

第一篇 对氨基 *N,N* 二甲基苯胺分光光度法

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用分光光度法测定城市污水中的硫化物。

本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中硫化物的测定。

1.1 测定范围

测定硫化物浓度范围以硫离子(S²⁻)计为 0.05~0.8 mg/L。

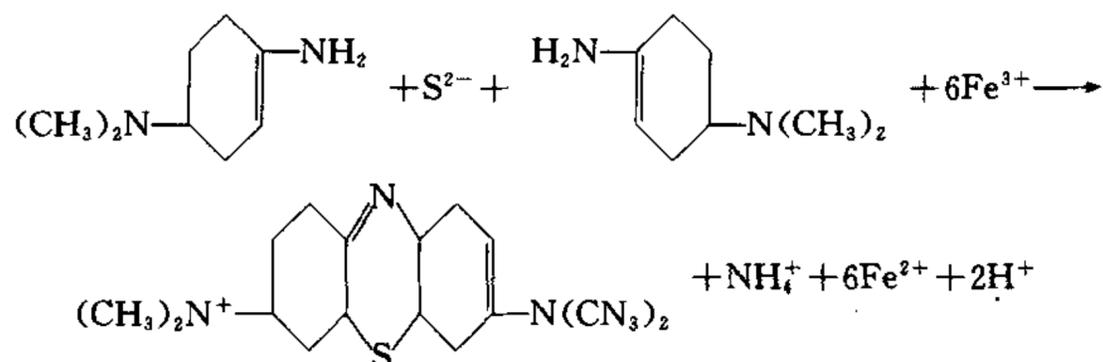
危及城建工人生命的城市下水道内 H₂S 的来源除了某些工厂直接排放的 S²⁻ 以外,很大部分来自于无机及有机含硫的化合物在下水道内缺氧的条件下,由微生物分解脱硫而成,本方法针对这一点,改变了传统的分离方法,即将样品在盐酸溶液中加入锌粒蒸馏,测定此类总硫化物。

1.2 干扰

还原性物质及色度浊度等均干扰测定,大部分样品,通过在酸性条件下蒸馏分离出 H₂S,即能消除干扰。有些干扰物的沸点低,可随蒸馏进入吸收液,干扰显色,需重新取样,加入 1 mL 醋酸锌溶液(3.2),摇匀,过滤,热水洗涤,以净化 ZnS。然后将滤纸与沉淀一并放入蒸馏瓶,加 50 mL 蒸馏底液(6.3.1)(也可以用放置过夜的 3% 水合肼溶液代替)蒸馏。

2 方法原理

在 Fe³⁺ 存在下,对氨基 *N,N* 二甲基苯胺与 S²⁻ 反应生成亚甲基兰,反应式如下:



3 试剂和材料

均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

3.1 锌粒

3.2 醋酸锌溶液

称取 30 g 醋酸锌[Zn(CH₃COO)₂·2H₂O]溶于 100 mL 水。

3.3 50%(V/V)氨水溶液

将氨水(NH₃·H₂O, ρ=0.90 g/mL)与水等体积混合。

3.4 50%(V/V)盐酸溶液

将盐酸(HCl, $\rho=1.19$ g/mL)与水等体积混合。

3.5 50%(V/V)硫酸溶液

将硫酸($\rho=1.84$ g/mL)缓缓加入等体积的水中。

3.6 对氨基 *N,N* 二甲基苯胺硫酸盐溶液

称取 2 g 对氨基 *N,N* 二甲基苯胺硫酸盐 $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶于 100 mL 硫酸溶液(3.5)。

3.7 硫酸高铁胺溶液

称取 9 g 硫酸高铁胺 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 100 mL 水。

3.8 碘酸钾标准溶液: $c(1/6\text{KIO}_3)=0.0150$ mol/L

称取经 180℃ 干燥的碘酸钾(KIO_3) 0.5351 ± 0.0005 g 溶于水, 加 6 g 碘化钾(KI)及 0.5 g 氢氧化钠(NaOH), 溶解后移入 1 000 mL 容量瓶, 用水稀释至标线, 摇匀。

3.9 硫代硫酸钠标准溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0.015$ mol/L

3.9.1 配制

将 3.7 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶解于新煮沸并冷却的水, 加 0.4 g 氢氧化钠(NaOH)并稀释至 1 000 mL, 摇匀, 贮于棕色玻璃瓶中, 放置一星期后标定。

3.9.2 标定

吸取 20.00 mL 碘酸钾标准溶液(3.8)于 150 mL 锥形瓶, 加水约 80 mL, 加 0.5 mL 硫酸溶液(3.5), 放暗处 5 min, 用硫代硫酸钠溶液(3.9)滴定至淡黄色, 加 1 mL 淀粉指示剂(3.12)继续滴至蓝色刚好消失。

硫代硫酸钠溶液浓度 c (mol/L) 由下式求出:

$$c = \frac{20.00 \times 0.0150}{V} \dots\dots\dots(1)$$

式中: 20.00——碘酸钾标准溶液体积, mL;

0.0150——碘酸钾标准溶液浓度, mol/L;

V ——滴定消耗硫代硫酸钠溶液体积, mL。

3.10 碘溶液: $c(1/2\text{I}_2)=0.02$ mol/L

3.11 硫贮备溶液

3.11.1 配制

取一小块硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)用滤纸吸干、压碎, 称取 0.22~0.28 g 溶于水, 稀释至 1 000 mL, 加 2 mL 醋酸锌溶液(3.2), 充分摇匀, 贮于棕色瓶。

3.11.2 标定

将待标定的硫溶液(3.11)充分摇匀后立即用 50 mL 比色管取出 50.0 mL, 加 10.0 mL 碘溶液(3.10), 0.5 mL 硫酸溶液(3.5), 摇匀, 全部移至 150 mL 锥形瓶, 用硫代硫酸钠标准溶液(3.9)按(3.9.2)方法滴定。另外, 取 10.00 mL 碘溶液(3.10)用同一方法做空白。三份平行最大与最小不得超过 0.1 mL, 取平均值。硫溶液浓度(mg/mL)由下式求出:

$$c_{\text{S}^{2-}} = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 16.03}{50.0} \dots\dots\dots(2)$$

式中: c ——硫代硫酸钠标准溶液浓度, mol/L;

V_1 ——滴定硫溶液的硫代硫酸钠标准溶液体积, mL;

V_0 ——滴定空白的硫代硫酸钠标准溶液体积, mL;

16.03——硫原子的摩尔质量, g/mol。

3.11.3 硫标准溶液: 将已标定的硫贮备溶液(3.11)按其浓度用水准确调整为 0.020 mg/mL S^{2-} 。

3.12 淀粉指示剂

称取 1 g 淀粉,先用冷水调成糊状后加 100 mL 水,煮沸,冷却后低温保存。

3.13 酚酞指示剂

0.5 g 酚酞溶于 100 mL 乙醇中。

3.14 甲基橙指示剂

0.1 g 甲基橙溶于 100 mL 水中。

4 仪器

4.1 300 W 电炉。

4.2 250 mL 全玻璃蒸馏器,10~15 mL 分液漏斗。

蒸馏装置如图 1。

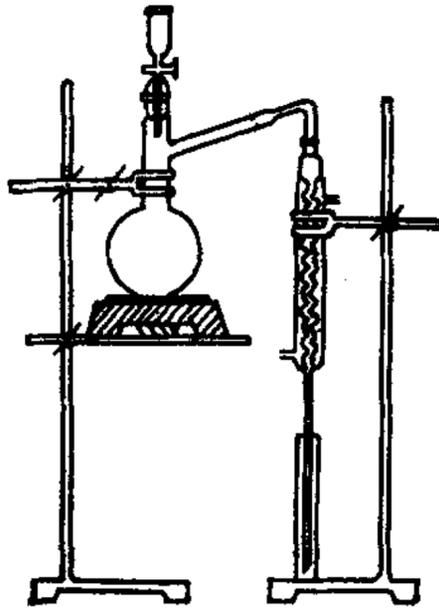


图 1 蒸馏装置图

4.3 分光光度计。

5 样品

采样:

采样时将 pH 小于 8 的样品用氢氧化钠调至 pH 大于 8。

6 分析步骤

6.1 空白试验

用 50.0 mL 水按(6.2)操作,从工作曲线上查出相当的 S^{2-} 的浓度。若超出置信区间时应检查原因,空白值置信区间可按 CJ 26.25—91 附录 B 确定。

6.2 测定

6.2.1 取 50.0 mL 实验室样品作为试料放入 250 mL 蒸馏瓶,加 2~3 颗锌粒(3.1)及 2 滴甲基橙指示剂(3.14)。如果不能及时蒸馏,加 1 mL 醋酸锌溶液(3.2)。

6.2.2 于 50 mL 比色管中加醋酸锌溶液(3.2)及氨水溶液(3.3)各 0.5 mL,2 滴酚酞指示剂(3.13)及约 10 mL 水,供吸收馏出液用。

6.2.3 将蒸馏瓶置于电炉(4.1)上,接好冷凝管及分液漏斗,将冷凝管上的导液管插入吸收液中。

6.2.4 检查各接口,在严密不漏气的情况下,通过分液漏斗加入盐酸溶液(3.4)至甲基橙呈桔红色后过量 10 mL,加热蒸馏,待收集馏出液约 40 mL 时,停止蒸馏。

6.2.5 在馏出液(6.2.4)中加入 1 mL 对氨基 *N,N* 二甲基苯胺溶液(3.6)后立即加入 1 mL 硫酸高铁铵溶液(3.7)(注意:加试剂的程序不能颠倒),用水稀释至 50 mL,摇匀,放置 15 min,以水为参比在 670 nm 处,用 10 mm 比色皿测定吸光度。

6.3 校准

由于 S^{2-} 极易氧化,本方法用除去 S^{2-} 的生活污水代替蒸馏水做蒸馏底液制作工作曲线。

6.3.1 蒸馏底液的制备

取不含溶解氧的生活污水(因为工业废水可能含 Hg、Cu 等重金属离子),每升加 1 g 醋酸锌 $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ 溶解后,放置过夜,取上清液过滤。

6.3.2 工作曲线的制作

取 7 只 250 mL 蒸馏瓶,分别加入硫标准溶液(3.11.3),0、0.50、1.00、1.50、3.00、5.00、8.00 mL,加入 50 mL 蒸馏底液(6.3.1),按 6.2.1~6.2.4 操作,但要用 100 mL 比色管做为馏出液吸收管,最后将馏出液定容至 100 mL。充分摇匀。用 50 mL 比色管立即取出 25.0 mL,用水稀释至约 45 mL,按 6.2.5 操作,以测得各点的吸光度值减去零浓度吸光度值为纵坐标,对应的浓度 0、0.05、0.10、0.15、0.30、0.50、0.80 mg/L S^{2-} 为横坐标绘制工作曲线。

7 分析结果的表述

7.1 试料的吸光度用下式计算:

$$A_r = A_s - A_b \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: A_s ——试料(6.2.5)吸光度;

A_b ——空白试验(6.1)的吸光度。

7.2 S^{2-} 的浓度 $C_{S^{2-}}$ (mg/L) 由 A_r 值从工作曲线上确定。

8 精密度和准确度

五个实验室测定 0.3 mg/L S^{2-} 标准溶液,测定 60 次,实验室内相对标准偏差为 10.71% 实验室间总相对标准偏差为 10.72%,平均回收率为 93.4%。

五个实验室以生活污水加标 0.5 mg/L S^{2-} 测定为 60 次,实验室内相对标准偏差为 8.50% 实验室间相对标准偏差为 14.40%,平均回收率为 88.8%。

第二篇 容量法-碘法

9 主题内容与适用范围

本标准规定了用容量法测定城市污水中的硫化物。

本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中硫化物的测定。

9.1 测定范围

本方法测定范围以硫离子(S^{2-})计为 1~200 mg/L。

9.2 干扰

凡是能被 I_2 氧化的还原性物质及有色物质均干扰测定。污水(尤其是工业废水)中低沸点的还原性物质能随蒸馏进入吸收液,必须将馏出液过滤,用热水洗涤,以得到纯净的 ZnS 沉淀。

10 方法原理

S^{2-} 与碘(I_2)在酸性溶液中发生氧化还原反应而被氧化成单体硫。过量的碘用硫代硫酸钠标准溶液回滴,滴定空白与滴定样品的硫代硫酸钠标准溶液之差即为 S^{2-} 的含量。

11 试剂和材料

均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

11.1 碘酸钾标准溶液: $c_1(1/6KIO_3)=0.1000$ mol/L。

称取 1.7835 ± 0.0005 g 经 180°C 干燥的碘酸钾(KIO_3)溶于水加 25 g 碘化钾(KI)及 0.5 g 氢氧化钠(NaOH),溶解后移至 500 mL 容量瓶,用水稀释至标线,摇匀。

11.2 碘溶液: $c_2(\text{I}/2\text{I}_2)=0.1$ mol/L

称取 40 g 碘化钾(KI)溶于 200 mL 水,加 12.7 g 碘(I_2),溶解后用水稀释至 1 000 mL。

11.3 硫代硫酸钠标准溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0.1$ mol/L

11.3.1 配制和标定

称取 25 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)按(3.9.1)(3.9.2)方法配制和标定。

12 样品

采样时将 pH 小于 8 的样品用氢氧化钠调至 pH 大于 8。

13 分析步骤

13.1 空白试验

用 100 mL 水按(13.2)操作。

13.2 测定

13.2.1 取 100 mL 实验室样品作为试料,按 6.2.1~6.2.4 方法操作,但蒸馏时用 100 mL 比色管中加醋酸锌溶液(3.2)及氨水溶液(3.3)各 1 mL,加水约 20 mL,供吸收馏出液用。

13.2.2 将馏出液过滤,弃去滤液,沉淀用热水洗涤数次,将滤纸连同沉淀放回原 100 mL 比色管。

13.2.3 加 50.0 mL 水,10.0 mL 碘溶液(11.2)及 0.5 mL 硫酸溶液(3.5)于 100 mL 比色管中,用玻璃棒搅动滤纸,使反应完全。

13.2.4 将溶液连同滤纸全部移入 150 mL 锥形瓶,用硫代硫酸钠标准溶液(11.3)滴定至淡黄色,加 1 mL 淀粉指示剂(3.12),继续滴定至蓝色刚好消失。

14 分析结果的表述

硫的浓度 $c_{\text{S}^{2-}}$ (mg/L)由下式计算

$$c_{\text{S}^{2-}} = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 16.03}{V} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: V_0 ——滴定空白的硫代硫酸钠标准溶液体积, mL;

V_1 ——滴定水样的硫代硫酸钠标准溶液体积, mL;

c ——硫代硫酸钠标准溶液浓度, mol/L;

V ——试料体积, mL;

16.03——硫原子的摩尔质量, g/mol。

附加说明:

本标准由中华人民共和国建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部水质标准技术归口单位中国市政工程中南设计院归口。

本标准由上海市城市排水管理处、上海市城市排水监测站负责起草。

本标准主要起草人卢瑞仁。

本标准委托上海市城市排水监测站负责解释。