

技术方法

新显色剂四-(3-磺基-4-氯苯基)吡啶 分光光度法测定微量铜

张文娟^{1,2}, 赵伟^{1,2}, 周长祥^{1,2}

(1. 山东省地质科学研究所, 山东 济南 250013; 2. 山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室, 山东 济南 250013)

摘要:研究了新显色剂四-(3-磺基-4-氯苯基)吡啶在微酸性介质中, 表面活性剂 OP 与 CPC 存在下测定微量铜的显色反应。络合物在波长 420 nm 处有最大吸收峰, 摩尔吸光度系数为 $3.44 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 用双峰双波长光度法测定摩尔吸光系数为 $6.72 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 铜含量在 $0.5 \sim 4.5 \mu\text{g}/25 \text{ mL}$ 范围内符合比耳定律。方法应用于矿样中微量铜的测定, 结果令人满意。

关键词:四-(3-磺基-4-氯苯基)吡啶; 铜; 分光光度法

中图分类号: O657.63; P575.9

文献标识码: B

吡啶类显色剂是一类超高灵敏的显色剂, 能与绝大多数过渡金属形成稳定的吡啶配合物^[1-6]。目前在已有的吡啶类显色剂中, 取代芳基吡啶易合成, 试剂结构易调整, 摩尔吸光系数高, 卤素基团带孤对电子, 吸电子能力强, 电负性高, 其引入可提高吡啶试剂的反应灵敏度, 四-(3-磺基-4-氯苯基)吡啶就是合成的如上所述的 1 种新显色剂。光度法测微量铜的报导已有不少^[7-9], 但是采用合成的这种显色剂测定微量铜尚未见报导。该文研究了在微酸性条件下, 表面活性剂 OP 与 CPC 存在下测量微量铜的分光光度法。试验结果表明: 显色反应最佳酸度为 pH5.1, 络合比为 Cu: 显色剂 = 1:1, 络合物在波长 420 nm 处有最大吸收峰, 其表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{420} = 3.44 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 采用双峰双波长法测得摩尔吸光系数为 $\epsilon_{420-445} = 6.72 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。在吡啶类显色剂中, 首次采用双峰双波长光度法, 灵敏度提高了 95.3%。该体系选择性好、稳定性好、线性范围宽, 在 $0.5 \sim 4.5 \mu\text{g}/25 \text{ mL}$ 范围内符合比耳定律, 求得回归方程为 $y = 0.1974 + 0.3592x$, 相关系数为 0.999 1。该方法应用于矿石样品中微量铜的测定, 获得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

(1) U-3310 型分光光度计; PHS-3C 数字酸度计。

(2) 铜标准溶液: $1.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 Cu(II) 储备溶液, 使用时再稀成 $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的工作溶液。

(3) 显色剂: 浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(4) 缓冲溶液: 用 0.1N HAc, 0.1M NaAc 配制 pH 为 5.1 的缓冲溶液。

(5) 指示剂: 0.1% 对硝基苯酚水溶液。

(6) 表面活性剂: 0.02% CPC 溶液, 2% OP 溶液。

1.2 实验方法

称取试料 0.4000 ~ 0.5000 g 于 100 mL 烧杯中, 用少许水润湿, 加入 10 mL 盐酸, 于电热板上加热数分钟, 稍冷, 加硝酸 3 ~ 5 mL, 继续加热至试样完全溶解(如分解不完全, 可补加盐酸 5 mL, 硝酸 3 mL)。蒸发体积至 2 ~ 3 mL, 取下, 冷却, 加 NH_4Cl 5g, 用玻璃棒搅拌呈湿盐状, 用 1:1 氨水 20 mL 搅拌

收稿日期: 2014-02-24; 修订日期: 2014-08-12; 编辑: 陶卫卫

作者简介: 张文娟(1971—), 女, 山东聊城人, 工程师, 主要从事岩矿测试工作; E-mail: wszhaowei@mail.sdu.edu.cn。

均匀,用定性滤纸过滤,滤液用250 mL锥形瓶承接,用 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 洗液洗涤烧杯及沉淀各5~6次,沉淀弃去。滤液在电热板上慢慢蒸发,除去过剩的氨,并使体积蒸至20~30 mL,冷却。移入100 mL容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度线,摇匀,视含量高低分取溶液,按试验方法进行测定。

1.3 测定

取 $3.0\mu\text{g}$ Cu标准溶液于25 mL比色管中,加蒸馏水5.0 mL,1滴指示剂,用0.1 N的NaOH溶液和0.1 M的 H_2SO_4 溶液调至微酸性,加入3.5 mL, $\text{pH}=5.1$ 的HAc-NaAc缓冲溶液,1.5 mL显色剂,1.0 mL的OP,1.0 mL的CPC,摇匀,沸水浴加热10 min,冷水中冷却,加1.0 mL的1.0 M H_2SO_4 ,用蒸馏水稀释至刻度,以试剂空白做参比,1 cm比色皿,在分光光度计上于420 nm处测量吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

在试验的酸度条件下,铜与显色剂形成深绿色络合物,在410 nm处有最大吸收峰,加入表面活性剂OP和CPC后,在波长420 nm处有最大吸收峰,吸收峰红移了10 nm,灵敏度提高了50%(图1)。

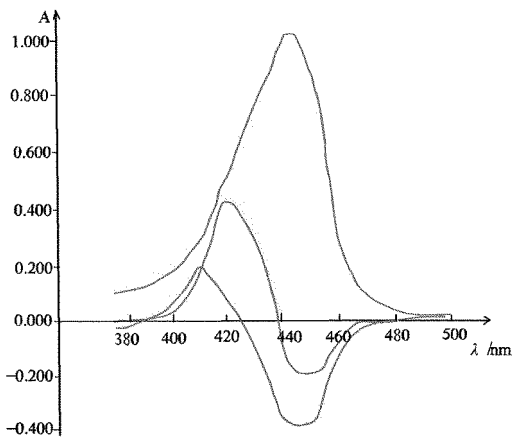


图1 吸收曲线

2.2 缓冲体系的选择

选择5种缓冲体系:①NaOH-邻苯二甲酸氢钾;②HAc-NaAc;③柠檬酸二氢钾-硼砂;④柠檬酸二氢钾-NaOH;⑤磷酸氢二钾-柠檬酸。测试结果见表1,可见以HAc-NaAc体系吸光值最大,故选

用HAc-NaAc体系。

表1 不同缓冲体系吸光值

缓冲体系	1	2	3	4	5
A	0.620	0.700	0.450	0.540	0.530

2.3 酸度的影响

根据试验方法,改变体系酸度,所得数据见表2。结果表明:当 $\text{pH}=4.9\sim 5.3$ 时,络合物吸光值最大且稳定,故采用 $\text{pH}=5.1$ 缓冲溶液。

表2 不同酸度吸光值

pH	4.8	4.9	5.0	5.1	5.2	5.3
A	0.600	0.650	0.690	0.690	0.675	0.660

2.4 缓冲液用量

改变缓冲液用量,进行吸光度试验,所得数据见表3。结果表明:当缓冲溶液用量为2~5 mL时,吸光度最大且稳定,故试验选用缓冲液3.5 mL。

表3 不同缓冲溶液吸光值

V/mL	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
A	0.600	0.670	0.680	0.680	0.680	0.590

2.5 显色剂用量

加入不同量显色剂,测量吸光度的值,所得数据见表4。结果表明:当显色剂用量在0.5~2.0 mL时,吸光度最大且稳定,故试验选用显色剂用量为1.5 mL。

表4 不同显色剂用量吸光值

V/mL	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
A	0.680	0.680	0.720	0.690	0.650	0.560

2.6 表面活性剂选择

选用几种表面活性剂进行试验:①CTMAB;②吐温20;③联吡啶+OP;④PVT;⑤OP;⑥OP+CPC;⑦阿拉伯树胶+OP。所得实验数据见表5。结果表明:选用OP+CPC作为表面活性剂,吸光度最大,效果最好。

表5 不同显色剂用量吸光值

表面活性剂	1	2	3	4	5	6	7
A	0.420	0.160	0.260	0.500	0.710	0.580	0.550

2.7 表面活性剂用量

采用不同量的表面活性剂进行试验,所得数据

见表6。结果表明:当表面活性剂用量为2.0 mL时,吸光度最大。

表6 不同表面活性剂用量吸光值

V(mL)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
A	0.600	0.650	0.630	0.600	0.580	0.560

2.8 显色速度及络合物稳定性

由于加热时间对络合物稳定性有影响,故进行加热时间试验,所得数据见表7。结果表明:当加热时间为10 min时,吸光度达到最大,并且在5~20 min内吸光值基本稳定,故试验选取加热时间为10 min。

表7 不同加热时间吸光值

t(min)	5	10	15	20	30	60
A	0.595	0.635	0.590	0.585	0.570	0.560

2.9 稳定性

按照试验方法,加样完毕后,在不同时间测定其吸光度,结果见表8。试验表明,体系放置2天,吸光度恒定,可见稳定性较好。

表8 不同放置时间吸光值

t(h)	1	2	4	8	16	24	48	64
A	0.635	0.635	0.635	0.635	0.640	0.640	0.640	0.640

2.10 加样顺序试验

按照试验方法,改变表面活性剂与显色剂、缓冲液的顺序,结果见表9。可见,先加入缓冲液,再加显色剂,最后加表面活性剂,效果最好。

表9 不同加样顺序吸光值

加样顺序	表+缓+显	表+显+缓	缓+显+表	显+表+缓	显+缓+表	缓+表+显
A	0.680	0.650	0.685	0.675	0.660	0.670

2.11 H₂SO₄的用量

试验表明,H₂SO₄用量在0.5~1.5 mL之间时,吸光度最大且稳定(表10),因此该方法采用H₂SO₄用量1.0 mL。

表10 不同H₂SO₄用量吸光值

V(mL)	0.2	0.4	0.5	1.0	1.5
A	0.585	0.615	0.625	0.630	0.620

2.12 络合物组成的测定

该文采用摩尔比法和平衡移动法测得配合物的组成Cu:显色剂=1:1,以下只对平衡移动法做简要概述。

$$[M] = 1.89 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[R] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

固定V_M=0.3 mL,改变V_R,以lgA_i/A_{max}A_i-lgC_R作图。

由图2可求得斜率为i=1.040≈1,即铜与显色剂的络合比为1:1。

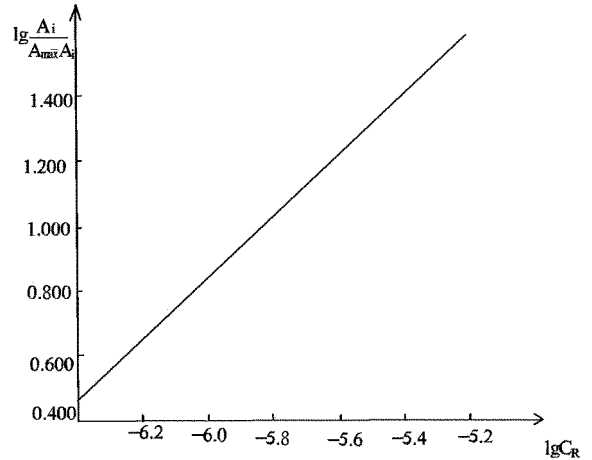


图2 平衡移动法

2.13 工作曲线

在试验条件下,铜量在0.5~4.5 μg/25 mL范围内符合比耳定律,线性范围较宽,摩尔吸光系数ε₄₂₀=3.44×10⁵ L·mol⁻¹·cm⁻¹,采用双峰双波长光度法测得摩尔吸光系数ε₄₂₀₋₄₄₅=6.72×10⁵ L·mol⁻¹·cm⁻¹,灵敏度高,求得回归曲线方程为y=0.1974+0.3592x,相关系数ρ=0.9991。工作曲线见图3。

2.14 共存离子干扰的影响

按照试验方法,试验了30余种离子对测定3 μg铜的干扰,误差差±5%,共存离子允许量见表11。

表11 共存离子允许量(μg)

名称	允许量	名称	允许量	名称	允许量	名称	允许量
Fe ³⁺	3	Al	7	Au	2	NaF*	3
Ga	7	Cr ⁶⁺	2	V	1	Na ₂ CO ₃ *	2
Mn	10	Cr ³⁺	20	In	20	KNO ₃ *	>4
Pb	8	Sb	7	Co	干扰严重	Na ₂ SO ₄ *	1.5
Ni	22	Zr	9	Sn	干扰严重	Na ₃ PO ₄ *	1
Bi	3	Mg	7	Zn	干扰严重	NaAC*	1.5
Ca	5	P ₂ O ₅	20	Ge	干扰严重	Na ₃ AsO ₄ *	>4
BeO	9	Be	2	Ag	干扰严重	Na ₃ SiO ₃ *	2.5
Mo	10	Hg	4	Pd	干扰严重	KClO ₄ *	1.5
Cd	1	TiO ₂	7	KCl*	3		

注:“*”的存在量为mg。

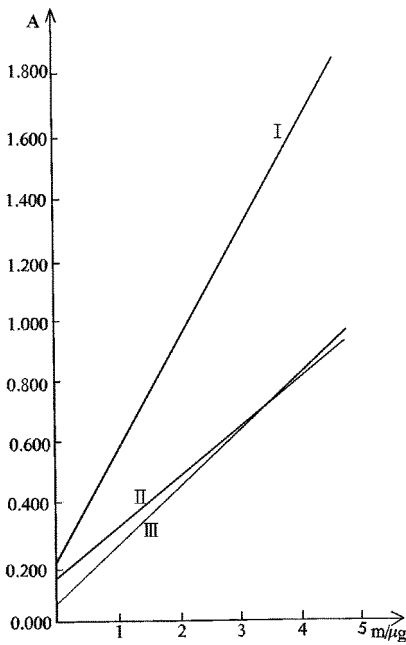


图3 工作曲线(I为A420-455工作曲线; II为A455工作曲线; III为A420工作曲线)

3 样品分析

采用该试验方法, 选用国家一级标准物质 GBW02216, GBW02217, GBW07234; 对矿样中的铜进行测试, 结果见表12。测定结果均在标准物质认定值不确定度范围内, 且 $RSD < 5\%$, 可见, 此方法测定结果令人满意。

4 结语

该文研究了新显色剂四-(3-磺基-4-氯苯基)卟啉在微酸性介质中, 表面活性剂 OP 与 CPC 存

表12 样品测定结果 ($n=6$)

样品编号	GBW02216	GBW02217	GBW07234
标准值 (%)	0.096	0.18	0.19
测定值 (%)	0.0958	0.184	0.187
	0.096	0.19	0.19
	0.0958	0.187	0.194
	0.0962	0.178	0.189
	0.0961	0.179	0.196
0.0959	0.18	0.198	
平均值 (%)	0.0960	0.183	0.192
RSD (%)	0.02	0.48	0.43

在下测定微量铜的条件试验。研究了不同试验条件下吸光度的变化, 从而得到最佳试验条件。方法应用于矿样中微量铜的测定, 结果令人满意。

参考文献:

- [1] 潘祖亭, 徐勉懿, 姚兵, 等. 用卟啉显色剂测定多组分重金属的研究[J]. 环境科学与技术, 1994, 66(3): 17-19.
- [2] 陈展光, 杨霞, 余萍, 等. 非水溶性新卟啉显色剂 T (B H M O P) P 与 cd (五) 显色反应的研究及应用[J]. 分析测试学报, 1995, 14(2): 23-26.
- [3] 张志华. 新型卟啉显色剂-分光光度法测定环保水样中的锌含量[J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(6): 751-752.
- [4] 陈秀华, 汤福隆, 程小敏. 邻菲啉和过氧化氢对锰-卟啉显色反应的影响[J]. 分析测试学报, 1994, 14(6): 18-21.
- [5] 贾长英, 唐丽华, 张晓娟, 等. 甲基取代基对四苯基卟啉与铜显色反应的影响[J]. 无机化学学报, 2012, 28(5): 937-941.
- [6] 夏爱清, 于双江, 高岩松, 等. 新型显色剂 Meso-四(4-羟基-3-乙氧基苯基)卟啉的合成及其应用[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(4): 651-654.
- [7] 刘廷荣, 曾君莲, 徐晓东, 等. 乙醛-双环己酮草酰二踪光度法测定纯铝中铜[J]. 冶金分析, 2005, 25(1): 91-92.
- [8] 王爱丽, 黄晓丽. 用分光光度法测定镀镍液中的微量铜[J]. 材料保护, 2006, 39(5): 73-75.
- [9] 李瑞增, 李坚, 彭浩泉. 黄茂中微量铜的测定[J]. 广东药学院学报, 1995, 11(1): 44-45.

Determination of Trace Copper by Using New Chromogenic Reagent of Four-(3-sulfo-4-chlorophenyl) Porphyrin Spectrophotometry

ZHANG Wenjuan, ZHAO Wei, ZHOU Changxiang

(Shandong Institute of Geological Sciences, Shandong Jinan 250013, China)

Abstract: In this paper, color reaction of trace copper by using a new chromogenic reagent four-(3-sulfo-4-chlorophenyl) porphyrin in acidic medium has been studied in the presence of surfactant OP and CPC. Complex has an absorption maximum at the wavelength of 420nm, and the molar absorptance coefficient is $3.44 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The molar absorption coefficient is $6.72 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ with a bimodal dual-wavelength spectrophotometric determination, and the copper content is in the range 0.5 ~ 4.5 ug/25mL. It fits Beer law. This method is used for the determination of trace copper in ore samples, and gained a satisfied result.

Key words: Four-(3-sulfo-4-chlorophenyl) porphyrin; copper; spectrophotometry