

天然水中 $\mu\text{g/L}$ 级铜的催化流动注射分析*

袁有宪 曲克明

(中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛)

提要 基于铜(II)对 H_2O_2 氧化对苯二酚反应的催化作用, 建立了铜的催化流动注射分析法。用含 0.90% H_2O_2 的磷酸缓冲液 (pH 为 7—7.2) 和 3.5% 对苯二酚水溶液作为试剂载流。采用内径为 0.8mm、长度为 450cm 的聚四氟乙烯反应管道; 8 μl 流动吸收池, 在 420nm 处测量对苯醌。反应温度为 $65 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 进样体积为 250 μl , 进样频率为每小时 24 次。铜的线性范围为 0—50 $\mu\text{g/L}$, 对 40 $\mu\text{g/L}$ 铜测定的变异系数为 2.93%。用于天然水 (包括海水) 中痕量铜的测定, 铜的回收率为 92—104%。

流动注射分析 (FIA) 是近十几年发展起来的一种新的分析技术^[1,10,12], 在天然水微量、痕量组分的测定中已得到了广泛的应用^[3]。铜的 FIA 光度法已有报道。Ramasamy 等^[11]利用铜(II)对 Fe^{3+} 氧化 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 反应的催化作用, 测量 Fe^{3+} 与 SCN^- 生成 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SCN}]^{2+}$ 络合物的吸光度, 建立了 FIA 法。立花贤浩等^[6]建立了以水溶性偶氮染料为试剂的铜的 FIA。袁有宪^[9]用非离子表面活性剂 Triton X-100 作增溶剂, 拟定了非水溶性向红亚铜灵-铜体系的 FIA。这些方法的检出限均在 mg/L 级, 难于满足天然水中痕量铜测定的需要。Boza 等^[7]借助铜(II)对溶解氧氧化 2, 2'-联吡啶酮脒 (DPKH) 反应的催化作用, 建立了铜的 FIA 荧光光度法, 灵敏度稍欠 (8—30 $\mu\text{g/L}$, 40—300 $\mu\text{g/L}$)。

铜(II)对 H_2O_2 氧化无色的对苯二酚为红色的苯醌的催化作用, 已应用于分光光度法测定地质、天然水等样品中痕量铜^[2,3]。但由于方法对反应时间及其他条件要求苛刻, 手工操作难于准确掌握, 故精确度不高。FIA 技术具有能严格、重现地控制化学反应时间的特点。本文用 FIA 技术研究了该体系。对仪器条件、试剂用量和反应温度等条件进行了选择, 建立了铜的催化流动注射分析。本法测定铜的线性范围为 0—50 $\mu\text{g/L}$, 对 40 $\mu\text{g/L}$ 铜标准液测定的变异系数为 2.93%。进样频率为每小时 24 次。可测定天然水中 $\mu\text{g/L}$ 级铜。用于实际水样的测定, 获得满意结果。

一、实验部分

1. 主要试剂

(1) 铜的标准溶液: 称硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 3.9292 g 溶于少量水中, 加几滴浓 H_2SO_4 酸化, 转入 1000 ml 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 摇匀。此溶液为 1mg Cu/ml。

(2) 磷酸盐缓冲液: 称 47.27g 磷酸氢二钠、17.01g 磷酸二氢钾, 各溶于 250ml 水中,

* 本文曾在中国化学会首届全国微量技术与痕量分析学术讨论会 (1986, 武汉) 上宣读。

收稿日期: 1986年3月8日。

两者混合后使用。pH 为 7—7.2。

(3) H_2O_2 溶液 (R_1): 取 15ml 30% H_2O_2 , 加上述缓冲液 100ml, 用水稀释至 500ml, 摇匀, 含 H_2O_2 为 0.90% (当天配制)。

(4) 对苯二酚溶液 (R_2): 3.5% 水溶液 (当天配制)。

所用水均为混床去离子水 (电阻率 $> 2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$), 试剂均为分析纯或以上。

2. 仪器装置

Gilson Model 302 泵 (P_1) (法国, 1.75ml/min, 高效液相色谱用); Gilson Minipuls

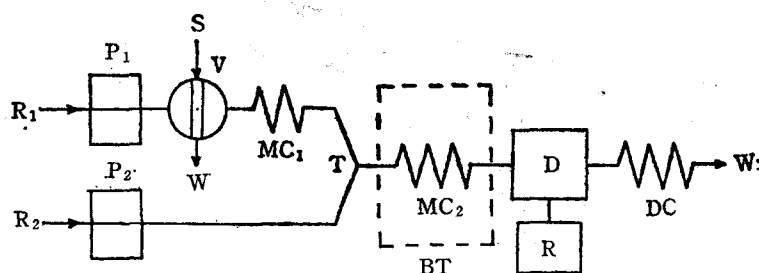


图 1 铜的催化 FIA 装置

Fig. 1 FIA diagram of catalytic determination of copper

R_1 . 0.90% H_2O_2 + 磷酸盐缓冲液; R_2 . 3.5% 对苯二酚; P_1 . 蠕动泵; P_2 . Model 302 泵; V. 进样阀; S. 样品; MC_1 . 预混合管道; MC_2 . 反应管道; T. 三通阀; BT. 恒温水浴; D. 检测器; R. 记录仪; DC. 阻尼管道; W. 废液。

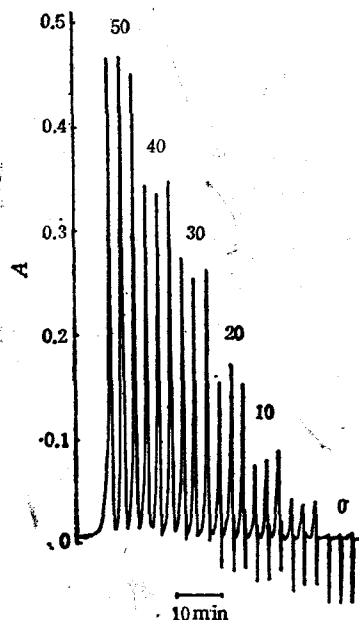


图 2 铜的催化 FIA 分析记录图

Fig. 2 FIA charts obtained from copper standards

自右至左分别为 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 $\mu\text{g/L}$ 铜标准液。(仪器条件同图 1)

2 蠕动泵 (P_1) (2.18ml/min); 将 $8\mu\text{l}$ 流动吸收池 (Gilson) 装入 UV-365 自记分光光度计 (日本岛津) 样品槽内作为检测器 (D) 兼记录仪 (R), 检测波长为 420nm ; Rheodyne 7125 进样阀 (V) (美国), 带 $250\mu\text{l}$ 采样环; 反应管道 MC_2 为内径 0.8mm 、长度 450cm 聚四氟乙烯管; 预混合管道 MC_1 为内径 0.3mm 、长度 90cm ; 阻尼管道 DC 为内径 0.3mm 、长度 330cm ; BT-85 恒温水浴 (日本岛津)。仪器各部连接及参数见图 1。

3. 实验方法

开启泵 P_1 , P_2 , 检测器和记录仪, 按图 1 所示定置所有参数, 水浴温度定置在 $65 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。俟基线稳定后, 将进样阀 V 转到 LOAD 位置上, 用 1ml 注射器取 $0-50\mu\text{g/L}$ 铜的标准溶液, 充满 $250\mu\text{l}$ 采样环。然后, 转进样阀到 INJECT 位置上。隔 2.5min 后, 进下一样品。在 420nm 处记录吸收峰 (吸光度 A)。以峰高对浓度作工作曲线 (图 2)。

二、结果与讨论

1. 温度对灵敏度的影响

手工操作的催化光度法^[2], 在室温 25°C 下、反应时间 20min 时, 吸光度可达最大; 25min 后吸光度逐渐下降。升高反应温度, 反应速度加快, 操作更为困难。但 FIA 技术具有严格重现地控制反应时间的特点, 适用于随时间变化较大的催化反应。为获得较高的灵敏度和较大的进样频率, 我们对反应温度进行了选择。实验表明, 在给定的仪器条件下, 当温度低于 40°C 时, 反应时间较长, 不能用于 FIA; 当温度在 45°C 以上时, 随温度的升高, 灵敏度逐渐升高 (图 3); 但当温度高于 75°C 以上时, H_2O_2 溶液在管道里急剧分解产生气泡, 影响测定。本实验选用 $65 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

2. 试剂浓度的选择

当试剂载流 R_1 和 R_2 的流速一定时, 只有通过改变试剂载流 R_1 和 R_2 中 H_2O_2 和

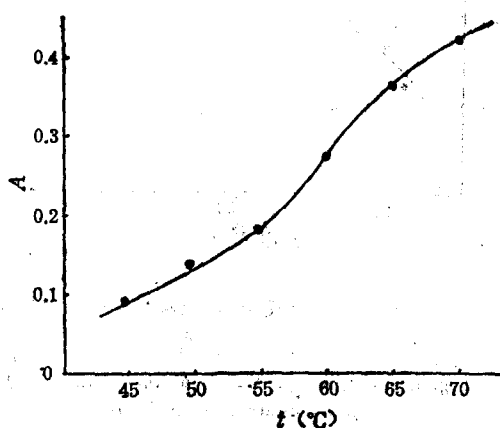


图 3 反应温度与吸光度 (A) 的关系

Fig. 3 Relationship between temperature and absorbance (A)

$50\mu\text{g Cu/L}$; R_2 为 3.0% 对苯二酚; R_1 为 $0.9\% \text{H}_2\text{O}_2$ 缓冲液。(其他条件同图 1)

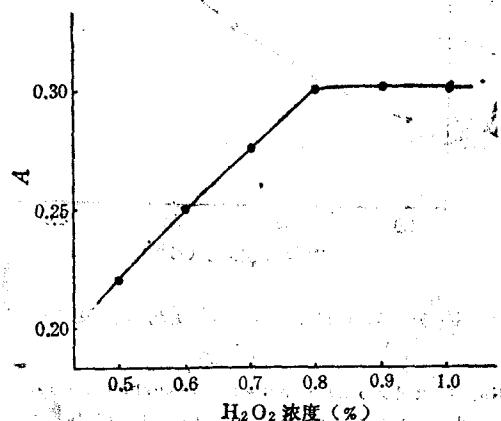


图 4 R_1 中 H_2O_2 的浓度与吸光度 (A) 的关系

Fig. 4 Relationship between absorbance (A) and concentration of H_2O_2 in R_1

$50\mu\text{g Cu/L}$; R_2 为 2.5% 对苯二酚。(其他条件同图 1)

对苯二酚的浓度确定最佳用量。

(1) R_1 中 H_2O_2 的浓度: 按实验方法, 配制不同浓度的 H_2O_2 , 考察 H_2O_2 的用量对吸光度(峰高)的影响。实验表明(图 4), 当 R_1 和 R_2 的流速为 2.18ml/min 和 1.75ml/min、 R_2 为 2.5% 对苯二酚、 R_1 中 H_2O_2 的浓度为 0.8% 时, 吸光度可达最大; 大于此浓度吸光度基本恒定; 小于此浓度吸光度偏低。本实验选用 0.90%。

(2) R_2 中对苯二酚的浓度: 本实验是通过测量对苯二酚的氧化产物对苯醌的吸光度间接定量铜, 故对苯二酚的浓度直接影响测定的灵敏度。实验表明(图 5), R_1 和 R_2 的流速为 2.18 和 1.75ml/min 时, 增加对苯二酚的浓度, 灵敏度随之提高。但由于对苯二酚在水中溶解度有限, 且当含量较高时, 较容易被空气氧化变色, 使基线升高。本实验选用 3.5% 对苯二酚。

3. 工作曲线、检出限与精密度

配制含 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 $\mu\text{g/L}$ 铜的标准系列, 按实验方法绘制工作曲线(图 2), 在 0—50 $\mu\text{g/L}$ 铜的浓度范围呈线性关系。检出限为 0.7 $\mu\text{g/L}$ (信噪比 $S/N = 2$ 时)。对 40.0 $\mu\text{g/L}$ 铜标准液的 5 次测定结果为 39.4, 39.4, 42.0, 39.3, 40.5, 标准偏差为 1.17, 变异系数为 2.93%。

4. 缓冲液的用量及样品盐度的影响

实验表明, 增加磷酸盐缓冲液的用量, 灵敏度随之提高(图 6)。其机理尚不清楚。当用量为 80 ml 缓冲液/500 ml R_1 以上时, 灵敏度提高的幅度减小。但对于钙、镁含量较高

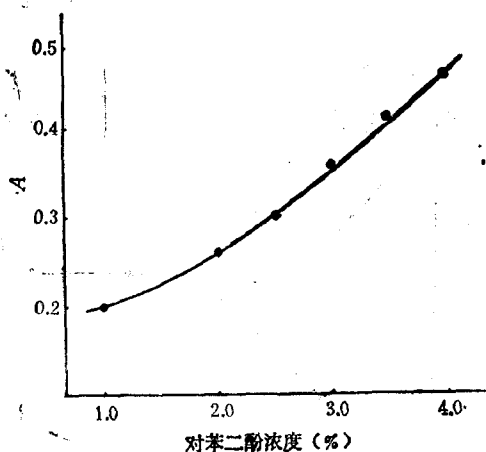


图 5 R_2 中对苯二酚的浓度对吸光度 (A) 的影响

Fig. 5 Relationship between absorbance (A) and concentration of hydroquinone in R_2
50 $\mu\text{g Cu/L}$; R_1 为 0.90% H_2O_2 。(其他条件同图 1)

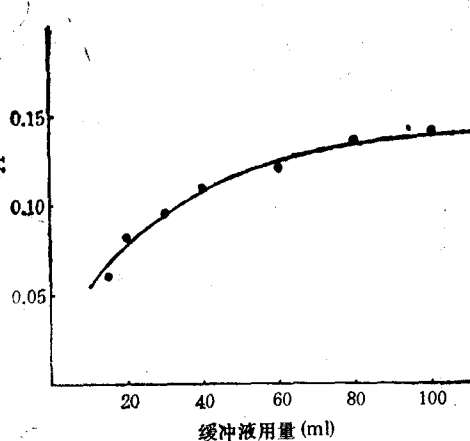


图 6 缓冲液的用量与吸光度 (A) 的关系

Fig. 6 Relationship between absorbance (A) and concentration of buffer
20 $\mu\text{g Cu/L}$; H_2O_2 为 1.5%。(其他条件同图 1)

的硬水, 由于钙、镁的磷酸盐将产生沉淀, 故缓冲液的用量不能过高。本实验选用 100ml 缓冲液/500ml R_1 。直接取天然海水(盐度为 32‰)按实验方法进行, 会出现杂乱的干扰峰并使结果偏低。实验表明, 将盐度 32.4‰ 的人工海水^[9]用去离子水稀释 4 倍, 即盐度为

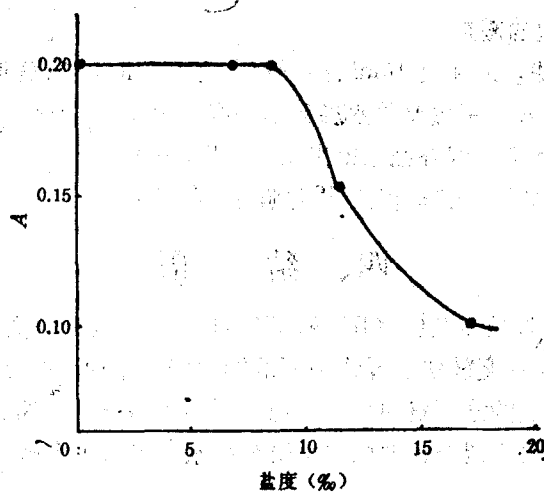


图7 水样的盐度对铜测定的影响

Fig. 7 Effect of sample salinity on the determination of copper

20 $\mu\text{g Cu/L}$ (其他条件同图1)

8.1‰以下时,盐度的干扰方消失(图7)。故对淡水和盐度8.1‰以下的半咸水可直接按实验方法进行。

进一步实验表明,对盐度为32‰左右的海水,减少磷酸盐缓冲液的用量,可减轻盐度的干扰。使用50ml缓冲液/500ml R_1 时,干扰可消除。但灵敏度略低,为实验方法的83%。故分析海水时,参照实验方法,用50ml缓冲液/500ml R_1 ,直接取样,用无铜海水制作工作曲线或采用标准加入法。

三、水样分析

1. 天然水(淡水)中痕量铜的测定

直接用1ml注射器取天然水样,按实验方法进行,并作了回收实验,结果见表1。如

表1 水样分析结果

Tab. 1 Determination of copper in water samples

水 样	析相法	本 法			
	测得铜 ($\mu\text{g/L}$)	测得铜 ($\mu\text{g/L}$)	加入铜 ($\mu\text{g/L}$)	回收铜 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
青岛自来水	4.2	4.1, 3.8	15.0 5.0	14.2 4.6	95 92
中山公园西湖水	2.3	1.0	10.0	9.9	99
本所井水	3.2	3.0	10.0	10.4	104
鲁迅公园海水	2.7	2.1, 2.2	10.0	10.3	103
中国标准海水 ¹⁾	—	2.6, 2.2	—	—	—

1) 中国标准海水系山东海洋学院标准海水厂产,批号为 F47 28/8 1982。

水样混浊,应预先过滤。

2. 海水中痕量铜的测定

取天然海水,过滤。取 4 支 10ml 比色管,加入 9.0ml 水样,分别加入 0, 0.2, 0.4, 0.6 ml 100 $\mu\text{g/L}$ 铜标准液,用去离子水稀释至刻度。用 50ml 缓冲液/500ml R_1 , 其他同实验方法步骤进行,以标准曲线外推法得出测定结果(表 1)。

以上测定结果,同时均用“析相法”^[4]对照,结果一致。

四、结 语

本文成功地将 FIA 技术与铜(II)离子对 H_2O_2 氧化对苯二酚反应的催化作用结合,建立了灵敏度高、分析速度较快、操作方便的铜的催化流动注射分析。本方法用普通试剂,价格便宜,单位样品的分析费用少。应用于天然水中痕量铜的测定,获得了较满意的结果。期望在天然水水质调查、地球化学研究和水产养殖水水质监测等大宗样品的测定中得到广泛应用。

参 考 文 献

- [1] 方肇伦, 1981. 流动注射分析. 分析化学 9: 369—372.
- [2] 阿不来提·童爱军, 1985. 催化法测定痕量铜. 分析化学 13: 301—303.
- [3] 矿物岩石分析编写组, 1970. 矿物岩石分析 地质出版社, 66 页.
- [4] 袁有宪, 1985. 铜(I)-向红亚铜灵-曲拉通 X-100 体系析相法测定天然水中痕量铜. 分析化学 13: 895—899.
- [5] 袁有宪, 1987. 铜(I)-向红亚铜灵-Triton X-100 络合体系的流动注射分析. 海洋学报 9: 51—55.
- [6] 立花賢浩、今村寿命、齋藤幹彦等, 1983. 水溶性アノ色素を用ゐるフローインジェクション分析法による血清中銅の迅速定量. 分析化学(日) 33: 776—778.
- [7] Boza, F. L., D. L. D. Castro and M. V. Cases, 1984. Catalytic-fluorimetric determination of copper at the nanograms per millilitre level by flow injection analysis. *Analyst* 109: 333—337.
- [8] Boza, F. L., D. L. D. Castro and M. V. Cases, 1985. Flow injection environmental analysis. *Analysis* 113: 147—159.
- [9] Grasshoff, K., M. Ehrhardt and K. Kremling, 1983. *Methods of Seawater Analysis*, Second ed. Verlag Chemie GmbH, p. 389.
- [10] Hallas, M., 1983. Flow-injection analysis: new environmentally safe analysis system for future laboratories. *Dan. Kemi.* 64: 4, 6—8.
- [11] Ramasamy, S. M. and H. A. Mottola, 1981. Flow injection (closed-loop configuration) catalytic determination of copper in human blood serum. *Anal. Chim. Acta* 127: 39—46.
- [12] Ruzicka, J. and E. H. Hansen, 1975. Flow injection analysis Part I. A new concept of fast continuous flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta* 78: 145—157.

CATALYTIC DETERMINATION OF COPPER IN NATURAL WATER AT $\mu\text{g/L}$ LEVEL BY FLOW INJECTION ANALYSIS

Yuan Youxian and Qu Keming

(Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fisheries Sciences, Qingdao)

ABSTRACT

A flow injection analytical method based on the catalytic action of copper (II) on the oxidation of hydroquinone by hydrogen peroxide has been devised. A 0.90% hydrogen peroxide aqueous solution containing phosphate buffer (pH 7—7.2) and 3.5% hydroquinone solution were used as carrier streams at flow rates of 2.18 and 1.75 ml per min respectively. The reaction coil was teflon tubing (0.8 mm i.d.) 450 cm in length. A Shimadzu UV-365 recording spectrophotometer equipped with a 8 μl flow cell was used as detector. The reaction coil was kept at $65 \pm 0.5^\circ\text{C}$ with a thermostat. The quinone formed was monitored spectrophotometrically at 420 nm. 24 samples could be injected per hour with 250 μl sample. The calibration curve is linear in the range 0—50 $\mu\text{g/L}$ copper and the detection limit, 0.7 $\mu\text{g/L}$. The variation coefficient was 2.93% for determination of 40 $\mu\text{g/L}$ copper standard solution. This method has been applied to the determination of the trace amounts of copper in natural waters with 92—104% of recovery.