

## 用3,5-diBr-PADAT-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分光光度测定微量铜

马自诚

容庆新 潘庆洪

(地质矿产部宜昌地质研究所)

(中山大学化学系)

本文试验了3,5-diBr-PADAT有H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>存在下和铜离子显色时,温度酸度及阴离子的影响情况。试验结果认为,显色反应适宜的pH值在3.2—3.8。络合物的组成为1:1,克分子吸光系数为 $8.6 \times 10^4$ 。又对其它条件作了些试验,用2-噻吩甲酰基代三氟丙酮(HTTA)一苯萃取铜<sup>(2)</sup>,能使干扰元素分离,用于微量矿物和土壤中微量铜的测定,与其它方法比较结果满意。

### (一) 仪器和试剂

72型分光光度计。PXJ-1型数字离子计,测pH值使用。

显色剂。称取0.05克3,5-diBr-PADAT溶于乙醇中,以乙醇稀释至100毫升,保存于棕色瓶中。

标准铜溶液。称取金属铜(保证试剂)50毫克,用20毫升硝酸溶解,蒸干,用2N盐酸溶解,移入一升容量瓶稀至刻度。Cu = 50微克/毫升。用时作适当稀释。

醋酸缓冲溶液。pH3.8及pH5.8两种缓冲溶液,依常法配制,以PXJ-1型数字离子计校正。

### (二) 实验方法

取5微克铜标准溶液于25毫升比色管中,加入1滴对硝基酚,2—3毫升水,用1N氢氧化钠溶液,逐滴加入,中和至刚出现黄色,再滴加1N盐酸至黄色消失,过量1滴,加入醋酸缓冲溶液(pH 3.8)4毫升,8%过氧化氢8毫升(每加入一种试剂均需摇匀),加入0.3毫升0.05%显色剂,用水稀释至刻度,摇匀,放置10分钟,用1厘米比色皿,于72型分光光度计上,在570毫微米处对试剂空白进行测量。

### (三) 结果和讨论

#### 1. 吸收曲线:

基本手续同实验方法,其结果可见3,5-diBr-PADAT-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与铜形成的络合物最大吸收在570毫微米,试剂在此波长下吸收较弱。表1所示选用过氧化氢8毫升为宜。

过氧化氢用量 (Ca = 5mg) 表 1

8% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)	0.0	0.5	1	3	4	6	8	10
吸光值 A	0.13	0.14	0.15	0.16	0.160	0.165	0.17	0.15

#### 2. pH值对显色反应的影响:

实验结果证明显色反应适宜pH值范围为3.2—3.8。

#### 3. 缓冲溶液的用量(pH3.8):

实验证明pH为3.8的缓冲溶液,用量2—5毫升为宜,使用时加4毫升。

#### 4. 显色剂用量的影响:

实验证明0.05%的显色剂用量以0.2—0.4毫升为宜,使用时加0.3毫升。

#### 5. 有色络合物稳定性、组成及不确定常数的测定:

结果证明3,5-diBr-PADAT-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和铜形成络合物在40分钟内吸光值不变。又使用等克分子系列法测定铜络合物组成,求得铜与试剂形成为1:1络合物。

#### 6. 工作曲线:

铜在0.5—10微克/25毫升范围内符合比尔定律。

### 7. 几种盐类<sup>(5)</sup>对3,5-diBr-PADAT-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Cu络合物的影响:

当有KCl、NaCl、CaCl<sub>2</sub>存在时它们的阳离子分别是K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>阴离子都是Cl<sup>-</sup>,对3,5-diBr-PADAT-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Cu的吸光值不产生影响。有NaClO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KNO<sub>3</sub>存在时吸光值显著下降,可以认为是ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>阴离子有抑制生成络合物作用。

### 8. 温度对3,5-diBr-PADAT-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Cu的影响:

不同的温度对3,5-diBr-PADAT-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Cu有影响,在15—25℃范围内可以测得较高吸光值,此后随温度升高而吸光值降低。

共存离子的容许量(5微克铜) 表2

共存离子(毫克)	共存离子(毫克)	共存离子(毫克)
Ca <sup>2+</sup> 4.0	Sb <sup>5+</sup> 0.06	V <sup>5+</sup> 0.008
Mg <sup>2+</sup> 5.0	W <sup>6+</sup> 0.05	Se <sup>4+</sup> 0.005
Pb <sup>2+</sup> 2.0	Mn <sup>2+</sup> 0.05	Nb <sup>5+</sup> 0.005
Al <sup>3+</sup> 1.0	Ag <sup>+</sup> 0.05	Zr <sup>4+</sup> 0.003
Zn <sup>2+</sup> 1.0	Be <sup>2+</sup> 0.04	Ta <sup>5+</sup> 0.001
Cd <sup>2+</sup> 1.0	In <sup>3+</sup> 0.04	Pd <sup>2+</sup> 0.001
Fe <sup>3+</sup> 0.5	Bi <sup>3+</sup> 0.03	Ce <sup>2+</sup> 0.001
Mo <sup>3+</sup> 0.3	As <sup>3+</sup> 0.02	Tl <sup>+</sup> 0.001
Sn <sup>4+</sup> 0.2	Pt <sup>2+</sup> 0.02	Cr <sup>3+</sup> 0.001
Ti <sup>4+</sup> 0.1	Te <sup>3+</sup> 0.01	Ni <sup>2+</sup> 0.001
		Co <sup>3+</sup> 0.0005

### 9. 干扰离子的影响

试样中存在的干扰离子大于表2容许量必需分离干扰。本文应用2-噻吩甲酰基代三氟丙酮(HTTA)-苯,在pH5.8时进行萃取分离,当5微克铜和100微克锰、锌、银、镉及10微克钴、镍、铋均没有干扰。铁、铝因水解而生成严重的干扰。但这些金属在调节pH值之前加入3毫升20%氟化铵溶液,可以消除干扰。

### (四) 微量矿物分析法

称取20—50毫克矿样,于塑料坩埚中,加4毫升盐酸、2毫升硝酸、2毫升氢氟酸、0.5毫升过氧酸。加热分解试样。蒸干,冒尽白烟,以3毫升盐酸溶解残渣(如有不溶残渣需要反覆处理),蒸至大约0.5毫升,取下冷却,加4毫升20%氟化铵,洗入分液漏斗中,加5毫升醋酸缓冲溶液(pH=5.8),摇匀,此时体积15毫升左右,加0.15M HTTA-苯溶液10毫升,萃取2分钟,弃去水相。每次用5毫升(10毫升20%氟化铵、10毫升pH=5.8醋酸缓冲溶液,80毫升水相混合)洗涤液,洗有机相3次,每次振动半分钟,放出水相,再用每次5毫升0.5M盐酸溶液,振动半分钟,反萃取铜两次,收集反萃取液于25毫升小烧杯中,蒸发至小体积2—3毫升(以下手续同实验方法)。

由表(3)的结果,可见本文制订的方法用于上述样中微量铜的测定,所得结果和原结果符合。

分析结果

表3

编号	本法结果 %	原结果%	编号	本法结果 %	原结果%
1	0.0024, 0.0020	0.0025	6	0.010, 0.014	0.0138
土 2	0.0030, 0.0022	0.0028	矿 7	0.0074, 0.0092	0.0098
3	0.0012, 0.0010	0.0010	8	0.0042, 0.0048	0.005
壤 4	0.0014, 0.0020	0.0018	物 9	0.0068, 0.005	0.005
5	0.0042, 0.0032	0.0035	10	0.004, 0.0042	0.0048

### 参考文献

1. S. Shilata, <Anal. Chim. Acta>, 73, 107, 1974.
2. Hides Akaiwa等 <Talata> 23, 151, 403—404, 1976.

3. 西田宏、西田妙子、左藤耕二、<分析化学>(日), 23, 1479—1481, 1974.

(下转第24页)

(上接第63页)

## Extraction-Spectrophotometric Determination of Micro amounts of Copper using 3,5-bi-Br-PADAT-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Ma Zhichen    Rong Qizingxin    Pan Qxinghong

Conditions have been studied for the formaton and extraction of a complex of copper with 3,5-diBr-PADAT in the presence of peroxide at pH 3.8,  $\epsilon_{570} = 8.6 \times 10^4$ . HTTA-bnzene extract the complex by 98-102%. Calibration curve for copper was linear withina a range 0.5~10 $\mu$ g/25ml.