

# 巯基棉富集分离-5-Br-PADAP-OP体系法 测定微量镉

苏剑雄 陈安子

(应用化学系)

**摘要** 本文以胶束增溶分光光度法测定Cd(II). 在 pH=9.0 和OP 存在下, Cd(II) 与 5-Br-PADAP以1:2形成红紫色络合物, pH=8.1—10.4范围内吸光度恒定不变,  $\epsilon_{555}=1.15 \times 10^5$  和 Cd(II)在 0—0.56  $\mu\text{g/ml}$  时符合比耳定律, 常见金属离子的干扰可用二次通过巯基棉分离消除. 本法用于测定铝合金和水库水中微量镉, 结果满意.

**关键词** 巯基棉, 富集, 分离, 分光光度法, 镉

## 0 前言

镉已被公认是危险的环境污染物之一, 水质分析测定水中镉的吸收光度法, 近年来应用5-Br-PADAP显色反应已有过报道<sup>[1-3]</sup>, 其灵敏度较高, 但选择性不理想, 一般采用有机溶剂萃取和使用极毒氰化钾作掩蔽剂. 鉴于此, 我们在文献[3]工作基础上, 用巯基棉二次富集分离与5Br-PADAP-OP体系分光光度法测定水中微量镉的方法, 至今尚未见报道. 本方法操作简便, 准确, 易于推广, 已用于天然水和铝合金中微量镉的测定, 结果满意.

## 1 试验部分

### 1.1 主要试剂和仪器

#### 1.1.1 主要试剂

镉标准溶液: 准确称取1.0160g( $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ )溶于水中, 转入500ml容量瓶中, 加盐酸酸化, 稀释至刻度, 摇匀, 作为贮备液( $\text{mg Cd(II)/ml}$ ).

0.1%2-(5-Br-2-吡啶偶氮)-5-乙氨基苯酚(简称5-Br-PADAP)乙醇溶液.

20%聚乙二醇辛基苯基醚(简称OP), 化学纯溶液.

氨性缓冲溶液. 称取 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 70g, 用水溶解, 加浓氨水25ml, 用水稀释至1l, 在 $\text{pH}_s$ -2型酸度计校正至 $\text{pH}=9.0 \pm 0.2$ .

巯基棉. 制备方法同文献[4].

本文1989-04-21收到.

**HAc-NaAc缓冲溶液:** 分别配制0.2mol/L HAc和0.2mol/L NaAc 溶液,然后将两溶液按一定体积比配成所需要的pH值溶液,用pH<sub>s</sub>-2型酸度计校正。

以上试剂规格除标明外,均用分析纯,所用水为二次蒸馏水。

### 1.1.2 主要仪器

721—型分光光度计; pH<sub>s</sub>-2型酸度计。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 试验方法1

准确吸取一定量Cd(II)标准溶液于25ml容量瓶中,依次加入0.2%对硝基苯酚1滴,用氨水或稀盐酸调节至弱碱性(呈淡黄色),加氨性缓冲溶液5.0ml,20% OP溶液2.0ml,0.1% 5-Br-PADAP乙醇溶液2.0ml,用水稀释至刻度,摇匀,放置5min后,以试剂空白作参比,用1-cm比色皿在波长558nm处测量吸光度。

### 1.2.2 巯基棉富集分离方法

(1) 富集溶液的配制: 准确吸取一定量Cd(II)标准溶液于100ml烧杯中,加入45ml水,50%酒石酸钠溶液1.0ml,用0.1mol/L NaOH溶液调节至溶液pH值约为6左右(用广泛pH试纸试之),加入pH=6的HAc-NaAc缓冲溶液5.0ml,摇匀,作为待富集溶液。

(2) 巯基棉富集分离装置: 将内径为6mm,长为100—110mm的普通玻璃管,一端拉成长约15mm,直径约2mm的细管。用0.1g巯基棉,松紧适度地装入管中作成巯基棉管,将它用乳胶管套接在分液漏斗下端,并在管下端放置接流出液的容器,先用10ml水经分液漏斗浸泡巯基棉0.5h,弃之;用0.0100mol/L HCl 10ml浸泡5min,弃之;用水洗涤巯基棉管内残留酸至呈中性,加pH值约为6的HAc-NaAc缓冲溶液5ml浸泡巯基棉\*。

(3) 将上述待富集液通过巯基棉,流速为2ml/min,交换完后,用0.0100mol/L HCl 5.0ml洗脱巯基棉上的被吸附物,流速为2ml/min,将洗脱液加2.5mol/L KI溶液(每100ml KI溶液含有1.0g抗坏血酸)0.5ml,用稀NaOH溶液调节酸度至pH值约为6,煮沸10min后,冷却至室温,加水至总体积约为5ml。再次经过巯基棉管,流速仍为2ml/min,流出液收集于50ml烧杯中,加入2mol/L HCl 4ml,加30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3.0ml,加热赶走I<sub>2</sub>和分解剩余的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,浓缩至体积约为5ml,转入25ml容量瓶中,按试验方法1测量吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收曲线

按上述试验方法1,以水作参比,测定显色剂吸光度与波长的关系曲线,见图1曲线1,显色剂最大吸收波长为450nm处。以试剂空白作参比,测定络合物吸光度与波长的关系曲线,见图1曲线2,络合物最大吸收波长为

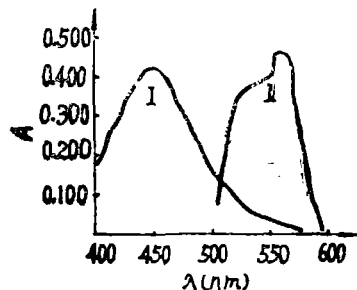


图1 吸收曲线

1 —— 显色剂吸收曲线(水作参比);  
2 —— 络合物吸收曲线(试剂空白作参比)。

\*除加pH=6 HAc-NaAc缓冲溶液外,在加入每一种不同溶液(包括水)之前,都得将巯基棉上原残留液用吸耳球挤干。

558nm. 处. 两个最大吸收峰相差108nm (即对比度为108nm), 选用 558nm 处作为测定波长.

## 2. 2 酸度的影响

按上述试验方法 1, 改变氨性缓冲溶液酸度进行显色反应. 实验结果表明, 在  $\text{pH} = 8.1$ — $10.4$  范围内吸光度恒定, 选用  $\text{pH} = 9$  的氨性缓冲液作为测定酸度.

## 2. 3 缓冲溶液用量的影响

按上述试验方法 1, 用  $\text{pH} = 9$  氨性缓冲溶液改变其用量. 实验结果表明, 缓冲溶液用量在  $1.0$ — $8.0\text{ml}$  范围内吸光度恒定, 选用  $5.0\text{ml}$  作测定用量.

## 2. 4 乳化剂 OP 用量的影响

按上述试验方法 1, 改变 OP 溶液用量. 实验结果表明, OP 溶液在  $1.0$ — $2.5\text{ml}$  范围内吸光度恒定, 选用  $2.0\text{ml}$  作测定用量.

## 2. 5 显色剂 5-Br-PADAP 乙醇溶液用量的影响

按上述试验方法 1, 改变 5-Br-PADAP 乙醇溶液的用量. 实验结果表明, 显色剂用量在  $1.5$ — $3.5\text{ml}$  范围内吸光度恒定, 选用  $2.0\text{ml}$  作测定用量.

## 2. 6 络合物的形成速度与稳定性

按上述试验方法 1, 测定络合物放置不同时间的吸光度. 实验结果表明,  $\text{Cd}(\text{II})$ -5-Br-PADAP-OP 体系络合物显色 5min 后至 7h 内吸光度恒定.

## 2. 7 络合物组成比

用等摩尔连续变化法和斜率比法, 测得络合物组成比  $\text{Cd}(\text{II}) : 5\text{-Br-PADAP} = 1 : 2$ .

## 2. 8 工作曲线与灵敏度

分别吸取  $\text{Cd}(\text{II})$  标准溶液  $0.0$ ,  $1.0$ ,  $3.0$ ,  $5.0$ ,  $8.0$ ,  $11.0$ ,  $14.0\mu\text{g}$   $\text{Cd}(\text{II})$  于  $25\text{ml}$  容量瓶中. 按上述试验方法, 以平行操作空白作参比, 实验结果见图 2. 由图可得  $0$ — $0.56\mu\text{g}$   $\text{Cd}(\text{II})/\text{ml}$  符合比耳定律, (更高含量没做), 並求得表观摩尔吸光系数  $\epsilon_{558} = 1.15 \times 10^5$ .

## 2. 9 干扰离子的影响与消除

在选定的巯基棉吸附与洗脱条件下, 在  $\text{pH} = 5.5$ — $7.0$  之间, 多种金属离子如  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{Ti}(\text{IV})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  等能被定量吸附, 而  $\text{Ca}(\text{II})$ ,  $\text{Mg}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Al}(\text{III})$ ,  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{K}(\text{I})$ ,  $\text{Na}(\text{I})$  等基本不吸附或不吸附. 然而, 用  $0.0100\text{mol/L}$   $\text{HCl}$  作洗脱

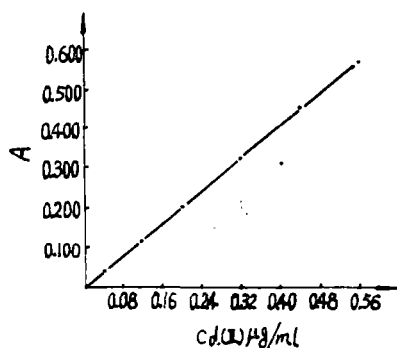


图 2 镉的工作曲线

剂洗脱时, 唯有  $\text{Cd}(\text{II})$  能被定量洗脱,  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$  离子能被部分洗脱, 由于  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$  离子会严重干扰  $\text{Cd}(\text{II})$  的测定. 为此, 采用在一定酸度下加  $\text{KI}$ , 因为  $\text{I}^-$  在加热情况下能与  $\text{Cd}(\text{II})$  生成稳定的镉碘络阴离子<sup>[5]</sup>, 再次通过巯基棉, 这样使  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$  离子被吸附, 镉碘络阴离子通过巯基棉而流出, 将流出液在酸性条件下, 加过量  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 加热煮沸赶走  $\text{I}_2$  並分解剩余的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 可再得  $\text{Cd}(\text{II})$  溶液, 以此来消除金属离子对镉测定的干扰. 实验

时,吸取 $5.0\mu\text{g}$   $\text{Cd}(\text{II})$ 标准溶液于 $25\text{ml}$ 容量瓶中,加入不同量的金属离子,按上述试验方法进行实验.结果表明: $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Ti}(\text{IV})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Mn}(\text{II})$ 各 $10\mu\text{g}$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$  $5\mu\text{g}$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$  $100\mu\text{g}$ ,  $\text{Al}(\text{III})$  $2000\mu\text{g}$ ,  $\text{Si}(\text{IV})$  $200\mu\text{g}$ ,  $\text{Ca}(\text{II})$  $3\text{mg}$ ,  $\text{Mg}(\text{II})$  $3\text{mg}$ 及大量的 $\text{K}(\text{I})$ ,  $\text{Na}(\text{I})$ ,  $\text{NH}_4^+$ 存在对测定均无影响.

### 3 应用部分

#### 3.1 铝合金样品中微量镉的测定

准确称取 $0.2000\text{g}$ 铝合金样品,置于 $100\text{ml}$ 烧杯中,将烧杯置冷水浴中分二次将 $10\text{mol/L}$   $\text{NaOH}$ 溶液 $10\text{ml}$ 滴加入样品中.待样品反应缓慢后,将其加热使试样完全溶解,冷却至室温,边搅拌边加入 $(1+1)\text{HNO}_3$ ,使试样呈现清澈透明溶液.然后,将它转入 $100\text{ml}$ 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,备用.

准确吸取上述试液 $1.0\text{ml}$ 于 $25\text{ml}$ 容量瓶中,按上述试验方法进行试验,以平行操作空白作参比测定吸光度,结果见表1.

#### 3.2 水库水水样微量镉的测定

将水库水水样加 $\text{HCl}$ 酸化至 $\text{pH}$ 值约为1,过滤,保存备用.

准确吸取上述水样若干份,每份 $150.0\text{ml}$ ,按上述试验方法进行实验,以平行操作空白作参比,测定吸光度,结果见表1.

表1 铝合金和水库水中微量镉的测定结果

试样	标准值 (%)	加入量 ( $\mu\text{g}$ )	测定 次数	平均值 <sup>*</sup> ( $\mu\text{g}$ )	标准 偏差	变异系 数(%)	回收平均 值( $\mu\text{g}$ )	回收率 (%)
By2171—1	0.15		11	0.151	0.0017	1.1		
				(%)				
			10	1.12	0.015	1.4		
水样 (150ml)		2.0	6	3.13	0.025	0.8	2.01	100.5
		6.0	6	7.11	0.011	0.15	5.99	99.8

### 参 考 文 献

- [1] 徐其享、史荣善,在Tritonx-100存在下 $\text{Cd}(\text{II})$ 与5-Br-PADAP显色反应的研究及其应用,分析试验室, 2(1983)23.
- [2] 申学琴、刘永俭、郭建中,非离子表面活性剂OP-5-Br-PADAP 光度法联合测定镉、铅.理化检验(化学分册), 2(1985), 222.
- [3] 孙沂、韩晓春、赵斌,  $\text{Cd}(\text{II})$ -5-Br-PADAP-OP 显色体系的研究与应用. 分析化学, 14, 12(1986), 917.

- [4] 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.
- [5] 史锡珍, 镉络合物的探讨及其在冶金分析中的应用, 分析化学, 11, 4(1983), 286.

## Enrichment and Separation with Sulfhydryl Cotton Spectrophotometry of Trace Cd with 5-Br-PADAP-OP System

Su Jianxiong Chen Anzi

(Department of Applied Chemistry)

**Abstract** The authors present a method of micellar solubilized spectrophotometry for Cd(II) determination. The method is based on the formation of a violet red 1:2(metal:ligand) complex by reaction of Cd(II) with 5-Br-PADAP in the presence of OP at pH 9, where OP or polyethyleneglycol octylphenylester is a non-ionic surfactant. Its molar absorptivity is found to be  $1.15 \times 10^5$ . Its absorbance keeps constant as soon as pH = 8.4–10.4. Beer's law is observed in the Cd(II) concentration range of 0–0.5  $\mu\text{g/ml}$ . The interference of common metal ions can be eliminated by twice separation with sulfhydryl cotton. This method was successfully used in determining trace cadmium in aluminium alloy and in water from reservoir.

**Key words** sulfhydryl cotton, concentration, isolation, spectrophotometry, cadmium