

离子缔合物分光光度法测定水中微量镉

苏剑雄 陈安子

(应用化学系)

摘要 本文在聚乙烯醇和十二烷基磺酸钠存在下, $\text{Cd}(\text{I})$ 与碘化物和罗丹明 B 形成离子缔合物分光光度法测定微量镉, 缔合物的最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}} = 600\text{nm}$, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{600} = 6.18 \times 10^5$, $\text{Cd}(\text{I})$ 的浓度在 $0-0.08\mu\text{g/ml}$ 遵守比耳定律, 结合巯基棉富集, 本方法用于水库水样测定微量镉, 结果良好.

关键词 罗丹明 B, 分光光度法, 镉

0 前言

用卤化物和碱性染料形成缔合物反应测定镉, 一般采用有机溶剂萃取, 近年来, 利用在表面活性剂存在下, 对这一类缔合物水相吸光度法测定镉已有文献报道^[1-3], 我们提出在二种表面活性剂存在下, 在 H_3PO_4 介质中, $\text{Cd}(\text{I})$ -KI-RhB-PVA-SDS 显色体系与巯基棉富集技术相结合, 水相吸光度法测定微量镉, 操作简便、灵敏度高, 准确, 迄今未见报道. 本方法用于水库水样微量镉的测定, 回收率达 96.2—99.4%.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

镉标准溶液: 准确称取 $(\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O})$ 1.0158g 于烧杯中, 加入一定量盐酸, 用少量水溶解, 转入 500ml 容量瓶中, 以水定容, 摇匀备用, 每 ml 含镉 1.0mg, 临用时再逐级稀释; **40% KI—Vc 溶液:** 称取 40g 碘化钾和 4g 抗坏血酸加水溶解稀释至 100ml; **HAc—NaAc 缓冲溶液** pH = 6; 用 0.2mol/L HAc 和 0.2mol/L NaAc 溶液, 按 HAc : NaAc = 1.9 : 18.1 的体积比配成 pH 约为 6, 再在 pHs-2 型酸度计校正为 pH = 6; **0.04% 罗丹明 B (简称 RhB) 溶液:** 准确称取 0.1000g RhB 溶于少量水中, 转入 250ml 容量瓶中, 以水定容, 摇匀; **巯基棉制备方法** 按文献 [4]; **0.010mol/L HCl 溶液:** 用常规酸碱滴定法标定; **2% PVA 和 0.1% SDS (化学纯) 混合溶液:** 称取聚乙烯醇 2g, 加十二烷基磺酸钠 0.1g 于 100ml 水中, 加热溶解、摇匀.

• 本文 1991-10-30 收到.

所用水均为二次蒸馏水,试剂规格除标明外均为分析纯.

721-型分光光度计;pHs-2 型酸度计.

1.2 试验方法

1.2.1 测量吸光度

吸取一定量镉标准溶液于 25ml 容量瓶中,加入少量水,0.2%对硝基苯酚指示剂 1 滴,用稀氨水调至弱碱性(呈淡黄色),依次加入 1mol/L H_3PO_4 3.0ml,40%KI-Vc 溶液 2.0ml,摇匀,5% Na_2SO_4 溶液 1.5ml,2% PVA 和 0.1%混合液 2.0ml,0.04%RhB 溶液 2.0ml,用水稀释至刻度,摇匀,置于 14—20℃显色放置 40min 后,以试剂空白作参比,用 1cm 比色皿,在波长 600nm 处测量吸光度.

1.2.2 巯基棉富集分离装置与操作

(1)取一定量镉标准液于烧杯中,加水 50ml,50%酒石酸钾钠溶液 1.0ml,(见文献[6]),用稀碱调至 pH 值约为 6,加入 pH=6 HAc—NaAc 缓冲溶液 5.0ml,混合均匀,作为待富集溶液.

(2)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,内径约为 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.

(3)用水浸泡巯基棉管 0.5h 后,弃之,再用 0.010mol/L HCl 溶液 10ml 浸泡 5min 后,弃之,用少量水洗巯基棉至近中性(以广泛 pH 试纸检验),用 HAc—NaAc 缓冲溶液 5.0ml 浸泡,将上述待富集液转入分液漏斗内,流速为 1.0—1.5ml min^{-1} ,交换完后,用 0.010mol/L HCl 溶液 5.0ml 洗脱巯基棉上吸附的镉离子,流速约为 2ml min^{-1} ,将洗脱液收集于 25ml 容量瓶中,按实验方法测量吸光度.

除加入 HAc—NaAc 缓冲溶液外,每加入一种溶液(包括水)之前,都要用吸耳球将巯基棉挤干.

2 结果与讨论

2.1 显色体系的选择和吸收光谱

按实验方法,我们通过显色体系的选择,视其反应微环境的改变,使体系吸光度分析特性发生变化,实验结果列于表 1.

表 1 反应体系微环境改变,使体系吸光度分析特性变化情况

体 系	λ_{max} (nm)	对比度 ($\Delta\lambda$)nm	最大吸光度 A_{max}	表观摩尔吸光系数 ϵ_{max}	稳定时间 (min)	备 注
Cd(I)-KI-RhB-PVA	598	38	0.226	3.18×10^5		稳定性差
Cd(I)-KI-RhB-PVA-SDS	600	40	0.440	6.18×10^5	25	加入 Na_2SO_4 增加稳定性
Cd(I)-KI-RhB-PVA - β -环糊精	586	26	0.565	7.94×10^5	30	加入 Na_2SO_4 增加稳定性
Cd(I)-KI-RhB-阿 拉伯胶- β -环糊精	582	22	0.420	5.9×10^5	15	加入 Na_2SO_4 增加稳定性

从表 1 可见,在电解质 Na_2SO_4 存在下, $\text{Cd}(\text{I})$ - KI - RhB - PVA - SDS 体系,具有较大对比度,高灵敏度和稳定性好,我们选用该体系作为测定体系,其吸收光谱见图 1,由图 1 可见,缔合物对试剂空白的最大吸收波长 600nm 处,试剂空白对水的最大吸收波长为 560nm 处。

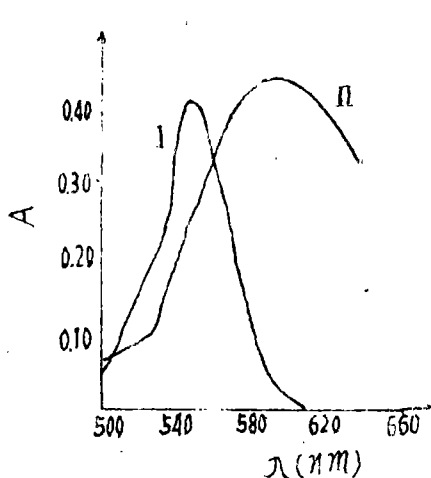


图 1 吸收曲线

I—试剂空白/水; II—缔合物/试剂空白

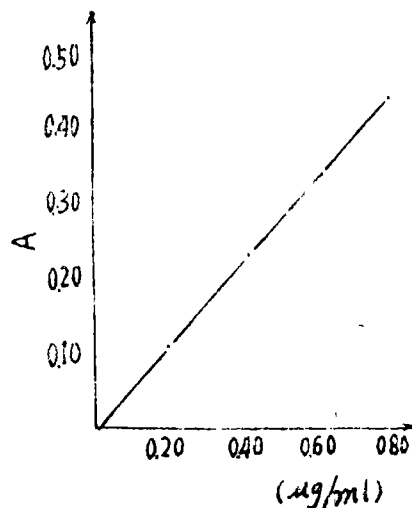


图 2 镉的工作曲线

2.2 磷酸用量的影响

实验结果表明, 1mol/L H_3PO_4 用量在 $2.0\text{—}4.0\text{ml}$ 吸光度最大且恒定, 选用 3.0ml 作为测定用量。

2.3 罗丹明 B(RhB)溶液用量的影响

实验结果表明, 0.04% RhB 溶液用量在 $1.8\text{—}2.5\text{ml}$ 吸光度最大且恒定, 大于 2.5ml 时有沉淀物析出, 选用 2.0ml 作为测定用量。

2.4 KI-Vc 溶液用量的影响

实验结果表明, KI-Vc 溶液用量在 $1.5\text{—}2.5\text{ml}$ 吸光度最大且恒定, 选用 2.0ml 作为测定用量。

2.5 PVA-SDS 溶液用量的影响

实验结果表明, PVA-SDS 溶液用量在 $1.5\text{—}3.0\text{ml}$ 吸光度最大且恒定, 选用 2.0ml 作为测定用量。

2.6 影响缔合物稳定性的因素

(1)温度的影响:据有关文献[2,3,5]报道离子缔合物型显色体系稳定性受温度影响较大,已逐渐引起分析工作者的重视,若无考虑这一因素,测得数据波动较大,难以重复。实验结果表明,温度大于 20°C 时,显色体系吸光度有所下降,在温度 $14\text{—}20^\circ\text{C}$ 时,体系吸光度基本不变,显色完成后,可稳定 25min ,必要时,可将容量瓶置于冰水中冷却。初步考虑,可能温度对离子缔合物的离解度有影响,温度越高离解度越大,使显色强度降低。

(2)硫酸钠用量及对稳定性的影响:实验结果表明 不加 Na_2SO_4 溶液,显色很不稳定,实验

数据难以重复,加了 Na_2SO_4 电解质后,温度在一定范围内体系稳定,重复性好。 Na_2SO_4 溶液用量在 1.0—1.8ml 范围内吸光度最大且恒定,选用 1.5ml 作为测定用量。

2.7 工作曲线和灵敏度

按实验方法绘制工作曲线,实验结果如图 2 所示。镉的浓度在 0—0.08 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 符合比耳定律,表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{666}=6.18\times 10^5$ (再高含量没做)。

2.8 共存离子的影响与消除

对天然水存在的常见金属离子,结合巯基棉的吸附和洗脱性质^[3],按实验方法,在 2.0 μg Cd(Ⅰ)的测定下,可允许共存离子的含量(以 μg 计)有 Cu(Ⅰ)和 Pb(Ⅰ)各 5, Cr(Ⅲ)、Co(Ⅰ)和 Ti(Ⅳ)各 10, Mn(Ⅰ)、Ni(Ⅰ)和 Zn(Ⅰ)各 20, Si(Ⅳ) 200, Fe(Ⅲ) 100, Al(Ⅲ) 500, Ca(Ⅰ) 2mg, Mg(Ⅰ) 5mg, 大量 K(Ⅰ), Na(Ⅰ)和 NH_4 (Ⅰ)存在,均不影响镉的测定。

3 应用部分

3.1 水样预处理

取华大水库水样,用盐酸酸化至 pH 值约为 1,经过滤后,贮存在聚乙烯瓶。

3.2 测量吸光度

吸取经预处理水样 50ml 若干份于烧杯中,按实验方法,以平行操作空白作参比,测量吸光度,实验结果见表 2。

表2 水库水样镉的测定及其回收率

水 样 ml	镉加入量 (μg)	平行试 样份数	测得镉含 量(μg)	平均值 (μg)	回收量 (μg)	回收率 (%)	标准 偏差	变异 系数
(华大水库水)50	0	8	0.250, 0.275, 0.250	0.253				
			0.250, 0.250, 0.250					
			0.245, 0.250,					
	0.50	6	0.735	0.735	0.482	96.4		
			0.725		0.472	94.4		
			0.750		0.497	99.4		
			0.730		0.477	95.4		
			0.725		0.472	94.4		
			0.740		0.487	97.4		
	1.5	8	1.720	1.730	1.467	97.8		
			1.740		1.487	99.1		
			1.750		1.497	99.8		
			1.750		1.497	99.8		
			1.750		1.497	99.8		
			1.780		1.527	102.0		
			1.730		1.477	98.5		
			1.730		1.477	98.5		
			1.730		1.477	98.5		

参 考 文 献

- [1] 陈国珍、黄贤智、刘文远、郑朱梓等,紫外-可见分光光度法(下册),原子能出版社,(1987)(北京),86.
- [2] 刘绍璞、刘毅,碘化钾-罗丹明B在水溶液中与镉和铜的显色反应,第三届全国分析化学年会论文集,(1983)(大连),80.
- [3] 王宗花、赵锦端,Cd-KJ-乙基紫络合物分光光度法测定微量镉,分析试验室,7,12(1988)35.
- [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] 程刚、许杰生,超高灵敏显色反应及其应用的研究,分析化学,17,2(1989),112.
- [6] 苏剑雄、陈安子,巯基棉富集分离-5-Br-PADAP-OP分光光度法测定微量镉,华侨大学学报(自然科学版),4(1990),365.

Determination of Trace Cadmium in Water by
Ion-Association Complex Spectrophotometry

Su Jiangxiong Chen Anzi

(Department of Applied Chemistry)

Abstract For The determination of trace cadmium in water, the authors put forward a method of ion-association complex spectrophotometry. The method is based on the formation of an ion-association complex of cadmium (II) with rhodamine B and iodide in the presence of polyvinyl alcohol and dodecyl sulfonate. The ion-association complex shows a maximum absorption at 600 nm and an apparent molar absorptivity of 6.18×10^5 . Beer's law is obeyed for cadmium in the concentration of 0-0.06 $\mu\text{g/ml}$ cadmium. Combining with sulfhydryl cotton enrichment, the method has been successfully applied to the determination of cadmium in the reservoir.

Key words rhodamine B, spectrophotometry, cadmium