

铜、钴、镍、锌与 PAN 形成的络合物研究及铜的测定

杨保民

(昆明理工大学 理学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 研究了铜、钴、镍和锌与 1 - (2 - 吡啶偶氮) - 2 - 萘酚形成稳定的络合物的条件及吸收光谱特性以及硫脲对络合物影响. 结果表明: 在 pH 4.5 的丙酮介质中, 以试样褪色空白为参比实现了在钴、镍、锌共存下的微量铜的测定, 其最大吸收波长为 555 nm, 摩尔吸光系数为 $2.4 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

关键词: 铜; 钴; 镍; 锌; PAN; 微量铜

中图分类号: O655.25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007 - 855X(2005)04 - 0117 - 03

Study on Cu - Co - Ni - Zn Complex with PAN and Determination of Copper

YANG Bao min

(Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: This paper studies the formation conditions of steady complex of copper, cobalt, nickel and zinc with 1 - (2 - Pyridylazo) - 2 - naphthol and the characteristic of absorption spectrum. The influence of thiourea on the complex is also touched upon. It is shown from the study that the micro - quantity copper, which exists together with zinc, cobalt and nickel in acetone of pH = 4.5, can be determined with reference to the sample undertint solution. The maximum absorption wavelength is 555nm and the Mole absorption coefficient is $2.4 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Key words: copper; cobalt; nickel; zinc; PAN; micro - quantity copper

0 引言

化学性质相近的元素的分离与测定一直是分析化学操作中的难点之一^[1], 铜、钴、镍和锌是常见的有色金属元素, 它们的化学性质十分相似, 在通常情况下很难将它们相互分离, 这给分析工作带来了很大的困难. PAN (1 - (2 - 吡啶偶氮) - 2 - 萘酚) 是一种常见的金属离子显色剂, 能与许多金属离子形成稳定的络合物, 但由于络合物的溶解性能较差且吸收光谱通常相互重叠, 限制了其在光度分析中的应用^[2]. 本文研究了铜、钴、镍、锌与 PAN 形成稳定的络合物的条件及吸收光谱并利用硫脲在微酸性条件下能与铜形成稳定络合物的性质, 提出了在 pH 4.5 的丙酮介质中, 以试样褪色空白为参比实现了在钴、镍、锌共存下的微量铜的测定, 其最大吸收波长为 555 nm, 摩尔吸光系数为 $2.4 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 用本法测定了金属镁中的微量铜, 相对误差在 2% 以内.

1 实验

1.1 仪器与试剂

721 型分光光度计 (上海第二分析仪器厂); 0.1% PAN 乙醇溶液; 铜、钴、镍、锌标准溶液 (1.00 mg/L) 分别用各自硝酸盐 (AR) 配制; pH 4.5 的醋酸 - 醋酸钠缓冲溶液; 20% 硫脲水溶液.

收稿日期: 2004 - 11 - 16

第一作者简介: 杨保民 (1966 ~), 男, 工程师. 主要研究方向: 微量分析.

1.2 实验方法

分别移取适量铜、钴、镍和锌标准溶液于 25 mL 容量瓶中,依次加入 2.0 mL 缓冲溶液、2.0 mL PAN 溶液、10 mL 丙酮,水定容,摇匀.放置 10 min 后用 0.5 cm 比色皿在 500 ~ 600 nm 波长范围内每隔 5 nm 对试剂空白测吸光度.

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

铜、钴、镍、锌 - PAN 络合物及试剂空白的吸收光谱见图 1.从图中可看出,铜、钴、镍、锌 - PAN 络合物的最大吸收波长分别为: $\lambda_{\max, \text{Cu-PAN}} = 555 \text{ nm}$, $\lambda_{\max, \text{Ni-PAN}} = 560 \text{ nm}$, $\lambda_{\max, \text{Co-PAN}} = 580 \text{ nm}$, $\lambda_{\max, \text{Zn-PAN}} = 545 \text{ nm}$,吸收光谱重叠较严重,特别是铜镍的络合物吸收光谱几乎完全重叠,相互之间的光谱干扰无法消除.

2.2 酸度的选择

实验表明, $\text{Cu}(\text{II})$ - PAN 络合物在 pH 3.0 - 11, $\text{Co}(\text{II})$ - PAN 络合物在 pH 4.0 - 11, $\text{Ni}(\text{II})$ - PAN 络合物在 pH 4.0 - 11, $\text{Zn}(\text{II})$ - PAN 络合物在 pH 4.0 - 11 吸光度最大且恒定,综合考虑硫脲与铜的反应特性,本文选择在 pH 4.5 的条件下进行实验.

2.3 显色剂用量

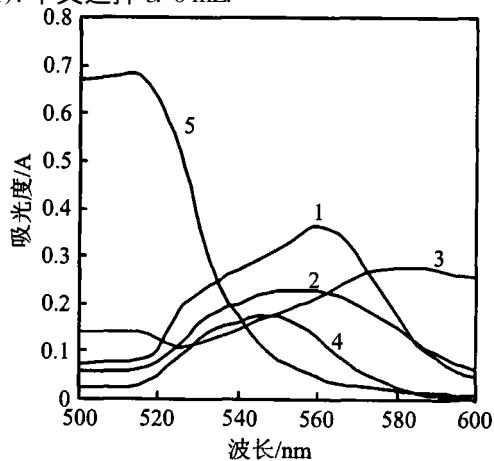
分别加入 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mL 显色剂,对应吸光度值分别为: 0.283、0.365、0.378、0.376、0.379 A,显色剂用量在 1.0 ~ 5.0 mL 范围内,吸光度值最大且稳定.本文选用 2.0 mL.

2.4 显色时间及稳定性

通过对乙醇、丙酮、聚乙烯醇进行络合物稳定性试验,结果表明丙酮的增溶效果最好,在乙醇或聚乙烯醇体系中,镍的络合物 1 h 后吸光度值下降.在丙酮浓度大于 20% 的溶液中络合物发色 10 min 后可稳定 10 h.本文选择加入 10 mL 丙酮.

2.5 硫脲的作用及用量

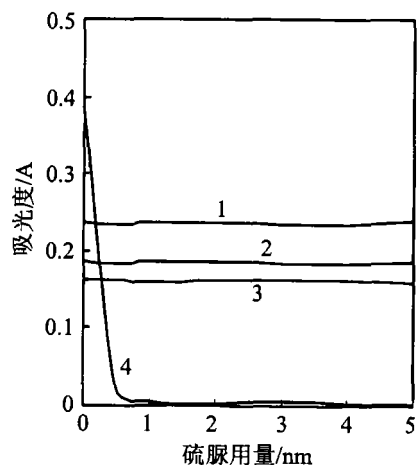
硫脲在微酸性条件下能与 $\text{Cu}(\text{II})$ 形成稳定的络合物,其他共存离子基本无此作用.从图 2 中可看出,加入 20% 硫脲溶液在 1.5 ~ 5.0 mL 可使 Cu-PAN 完全离解褪色,而对其它络合物无影响 ($\lambda_{\max, \text{Cu-PAN}} = 555 \text{ nm}$).本文选择 3.0 mL.



1.Ni-PAN吸收曲线; 2.Cu-PAN吸收曲线; 3.Co-PAN吸收曲线;
4.Zn-PAN吸收曲线; 5.PAN吸收曲线

图1 吸收光谱图

Fig.1 Absorption spectrum



1.Co-PAN吸收曲线; 2.Zn-PAN吸收曲线;
3.Ni-PAN吸收曲线; 4.Cu-PAN吸收曲线

图2 硫脲对络合物影响吸收光谱图

Fig.2 Absorption spectrum of influence of thiourea on the complex

2.6 线性范围及灵敏度

Cu()浓度在 0 ~ 50 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内符合 Beer 定律 ($\lambda_{\text{max,Cu-PAN}} = 555\text{nm}$), Ni(), Co(), Zn() 的存在量可在 Cu()量的 5 倍以上而不干扰测定,其回归方程为: $A = 0.013943c - 0.00743$, 相关系数 $= 0.9968$, 表观摩尔吸光系数 $= 2.4 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2.7 共存离子的影响

在 20 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 的 Cu()存在下,测定相对误差小于 3%时,下述共存离子的允许量为(以 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 计): Al(0.3)、Fe(0.3)、Pb(10)、Sn(0.5)、Ti(0.5)、Mn(10)、Ca(300)、Mg(300)、Ni(100)、Co(100)、Zn(100),大量的 Al(), Fe(), Pb(), Sn(), Ti(), Mn(), Ca(), Mg()可用氨分离法分离.

2.8 试样分析

称取金属镁屑适量于小烧杯中,加入 HCl(1+1) 10 mL、 H_2O_2 2 ~ 3 滴.待试样溶解后加热煮沸驱除剩余的 H_2O_2 ,冷却后滴加氨水至出现氢氧化镁沉淀,过量 10 mL 氨水.将溶液转

入预先盛有 10 mL 氨水的 100 mL 容量瓶中定容,干过滤.取适量滤液经加热驱赶大量氨后转入比色管中,调节酸度至 pH 4.5,按 1.2 实验方法显色后于 555 nm 处测定吸光度.另取一份滤液处理后调节酸度至 pH 4.5,加入硫脲 3.0 mL,按同样方法显色作褪色空白.分析结果见表 1.

表 1 样品分析结果

Tab 1 Analytical result of samples

试样	本法测定值 /%	DDTC 法测定值 /%	RSD /%
试样 1	0.0258, 0.0265, 0.0263	0.0262	1.13
试样 2	0.0446, 0.0432, 0.0440	0.0438	1.31

3 结论

通过以上条件实验和样品对照分析表明:低碳含氧有机溶剂能显著提高络合物的溶解能力和灵敏度,利用有机溶剂化效应可使许多难溶于水的有色络合物能在水相直接测定;采用适当的掩蔽剂及相应的试样空白可使光谱相互重叠的有色络合物不经分离直接测定;在 pH 4.5 的丙酮介质中, PAN 为显色剂,以试样褪色空白(硫脲褪色)为参比可在钴、镍、锌共存下测定微量铜,其最大吸收波长为 555 nm,摩尔吸光系数为 $2.4 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.用本法测定了金属镁中的微量铜,相对误差在 2% 以内.

参考文献:

- [1] 王晓佳,王保宁.混合线形分析——分光光度法同时测定微量锌、镉、汞[J].分析化学,2001,29(4):396~399.
- [2] 朱盈权,李俊义.实用分析化学[M].成都:四川人民出版社,1981.312~341,195~205.