

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 485—2009

代替 GB 7474—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

2009-09-27 发布

2009-11-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国环境保护部 公告

2009年 第47号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，现批准《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》等十八项标准为国家环境保护标准，并于发布。

标准名称、编号如下：

- 一、《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》(HJ 478—2009)；
- 二、《环境空气 氮氧化物(一氧化氮和二氧化氮)的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 479—2009)；
- 三、《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法》(HJ 480—2009)；
- 四、《环境空气 氟化物的测定 石灰滤纸采样氟离子选择电极法》(HJ 481—2009)；
- 五、《环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》(HJ 482—2009)；
- 六、《环境空气 二氧化硫的测定 四氯汞盐吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》(HJ 483—2009)；
- 七、《水质 氟化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484—2009)；
- 八、《水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法》(HJ 485—2009)；
- 九、《水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10 菲罗啉分光光度法》(HJ 486—2009)；
- 十、《水质 氟化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法》(HJ 487—2009)；
- 十一、《水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法》(HJ 488—2009)；
- 十二、《水质 银的测定 3,5-Br₂-PADAP 分光光度法》(HJ 489—2009)；
- 十三、《水质 银的测定 镉试剂 2B 分光光度法》(HJ 490—2009)；
- 十四、《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491—2009)；
- 十五、《空气质量 词汇》(HJ 492—2009)；
- 十六、《水质 样品的保存和管理技术规定》(HJ 493—2009)；
- 十七、《水质 采样技术指导》(HJ 494—2009)；
- 十八、《水质 采样方案设计技术指导》(HJ 495—2009)。

以上标准自2009年11月1日起实施，由中国环境科学出版社出版，标准内容可在环境保护部网站(bz.mep.gov.cn)查询。

自以上标准实施之日起，由原国家环境保护局批准、发布的下述二十项国家环境保护标准废止，标准名称、编号如下：

- 一、《水质 六种特定多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(GB 13198—91)；
- 二、《空气质量 氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺比色法》(GB 8969—88)；
- 三、《环境空气 氮氧化物的测定 Saltzman 法》(GB/T 15436—1995)；
- 四、《环境空气 氟化物质量浓度的测定 滤膜·氟离子选择电极法》(GB/T 15434—1995)；
- 五、《环境空气 氟化物的测定 石灰滤纸·氟离子选择电极法》(GB/T 15433—1995)；
- 六、《环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》(GB/T 15262—94)；
- 七、《空气质量 二氧化硫的测定 四氯汞盐-盐酸副玫瑰苯胺比色法》(GB 8970—88)；
- 八、《水质 氟化物的测定 第一部分 总氟化物的测定》(GB 7486—87)；

HJ 485—2009

- 九、《水质 氰化物的测定 第二部分 氰化物的测定》(GB 7487—87);
 - 十、《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);
 - 十一、《水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲罗啉分光光度法》(GB 7473—87);
 - 十二、《水质 氰化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法》(GB 7482—87);
 - 十三、《水质 氰化物的测定 氟试剂分光光度法》(GB 7483—87);
 - 十四、《水质 银的测定 3,5-Br₂-PADAP 分光光度法》(GB 11909—89);
 - 十五、《水质 银的测定 镉试剂 2B 分光光度法》(GB 11908—89);
 - 十六、《土壤质量 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17137—1997);
 - 十七、《空气质量 词汇》(GB 6919—86);
 - 十八、《水质采样 样品的保存和管理技术规定》(GB 12999—91);
 - 十九、《水质 采样技术指导》(GB 12998—91);
 - 二十、《水质 采样方案设计技术规定》(GB 12997—91)。
- 特此公告。

2009年9月27日

目 次

前 言.....	iv
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.....	3
10 精密度和准确度.....	3

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，原标准起草单位为陕西省环境保护研究所。本次为第一次修订。

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 1987 年 3 月 6 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》（GB 7474—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 20 mm 比色皿，萃取用试样体积为 50 ml 时，方法的检出限为 0.010 mg/L，测定下限为 0.040 mg/L。

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

2 术语和定义

2.1 可溶性铜

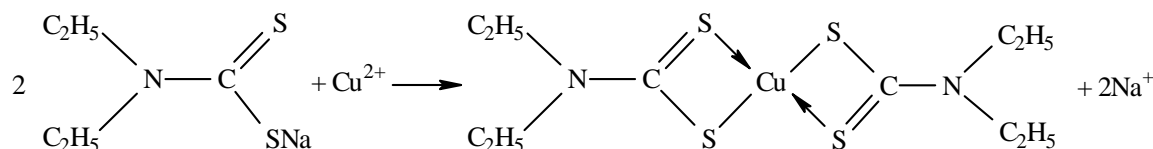
未经酸化的水样，通过 0.45 μm 滤膜后测得的铜。

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 440 nm 波长处测量吸光度。颜色可稳定 1 h。

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 μm，水系膜。
- 5.2 盐酸 (HCl)，ρ=1.19 g/ml，优级纯。
- 5.3 硝酸 (HNO₃)，ρ=1.40 g/ml，优级纯。
- 5.4 高氯酸 (HClO₄)，ρ=1.68 g/ml，优级纯。
- 5.5 氨水 (NH₄OH)，ρ=0.91 g/ml，优级纯。
- 5.6 四氯化碳 (CCl₄)。
- 5.7 三氯甲烷 (CHCl₃)。
- 5.8 乙醇 (C₂H₅OH)，95%。
- 5.9 氨水 (1+1)。
- 5.10 盐酸溶液 (1+1)。

HJ 485—2009

5.11 硝酸溶液 (1+1)。

5.12 铜标准贮备溶液, $\rho=200\ \mu\text{g/ml}$: 称取 $0.200\ 0\ \text{g}\pm 0.000\ 1\ \text{g}$ 金属铜 (纯度 $\geq 99.9\%$), 置于 $250\ \text{ml}$ 锥形瓶中, 加入 $20\ \text{ml}$ 水和 $10\ \text{ml}$ 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 $1\ 000\ \text{ml}$ 容量瓶中, 用水稀释至标线并混匀。

5.13 铜标准溶液, $\rho=5.0\ \mu\text{g/ml}$: 吸取 $25.00\ \text{ml}$ 铜标准贮备溶液 (5.12) 于 $1\ 000\ \text{ml}$ 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, $\rho=2\ \text{mg/ml}$: 称取 $200\ \text{mg}$ 二乙基二硫代氨基甲酸钠 [或称铜试剂, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$] 溶于水并稀释至 $100\ \text{ml}$, 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, $\rho(\text{EDTA})=12.0\ \text{g/L}$: 称取 $12.0\ \text{g}$ 乙二胺四乙酸二钠 [$\text{Na}_2\text{-EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$] 和 $2.5\ \text{g}$ 柠檬酸铵 [$(\text{NH}_4)_3\cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$] 于 $1\ 000\ \text{ml}$ 烧杯中, 加入 $100\ \text{ml}$ 水和 $200\ \text{ml}$ 氨水 (5.5) 溶解, 用水稀释至 $1\ \text{L}$, 加入 $10\ \text{ml}$ 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液 (5.14), 用 $100\ \text{ml}$ 四氯化碳 (5.6) 萃取提纯。

5.16 甲酚红指示液, $\rho=0.4\ \text{mg/ml}$: 称取 $20\ \text{mg}$ 甲酚红 [$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$] 溶于 $50\ \text{ml}$ 乙醇 (5.8) 中。

5.17 EDTA-柠檬酸铵溶液 II, $\rho(\text{EDTA})=50.0\ \text{g/L}$: 称取 $5.0\ \text{g}$ 乙二胺四乙酸二钠 [$\text{Na}_2\text{-EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$] 和 $20\ \text{g}$ 柠檬酸铵 [$(\text{NH}_4)_3\cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$] 溶于水并稀释至 $100\ \text{ml}$, 加入 4 滴甲酚红指示液 (5.16), 用 $1+1$ 氨水 (5.9) 调至 $\text{pH}=8\sim 8.5$ (由黄色变为浅紫色), 加入 $5\ \text{ml}$ 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液 (5.14), 用 $10\ \text{ml}$ 四氯化碳 (5.6) 萃取提纯。

5.18 氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液: 将 $70\ \text{g}$ 氯化铵溶于适量水中, 加入 $46\ \text{ml}$ 氨水 (5.5), 用水稀释至 $1\ \text{L}$, 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 $10\ \text{mm}$ 、 $20\ \text{mm}$ 比色皿。

6.2 $125\ \text{ml}$ 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 $\text{pH}\ 1.5$, 通常每 $100\ \text{ml}$ 样品加入 $0.5\ \text{ml}$ 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 $0.45\ \mu\text{m}$ 水系滤膜过滤。

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 $50\ \text{ml}$) 过滤后的试样, 置于分液漏斗 (6.2) 中, 加水至 $50\ \text{ml}$ 。

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

8.1.2 总铜

8.1.2.1 水样的消解

取 $50.0\ \text{ml}$ 水样 (7.1 或 7.2), 于 $150\ \text{ml}$ 烧杯中, 加 $5\ \text{ml}$ 硝酸 (5.3), 在电热板上加热, 消解到

10 ml 左右。稍冷却，再加入 5 ml 硝酸（5.3）和 1 ml 高氯酸（5.4），继续加热消解，蒸至近干。冷却后，加水 40 ml，加热煮沸 3 min。冷却后，转入 50 ml 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 μg，最大体积不大于 50 ml）消解后的试样，置于分液漏斗（6.2）中，加水至 50 ml。

加入 10 ml 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 8~8.5（由红色经黄色变为浅紫色）。加入 5.0 ml 二乙基二硫代氨基甲酸铵溶液（5.14），摇匀，静置 5 min。准确加入 10.00 ml 四氯化碳（5.6），振荡不少于 2 min，静置，使分层。显色后 1 h 内完成测定。

8.2 测定

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

8.3 空白试验

用 50 ml 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 6.00 ml 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 μg。加水至总体积为 50 ml，配成校准系列溶液。

然后按 8.1.1.2 或 8.1.2.2 显色萃取。

将含铜量为 0.0、1.0、2.5、5.0 和 10.0 μg 的萃取液放入 20 mm 比色皿中；将含铜量为 0.0、10.0、15.0、25.0 和 30.0 μg 的萃取液放入 10 mm 比色皿中。分别在 440 nm 波长处，以四氯化碳（5.6）作参比，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；

A₀——试剂空白的吸光度；

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 0.075 mg/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%。

中华人民共和国国家环境保护标准
水质 铜的测定
二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法
HJ 485—2009

*

中国环境科学出版社出版发行
(100062 北京崇文区广渠门内大街16号)

网址: <http://www.cesp.com.cn>

电话: 010-67112738

北京市联华印刷厂印刷

版权所有 违者必究

*

2009年11月第1版 开本 880×1230 1/16

2009年11月第1次印刷 印张 0.75

字数 30千字

统一书号: 135111·017

定价: 12.00元