

减量分光光度法测定高含量铜

苏玉芹 成永强 石生勋 王福 孙立彪

(河北大学化学与环境科学学院 河北省保定市 071002)

摘 要 在测定高含量铜时, 加入定量的掩蔽剂 EDTA 来掩蔽体系中绝大部分的铜, 控制剩余铜量符合在郎伯-比耳定律的范围内, 再在缓冲溶液体系下, 加入双环己酮草酰二脲溶液使其显色, 测定吸光度, 建立了高含量铜的减量分光光度法。实验结果准确, 精密度高。

关键词 高含量铜, 定量掩蔽, 减量分光光度法。

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2007)03-0419-04

1 前言

高含量样品不能用常规分光光度法测定, 因为溶液光度特性曲线已表明, 高含量样品或低含量样品都偏离郎伯-比耳定律^[1]。一般测定高含量样品采用化学分析法和示差分光光度法。本文试验了一种对高含量的铜采用加入定量的掩蔽剂 EDTA 来掩蔽体系中绝大部分的铜^[2], 控制剩余铜量符合在郎伯-比耳定律的范围内, 再在缓冲溶液体系下, 加入双环己酮草酰二脲溶液使其显色, 实现了分光光度法测定^[3]。这种方法较示差分光光度法拓宽了高浓度的测定范围, 较化学分析法准确度高、精密度高。可以通过这种方法是化学常量分析实现仪器微量分析自动化。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

756MC 紫外可见分光光度计(上海第三分析仪器厂)。

乙二氨四乙酸二钠(EDTA): 10% 乙二氨四乙酸二钠水溶液。

双环己酮草酰二脲溶液的配制(又称BCO): 称取双环己酮草酰二脲 1g 于小烧杯中, 加入 100mL 无水乙醇, 水浴加热, 待溶解后冷却至室温, 加水定容于 100mL 棕色容量瓶中待用。

缓冲溶液: 称取乙酸铵 80g 于大烧杯中, 加水溶解, 待乙酸铵溶解后加入 30mL 浓氨水, 将溶液转移至 1000mL 容量瓶中, 定容至刻度, pH 约为 9.7。

实验所用试剂均为分析纯, 水为一次去离子水。

2.2 实验方法

称取铜试样 0.2500g 于锥形瓶中, 加盐酸 2.5mL、过氧化氢 2mL, 室温溶解, 加水 10mL, 煮至冒大气泡(赶去过量的过氧化氢), 取下冷却至室温, 转移至 100mL 容量瓶中, 用 10mL 移液管准确加入 10% EDTA 10mL, 加水稀释至刻度, 摇匀待用。此溶液称之为 A 液。

联系人, 电话: (0312)4102009; E-mail: shizuantou@yahoo.com.cn

作者简介: 苏玉芹(1964—), 女, 河北省景县人, 工程师, 主要从事分子光谱分析工作。

收稿日期: 2007-01-17; 接受日期: 2007-02-07

取 100mL 容量瓶, 用 10mL 移液管移取 A 液 10mL、缓冲溶液 20mL、BCO 溶液 20mL, 用水稀释至刻度摇匀, 室温下放置待稳定后, 用 1cm 玻璃比色皿, 以空气为参比, 测定吸光度。

3 结果与讨论

3.1 实验方法原理

郎伯-比耳定律是现代比色分析和光度分析的理论基础。这个定律指出, 单色光经过任何均匀非散射性介质后, 其吸光度 A 与介质的厚度和介质的浓度之积成正比。

$$A = kbC$$

倘若我们按着确定实验方法对溶液的透光性作更广泛的探讨, 就会发现溶液的吸光度 A 与浓度之间多呈如图 1 那样的“S”型, 把“S”曲线称做溶液的光度特性曲线。溶液的光度特性曲线极为重要, 它表明溶液的吸光度与浓度成正比的情况仅是其相互关系的一部分, 在浓度低的段和浓度高的段吸光度和浓度之间并不存在 $A = kC$ 的关系。

紫铜中的铜含量在 95% 以上, 若按常规比色法根本无法测定, 为使其变得可测并有较理想的 k 值, 可以向试液和标准系列都加入相同量掩蔽剂的方法使其减量, 变不可测浓度为可测浓度, 实现高含量铜的减量分光光度法测定。由于标准系列和试样都加入掩蔽剂相同量 D , 也就相当在标准系列和试样中掩蔽了相同量的铜, 所以在绘制和使用校准曲线时都可不考虑掩蔽量 D 。

$$A = k [(C_1 - D) - (C_2 - D)] = k (C_1 - C_2)$$

式中: A —— 吸光度; k —— 吸光系数; C_1 —— 标准系列溶液浓度; C_2 —— 试样溶液浓度; D —— 掩蔽量。

3.2 吸收波长

按实验方法分别配制: (1) 不加入铜溶液, 只有 EDTA 溶液+ 缓冲溶液+ BCO 溶液(即空白溶液); (2) 铜溶液+ EDTA 溶液+ 缓冲溶液, 不加入 BCO 溶液; (3) 铜溶液+ 缓冲溶液+ BCO 溶液, 不加入 EDTA 溶液; (4) 铜溶液+ EDTA 溶液+ 缓冲溶液+ BCO 溶液。以空气作参比, 分别测定不同体系溶液的吸光度, 绘制吸收曲线, 曲线表明, 在 600nm 波长下吸光度最大, 所以本实验选用 600nm 波长, 见图 2。

3.3 试剂用量选择

3.3.1 10% EDTA 溶液用量的选择

按实验方法配制铜离子溶液, 选择加入不

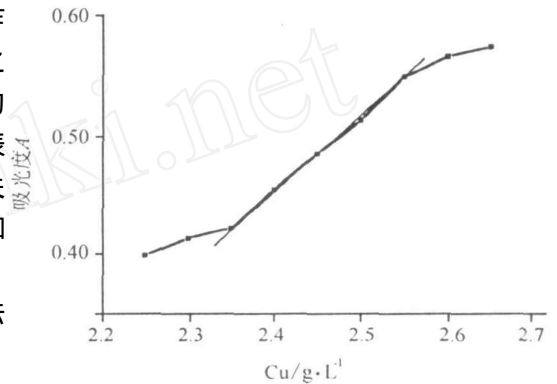


图 1 紫铜的光度特性曲线

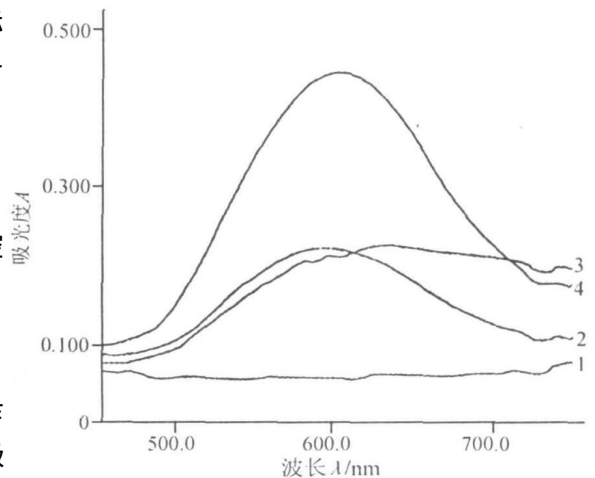


图 2 不同体系溶液的吸收曲线

- 1——空白; 2——Cu+ 缓冲溶液+ BCO 溶液;
3——Cu+ EDTA 溶液+ 缓冲溶液;
4——Cu+ EDTA + 缓冲溶液+ BCO 溶液。

同量的 EDTA 溶液制成 A 液, 分别从不同的 A 液中移取 10mL 于 100mL 容量瓶中, 固定加入 20mL 缓冲溶液, 20mL BCO 溶液, 测得结果如图 3。由图 3 可知, 当 EDTA 的量大于 25mL 时, 溶液中所有的铜都被掩蔽, EDTA 的量应小于 25mL, 由于在 10mL 时, 体系的吸光度最大, 本实验选用 10mL。

3.3.2 缓冲溶液用量的选择

按实验方法配制铜离子溶液, 并固定加入 10mL 10% 的 EDTA 溶液来定量掩蔽铜离子, 制成 A 液。取 100mL 容量瓶 7 个, 分别加入 10mL A 液, 再分别加入不同量的缓冲溶液, 分别加入 BCO 溶液 20mL, 摇匀、静置、稳定后测定吸光度。由图 4 可知, 缓冲溶液用量在 20mL 以后趋于稳定, 在本实验中选用 20mL。

3.3.3 BCO 溶液用量的选择

按实验方法配制铜离子溶液, 并固定加入 10mL 10% 的 EDTA 溶液来定量掩蔽铜离子, 制成 A 液, 取 100mL 容量瓶 7 个, 分别加入 10mL A 液, 再分别加入 20mL 缓冲溶液, 分别加入不同量的 BCO 溶液, 摇匀、静置。稳定后测定吸光度。由图 5 可知, BCO 溶液用量在 20mL 以后趋于稳定, 在本实验中选用 20mL。

3.4 杂质的干扰及消除

由于紫铜中的杂质甚微, 加入 EDTA 可对铁、铝等进行掩蔽, 其他杂质不干扰测定, 而掩蔽铁、铝所消耗的 EDTA 的量相对于掩蔽大量的铜所消耗的 EDTA 的量来说, 是很小的, 对实验结果没有影响。

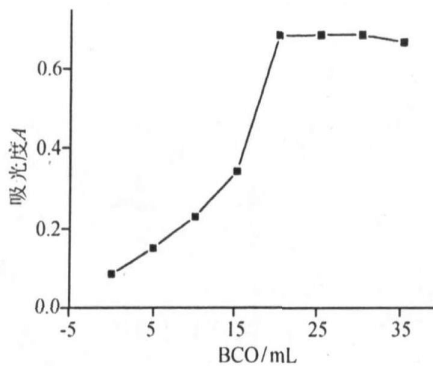


图 5 显色剂 BCO 对体系吸光度的影响

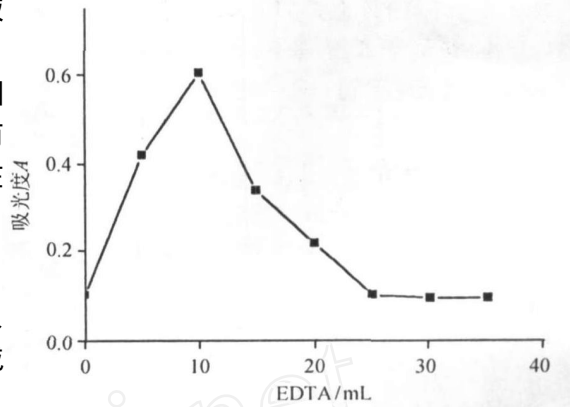


图 3 EDTA 用量对体系吸光度的影响

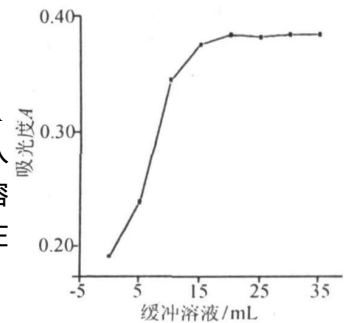


图 4 缓冲溶液对体系吸光度的影响

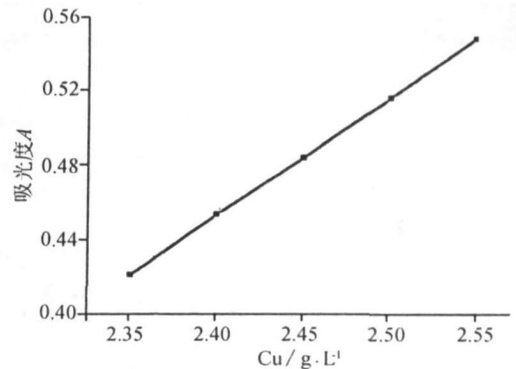


图 6 校准曲线

3.5 校准曲线的确定

称取 99.99% 的紫铜标准样品 2.5000g 于 250mL 锥形瓶中, 加入浓盐酸 20mL, 缓慢加入 20mL 过氧化氢, 边加边搅拌, 室温下进行溶解, 溶解完全后加入少量的水, 加热至冒大气泡(赶去过量的过氧化氢), 取下冷却至室温, 转入 250mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀待用。从上述容量瓶中分别移取 11.75、12.00、12.25、12.50、12.75mL 溶液于 5 个 100mL 容量瓶中, 再分别向其中

加入 10mL 10% 的 EDTA 溶液,加水稀释至刻度,摇匀,静置待用。即为 A 液。

各取 5 个 A 溶液 10mL 于 5 个 100mL 容量瓶中,再分别依次加入缓冲溶液 20mL、BCO 溶液 20mL,摇匀,静置,待稳定后,在波长为 600nm 测其吸光度,线性回归方程 $A = 0.632C$ (g/L) - 1.064, 相关系数 $r = 0.9999$ 。校准曲线见图 6。

3.6 样品分析

分别称取 0.2450g 硫酸铜样品 6 份,按校准曲线的实验方法进行溶解,制成 A 液。再从 A 液中取 10mL 于 100mL 容量瓶中,分别依次加入缓冲溶液 20mL、BCO 溶液 20mL,摇匀,静置稳定后测光。实验测得样品中铜的含量分别为 98.95%、98.93%、98.92%、98.92%、98.92%、98.90%。平均值为 98.92%。标准值为 99%。

参考文献

- [1] 戴树桂 仪器分析[M]. 北京:高等教育出版社,1985:69.
 [2] 华中师范大学,东北师范大学,陕西师范大学 分析化学实验[M]. 北京:人民教育出版社,1982:186—189.
 [3] 石生勋 吸光光度法测定硝酸银中的微量铜[J]. 理化检验(化学分册),2001,37(5):222.

Determination of High Concentration Copper by Decreased Quantity Spectrophotometry

SU Yu-Qin CHENG Yong-Qiang SHI Sheng-Xun WANG Fu SUN Li-Biao
 (College of Chemistry Environmental Science, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, P. R. China)

Abstract A new decreased quantity spectrophotometry for the determination of high concentration copper was developed based on the quantificational EDTA addition to mask the most of copper and the controlled remaining small quantity of copper to meet the need of Beer's law. The remaining small quantity of copper take part in the color reaction with bis(cyclohexanone) oxalyldihydrazone (BCO) in a acetate buffer solution, then was measured by spectrophotometry. The method is accurate and precise.

Key words High Concentration Copper, Quantificational Mask, Decreased Quantity Spectrophotometry.

致本期及以往各期每篇论文的联系 人拟赠 2004 年 1- 6 期《光谱实验室》1 套的通知

各有关同志:

谢谢你对本刊的支持。

《光谱实验室》2004 年 1- 6 期已出版完毕,共发表论文 349 篇,涉及谱学分析各个分支学科的最新研究成果。如果你认为对你有参考价值的话,可以赠送你一套,净重 2.2kg,邮资自付(普通印刷品 11 元,挂号另加 3 元,请用邮票支付),有意者请来信告知收件人和详细地址,同时将邮票放在信中挂号寄来。

《光谱实验室》编辑部

电话: (010)62452937, 电邮: gpsys@263.net; gsys81@citiz.net; gpsysh@public.sti.ac.cn.

联系地址: 北京市 81 信箱 66 分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林, 邮编: 100095.