

HZ-HJ-SZ-0054

水质—银的测定—镉试剂 2B 分光光度法

1 范围

本方法规定用镉试剂 2B 分光光度法测定水及废水中的银。

本方法适用于感光材料生产和洗印、镀银、冶炼等行业排放废水和受银污染的地面水。

1.1 最低检出浓度

试样为 25mL，用 10mm 比色皿，给出吸光度值为 0.01 时，所对应的浓度为 0.01mg/L。

1.2 测定上限

试样为 25mL，用 10mm 比色皿，本法可测上限浓度为 0.8mg/L。经适当浓缩和稀释，测定范围可扩展。

1.3 干扰

氯化物、溴化物、碘化物、硫代硫酸盐，硫化物和氰化物有严重干扰。但试料经消解处理，便可消除干扰。

在 $\text{Na}_2\text{—EDTA}$ 存在下，阳离子一般均无干扰。

2 原理

在曲力通 X—100(Triton X—100)存在下的四硼酸钠缓冲介质中，镉试剂 2B 与银离子生成稳定的络合比为 4: 1 的紫红色络合物，该络合物至少可以稳定 24h，且颜色强度与银的浓度成正比。该络合物的最大吸收波长为 554nm；试剂为黄色，最大吸收波长为 445nm。

3 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 硝酸(HNO_3)， $\rho = 1.40\text{g/mL}$ 。

3.2 硫酸(H_2SO_4)， $\rho = 1.84\text{g/mL}$ 。

3.3 高氯酸(HClO_4)， $\rho = 1.68\text{g/mL}$ 。

3.4 过氧化氢(H_2O_2)，30%。

3.5 乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)，95%。

3.6 硝酸(HNO_3)溶液，1+1(V/V)；取 50mL 硝酸(3.1)加入到 50mL 水中，混匀。

3.7 氢氧化钠(NaOH)溶液，1mol/L。

3.8 $\text{Na}_2\text{—EDTA}$ 溶液，0.05mol/L：将 1.86g $\text{Na}_2\text{—EDTA}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 溶于水中，并稀释到 100mL。

3.9 四硼酸钠溶液，50g/L：将 10g 四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)溶于水中，并稀释到 200mL。

3.10 曲力通 X—100 溶液，5+95：将 5mL 曲力通 X—100[Triton X—100， $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ， $n \sim 10$]溶于 95mL 水中(可加热使其溶解)。

3.11 镉试剂 2B 乙醇溶液，0.4g/L：溶解 0.080g 镉试剂 2B(4—硝基萘重氮氨基偶氮苯， $\text{O}_2\text{NC}_{10}\text{H}_6\text{N}:\text{NNHC}_6\text{H}_4\text{H}:\text{NC}_6\text{H}_5$)于 200mL 乙醇(3.5)中，加入 2 滴氢氧化钠溶液(3.7)。用 4 号砂芯漏斗过滤除去不溶物。

3.12 银标准贮备溶液 1.00mg/mL：准确称取 0.1575g 硝酸银(AgNO_3)，溶于适量水中，加入 2mL 硝酸溶液(3.6)。溶解后转移至 100mL 容量瓶中，用水稀释到标线。

贮于棕色玻璃瓶中避光保存，至少可稳定一个月。

3.13 银标准溶液，0.100mg/mL：将 10.00mL 银标准贮备溶液(3.12)转移至 100mL 容量瓶中，加入 2mL 硝酸溶液(3.6)，用水稀释到标线。

贮于棕色玻璃瓶中避光保存。

3.14 银标准使用溶液，4.0 $\mu\text{g/mL}$ ：将 20.00mL 银标准溶液(3.13)转移至 500mL 容量瓶中，用

水稀释到标线。使用前配制。

3.15 甲基橙溶液, 0.1g/L: 将 0.010g 甲基橙(methylorange)溶于水中并稀释到 100mL。

4 仪器

一般实验室仪器和分光光度计。

5 采样及样品保存

采用聚乙烯瓶这类合适的容器贮存样品, 用浓硝酸将水样酸化到 pH1~2, 并尽快分析样品。感光材料生产和胶片洗印、镀银等行业的废水, 样品采集后不加酸, 并立即进行分析。

采集的水样应避免光照。

6 操作步骤

6.1 试料

取 25.0mL 均匀试样于 100mL 烧杯中, 如银的浓度超过 0.8mg/L, 可适当减少试样, 用水稀释至约 25mL。

6.2 测定

6.2.1 前处理

于试料(6.1)中, 依次加入 4mL 硝酸(3.1), 1mL 硫酸(3.2)和 0.5mL 过氧化氢(3.4)。在电热板上缓慢加热至冒白烟。取下冷却后, 加入 1mL 高氯酸(3.3), 加盖表面皿, 继续加热至近干, 冷却后, 加 0.5mL 硝酸(3.6), 再用少许水冲洗烧杯壁, 微热溶解残渣。然后, 小心洗入 25mL 容量瓶中, 溶液体积不宜超过 15mL。

6.2.2 显色

6.2.2.1 于上述容量瓶(6.2.1)中, 加入 0.5mL $\text{Na}_2\text{—EDTA}$ 溶液(3.8), 滴加 1 滴甲基橙指示剂(3.15), 用氢氧化钠溶液(3.7)调至指示剂刚好变黄。

6.2.2.2 依次加入 2mL 四硼酸钠溶液(3.9), 1.0mL 曲力通 X—100 溶液(3.10)和 1.5mL 镉试剂 2B 乙醇溶液(3.11)。用水稀释至标线, 摇匀。

6.2.3 测定

放置 10min 后, 用 10mm 比色皿, 以校准操作中的试剂空白(零浓度)为参比, 于 554nm 波长处, 测量吸光度。同时, 可用水为参比, 测量试剂空白(零浓度)的吸光度。

从校准曲线(6.3.3)上查出试料中的含银量或用回归方程进行计算。

6.3 校准

6.3.1 显色与测定

于 7 个 25mL 容量瓶中, 分别加入 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 银标准溶液(3.14)。以下按 6.2.2 和 6.2.3 所述步骤进行。

6.3.2 校准曲线的绘制

以减去试剂空白(零浓度)后的吸光度, 对应的银含量(微克)绘制校准曲线。

7 结果计算

银含量 c (mg/L), 按下式计算:

$$c = m/V$$

式中: m ——由校准曲线查得或由回归方程计算得试料含银量, μg ;

V ——所取试样体积, mL。

8 精密度和准确度

四个实验室, 分析用蒸馏水配制的含银 1.00mg/L 的统一样品(样品加氨水和碘化氰保存)。

8.1 重复性

重复性相对标准偏差为 2.2%。

8.2 再现性

再现性相对标准偏差为 4.0%。

8.3 准确度

相对误差为 -0.2%。

9 特殊情况的说明

9.1 有沉淀或悬浮物的试样，如感光材料洗印废水等，应尽量取均匀试样制备试料。

9.2 样品复杂，含有机物质较多，或有沉淀等可多加硝酸反复消解，较清洁样品加硝酸和高氯酸一次消解即可。在消解过程中，不宜蒸干。否则，银有损失。

9.3 即使用浓硝酸将含银水样酸化到 pH1~2，也不宜贮存，应尽快分析。特别是洗印废水，样品采集后，应不加酸，立即制备试料进行分析。

10 参考文献

GB11908-89。