

胶束增溶分光光度法联合测定微量锌和铜

陈安子 苏剑雄 林健* 刘华*

(化学化工系)

摘 要

利用国产非离子表面活性剂—(OP)的增溶作用,使 Zn-PAN 和 Cu-PAN 螯合物溶于水。研究了络合物的形成条件,并利用这两个螯合物对 β -氨基丙酸铵稳定性的差异,提出了在 PH=9 的缓冲溶液中,用分光光度法联合测定微量锌和铜。方法快速、简便,适用于铸造镁合金中锌和铜的分析。

前 言

对于微量锌和铜的单独测定,灵敏度较高的方法有锌的二硫脲萃取比色法($\epsilon = 9.6 \times 10^4$), 锌试剂法($\epsilon = 2 \times 10^4$); 铜的双环己酮草酰双脲比色法($\epsilon = 1.6 \times 10^4$); 二乙氨基二硫代甲酸钠比色法; PAN 萃取比色法。这些方法有的需要萃取分离,有的操作条件要求严格,灵敏度相近。近年来发展了非离子表面活性剂胶束增溶直接光度测定微量元素的分析方法。此方法可在水溶液中直接比色,灵敏度一般较相应二元体系高。

曾有报道过分别用 PAN-Tritonx-100 分光光度法测定锌和铜^[1-4]。在此基础上,我们选用了国产非离子表面活性剂[聚乙二醇辛基苯基醚(简称 OP)], 分别对 Zn-PAN 和 Cu-PAN 的测定进行了条件试验。并根据 Zn-PAN 和 Cu-PAN 络合物对 β -氨基丙酸铵(简称 β -DTCPA)稳定性的差别,提出了一个在同一溶液中直接联合测定锌和铜的分光光度法。此方法手续简便、快速、稳定性好、对比度高、灵敏度和准确度均较为满意。避免了使用毒品氰化钾,不需采用溶剂萃取和离子交换手续,简化了手续,改善了操作环境。在 PH 9 的缓冲溶液中,锌(II)、铜(II)均与 PAN 形成红色络合物,选用吸收波长为 566nm。Zn-PAN 络合物摩尔吸光系数为 4.90×10^4 , 桑德尔灵敏度 0.0013 微克锌/厘米², Cu-PAN 络合物摩尔吸光系数为 3.76×10^4 , 桑德尔灵敏度 0.0017 微克铜/厘米², 络合物组成摩尔比为 Zn: PAN = 1 : 2, Cu: PAN = 1 : 2。

* 林健、刘华是本校化学化工系 78 届分析化学毕业生。

实 验 部 分

一、主要试剂和仪器

1. 锌(铜)标准溶液 称取锌粒(或铜片)0.5000克,用酸溶解后,移入500毫升容量瓶中,稀释定容。此溶液1毫升含锌(或铜)1毫克,临用时按需要稀释。

锌粒(A. R)(天津化学试剂三厂)。

铜片(99.9%)(上海金属带箔厂)。

2. PAN乙醇溶液0.1% 称取0.2500克PAN(上海试剂一厂),用无水乙醇溶解,在250毫升容量瓶中稀释定容。

3. OP溶液20% 取20毫升OP(上海试剂一厂),加80毫升水。

4. 氨水—氯化铵缓冲溶液 称取氯化铵(A. R)40克溶于水中,加浓氨水8毫升,加水至500毫升,然后在PH计上用氨水或氯化铵调节至PH=9.00。

5. β -氨基丙酸铵(β -DTCPA)溶液

β -DTCPA(固体)合成方法如下:在配有软木塞的250毫升三角烧瓶中,加入4克 β -丙氨酸,加入20毫升浓氨水,待全部溶解后,边摇动边滴加二硫化碳的乙醇溶液(12毫升二硫化碳溶于70毫升乙醇中)。当二硫化碳溶液加到一定数量后,便有白色细小的结晶沉淀析出,加完后静置3~4小时。加入40毫升乙醇,摇匀,吸滤分离,用无水乙醇仔细洗涤3~4次,即得白色细小结晶物,将沉淀物移入培养皿中,放入干燥器中,常温减压干燥^{[1][6][8]}。

β -丙氨酸(98.5%)(上海试剂厂第三分厂)。

6. 柠檬酸钠溶液 5%水溶液。

7. 六偏磷酸钠溶液 5%水溶液。

8. 对硝基苯酚指示剂 0.2%。

9. 721型分光光度计。

10. PHs-2型酸度计。

二、条件试验

1. 试验方法 准确吸取一定量锌(II)或铜(II)标准溶液于25毫升容量瓶中,加5%柠檬酸钠溶液1毫升,对硝基苯酚指示剂1滴,用2N氨水和2N盐酸调节溶液呈微黄色,加入缓冲溶液4毫升,20%OP溶液2毫升,0.1%PAN乙醇溶液2毫升,用水稀释至刻度,摇匀,放置30分钟,用试剂空白作参比测定吸光度。(若在50毫升容量瓶中,则加入20%OP溶液4毫升,0.1%PAN乙醇溶液4毫升,其余步骤同上)。

2. 吸收曲线 按上述试验方法分别测定试剂空白、锌(10微克/25毫升)和铜(15微克/25毫升)吸收曲线。由图1可知:试剂的最大吸收在478毫微米,Zn-PAN络合物最大吸收在562毫微米,Cu-PAN络合物最大吸收在566毫微米,我们选用566毫微米作为测定锌和铜的吸收波长。

3. 酸度对络合物的影响 按上述试验方法,用不同PH值(氨水—氯化铵缓冲溶液)下

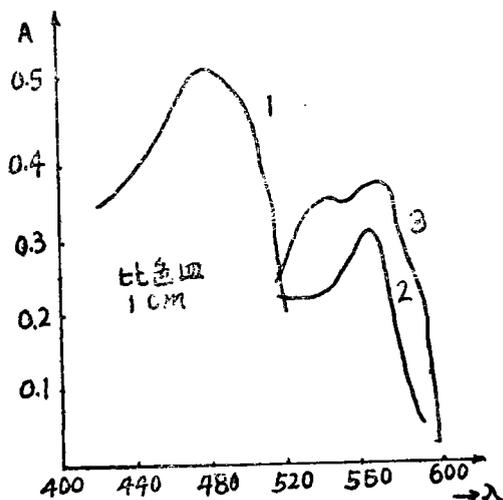


图1 吸根曲线

曲线1—试剂(水为参比)

曲线2—Zn-试剂(试剂为参比)Zn 10 $\mu\text{g}/25\mu\text{l}$ 曲线3—Cu-试剂(试剂为参比)Cu 15 $\mu\text{g}/25\mu\text{l}$

测定其吸光度, 所得结果见图2。由图2可知, Zn-PAN络合物在PH 8.3—9.8 稳定, Cu-PAN络合物在PH 8.3—9.8 稳定。我们选用PH = 9的缓冲溶液作为测定锌和铜的最佳酸度。

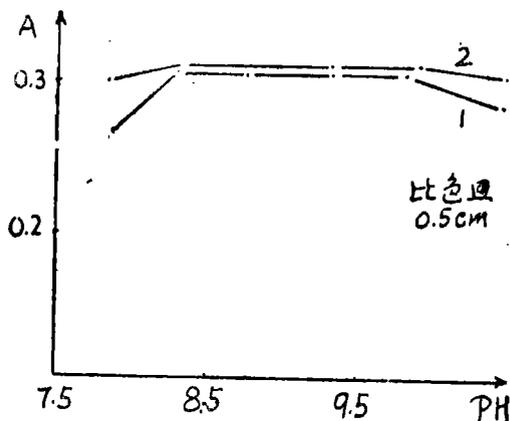


图2 酸度对络合物的影响

曲线1—Zn-PAN(10 μg Zn/25ml)曲线2—Cu-PAN(50 μg Cu/50ml)

4. 缓冲溶液用量的影响 按上述试验方法, 用PH = 9 氨水—氯化铵缓冲溶液, 改变其用量测其吸光度, 所得结果见图3。由图3可知, Zn-PAN 络合物在缓冲溶液 2—6 毫升之间稳定, Cu-PAN络合物在缓冲溶液 1—8 毫升之间稳定。我们选用缓冲溶液的用量为 4 毫升。

5. OP溶液用量的影响 按上述试验方法, 改变OP溶液用量测其吸光度, 所得结果见图4.

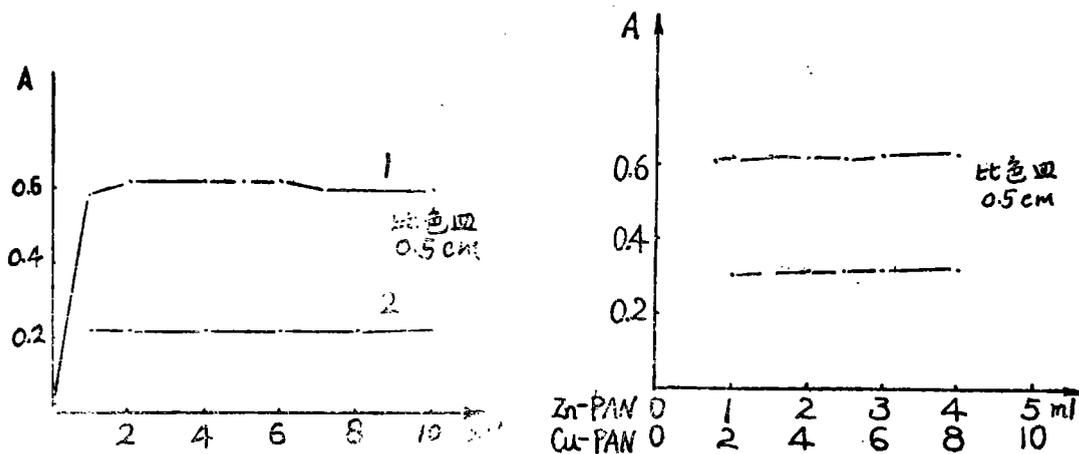


图3 缓冲溶液用量对络合物的影响
曲线1—Zn-PAN (Zn 40 μ g/25ml)
曲线2—Cu-PAN (Cu 40 μ g/50ml)

图4 OP溶液用量的影响
曲线1—Zn-PAN (40 μ g/25ml)
曲线2—Cu-PAN (50 μ g/50ml)

由图4可知, Zn-PAN络合物在OP溶液1.5—2.5毫升之间稳定, Cu-PAN络合物在OP溶液3~5毫升之间稳定。我们选用20%OP溶液4毫升/50毫升。

6. PAN乙醇溶液用量的影响 按上述试验方法, 改变PAN乙醇溶液的用量测其吸光度, 所得结果见图5。

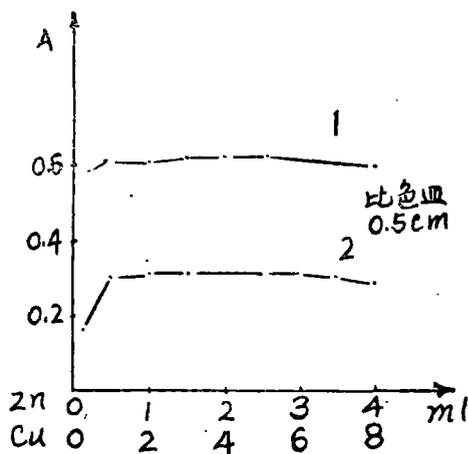


图5 PAN乙醇溶液用量的影响
曲线1—Zn-PAN (40 μ g/25ml)
曲线2—Cu-PAN (50 μ g/50ml)

由图5可知, Zn-PAN络合物在PAN乙醇溶液1.5—2.5毫升/25毫升之间稳定。Cu-PAN络合物在PAN乙醇溶液2—4毫升/50毫升之间稳定。我们选用0.1%PAN乙醇溶液4

毫升/50毫升。

7. 络合物形成速度和颜色的稳定性 取40微克锌标准溶液和45微克铜标准溶液分别置于25毫升和50毫升容量瓶中,按上述试验方法,测定各自放置不同时间后的吸光度,数据列于下表1。

表1 放置时间试验

放置时间(分)	吸光度 40 μ g/25ml Zn	吸光度 45 μ g/50ml Cu
5	0.620	0.255
10	0.620	0.255
20	0.620	0.254
30	0.620	0.254
40	0.620	0.255
50	0.620	0.254
60	0.620	0.255
120	0.620	0.255
180	0.620	0.255
240	0.620	0.254
300	0.620	0.252
360	0.612	0.239

由表1可知,Zn-PAN和Cu-PAN络合物在室温下放置5分钟后吸光度稳定,络合物的颜色在5小时内稳定不变,我们选用显色后放置30分钟。

8. 络合物的组成 用等摩尔连续变化法测得Zn-PAN络合物组成和Cu-PAN络合物组成,结果见图6、图7。

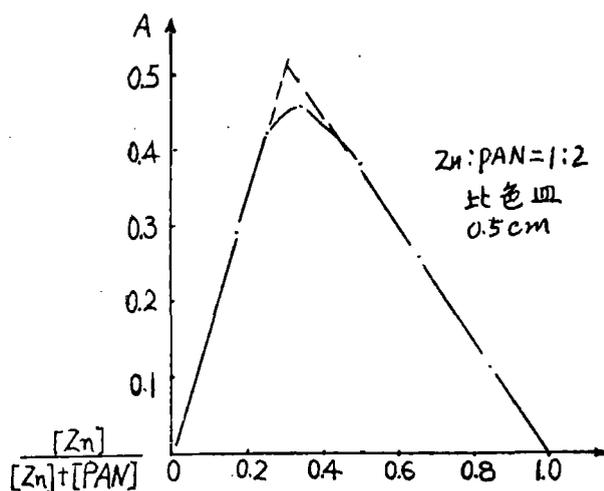


图6 连续变化法、测锌络合物组成
 $[Zn] \quad 1.22 \times 10^{-5} \text{ M}$
 $[PAN] \quad 2.44 \times 10^{-5} \text{ M}$

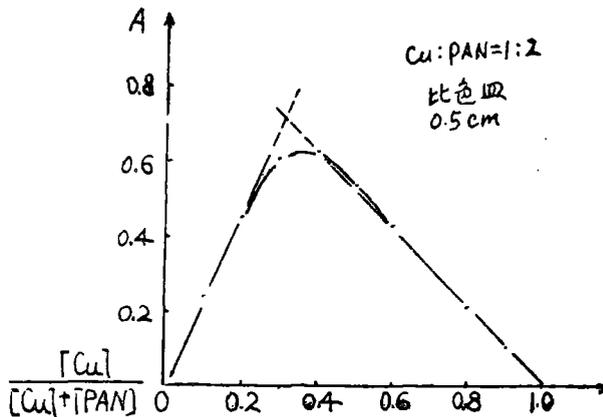


图 7 连续变化法、测铜络合物组成
 $[Cu] \quad 6.29 \times 10^{-5} M$
 $[PAN] \quad 5.66 \times 10^{-5} M$

由图 6、7 可知, Zn-PAN 络合物组成为 $Zn : PAN \approx 1 : 2$ 。Cu-PAN 络合物组成为 $Cu : PAN \approx 1 : 2$ 。

9. 干扰离子的掩蔽

(1) 参考文献^{[1][7]}, 我们加入 5% 柠檬酸钠 1 毫升和 5% 六偏磷酸钠 2 毫升, 可掩蔽 Al 2 毫克、Mn(II) 30 微克、Fe(III) 25 微克、Si(IV) 650 微克、Mg 8 毫克。

(2) 铜对锌测定的干扰: 可在 Zn-PAN 和 Cu-PAN 络合物形成后, 加入 β -DTCPA 溶液或固体破坏 Cu-PAN 络合物, 然后测定锌的吸光度。

(3) 锌对铜测定的干扰: 可在锌和铜的 PAN 络合物形成后, 测定总吸光度, 然后减去锌的吸光度, 求得铜的含量。

(4) β -DTCPA 对铜掩蔽的影响: 按上述试验方法, 在 50 微克铜/50 毫升中, 加入不同量的 4% β -DTCPA 溶液或固体, 其稳蔽结果见表 2。

表 2 β -DTCPA 对铜掩蔽的影响

4% β -DTCPA(ml) 或固体	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	3.00	1.2克
相当于铜的倍数	600	800	1000	1200	1400	1600	2400	24000
吸 光 度 (A)	0.009	0.003	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000

由表 2 可知, 加入相当于铜量 1000 倍至 24000 倍的 β -DTCPA, 可完全掩蔽铜。

10. 工作曲线(见表 3)

按表 3 的要求, 在 7 个 50 毫升容量瓶中, 分别加入指定量的锌和铜标准溶液, 加 5% 柠檬酸钠溶液 1 毫升, 5% 六偏磷酸钠溶液 2 毫升, 对硝基苯酚指示剂 1 滴, 用 2N 氨水和 2N 盐酸调节溶液呈微黄色, 加入缓冲溶液 4 毫升, 20% OP 溶液 4 毫升, 0.1% PAN 乙醇溶液 4 毫升, 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置 30 分钟, 以试剂空白作参比, 在 566 毫微米处用 0.5 厘米

比色皿测定溶液的总吸光度。在剩余溶液中加入 β -DTCPA (其量为含铜量 10~100 微克者

表3

50ml 容量瓶编号	锌标准溶液 (μg)	铜标准溶液 (μg)
1	10	100
2	20	80
3	40	60
4	60	40
5	70	20
6	80	15
7	100	5

加入固体 0.12 克; 含铜量在 1~10 微克者加入 4% 溶液 0.5 毫升)。摇匀, 以试剂空白作参比, 在 566 毫微米处用 0.5 厘米比色皿测定锌的吸光度, 将总吸光度减去锌的吸光度, 所得曲线见图 8。由图 8 可知, 锌含量在 0~100 微克时符合比耳定律, 铜含量在 0~100 微克时符合比耳定律。

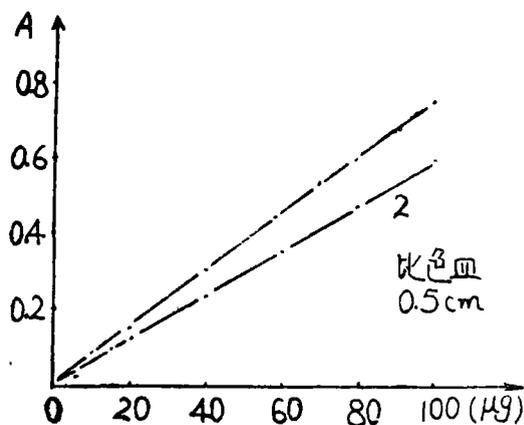


图 8 锌、铜工作曲线

曲线 1—锌的工作曲线

曲线 2—铜的工作曲线

三、铸造镁合金标准样品的分析

1. 操作步骤 称取标样 0.1200 克, 缓慢滴加浓盐酸 3 毫升, 然后滴加过氧化氢 1 毫升, 加热煮沸分解多余的过氧化氢, 冷却, 于容量瓶中稀释至 100 毫升, 摇匀。

同时作试剂空白一份。

吸取试样溶液及空白溶液各 5 毫升, 分别置于 50 毫升容量瓶中, 以下步骤与工作曲线步骤相同, 分析结果见表 4。

2. 回收率试验 结果见表 4。

表4 试样分析结果

标 样 名 称	标准含量 (%)		测定结果 (%)		加入量 (微克)		测定结果 (微克)		回收率 (%)		
	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	
铸镁合金 (ZM ₁)	0.99	0.13	0.99	0.14	10	15	9.5	15.3	95	102	
			0.99	0.14							
			0.99	0.14	35	40	35.1	38.8	100	97	
铸镁合金 (ZM ₂)	0.74	0.14	0.75	0.13	10	10	9.9	10.2	99	102	
			0.74	0.13							
			0.74	0.13	30	30	29.4	29.9	98	100	

由表4可看出,本方法用于上述试样的测定,有较高的回收率,准确度较好。

小 结

本方法用于铸造镁合金中联合测定锌、铜,获得满意的结果。

参 考 文 献

- [1] 上海材料研究所四室二组,理化检验(化学), 1(1978), 1.
- [2] 吴诚等,理化检验(化学), 2(1978), 6.
- [3] 汤桂娜,用PAN光度联合测定水中微量镍和锌,中国化学会一九八〇年分析化学论文报告会文摘汇集.
- [4] 江淑英,分析化学, 6(1980), 530.
- [5] 陈佩琴等,理化检验(化学), 3(1978), 4.
- [6] E. Russeva and C. Budevsky, Talanta, (20)(1973), 1329.
- [7] 张孙璋、吴水生,理化检验(化学), 1(1978), 42.