

**F-HZ-HJ-SZ-0011**

水质—铜的测定—2,9—二甲基—1,10—菲罗啉分光光度法

**1 范围**

本方法适用于地面水、生活污水和工业废水中铜的测定。

在被测溶液中,如有大量的铬和锡、过量的其他氧化性离子、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(盐酸羟胺溶液的体积,最多可达 20mL。),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。

取 50mL 试份,比色皿光程 10mm,铜的最低检测浓度为 0.06mg/L,测定上限为 3mg/L。

可溶性铜:未经酸化的水样,通过 0.45 $\mu$ m 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**

用盐酸羟胺把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—菲罗啉反应生成黄色络合物,可被多种有机溶剂(包括氯仿—甲醇混合液)萃取,在波长 457nm 处测量吸光度。

在 25mL 有机溶剂中,含铜量不超过 0.15mg 时,显色符合比耳定律。在氯仿—甲醇混合液中,该颜色可保持数日。

**3 试剂**

在测定过程中,均使用去离子水或全玻璃蒸馏器制得的重蒸馏水。除另有说明外,均使用公认的分析纯试剂。

3.1 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):  $\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$ , 优级纯。

3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ ):  $\rho_{20} = 1.40\text{g/mL}$ , 优级纯。

3.3 盐酸( $\text{HCl}$ ):  $\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$ 。

3.4 氯仿( $\text{CHCl}_3$ )。

3.5 甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 99.5% (V/V)。

3.6 盐酸羟胺: 100g/L 溶液。

将 50g 盐酸羟胺( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ )溶于水并稀释至 500mL。

3.7 柠檬酸钠: 375g/L 溶液。

将 150g 柠檬酸钠( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )溶解于 400mL 水中,加入 5mL 盐酸羟胺溶液(3.6)和 10mL 2,9—二甲基—1,10—菲罗啉溶液(3.9),用 50mL 氯仿(3.4)萃取以除去其中的杂质铜,弃去氯仿层。

3.8 氢氧化铵: 5mol/L 溶液。

量取 330mL 氢氧化铵( $\text{NH}_4\text{OH}$ ;  $\rho_{20} = 0.90\text{g/mL}$ ),用水稀释至 1000mL,贮存于聚乙烯瓶中。

3.9 2,9—二甲基—1,10—菲罗啉: 1g/L 溶液。

将 100mg 2,9—二甲基—1,10—菲罗啉( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ )溶于 100mL 甲醇(3.5)中。这种溶液在普通贮存条件下,可稳定一个月以上。

3.10 铜: 相当于 0.20mg/mL 铜的标准溶液。

称取  $0.2000 \pm 0.0001\text{g}$  抛光的电解铜丝或铜箔(纯度 99.9% 以上),置于 250mL 锥形瓶中,加入 10mL 水和 5mL 硝酸(3.2)。直到反应速度变慢时微微加热,使全部铜溶解。接着,煮沸溶液以驱除氮的氧化物。冷却后加入 50mL 水,定量转移到 1000mL 容量瓶中,用水稀释至标线并混匀。

3.11 铜: 相当于 20.0 $\mu$ g/mL 铜的标准溶液。

吸取 50.0mL 铜标准溶液(3.10)置于 500mL 容量瓶中,用水稀释至标线并混匀。

3.12 铜：相当于 2.0 g/mL 铜的标准溶液。

吸取 10.00mL 铜标准溶液(3.11)置于 100mL 容量瓶中，用水稀释至标线并混匀。

3.13 刚果红试纸或变色范围 4~6 的 pH 试纸。

#### 4 仪器

常用实验室设备及：

4.1 分光光度计；配有光程 10mm 和 50mm 比色皿。

4.2 125mL 锥形分液漏斗：具有磨口玻璃塞，活塞上不得涂抹油性润滑剂

4.3 25mL 容量瓶。

#### 5 试样制备

##### 5.1 实验室样品

采集 1000mL 水样，立即进行测定，若不能立即测定，为了防止铜离子吸附在采样容器壁上，向每升水样中加入 5mL 1+1 盐酸(3.3)，酸化至 pH 约为 1.5。采样容器宜用塑料桶。

##### 5.2 试样

从水样中取两份均匀试样，每份 100mL 置于 250mL 烧杯中，作为 6.2.1 消解试样。

#### 6 操作步骤

##### 6.1 校准

取 7 个分液漏斗(4.2)，分别加入铜标准溶液(3.11)0、1.00、2.00、3.00、4.00、6.00、8.00mL，加水至体积为 50mL，加入 1mL 硫酸(3.1)，按测定步骤 6.2.2 进行。

以氯仿(3.4)作参比，从测得铜标准溶液的吸光度中减去试剂空白(零浓度)吸光度后与相对应的铜含量( $\mu\text{g}$ )绘制校准曲线。

如果试份中铜的含量低于 20  $\mu\text{g}$ ，还需要绘制一条浓度系列更低的校准曲线。吸取铜标准溶液(3.12)1.00~10.00mL，按上述程序进行操作。测量吸光度时，改用 50mm 比色皿。

##### 6.2 测定

###### 6.2.1 消解

向每份试样(5.2)中加入 1mL 硫酸(3.1)和 5mL 硝酸(3.2)，并放入几粒沸石后，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(3.2)，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。

冷却后加入约 80mL 水，加热至沸腾并保持 3min，冷却后滤入 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。

将第 2 份消解后的试样(D)保存起来，用于校准试验(6.4)。把第一份消解后的试样按下述步骤进行萃取和测定。

###### 6.2.2 萃取和测定

从 100mL 消解试样溶液中吸取 50.0mL 或适量体积的试份(含铜量不超过 0.15mg)，置于分液漏斗(4.2)中，必要时，用水补足至 50mL，加入 5mL 盐酸羟胺溶液(3.6)和 10mL 柠檬酸钠溶液(3.7)，充分摇匀。按每次 1mL 的加入量加入氢氧化铵溶液(3.8)，把 pH 值调到大约为 4，每次加入少量的(或稀的)氢氧化铵溶液至刚果红试纸正好变红色(或 pH 试纸显示 4~6)。

加入 10mL 2，9—二甲基—1，10—菲啰啉溶液(3.9)和 10mL 氯仿(3.4)，轻轻旋摇并放气，旋紧活塞后剧烈摇动 30s 以上，将黄色络合物萃入氯仿中，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，把氯仿层放入容量瓶(4.3)中。再加入 10mL 氯仿于水相中，重复上述步骤再萃取一次。合并两次萃取液，用甲醇(3.5)稀释至标线并混匀。

将萃取液放入 10mm 比色皿内(如含铜量低于 20  $\mu\text{g}$ ，用 50mm 比色皿)，在 457nm 处以氯仿(3.4)为参比，测量试份的吸光度。

用试份的吸光度减去空白试验(6.3)的吸光度后，从校准曲线(6.1)上查得铜的含量。

##### 6.3 空白试验

用 100mL 水代替试样，按 6.2.1 和 6.2.2 步骤规定进行处理。空白与试样在相同条件下同时进行测定。

#### 6.4 校准试验

从第 2 份消解试样(D)中吸取适量体积的溶液,加入铜标准溶液数毫升,使试份体积不超过 50mL,含铜量不超过 0.15mg,按 6.2.2 步骤进行萃取和测定,重复进行操作,以确定有无干扰影响。

#### 7 结果计算

含铜量  $c(\text{mg/L})$ 按下式计算:

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

式中:  $m$ ——试份测得铜量,  $\mu\text{g}$ ;

$V$ ——萃取用的试份体积,  $\text{mL}$ 。

计算结果以两位小数表示。

#### 8 精密度和准确度

4 个实验室分别测定含铜量为  $0.80\text{mg/L}$  的统一分发标准溶液所取得的结果如下(1982 年 7 月):

##### 8.1 重复性

各实验室的室内相对标准偏差分别为  $0.23\%$ 、 $0.11\%$ 、 $0.59\%$ 、 $3.82\%$ 。

##### 8.2 再现性

实验室间相对标准偏差为  $2.3\%$ 。

##### 8.3 准确度

相对误差为  $-2.0\%$ 。

#### 9 参考文献

GB7473-87。

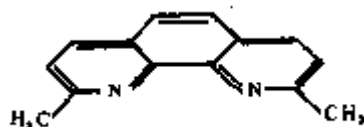
#### 附录 A

##### 本方法一般说明

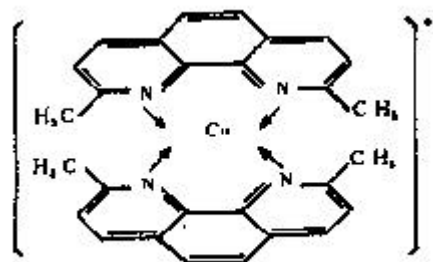
(参考件)

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  $457\text{nm}$  处的摩尔吸光系数约为  $8 \times 10^3$ ,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 萃取溶剂除了用氯仿—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  $457\text{nm}$  条件下,用氯仿—甲醇混合液萃取为最佳。

A.4 本方法采用氯仿—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 本方法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。