

F-HZ-HJ-SZ-0013

水质—铜、锌、铅、镉的测定—原子吸收分光光度法

本方法规定了测定水中铜、锌、铅、镉的原子吸收光谱法。

本方法分为两部分。第一部分为直接法，适用于测定地下水、地面水和废水中的铜、锌、铅、镉；第二部分为螯合萃取法，适用于测定地下水和清洁地面水中低浓度的铜、铅、镉。

1 定义

1.1 溶解的金属：未酸化的样品中能通过 0.45μm 滤膜的金属成分。

1.2 金属总量：未经过滤的样品经强烈消解后测得的金属浓度，或样品中溶解和悬浮的两部分金属浓度的总量。

2 采样和样品

2.1 用聚乙烯塑料瓶采集样品。采样瓶先用洗涤剂洗净，再在硝酸溶液(5.6)中浸泡，使用前用水冲洗干净。分析金属总量的样品，采集后立即加硝酸(5.1)酸化至 pH1~2，正常情况下，每 1000mL 样品加 2mL 硝酸(5.1)。

2.2 试样的制备

分析溶解的金属时，样品采集后立即通过 0.45μm 滤膜过滤，得到的滤液再按(2.1)中的要求酸化。

第一篇 直接法

3 范围

3.1 测定浓度范围与仪器的特性有关，表 1 列出一般仪器的测定范围。

表 1

元 素	浓度范围, mg/L
铜	0.05~5
锌	0.05~1
铅	0.2~10
镉	0.05~1

3.2 地下水和地面水中的共存离子和化合物在常见浓度下不干扰测定。但当钙的浓度高于 1000mg/L 时，抑制镉的吸收，浓度为 2000mg/L 时，信号抑制达 19%。铁的含量超过 100mg/L 时，抑制锌的吸收。当样品中含盐量很高，特征谱线波长又低于 350nm 时，可能出现非特征吸收。如高浓度的钙，因产生背景吸收，使铅的测定结果偏高。

4 原理

将样品或消解处理过的样品直接吸入火焰，在火焰中形成的原子对特征电磁辐射产生吸收，将测得的样品吸光度和标准溶液的吸光度进行比较，确定样品中被测元素的浓度。

5 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂、去离子水或同等纯度的水。

5.1 硝酸(HNO₃)：ρ = 1.42g/mL，优级纯。

5.2 硝酸(HNO₃)：ρ = 1.42g/mL，分析纯。

5.3 高氯酸(HClO₄)：ρ = 1.67g/mL，优级纯。

5.4 燃料：乙炔，用钢瓶气或由乙炔发生器供给，纯度不低于 99.6%。

5.5 氧化剂：空气，一般由气体压缩机供给，进入燃烧器以前应经过适当过滤，以除去其中的水、油和其他杂质。

5.6 1+1 硝酸溶液。

用硝酸(5.1)配制。

5.7 硝酸溶液，0.032mol/L。

用硝酸(5.1)配制。

5.8 金属贮备液：1.000g/L。

称取 1.000g 光谱纯金属，准确到 0.001g，用硝酸(5.1)溶解，必要时加热，直至溶解完全，然后用水稀释定容至 1000mL。

5.9 中间标准溶液。

用硝酸溶液(5.7)稀释金属贮备液(5.8)配制，此溶液中铜、锌、铅、镉的浓度分别为 50.00、10.00、100.0 和 10.00mg/L。

6 仪器

一般实验室仪器和：

原子吸收分光光度计及相应的辅助设备，配有乙炔—空气燃烧器；光源选用空心阴极灯或无极放电灯。仪器操作参数可参照厂家的说明进行选择。

注：实验用的玻璃或塑料器皿用洗涤剂洗净后，在硝酸溶液(5.6)中浸泡，使用前用水冲洗干净。

7 操作步骤

7.1 校准

7.1.1 参照表 2，在 100mL 容量瓶中，用硝酸溶液(5.7)稀释中间标准溶液(5.9)，配制至少 4
表 2

中间标准溶液(5.9)加入体积 (mL)		0.50	1.00	3.00	5.00	10.0
工作标准溶液浓度 mg/L	铜	0.25	0.50	1.50	2.50	5.00
	锌	0.05	0.10	0.30	0.50	1.00
	铅	0.50	1.00	3.00	5.00	10.0
	镉	0.05	0.10	0.30	0.50	1.00

注：定容体积为 100mL。

个工作标准溶液，其浓度范围应包括样品中被测元素的浓度。

7.1.2 测定金属总量时，如果样品需要消解，则工作标准溶液也按 7.6.3 中的步骤进行消解。

7.1.3 选择波长和调节火焰，按 7.6.4 的步骤测定。

7.1.4 用测得的吸光度与相对应的浓度绘制校准曲线。

注：①装有内部存储器的仪器，输入 1~3 个工作标准。存入一条校准曲线，测定样品时可直接读出浓度。

②在测定过程中，要定期地复测空白和工作标准溶液，以检查基线的稳定性和仪器的灵敏度是否发生了变化。

7.2 试份

测定金属总量时，如果样品需要消解，混匀后取 100.0mL 实验室样品置于 200mL 烧杯中，按 7.6.3 继续分析。

7.3 空白试验

在测定样品的同时，测定空白。取 100.0mL 硝酸溶液(5.7)代替样品，置于 200mL 烧杯中，按 7.6.3 继续分析。

7.4 验证试验

验证实验是为了检验是否存在基体干扰或背景吸收。一般通过测定加标回收率判断基体干扰的程度，通过测定特征谱线附近 1nm 内的一条非特征吸收谱线处的吸收可判断背景吸收的大小。根据表 3 选择与特征谱线对应的非特征吸收谱线。

7.5 去干扰试验

根据验证试验(7.4)的结果，如果存在基体干扰，用标准加入法测定并计算结果。如果存在背景吸收，用自动背景校正装置或邻近非特征吸收谱线法进行校正，后一种方法是从特征

表 3

元 素	特征谱线, nm	非特征吸收谱线, nm
铜	324.7	324 (锆)
锌	213.8	214 (氘)
铅	283.3	283.7 (锆)
镉	228.8	229 (氘)

谱线处测得的吸收值中扣除邻近非特征吸收谱线处的吸收值, 得到被测元素原子的真正吸收。此外, 也可使用螯合萃取法或样品稀释法降低或排除产生基体干扰或背景吸收的组分。

7.6 测定

7.6.1 测定溶解的金属时, 用 2.2 制备的试样, 按 7.6.4 测定。

7.6.2 测定金属总量时, 如果样品不需要消解, 用实验室样品, 按 7.6.4 进行测定。如果需要硝酸消解, 用 7.2 中的试份进行分析。

7.6.3 加入 5mL 硝酸(5.1), 在电热板上加热消解, 确保样品不沸腾, 蒸至 10mL 左右, 加入 5mL 硝酸(5.1)和 2mL 高氯酸(5.3), 继续消解, 蒸至 1mL 左右。如果消解不完全, 再加入 5mL 硝酸(5.1)和 2mL 高氯酸(5.3), 再蒸至 1mL 左右。取下冷却, 加水溶解残渣, 通过中速滤纸(预先用酸洗)滤入 100mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。

注: 消解中使用高氯酸有爆炸危险, 整个消解要在通风橱中进行。

7.6.4 根据表 4 选择波长和调节火焰, 吸入硝酸溶液(5.7), 将仪器调零。吸入空白、工作标准溶液或样品, 记录吸光度。

表 4

元 素	特征谱线波长, nm	火 焰 类 型
铜	324.7	乙炔—空气, 氧化性
锌	213.8	乙炔—空气, 氧化性
铅	283.3	乙炔—空气, 氧化性
镉	228.8	乙炔—空气, 氧化性

7.6.5 根据扣除空白吸光度后的样品吸光度, 在校准曲线上查出样品中的金属浓度。

第二篇 螯合萃取法

8 范围

8.1 浓度测定范围与仪器的特性有关, 表 5 列出了一般仪器的测定范围。

表 5

元 素	浓度范围, $\mu\text{g/L}$
铜	1~50
铅	10~200
镉	1~50

8.2 当样品的化学需氧量超过 500mg/L 时, 可能影响萃取效率。铁的含量不超过 5mg/L, 不干扰测定。如果样品中存在的某类络合剂, 与被测金属形成的络合物比吡咯烷二硫代氨基甲酸铵的络合物更稳定, 则应在测定前去除样品中的这类络合剂。

9 原理

吡咯烷二硫代氨基甲酸铵在 pH3.0 时与被测金属离子螯合后萃入甲基异丁基甲酮中, 然后吸入火焰进行原子吸收光谱测定。

10 试剂

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂、去离子水或同等纯度的水。

10.1 甲基异丁基甲酮($C_6H_{12}O$)。

10.2 氢氧化钠(NaOH, 优级纯)溶液: 100g/L。

10.3 盐酸(HCl, $\bar{n}=1.19\text{g/mL}$, 优级纯)溶液: 0.24mol/L。

10.4 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵($C_5H_{12}N_2S_2$)溶液: 20g/L。

将 2.0g 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶于 100mL 水中, 必要时在分液漏斗中用甲基异丁基甲酮进行纯化, 加入等体积的甲基异丁基甲酮, 摇动 30s, 分层后放出水相备用, 弃去有机相。此溶液用时现配。

10.5 水饱和的甲基异丁基甲酮。

在分液漏斗中放入甲基异丁基甲酮和等体积的水, 摇动 30s, 分层后弃去水相, 留下有机相备用。

10.6 中间标准溶液

用硝酸溶液(5.7)稀释金属贮备液(5.8)配制。此溶液中铜、铅、镉的浓度分别为 0.500、2.00、0.50mg/L。

11 仪器

同第 6 条。

12 操作步骤

12.1 校准

12.1.1 配制一个空白和至少 4 个工作标准溶液。空白为 100.0mL 硝酸溶液(5.7), 置于 200mL 烧杯中。制备工作标准溶液时, 参照表 6。准确吸取一定量的中间标准溶液(10.6)置于 200mL 烧杯中, 用硝酸溶液(5.7)稀释至 100mL, 按 12.4.1 和 12.4.2 继续分析。

表 6

中间标准溶液(10.6)加入体积, mL		0.50	1.00	2.00	5.00	10.0
工作标准溶液浓度 mg/L	铜	0.25	0.50	1.0	2.5	5.0
	铅	1.0	2.0	4.0	10.0	20.0
	镉	0.25	0.50	1.0	2.5	5.0

注: 定容体积为 100mL

12.1.2 测定金属总量时, 如果样品需要消解, 则空白和工作标准溶液也要按 7.6.3 的步骤进行消解。但过滤时不是滤入 100mL 容量瓶而是滤入 200mL 烧杯中, 用水定容到 100mL。然后按 12.4.1 和 12.4.2 继续分析。

12.1.3 用扣除空白吸光度后的各工作标准的吸光度与对应的金属含量作图, 绘制校准曲线。

12.2 试份

分析溶解的金属时, 取 100.0mL 2.2 中制备的试样。分析金属总量时, 如果样品不需要消解, 则取 100.0mL 实验室样品, 如果样品需要消解, 则混匀后取 100.0mL 实验室样品, 按 7.6.3 的步骤消解, 最后定容到 100mL。以上三种样品置于 200mL 烧杯中后, 按 12.4.1 和 12.4.2 继续分析。

12.3 空白试验

在测定样品的同时, 测定空白。取 100.0mL 硝酸溶液(5.7)置于 200mL 烧杯中, 按 12.4.1 和 12.4.2 继续操作。如果样品需要消解, 则空白也和样品一同先按 7.6.3 的步骤消解。

12.4 测定

12.4.1 用氢氧化钠溶液(10.2)和盐酸溶液(10.3)调空白、工作标准或试份的 pH 为 3.0(用 pH 计指示)。将溶液转入 200mL 容量瓶中, 加入 2mL 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液(10.4), 摇匀。加入 10mL 甲基异丁基甲酮(10.1), 剧烈摇动 1min, 静置分层后, 小心地沿容量瓶壁加入水, 使有机相上升到瓶颈中并达到吸样毛细管可以达到的高度。

注: ① 如果单独测定铅, 最佳萃取 pH 为 2.3 ± 0.2 。

② 样品中存在强氧化剂时, 可能破坏吡咯烷二硫代氨基甲酸铵, 萃取前应去除。

③ 有些金属离子和吡咯烷二硫代氨基甲酸铵的络合物不稳定，萃取操作时要避免日光直射和避开热源。

12.4.2 根据表 4 选择波长和调节火焰，吸入水饱和的甲基异丁基甲酮(10.5)，将仪器调零。吸入空白、工作标准或试份的萃取有机相，记录吸光度。

12.4.3 根据扣除空白吸光度后的试份吸光度，从校准曲线上查出试份中的金属含量。

13 结果计算

实验室样品中的金属浓度按下式计算：

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

式中：c——实验室样品中的金属浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

W——试份中的金属含量， μg ；

V——试份的体积，mL。

报告结果时，要指明测定的是溶解的金属还是金属总量。

14 精密度

本方法的重复性和再现性列于表 7。

表 7

	参加实验 室数目	质控样品 配制浓度 $\mu\text{g/L}$	平均测定值 $\mu\text{g/L}$	重复测定 标准偏差 $\mu\text{g/L}$	重复性 $\mu\text{g/L}$	再现测定 标准偏差 $\mu\text{g/L}$	再现性 $\mu\text{g/L}$
直接法							
铜	7	100	96	5.9	17	6.6	19
铜	5	500	480	15	42	34	96
锌	8	100	99.9	2.4	6.8	3.1	8.8
锌	4	500	507	8.1	23	11	31
螯合萃取法							
铜	14	40	40.6	1.7	4.8	5.9	17
铅	6	50	40.9	1.8	5.1	2.8	7.9
镉	6	4.9	5.1	0.3	0.8	0.4	1.1

注：① 重复性($\mu\text{g/L}$)=2.83×重复测定标准偏差($\mu\text{g/L}$)。

② 再现性($\mu\text{g/L}$)=2.83×再现测定标准偏差($\mu\text{g/L}$)。

15 参考文献

GB7475-87。

附录 A

(参考件)

吡咯烷二硫代氨基甲酸铵—甲基异丁基甲酮萃取铜、铅、镉的 pH 范围如表 A1 所示。

表 A1

元 素	pH 范 围
铜	<0.1~8
铅	<0.1~6
镉	1~6