

水质 铅的测定
双硫腙分光光度法

Water quality—Determination of lead—
Spectrophotometric method with dithizone

1 适用范围

本标准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。

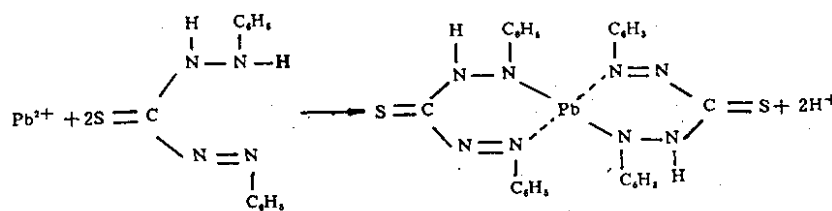
1.2 灵敏度: 用四氯化碳萃取, 在最大吸光波长510nm测量时, 其摩尔吸光系数约为 6.7×10^4 L/mol·cm。

2 定义

本标准规定水样经酸消解处理后, 测得水样中的总铅量。

3 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:



4 试剂

本标准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。

4.1 氯仿 (CHCl₃)。

4.2 高氯酸 (HClO₄): ρ = 1.67g/ml, 优级纯。

4.3 硝酸 (HNO₃): ρ = 1.42g/ml。

4.3.1 硝酸: 1 + 4 溶液。

取200ml硝酸(4.3)用水稀释到1000ml。

4.3.2 硝酸: 0.2% (V/V) 溶液。

取2ml硝酸(4.3)用水稀释到1000ml。

4.4 盐酸: 0.5mol/L溶液。

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

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

4.5.1 氨水: 1 + 9 溶液。

取10ml氨水(4.5)用水稀释到100ml。

4.5.2 氨水: 1 + 100 溶液。

取10ml氨水(4.5)用水稀释到1000ml。

4.6 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(4.5)混合(此溶液不可用嘴吸取)。若此溶液含有微量铅,则应用双硫脲专用溶液(4.13)萃取直到有机层为纯绿色。再用纯氯仿(4.1)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。

4.7 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。

4.8 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。

4.9 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(4.3)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。

4.10 铅标准工作溶液。

取20ml铅标准贮备溶液(4.9)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。

4.11 双硫脲贮备溶液。

称取100mg纯净双硫脲($\text{C}_6\text{H}_8\text{NNCSNHNHC}_6\text{H}_8$)溶于1000ml氯仿(4.1)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(4.5.2)提取五次,此时双硫脲进入水层,合并水层然后用盐酸(4.4)中和。再用250ml氯仿(4.1)分三次提取,合并氯仿层,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。

4.12 双硫脲工作溶液。

取100ml双硫脲贮备溶液(4.11)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。

4.13 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。

5 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。

- 5.1 分光光度计。
5.2 pH计。
5.3 150、250ml分液漏斗。

6 采样和样品

6.1 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(4.3)加以酸化(pH约为1.5)，加入5ml碘溶液(4.8)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。

6.2 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和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：

6.2.1 比较浑浊的地面水，每100ml试样加入1ml硝酸(4.3)，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(4.3.2)洗涤数次，然后用硝酸(4.3.2)稀释到一定体积，供测定用。

6.2.2 含悬浮物和有机物较多的地面水或废水，每100ml试样(含铅量 $>1\mu\text{g}$)加入5ml硝酸(4.3)，在电热板上加热消解到10ml左右，稍冷却，再加入5ml硝酸(4.3)和2ml高氯酸(4.2)(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(4.3.2)温热溶解残渣，再冷却后，用快速滤纸过滤，滤纸用硝酸(4.3.2)洗涤数次，滤液用硝酸(4.3.2)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。

6.3 试份

过量干扰物的消除：铋、锡和铊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1.07。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(6.2)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(4.7)以还原残留的碘，根据需要，在pH计上，用硝酸(4.3.1)或氨水(4.5.1)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(4.13)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(4.1)萃取，每次用20ml，以除去双硫脲(绿色消失)。水相备作测定用。

7 步骤

7.1 测定

7.1.1 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(4.3.1)和50ml柠檬酸盐-氰化钾还原性溶液(4.6)，摇匀后冷却到室温，加入10ml双硫脲工作溶液(4.12)，塞紧后，剧烈摇动分液漏斗30s，然后放置分层。

7.1.2 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(4.12)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。

7.2 空白试验

按6.3和7.1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。

7.3 校准

7.3.1 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(4.10) 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7.1所述步骤进行操作。

7.3.2 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。

7.3.3 定期检查校准曲线, 特别当每次使用一批新试剂时要检查。

8 结果的表示

8.1 计算方法

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。

8.2 报告结果

结果最多以两位有效数字表示。

9 精密度和准确度

对河水中含铅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%。

附加说明:

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由中国科学院环境化学研究所负责起草。

本标准主要起草人洪水皆。

本标准由中国环境监测总站负责解释。