

油中微量铜的测定方法
(锌试剂分光光度法)

本方法适用于测定变压器油、汽轮机油中铜含量。

1 方法概要

该方法是将油样灰化处理后,用硝酸(1:1)溶解,将金属铜转化为离子态。在 pH 为 4.0~5.0 的条件下与锌试剂($C_{20}H_{15}O_6N_4SNa$)反应生成蓝色络合物。进行比色,确定油中铜的含量。此络合物的最大吸收波长为 600 nm,测定范围在 0.005~0.3 $\mu\text{g/mL}$ 。

2 仪器设备

- 2.1 751 型分光光度计:附有 100 mm 比色皿。
- 2.2 容量瓶:1 000 mL,3 个。500 mL,1 个。100 mL,12 个。50 mL,2 个。
- 2.3 移液管:10,5,2,1,0.5 mL。
- 2.4 烧杯:250,50 mL。
- 2.5 滴定管:50 mL。
- 2.6 磁坩埚:100 mL。
- 2.7 台秤:感量 0.1 g。
- 2.8 全自动天平:精确度万分之一。www.macylab.com TEL:400-616-4686
- 2.9 高温炉。
- 2.10 调温电炉。
- 2.11 冰箱:能满足 5~15℃下冷藏。

3 试剂配制与材料

- 3.1 配制 0.8 mmol/L 锌试剂溶液:精确称取 0.018 g 锌试剂($C_{20}H_{15}O_6N_4SNa$),加甲醇(或乙醇)溶解在 50 mL 的容量瓶中,并稀释至标线。将此溶液储在冰箱内。
- 3.2 配制 1.6 mmol/L 锌试剂溶液:精确称取 0.036 g 锌试剂,加甲醇(或乙醇)溶解在 50 mL 的容量瓶中,并稀释至标线。将此溶液贮在冰箱内。
- 3.3 50%乙酸铵溶液:称乙酸铵 500 g 倒入 1 L 容量瓶溶于高纯水中,并稀释至标线。
- 3.4 1 mol/L 酒石酸溶液:称酒石酸 15 g 倒入 1 000 mL 容量瓶,溶于高纯水中,稀释至标线。
- 3.5 浓盐酸:优级纯。
- 3.6 浓硝酸:优级纯。
- 3.7 浓硫酸:优级纯。
- 3.8 铜:纯度在 99.99%以上。
- 3.9 高纯水:电导率(混床出口,25℃)小于 0.2 $\mu\text{S/cm}$ 。

4 准备工作

4.1 器皿准备

本方法所用器皿应用稀硝酸浸泡(浓硝酸与水的体积比为 1:20),然后用高纯水冲洗干净方能使用。

4.2 铜标准溶液的配制

试验前,应配制足够数量的贮备溶液,在使用时再稀释至要求的浓度。

4.2.1 贮备溶液(1 mL 含 100 μgCu):称取 0.100 0 g 金属铜(纯度在 99.99%以上)置于烧杯中,加入硝酸(硝酸与水的体积比为 1:1)20 mL,再加入 5 mL 硫酸(硫酸与水体积比为 1:1)。在电炉上缓缓加热。至溶液约剩 5 mL 时,停止加热并冷却至室温。移入 1 L 容量瓶中,用高纯水稀释到标线,摇匀。

4.2.2 工作溶液:应在使用时配制。

4.2.2.1 配制 1 mL 含 1 μgCu 的标准溶液:取贮备溶液 10 mL 注入 1 000 mL 的容量瓶中,用高纯水稀释至标线,摇匀。

4.2.2.2 配制 1 mL 含 0.1 μgCu 的标准溶液:取 1 mL 含 1 μgCu 的工作溶液 25 mL 注入 250 mL 的容量瓶中,用高纯水稀释至标线,摇匀。

5 试验步骤

5.1 工作曲线的绘制

5.1.1 测定范围为 0.01~0.05 $\mu\text{gCu/mL}$ 的铜工作曲线:

5.1.1.1 空白值的测定。除不加铜标准溶液外,在编号为 0[#] 的 100 mL 容量瓶中按本方法第 5.1.1.2~5.1.1.4 条步骤操作,即得空白值。空白试验编号为零。

5.1.1.2 按表 1 的数量量取铜工作溶液(1 mL 含 0.1 μgCu)10,20,30,40,50 mL,分别注入编号为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#] 的 100 mL 的容量瓶中。各容量瓶中先加盐酸 3 mL,再加高纯水约至 70 mL,摇匀。

表 1

序 号	0	1	2	3	4	5
0.1 $\mu\text{g/mL}$ 的铜标准溶液, mL	0	10	20	30	40	50
铜含量, $\mu\text{g/mL}$	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05

5.1.1.3 各瓶中依次加入 50%乙酸铵溶液 10 mL,1 mol/L 酒石酸溶液 2 mL,0.8 mmol/L 锌试剂溶液 0.4 mL,用高纯水稀释至标线,摇匀。

5.1.1.4 用 751 型分光光度计,波长为 600 nm,100 mm 比色皿,以高纯水为参比,测定吸光度。

5.1.1.5 将所得的吸光度扣除编号为 0[#] 的空白值(包括试剂和高纯水空白值)后,和相应铜含量绘制 0.01~0.05 $\mu\text{gCu/mL}$ 的铜工作曲线。

5.1.2 测定范围为 0.06~0.1 $\mu\text{gCu/mL}$ 的铜工作曲线:

5.1.2.1 空白值的测定。除不加铜标准溶液外,在编号为 0[#] 的 100 mL 容量瓶中按本方法第 5.1.2.2~5.1.2.4 条的步骤操作,即得空白值。空白试验编号为零。

5.1.2.2 按表 2 的数量量取铜工作溶液(1 mL 含 1 μgCu),注入一组(1[#]~5[#])100 mL 的容量瓶内。各容量瓶中先加盐酸 3 mL,再加高纯水约 70 mL,摇匀。

5.1.2.3 各瓶中依次加入 50%乙酸铵溶液 10 mL,1 mol/L 酒石酸溶液 2 mL,0.8 mmol/L 锌试剂溶液 0.8 mL,用高纯水稀释至标线,摇匀。

5.1.2.4 同第 5.1.1.4 条的步骤操作。

5.1.2.5 同第 5.1.1.5 条的步骤绘制 0.06~0.1 $\mu\text{gCu/mL}$ 的铜工作曲线。

表 2

序 号	0	1	2	3	4	5
1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铜标准溶液, mL	0	6	7	8	9	10
铜含量, $\mu\text{g}/\text{mL}$	0	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10

5.1.3 测定范围在 0.1~0.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铜的工作曲线:

5.1.3.1 空白值的测定。除不加铜标准溶液外,在编号为 0[#] 的 100 mL 容量瓶中按本方法第 5.1.3.2~5.1.3.4 条的步骤操作,即得空白值。空白值的试验编号为零。

5.1.3.2 按表 3 的数量量取铜标准溶液(1 mL 含 1 μgCu)注入一组(1[#]~4[#])100 mL 容量瓶中。各容量瓶中先加盐酸 3 mL,再加高纯水约至 70 mL,摇匀。

表 3

序 号	0	1	2	3	4
1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铜标准溶液, mL	0	10	15	20	30
铜含量, $\mu\text{g}/\text{mL}$	0	0.1	0.15	0.20	0.30

5.1.3.3 各瓶中依次加入 50% 乙酸铵溶液 10 mL, 1 mol/L 酒石酸溶液 2 mL, 1.6 mmol/L 锌试剂溶液 0.8 mL, 用高纯水稀释至标线, 摇匀。

5.1.3.4 按第 5.1.1.4 条的步骤操作。

5.1.3.5 按第 5.1.1.5 条的步骤绘制 0.1~0.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铜的工作曲线。

5.2 油样的测定

5.2.1 油样的处理

5.2.1.1 将清洁干燥的坩埚(用 1:1 稀盐酸煮沸或浸泡)称准至 0.1 g。称入 100 \pm 0.1 g 油样(油样可分两次称量)。

5.2.1.2 将盛有油样的坩埚放在电炉上加热蒸发,直至获得干性残碳为止。

5.2.1.3 加入硫酸(硫酸与水体积比为 1:1)2 mL,缓慢蒸发至干。

5.2.1.4 将盛有残碳的坩埚移入 550~600 $^{\circ}\text{C}$ 的高温炉中,在此温度下保持 4 h。直到残碳完全灰化。

5.2.1.5 从高温炉取出坩埚冷至室温。

5.2.1.6 加入硝酸(硝酸与水体积比为 1:1)溶液 10 mL,放在电炉上,加热蒸发至约 2 mL,取下冷至室温。

5.2.1.7 用 1% 硝酸溶液冲洗液转移到 100 mL 容量瓶中,约至 70 mL。

5.2.2 空白值的测定

5.2.2.1 取清洁干燥的坩埚(编号为 0[#])一只,加入硝酸(硝酸与水体积比为 1:1)溶液 10 mL。将坩埚放在电炉上,加热蒸发至约剩 2 mL 时,取下冷至室温。

5.2.2.2 用 1% 硝酸溶液冲洗坩埚,将硝酸转移到 100 mL 的容量瓶中,约至 70 mL。

5.2.2.3 依次加入 50% 的乙酸铵溶液 10 mL, 1 mol/L 的酒石酸溶液 2 mL, 0.8 mmol/L 的锌试剂 0.4 mL。最后,用 1% 硝酸溶液稀释至标线,摇匀。

5.2.2.4 用 751 型分光光度计,波长为 600 nm, 100 mm 比色皿,以高纯水为参比,测得编号为零的空白值吸光度。

5.2.3 油样的测定

5.2.3.1 将第 5.2.1 条处理后的油样转移到容量瓶中,依次加入 50% 的乙酸铵溶液 10 mL, 1 mol/L 的酒石酸溶液 2 mL, 0.8 mmol/L 的锌试剂溶液 0.4 mL。最后用 1% 硝酸溶液稀释至标线,摇匀。

5.2.3.2 用 751 型分光光度计,波长为 600 nm, 100 mm 比色皿,以高纯水为参比,测定吸光度。

5.2.3.3 测得油样的吸光度扣除编号为零的空白值吸光度,查工作曲线即得油中的含铜量。

5.2.3.4 每批样品测定时需做一次空白值吸光度试验。

5.2.3.5 油中铜含量高于 $0.4 \mu\text{g}/\text{mL}$ 时,可以减少油样的取样量。其他操作步骤与油样测定方法相同,此时,油样中铜含量等于从工作曲线上查出的数值乘以 $\frac{100}{W}$ 。其中 W = 油样的重量, g。

注: 根据每批油中含铜量的范围选择合适的一组标准曲线。例如: 油中铜含量在 $0.01 \sim 0.06 \mu\text{gCu}/\text{mL}$ 范围内, 选用 $0.01 \sim 0.06 \mu\text{gCu}/\text{mL}$ 的一组标准曲线。

6 精密度

试验结果相对误差如下:

含铜量, %	相对误差, %
0.1~1	20~5
0.01~0.1	50~20
0.001~0.01	100~50

附加说明:

本标准由能源部电厂化学标准化技术委员会提出。

本标准由能源部西安热工研究所技术归口。

本标准由能源部西安热工研究所负责起草。

本标准主要起草人魏炳玉、张满利。

美析仪器
MACY INSTRUMENT
专业光度计系列生产厂家
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686