

β -环糊精增敏分光光度法测定水中的锌(Ⅱ)*

苏 剑 雄

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

摘要 在 $\text{pH}=5.6$ HAc-NaAc 缓冲溶液介质中和 Tween-80 和 β -环糊精存在下, 锌(Ⅱ)与 5-Br-PADAP 形成紫红色包含络合物, 提高了反应体系的灵敏度和选择性, 且准确、简便、快速。用于天然水中微量 锌(Ⅱ)的测定, 结果良好。

关键词 β -环糊精, 分光光度法, 5-Br-PADAP, 锌(Ⅱ)

分类号 O 657.32

微量 锌(Ⅱ)吸光光度法的测定, 近已采用 5-Br-PADAP 作为显色剂胶束增溶分光光度法, 直接在水相中测定^[1,2]。采用这种显色剂, 其灵敏度高, 能与许多金属离子反应, 选择性差。据文献^[3]报道, 环糊精(cyclodextrin)记作(CD), 有 α -CD, β -CD, 和 γ -CD 等 3 种, 它们分别由 6, 7, 8 个葡萄糖单体排列结合成圆筒形分子。从结构特征看, 各分子具有一定大小的内腔, 能包容尺寸适合且极性较小的分子, 形成包含络合物(inclusion complex)。这种络合物, 具有环外亲水、环内疏水的性质, 以及乳化、增溶的特性, 因而广泛应用于色谱分析。但是, 它却极少用在吸光光度分析的研究, 尤其用于分光光度法测定 锌(Ⅱ), 尚未见报道。鉴于此, 我们利用 β -CD 的乳化和增溶特性, 提出在 pH 值为 5.6 的 NaAc-HAc 缓冲溶液中, 用 $\text{Zn(Ⅱ)-5-Br-PADAP-Tween-80-}\beta\text{-CD}$ 体系测定 锌(Ⅱ), 本方法操作简便, 灵敏度高($\epsilon_{555}=1.32\times 10^5$), 稳定性和选择性好, 准确度高。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

Zn^{2+} 的标准溶液——准确称取高纯金属锌 0.500 0 g (Zn 含量 99.999%, 经稀盐酸处理溶去表面的氧化物), 用 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 20 mL 溶解, 移入 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 即得 Zn^{2+} $1.00\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 贮备液; $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 5-Br-PADAP 乙醇溶液; $50.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Tween-80(CP)溶液; $10.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 β -环糊精(CP)溶液; pH 为 5.6 的 HAc-NaAc 缓冲溶液; $200.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液; $2.00\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ L -半胱氨酸溶液(生物试剂); 二次蒸馏水。试剂除标明外均为 AR。

721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂); PHS-2 型酸度计(上海第二分析仪器厂)。

1.2 实验方法

准确吸取 Zn^{2+} 标准溶液 $5.0\text{ }\mu\text{g}$ 于 25 mL 容量瓶中, 加入少量水和 1 滴 $2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 对

* 本文 1993-06-05 收到

硝基苯酚指示剂,用稀酸或稀碱调节溶液呈浅黄色(至微碱性).依次加入 $\text{pH}=5.6$ NaAc-HAc 缓冲溶液 5.0 mL , $50.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Tween-80 溶液 2.0 mL , $10.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ β -环糊精溶液 2.0 mL , $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 5-Br-PADAP 乙醇溶液 1.5 mL .用水稀释至刻度,摇匀,放置 5 min .再以试剂空白作参比,用 1 cm 比色皿在波长 558 nm 处,测定吸光度.

2 结果与讨论

2.1 显色体系和吸收光谱

按实验方法,在 $\text{pH}=5.6$ NaAc-HAc 缓冲溶液介质中,以 $\text{Zn(II)-5-Br-PADAP-Tween-80-}\beta\text{-CD}$, $\text{Zn(II)-5-Br-PADAP-Tween-80}$, $\text{Zn(II)-5-Br-PADAP-}\beta\text{-CD}$ 等体系,对相应试剂空白作吸收光谱和试剂空白对水作吸收光谱,实验结果见图1所示.在 $\text{Zn(II)-5-Br-PADAP-}\beta\text{-CD}$ 体系中出现浑浊,说明 $\beta\text{-CD}$ 不能对 Zn(II)-5-Br-PADAP 络合物起增溶作用.从曲线1($\text{Zn(II)-5-Br-PADAP-Tween-80-}\beta\text{-CD}$ 对试剂空白的吸收光谱),曲线3($\text{Zn(II)-5-Br-PADAP-Tween-80}$ 对试剂空白的吸收光谱),可以看出,体系的灵敏度大,其最大吸收波长均为 558 nm ,吸收光谱轮廓相似.这说明它们没有生成新的络合物,只是 Tween-80 和 $\beta\text{-CD}$ 起了协同增敏作用,故选用 $\text{Zn(II)-5-Br-PADAP-Tween-80-}\beta\text{-CD}$ 体系作为测定体系.试剂空白对水的吸收光谱如曲线1所示,其最大吸收波长为 450 nm ,对比度为 108 nm .

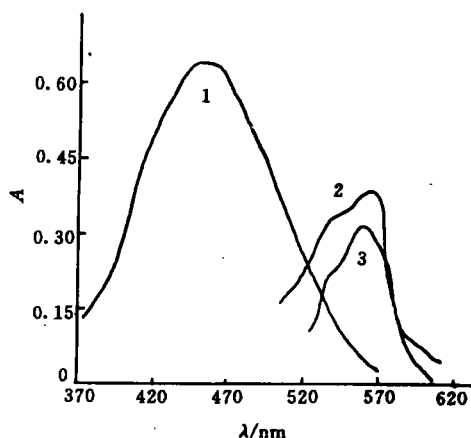


图1 吸收光谱

2.2 酸度的影响

实验结果表明,溶液 pH 为 $5.40\sim 5.92$,吸光度最大且恒定,选用 pH 值 5.6 的 HAc-NaAc 缓冲溶液作为测定酸度.

2.3 缓冲溶液用量的影响

实验结果表明,用量在 $3.0\sim 7.0\text{ mL}$,吸光度最大且恒定,故选用 5.0 mL 作为测定用量.

2.4 显色剂溶液用量的影响

实验结果表明,用量在 $0.9\sim 2.8\text{ mL}$,吸光度最大且恒定,大于 2.8 mL 时,其溶液则浑浊.因此选用 1.5 mL 作为测定用量.

2.5 Tween-80 溶液用量的影响

实验结果表明,用量在 $1.5\sim 2.5\text{ mL}$,吸光度最大且恒定,选用 2.0 mL 作为测定用量.

2.6 β -环糊精溶液用量的影响

实验结果表明,用量在 $1.7\sim 2.3\text{ mL}$,吸光度最大且恒定,选用 2.0 mL 作为测定用量.

2.7 工作曲线及灵敏度

分别准确吸取(以 μg 计) $1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 12.0, 13.0, 14.0$ Zn^{2+} 标准溶液于 25 mL 容量瓶中,按实验方法,以试剂空白作参比,用 0.5 cm 比色皿测定吸光度与浓度的关

系曲线,实验结果见图 2 所示. Zn^{2+} 含量在 $0\sim 0.48\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度范围内遵守比耳定律,大于 $0.48\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,工作曲线开始向下弯曲. 计算所得表观摩尔吸光系数为 1.32×10^5 .

2.8 络合物稳定性的影响

实验结果表明,显色 $5\text{ min}\sim 2\text{ h}$,络合物吸光度最大且稳定,故测定应在该时间内进行完毕.

2.9 干扰离子的影响与消除

根据天然水中常见的金属离子 M^{n+} ,我们按本方法进行实验,其结果见表 1. 从表中可见,大多数水中常见的金属离子均无影响 Zn^{2+} 的测定,只有 Cu^{2+} , Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 有严重干扰. 因此,可加入 $200.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 1.5 mL ,消除 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} (各 $10.0\text{ }\mu\text{g}$) 的干扰. 同时, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 对 Pb^{2+} 和 Cr^{3+} 也有一定掩蔽作用,使 Pb^{2+} 和 Cr^{3+} 允许存在量增加到 $20.0\text{ }\mu\text{g}$, 和 $15.0\text{ }\mu\text{g}$, 均不影响锌(Ⅱ)的测定. 用 $2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{L}$ -半胱氨酸溶液 2.0 mL ,可消除 $\text{Ni}^{2+}\text{ }2.0\text{ }\mu\text{g}$ 的干扰.

表 1 共存的金属离子对 $5\text{ }\mu\text{g}\text{ Zn}^{2+}$ 吸光度(A)的影响

M^{n+}	$m_{\text{Zn}^{2+}}/\mu\text{g}$	$m_{\text{M}^{n+}}/\mu\text{g}$	A_{Zn}	ΔA	结 果
Zn^{2+}	5	0		0.403	
Cu^{2+}	5	10	0.724	0.321	正干扰
Cd^{2+}	5	10	0.507	0.104	正干扰
Ni^{2+}	5	2	0.520	0.117	正干扰
Pb^{2+}	5	8	0.409	0.006	不干扰
Mn^{2+}	5	60	0.401	-0.002	不干扰
Fe^{3+}	5	50	0.403	0.00	不干扰
Al^{3+}	5	60	0.399	-0.004	不干扰
Ca^{2+}	5	1200	0.410	0.007	不干扰
Mg^{2+}	5	1000	0.408	0.005	不干扰
Na^+	5	500	0.411	0.008	不干扰
Ti^{4+}	5	80	0.416	0.013	不干扰
Bi^{3+}	5	10	0.411	0.008	不干扰
Cr^{3+}	5	10	0.398	-0.005	不干扰

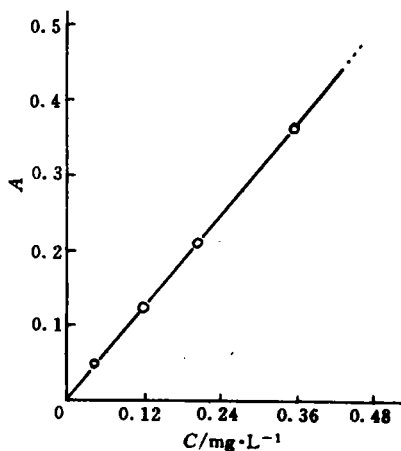


图 2 锌的工作曲线

3 应用部分

3.1 水样预处理

分别取水库水和海水的水样,加入浓盐酸使之酸化为 pH 值约为 10.0 ,然后用滤纸过滤,水样贮存在聚乙烯塑料瓶里,放置在冰箱冷藏室保存.

3.2 锌含量的测定

分别吸取经预处理过的水库水和海水的水样 10.0 mL 若干份,滴入 1 滴 $2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 对

硝基苯酚指示剂,用碱中和至呈淡黄色.依次加入缓冲溶液 5.0 mL, 200.0 g · L⁻¹ Na₂S₂O₃ 溶液 2.0 mL, 2.0 g · L⁻¹ L-半胱氨酸溶液 2.0 mL, 50.0 g · L⁻¹ 吐温-80 溶液 2.0 mL, 10.0 g · L⁻¹ β -CD 溶液 2.0 mL, 1.0 g · L⁻¹ 5-Br-PADAP 乙醇溶液 1.5 mL,用水稀释至刻度,摇匀,放置 5 min. 然后,以试剂空白作参比,在 558 nm 处测定吸光度,实验结果见表 2.

3.3 锌回收率实验

分别吸取经预处理过的水库水和海水的水样 10.0 mL 若干份,各加入标准锌 2.0 μ g 和 8.0 μ g,按锌含量的测定方法测定,并求其平均值 $\bar{x}_{\text{测}}$,回收量 $x_{\text{回}}$,标准偏差 S 及变异系数 CV,结果见表 2. 实验中,测定含量用 2 cm 比色皿;而测定回收率对加 2.0 μ g, 8.0 μ g Zn²⁺ 时,分别用 1.0 cm, 0.5 cm 的比色皿.

表 2 水库水和海水水样 Zn²⁺ 的含量及回收率 $\eta_{\text{回}}$ 测定

水 样	$m_{\text{Zn}^{2+}}/\mu\text{g}$	$n/\text{次}$	$\bar{x}_{\text{测}}/\mu\text{g}$	$x_{\text{回}}/\mu\text{g}$	$\eta_{\text{回}}/(\%)$	$S/(\%)$	$CV/(\%)$
水库水 (10 mL)	0	9	1.27			1.4	1.1
	2.0	6	3.27	2.00	100		
	8.0	6	9.21	7.94	99		
海 水 (10 mL)	0	9	1.43			3.9	2.7
	2.0	6	3.43	2.00	100		
	8.0	6	9.44	8.01	100.1		

参 考 文 献

- 1 申学琴,方静,贾壮柱. 人发中微量锌测定. 分析测试通报, 1988, 7(4): 63~64
- 2 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, 1988, 7(2): 65~68
- 3 戚文彬,朱利中. 环糊精对显色反应的作用及其应用的研究(1)应用于分光光度法初探. 化学试剂 1987, 9(4): 208~211

Determination of Trace Zinc in Water by β -Cyclodextrin Sensitizing Spectrophotometry

Su Jianxiong

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract For determining trace zinc in natural water, the author presents a handy and quick method with precision results. In the presence of Tween-80 and β -cyclodextrin, zinc(II) reacts with 5-Br-PADAP to form a purple inclusion complex in the medium of acetic acid-sodium acetate buffer solution at pH 5.6. The sensitivity and the selectivity of the reaction system is thus improved.

Keywords β -cyclodextrin, 5-Br-PADAP, spectrophotometry, zinc(II)