

间羧基苦胺酸偶氮变色酸与铜的显色反应研究*

孙益明¹, 黄宝成², 曹淑红¹

(1. 盐城市产品质量监督检验所, 江苏 盐城 224005; 2. 盐城工学院 化工系, 江苏 盐城 224003)

摘 要:在磷酸介质中, Cu^{2+} 离子与间羧基苦胺酸偶氮变色酸反应生成络合比为 1:2 的稳定蓝色络合物, 该络合物在 663 nm 处有最大吸收, 其摩尔吸光系数为 $2.88 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Cu^{2+} 离子含量在 0 ~ 25 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$ 范围内遵守比尔定律, 方法用于铝合金中铜含量的测定, 铜的标准回收率在 95% ~ 102% 之间, 结果满意。

关键词:间羧基苦胺酸偶氮变色酸; 铜; 光度法; 铝合金

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1008 - 5092(2001)01 - 0016 - 03

间羧基苦胺酸偶氮变色酸(以下简称 mk)曾用于铅和铈的测定^[1,2], 我们在研究中发现该试剂与铜也有灵敏的显色反应。实验表明, 在磷酸介质中, mk 与 $\text{Cu}(\text{II})$ 可生成络合比为 2:1 的稳定的蓝色络合物, 其最大吸收波长为 663 nm, 摩尔吸光系数为 $2.88 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 铜含量在 0 ~ 25 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$ 范围内遵守比尔定律, 方法用于各种铝合金中铜含量的测定, 标准回收率达 95% ~ 102%, 与同类测定铜的方法^[3-4] 比较, 体系中 Mn 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 $\text{Cr}(\text{III})$ 的允许量明显提高, 当用抗坏血酸或草酸掩蔽时, $\text{Fe}(\text{III})$ 的允许量也可提高到 2.5 mg/25 ml, 具有很高的选择性; 同时显色体系简单, 无须进行预处理。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

723 型光栅分光光度计(上海第三分析仪器厂); pH S-3 型精密数显酸度计(上海天达仪器有限公司); 25 ml 容量瓶。

铜标准溶液 10 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$; H_3PO_4 溶液 2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 间羧基苦胺酸偶氮变色酸溶液(由上海长科试剂研究所提供)0.02%。

1.2 实验方法

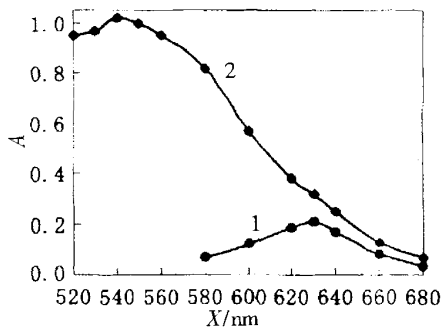
于 25 ml 容量瓶中, 加入不大于 30 μg 的铜标准溶液, 5 ml 浓度为 2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_3PO_4 溶液, 10 ml

蒸馏水, 摇匀, 加入 4 ml 浓度为 0.02% mk 溶液, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。用 1 cm 比色皿, 以试剂空白为参比, 于 630 nm 处测定吸光度。

2 结果与讨论

2.1 络合物的吸收光谱

吸收曲线见图 1, Cu^{2+} 与 mk 在 H_3PO_4 介质中所形成的络合物, 以试剂空白为参比, 最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}} = 630 \text{ nm}$, 试剂空白的最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$, 对比度 $\Delta\lambda = 85 \text{ nm}$ 。



1. 间羧基苦胺酸偶氮变色酸试剂空白对蒸馏水;
2. 间羧基苦胺酸偶氮变色酸 - Cu^{2+} 对试剂空白。

图 1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption Spectrum

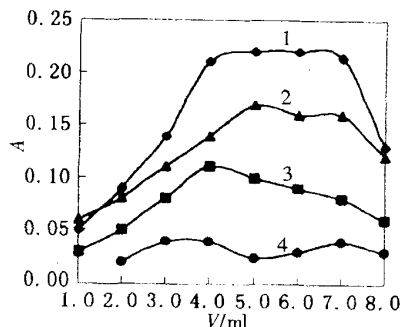
2.2 介质及显色酸度

对 2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_3PO_4 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 等

* 收稿日期: 2001 - 02 - 13

作者简介: 孙益明(1966-), 男, 江苏盐城市人, 盐城市产品质量监督检验所工程师。

不同酸分别进行了试验,发现在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ 介质中,当加入量为 $4 \sim 6 \text{ ml}$ 时, mk 与 Cu^{2+} 形成的络合物吸光度最大、稳定性最好,见图 2。实验选用 5 ml 浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_3PO_4 溶液。



1. $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}^+ \text{PO}_4$; 2. $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$;
3. $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$; 4. $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$

图2 介质及显色酸度

Fig.2 Medium and acidity of chromogenic reaction

2.3 显色剂的用量

试验表明,当 0.02% mk 用量在 4.0 ml 左右时吸光度最大且稳定,实验选用 4.0 ml 。

2.4 显色速度及稳定时间

按照实验方法加入 mk 显色剂,用水定容后,摇匀,体系立即显色,即可进行测定,络合物至少在 24 h 内稳定。

2.5 络合物的组成

采用摩尔比法和连续浓度变化法可测得 mk 与 Cu^{2+} 的摩尔比为 $2:1$ 。见图 3、图 4。

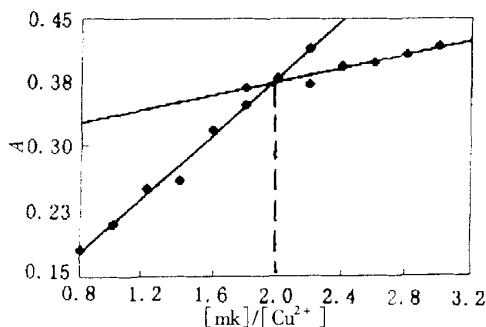


图3 摩尔比法测定络合物的组成

Fig.3 Composition determination of the complex by molar ratio method

2.6 工作曲线

分别移取铜标液 $0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 \text{ ml}$ 于 6 只 25 ml 容量瓶中,按照实验方法操作测

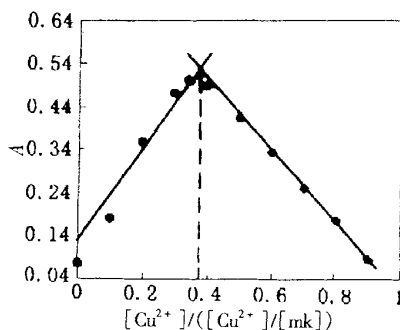


图4 连续变化法测定络合物的组成

Fig.4 Composition determination of the complex by constant variation

定各自的吸光度值,绘制工作曲线,铜含量在 $0 \sim 25 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$ 内符合比尔定律。

2.7 共存离子的影响

对于 $25 \mu\text{g} \text{ Cu}^{2+}$, 相对误差不大于 $\pm 5\%$ 时,可允许的共存离子量为 (mg): Zn^{2+} (8); Na^+ , NH_4^+ (10); Mn^{2+} (3); Sr^{2+} (0.5); Ba^{2+} (0.1); Mg^{2+} (4); Co^{2+} (1.5); Ti(IV) (0.5); Fe(III) (0.04); Al(III) (5); Cr(III) (1); Ni^{2+} (0.3); F^- (5); Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- (10); 草酸 (5); 抗坏血酸 (100); 柠檬酸 (80); 酒石酸 (250); 焦磷酸钠 (150)。Fe(III)对铜的测定影响较大,当用草酸、焦磷酸钠,抗坏血酸掩蔽等可使其允许量提高到 $2 \text{ mg}/25 \text{ ml}$ 。体系中有氧化性物质存在时,显色剂会遭到破坏,应加以分离或掩蔽。

3 样品分析

准确称取 0.1000 g 铝合金样品于 250 ml 烧杯中,加入 2 g 氢氧化钠, 10 ml 蒸馏水,加热使样品溶解完全,滴加数滴过氧化氢 (30%),再加热至无小气泡放出,稍冷,小心加入盐酸 ($1+5$),至产生白色絮状沉淀后又刚好溶解清亮,再补加 5 ml 盐酸 ($1+5$) (当硅含量高时,需过滤硅的沉淀),继续加热至试液体积约 50 ml 左右,取下冷却至室温,移入 100 ml 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

根据试样中铜含量的高低,移取上述试液 $0.5 \sim 5.0 \text{ ml}$,按照实验方法步骤操作,对几种铝合金标准样品中铜的含量进行了测定,结果见表 1。

表 1 样品分析结果
Table 1 Analytical results of the samples

试样	标准值/%	测定值/%			RSD/%	加入铜量/ μg		回收铜量/ μg		回收率/%
LF10	0.18	0.17	0.18	0.17	4.16	10	9.6	9.7	9.7	97
		0.16	0.17	($x = 0.17$)						
LY13	4.36	4.34	4.36	4.34	0.19	20	19.7	19.5	19.7	98
		4.35	4.35	($x = 4.35$)						
ZL105	1.35	1.32	1.33	1.35	0.85	10	9.4	9.5	9.6	95
		1.33	1.34	($x = 1.33$)						
LD7	2.34	2.36	2.36	2.37	0.46	15	14.8	15.4	15.6	102
		2.34	2.36	($x = 2.36$)						

参考文献:

- [1] 程思传,潘教麦,徐钟隼.新显色剂间羧基偶氮苦胺酸光度测定铈的研究—钢铁中微量铈的测定[J].分析试验室,1993,12(2):40.
- [2] 第一机械工业部上海材料研究所.金属材料化学分析方法[M].北京:机械工业出版社,1982.
- [3] 龙莉,徐其亨.锰(II)-对二安替比林基邻溴苯基甲烷催化光度法测定痕量铜[J].冶金分析,1997,17(3):12.
- [4] 阎永胜,王香,赵钦勋,等.溶剂浮选光度法测定痕量铜[J].分析试验室,1999,18(3):93.

Study on the Chromogenic Reaction of Cu(II) with Picramazochrom-m-COOH

SUN Yi-ming¹, HUANG Bao-cheng², CAO Shu-hong¹

(1. Yancheng Institute for product inspection and supervision, Jiangsu Yancheng 224005, PRC; 2. Department of Chemical Engineering of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, PRC)

Abstract: In a medium of phosphoric acid, a stable blue complex is formed between copper(II) ion and picramazochrom-m-COOH with its maximum absorption at 663 nm and apparent molar absorptivity of $2.88 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The composition of the complex is detected to be $\text{mk} : \text{Cu(II)} = 2 : 1$. Beer's law is obeyed in the concentration range of $1 \sim 25 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$ of Cu(II). This method has been applied to the determination of copper(II) in aluminium alloys with a satisfactory result of a standard recovery of 95% ~ 102%.

Keywords: picramazochrom-m-COOH; copper; spectrophotometry; aluminium alloy

(上接第 5 页)

- [7] 侯贵华.煅烧石膏对硅酸钙水化过程的影响[J].盐城工学院学报,1999,(3):1~43.
- [8] 杨南如.无机非金属材料测试方法[M].武汉:武汉工业大学出版社,1989.
- [9] Older I. Hydration of C_3A in portland cement in the presence of different forms of calcium sulfate[C]. The 7th. Int. Congr. Chem. Cem, Paris, 1980, (3):510~512.
- [10] 成希弼.水泥中所用石膏种类与其溶解速度的关系[J].硅酸盐学报,1987, 15(2):179~181.

Investigation on the Effect of Calcined-gypsum on the Early Hydration of Portland Cement

HOU Gui-hua

(Department of Building Material Engineering of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, PRC)

Abstract: By experiment methods of DTA, XRD, IR, Chemical combined water analysis, Ca(OH)_2 content and so forth, the effect of gypsum and calcined-gypsum on the early hydration of Portland Cement was investigated. The result showed that the hydrate product of the cement added calcined-gypsum has more Ca(OH)_2 content during whole hydrating stage, less chemical combined water before 1 day and more after 1 day, and ettringite can not formed before 1 day compared with adding gypsum. The research indicated that adding calcined-gypsum instead gypsum to cement can reinforce the early strength of cement, because the aluminate phase present in clinker can not hydrate to form ettringite during 1 day due to low dissolution rate of calcined-gypsum, so retarding action of ettringite on clinker hydration is decreased, the whole clinker mineral hydration is accelerated, the paste strength is increased.

Keywords: gypsum; calcined-gypsum; ettringite; retarding mechanism