

# 巯基棉分离富集—直接电流法测定痕量铜

刘秀娣、严辉宇

(中国科学院环境化学研究所)

## 摘 要

本文主要研究直接电流法测定痕量铜(I)，用金电极为工作电极，银-氯化银为参考电极。于适当的介质和控制电位下，Cu(I)在金电极上还原，反应产生的扩散电流与Cu(I)浓度成正比。用巯基棉分离富集简便快速、灵敏度高，可测ppb级Cu(I)。

在测定微量铜的方法中，目前采用萃取法<sup>[1]</sup>及共沉淀法<sup>[2]</sup>的预分离措施进行测定，但手续繁琐，本文采用巯基棉分离富集，根据巯基棉能分离多种金属离子的报导<sup>[3, 4]</sup>，利用自制巯基棉装入管中定量吸附铜离子，然后用H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>先洗脱干扰离子，最后用3N HCl解脱Cu(II)，用直接电流法<sup>[5]</sup>测定。

## 实 验 部 分

1. 仪器装置 本实验所用的仪器为本所自制，其原理见图1，为了适于小信号的测量，仪器中电流放大器采用斩波式直流放大器，具有零漂小(8小时为满刻度的1%)，稳定性好等优点，可将1微安电流信号转换为100毫伏电压信号，直接从表头读数，也可接记录仪自动记录实验曲线。电解池为高6厘米内径35厘米的有机玻璃杯。工作电极为6厘米<sup>2</sup>的黄金片，参考电极为直径3毫米的Ag-AgCl电极，置于内含饱和氯化钾、底部为垂熔玻璃的套管中。

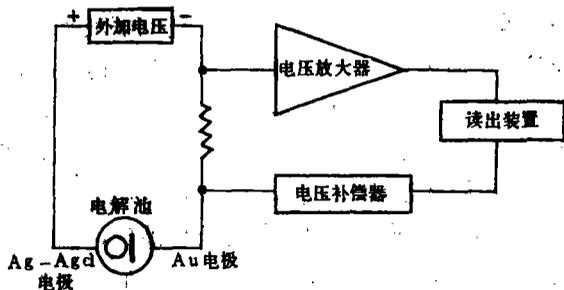


图1 仪器装置示意图

巯基棉管为内径6—8毫米，长100毫米左右的一端拉细的玻璃管，均匀地装入0.1克巯基棉。

## 2. 试剂

**铜标准贮备液** 称取0.500克金属铜(99.99%)于小烧杯中,加入20毫升1:1硝酸溶液,加热溶解后,加入10毫升1:1硫酸溶液并蒸发至冒白烟,冷却后,加蒸馏水溶解定容至500毫升。此溶液每毫升含1.00毫克铜。其余稀溶液均取此溶液配制。

**电解液** 0.6N高纯盐酸(北京化工厂出品)

**巯基棉制备** 于广口瓶中依次加入分析纯硫代乙醇酸50毫升,乙酸酐35毫升,乙酸(36%)16毫升,浓硫酸0.15毫升及蒸馏水5毫升,充分摇匀,放入脱脂棉15克,浸泡完全,加盖后移至37—38℃的烘箱中放置4—5天,取出后用水洗至中性,摊于滤纸上,于40℃的烘箱中烘干。成品装入磨口瓶中并置于保干器内保存。

**3. 实验方法** 首先把仪器电路接通,预热15分钟。向电解池中加入25毫升电解液,将金电极和银-氯化银电极对置于电解池中,使金电极完全浸没于溶液中,在外加

电压150毫伏并不断搅拌下,待底电流稳定后,逐次加入不同量的Cu(II)溶液,将测定的电压值与加入的Cu(II)量绘制标准曲线(图2)。当测定未知Cu量的样品时,即根据测得电压值,查其标准曲线,求得含Cu(II)量。

将待测样品调至pH6—7,放入下端与巯基棉管相连的分液漏斗中,通过巯基棉管,先用0.02N  $H_3PO_4$ 洗脱干扰离子,然后用3N HCl解脱剂,解脱吸附在巯基棉上的Cu(II),将此液接收在10毫升容量瓶中,稀至刻度,可直接进行测定。将通过巯基棉的Cu(II)作标准曲线,结果与原标准曲线基本相符。

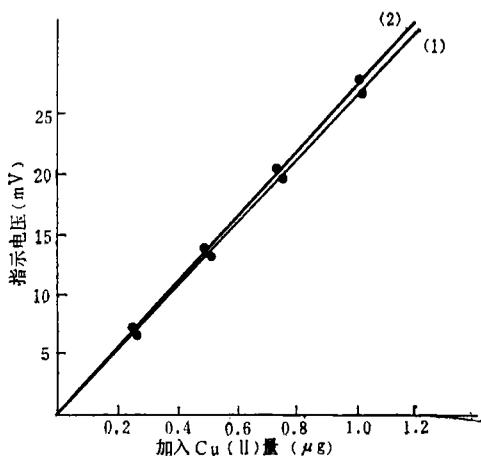


图2 测定铜的标准曲线

(1) 直接取样测定 (2) 通过巯基棉后测定

## 结果与讨论

**1. 支持电解质的选择** 我们试用了0.1N  $H_2SO_4 + 2\%NaCl$ ; 0.6N HCl + 2%NaCl, 0.6N HCl 等电解液,实验证明三种电解液都可采用,但在实验中选用0.6N HCl 为电解液有二个原因。一是因为用巯基棉分离时,铜的解脱液用HCl,这样使体系一致减少底电流影响。另外,从NaCl浓度试验中可以看出,在0.6N HCl中加0.05-1.0M NaCl时,不能改善测Cu的灵敏度,说明HCl单独可作电解液而不用加NaCl。

配制不同浓度HCl溶液,作为电解液,在150毫伏外加电压下,加入一定量的标准Cu(II)溶液,与所产生的扩散电流作曲线,结果见图3。由图中可以看出,当HCl浓度为0.1-0.8N时,有一个较宽的平台,我们在实验中取0.6N HCl,因为此酸度正好和Cu的解脱浓度相一致。

**2. 电流-电压曲线** 为了观察外加电压与扩散电流关系,用79-1型伏安分析仪测

定了电流-电压关系。于电解液中加入一定量的Cu(II)溶液。在不同的外加电压下,记下其相对的扩散电流值,对应作图,从图4中可看出,电压在+200—-100毫伏时较为合适,故选用+150毫伏。

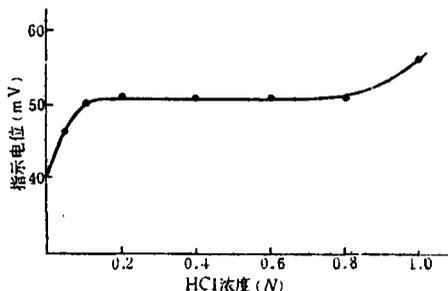


图3 电解质HCl浓度曲线

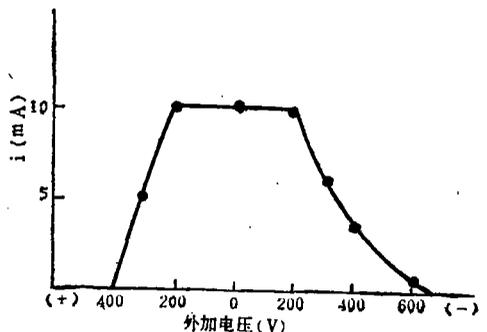


图4 电流-电压曲线

3. Cu(II)的解脱曲线 取一定量的Cu(II)溶液100微克,调至pH 6—7,以2毫升/分的流速通过巯基棉管。然后用3N HCl解脱吸附在巯基棉上的Cu(II)。每次用0.2毫升解脱剂通过巯基棉解脱Cu(II),接收流出液进行测定,解脱Cu(II)量与解脱剂用量的曲线见图5。从图中可看出,3N HCl用1.5毫升能把Cu全部解脱,在实验中我们使用2毫升。

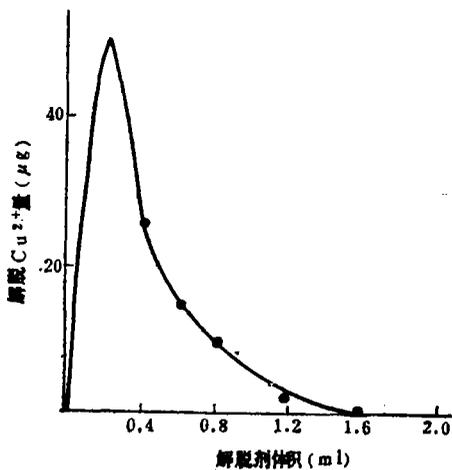


图5 Cu(II)解脱曲线

4. 共存离子影响及其消除 测定1微克Cu(II)时,500微克的 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{As}^{5+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 及100微克以上的 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、酚、 $\text{SCN}^-$ 不干扰测定。但是 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 和 $\text{NO}_2^-$ 对测定有干扰。

实验表明,采用巯基棉可将以上这些干扰离子消除,当Cu的水样中含有 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 和 $\text{NO}_2^-$ 时,在控制pH下,将水样通过巯基棉,由于巯基棉对各种微量元素亲和能力不同, $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Hg}^{2+}$ 被吸附,而 $\text{Cr}^{6+}$ 和 $\text{NO}_2^-$ 不被吸附,这样首先将 $\text{Cr}^{6+}$ 和 $\text{NO}_2^-$ 分离掉。再根据离子吸附能力强弱,选择适当的洗脱剂。我们曾用HCl、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 洗脱 $\text{Fe}^{3+}$ ,但多少对 $\text{Cu}^{2+}$ 有些影响。根据 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 能生成稳定络合物,因此选用 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 作为 $\text{Fe}^{3+}$ 的洗脱液。对 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 浓度及用量进行试验,0.02—1N  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 可将50微克 $\text{Fe}^{3+}$ 全部洗脱,但 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 浓度太大时,对Cu(II)吸附有影响(表1),所以控制 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 浓度为0.02为宜。

表 1 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 浓度对 Cu(Ⅰ) 的影响

H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		洗脱 Fe <sup>3+</sup> 量 (%)	对 Cu(Ⅰ) 影响 (%)
浓 度 (N)	体 积 (ml)		
1.0	3	100	100
0.5	3	100	63
0.1	10	100	17
0.04	10	100	1
0.02	10	100	0

5. 水样测定 取一定量水样(含Cu量1—100微克)调至pH6—7,放入下端与巯基棉管相连的分液漏斗中,以2毫升/分流速使其通过装有0.1克巯基棉的管,待样品流尽后,用洗耳球吹出管中的残留液,然后用10毫升0.02N H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>洗脱Fe<sup>3+</sup>干扰离子。最后加2毫升3N HCl流完后,再加约8毫升蒸馏水解脱Cu(Ⅱ),接收在10毫升容量瓶内,稀至刻度,取1毫升此样进行测定。在测定自来水等痕量Cu(Ⅱ)的水样时,取500毫升水样通过巯基棉管,进行富集,若含量高的电镀液等水样要适当进行稀释。对于含1微克Cu(Ⅱ)的水样,13次测得的标准偏差为±0.30,变异系数为1.1%,方法的回收率和水样测定结果分列于表2和表3。

表 2 回 收 率 实 验

样品含Cu(Ⅰ)量(μg/ml)	加入Cu(Ⅰ)量(μg/ml)	测得Cu(Ⅰ)量(μg/ml)	回 收 率 (%)
0.58	0.50	1.07	99
0.49	0.50	1.00	101
0.70	0.50	1.16	96
0.32	0.50	0.80	97

表 3 水 样 测 定 结 果

水 样 名 称	测得Cu(Ⅰ)量(μg/ml)		备 注
	本法结果	对照方法(极谱法)结果	
某厂废液1*	490	500	每个数据为测定三 次的平均值
某厂废液2*	700	—	
某厂电镀液	117	115	
电镀废液	5.66	—	
本所自来水	0.0032	0.0023	
某地自来水	0.0024	—	

## 参 考 文 献

- [1] 本水昌二、桐荣恭二,分析化学(日),27(4),213(1978)。
- [2] Новиков, А.И., Шафферт, А.А.И, Шекотурова, Е.К., ЖАХ, 6, 1108(1977)
- [3] 俞穆清、刘桂琴,环境科学学报,1(2),180(1981)。
- [4] Nishi, S., Horimoto, Y., Intern. Symp. on Identification and Measurement of Environment pollutants, 202, 1971.
- [5] 严辉宇、刘秀娣、吴乾文,中国环境科学,5,60(1981)。

1983年8月31日收到。