

附件十二：



中华人民共和国国家标准

GB ××××-××××

代替 GB 7473-1987、GB 7474-1987

水质 铜的测定 分光光度法

Water quality—Determination of copper—
Spectrophotometric method

(征求意见稿)

200×-××-××发布

200×-××-××实施

国家质量监督检验检疫总局
环 境 保 护 部

发布

目 次

前 言.....	I
1 适用范围.....	1
2 术语和定义.....	1
第一篇 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法	
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 干扰及消除.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	2
9 结果计算.....	3
10 精密度和准确度.....	3
第二篇 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法	
11 方法原理.....	5
12 试剂和材料.....	5
13 仪器和设备.....	6
14 干扰及消除.....	6
15 样品.....	6
16 分析步骤.....	6
17 结果计算.....	7
18 精密度和准确度.....	7
19 注 意 事 项.....	7
附录 A(资料性附录).....	8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中铜的测定方法，制定本标准。

本标准规定了地表水、地下水、生活污水和工业废水中铜的 2,9-二甲基-1,10-菲罗啉分光光度测定法和二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度测定法。

标准第一篇是对《水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲罗啉分光光度法》(GB 7473-1987)的修订，主要修订内容如下：

- 修改了适用范围。
- 增加了在水中铜的直接测量吸光度，并规定了其水溶液的保存时间。
- 增加了乙酸-乙酸钠缓冲液及其配制方法。
- 在分析步骤章节中，增加了在水介质中直接测量吸光度的条款。
- 修订了空白试验和校准试验的具体方法。
- 对附录 A 的内容进行了相应修改。

标准第二篇是对《水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法》(GB 7474-1987)的修订，主要修订内容如下：

- 修改了氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液的配制方法。

自本标准实施之日起，《水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲罗啉分光光度法》(GB 7473-1987)和《水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法》(GB 7474-1987)废止。

本标准为指导性标准。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：沈阳市环境监测中心站。

本标准自 2008 年 X 月 X 日起实施。

本标准由环境保护部负责解释。

水质 铜的测定 分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水的2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法和二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中铜的测定。

25mL试样采用2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法直接测定，比色皿光程为50mm，铜的检出限为0.025mg/L，测定下限为0.1 mg/L，测定上限为3mg/L。

50mL试样采用萃取法后2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法测定，比色皿光程为10mm，铜的检出限为0.06mg/L，测定下限为0.24 mg/L，测定上限为3mg/L。

50mL试样采用二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法，比色皿光程为20mm，铜的测定范围为0.02~0.60mg/L，检出限为0.010mg/L，测定上限浓度为2.0mg/L。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

2.1 可溶性铜

未经酸化的水样，通过0.45 μm滤膜过滤后测得的铜浓度。

2.2 总铜

未经过滤的水样，经剧烈消解后测得的铜浓度。

第一篇 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法

3 方法原理

用盐酸羟胺把二价铜离子还原为亚铜离子，在中性或微酸性溶液中，亚铜离子和2,9-二甲基-1,10-菲啰啉反应生成黄色络合物，在波长457nm处测量吸光度；也可用有机溶剂（包括氯仿-甲醇混合液）萃取，在波长457nm处测量吸光度。

在25mL水溶液或有机溶剂中，含铜量不超过0.15mg时，显色符合比耳定律，该颜色可保持数日。

4 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均适用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

4.1 硫酸(H₂SO₄): ρ₂₀=1.84g/mL，优级纯。

4.2 硝酸(HNO₃): ρ₂₀=1.40g/mL，优级纯。

- 4.3 盐酸(HCl): $\rho_{20}=1.19\text{g/mL}$ 。
- 4.4 氯仿(CHCl_3)。
- 4.5 甲醇(CH_3OH): 99.5% (V/V)。
- 4.6 100g/L盐酸羟胺溶液: 将50g盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)溶于水并稀释至500mL。
- 4.7 375g/L柠檬酸钠溶液: 将150g柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶解于400mL水中, 加入5mL盐酸羟胺溶液(4.6)和10mL 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉溶液(4.9), 用50mL氯仿(4.4)萃取以除去其中的杂质铜, 弃去氯仿层。
- 4.8 氢氧化铵溶液, $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 5\text{mol/L}$: 量取330mL氢氧化铵(NH_4OH : $\rho_{20}=0.90\text{g/mL}$), 用水稀释至1000mL, 贮存于聚乙烯瓶中。
- 4.9 2.0g/L 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉溶液: 将200mg 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)溶于100mL甲醇(4.5)中。这种溶液在普通贮存条件下, 可稳定一个月以上。
- 4.10 铜标准储备溶液, 0.2mg/mL: 称取 $0.2000\pm 0.0001\text{g}$ 抛光的电解铜丝或铜箔(纯度99.9%以上), 置于250mL锥形瓶中, 加入(1+1)硝酸(4.2) 20mL加热溶解后, 加入(1+1)硫酸(4.1)10mL并加热置冒白烟。冷却后, 加水溶解并转入1000mL容量瓶中, 用水稀释至标线并混匀。
- 4.11 铜标准使用溶液 I, 20.0 $\mu\text{g/mL}$: 吸取10.0mL铜标准溶液(4.10)置于100mL容量瓶中, 用水稀释至标线并混匀。
- 4.12 铜标准使用溶液 II, 2.0 $\mu\text{g/mL}$: 吸取10.0mL铜标准溶液(4.11)置于100mL容量瓶中, 用水稀释至标线并混匀。
- 4.13 乙酸-乙酸钠缓冲液:
将100g三水合乙酸钠溶于适量水中, 再加入6mol/L的乙酸溶液13mL, 定容至500mL, 混匀。此溶液的pH值约为5.7。

5 仪器和设备

- 5.1 分光光度计: 配有光程10mm和50mm比色皿。
- 5.2 125mL锥形分液漏斗: 具有磨口玻璃塞, 活塞上不得涂沫油性润滑剂。
- 5.3 25mL容量瓶。

6 干扰及消除

在被测溶液中, 如有大量的铬和锡、过量的其他氧化性离子以及氰化物、硫化物和有机物等对测定铜有干扰。加入亚硫酸使铬酸盐和络合的铬离子还原, 可以避免铬的干扰。加入盐酸羟胺溶液, 可以消除锡和其他氧化性离子的干扰。通过消解过程, 可以除去氰化物、硫化物和有机物的干扰。

7 样品

7.1 水样采集和保存

采集 1L 水样, 立即进行测定。若不能立即测定, 为了防止铜离子吸附在采样容器壁上, 向每升水样中加入 5mL(1+1)盐酸(4.3), 酸化至 pH 约为 1.5。应选用塑料材质的容器采集和保存样品。

7.2 试样

从水样中取两份均匀试样, 每份100mL置于250mL烧杯中, 作为8.2.1消解试样。

8 分析步骤

8.1 校准

取 7 个 25mL 容量瓶, 分别加入铜标准使用溶液 I 或 II (4.11 或 4.12) 0、1.00、2.00、3.00、4.00、6.00mL 和 8.00mL, 加水至体积为 15mL, 加入 1mL 硫酸(4.1), 按测定步骤 8.2.2 进行。以水作参比, 从测得铜标准溶液的吸光度中减去试剂空白(零浓度)吸光度后与相对应的铜含量(μg)绘制校准曲线。

8.2 测定

8.2.1 消解

向每份试样(7.2)中加入 1mL 硫酸(4.1)和 5mL 硝酸(4.2), 并放入几粒沸石后, 置电热板上加热消解(注意勿喷溅)至冒三氧化硫白色浓烟为止。如果溶液仍然带色, 冷却后加入 5mL 硝酸(4.2), 继续加热消解至冒白色浓烟为止。必要时, 重复上述操作, 直到溶液无色。

冷却后加入约 30mL 水, 加热至沸腾并保持 3min, 冷却后滤入 50mL 容量瓶内, 用水洗涤烧杯和滤纸, 用洗涤水补加至标线并混匀。

将第 2 份消解后的试样(D)保存起来, 用于校准试验(8.4)。把第 1 份消解后的试样按下述步骤进行测定。

8.2.2 测定

从 50mL 消解试样溶液中吸取 15.0mL 或适量体积的试份(含铜量不超过 0.15mg), 加入 1.5mL 盐酸羟胺溶液(4.6)和 3.0mL 柠檬酸钠溶液(4.7), 充分摇匀。乙酸-乙酸钠缓冲液(4.12) 3mL, 加入 1.5mL 2,9-二甲基-1,10-菲罗啉溶液(4.9), 充分混匀。放入 10mm 比色皿内, 在 457nm 处以水为参比, 测量试样的吸光度。用试样的吸光度减去空白试验(8.3)的吸光度后, 从校准曲线(8.1)上查得铜的含量。

8.3 空白试验

用 15mL 水代替试样, 按 8.2.1 和 8.2.2 步骤规定进行处理。空白与试样在相同条件下同时进行测定。

8.4 校准试验

从第 2 份消解试样(D)中吸取适量体积的溶液, 加入铜标准溶液数毫升, 使试份体积不超过 15mL, 按 8.2.2 步骤进行测定, 重复进行操作, 以确定有无干扰影响。

9 结果计算

含铜量 $c(\text{mg/L})$ 按下式计算:

$$c_{\text{铜, mg/L}} = \frac{A - A_0 - a}{bV}$$

式中: A——样品/蒸馏水测定吸光度值;

A_0 ——试剂空白/蒸馏水吸光度值;

a——回归方程截距;

b——回归方程斜率;

V——样品体积, mL。

计算结果以两位小数表示。

10 精密度和准确度

4 个实验室分别测定含铜量为 0.80mg/L 的统一分发标准溶液所取得的结果如下:

10.1 重复性

各实验室之间的相对标准偏差分别为 0.23%、0.11%、0.59%、3.82%。

水和 200mL 氨水(4.4)中溶解，用水稀释至 1L，加入少量 0.2%二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(4.11)，用四氯化碳(4.5)萃取提纯。

12.13 EDTA-柠檬酸铵溶液

将 5g 乙二胺四乙酸二钠二水合物($\text{Na}_2\text{-EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)20g 柠檬酸铵 $[(\text{NH}_4)_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ 溶于水中并稀释至 100mL，加入 4 滴甲酚红指示液(4.15)，用 1+1 氨水(4.4)调至 $\text{pH}=8\sim 8.5$ (由黄色变为浅紫色)，加入少量 0.2%二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(4.11)，用四氯化碳(4.5)萃取提纯。

12.14 氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液

将 70g 氯化铵(NH_4Cl)溶于适量水中，加入 46mL 氨水(4.4)，用水稀释至 1L，此缓冲溶液的 pH 值约为 9.0。

12.15 0.4g/L 甲酚红指示液：称取 0.02 克甲酚红($\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$)溶于 50mL95%(v/v)乙醇(4.7)中。

13 仪器和设备

13.1 分光光度计：10 或 20mm 光程长的比色皿。

13.2 125mL 锥形分液漏斗：具磨口玻璃塞，活塞上不得涂抹油性润滑剂。

14 干扰及消除

铁、锰、镍和钴等与二乙基二硫代氨基甲酸钠生成有色络合物，干扰铜的测定，可用 EDTA 和柠檬酸铵掩蔽消除。

15 样品

为了防止铜离子吸附在采样容器壁上，采样后样品应尽快进行分析。如果需要保存，样品应立即酸化至 $\text{pH}1.5$ ，通常每 100mL 样品加入 0.5mL (1+1) 盐酸。

16 分析步骤

16.1 测定

16.1.1 水样预处理

16.1.1.1 对清洁地表水和不含悬浮物的地下水可直接按(8.1.2)操作测定。

16.1.1.2 对含悬浮物和有机物较多的地表水或废水，可吸取 50.0mL 酸化的实验室样品(7)于 150mL 烧杯中，加 5mL 浓硝酸(4.2)，在电热板上加热，消解到 10mL 左右，稍冷却，再加入 5mL 浓硝酸(4.2)和 1mL 高氯酸(4.3)，继续加热消解，蒸至近干，冷却后，加水 40mL，加热煮沸 3min，冷却后，将溶液转入 50mL 容量瓶中，用水稀释至标线(若有沉淀，应过滤一次)。

16.1.2 显色萃取

16.1.2.1 用移液管吸取适量体积的试份(8.1.1.1 或 8.1.1.2)含铜量不超过 $30\mu\text{g}$ ，最大体积不大于 50mL，分别置于 125mL 分液漏斗(5.2)中，加水至 50mL。

16.1.2.2 加入 10mLEDTA-柠檬酸铵-氨性溶液(4.12)，50mL 氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液(4.14)，摇匀，此时 pH 约为 9~10。本条款适用于地表水和不含悬浮物的地下水(8.1.1.1)的测定。

16.1.2.3 加入 10mLEDTA-柠檬酸铵溶液(4.13)、2 滴甲酚红指示液(4.15), 用 (1+1) 氨水(4.8) 调至 pH8~16.5(由红色经黄色变为浅紫色)。本条款适用于消解后废水试份(8.1.1.2)的测定。

16.1.2.4 加入 5.0mL0.2%二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(4.11), 摇匀, 静置 5min。

16.1.2.5 准确加入 10.0mL 四氯化碳(4.5), 用力振荡不少于 2min(若用振荡器振摇, 应振摇 4min), 静置, 使分层。

16.1.2.6 吸光度的测量: 用滤纸吸取漏斗颈部的水分, 塞入一小团脱脂棉, 弃去最初流出的有机相 1~2mL, 然后将有机相移入比色皿内(如铜含量为 10~30 μg , 用 10mm 比色皿; 含量小于 10 μg , 用 20mm 比色皿), 在 440nm 波长下, 以四氯化碳(4.5)作参比, 测量吸光度。

以试份的吸光度减去空白试验(8.2)的吸光度后, 从校准曲线(8.3)上查得相应的铜含量。

16.2 空白试验

在测定水样同时进行空白试验, 用 50mL 水代替试份(8.1.1.1 或 8.1.1.2), 试剂用量和测定步骤与测定水样(8.1)相同。

16.3 校准

用 8 个分液漏斗(5.2), 分别加入 0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00 和 6.00mL 铜标准溶液(4.10), 加水至体积为 50mL, 配成一组校准系列溶液, 然后按(8.1.2)步骤操作, 将测得的吸光度减去试剂空白的吸光度后, 与相对应的铜含量绘制成校准曲线, 质量以 μg 计。

17 结果计算

铜的含量 $c(\text{mg/L})$ 按下式计算:

$$c_{\text{铜,mg/L}} = m/v$$

式中: m —从校准曲线上求得的铜含量, μg ;

v —萃取用的水样体积, mL。

结果以两位小数表示。

18 精密度和准确度

5 个实验室测定含铜 0.075mg/L 的统一分发标准溶液, 其分析结果如下:

18.1 重复性

实验室内相对标准偏差为 6.0%。

18.2 再现性

实验室间相对标准偏差为 7.1%

18.3 相对误差

相对误差为-4.0%。

19 注意事项

19.1 光源所发射的入射光受电压影响较大, 应使用较好的稳压电源, 保证光源的稳定性。

19.2 保持样品室干燥, 光度计所配备的硅胶盒应定期干燥。

-
- 19.3 比色皿应保持清洁，防止沾污的有色物质影响测定，制作校准曲线时应从低浓度测至高浓度。
- 19.4 应尽量控制吸光度测定值在 0.2~0.7 之间，以减小仪器的测量误差。
-

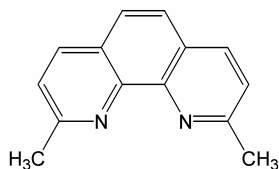
附录A

(资料性附录)

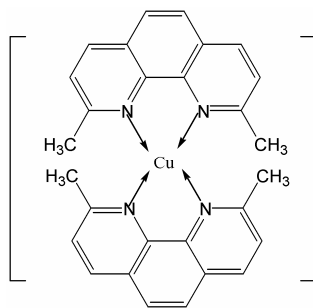
2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法一般说明

A.1 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉与亚铜反应生成一种橙黄色络合物，其摩尔比为 2:1，在 457nm 处的摩尔吸光系数约为 $\epsilon = 1.0 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，此反应对亚铜是专一的。

A.2 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉的结构式为：



与亚铜反应生成有色阳离子络合物的结构式为：



A.3 本标准采用水相直接比色，避免使用毒性较高的有机溶剂氯仿；

A.4 本标准中使用的显色剂英文名称为“neocuproine”，被翻译成中文的名称不统一，有的称为新铜试剂，有的称为新亚铜试剂或新试铜灵，为了避免误会，现使用“2,9-二甲基-1,10-菲啰啉”名称。