

二苯碳酰二肼分析应用研究

黄选忠, 邹绍仙

(湖北兴山县疾病预防控制中心, 兴山, 443711)

二苯碳酰二肼(DPC), 又称二苯胺基脒, 是 Cr(VI)的高灵敏和选择性显色试剂, 分子式为 $C_{13}H_{14}N_4O$ 。微溶于水, 溶于热醇、丙酮, 在空气中逐渐变成红色, 须避光贮存。可用作氧化还原指示剂、吸附指示剂和光度分析的显色剂, 二苯碳酰二肼分光光度法^[1]是测定生活饮用水中六价铬的国家标准方法, 同时也应用于 Cu(II)^[2-10]、V(V)^[11-12]和 Mn(II)^[13]等金属离子的光度法测定。本文就二苯碳酰二肼分析应用情况总结分析于下。

一、铜的光度法测定

1、Cu(II)-DPC 二元配合物萃取光度法

利用在碱性介质中 Cu(II)可与 DPC 发生灵敏的显色反应生成不溶于水但可溶于氯仿等有机溶剂的紫红色二元配合物的原理, 建立了测定微量 Cu^{2+} 的高灵敏 DPC 萃取光度法^[2-3], 方法的 Cu^{2+} 含量在 0~9.0 $\mu g/10 mL$ 的范围内符合比尔定律, 工作曲线的回归方程为: $A=0.0102+0.1143C_{(Cu(II), \mu g)}$, $r=0.9996$, 由线性回归法求得的表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{540}=1.5 \times 10^5 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, 是光度法测定微量 Cu^{2+} 最灵敏的方法之一, 方法选择性良好, 直接应用于水、汽水等样品中微量 Cu^{2+} 的测定, 获得满意的结果。

2、Cu(II)-DPC-表面活性剂多元配合物光度法及流动注射光度法

在 Cu(II)-DPC 显色体系中引入阳离子表面活性剂溴化十六烷基吡啶 (CPB), 建立了高灵敏 Cu(II)-DPC-CPB 三元显色体系测定微量 Cu^{2+} 的新分光光度法^[4], Cu(II)-DPC-CPB 配合物的最大吸收波长 (λ_{max}) 位于 510nm, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon=1.65 \times 10^6 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, Cu^{2+} 含量在 0.05~1.0 $\mu g/25 mL$ 的范围内符合比尔定律, 该方法的灵敏度高, 选择性良好, 应用于水中微量 Cu^{2+} 的测定, 结果满意。

在 Cu(II)-DPC-CPB 显色体系引入非表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚 (OP), 建立了 Cu(II)-DPC-CPB-OP 四元显色体系测定微量 Cu^{2+} 的分光光度法^[5], Cu(II)-DPC-CPB-OP 四元配合物的 λ_{max} 位于 480nm, Cu^{2+} 含量在 0~2.0 $\mu g/50 mL$ 的范围内符合比尔定律, 由工作曲线测得表观摩尔吸光系数 $\epsilon=1.8 \times 10^6 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, 经三苯胺萃取干扰离子后, 应用于煤矸石中微量铜的测定, 结果满意。

在 Cu(II)-DPC 显色体系中引入阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠 (SLS)、非离子表面活性剂 (OP), 建立了高灵敏 Cu(II)-DPC-SLS-OP 四元显色体系测定微量 Cu^{2+} 的分光光度法^[6], Cu(II)-DPC-SLS-OP 四元配合物的 λ_{max} 位于 570nm, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon=1.89 \times 10^5 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, Cu^{2+} 含量在 0~12 $\mu g/25 mL$ 的范围内符合比尔定律, 方法可不经萃取直接测定废水中微量 Cu^{2+} 。

肖新峰等^[7]研究了以 DPC 为显色剂, NaCl 溶液为反应介质, CPB 和乳化剂 OP 为增敏剂测定微量 Cu^{2+} 的分光光度体系, 建立了流动注射分光光度测定海水中痕量 Cu^{2+} 的方法, 检测波长为 500nm, 在最佳条件下, 方法的检出限为 0.003mg/L, Cu^{2+} 质量浓度在 0.005~0.050mg/L 的范围内与峰高测量值呈良好线

性关系, 线性方程为 $H(mv)=0.6161+0.1752 \times 10^{-3} \rho_{(Cu^{2+}, mg/L)}$, 相关系数 $r=0.9988$, 经掩蔽剂消除干扰后, 方法用于模拟海水、海水等高盐体系中 Cu^{2+} 的测定, 其结果与石墨炉原子吸收光谱法一致。

3、催化动力学光度法及垂直光路光度法

利用在碱性介质中, Cu^{2+} 对空气氧化 DPC 显红色的反应有较强的催化作用, 建立了测定痕量 Cu^{2+} 的新催化动力学光度法^[8], 方法 Cu^{2+} 含量在 $0.05 \sim 0.25 \mu g/27 mL$ 的范围内符合比尔定律, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon=1.0 \times 10^7 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, 方法应用于自来水、桔子水和标准水样中痕量 Cu^{2+} 的测定, 结果令人满意。

孙登明等^[9]研究了在弱酸性介质中, Cu^{2+} 催化过氧化氢氧化 DPC 生成二苯卡巴踪 (DPCO), 生成的 DPCO 再与 Cu^{2+} 反应生成有色配合物并被氯仿萃取, 通过测量有机相 (氯仿) 在 $550nm$ 波长下吸光度, 建立了催化-萃取光度法测定铜的新方法, 方法线性范围为 $5.0 \sim 500 \mu g/L$, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon=8.8 \times 10^4 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, 方法灵敏度高、选择性好, 可不经分离直接测定水、铝合金和岩石中的铜。

利用在碱性介质中, Cu^{2+} 催化空气氧化 DPC 生成二苯卡巴踪的指示反应, 以酶标仪为测量仪器, 以酶标板为显色容器, 建立了测定痕量 Cu^{2+} 的催化动力学垂直光路光度法^[10], Cu^{2+} 含量在 $0 \sim 3.0 ng/250 \mu L$ 范围内符合比尔定律, 由工作曲线测得表观摩尔吸光系数 $\epsilon=1.2 \times 10^7 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, 方法应用于化学试剂氨三乙酸和标准水样中铜的测定, 加标回收率在 $92\% \sim 95\%$, 相对标准偏差为 $3.0\% \sim 4.5\%$ ($n=6$)。

二、钒的光度测定

1、V(V)-DPC-CTMAB 三元配合物光度法

在弱酸性介质中, V(V) 与 DPC 和溴化十六烷基三甲铵 (CTMAB) 形成三元配合物, 该配合物的 λ_{max} 位于 $540nm$ 且可稳定 48 小时以上, V(V) 的质量浓度在 $0 \sim 25 \mu g/25mL$ 范围内符合比尔定律, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon=5 \times 10^4 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, 应用于石煤及一般岩石分析时, 可不经分离直接测定 $0.0X\%$ 的钒^[11]。

2、萃取催化动力学光度法

在柠檬酸介质中, 利用 V(V) 催化溴酸钾氧化 DPC 的指示反应, 用萃取平衡控制反应时间和水相中 DPC 的浓度及反应程度, 建立测定钒的萃取催化动力学光度法^[12]。

三、锰的光度测定

利用酸性介质中高锰酸盐 (MnO_4^-) 氧化 DPC 成淡黄色的氧化产物, 然后在碱性条件下转变成红色, 其颜色深浅与锰的浓度成正比的原理, 建立了测定锰的分光光度法^[13], 方法以铋酸钠为氧化剂, 在室温下迅速将 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- , 方法操作简便快速, 用于水中锰的测定结果满意。

参考文献

- [1] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 中华人民共和国国家标准 生活饮用水标准检验方法: 第 6 部分: 金属和类金属指标 GB/T5750.06-2023[S].北京: 中国标准出版社, 2023
- [2] 黄选忠.高灵敏二苯碳酰二肼萃取光度法测定微量铜[J].分析化学, 1990, 18 (3): 304
- [3] 黄选忠.苯氨基脲萃取光度法测定微量铜[J].理化检验-化学分册, 1991, 27 (1): 51, 53
- [4] 曹连诚, 邓泳南.高灵敏显色反应测定微量铜的方法研究[J].分析科学学报, 2004, 20 (2): 219-220

- [5] 唐冬秀, 宋和付, 李晓湘.分光光度法测定煤矸石中的微量铜[J].化学试剂, 2001, 23(3):161-162
- [6] 蒋国新.混合胶束增溶光度法测定微量铜[J].电镀与环保, 1993, 13(5):27
- [7] 肖新峰,王照丽,罗娅君,等.流动注射-分光光度法测定海水中微量铜[J].冶金分析, 2009.29 (5) : 59-62
- [8] 黄选忠, 吕全勇, 阮刚.一种测定痕量铜的新催化动力学光度法[J].分析试验室, 1992, 11 (2) : 38-39
- [9] 孙登明, 吴峰, 阮大文.用铜(II)-过氧化氢-二苯碳酰二肼/氯仿体系催化-萃取光度法测定铜[J].分析化学, 1996, 24 (6) : 673-676
- [10]黄选忠, 肖国荣.催化动力学垂直光路光度法测定痕量铜[J].理化检验-化学分册, 1996, 32 (1) : 20-21
- [11]李绍卿, 郭同章, 胡文清.用二苯碳酰二肼和溴化十六烷基三甲铵光度法测定钒[J].分析化学,1986,14 (2):129-131
- [12]孙登明,阮大文. 萃取催化动力学光度法测定痕量钒[J].分析化学,1996,24 (5):551-554
- [13] 周坚勇. 高锰酸氧化二苯碳酰二肼吸光光度法测定微量锰[J].理化检验-化学分册, 1996, 32 (1) : 51-52.

中国仪器仪表表学网