

催化分光光度法测定痕量铜 (II) 的研究 A Study of Catalytic Kinetics Spectrophotometry for Determining Trace Copper (II)

刘 峥 曾 晖
Liu Zheng Zeng Hui

(桂林工学院应用化学系 桂林市建干路 12 号 541004)

(Dept. of Applied Chem., Guilin Institute of Technology, 12 Jianganlu, Guilin, Guangxi, 541004)

摘要 在稀氨水溶液中, 以 KCl 溶液为活化剂, 过氧化氢与溴甲酚紫的氧化还原反应多铜(II)催化, 而使吸光度值降低, 据此建立了痕量铜的新催化动力学光度法。方法的摩尔吸光系数为 $5.28 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 检出限为 $4.44 \times 10^{-9} \text{ g/mL}$, 线性范围为 $0 \sim 0.6 \mu\text{g}/25 \text{ mL}$, 已用于桂林风景点水中痕量铜(II)的测定, 结果满意。

关键词 铜 (II) 催化分光光度法 溴甲酚紫 氯化钾

中图法分类号 O 657.39

Abstract A new catalytic spectrophotometric method for determining trace copper (II) has been developed. The method is based on the catalytic oxidation of bromocresol purple by H_2O_2 in the media of ammonia water and KCl as an activator. The molar absorption coefficient is $5.28 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The limit of determination is $4.44 \times 10^{-9} \text{ g/mL}$. The linear range of determination is $0 \sim 0.6 \mu\text{g}/25 \text{ mL}$ for copper (II). The method has been used to determine trace copper (II) in water from scenic spots of Guilin. The results were satisfactory.

Key words copper (II), catalytic spectrophotometry, bromocresol purple, potassium chloride

分光光度法用于催化动力学反应, 以测定痕量铜 (II) 已有不少报道^[1~5]。但以 KCl 为活化剂的催化动力学体系未见报道。该体系具有稳定、重现性好的特点, 而大多数催化动力学方法在这一点上并不尽如人意。本方法已用于测定桂林风景点水中痕量铜 (II), 对几种水样进行了多次平行测定, 其相对标准偏差为 1.14%~6.42%, 标准加入回收率为 95.8%~108.9%, 结果令人满意。

1 实验方法

1.1 主要设备

分光光度计: 7230G 型 (上海分析仪器厂)

超级恒温器: JB801 型 (辽阳恒温仪器厂)

1.2 主要试剂

1.2.1 铜 (II) 标准溶液: $1 \mu\text{g Cu (II) / mL}$ 。准确称取 1.9646 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 于 50 mL 烧杯中, 加水溶解后移入 500 mL 容量瓶, 定容。此溶液含铜 (II) 1 mg/mL , 以此作储备液。稀释至每毫升

含 $1 \mu\text{g Cu (II)}$ 作工作液。

1.2.2 溴甲酚紫: $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。准确称取 0.2701 g 溴甲酚紫, 用水溶解后, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 定容。

1.2.3 过氧化氢: 0.5 mol/L 。准确移取 30% 过氧化氢 12.5 mL 于 250 mL 容量瓶中, 定容。

1.2.4 氯化钾: 0.1 mol/L 。准确称取 3.7275 g 氯化钾, 用水溶解后, 移入 500 mL 容量瓶中, 定容。

实验所用试剂均为分析纯, 水均为二次蒸馏水。

1.3 实验步骤

在两支刻度一致的 25 mL 带塞比色管中, 一支比色管中加 $0.5 \mu\text{g Cu (II)}$ 标准溶液, 另一支比色管中不加 Cu (II), 再都分别加入 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 溴甲酚紫 0.8 mL, 0.1 mol/L 氨水 1.0 mL, 0.1 mol/L 氯化钾 0.3 mL, 0.5 mol/L 过氧化氢 1.5 mL, 用水稀释至刻度, 摇匀, 一起放入 $80^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 水浴中加热, 立即用秒表计时。加热 11 min 后, 迅速取出用冷流水冷却 5 min, 终止反应。以水作参比, 在 590 nm 处用 1cm 比色皿, 测量试样吸光度值 $A_{\text{催}}$ 及空白吸光度值 $A_{\text{非}}$, 计算 ΔA 。

1997-08-13 收稿。1998-03-29 修回。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

按图 1 所示条件配制不同组分的溶液, 按分析步骤, 测量不同波长下的吸光度值, 绘制出图 1 中的吸收曲线。从图 1 可知, 曲线 1、2、3 重合, 表明铜(II) 或氯化钾单独存在时, 不使溴甲酚紫褪色; 曲线 4 峰高降低, 表明铜(II) 对 H_2O_2 氧化溴甲酚紫褪色有催化作用, 但反应速率较慢; 曲线 5 表明铜(II) 和氯化钾同时存在, 可使反应速率大大加快。另外, 从图中可知, 最大吸收波长为 590 nm。

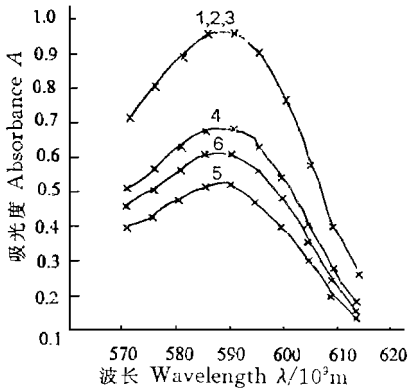


图 1 吸收曲线

Fig 1 Absorption curves

1. 溴甲酚紫 (Bromocresol purple) + $NH_3 \cdot H_2O$; 2. 溴甲酚紫 (Bromocresol purple) + $NH_3 \cdot H_2O$ + 0.5 μg Cu(II); 3. 溴甲酚紫 (Bromocresol purple) + $NH_3 \cdot H_2O$ + KCl; 4. 溴甲酚紫 (Bromocresol purple) + $NH_3 \cdot H_2O$ + H_2O_2 + 0.5 μg Cu(II); 5. 溴甲酚紫 (Bromocresol purple) + $NH_3 \cdot H_2O$ + H_2O_2 + 0.5 μg Cu(II) + KCl; 6. 溴甲酚紫 (Bromocresol purple) + $NH_3 \cdot H_2O$ + H_2O_2 + 0.2 μg Cu(II) + KCl

2.2 试剂用量的确定

由于指示反应为一褪色反应, 须控制溶液的起始吸光度在 0.7 左右, 故宜选择指示物质溴甲酚紫用量为 0.8 mL。在此基础上, 按分析步骤, 利用 $L_9(3^3)$ 正交表, 确定 $\Delta A (A_{非} - A_{催})$ 最大的最佳试剂用量为 H_2O 1.5 mL, 氨水 1.0 mL, KCl 溶液 0.3 mL。

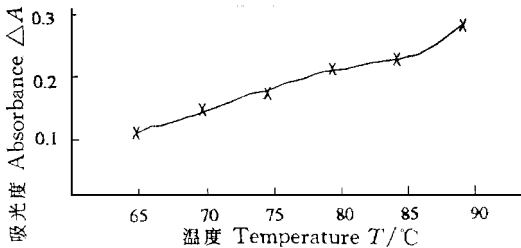


图 2 反应温度的影响

Fig 2 Effect of reaction temperature

2.3 反应温度的影响

按实验步骤, 改变不同的加热温度进行试验, 经多次重复, 结果见图 2。从图知, 65 °C 到 80 °C 间

反应温度与 ΔA 呈线性关系迅速增加, 超过 80 °C, 催化反应褪色明显, $A_{催} < 0.2$ 。本法选反应温度 80 °C。

2.4 反应时间的影响

按实验步骤, 改变不同的反应时间进行试验, 结果见图 3。从图 3 可知, 5 min ~ 11 min 间, 反应时间与 ΔA 呈线性关系, 表明该催化反应为假零级反应。超过 11 min 后, 非催化反应速率相对加快, 使 ΔA 下降。本法选用加热时间为 11 min。

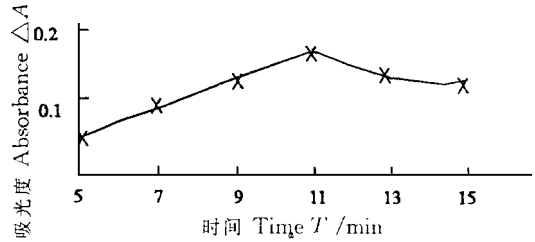


图 3 反应时间的影响

Fig 3 Effect of reaction time

2.5 工作曲线的制作和检出限的计算

分别取不同量铜(II) 标准溶液, 按实验步骤测定并绘制工作曲线(图 4), 其回归方程为: $\Delta A = -0.00941 + 0.3326 C_{Cu^{2+}} (\mu g/25 mL)$, 相关系数为 0.999。按 11 次空白实验的标准偏差 3 倍除以工作曲线斜率, 求得本方法的检出限为 $4.44 \times 10^9 g/mL$, 并通过工作曲线斜率求得方法的表观摩尔吸光系数为 $5.28 \times 10^5 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ 。

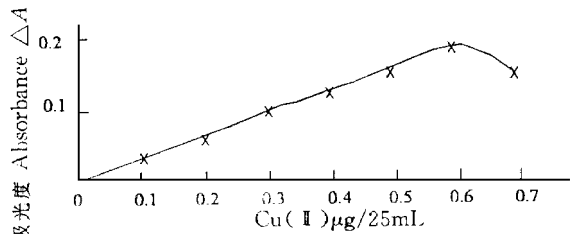


图 4 工作曲线

Fig 4 Working curves

2.6 共存离子的影响

按实验步骤, 以 Cu(II) 含量为 0.5 $\mu g/25 mL$, 相对误差小于 $\pm 5\%$ 为标准, 对 20 多种离子进行干扰试验, 结果见表 1。从表 1 可看出, 有不少离子共存时, 会引起大于 $\pm 5\%$ 的相对误差。对于实际样品中 Cu(II) 的测定, 应预先进行分离。

2.7 分离试验

按文献[6]的方法原理进行 Cu^{2+} 的萃取分离。在分液漏斗中加入样液 50 mL ~ 100 mL, 加酚红指示剂 3 滴, 用氨水(1+19)调至红色, 用 5 mL 0.1% 二苯碳酰二肼氯仿溶液萃取, 重复 3 次, 分离合并有机相, 弃去水相后用 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液 20 mL, 分离水相于 25 mL 容量瓶中, 用 0.5 mol/L NaOH 溶液调至中

性, 定容。分离了 Cu(II)、Cr(VI)、V(V) 浓度分别为表 1 共存离子影响

Table 1 Effect of coexistence elements

共存离子 Coexistence element	共存离子量/铜量 Coexistence element/copper	相对误差 Relative standard deviation (%)
CO ₃ ²⁻	480	+1.6
Mg ²⁺	200	+2.5
SO ₄ ²⁻	200	+4.5
Ca ²⁺	100	+4.5
F ⁻	100	+4.3
PO ₄ ³⁻	60	+4.2
Cd ²⁺	10	+1.9
K ⁺	20	-2.6
NO ₃ ⁻	20	+4.43
Zn ²⁺	4	+0.19
Ni ²⁺	8	+0.6
Cr ³⁺	10	+1.9
I ⁻	3	+2.56
Fe ³⁺	2	-1.32
Mn ²⁺	1	<-5
Cr(VI)	1	<-5
Al ³⁺	1	<-5
Ag ⁺	1	>+5
Co ²⁺	1	>+5
Mo(VI)	1	>+5
V(IV)	1	+4.6
Sb ³⁺	1	>+5
Pb ²⁺	1	>+5

0.5 μg/mL、0.1 mg/mL、0.1 mg/mL 的标准混合液, 平行测定 2 次, Cu(II) 回收率分别为 107%、99%, 分离结果令人满意。

2.8 样品分析

准确移取环境水样 500 mL, 萃取分离后定容于 50 mL 容量瓶中。再吸取一定量的试液按实验步骤进行测定, 并做加标回收实验, 结果见表 2。从表 2

中的分析结果看, 本方法的准确度、精密度均较好。

表 2 水样中 Cu(II) 的测定结果

Table 2 Determination of Cu(II) in water samples

样品 Sample	取样量 Sample taken (mL)	Cu(II)			RSD (%)
		加入量 Added (μg)	测得值 Found (μg)	回收率 Recovery (%)	
漓江水 Lijiang water	10.0	0	0.313*	—	6.42
	10.0	0.1	0.422	109%	
	10.0	0.2	0.527	107%	
杉湖水 Shanhu water	10.0	0	0.337*	—	1.88
	10.0	0.1	0.440	103%	
	10.0	0.2	0.539	101%	
榕湖水 Ronghu water	5.0	0	0.314*	—	1.14
	5.0	0.1	0.419	105%	
	5.0	0.2	0.521	104%	
东江水 Dongjiang water	1.0	0	0.378*	—	1.44
	1.0	0.1	0.485	107%	
	1.0	0.2	0.569	95.5%	

* n = 5; RSD: 相对标准误差 Relative standard deviation.

参考文献

- 1 陈国树等. 分析化学, 1986, 14 (12): 936~937.
- 2 陈恕华. 分析化学, 1992, 18 (8): 478~481.
- 3 赖兴华等. 分析化学, 1992, 20 (2): 169~172.
- 4 陈运生. 分析化学, 1992, 26 (4): 494.
- 5 孙国英. 分析实验室, 1992, 11 (4): 44~45.
- 6 黄选忠. 分析化学, 1990, 18 (3): 304.
- 10 Brandt W, Reinheimer J. Theory of semiconductor response to charged particles. Phys Rev B, 1970, 2: 3104~3112.
- 11 Shirai Y, Schaefer H E, Seeger A. Study of thermal equilibrium vacancies in pure iron by positron lifetime spectroscopy. In: Dorikens ~ Vanpraet L, Dorikens M, Segers D eds. Positron Annihilation, Singapore, New Jersey, Hong Kong: ICPA-8 1988. 419~421.
- 12 Brandt W, Dupasquier A. Positron solid-state physics. North Holland, Amsterdam, New York; Oxford 1983, 200.
- 13 Lack D G, West R N. Positron annihilation in disordered binary alloys. J Phys F: Met Phys, 1974, 4: 2179~2188.
- 14 West R N. Positron studies of condensed matter. Adv Phys, 1973, 22: 263~383.
- 15 Statt M J, Kubica. New approach to the positron distribution in metals and alloys. Phys Rev B, 1975, 11: 1~10.

(责任编辑: 黎贞崇 蒋汉明)

(上接第 183 页 Continue from page 183)

- effect as the major cause for room-temperature embrittlement. Scripta Metall. 1989, 23: 875~880.
- 5 Liu C T, McKamey C G, Lee E H. Environmental effects on room-temperature ductility and fracture in Fe₃Al. Scripta Metall. 1990, 24: 385~398.
 - 6 McKamey C G, Horton J A, Liu C T. Effect of chromium on room-temperature ductility and fracture mode in Fe₃Al. Scripta Metall. 1988, 22: 1679~1681.
 - 7 郭建亭, 孙超, 谭明晖等. 合金元素对合金力学性能的影响. 金属学报, 1990, 26A: 20~25.
 - 8 Kirkegaard P, Eldrup M. Positronfit Extended: a new version of a program for analysing positron lifetime spectra. Comput Phys Commun. 1974, 7: 401~409.
 - 9 Brandt W, Paulin R. Positron diffusion in solid. Phys Rev B, 1972, 5: 2430~2435.