

文章编号: 0254-5357(2002)02-0158-03

1-(2,6-二溴-4-硝基苯)-3-(4-硝基苯)-三氮烯光度法测定铜

王智敏, 杨明华, 沈素眉, 郑云法*

(浙江丽水师范专科学校化学系, 浙江 丽水 323000)

摘要: 建立了用1-(2,6-二溴-4-硝基苯)-3-(4-硝基苯)-三氮烯(DBNPNT)分光光度法直接测定铜矿及铝合金样品中铜的方法。在表面活性剂 Triton X-100 的存在下, pH 在 9.5~11.5 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -NaOH 介质中, DBNPNT 与 Cu^{2+} 可生成黄色络合物, 以 535 nm 为参比波长, 450 nm 为测定波长的双峰双波长法进行测定, 表观摩尔吸光系数可达 $1.11 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Cu^{2+} 的质量浓度在 0~360 $\mu\text{g/L}$ 符合比尔定律。方法用于铜矿中铜的测定, 结果与原子吸收法吻合。对于 $w(\text{Cu})$ 为 0.11% 的 BY2170-1 铝合金试样测定 10 次, 其 RSD 为 3.4%。

关键词: 1-(2,6-二溴-4-硝基苯)-3-(4-硝基苯)-三氮烯; 分光光度法; 铜

中图分类号: O657.32; O614.121

文献标识码: A

三氮烯试剂是一类测定 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 等金属离子的灵敏试剂, 具有高的灵敏度和较好的选择性, 一般用于样品中 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 的测定^[1~5], 但用于样品中 Cu^{2+} 的测定报道较少。笔者用新合成的显色剂 1-(2,6-二溴-4-硝基苯)-3-(4-硝基苯)-三氮烯^[2] 直接测定铜矿及铝合金样品中的铜, 方法操作简单, 并具有较高的灵敏度和较好的重现性, 是一种测定铜的较好方法。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

722S 型分光光度计 (上海分析仪器总厂); pH S-2B 型精密 pH 计 (上海雷磁仪器厂)。

Cu^{2+} 标准溶液: 用 $w(\text{Cu}) = 99.999\%$ 的高纯铜按常规方法配成 1.0 g/L 的储备液 (0.18 mol/L H_2SO_4 介质), 工作液为 5 mg/L; DBNPNT 溶液: 0.2 g/L 的乙醇溶液; $\Phi = 2\%$ 的 Triton X-100、Triton X(TX)-15、Tween-80、OP-40、壬基

酚聚氧乙烯(10)醚(NP-10)水溶液; 20 g/L 的十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十二烷基硫酸钠(SLS)水溶液; 20 g/L 的溴化十六烷基三甲基铵(CTMAB)乙醇溶液; pH 为 9.5~11.5 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -NaOH 缓冲溶液, 配制后经酸度计校正。其他试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

准确移取一定量的 Cu^{2+} 标准工作溶液于 25 mL 容量瓶中, 依次加入 0.2 g/L 的 DBNPNT 溶液 1.5 mL, $\Phi = 2\%$ 的 Triton X-100 表面活性剂溶液 1.5 mL 和 pH 10.5 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -NaOH 缓冲溶液 3.5 mL, 定容, 摇匀, 室温发色 15 min 后, 分别于 450 nm 和 535 nm 处, 用 1 cm 比色皿, 对试剂空白测定吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

在 Triton X-100 存在下, pH 10.5 时, 试剂最

收稿日期: 2001-08-09; 修订日期: 2001-10-05

作者简介: 王智敏(1965-), 男, 浙江省青田人, 实验师, 从事分析化学的研究工作。

大吸收波长为 535 nm。铜与试剂生成黄色络合物,最大波长 450 nm,而在 535 nm 有一最大负吸收(见图 1)。

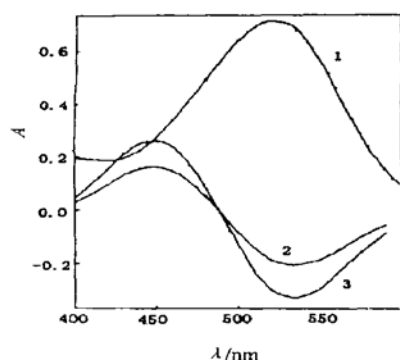


图 1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

1—试剂,水参比;2—200 μg/L Cu^{2+} 配合物,试剂空白参比;
3—320 μg/L Cu^{2+} 配合物,试剂空白参比

2.2 酸度的影响

试验了不同 pH 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - NaOH 缓冲溶液对显色反应的影响,结果表明,配合物的吸光度在 pH 9.5~11.5 时最大且稳定。试验中选用 pH 10.5 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - NaOH 缓冲溶液 3.5 mL 控制体系酸度。

2.3 显色剂用量的影响

试验了不同显色剂用量对显色体系的影响。结果表明,显色剂用量在 1.0~2.5 mL 时,吸光度达到最大且稳定。故试验选用 1.5 mL 显色剂。

2.4 表面活性剂的选择

试验了 OP、OP-40、Tween-80、Triton X-100、TX-15、NP-10、SDBS、SLS、CTMAB 等多种单一表面活性剂(Sf),以及 TX-15-Tween-80、SLS-Tween-80、TX-15-SLS、CTMAB-Tween-80 等混合表面活性剂对显色体系的影响,结果见表 1。结果表明,离子型表面活性剂对显色没有增敏作用,非离子型表面活性剂大多对显色有增敏作用,其中以 Triton X-100 的效果最好。当使用 1.0~2.5 mL $\varphi=2\%$ 的 Triton X-100 时,吸光度最大且稳定,故选用 1.5 mL 进行试验。

2.5 试剂加入顺序、显色时间及稳定性

试剂的不同加入顺序,对配合物的吸光度有一定影响。在相同的顺序中,每加入一种试剂是否摇匀也会影响吸光度的值和达到最大值所需的时间。

综合各种因素,试验了 6 种试剂的加入顺序和显色时间对吸光度的影响,选择了按 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow$ 显色剂 $\rightarrow$ Triton X-100 $\rightarrow$ 缓冲溶液的加入顺序,15 min 后吸光度达最大值,并且配合物至少稳定 4 h。

表 1 不同表面活性剂的影响^①

Table 1 Effect of different surface active reagents on Cu determination

表面活性剂 Sf	A	表面活性剂 Sf	A
Triton X-100	0.357	CTMAB-Tween-80	0.273
OP	0.346	SLS-Tween-80	0.227
OP-40	0.348	TX-15-Tween-80	0.342
Tween-80	0.341	SLS	0.096
TX-15	0.321	CTMAB	0.101
NP-10	0.336	SDBS	0.097
TX-15-CTMAB	0.285	无	0.089
TX-15-SLS	0.221		

① 实验中, $\rho(\text{Cu}) = 200 \mu\text{g/L}$ 。

2.6 配合物的组成

用摩尔比法及直线法测定配合物的组成均为 $n_{\text{Cu}}:n_{\text{DBNPNT}} = 1:1$ 。

2.7 工作曲线

按试验拟定的最佳条件绘制工作曲线,分别在 535 nm 和 450 nm 处进行单波长测定,表观摩尔吸光系数分别为 $6.2 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $4.9 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。以 535 nm 为参比波长,450 nm 为测量波长进行双峰双波长法测定,表观摩尔吸光系数为 $1.11 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Cu^{2+} 的质量浓度在 0~360 μg/L 符合比尔定律。

2.8 共存离子的影响

在 25 mL 体积中试验了 10 多种常见离子对 5 μg Cu^{2+} 显色反应的影响,结果可允许 20 mg 的酒石酸根 F^- 、 Cl^- 、 I^- 、 SiO_3^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 存在(未做上限)。其他使吸光度的改变小于 $\pm 5\%$ 的共存离子量(μg)为: NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 1000(未做上限), Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 500, Al^{3+} 1000(20 mg NaF 存在下), WO_4^{2-} 、 VO_4^{3-} 、 MoO_4^{2-} 100, Ag^+ 20, Fe^{3+} 100(20 mg NaF 存在下), Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 10(20 mg NaF 存在下), Hg^{2+} 10(10 mg 酒石酸根+20 mg NaF+10 mg KI), Co^{2+} 5, Cd^{2+} 1。除了 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 之外,其他共存离子对体系的干扰较小。

3 样品分析

3.1 铜矿中铜的测定

取 0.1000 g 铜矿在 15 mL 浓 HCl 中煮沸 5~15 min 后,加 5 mL 浓 HNO₃ 加盖表面皿,加热蒸发至体积为 3~5 mL,冷却,过滤,定容于 500 mL。各外来离子的含量均在允许的范围之内(无掩蔽剂时,Zn²⁺ 的允许量是 0.2 μg/mL),故无须另行处理,可直接用于测定。

移取一定量的上述试液于 25 mL 容量瓶中,以下按实验方法进行。

用原子吸收法测得该铜矿中 $w(\text{Cu})$ 为 1.62%, $w(\text{Zn})$ 为 0.10%, $w(\text{Ca})$ 为 6.0%, $w(\text{Mg})$ 为 0.25%, 无 Pb。本法测定值 $w(\text{Cu})/10^{-2}$ 为 1.56、1.65、1.58、1.60、1.62、1.64、1.60、1.65、1.59、1.60, 平均值为 1.61, RSD 为 1.9%。在样品溶液中分别加入 2.5 μg Cu²⁺ 标液,回收率为 95%~103%。

3.2 铝合金中铜的测定

准确称取 0.1000 g 的 BY2170-1 铝合金样品,其 $w(\text{Cu})=0.11\%$,按文献[6]处理后,按实验方法操作,分次测定结果 $w(\text{Cu})/10^{-2}$ 为 0.109、

0.106、0.108、0.100、0.108、0.105、0.103、0.113、0.106、0.105,平均值为 0.106, RSD 为 3.4%。

4 参考文献

- [1] 刘瑜,张华心,黎心懿,等.新三氮烯试剂的合成及其与金属离子显色反应的研究[J].化学试剂.1990,12(2):65-70.
- [2] 杨明华,龚楚儒,金传明,等.新试剂 1-(2,6-二溴-4-硝基苯)-3-(4-硝基苯)-三氮烯的合成及其与镉显色反应的研究[J].化学试剂.2000,22(2):106-107.
- [3] 杨明华,龚楚儒,李功虎,等.1-(2-苯并噻唑)-3-(4-硝基苯)-三氮烯的合成及其与镉(II)的显色反应研究[J].分析试验室.1999,18(3):52-54.
- [4] Jin Chuanming, Yang Minghua, Gong Churu. The Color Reaction of Mercury with 1-(6-ethoxyl-2-benzothiazoyl)-3-(4-nitrophenyl)-triazene and its Application[J]. Chin Chem Lett. 1998,9(3):227-278.
- [5] 龚楚儒,杨明华,胡宗球,等.新试剂 1-(2,6-二氯-4-硝基苯)-3-(4-硝基苯)-三氮烯的合成及其与汞的显色反应研究[J].理化检验(化学分册).2000,36(12):551-552.
- [6] 朱有瑜,杨莉.镉试剂与铜(II)配合物光度特性的研究及其应用[J].化学试剂.1992,14(2):73-76,82.

Spectrophotometric Determination of Copper in Copper Ores with 1-(2,6-dibromo-4-nitrophenyl)-3-(4-nitrophenyl)-Triazene

WANG Zhi-min, YANG Ming-hua, SHEN Su-mei, ZHENG Yun-fa
(Department of Chemistry, Lishui Teachers College, Lishui 323000, China)

Abstract: A method for spectrophotometric determination of copper in copper ores with 1-(2,6-dibromo-4-nitrophenyl)-3-(4-nitrophenyl)-Triazene is reported in this paper. In the presence of Triton X-100 and in pH = 9.5~11.5 Na₂B₄O₇-NaOH buffer solution, copper(II) reacts with 1-(2,6-dibromo-4-nitrophenyl)-3-(4-nitrophenyl)-Triazene and forms a 1:1 yellow complex. The maximum molar absorbance is $1.11 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The dual wavelength spectrophotometry is used in this work, in which the reference and determination waves are 535 nm and 450 nm respectively. Beer's law is obeyed in the concentration range of 0~360 μg/L for copper(II). The method has been applied to the determination of copper in copper ores. The results are in agreement with those determined by AAS and the precision of determination for BY2170-1 aluminum alloy sample with $w(\text{Cu})=0.11\%$ is 3.4% RSD ($n=10$).

Key words: 1-(2,6-dibromo-4-nitrophenyl)-3-(4-nitrophenyl)-triazene; spectrophotometry; copper