

中华人民共和国城镇建设行业标准

城市污水 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

CJ/T 73—1999

Municipal sewage—Determination of total arsenic
—Silver diethyldithiocarbamate spectrophotometric method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定城市污水中的总砷。

本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中总砷的测定。

1.1 测定范围

本方法测定砷的浓度范围为 0.035~0.85 mg/L。

1.2 干扰

硫化物有干扰,测定前可用醋酸铅吸收去除,铋、铊影响测定,加入碘化钾和氯化亚锡可以消除微量铋的干扰。

尽管铬、锰、铜、汞、钼、铂和银会干扰砷化氢的发生,但这些金属在水中的正常浓度不会造成明显干扰。

2 方法原理

样品经硝酸、硫酸消解后,消解液中的五价砷在碘化钾和氯化亚锡作用下还原成三价砷。三价砷被锌和酸作用生成的新生态氢进一步反应生成砷化氢。砷化氢和银盐反应生成一种可在 530 nm 处进行分光光度法测定的红色胶体银。

3 试剂和材料

均使用分析纯试剂和蒸馏水。

3.1 50%(V/V)硫酸溶液

将硫酸(H_2SO_4 , $\rho=1.84\text{ g/mL}$)缓缓加入同体积水中,混匀。

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

3.3 醋酸铅棉花

称取 10 g 醋酸铅 $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 100 mL 水中,浸入 10 g 脱脂棉花,半小时后取出,自然晾干。

3.4 碘化钾溶液

称取 15 g 碘化钾,溶于 100 mL 水中,贮于棕色瓶内。

3.5 氯化亚锡溶液

称取 8 g 无砷氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于 20 mL 浓盐酸(HCl , $\rho=1.19\text{ g/mL}$),于通风橱内加热溶解。用时现配。

3.6 二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙醇胺-三氯甲烷溶液

中华人民共和国建设部 1999-06-04 批准

1999-06-04 实施

称取 1.25 g 二乙基二硫代氨基甲酸银($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Ag}$),溶于 100 mL 三氯甲烷(CHCl_3),再加 10 mL 三乙醇胺 $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_3)_3\text{N}]$,最后再用三氯甲烷稀释至 500 mL,使其尽量溶解,静止 24 h,过滤到棕色瓶内,贮于冰箱中。

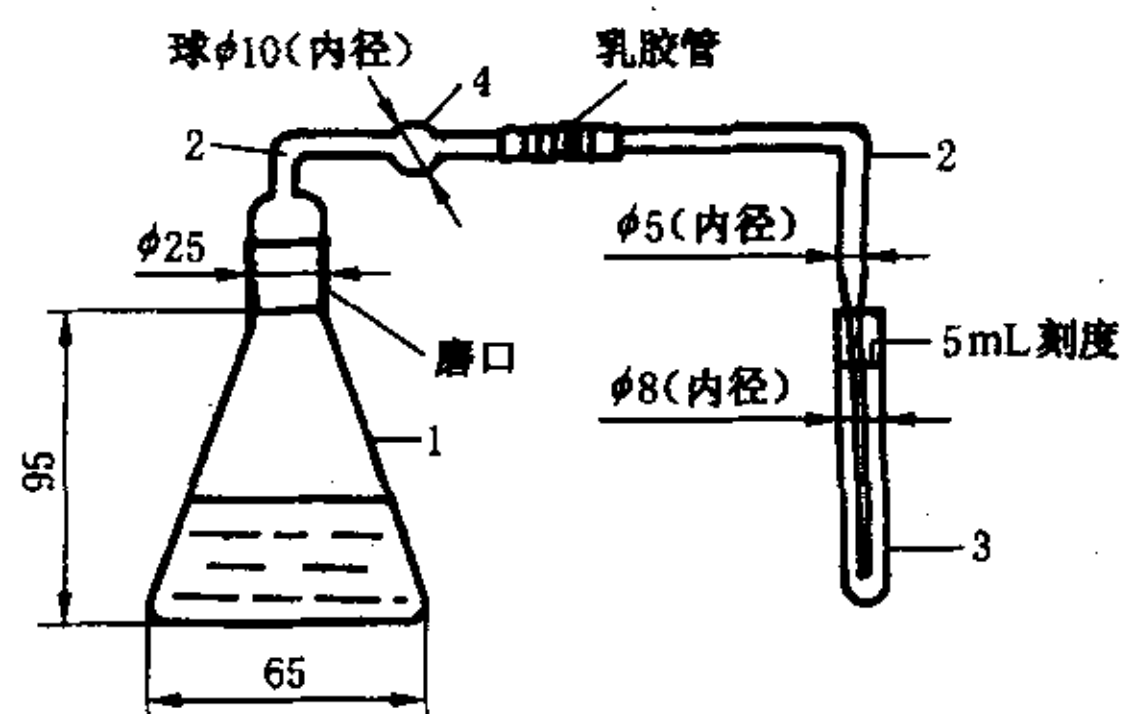
3.7 无砷锌粒,20 目左右。

3.8 砷标准溶液

称取 110℃ 烘干的三氧化二砷(As_2O_3) 0.6600 ± 0.0007 g 溶于 10 mL 20% (m/V) 氢氧化钠溶液,转移到 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,此溶液 1 mL 含 1.00 mg 砷。使用时将 1 000 mg/L 溶液逐级稀释成 1 mg/L 的砷标准溶液。砷及其化合物很毒,操作中应特别小心,实验要在通风橱内或通风良好地方进行,要避免吸入,入口和接触皮肤。

4 仪器

4.1 砷化氢发生装置(详见图 1)。



单位:mm

图 1 砷化氢发生装置(单位 mm)

1—用 150 mL 磨口锥形瓶作砷化氢发生瓶;2—连接导管分成二段,中间用乳胶管连接,左边有一磨口接口与砷化氢发生瓶连接;3—吸收管;4—醋酸铅棉花装填处

4.2 分光光度计。

5 样品

采样时用盐酸作保护剂,一般每升样品中加 5 mL 浓盐酸进行保存。

6 分析步骤

6.1 空白试验

用 30 mL 水代替试料,按第 6.2~6.4 操作。用所得吸光度在工作曲线上查得空白值。

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

6.2 样品的消解和预处理

将含砷 2~25 μg 的适量实验室样品作为试料放入砷化氢发生瓶中,加入 2 mL 硫酸(3.1)和 5 mL 浓硝酸(3.2),在通风橱内消解至白色烟雾出现,如溶液仍不清澈可再加 5 mL 浓硝酸(3.2)继续加热消解至白色烟雾出现,冷却后加入 5 mL 水再蒸发到白色烟雾出现,赶尽氮氧化物,待冷却后,加入 30 mL 水,再加入 5 mL 硫酸(3.1),2 mL 碘化钾溶液(3.4)和 8 滴(0.4 mL)氯化亚锡溶液(3.5),每加入一种试剂后将溶液摇匀,试剂全加完后放置 15 min。

洁净的样品可以不消解,如果试料不是取 30 mL 左右,可通过蒸发和稀释将体积调节到 30 mL 左右,加入 7 mL 硫酸(3.1),然后加入碘化钾(3.4)和氯化亚锡(3.5)溶液放置 15 min。

6.3 连接导管和吸收管的准备

在连接导管的球体部位装填醋酸铅棉花(3.3)。吸收管中加入 5 mL 吸收液(3.6), 详见图。

6.4 砷化氢的发生和测量

将 4 g 锌(3.7)投入发生瓶内后, 立即连接好连接导管, 保证全部接口严密不漏气。在室温下反应 1 h。反应结束后用三氯甲烷将吸收液体积补足到 5 mL, 转入 10 mm 比色皿中, 以三氯甲烷为参比在 530 nm 波长下测吸光度。

6.5 确定砷含量

用测得的吸光度扣除空白试验吸光度从工作曲线上查得砷的含量。

6.6 工作曲线的绘制

在 8 个砷化氢发生瓶中, 分别加入 0、1.00、2.50、5.00、10.00、15.00、20.00、25.00 mL 砷标准溶液(3.8), 稀释到 30 mL 左右。以下按 6.2~6.4 操作。从测得的吸光度扣除零标准吸光度后绘制吸光度对砷含量的工作曲线。

7 分析结果的表述

砷浓度 $c(\text{mg/L})$ 由下式计算

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

式中: m ——从工作曲线上查得的砷含量, mg;

V ——试料体积, mL。

8 精密度

对含砷 0.015 mg 样品进行平行测定, 不消解直接测定 12 次, 回收率为 95.5%~102.7% 相对标准偏差为 2.6%。通过消解后进行平行测定, 测定 12 次, 回收率为 84.7%~100%, 相对标准偏差为 5.6%。

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。

本标准主要起草人刘卫国。

本标准委托上海市城市排水监测站负责解释。