

分散液相微萃取光度法测定水中痕量铜

黄运瑞, 张廉奉, 卢驰元, 田博文

(南阳师范学院化学与制药工程学院, 河南南阳 473061)

摘要:以氯仿为萃取剂, 甲醇为分散剂, 铜试剂(二乙基二硫代氨基甲酸钠)为螯合剂, 建立了分散液相微萃取-分光光度法测定水中痕量铜的新方法。于 50 mL 离心试管中加入一定量的 Cu^{2+} 标准溶液、50 μL 1.0 g/L 铜试剂溶液, 加水稀释至近 50 mL, 用 1 mol/L 盐酸调节 pH 值为 3.0, 定容。然后将 3.25 mL 由氯仿与无水甲醇组成的体积比为 3:10 的混合液快速打入该离心管中, 使之混合形成均匀浊相, 萃取 4 min 后在 3 000 r/min 的条件下离心分离 2 min, 再抽取下层萃取液置于光程为 1 cm 的微型石英比色皿中。以空白试剂为参比, 在波长为 440 nm 处测定其吸光度, 结果表明, 铜质量浓度在 0.5~10 $\mu\text{g/L}$ 范围内与其对应的吸光度呈良好的线性关系, 相关系数(r)为 0.993 9, 方法检出限为 0.069 $\mu\text{g/L}$ 。将实验方法应用于水样中痕量铜的测定, 测得结果与火焰原子吸收光谱法(FAAS)基本一致, 相对标准偏差(RSD, $n=5$)为 3.1%~4.0%。

关键词:分散液相微萃取; 分光光度法; 铜

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2016)12-0065-04

铜一方面是动植物和人体内必须的微量营养素之一; 另一方面, 若铜摄入量过多, 则会对人、水生生物有很大的毒性, 对生态也不利^[1-3]。铜的污染源主要有矿物冶炼、电镀、石油化工等企业排放的废水。随着全球工业化的日益发展, 环境中的铜污染变得日益严重。因此, 研究准确、简便、快速测定环境中铜的方法具有重要意义。

目前铜的测定方法主要有电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[4-5]、原子吸收光谱法(AAS)^[6-7]、电化学法^[8-9]、分光光度法^[10-11]。分光光度法因其操作简便、设备简单而被广泛应用。在实际测量过程中, 由于环境水样组成复杂且铜含量低, 需要对样品进行处理后再采用光度法进行测定。分散液相微萃取(DLLME)是近年来发展起来的一种操作简便、富集效率高、成本低、所需有机溶剂用量极少的液相微萃取新技术, 主要用于对液体样品中的痕量物质进行富集^[12-16]。本文利用铜离子可与铜试剂形成稳定且难溶于水易溶于氯仿的黄色螯合物这一性质, 采用分散液相微萃取技术, 将铜与铜试剂反应形成的金属螯合物从水样中分离富集出来,

建立了分光光度法测定水样中痕量铜的方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: 722 型分栅分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司); AE224 型电子天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司); JW-1042 离心机(安徽嘉文仪器装备有限公司)。

Cu^{2+} 标准储备液: 1.000 g/L, 准确称取 0.100 0 g 质量分数为 99.99% 的纯铜, 用 20 mL 由硫酸和硝酸组成的体积比为 1:1 的混酸溶解, 再转移至 100 mL 容量瓶中, 用水定容; Cu^{2+} 标准溶液: 100.0 $\mu\text{g/L}$, 用 Cu^{2+} 标准储备液稀释而成; 铜试剂溶液: 1.0 g/L, 用水将铜试剂溶解配制而成。

所用试剂均为分析纯; 实验用水均为去离子水; 实验所用器皿均用硝酸(1+1)浸泡 12 h 以上, 用水淋洗干净, 晾干备用。

1.2 实验方法

准确移取一定量的 Cu^{2+} 标准溶液于 50 mL 离心试管中, 滴加适量水, 然后加 50 μL 1.0 g/L 铜试

收稿日期: 2016-02-16

基金项目: 河南省科技厅基础与前沿研究项目(162300410021)

作者简介: 黄运瑞(1970—), 女, 博士, 副教授, 研究方向为环境分析化学; E-mail: huangyunrui@nynu.edu.cn

剂溶液,振荡使溶液混合均匀,再加水稀释至近 50 mL,用 1 mol/L 盐酸调节 pH 值为 3.0,定容。将氯仿(萃取剂)与无水甲醇(分散剂)按体积比为 3:10 混合均匀后,用微量注射器取 3.25 mL 该混合溶液快速打入离心管中,形成均匀浊相,萃取 4 min,在 3 000 r/min 的条件下离心分离 2 min。通过离心,分散的氯仿微小液滴沉积于离心管的底部。用注射器抽去上层清液,留下下层萃取液,再抽取下层萃取液置于光程为 1 cm 的微型石英比色皿(总体积为 0.7 mL)中,以空白试剂为参比,在 440 nm 处测定其吸光度。

1.3 样品的处理

采集南阳市白河水样、实验室自来水。水样采集后使用 0.45 μm 的微孔膜过滤,储存在塑料瓶中低温保存。

2 结果与讨论

2.1 pH 值

在 Cu^{2+} 质量浓度为 2 $\mu\text{g/L}$ 时,考察了溶液 pH 值在 1.0~9.0 范围内对铜萃取率的影响。结果表明,刚开始时铜的萃取率随着溶液 pH 值的增大而增大,在 pH 3.0 时达到最大,然后随着 pH 值的继续增大,有逐渐下降的趋势,最后在 pH 6.5~8.5 之间保持稳定。考虑到碱性太强,铜离子会生成氢氧化物沉淀从而不被萃取,进而影响测定结果。故实验选择体系 pH 值为 3.0。

2.2 萃取剂种类及其用量

分散液相微萃取技术要求萃取剂在水中的溶解度小,密度比水大且对金属螯合物有很好的溶解性。在 Cu^{2+} 质量浓度为 2 $\mu\text{g/L}$ 时,分别考察了 500 μL 的四氯化碳、氯仿、二氯甲烷和氯苯 4 种有机溶剂的萃取效果,结果发现氯仿的萃取效果最好,所以实验选择氯仿作为萃取剂。为了考察氯仿用量对萃取率的影响,进一步对氯仿体积在 250~1 250 μL 范围内进行了优化。结果表明:刚开始时,随着氯仿体积的逐渐增大萃取率逐渐增加,这可能是因为此时随着氯仿体积的增加,铜与铜试剂反应形成的金属螯合物被萃取的量也会随之增加,故而萃取率也随之增加;当氯仿体积为 750 μL 时,萃取率最大且稳定。实验选择用 750 μL 的氯仿进行萃取。

2.3 分散剂及其体积

分散液相微萃取要求分散剂能与萃取剂和水互溶,才能使萃取的有机相分散成极小的液滴分散到样品溶液中,增大接触面,达到好的萃取效果。考察

了常见的 4 种分散剂甲醇、乙醇、丙酮和乙腈(体积都是 2.0 mL)对萃取率的影响,发现甲醇的效果最好,所以实验选用甲醇作分散剂。在 Cu^{2+} 质量浓度为 2 $\mu\text{g/L}$ 时,考察了分散剂体积在 1.0~3.0 mL 范围内对萃取率的影响。结果表明:刚开始时,随着甲醇体积的增大,萃取率逐渐增大;当甲醇体积达到 2.5 mL 时萃取率最大;进一步增加甲醇体积,萃取率反而减小。这可能是因为甲醇体积较少时,萃取剂的液滴不够小,接触面不大,故而萃取率随着萃取剂体积的增加而增大;但若甲醇体积太大,铜与铜试剂反应形成的金属螯合物在水中溶解度较大^[13],因此萃取率会有所降低。故实验选择 2.5 mL 甲醇作为分散剂。

2.4 铜试剂溶液用量

铜试剂的用量是影响萃取率的又一重要因素。在 Cu^{2+} 质量浓度为 2 $\mu\text{g/L}$ 时,考察了 1.0 g/L 铜试剂溶液的体积分别为 30、40、50、60、70 μL 时对萃取率的影响。结果发现:萃取率随着铜试剂溶液体积的增加先增大后降低;当铜试剂溶液体积为 50 μL 时萃取率最大。原因可能是铜试剂较少时, Cu^{2+} 不能被完全络合形成金属螯合物,故而随着铜试剂用量的增加,铜与铜试剂反应形成的金属螯合物会随之增加,故而萃取率也逐渐增加;当铜试剂过多时,过量的铜试剂会被萃取到有机相^[13],从而降低了萃取铜与铜试剂反应形成金属螯合物的效率。所以实验选择 1.0 g/L 铜试剂溶液的体积为 50 μL 。

2.5 萃取时间

在分散液相微萃取中,萃取时间也会影响萃取率。在 Cu^{2+} 质量浓度为 2 $\mu\text{g/L}$ 时,考察了萃取时间在 2~10 min 范围内对萃取率的影响,结果发现:萃取率随着萃取时间的增加先增加后保持稳定;当萃取时间达到 4 min 时,萃取效率最大。故实验选取萃取时间为 4 min。

2.6 离心时间

在分散液相萃取中,离心时间关系到离心程度,会影响到萃取率。在 Cu^{2+} 质量浓度为 2 $\mu\text{g/L}$ 时,考察了离心时间在 1~5 min 范围内对萃取率的影响。结果发现:随着离心时间的增大萃取率先增大后降低;当离心时间为 2 min 时萃取率最大。这可能是因为若离心时间太短,离心分离不充分,故而萃取率刚开始会随着离心时间的增加而增加;但萃取时间太长,会使离心机内溶液温度升高,从而增大铜与铜试剂反应形成的金属螯合物在水中的溶解度,

进而引起萃取率降低。故实验选择离心时间为 2 min。

2.7 校准曲线和检出限

配制一系列铜标准溶液,按最佳实验条件进行分离富集和测定,绘制铜的质量浓度与吸光度的关系曲线。结果表明,铜的线性范围为 0.5~10 μg/L,相关系数为 0.993 9,其线性方程为 $A=0.118 47+0.016 31\rho(\mu\text{g/L})$ 。对空白溶液平行测定 11 次,用其 3 倍标准偏差除以校准曲线的斜率求得方法的检出限为 0.069 μg/L。

2.8 共存离子的干扰

天然水中存在多种共存离子,为了考察共存离子对萃取效率的影响,向含有 2.0 μg/L Cu²⁺ 的 50

mL 溶液中分别加入 10 000 倍的 Na⁺、K⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻, 1 000 倍的 Ac⁻、Ca²⁺、Mg²⁺, 100 倍的 Ni²⁺、Al³⁺, 30 倍的 Pb²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺、Zn²⁺。10 倍的 Fe³⁺、Mn²⁺、Co²⁺ 进行干扰试验。结果表明,上述量的离子对 Cu²⁺ 的测定无明显影响。如果 Fe³⁺、Mn²⁺、Co²⁺ 含量过高,可以加入 5 mg EDTA 掩蔽。

3 样品分析

实验方法测定了南阳市白河水和自来水中铜的含量,并加入铜标准溶液进行加标回收试验,同时采用火焰原子吸收光谱法(FAAS)进行方法对照,结果见表 1。

表 1 水样中铜的测定结果

Table 1 Analytical results of copper in water samples

| 样品 Sample | 测定值 Found/(μg/L) | 相对标准偏差 RSD(n=5)/% | 加标量 Added/ (μg/L) | 测定总量 Total found/(μg/L) | 回收率 Recovery/% | FAAS 测定值 Found by FAAS/(μg/L) |
|--------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|-------------------|----------------------------------|
| 白河水 | 2.61 | 3.1 | 5.00 | 7.71 | 102 | 2.58 |
| 自来水 | 2.12 | 4.0 | 5.00 | 7.05 | 99 | 2.09 |

参考文献:

[1] 国家环境保护总局. 水和废水监测方法分析[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 291-354.

[2] Lina Dedelaite, Selin Kizilkaya, Hilal Incebay, et al. Electrochemical determination of Cu(II) ions using glassy carbon electrode modified by some nanomaterials and 3-nitroaniline[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 483: 279-284

[3] Z Wang, M Wang, G Wu, et al. Colorimetric detection of copper and efficient removal of heavy metal ions from water by diamine-functionalized SBA-15 [J]. Dalton Trans., 2014, 43: 8461-8468.

[4] 邱月梅, 张丹丹, 关冬冬. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定子午线轮胎用钢帘线镀层中铜含量及镀层厚度[J]. 理化检验: 化学分册, 2015, 51(11): 1534-1536. QIU Yue-mei, ZHANG Dan-dan, GUAN Dong-dong. ICP-AES determination of copper in plating layer of steel cords of meridional tire and thickness of the plating layer [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2015, 51(11): 1534-1536.

[5] 杨开放. 电感耦合等离子体发射光谱法测定水中常规金属元素[J]. 污染防治技术, 2014, 27(6): 47-49. YANG Kai-fang. ICP-OES determination of conventional metals in water[J]. Pollution Control Technology, 2014, 27(6): 47-49.

[6] 杜军良, 何海艳, 周玉, 等. 功能化温控离子液体萃取-火

焰原子吸收光谱法测定痕量铜[J]. 应用化工, 2015, 44(12): 2343-2346.

DU Jun-liang, HE Hai-yan, ZHOU Yu, et al. Task-specific temperature-assisted ionic liquid-flame atomic absorption spectrophotometry application in determination of trace copper[J]. Applied Chemical Industry, 2015, 44(12): 2323-2346.

[7] 张利敏, 程浩川, 万豆豆, 等. 二硫代乙二酰胺改性硅胶固相萃取-火焰原子吸收光谱法测定水中的痕量铜和铅[J]. 理化检验: 化学分册, 2015, 51(10): 1400-1404. ZHANG Li-min, CHENG Hao-chuan, WAN Dou-dou, et al. Determination of trace copper and lead in water by FAAS combined with SPE using dithiooxamide modified silica[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2015, 51(10): 1400-1404.

[8] L Cui, J Wu, J Li, et al. Electrochemical detection of Cu²⁺ through Ag nanoparticle assembly regulated by copper-catalyzed oxidation of cysteamine[J]. Biosens. Bioelectron., 2014, 55: 272-277.

[9] 牙禹, 王天顺, 莫磊兴, 等. 基于有序介孔碳/纳米金/L-半胱氨酸修饰电极测定铜(II) [J]. 分析实验室, 2014, 33(12): 1447-1450. YA Yu, WANG Tian-shun, MO Lei-xing, et al. Sensitive determination of copper(II) based on an ordered mesoporous carbon/nano-gold/L-cysteine modified electrode [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014, 33(12): 1447-1450.

- [10] 陈文宾, 殷磊, 王琼, 等. 1-(4-安替比林)-3-(3,4,6-三溴苯基)-三氮烯的合成及其与铜(II)的显色反应[J]. *冶金分析*, 2011, 31(12): 62-66.
CHEN Wen-bin, YIN Lei, WANG Qiong, et al. Synthesis of 1-(4-antipyrine)-3-(2,4,6-tribromophenyl)-triazene and its color reaction with copper(II)[J]. *Metallurgical Analysis*, 2011, 31(12): 62-66.
- [11] 黄运瑞, 周悦, 李阳, 等. N-对氯苯甲酰基-N'-(对苯磺酸钠)硫脲的合成及其与铜(II)显色反应的研究[J]. *化学研究与应用*, 2015, 27(4): 530-532.
HUANG Yun-rui, ZHOU Yue, LI Yang, et al. Study on synthesis of N-(*p*-chlorbenzoyl)-N'-(sodium *p*-benzenesulfonate) thiourea and its color reaction with Cu(II)[J]. *Chemical Research and Application*, 2015, 27(4): 530-532.
- [12] 邓勃. 一种新的液液萃取模式-分散液液微萃取[J]. *现代科学仪器*, 2010(3): 123-130.
DENG Bo. A novel liquid/liquid extraction mode-dispersive liquid/liquid microextraction[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2010(3): 123-130.
- [13] Yong Li, Guilong Peng, Qiang He, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop followed by ICP-MS for the simultaneous determination of heavy metals in wastewaters [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 140: 156-161.
- [14] N Jalbani, M Soylak. Ligandless ultrasonic-assisted and ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction of copper, nickel and lead in different food samples [J]. *Food Chemistry*, 2015, 167: 433-437.
- [15] 周敏, 杜晓婷, 李玮, 等. 分散液相微萃取-气相色谱-质谱联用法测定水样中的四乙基铅[J]. *质谱学报*, 2011, 32(6): 355-359.
ZHOU Min, DU Xiao-ting, LI Wei, et al. Analysis of tetraethyl lead in water samples by dispersive liquid-liquid micro-extraction coupled with GC/MS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2011, 32(6): 355-359.
- [16] Qingxiang Zhou, Na Zhao, Guohong Xie. Determination of lead in environmental waters with dispersive liquid-liquid microextraction prior to atomic fluorescence spectrometry [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189: 48-53.

Determination of trace copper in water by dispersive liquid phase microextraction combined with spectrophotometry

HUANG Yun-rui, ZHANG Lian-feng, LU Chi-yuan, TIAN Bo-wen

(College of Chemistry and Pharmacy Engineering, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, China)

Abstract: A new determination method of trace copper in water by dispersive liquid phase microextraction combined with spectrophotometry was established with chloroform as extraction agent, methanol as dispersant and copper reagent (sodium diethyldithiocarbamate) as chelating agent. Certain amount of Cu^{2+} standard solution and 50 μL of 1.0 g/L copper reagent solution were added into 50 mL centrifuge tube. After dilution with water to about 50 mL, the pH of solution was adjusted to 3.0 with 1 mol/L hydrochloric acid. Then, the solution was diluted to the mark. After that, 3.25 mL of mixture composed by chloroform and methanol with volume ratio of 3 : 10 was rapidly added into the centrifuge tube above to form uniformly turbid phase. After extraction for 4 min, the solution was centrifugally separated at 3 000 r/min for 2 min. The extract at lower layer was sampled into 1 cm micro quartz colorimetric utensil. The absorbance was measured at 440 nm with blank reagent as reference. The results showed that the mass concentration of copper in range of 0.5-10 $\mu\text{g/L}$ had good linear relationship with its corresponding absorbance. The correlation coefficient was 0.993 9. The detection limit of method was 0.069 $\mu\text{g/L}$. The proposed method was applied to the determination of trace copper in water sample, and the results were basically consistent with those obtained by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The relative standard deviations (RSD, $n=5$) were between 3.1% and 4.0%.

Key words: dispersive liquid phase microextraction; spectrophotometry; copper