

# 铜(I)-2,9-二甲基-1,10-菲啰啉 的流动注射分析

袁有宪 曲克明 王跃军

(中国水产科学院黄海水产研究所)

**提要** 本文用非离子表面活性剂Triton X-100增溶新亚铜试剂,建立了直接水相流动注射分析测定微量铜的快速简便方法。本法仪器简单,分析费用低廉,易于掌握;已用于海洋沉积物和土壤中微量铜的测定,结果令人满意。

流动注射分析(FIA)是近十几年发展起来的一种新分析技术<sup>[1]</sup>。具有快速、准确,试剂及试样用量少,仪器设备简单,易于分析等特点。特别是流动注射光度分析,几年来已建立了许多简便、快速的方法。

2,9-二甲基-1,10-菲啰啉(新亚铜试剂,NC)是铜的特效试剂<sup>[2]</sup>,已应用于微量铜的测定。但由于试剂不溶于水,使应用受到限制。本文用Triton X-100作增溶剂,将NC与乙酸盐缓冲液还原剂配制在一起作为试剂载流,建立了铜的流动注射分析。方法的线性范围为0—7.0 $\mu\text{g/ml}$ ,检出限为0.1 $\mu\text{g/ml}$ (S/N=2),进样频率可达250次/小时。

## 一、实验部分

### (一) 试剂

1. 铜标准贮备液:称取 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0.9823g溶于少量水中,加几滴浓硫酸酸化,转入250ml容量瓶中,以蒸馏水稀释至刻度,摇匀。此溶液为1mgCu/ml。

2. 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉(新亚铜试剂, M=217.27, Fluka进口分装): 0.1%乙醇溶液。

3. 乙酸盐缓冲液: 50g无水乙酸钠,加水溶解后,加60ml乙酸,以水稀释至1L。pH为4.5。

4. Triton X-100 (Rohm-Maas): 10%水溶液。

5. 盐酸羟胺: 10%水溶液(低温保存)。

6. 试剂载流 $C_R$ : 取上述缓冲液300ml,新亚铜试剂50ml, Triton X-100 12.5ml, 盐酸羟胺36ml,以水稀释至500ml,摇匀。

未标明的试剂均为分析纯。

### (二) 仪器装置

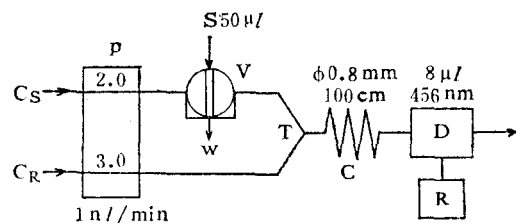


图1 铜的FIA装置

$C_S$ : 样品载流, 水;  $C_R$ : 试剂载流; P: 蠕动泵; S: 样品; V: 进样阀; T: 三通; C: 反应管; D: 检测器; R: 记录仪; W: 废液。

Fig. 1 FIA diagram of the determination of copper

$C_S$ : sample carrier stream, water;  $C_R$ : reagents carrier stream; P: peristaltic pump; S: sample; V: sampling valve; T: three-way; C: mixing coil; D: detector; R: recorder; W: waste.

将8  $\mu\text{l}$ 石英流动吸收池(法国 Gilson)装入 UV-365自记分光光度计(日本岛津)样品槽内,固定波长,定置SCAN SPEED和入EXPANSION键以控制记录纸速。作为检测器和记录仪。

Gilson Minipuls 2蠕动泵(法国), Rheodyne 7125进样阀,采样环为50 $\mu\text{l}$ (美国)。反应管道内径为0.8mm,长度100cm的聚四氟乙烯管。仪器各部连接及参数见图1。

### (三) 实验方法

启动蠕动泵,检测器和记录仪,按图1所示定置仪器参数,记录仪满刻度为0.500A。俟基线稳定后,转进样阀于LOAD位置上,用1ml注射器取0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 铜的标准溶液充满50  $\mu\text{l}$ 采样环,转进样阀于INJECT位置上。隔15s进样一次。同时记录吸收峰(吸光度)。以峰高对浓度作工作曲线(图2, a)。

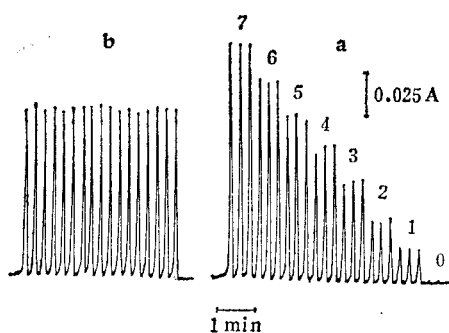


图2 铜的FIA分析记录

a: 自右至左分别为0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0  $\mu\text{g Cu}/\text{ml}$   
b: 5.0  $\mu\text{g Cu}/\text{ml}$  17次测定结果  
(其他条件同图1)

Fig. 2 FIA charts obtained with copper standards

a: 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0  $\mu\text{g Cu}/\text{ml}$  from right to left  
b: 17 determinations for 5.0  $\mu\text{g Cu}/\text{ml}$  (other conditions are the same as those given for Fig. 1)

## 二、结果与讨论

### (一) 仪器条件的确定

1. 检测波长: 根据铜(I)-NC络合物的最大吸收波长,定置检测波长为456 nm。

2. 反应管道长度: 当载流流速一定时,反应管道的长度将直接决定络合反应的时间,影响样品与各种试剂的混合,以及生成的络合物的分散程度。

实验表明,当总流速为5.0ml/min,管道较短时,灵敏度较高,进样频率快(单位时间出峰次数),但基线不稳定,噪音太大;管道较长时,灵敏度较低,进样频率较慢,但基线稳定(见图3)。这是因为铜(I)与NC的络合反应是瞬间完成的,相互混合后立即反应,但由于试剂载流的光折射率与水差异较大,管道太短时达不到充分混合,导致基线波动。管道较长时,试剂载流和水能充分混合,基线稳定,但形成的络合物分散度增大,使灵

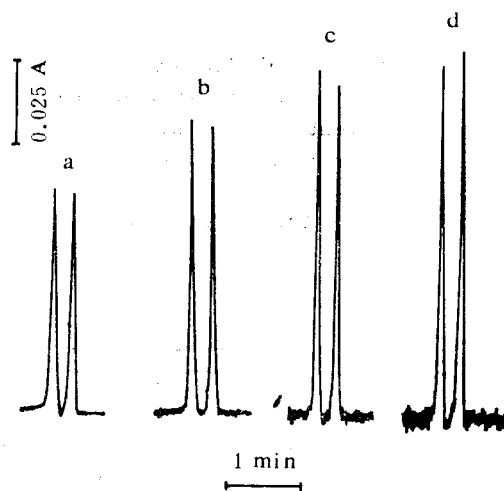


图3 不同管道长度的FIA记录

a: 130cm; b: 100cm; c: 80cm; d: 60cm; 5.0  $\mu\text{g Cu}/\text{ml}$  (其他条件同图1)

Fig. 3 FIA charts obtained by changing the mixing coil length

a: 130cm; b: 100cm; c: 80cm; d: 60cm; 5.0  $\mu\text{g Cu}/\text{ml}$  (other conditions are the same as those given for Fig. 1)

灵敏度降低。本文考虑基线噪音, 灵敏度及进样频率等诸方面, 选用管长100cm。

### (二) 试剂的用量

1. 新亚铜试剂的用量对灵敏度的影响: 实验表明(图4), 对 $4.0 \mu\text{g/ml}$ 铜的测定, 0.1%的新亚铜试剂在试剂载流中的用量为7.5% (v/v) 时, 灵敏度可达最大。大于此浓度灵敏度不再提高。本文选用10%。

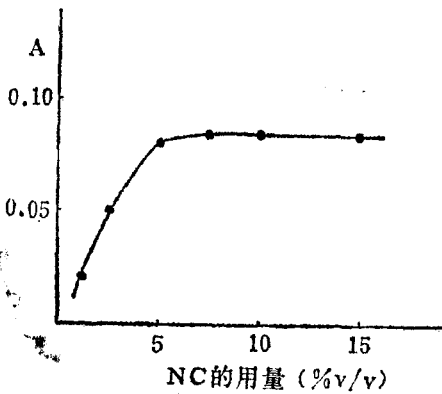


图4 新亚铜试剂的用量与吸光度的关系  
( $4.0 \mu\text{g Cu/ml}$ ; 其他条件同图1)

Fig.4 The relationship between absorbance and concentration of neocuproine ( $4.0 \mu\text{g Cu/ml}$ ; other conditions are the same as those given for Fig.1)

2. Triton X-100的用量: Triton X-100只起增溶作用, 对反应无影响。实验表明, 10% Triton X-100在载流中的浓度为 $0.63-25\text{ml}/500\text{ml C}_R$ , 即在反应管道中的浓度约为 $7.5 \times 10^{-5}-3.0 \times 10^{-3}(\text{W/V})$ 时, 灵敏度恒定, 这正在Triton X-100胶束形成的浓度(CMC)<sup>[3]</sup>附近。本文选用 $12.5\text{ml}/500\text{ml C}_R$  (在反应管道中的浓度相当于 $1.5 \times 10^{-3}$ )。

### (三) 工作曲线、精密度、检出限及进样频率

工作曲线的制作见实验方法(图2a), 线性范围在 $0-7.0 \mu\text{g Cu/ml}$ 。对 $5.0 \mu\text{g/ml}$ 铜标准17次测定的标准偏差为0.08, 变异系数为1.6%(图2b)。检出限( $S/N=2$ )为 $0.1 \mu\text{g/ml}$ 。进样频率为250次/小时。

## 三、分析应用

### (一) 海洋沉积物和土壤样品的处理

取样品置于搪瓷盘中, 使其自然风干。研细捣匀后过160目分样筛。称取 $5.00\text{g}$ 样品<sup>[4]</sup>, 置于 $250\text{ml}$ 三角烧瓶中, 用少量蒸馏水润湿。慢慢加入 $20\text{ml}$ 王水(硝酸 $5\text{ml}$ , 盐酸 $15\text{ml}$ ), 盖上小漏斗; 同时作空白实验。放置可调温电热板上, 逐渐升温, 但温度不宜过高, 以防止样品溅出; 液面始终保持微沸状态(温度约 $140$ —

铜样品测定结果表

Tab. Determination of copper in samples

样品 <sup>1)</sup>	称样 (g)	测得铜 ( $\mu\text{g/g}$ )	加入铜 ( $\mu\text{g/g}$ )	总测得铜 ( $\mu\text{g/g}$ )	回收率 (%)
底泥1	3.46	28.9, 28.9	144.5	173.4	100
底泥2	4.87	95.3, 96.9, 96.5	216.8	250.0	102
本所土壤	5.00	44.0, 44.8, 45.6	10.0 <sup>2)</sup>	54.9	101
鲁迅公园土壤	5.00	112.0, 112.0, 112.0	20.0	132.0	100
			40.0	152.0	100

1) 底泥1为国家海洋局第一海洋研究所提供; 底泥2为崂山县沙子口滩涂底质。

2) 为样品消化前加入铜作回收实验, 其它样品为消化后加入。

160°C), 让其充分分解。当激烈反应完全后, 取下三角瓶, 冷却后沿壁加入15ml高氯酸。继续加热至分解, 直至有高氯酸白烟冒出, 内容物成浆状。继续加热驱尽残留的高氯酸, 适当降温, 加热到几乎无白烟为止。此时样品发白近干。取下三角瓶, 冷却至室温, 加入20ml 1%硝酸。加热溶解, 冷却。用中速滤纸滤入100ml容量瓶中, 用1%硝酸洗涤沉淀数次, 洗涤液均转入容量瓶中, 用蒸馏水定容至刻度, 摇匀(一般应为透明无色)。

### (二) 样品测定

取适量试液, 用蒸馏水稀释至浓度在工作曲线线性范围内(视含量而定, 亦可直接进样)。按实验方法进行, 并作了回收实验, 结

果见测定表。

本法是测定海洋沉积物和土壤中微量铜的快速简便方法, 尤其适合对海洋和环境调查的大批样品的测定。

### 参 考 文 献

- [1] 方肇伦, 1981. 流动注射分析. 分析化学 9: 369—372.
- [2] 张孙炜、吴水生、刘绍璞, 1981. 有机试剂在分析化学中的应用. 科学出版社, 第109页.
- [3] 袁有宪, 1984. Triton X-100 存在下, Cu(I)-向红亚铜灵体系分光光度研究及其分析应用. 海洋水产研究 6: 107—113.
- [4] 《环境污染分析方法》编写组, 1980. 环境污染分析方法. 科学出版社, 第78页.

## FLOW INJECTION ANALYSIS WITH COPPER(I)- 2,9-DIMETHYL-1, 10-PHENANTHROLINE

Yuan Youxian, Qu Keming and Wang Yuejun

(Yellow Sea Fisheries Research Institute, Qingdao)

### Abstract

A flow Injection analysis (FIA) with copper(I)-2, 9-dimethyl-1, 10-phenanthroline has been established using non-ionic surfactant Triton X-100 as solubilizer. In this method, 250 determinations run every hour with a linear range of 0—7.0  $\mu\text{g/ml}$ . This method was applied to rapidly determine copper in marine sediments and soils with satisfactory results.