

# $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -四-(2-氯苯基)卟啉与镉反应的研究

吴彩桑 黄泽兴 何淑琼

(应用化学系)

**摘要** 应用新型卟啉试剂  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -四-(2-氯苯基)卟啉与镉的显色反应, 直接分光光度法测定痕量镉具有灵敏度高  $\epsilon = 4.4 \times 10^5$ 、操作简单、选择性及稳定性好的特点, 应用于测定糖厂和造纸厂废液中的微量镉, 结果满意。

**关键词** 镉,  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -四-(2-氯苯基)卟啉, 分光光度法

近年来应用大环卟啉类化合物作显色剂来测定  $\text{Cu(II)}$ 、 $\text{Pb(II)}$ 、 $\text{Pd(II)}$ 、 $\text{Cd(II)}$  等离子<sup>[1-5]</sup>有过不少的报道。本文进一步研究了用  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -四-(2-氯苯基)卟啉简称  $\text{T(2-Cl)PP}$  为显色剂, 在阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠存在下测定微量  $\text{Cd(II)}$  的反应条件, 确定了  $\text{T(2-Cl)PP}$  与镉的络合组成比。试验了 19 种金属离子及 14 种常见掩蔽剂的干扰情况, 采用混合掩蔽剂, 可增加一些金属离子的允许量, 提高反应的选择性。

## 1 试剂及仪器

**镉(II)标准溶液:** 称取 100.0mg 的高纯金属镉以少量 1:1HCl 溶解后, 用去离子水定容至 100ml, 配成浓度为 1.0mg/ml 贮备液, 工作液为 1.0 $\mu$ g/ml;  $\text{T(2-Cl)PP}$  试剂 ( $2.5 \times 10^{-4}$ mol/L): 称取 19.0mg  $\text{T(2-Cl)PP}$ , 用 N,N-二甲基甲酰胺溶解至 100ml; 十二烷基硫酸钠(简称 SDS): 称取 12.5g SDS 固体, 用 5% HCl 溶液溶解至 250ml 配成 5% SDS 溶液(美国进口);  $\alpha, \alpha$ -联吡啶 ( $10^{-2}$ mol/L): 称取 3.0mg 联吡啶, 用去离子水溶解至 250ml; 氢氧化钠(1mol/L)溶液: 称取 10g NaOH 固体, 用去离子水溶解至 250ml; 混合掩蔽剂: 0.5g 草酸, 1.5g 柠檬酸, 1.5g 酒石酸钾钠, 加 25% 三乙醇胺水溶液配成 100ml。

## 2 实验条件与方法

取一定量镉(II)于 10ml 容量瓶中, 先后加入 5% SDS(含 5% HCl)\* 1.0ml,  $\text{T(2-Cl)PP}$  ( $2.5 \times 10^{-4}$ mol/L); 0.25ml,  $\alpha, \alpha$ -联吡啶 ( $10^{-2}$ mol/L) 1.0ml, NaOH 溶液 (mol/L) 1.0ml, 用去离子水稀释至刻度, 沸水浴加热 15min, 取出用冷水冷却至室温。在波长为 432nm 处, 用 0.5cm 比色皿对试剂空白测定其吸光值。

本文 1991-02-24 收到。

\* 先在酸性的 SDS 中加入  $\text{T(2-Cl)PP}$  使之溶解后, 用 NaOH 溶液调至碱性, 溶液透明、稳定。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 显色条件

3.1.1 显色剂用量的影响 在 $2.0\mu\text{g Cd(II)}$ 存在下,按实验步骤进行显色剂用量试验,结果见图1.实验中选用 $0.25\text{ml}$ 的显色剂。

3.1.2 氢氧化钠用量的影响 实验体系中, $\text{NaOH}$ 用量对 $\text{Cd(II)-T(2-Cl)PP}$ 络合物形成的影响较大, $1\text{mol/L NaOH}$ 的用量在 $0.75-1.25\text{ml}$ 时,体系吸光值达最大且稳定(见图2),本实验采用 $1\text{mol/L NaOH } 1.0\text{ml}$ 。

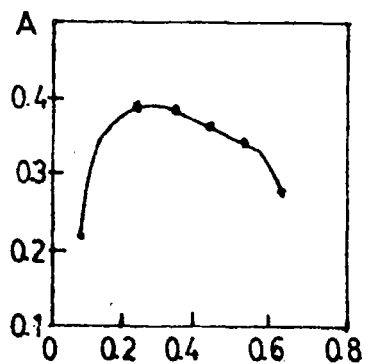


图1 显色剂用量

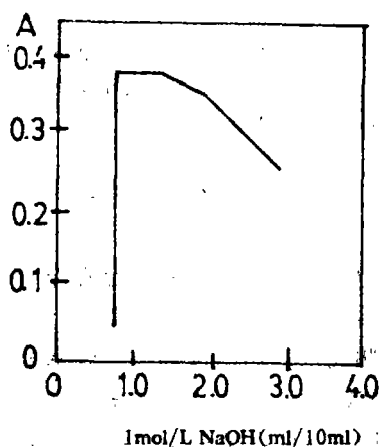


图2 氢氧化钠用量

3.1.3 加热温度及时间对显色反应影响  $\text{Cd(II)}$ 与 $\text{T(2-Cl)PP}$ 的反应在常温下进行较慢,必须通过加热来提高反应速度,我们研究了加热温度(见图3)及加热时间(见图4)的影响,本实验选择沸水浴加热 $15\text{min}$ 。

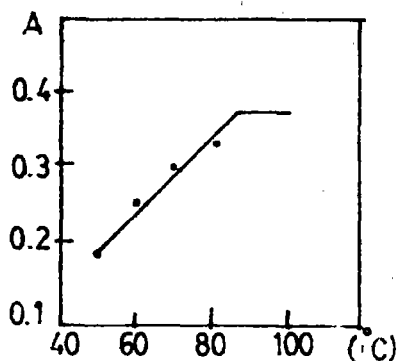


图3 加热温度

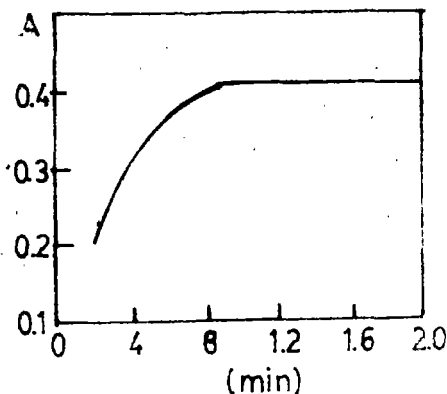


图4 加热时间

3.1.4 表面活性剂用量的影响 由于 $\text{T(2-Cl)PP}$ 为非水溶性化合物,本实验选用阴离子表面

活性剂十二烷基硫酸钠(SDS),使它起胶束增溶作用.其加入量的影响结果见图5.本实验选用5%的SDS 1.0ml.

3.1.5  $\alpha, \alpha$ -联吡啶用量的影响 在无联吡啶的情况下,沸水浴加热20min后,仍不显色.加入联吡啶后,沸水浴中加热15min就可使体系的吸光值达到最大且稳定.结果见图6.本实验选用 $10^{-2}$ mol/L 联吡啶 1.0ml.

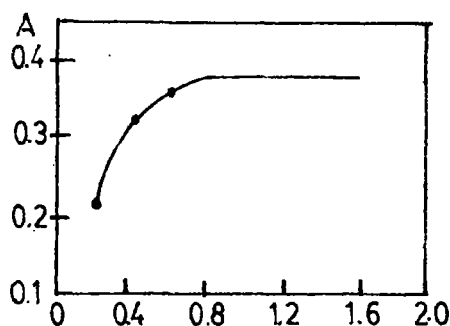


图5 表面活性剂用量

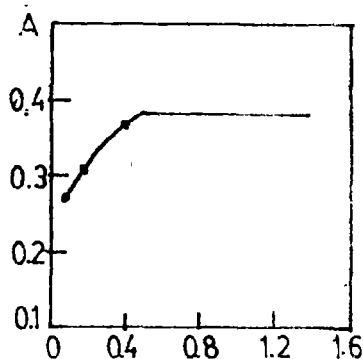


图6 联吡啶用量

### 3. 显色剂及其络合物的性质

3.2.1 显色剂及其络合物的吸收曲线 在实验体系中, T(2-Cl)PP 在波长416nm处有一强吸收峰(见图7(I)线), (I)线为络合物对水为参比绘出的吸收曲线, (II)线为络合物对试剂空白为参比绘出的吸收曲线, 可见络合物的强吸收峰仍在432nm处, 并且与试剂有一定的对比度, 可用于 Cd(II)的测定.

(I)-T(2-Cl)PP 对水

$[T(2-Cl)PP] = 5.0 \times 10^{-5}$  mol/L,

(II)-络合物对水

$[Cd^{2+}] = 1.5 \times 10^{-5}$  mol/L,

(III)-络合物对试剂空白

$[Cd^{2+}] = 1.5 \times 10^{-5}$  mol/L,

$[T(2-Cl)PP] = 5.0 \times 10^{-5}$  mol/L.

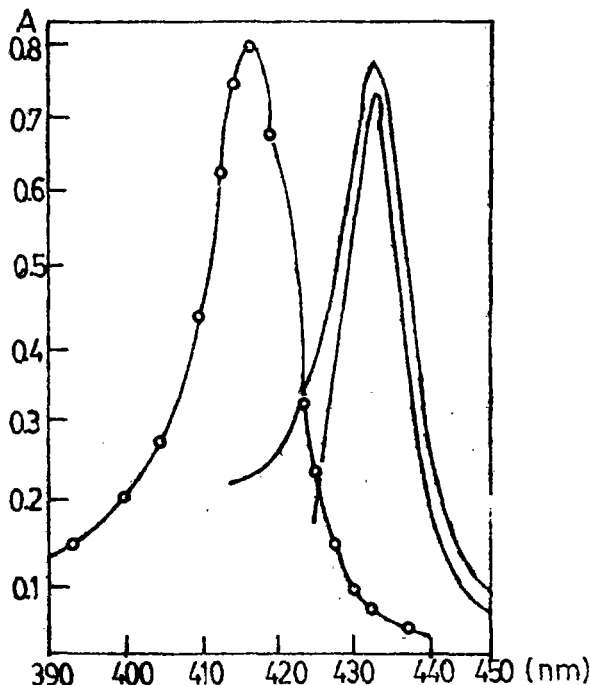


图7 吸收曲线

3.2.2 络合物组成及稳定性 在 SDS 用量固定(1.0ml)的条件下,经用等摩尔连续变化法图

8测定表明,T(2-Cl)PP与镉(I)的络合比为1:1,在实验体系中,络合物的吸光值至少在24h内稳定不变.

### 3.3 Cd(I)工作曲线

准确移取不同量的Cd(I)标准溶液,分别为(0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 $\mu\text{g}$ )于10ml容量瓶中,按实验操作,得工作曲线(见图9),工作曲线在0-3.0 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 之间符合比耳定律,络化物在432nm处表观摩尔吸光系数为 $\epsilon_{432}=4.4\times 10^5$ .

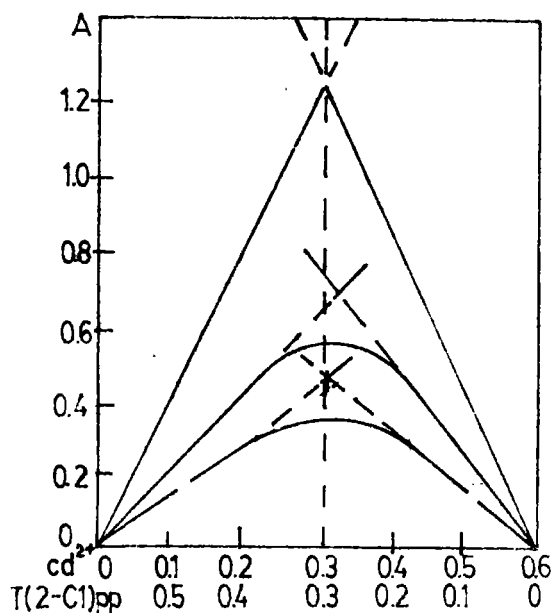


图8 等摩尔连续变化法曲线

$[\text{Cd}_{2+}] = [\text{T}(2\text{-Cl})\text{PP}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,

$l = 0.5 \text{ cm}$ ,  $1 - \lambda = 432 \text{ nm}$ ,

$2 - \lambda = 438 \text{ nm}$ ,  $3 - \lambda = 440 \text{ nm}$ .

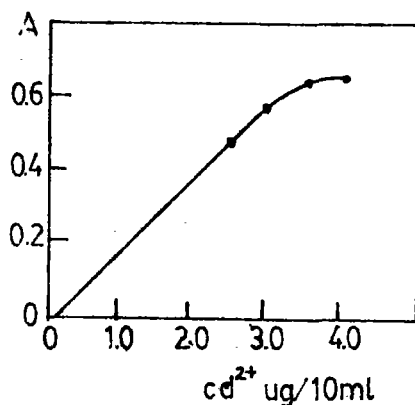


图9 Cd(I)工作曲线

### 3.4 共存离子及常见掩蔽剂的影响

在2.0 $\mu\text{g}$  Cd(I)存在下,用10ml容量瓶分别做了19种金属离子及14种常见掩蔽剂的影响情况,吸光值改变小于5%可认为不影响实验,结果见表1,在掩蔽剂存在下,Zn(I)、Hg(I)、Ag(I)等离子的允许量可进一步提高,结果见表2.

表1 共存离子及掩蔽剂的影响

金属离子	允许量 $\mu\text{g}/10\text{ml}$	Me/ $\text{Cd}^{2+}$	掩蔽剂	允许量 $\mu\text{g}/10\text{ml}$
Al(I)	400	200:1	丙三醇	220
V(V)	380	190:1	酒石酸钾钠	60
Co(I)	65	32.5:1	三乙醇胺	250
Ni(I)	60	30:1	柠檬酸三钠	50
Zn(I)	45	22.5:1	磺基水杨酸	30
Pd(I)	20	10:1	草酸钾	30

表1(续) 共存离子及掩蔽剂的影响

金属离子	允许量 $\mu\text{g}/10\text{ml}$	$\text{Me}/\text{Cd}^{2+}$	掩蔽剂	允许量 $\mu\text{g}/10\text{ml}$
$\text{Ca}(\text{I})/\text{Hg}(\text{I})$	10	5:1	乙酰丙酮	10
$\text{Ag}(\text{I})/\text{Mg}(\text{I})$	9.0	4.5:1	抗坏血酸	10
$\text{Fe}(\text{II})$	4.5	2.25:1	草酸铵	9.0
$\text{Pb}$	4	2:1	氨基乙酸	1
$\text{Fe}(\text{I})$	3.5	1.75:1		
$\text{Ge}(\text{IV})$	2.5	1.25:1		
$\text{Cu}(\text{I})$	1.5	0.75:1	EDTA 硫脲	
$\text{Mn}(\text{II})$	0.5	0.25:1	氨基乙酸	少量使体系不显色
$\text{Cr}(\text{II}), \text{Cr}(\text{VI})$	严重干扰		邻菲罗啉	
$\text{In}(\text{II})$				

表2 混合掩蔽剂存在下共存离子允许量

金属离子	允许量 $\mu\text{g}/10\text{ml}$	$\text{Me}/\text{Cd}^{2+}$
$\text{Zn}(\text{I})$	80	40:1
$\text{Hg}(\text{I})$	25	12.5:1
$\text{Ag}(\text{I})$	22	11:1
$\text{Fe}(\text{II})/\text{Ga}(\text{II})$	20	10:1
$\text{Mg}(\text{I})$	17	8.5:1
$\text{Fe}(\text{I})$	14	7:1
$\text{Mn}(\text{I}), \text{Pb}(\text{I}), \text{Ge}(\text{IV})$	10	5:1

### 3.5 样品测定及回收率试验

福建漳州糖厂生产木糖的甘蔗渣稀酸加压水解液,干过滤并用水稀释一倍,为I号样品,福建泉州糖厂甘蔗渣造纸车间废液干过滤,并用水稀释10倍为II号样品,自来水为III号样品。以上样品除增加1.0ml混合掩蔽剂外按实验方法分别进行镉含量测定,结果列于表3。

表3 水样中痕量镉的测定

样品	取样量(ml)	测得镉量( $\mu\text{g}$ )	扣除样品中含镉量净得镉量( $\mu\text{g}$ )	回收率%
I	0.5	1.72		
	0.5+1.0 $\mu\text{gCd}$	2.722	1.002	100.8
II	0.5	1.45		
	1.0+1.0 $\mu\text{gCd}$	2.411	0.961	96.1
III	10.0	0.211		
	10.0+2.5 $\mu\text{gCd}$	2.794	2.52	100.2

## 参 考 文 献

- [1] Ishii. H and Satoh. k, *Talanta*, 29, 1(1982), 545.
- [2] 吴其庄、吴兆元等, 高灵敏度显色剂——非水溶性卟啉(TPP)分光光度法测定痕量镉, 环境化学, 4, 3(1985), 46.
- [3] 何淑琼、黄泽兴等, 非水溶性卟啉在分析中的应用[C]- $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -四-(4-氯苯基)卟啉的合成及其与镉反应的分光光度法研究, 高等学校化学学报, 6, 10(1985), 891.
- [4] 黄泽兴、何淑琼等,  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -四-(4-乙酰氨基苯基)卟啉的合成及其与镉反应的分光光度法研究, 分析化学, 14, 6(1986), 454.

- [5] 何淑琼、黄泽兴等,  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -四-(4-甲基)卟啉的合成及其与镉反应的分光光度法研究, 化学试剂, 8, 3 (1986), 160.

## The Reaction of Cadmium with $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetra-(2-Chlorophenyl) Porphrin as Studied by Spectrophotometry

Wu Caisang    Huang Zexing    He Shuqiong

(Department of Applied Chemistry)

**Abstract** Trace cadmium is determined spectrophotometrically by applying the color reaction of cadmium with  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetra-(2-Chlorophenyl) porphrin, a new type reagent. It is a method of high sensitive ( $\epsilon = 4.4 \times 10^5$ ), selective, and stable as well as simple in operation. It has been successfully applied to the dertermination of trace cadmium in waste water from surgar mill and paper mill.

**Key words** cadmium;  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetra-(2-Chlorophenyl) porphrin, spectrophotometry