

# 巯基棉富集分离-胶束增溶分光 光度法测定海水中微量铜

苏剑雄 陈安子\*

(应用化学系)

## 摘 要

本文以胶束增溶分光光度测定铜(II), 在 $\text{pH}=9.0$ , OP存在下,  $\text{Cu(II)}$ 与5-Br-PADAP以1:2形成红紫色络合物,  $\text{pH}=8.1-10.0$ 范围内吸光度基本不变,  $\epsilon_{552}=9.15 \times 10^4$ ,  $\text{Cu(II)}_0-1\mu\text{g/ml}$ 符合比耳定律, 在水中的常见金属离子干扰用巯基棉分离, 本法用于海水中微量铜 $\text{Cu(II)}$ 的测定, 得到了满意结果。

## 一、前 言

海水中铜含量甚微, 直接分光光度测定很困难, 需经富集分离后测定。目前常用分离方法有溶剂萃取, 共沉淀和离子交换法等繁琐手段, 而巯基棉是一种良好的固体吸附剂, 它可以定量吸附水溶液中多种微量重金属离子, 具有富集倍数大、选择性好、制备简单、操作方便、便、易于推广等优点, 近年来曾报导过巯基棉富集分离技术与原子吸收、极谱等测试手段联用但与光度法联用的报导尚鲜见, 尤其未见到与胶束增溶分光光度法联用测定海水中微量铜的报导。我们在文献[1—3]基础上, 探讨了以巯基棉富集分离 $\text{Cu(II)}$ 和在 $\text{Cu(II)}-5\text{-Br-PADAP-OP}$ 体系中分光光度测定铜的方法, 研究了富集分离和测定的最佳条件, 并应用于海水中铜的测定, 得到了满意结果。

## 二、试 验 部 分

### 一、主要试剂和仪器

#### 1. 主要试剂:

铜标准溶液: 称取纯铜片(纯度99.999%) 1.0000g于烧杯中, 加(1+1) $\text{HNO}_3$  30ml 溶解, 移入1000ml容量瓶中, 用水稀释定容, 此溶液含 $\text{Cu(II)}$  1mg/ml作为贮备液, 临用时按

本文1987年5月27日收到。

\*参加本项实验的还有杨云君, 吕玉君同学。

需要稀释。

0.1% 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚(5-Br-PADAP)乙醇溶液。

乳化剂聚乙二醇辛基苯基醚(OP): 化学纯, 20%水溶液。

氨水-氯化铵缓冲溶液: 称取80g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 用水溶解, 加入浓氨水12ml, 用水稀释至1l, 在pHs-2型酸度计校正pH = 9.0。

醋酸-醋酸钠缓冲溶液: 分别配制0.2M HAc和0.2M NaAc溶液, 然后将两溶液按一定体积比配成所需的pH值, 用pHs-2型酸度计校正。

巯基棉制备: 于广口瓶中, 依次加入硫代乙醇酸50ml、乙酸酐30ml、乙酸(36%) 20ml、浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.15ml, 充分混匀, 冷却后, 放入脱脂棉(药用) 15g, 浸泡完全, 加盖, 在 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 恒温槽中放置4—5d, 取出用耐酸漏斗抽滤, 并用水洗至近中性, 摊于滤纸上, 于 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干, 成品保存于棕色磨口瓶中。

所用水为二次蒸馏水, 试剂规格除标明外均用分析纯。

## 2. 主要仪器:

721型分光光度计; pHs-2型酸度计。

## (二) 试验方法

1. 准确吸取一定量Cu(II)标准溶液于25ml容量瓶中, 加入少量水, 依次加入0.2%对硝基酚指示剂一滴, 用稀氨水或稀盐酸调节溶液呈微黄色(即弱碱性), 加pH = 9.0 氨性缓冲溶液3ml, 20% OP溶液2.5ml, 0.1% 5-Br-PADAP 乙醇溶液2ml, 用水稀至刻度, 摇匀, 放置8 min后, 用1cm比色皿在552nm波长处以试剂空白作参比测定吸光度。

## 2. 巯基棉管装置与富集分离方法:

(1) 称取0.1g巯基棉, 松紧适宜地塞入玻璃管内制成巯基棉管, 将巯基棉管以胶管套接在分液漏斗下端, 并在管下放置接流出液的烧杯, 其装置见图1。

## (2) 富集分离方法:

准确吸取一定量Cu(II)标准溶液于烧杯中, 加入50ml水, 用稀氨水或稀盐酸调节到pH值约为3, 加入pH = 3醋酸-醋酸钠缓冲溶液4ml, 此液作为待富集试液。

称取0.1g巯基棉, 装入玻璃管中, 用水浸泡30 min, 放水, 由分液漏斗加入2.4M盐酸4.0ml, 浸泡巯基棉5 min后, 放出, 再用水(每次少量, 分数次)洗涤分液漏斗和巯基棉管的残存液, 洗至流出液呈现中性, 再加入pH = 3醋酸-醋酸钠缓冲溶液4.0ml, 浸泡巯基棉5 min, 将待富集试液倒入分液漏斗中, 以5ml/min的流速经巯基棉管流出, 待全部试液流完后, 分别用少量流出液洗涤烧杯和分液漏斗内壁数次, 加入0.03M盐酸溶液10ml, 浸泡巯基棉5 min后流出弃之, 再加入2.4M盐酸溶液4.0ml浸泡巯基棉5 min后流出, 流出液收集于25ml容量瓶中, 然后按上述试验方法1. 测定铜的吸光度。

注意: (1) 除加入pH = 3醋酸-醋酸钠缓冲溶液外, 在加入每种不同溶液前, 都得将巯基棉上的残存液用吸耳球挤干; (2) 第一次加入2.4M盐酸4.0ml, 是洗脱巯基棉基体上可能含有的Cu(II)离子; (3) 加入0.03M盐酸10ml, 为将巯基棉上被吸附的部分Pb(II)离子洗脱掉。

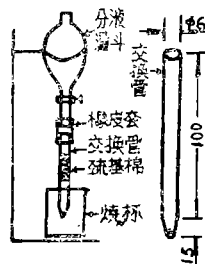


图1 巯基棉管装置

### 三、结果与讨论

#### 1. 测量方法的最佳条件:

(1) 吸收曲线: 按上述试验方法 1, 以水作参比, 测定显色剂吸光度与波长的关系, 绘得吸收曲线, 见图 2 曲线 I, 由图可见, 显色剂最大吸收波长为 450nm 处; 以试剂空白作参比, 测定络合物吸光度与波长的关系, 绘得吸收曲线见图 2 曲线 II, 由图可见, 络合物最大吸收波长为 552nm 处, 两个吸收峰相差 102nm (即对比度为 102nm), 选用 552nm 作为测定波长。

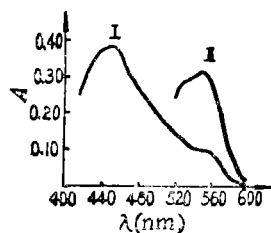


图 2 吸收曲线 (I 为显色剂吸收曲线, 以水空白; II 为络合物吸收曲线, 以试剂空白)

(2) 酸度的影响: 按上述试验方法 1. 改变氨水-氯化铵缓冲溶液酸度, 测得络合物吸光度, 结果表明, 在 pH 8.1-10.0 范围内吸光度恒定, 选用 pH = 9.0 缓冲溶液作为测定酸度。

(3) 缓冲溶液用量的影响: 按上述试验方法 1. 以 pH = 9.0 缓冲溶液改变其用量, 测得络合物吸光度, 结果表明, 缓冲溶液用量在 2.5—4.0ml 范围内吸光度恒定, 选用 3ml 作为测定用量。

(4) 乳化剂 OP 溶液用量的影响, 按上述试验方法 1. 改变 OP 溶液用量, 测得络合物吸光度, 结果表明, OP 溶液用量在 2.0—3.5ml 范围内吸光度恒定, 选用 2.5ml 作为测定用量。

(5) 5-Br-PADAP 乙醇溶液用量的影响: 按上述试验方法 1. 改变显色剂用量, 测得络合物吸光度, 结果表明, 显色剂用量在 1.0—3.5ml 范围内吸光度恒定, 选用 2.0ml 作为测定用量。

(6) 络合物形成速度和稳定性: 按上述试验方法 1. 测定络合物放置不同时间的吸光度, 结果表明, Cu(II)-5-Br-PADAP-OP 体系络合物显色后在 8—180 min 内吸光度稳定。

(7) 络合物组成比: 用连续变化法测得络合物组成比, 结果见图 3, 由图可见络合物组成比 Cu(II) : 5-Br-PADAP = 1 : 2。

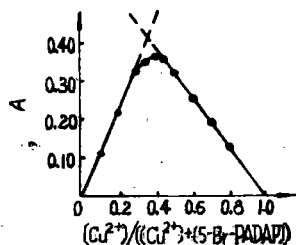


图 3 连续变化法 ( $[Cu^{2+}] = [5-Br-PADAP] = 1.57 \times 10^{-4} M$ , 比色皿 3cm)

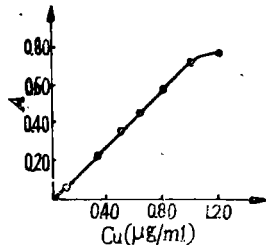


图 4 铜检量线 (比色皿 0.5cm)

(8) 检量线和灵敏度: 分别吸取 Cu(II) 标准溶液 3.0, 8.0, 12.0, 16.0, 20.0, 25.0, 30.0 μg 铜于 25ml 容量瓶中, 按上述试验方法 1. 以试剂空白作参比, 绘得吸光度与含量的关系曲线见图 4. 由图可见, Cu(II) 含量在 0—1.0 μg/ml 符合比耳定律, 并求得表观摩尔吸光系数  $\epsilon_{552} = 9.15 \times 10^4$ 。

#### 2. 巯基棉吸附与洗脱条件的选择:

(1) 被吸附溶液酸度的影响: 吸取

一定量Cu(Ⅱ)标准溶液于烧杯中,用水稀释至50ml,加入不同酸度HAc-NaAc(或NH<sub>4</sub>OH-NH<sub>4</sub>Cl)缓冲溶液4.0ml,作为待富集试液,按上述试验方法进行吸附,洗脱,测定吸光度,结果表明,在pH2.3—7.8范围内巯基棉对Cu(Ⅱ)100%吸附。选用pH=3.0作为吸附酸度。

(2) 最大工作吸附量:吸取不同量Cu(Ⅱ)标准溶液,按上述试验方法2.进行吸附富集,然后吸取流出液10.0ml于25ml容量瓶中,按上述试验方法1.测定吸光度,结果表明,巯基棉对Cu(Ⅱ)的最大工作吸附量是110μg Cu(Ⅱ)/0.1g巯基棉。

(3) 洗脱液酸度的影响:按上述试验方法2.,将待富集试液吸附后,用不同酸度的盐酸溶液作为洗脱液,测定流出液吸光度,结果表明,洗脱Cu(Ⅱ)的适宜酸度为2.4—3.0M盐酸溶液。选用2.4M盐酸作为铜的洗脱酸度。

(4) 洗脱液用量的影响:按上述试验方法2.,改变洗脱液2.4M盐酸用量,测定流出液吸光度,结果表明2.4M盐酸2.0—6.0ml范围内可将20μg Cu(Ⅱ)定量洗脱,选用4.0ml作为洗脱液用量。

(5) 干扰离子的影响及消除:根据海水中常见的金属元素,我们加入下列金属离子Zn(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)各5μg,Fe(Ⅲ)100.0μg,Al(Ⅲ)500μg,Mn(Ⅱ)10.0μg,Mg(Ⅱ)1.0mg,Ca(Ⅱ)1.0mg及一定量K(Ⅰ)、Na(Ⅰ),在pH=3时,进行富集分离,按文献[1]报导,对Cu(Ⅱ)富集分离有影响的金属离子Zn(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)、Pb(Ⅱ),而砷金属和砷土金属以及Fe(Ⅲ)、Al(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)等不吸附或基本不吸附。经试验结果表明,在上述条件下,砷金属、砷土金属以及Fe(Ⅲ)、Al(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)均不吸附,而对Pb(Ⅱ)5μg中有25%被吸附,可先用0.03M盐酸10ml作洗脱液洗脱除去Pb(Ⅱ)离子,而不影响Cu(Ⅱ)定量吸附,然后再用2.4M盐酸4.0ml作洗脱液,将Cu(Ⅱ)定量洗脱,此洗脱液承接于25ml容量瓶中,按上述试验方法1.测量Cu(Ⅱ)的含量。

#### 四、应用部分

海水中铜的测定:准确吸取海水水样(预处理过)若干份,每份50.0ml于烧杯中,用稀氨水或稀盐酸调节至pH=3,再加入pH=3 HAc-NaAc缓冲溶液4.0ml,摇匀,按上述试验方法进行富集、洗脱和测定,结果见表1。

表1 50ml海水水样中Cu(Ⅱ)的测定及其回收率

水样	标准加入量(μg)	平行试样份数	测得Cu(Ⅱ)含量(μg)	回收Cu(Ⅱ)含量(μg)	回收率(%)	标准偏差	变异系数
海水	0	5	0.289			0.0113	3.9%
	2	8	2.19	1.90	95		
	6	7	6.34	6.05	101		

## 参 考 文 献

- 〔1〕 俞穆清、刘桂琴, 琉基棉纤维对多种微量元素吸附性能的研究, 环境科学学报, 1, 2(1981), 180.
- 〔2〕 范存忠, Tritonx-100-5-Br-PADAP分光光度法测定微量铜, 分析化学, 9, 6(1981), 688.
- 〔3〕 胡之德、高发奎、郭建新, 用5-Br-PADAP萃取光度法测定微量铜, 分析化学, 6, 6(1978), 446.

## Enrichment and Separation with Sulfhydryl Cotton-Micellar Solubilization Spectrophotometry of Cu(II) in Sea Water

Su Jianxiang Chen Anzi

### Abstract

This paper describes a method of micellar solubilization spectrophotometry for the Cu(II) determination.

The method is based on the formation of a red-violet 1:2 (metal: ligand) complex from reaction of Cu(II) with 2-(5-Br-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (5-Br-PADAP) in the presence of a non-ionic surfactant polyethyleneglycol octylphenylester (OP) at pH = 9.0.

Its molar absorptivity is found to be  $9.15 \times 10^4$ . The absorbance is constant at pH = 8.1–10.0 range. Beer's law is obeyed by a concentration of Cu(II) 0–1.0  $\mu\text{g/ml}$ . The interference of general metal ions can be eliminated by separating with sulfhydryl cotton.

The method has been applied to determine trace copper in sea water with success.