

HZ-HJ-SZ-0121

水质—铈的测定—5-Br-PADAP 分光光度法

1 范围

本方法测铈的最低检出浓度为 0.05mg/L(吸光度为 0.01 时所对应的铈浓度), 测定上限为 1.2mg/L。适合于选矿、冶金、印刷、涂料、制药等行业废水中铈的测定。

在 25mL 显色液中存在 2000mg F⁻; 400mg Al³⁺; 100mg K⁺、Na⁺、Cl⁻; 20mg Mn²⁺、Zn²⁺; 10mg NH₄⁺; 4mg Ca²⁺; 2mg NO₃³⁻、SO₄²⁻; 0.5mg Cd²⁺、Hg²⁺、Pb²⁺、PO₄³⁻、AsO₃³⁻不干扰测定。与铈等量的 Fe³⁺、Cu²⁺、Sn⁴⁺、Co²⁺产生正干扰, Cr³⁺产生负干扰。在有酒石酸及硫脲存在的酸性试液中, 加入硼氢化钾, 使它与酸作用产生新生态的氢, 并与铈(III)生成挥发性的 SbH₃ 而与 Fe³⁺、Cu²⁺、Sn⁴⁺、Co²⁺、Cr³⁺等离子分离, 消除了它们对显色测定的干扰。在还原分离中, 相当于 3 倍铈量的铋(III)不产生干扰。

2 原理

以丙酮作增溶剂, 在碘化钾存在下, 于 0.02~0.1mol/L 盐酸介质中, 铈(III)与 2-(5-溴-2 吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚(简称 5-Br-PADAP)生成稳定的紫红色络合物, 可于波长 600nm 处测量吸光度, 其摩尔吸光系数为 5.0×10^4 , 试剂的最大吸收峰在 420nm 处。试剂和络合物均很稳定。

3 试剂

3.1 铈标准贮备溶液: 准确称取纯金属铈($\geq 99.9\%$)0.5000g 置 50mL 烧杯中, 加入 12.5mL 硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$), 于电热板上加热至完全溶解。冷却后, 移入 500mL 容量瓶中, 用 1+1 硫酸洗净烧杯, 加入 50g/L 酒石酸 12.5mL, 再用 1+1 硫酸稀释至标线, 摇匀后备用。此溶液每毫升含铈 1.00mg。

3.2 铈标准溶液: 准确吸取适量贮备液, 用 6mol/L 盐酸逐级稀释至每毫升含铈 10.0 μ g。该溶液可保存 1 个月。

3.3 [2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚(简称 5-Br-PADAP)]: $2 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 乙醇溶液[约 0.7g/L]。

3.4 硼氢化钾(片剂)。

3.5 吸收液: 0.015mol/L 硫酸溶液中, 含 0.3g/L 高锰酸钾。

3.6 250g/L 酒石酸溶液。

3.7 50g/L 硫脲溶液。

3.8 200g/L 碘化钾溶液。

3.9 1+1 盐酸溶液。

3.10 0.5mol/L 盐酸溶液。

4 仪器

4.1 分光光度计, 10mm 比色皿。

4.2 铈化氢分离装置, 如图 1 所示。

5 试样制备

取样后应立即加酸酸化至 $\text{pH} \leq 1$, 保存于聚乙烯塑料瓶中。

6 操作步骤

6.1 校准曲线

于 8 只发生瓶中, 分别加入 0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、3.50mL 铈标准溶液, 加入酒石酸(3.6) 4mL, 硫脲(3.7) 4mL, 盐酸(3.9) 12mL, 用水稀释至 25mL, 摇匀。于吸收管中加入 5mL 吸收液, 按图 1 所示, 在“硼氢化钾存放处”放入 2 粒硼氢化钾片剂, 装好导气管, 塞紧橡皮塞, 轻轻将发生瓶向一侧倾斜, 让其中一片“片剂”落入溶液

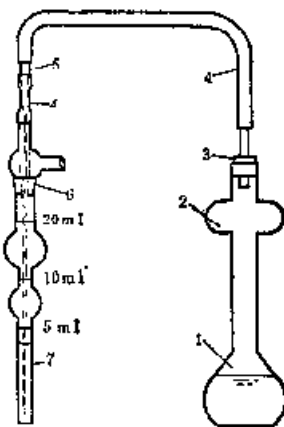


图 1 锑化氢发生吸收装置

图中， 1——100mL 容积发生瓶；2——硼氢化钾存放处；3——橡皮塞，4——乳胶软管；5——塑料管(一端拉成毛细管状，出气口内径小于 1mm)； 6——14mm 标准磨口；7——吸收液，高度不低于 5cm。

中。待反应停止后，再将另一片剂落入溶液，以驱赶余气。反应停止后，用少量水洗涤导气管，于吸收液中加入盐酸 (3.10) 2.5mL，硫脲 (3.7) 3 滴，摇匀。待紫色褪去后，加入碘化钾溶液 (3.8) 0.5mL，丙酮 12mL，准确加入 2×10^{-3} mol/L 5-Br-PADAP 乙醇溶液 2mL，用水稀释至标线，摇匀。用 10mm 比色皿，在 600nm 波长处，以空白为参比，测量吸光度，绘制吸光度—浓度校准曲线。

6.2 样品测定

分取水样 2~10mL(视含量而定)于发生瓶中，加入 1~2 滴酚酞指示液，用 20% (m/V) 氢氧化钠溶液中和至紫红色出现，加入 1+1 盐酸 8mL；5% (m/V) 硫脲 4mL，用水稀释至 25 mL，摇匀。以下按校准曲线进行挥发分离和显色测定。

7 结果计算

$$c_{\text{锑}} (\text{Sb, mg/L}) = m/V$$

式中， m ——由校准曲线查得的锑量(μg)；

V ——分取水样的体积(mL)。

8 精密度和准确度

经七个实验分别测定含锑量为 0.12mg/L，0.6mg/L，10.8mg/L 的锑标准溶液，其相对标准偏差分别为 1~7%，0.7~2%，0.6~3%；测定 8 种实际样品的加标回收率在 85~102%之间，如表 1 所示。

表 1 测定实际水样的精密度和准确度

编号	废水名称	六次平行测定 结果(mg/L)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
1	印刷厂废水	0.761	2.1	92.0
2	金矿废水	0.977	2.0	99.4
3	719 矿废水	0.855	2.4	91.9
4	矿井水	7.00	4.0	96.0
5	火柴厂废水	0.05	40.3	102.5
6	冶炼厂废水	12.48	3.7	85.0
7	锑循环水	26.16	2.1	-

注意事项:

(1) 还原装置必须严密不漏气, 否则易泄出 SbH_3 , 影响测定结果。

(2) 导气管出口的口径都能大于 1mm, 吸收液高度不能低于 5cm, 否则吸收不完全, 结果偏低。

(3) 在用硼氢化钾还原分离之前, 加入硫脲, 除作掩蔽剂外, 还有预还原锑(V)为锑(III)的作用。这一步很重要, 否则锑(V)还原不完全, 结果会显著偏低。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编, 水和废水监测分析方法 (第三版), pp. 196~199, 中国环境科学出版社, 北京, 1997。