

镉试剂双峰双波长法测定水中痕量镉

颜莎^① 满瑞林

(中南大学化学化工学院 长沙市麓山南路 410083)

摘 要 研究了表面活性剂对镉(Ⅱ)与 1-(4-硝基苯基)-3-(4-苯基偶氮苯基)-三氮烯(镉试剂)显色反应的影响。实验结果表明,在非离子表面活性剂 Triton X-100 存在下,配合物及显色剂最大吸收波长分别为 478nm 和 554nm。采用双峰双波长光度法,镉(Ⅱ)在 0—8μg/25mL 范围内服从比耳定律,表观摩尔吸光系数为 $2.183 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。该法灵敏度较高,可应用于环境水样中痕量镉的测定。

关键词 双峰双波长;镉试剂;痕量镉

中图分类号:O657.32

文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2009)05-1190-04

1 引言

三氮烯类试剂广泛应用于 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 Pd^{2+} 、 Cu^{2+} 等元素的光度分析,在合成新的试剂的同时^[1-3],人们也不断发展分析方法,双峰双波长法可提高显色反应的灵敏度^[4]。本文以镉试剂为显色剂,在非离子表面活性剂 Triton X-100 存在下,试剂和络合物最大吸收波长分别为 554nm 和 478nm,建立以 554nm 为参比波长,以 478nm 为测定波长的双峰双波长光度法,完成水样中的重金属镉的分析。该法较国家标准的双硫脲分光光度法,无需萃取以及接触剧毒氰化物,操作步骤大为简化,为快速测量水样中痕量镉提供新的测试手段,具有广阔的实际应用前景。

2 理论部分

对显色反应 $\text{M} + n\text{R} = \text{MR}_n$,当络合物和显色剂都有最大吸收时,以络合物的最大吸收波长 λ_2 作测定波长,显色剂的最大吸收波长 λ_1 作参比波长。用双波长法测得吸光度差为:

$$\begin{aligned}\Delta A &= A_{\lambda_2} - A_{\lambda_1} \\ &= (A_{\lambda_2}^{\text{MR}} + A_{\lambda_2}^{\text{R}}) - (A_{\lambda_1}^{\text{MR}} + A_{\lambda_1}^{\text{R}}) \\ &= (A_{\lambda_2}^{\text{MR}} - A_{\lambda_1}^{\text{MR}}) + (A_{\lambda_2}^{\text{R}} - A_{\lambda_1}^{\text{R}}) \\ &= \Delta A^{\text{MR}} + \Delta A^{\text{R}}\end{aligned}$$

一般情况下, $A_{\lambda_2}^{\text{MR}} > A_{\lambda_1}^{\text{MR}}$, $A_{\lambda_2}^{\text{R}} < A_{\lambda_1}^{\text{R}}$, $\Delta A^{\text{MR}} > 0$, $\Delta A^{\text{R}} < 0$, ΔA 比单波长更大。因此用双峰双波长分光光度法进行单组分测定时,其灵敏度比单波长法高^[5,6]。

3 实验部分

3.1 主要仪器与试剂

722 型紫外可见分光光度计(上海棱光技术有限公司);pHS-3C 型数字显示酸度计(上海精密

^① 联系人,手机:(0)13487310547;E-mail:yansha517@gmail.com

作者简介:颜莎(1985—),女,湖北省襄樊市人,硕士研究生,主要从事废水检测及处理工作。

收稿日期:2009-04-01;接受日期:2009-04-15

科学仪器有限公司)。

镉储备液浓度为 1mg/mL (国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院), 使用时按文献稀释成 $1\mu\text{g/mL}$ 的镉标准工作液; 镉试剂(天津市光复精细化工研究所)应用液(0.2g/L): 取 1.12g 镉试剂溶于 0.2mol/L 氢氧化钾乙醇溶液^[5], 定容于 100mL 容量瓶中; 酒石酸钾钠-氟化钠-硫脲联合掩蔽剂溶液: 2gNaF , 2g 酒石酸钾钠, 1g 硫脲定容于 100mL 水中。

10% Triton X-100 溶液(体积比); 十二烷基磺酸钠; 十六烷基三甲基溴化铵。

所用试剂均为分析纯, 实验用水为蒸馏水。

3.2 实验方法

准确移取一定量的镉标准溶液于 25mL 容量瓶中, 依次加入 2.0mL 0.02% 镉试剂应用液, 2.0mL 10% Triton X-100 水溶液, 用水稀释到刻度。摇匀显色 10min 后, 用 1cm 比色皿分别于 478 和 554nm 处以试剂空白为参比测量吸光度。

4 结果与讨论

4.1 吸收光谱

按实验方法显色, 在分光光度计上, 分别以水和试剂空白为参比, 于 $400\text{--}650\text{nm}$ 波长之间扫描, 得试剂和络合物的吸收光谱, 结果如图 1 所示。在 Triton X-100 存在下, $\text{Cd}(\text{II})$ 与镉试剂形成的络合物最大吸收波长为 478nm , 镉试剂最大吸收波长为 554nm 。从图 1 中可以看到, 在 478nm 处试剂有较大的吸收, 采用双峰双波长法相比单波长法显然提高了表观摩尔吸收系数^[6,7]。

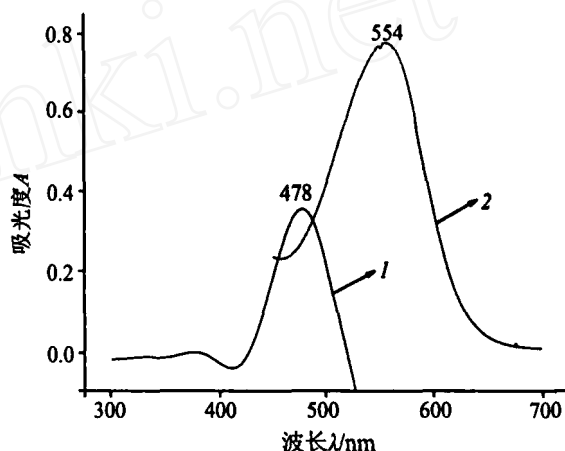


图 1 吸收光谱

1——试剂空白对水; 2——络合物对试剂空白。

4.2 表面活性剂的选择

分别试验了阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS)、非离子表面活性剂Triton X-100

对体系吸光度的影响, 经验证加入 $1.5\text{--}2.5\text{mL}$ 10% Triton X-100 有明显的增溶增敏作用, 实验中选择 2.0mL 。

4.3 酸度的影响

体系在 pH 小于 10 时呈黄色, 在 $10\text{--}12$ 之间时由黄色逐渐向玫红色过渡, pH 大于 12 时显色剂呈现紫色。由于镉试剂在氢氧化钾乙醇溶液中与镉反应生成黄色络合物, 选择 pH 大于 12 , 避免与底色混淆。

4.4 显色剂用量的影响

试验了不同显色剂用量对显色体系的影响, 结果表明 0.02% 镉试剂应用液用量在 $2.0\text{--}3.0\text{mL}$ 时, 吸光度最大, 本实验选用 2.0mL 。

4.5 显色时间及配合物的稳定性

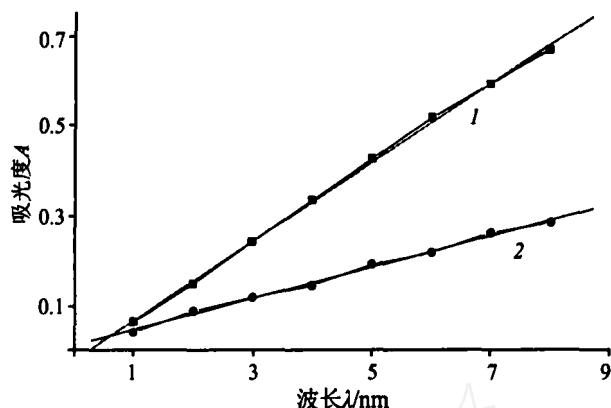
室温下, 显色反应在 5min 内完成, 吸光度在 5h 内较稳定, 可以用于快速测定。

4.6 配合物的组成

采用摩尔比法和直线法测定了镉与镉试剂的组成比, $\text{Cd}(\text{I}) : \text{Cadion} = 1 : 2$ 。

4.7 校准曲线

取一系列镉标准溶液, 在 478nm 处进行单波长测定, 按实验方法, 以 544nm 为参比波长, 478nm 为测量波长进行双峰双波长法测定, 校准曲线如图 2 所示, 镉含量在 0—8 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 内呈线性关系, 符合比耳定律。单波长法线性回归方程为 $A = 0.0339C(\mu\text{g}/25\text{mL}) + 0.01504$, $r = 0.9976$, 表观摩尔吸光系数为 $9.47 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。双峰双波长法线性回归方程为 $A = 0.0777C(\mu\text{g}/25\text{mL}) - 0.02573$, $r = 0.9991$, 表观摩尔吸光系数提高至 $2.183 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 表明双峰双波长法比单波长法更灵敏。



1——双峰双波长校准曲线 单波长法。

4.8 共存离子的影响

按前述实验方法, 加入 5 μg 镉, 2mL 混合掩蔽剂 (2g NaF, 2g 酒石酸钾钠, 2g 硫脲, 用水定容于 100mL), 相对误差在 $\pm 5\%$ 以内, 测得共存离子的最大允许量为 (μg): K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} (2000, 未做上限测定); Ca^{2+} (300)、 Mg^{2+} (700)、 Zn^{2+} (140)、 Al^{3+} (100)、 Mn^{2+} (80)、 Fe^{2+} (20)、 Cu^{2+} (30)、 Co^{2+} (20)。

5 样品分析

按前述试验方法, 测定环境水样中的镉含量。前处理如下: 取池塘水 500mL, 按国家标准经前期消解处理后, 浓缩至 50mL, 分别加入一定量的镉工作液, 调节溶液 pH; 按照试验方法, 计算回收率, 结果见表 1。

表 1 池塘水样回收率实验结果

样品编号	测定值 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	相对标准偏差 (%)	加标值 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	测得值 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	回收率 (%)	对比值 ^① ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	9.20 8.68 9.28 9.40 8.60 8.88	9.13	3.70	120	127.0	98.23	9.33
2	10.52 10.48 10.28 10.72 10.08 10.64	10.44	1.98	120	136.8	105.3	10.12

① AAS。

参考文献

- [1] 张春牛, 郑云法, 顾勇冰等. 新显色剂 1-偶氮苯-3-(5-氯-2-吡啶)-三氮烯的合成及其与镉的显色反应[J]. 分析试验室, 2005, 24(7), 35—37.
- [2] 王智敏, 申屠超, 李成平等. (2,6-二溴-4-硝基苯)-3-(4-硝基苯)-三氮烯与银(I)的显色反应及其应用[J]. 分析科学学报, 2006, 22(5), 585—587.
- [3] 宾高远, 曹秋娥, 李崇宁等. 1-(4-氨基替比林)-3-(2-噻唑)-三氮烯的合成及其光度法测定钡(I)[J]. 分析试验室, 2006, 25(5),

19—22.

- [4] 李文典,张东军. 分光光度法同时测定铝(Ⅲ)和铁(Ⅱ)[J]. 光谱实验室,2007,24(4):711—714.
- [5] 王民,糜漫天,高志贤. 食品中镉的快速检测方法研究[J]. 第三军医大学学报,2004,26(7):640—642.
- [6] 庄会荣,吕庆淮. 双波长分光光度法的研究进展[J]. 理化检验(化学分册),2007,43(7):607—610.
- [7] 潘教麦,李在均,张其颖等. 新显色剂及其在光度分析中的应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003.

Determination of Cd(Ⅱ) in Water by Dual-Wavelength Spectrophotometry with 1-(4-Nitrophenyl)-3-(4-Phenylazophenyl) Triazene

YAN Sha MAN Rui-Lin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

Abstract The color reaction of cadion, 1-(4-nitrophenyl)-3-(4-phenylazophenyl) triazene, with cadmium (Ⅱ) was studied in the presence of Triton X-100 dissolved in 0.2 mol/L NaOH-C₂H₅OH solution, which shows the maximum absorption wavelength at 554 nm and 478 nm, respectively. The molar absorption is $2.44 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ by dual-wavelength spectrophotometry, which the reference wavelength is 554 nm and determined wavelength is 478 nm. Beer's law is obeyed in the concentration range of 0—8 $\mu\text{g Cd(Ⅱ)}$ in 25 mL solution. The method shows higher selectivity, and satisfactory result in determining trace amount of Cd(Ⅱ).

Key words Dual-Wavelength Spectrophotometry; Cadion; Trace Cadmium(Ⅱ)

本刊编辑部再次忠告:请作者勿将联系地址省略! 尽管你单位的名称和你的姓名大名鼎鼎,但并非人人皆知

某作者只告诉了本编辑部他所在单位的所在城市,未告知街道名称和门牌号数。确实,他单位是该城市鼎鼎有名的大单位,所以编辑部发给他的信每次都能收到,但是后来给他寄样刊时,印刷品却被退回了,邮局在上盖了个戳:地址不详,退!可见,虽然你单位大名鼎鼎,但还并不是邮局人人皆知。“退”!这还是一个好运。因为“退”!毕竟你还遇上一个邮局负责任的人,他还要花费人力物力来“退”!也好让邮件寄出者清楚“退”的缘故。若碰上一个不负责任的,将邮件丢进了垃圾箱,你到哪儿去叫苦呢!有的作者联系地址只写上他单位的大名,好像他在本单位也是大名鼎鼎,本单位人人皆知的,但情况往往并非如此。这种邮件,单位的收发室,也通常予以退回,甚至丢进垃圾箱。所以,请各位作者勿将你单位的地址(县、区、街道名称,门牌号)和你自己的地址(院、部、系、室、组)省略,举手之劳,何乐不为? 邮件丢失才是一件大事,请勿因小失大。

以上意见也是邮局对我们的要求。

若作者对我们的再次忠告和邮局的要求置之不理(甚至还同我们辩论),本刊不得不停发邮件,直到作者补齐详细地址后恢复。因此而延误出版的责任,只好由您自己负责。

《光谱实验室》编辑部