

中华人民共和国国家标准

水质 铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物的测定
三氯化铁分光光度法

GB/T 13899—92

Water quality—Determination of ferro and ferric cyanic
complex—Ferric trichloride spectrophotometry

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定火工品工业废水中铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物的三氯化铁分光光度法。

1.2 适用范围

1.2.1 本标准适用于火工品生产厂工厂排出口废水中铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物含量的测定。

1.2.2 当取样体积为 25 mL 时,铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物的最低检出浓度为 0.4 mg/L;测定浓度范围为 2~10 mg/L。

2 原理

亚铁氰根与三氯化铁在酸性介质中生成蓝色的亚铁氰化铁,在 700 nm 波长处进行光度测定。铁氰化物被对氨基苯酚硫酸盐还原生成亚铁氰化物后也同时被测定。

3 试剂

本标准所用试剂均为分析纯试剂;所用的水为去离子水或具有同等纯度的水。

3.1 硫酸(H_2SO_4)溶液:1+2(V/V)。

3.2 碳酸钠(Na_2CO_3)溶液:100 g/L。

3.3 对氨基苯酚硫酸盐($C_{14}H_{18}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$)溶液:5 g/L。

3.4 明胶溶液:5 g/L。

3.5 硫酸镁($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)溶液:50 g/L。

3.6 高锰酸钾($KMnO_4$)溶液:5 g/L。

3.7 三氯化铁溶液:6 g/L。称取 10.0 g 三氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$),溶于 1 000 mL 浓度为 $c(HCl) = 1.5 \text{ mol/L}$ 的盐酸(HCl)溶液中。

3.8 氯化钠(NaCl)溶液:80 g/L。

3.9 盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$)溶液:10 g/L。

3.10 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)溶液:25 g/L。

3.11 氢氧化钠(NaOH)溶液:100 g/L。

3.12 铁氰化钾($K_3Fe(CN)_6$)标准溶液。

3.12.1 铁氰化钾标准储备液:称取 0.776 8 g 经 105 °C 烘干 2 h 的铁氰化钾,溶于适量水中,加入 5 mL 氢氧化钠溶液(3.11),移入 500 mL 棕色容量瓶中,以水稀释至标线,混匀,保存于暗处。1.00 mL 此溶液含 1.00 mg 铁氰酸根。

国家环境保护局 1992-12-02 批准

1993-09-01 实施

3.12.2 铁氰化钾标准使用液:量取 5.00 mL 铁氰化钾标准贮备液于 100 mL 棕色容量瓶中,加水稀释至标线,混匀。1.00 mL 此溶液含 50.0 μg 铁氰酸根。使用时配制。

4 仪器

一般实验室仪器和具 30 mm 比色皿的分光光度计。

5 采样与样品

水样采集于玻璃瓶中,采集后,于每升水样中加入 1 mL 硫代硫酸钠溶液(3.10),以氢氧化钠溶液(3.11)调整其 $\text{pH}>12$,于 2~5 $^{\circ}\text{C}$ 下冷藏。水样应于 24 h 内进行测定。

6 分析步骤

6.1 试料

分别量取两份同体积的均匀试样[其体积不大于 30 mL,准确至 0.1 mL,含铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物的量小于 0.25 mg]作为试料。

6.2 空白试验

用同体积水代替试样,加入试剂的量及试验步骤与 6.3 条测定相同,进行空白试验。

6.3 测定

6.3.1 前处理

取试料于 200 mL 烧杯中,加水至 30 mL,以硫酸溶液(3.1)调整 pH 值至 6~8 后,加入 0.5 mL 碳酸钠溶液(3.2),滴加高锰酸钾溶液(3.6)至试液呈现不褪的粉红色后,再过量 0.2 mL,加水至 50 mL,烧杯内放入数粒玻璃珠,盖以表面皿,移至电炉上加热,微沸约 15 min,至溶液体积约为 20 mL 时,取下,加入 2 mL 硫酸镁溶液(3.5),混匀后,静置至室温。用水冲洗表面皿,将烧杯内容物以慢速滤纸过滤于 50 mL 容量瓶中,洗净烧杯与滤纸,使溶液体积不超过 40 mL。

6.3.2 显色

于容量瓶中滴加 3 滴硫酸(3.1),使溶液呈酸性后,加入 2 mL 对氨基苯酚硫酸盐溶液(3.3),0.3 mL 明胶溶液(3.4),2 mL 三氯化铁溶液(3.7),用水稀释至标线,混匀。于暗处静置 40 min。

6.3.3 测量

以空白试验溶液为参比,用 30 mm 比色皿,于 700 nm 波长处测定显色溶液吸光度。

从校准曲线(6.5.2)上查出试料中含铁氰酸根的量。

6.4 干扰的排除

6.4.1 当试料含银(Ⅰ)时,在加入试剂前,预先加入氯化钠溶液(3.8)1 mL,使之形成氯化银沉淀。

6.4.2 当试料中汞(Ⅱ)的含量超过铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物的 0.05 倍时,在用高锰酸钾-碳酸钠溶液消解之前,按其加入量,先以高锰酸钾(3.6)-氢氧化钠(3.11)溶液消解,使汞(Ⅱ)水解沉淀,经过滤除去后,再次调其 pH 值为 6~8,接下操作。

6.4.3 试料如含有铬而在消解后因呈铬(VI)存在使试液呈现黄色时,在加入对氨基苯酚硫酸盐之前,滴加盐酸羟胺溶液(3.9)至黄色基本消失,但注意不宜过量。

6.4.4 显色时,室温如果低于 20 $^{\circ}\text{C}$,需适当延长放置时间。

6.5 校准

6.5.1 标准工作溶液的制备、显色和测量

分别量取 0,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00 mL 铁氰化钾标准使用液(3.12.2)于 200 mL 烧杯中,按 6.3 条测定步骤操作,以空白试验(零浓度)溶液为参比,进行其他各浓度标准工作溶液吸光度的测定。同时也可以水为参比,测定空白试验溶液吸光度。

6.5.2 校准曲线的绘制

用测定的吸光度和对应的铁氰酸根的量绘制校准曲线。

7 结果的表示

铁(Ⅰ、Ⅱ)氰络合物含量 c 以铁氰酸根计,按下式计算:

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

式中: c ——水样中铁(Ⅰ、Ⅱ)氰络合物的含量,mg/L;

m ——由校准曲线上查得试料中铁氰酸根的量, μg ;

V ——试料的体积,mL。

8 精密度和准确度

五个实验室对浓度 2~6 mg/L 范围的火工品工业废水及加标水样按第 6 章分析步骤进行测定。

8.1 精密度

相对标准偏差范围为 0.8%~3.6%。

8.2 准确度

加标回收率范围为 96%~108%。

附加说明:

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由国家环境保护局负责解释。

本标准由西安庆华电器制造厂、合川华川机械厂负责起草。

本标准主要起草人朱正明、牛秀英、孟雪怀。