

水质 铜的测定
2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法

UDC 614.777:543.42

:546.56

GB 7473—87

Water quality—Determination of copper—

2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline

spectrophotometric method

1 适用范围

本标准适用于地面水、生活污水和工业废水中铜的测定。

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。

取50ml试份，比色皿光程10mm，铜的最低检测浓度为0.06mg/L，测定上限为3mg/L。

2 定义

2.1 可溶性铜：未经酸化的水样，通过0.45μm滤膜后测得的铜浓度。

2.2 总铜：未经过滤的水样，经剧烈消解后测得的铜浓度。

3 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，可被多种有机溶剂（包括氯仿-甲醇混合液）萃取，在波长457nm处测量吸光度。

在25ml有机溶剂中，含铜量不超过0.15mg时，显色符合比耳定律。在氯仿-甲醇混合液中，该颜色可保持数日。

4 试剂

在测定过程中，均使用去离子水或全玻璃蒸馏器制得的重蒸馏水。除另有说明外，均使用公认的分析纯试剂。

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）：ρ₂₀ = 1.19g/ml。

4.4 氯仿（CHCl₃）。

4.5 甲醇（CH₃OH）：99.5%（V/V）。

4.6 盐酸羟胺：100g/L溶液。

将50g盐酸羟胺（NH₂OH·HCl）溶于水并稀释至500ml。

4.7 柠檬酸钠：375g/L溶液。

* 盐酸羟胺溶液的体积，最多可达20ml。

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: 5 mol/L 溶液。

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, 9-二甲基-1, 10-菲啰啉: 1 g/L 溶液。

将100mg 2, 9-二甲基-1, 10-菲啰啉($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)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: 相当于0.20mg/ml 铜的标准溶液。

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10ml水和5ml硝酸(4.2),直到反应速度变慢时微微加热,使全部铜溶解。接着,煮沸溶液以驱除氮的氧化物。冷却后加入50ml水,定量转移到1000ml容量瓶中,用水稀释至标线并混匀。

4.11 铜: 相当于20.0 $\mu\text{g/ml}$ 铜的标准溶液。

吸取50.0ml铜标准溶液(4.10)置于500ml容量瓶中,用水稀释至标线并混匀。

4.12 铜: 相当于2.0 $\mu\text{g/ml}$ 铜的标准溶液。

吸取10.00ml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 刚果红试纸或变色范围4~6的pH试纸。

5 仪器

常用实验室设备及:

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,活塞上不得涂抹油性润滑剂。

5.3 25ml容量瓶。

6 采样和样品

6.1 实验室样品

采集1000ml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。采样容器宜用塑料桶。

6.2 试样

从水样中取两份均匀试样,每份100ml置于250ml烧杯中,作为7.2.1消解试样。

7 步骤

7.1 校准

取7个分液漏斗(5.2),分别加入铜标准溶液(4.11) 0、1.00、2.00、3.00、4.00、6.00、8.00 ml,加水至体积为50ml,加入1ml硫酸(4.1),按测定步骤7.2.2进行。

以氯仿(4.4)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。

如果试份中铜的含量低于20 μg ,还需要绘制一条浓度系列更低的校准曲线。吸取铜标准溶液(4.12) 1.00~10.00ml,按上述程序进行操作。测量吸光度时,改用50mm比色皿。

7.2 测定

7.2.1 消解

向每份试样(6.2)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(注意勿飞溅)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80ml水，加热至沸腾并保持3 min，冷却后滤入100ml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，用于校核试验(7.4)。把第一份消解后的试样按下述步骤进行萃取和测定。

7.2.2 萃取和测定

从100ml消解试样溶液中吸取50.0ml或适量体积的试份(含铜量不超过0.15mg)，置于分液漏斗(5.2)中，必要时，用水补足至50ml，加入5ml盐酸羟胺溶液(4.6)和10ml柠檬酸钠溶液(4.7)，充分摇匀。按每次1ml的加入量加入氢氧化铵溶液(4.8)，把pH值调到大约为4，每次加入少量的(或稀的)氢氧化铵溶液至刚果红试纸正好变红色(或pH试纸显示4~6)。

加入10ml 2, 9-二甲基-1, 10-菲啰啉溶液(4.9)和10ml氯仿(4.4)，轻轻旋摇并放气，旋紧活塞后剧烈摇动30s以上，将黄色络合物萃入氯仿中，静置分层后，用滤纸吸去分液漏斗放液管内的水珠并塞入少量脱脂棉，把氯仿层放入容量瓶(5.3)中。再加入10ml氯仿于水相中，重复上述步骤再萃取一次。合并两次萃取液，用甲醇(4.5)稀释至标线并混匀。

将萃取液放入10mm比色皿内(如含铜量低于20μg，用50mm比色皿)，在457nm处以氯仿(4.4)为参比，测量试份的吸光度。

用试份的吸光度减去空白试验(7.3)的吸光度后，从校准曲线(7.1)上查得铜的含量。

7.3 空白试验

用100ml水代替试样，按7.2.1和7.2.2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。

7.4 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50ml，含铜量不超过0.15mg，按7.2.2步骤进行萃取和测定，重复进行操作，以确定有无干扰影响。

8 结果表示

8.1 计算方法

含铜量 c (mg/L)按下式计算：

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

式中： m ——试份测得铜量，μg；

V ——萃取用的试份体积，ml。

计算结果以两位小数表示。

8.2 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(1982年7月)：

8.2.1 重复性

各实验室的室内相对标准偏差分别为0.23%、0.11%、0.59%、3.82%。

8.2.2 再现性

实验室间相对标准偏差为2.3%。

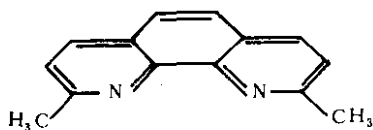
8.2.3 准确度

相对误差为-2.0%。

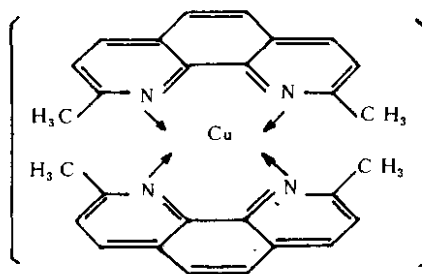
附录 A
本标准一般说明
(参考件)

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 8×10^4 ,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 萃取溶剂除了用氯仿-甲醇的混合溶液外,还可以用异戊醇、戊醇、己醇和甲基异丁基甲酮等萃取,在457nm条件下,用氯仿-甲醇混合液萃取为最佳。

A.4 本标准采用氯仿-甲醇的混合溶液进行萃取,甲醇的作用是使络合物的黄色加深至最大限度。

A.5 分液漏斗的活塞不得涂抹凡士林防漏,因为凡士林溶于氯仿会给实验结果带来误差。

A.6 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。

附加说明:

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由安徽省环境保护科学研究所负责起草。

本标准主要起草人沈曾国。

本标准由中国环境监测总站负责解释。