

# 聚乙二醇-硫酸铵双水相体系萃取分离镉(II)<sup>①</sup>

王红艳<sup>②</sup> 周丹红 王坤

(自旋电子与纳米材料安徽省重点实验室培育基地 宿州学院化学与生命科学系 安徽省宿州市汴河路 71 号 234000)

**摘要** 研究了硫酸铵-聚乙二醇 2000 双水相体系中  $\text{Cd}^{2+}$  的萃取行为, 探讨了酸度、KI、乙基紫 (EV)、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  用量对于  $\text{Cd}^{2+}$  萃取率的影响。实验表明: 在  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  存在下, 聚乙二醇与水相相时, 无法分离游离的  $\text{Cd}^{2+}$ , 对  $\text{CdI}_4^{2-}$  的分离也不完全, 而同样条件下加入毫克级 EV 后,  $\text{Cd}^{2+}$  与 EV、I<sup>-</sup> 形成三元缔合物可被聚乙二醇萃取。在 50mL 总体积中,  $\text{Cd}^{2+}$  在 5.0mL 0.8mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性介质中萃取率最大, EV、KI、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的最佳用量分别为 1.0mL、0.3g、10.0g, 缔合物的最大吸收峰位于 662nm, 其摩尔吸光系数为  $2.20 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。浓度为  $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$   $\text{CdCl}_2$  溶液在 0—16.0mL 体积范围内符合比尔定律。在一定酸度条件下, 实验了  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的干扰情况, 结果表明分离完全。

**关键词** 聚乙二醇; 双水相体系; 乙基紫; 萃取分离; 镉

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)01-0031-05

## 1 引言

镉及其化合物被广泛使用在各个工业生产部门, 如电镀、冶金、采矿、化工、染料、纺织、肥料、炼油、核技术等行业, 其中电镀工业、冶金行业排放的废水中含有高浓度镉, 对环境造成严重污染, 产生巨大危害<sup>[1]</sup>。镉是一种有毒的重金属元素, 对人体的肾、肺、肝、脑、骨骼及血液系统均可产生毒性, 被美国毒物管理委员会(ATSDR)列为第6位危害人体健康的有毒物质。环境中的镉不能被生物降解, 随着工农业生产的发展, 受污染的土壤中镉含量也在逐年上升。镉在生物体内的半衰期长达 10—30 年, 是已知的最易在体内蓄积的毒物<sup>[2]</sup>。

目前, 镉测定的方法有分光光度法<sup>[3-5]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[6-8]</sup>、电化学分析法<sup>[9, 10]</sup>、ICP-MS<sup>[11]</sup>、氢化物发生-原子荧光光谱法<sup>[12]</sup>等。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<sup>[13, 14]</sup>。本实验研究了聚乙二醇-水的分离条件, 该体系无法分离游离的  $\text{Cd}^{2+}$ , 对  $\text{CdI}_4^{2-}$  的分离也不完全; 而同样体系加入毫克级的乙基紫后,  $\text{Cd}^{2+}$  与 EV、I<sup>-</sup> 形成三元缔合物能被聚乙二醇萃取, 测定萃取水相中的  $\text{Cd}^{2+}$ , 证明分离完全; 同样体系分离  $\text{Cd}^{2+}$  与其他混合离子样品, 分离效果突出。此方法中聚乙二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, 使测定更加准确、简便, 对快速分离  $\text{Cd}^{2+}$  以及防治重金属污染均有较好的参考价值。

① 国家自然科学基金(20871089); 安徽省教育厅自然科学研究重点项目(KJ2008A06ZC); 安徽省高等学校青年教师科研资助计划项目(2008jql138、2009SQRZ173ZD)

② 联系人, 手机: (0) 13955722168; E-mail: suzhouwh@163.com

作者简介: 王红艳(1973—), 女, 安徽省砀山县人, 副教授, 硕士, 主要从事无机分析化学的教学及科研工作。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

TU-1201 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司); pHs-25 型酸度仪(上海精密科学仪器有限公司); BS110S 型电子天平(北京 Sartorius 仪器厂)。

固体无水 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; 固体 KI; 乙基紫(EV, 分析纯), 配成 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水溶液; 4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚(PAR), 配成 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水溶液;  $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$   $\text{CdCl}_2$  溶液; 聚乙二醇 2000 (PEG 2000, 分析纯), 配制成为 30% 的水溶液;  $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液; 其他试剂均为分析纯。实验用水为去离子水。

### 2.2 实验方法

在 125mL 分液漏斗中, 依次加入 20mL 30% 的 PEG 2000、0.3g KI、1.0mL  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EV 溶液和 4mL  $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$   $\text{CdCl}_2$  溶液, 再加入 5.0mL  $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液, 用水稀释至 50mL, 再加入 10.0g 固体 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 振荡 1—2min, 放置片刻, 使溶液分成聚乙二醇相与水相两相。分液后将上层液体转入 50mL 比色管中, 加入 3.0mL  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PAR 试剂, 用水稀释至 50mL, 得显色液。用 TU-1201 型紫外可见分光光度计扫描参比液, 检测到体系的最大吸收波长是 662nm, 在该波长下测定萃取相中镉络合物的吸光度, 计算被萃取的金属离子的浓度, 得到金属离子的萃取率。

## 3 结果与讨论

### 3.1 聚乙二醇水溶液分相条件选择

取 8 支相同的试管, 每支试管中均加入 10mL 30% 的 PEG 2000 溶液, 然后分别加入等量的下列无机盐:  $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 振荡片刻, 使各种无机盐彻底溶解, 静置, 观察 PEG 2000 与水的分相情况。实验发现只有 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{HPO}_4$  使 PEG 2000 与水明显分相;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  也能使 PEG 2000 与水分相, 但分相不明显; 其余盐均不能使 PEG 2000 与水分相。因  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  含结晶水, 溶解度受温度影响较大, 而 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶解度大且受温度影响小, 故本实验选择 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  作为盐析剂。

### 3.2 酸度条件实验

固定其他条件, 在一系列 125mL 分液漏斗中分别加入不同体积的  $0.8 \text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 然后按实验方法进行测定, 结果如图 1。可以看出在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  用量为 5.0mL 时待测离子的萃取率最大, 故本实验  $\text{H}_2\text{SO}_4$  用量取 5.0mL。

### 3.3 EV 用量对 $\text{Cd}^{2+}$ 萃取率的影响及萃取机理

固定其他条件, 在一系列 125mL 分液漏斗中分别加入不同体积的  $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  表面活性剂 EV 溶液, 然后按实验方法进行测定, 结果如图 2。可以看出当体系中无

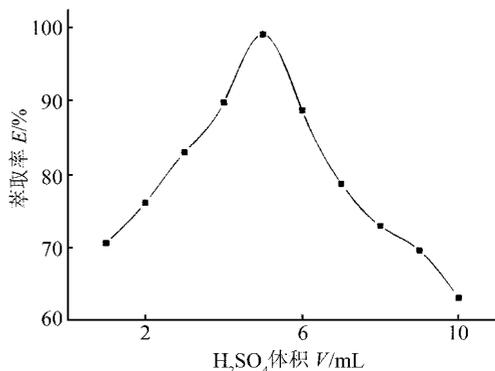


图 1 酸度对萃取率的影响

EV 溶液时,  $\text{Cd}^{2+}$  的萃取率仅为 68%。EV 用量增加时萃取率增加, 当 EV 用量超过 1.0mL 时  $\text{Cd}^{2+}$

的萃取率接近 100% 并逐渐稳定, 本实验中 EV 用量为 1.0 mL。

$\text{Cd}^{2+}$  的萃取机理可能是: (1) 无 EV 时,  $\text{Cd}^{2+}$  与  $\Gamma$  形成的  $\text{CdI}_4^{2-}$  络离子也能被 PEG 2000 相萃取, 但萃取不完全; (2) 有 EV 时,  $\text{Cd}^{2+}$  的萃取率提高直至接近完全萃取, 表明 EV 与  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\Gamma$  形成三元缔合物, 在 PEG 2000 中的萃取率高于  $\text{CdI}_4^{2-}$  络离子萃取率<sup>[15]</sup>。

### 3.4 KI 用量对 $\text{Cd}^{2+}$ 萃取率的影响

固定其他条件, 在一系列 125 mL 分液漏斗中分别加入不同质量的 KI, 按实验方法进行测定。实验结果显示, 当无 KI 时, 无论有无 EV, 此时  $\text{Cd}^{2+}$  的萃取率均为 0, 即聚乙二醇-水体系不能萃取游离的  $\text{Cd}^{2+}$ 。KI 用量对  $\text{Cd}^{2+}$  萃取率的影响如图 3 所示, 可以看出, 对当 EV 用量为 1.0 mL 时, 随着 KI 用量增加,  $\text{Cd}^{2+}$  的萃取率增加。当 KI 增至 0.25 g 以上时, 均能使  $\text{Cd}^{2+}$  接近完全萃取。故本实验选择 KI 的最佳用量为 0.3 g。

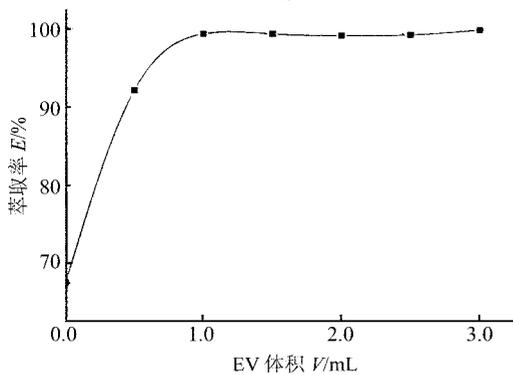


图 2 EV 用量对萃取率的影响

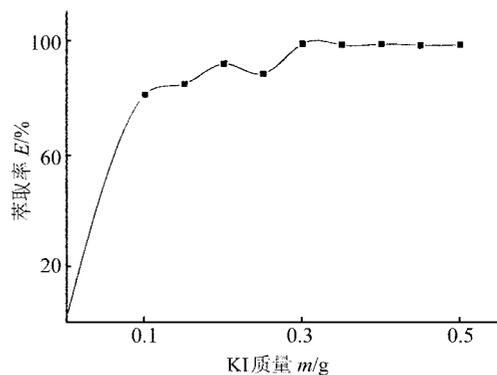


图 3 KI 用量对萃取率的影响

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

在萃取体系中加入适量的固体  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  时, 由于离子强烈水化作用, 破坏了 PEG 2000 表面水化膜, 使 PEG 2000 失去稳定性发生聚集, 从而与水相分离, 产生高聚物相, 将大体积溶液中的待测金属离子配合物浓缩于小体积的 PEG 2000 相中, 从而提高测定金属离子的灵敏度。

固定其他条件, 逐渐增加固体  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的用量进行实验。结果表明,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  用量在 1.0—8.0 g 时分层极为缓慢, 且界面不清, 此时分离效果不好。  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  用量在 8.5—11.0 g 时分层较快, 溶液透明, 金属离子萃取率高,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  用量超过 11.0 g 时溶解时间长且浑浊, 金属离子萃取率略有降低, 如图 4 所示。本实验选用硫酸铵 10.0 g。

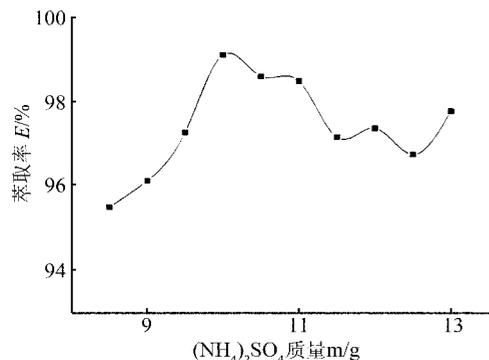


图 4  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  用量对萃取率的影响

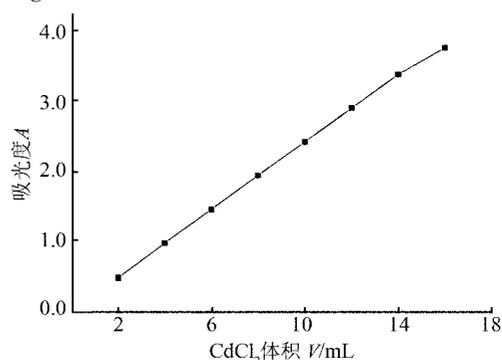


图 5 镉(II)的校准曲线

### 3.6 校准曲线的绘制

在一系列分液漏斗中,分别加入不同体积的  $100\mu\text{g}/\text{mL}$   $\text{CdCl}_2$  溶液,固定其他试剂的用量(因 KI 和 EV 均参与缔合物的形成,二者的加入量应该与所加的  $\text{CdCl}_2$  溶液的体积成比例关系),按实验方法测定,并绘制体积-吸光度校准曲线,结果如图 5 所示。 $\text{CdCl}_2$  溶液的体积在 0—16.0mL 范围内符合比耳定律,一元线性回归方程为  $y = 0.2362x + 0.025$ ,  $r = 0.9997$ ,缔合物的摩尔吸光系数为  $2.20 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

### 3.7 干扰离子影响

在一系列分液漏斗中,分别加入相同质量的  $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{MnSO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{CuSO}_4$  固体,固定其他试剂的用量不变,按实验方法,分别测定体系的吸光度,计算镉离子的萃取率,结果如表 1。由表可知,各离子对镉的萃取几乎不干扰, $\text{Cd}^{2+}$  几乎全部被 PEG 2000 高聚物萃取。

表 1  $\text{Cd}^{2+}$  与其它离子的萃取分离结果

离子体系	$\text{Cd}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$	$\text{Cd}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$
$\text{Cd}^{2+}$ 萃取率 E (%)	97.86	98.47	98.58	98.16	97.86	98.68

## 4 结论

研究了聚乙二醇-硫酸铵双水相体系萃取分离碘-乙基紫-镉(II)缔合物的条件及机理,在 PEG 2000 相中,缔合物的最大吸收峰位于 662nm,其摩尔吸光系数为  $2.20 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。浓度为  $100\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$   $\text{CdCl}_2$  溶液在 0—16.0mL 体积范围内符合比耳定律,常见离子不干扰其萃取,萃取率接近 100%,结果准确可靠,方法简便易行,整个过程对环境污染小,是环境友好型分析。

## 参考文献

- [1] 蔡颖,赵肖为,邓旭等.基因工程菌生物富集废水中重金属镉[J].水处理技术,2006,32(1):26—29.
- [2] 刘毅.镉的危害及其研究进展(综述)[J].中国城乡企业卫生,2003,8(4):12—13.
- [3] 罗育池,林春.分光光度法测定环境水样中痕量镉[J].光谱实验室,2003,20(5):790—792.
- [4] 何晓玲,王永秋.新试剂 4,4'-二(2-氯-4-硝基苯基重氮氨基)联苯的合成及其与镉显色反应的研究[J].分析实验室,2005,24(2):29—31.
- [5] 江万权,张锋,戚帮华等.新显色剂对偶氮苯重氮氨基偶氮硝基苯与镉显色反应研究[J].理化检验(化学分册),2004,40(8):465—467.
- [6] 吴政宙,陈文君.食品中痕量镉的测定[J].光谱实验室,2005,22(4):814—818.
- [7] 王爱霞,张宏,刘林林.流动注射在线分离富集火焰原子吸收法测定环境样品中的铅和镉[J].分析化学,2001,29(11):1284—1287.
- [8] 冯尚彩.血清中微量镉的石墨炉原子吸收法测定研究[J].光谱学与光谱分析,2004,24(2):245—247.
- [9] 黄文胜,杨春海,张升晖.双硫脲修饰玻碳电极阳极溶出伏安法测定痕量镉和铅[J].分析化学,2002,30(11):1367—1370.
- [10] 黄坚,黄茶香.极谱吸附波测定金属锌中微量镉[J].冶金分析,2001,21(5):53—55.
- [11] 何晓梅.ICP-MS 法测定保鲜薄膜中微量溶出铅镉的研究[J].包装工程,2004,25(3):26—27.
- [12] 杜洪凤,晏易容,沈月华.氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定食品中的镉和锡[J].中国食品卫生杂志,2005,17(1):23—26.
- [13] 宋连卿,白海鑫,李全民.硫酸铵-碘化钾-乙基紫体系浮选分离 Pb(II)[J].应用化学,2003,20(3):259—261.
- [14] 邓凡政,石影,谭润林.高聚物萃取光度法测定钡[J].岩矿测试,2000,19(3):238—240.
- [15] 张炎,侯玉霞.硫酸铵存在下的丙醇-水体系萃取分离镉[J].光谱实验室,2008,25(3):331—334.

# Extraction Separation of Cadmium( II ) by Aqueous Two-Phase System of Polyethylene Glycol and Ammonium Sulfate

WANG Hong-Yan ZHOU Dan-Hong WANG Kun

[Anhui Key Laboratory of Spin Electron and Nanomaterials(Cultivating Base), Department of Chemistry & Biology, Suzhou University, Suzhou, Anhui 234000, P. R. China]

**Abstract** The extraction behavior of  $\text{Cd}^{2+}$  in two-phase aqueous systems of KI-PEG 2000 was investigated. The experimental conditions for phase separation were discussed. The result showed that the charged complex compound  $\text{CdI}_4^{2-}$  can form a kind of ion-association complex with ethyl violet, and it was easily extracted into the PEG 2000 phase. The content of  $\text{Cd}^{2+}$  in sample was determined by this method. In 50mL of solution, when the amount of sulfuric acid ( $0.8\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) is 5.0mL, the complex of  $\text{Cd}^{2+}$  and diphenylcarbazide hydrazine can be extracted by PEG 2000 phase, and  $\text{Cd}^{2+}$  can be completely separated from  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  by adding 10.0g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0.3g KI, 1.0 mL ethyl violet. The maximum absorption peak is 662nm, and the apparent molar absorptivity is  $2.20 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . When the volume of  $100\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{Cd}^{2+}$  is 0—16.0mL, the results accord with Beer's law. This method is simple, safe and rapid, and can be used to determine the content of  $\text{Cd}^{2+}$ .

**Key words** Polyethylene Glycol; Aqueous Two-Phase System; Ethyl Violet; Extraction Separation; Cadmium

## 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