

轻质石油产品中铜含量测定法
(分光光度法)

(2000年确认)

代替 ZB E31 012—88

1 主题内容与适用范围

本标准规定了试样经氧化、萃取和络合等过程，用分光光度计测定其铜含量的方法。
本标准适用于烯烃含量小于2%的汽油、喷气燃料等轻质石油产品。

2 引用标准

GB/T 1884 原油和液体石油产品密度实验室测定法(密度计法)

GB/T 4756 石油液体手工取样法

3 方法概要

用次氯酸钠将试样氧化破坏，用稀盐酸萃取分离铜。然后将试样溶解在微碱性溶液中，以柠檬酸铵作隐蔽剂，在异辛烷溶剂中，使二乙基二硫化氨基甲酸铅与铜离子生成黄色络合物，进行比色测定。

4 仪器与材料

4.1 仪器

4.1.1 72型分光光度计(或类似的分光光度计)：选用光径为3cm的比色皿。

4.1.2 分液漏斗：100, 250, 500, 1000mL。

4.1.3 容量瓶：1000mL。

4.1.4 移液管：1, 2, 5, 10, 25mL。

4.1.5 烧杯：50mL。

4.1.6 硬质玻璃采样瓶：2000mL。

4.2 材料

定性滤纸：直径不大于9cm。

5 试剂

5.1 盐酸：优级纯，配成13%(m/m)盐酸溶液。

5.2 硝酸：分析纯，按体积比配成1:1溶液。

5.3 次氯酸钠溶液(碱性)(安替福明)：分析纯，活性氯含量不少于50g/L。

5.4 氨水：分析纯。

5.5 酚酞指示剂：配成1g/L酚酞-乙醇指示液。

5.6 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)：分析纯。5.7 柠檬酸铵：分析纯，称取 $20\text{g} \pm 0.1\text{g}$ 柠檬酸铵溶于100mL蒸馏水中。

- 5.8 盐酸羟胺：分析纯，称取 $10\text{g} \pm 0.1\text{g}$ 盐酸羟胺溶于 100mL 蒸馏水中。
- 5.9 二乙基二硫代氨基甲酸钠：分析纯。
- 5.10 硝酸铅：分析纯。
- 5.11 异辛烷(2,2,4-三甲基戊烷)：分析纯。
- 5.12 蒸馏水：去离子水或二次蒸馏水。

6 准备工作

6.1 铜标准溶液的配制：称取 0.3928g 硫酸铜于 50mL 烧杯中，用少量蒸馏水溶解后，定量移入 1000mL 容量瓶，并用蒸馏水稀释至刻度，此溶液中铜含量为 0.1mg/mL 。

取上述溶液 10mL 放入 1000mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，此溶液中铜含量为 $1\mu\text{g/mL}$ 。

6.2 显色液的配制：称取 0.2g 二乙基二硫代氨基甲酸钠和 0.2g 硝酸铅及 1g 柠檬酸铵于 100mL 烧杯中，加入 50mL 水溶解(由于反应生成的二乙基二硫代氨基甲酸铅在水中溶解度较小，会有白色沉淀析出)，将其定量转入 1000mL 分液漏斗中，并加入 2 滴酚酞-乙醇指示液，用氨水调至溶液刚出现红色，再加 500mL 异辛烷，剧烈振荡 5min。将水相放入另一个 1000mL 分液漏斗中，并加入 500mL 异辛烷，剧烈振荡 5min，弃去水相(由于二乙基二硫代氨基甲酸铅过量，经萃取后在水相中仍会有部分不溶物)，将两个分液漏斗中的异辛烷萃取液分别用 100mL 蒸馏水洗一次，弃去水相，将有机相合并，用快速定性滤纸过滤于棕色瓶中，置暗处冷藏备用。

6.3 容器脱铜：使用新的分液漏斗在试验前须用铬酸洗液浸泡洗涤后，用热的 1:1 硝酸溶液振荡洗涤 3min，然后用蒸馏水冲洗，依次加入 10mL 次氯酸钠溶液，20mL 13% (m/m) 盐酸溶液，每加入一种试剂均应振荡 5min 并继续按 6.4 条工作曲线绘制步骤测出吸光度，重复上述步骤，直至两次测得吸光度基本一致为止。

6.4 工作曲线的绘制

在六个 100mL 分液漏斗中，分别加入 0, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 和 9.0mL 含量为 $1\mu\text{g/mL}$ 的铜标准溶液，然后依次加入 5mL 柠檬酸铵溶液，3mL 盐酸羟胺溶液，摇匀。再加 2~3 滴酚酞-乙醇指示液，用氨水调至试液刚出现红色，再用移液管加入 10mL 显色液，剧烈振荡 5min，静置分层。将水相弃去后，把有机相用定性滤纸过滤于比色皿中，以异辛烷作参比，用 72 型分光光度计在 438nm 波长测其吸光度。从每个铜标准溶液测得的吸光度中减去空白溶液的吸光度所得的净吸光度为纵坐标，相对应的铜微克数为横坐标，绘制工作曲线。

注：由于各台仪器的波长准确度不完全一致，应在波长 438nm 附近，选择吸光度最大的波长测定。

6.5 采样

将硬质玻璃采样瓶洗净烘干。如在生产装置上采样时，要预先打开采样口，放出相当于“死”角存油的三至五倍后，直接采样于采样瓶中，并立即加盖。如在油罐中采样时，按照 GB/T 4756 要求进行。所采试样应在 24h 内分析测定。

7 试验步骤

7.1 按 GB/T 1884 测定在试验温度时试样的密度，并按下表量取在采样瓶中已充分混匀的试样，放入分液漏斗中。

铜含量, ppb	取样量, mL	分液漏斗, mL
< 20	500	1000
20 ~ 50	200	500
> 50 ~ 100	100	250
> 100 ~ 500	< 50	100
> 500	< 10	100

7.2 向分液漏斗中加入 10mL 次氯酸钠溶液，剧烈摇动，再加入 13% (m/m) 盐酸溶液 10mL，剧烈振荡 5min，静置分层。将酸液放入 100mL 分液漏斗中，再用 10mL 13% (m/m) 盐酸溶液萃取一次，两次酸液合并后，按 6.4 条操作步骤测出吸光度 E_1 ，并测定空白试验的吸光度 E_0 ，得到净吸光度 $E = E_1 - E_0$ ，由 E 在工作曲线上查得对应的铜的含量 C (μg)。

8 计算

试样中铜含量 X (ppb) 按下式计算：

$$X = \frac{C \times 10^3}{V \cdot \rho}$$

式中： C ——试样的净吸光度在工作曲线上所对应的铜含量， μg ；

V ——试样体积，mL；

ρ ——试样在试验温度下的密度， g/cm^3 。

9 精密度

重复性：重复测定的两个结果之差不应大于下列数值：

铜含量，ppb	重复性，ppb
1 ~ 20	2
> 20	算术平均值的 30%

10 报告

取重复测定两个结果的算术平均值作为测定结果。

附加说明：

本标准由石油化工科学研究院技术归口。

本标准由石油化工科学研究院负责起草。

本标准首次发布于 1977 年。1980 年第一次修订。