

⑨ 30-32

脱乙酰基甲壳素选择吸附分光光度法测定微量铜<sup>†</sup>韩肃 魏永锋<sup>✓</sup> 阎宏涛

(西北大学化学系, 西安, 710069)

0614.121  
0657.3

**摘要** 利用壳聚糖对  $\text{Cu}^{2+}$  的选择性吸附, 以壳聚糖制膜, 对在 pH 10.0 的  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液中,  $\text{Cu}^{2+}$  与锌试剂形成的络合物进行选择吸附, 分光光度法测定。在  $1.0\sim 4.0\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$   $\text{Cu}^{2+}$ -锌试剂络合物浓度范围内, 呈良好的线性关系, 相关系数 0.999 2, 最低检测限为  $0.3\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 本方法应用于工业电镀液中  $\text{Cu}^{2+}$  含量的测定, 结果满意。

**关键词** 壳聚糖; 膜; 吸附; 锌试剂; 铜离子

**分类号** O657.32

**文献标识码** A

**论文编号** 1000-274 X (1999)01-0030-32

测定 脱乙酰基甲壳素  
分光光度法

甲壳素是一种天然高分子化合物, 由许多乙酰胺葡萄糖单体通过 1,4 糖甙键连接在一起, 它广泛存在于虾、蟹等甲壳中, 储量丰富<sup>[1]</sup>。壳聚糖, 称为脱乙酰基甲壳素, 是甲壳素常见的一种衍生物, 由于其分子中含有活性氨基与羟基, 故可溶于醋酸、蚁酸中。广泛应用于医药、食品工业、水处理、日用化妆品、农业、纺织、印染、膜材料等众多领域中, 显示出许多独特的优异性能。

分光光度法测定样品中微量  $\text{Cu}^{2+}$  时<sup>[2]</sup>, 常需经过分离、富集、显色、测定等步骤, 操作显得冗长、费时。本方法应用壳聚糖薄膜吸附、富集, 分光光度法测定微量铜, 操作简单易行, 选择性好, 灵敏度高。应用于电镀液、工业废水中微量铜的测定, 并且与原子吸收法对照, 结果一致。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

752 型紫外分光光度计(上海第三分析仪器厂)

$1\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Cu}^{2+}$  标准溶液: 称取金属纯铜粉 0.100 0 g, 用 1:1 硝酸 10 mL 使之溶解, 再加入 1:1 硫酸 10 mL, 加热至冒烟, 加水煮沸, 冷却, 稀释至 100 mL。

5% 醋酸溶液; pH10 的  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液;  $1\times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  锌试剂溶液(避光保存, 每周新

配),  $1\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  按标准溶液方法配制,  $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Fe}^{3+}$  标准溶液, 实验用水系二次蒸馏水。

### 1.2 壳聚糖薄膜的制备

称取 0.1 g 壳聚糖溶于 20 mL 5% 醋酸溶液中, 水浴加热至沸, 使壳聚糖完全溶解。进行过滤后, 将溶液浓缩至 10 mL。准确移取上述溶液 1 mL 滴加于干净玻璃板上, 80℃ 红外灯下或自然晾干成膜。然后在 pH11 的  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液中浸泡, 中和, 进行水洗, 晾干备用。

### 1.3 实验方法

分别加入一定量的  $\text{Cu}^{2+}$  标准溶液于 10 mL 容量瓶中, 再分别加入 pH 10 的  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  缓冲液 5 mL,  $1\times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  锌试剂溶液 1.2 mL, 用壳聚糖薄膜选择吸附富集后, 于波长 618 nm 处分光光度法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Cu}^{2+}$ -锌试剂络合物吸收光谱

本实验用浓度为  $1.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Cu}^{2+}$ -锌试剂溶液, 分别对  $\text{Cu}^{2+}$ -锌试剂络合物在溶液中及在壳聚糖薄膜上进行了吸收光谱测定。结果表明, 溶液中  $\text{Cu}^{2+}$ -锌试剂络合物最大吸收波长为 608 nm, 而络合物吸附于壳聚糖薄膜上之后, 最大吸收波长为

<sup>†</sup> 收稿日期: 1998-07-16

陕西省教委重点科研计划资助项目(98JZK12)

作者简介: 韩肃(1973-), 硕士生

618 nm,发生了“红移”现象。原因可能是壳聚糖分子中氨基配位结合  $\text{Cu}^{2+}$  之后,与锌试剂配位结合  $\text{Cu}^{2+}$  相比较而言,导致配位场强度减小, $\text{Cu}^{2+}$  外层轨道分裂能减小,激发电子跃迁所需能量减小,从而吸收波长增大。吸收曲线如图 1 所示。

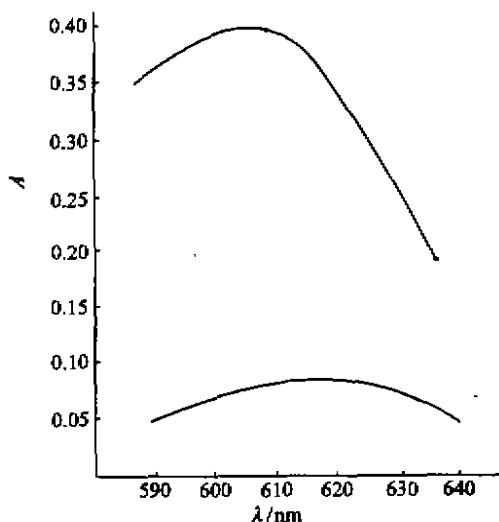


图 1  $\text{Cu}^{2+}$ -锌试剂络合物分别在溶液中(曲线 a)与薄膜上(曲线 b)的吸收曲线

Fig. 1 Adsorptive Curves of  $\text{Cu}^{2+}$ -Zincon Complex in the Solution (Curve a) and on the Chitosan Film (Curve b)

## 2.2 吸附时间选择

$\text{Cu}^{2+}$ -锌试剂络合物吸附于壳聚糖薄膜上需要一定的时间,而且选择络合物吸附于壳聚糖薄膜上最大吸附时间至关重要,直接影响工作曲线的测定。实验中测定了吸附时间不同的络合物吸光度变化情况,结果表明,随着吸附时间增加,壳聚糖膜吸附量增大,12 min 后可达到最大吸附。

## 2.3 酸度的影响

$\text{Cu}^{2+}$  与锌试剂反应形成络合物的完全程度取决于溶液的酸度。因此,本文对酸度的影响进行了试

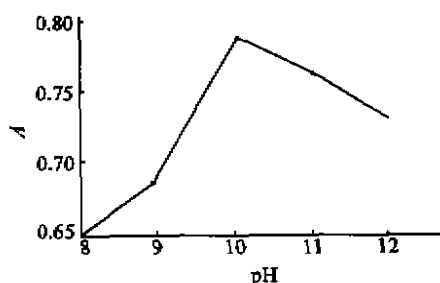


图 2 酸度的影响

Fig. 2 The Effect of pH on the Adsorption

验。结果如图 2 所示。由图可知,反应完全的最佳酸

度为 pH 10。

## 2.4 锌试剂用量的影响

结果表明,对  $1\text{g} \cdot \text{L}^{-1}\text{Cu}^{2+}$ ,  $1 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  锌试剂的用量在 1.2 mL 时,吸光度最大。如图 3 所示。

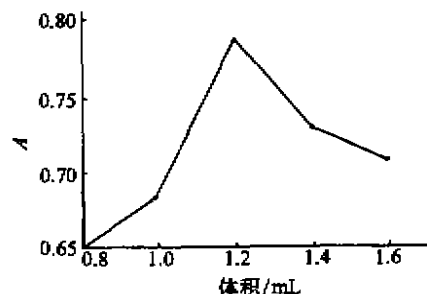


图 3 锌试剂用量对吸光度的影响

Fig. 3 The Effect of the Amount of Zincon on the Adsorption

## 2.5 络合物的稳定性

对  $\text{Cu}^{2+}$ -锌试剂络合物在溶液中及壳聚糖薄膜上的稳定性进行了试验。结果表明  $\text{Cu}^{2+}$ -锌试剂络合物在溶液中 2 h 内保持稳定,吸附于壳聚糖薄膜上至少 3 h 内稳定存在。表明  $\text{Cu}^{2+}$ -锌试剂络合物在壳聚糖膜上比在溶液中更能稳定存在。

## 2.6 工作曲线

准确配制浓度为 1.0、2.0、3.0、4.0  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  的  $\text{Cu}^{2+}$ -锌试剂络合物系列标准溶液,用壳聚糖薄膜吸附后,进行分光光度测定。实验结果表明,铜含量在 1~4  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  范围内呈良好的线性关系。其结果如图 4 所示。回归方程为

$$A = 0.0028 + 0.0382 \cdot C(\mu\text{g}/\text{mL})$$

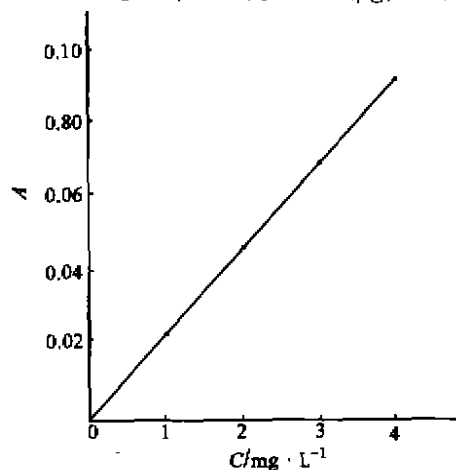


图 4  $\text{Cu}^{2+}$ -锌试剂络合物吸附于壳聚糖薄膜上的工作曲线

Fig. 4 Calibration Curve of  $\text{Cu}^{2+}$ -Zincon Complex Adsorbed on the Chitosan Films

相关系数  $r$  为 0.999 2, 最低检测限为  $0.3 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

### 2.7 共存离子的影响

本文主要试验了能与锌试剂形成络合物的一些重金属离子。结果表明, 对  $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ -锌试剂络合物而言, 相对误差  $\leq 5\%$  情况下, 加入  $4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{Co}^{2+}$  不干扰, 加入  $7 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{Ni}^{2+}$  不干扰, 加入  $6 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{Zn}^{2+}$  不干扰, 加入  $44 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{Hg}^{2+}$  溶液基本不干扰, 加入  $1.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$  溶液基本不干扰。

### 2.8 壳聚糖薄膜的再生

将已吸附有  $\text{Cu}^{2+}$ -锌试剂络合物的壳聚糖薄膜在丙酮与水(1:1)混合液中浸泡 14 h 后, 经分光光度计检测表明薄膜上络合物被完全脱掉, 说明壳聚糖薄膜可回收再利用。

### 2.9 样品分析

应用本方法分别对电镀铜液、工业废水、电镀废水进行了测定, 同时用原子吸收法进行对照试验, 两种结果一致, 实验结果如表 1 所示。

表 1 样品分析结果

Tab. 1 The Result of Samples Analyzing

样品	测定值	原子吸收值	相对偏差/%	加入量	测得量	回收率/%
	$\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$		$\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$		
电镀铜液	2.609	2.640	1.2	1	3.596	98.7
电镀废水	1.314	1.344	2.0	1	2.341	98.8
工业废水	1.314	1.038	2.3	1	2.105	95.7

### 参 考 文 献

- 1 翟秀静, 刘晓霞, 李 艺. 壳聚糖制膜研究. 化学世界, 1995, 36(6): 302~305
- 2 杭州大学化学系分析化学教研室. 分析化学手册, 第三分册. 兰州: 甘肃教育出版社, 1982. 468

(编 辑 时亚丽)

## Spectrometric Determination of Copper ( I ) with Chitosan Film's Selective Absorption

HAN Su WEI Yongfeng YAN Hongtao

(Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an, 710069)

**Abstract** Copper ion complexation with Zincon in pH10  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  solution is selectively absorbed by chitosan thin film, then is determined by spectrometry. Calibration curve were founded to be linear over the range 1 to  $4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  of  $\text{Cu}^{2+}$ . Coefficient of correlation is 0.999 2, and the limit of detection is  $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ . The method was applied to determine copper ( I ) in electroplated solution with a satisfactory result.

**Keywords** chitosan; film; absorption; Zincon; reagent; copper ion