

# 氯磺酚偶氮罗丹宁分光光度法 测定天然水中痕量铜( II) <sup>①</sup>

王红艳<sup>②a, b</sup> 郜洪文<sup>c</sup> 周丹红<sup>a, b</sup>

a(自旋电子与纳米材料安徽省重点实验室培育基地 安徽省宿州市汴河路 71 号 234000)

b(宿州学院化学与生命科学系 安徽省宿州市汴河路 71 号 234000)

c(污染控制与资源化研究国家重点实验室 上海市四平路 1239 号 200092)

**摘要** 在 pH5.56 的醋酸盐缓冲溶液中, Cu( II) 和氯磺酚偶氮罗丹宁(SCPA) 生成二元配合物 Cu(SCPA)<sub>2</sub>, 利用光谱修正技术表征配合物的分子结构。选择吸收光谱峰谷波长 530nm 和 418nm 为工作波长, 测定显色溶液及空白溶液的吸光度  $A_{530nm}$ ,  $A_{418nm}$  及  $A_{530nm}^0$ ,  $A_{418nm}^0$ 。计算光吸收比差值 ( $\Delta A_r$ )。当 Cu( II) 浓度在 0.200 $\mu$ g/mL 以内与  $\Delta A_r$  值之间呈线性关系, 方法检出限为 2ng/mL, 有利于直接监测天然水。本实验已测定了黄浦江、长江、太湖水样中的痕量 Cu( II), 结果与电感耦合等离子体-发射光谱法的测定结果相符, 方法回收率在 97.0%—103.5% 之间。

**关键词** Cu( II); 氯磺酚偶氮罗丹宁; 天然水; 光吸收比差法

**中图分类号:** O657.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8138(2010)03-1172-06

## 1 引言

铜及其盐作为化工产品广泛应用于农业杀虫剂、石油加工、电镀以及染料等领域。在天然水体中铜含量很少, 但当水体流经含铜矿床或被含铜废水污染时水中铜含量会增加<sup>[1]</sup>。铜是人体必需微量元素, 但同其他重金属一样具有潜在毒性<sup>[2]</sup>。当其浓度高于 100 $\mu$ g/mL 时即显示毒性作用, 因此被美国国家环保局认定为优先污染物。在瑞典, 饮用水中铜允许限量为 0.05 $\mu$ g/mL<sup>[3]</sup>。人体内铜过量会引发胃痛、肠道疼痛、呕吐、腹泻等症状。因此研究测定天然水中痕量铜的测定方法, 简便、灵敏、准确地测定 Cu( II) 的含量具有重要的意义<sup>[4]</sup>。

常用的铜测定方法有电感耦合等离子体-发射光谱法<sup>[5]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[6-9]</sup>、分光光度法<sup>[10-12]</sup>、荧光光谱法<sup>[13]</sup>、化学发光法<sup>[14]</sup>、溶出伏安法<sup>[15]</sup>等, 除此之外, 连续流动分析<sup>[16]</sup>、流动注射分析<sup>[17]</sup>、动力学催化法<sup>[18, 19]</sup>等近年来也有报道。其中分光光度法具有简便快速、适用性广等优点, 是目前痕量铜测定最普遍使用的方法。但是传统的分光光度法存在过量显色剂的干扰等问题。本实验以氯磺酚偶氮罗丹宁(SCPA) 为显色剂, 用光吸收比差法测定了天然水体中的痕量铜( II)。

① 国家自然科学基金(20871089); 安徽省教育厅自然科学研究重点项目(KJ2008A06ZC); 安徽省教育厅优秀青年人才基金项目(2008jql138、2009SQRZ173ZD)

② 联系人, 手机: (0) 18955716031; E-mail: suzhouwh@163.com

作者简介: 王红艳(1973—), 女, 安徽省砀山县人, 副教授, 硕士, 主要从事无机分析化学的教学及科研工作。

收稿日期: 2009-12-21(接受日期: 2010-01-14)

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

S-4100 双光束紫外可见分光光度计(韩国 Scinco 公司); Optima 2100 DV ICP-OES(美国 Perkin Elmer 公司); pH3-25 型酸度仪(上海精密科学仪器有限公司); BS110S 型电子天平(北京 Sartorius 仪器厂)。

氯磺酚偶氮罗丹宁(SCPA)溶液: 0.160mmol/L; 1000mg/L Cu(II) 标准储备液; 一系列醋酸-醋酸盐缓冲溶液: pH3.36, 3.81, 4.39, 4.96, 5.56, 6.12。所用试剂均为分析纯。实验用水为去离子水。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 Cu(II)-SCPA 配合物的表征

在 10mL 刻度比色管中依次加入 0—700 $\mu$ g 的 Cu(II)、1.00mL pH5.56 的醋酸盐缓冲溶液、2.50mL 0.160mmol/L 的 SCPA 溶液, 用去离子水稀释到刻度, 混合均匀。15min 后, 以去离子水为参比, 分别测定 530nm 和 418nm 下各溶液的吸光度值, 光谱修正常数  $\alpha$  值可由  $\alpha = A_{418\text{nm}} / A_{530\text{nm}}$  计算。

在一系列 10mL 刻度比色管中分别加入 1.00mL pH5.56 的醋酸盐缓冲溶液、0.05—2.50mL 0.160mmol/L 的 SCPA 溶液, 用去离子水稀释到刻度, 混合均匀。15min 后, 以去离子水为参比, 分别测定 530nm 和 418nm 下各溶液的吸光度值(即  $A_{530\text{nm}}^0$  和  $A_{418\text{nm}}^0$ ), 光谱修正常数  $\beta$  值可以通过公式  $\beta = A_{418\text{nm}}^0 / A_{530\text{nm}}^0$  计算得到。

与此同时, 在另外一系列 10mL 比色管中也分别加入 2.00 $\mu$ g 的 Cu(II)、1.00 mL pH5.56 的醋酸盐缓冲溶液、0.05—2.50mL 0.160mmol/L 的 SCPA 溶液, 用去离子水稀释到刻度, 混合均匀。15min 后以上述未加 Cu(II) 的溶液为参比, 分别测定 530nm 和 418nm 下各溶液的吸光度值(即  $A_{530\text{nm}}$  和  $A_{418\text{nm}}$ )。Cu-SCPA 配合物的真实吸光度值( $A_c$ ), Cu(II) 和 SCPA 的有效结合分率( $\eta$ ) 以及 MSCPA 和 Cu(II) 之间的结合比( $\gamma$ ) 可以通过以下等式计算得到<sup>[20]</sup>:

$$A_c = \frac{A_{530\text{nm}} - \beta A_{418\text{nm}}}{1 - \alpha\beta} \quad (1)$$

$$\gamma = \eta \times \frac{C_{\text{LO}}}{C_{\text{MO}}} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{A_c - A_{530\text{nm}}^0}{A_{418\text{nm}}^0} + 1 \quad (3)$$

式中:  $C_{\text{LO}}$  和  $C_{\text{MO}}$ ——分别代表 SCPA 和 Cu(II) 的起始摩尔浓度。至此, Cu(II)-SCPA 配合物的组成就能通过  $\gamma$  的变化来确定。

#### 2.2.2 水样中 Cu(II) 的测定

在 10mL 刻度比色管中依次加入经过预处理的水样 5.00mL、1.00mL pH5.56 的醋酸盐缓冲溶液、0.50mL 0.160mmol/L 的 SCPA 溶液, 用去离子水稀释到刻度, 混合均匀。15min 后以去离子水为参比, 分别测定 530nm 和 418nm 下各溶液的吸光度值(即  $A_{530\text{nm}}$  和  $A_{418\text{nm}}$ )。与此同时, 配制不含试剂溶液的空白参比溶液, 也以去离子水为参比, 分别测定 530nm 和 418nm 下各溶液的吸光度值(即  $A_{530\text{nm}}^0$  和  $A_{418\text{nm}}^0$ )。试剂溶液的光吸收比差值( $\Delta A_r$ ) 可以通过下式计算得出:

$$\Delta A_r = \frac{A_{530\text{nm}}}{A_{418\text{nm}}} - \frac{A_{530\text{nm}}^0}{A_{418\text{nm}}^0} \quad (4)$$

依据光吸收比差法(LARVA)<sup>[21]</sup>,  $\Delta A_r$  和样品溶液中 Cu(II) 的浓度 ( $C_{Cu}$ , ng/mL) 成正比。因此 Cu(II) 的浓度可以通过 Cu(II) 系列的校准曲线计算得到。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 pH 对 SCPA 显色体系的影响

在不同的 pH 条件下, Cu(II) 和 SCPA 反应的灵敏度有所差异。Cu(II)-SCPA 配合物的光谱曲线见图 1A 曲线 1 至 6 所示, 可以看出配位反应在 pH 4.39 到 pH 6.12 之间较灵敏。在 pH 6—10 的缓冲溶液中 SCPA 能和多种金属离子配位, 但在 pH 1—6 的弱酸性溶液中其选择性较高<sup>[22]</sup>。因此选定 pH 5.56 的醋酸-醋酸盐缓冲溶液作为后续实验的最佳 pH 值。在这个 pH 值条件下, 曲线的峰和谷分别为 530nm 和 418nm。这两个波长被选定用于随后的 Cu(II)-SCPA 配合物的表征。

#### 3.2 Cu-SCPA 配合物组成测定

Cu(II)-SCPA 配合物在 418nm 和 530nm 下吸光度值的比率  $A_{418nm}/A_{530nm}$  变化情况如图 1B 所示, 随着 Cu(II) 浓度的增加这个比值迅速下降, 这意味着此时溶液中的 SCPA 已经全部与 Cu(II) 形成配合物了。对数据进行拟合得到光谱修正常数  $\alpha = 0.326$ 。

从图 2 中曲线 1 可以看出, 随着 SCPA 浓度增加, SCPA 与 Cu(II) 配合的有效分率  $\eta$  在初始时很快增加到 90%, 但在 SCPA 浓度继续增加后它迅速下降。当 SCPA 的浓度高于 0.016mmol/L 时  $\eta$  降低到约 40%, 这表明溶液中有 60% 的 SCPA 没有与 Cu(II) 发生反应。毫无疑问, 过多的 SCPA 不可避免地会影响到配合物真实吸光度的测定和配合物组成的表征。曲线 2 给出了配合物  $\gamma$  值的变化,  $\gamma$  值随着 SCPA 浓度的增加而增加, 然后逐渐趋近于一个最大值 2, 这表明 Cu(II) 与 SCPA 的最大结合比为 1:2。生成的 Cu(SCPA)<sub>2</sub> 配合物结构式见图 3。

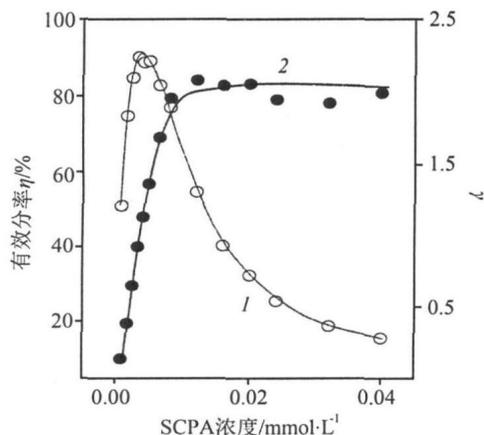


图 2 SCPA 浓度变化对  $\eta$  (曲线 1) 和  $\gamma$  (曲线 2) 的影响。

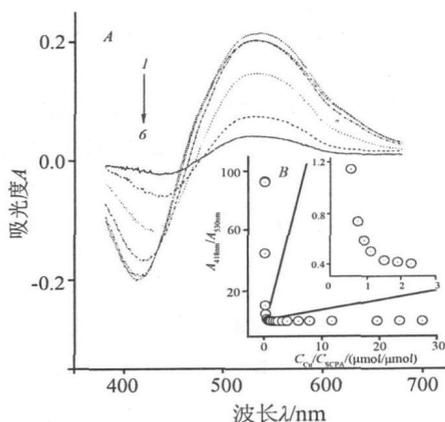


图 1A pH 对 Cu-SCPA 配合物光谱曲线的影响

图 1B 溶液的  $A_{418nm}/A_{530nm}$  的变化曲线从曲线 1 到 6, pH 值依次为:

3.36, 3.81, 4.39, 4.96, 5.56, 6.12。

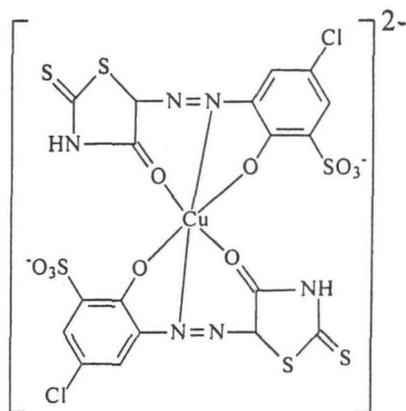


图 3 Cu(SCPA)<sub>2</sub> 配合物的分子结构式

### 3.3 SCPA 浓度对测定灵敏度的影响

从图4的曲线1为 $C_{Cu(II)}$ 与SCPA浓度在恒定比例(12.5 $\mu\text{g}/\mu\text{mol}$ )条件下配合物溶液的光吸收比差值 $\Delta A_r$ 的变化情况,可以看出当SCPA浓度超过0.0024 $\text{mmol}/\text{L}$ 之后溶液的 $\Delta A_r$ 达到稳定状态。从曲线2可以看出,随着SCPA浓度的增加灵敏度因子 $\Delta A_r/C_{Cu(II)}$ 值却逐渐减小,说明SCPA的加入量越少时测定 $Cu(II)$ 的灵敏度越高。但当SCPA的浓度太低时,光谱仪机器的噪声干扰非常严重,因此应该与空白试验联合选择合适的SCPA浓度。

### 3.4 校准曲线和 $Cu(II)$ 的检出限

在分别含有0—0.125, 0—0.150, 0—0.200以及0—0.300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 $Cu(II)$ 溶液中,依次加入0.15, 0.25, 0.50, 0.75 $\text{mL}$  0.160 $\text{mmol}/\text{L}$ 的SCPA溶液。将这4个系列的溶液按标准过程进行反应后,以去离子水为参比测定相应的比值,并按式(4)计算出 $\Delta A_r$ 值。4组数据的回归方程及相应的检出限见表1。通过比较,系列3的校准曲线具有最低的检出限,而且线性也符合要求。因此它被选定用作样品的分析。对10份空白样品进行测定, $\sigma$ 为0.0018, $Cu(II)$ 的检出限为2 $\text{ng}/\text{mL}$ 。

表 1 校准曲线和 $Cu(II)$ 的检出限

系列	$C_{SCPA}$ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$C_{Cu(II)}$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	校准曲线	相关系数	标准偏差 (%)	检出限 ( $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ )
1	2.40	0—0.125	$\Delta A_r = 0.0607C_{Cu} + 0.4133$	0.9981	0.0119	2
2	4.00	0—0.150	$\Delta A_r = 0.1762C_{Cu} - 1.0982$	0.9955	0.0067	3
3	8.00	0—0.200	$\Delta A_r = 0.3889C_{Cu} - 1.8558$	0.9981	0.0018	2
4	12.0	0—0.300	$\Delta A_r = 0.5324C_{Cu} - 1.2204$	0.9990	0.0030	5

### 3.5 干扰离子的影响

在选定的实验条件下,对于0.050 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 $Cu(II)$ ,当测定的误差不超过 $\pm 5\%$ 时,12种常见的金属离子允许量为:200倍的 $Ca(II)$ ,100倍的 $Mg(II)$ ,20倍的 $Al(III)$ 、 $Fe(III)$ 、 $Ni(II)$ ,10倍的 $Zn(II)$ 、 $Fe(II)$ ,4倍的 $Co(II)$ ,2倍的 $Pb(II)$ 、 $Cr(III)$ ,同倍的 $Mn(II)$ 、 $Cd(II)$ 不干扰 $Cu(II)$ 的测定。因此,该方法具有较高的选择性,可用于天然水体中 $Cu(II)$ 的直接测定。

### 3.6 样品分析

分别取经过预处理的黄浦江、长江、太湖支流水样5.00 $\text{mL}$ ,按照2.2.2节实验方法进行测定,结果见表2。从表中数据可以看出,加标回收率在97.0%—103.5%之间,测定结果与ICP-OES测定值也相吻合。因此,本工作建立的 $Cu(II)$ 的检测方法是准确、可靠的。

表 2 样品测定结果

水样	本法测定值 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	加标量 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	加标测定值 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	回收率 (%)	ICP-OES 法测定值 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )
黄浦江	0.0229	0.0200	0.0436	103.5	0.024
长江	0.0107	0.0200	0.0309	101.0	0.012
太湖	0.0147	0.0200	0.0341	97.0	0.013

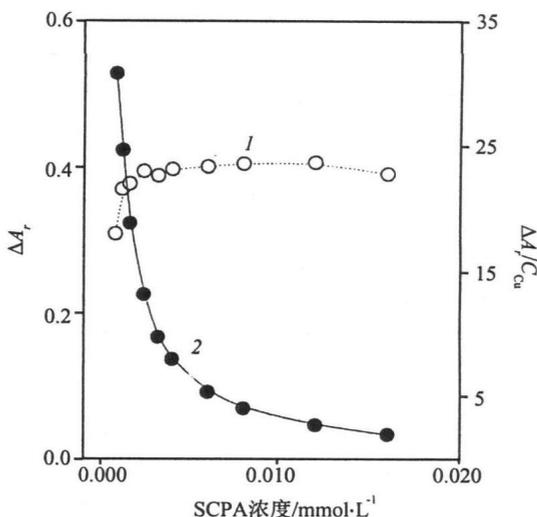


图 4 配合物溶液的 $\Delta A_r$ 和 $\Delta A_r/C_{Cu}$ 的变化

## 参考文献

- [1] Mohan D, Pittman Jr C U, Steele P H. Single, Binary and Multi-Component Adsorption of Copper and Cadmium from Aqueous Solutions on Kraft Lignin-A Biosorbent[J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2006, **297**(2): 489—504.
- [2] Nuhoglu Y, Malkoc E, Gurses A *et al.* The Removal of Cu(II) from Aqueous Solutions by *Ulothrix Zonata*[J]. *Bioresources Technol.*, 2002, **85**(3): 331—333.
- [3] Salomons W, Foerstner U, Mader P. *Heavy Metals: Problems and Solutions*[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1995. 36.
- [4] Asan A, Isildak I, Andac M *et al.* A Simple and Selective Flow-Injection Spectrophotometric Determination of Copper(II) by Using Acetylsalicylhydroxamic Acid[J]. *Talanta*, 2003, **60**(4): 861—866.
- [5] Takara E A, Pasini-Cabello S D, Cerutti S *et al.* On-Line Preconcentration/Determination of Copper in Parenteral Solutions Using Activated Carbon by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry[J]. *J. Pharmaceut Biomed.*, 2005, **39**(3—4): 735—739.
- [6] Jurado J M, Martin M J, Pablos F *et al.* Direct Determination of Copper, Lead and Cadmium in Aniseed Spirits by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2007, **101**(3): 1296—1304.
- [7] Tokman N. The Use of Slurry Sampling for the Determination of Manganese and Copper in Various Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2007, **143**(1—2): 87—94.
- [8] Afzali D, Mostafavi A, Taher M A *et al.* Flame Atomic Absorption Spectrometry Determination of Trace Amounts of Copper after Separation and Preconcentration onto TDM BAC-Treated Analcime Pyrocatechol-Immobilized[J]. *Talanta*, 2007, **71**(2): 971—975.
- [9] Ghaedi M, Ahmadi F, Shokrollahi A. Simultaneous Preconcentration and Determination of Copper, Nickel, Cobalt and Lead Ions Content by Flame Atomic Absorption Spectrometry[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2007, **142**(1—2): 272—278.
- [10] Fu D Y, Yuan D. Spectrophotometric Determination of Trace Copper in Water Samples with Thionichlersketone[J]. *Spectrochimica Acta-Part A*, 2007, **66**(2): 434—437.
- [11] Pinto J J, Moreno C, Garcia-Vargas M. A Simple and Very Sensitive Spectrophotometric Method for the Direct Determination of Copper Ions[J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **373**(8): 844—848.
- [12] Teshima N, Gotoh S, Ida K *et al.* One-Shot Flow Injection Spectrophotometric Simultaneous Determination of Copper, Iron and Zinc in Patients's Era with Newly Developed Multi-Compartment Flow Cell[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2006, **557**(1—2): 387—392.
- [13] Tabrizi A B. Development of a Cloud Point Extraction-Spectrofluorimetric Method for Trace Copper(II) Determination in Water Samples and Parenteral Solutions[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2007, **139**(2): 260—264.
- [14] Sorouraddin M H, Manzoori J L, Iranifam M. Determination of Copper(II) Based on Its Catalytic Effect on Thiosemicarbazide-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-CTM AB Chemiluminescence Reaction[J]. *Talanta*, 2005, **66**(5): 1117—1121.
- [15] Babaei A, Shams E, Samadzadeh A. Simultaneous Determination of Copper, Bismuth and Lead by Adsorptive Stripping Voltammetry in the Presence of Thymolphthaleone[J]. *Anal. Sci.*, 2006, **22**(7): 955—959.
- [16] Herzsprung P, Duffek A, Friese K *et al.* Modification of a Continuous Flow Method for Analysis of Trace Amounts of Nitrate in Iron-Rich Sediment Pore-Waters of Mine Pit Lakes[J]. *Water Res.*, 2005, **39**(9): 1887—1895.
- [17] Vendramini D, Grassi V, Zagatto E A G. Spectrophotometric Flow-Injection Determination of Copper and Nickel in Plant Digests Exploiting Differential Kinetic Analysis and Multi-Site Detection[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2006, **570**(1): 124—128.
- [18] Tomiyasu T, Aikou S, Anazawa K *et al.* A Kinetic Method for the Determination of Copper(II) by Its Catalytic Effect on the Oxidation of 3-Methyl-2-benzothiazolinone Hydrazone with Hydrogen Peroxide: A Mechanistic Study[J]. *Anal. Sci.*, 2005, **21**(8): 917—922.
- [19] Ohno S, Tanaka M, Teshima N *et al.* Successive Determination of Copper and Iron by a Flow Injection-Catalytic Photometric Method Using a Serial Flow Cell[J]. *Anal. Sci.*, 2004, **20**(1): 171—175.
- [20] Gao H W, Wang H Y, Zhang S Y *et al.* Establishment of the Light-Absorption Ratio Variation Approach and Application to Determination of Co(II) in the ng · mL<sup>-1</sup> Level and Novel Characterization of Co(II) and Zn(II) Complexes with 1,5-Di(2-Hydroxy-5-Sulphophenyl)-3-Cyanoformazan[J]. *New. J. Chem.*, 2003, **27**(11): 1649—1656.
- [21] Gao H W, Zhao J F, Yang Q Z *et al.* Non-Covalent Interaction of 2', 4', 5', 7'-Tetrabromo-4, 5, 6, 7-Tetrachlorofluorescein with Proteins and Its Application[J]. *Proteomics*, 2006, **6**(19): 5140—5151.
- [22] 潘教姜, 李在均, 张其颖等. 新显色剂及其在光度分析中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 217.

# Determination of Trace Amounts of Copper(II) in Natural Water by Spectrophotometry with Sulfochlorophenolazorhodanine

WANG Hong-Yan<sup>a,b</sup> GAO Hong-Wen<sup>c</sup> ZHOU Dan-Hong<sup>a,b</sup>

*a*[Anhui Key Laboratory of Spin Electron and Nanomaterials(Cultivating Base), Suzhou, Anhui 234000, P.R. China]

*b*(Department of Chemistry & Biology, Suzhou University, Suzhou, Anhui 234000, P.R. China)

*c*(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Shanghai 200092, P.R. China)

**Abstract** In an acetate buffer medium of 5.56, a binary coordination of Cu(SCPA)<sub>2</sub> was formed by the reaction of Cu(II) with sulfochlorophenolazorhodanine(SCPA), and its molecular structure was characterized by the spectral correction method. Wavelengths of the crest and trough in the absorption spectrum of the coordination complex were found at 530nm and 418nm respectively. Values of absorbance of the colored complex solution and the blank solution were measured at both wavelengths (recorded as  $A_{530nm}$ ,  $A_{418nm}$  and  $A_{530nm}^0$  and  $A_{418nm}^0$ ). The content of Cu(II) ion was linear with  $\Delta A$ , in the range within 0.200  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , and the detection limit was 2ng/mL. This method is favorable for direct monitoring of natural water. The proposed method was found in the determination of trace amount of copper(II) in Huangpu river, Yangtze river and Taihu lake of China, giving results in consistency with the results found by ICP-OES method, and recoveries were from 97.0% to 103.5%.

**Key words** Copper(II); Sulchlorophenolazorhodanine; Natural Water; Light-Absorption Ratio Variation Approach

1980多种核心  
期刊从12400  
多种中文期刊  
中脱颖而出

北京高校图书馆期刊工作研究会最新评选结果汇编  
北京大学图书馆馆长朱强等主编  
北京大学出版社出版

各学科5500多  
位专家参加了  
审查工作,评议  
指标高达80种

## 《中文核心期刊要目总览》(2008)

### 化学/晶体学类核心期刊一览表

序号	刊名	序号	刊名	序号	刊名
1	高等学校化学学报	10	分析测试学报	19	化学试剂
2	分析化学	11	化学通报	20	功能高分子学报
3	化学学报	12	分子科学学报	21	光谱实验室
4	催化学报	13	分析科学学报	22	合成化学
5	无机化学学报	14	中国科学(B辑), 化学	23	人工晶体学报
6	物理化学学报	15	化学进展	24	影像科学与光化学
7	有机化学	16	理化检验(化学分册)	25	计算机与应用化学
8	分析实验室	17	分子催化	26	核化学与放射化学
9	色谱	18	化学研究与应用		