

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.01.002

## 表面活性剂增感-火焰原子吸收光谱法测定痕量铜

冒爱荣, 姚瑶, 陈亮, 蔡照胜\*

(盐城工学院化学化工学院, 江苏 盐城 224051)

**摘要:** 制备了一种新型表面活性剂3-氯-2-羟丙基二甲基脱氢枞基氯化铵(DHAHPTMA), 建立了一种以该表面活性剂为增感剂, 火焰原子吸收光谱法测定水中痕量铜的新方法。考察了仪器工作条件、表面活性剂种类及用量、介质种类及用量、共存离子等对铜含量测定的影响, 并对其增感机理进行了初探。实验结果表明, 方法的检出限为 $0.002 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 线性范围为 $0.01 \sim 1.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 相对标准偏差 $\leq 2.6\%$  ( $n=6$ ), 加标回收率在 $98.7\% \sim 101.6\%$ 之间。

**关键词:** 火焰原子吸收光谱法; 表面活性剂; 增感; 铜

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

## Determination of Trace Copper by Flame Atomic Absorption Spectrometry with Surfactant Sensitization

MAO Airong, YAO Yao, CHEN Liang, CAI Zhaosheng\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China)

**Abstract:** A new type of cationic surfactant, 3-dehydroabietylamin-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride (DHAHPTMA), was prepared, and used as a sensitizer to establish a new method for determination of trace copper in water. The effects of the working conditions of instrument, the type and dosage of surfactant, the type and dosage of medium, and the co-existing ions on the determination of copper content were investigated. Moreover, the mechanism of sensitization of DHAHPTMA was preliminary discussed. The experimental results indicated that the detection limit was  $0.002 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , the linear range was  $0.01 \sim 1.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , the relative standard deviation (RSD) was less than 2.6%, and the recoveries were 98.7%~101.4%.

**Keywords:** flame atomic absorption spectrometry; surfactant; sensibilization; copper

铜是人体所需的一种微量元素, 普遍存在于水体中。但如果人体过多摄入铜, 却会引起铜中毒症。饮用水中如含有大量的铜, 则会刺激肠胃道黏膜并产生呕吐, 会引起蛋白质变性, 进而损害人体器官<sup>[1]</sup>。因此, 对水体中铜含量进行快速、灵敏检测具有非常重要的意义。火焰原子吸收光谱法常用于试

样中铜含量的快速测定<sup>[2]</sup>, 但其测定范围为 $\mu\text{g/mL}$ 数量级。而水体中铜的含量一般仅为痕量级, 难以用火焰原子吸收光谱法进行直接测定。

表面活性剂在火焰原子吸收光谱法中对Cu、Cr、Ni和Al等金属离子的增感效应已被证实, 并取得广泛的应用<sup>[3-6]</sup>。3-氯-2-羟丙基二甲基脱氢枞基

收稿日期: 2021-06-12

修回日期: 2021-07-02

作者简介: 冒爱荣(1979—), 男, 博士, 高级实验师, email: maoairong@163.com

通信作者: 蔡照胜, email: jsyc\_czs@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(32071706), 江苏省生物质能源与材料重点实验室开放基金项目(JSBEM201607)

氯化铵(DHAHPTMA)作为一种新型阳离子表面活性剂<sup>[7]</sup>,其结构式如图1所示。该表面活性剂已被用作金属缓蚀剂、药物缓蚀剂和抗菌剂等,目前未见3-氯-2-羟丙基二甲基脱氢枞基氯化铵的增敏作用的相关研究报道。本文研究了3-氯-2-羟丙基二甲基脱氢枞基氯化铵对火焰原子吸收光谱法测定铜的增感作用,并应用于水中痕量铜的测定,取得了令人满意的结果。

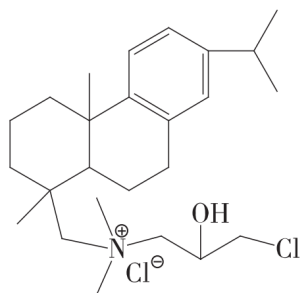


图1 3-氯-2-羟丙基二甲基脱氢枞基氯化铵的结构式

Fig.1 Structural formula for DHAHPTMA

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

TAS-986 型原子吸收分光光度计, N-1100S-SB1100 型旋转蒸发仪, DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器。

铜标准储备液( $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ): 将  $1.000 \text{ g}$  高纯金属铜粉(99.999%)溶解于少量浓硝酸中, 用硝酸(1%)溶液稀释至  $1 \text{ L}$ 。使用时用硝酸(1%)溶液逐级稀释至所需浓度。

盐酸、硝酸为优级纯, 松香胺、3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵、四氢呋喃、无水硫酸钠、乙醇、碳酸钾均为化学纯, 其它试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 仪器工作条件

测定波长为  $324.7 \text{ nm}$ , 光谱带宽为  $0.4 \text{ nm}$ , 灯电流为  $3.0 \text{ mA}$ , 燃烧器高度为  $6.0 \text{ mm}$ , 乙炔流量为  $1.6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 空气流量为  $6.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 DHAHPTMA 的制备

将  $0.04 \text{ mol}$  松香胺溶于  $50 \text{ mL}$  乙醇中, 加入  $0.06 \text{ mol}$  的 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CTA)和  $0.06 \text{ mol}$  碳酸钾(催化剂), 回流搅拌反应  $12 \text{ h}$ 。然后, 过滤除去过量的 CTA 和催化剂, 以  $30 \text{ mL}$  溶剂

洗涤固体, 合并滤液; 经减压蒸馏除去滤液中的溶剂, 再加  $50 \text{ mL}$  四氢呋喃使物料溶解, 加入  $4 \text{ g}$  活性炭, 加热回流  $30 \text{ min}$ ; 过滤, 滤液经无水硫酸钠干燥后, 再旋蒸除去约  $25 \text{ mL}$  四氢呋喃, 将物料于  $-10 \text{ }^{\circ}\text{C}$  下冷冻  $2 \text{ h}$ , 使四氢呋喃中的产品尽可能析出; 过滤分出析出的固体, 将所得产品置于真空干燥器中干燥  $24 \text{ h}$ <sup>[7]</sup>。

#### 1.3.2 铜的测定

准确移取一定量的铜标准溶液或水样于  $10 \text{ mL}$  的容量瓶中, 加入 3-氯-2-羟丙基二甲基脱氢枞基氯化铵( $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )  $1.0 \text{ mL}$  和盐酸溶液( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )  $1.0 \text{ mL}$ , 以二次蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。在最佳工作条件下, 用原子吸收分光光度计测定水中铜的吸光度。

#### 1.3.3 增感倍数的计算

增感倍数( $n$ )按式(1)计算:

$$n = \frac{A_1}{A_0} \quad (1)$$

式中:  $A_1$  为有表面活性剂时测得的吸光度值;  $A_0$  为无表面活性剂时测得的吸光度值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 仪器工作条件的选择

对铜空心阴极灯的工作电流( $A$ )、乙炔/空气流量( $B$ )以及燃烧器高度( $C$ )等影响检测方法灵敏度的三个主要因素, 进行三因素三水平正交实验<sup>[8]</sup>。当测定波长为  $324.7 \text{ nm}$ , 光谱带宽为  $0.4 \text{ nm}$  时, 正交实验结果如表 1 所示。从表 1 中的极差值可知, 燃烧器高度( $C$ )对吸光度值的影响最大, 其次为乙炔/空气流量( $B$ ), 再次为灯电流( $A$ ); 最优仪器工作条件为  $A_2B_1C_2$  组合, 即灯电流为  $3.0 \text{ mA}$ , 乙炔流量为  $1.6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 空气流量为  $6.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 燃烧器高度为  $6.0 \text{ mm}$ 。

### 2.2 表面活性剂种类及用量的选择

考察了相同浓度的十六烷基氯化吡啶(CPC)、十六烷基溴化吡啶(CPB)、十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)、三羟甲基丙烯酰甲烷(MTAC)、十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)和 3-氯-2-羟丙基二甲基脱氢枞基氯化铵(DHAHPTMA)等阳离子表面活性剂溶液对铜的增感作用。实验结果表明, CPC、CPB、DTAC、MTAC、CTMAB 和 DHAHPTMA 等对铜的吸光度均有不同程度的增感作用, 其中以

表1 正交实验结果

Tab.1 Results of orthogonal experiment

| 实验号   | 灯电流/mA | 乙炔/空气流量/(L·min <sup>-1</sup> ) | 燃烧器高度/mm | 吸光度   |
|-------|--------|--------------------------------|----------|-------|
| 1     | 2.0    | 1.6/6.0                        | 4.0      | 0.104 |
| 2     | 2.0    | 1.8/6.0                        | 6.0      | 0.126 |
| 3     | 2.0    | 2.0/6.0                        | 8.0      | 0.096 |
| 4     | 3.0    | 1.6/6.0                        | 6.0      | 0.152 |
| 5     | 3.0    | 1.8/6.0                        | 4.0      | 0.111 |
| 6     | 3.0    | 2.0/6.0                        | 8.0      | 0.106 |
| 7     | 4.0    | 1.6/6.0                        | 8.0      | 0.116 |
| 8     | 4.0    | 1.8/6.0                        | 6.0      | 0.128 |
| 9     | 4.0    | 2.0/6.0                        | 4.0      | 0.102 |
| $k_1$ | 0.326  | 0.372                          | 0.317    |       |
| $k_2$ | 0.369  | 0.365                          | 0.406    |       |
| $k_3$ | 0.346  | 0.304                          | 0.318    |       |
| $K_1$ | 0.109  | 0.124                          | 0.106    |       |
| $K_2$ | 0.123  | 0.122                          | 0.135    |       |
| $K_3$ | 0.115  | 0.101                          | 0.106    |       |
| $R$   | 0.014  | 0.023                          | 0.030    |       |

DHAHPTMA 的增感作用最为显著,增感倍数分别为 1.6、2.6、3.0、3.4、3.6 和 3.9 倍。因此,选择 DHAHPTMA 作增感剂进行后续实验。

考察了表面活性剂 3-氯-2-羟丙基二甲基脱氢枞基氯化铵溶液(50 g·L<sup>-1</sup>)的用量(0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 和 1.6 mL)对铜的吸光度的影响,实验结果如图 2 所示。实验结果表明,铜的吸光度随表面活性剂用量的增加而增大,当其用量达到 1.0 mL 时,吸光度趋于稳定。这是因为表面活性剂用量越大,被表面活性剂胶团所包裹的铜的量越多,铜在空气-乙炔火焰中被氧化的可能性越小,铜的原子化效率越高,吸光度值也就越大<sup>[5]</sup>。同时,当表面活性剂的用量大于 1.0 mL 时,表面活性剂可能会从溶液中不断析出,容易堵塞进样管,故实验选定表面活性剂的用量为 1.0 mL。

### 2.3 介质种类及用量的选择

考察了硝酸、盐酸、硫酸、磷酸等介质对铜含量测定的影响,实验结果如图 3 所示。实验结果表明,磷酸和硫酸两种介质的存在均对铜的测定产生严重的负干扰;而硝酸和盐酸两种介质的存在对铜的测定影响均较小,但硝酸在原子化过程中会对人体产

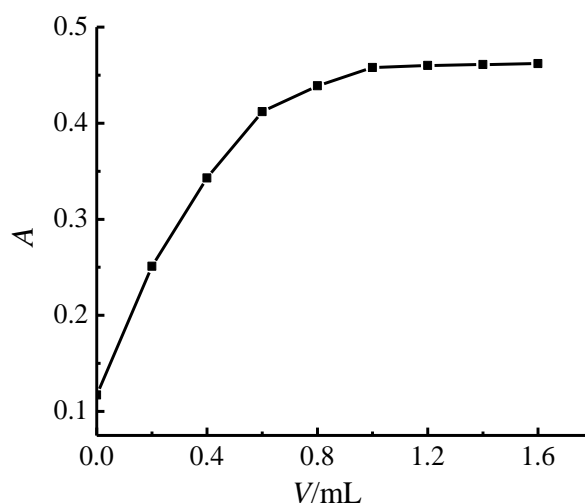


图2 DHAHPTMA 用量的影响

Fig.2 Effect of DHAHPTMA dosage

生伤害。因此,在测定实验中选择以盐酸作为介质<sup>[6]</sup>。当盐酸浓度小于 0.2 mol·L<sup>-1</sup>时,基本不影响铜的测定。本实验中,选择加入盐酸(1.0 mol·L<sup>-1</sup>) 1.0 mL,此时盐酸浓度为 0.1 mol·L<sup>-1</sup>。

### 2.4 共存离子干扰实验

按实验方法,对 50 μg·L<sup>-1</sup>的铜标准溶液进行测

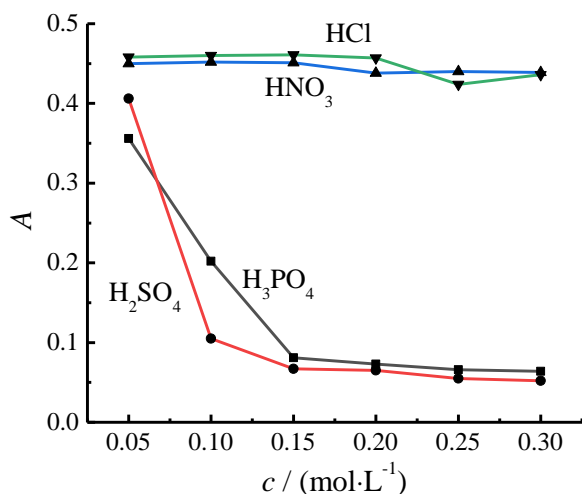


图3 介质的影响

Fig.3 Effect of medium

定,当相对误差在 $\pm 5\%$ 内,1000倍的 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ ,500倍的 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ ,20倍的 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 均不干扰测定。

## 2.5 标准曲线

配制0、0.05、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8和 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 铜标准系列溶液,在仪器最佳工作条件下,按实验方法依次测其吸光度,并绘制标准曲线,如图4所示。实验结果表明,铜的质量浓度在 $0.01 \sim 1.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,与吸光度呈良好的线性关系。线性回归方程为 $A=0.5199c-0.0029$ ,相关系数为0.9997。方法的检出限(3S/K)为 $0.002 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

## 2.6 增感机理

通过实验研究,对DHAHPTMA在火焰原子吸收分光光度法中对铜测定的增感机理进行了初步探讨。实验结果表明,DHAHPTMA的存在可以显著

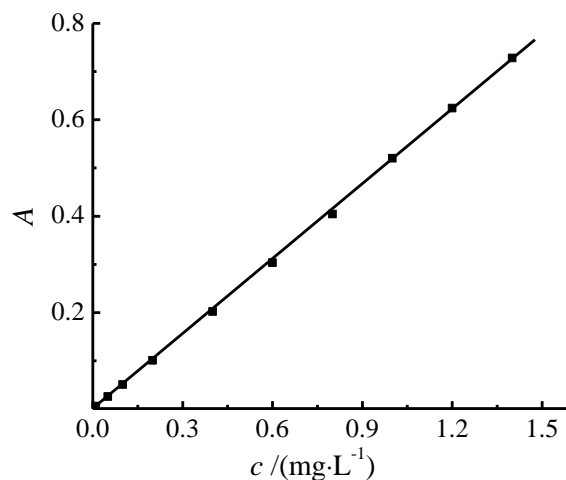


图4 铜的标准曲线

Fig.4 Standard curve of copper

提高方法的灵敏度和抗干扰能力。这是因为DHAHPTMA降低了溶液的表面张力,使样品溶液雾化后产生的雾滴变细,提高了雾化效率,加速了溶液的蒸发和待测铜离子的原子化,使吸光度值显著增大。同时,DHAHPTMA与金属离子可能形成了离子缔合物,扩大了共振体系,使激化能降低,在火焰中更有利于被测离子的解离和原子化,从而产生增敏作用<sup>[5]</sup>。

## 2.7 样品分析

将水样滤去悬浮物后,按实验方法测定铜含量,同时进行加标回收实验,分析结果见表2。由表2可知,本方法的加标回收率在98.7%~101.6%之间,相对标准偏差不超过2.6%( $n=6$ )。结果表明,本方法具有良好的精密度和准确度,适用于水中痕量铜的测定。

表2 水样分析结果

Tab.2 Analysis results of water samples

| 测定量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | 加入量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | 测定总量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | 回收率/% | RSD/% |
|--|--|---|-------|-------|
| 10.12                                    | 10.00                                    | 20.28                                     | 101.6 | 2.6   |
|  | 20.00                                    | 30.40                                     | 101.4 | 2.2   |
|  | 50.00                                    | 59.48                                     | 98.7  | 1.8   |

## 3 结论

制备了新型阳离子表面活性剂3-氯-2-羟丙基二甲基脱氢枞基氯化铵,并以其为增感剂,建立了火焰原子吸收光谱法测定水中痕量铜的测定方法。在

盐酸介质中,铜的浓度在 $0.01 \sim 1.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,与吸光度呈线性关系。线性回归方程为 $A=0.5199c-0.0029$ ,相关系数为0.9997,检出限(3S/K)为 $0.002 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,加标回收率在98.7%~101.6%之间,相对标准偏差不超过2.6%( $n=6$ )。方法的精密度及回收率

均满足环境监测的要求,且具有操作简单和检出限低等优点,适用于水中痕量铜的测定。

### 参考文献

- [1] 冒爱荣, 许琦, 李红波, 等. 淀粉黄原酸酯富集-火焰原子吸收光谱法测定水中痕量铜[J]. 理化检验-化学分册, 2012, 48(8): 987-988.  
Mao A R, Xu Q, Li H B, et al. Determination of trace copper in water by starch xanthate enrichment and flame atomic absorption spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2012, 48 (8): 987-988 (in Chinese).
- [2] 尹晶, 吕子健. 火焰原子吸收法测定香菇中的铁和铜[J]. 质量安全与检验检测, 2021, 30(6): 49-50.  
Yin J, Lv Z J. Determination of iron and copper in mushroom by flame atomic absorption method[J]. Quality Safety Inspection and Testing, 2021, 30(6): 49-50 (in Chinese).
- [3] 龚爱琴, 丁邦东, 金党琴, 等. 基于表面活性剂磁性固相萃取—原子吸收光谱法测定水中铜离子[J]. 理化检验-化学分册, 2020, 56(2): 221-225.  
Gong A Q, Ding B D, Jin D Q, et al. Determination of copper ion in water by magnetic solid phase extraction with surfactant and atomic absorption spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(2): 221-225 (in Chinese).
- [4] 庞艳华, 马旭, 丁永生, 等. 表面活性剂在火焰原子吸收法中的增敏作用研究[J]. 分析科学学报, 2005, 21(5): 536-538.  
Pang Y H, Ma X, Ding Y S, et al. Study on the enhancement of surfactant in flame atomic absorption spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2005, 21(5): 536-538 (in Chinese).
- [5] 卢菊生, 田久英, 杜百祥, 等. 表面活性剂对空气-乙炔火焰原子吸收法测定铝的增感效应研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(9): 1858-1861.  
Lu J S, Tian J Y, Du B X, et al. Study of the sensitizing effects of surfactants on the determination of aluminum by air-acetylene flame atomic absorption spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(9): 1858-1861 (in Chinese).
- [6] 袁霞, 何斌. 乳化剂OP增感-火焰原子吸收光谱法测定茶叶中微量铜[J]. 化工技术与开发, 2005, 34(5): 28-29.  
Yuan X, He B. Determination of micro copper in tea by FAAS with emulsifier OP as sensitizer[J]. Technology and Development of Chemical Industry, 2005, 34(5): 28-29 (in Chinese).
- [7] 朱雪梅, 蔡照胜, 杨春生, 等. 3-松香胺基-2-羟丙基三甲基氯化铵的合成研究[J]. 化学世界. 2009(9): 549-552.  
Zhu X M, Cai Z S, Yang C S, et al. Study on the synthesis of 3-rosinamino-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride[J]. Chemical World, 2009(9): 549-552 (in Chinese).