

中华人民共和国国家标准

工业循环冷却水中铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法

GB/T 13689—92

Industrial circulating cooling water—
Determination of copper—Sodium diethyldithiocarbamate
spectrophotometric method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了工业循环冷却水中铜的测定方法。

本标准适用于工业循环冷却水中铜含量 0.02~2.00 mg/L 的测定,也适用于各种工业用水及生活用水中铜的测定。

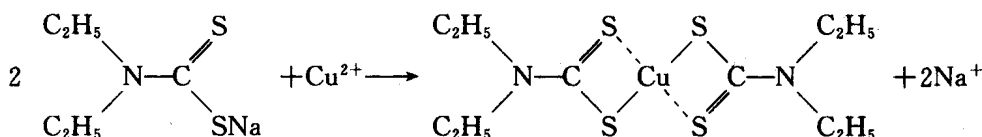
铁、锰、镍和钴也与二乙基二硫代氨基甲酸钠生成有色络合物,干扰铜的测定,本法采用乙二胺四乙酸二钠盐和柠檬酸铵掩蔽消除。

2 引用标准

GB 6682 实验室用水规格

3 方法提要

在氨性溶液中(pH 8~9.5)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萃取,在波长 440 nm 处进行测定。



4 试剂和材料

分析方法中,除特殊规定外,只应使用分析纯试剂和符合 GB 6682 中三级水规格的水。

4.1 硝酸(GB 626);

4.2 四氯化碳(GB 688);

4.3 氨水(GB 631):1+1 溶液;

4.4 硫酸铜(GB 665);

4.5 乙二胺四乙酸二钠盐(GB 1401)-柠檬酸铵溶液(I):称取乙二胺四乙酸二钠盐($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)2.0 g,柠檬酸铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ 10.0g,溶于水并稀释至 100 mL,加 4 滴甲酚红溶液(4.12),用氨水溶液(4.3),调至 pH=8~8.5(溶液由黄色变为浅紫色);

4.6 乙二胺四乙酸二钠盐(GB 1401)-柠檬酸铵溶液(II):称取乙二胺四乙酸二钠盐 20 g,柠檬酸铵

$[(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ 40 g 溶于水,并稀释至 1 000 mL。

4.7 二乙基二硫代氨基甲酸钠(GB 10727)溶液:2g/L 溶液。称取 0.2 g 二乙基二硫代氨基甲酸钠($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶于水,并稀释至 100 mL,用棕色瓶贮存,放于暗处可用两星期。

4.8 氨水(GB 631)-氯化铵(GB 658)缓冲溶液($\text{pH} \approx 9.0$):称取氯化铵(NH_4Cl)70 g,溶于适量水中,加氨水 48 mL,稀释至 1 000 mL。

4.9 淀粉溶液:5 g/L 溶液,使用前制备;

4.10 铜标准溶液:1.00 mL 含有 0.100 mg 铜(Cu)。称取硫酸铜(4.4)0.393 0 g 溶于水中,加硝酸(4.1)2.0 mL 移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,备用。

4.11 铜标准溶液:1.00 mL 含有 0.005 00 mg 铜(Cu)。取铜标准溶液(4.10)25.0 mL 于 500 mL 容量瓶,加硝酸(4.1)1.0 mL,用水稀释至刻度,摇匀,备用。

4.12 甲酚红(HG 3—1302)指示液:0.4 g/L 乙醇溶液。

5 仪器

5.1 分光光度计;

5.2 具塞分液漏斗:125 mL,活塞以硅油为润滑剂;

5.3 具塞比色管:50 mL。

6 试样的制备

取样和保存样品应使用预先洗净的聚乙烯或玻璃细口瓶,采样完毕,即刻加硝酸于样品中。每 1 000 mL 样品加入 2.0 mL 硝酸(4.1)摇匀。

7 分析步骤

7.1 标准曲线

分别吸取铜标准溶液(4.11)0.00, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 5.00 mL 于分液漏斗中,加水至 50 mL,加 5.0 mL 乙二胺四乙酸二钠盐-柠檬酸铵溶液(I)(4.5),加 4 滴甲酚红指示液(4.12),用氨水(4.3)调至溶液由红色经黄色变为浅紫色($\text{pH} = 8 \sim 8.5$),加 5.0 mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(4.7)摇匀,静置 5 min,加 10.0 mL 四氯化碳(4.2)用力振荡 2 min,静置分层后在 1 h 内进行测定。

吸干漏斗颈管内壁的水分后,塞入一小团脱脂棉,弃去最初流出的有机相,然后将有机相移入 10 mm 的吸收池内,在 440 nm 波长处,以四氯化碳为参比,测量吸光度。

将测得的吸光度减去试剂空白吸光度后,与相对应的铜含量绘制标准曲线。

7.2 试样测定

7.2.1 试样预处理

7.2.1.1 对含悬浮物及有机物极少的试样,可取 50.0 mL 酸化后的试样(6)于高型烧杯中,加 2.0 mL 硝酸(4.1),盖上表面皿。于电炉上加热微沸 10 min,冷却。

7.2.1.2 对含悬浮物及有机物较多的试样,可取 50.0 mL 酸化后的试样(6)于高型烧杯中,加 5.0 mL 硝酸(4.1),盖上表面皿。于电炉或电热板上加热消解近干,稍冷,用水冲洗杯壁及表面皿,继续加热消解,蒸至近干,冷却后,加水约 20 mL,加热微沸 3 min,冷却。

7.2.2 测定

将进行预处理后的试样溶液(7.2.1)移入分液漏斗,用水稀释至 50 mL。以下步骤按(7.1)条从“加 5.0 mL 乙二胺四乙酸二钠……”开始,进行操作。

以试样的吸光度减去空白试验的吸光度后,从标准曲线查出相应的铜含量。

7.2.3 空白试验

用 50.0 mL 水代替试样,以下步骤按(7.1)条从“加 5.0 mL 乙二胺四乙酸二钠……”开始,进行操

作。

8 分析结果的表述

以铜离子的质量浓度表示的试样中铜的含量 $X(\text{mg/L})$ 按式(1)计算:

$$X = \frac{m}{V} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: m ——由标准曲线查出的铜含量,mg;

V ——试样的体积,mL。

9 允许差

室内及室间的分析结果差值不应大于表1所列允许差。

表 1

mg/L

铜含量	室内允许差	室间允许差
0.10 以下	0.005 0	0.010
0.10~0.50	0.040	0.040
0.51~1.00	0.050	0.050
1.01~2.00	0.090	0.090

附录 A

二乙基二硫代氨基甲酸钠直接光度法

(补充件)

A1 引言

本标准适用于含量大于 0.05 mg/L 时,不含悬浮物的工业循环冷却水中铜的测定。

当试样体积为 25 mL,吸收池为 20 mm 时,本方法的最低检出浓度为 0.05mg/L,检出上限为 2.4 mg/L;当试样体积为 10 mL,而将其稀释为 25 mL 时,检出上限可提高到 6.0 mg/L 铜。

A2 方法提要

在氨性溶液中(pH 8~9.5)铜与二乙基二硫代氨基甲酸钠作用生成黄棕色络合物,采用淀粉溶液作稳定剂,直接用水相于波长 440 nm 处测量吸光度。

A3 分析步骤

A3.1 标准曲线绘制

吸取铜标准溶液(4.11) 0.00, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 10.00, 12.00 mL 于 50 mL 具塞比色管中,加水至 25 mL 左右,加入 5.0 mL 乙二胺四乙酸二钠-柠檬酸铵溶液(I)(4.6), 5.0 mL 氨-氯化铵缓冲溶液(4.8), 1.0 mL 淀粉溶液(4.9), 5.0mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(4.7),用水稀释至 50 mL 刻度,充分摇匀,10 min 后,用 20 mm 吸收池,于波长 440 nm 处,以蒸馏水作参比,测量吸光度。

将测得的吸光度减去试剂空白吸光度后,与相对应的铜含量绘制标准曲线。

A3.2 测定

直接取酸化后的水样(6) 25.0 mL 于 50 mL 比色管中,以下步骤按(A3.1)条从“加入 5.0 mL 乙二胺四乙酸二钠……”开始,进行操作。以试样的吸光度减去试剂空白的吸光度后,从标准曲线上查出相应的铜含量。

A4 分析结果的表述

以铜离子的质量浓度表示的试样中铜的含量 X (mg/L)按式(A1)计算:

$$X = \frac{m}{V} \times 1000 \dots\dots\dots (A1)$$

式中: m ——由标准曲线查出的铜含量,mg;

V ——试样的体积,mL。

A5 允许差

室内及室间的分析结果差值不应大于表 2 所列允许差。

GB/T 13689—92

表 2

mg/L

铜含量	室内允许差	室间允许差
0.05~0.10	0.010	0.010
0.11~0.50	0.020	0.030
0.51~1.00	0.030	0.060
1.01~2.00	0.050	0.090
2.01~3.00	0.070	0.20

附加说明:

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由化学工业部天津化工研究院归口。

本标准由南京市化工设计研究所负责起草。

本标准主要起草人冯惠荣、陈玖芳、邱显权。

本标准参照采用日本工业标准 JIS K0102—1986《工业废水分析方法》第 52.1 节“铜的测定”。