

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-菲啰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-菲啰啉分光光度法》(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-菲啰啉分光光度法》(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和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

4.1 硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): ρ<sub>20</sub>=1.84g/mL，优级纯。

4.2 硝酸(HNO<sub>3</sub>): ρ<sub>20</sub>=1.40g/mL，优级纯。

- 4.3 盐酸(HCl):  $\rho_{20}=1.19\text{g/mL}$ 。
- 4.4 氯仿( $\text{CHCl}_3$ )。
- 4.5 甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 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( $\text{NH}_4\text{OH}$ :  $\rho_{20}=0.90\text{g/mL}$ ), 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( $\mu\text{g}$ )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%。

## 10.2 再现性

实验室间相对标准偏差为2.3%。

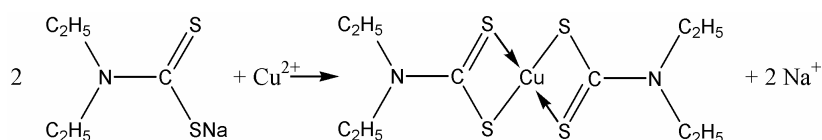
## 10.3 准确度

相对误差为-2.0%。

# 第二篇 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法

## 11 方法原理

在氨溶液中(pH=8~10)，铜与二乙基二硫代氨基甲酸钠作用生成黄棕色络合物：



此络合物可用四氯化碳或氯仿萃取，在 440nm 波长处进行比色测定，颜色可稳定 1h。

## 12 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和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

12.1 盐酸(HCl)：ρ=1.19g/mL，优级纯。

12.2 硝酸(HNO<sub>3</sub>)：ρ=1.40g/mL，优级纯。

12.3 高氯酸(HClO<sub>4</sub>)：ρ=1.68g/mL，优级纯。

12.4 氨水(NH<sub>4</sub>OH)：ρ=0.91g/mL，优级纯。

12.5 四氯化碳(CCl<sub>4</sub>)。

12.6 氯仿(CHCl<sub>3</sub>)。

12.7 乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)：95%(V/V)。

12.8 (1+1)氨水。

12.9 铜标准贮备溶液

称取 1.000±0.005g 金属铜(纯度 99.9%)置于 150mL 烧杯中，加入 20mL(1+1)硝酸，加热溶解后，加入 10mL(1+1)硫酸并加热至冒白烟，冷却后，加水溶解并转入 1L 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 1.00mg 铜。

12.10 铜标准溶液。

吸取 5.00mL 铜标准贮备溶液(4.9)于 1L 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 5.0μg 铜。

12.11 二乙基二硫代氨基甲酸钠：0.2%(m/v)溶液。

称取 0.2 克二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NS<sub>2</sub>Na·3H<sub>2</sub>O，或称铜试剂 cupral)溶于水中并稀释至 100mL，用棕色玻璃瓶贮存，放于暗处可用两星期。

12.12 EDTA-柠檬酸铵-氨性溶液

取 12g 乙二胺四乙酸二钠二水合物(Na<sub>2</sub>-EDTA·2H<sub>2</sub>O)、2.5g 柠檬酸铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>]，加入 100mL

---

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( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )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  $\text{pH}$  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  $\text{pH}$  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 $\mu$ g, 用 10mm 比色皿; 含量小于 10 $\mu$ g, 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  $\mu$ g 计。

## 17 结果计算

铜的含量 c(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,  $\mu$ g;

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。
-

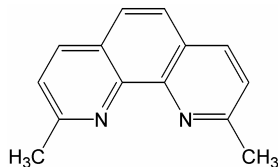
## 附录A

(资料性附录)

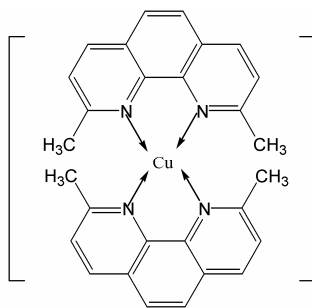
### 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法一般说明

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  $\varepsilon = 1.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，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。