

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 485—2009

代替 GB7474—87

水质 铜的测定

二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法

Water quality—Determination of copper—
Sodium diethyldithiocarbamate spectrophotometric method

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2009-09-27 发布

2009-11-01 实施

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
3 方法原理	1
4 干扰及消除	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 样品采集和保存	2
8 分析步骤	2
9 结果计算	4
10 精密度和准确度	4

MACY 美析仪器
MACY INSTRUMENT
专业光度计系列生产厂家
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686

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。

本标准规定了测定水中可溶性铜和总铜的二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法。

本标准是对《水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法》(GB 7474-87)的修订。

本标准首次发布于1987年，原标准起草单位：陕西省环境保护研究所。本标准为第一次修订。主要修订内容如下：

- 修改了标准的适用范围；
- 增加了干扰及消除条款；
- 修改了氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液的配制方法；
- 修改了铜标准溶液的配制方法；
- 分别规定了水中可溶性铜和总铜的分析步骤；
- 修改了结果的计算公式。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局1991年8月31日批准、发布的国家环境保护标准《水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法》(GB7474-87)废止。

本标准由环境保护部科技标准司组织修订。

本标准起草单位：沈阳市环境监测中心站。

本标准环境保护部2009年9月27日批准。

本标准自2009年11月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定水中可溶性铜和总铜的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总铜和可溶性铜的测定。

当使用 20mm 比色皿，萃取用试样体积为 50mL 时，方法的检出限为 0.010mg/L，测定下限为 0.040mg/L。

当使用 10mm 比色皿，萃取用试样体积为 10mL 时，方法的测定上限为 6.00mg/L。

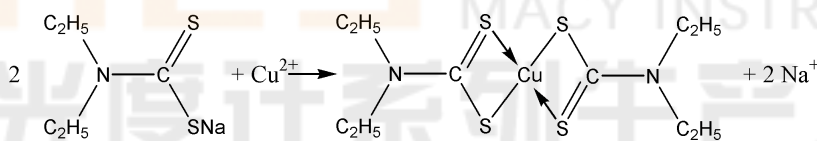
2 术语和定义

2.1 可溶性铜：未经酸化的水样，通过 0.45 μm 滤膜后测得的铜。

2.2 总铜：未经过滤的水样，经消解后测得的铜。

3 方法原理

在氨性溶液中 (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三氯甲烷萃取，在 440nm 波长处测量吸光度。颜色可稳定 1h。

4 干扰及消除

铁、锰、镍、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-柠檬酸铵溶液掩蔽消除。

5 试剂和材料

除另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，试验用水为新制备的去离子水。

5.1 滤膜，0.45 μm。

5.2 盐酸(HCl)，ρ=1.19g/mL，优级纯。

5.3 硝酸(HNO₃)，ρ=1.40g/mL，优级纯。

5.4 高氯酸(HClO₄)，ρ=1.68g/mL，优级纯。

5.5 氨水(NH₄OH)，ρ=0.91g/mL，优级纯。

5.6 四氯化碳(CCl₄)

5.7 三氯甲烷(CHCl₃)

5.8 乙醇(C_2H_5OH), 95%。

5.9 氨水 (1+1)

5.10 盐酸溶液 (1+1)

5.11 硝酸溶液 (1+1)

5.12 铜标准贮备溶液, $\rho=200\mu g/ml$: 称取 $0.2000g\pm 0.0001g$ 金属铜(纯度 $\geq 99.9\%$), 置于 250ml 锥形瓶中, 加入 20ml 水和 10ml 硝酸溶液(5.11), 加热溶解, 直到反应速度变慢时微微加热, 使全部铜溶解。煮沸溶液以驱除氮的氧化物, 冷却后加水溶解, 转移到 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线并混匀。

5.13 铜标准溶液, $\rho=5.0\mu g/mL$: 吸取 25.00mL 铜标准贮备溶液(5.12)于 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线并混匀。

5.14 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液, $\rho=2mg/mL$: 称取 200mg 二乙基二硫代氨基甲酸钠 [或称铜试剂, $C_5H_{10}NS_2Na \cdot 3H_2O$]溶于水中并稀释至 100mL, 用棕色玻璃瓶贮存, 放于暗处可稳定两周。

5.15 EDTA-柠檬酸铵溶液 I, $\rho(EDTA)=12.0g/L$: 称取 12.0g 乙二胺四乙酸二钠 [$Na_2-EDTA \cdot 2H_2O$]和 2.5g 柠檬酸铵 [$(NH_4)_3 \cdot C_6H_5O_7$]于 1000mL 烧杯中, 加入 100mL 水和 200mL 氨水(5.5)溶解, 用水稀释至 1L, 加入 10mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(5.14), 用 100mL 四氯化碳(5.6)萃取提纯。

5.16 甲酚红指示液, $\rho=0.4 mg/mL$: 称取 20 mg 甲酚红 [$C_{21}H_{18}O_5S$]溶于 50mL 乙醇(5.8)中。

5.17 EDTA-柠檬酸铵溶液 II, $\rho(EDTA)=50.0g/L$: 称取 5.0g 乙二胺四乙酸二钠 [$Na_2-EDTA \cdot 2H_2O$]和 20g 柠檬酸铵 [$(NH_4)_3 \cdot C_6H_5O_7$]溶于水中并稀释至 100mL, 加入 4 滴甲酚红指示液(5.16), 用 1+1 氨水(5.9)调至 $pH=8\sim 8.5$ (由黄色变为浅紫色), 加入 5mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(5.14), 用 10 mL 四氯化碳(5.6)萃取提纯。

5.18 氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液: 将 70g 氯化铵溶于适量水中, 加入 46mL 氨水(5.5), 用水稀释至 1L, 此缓冲溶液的 pH 值约为 9.0。

6 仪器和设备

6.1 分光光度计: 配置 10mm、20mm 比色皿。

6.2 125mL 分液漏斗, 具磨口玻璃塞, 活塞上不得涂抹油性润滑剂。

6.3 一般实验室常用设备。

7 样品采集和保存

7.1 为了防止铜离子吸附在采样容器壁上, 采样后样品应尽快分析。

7.2 采样后若不能立即分析, 应将水样酸化至 $pH1.5$, 通常每 100mL 样品加入 0.5mL 盐酸溶液(5.10)。但酸化以后的样品仅适合测定水中的总铜。

8 分析步骤

8.1 试样制备和显色萃取

8.1.1 可溶性铜

8.1.1.1 水样的过滤

将未经酸化处理的水样(7.1)通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤。

8.1.1.2 显色萃取

用移液管吸取适量体积(含铜量不超过 $30\mu\text{g}$,最大体积不大于 50mL)过滤后的试样,置于分液漏斗(6.2)中,加水至 50mL 。

加入 10mL EDTA-柠檬酸铵溶液 I (5.15), 50mL 氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液(5.18), 摇匀, 此溶液 $\text{pH}\approx 9$ 。加入 5.0mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(5.14), 摇匀, 静置 5min 。准确加入 10.00mL 四氯化碳(5.6), 振荡不少于 2min , 静置, 使分层。显色后 1h 内完成测定。

8.1.2 总铜

8.1.2.1 水样的消解

取 50.0mL 水样(7.1或7.2), 于 150mL 烧杯中, 加 5mL 硝酸(5.3), 在电热板上加热, 消解到 10mL 左右。稍冷却, 再加入 5mL 硝酸(5.3)和 1mL 高氯酸(5.4), 继续加热消解, 蒸至近干。冷却后, 加水 40mL , 加热煮沸 3min 。冷却后, 转入 50mL 容量瓶中, 用水稀释至标线(若有沉淀, 应过滤)。

8.1.2.2 显色萃取

用移液管吸取适量体积(含铜量不超过 $30\mu\text{g}$,最大体积不大于 50mL)消解后的试样, 置于分液漏斗(6.2)中, 加水至 50mL 。

加入 10mL EDTA-柠檬酸铵溶液 II (5.17)和 2 滴甲酚红指示液(5.16), 用(1+1)氨水(5.9)调 pH 至 $8\sim 8.5$ (由红色经黄色变为浅紫色)。加入 5.0mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(5.14), 摇匀, 静置 5min 。准确加入 10.00mL 四氯化碳(5.6), 振荡不少于 2min , 静置, 使分层。显色后 1h 内完成测定。

8.2 测定

用滤纸吸干分液漏斗颈部的的水分, 塞入一小团脱脂棉, 弃去最初流出的有机相 $1\sim 2\text{mL}$, 然后将有机相移入比色皿内(铜含量在 $10\sim 30\mu\text{g}$ 之间, 用 10mm 比色皿, 含量小于 $10\mu\text{g}$, 用 20mm 比色皿), 在 440nm 波长处, 以四氯化碳(5.6)为参比, 测量吸光度。

8.3 空白试验

用 50mL 水代替试样(8.1.1.1或8.1.2.1), 按与样品相同的操作步骤做空白试验。

8.4 校准曲线的绘制

在 8 个分液漏斗(6.2)中分别加入 0.00 、 0.20 、 0.50 、 1.00 、 2.00 、 3.00 、 5.00 和 6.00mL 铜标准溶液(5.13), 其对应的铜含量分别为 0.0 、 1.0 、 2.5 、 5.0 、 10.0 、 15.0 、 25.0 和 $30.0\mu\text{g}$ 。加水至总体积为 50mL , 配成校准系列溶液。

然后按8.1.1.2或8.1.2.2步骤显色萃取。

将含铜量为 0.0 、 1.0 、 2.5 、 5.0 和 $10.0\mu\text{g}$ 的萃取液放入 20mm 比色皿中; 将含铜量为 0.0 、 10.0 、 15.0 、 25.0 和 $30.0\mu\text{g}$ 的萃取液放入 10mm 比色皿中。分别在 440nm 波长处, 以四氯化碳(5.6)为参比, 测量吸光度。将测量的吸光度作空白校正后, 对相应的铜含量(μg), 分别绘制低浓度和高浓度的校准

曲线。

9 结果计算

水样中铜的浓度按下式计算：

$$\rho = \frac{(A - A_0) - a}{b \times V}$$

式中： ρ ——水样中铜的浓度，mg/L；

A ——样品的吸光度；

A_0 ——空白实验的吸光度；

a ——回归方程的截距（吸光度）；

b ——回归方程的斜率（吸光度/ μg ）；

V ——萃取时用的试样体积（ml）。

结果以两位小数表示。

10 精密度和准确度

5个实验室测定铜的质量浓度为0.075mg/L的统一分发标准溶液，实验室内的相对标准偏差为6.0%，实验室间的相对标准偏差为7.1%，相对误差为-4.0%。

美析仪器
MACY INSTRUMENT
专业光度计系列生产厂家
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686