

中华人民共和国国家标准

水质 锌的测定
双硫腙分光光度法

UDC 614.777:543

.42:546.47

GB 7472-87

Water quality—Determination of zinc—
Spectrophotometric method with dithizone

1 适用范围

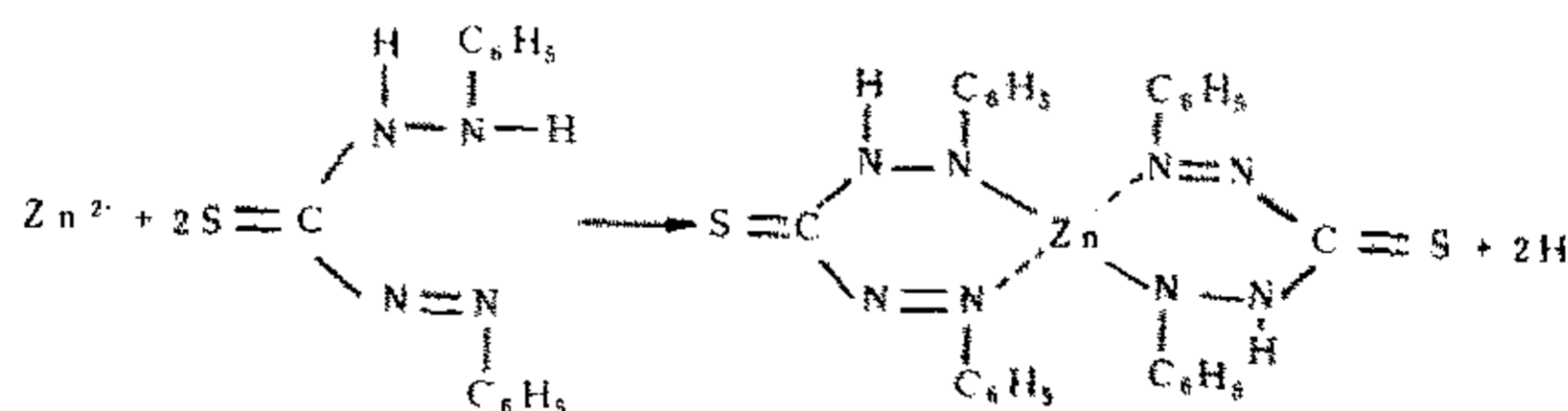
- 1.1 测定物质：本标准规定了用双硫腙分光光度法测定水中的锌。
- 1.2 样品类型：本方法适用于测定天然水和某些废水中微量锌。有关干扰问题见附录A。
- 1.3 范围：本方法适用于测定锌浓度在5~50μg/L的水样。
- 1.4 检出限：当使用光程长20mm比色皿，试份体积为100ml时，检出限为5μg/L。
- 1.5 灵敏度：本方法用四氯化碳萃取，在最大吸光波长535nm测量时，其摩尔吸光度约为 $9.3 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ 。

2 定义

本标准规定水样经酸消解处理后，测定水样中总锌量。

3 原理

在pH为4.0~5.5的乙酸盐缓冲介质中，锌离子与双硫腙形成红色螯合物，用四氯化碳萃取后进行分光光度测定。水样中存在少量铅、铜、汞、镉、钴、铋、镍、金、钡、银、亚锡等金属离子时，对锌的测定有干扰，但可用硫代硫酸钠作掩蔽剂和控制pH值而予以消除，其反应为：



4 试剂

本标准所用试剂除另有说明外，均为分析纯试剂，实验中均用不含锌的水。

无锌水：将普通蒸馏水通过阴阳离子交换柱以除去水中锌。

- 4.1 四氯化碳 (CCl₄)。
- 4.2 高氯酸 (HClO₄)：ρ = 1.75g/ml。
- 4.3 盐酸 (HCl)：ρ = 1.18g/ml。
- 4.3.1 盐酸：6 mol/L溶液。

取500ml 盐酸(4.3) 用水稀释至1000ml。

4.3.2 盐酸: 2 mol/L 溶液。

取100ml 盐酸(4.3) 用水稀释到600ml。

4.3.3 盐酸: 0.02mol/L 溶液。

取10ml 盐酸(4.3.2) 溶液用水稀释到1000ml。

4.4 乙酸(CH₃COOH)。

4.5 氨水(NH₃·H₂O): ρ = 0.90g/ml。

4.5.1 氨水: 1 + 100 溶液。

取10ml 氨水(4.5) 用水稀释至1000ml。

4.6 硝酸(HNO₃): ρ = 1.4g/ml。

4.6.1 硝酸: 2% (V/V) 溶液。

取20ml 硝酸(4.6) 用水稀释到1000ml。

4.6.2 硝酸: 0.2% (V/V) 溶液。

取2ml 硝酸(4.6) 用水稀释至1000ml。

4.7 乙酸钠缓冲溶液。

将68g 三水乙酸钠(CH₃COONa·3H₂O) 溶于水中, 并稀释至250ml。另取1份乙酸(4.4) 与7份水混合。将上述两种溶液按等体积混合, 混合液再用双硫脲四氯化碳溶液(4.9) 重复萃取数次, 直到最后的萃取液呈绿色, 然后再用四氯化碳(4.1) 萃取以除去过量的双硫脲。

4.8 硫代硫酸钠溶液。

将25g 五水硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃·5H₂O) 溶于100ml 水中, 每次用10ml 双硫脲四氯化碳溶液(4.9) 萃取, 直到双硫脲溶液呈绿色为止, 然后再用四氯化碳(4.1) 萃取以除去多余的双硫脲。

4.9 双硫脲: 0.1% (m/V) 四氯化碳贮备溶液。

称取0.25g 双硫脲(C₁₃H₁₂N₄S) 溶于250ml 四氯化碳(4.1), 贮于棕色瓶中, 放置在冰箱内。如双硫脲试剂不纯, 可按下述步骤提纯:

称取0.25g 双硫脲溶于100ml 四氯化碳中滤去不溶物, 滤液置分液漏斗中, 每次用20ml 氨水(4.5.1) 提取五次, 此时双硫脲进入水层, 合并水层, 然后用盐酸(4.3.1) 中和。再用250ml 四氯化碳(4.1) 分三次提取, 合并四氯化碳层。将此双硫脲四氯化碳溶液流入棕色瓶中, 保存于冰箱内备用。

4.10 双硫脲: 0.01% (m/V) 四氯化碳溶液。

临用前将双硫脲溶液(4.9) 用四氯化碳(4.1) 稀释10倍。

4.11 双硫脲: 0.004% (m/V) 四氯化碳溶液。

取40ml 双硫脲四氯化碳溶液(4.10), 用四氯化碳(4.1) 稀释到100ml。当天配制。

4.12 双硫脲: 0.0004% (m/V) 四氯化碳溶液。

取10ml 双硫脲四氯化碳溶液(4.11), 用四氯化碳(4.1) 稀释至100ml(此溶液的透光度在500nm 波长处用10mm 比色皿测量时, 应为70%)。当天配制。

4.13 柠檬酸钠溶液。

将10克二水柠檬酸钠(C₆H₅O₇·Na₂·2H₂O) 溶解在90ml 水中, 按上面介绍方法(4.7) 用双硫脲四氯化碳萃取纯化。此试剂用于玻璃器皿的最后洗涤。

4.14 锌标准贮备溶液。

称取0.1000g 锌粒(纯度99.9%) 溶于5ml 盐酸(4.3.2) 中, 移入1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含100μg 锌。

4.15 锌标准溶液。

取锌标准贮备溶液(4.14) 10.00ml 置于1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含1.00μg 锌。

5 仪器

- 5.1 分光光度计：光程10mm 或更长的比色皿。
 5.2 分液漏斗：容量为125和150ml，最好配有聚四氟乙烯活塞。
 5.3 玻璃器皿：所有玻璃器皿均先后用1+1 硫酸和无锌水浸泡和清洗。

6 采样和样品

6.1 实验室样品

根据水样的类型提出的特殊建议进行采样，采用聚乙烯瓶采样。使用前用硝酸(4.6.1)溶液浸泡24h，然后用无锌水冲洗干净，水样采集后，每1000 ml 水样立即加入2.0 ml 硝酸(4.6)加以酸化(pH约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。否则要按下述二种方法处理：

6.2.1 比较浑浊的地面水，每100ml 水样加入1 ml 硝酸(4.6)，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(4.6.2)洗涤数次，然后用硝酸(4.6.2)稀释至一定体积，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5 ml 硝酸(4.6)，在电热板上加热消解到10ml 左右，冷却，再加入5 ml 硝酸(4.6)和2 ml 高氯酸(4.2)，继续加热消解，蒸发至近干。用硝酸(4.6.2)温热溶解残渣，冷却后，用快速滤纸过滤，滤纸用硝酸(4.6.2)洗涤数次，滤液用硝酸(4.6.2)稀释定容，供测定用。每分析一批样品要平行操作两个空白。

6.3 试份

如果水样中锌的含量不在测定范围内，可将试样作适当的稀释减少取试样量，如锌的含量太低，也可取较大量试样置于石英皿中进行浓缩。如果取加酸保存的试样，则要取一份试样放在石英皿中蒸发至干，以除去过量酸(注意：不要用氢氧化物中和，因为此类试剂中的含锌量往往过高)，然后加无锌水，加热煮沸5 min。用稀盐酸或经纯制的氨水调节试样的pH在2~3之间。最后以无锌水定容。

7 步骤

7.1 测定

7.1.1 显色萃取

取10ml (含锌量在0.5~5 μg之间) 试份(6.3)，置于60ml 分液漏斗中，加入5 ml 乙酸钠缓冲溶液(4.7)及1 ml 硫代硫酸钠溶液(4.8)，混匀后，再加10.0ml 双硫脲四氯化碳溶液(4.12)，振摇4min，静置分层后，将四氯化碳层通过少许洁净脱脂棉过滤入20mm 比色皿中。

7.1.2 吸光度的测量

立即在535nm 的最大吸光波长处测量溶液的吸光度，采用合适的(如20mm) 光程长的比色皿，参比皿中放入四氯化碳(4.1) (注意：第一次采用本方法时，应检验最大吸光波长，以后的测定中均使用此波长)，由测量得吸光度扣去空白试验(7.2) 吸光度之后，从校准曲线上查出测量锌量，然后按8.1的公式计算样品中锌的含量。

7.2 空白试验

用适量(如10±0.5ml) 无锌水代替试份，按6.3和7.1的方法进行处理。

7.3 校准

7.3.1 制备一组校准溶液

向一系列125ml 分液漏斗中，分别加入锌标准溶液(4.15) 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、

5.00ml,各加适量无锌水补充到10ml,向各分液漏斗中加入5ml乙酸钠溶液(4.7)和1ml硫代硫酸钠溶液(4.8),混匀后备用萃取。

7.3.2 显色萃取

上述溶液(7.3.1)用10.0ml双硫脲四氯化碳溶液(4.12)摇动萃取4min,静置分层后,将四氯化碳层通过少许洁净脱脂棉过滤入20mm比色皿中。

7.3.3 吸光度的测量

立即在535nm的最大吸光波长处测量溶液的吸光度,采用20mm光程长的比色皿,用纯四氯化碳作参比。

7.3.4 校准曲线的绘制

从7.3.3测得的吸光度扣去试剂空白(零浓度)的吸光度后,绘制吸光度对锌量的曲线。这条校准线应为通过原点的直线。

7.3.5 校准次数

应定期检查校准曲线,特别是分析一批水样或每使用一批新试剂时要检查一次。

8 结果表示

8.1 计算方法

锌的浓度 c (mg/L)由下式计算:

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

式中: m ——从校准曲线上求得锌量, μg ;

V ——用于测定的水样体积,ml。

8.2 报告结果

结果以二位有效数字表示。

9 精密度和准确度

46个实验室曾用本方法分析过一个合成水样,其中含锌 $650\mu\text{g/L}$ 。其他离子含量(以 $\mu\text{g/L}$ 计)为:铝500,镉50,铬110,铜470,铁300,铅70,锰120和银150。得到的相对标准偏差为18.2%。相对误差为25.9%。

附录 A
干扰及其消除
(补充件)

水中存在少量铋、镉、钴、铜、金、铅、汞、镍、钨、银和亚锡等金属离子时,对本方法均有干扰,但可用硫代硫酸钠掩蔽剂和控制溶液的pH值来消除这些干扰。三价铁、余氯和其他氧化剂会使双硫脲变成棕黄色,由于锌普遍存在于环境中,而锌与双硫脲反应又非常灵敏,因此需要采取特殊措施防止污染。实验中如出现高而无规律的空白值,这种现象往往是起源于含氧化锌的玻璃、表面被污染的玻璃器皿、橡胶制品、活塞润滑剂、试剂级化学药品或蒸馏水,因此需要保留一套专供测定锌用的玻璃器皿,单独放置。

本方法只适用于一般轻度受重金属污染的废水。

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。