

镉超高灵敏显色反应的研究

方文焕 吴绍祖

(应用化学系)

摘要 本文研究了高灵敏测定镉的光度法,在阿拉伯胶存在下,在0.02—0.16mol/L 硫酸介质中,镉与碘化物和罗丹明6G生成离子缔合物,该缔合物最大吸收波长为525nm,表观摩尔吸收系数 ϵ_{525} 为 $1.6 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,镉浓度在0—2.4 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ 符合比耳定律.考察了共存离子的干扰影响,该法可用于测定水中痕量镉.

关键词 镉,罗丹明6G,碘化物,阿拉伯胶

0 前言

离子缔合物在光度测定上的应用颇为活跃^[1-6]本文研究了镉离子缔合物的分析化学行为.

镉对人体有毒害作用,即使含量较低也要求监测,世界卫生组织制定饮用水中最大容许浓度镉为0.01mg/L^[7].为了适应生命、环境科学等研究的需要,本文系统地研究了镉(Ⅱ)-碘化钾-罗丹明6G超高灵敏显色体系,讨论了超高灵敏的原因,制定了一个 ϵ 高达 $1.6 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高灵敏的分光光度法.本法用于水样中痕量镉的测定,获得了较为满意的结果.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

镉标准溶液:称一定量分析纯的氧化镉,溶于硫酸中制成Cd1.00mg/ml的贮备液,用0.05mol/L H_2SO_4 配成含Cd2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的工作液.

碘化钾-抗坏血酸溶液:将40.0g碘化钾(A.R)和4.0g抗坏血酸(A.R)溶于200ml蒸馏水中,制成含KI20%-抗坏血酸2%的混合液.

罗丹明6G(R6G): $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 水溶液.

阿拉伯胶(A.G)1%溶液:5.0g阿拉伯胶于500ml水中在随时搅拌下,用小火加热至全部

● 本文1991-06-13收到.

溶解。

721型分光光度计(上海分析仪器厂)。

1.2 试验方法

于25ml量瓶中加入 $2.00\mu\text{g Cd}^{2+}$, 2.0ml H_2SO_4 (1.0mol/L), 5.0ml 碘化钾(20%)-抗坏血酸(2%)混合液, 混匀, 加入5.5ml 阿拉伯胶溶液(1%), 摇匀, 加入1.0ml 罗丹明6G ($1.0 \times 10^{-3}\text{mol/L}$), 摇匀, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。放置40min后, 以试剂空白作参比溶液, 用0.5cm 比色皿在525nm 处测量吸光度。

2 结果与讨论

2.1 分光光度测定条件

1) 酸度的影响 在不同硫酸浓度下显色, 结果如图1所示。当1.0mol/L的硫酸用量为0.50—4.90ml 时, 吸光度达最大且恒定不变, 用量小于0.50ml 或大于4.0ml 吸光度逐渐下降。本法选用2.0ml 即试液酸度为0.08mol/L。

2) 碘化钾-抗坏血酸混合液的用量 试验表明碘化钾-抗坏血酸比10:1左右, 其显色体系最稳定。其用量如图2所示, 混合液在4.0—8.0ml 时, 缔合物的吸光度达到最大且恒定, 本法选用5.0ml。

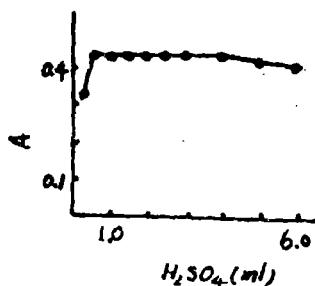


图1 酸度的影响

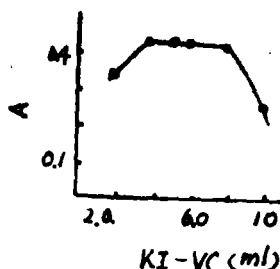


图2 碘化钾抗坏血用量的影响

3) 1%阿拉伯胶溶液的用量 试验了多种表面活性剂如阿拉伯胶、聚乙烯醇、动物胶、曲拉通 X-100, OP 等对显色体系吸光度的影响, 结果发现阿拉伯胶溶液(1%)在增溶、增稳、增敏效果方面最好, 且能使试剂空白褪色。故选用阿拉伯胶溶液(1%), 其用量影响见图3。当1% AG 用量在5.0—6.0ml 范围内吸光度出现平台, 故选用5.5ml, 缔合物可稳定50min。

4) 罗丹明6G 的用量 比较了罗丹明6G、丁基罗丹明 B、罗丹明 B、孔雀绿、甲基绿、亚甲基蓝等, 结果表明罗丹明6G 效果最好, 灵敏度高。罗丹明6G ($1.0 \times 10^{-3}\text{mol/L}$) 的用量在0.9—1.1ml 范围内吸光度为一平台, 用量过大易产生沉淀。本法选用1.0ml。

5) 缔合物的稳定性 缔合物形成反应很快完成, 而试剂空白开始时其褪色较快, 到30min 后褪色才达到平衡且恒定。所以当有色试液体系以试剂空白为参比溶液测量吸光度时在30—80min 内恒定不变, 见图4。

6) 温度的影响 实验表明显色温度在18—21℃范围内, 缔合物稳定, 其吸光度大且恒定. 温度太高, 显色溶液的吸光度下降较多, 且波动也大. 若显色溶液置于恒温水浴中可控制显色温度, 此法较为方便.

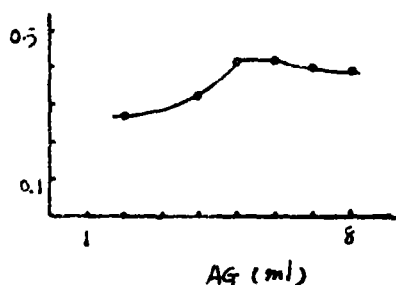


图3 阿拉伯胶(AG)用量的影响

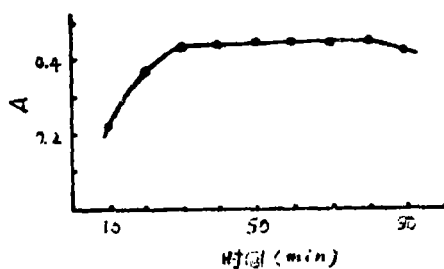


图4 吸光度与显色时间的关系

7) 工作曲线及灵敏度 于25ml量瓶中分别加入0.200, 0.400, 0.800, 1.20, 1.60, 2.00 μg Cd^{2+} , 按试验方法操作, 绘制工作曲线, 结果表明 Cd^{2+} 浓度在0—2.00 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ 范围内符合比耳定律, $\epsilon_{525} = 1.6 \times 10^5 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

8) 共存离子的影响 经20多种共存离子试验(离子量单位为 mg), 结果表明, Na^+ (20), Cl^- (20), Al^{3+} (5), Fe^{3+} , SiO_3^{2-} (3), PO_4^{3-} (4), Mn^{2+} (1), Cr^{3+} (1), Ni^{2+} (1), V(V) (1), Ga^{3+} (1), Sn^{2+} (1), W(V) (0.2), In^{3+} (0.1), Ag^+ (5×10^{-3}), Cu^{2+} (5×10^{-3}), Pb^{2+} (5×10^{-3}), Hg^{2+} (4×10^{-3}), Au^{3+} (2×10^{-3}), Pb^{2+} (2×10^{-3}), Bi^{3+} (2×10^{-3}) 等均不影响2.0 μg Cd^{2+} 的测定(允许误差 $\pm 5\%$).

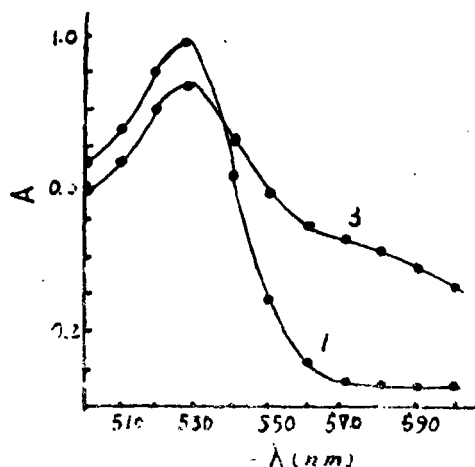


图5 吸收光谱(显色5min 测定)

1——试剂空白(水参比);

3——缔合物+试剂(水参比)

2.2 灵敏度高的原因的初步讨论

本类高灵敏显色反应新体系的研究, 其反应机理非常复杂, 曾有人作了种种推测^[1-5], 我们试图从实验现象来初步讨论产生高灵敏度的原因.

1) 试剂空白的褪色作用 研究了缔合物吸收光谱随显色时间的变

化, 结果如图5、6、7所示, 由图可见, 缔合物+试剂的最大吸收波长与试剂空白的最大吸收波长均为525nm, 在显色5min 后测得试剂空白的吸光度比缔合物+试剂的吸光度大0.13(两者分别均以水为参比, 下同), 然而显色30min 后, 则相反, 试剂空白的吸光度却比缔合物+试剂的吸光度小0.43(见图6). 从显色30min 至 80min 内都是如此, 同时在显色30—80min 时间内各

吸收光谱以至 λ_{\max} 525nm 的吸光度均有这种现象,因此在显色30—80min 时间里缔合物的吸光度(以试剂空白为参比)才达最大且保持恒定不变.这里值得注意的是缔合物形成反应本身很快就完成了,但由于试剂空白褪色作用需经30min 后其褪色作用才趋于平衡,且褪色到最低

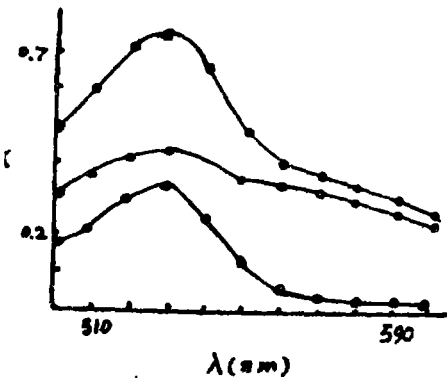


图6 显色30min 后的吸收光谱

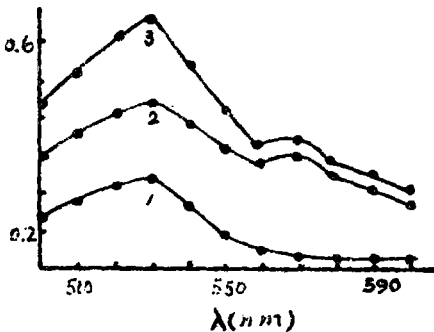


图7 显色80分钟后的吸收光谱

1——空白(水参比);2——缔合物(空白参比); 1——空白(水参比);2——缔合物(空白参比);
3——缔合物+试剂(水参比) 3——缔合物+试剂(水参比)

限度,因此当缔合物溶液以试剂空白作参比溶液相比较测其吸光度时,也得在30—80min 时间内才能达到最大且恒定不变.

2) 缔合物超额偕带染料分子 实验表明 R6G 浓度必须大于 Cd^{2+} 浓度的100倍以上, KI 浓度必须大于 Cd^{2+} 浓度 2×10^5 倍以上,才能获得如此显著的增敏作用,导致 ϵ 达 $1.6 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,这就间接证明生成 $\text{CdI}_2 \cdot \text{P} \cdot \text{PR6G}$ 并偕带 $\text{Q}(\text{I}^- \cdot \text{R6G})$ 形成了复杂缔合物^[3]—— $[\text{CDI}_{2+\text{P}} \cdot \text{PR6G}] \cdot \text{Q}(\text{I}^- \cdot \text{R6G})$. 在表面活性剂(如阿拉伯胶)的作用下,显色反应生成的缔合物能超额偕带染料分子以增大吸收面积,因而使显色反应灵敏度倍增.由于超额偕带的染料分子是色散力,所以随度升高,分子热运动增强,从而导致染料分子的解吸,使灵敏度下降.

3 样品分析

取水库水样100ml 蒸发浓缩到约10ml,移入25ml 量瓶中,按试验方法测定.又取水样10ml 做回收率实验,结果见表1.

表1 样品分析

样 品	取样量 ml	测得值 μg	Cd^{2+} 加入量 μg	测得值 μg	回收率 %	水样中 Cd 含量 ppb
水 库 水 样	10	未检出	0.4	0.36 0.42	90 105	6.2
				0.43 0.39	107 98	
				0.40 0.44	100 110	
	100	0.62	0			
CV	9.7%	(n=6)				

参 考 文 献

- [1] 王 超、袁秀顺, 钨的高灵敏显色反应的研究, 化学学报, 3, 45(1987)387.
- [2] 赵敏政、胡盛文, $\text{Ru-SnCl}_2\text{-CV-PVA}$ 高灵敏显色反应体系的研究, 分析化学, 10, 16(1988)865.
- [3] 程 刚、许生杰, 超高灵敏显色反应及其应用的研究, 冶金分析, 2, 9(1989)5.
- [4] 李祖碧、徐其亨, 金属离子-硫氰化物-结晶紫-聚乙烯醇, 超高灵敏显色体系的比较研究, 分析学, 16, 11 (1988)974.
- [5] 李晓明、马 侠, 丁基罗丹明 B-KI-阿拉伯胶-troitonX-100体系高灵敏显色测铋, 分析化学, 9, 16(1988) 797.
- [6] 倪良生、袁孝良, 非离子表面活性剂对结晶紫-磷钼杂多酸显色反应的影响的探讨, 分析化学, 4, 16 (1988)289.
- [7] 董树枝、连凤羽、曲行文, 化学教学手册, 吉林人民出版社, (1984), 1208.

A Study on High Sensitive Color Reaction of Cadmium

Fang Wenhuan Wu Shaozu

(Department of Applied Chemistry)

Abstract A high sensitive spectrophotometry of cadmium is studied in this paper. In the presence of gum acacia, cadmium reacts with iodide and rhodamine 6G to form an ion-association complex in 0.02—0.16 mol/L H_2SO_4 medium. The ion-association complex shows a wave length of absorption peak at 525 nm and an apparent molar absorbance index $\epsilon_{525} = 1.6 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Beer's law is obeyed by 0—2.0 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ cadmium. The interference from coexisting ions is inspected. The method can be applied to the determination of trace cadmium in the water.

Key words cadmium, rhodamine 6G, iodides, gum acacia