

硫酸铵存在下的丙醇-水体系萃取分离镉

张 焱 侯玉霞

(河南科技学院化学化工学院 河南省新乡市华兰大道东段 453003)

摘 要 研究加入表面活性剂乙基紫(EV)后,在丙醇-水双水相体系中影响 Cd^{2+} 分离的酸度、无机盐、卤离子种类等条件。试验表明: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 存在下,无表面活性剂 EV, Cd^{2+} 的萃取率只有 68%,而同样条件下,加入 mg 级表面活性剂 EV 后, Cd^{2+} 与 EV、I 形成三元缔合物,被均相萃取,异相分离,缔合物进入丙醇相, Cd^{2+} 被完全萃取分离。在 $\text{pH} = 1.0$ 时试验了 Cd^{2+} 加入量为 $50\mu\text{g}/10\text{mL}$ 和 $100\mu\text{g}/10\text{mL}$ 时与 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 的二元或多元离子混合液的分离试验,分离完全。

关键词 双水相体系,乙基紫,镉,萃取分离。

中图分类号: O 657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2008)03-0331-04

1 引言

镉是对人体有害的元素,在人体内积聚,镉超标会引起骨骼软化、肝肾损害、肺气肿、支气管炎、内分泌失调等问题,并且治疗极为困难。镉极为广泛存在于水、空气、电池、合金中,是污染环境的重金属,需严格控制。

目前,镉测定的方法有原子吸收光谱法、微分电位溶出测定法、分光光度法等^[1],测定方法大都是单组分测定。近年来,水溶性高聚物的双水相萃取体系已有效地应用于生物活性物质和金属离子的萃取分离^[2],应用双水相体系分离后测定镉方法未见报道。实验研究了丙醇-水的分离条件,该体系无法分离游离的 Cd^{2+} ,对 CdI^+ 的分离也不完全,而加入 mg 级的乙基紫后与 Cd^{2+} 、I 形成三元缔合物被丙醇萃取,测定萃余水相中 Cd^{2+} ,证明分离完全;同样体系分离 Cd^{2+} 与其他混合离子样品,其他干扰离子 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 不影响测定。此方法中丙醇相对大分子离子缔合物或螯合物沉淀有很好的溶解性,可以直接萃取后进行光度测定,省去了分离步骤^[3,4],这使测定更加简便和准确。该体系的研究对快速检测 Cd^{2+} 、防治重金属污染具有参考价值。

2 实验部分

2.1 主要试剂与仪器

乙基紫(EV)(分析纯,上海化学试剂公司,配成 $5.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 水溶液),金属离子标准溶液按文献[5]配制,其他试剂为分析纯。实验用水为去离子水。

721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂),IRIS/HR 型全谱直读等离子体光谱(美国热电公司)。

联系人,Email: hnzhy@hist.edu.cn

作者简介: 张焱(1970—),女,浙江省嘉善市人,副教授,硕士,主要从事分离富集与分析测试研究。

收稿日期: 2007-08-13; 接受日期: 2007-12-06

2.2 实验方法

在 25mL 磨口比色管中,加入 3.0mL 丙醇 0.1g 碘化钾 0.4mL 5.0×10^{-3} mol/L EV 溶液和一定量被研究的金属离子样品。调节 pH, 用水稀释至 10.0mL, 再加入一定量的固体 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 振荡 1—2min, 放置片刻, 使溶液分成丙醇与水两相。移取一定量丙醇相或下层盐水相, 加入 1.5mL 5.0×10^{-3} mol/L PAR, 3.0mL 硼砂缓冲溶液(对于 Fe^{3+} 加入盐酸羟胺, 将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 再加入邻二氮菲, 加入 pH = 5.0 缓冲溶液)用水稀释至 25mL, 在不同波长下测定吸光度, 计算萃取率 (E%)。对于混合离子体系, 采用 ICP-AES 测量各离子的量。

3 结果与讨论

3.1 丙醇水溶液分相条件选择

固定丙醇-水的体积比, 试验丙醇-水分相时无机盐 NaCl, NaNO_3 , NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 , Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的用量, 实验发现除 KH_2PO_4 之外, 其余盐均能使丙醇与水分相。试验不同体积比的丙醇-水溶液, 随着丙醇含量的增加, 分相时盐的用量逐渐减少, 见图 1。加入相同质量的盐, 几种盐的分相能力按 Na_2CO_3 , NaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaH_2PO_4 , NaNO_3 的顺序递减。考虑金属离子的碳酸盐多数会沉淀并且不水解, 而用 NaCl 作盐析剂时, Cd^{2+} 的萃取率很低, 而 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶解度大且受温度影响小, 因此, 本实验中选择了 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作盐析剂。

实验证明, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的用量对分相析出丙醇的体积有影响。控制酸度 pH = 1.0, 丙醇含量 30%, 当 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 用量为每 10mL 1.0g 时, 析出丙醇体积 2.9mL, 说明仍有部分丙醇留在水相, 当 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的用量增加至每 10mL 2.0g 以上时, 测得丙醇体积为 3.1mL, 这表明部分水进入了丙醇相, 而且进入的量不随 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 用量的增加而变化。本实验为保障在萃取过程中丙醇相体积保持不变, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 用量定为 2.0g/10mL。

实验又表明, 溶液酸度对丙醇与水分相时 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的用量有影响。pH = 0, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 用量为每 10mL 5g 时能使丙醇与水分相; pH 大于 1.0, 分相时 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 用量仅为每 10mL 1.0g, 且盐的用量不再随 pH 增加而改变。酸度高时, 分相时所需盐的用量增加, 这是由于高酸度下部分 SO_4^{2-} 发生质子化, 使实际盐析作用减弱, 致使分相时所需的表观浓度增大。

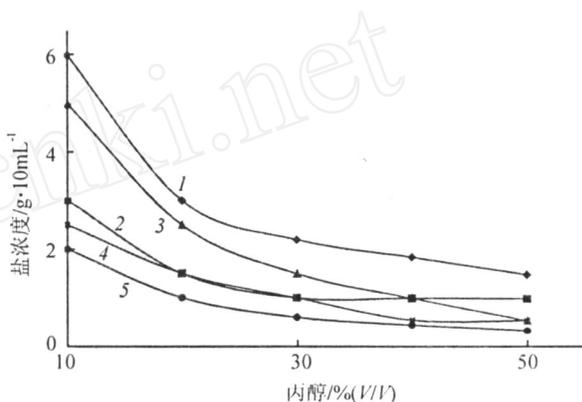


图 1 不同盐浓度对丙醇与水分相时丙醇浓度的影响
总体积: 10mL; 1— NaNO_3 ; 2— NaCl
3— NaH_2PO_4 ; 4— $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 5— Na_2CO_3

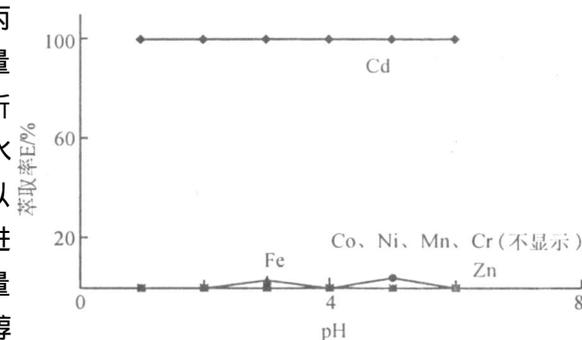


图 2 酸度对金属离子萃取率的影响

乙基紫: 0.4mL, 5.0×10^{-3} mol/L; KI 0.10g/10mL;
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 2g/10mL; Fe^{3+} 中加入了抗坏血酸。

说明: Co, Ni, Mn, Cr, Zn, Fe 萃取率很低,
都靠近横轴, 重合, 所以不显示。

3.2 酸度对不同金属离子萃取率的影响

在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 存在的碘化物-乙基紫-丙醇体系中, 测量 pH 从 1 至 6 之间, 金属离子 Cd^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 的萃取率, 如图 2。酸度对 Cd^{2+} 的萃取率的影响不明显, 不论何种酸度都能完全萃取, 这表明 Cd^{2+} 与 EV^+ 、 I^- 形成的三元缔合物稳定性高, 不受酸度影响。其他离子的萃取率都很低或根本不萃取。因此, 控制酸度有可能将 Cd^{2+} 从混合离子中分离出来。

3.3 EV 用量对 Cd^{2+} 萃取率的影响及萃取机理

丙醇 KI Cd^{2+} 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 用量分别为 3mL、0.1g、50 μg 、2.0g/10mL, 试验 EV 用量对 Cd^{2+} 萃取率的影响。当无 EV 时, Cd^{2+} 的萃取率只有 68%, 用量增加萃取率增加, 当 EV 用量超过 0.3mL 以上时, Cd^{2+} 的萃取率达到 100%。本实验中 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 乙基紫 EV 用量 0.4mL。

根据上述现象, Cd^{2+} 的萃取机理可能是: (1) 无 EV 时, Cd^{2+} 与 I^- 形成的 CdI_2 络离子也能被丙醇相萃取, 但萃取不完全; (2) 有 EV 时, Cd^{2+} 的萃取率由 68% 提高 100%, 表明 EV 与 Cd^{2+} 、 I^- 形成三元缔合物, 在丙醇中的萃取率高于 CdI_2 络离子萃取率。

3.4 KI 用量对 Cd^{2+} 萃取率的影响

其他条件同 3.3, 试验 KI 用量从每 10mL 0.00g 增至 0.25g 对 Cd^{2+} 萃取率的影响。当无 KI 时, 无论有无 EV 时, Cd^{2+} 的萃取率为 0, 也就是说, 丙醇-水体系不能萃取游离的 Cd^{2+} ; 当 EV 用量 0.4mL 时, 随着 EV 用量增加, Cd^{2+} 的萃取率增加, 当 KI 增至 0.1g 以上时, 均能使 Cd^{2+} 完全萃取。

3.5 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 用量对 Cd^{2+} 萃取率的影响

其他条件同 3.4, 调节 pH=4.0, 用水稀释至 10mL, 逐渐增加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 用量, 测定 Cd^{2+} 的萃取率, 实验表明, 当 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 用量由 0.1g 增至 2.0g 时, Cd^{2+} 的萃取率由 91.0% 增加 100%。为保证萃取完全和萃取过程中丙醇相体积保持不变, 实验中选择 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 用量为 2.0g/10mL。

3.6 分离实验

丙醇 KI EV、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 用量分别为 3.0mL、0.10g、0.4mL、2.0g, 控制溶液酸度 pH=1.0, 加入金属离子 50 μg 或 100 μg , 加水稀释至 10mL, 实验了合成样二元及多元体系中 Cd^{2+} 与 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 分离情况, 测定的结果见表 1、表 2、表 3。有 Fe^{3+} 存在时, 体系中加入了抗坏血酸。

从表 1—表 3 分离测定结果表明, 硫酸铵存在下, 碘化物-乙基紫-丙醇体系不论是二元混合离子体系还是多元混合离子体系, Cd^{2+} 与 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 多个离子的分离效果都很突出。特别是 Zn^{2+} 与 Cd^{2+} 性质相近, 且 Cd^{2+} 又是毒元素, 其测定又常常受上述离子的干扰, 该萃取体系的建立对于从混合液中分离测定 Cd^{2+} 是一项很有意义的工作。

表 1 二元混合离子的分离测定结果 (pH=1.0)

混合离子	萃余水相中含量 (μg)		萃取率 (%)	
	Cd	Me	Cd	Me
Cd^{2+} - Fe^{3+}	0	50.0	100	0
Cd^{2+} - Co^{2+}	0	49.5	100	1.0
Cd^{2+} - Ni^{2+}	0	50.2	100	0.4
Cd^{2+} - Mn^{2+}	0	51.0	100	2.0
Cd^{2+} - Zn^{2+}	0	49.0	100	2.0
Cd^{2+} - Cr^{3+}	0	50.2	100	0.40

注: Cd^{2+} 与 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 金属离子加入量都是 50 μg 时, Me 表示除 Cd^{2+} 以外的其他离子。

表 2 二元混合离子的分离测定结果 (pH=1.0)

混合离子	萃余水相中含量 (μg)		萃取率 (%)	
	Cd	Me	Cd	Me
Cd^{2+} - Fe^{3+}	0	100.2	100	0.2
Cd^{2+} - Co^{2+}	0	100.0	100	0
Cd^{2+} - Ni^{2+}	0	100.0	100	0
Cd^{2+} - Mn^{2+}	0	98.4	100	1.6
Cd^{2+} - Zn^{2+}	0	99.5	100	1.0
Cd^{2+} - Cr^{3+}	0	99.5	100	0.5

注: Cd^{2+} 与 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 金属离子加入量都是 100 μg 时, Me 表示除 Cd^{2+} 以外的其他离子。

表 3 多元混合离子的分离测定结果 (pH= 1.0)

混合离子	金属离子加入量(μg)	萃余水相中含量(μg)	萃取率(%)
Cd^{2+}	50.0	0	100
Fe^{3+}	100.0	101.0	- 1.0
Co^{2+}	100.0	100.5	- 0.5
Ni^{2+}	100.0	100	- 1.0
Mn^{2+}	100.0	98.5	1.5
Zn^{2+}	100.0	99.4	0.6
Cr^{3+}	100.0	99.0	1.0

参考文献

- [1] 肖正华, 阳明福, 李文等. 二次微分示波极谱法测定血镉[J]. 第三军医大学学报, 2000, 22(2): 196—197.
- [2] 胡正水, 傅洵, 潘莹等. 叔铵盐-烷烃-醇-水四元体系的热力学函数与结构研究[J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(7): 1116—1118.
- [3] 徐其亨, 刘绍. 浮选-吸光光度法[J]. 理化检验(化学分册), 1984, 20(4): 48—50.
- [4] 徐其亨. 浮选分离及其在分析化学中的应用[J]. 化学通报, 1981, (11): 682—686.
- [5] 常文保, 李克安. 简明分析化学[M]. 北京大学出版社, 1981. 240—244, 255, 262—263.

Study of *n*-Propyl Alcohol-Water System in Extraction Separation for Cd^{2+} with Iodide and Ethyl Violet in the Presence of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

ZHANG Yan HOU Yu-Xia

(The School of Chemistry & Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology,
Huailandadao, Xinyang, Henan 453003, P. R. China)

Abstract A *n*-propyl alcohol-water extraction system consisted of iodide and ethyl violet in the presence of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was studied, the experimental conditions of phase separation of *n*-propyl alcohol and water were optimized. The charged complex compound CdI_2^- forms a kind of ion-association complex with ethyl violet, and easily extracted into the *n*-propyl alcohol phase. Cd^{2+} can be completely separated from Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{3+} by adding 2.0g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0.1g KI, 0.40mL of 5.0mol/L ethyl violet at pH= 1.0 or pH= 4.0.

Key words Aqueous Two-Phase System, Ethyl Violet, Cadmium, Extraction Separation.

欢迎订阅《邮票上的杰出科学家》等论著

1. 《邮票上的光谱学和化学史》, 周开亿等编, 《科学出版社》1991年出版, 16开, 158页, 附有67个国家和地区的彩色邮票(复印件, 下同)176枚, 每册10元。
2. 《邮票上的化学、光学和光谱学史》, 周开亿主编, 《光谱实验室》2006年第1期彩色抽印本(收藏本), 16开, 64页, 附有77个国家和地区的彩色邮票314枚, 每册30元。买3送1。
3. 《邮票上的科学家——佼佼者之路》, 周开亿主编, 《光谱实验室》2007年第1期彩色抽印本(珍藏本), 16开, 196页, 附有91个国家和地区的彩色邮票533枚, 每册70元。买3送1。
4. 《邮票上的杰出科学家》, 周开亿主编, 《光谱实验室》2008年第1期彩色抽印本(珍藏本), 16开, 240页, 附有104个国家和地区的彩色邮票515枚, 每册90元。买5送1。

以上各书售价中均含普通印刷品邮费。

联系地址: 北京市81信箱66分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林, 邮编: 100095。