

催化动力学光度法测定痕量铜

孙登明 高琼 蔡峰 石影

淮北煤炭师范学院化学系, 235000

摘要 本文研究了在用 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaOH}$ 控制pH为11.4的溶液中, Cu(II) 催化 H_2O_2 氧化百里酚蓝的褪色反应, 据此建立了催化动力学光度法测定 Cu(II) 的新方法。方法的线性范围为 $0.2\text{--}8\text{ng Cu(II)/ml}$, 检测限为 0.2ng/ml 。用于铁矿、铝合金、环境水样中Cu的测定, 得到满意的结果。

关键词 催化动力学分析 铜 百里酚蓝

百里酚蓝是一种酸碱指示剂, 将其用作还原剂进行催化动力学分析仅见有测 Mn(II) ^①、 Fe(III) ^②的报道。本文发现在pH11.4的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaOH}$ 介质中, Cu(II) 能催化 H_2O_2 氧化百里酚蓝的褪色反应, 借在600nm处测量吸光度的改变测定痕量 Cu(II) 。该方法具有灵敏度高、操作简便、选择性较好等优点。

实验部分

一、仪器和试剂

DMS-200型紫外可见分光光度计(美国瓦里安公司); 721型分光光度计(上海第三分析仪器厂); pH5-3型酸度计(上海第二分析仪器厂); SHA-C型水浴恒温振荡器(江苏金坛国华仪器厂)。

Cu标准溶液: 0.1mg Cu(II)/ml , $0.3929\text{g CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于水并定容于1000ml的容量瓶中。使用时再逐级稀释至含 Cu(II) $0.1\mu\text{g/ml}$ 、 $0.01\mu\text{g/ml}$ 的工作液。

$\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaOH}$ 缓冲溶液: pH 11.4, 按文献[1]配制, 用pH计校正。

二、实验方法

在两支25ml比色管中, 分别加入pH 11.4的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaOH}$ 缓冲溶液5.0ml, 0.05%百里酚蓝溶液1.0ml。向一支比色管中加 $0.1\mu\text{g Cu(II)}$, 另一支作试剂空白。

再分别加入3%的 H_2O_2 1.0ml, 用水稀释至刻度, 摇匀, 放入80℃恒温水浴中加热10min, 取出并用流水冷却3min。在600nm处以水作参比, 1cm比色池测吸光度。含 Cu(II) 者为A, 空白为 A_0 , 计算 $\log A_0/A$ 。

结果与讨论

一、吸收光谱曲线

参照实验方法绘制了6条吸收曲线, 结果如图1。图1说明, Cu(II) 和百里酚蓝不直接反应, 但催化 H_2O_2 氧化百里酚蓝的褪色

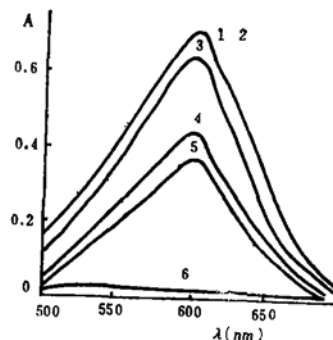


图1 吸收曲线

1— $2 \times 10^{-3}\%$ 百里酚蓝; 2— $0.1\mu\text{g Cu(II)} + 1$;
3— 0.12% $\text{H}_2\text{O}_2 + 1$; 4— $0.1\mu\text{g Cu(II)} + 3$;
5— $0.15\mu\text{g Cu(II)} + 3$; 6—完全褪色产物($\text{Cu } 5\mu\text{g}$)

(均以水为参比, 条件: 80℃, 10min)

① P. Bartkus, et al., *Analytical Abstracts*, 31, 4B, 185, 1976.

反应,且随着Cu(II)量的增加,吸光度降低程度增加。本文选定的测定波长为600nm。

二、条件试验

1. 酸度的影响

在不同pH值的磷酸盐缓冲体系中进行试验,结果表明:当溶液的 $\text{pH} \leq 8$ 时,催化反应基本不进行,而用 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{--NaOH}$ 缓冲体系控制溶液的pH值在11.0—11.5之间,对 $\log A_0/A$ 基本无影响且有足够的灵敏度。本文选用pH 11.4的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{--NaOH}$ 缓冲溶液5.0ml控制体系pH值。

2. 反应温度的影响

试验结果如图2,表明60℃以下。反应

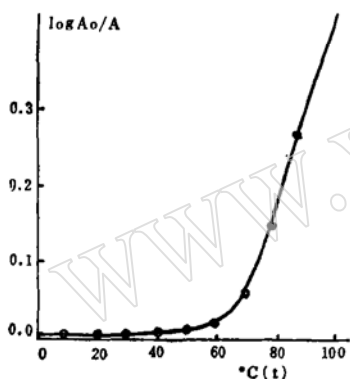


图2 反应温度的影响
($\text{Cu}: 0.1 \mu\text{g}$)

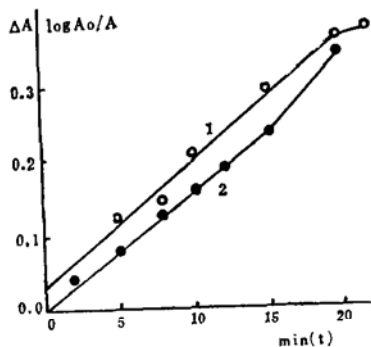


图3 反应时间的影响
1— $\Delta A\text{--}t$; 2— $\log A_0/A\text{--}t$.
($\text{Cu}: 0.1 \mu\text{g}$)

进行得相当缓慢,60℃以上,反应加快,但温度越高,非催化反应也加快。为有足够的灵敏度,且使非催化反应足够小,故本文在80℃下进行试验。

3. 反应时间的影响

试验结果如图3,表明在15min内, $\log A_0/A$ 与t有良好的线性关系,时间再长,非催化反应影响严重。本文选用10min为反应时间。

4. H_2O_2 用量的影响

试验结果表明3% H_2O_2 用量在0.8—1.1ml之间对 $\log A_0/A$ 影响较小。本文选用1.0ml。

5. 百里酚蓝用量的影响

试验结果表明,体系中0.05%百里酚蓝用量在0.8—1.1ml之间, $\log A_0/A$ 最大且基本不变。本文选用1.0ml。

三、工作曲线、检测限

按实验方法改变Cu(II)量进行试验,绘制工作曲线如图4所示。Cu(II)量在0—8ng/ml范围内与 $\log A_0/A$ 有良好的线性关系。

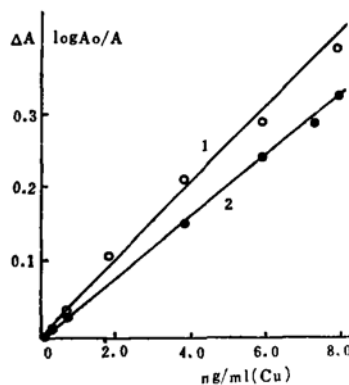


图4 工作曲线
1— $\Delta A\text{--}C$; 2— $\log A_0/A\text{--}C$.

按实验方法进行10次空白试验,求得其标准偏差,计算本法检出限为0.2ng/ml。

四、共存物质的影响

表 样品分析结果(Cu%)

试样①	标准值	本 法 测 定					标准加入回收	
		分 次 测 定					加入Cu (μg)	回收率%
铁矿W-7175	0.014	0.0137	0.0131	0.0125	0.0137	0.0130	0.0132	3.9
铝合金604	1.95	1.93	1.93	2.11	1.83	1.87	1.93	5.6
环境水样CW 0104	0.122 ± 0.009	0.119	0.117	0.121	0.119	0.121	0.119	1.5
							0.05 ($n=6$)	98—102

① 铁矿和铝合金为标样, 环境水样含Cu量为ppm。

试验了33种共存物质的影响, 对 $0.1\mu\text{g}$ Cu(II)/25ml而言, 10000倍 F^- 、酒石酸, 1000倍的Cr(VI)、 K^+ 、 Na^+ 、V(V)、 Br^- 、 I^- 、 IO_3^- 、抗坏血酸, 500倍的 Al^{3+} , 200倍的Pd(II)、 Ca^{2+} , 100倍的 Hg^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Bi^{3+} 、Te(IV)、 Au^{3+} 、 Mg^{2+} 、As(III), 50倍的 Ba^{2+} 、 Sn^{2+} , 20倍的 Fe^{3+} 、Zr(IV)、EDTA, 10倍的 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、Mo(VI)、 Ti^{3+} , 等量的 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 均不干扰测定, 当共存离子超过允许量时, 可用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调节pH沉淀除去。

试样分析

一、铁矿分析

称取铁矿标样 0.1000g , 用一定量的 $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ (1+3)溶解, 蒸至近干, 冷却。少量水溶解, 加 NH_4Cl 至饱和, 加入 6mol/L

$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 至沉淀完全。过滤, 滤液定容为 100ml , 取一定量按基本方法进行测定。

二、铝合金分析

称取 0.1000g 铝合金, 用 NaOH 溶解, 过滤弃去基体Al溶液。不溶残渣用 $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ (1+3)溶解, 蒸至近干, 浸取、定容。分取一定量样品液按实验方法进行测定。

三、环境水样

取一定量环境水样溶液, 按实验方法进行测定, 并对此样用加入法进行回收。各类试样分析结果见上表。

参考文献

- [1] 中南矿冶学院分析化学教研室等,《化学分析手册》, P383, 科学出版社, 北京, 1986。
- [2] 刘长增、郭士诚、王淑仁,《环境化学》, 8(6), 51—57, 1989。

〈收稿日期: 1990年6月12日〉

Catalytic-Kinetic Spectrophotometric Determination of Trace Copper

Sun Dengming, Gao Qiong, Cai Feng and Shi Ying
(Department of Chemistry, Huaibei Normal College of Coal Industry, 235000)

Copper(II) catalyze the oxidation of thymol blue by H_2O_2 in a medium buffered to pH 11.4 with $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{--NaOH}$ and copper can be determined by spectrophotometry through making use of the decolorization effect. The linear range of the method is $0.2\text{--}8\text{ ng/ml}$ with a detection limit of 0.2 ng/ml . The method has been satisfactorily applied to the determination of Cu(II) in iron ore, aluminum alloy and environmental water samples.

Key words: catalytic-kinetic analysis, copper determination, thymol blue.