

络合物吸附波法测定痕量铜

黄正忠

(宜昌电子管厂)

杜祥云

(宜昌地区环境监测站)

摘 要

在盐酸介质中,铜与巯基乙酸、邻菲罗啉的络合物于峰电位 $-0.53V$ (vs. SCE) 出现一个尖锐的吸附波。最佳条件由 $0.6N$ HCl— 0.02% 巯基乙酸— 0.0025% 邻菲罗啉— 0.0075% 硫脲或者由 $0.6N$ HCl— 0.02% 巯基乙酸— 0.0025% 邻菲罗啉— 0.0075% 硫脲— 0.0025% 聚乙烯醇组成。测定极限 $0.0001\mu g\ ml^{-1}$,波高与铜的浓度从 0.001 — $0.050\mu g/10ml$ 或 0.03 — $2.00\mu g/10ml$ 呈直线关系。大量的 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 $5mg\ Fe^{3+}$ 及一定量常见金属离子、阴离子不干扰铜的测定。该法用于天然水工业废水中痕量铜的测定,可获得快速满意的结果。

用络合物吸附波法测定微量铜和痕量铜已有报导^[1]。在 H_2SO_4 -KCNS 介质中,铜波具有良好的选择性。其检测限为 $0.01\mu g\ ml^{-1}$,用于废水中微量铜的测定。但对于测定地表水痕量铜灵敏度还达不到要求。乙二胺-三乙醇胺-八-羟基喹啉介质中,铜波具有很高的灵敏度,适于地表水痕量铜的测定。但该法选择性较差,对于组份较为复杂的工业废水中铜的测定,难于满足要求。

本文在过去工作^[2]基础上进一步研究了在盐酸介质中,铜与巯基乙酸、邻菲罗啉络合物的吸附波。此波既具有良好的选择性,又有与铜-八-羟基喹啉络合物相当的灵敏度,最低可检出 $0.0001\mu g\ mL^{-1}$ 的铜,大量 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 $5mg\ Fe^{3+}$ 及二十余种常见金属离子和阴离子在一定量时不干扰。用本法测定地表水、工业废水中痕量铜有较好的效果,与其他方法对照,不仅结果十分吻合,而且具有简便、灵敏、重现性好的特点。

实 验 部 分

1. 仪器 JP-2 型示波极谱仪;二阶导数部分;三电极系统。

2. 试剂 铜的标准溶液:用纯金属铜按常法配制成 $100\mu g\ ml^{-1}$ 铜储备液,用时逐级稀释成 $1\mu g\ ml^{-1}$, $0.1\mu g\ mL^{-1}$ 的铜, 0.5% 巯基乙酸(乙醇溶液); 0.1% 邻菲罗啉(0.1% HCl溶液); 0.1% 硫脲溶液; 0.1% 聚乙烯醇溶液; $6N$ HCl溶液。

3. 实验方法 取 $0.1\mu g$ 铜的标准溶液,加入 $6N$ HCl $1mL$, 0.5% 巯基乙酸 $0.4mL$, 0.1% 邻菲罗啉 $0.25mL$,摇匀,加入 0.1% 硫脲 $0.75mL$,用水稀释至 $10mL$,摇匀,于原点电位 $-0.39V$ 扫描,在 $-0.53V$ 读取铜的导数波,波形清晰,见图1,

结 果 与 讨 论

1. HCl 溶液用量的影响

按照实验方法取 $0.1\mu\text{g}$ 的铜标准溶液, 改变 HCl 溶液的用量。实验表明, 取 $0.5\text{--}2.8\text{mL}$ 6N HCl, 铜的催化电流最大, 且出现一平台, 少于 0.5mL 或多于 3mL 6N HCl, 铜的催化电流均下降, 故取 1mL 6N HCl。见图 2。

2. 底液中各组份浓度对催化电流的影响

巯基乙酸和邻菲绕啉与铜形成的络合物是产生催化波的必要条件。硫脲有改善波形, 使波略为后移与试剂波分辨得更好的作用。不加硫脲, 波形较差, 加 0.1% 硫脲 $0.5\text{--}1\text{mL}$ 能改善波形, 且波高恒定。但用量超过 1mL , 波高开始降低, 故应控制硫脲的加入量。在测定含量极低的铜时, 由于试剂波的限制, 铜波不好读数, 补加 0.1% 聚乙烯醇溶液 $0.2\text{--}0.3\text{mL}$, 对铜波有增敏作用。但用量超过 0.3mL , 波高降低, 直至消失。故应准确加入 0.25mL 0.1% 聚乙烯醇溶液。根据以上实验, 确定测定铜的最佳条件为: (一) 0.6N HCl- 0.02% 巯基乙酸- 0.0025% 邻菲绕啉- 0.0075% 硫脲; (二) 0.6N HCl- 0.02% 巯基乙酸- 0.0025% 邻菲绕啉- 0.0075% 硫脲- 0.0025% 聚乙烯醇。见图 3

3. 铜浓度与峰电流的关系

在确定的底液条件下, 加聚乙烯醇的 i_p 最佳条件 (二), 铜浓度在 $1\text{--}50\text{ppb}/10\text{mL}$ 范围内与峰电流有线性关系, 不加聚乙烯醇的 i_p 最佳条件 (一), 铜浓度在 $30\text{--}2000\text{ppb}/10\text{mL}$ 范围内与峰电流有线性关系。

4. 共存离子的影响

在选定的条件下, 对铜有很好的选择性。相对于 $0.1\mu\text{g}/10\text{mL}$ 的铜, 大量的 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 5mg Fe^{3+} 、 2mg Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 $500\mu\text{g}$ Al^{3+} 、 $50\mu\text{g}$ Zn^{2+} 、 $25\mu\text{g}$ Ag^+ 、 $20\mu\text{g}$ Ga^{3+} 、 Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 、 $10\mu\text{g}$ Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Mn^{2+} 、 In^{3+} 、 Tl^+ 、 Cd^{2+} 、 V^{5+} 、 $5\mu\text{g}$ As^{3+} 以及大量 F^- 、 NO_3^- 、

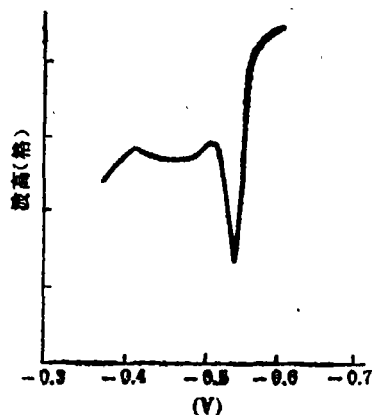


图 1 铜的导数示波图

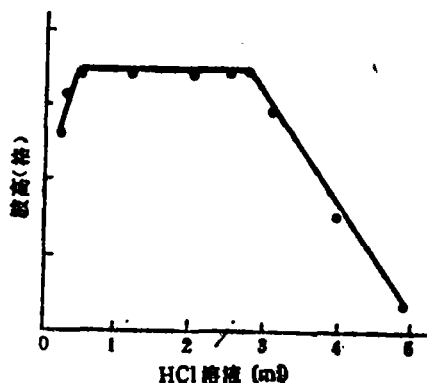


图 2 6N HCl 溶液用量对波高的影响

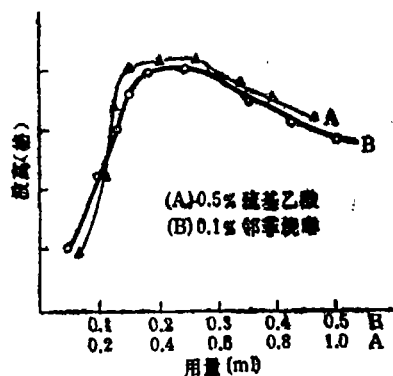


图 3 体系中各组份浓度对波高的影响

CNS^- 、酒石酸根、柠檬酸根、磺基水杨酸根不干扰测定。等量的 Sn^{2+} 不干扰测定。10倍的 Sn^{2+} 有正干扰，在试样处理过程中可加几滴HI将锡蒸干挥发除掉。10倍的 Pb^{2+} 也产生正干扰，可采用 SrSO_4 共沉 Pb^{2+} ，除掉铅的干扰。

5. 极谱催化波性质的探讨

①表面活性物质的影响 表面活性物质如动物胶、四丁基溴化铵，溴化十六烷基吡啶，随着加入量增加，波高逐渐降低直至消失。

②温度系数 铜波随着温度的增高而增高，其温度系数，从4—34℃间为2.1%/℃。

③扫描静止时间对峰电流的影响 扫描静止时间越长，峰电流越高。

④扫描速度对峰电流的影响 扫描速度越快，峰电流越高，与峰电流成正比关系。

从上述实验可以认为，此波系铜的络合物吸附波。

6. 样品分析 取1—7mL水样于10mL比色管中，加入6N HCl 1mL，0.5%巯基乙酸0.4mL，0.1%邻菲绕啉0.25mL，摇匀，加入0.1%硫脲0.75mL，以水定容，摇匀。于原点电位-0.30V扫描，在-0.53V读取铜的导数波，如果铜含量很低，可补加0.1%聚乙烯醇溶液0.25mL，摇匀。于原点电位-0.30V扫描，在-0.53V读取铜的导数波。对于含有机物质较多的废水样，可预先用 $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ 消化，然后蒸干，用6N HCl 1mL浸取，以下步骤同实验方法。

表 1 样品中铜的分析结果对照

试 样	本 法		八-羟基喹啉法
	Cu^{2+} ($\mu\text{g/mL}$)		Cu^{2+} ($\mu\text{g/mL}$)
清江河中段	0.015	0.017	0.015
	0.011	0.015	
清江与长江汇合处	0.0107	0.012	0.012
	0.0115	0.0114	
沮漳河上段	0.0065	0.0063	0.008
	0.0070	0.0066	
沮漳河中段	0.125	0.131	0.131
	0.131	0.127	
沮漳河下段(1)	0.021	0.026	0.021
	0.025	0.022	
沮漳河下段(2)	0.023	0.025	0.023
	0.021	0.022	
半导体厂总口	0.068	0.065	0.065
	0.066	0.064	
电子管厂总口	0.076	0.078	0.078
	0.075	0.079	

取 0, 0.005, 0.01, 0.05 μg 铜的标准溶液于若干 10mL 比色管中, 分别加入 6N HCl 1mL, 加入 0.5% 巯基乙酸 0.4mL, 0.1% 邻菲绕啉 0.25mL, 摇匀, 加入 0.1% 硫脲 0.75mL, 摇匀, 加入 0.1% 聚乙烯醇 0.25mL, 用水稀释至 10mL, 以下操作同实验方法。另取 0; 0.05; 0.1; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0 μg 铜的标准溶液于若干 10mL 比色管中, 此系列不加聚乙烯醇溶液, 操作同实验方法。表 1 为本法结果与其他方法测定结果对照。

宜昌地区监测站郭玉芳同志提供对照数据, 在此谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 孟凡昌, 赵 藩, 1985. 分析化学, 13 (3): 167
[2] 杜祥云, 黄正忠等, 1987. 分析化学, 15 (3): 240

1987年6月9日收到。

CATALYTIC POLAOGGRAPHIC DETERMINATION OF TRACE COPPER

Huang Zhengzhong

Du Xiangyun

(Yichang Electronic Tube Factory) (Yichang Prefecture Environmental Monitoring Station)

ABSTRACT

The polarographic adsorptive complex wave of copper with thioglycollic acid and 1,10-phenathroline in HCl solution has been studied. This method is applicable to the rapid determination of trace copper in wastewater with satisfactory results.