

**F-HZ-HJ-SZ-0012**

水质—铜的测定—二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法

**1 范围**

本方法适用于地面水、地下水和工业废水中铜的测定。

当试样体积为 50mL，比色皿为 20mm 时，本方法的测定范围为含铜 0.02~0.60mg/L，最低检出浓度为 0.010mg/L，测定上限浓度为 2.0mg/L。

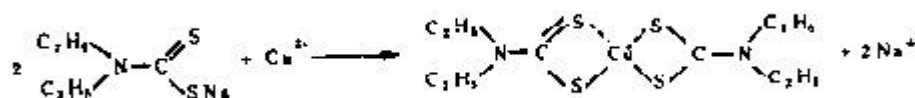
铁、锰、镍和钴等也与二乙基二硫代氨基甲酸钠生成有色络合物，干扰铜的测定，但可用 EDTA 和柠檬酸铵掩蔽消除。

可溶性铜：未经酸化的水样，现场过滤时通过 0.45μm 滤膜后测得的铜浓度。

总铜：未经过滤的水样经剧烈消解后测得的铜浓度。

**2 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氯仿萃取，在 440nm 波长处进行比色测定，颜色可稳定 1h。

**3 试剂**

在测定过程中，除另有说明外，只能使用公认的分析纯试剂和重蒸馏水，或具有同等纯度的水。

3.1 盐酸(HCl)：ρ=1.19g/mL，优级纯。

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

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

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

3.5 四氯化碳(CCl<sub>4</sub>)。

3.6 氯仿(CHCl<sub>3</sub>)。

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

3.8 1+1 氨水。

3.9 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。

3.10 铜标准溶液。

吸取 5.00mL 铜标准贮备溶液(3.9)于 1L 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 5.00μg 铜。

3.11 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。

3.12 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(3.4)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(3.11)，用四氯化碳(3.5)萃取提纯。

3.13 EDTA—柠檬酸铵溶液。

将 5g 乙二胺四乙酸二钠二水合物( $\text{Na}_2\text{—EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )和 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(3.15), 用 1+1 氨水(3.4)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(3.11), 用四氯化碳(3.5)萃取提纯。

#### 3.14 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 570mL 氨水(3.4), 用水稀释至 1L。

#### 3.15 甲酚红指示液: 0.4g/L。

称取 0.02 克甲酚红( $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$ )溶于 50mL 95% (V/V)乙醇(3.7)中。

### 4 仪器

#### 4.1 分光光度计: 10 或 20mm 光程长的比色皿。

#### 4.2 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。

### 5 试样制备

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。

### 6 操作步骤

#### 6.1 测定

##### 6.1.1 水样预处理

6.1.1.1 对清洁地面水和不含悬浮物的地下水可直接按(6.1.2)操作测定。

6.1.1.2 对含悬浮物和有机物较多的地面水或废水, 可吸取 50.0mL 酸化的实验室样品(5)于 150mL 烧杯中, 加 5mL 浓硝酸(3.2), 在电热板上加热, 消解到 10mL 左右, 稍冷却, 再加入 5mL 浓硝酸(3.2)和 1mL 高氮酸(3.3), 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)。

##### 6.1.2 显色萃取

6.1.2.1 用移液管吸取适量体积的试份(6.1.1.1 或 6.1.1.2)(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(4.2)中, 加水至 50mL。

6.1.2.2 加入 10mL EDTA—柠檬酸铵—氨性溶液(3.12), 50mL 氯化铵—氢氧化铵缓冲溶液(3.14), 摇匀, 此时  $\text{pH}$  约为 9~10。本条款适用于地面水和不含悬浮物的地下水(6.1.1.1)的测定。

6.1.2.3 加入 10mL EDTA—柠檬酸铵溶液(3.13)、2 滴甲酚红指示液(3.15), 用 1+1 氨水(3.8)调至  $\text{pH} 8 \sim 8.5$ (由红色经黄色变为浅紫色)。本条款适用于消解后废水试份(6.1.1.2)的测定。

6.1.2.4 加入 5.0mL 0.2% 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(3.11), 摇匀, 静置 5min。

6.1.2.5 准确加入 10.0mL 四氯化碳(3.5), 用力振荡不少于 2min(若用振荡器振摇, 应振摇 4min, 静置, 使分层)。

6.1.2.6 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 $\mu\text{g}$ , 用 10mm 比色皿, 含量小于 10 $\mu\text{g}$ , 用 20mm 比色皿), 在 440nm 波长下, 以四氯化碳(3.5)作参比, 测量吸光度。

以试份的吸光度减去空白试验(6.2)的吸光度后, 从校准曲线(6.3)上查得相应的铜含量。

#### 6.2 空白试验

在测定水样同时进行空白试验, 用 50mL 水代替试份(6.1.1.1 或 6.1.1.2), 试剂用量和测定手续与测定水样(6.1)相同。

#### 6.3 校准

用 8 个分液漏斗(4.2), 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(3.10), 加水至体积为 50mL, 配成一组校准系列溶液, 然后按(6.1.2)步骤操作, 将测得的吸光度减去试剂空白的吸光度后, 与相对应的铜量绘制成校准曲线量以  $\mu\text{g}$  计。

### 7 结果计算

铜的含量  $c$  (mg/L)按下式计算:

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

式中：  $m$ ——从校准曲线上求得的铜量， $\mu\text{g}$ ；

$V$ ——萃取用的水样体积， $\text{mL}$ 。

结果以两位小数表示。

## 8 精密度和准确度

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

### 8.1 重复性

实验室内相对标准偏差为  $6.0\%$ 。

### 8.2 再现性

实验室间相对标准偏差为  $7.1\%$ 。

### 8.3 相对误差

相对误差为  $-4.0\%$ 。

## 9 参考文献

GB7473-87。