

# 高锰酸钾用于铜离子的可视化检测

苏界殊,刘柏宇,张焕男,龙云飞

(湖南科技大学 化学化工学院,湖南 湘潭 411201)

**摘要:**建立了以高锰酸钾作指示剂的可视化检测铜离子的分析方法,并探讨了反应机理.讨论了利用本体系测定铜离子的最佳条件,结果表明,在 pH 为 9.62 的 BR 缓冲溶液中,检测  $\text{Cu}^{2+}$  的线性范围为  $5.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-6}$  mol/L,相关系数为  $r = 0.9984$ .该方法检出限低,线性范围宽,方法简便,应用于环境水样中  $\text{Cu}^{2+}$  检测,获得了较好的结果.

**关键词:**铜离子;高锰酸钾;维生素 C;可视化

中图分类号:O657.32

文献标志码:A

文章编号:1672-9102(2014)04-0104-04

## Potassium permanganate for visual detection of copper ion

SU Jieshu, LIU Baiyu, ZHANG Huannan, LONG Yunfei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

**Abstract:** A method that using potassium permanganate for visual detection of copper ion as indicator established and the reaction mechanism was discussed. The best condition for the determination of copper ion was studied. The results show that the copper ion detection in the range of  $5.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-6}$  mol/L with the correlation coefficient of 0.9984 in the BR under pH of 9.62 buffer solution medium. The method has the properties of simple, low detection limit, and wide linear range. It can be used to detect the content of  $\text{Cu}^{2+}$  in real environmental water samples with satisfactory results.

**Key words:** copper ion; potassium permanganate; vitamin C; optical detection

铜元素在水中主要以二价铜离子形态存在,微量铜有益于维持生物机体的正常活动,但含量偏高,会产生巨大的毒害,如  $\text{Cu}^{2+}$  被普遍认为是水生生物致毒的主要离子<sup>[1-2]</sup>.目前用于检测  $\text{Cu}^{2+}$  的方法有很多,例如:分光光度法<sup>[3-4]</sup>、荧光光谱法<sup>[5-6]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[7-8]</sup>、原子发射光谱法<sup>[9-10]</sup>和电化学分析方法<sup>[11]</sup>等.可视化检测<sup>[12-13]</sup>由于其成本低廉、操作简便、实时快速、便于现场分析等优势在物质分析检测中越来越显现出较好的优势.但目前这些方法的灵敏度还有待进一步提高.

研究表明,维生素 C(VC)能使高锰酸钾溶液褪色,而 VC 能被空气中的氧气氧化,但通常速率

较慢,而有  $\text{Cu}^{2+}$  存在时,该反应速率会大大加快<sup>[14]</sup>,也就是说  $\text{Cu}^{2+}$  能催化氧化 VC.在一定时间内,被氧化的 VC 的量随  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的增加而增加.因此不同浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  催化氧气氧化 VC 后剩余的溶液会使高锰酸钾褪色程度不同.使溶液的颜色和吸光度随  $\text{Cu}^{2+}$  浓度变化呈现规律性变化.据此建立了一种可视化或光度法检测  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的分析方法.该方法检出限低,线性范围宽,方法简便,应用于环境水样中  $\text{Cu}^{2+}$  检测,获得了较好的结果.

## 1 试验部分

### 1.1 仪器和试剂

电子天平(梅特勒-托利多 AB204-N);

紫外-可见光度计 Lambda 35 美国 Perkin Elmer 公司,石英比色皿为  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  规格;

VC 溶液:实验中 VC 溶液即配即用,在容量瓶中配制  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  VC 的标准溶液备用;

$\text{KMnO}_4$  溶液:配制  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  的  $\text{KMnO}_4$  标准溶液备用;

铜离子标准溶液的配制:容量瓶中制得  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  的铜标准溶液备用;

BR 缓冲溶液的制备:用电子天平称取 0.2473 g 硼酸,取 0.228 mL 乙酸和 0.274 mL 磷酸于一烧杯中溶解后于 100 mL 容量瓶中定容至刻度,该溶液为三酸溶液,然后加入不同体积的 0.2 mol/L 氢氧化钠溶液配制不同 pH 值的缓冲溶液;

水为二次蒸馏水.

## 1.2 试验方法

将 600  $\mu\text{L}$  二次蒸馏水,200  $\mu\text{L}$  BR 缓冲溶液中加入 400  $\mu\text{L}$  VC ( $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ) 溶液中混匀,再加入 200  $\mu\text{L}$  不同浓度的铜离子标准溶液并混匀,反应 45 min 后加入 600  $\mu\text{L}$   $\text{KMnO}_4$  ( $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ) 混匀放置 10 min 后进行紫外-可见光谱测试和可视化检测.

## 2 结果与讨论

### 2.1 光谱特征

有研究表明: $\text{Cu}^{2+}$  能催化氧化 VC( $\text{HA}^-$ )<sup>[11]</sup>,其机理为

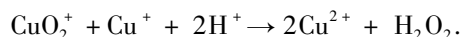
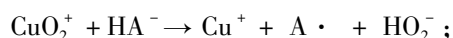
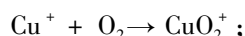
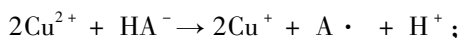
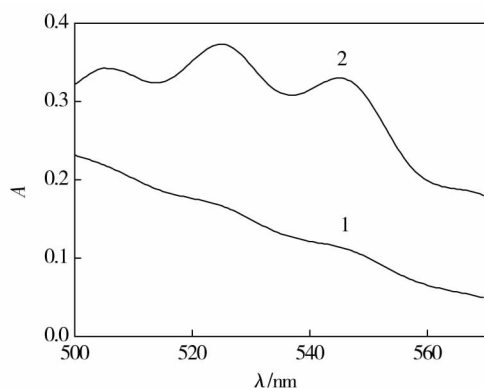


图 1 表明,VC 被  $\text{Cu}^{2+}$  催化氧化后,溶液中剩下的 VC 浓度减小,消耗的  $\text{KMnO}_4$  指示剂的量减少,所以溶液呈较深的紫红色,其吸收峰(图 1 中的曲线 2)位于 545.0 nm,524.5 nm 和 505.0 nm,没有  $\text{Cu}^{2+}$  存在时,溶液中的 VC 浓度较高,会消耗大量的  $\text{KMnO}_4$ ,此时溶液颜色为橙黄色,且 3 个吸收峰位置的吸光度都减小(图 1 中的曲线 1).当溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度在这之间变化时,吸收峰的位置不改变,但峰位置的吸光度随  $\text{Cu}^{2+}$  浓度增大而增大.在 545 nm 处吸光度变化值最大,所以选择 545 nm 为测定波长.

### 2.2 条件的优化

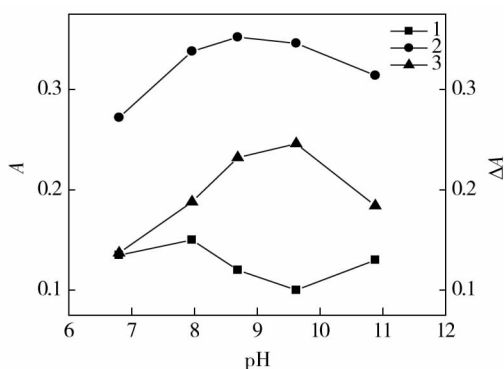
#### 1) 体系的最佳 pH 值

通过改变 BR 缓冲溶液的 pH 值来控制反应体系反应的 pH 值.实验结果如图 2 所示,在反应体系 pH 值为 9.62 时,其吸光度变化值最大.选择 pH = 9.62 为工作条件.



1. VC (0.2 mmol/L) +  $\text{KMnO}_4$  (0.3 mmol/L) + BR (pH = 9.62); 2. 1 +  $\text{Cu}^{2+}$  (1  $\mu\text{mol/L}$ )

图 1 体系的紫外吸收光谱



1.  $\text{KMnO}_4$  (0.3 mmol/L) + VC (0.2 mmol/L) + BR (pH = 6.80, 7.96, 8.69, 9.62, 10.88); 2. 1 +  $\text{Cu}^{2+}$  (1.0  $\mu\text{mol/L}$ ); 3.  $\text{A}_2 - \text{A}_1$

图 2 pH 值对吸光度变化

#### 2) 最佳 $\text{KMnO}_4$ 溶液浓度的选择

在 0.2 mmol/L 的 VC 溶液、pH = 9.62 的 BR 溶液和 1.0  $\mu\text{mol/L}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  体系中,当  $\text{KMnO}_4$  浓度为 0.3 mmol/L 时,溶液吸光度的变化值最大,选择高锰酸钾的浓度为 0.3 mmol/L.

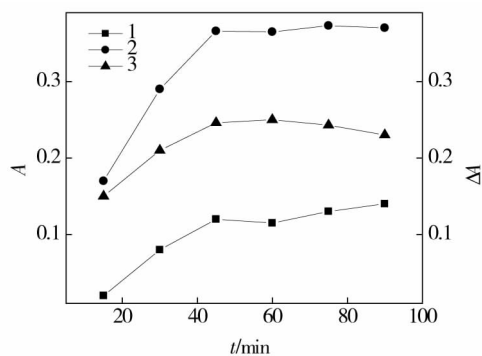
#### 3) 最佳 VC 溶液浓度的选择

在 0.3 mmol/L 的  $\text{KMnO}_4$  溶液、pH = 9.62 的 BR 溶液和 1.0  $\mu\text{mol/L}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  体系中改变 VC 浓度,当 VC 浓度为 0.2 mmol/L 时溶液的吸光度变化值最大,因此选择 VC 浓度 0.2 mmol/L.

#### 4) 体系稳定的时间

在最佳实验条件下,测试了反应时间对体系吸光度变化值的影响,从图 3 可以看出,反应 45 min 时,体系的峰位置的吸光度差值最大并且保持稳

定,由此选择反应时间为45 min.

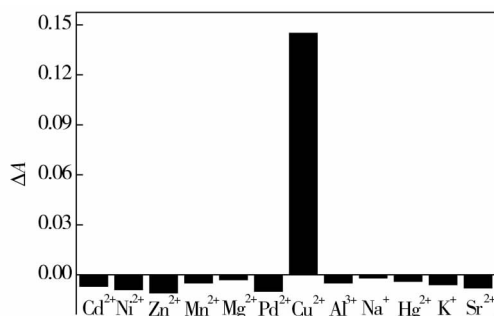


1.  $\text{KMnO}_4$  (0.3 mmol/L) + BR (pH = 9.62) + VC (0.2 mmol/L); 2. 1 +  $\text{Cu}^{2+}$  (1.0  $\mu\text{mol/L}$ ); 3.  $\text{A}_2 - \text{A}_1$

图3 体系稳定的时间

### 5) 方法的选择性

为了考察该检测方法对  $\text{Cu}^{2+}$  测定的选择性,在相同的测试条件下,探讨了一些与  $\text{Cu}^{2+}$  浓度 ( $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ) 相同的常见金属离子,包括  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  对体系在 545 nm 峰位置的吸光度的变化.由图 4 可知,只有  $\text{Cu}^{2+}$  对体系的作用最明显,其他离子变化很小.因此,该方法对  $\text{Cu}^{2+}$  的检测有良好的选择性.



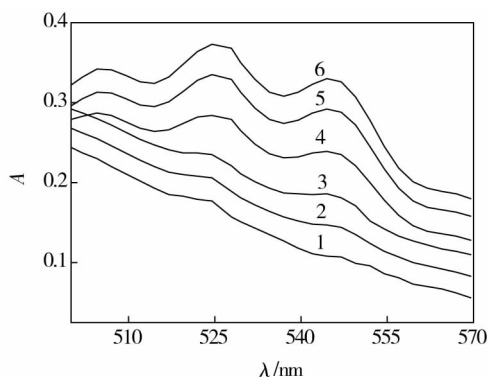
注:  $\text{KMnO}_4$  (0.3 mmol/L) + BR (pH = 9.62) + VC (0.2 mmol/L) + ( $\text{M}^{n+}$ , 1.0  $\mu\text{mol/L}$ )

图4 不同金属离子对吸光度变化值的影响

### 6) 标准曲线和线性范围

从图 5 中可以看出,随着加入的  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的增大,体系的吸光度逐渐增大,与空白溶液(图 5 中的曲线 1)的吸光度相比较,吸光度的增加值与铜离子浓度间呈现良好的线性关系(图 6),其线性范围为 0.05 ~ 1.00  $\mu\text{mol/L}$ ,线性回归方程为 ( $\Delta A = 0.1966c + 0.0306$  ( $c$ ,  $\mu\text{mol/L}$ ),相关系数  $r$  为 0.9984.当不同浓度的铜离子存在时,体系的颜色会有明显不同,因此,亦可根据其颜色的变化对

溶液进行半定量铜离子分析,而且当溶液中的铜离子浓度为 0.05  $\mu\text{mol/L}$  时,就能明显观察到与空白溶液的差别,这是目前可视化检测铜离子的较为灵敏的方法.



曲线 1~6 的  $\text{Cu}^{2+}$  浓度 ( $\mu\text{mol/L}$ ) 依次为 0.00, 0.05, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00

图5 不同浓度  $\text{Cu}^{2+}$  与体系反应的紫外吸收光谱

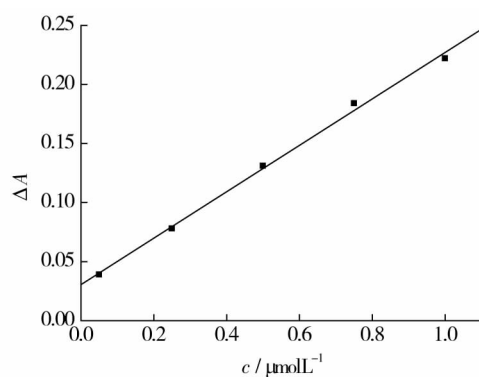


图6 标准曲线

### 2.3 样品的检测

利用该方法测定了 2 份环境水样<sup>[15]</sup>.水样测定结果如表 1 所示, $\text{Cu}^{2+}$  的加标回收率在 97.3% ~ 103.0% 之间,  $\text{RSD} < 4.3\%$ .表明此方法可用于环境样品中低含量  $\text{Cu}^{2+}$  的测定.

表1 水样中  $\text{Cu}^{2+}$  的测定

水样	测得平均浓度 /( $\mu\text{mol/L}$ )	加入浓度 /( $\mu\text{mol/L}$ )	测得平均 总浓度 /( $\mu\text{mol/L}$ )	回收率 /%	RSD/ (% , $n=5$ )
1	0.153	0.100	0.249	97.3	3.9
2	0.132	0.100	0.236	103.0	4.3

## 3 结论

由于  $\text{Cu}^{2+}$  对维生素 C 的催化氧化作用,不同浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  存在时,使得被氧化的 VC 浓度不同,

与高锰酸钾反应后的颜色和吸光度发生变化,可以通过视觉半定量检测溶液中低浓度的铜离子,并通过紫外分光光度计更为准确的检测实际样品中铜离子含量,由此建立了一种简单、快速、灵敏的检测  $\text{Cu}^{2+}$  的方法。

#### 参考文献:

- [1] Kumar N. Copper deficiency myelopathy (human swayback) [J]. Mayo Clinic Proceedings, 2006, 81 (10):1371 - 1384.
- [2] Brouwer M, Syring R, Brouwer T H. Role of a copper - specific metallothionein of the blue crab, *Callinectes sapidus*, in copper metabolism associated with degradation and synthesis of hemocyanin [J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2002 (2):228 - 239.
- [3] Safavi A, Maleki N, Farjami F. Selective kinetic spectrophotometric determination of copper at nanograms per milliliter level [J]. Talanta, 2001 (54):397 - 402.
- [4] 刘莲花,范宇,杜娟. 新型罗丹明 B 衍生物的合成及其对  $\text{Cu}^{2+}$  的检测 [J]. 广州化工, 2011, 39 (3):68 - 70.
- [5] Ciesienki K L, Hyman L M, Derisavifard S, et al. Toward the detection of cellular copper (II) by a light - activated fluorescence increase [J]. Inorgchem, 2010 (49):6808 - 6810.
- [6] 胡明明,樊江莉,李宏林,等. 荧光探针可视化检测水溶液中铜离子 [J]. 分析化学, 2011, 39 (8):1195 - 1200.
- [7] Wladyslaw R, Brian G B. Concentration and determination of trace impurities in copper by atomic absorption spectrophotometry [J]. Analytical Chemistry, 1974 (46):59 - 61.
- [8] John G V. Determination of silver, bismuth, cadmium, copper, lead, and zinc in geologic materials by atomic absorption spectrometry with tricapyrylmethylammonium chloride [J]. Analytical Chemistry, 1978 (50):1097 - 1101.
- [9] 李永生,赵博,孙旭辉. 一种用于测定痕量铜离子的流动注射在线富集等离子体炬原子发射光谱法 [J]. 四川大学学报(工程科学版), 2009, 41 (9):92 - 96.
- [10] 戚奇. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定杨树叶中铜锌铅镍 [J]. 理化检验 - 化学分册, 2007 (43):211 - 213.
- [11] 郭朝中,李忠彬,陈昌国,等. 铜离子在聚 L - 谷氨酸修饰玻碳电极上的电化学行为研究 [J]. 重庆文理学院学报(自然科学版), 2010 (4):41 - 44.
- [12] 郑林玲,凌剑,刘跃,等. 碘诱导 Ag - AgI 复合纳米颗粒的形成及碘离子的可视化分析 [J]. 分析化学, 2012, 40 (9):1385 - 1390.
- [13] Ling J, Li Y F, Huang C Z. Visual sandwich immunoassay system on the basis of plasmon resonance scattering signals of silver nan particles [J]. Analytical Chemistry, 2009, 81 (4):1707 - 1714.
- [14] Manfred K E, Ramon C, Karen S. The reaction of copper (I) - oxygen and copper (II) - ascorbic acid - oxygen with dimethyl sulfoxide. the effect of solvent [J]. Journal of Organic Chemistry, 1988 (53):1074 - 1077.
- [15] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社, 2002.