

中华人民共和国城镇建设行业标准

城市污水 铅的测定 双硫腙分光光度法

CJ/T 69—1999

Municipal sewage—Determination of lead
—Spectrophotometric method with dithizone

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用双硫腙分光光度法测定城市污水中铅。

本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中铅的测定。

1.1 测定范围

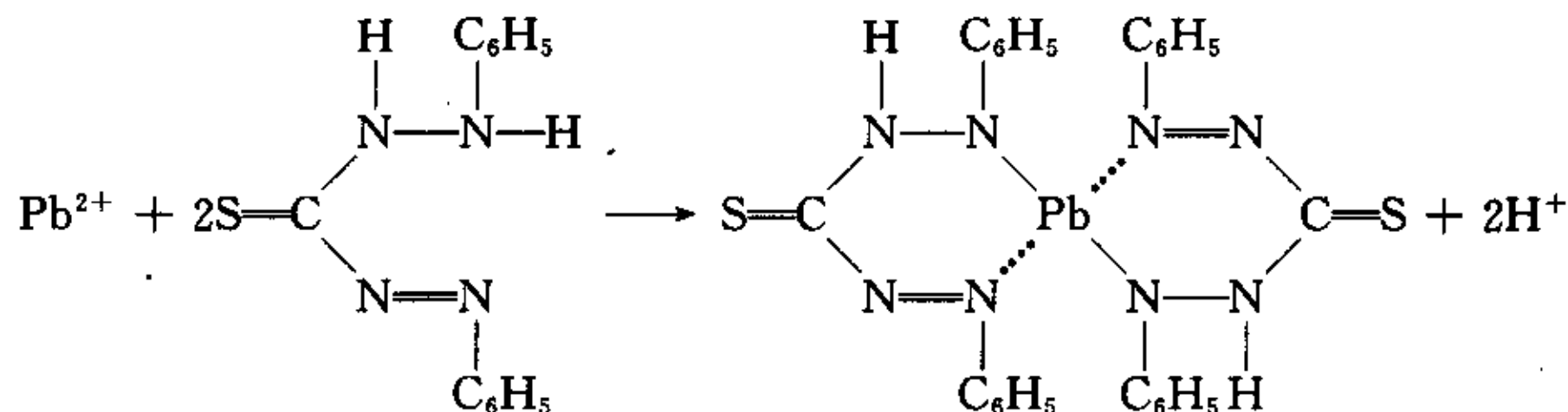
本法测定铅的浓度范围为 0.01~0.30 mg/L, 铅浓度高于 0.30 mg/L, 可将样品适当稀释。

1.2 干扰

当样品中存在大量的二价锡和一价铊对本法有干扰。可调节 pH 至 2.5, 用双硫腙预先萃取去除干扰。

2 方法原理

在 pH 为 8.5~9.5 的碱性柠檬酸盐-氯化物的还原性介质中, 铅与双硫腙形成可被萃取的淡红色的双硫腙铅螯合物, 于 510 nm 波长下测量, 其反应式为:



3 试剂和材料

除另有说明外, 均使用分析纯试剂和去离子水。

3.1 三氯甲烷(CHCl_3)。

3.2 高氯酸(HClO_4 , $\rho=1.67 \text{ g/mL}$), 优级纯。

高氯酸是易爆物, 务必遵守爆炸物品的有关安全规定。

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

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

3.5 20%(V/V)硝酸溶液

将 200 mL 硝酸(3.3)缓慢加入到 1 000 mL 水中。

3.6 10%(V/V)氨水溶液

将 10 mL 氨水(3.4)加入 100 mL 水中。

3.7 1%(V/V)氨水溶液

将 10 mL 氨水(3.4)加入 1 000 mL 水中。

3.8 柠檬酸盐和氰化钾还原性溶液

将 400 g 柠檬酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ 、20 g 无水亚硫酸钠(Na_2SO_3)、10 g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)和 40 g 氰化钾(KCN),溶解于水中,并稀释至 1 000 mL,将此溶液和 2 000 mL 氨水(3.4)混合。此液剧毒!不可用嘴吸,不可沾污。再用双硫脲溶液(3.10)萃取至有机相呈绿色,最后用三氯甲烷(3.1)萃取 4~5 次以除去残留的双硫脲。

3.9 双硫脲贮备溶液

取 100 mg 经提纯双硫脲($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSNHNHC}_6\text{H}_5$)溶于 1 000 mL 三氯甲烷(3.1)中,贮于棕色瓶中,低温避光保存,此溶液 1 mL 含 0.1 mg 双硫脲(双硫脲提纯方法见附录)。

3.10 双硫脲溶液

将 250 mg 双硫脲溶解于 250 mL 三氯甲烷中,此溶液不需纯化。

3.11 0.004%(m/V)双硫脲溶液

取 100 mL 双硫脲贮备溶液(3.9)于 250 mL 容量瓶中,用三氯甲烷稀释至标线,此溶液 1 mL 含 40 μg 双硫脲。

3.12 碘溶液: $c(\text{I}_2)=0.05 \text{ mol/L}$ 。

将 40 g 碘化钾(KI)溶于 25 mL 水中,加入 12.7 g 升华碘,用水稀释到 1 000 mL。

3.13 铅贮备溶液:100 mg/L

将 0.159 9 硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ (纯度 $\geq 99.5\%$),溶于约 200 mL 水中,加入 10 mL 硝酸(3.3),用水稀释至 1 000 mL。或将 0.100 0 g 金属铅(纯度 $\geq 99.9\%$),溶于 20 mL 50%(V/V)硝酸中,用水定容至 1 000 mL。

3.14 铅标准溶液:2.0 mg/L

取 20 mL 铅贮备溶液(3.13)于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线。

4 仪器

4.1 分光光度计。

4.2 250 mL 分液漏斗。

所用玻璃器皿,包括采样容器,使用前,均用 50%(V/V)硝酸浸泡后,用水洗净。

5 样品

采集后的样品立即加硝酸(3.3)酸化使 pH 小于 2 后,再加入 5 mL 碘溶液(3.12)以避免挥发性有机铅化合物在消解过程中损失。

6 分析步骤

6.1 空白试验

取 100 mL 去离子水,按 6.2.1~6.2.3 随同样品平行操作。用所得吸光度查得空白值。

若空白值超出置信区间应检查原因,空白值置信区间可按 CJ 26.25—91 附录 B 确定。

6.2 测定

6.2.1 消解

量取 100 mL 实验室样品作为试料,加 5 mL 硝酸(3.3),在电热板上加热蒸发至 10 mL 左右。取下冷却,加入 5 mL 硝酸(3.3),4 mL 高氯酸(3.2),如样品污染不严重,可用少量过氧化氢代替高氯酸继续加热消解,蒸发至近干,用热水溶解,过滤至 100 mL 容量瓶中,并用热水洗涤,定容至标线,待测。

6.2.2 萃取显色

将 100 mL 经消解试料(6.2.1),移到分液漏斗中,加入 20 mL 硝酸溶液(3.5),50 mL 柠檬酸盐和氰化钾还原性溶液(3.8),摇匀,冷却至室温,加入 10 mL 双硫脲溶液(3.11),盖上塞子剧烈振摇 30 s,静止分层后,在分液漏斗颈管内塞入一小团无铅脱脂棉花,移出有机相,先弃去 2 mL 后,再注入 10 mm 比色皿中。

6.2.3 吸光度测定

将萃取液(6.2.2)在 510 nm 波长处用双硫脲溶液(3.11)作参比。测量吸光度。

6.2.4 确定铅含量

测得的吸光度扣除空白试验(6.1)吸光度后,在工作曲线上查出样品的含铅量。

6.3 工作曲线的绘制

在 100 mL 容量瓶中,分别加入铅标准溶液(3.14)0、0.50、1.00、5.00、7.50、10.00、12.50、15.00 mL,用水定容至 100 mL,然后按 6.2.1~6.2.3 操作。将测得的吸光度,扣除零标准的吸光度后,绘制吸光度对含铅量的工作曲线。

7 分析结果的表述

样品中铅的浓度 c_1 (mg/L)按下式计算:

$$c_1 = \frac{m}{V} \times 1\,000$$

式中: m ——从工作曲线求得铅量,mg;

V ——试料体积,mL。

附录 A
过量干扰物的消除
(补充件)

本法测定中,过量的铋、锡和铊有干扰,这些干扰物质的双硫脲盐与双硫脲铅的最大吸收波长不同,检查干扰是否存在的方法如下:在 510 nm 和 465 nm 处可分别测量其吸光度,从每个波长位置的试料吸光度中扣除同一波长位置空白试验的吸光度,计算出试料吸光度的校正值。求得 510 nm 处吸光度校正值与 465 nm 处吸光度校正值的比值。双硫脲铅为 2.08,双硫脲铋为 1.07。如果分析试料时求得的比值明显小于 2.08,即表明存在干扰。消除方法:取适量已消解的试料于烧瓶中,在 pH 计上用硝酸溶液(3.5)或氨水溶液(3.6)调节 pH 至 2.5,移入 250 mL 分液漏斗中,用双硫脲溶液(3.10)至少萃取 3 次,每次 10 mL,直至三氯甲烷层呈明显绿色。然后用三氯甲烷(3.1)20 mL 洗涤,以除去双硫脲(绿色消失),水相待测。

附录 B
双硫脲提纯
(补充件)

称取 0.5 g 双硫脲溶于 100 mL 三氯甲烷中,将所得溶液在分液漏斗中加入 50 mL 氨水(3.7)振荡,放入水相,重复四次,将所得水相合并,用管颈内塞入一小团脱脂棉花的漏斗过滤,以除去残余三氯甲烷,然后用盐酸或 SO_2 酸化(用 SO_2 酸化为宜。 SO_2 具有还原,且不会使溶液引入痕量的金属)。沉淀后的双硫脲,用三氯甲烷萃取几次(每次用 15~20 mL),合并萃取液,用水洗涤几次,于 50℃ 水浴上蒸去三氯甲烷,在干燥器中干燥,保存阴暗处备用。

附加说明:

本标准由中华人民共和国建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部水质标准技术归口单位中国市政工程中南设计院归口。

本标准由上海市城市排水管理处、上海市城市排水监测站负责起草。

本标准主要起草人张开富。

本标准委托上海市城市排水监测站负责解释。