

HZ-HJ-SZ-0055

水质—银的测定—3, 5—Br₂—PADAP 分光光度法

1 范围

本方法规定了用 3, 5—Br₂—PADAP{ [2—(3, 5)—二溴—2—吡啶偶氮]—5—二乙氨基苯酚}分光光度法测定水中银。

本方法适用于感光材料生产、胶片洗印、镀银、冶炼等行业的排放废水及受银污染的地面水中银的测定。

1.1 最低检出浓度

试料为 25mL, 用 10mm 比色皿, 给出吸光度为 0.01 时, 所对应的浓度为 0.02mg/L。

1.2 测定上限

试料为 25mL, 用 10mm 比色皿, 本法的测定上限为 1.0mg/L。

经适当浓缩和稀释, 测定范围还可扩展。

2 原理

在 0.1% 十二烷基硫酸钠存在下, 于 pH4.5~8.5 的乙酸盐缓冲介质中, 银与 3, 5—Br₂—PADAP 生成稳定的 1: 2 紫红色络合物, 其颜色深度与银的浓度成正比。络合物的最大吸收波长为 570nm; 试剂的最大吸收波长为 470nm; 摩尔吸光系数为 $7.6 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

3 试剂

所用试剂除另有说明外, 均为分析纯。实验用水需用全玻蒸馏器重蒸馏或使用同等纯度的去离子水。

3.1 硝酸(HNO₃), $\rho = 1.40 \text{ g/mL}$ 。

3.2 硝酸溶液, 1+1: 用硝酸(3.1)配制。

3.3 硝酸溶液, 1mol/L: 用硝酸(3.1)配制。

3.4 高氯酸(HClO₄), $\rho = 1.68 \text{ g/mL}$ 。

3.5 硫酸(H₂SO₄), $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ 。

3.6 硫酸溶液, 1+1: 取适量硫酸(3.5), 注入等体积水中, 搅均。

3.7 甲基橙指示液, 1g/L: 称取 0.1g 甲基橙溶于 100mL 水中。

3.8 氢氧化钠溶液, 1mol/L: 称取 40g 氢氧化钠溶于水, 并稀释至 1L。

3.9 过氧化氢溶液, 1+10: 取市售过氧化氢(30%)10mL 用水稀释至 100mL。

3.10 Na₂—EDTA 溶液, 0.1mol/L: 称取 37.24g Na₂—EDTA 溶于水, 稀释至 1000mL。

3.11 柠檬酸钠溶液, 50g/L: 称取 50g 柠檬酸钠, 溶于水, 稀释至 1000mL。

3.12 十二烷基硫酸钠(简称 SDS)溶液, 10g/L: 称取 1g 十二烷基硫酸钠溶于 100mL 水中。

3.13 乙酸—乙酸钠缓冲溶液, pH5: 用 1mol/L 乙酸钠和 1mol/L 乙酸溶液在 pH 计指示下, 适量混合至所需 pH 值。

3.14 3, 5—Br₂—PADAP 乙醇溶液, 0.3g/L: 溶解 0.03g, 3, 5—Br₂—PADAP 于 100mL 无水乙醇中。

3.15 银标准溶液

3.15.1 银标准储备液, 1.00mg/mL:

溶解 0.1575g 硝酸银, 于 10mL 硝酸(3.3)溶液中, 移入 100mL 容量瓶, 以水稀释至标线, 摇匀, 保存于棕色瓶中。

3.15.2 银标准使用液, 5.0 μ g/mL: 临用前, 用无分度吸液管吸取银标准储备液(3.15.1), 放入棕色容量瓶中, 用水逐级稀释为所需浓度。

4 仪器

实验室常用仪器及分光光度计。

所使用的玻璃仪器(包括取样瓶), 在用前先用 1+1 硝酸浸泡 24h, 然后再用水仔细清洗。

5 采样和样品

实验室样品, 按国家标准规定进行采样。所采集样品应当贮存在聚乙烯瓶中, 并用硝酸酸化至 pH1~2, 尽快分析(最多不要超过 24h); 感光材料、镀银等行业废水不用加酸酸化, 且应立即分析。所采集的样品在运输和存放时均应避光。

6 操作步骤

6.1 试料

从实验室样品(5)中, 分取 25mL 混匀样品, 置 100mL 烧杯中(如银的浓度超过 1.0mg/L 时, 可适当少取, 或用水稀释至适当浓度后, 再分取), 按以下步骤进行前处理和显色测定。

6.2 前处理

向试料(6.1)中, 依次加入 5mL 硝酸(3.2), 1mL 硫酸(3.5)和 6.5mL 过氧化氢溶液(3.9), 加盖表面皿, 在电热板上小心蒸至沸, 5~10min 后取下冷却, 加入 1~2mL 高氯酸(3.4), 在电热板上蒸至近干。冷却后, 加入硝酸溶液(3.3)1mL, 以少量水洗涤杯壁, 移至电热板上温热溶解盐类, 然后移入 25mL 容量瓶中。

注: ①如试料中含有有机质浓度较高, 应用硝酸、高氯酸反复消解直至溶液呈淡黄色或无色为止。

②消解时, 切勿蒸干, 否则测定结果偏低。

6.3 显色

向 6.2 处理后的试样中, 加入柠檬酸钠溶液(3.11)1mL, 甲基橙指示液(3.7)1 滴, 用氢氧化钠溶液(3.8)中和至溶液由红变黄, 加 2mL 乙酸—乙酸钠缓冲溶液(3.13), 1mL $\text{Na}_2\text{—EDTA}$ 溶液(3.10), 2mL 十二烷基硫酸钠溶液(3.12), 2mL 3, 5— Br_2 —PADAP 溶液(3.14)(每加一种试剂后均需摇匀)。用水稀释至标线, 摇匀, 放置 20min, 备测。

6.4 测定

用 10mm 比色皿, 于波长 570nm 处, 以空白试验溶液为参比, 测定吸光度。从校准曲线(6.6.2)上查出试料中的含银量。

6.5 空白试验

用与试料相同体积的水代替试料, 以下步骤同 6.2 及 6.3。

6.6 校准

6.6.1 标准系列液的配制和测定

向 8 支 25mL 容量瓶中, 分别加入银标准使用液(3.15.2)0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、4.00、5.00mL, 用少量水洗涤管壁, 按 6.3 和 6.4 所述步骤进行显色, 以零浓度溶液为参比进行测定。

6.6.2 校准曲线的绘制

将测得的吸光度为纵坐标, 对应的银含量为横坐标, 绘制校准曲线。

7 结果计算

7.1 计算公式:

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

式中: m ——由校准曲线上查得的银量, μg ;

V ——试料体积, mL。

c ——水样含银浓度, mg/L 。

7.2 用回归方程计算水样含银浓度, 以 mg/L 表示。

8 精密度

用蒸馏水配制的含银 1.00mg/L 的统一样品(样品加氨水和碘化氰保存), 经五个实验室分析, 测得: 重复性相对标准偏差为 1.60%; 再现性相对标准偏差为 1.75%。

9 参考文献

GB11909-89。