

城市污水 镉的测定
双硫腙分光光度法

CJ/T 72—1999

Municipal sewage—Determination of cadmium
—Spectrophotometric method with dithizone

1 主题内容与适用范围

本标准规定了双硫腙分光光度法测定城市污水中的镉。

本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中镉的测定。

1.1 测定范围

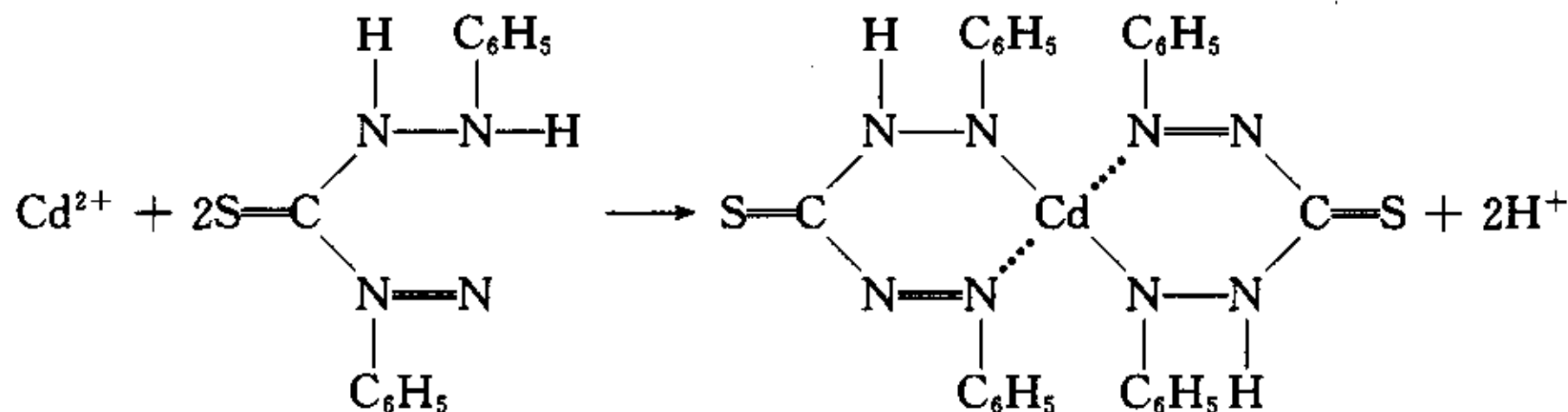
本法测定镉的浓度范围为 0.001~0.05 mg/L,当浓度高于 0.05 mg/L 时,可适当稀释后再行测定。

1.2 干扰

在强碱性介质中,有酒石酸盐存在时,20 mg/L 铅、30 mg/L 锌、4 mg/L 锰、4 mg/L 铁、20 mg/L 镁,对镉的测定无干扰。

2 方法原理

在强碱性溶液中,镉离子与双硫腙生成红色络合物,在波长 518 nm 处比色测定,其反应如下:



3 试剂和材料

除另有说明外,均用分析纯试剂及去离子水。

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

3.2 盐酸(HCl , $\rho=1.19 \text{ g/mL}$)。

3.3 高氯酸(HClO_4 , $\rho=1.67 \text{ g/mL}$),易爆物,使用时务必遵守爆炸物品的有关安全规定。

3.4 三氯甲烷(CHCl_3)。

3.5 2%(V/V)硝酸溶液

将 20 mL 硝酸(3.1)缓慢加入到 1 000 mL 水中。

3.6 0.2%(V/V)硝酸溶液

将 2 mL 硝酸(3.1)缓慢加入到 1 000 mL 水中。

3.7 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=6 \text{ mol/L}$

500 mL 盐酸(3.4)用水稀至 1 000 mL。

3.8 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=6\text{ mol/L}$

溶解 240 g 氢氧化钠于煮沸放冷的水中,稀至 1 000 mL。

3.9 20%(m/V)盐酸羟胺溶液

称取 20 g 盐酸羟胺溶于 100 mL 水中。

3.10 40%氢氧化钠和 1%氰化钾的混合溶液

取 400 g 氢氧化钠和 10 g 氰化钾溶于水中并稀释到 1 000 mL,贮存于聚乙烯瓶中。

此液剧毒,配制时应特别小心,避免沾污皮肤,禁止用嘴来吸移液管。

3.11 40%氢氧化钠和 0.05%氰化钾的混和溶液。

取 400 g 氢氧化钠和 0.5 g 氰化钾溶于水中并稀释到 1 000 mL,贮存于聚乙烯瓶中。

3.12 50%(m/V)酒石酸钾钠溶液

100 g 四水酒石酸钾钠($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶于水中并稀释至 200 mL。

3.13 2%(m/V)酒石酸溶液

20 g 酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)溶于水中,稀释至 1 000 mL 置于冰箱中保存。

3.14 0.2%(m/V)双硫脲贮备液

取 0.5 g 纯净双硫脲($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$)溶于 250 mL 三氯甲烷中,于冰箱中避光保存。(双硫脲提纯方法见附录 A)。

3.15 0.01%(m/V)双硫脲溶液

将双硫脲溶液(3.14)用三氯甲烷(3.4)稀释 20 倍。用时现配。

3.16 0.002%(m/V)双硫脲溶液

将双硫脲溶液(3.15)用三氯甲烷(3.4)稀释 5 倍左右,在 510 nm 波长处,用三氯甲烷作参比,以 10 mm 比色皿测定其透光率,使其透光率在 $40 \pm 1\%$ 。用时现配。

3.17 镉贮备溶液:100 mg/L

准确称取含量为 99.9%的金属镉 $0.1000 \pm 0.0001\text{ g}$ 或称取 $0.1142 \pm 0.0001\text{ g}$ 氧化镉(光谱纯)于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(3.7)及 0.5 mL 硝酸(3.1),温热至完全溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,贮于聚乙烯瓶中。

3.18 镉标准溶液:1.00 mg/L

吸取 5.00 mL 镉贮备液(4.17)放入 500 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸(3.2),再用水稀释至标线,摇匀后贮于聚乙烯瓶中。

3.19 0.1%(m/V)百里酚蓝溶液

溶解 0.1 g 百里酚蓝于 100 mL 乙醇中。

4 仪器

4.1 分光光度计。

4.2 125 及 250 mL 分液漏斗。

所用玻璃器皿,使用前应预先用盐酸溶液(3.7)浸泡,然后用自来水,和去离子水冲洗洁净。

5 样品

样品须用聚乙烯瓶采集,盛器应预先在硝酸溶液(3.5)中浸泡 24 h。用水洗洁后使用。样品采集后应立即用硝酸(3.1)调节至 pH 小于 2。

6 分析步骤

6.1 空白试验

取 100 mL 去离子水,按 6.2.1~6.2.4 操作。用所得吸光度查得空白值。

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

6.2 测定

6.2.1 消解

取 100 mL 实验室样品作为试料,加 5 mL 硝酸(3.1),于电热板上加热消解到 10 mL 左右,取下冷却,再加入 5 mL 硝酸(3.1)4 mL 高氯酸(3.3)(如样品污染不严重,可用少量过氧化氢代替高氯酸),继续加热至溶液清澈,如溶液不清澈,可再加硝酸 5 mL 和高氯酸 2 mL 直至消解溶液清澈为止。最后热水溶解,过滤用硝酸溶液(3.6)洗涤,定容至 100 mL,移入 250 mL 分液漏斗。

6.2.2 pH 调节

向 250 mL 分液漏斗加入 3 滴百里酚蓝乙醇溶液(3.19),用氢氧化钠溶液(3.8)或盐酸溶液(3.7),调节溶液刚至稳定的黄色,此时 pH 值为 2.8。

6.2.3 萃取显色

6.2.3.1 依次加入 1 mL 酒石酸钾钠溶液(3.12)5 mL 氢氧化钠和氰化钾的混和溶液(3.10),1 mL 盐酸羟胺溶液(3.9),每加入一种试剂后均需充分摇匀。最后加 15 mL 双硫脲三氯甲烷溶液(3.15),振摇 1 min,此步骤应迅速进行。

6.2.3.2 另取 125 mL 分液漏斗,加入 25 mL 冷却的酒石酸(3.13)溶液,然后放入双硫脲三氯甲烷萃取液(6.2.3.1),用 10 mL 三氯甲烷(3.4)洗涤 250 mL 分液漏斗,并入 125 mL 分液漏斗。(注意:切勿将水放入 125 mL 分液漏斗中)。

6.2.3.3 将 125 mL 分液漏斗振摇 2 min 后,弃去三氯甲烷层,再加入三氯甲烷(3.4)5 mL,振摇 1 min,弃去三氯甲烷层。

6.2.3.4 依次向 125 mL 分液漏斗中加入 0.25 mL 盐酸羟胺(3.9),15 mL 双硫脲溶液(3.16)、5 mL 氢氧化钠和氰化钾的混和溶液(3.11),立即振摇 2 min,静止分层,在分液漏斗管颈中塞入一小团无镉脱脂棉花,将双硫脲三氯甲烷溶液滤入 30 mm 比色皿中,待测定。

6.2.4 吸光度测量

在波长 518 nm 处,以三氯甲烷为参比,测量吸光度。

6.2.5 确定镉含量

将测得的吸光度扣除空白吸光度后从工作曲线上查得镉含量。

6.3 工作曲线绘制

分别取镉标准溶液(3.18),0、0.25、0.50、1.00、3.00、5.00 mL,用水补足到 100 mL,然后按 6.2.1~6.2.4 操作,测得的各标准吸光度扣除零标准吸光度后,绘制吸光度对镉量的曲线。

7 分析结果的表述

镉的浓度 c (mg/L)由下式计算

$$c = \frac{m}{V} \times 1000$$

式中: m ——从工作曲线上求得镉量,mg;

V ——试料体积,mL。

结果以二位有效数字表示。

8 精密度

测定含镉量为 0.020 mg/L 标准样品,实验室内相对标准偏差为 1.6%。

附 录 A
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 1%(V/V)氨水振摇,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。