

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

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，并予发布。

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 486—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 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	2
9 结果计算.....	4
10 精密度和准确度.....	4
附录 A（资料性附录） 本标准一般说明	5

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。原标准起草单位为安徽省环境保护科学研究院。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；
- 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》(GB 7473—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 50 mm 比色皿，试料体积为 15 ml 时，水中铜的检出限为 0.03 mg/L，测定下限为 0.12 mg/L，测定上限为 1.3 mg/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 50 mm 比色皿，试料体积为 50 ml 时，铜的检出限为 0.02 mg/L，测定下限为 0.08 mg/L。当使用 10 mm 比色皿，试料体积为 50 ml 时，测定上限为 3.2 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 457 nm 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 457 nm 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 μm，水系膜。

5.2 硫酸（H₂SO₄），ρ₂₀=1.84 g/ml，优级纯。

5.3 硝酸（HNO₃），ρ₂₀=1.40 g/ml，优级纯。

5.4 盐酸（HCl），ρ₂₀=1.19 g/ml。

5.5 氨水（NH₄OH），ρ₂₀=0.90 g/ml。

5.6 三氯甲烷（CHCl₃）。

5.7 甲醇（CH₃OH）。

5.8 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉溶液，ρ=1.0 mg/ml：称取 100 mg 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉（C₁₄H₁₂N₂·1/2H₂O）溶于 100 ml 甲醇（5.7）。此溶液可稳定一个月。

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

5.10 柠檬酸钠溶液：称取 150 g 柠檬酸钠（Na₃C₆H₅O₇·2H₂O），溶解于 400 ml 水中，加入 5 ml 盐酸

HJ 486—2009

羟胺溶液（5.9）和 10 ml 2,9-二基甲-1,10-菲啰啉溶液（5.8），用 50 ml 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 330 ml 氨水（5.5），用水稀释至 1 000 ml，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 250 ml 锥形瓶中，加入 20 ml 水和 5 ml 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 1 000 ml 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 10.0 ml 铜标准贮备溶液（5.12）于 100 ml 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 10.00 ml 铜标准溶液（5.13）于 100 ml 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 35.3 ml 冰乙酸，加水稀释至 100 ml，混匀备用。

5.16 乙酸-乙酸钠缓冲溶液：称取 100 g 三水合乙酸钠 $[\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 溶于适量水中，再加入 13 ml 乙酸溶液（5.15），用水稀释至 500 ml，混匀。此溶液的 pH 约为 5.7。

6 仪器和设备

6.1 分光光度计：配有光程 10 mm 和 50 mm 比色皿。

6.2 125 ml 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 100 ml 水样中加入 0.5 ml 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 100 ml，置于 250 ml 烧杯中，作为消解试样。

向每份试样中加入 1.0 ml 硫酸（5.2）和 5 ml 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 5 ml 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 80 ml 水，加热至沸腾并保持 3 min，冷却，滤入 100 ml 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试验结果来检查。

8 分析步骤

8.1 直接光度法

8.1.1 校准曲线绘制

取 6 个 25 ml 比色管，分别加入 0.00、1.00、2.00、3.00、5.00、10.00 ml 铜标准溶液 II（5.14），加水至体积为 15 ml，铜的含量依次为 0、2.0、4.0、6.0、10.0、20 μg 。

加入 1 ml 硫酸（5.2）、1.5 ml 盐酸羟胺溶液（5.9），3.0 ml 柠檬酸钠溶液（5.10）和 3.0 ml 乙酸-乙

酸钠缓冲液 (5.16), 摇匀。

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

8.1.2 样品测定

吸取 15.0 ml 或适量体积的试样 7.2.1 或 7.2.2 于 25 ml 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 15 ml 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 基体加标试验

从可溶性铜试样 (7.2.1) 中吸取适量体积 (体积不超过 15.0 ml、铜的质量浓度不超过 $10 \mu\text{g}/15 \text{ ml}$) 的试料, 根据实际样品的浓度, 加入 4.0 ml 铜标准溶液 I (5.13) 或铜标准溶液 II (5.14), 按 8.1.2 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、8.00 ml 铜标准溶液 I (5.13), 加水至总体积为 50 ml, 铜的含量依次为 0、20、40、60、80、120、160 μg 。

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、10.0 ml 铜标准溶液 II (5.14), 加水至总体积为 50 ml, 铜的含量依次为 0、2.0、4.0、8.0、12.0、16.0、20.0 μg 。

8.2.1.2 还原

加入 1.0 ml 硫酸 (5.2), 加入 5 ml 盐酸羟胺溶液 (5.9) 和 10 ml 柠檬酸钠溶液 (5.10), 充分摇匀。每次加入 1 ml 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)。

8.2.1.3 显色和萃取

加入 10 ml 2,9-二甲基 1,10-菲罗啉溶液 (5.8) 和 10 ml 三氯甲烷 (5.6)。轻轻旋摇片刻, 旋紧活塞后剧烈摇动 30 s 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 25 ml 容量瓶中。再加入 10 ml 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。

8.2.1.4 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 10 mm 比色皿内, 低浓度标准系列的萃取液放入 50 mm 比色皿内, 分别于波长 457 nm 处, 以三氯甲烷 (5.6) 作参比测量吸光度。从测得的吸光度扣除试剂空白的吸光度后, 对相应的铜的含量 (μg) 分别绘制校准曲线。

8.2.2 样品测定

吸取 50.0 ml 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 125 ml 分液漏斗 (6.2) 中, 加水至总体积为 50 ml。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 50 ml 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 基体加标试验

从总铜试样 (7.2.2) 中吸取适量体积 (体积不超过 50 ml、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 3.0 ml 铜标准溶液 I (5.13) 或标准溶液 II (5.14), 按 8.2.2 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 ——样品吸光度；

A_0 ——试剂空白吸光度；

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

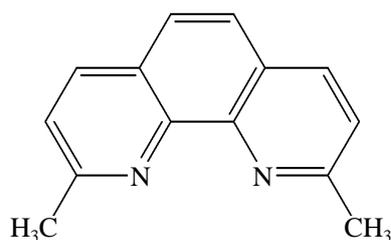
直接法：一个实验室重复测定 6 次铜的质量浓度为 1.27 mg/L 的标准溶液，相对标准偏差 $\leq 3.1\%$ 。当加标量为 5~7 $\mu\text{g}/15\text{ ml}$ 时，回收率在 96.4%~102.7%。

萃取法：4 个实验室分别测定铜的质量浓度为 0.80 mg/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%。

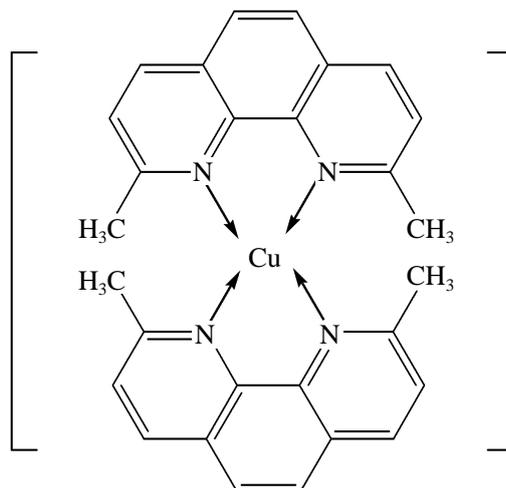
附录 A
(资料性附录)
本标准一般说明

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 457 nm 处的摩尔吸光系数约为 $8 \times 10^3 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ，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 457 nm 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试验结果带来误差。

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。

中华人民共和国国家环境保护标准
水质 铜的测定
2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法
HJ 486—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 1

字数 40千字

统一书号: 135111·018

定价: 15.00元