



中华人民共和国国家标准

GB/T 13689—2007
代替 GB/T 13689—1992, GB/T 14418—1993

工业循环冷却水和锅炉用水中铜的测定

Water for industrial circulating cooling system and boiler—Determination of copper

2007-08-13 发布

2008-02-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准代替 GB/T 13689—1992《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》和 GB/T 14418—1993《锅炉用水和冷却水分析方法 铜的测定》。

本标准对 GB/T 13689—1992 和 GB/T 14418—1993 的标准内容进行了调整与合并。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会水处理剂分会(SAC/TC 63/SC 5)归口。

本标准起草单位:天津化工研究设计院。

本标准主要起草人:李琳、白莹、朱传俊、邵宏谦。

本标准所代替标准的版本发布情况为:

——GB/T 13689—1992;

——GB/T 14418—1993。

工业循环冷却水和锅炉用水中铜的测定

1 范围

本标准规定了天然水、工业循环冷却水和锅炉用水中铜含量的测定方法。

本标准中锌试剂法适用于锅炉给水、凝结水、蒸汽、水内冷发电机冷却水和炉水等水样中铜含量 $2.5 \mu\text{g/L} \sim 50 \mu\text{g/L}$ 的测定；二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法适用于工业循环冷却水、各种工业用水及生活用水中铜含量 $0.01 \text{ mg/L} \sim 2.00 \text{ mg/L}$ 的测定；二乙基二硫代氨基甲酸钠直接光度法适用于不含悬浮物的工业循环冷却水中铜含量 $0.05 \text{ mg/L} \sim 6.00 \text{ mg/L}$ 的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备(GB/T 602—2002, ISO 6353-1:1982, NEQ)

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备(GB/T 603—2002, ISO 6353-1:1982, NEQ)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—1992, neq ISO 3696:1987)

3 锌试剂法

3.1 原理

本方法是将水样中的全铜溶解为离子态，在 pH 值为 3.5～4.8 的条件下与锌试剂 ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_4\text{SNa}$) 反应形成蓝色络合物，然后在 600 nm 波长下测定其吸光度。

在 pH 值为 3.5～4.8 范围内，镍和锌的干扰可忽略，此外水样中可能存在的联氨、三价铬、三价铁、铝、钙、镁、硅酸盐等对测定无干扰，二价铁共存时引起的干扰可加酒石酸消除。

3.2 试剂和材料

本方法所用试剂，除非另有规定，仅使用分析纯试剂。试验中所需制剂及制品，在没有注明其他要求时，按 GB/T 603 之规定制备。

安全提示：本标准所使用的强酸具有腐蚀性，使用时应注意。溅到身上时，用大量水冲洗，避免吸入或接触皮肤。

3.2.1 水：GB/T 6682，一级。

3.2.2 盐酸（优级纯）。

3.2.3 盐酸溶液：1+4。

3.2.4 硝酸溶液：1+2。

3.2.5 硫酸溶液：1+2。

3.2.6 异戊醇。

3.2.7 锌试剂溶液：称取 0.075 g 锌试剂，加 50 mL 甲醇（或乙醇）温热（50℃ 以下），完全溶解后用水稀释至 100 mL，注入棕色瓶内。此溶液应贮存于冰箱中，贮存期为 5 d。

3.2.8 乙酸铵溶液：500 g/L。

称取 500 g 乙酸铵溶于水，移入 1 L 容量瓶稀释至刻度。乙酸铵溶液的除铜方法如下：将 100 mL 乙酸铵溶液注入分液漏斗，加 20 mL 锌试剂-异戊醇溶液（2 mL 锌试剂溶液溶于 100 mL 异戊醇），充分

摇动,静置 5 min,分离,弃去带色的醇层。

3.2.9 酒石酸溶液:150 g/L。

3.2.10 铜标准贮备溶液:100 mg/L。

称取 0.100 0 g 金属铜(含铜 99.9%以上),精确至 0.2 mg,于 20 mL 硝酸溶液和 5 mL 硫酸溶液中,缓慢加热溶解,继续加热蒸发至干,冷却后加水溶解,移入 1 L 容量瓶稀释至刻度。此溶液 1.00 mL 含铜 0.10 mg。

3.2.11 铜标准溶液:1 mg/L。

移取铜标准贮备溶液 10 mL 于 1 L 容量瓶中,用水稀释至刻度。此溶液 1.00 mL 含铜 1.0 μg。

3.3 仪器和设备

一般实验室用仪器。

分光光度计,带有 100 mm 长比色皿。

注:本方法所用的器皿,均需用盐酸溶液浸泡过夜,然后用水充分洗净。

3.4 分析步骤

3.4.1 试样的制备

取样瓶应预先用温热盐酸洗涤,再用水充分洗净。采样完毕,即刻加盐酸于样品中(每 500 mL 样品加入 2 mL 盐酸),摇匀。

3.4.2 校准曲线的绘制

分别移取铜标准溶液 0.00 mL(空白)、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 于 6 个 100 mL 容量瓶中(也可根据水样中铜的含量制作更小范围的校准曲线),各加盐酸 8 mL,加水使体积约为 50 mL,摇匀。相应的铜含量分别为 0.00 μg、1.00 μg、2.00 μg、3.00 μg、4.00 μg、5.00 μg。依次各加乙酸铵溶液 25 mL 和酒石酸溶液 2 mL,使 pH 值在 3.5~4.8 之间,并准确加入锌试剂溶液 0.2 mL,用水稀释至刻度。用 100 mm 长比色皿,在波长 600 nm 下测定吸光度,以测定吸光度为纵坐标,相对应的铜含量(μg)为横坐标,绘制校准曲线。

3.4.3 试样的测定

3.4.3.1 取 200 mL 水样(铜含量在 50 μg/L 以上时,适当减少取样量,用水稀释至约 200 mL),注入 300 mL 锥形瓶中,加 8 mL 盐酸,小心煮沸浓缩至体积约为 20 mL~40 mL。

3.4.3.2 冷却后全部移入 100 mL 容量瓶中,加 25 mL 乙酸铵溶液和 2 mL 酒石酸溶液,使 pH 值在 3.5~4.8 之间。

3.4.3.3 准确加入 0.2 mL 锌试剂溶液发色,用水稀释至刻度。以试剂空白作参比,用 100 mm 长比色皿,在 600 nm 波长下测定吸光度,从校准曲线上查出相对应的铜含量(μg)。

注:每次配制锌试剂溶液后,均应重新绘制校准曲线。

3.5 结果计算

铜含量以质量浓度 ρ_1 计,数值以微克每升(μg/L)表示,按式(1)计算:

$$\rho_1 = \frac{m_1}{V_1} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——从校准曲线上查出的铜含量的数值,单位为微克(μg);

V_1 ——水样的体积的数值,单位为毫升(mL)。

3.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。测定结果的差值应不大于 0.5 μg/L。

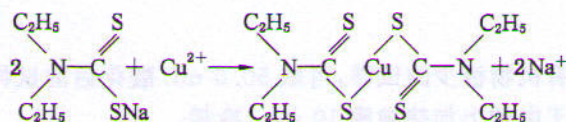
4 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法

4.1 原理

在氨性溶液中(pH 值为 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。

铁、锰、镍和钴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。



4.2 试剂和材料

本方法所用试剂,除非另有规定,仅使用分析纯试剂。试验中所需杂质用标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,按 GB/T 602、GB/T 603 之规定制备。

安全提示:本标准所使用的强酸具有腐蚀性,使用时应注意。溅到身上时,用大量水冲洗,避免吸入或接触皮肤。

4.2.1 水:GB/T 6682,三级。

4.2.2 硝酸。

4.2.3 四氯化碳。

4.2.4 氨水溶液:1+1。

4.2.5 乙二胺四乙酸二钠盐-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 $[(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ 10.0 g,溶于水并稀释至 100 mL,加 4 滴甲酚红指示液,用氨水溶液调至 pH 值为 8~8.5(溶液由黄色变为浅紫色)。

4.2.6 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液:2 g/L。

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,放于暗处可存放两星期。

4.2.7 氨-氯化铵缓冲溶液:pH≈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。

4.2.8 铜标准贮备溶液:100 mg/L。

按 GB/T 602 配制。

4.2.9 铜标准溶液:5 mg/L。

移取铜标准贮备溶液 25.0 mL 于 500 mL 容量瓶中,加硝酸 1.0 mL,用水稀释至刻度,摇匀,备用。

4.2.10 淀粉溶液:5 g/L,现用现配。

4.2.11 甲酚红指示液:0.4 g/L 乙醇溶液。

4.3 仪器和设备

一般实验室用仪器和下列仪器。

4.3.1 分光光度计。

4.3.2 具塞分液漏斗:125 mL。

4.4 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 硝酸摇匀。

4.5 分析步骤

4.5.1 校准曲线的制备

分别移取铜标准溶液 0.00 mL, 0.20 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 5.00 mL 于分液漏斗中,加水至约 50 mL,加 5.0 mL 乙二胺四乙酸二钠盐-柠檬酸铵溶液(I),加 4 滴甲酚红指示液,用氨水溶液调至溶液由红色经黄色变为浅紫色(pH 值为 8~8.5),加 5.0 mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液摇匀,静置 5 min,加 10.0 mL 四氯化碳用力振荡 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 的比色皿内,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校准曲线。

4.5.2 试样的测定

4.5.2.1 试样预处理

4.5.2.1.1 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(见 4.4)于高型烧杯中,加 2.0 mL 硝酸,盖上表面皿,于电炉上加热微沸 10 min,冷却。

4.5.2.1.2 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(见 4.4)于高型烧杯中,加 5.0 mL 硝酸,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。

4.5.2.2 测定

将进行预处理后的试样溶液(4.5.2.1)移入分液漏斗,用水稀释至 50 mL。以下步骤按 4.5.1 中从“加 5.0 mL 乙二胺四乙酸二钠……”开始,进行操作。同时做空白试验。

以试样的吸光度减去空白试验的吸光度后,从校准曲线中查出相对应的铜含量。

4.6 计算

铜含量以质量浓度 ρ_2 计,数值以毫克每升(mg/L)表示,按式(2)计算:

$$\rho_2 = \frac{m_2}{V_2} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_2 ——由校准曲线查出的铜含量的数值,单位为毫克(mg);

V_2 ——试样的体积的数值,单位为毫升(mL)。

4.7 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

单位为毫克每升

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

5 二乙基二硫代氨基甲酸钠直接光度法

5.1 原理

在氨性溶液中(pH 值为 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。

5.2 试剂和材料

本方法所用试剂,除非另有规定,仅使用分析纯试剂。试验中所需杂质用标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,按 GB/T 602、GB/T 603 之规定制备。

安全提示:本标准所使用的强酸具有腐蚀性,使用时应注意。溅到身上时,用大量水冲洗,避免吸入或接触皮肤。

5.2.1 水:GB/T 6682,三级。

5.2.2 硝酸。

5.2.3 乙二胺四乙酸二钠盐-柠檬酸铵溶液(Ⅱ):称取乙二胺四乙酸二钠盐($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$) 20 g,柠檬酸铵 $[(NH_4)_3C_6H_5O_7]$ 40 g,溶于水并稀释至 1 000 mL。

5.2.4 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液:2 g/L。

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,放于暗处可存放两星期。

5.2.5 氨-氯化铵缓冲溶液:pH≈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。

5.2.6 铜标准贮备溶液:100 mg/L。

按 GB/T 602 配制。

5.2.7 铜标准溶液:5 mg/L。

移取铜标准贮备溶液 25.0 mL 于 500 mL 容量瓶中,加硝酸 1.0 mL,用水稀释至刻度,摇匀,备用。

5.2.8 淀粉溶液:5 g/L,现用现配。

5.3 仪器和设备

一般实验室用仪器和下列仪器。

5.3.1 分光光度计。

5.3.2 具塞比色管:50 mL。

5.4 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 硝酸摇匀。

5.5 分析步骤

5.5.1 校准曲线的绘制

移取铜标准溶液 0.00 mL,1.00 mL,2.00 mL,4.00 mL,6.00 mL,10.00 mL,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(Ⅱ),5.0 mL 氨-氯化铵缓冲溶液,1.0 mL 淀粉溶液,5.0 mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液,用水稀释至 50 mL 刻度,充分摇匀,10 min 后,用 20 mm 比色皿,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校准曲线。

5.5.2 测定

移取酸化后的水样(见 5.4)25.0 mL 于 50 mL 比色管中,以下步骤按 5.5.1 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,从校准曲线上查出相对应的铜含量。

5.6 结果计算

铜含量以质量浓度 ρ_3 计,数值以毫克每升(mg/L)表示,按式(3)计算:

$$\rho_3 = \frac{m_3}{V_3} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_3 ——由校准曲线查出的铜含量的数值,单位为毫克(mg);

V_3 ——试样的体积的数值,单位为毫升(mL)。

5.7 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。

表 2

单位为毫克每升

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