1. Occurrence and Significance

Copper (Cu) is the first element in Group IB in the periodic table; it has an atomic number of 29, an atomic weight of 63.54, and valences of 1 and 2. The average abundance of Cu in the earth's crust is 68 ppm; in soils it is 9 to 33 ppm; in streams it is 4 to 12 μg/L; and in groundwater it is <0.1 mg/L. Copper occurs in its native state, but is also found in many minerals, the most important of which are those containing sulfide compounds (e.g., chalcopyrite), but also those with oxides and carbonates. Copper is widely used in electrical wiring, roofing, various alloys, pigments, cooking utensils, piping, and in the chemical industry. Copper salts are used in water supply systems to control biological growths in reservoirs and distribution pipes and to catalyze the oxidation of manganese. Copper forms a number of complexes in natural waters with inorganic and organic ligands. Among the common aqueous species are Cu2+, Cu(OH)2, and CuHCO3+. Corrosion of copper-containing alloys in pipe fittings may introduce measurable amounts of copper into the water in a pipe system.

Copper is considered an essential trace element for plants and animals. Some compounds are toxic by ingestion or inhalation. The United Nations Food and Agriculture Organization recommended maximum level for irrigation waters is 200 μg/L. Under the lead-copper rule, the U.S. EPA drinking water 90th percentile action level is 1.3 mg/L.

2. Selection of Method

The atomic absorption spectrometric methods (Sections 3111B and C), the inductively coupled plasma methods (Sections 3120 and 3125), and the neocuproine method (3500-Cu.B) are recommended because of their freedom from interferences. The electrothermal atomic absorption method (Section 3113B) also may be used with success with an appropriate matrix modifier. The bathocuproine method (3500-Cu.C) may be used for potable waters.

3. Sampling and Storage

Copper ion tends to be adsorbed on the surface of sample containers. Therefore, analyze samples as soon as possible after collection. If storage is necessary, use 0.5 mL 1 + 1 HCl/100 mL sample, or acidify to pH <2 with HNO3, to prevent this adsorption.

**Neocuproine Method**

1. General Discussion

a. Principle: Cuprous ion (Cu+) in neutral or slightly acidic solution reacts with 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline (neocuproine) to form a complex in which 2 moles of neocuproine are bound by 1 mole of Cu+ ion. The complex can be extracted by a number of organic solvents, including a chloroform-methanol (CHCl3-CH3OH) mixture, to give a yellow solution with a molar absorptivity of about 8000 at 457 nm. The reaction is virtually specific for copper; the color follows Beer’s law up to a concentration of 0.2 mg Cu/25 mL solvent; full color development is obtained when the pH of the aqueous solution is between 3 and 9; the color is stable in CHCl3-CH3OH for several days.

The sample is treated with hydroxylamine-hydrochloride to reduce cupric ions to cuprous ions. Sodium citrate is used to complex metallic ions that might precipitate when the pH is raised. The pH is adjusted to 4 to 6 with NH4OH, a solution of neocuproine in methanol is added, and the resultant complex is extracted into CHCl3. After dilution of the CHCl3 to an exact volume with CH3OH, the absorbance of the solution is measured at 4571 nm.

b. Interference: Large amounts of chromium and tin may interfere. Avoid interference from chromium by adding sulfurous acid to reduce chromate and complex chromic ion. In the presence of much tin or excessive amounts of other oxidizing ions, use up to 20 mL additional

hydroxylamine-hydrochloride solution.

Cyanide, sulfide, and organic matter interfere but can be removed by a digestion procedure.

c. Minimum detectable concentration: The minimum detectable concentration, corresponding to 0.01 absorbance or 98% transmittance, is 3 μg Cu when a 1-cm cell is used and 0.6 μg Cu when a 5-cm cell is used.

2. Apparatus

a. Colorimetric equipment: One of the following is required:

1) Spectrophotometer, for use at 4571 nm, providing a light path of 1 cm or longer.

2) Filter photometer, providing a light path of 1 cm or longer and equipped with a narrow-band violet filter having maximum transmittance in the range 450 to 460 nm.

b. Separatory funnels, 125-mL, Squibb form, with glass or TFE stopcock and stopper.

3. Reagents

a. Redistilled water, copper-free: Because most ordinary distilled water contains detectable amounts of copper, use redistilled water, prepared by distilling singly distilled water in a resistant-glass still, or distilled water passed through an ion-exchange unit, to prepare all

reagents and dilutions.

b. Stock copper solution: To 200.0 mg polished electrolytic copper wire or foil in a 250-mL conical flask, add 10 mL water and 5 mL conc HNO3. After the reaction has slowed, warm gently to complete dissolution of the copper and boil to expel oxides of nitrogen, using precautions to avoid loss of copper. Cool, add about 50 mL water, transfer quantitatively to a 1-L volumetric flask, and dilute to the mark with water; 1 mL = 200 μg Cu.

c. Standard copper solution: Dilute 50.00 mL stock copper solution to 500 mL with water; 1.00 mL = 20.0 μg Cu.

d. Sulfuric acid, H2SO4, conc.

e. Hydroxylamine-hydrochloride solution: Dissolve 50 g NH2OH⋅HCl in 450 mL water.

f. Sodium citrate solution: Dissolve 150 g Na3C6H5O7⋅2H2O in 400 mL water. Add 5 mL NH2OH⋅HCl solution and 10 mL neocuproine reagent. Extract with 50 mL CHCl3 to remove copper impurities and discard CHCl3 layer.

g. Ammonium hydroxide, NH4OH, 5N: Dilute 330 mL conc NH4OH (28-29%) to 1000 mL with water. Store in a polyethylene bottle.

h. Congo red paper, or other pH test paper showing a color change in the pH range of 4 to 6.

i. Neocuproine reagent: Dissolve 100 mg 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline hemihydrate\*#(106) in 100 mL methanol. This solution is stable under ordinary storage conditions for a month or more.

j. Chloroform, CHCl3: Avoid or redistill material that comes in containers with metal-lined caps.

k. Methanol, CH3OH, reagent grade.

l. Nitric acid, HNO3, conc.

m. Hydrochloric acid, HCl, conc.

4. Procedure

a. Preparation of calibration curve: Pipet 50 mL water into a 125-mL separatory funnel for use as a reagent blank. Prepare standards by pipetting 1.00 to 10.00 mL (20.0 to 200 μg Cu) standard copper solution into a series of 125-mL separatory funnels, and dilute to 50 mL with water. Add 1 mL conc H2SO4 and use the extraction procedure given in ¶ 4b below.

Construct a calibration curve by plotting absorbance versus micrograms of copper.

To prepare a calibration curve for smaller amounts of copper, dilute 10.0 mL standard copper solution to 100 mL. Carry 1.00-to 10.00-mL volumes of this diluted standard through the previously described procedure, but use 5-cm cells to measure absorbance.

b. Treatment of sample: Transfer 100 mL sample to a 250-mL beaker, add 1 mL conc H2SO4 and 5 mL conc HNO3. Add a few boiling chips and cautiously evaporate to dense white SO3 fumes on a hot plate. If solution remains colored, cool, add another 5 mL conc HNO3, and again evaporate to dense white fumes. Repeat, if necessary, until solution becomes colorless.

Cool, add about 80 mL water, and bring to a boil. Cool and filter into a 100-mL volumetric flask. Make up to 100 mL with water using mostly beaker and filter washings.

Pipet 50.0 mL or other suitable portion containing 4 to 200 μg Cu, from the solution obtained from preliminary treatment, into a 125-mL separatory funnel. Dilute, if necessary, to 50 mL with water. Add 5 mL NH2OH⋅HCl solution and 10 mL sodium citrate solution, and mix thoroughly. Adjust pH to approximately 4 by adding 1-mL increments of NH4OH until Congo red paper is just definitely red (or other suitable pH test paper indicates a value between 4 and 6).

Add 10 mL neocuproine reagent and 10 mL CHCl3. Stopper and shake vigorously for 30 s or more to extract the copper-neocuproine complex into the CHCl3. Let mixture separate into two layers and withdraw lower CHCl3 layer into a 25-mL volumetric flask, taking care not to transfer any of the aqueous layer. Repeat extraction of the water layer with an additional 10 mL CHCl3 and combine extracts. Dilute combined extracts to 25 mL with CH3OH, stopper, and mix thoroughly.

Transfer an appropriate portion of extract to a suitable absorption cell (1 cm for 40 to 200 μg Cu; 5 cm for lesser amounts) and measure absorbance at 4571 nm or with a 450- to 460-nm filter. Use a sample blank prepared by carrying 50 mL water through the complete digestion and analytical procedure.

Determine micrograms copper in final solution by reference to the appropriate calibration curve.

5. Calculation



6. Bibliography

SMITH, G.F. & W.H. MCCURDY. 1952. 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline: New specific in spectrophotometric determination of copper. *Anal. Chem.* 24:371.

LUKE, C.L. & M.E. CAMPBELL. 1953. Determination of impurities in germanium and silicon. *Anal. Chem.* 25:1586.

GAHLER, A.R. 1954. Colorimetric determination of copper with neocuproine. *Anal. Chem.* 26:577.

FULTON, J.W. & J. HASTINGS. 1956. Photometric determinations of copper in aluminum and lead-tin solder with neocuproine. *Anal. Chem.* 28:174.

FRANK, A.J., A.B. GOULSTON & A.A. DEACUTIS. 1957. Spectrophotometric determination of copper in titanium. *Anal. Chem.* 29:750.

**3500-Cu C. Bathocuproine Method**

1. General Discussion

*a. Principle:* Cuprous ion forms a water-soluble orange-colored chelate with bathocuproine disulfonate (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolinedisulfonic acid, disodium salt).

While the color forms over the pH range 3.5 to 11.0, the recommended pH range is between 4 and 5. The sample is buffered at a pH of about 4.3 and reduced with hydroxylamine hydrochloride. The absorbance is measured at 4841 nm. The method can be applied to copper concentrations up to at least 5 mg/L with a sensitivity of 20 μg/L.

*b. Interference:* The following substances can be tolerated with an error of less than ±2%:

|  |  |
| --- | --- |
| **Substance** | **Concentration**  ***mg/L*** |
| **Cations** |  |
| Aluminum | 100 |
| Beryllium | 10 |
| Cadmium | 100 |
| Calcium | 1000 |
| Chromium (III) | 10 |
| Cobalt (II) | 5 |
| Iron (II) | 100 |
| Iron (III) | 100 |
| Lithium | 500 |
| Magnesium | 100 |
| Manganese (II) | 500 |
| Nickel (II) | 500 |
| Sodium | 1000 |
| Strontium | 200 |
| Thorium (IV) | 100 |
| Zinc | 200 |
| **Anions** |  |
| Chlorate | 1000 |
| Chloride | 1000 |
| Fluoride | 500 |
| Nitrate | 200 |
| Nitrite | 200 |
| Orthophosphate | 1000 |
| Perchlorate | 1000 |
| Sulfate | 1000 |
| **Compounds** |  |
| Residual chlorine | 1 |
| Linear alkylate sulfonate (LAS) | 40 |

Cyanide, thiocyanate, persulfate, and EDTA also can interfere.

*c. Minimum detectable concentration:* 20 μg/L with a 5-cm cell.

2. Apparatus

a. Colorimetric equipment: One of the following, with a light path of 1 to 5 cm (unless nessler tubes are used):

1) Spectrophotometer, for use at 4841 nm.

2) Filter photometer, equipped with a blue-green filter exhibiting maximum light transmission near 4841 nm.

3) Nessler tubes, matched, 100-mL, tall form.

b. Acid-washed glassware: Rinse all glassware with conc HCl and then with copper-free water.

3. Reagents

a. Copper-free water: See Method B, ¶ 3a.

b. Stock copper solution: Prepare as directed in Method B, ¶ 3b, but use 20.00 mg copper wire or foil; 1.00 mL = 20.00 μg Cu.

c. Standard copper solution: Dilute 250 mL stock copper solution to 1000 mL with water; 1.00 mL = 5.00 μg Cu. Prepare daily.

d. Hydrochloric acid, HCl, 1 + 1.

e. Hydroxylamine hydrochloride solution: See Method B, ¶ 3e.

f. Sodium citrate solution: Dissolve 300 g Na3C6H5O7⋅2H2O in water and make up to 1000 mL.

g. Disodium bathocuproine disulfonate solution: Dissolve 1.000 g C12H4N2(CH3)2(C6H4)2 (SO3Na)2 in water and make up to 1000 mL.

4. Procedure

Pipet 50.0 mL sample, or a suitable portion diluted to 50.0 mL, into a 250-mL erlenmeyer flask. In separate 250-mL erlenmeyer flasks, prepare a 50.0-mL water blank and a series of 50.0-mL copper standards containing 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, and 25.0 μg Cu. To sample, blank, and standards add, mixing after each addition, 1.00 mL 1 + 1 HCl, 5.00 mL NH2OH⋅HCl solution, 5.00 mL sodium citrate solution, and 5.00 mL disodium bathocuproine disulfonate solution. Transfer to cells and read sample absorbance against the blank at 4841 nm. Plot absorbance against micrograms Cu in standards for the calibration curve. Estimate concentration from the calibration curve.

5. Calculation



6. Precision and Bias

A synthetic sample containing 1000 μg Cu/L, 500 μg Al/L, 50 μg Cd/L, 110 μg Cr/L, 300 μg Fe/L, 70 μg Pb/L, 50 μg Mn/ L, 150 μg Ag/L, and 650 μg Zn/L was analyzed in 33 laboratories by the bathocuproine method, with a relative standard deviation of 4.1% and a relative error of 0.3%.

7. Bibliography

SMITH, G.F. & D.H. WILKINS. 1953. New colorimetric reagent specific for copper. Anal. Chem. 25:510.

BORCHARDT, L.G. & J.P. BUTLER. 1957. Determination of trace amounts of copper. Anal. Chem. 29:414.

ZAK, B. 1958. Simple procedure for the single sample determination of serum copper and iron. Clinica Chim. Acta 3:328.

BLAIR, D. & H. DIEHL. 1961. Bathophenanthrolinedisulfonic acid and bathocuproinedisulfonic acid, water soluble reagents for iron and copper. Talanta 7:163.

**1. پیدایش و اهمیت**

مس (Cu) اولین عنصر در گروه IB در جدول تناوبی است. دارای عدد اتمی 29، وزن اتمی 63.54 و ظرفیت 1 و 2 می باشد. فراوانی متوسط ​​Cu در پوسته زمین 68 ppm است؛ در خاک 9 تا 33 ppm است؛ در آب های جاری 4 تا 12 میکروگرم در لیتر است؛ و در آب های زیرزمینی <0.1 mg / L است. مس در حالت عنصری خود موجود می باشد، اما در بسیاری از مواد معدنی نیز یافت می شود، مهمترین آنها شامل ترکیبات سولفید (مانند کلکوپیریت)، و همچنین اکسید ها و کربنات ها هستند. مس به طور گسترده ای در سیم کشی برق، مصالح ساخت سقف، آلیاژهای مختلف، رنگدانه ها، ظروف پخت و پز، لوله کشی و صنایع شیمیایی استفاده می شود. نمک های مس در سیستم های تامین آب برای کنترل رشد بیولوژیکی در مخازن و لوله های توزیع و برای کاتالیز اکسیداسیون منگنز استفاده می شود. مس، تعدادی کمپلکس های موجود در آبهای طبیعی با لیگاندهای آلی و ارگانیک تشکیل می دهد. در انواع معمولی آب Cu2 +، Cu (OH) 2 و CuHCO3 + موجود است. خوردگی آلیاژهای حاوی مس در اتصالات لوله ممکن است در یک سیستم لوله کشی مقادیر قابل اندازه گیری مس را به آب وارد کند.

مس یک عنصر ضروری برای گیاهان و حیوانات است. بعضی ترکیبات آن در صورت مصرف یا استنشاق سمی هستند. سازمان غذا و کشاورزی سازمان ملل متحد توصیه می کند حداکثر سطح مس موجود در آب های مورد استفاده در آبیاری محصولات کشاورزی 200 میکروگرم در لیتر باشد.

**2. انتخاب روش**

روش های اسپکترومتری جذب اتمی (بخش های 3111B و C)، روش های پلاسمای جفت شده القایی (بخش های 3120 و 3125) و روش Neocuproine (3500-CuB) به دلیل عدم تاثیر پذیری آنها از تداخل عوامل مزاحم توصیه می شود. روش جذب اتمی الکتروترمال (بخش 3113B) نیز با یک اصلاح کننده ماتریس مناسب، با موفقیت مورد استفاده قرار می گیرد. روش Bathocuproine (3500-Cu.C) می تواند برای آب آشامیدنی استفاده شود.

**3. نمونه برداری و ذخیره سازی**

یون مس تمایل به جذب شدن به سطوح ظروف نمونه دارد. بنابراین، پس از جمع آوری، نمونه ها در اولین فرصت ممکن، آن ها را آنالیز کنید. اگر ذخیره سازی لازم است، برای جلوگیری از این جذب از 0.5 mL 1 + 1 HCl / 100 mL نمونه استفاده کنید، یا محیط را تا pH <2 با HNO3، اسیدی کنید.

**روش Neocuproine**

**1. بحث عمومی**

a اصول: یون مس (Cu +) در محلول خنثی یا کمی اسیدی با 2،9-دی متیل-1،10-فنانترولین (neocuproine) برای تشکیل یک کمپلکس که در آن 2 مول از neocuproine با 1 مول از یون Cu + پیوند می دهد، واکنش نشان می دهد. این کمپلکس می تواند با تعدادی از حلال های آلی، از جمله یک ترکیب کلروفرم متانول (CHCl3-CH3OH) استخراج شود تا یک محلول زرد با جذب مولی در حدود 8000 در 457 نانومتر به دست آید. واکنش تقریبا مخصوص مس است؛ این رنگ تا غلظت 0.2 میلی گرم Cu / 25 میلی لیتر حلال، طبق قانون Beer عمل می کند؛ استفاده از محدوده کامل رنگ زمانی حاصل می شود که pH محلول آبی بین 3 تا 9 باشد. رنگ برای چند روز در CHCl3-CH3OH پایدار است.

نمونه با هیدروکسیلامین هیدروکلراید آماده می شود تا یون های مس دو را به یون های مس یک تبدیل کند. سیترات سدیم برای یونهای فلزی پیچیده مورد استفاده قرار می گیرد که ممکن است هنگام افزایش pH رسوب کنند. pH 4 تا 6 با NH4OH تنظیم می شود، محلول نئوکوروئین در متانول اضافه می شود و کمپلکس های حاصل از آن به صورت CHCl3 استخراج می شود. پس از رقیق سازی CHCl3 تا یک حجم دقیق با CH3OH، جذب محلول در 4571 نانومتر اندازه گیری می شود.

ب تداخل: مقادیر زیاد کروم و قلع ممکن است مزاحمت ایجاد کنند. با اضافه کردن اسید سولفوروئیک برای کاهش کرومات و یون های کروم کمپلکس شده از ایجاد مزاحمت و تداخل توسط کروم اجتناب کنید. در حضور مقدار زیاد قلع یا مقدار بیش از حد دیگر یونهای اکسید کننده، از محلول هیدروکسیلامین هیدروکلراید اضافی استفاده کنید. سیانید، سولفید و مواد آلی مزاحمت ایجاد می کنند، اما می توان آن ها را توسط روش هضم حذف کرد.

ج حداقل غلظت قابل تشخیص: حداقل غلظت قابل تشخیص، مربوط به جذب 0.01 یا عبور 98٪ است، در صورت استفاده از یک سلول 1 سانتیمتری 3 میکروگرم مس و در صورت استفاده از یک سلول 5 سانتیمتر 0.6 میکروگرم مس استفاده می شود.

**2. لوازم**

a تجهیزات رنگ سنجی: یکی از موارد زیر لازم است:

1) اسپکتروفتومتر برای استفاده در طول موج 4571 نانومتر، ارائه یک مسیر نور 1 سانتی متری یا بیشتر.

2) فتومتر فیلتردار، یک باریکه ی نور 1 سانتیمتری و یا بیشتر و مجهز به فیلترهای بنفش باریک با حداکثر قابلیت عبور در محدوده 450 تا 460 نانومتر فراهم می کند.

ب قیف های جدا کننده، 125 میلی لیتر، شکل Squibb، با لوله کشی شیشه ای یا TFE و پروب.

3. معرفها

a آب دوبار تقطیر، بدون مس: از آنجا که اکثر آب مقطر های معمولی حاوی مقادیر قابل تشخیص مس است، از آب دوبار تقطیر برای آماده سازی تمام واکنش دهنده ها و محلول ها استفاده کنید، که با تقطیر مجدد آب مقطر در یک شیشه مقاوم فراهم می شود، یا آب مقطر از واحد تبادل یونی منتقل می شود.

b محلول استوک مس: به 200.0 میلی گرم سیم یا فویل مسی در یک فلاسک مخروطی 250 میلی لیتر ، 10 میلی لیتر آب و 5 میلی لیتر HNO3 غلیظ اضافه کنید. پس از اینکه واکنش آهسته شد، برای تکمیل انحلال مس آن را به آرامی گرم کنید و برای خارج کردن اکسید نیتروژن آن را بجوشانید، از اقدامات احتیاطی برای جلوگیری از از دست دادن مس استفاده کنید. محلول را سرد کنید، حدود 50 میلی لیتر آب را به صورت کمی به یک بالن حجمی 1-L منتقل کرده، و با آب رقیق کنید؛ 1 میلی لیتر = 200 میکروگرم سی سی.

c محلول استاندارد مس: 50.00 میلی لیتر محلول استوک مس را تا حجم 500 میلی لیتر با آب رقیق کنید؛ 1.00 میلی لیتر = 20.0 میکروگرم سی سی.

d اسید سولفوریک، H2SO4، غلیظ.

e محلول هیدروکسیلامین هیدروکلراید: 50 گرم NH2OH · HCl را در 450 میلی لیتر آب حل کنید.

f محلول سیترات سدیم: 150 گرم Na3C6H5O7 · 2H2O در 400 میلی لیتر آب ریخته شود. 5 میلی لیتر محلول NH2OH · HCl و واکنش دهنده neocuproine 10 میلی لیتر را اضافه کنید. عصاره برای حذف ناخالصی های مس و از بین بردن لایه CHCl3 با 50 میلی لیتر کلرید کلسیم استخراج شود.

g هیدروکسید آمونیوم، NH4OH، 5N: 330 میلی لیتر NH4OH (28-29٪) غلیظ را تا حجم 1000 میلی لیتر با آب رقیق کنید. در یک بطری پلی اتیلن نگهداری کنید.

h کاغذ قرمز کنگو یا دیگر کاغذ های تست pH نشان دهنده تغییر رنگ در محدوده pH 4 تا 6 است.

I. Neocuproine Reagent: 100 میلی گرم 2,9-dimethyl-1,10 phenanthroline hemihydrate\*#(106) را در 100 میلی لیتر متانول حل کنید. این محلول در شرایط ذخیره معمولی برای یک ماه یا بیشتر پایدار است.

j کلروفرم، CHCl3: از استفاده ی موادی که در ظروف هایی با کلاه های فلزی نگه داری می شوند، اجتناب کنید یا ماده مجددا تقطیر شود.

k متانول، CH3OH، reagent grade.

l نیتریک اسید، HNO3، غلیظ.

m اسید هیدروکلریک، HCl، غلیظ.

4. روش

a تهیه منحنی کالیبراسیون: با پیپت 50 میلی لیتر آب را به یک قیف جدا کننده 125 میلی لیتر برای استفاده به عنوان نمونه شاهد منتقل کنید. استانداردها را با انتقال 1.00 تا 10.00 میلی لیتر (20 تا 200 میکروگرم در هکتار) محلول های استاندارد مس توسط پیپت، به یک سری از قیف های جداکننده 125 میلی لیتری تهیه و با آب تا حجم 50 میلی لیتر برسانید. 1 میلی لیتر H2SO4 غلیظ را اضافه کنید و از روش استخراج (در زیر 4(B استفاده کنید.

رسم یک منحنی کالیبراسیون با رسم جذب در مقابل میکروگرم مس.

برای تهیه یک منحنی کالیبراسیون برای مقادیر مس کمتر، محلول استاندارد مس 0/10 میلی لیتر به 100 میلی لیتر رقیق شود. حجم 1.00 تا 10.00 میلی لیتر از این استاندارد رقیق شده را به روشی که قبلا شرح داده شد تهیه کنید، اما برای اندازه گیری جذب از سل 5 سانتی متری استفاده کنید.

ب آماده سازی نمونه: 100 میلی لیتر نمونه را به یک بشر 250 میلی لیتر منتقل کنید، 1 میلی لیتر H2SO4 غلیظ و 5 میلی لیتر HNO3 غلیظ را به آن اضافه کنید. مقداری ضد جوش اضافه کنید و با احتیاط آن را تبخیر کنید تا SO3 سفید در دیواره های یک صفحه داغ متراکم شود. اگر محلول رنگی باقی بماند، آن را سرد کنید، 5 میلی لیتر HNO3غلیظ به آن بیفزایید، و دوباره آن را تبخیر کنید تا لایه ی فوم سفید رنگ متراکم شود. در صورت لزوم، تا زمانی که محلول بی رنگ شود، این فرایند را تکرار کنید.

محلول را سرد کنید، حدود 80 میلی لیتر آب اضافه کنید و به جوش برسانید. مجدد سرد کنید و در یک فلاسک حجمی 100 میلی لیتر بریزید. از همان آبی که برای شستشوی بشر و فیلتر استفاده می شود حجم آن را به 100 میلی لیتر برسانید.

50.0 میلی لیتر محلول را توسط پیپت یا سایر روش های های مناسب، که حاوی 4 تا 200 میکروگرم مس می باشد و از محلول حاصل از آماده سازی اولیه به دست آمده به یک قیف جدا کننده 125 میلی لیتر منتقل کنید. در صورت لزوم، با آب به حجم 50 میلی لیتر برسانید. 5 میلی لیتر محلول NH2OH · HCl و 10 میلی لیتر محلول سدیم سیترات را اضافه کنید و کاملا مخلوط کنید. pH را با اضافه کردن 1 میلی لیتر NH4OH تا حدود 4 تنظیم کنید تا کاغذ قرمز کنگو کاملا قرمز شود (یا دیگر کاغذهای تست pH نشان دهنده مقدار بین 4 تا 6 باشد).

10 میلی لیتر neocuproine و 10 میلی لیتر CHCl3 بیفزایید. درپوش فلاسک را ببندید و به آرامی به مدت 30 ثانیه یا بیشتر تکان دهید تا کمپلکس مس-نئوکوپروئین در CHCl3 استخراج شود. اجازه دهید مخلوط را به دو فاز جدا تقسیم شود و لایه CHCl3 پایین را به یک فلاسک ولتامتری 25 میلی لیتر منتقل کنید و مطمئن شوید که هیچ حجمی از فاز آبی را منتقل نکنید. استخراج فاز آبی را با افزودن 10 میلی لیتر CHCl3 اضافی تکرار کنید و فازهای استخراجی را ترکیب کنید. فازهای استخراجی را تا حجم 25 میلی لیتر با CH3OH رقیق کنید، درپوش را گذاشته و کاملا مخلوط کنید.

بخش مناسبی از فاز استخراجی را به یک سلول جذبی مناسب انتقال دهید (1 سانتی متر برای40 تا 200 میکروگرم و 5 سانتی متر برای مقادیر کمتر) و جذب را در 4571 نانومتر یا با یک فیلتر 450 تا 460 نانومتر اندازه گیری کنید. از یک نمونه شاهد که با پر کردن 50 میلی لیتر آب پس از کامل شدن مرحله ی هضم و فرایند آنالیز تهیه شده، استفاده کنید.

با توجه به منحنی کالیبراسیون مناسب، میکروگرام مس را در محلول نهایی تعیین کنید.

5. محاسبات



.

6. منابع

SMITH, G.F. & W.H. MCCURDY. 1952. 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline: New specific in spectrophotometric determination of copper. *Anal. Chem.* 24:371.

LUKE, C.L. & M.E. CAMPBELL. 1953. Determination of impurities in germanium and silicon. *Anal. Chem.* 25:1586.

GAHLER, A.R. 1954. Colorimetric determination of copper with neocuproine. *Anal. Chem.* 26:577.

FULTON, J.W. & J. HASTINGS. 1956. Photometric determinations of copper in aluminum and lead-tin solder with neocuproine. *Anal. Chem.* 28:174.

FRANK, A.J., A.B. GOULSTON & A.A. DEACUTIS. 1957. Spectrophotometric determination of copper in titanium. *Anal. Chem.* 29:750.

**3500-Cu C. Bathocuproineروش**

1. بحث عمومی

a اصول: یون مس یک کیلیت نارنجی رنگ محلول در آب را با bathocuproine disulfonate (2،9-دی متیل-4،7-دی فینیل-1،10-فنتانرولیید سولفونیک اسید، نمک دودلیوم) تشکیل می دهد.

اگرچه رنگ از محدوده pH بین 3.5 تا 11.0 دیده می شود، pH توصیه شده pH بین 4 تا 5 است. نمونه بافر با pH حدود 4.3 می باشد و با هیدروکسیل آمین هیدروکلراید کاهش می یابد. جذب در 4841 نانومتر اندازه گیری می شود. این روش می تواند برای غلظت مس تا حداقل 5 میلی گرم بر لیتر با حساسیت 20 میکرو گرم بر لیتر استفاده شود.

ب تداخل: مواد زیر در حداکثر میزان ذکر شده، با ایجاد خطای کمتر از ± 2٪ تداخلی ایجاد نمی کنند:

|  |  |
| --- | --- |
| **Substance** | **Concentration**  ***mg/L*** |
| **Cations** |  |
| Aluminum | 100 |
| Beryllium | 10 |
| Cadmium | 100 |
| Calcium | 1000 |
| Chromium (III) | 10 |
| Cobalt (II) | 5 |
| Iron (II) | 100 |
| Iron (III) | 100 |
| Lithium | 500 |
| Magnesium | 100 |
| Manganese (II) | 500 |
| Nickel (II) | 500 |
| Sodium | 1000 |
| Strontium | 200 |
| Thorium (IV) | 100 |
| Zinc | 200 |
| **Anions** |  |
| Chlorate | 1000 |
| Chloride | 1000 |
| Fluoride | 500 |
| Nitrate | 200 |
| Nitrite | 200 |
| Orthophosphate | 1000 |
| Perchlorate | 1000 |
| Sulfate | 1000 |
| **Compounds** |  |
| Residual chlorine | 1 |
| Linear alkylate sulfonate (LAS) | 40 |

سیانید، تری سیتان، پرسولفات و EDTA نیز می توانند دخالت کنند.

ج حداقل غلظت قابل تشخیص: 20 میکروگرم در لیتر با سلول 5 سانتی متری.

2. تجهیزات

a تجهیزات رنگ سنجی: یکی از موارد زیر با یک مسیر نور 1 تا 5 سانتی متر (مگر اینکه از لوله های نلسر استفاده شود):

1) اسپکتروفتومتر برای استفاده در طول موج 4841 نانومتر.

2) فتومتر فیلتری، مجهز به یک فیلتر آبی سبز که حداکثر نور را در نزدیکی 4841 نانومتر نشان می دهد.

3) لوله های Nessler، همسان، 100 میلی لیتر، فرم بلند.

ب ظروف شسته شده با اسید: تمام ظروف را با محلول HCl غلیظ و سپس با آب بدون مس بشویید.

3. معرفها

a آب بدون مس: به روش B، ¶ 3a مراجعه کنید.

b محلول استوک مس: طبق دستورالعمل در روش B، ¶ 3b، اما از 20.00 میلی گرم سیم مسی یا فویل استفاده کنید؛ 1.00 میلی لیتر = 20.00 میکروگرم مس.

c محلول استاندارد مس: 250 میلی لیتر محلول استوک مس را با آب به حجم 1000 میلی لیتر برسانید. 1.00 میلی لیتر = 5.00 میکروگرم مس. روزانه آماده شود.

d اسید هیدروکلریک، HCl، 1 + 1.

e محلول هیدروکلرین هیدروکسیلامین: روش B، ¶ 3e را ببینید.

f محلول سیترات سدیم: 300 گرم Na3C6H5O7 · 2H2O را در آب ریخته و به حجم 1000 میلی لیتر برسانید.

g محلول Disodium bathocuproine disulfonate: 1.000 گرم C12H4N2 (CH3) 2 (C6H4) 2 (SO3Na) 2 را در آب حل کرده و به حجم 1000 میلی لیتر برسانید.

4. روش

50.0 میلی لیتر نمونه را توسط پیپت در یک فلاسک ارلن مایر 250 میلی لیتری بریزید. یک نمونه شاهد آب 50.0 میلی لیتری و یک سری از استانداردهای مس 50.0 میلی لیتری حاوی 5.0، 10.0، 15.0، 20.0 و 25.0 میکروگرم مس تهیه کنید. برای نمونه، شاهد و استانداردها، پس از هر بار اضافه کردن، 1.00 میلی لیتر محلول 1 + 1 HCl، 5.00 میلی لیتر محلول NH2OH · HCl، 5.00 میلی لیتر محلول سیترات سدیم و 5.00 میلی لیتر از محلول disodium bathocuproine disulfonate ، مخلوط کنید. به سل منتقل کرده و جذب نمونه را در برابر نمونه شاهد در 4841 نانومتر بخوانید. رسم نقاط جذب در مقابل میکروگرام Cu در محلول های استاندارد، منحنی کالیبراسیون را به ما می دهد. غلظت را از منحنی کالیبراسیون براورد کنید.

5. محاسبه



.

6. دقت

یک نمونه سنتزی حاوی 1000 میکروگرم مس در لیتر، 500 میکروگرم آلومینیوم در لیتر، 50 میکروگرم کادمیم در لیتر، 110 میکروگرم کروم در لیتر، 300 میکروگرم آهن در لیتر، 70 میکروگرم سرب در لیتر Pb / L، 50 میکروگرم منگنز در لیتر، 150 میکروگرم نقره در لیتر و 650 میکروگرم قلع در لیتر در 33 آزمایشگاه با استفاده از روش Bathocuproine، با انحراف استاندارد نسبی 4.1٪ و خطای نسبی 0.3٪ آنالیز شد.

7. Bibliography

SMITH, G.F. & D.H. WILKINS. 1953. New colorimetric reagent specific for copper. *Anal. Chem.* 25:510.

BORCHARDT, L.G. & J.P. BUTLER. 1957. Determination of trace amounts of copper. *Anal. Chem.* 29:414.

ZAK, B. 1958. Simple procedure for the single sample determination of serum copper and iron. *Clinica Chim. Acta* 3:328.

BLAIR, D. & H. DIEHL. 1961. Bathophenanthrolinedisulfonic acid and bathocuproinedisulfonic acid, water soluble reagents for iron and copper. *Talanta* 7:163.

تصویر سایت:

