

巯基棉富集分离-胶束络合物分光光度法连续测定水中微量锌、铅和镉

苏剑雄 陈安子*

(应用化学系)

摘 要

在乳化剂OP存在下,用5-Bi-PADAP显色反应分光光度法连续测定水中微量锌、铅和镉。采用巯基棉富集分离,以差减法消除干扰,提高了体系的灵敏度和选择性,且快速、简便、准确。可用于测定天然水中微量锌、铅和镉。

关键词 巯基棉,富集,分离,分光光度法,锌,铅,镉

一、前 言

在乳化剂OP存在下,用5-Br-PADAP胶束络合物分光光度法测定铅、锌^[1,2],虽其灵敏度较高,但共存离子尤其Zn(II)、Cd(II)、Pb(II)和Cu(II)互相干扰较为严重,消除干扰较为麻烦。为了提高体系的灵敏度和选择性,我们在引用上述文献的基础上,采用巯基棉富集分离,以差减法消除干扰,达到连续测定微量铅、锌和镉的目的。本文提出的方法至今尚未见报道,操作简便、准确。它可用于天然水中微量锌、铅和镉的测定,结果满意。

二、实 验 部 分

1. 主要仪器和试剂

1) 主要仪器:721—型分光光度计;pHs—2型酸度计。

2) 主要试剂:(1) 锌标准溶液:准确称取纯金属锌(含量99.999%)0.5000g于烧杯中,加(1+1)HCL20ml溶解,待溶解完后,转入500ml容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,作为贮备液(1mg Zn(II)/ml)。(2) 铅标准溶液:准确称取纯金属铅(含量99.999%)0.5000g于烧杯中,加(1+1)HNO₃15ml溶解,待溶解完后,加热除去NO₂,冷却,转入

本文1988年7月18日收到。

*邓万铤同志参加实验工作。

500ml容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,作为贮备液(1 mg Pb(II)/ml)。(3)镉标准溶液:准确称取($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) 1.0161g于烧杯中,加水溶解,酸化,转入500ml容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,作为贮备液(1 mg Cd(II)/ml)。所配的贮备液,临用时按需要稀释。(4)巯基棉:其制备方法见文献^[3]。(5) β -巯基丙酸铵(简称 β -DTCPA):其制备方法见文献^[4]。(6)5-Br-PADAP[(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚] 0.1%乙醇溶液。(7) $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液:称80g NH_4Cl 于烧杯中,加少量水溶解,加10ml浓氨水,稀释至1000ml,摇匀,在pHs—2型酸度计校正pH=8.7。(8)乳化剂OP(聚乙二醇辛基苯基醚)(化学纯)20%溶液。和丙酮氰醇(实验试剂)10%溶液。

以上未标明试剂规格的均为分析纯,水为二次蒸馏水。

2. 试验方法

准确吸取一定量[Zn(II)、Pb(II)和Cd(II)]标准溶液二份,分别混合于1*、2*的二个25ml容量瓶中,加入少量水,依次加入0.2%对硝基苯酚一滴,用稀氨水或稀盐酸调至弱碱性(呈微黄色)。其中1*容量瓶加10%丙酮氰醇溶液3.0ml,缓冲溶液5.0ml,20%Op溶液2.0ml,0.1%5-Br-PADAP乙醇溶液2.0ml,加水稀释至刻度,摇匀,在558nm处,以试剂空白作参比,用1cm比色皿测量吸光度为 A_1 。再于2*容量瓶中,除不加丙酮氰醇溶液外其它操作步骤同1*容量瓶,测量吸光度为 $A_{\text{总}}$ *。在2*容量瓶剩余的溶液中,加入0.15g β -DTCPA(固体),使溶解,摇匀,以试剂空白作参比,在558nm处,用1cm比色皿测量吸光度为 A_2 。然后,按下式计算镉的吸光度值

$$A_{\text{Cd(II)}} = A_{\text{总}} - (A_1 + A_2),$$

式中, $A_{\text{总}}$ 为体系中三种络合物**总吸光度值; A_1 为铅络合物吸光度值; A_2 为锌络合物吸光度值。

3. 巯基棉富集分离方法

(1)巯基棉交换管装置:用内径6mm、长约100—120mm玻璃管,一端拉成细长约15mm,口径约为1.5mm,内装0.1g巯基棉,松紧适度,用橡皮管接在分液漏斗下端。

(2)准确吸取一定量Zn(II)、Pb(II)和Cd(II)标准液混合于100ml烧杯中,加50ml水,2%酒石酸铵溶液4ml,用稀氨水或稀盐酸调节至pH=5.5—7.0之间,作为待富集溶液。

(3)将制备好的巯基棉管,用10ml水浸泡30min,再用0.0300N HCl 5ml浸泡5min,用水洗至中性,加0.1% NH_4Cl (pH=5.5—7.0)溶液5ml,浸泡巯基棉5min,将上述配好的待富集液转入分液漏斗中,以5ml/min的流速通过巯基棉管,交换完毕,将流出液弃之,用0.03N HCl 10ml洗脱巯基棉上的被吸附物,洗脱液的流速控制在2—3ml/min,该溶液收集于25ml容量瓶中,按试验方法2测量吸光度,值得注意得是,用0.03N HCl作洗脱剂,即使有Cu(II)被吸附在巯基棉上,也不会被洗脱下来,借此将Cu(II)与Zn(II)、Pb(II)、Cd(II)分离。^[3]同时,除加1% NH_4Cl 溶液5ml外,其余每加一种溶液(包括水)之前,都要用吸耳球将巯基棉挤干。

*测定 $A_{\text{总}}$ 的方法为本实验个别离子显色反应的基本方法。

**三种络合物的稳定性以铅络合物最短、为25min,因此须在该时间内完成测定。

三、结果与讨论

1. 测定波长选择

按上述试验方法，以水或试剂空白作参比，分别测定显色剂和络合物的吸收曲线，其结果由图 1 可见，显色剂最大吸收波长为 450nm，而 Zn(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)和Cd(Ⅱ)络合物最大吸收波长分别为 556nm、558nm、556nm。考虑铅络合物灵敏度较低，选用 558nm 作为共同吸收测定波长。

2. 掩蔽剂用量的选择

(1) β -DTCPA掩蔽Pb(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)

的用量：准确吸取一定量Zn(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)和Cd(Ⅱ)溶液混合于 25ml 容量瓶中，按上述试验方法进行试验。实验结果见表 1

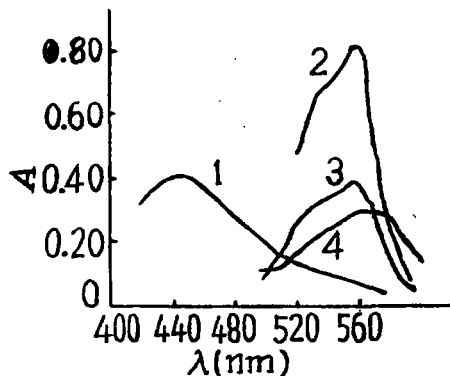


图 1 吸收光谱

- 1 5 - Br - PADAP - OP (对水) ;
2 Zn(Ⅱ) - 5 - Br - PADAP - OP(对试剂空白);
3 Cd(Ⅱ) - 5 - Br - PADAP - OP(对试剂空白);
4 Pb(Ⅱ) - 5 - Br - PADAP - OP(对试剂空白).

表 1 β -DTCPA掩蔽Pb(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)的试验(用0.5cm比色皿)

		吸 光 度		吸光度差	论 结
β -DTCPA (g)	Z(Ⅱ)12ug	Zn(Ⅱ)12ug +Cd(Ⅱ)10ug +Pb(Ⅱ)20ug	Zn(Ⅱ)12ug +Cd(Ⅱ)1 ug +Pb(Ⅱ)2 ug		
0	0.428				
0.15	0.428	0.431		+0.003	可掩蔽
0.18	0.430	0.428		-0.002	可掩蔽
0.15	0.428		0.428	0.000	可掩蔽

于 25ml 容量瓶中，按上述试验方法进行试验，加入不同体积的 10%丙酮氰醇溶液，测量吸光度，实验结果见表 2。

表 2 丙酮氰醇溶液掩蔽Zn(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)的试验(0.5cm比色皿)

		吸 光 度		吸光度差	结 论
10%丙酮 氰醇(ml)	Pb(Ⅱ)20ug	Pb(Ⅱ)20ug +Cd(Ⅱ)10ug	Pb(Ⅱ)3 ug	Pb(Ⅱ)3 ug +Zn(Ⅱ)12ug +Cd(Ⅱ)4 ug	
0	0.100				
2.0	0.100	0.104		+0.004	掩 蔽
2.0			0.013	0.015	
2.5			0.013	0.015	
2.8			0.012	0.014	
3.2			0.012	0.014	
4.0			0.012	0.012	
4.4			0.011	0.012	+0.001

由表2可知,在含量20ug以下Pb(Ⅱ)溶液中,要掩蔽Zn(Ⅱ)12ug和Cd(Ⅱ)10ug,需用10%丙酮氰醇溶液2.0—4.4ml,选用3.0ml作为测定用量。

3. 巯基棉富集分离效果试验

(1) Zn(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)和Cd(Ⅱ)的富集分离试验:准确吸取一定量的Zn(Ⅱ)、[Pb(Ⅱ)或Cd(Ⅱ)]溶液和Zn(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)混合液分别置于100ml烧杯中,按上述试验方法进行试验,实验结果见表3。从表3可见,0.1g 巯基棉上,8ug Zn(Ⅱ),6ug Pb(Ⅱ)和4ug Cd(Ⅱ)能够定量被吸附和洗脱下来。

表3 巯基棉富集分离效果试验(0.5cm比色皿)

项目名称	吸 光 度			
	Zn(Ⅱ) 8 ug	Pb(Ⅱ) 6 ug	Cd(Ⅱ) 4 ug	Zn(Ⅱ) 8 ug +Pb(Ⅱ) 6 ug +Cd(Ⅱ) 4 ug
未通过巯基棉	0.296	0.030	0.095	0.422
通过巯基棉	0.298	0.031	0.090	0.424
吸光度差	0.002	0.001	0.005	0.002

(2) 干扰离子允许量试验:对天然水存在的常见阳离子,结合巯基棉的吸附和洗脱性质^[5],在所选用的吸附和洗脱条件下,分别吸取Zn(Ⅱ)8ug, Pb(Ⅱ)6ug和Cd(Ⅱ)4ug的溶液混合于100ml烧杯中,按上述试验方法,加入不同量的离子进行实验,结果表明,在含有Cu(Ⅱ)、Mn(Ⅱ)各10ug, Fe(Ⅱ)100ug, Al(Ⅲ)500ug, Ca(Ⅱ)1mg, Mg(Ⅱ)1mg, K(Ⅰ)10mg和Na(Ⅰ)100mg不影响测定。

4. 工作曲线

锌、铅和镉在每ml显色体系溶液中分别为Zn(Ⅱ)0—0.48ug, Pb(Ⅱ)0—0.40ug, Cd(Ⅱ)0—0.16ug符合比耳定律,更高含量没做。

四、应用部分

(1) 水样预处理:取水库水样,用盐酸酸化至pH值约为1,经过滤后备用。

(2) 准确吸取上述处理过的水样若干份,每份50ml于烧杯中,按上述试验方法进行实验,实验结果见表4。

表4 水库水样锌、铅、镉的测定及其回收率

水 样 (ml)	加入量(ug)			平行试样 测定份数	测得量(ug)		
	Zn(Ⅱ)	Pb(Ⅱ)	Cd(Ⅱ)		Zn(Ⅱ)	Pb(Ⅱ)	Cd(Ⅱ)
50.0	0	0	0	4	4.96	1.28	0.33
50.0	6.0	4.0	1.0	3	10.50	5.20	1.32
50.0	2.0	8.0	3.0	3	6.90	9.70	3.40

续表 4

回收量(ug)			回收率(%)			标准偏差			变异系数(%)		
Zn(II)	Pb(II)	Cd(II)	Zn(II)	Pb(II)	Cd(II)	Zn(II)	Pb(II)	Cd(II)	Zn(II)	Pb(II)	Cd(II)
						0.114	0.096	0.026	2.3	7.2	8.0
5.54	3.92	0.99	99.2	98.0	99.0						
1.94	8.42	3.07	97	105	102						

参 考 文 献

- 〔1〕 陈安子、苏剑雄, Zn(II) - 5 - Br - PADAP - OP 体系分光光度法水中微量锌的测定, 环境化学, 7, 2 (1988年), 65.
- 〔2〕 苏剑雄、陈安子, Pb(II) - 5 - Br - PADAP - OP 体系-水中微量铅的分光光度测定法, 环境科学与技术, 1 (1988), 25.
- 〔3〕 苏剑雄、陈安子, 巯基棉富集分离-胶束增溶分光光度法测定海水中微量铜, 华侨大学学报(自然科学版), 9, 2 (1988), 166.
- 〔4〕 陈安子、苏剑雄、林健等, 胶束增溶分光光度法联合测定微量锌和铜, 华侨大学学报(自然科学版), 1 (1983), 26.
- 〔5〕 俞穆清、刘桂琴, 巯基棉纤维对多种元素吸附性能的研究, 环境科学学报, 1, (1981), 180.

Continuous Spectrophotometry of Trace Zn(II), Pb(II) and Cd(II) in Water by Sulfhydryl Group Cotton- Micellar Complex Enrichment and Separation

Su Jianxiong Chen Anzi

Abstract

In the presence of the emulsifier OP, a spectrophotometry of trace zinc, lead and cadmium in water was carried out continuously by means of the color-reaction of 5 - Br - PADAP. For improving the sensitivity and selectivity of the system, sulfhydryl cotton enrichment and separation are used to eliminate the interference. This method is proved to be an accurate, simple and rapid one, with which trace zinc, lead and cadmium in water can be successfully determined.

Key words sulfhydryl group cotton, Concentration, Separation, Spectrophotometry, zinc, lead, cadmium