

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 486—2009

代替 GB 7473—87

水质 铜的测定

2, 9-二甲基-1, 10-菲啰啉分光光度法

Water quality—Determination of copper-2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline
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。

2009-9-27 发布

2009-11-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言	II
1 适用范围	1
2 术语和定义	1
3 方法原理	1
4 试剂和材料	1
5 仪器和设备	2
6 样品	2
7 干扰及消除	2
8 分析步骤	3
9 结果计算	4
10 精密度和准确度	5
11 注意事项	5
附录 A(资料性附录)	6

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 2, 9-二甲基-1, 10-菲啰啉分光光度法。

本标准是对《水质 铜的测定 2, 9-二甲基-1, 10-菲啰啉分光光度法》(GB 7473-87) 的修订。

本标准首次发布于1987年。原标准起草单位：安徽省环境保护科学研究院。本标准为第一次修订。修订的主要内容如下：

- 修改了标准的适用范围；
- 明确规定了水中可溶性铜和总铜的试样制备方法；
- 增加了直接光度法；
- 规定了沸石的净化处理方法；
- 完善了结果的计算公式。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局1987年3月14日批准、发布的国家环境保护标准《水质 铜的测定 2, 9-二甲基-1, 10-菲啰啉分光光度法》(GB7473-87) 废止。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

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 2, 9-二甲基-1, 10-菲啰啉分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定水中可溶性铜和总铜的2, 9-二甲基-1, 10-菲啰啉直接光度法和萃取光度法。

直接光度法适用于较清洁的地表水和地下水中可溶性铜和总铜的测定。当使用50mm比色皿, 试料体积为15ml时, 水中铜的检出限为0.03mg/L, 测定下限为0.12 mg/L, 测定上限为1.3mg/L。

萃取光度法适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中可溶性铜和总铜的测定。当使用50mm比色皿, 试料体积为50ml时, 铜的检出限为0.02mg/L, 测定下限为0.08 mg/L。当使用10mm比色皿, 试料体积为50ml时, 测定上限为3.2mg/L。

2 术语和定义

2.1 可溶性铜: 未经酸化的水样, 通过 0.45 μ m 滤膜后测定的铜。

2.2 总铜: 未经过滤的水样, 经消解后测定的铜。

3 方法原理

用盐酸羟胺将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, 于波长 457nm 处测量吸光度, (直接光度法); 也可用三氯甲烷萃取, 萃取液保存在三氯甲烷-甲醇混合溶液中, 于波长 457nm 处测量吸光度 (萃取光度法)。

4 干扰和消除

水样中如含有大量的铬和锡、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。

5 试剂和材料

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

5.1 滤膜, 0.45 μ m。

5.2 硫酸(H₂SO₄), ρ_{20} =1.84g/ml, 优级纯。

5.3 硝酸(HNO₃), ρ_{20} =1.40g/ml, 优级纯。

5.4 盐酸(HCl), ρ_{20} =1.19g/ml。

5.5 氨水 (NH₄OH), ρ_{20} = 0.90g/ml。

5.6 三氯甲烷 (CHCl₃)

5.7 甲醇(CH₃OH)

5.8 2, 9-二甲基-1, 10-菲罗啉溶液, $\rho=1.0 \text{ mg/ml}$: 称取 100mg 2, 9-二甲基-1, 10-菲罗啉(C₁₄H₁₂N₂ · 1/2H₂O)溶于 100ml 甲醇(5.7)。此溶液可稳定一个月。

5.9 盐酸羟胺溶液, $\rho=100\text{g/L}$: 称取 50g 盐酸羟胺(NH₂OH · HCl), 溶于水并稀释至 500ml。

5.10 柠檬酸钠溶液: 称取 150g 柠檬酸钠(Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O), 溶解于 400ml 水中, 加入 5ml 盐酸羟胺溶液(5.9)和 10ml 2, 9-二甲基-1, 10-菲罗啉溶液(5.8), 用 50ml 三氯甲烷(5.6)萃取除去其中的杂质铜, 弃去三氯甲烷层。

5.11 氢氧化铵溶液, $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 5\text{mol/L}$: 量取 330ml 氨水(5.5), 用水稀释至 1000ml, 贮存于聚乙烯瓶中。

5.12 铜标准贮备溶液, $\rho=200 \mu\text{g/ml}$: 称取 $0.2\text{g} \pm 0.0001\text{g}$ 金属铜(纯度 $\geq 99.9\%$), 置于 250ml 锥形瓶中, 加入 20ml 水和 5ml 硝酸(5.3), 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 I, $\rho=20.0 \mu\text{g/ml}$: 吸取 10.0ml 铜标准贮备溶液(5.12)于 100ml 容量瓶中, 用水稀释至标线并混匀。

5.14 铜标准溶液 II, $\rho=2.0 \mu\text{g/ml}$: 吸取 10.00ml 铜标准溶液(5.13)于 100ml 容量瓶中, 用水稀释至标线并混匀。

5.15 乙酸溶液, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 6\text{mol/L}$: 取 35.3ml 冰乙酸, 加水稀释至 100ml, 混匀备用。

5.16 乙酸-乙酸钠缓冲溶液: 称取 100g 三水合乙酸钠[CH₃COOH · 3H₂O]溶于适量水中, 再加入 13ml 乙酸溶液(5.15), 用水稀释至 500ml, 混匀。此溶液的 pH 值约为 5.7。

6 仪器和设备

6.1 分光光度计: 配有光程 10mm 和 50mm 比色皿。

6.2 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。

6.3 一般实验室常用仪器。

7 样品

7.1 水样采集和保存

7.1.1 将水样采集到聚乙烯瓶中, 样品采集后应尽快分析。

7.1.2 样品若不能立即分析, 应于每 100ml 水样中加入 0.5ml 盐酸溶液(5.4), 酸化至 pH 约为 1.5。但酸化以后的样品仅适合测定水中的总铜。

7.2 试样的制备

7.2.1 可溶性铜试样

将未经酸化处理的水样(7.1.1)通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤。

7.2.2 总铜试样

从水样7.1.1或7.1.2中各取两份均匀水样，每份100ml，置于250ml烧杯中，作为消解试样。

向每份试样中加入1.0ml硫酸(5.2)和5ml硝酸(5.3)，放入几粒经酸化处理的沸石，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(5.3)，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，加入约80ml水，加热至沸腾并保持3min，冷却，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。

注：沸石采用空白消解的方法进行净化，净化效果可通过空白实验结果来检查。

8 分析步骤

8.1 直接光度法

8.1.1 校准曲线绘制

取6个25ml比色管，分别加入0.00、1.00、2.00、3.00、5.00、10.00ml铜标准溶液II(5.14)，加水至体积为15ml，铜的质量浓度依次为0、2.0、4.0、6.0、10.0、20 μ g/15ml。

加入1ml硫酸(5.2)、1.5ml盐酸羟胺溶液(5.9)，3.0ml柠檬酸钠溶液(5.10)和3.0ml乙酸-乙酸钠缓冲液(5.16)，摇匀。

加入1.5ml 2,9-二甲基-1,10-菲罗啉溶液(5.8)，充分混匀，静置5min。用50mm比色皿，以水为参比，在457nm测量吸光度。从测得的吸光度中减去试剂空白的吸光度后，对相应的铜的质量浓度(μ g/15ml)绘制校准曲线。

8.1.2 样品测定

吸取15.0ml或适量体积的试样7.2.1或7.2.2于25ml比色管中，按与校准曲线相同的步骤(8.1.1)测量吸光度。

8.1.3 空白试验：用15ml去离子水代替试样，按与样品测定相同的步骤(8.1.2)操作，做空白试验。

8.1.4 基体加标实验：

从可溶性铜试样(7.2.1)中吸取适量体积(体积不超过15.0ml、铜的质量浓度不超过10 μ g/15ml)的试料，根据实际样品的浓度，加入4.0ml铜标准溶液I(5.13)或铜标准溶液II(5.14)，按8.1.2步骤进行测定。计算加标回收率，确定有无干扰影响。

8.2 萃取光度法

8.2.1 校准曲线绘制

8.2.1.1 校准系列的制备

取7个分液漏斗(6.2) 分别加入0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、6.00、8.00ml铜标准溶液I(5.13), 加水至总体积为50ml, 铜的质量浓度依次为0、20、40、60、80、120、160 $\mu\text{g}/50\text{ ml}$ 。

若试样中铜的质量浓度低于20.0 $\mu\text{g}/50\text{ ml}$, 则需制备低浓度的校准系列。

取7个分液漏斗(6.2), 分别加入0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.0ml铜标准溶液II(5.14), 加水至总体积为50ml, 铜的质量浓度依次为0、2.0、4.0、8.0、12.0、16.0、20.0 $\mu\text{g}/50\text{ ml}$ 。

8.2.1.2 还原

加入1.0ml硫酸(5.2), 加入5ml 盐酸羟胺溶液(5.9)和10ml 柠檬酸钠溶液(5.10), 充分摇匀。每次加入1ml氢氧化铵溶液(5.11), 调节 $\text{pH} \approx 4$, 再滴加氢氧化铵溶液(5.11)至刚果红试纸正好变红色(或 pH 试纸显示4~6)。

8.2.1.2 显色和萃取

加入10ml 2, 9-二甲基, 10-菲啉溶液(5.8)和10ml三氯甲烷(5.6)。轻轻旋摇片刻, 旋紧活塞后剧烈摇动30s以上, 将黄色络合物萃入三氯甲烷中, 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, 将三氯甲烷层放入25ml容量瓶中。再加入10ml三氯甲烷于水相中, 重复上述步骤再萃取一次, 合并两次萃取液, 用甲醇(5.7)稀释至标线并混匀。

8.2.1.3 吸光度测量和校准曲线绘制

将高浓度标准系列的萃取液放入10mm比色皿内, 低浓度标准系列的萃取液放入50mm比色皿内, 分别于波长457nm处, 以三氯甲烷(5.6)为参比测量吸光度。从测得的吸光度扣除试剂空白的吸光度后, 对相应的铜的质量浓度($\mu\text{g}/50\text{ ml}$)分别绘制校准曲线。

8.2.2 样品测定

吸取50.0ml或适量体积(铜的质量浓度不超过150 $\mu\text{g}/50\text{ ml}$)的试样7.2.1或7.2.2于125ml分液漏斗(6.2)中, 加水至总体积为50ml。按与校准曲线相同的步骤(8.2.1)测量吸光度。

8.2.3 空白试验: 用50ml去离子水代替试样, 按与样品测定相同的步骤(8.1.2或8.2.2)操作, 做空白试验。

8.2.4 基体加标实验

从总铜试样(7.2.2)中吸取适量体积(体积不超过50ml、铜的质量浓度不超过100 $\mu\text{g}/50\text{ ml}$)的试料, 根据实际样品的浓度, 加入3.0ml铜标准溶液I(5.13)或标准溶液II(5.14), 按8.2.2步骤进行测定。计算加标回收率, 确定有无干扰影响。

9 结果计算

水样中铜的质量浓度按下式计算:

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

式中：

ρ ——水样中铜质量浓度，mg/L；

A ——样品的吸光度；

A_0 ——实验空白的吸光度；

a ——回归方程截距（吸光度）；

b ——回归方程斜率（吸光度 / μg ）；

V ——试料体积（ml）。

结果以两位小数表示。

10 精密度和准确度

直接法：一个实验室重复测定 6 次铜的质量浓度为 1.27mg/L 的标准溶液，相对标准偏差 $\leq 3.1\%$ 。

当加标量为 5 $\mu\text{g}/15\text{ ml}$ ~7 $\mu\text{g}/15\text{ ml}$ 时，回收率在 96.4%~102.7%之间。

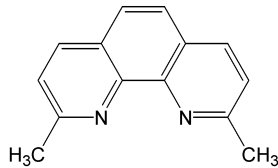
萃取法：4个实验室分别测定铜的质量浓度为0.80mg/L的统一分发标准样品，实验室内相对标准偏差分别为0.11%、0.23%、0.59%和3.82%；实验室间相对标准偏差为2.3%，相对误差为-2.0%。

HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686

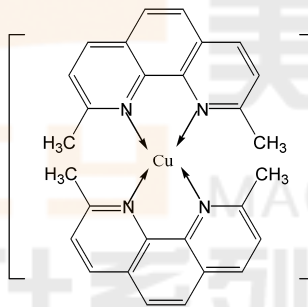
附录 A
(资料性附录)
本标准一般说明

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 $8 \times 10^3 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 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 萃取溶剂除了用三氯甲烷-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, 用三氯甲烷-甲醇混合液萃取为最佳。

A.4 本标准采用三氯甲烷-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。