.2)溶液用水稀释到 1000mL。

3.4 乙酸(CH_3COOH)。

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

3.5.1 氨水： 0.143mol/L。

取 10mL 氨水(3.5)用水稀释至 1000mL。

3.6 硝酸(HNO_3)： $\rho = 1.4 \text{ g/mL}$ 。

3.6.1 硝酸溶液： 0.32mol/L。

取 20mL 硝酸(3.6)用水稀释到 1000mL。

3.6.2 硝酸溶液： 0.032mol/L。

取 2mL 硝酸(3.6)用水稀释至 1000mL。

3.7 乙酸钠缓冲溶液。

将 68g 三水乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶于水中，并稀释至 250mL。另取 1 份乙酸(3.4)与 7 份水混合。将上述两种溶液按等体积混合，混合液再用双硫腙四氯化碳溶液(3.9)重复萃取数次，直到最后的萃取液呈绿色，然后再用四氯化碳(3.1)萃取以除去过量的双硫腙。

3.8 硫代硫酸钠溶液。

将 25g 五水硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于 100mL 水中，每次用 10mL 双硫腙四氯化碳溶液(3.9)萃取，直到双硫腙溶液呈绿色为止，然后再用四氯化碳(3.1)萃取以除去多余的双硫腙。

3.9 双硫腙： 1g/L 四氯化碳贮备溶液。

称取 0.25g 双硫脲($C_{13}H_{12}N_4S$)溶于 250mL 四氯化碳(3.1), 贮于棕色瓶中, 放置在冰箱内。如双硫脲试剂不纯, 可按下述步骤提纯:

称取 0.25g 双硫脲溶于 100mL 四氯化碳中滤去不溶物, 滤液置分液漏斗中, 每次用 20mL 氨水(3.5.1)提取五次, 此时双硫脲进入水层, 合并水层, 然后用盐酸(3.3.1)中和, 再用 250mL 四氯化碳(3.1)分三次提取, 合并四氯化碳层。将此双硫脲四氯化碳溶液流放入棕色瓶中, 保存于冰箱内备用。

3.10 双硫脲: 0.1g/L 四氯化碳溶液。

临用前将双硫脲溶液(3.9)用四氯化碳(3.1)稀释 10 倍。

3.11 双硫脲: 0.04g/L 四氯化碳溶液。

取 40mL 双硫脲四氯化碳溶液(3.10), 用四氯化碳(3.1)稀释到 100mL。当天配制。

3.12 双硫脲: 0.004g/L 四氯化碳溶液。

取 10mL 双硫脲四氯化碳溶液(3.11), 用四氯化碳(3.1)稀释至 100mL(此溶液的透光度在 500nm 波长处用 10mm 比色皿测量时, 应为 70%)。当天配制。

3.13 柠檬酸钠溶液。

将 10 克二水柠檬酸钠($C_6H_5O_7Na_2 \cdot 2H_2O$)溶解在 90mL 水中, 按上面介绍方法(3.7)用双硫脲四氯化碳萃取纯化。此试剂用于玻璃器皿的最后洗涤。

3.14 锌标准储备溶液。

称取 0.1000g 锌粒(纯度 99.9%)溶于 5mL 盐酸(3.3.2)中, 移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含 100 μ g 锌。

3.15 锌标准溶液。

取锌标准储备溶液(3.14)10.00mL 置于 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含 1.00 μ g。

4 仪器

4.1 分光光度计: 光程 10mm 或更长的比色皿。

4.2 分液漏斗: 容量为 125 和 150mL, 最好配有聚四氟乙烯活塞。

4.3 玻璃器皿: 所有玻璃器皿均先后用 1+1 硫酸和无锌水浸泡和清洗。

5 试样制备

5.1 实验室样品

根据水样的类型提出的特殊建议进行采样, 采用聚乙烯瓶采样。使用前用硝酸(3.6.1)溶液浸泡 24h, 然后用无锌水冲洗干净, 水样采集后, 每 1000mL 水样立即加入 2.0mL 硝酸(3.6)加以酸化(pH 约 1.5)。

5.2 试样

除非证明水样的消化处理是不必要的, 例如: 不含悬浮物的地下水和清洁地面水可直接测定。否则要按下述二种方法处理:

5.2.1 比较浑浊的地面水, 每 100mL 水样加入 1mL 硝酸(3.6), 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(3.6.2)洗涤数次, 然后用硝酸(3.6.2)稀释至一定体积, 供测定用。

5.2.2 含悬浮物和有机质较多的地面水或废水, 每 100mL 水样加入 5mL 硝酸(3.6), 在电热板上加热消解到 10mL 左右, 冷却, 再加入 5mL 硝酸(3.6)和 2mL 高氯酸(3.2), 继续加热消解, 蒸发至近干。用硝酸(3.6.2)温热溶解残渣, 冷却后, 用快速滤纸过滤, 滤纸用硝酸(3.6.2)洗涤数次, 滤液用硝酸(3.6.2)稀释定容, 供测定用。每分析一批样品要平行操作两个空白。

5.3 试份

如果水样中锌的含量不在测定范围内, 可将试样作适当的稀释减少取试样量, 如锌的含量太低, 也可取较大量试样置于石英皿中进行浓缩。如果取加酸保存的试样, 则要取一份试样放在石英皿中蒸发至干, 以除去过量酸(注意: 不要用氢氧化物中和, 因为此类试剂中的含锌量往往过高), 然后加无锌水, 加热煮沸 5min。用稀盐酸或经纯制的氨水调节试样的 pH 在

2~3 之间。最后以无锌水定容。

6 操作步骤

6.1 测定

6.1.1 显色萃取

取 10mL(含锌量在 0.5~5 μg 之间)试份(5.3), 置于 60mL 分液漏斗中, 加入 5mL 乙酸钠缓冲溶液(3.7)及 1mL 硫代硫酸钠溶液(3.8), 混匀后, 再加 10.0mL 双硫脲四氯化碳溶液(3.12), 振摇 4min, 静置分层后, 将四氯化碳层通过少许洁净脱脂棉过滤入 20mm 比色皿中,

6.1.2 吸光度的测量

立即在 535nm 的最大吸光波长处测量溶液的吸光度, 采用合适的(如 20mm)光程长的比色皿, 参比皿中放入四氯化碳(3.1)(注意: 第一次采用本方法时, 应检验最大吸光波长, 以后的测定中均使用此波长), 由测量得吸光度扣去空白试验(6.2)吸光度之后, 从校准曲线上查出测量锌量, 然后按 7.1 的公式计算样品中锌的含量。

6.2 空白试验

用适量(如 10 ± 0.5mL)无锌水代替试份, 按 5.3 和 6.1 的方法进行处理。

6.3 校准

6.3.1 制备一组校准溶液

向一系列 125mL 分液漏斗中, 分别加入锌标准溶液(3.15)0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL, 各加适量无锌水补充到 10mL, 向各分液漏斗中加入 5mL 乙酸钠溶液(3.7)和 1mL 硫代硫酸钠溶液(3.8), 混匀后备用萃取。

6.3.2 显色萃取

上述溶液(6.3.1)用 10.0mL 双硫脲四氯化碳溶液(3.12)摇动萃取 4min, 静置分层后, 将四氯化碳层通过少许洁净脱脂棉过滤入 20mm 比色皿中。

6.3.3 吸光度的测量

立即在 535nm 的最大吸光波长处测量溶液的吸光度, 采用 20mm 光程长的比色皿, 用纯四氯化碳作参比。

6.3.4 校准曲线的绘制

从 6.3.3 测得的吸光度扣去试剂空白(零浓度)的吸光度后, 绘制吸光度对锌量的曲线。这条校准线应为通过原点的直线。

6.3.5 校准次数

应定期检查校准曲线, 特别是分析一批水样或每使用一批新试剂时要检查一次。

7 结果计算

7.1 计算方法

锌的浓度 c (mg/L)由下式计算:

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

式中: m ——从校准曲线上求得锌量, μg;

V ——用于测定的水样体积, mL。

7.2 报告结果

结果以二位有效数字表示。

8 精密度和准确度

46 个实验室曾用本方法分析过一个合成水样, 其中含锌 650 μg/L。其他离子含量(以 μg/L 计)为: 铝 500, 镉 50, 铬 110, 铜 470, 铁 300, 铅 70, 锰 120 和银 150。得到的相对标准偏差为 18.2%。相对误差为 25.9%。

9 参考文献

GB7472-87。

附录 A 干扰及其消除 (补充件)

水中存在少量铋、镉、钴、铜、金、铅、汞、镍、钨、银和亚锡等金属离子时，对本方法均有干扰，但可用硫代硫酸钠掩蔽剂和控制溶液的 pH 值来消除这些干扰。三价铁、余氯和其他氧化剂会使双硫腙变成棕黄色，由于锌普遍存在于环境中，而锌与双硫腙反应又非常灵敏，因此需要采取特殊措施防止污染。实验中如出现高而无规律的空白值，这种现象往往是起源于含氧化锌的玻璃、表面被污染的玻璃器皿、橡胶制品、活塞润滑剂、试剂级化学药品或蒸馏水，因此需要保留一套专供测定锌用的玻璃器皿，单独放置。

本方法只适用于一般轻度受重金属污染的废水。