

F-HZ-DZ-TR-0131

土壤—铅的测定—双硫脲光度法

1 范围

本方法适用于土壤中铅量的测定。

测定范围：质量分数为 10mg/kg~400mg/kg 铅。

2 原理

土壤用王水-高氯酸消煮，在 pH 为 8~9 时，铅与双硫脲形成能溶于四氯化碳的粉红色螯合物，萃取后光度法测定。

铅的质量浓度小于 3 μ g/mL 时，砷、汞、铋、铜、银、铈、锡、铁、铬、镍、钴、锰、锌、钙、锶、钡、镁、钠、钾等离子大于 100 μ g 干扰测定。

3 试剂

3.1 王水 硝酸(ρ 1.42g/mL)+盐酸(ρ 1.19g/mL)=1+3。

3.2 硝酸[c(HNO₃)=0.16mol/L]：1mL 硝酸(ρ 1.42g/mL)稀释至 100mL。

3.3 氢氧化铵(ρ 0.88g/mL)；1+1。

3.4 乙酸肼溶液：吸取 15mL 无铅水合肼[ρ (NH₂·NH₂)=64%]，加 50mL 冰乙酸(CH₃COOH)，用水稀释至 100mL。

3.5 酒石酸钠溶液(100g/L)：称取 10g 酒石酸钠(Na₂C₄H₄O₆·2H₂O)溶于水中，稀释至 100mL。按下法提纯：用双硫脲-四氯化碳溶液萃取，直至有机相为纯绿色，用三氯甲烷萃取残留下的双硫脲，再用四氯化碳萃取两次。

3.6 酒石酸溶液(500g/L)：称取 50g 酒石酸(H₂C₄H₄O₆)溶于水中，稀释至 100mL。

3.7 双硫脲(Dz)溶液：称取 0.1g 双硫脲(二苯基硫代卡巴脲)(C₁₃H₁₂N₄S)溶于 100mL 氯仿(CHCl₃)中，通过玻璃纤维滤去不溶物(玻璃纤维先用硝酸(1+1)浸泡过夜，然后用水洗净)，滤液置于分液漏斗中，用氢氧化铵(1+99)萃取 3 次，每次用 20mL，弃去有机相，合并水相于另一分液漏斗中，用硫酸(1+99)中和后，加 100mL 氯仿萃取双硫脲，弃去水相，提纯后的双硫脲-氯仿溶液贮于棕色瓶中，保存于冰箱中备用。

3.8 双硫脲-四氯化碳溶液：吸取 40mL 双硫脲溶液，用四氯化碳稀释至 100mL。现用现配。

3.9 氯仿(CHCl₃)：氯仿须用浓硫酸洗至溶剂和酸层澄清无色，每升溶剂应用 50mL~100mL 浓硫酸。再用稀碳酸氢钠溶液洗，继用水充分洗涤。加氧化钙干燥。分离氧化钙。加溶剂体积的 2%的无水甲醇(CH₃OH)。徐徐蒸馏，弃去最初的 50mL~100mL 蒸馏液，接收 60℃~62℃的蒸馏液。

3.10 四氯化碳：取 1000mL 四氯化碳(CCl₄)，用 50mL 氢氧化钾溶液[ρ (KOH)=50g/L]萃取，反复几次。用 25mL~50mL 浓硫酸洗四氯化碳层，重复几次，直至酸洗溶液不变色。最后用稀碳酸钠洗四氯化碳，再反复用水洗，直到洗液对石蕊试纸呈中性。用氯化钙干燥过夜，蒸馏，或不经干燥过夜。蒸馏时弃去溶剂体积的 10%初馏液，收集主要馏分，最后留下 50mL~100mL 弃去。

3.11 氰化钾溶液(100g/L)：称取 10g 氰化钾(KCN)溶于水中，稀释至 100mL。(剧毒！)。

3.12 碱性氰化钾溶液：吸取 15mL 氰化钾溶液和 7.5mL 无铅亚硫酸钠溶液[ρ (Na₂SO₃)=100g/L]加到 175mL 浓氨水中，用水稀释至 500mL(剧毒！)。

3.13 铅标准溶液

3.13.1 铅标准贮备溶液：1mg/mL，称取 0.5000g 高纯金属铅(99.999%)，置于 250mL 烧杯中，盖上表面皿，沿杯壁加入 20mL 硝酸(1+1)，低温加热溶解。冷却，用水洗去表面皿，移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 1mg 铅。

3.13.2

3.13.2 铅标准溶液：10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，将铅标准贮备溶液用水稀释 100 倍，配制成 1mL 含 10.0 μg 铅标准溶液。

3.14 酚酞指示剂溶液：称取 0.1g 酚酞溶于 100mL 乙醇中。

3.15 百里酚蓝指示剂溶液：称取 0.4g 百里酚蓝溶于水中，稀释至 100mL。

4 仪器

分光光度计。

5 试样制备

风干粉末土样，粒度应小于 0.147mm。在称样测定时，另称取一份试样测定吸附水，最后换算成烘干样计算结果。

6 操作步骤

6.1 空白试验：随同试样的分析步骤进行空白试验。

6.2 试样的测定

试样的分解：称取 5.0g 风干土样，精确至 0.001g。置于 150mL 三角瓶中，滴加水湿润试样，慢慢加入 20mL 王水，盖上小漏斗。开始用低温，逐渐升高温度(140 $^{\circ}\text{C}$ ~160 $^{\circ}\text{C}$)，待剧烈反应完毕，冷却后沿瓶壁加入 10mL~20mL 高氯酸，继续加热分解到冒尽白烟，样品发白变干。冷却，加入约 20mL 硝酸(0.16mol/L)，加热溶解，冷却过滤至 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

吸取消煮液(含铅 10 μg ~100 μg)于 125mL 烧杯中，用水稀释至 10mL。加 10 滴~15 滴酚酞指示剂，用氢氧化铵(1+1)中和。加 20mL 乙酸胂溶液，在 90 $^{\circ}\text{C}$ ~95 $^{\circ}\text{C}$ 水浴上加热约 10min，冷却。如样品中不含铍、锡时，可直接进行铅的萃取。

注：乙酸胂能将那些能氧化双硫脲的元素或化合物还原至低价。在 pH 2~3 时，双硫脲与锌、铜、汞、银、锡等形成螯合物，可预先萃取除去。

铍和锡干扰的消除：加 20mL 酒石酸钠溶液，用氢氧化铵(1+1)或酒石酸溶液在 pH 计上调节 pH 至 2.5 左右，转移到分液漏斗中，每次用 3mL 双硫脲溶液萃取到有机层为纯绿色，弃去有机相。溶液用 5mL 氯仿萃取，重复两次以除去双硫脲。弃去氯仿层。用 5mL 四氯化碳萃取以除去残留的氯仿。弃去四氯化碳层。

萃取：加 10mL 酒石酸钠溶液，加 5 滴百里酚蓝指示剂至溶液中，必要时加浓氢氧化铵使指示剂变为蓝色。加 10mL 氰化钾溶液，调节 pH 至 8.5，立即滴加酒石酸溶液或氢氧化铵(1+1)直至指示剂变为绿色。用 5mL 双硫脲-四氯化碳溶液萃取，有机层转移到另一分液漏斗中，每次用 2mL 双硫脲-四氯化碳溶液反复萃取，直到至少两次萃取液能保持双硫脲的绿色为止。再用 5mL 纯四氯化碳萃取，合并萃取液。加 20mL 碱性氰化钾溶液到合并的萃取液中，摇匀，分离四氯化碳至 25mL 容量瓶中，水相用 2mL 纯四氯化碳萃取，重复两次。将四氯化碳并入容量瓶中，用四氯化碳定容。

测量吸光度：将定容的四氯化碳溶液通过干滤纸以除去悬浮的水滴，放入 1cm 吸收皿中，于波长 510nm 处，以纯四氯化碳作参比，测定吸光度。

6.3 工作曲线的绘制：在 125mL 烧杯中，分别加入 0、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.0mL 铅标准溶液(10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)，用水稀释至 10mL，以下按试样萃取操作步骤进行萃取，制备成 0、0.20、0.40、0.80、1.60、2.40、3.20、4.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铅标准系列溶液，再按试样操作步骤测定吸光度，并绘制工作曲线。

7 结果计算

按下式计算铅的含量，以质量分数表示：

$$w_{\text{Pb}} = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times t_s}{m \times k}$$

式中：

w_{Pb} ——铅的质量分数，mg/kg；
 ρ ——测定液中铅的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；
 ρ_0 ——试样空白溶液中铅的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；
 V ——测定液体积，mL；
 t_s ——分取倍数；
 m ——试样质量，g；
 k ——水分系数。

8 允许偏差

表 1 平行双样允许最大相对偏差^a

含量范围 mg/kg	允许最大相对偏差 %
<0.1	30
0.1~1	25
1~10	20
10~100	10
>100	5

^a引自《中国土壤元素背景值》。

9 参考文献

- [1] 孙鸿烈，刘光崧. 土壤理化分析与剖面描述[M]. 北京：中国标准出版社，1996，77.