

水质 镉的测定 双硫腙分光光度法

Water quality—Determination of cadmium—
Spectrophotometric method with dithizone

1 适用范围

1.1 测定的物质：本标准规定了用双硫腙分光光度法测定水和废水中的镉。

1.2 样品类型：本标准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。

1.3 范围：本方法适用于测定镉的浓度范围在1~50μg/L之间，镉的浓度高于50μg/L时，可对样品作适当稀释后再进行测定。

1.4 检出限：当使用光程长为20mm比色皿，试份体积为100ml时，检出限为1μg/L。

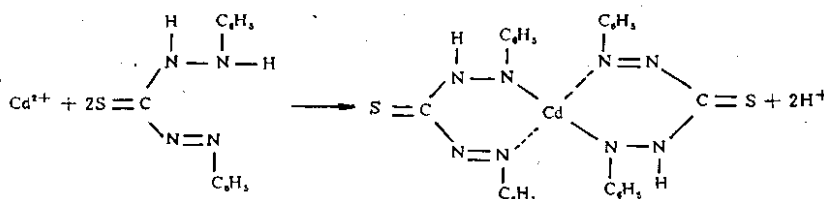
1.5 灵敏度：本方法用氯仿萃取，在最大吸光波长518nm测量时，其摩尔吸光系数为 $8.56 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ 。

2 定义

本标准规定水样经酸消解处理后，测得水样中的总镉量。

3 原理

在强碱性溶液中，镉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：



4 试剂

本标准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。

4.1 硝酸(HNO₃)：ρ = 1.4g/ml。

4.1.1 硝酸：2% (V/V) 溶液。

取20ml硝酸(4.1)用水稀释到1000ml。

4.1.2 硝酸：0.2% (V/V) 溶液。

取 2 ml 硝酸 (4.1) 用水稀释到 1000 ml。

4.2 盐酸 (HCl)： $\rho = 1.18\text{g/ml}$ 。**4.2.1 盐酸：6 mol/L 溶液。**

取 500 ml 盐酸 (4.2) 用水稀释到 1000 ml。

4.3 氨水 (NH₃·H₂O)： $\rho = 0.90\text{g/ml}$ 。**4.3.1 氨水：1:100 溶液。**

取 10 ml 氨水 (4.3) 用水稀释到 1000 ml。

4.4 高氯酸 (HClO₄)： $\rho = 1.75\text{g/ml}$ 。**4.5 氯仿 (CHCl₃)。****4.6 氢氧化钠 (NaOH)：6 mol/L 溶液。**

溶解 240 g 氢氧化钠于煮沸放冷的水中并稀释到 1000 ml。

4.7 盐酸羟胺：20% (m/V) 溶液。

称取 20 g 盐酸羟胺 (NH₂OH·HCl) 溶于水中并稀释至 100 ml。

4.8 40% 氢氧化钠-1% 氰化钾溶液。

称取 400 g 氢氧化钠和 10 g 氰化钾 (KCN) 溶于水中并稀释至 1000 ml，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。

4.9 40% 氢氧化钠-0.05% 氰化钾溶液。

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

4.10 双硫脲：0.2% (m/V) 氯仿贮备液。

称取 0.5 g 双硫脲 (C₁₃H₁₂N₄S) 溶于 250 ml 氯仿中，贮于棕色瓶中，放置在冰箱内。如双硫脲试剂不纯，可用下述步骤提纯：

称取 0.5 g 双硫脲溶于 100 ml 氯仿中，滤去不溶物，滤液置分液漏斗中，每次用 20 ml 氨水 (4.3.1) 提取五次，此时双硫脲进入水层，合并水层，然后用盐酸 (4.2.1) 中和，再用 250 ml 氯仿分三次提取，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。

4.11 双硫脲：0.01% (m/V) 氯仿溶液。

临用前将双硫脲溶液 (4.10) 用氯仿 (4.5) 稀释 20 倍。

4.12 双硫脲 0.002% 氯仿溶液。

临用前将双硫脲氯仿溶液 (4.11) 用氯仿 (4.5) 稀释约 5 倍，稀释后溶液的透光率为 $40 \pm 1\%$ (用 10 mm 比色皿，在波长 518 nm 处以氯仿调零测量)。

4.13 酒石酸钾钠：50% (m/V) 溶液。

称取 100 g 四水酒石酸钾钠 (C₄H₄O₆·KNa·4H₂O) 溶于水中，稀释至 200 ml。

4.14 酒石酸：2% (m/V) 溶液。

称取 20 g 酒石酸 (C₄H₆O₆) 溶于水中，稀释至 1 L，贮于冰箱内。

4.15 镉标准贮备溶液。

称取 0.1000 g 金属镉 (Cd, 99.9%) 于 100 ml 烧杯中，加 10 ml 盐酸 (4.2.1) 及 0.5 ml 硝酸 (4.1)，温热至完全溶解，定量移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，此溶液每毫升含 100 μg 镉，贮存在聚乙烯瓶中。

4.16 镉标准溶液。

吸取 5.00 ml 镉标准贮备溶液 (4.15) 放入 500 ml 容量瓶中，加入 5 ml 盐酸 (4.2)，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 μg 镉。

4.17 百里酚蓝：0.1% (m/V) 溶液。

溶解 0.10 g 百里酚蓝于 100 ml 乙醇中。

5 仪器

所用玻璃器皿，包括取样瓶，在使用前应先用水溶液（4.2.1）浸泡，然后用自来水和去离子水彻底冲洗洁净。

5.1 分光光度计：具10和30mm光程比色皿。

5.2 分液漏斗：125和250ml，最好带聚氟乙烯活塞。

6 采样和样品

6.1 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。在使用前应先用水溶液（4.1.1）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（4.1）加以酸化（pH约为1.5）。

6.2 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：

6.2.1 比较浑浊的地面水，每100ml水样加入1ml硝酸（4.1），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（4.1.2）洗涤数次，然后用硝酸（4.1.2）稀释到一定体积，供测定用。

6.2.2 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（4.1），在电热板上加热，消解到10ml左右，稍冷却，再加入5ml硝酸（4.1）和2ml高氯酸（4.4）后，继续加热消解，蒸至近干。冷却后用硝酸（4.1.2）温热溶解残渣，冷却后，用快速滤纸过滤，滤纸用硝酸（4.1.2）洗涤数次，滤液用硝酸（4.1.2）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。

6.3 试份

吸取含1~10μg铜的适量试样（6.2）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（4.17），用氢氧化钠溶液（4.6）或盐酸（4.2.1）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。

7 步骤

7.1 测定

7.1.1 显色萃取

7.1.1.1 向试份（6.3）加入1ml酒石酸钾钠溶液（4.13）、5ml氢氧化钠-氰化钾溶液（4.8）及1ml盐酸羟胺溶液（4.7），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。

7.1.1.2 加入15ml双硫腙氯仿溶液（4.11），振摇1min，此步骤应迅速进行操作。

7.1.1.3 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（4.14）的125ml分液漏斗内，再用10ml氯仿洗涤第一套分液漏斗，摇动1min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。

7.1.1.4 加入5ml氯仿（4.5）于第二套分液漏斗中，摇动1min，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（4.7）和15.0ml双硫腙氯仿溶液（4.12）及5ml氢氧化钠-氰化钾溶液（4.9），立即摇动1min，俟分层后，将氯仿层通过一小团洁净脱脂棉滤入30mm比色皿中。

7.1.2 吸光度的测量

立即在518 nm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8.1的公式计算样品中的镉的含量。

7.2 空白试验

按6.3和7.1的方法进行处理，但用100 ml蒸馏水代替试份。

7.3 校准

7.3.1 制备一组校准溶液：向一系列250 ml分液漏斗中分别加入镉标准溶液（4.16）0、0.25、0.50、1.00、3.00、5.00 ml，各加适量蒸馏水以补充到100 ml，加入3滴百里酚蓝溶液（4.17），用氢氧化钠溶液（4.6）调节到刚好出现稳定的黄色，此时溶液pH为2.8。

7.3.2 显色萃取：按7.1.1步骤进行操作。

7.3.3 吸光度的测量：按7.1.2步骤进行操作。

7.3.4 校准曲线的绘制：从7.3.3测得的吸光度扣除试剂空白（零浓度）的吸光度后，绘制30 mm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。

7.3.5 定期检查校准曲线，特别在每次使用一批新试剂时要检查。

8 结果的表示

8.1 计算方法

样品中镉的浓度 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。

8.2 精密度和准确度

三个实验室分析含镉0.020 mg/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%。

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（以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脲铜的颜色。

附 录 B
本标准一般说明
(参考件)

- B.1** 在第一次萃取时双硫脲溶液要有足够的浓度, 否则萃取不完全。
- B.2** 形成的双硫脲铜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脲的纯度有关, 一般双硫脲必须经过提纯。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2 ml酒石酸钾钠溶液(4.13)掩蔽之。
- B.7** 如果水样中铜的含量高于 $10\mu g$, 取样量可以改为25ml或50ml。
-

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。