

F-HZ-HJ-SZ-0009

水质—镉的测定—双硫腙分光光度法

1 范围

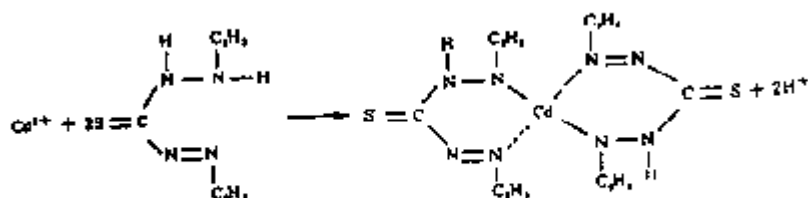
本方法规定了用双硫腙分光光度法测定水和废水中的镉。本方法适用于测定天然水和废水中微量镉。有关干扰问题见附录 A。

本方法适用于测定镉的浓度范围在 1~50 μg/L 之间, 镉的浓度高于 50 μg/L 时, 可对样品作适当稀释后再进行测定。当使用光程长为 20mm 比色皿, 试份体积为 100mL 时, 检出限为 1 μg/L。本方法用氯仿萃取, 在最大吸光波长 518nm 测量时, 其摩尔吸光系数为 $8.56 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ 。

本方法规定水样经酸消解处理后, 测得水样中的总镉量。

2 原理

在强碱性溶液中, 铅离子与双硫腙生成红色络合物, 用氯仿萃取后, 于 518nm 波长处进行分光光度测定, 从而求出镉的含量, 其反应式如下:



3 试剂

本方法所用试剂除另有说明外, 均为分析纯试剂。试验中均应用不含镉的水或同等纯度的去离子水配制所有的试液和溶液。

无镉水, 用全玻璃蒸馏器对一般蒸馏水进行重蒸馏。

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

3.1.1 硝酸溶液: 0.32mol/L。

取 20mL 硝酸(3.1)用水稀释到 1000mL。

3.1.2 硝酸溶液: 0.032mol/L。

取 2mL 硝酸(3.1)用水稀释到 1000mL。

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

3.2.1 盐酸: 6mol/L 溶液。

取 500mL 盐酸(3.2)用水稀释到 1000mL。

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

3.3.1 氨水溶液: 0.143mol/L。

取 10mL 氨水(3.3)用水稀释到 1000mL。

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

3.5 氯仿(CHCl_3)。

3.6 氢氧化钠(NaOH): 6mol/L 溶液。

溶解 240g 氢氧化钠于煮沸放冷的水中并稀释到 1000mL。

3.7 盐酸羟胺: 200g/L 溶液。

称取 20g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)溶于水中并稀释至 100mL。

3.8 400g/L 氢氧化钠—10g/L 氰化钾溶液。

称取 400g 氢氧化钠和 10g 氰化钾(KCN)溶于水中并稀释至 1000mL, 贮存于聚乙烯瓶中。

注: 此溶液剧毒, 因氰化钾是剧毒药品, 因此称量和配制溶液时要特别小心, 取时要带胶皮手套, 避免沾污皮肤。禁止用嘴通过移液管来吸取氰化钾溶液。

3.9 400g/L 氢氧化钠—0.5g/L 氰化钾溶液。

称取 400g 氢氧化钠和 0.5g 氰化钾溶于水中并稀释至 1L, 贮存于聚乙烯瓶中。

3.10 双硫腙: 2g/L 氯仿贮备液。

称取 0.5g 双硫腙($C_{13}H_{12}N_4S$)溶于 250mL 氯仿中, 贮于棕色瓶中, 放置在冰箱内。如双硫腙试剂不纯, 可用下述步骤提纯:

称取 0.5g 双硫腙溶于 100mL 氯仿中, 滤去不溶物, 滤液置分液漏斗中, 每次用 20mL 氨水(3.3.1)提取五次, 此时双硫腙进入水层, 合并水层, 然后用盐酸(3.2.1)中和, 再用 250mL 氯仿分三次提取, 合并氯仿层, 将此双硫腙氯仿溶液放入棕色瓶中, 保存于冰箱内备用。

3.11 双硫腙: 0.1g/L 氯仿溶液。

临用前将双硫腙溶液(3.10)用氯仿(3.5)稀释 20 倍。

3.12 双硫腙 0.02g/L 氯仿溶液。

临用前将双硫腙氯仿溶液(3.11)用氯仿(3.5)稀释约 5 倍, 稀释后溶液的透光率为 $40 \pm 1\%$ (用 10nm 比色皿, 在波长 518nm 处以氯仿调零测量)。

3.13 酒石酸钾钠: 500g/L 溶液。

称取 100g 四水酒石酸钾钠($C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$)溶于水中, 稀释至 200mL。

3.14 酒石酸: 20g/L 溶液。

称取 20g 酒石酸($C_4H_6O_6$)溶于水中, 稀释至 1L, 贮于冰箱内。

3.15 镉标准贮备溶液。

称取 0.1000g 金属镉(Cd, 99.9%)于 100mL 烧杯中, 加 10mL 盐酸(3.2.1)及 0.5mL 硝酸(3.1), 温热至完全溶解, 定量移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 此溶液每毫升含 100 μ g 镉, 贮存在聚乙烯瓶中。

3.16 镉标准溶液。

吸取 5.00mL 镉标准贮备溶液(3.15)放入 500mL 容量瓶中, 加入 5mL 盐酸(3.2), 再用水稀释至标线, 摇匀, 贮存于聚乙烯瓶中, 此溶液每毫升含 1.00 μ g 镉。

3.17 百里酚蓝: 1g/L 溶液。

溶解 0.10g 百里酚蓝于 100mL 乙醇中。

4 仪器

所用玻璃器皿, 包括取样瓶, 在使用前应先用盐酸溶液(3.2.1)浸泡, 然后用自来水和去离子水彻底冲洗洁净。

4.1 分光光度计: 具 10 和 30mm 光程比色皿。

4.2 分液漏斗: 125 和 250mL, 最好带聚氟乙烯活塞。

5 试样制备

5.1 实验室样品

按照国家标准规定及根据待测水的类型提出的特殊建议进行采样, 采用聚乙烯瓶贮存样品。在使用前应先用硝酸溶液(3.1.1)浸泡 24h, 然后用去离子水冲洗干净。水样采集后, 每 1000mL 水样立即加入 2.0mL 硝酸(3.1)加以酸化(pH 约为 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。否则要按下述二种情况进行预处理:

5.2.1 比较浑浊的地面水, 每 100mL 水样加入 1mL 硝酸(3.1), 置于电热板上微沸消解 10min, 冷却后用快速滤纸过滤, 滤纸用硝酸(3.1.2)洗涤数次, 然后用硝酸(3.1.2)稀释到一定体积, 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(3.1), 在电热

板上加热，消解到 10mL 左右，稍冷却，再加入 5mL 硝酸(3.1)和 2mL 高氯酸(3.4)后继续加热消解，蒸至近干。冷却后用硝酸(3.1.2)温热溶解残渣，冷却后，用快速滤纸过滤，滤纸用硝酸(3.1.2)洗涤数次，滤液应用硝酸(3.1.2)稀释定容，供测定用。

每分析一批试样要平行做两个空白试验。

5.3 试份

吸取含 1~10μg 镉的适量试样(5.2)放入 250mL 分液漏斗中，用水补充至 100mL，加入 3 滴百里酚蓝乙醇溶液(3.17)，用氢氧化钠溶液(3.6)或盐酸(3.2.1)调节到刚好出现稳定的黄色，此时溶液的 pH 值为 2.8，备作测定用。

6 操作步骤

6.1 测定

6.1.1 显色萃取

6.1.1.1 向试份(6.3)加入 1mL 酒石酸钾钠溶液(3.13)、5mL 氢氧化钠—氰化钾溶液(3.8)及 1mL 盐酸羟胺溶液(3.7)，每加入一种试剂后均需摇匀，特别是加入酒石酸钾钠溶液后须充分摇匀。

6.1.1.2 加入 15mL 双硫腙氯仿溶液(3.11)，振摇 1 min，此步骤应迅速进行操作。

6.1.1.3 打开分液漏斗塞子放气(不要通过转动下面的活塞放气)。将氯仿层放入第二套已盛有 25mL 冷酒石酸溶液(3.14)的 125mL 分液漏斗内，再用 10mL 氯仿洗涤第一套分液漏斗，摇动 1 min 后，将氯仿层再放入第二套分液漏斗中，注意勿使水溶液进入第二套分液漏斗中。加入双硫腙以后，要立即进行以上两次萃取(双硫腙铜和被氯仿饱和的强碱长时间接触后会分解)。摇动第二套分液漏斗 2min，然后弃去氯仿层。

6.1.1.4 加入 5mL 氯仿(3.5)于第二套分液漏斗中，摇动 1 min；弃去氯仿层，分离越仔细越好。按次序加入 0.25mL 盐酸羟胺溶液(3.7)和 15.0mL 双硫腙氯仿溶液(3.12)及 5mL 氢氧化钠—氰化钾溶液(3.9)，立即摇动 1 min，待分层后，将氯仿层通过一小团洁净脱脂棉滤入 30mm 比色皿中。

6.1.2 吸光度的测量

立即在 518nm 的最大吸收波长处，以氯仿为参比测量氯仿层吸光度(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值后，从校准曲线上查出镉量，然后按公式计算样品中镉的含量。

6.2 空白试验

按 5.3 和 6.1 的方法进行处理，但用 100mL 蒸馏水代替试份。

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镉标准溶液(3.16)0、0.25、0.50、1.00、3.00、5.00mL，各加适量蒸馏水以补充到 100mL，加入 3 滴百里酚蓝溶液(3.17)，用氢氧化钠溶液(3.6)调节到刚好出现稳定的黄色，此时溶液 pH 为 2.8。

6.3.2 显色萃取：按 6.1.1 步骤进行操作。

6.3.3 吸光度的测量：按 6.1.2 步骤进行操作。

6.3.4 校准曲线的绘制：从 6.3.3 测得的吸光度扣除试剂空白(零浓度)的吸光度后，绘制 30mm 比色皿光程的吸光度对镉量的曲线。这条校准线应为通过原点的直线。

6.3.5 定期检查校准曲线，特别在每次使用一批新试剂时要检查。

7 结果计算

样品中镉的浓度 $c(\text{mg/L})$ 由下式计算：

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

式中： m ——从校准曲线上求得镉量，μg；

V ——用于测定的水样体积，mL。

结果以二位有效数字表示。

8 精密度和准确度

三个实验室分析含镉 0.020mg/L 的统一分发的标准溶液，实验室内相对标准偏差为 1.6%，实验室总相对标准偏差为 1.4%，相对误差为 1.5%。

9 参考文献

GB7471-87。

附录 A：干扰物质 (补充件)

在此方法规定的条件下，天然水中正常存在的金属浓度不干扰测定。

分析水样中存在下列金属离子不干扰(mg/L)：铅 20，锌 30，铜 40，锰 4，铁 4。镁离子浓度达 20mg/L 时，需要多加酒石酸钾钠掩蔽。

一般的室内光线不影响双硫腙镉的颜色。

附 录 B 本方法一般说明 (参考件)

- B.1 在第一次萃取时双硫腙溶液要有足够的浓度，否则萃取不完全。
- B.2 形成的双硫腙镉络合物在被氯仿所饱和的强碱中容易分解，要迅速将有机相放入事先准备好的第二套分液漏斗中。
- B.3 冷酒石酸可以减轻碱同酒石酸反应所产生的热的影响，酒石酸贮冰箱中可延长使用时间。
- B.4 气温较高时，氢氧化钠—氰化钾溶液配制后须放置一星期到十天后才使用，否则将会影响测定结果。
- B.5 试剂空白值的高低与双硫腙的纯度有关，一般双硫腙必须经过提纯。测定时应以氯仿调零，从观察空白的吸光度以考查试剂纯度
- B.6 为消除硬水地区水样中 Mg^{2+} 的干扰，当取样体积为 100mL 时，可用 2mL 酒石酸钾钠溶液(3.13)掩蔽之。
- B.7 如果水样中镉的含量高于 10μg，取样量可以改为 25mL 或 50mL。