

HZ-HJ-SZ-0073

水质—黑索今的测定—分光光度法

1 范围

本方法规定了测定水质中黑索今的分光光度法。

本方法适用于弹药装药工业废水中黑索今含量的测定。

对 50mL 试料，比色皿光程 10mm，黑索今的最低检出浓度为 0.05mg/L，测定范围为 0.1~10.0mg/L。在被测溶液中如有环四甲撑四硝胺(奥托今)，对黑索今测定有干扰。

2 原理

黑索今在硫酸溶液中加热分解生成甲醛，甲醛与乙酰丙酮及氨作用，生成黄色的 3, 5-二乙酰基-1, 4-二氢卢剔啶，在 412nm 处进行分光光度测定。

3 试剂

除另有说明，分别中所有的试剂均应符合国家标准分析纯试剂。所用水均使用蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 浓硫酸： $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

3.2 乙酰丙酮溶液。

3.2.1 称取 25g 乙酸铵溶于 80mL 水中，加冰乙酸($\rho=1.05\text{g/mL}$) 3mL，以水稀释至 100mL。此溶液为 pH=6 缓冲溶液。

3.2.2 吸取 0.2mL 乙酰丙酮试剂加入上述(3.2.1)pH=6 缓冲溶液中，摇匀。低温下保存，有效期为一个月。

3.3 硝酸溶液：8mol/L。

量取 10mL 硝酸($\rho=1.39\text{g/mL}$)与 10mL 水混合。

3.4 硫酸亚铁铵($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。

3.5 硫酸亚铁铵溶液：10g/L。

称取 1.3g 六水硫酸亚铁铵(3.4)溶于 100mL 水中。

3.6 黑索今标准溶液

准确称取精制黑索今(经丙酮重结晶二次) 0.0400g 于 1000mL 烧杯中，以约 10mL 丙酮溶解后，缓缓加入预先加热的水约 800mL，置沸水浴中加热。使其溶解后，继续加热至无丙酮气味。取出冷却至室温，移入 1000mL 棕色容量瓶中，以水稀释至刻线，摇匀。此溶液为贮备液，浓度为 40mg/L。低温 (2~5℃) 保存，保存期 5 天。

用稀释法配制 20.0mg/L 或 2.00mg/L 黑索今标准使用液，临用时现配。

4 仪器

4.1 实验室常用仪器。

4.2 分光光度计。

4.3 全玻璃蒸馏器，250mL。

4.4 具塞比色管，50mL。

4.5 可调电炉，600W 或 800W。

4.6 蒸馏装置，如图所示。

5 试样制备

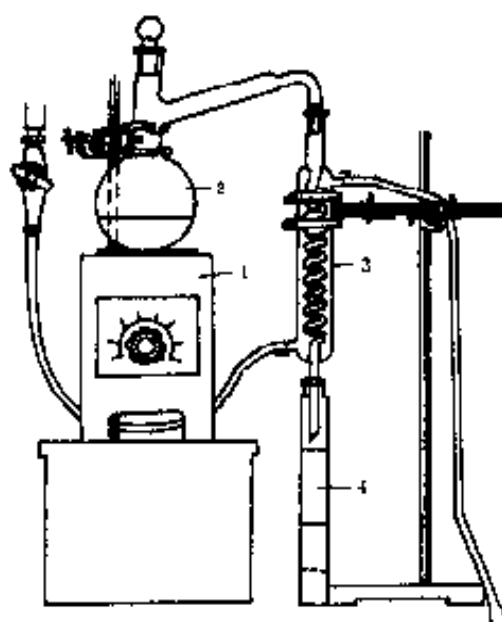
5.1 采样

样品应采集于棕色玻璃瓶中，低温 (2~5℃) 保存，有效期 5 天。

5.2 样品

样品中含 Cr^{6+} 、甲醛时，按下述情况进行预处理。

5.2.1 样品中含有 Cr^{6+} ，可加入适量硫酸亚铁铵溶液(3.5)。 Cr^{6+} 浓度小于 10mg/L 时，加入量为 1mL。



黑素今蒸馏装置图

1—可调电炉；2—蒸馏瓶；3—冷凝器；4—接收管

5.2.2 样品中含有甲醛时，量取 200mL 试样于 500mL 烧杯中，以硝酸溶液(3.3)调 pH 值为 4。然后在电炉上煮沸并不断搅拌，当水样蒸发至原体积一半时，停止加热。待溶液冷却至室温后，以水定容为原体积 200mL，待测定。

6 操作步骤

6.1 校准曲线的绘制

6.1.1 高浓度校准曲线

吸取 20.0mg/L 浓度的黑素今标准使用液 0, 2.50, 5.00, 10.00, 15.00, 20.00, 25.00mL，分别移入 250mL 全玻璃蒸馏瓶中。然后加水至 45.00mL，加入浓硫酸(3.1)10.00mL，摇匀。加数粒玻璃珠，防爆沸。

吸取乙酰丙酮溶液(3.2.2)10.00mL，移入 50mL 具塞比色管中，用以接受馏出液。

按蒸馏装置(4.6)连接各部分，并检查使其密合。冷凝器的出口插入接受管(50mL 具塞比色管)中。

打开冷凝水，加热蒸馏，蒸馏速度为 2~3mL/min。当馏出液和乙酰丙酮溶液总体积至 50mL 时，取下接受管，停止蒸馏。

将馏出液与乙酰丙酮溶液摇匀，于沸水浴中加热 5min。取下冷却后，用 10mm 比色皿，于 412nm 波长处，以试剂水溶液作参比测量吸光度。以吸光度为纵坐标，对应的黑素今含量(mg)为横坐标绘制校准曲线。

6.1.2 低浓度校准曲线

吸取 2.00mg/L 浓度的黑素今标准使用液 0, 2.50, 5.00, 10.00, 15.00, 20.00, 25.00mL 分别置于 250mL 全玻璃蒸馏瓶中。加水分别至 45.00mL，除比色皿用 30mm 外，其余步骤同高浓度校准曲线。

6.2 样品测定

6.2.1 非生化法处理废水样的测定

取试样 45.00mL 置于 250mL 全玻璃蒸馏瓶中(如果试样中黑素今浓度高于 10mg/L 时，可取适量试样，加水至 45.00mL)。以下按 6.11 步骤操作。

6.2.2 生化法处理废水样的测定。

用量筒取试样 200mL 于 500mL 烧杯中，然后加入六合水硫酸亚铁按(3.4)1g，用玻璃棒搅拌均匀。放置 10min 后用中速定量滤纸过滤，滤液承接于 500mL 三角瓶内。待测定。

取二个 250mL 蒸馏瓶并编号为 A、B，然后分别加入上述滤液 45.00mL(如试样浓度大于 10mg/L 时，可取适量滤液，加水至 45.00mL)。向 A、B 蒸馏瓶中加入硝酸(3.3)1~2 滴，使其 pH 值为 4。A 蒸馏瓶不加浓硫酸；B 蒸馏瓶加入浓硫酸(3.1)10.00mL，摇匀。其余步骤按 6.1.1 操作。

7 结果计算

7.1 非生化法处理废水样

黑索今含量按式(1)计算：

$$c_1 = \frac{m}{V_1} \times 1000 \dots\dots\dots(1)$$

式中： c_1 —黑索今含量， mg/L；
 m —校准曲线查得黑索今含量， mg；
 V_1 —试样的体积， mL。

7.2 生化法处理废水样

黑索今含量按式(2)计算：

$$c_2 = \frac{m_2 - m_1}{V_2} \times 1000 \dots\dots\dots(2)$$

式中： c_2 —黑索今含量， mg/L；
 m_1 —A 蒸馏瓶试样在校准曲线查得黑索今含量， mg；
 m_2 —B 蒸馏瓶试样在校准曲线查得黑索今含量， mg；
 V_2 —试样的体积， mL。

8 精密度和准确度

5 个实验室测定黑索今浓度为 2.00mg/L 的试样。

8.1 重复性

实验室内相对标准偏差为 3.1%。

8.2 再现性

实验室间相对标准偏差为 2.3%。

8.3 准确度

加标回收率为 94%~105%。

9 参考文献

GB/T 13900-1992。