

# Application Bulletin



Von Interesse für:  
Metallindustrie  
Laboratorien für Trink- und Abwasseranalytik

Nr. 49/1 d

## Kolorimetrische Bestimmung von Kupfer

### Zusammenfassung

Über die polarographische Bestimmung von Kupfer wird im Application Bulletin Nr. 43 berichtet. Für Kupferkonzentrationen von 10 mg/L und weniger werden auch kolorimetrische Methoden verwendet, die vor allem in der Wasseranalytik Aufnahme gefunden haben.

Die Methode mit Natriumdiethyldithiocarbamat kann bis zu Konzentrationen von 0.01 mg/L als unterste Grenze verwendet werden, weist jedoch den Nachteil auf, dass andere Metallionen die Bestimmung beeinflussen können.

Bei der Methode mit Neocuproin liegt die unterste Bestimmungsgrenze bei 0.1 mg/L Cu, andere Metallionen stören die Analyse nicht.

### 1. Kupferbestimmung mit Natriumdiethyldithiocarbamat

#### Reagenzien

- ▶ Zitronensäurelösung 20%
- ▶ Schwefelsäure 25%
- ▶ Ammoniumchloridlösung 20%
- ▶ Natriumdiethyldithiocarbamat-Lösung 1% (ca. 1 Monat haltbar)
- ▶ Chloroform puriss. p.a.
- ▶ Kupferstandardlösung:  
0.393 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  werden in 1 Liter dest. Wasser gelöst (dies entspricht 0.1 g/L Cu).

#### Geräte

2.662.0010 Photometer mit 6.1108.010 Lichtleiter  
(ev. 6.1250.000 Spiegel 10 mm)

#### Analyse

- ▶ 100 mL Probe werden in einen 250 mL Scheidetrichter gegeben und mit 1 mL Zitronensäure, 0.5 mL Schwefelsäure und 0.5 mL Ammoniumchlorid versetzt. Die Lösung wird anschliessend mit 10 mL Chloroform ausgeschüttelt. Die sich unten abscheidende Chloroformphase wird verworfen. Nach Zugabe von 2 mL Natriumdiethyldithiocarbamat wird je viermal mit 5 mL Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformextrakte werden in einem 25 mL Messkölbchen zur Marke aufgefüllt.
- ▶ Die Extinktion der Probe wird am Photometer 662 bei einer Wellenlänge von 430 nm gegen die Blindprobe gemessen.
- ▶ Blindprobe und Standardprobe werden analog behandelt.
- ▶ Konzentrationen von 0.01 ... 1.0 mg/L Cu werden mit 20 mm Schichtdicke, höhere Konzentrationen mit 10 mm Schichtdicke gemessen.
- ▶ Von 0.01 ... 1.0 mg/L Cu ist das Lambert-Beer'sche Gesetz erfüllt.

#### Berechnung

$$\text{mg/L Cu} = E_p \frac{a}{E_{st}}$$

$E_p$  = Extinktion der Probe

$E_{st}$  = Extinktion der Standardlösung

$a$  = Konzentration der Standardlösung

## Kolorimetrische Bestimmung von Kupfer

<b>Bestimmungsgrenze</b>	0.5 mg/L Cu
<b>Bemerkungen</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Eisen wird durch Zugabe von Zitronensäurelösung maskiert.</li> <li>▶ Grössere Mengen Zink und Blei verursachen eine weisse Trübung.</li> <li>▶ Bei Anwesenheit von Nickel muss eine Korrektur des gefundenen Wertes erfolgen: 10 µg Ni entsprechen 1 µg Cu.</li> <li>▶ Kupfercyanokomplexe sind durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd zu zerstören.</li> </ul>
<b>Chemismus</b>	<p>Die Methode beruht auf der Bildung einer gelb gefärbten Verbindung durch Reaktion der Cu<sup>2+</sup>-Ionen mit Natriumdiethyldithiocarbamat und anschliessender Extraktion dieser Verbindung durch organische Lösungsmittel (Chloroform).</p> $2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{N} - \text{CS} - \text{S} - \text{Na} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} [ - \text{S} - \text{CS} - \text{N} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2 ]_2 + 2 \text{Na}^+$
<b>Literatur</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ <i>Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung</i> 3. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim</li> <li>▶ Gubin, Hass, Hoffmann, Reichmuth Mitteilung der Vereinigung der Grosskesselbesitzer (1955)</li> </ul>

### 2. Kupferbestimmung mit Neocuproin

<b>Reagenzien</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Natriumcitratlösung 0.6 g Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O werden in 100 mL dest Wasser gelöst.</li> <li>▶ Neocuproin (2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin) puriss. p.a.: 0.2 g werden in 100 mL Isoamylalkohol gelöst.</li> <li>▶ Hydroxylaminhydrochlorid 10%</li> <li>▶ Natriumacetat, wasserfrei, p.a.</li> <li>▶ Isoamylalkohol p.a.</li> <li>▶ Natriumsulfat, wasserfrei, p.a.</li> <li>▶ Kupfersstandardlösung: 0.393 g CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O werden in 1 Liter dest. Wasser gelöst (dies entspricht 0.1 g/L Cu).</li> </ul>
<b>Geräte</b>	2.662.0010 Photometer mit 6.1108.010 Lichtleiter (ev. 6.1250.000 Spiegel 10 mm)
<b>Analyse</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 10 mL der mit verdünnter Essigsäure oder verdünntem Ammoniak auf pH 5...6 eingestellten Probe werden in einem Scheidetrichter mit 1 mL Natriumcitratlösung, 1 mL Hydroxylaminhydrochloridlösung, 1 mL Neocuproinlösung, 1 g Natriumacetat und 20 mL Isoamylalkohol versetzt und 30 s geschüttelt. Die überstehende, gelb gefärbte Schicht wird mit Natriumsulfat getrocknet.</li> <li>▶ Blindprobe und Standardprobe werden analog behandelt.</li> <li>▶ Die Extinktionen der Probe und der Standardlösung werden mit dem Photometer 662 gegen die Blindprobe gemessen.</li> <li>▶ Konzentrationen von 0.1 ... 1.0 mg/L Cu werden mit 20 mm Schichtdicke, höhere Konzentrationen mit 10 mm Schichtdicke gemessen.</li> <li>▶ Von 0.1 ... 10 mg/L Cu ist das Lambert-Beer'sche Gesetz erfüllt.</li> </ul>

## Kolorimetrische Bestimmung von Kupfer

**Berechnung**

$$\text{mg/L Cu} = E_p \frac{a}{E_{st}}$$

$E_p$  = Extinktion der Probe

$E_{st}$  = Extinktion der Standardlösung

$a$  = Konzentration der Standardlösung

**Bestimmungsgrenze**

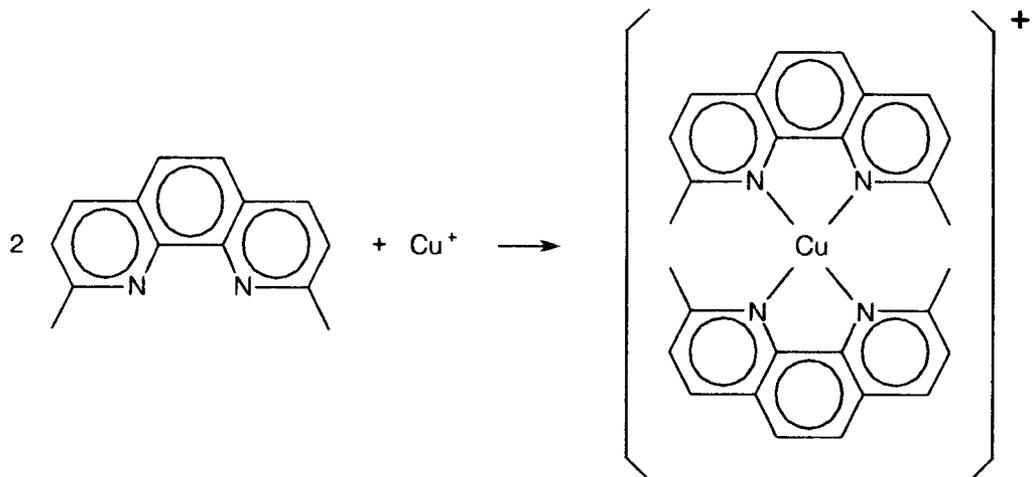
0.1 mg/L Cu

**Bemerkungen**

- ▶ Die Bestimmung wird durch Kationen nicht gestört.
- ▶ Ein orangegelber Niederschlag entsteht bei Anwesenheit hoher Konzentrationen von Nitrat, Perchlorat und Halogenidionen, doch wird der Kupferkomplex allein extrahiert, sodass keine Störung bei der Bestimmung eintritt.
- ▶ Als Extraktionsmittel können anstelle von Isoamylalkohol auch n-Amylalkohol oder n-Hexylalkohol verwendet werden.

**Chemismus**

Die Methode beruht auf der Bildung eines orangegelb gefärbten Komplexes durch die Reaktion von  $\text{Cu}^+$  mit Neocuproin. Dazu wird zuerst  $\text{Cu}^{2+}$  mit Hydroxylamin zu  $\text{Cu}^+$  reduziert. Der Komplex wird für die kolorimetrische Messung mit Isoamylalkohol extrahiert.

**Literatur**

- ▶ G.F. Smith, W.H. McCurdy  
Anal. Chem. 24, 371 (1952)

