

# $\text{CdI}_4^{2-} \cdot \text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 离子对1, 2-二氯乙烷萃取光度法测定水中痕量镉的研究

秦永惠 张永启 姜晓霞

(河北大学化学系, 保定 071002)

**摘要** 研究萃取光度法测定痕量 Cd 的最佳实验条件, 结果表明,  $\lambda_{\max} = 512\text{nm}$ ,  $\epsilon = 2.42 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 相对标准偏差为 2.6% (自来水) 和 3.1% (河水). 水样中 Cd 的含量在  $0-1\mu\text{g}/25\text{ml}$  范围内服从比尔定律. 应用于自来水及河水中 Cd 的测定, 结果令人满意.

**关键词** 离子对, 1, 2-二氯乙烷, 萃取光度法, 镉.

## Study on Extractive Spectrophotometry for the Determination of Trace Cadmium in Water by Ion-Pair of $\text{CdI}_4^{2-}$ and $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ with 1, 2-Dichloroethane

Qin Yonghui Zhang Yongqi Jiang Xiaoxia

(Department of Chemistry, Hebei University, Baoding 071002)

**Abstract** Experimental results showed that  $\lambda_{\max} = 512\text{nm}$ ,  $\epsilon = 2.42 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; the relative standard deviation is 2.6% and 3.1% for tap water and river water; Beer's law is obeyed in the range of  $0-1\mu\text{g}/25\text{ml}$  for cadmium in water and cadmium in tap water and river water was determined with satisfactory results.

**Keywords** ion-pair, 1, 2-dichloroethane, extractive spectrophotometry, cadmium.

目前测定 Cd 的推荐方法是双硫腙法<sup>[1]</sup>, 但需用大量的氰化钾, 操作亦较繁, 有人曾经试验过 6-溴-苯并噻唑偶氮萘酚法<sup>[2]</sup>, 结晶紫法<sup>[3]</sup> 和 5-Br-PADEP 萃取光度法<sup>[4]</sup>, 但空白值波动较大或需要更多次的分离. 在酸性介质中,  $\text{Cd}^{2+}$  可与高浓度  $\text{I}^-$  形成体积较大的  $\text{CdI}_4^{2-}$  配阴离子, 继而与邻二氮菲(phen)和铁( )的配阳离子  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  缔合形成离子对. 因其在水相中溶解度小, 故可用 1, 2-二氯乙烷萃取并在有机相中得到稳定的离子对缔合物.

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂), pH S-2 型酸度计(上海第二分析仪器厂).

**Cd 标准溶液:** 准确称取 1.2827g  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  置于小烧杯中加少量水溶解, 将此溶液移至 500ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 浓度为  $800\mu\text{g}/\text{ml}$ , 此为储备液. 取适量用水稀释成  $1\mu\text{g}/\text{ml}$  的工作液, 供实验用.

**KI-抗坏血酸溶液:** 将 20g 的 KI 和 2g 的抗坏血酸溶于少量水, 稀释至 100ml.

$10^{-3}\text{mol}/\text{L}$  硫酸亚铁铵溶液,  $10^{-3}\text{mol}/\text{L}$  邻二氮菲溶液(新鲜配制),  $0.05\text{mol}/\text{L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20% 酒石酸钠水溶液, 20% N aF 水溶液.

以上试剂均为分析纯, 用水为二次蒸馏水.

#### 1.2 实验方法

在 60ml 分液漏斗中严格按照顺序依次加

入1.0ml  $10^{-3}$  mol/L 硫酸亚铁铵溶液, 5.0ml  $10^{-3}$  mol/L 邻二氮菲溶液, 2.0ml 20% 酒石酸钠溶液, 2.0ml 20% NaF 溶液, 3.0ml 0.05mol/L  $H_2SO_4$ , 2.0ml 20% KI-抗坏血酸溶液, 适量  $1\mu g/ml$  的镉标准溶液, 加水至水相总体积为25ml, 摇匀, 继用25ml 1, 2-二氯乙烷萃取. 然后以试剂空白作参比, 用1cm 比色皿于512nm 波长处测定萃取液的吸光度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 试剂空白和离子对缔合物的吸收曲线

按实验方法和所示溶液以蒸馏水作参比, 用1cm 比色皿, 在不同波长处测定试剂空白和离子对缔合物 ( $0.65\mu g Cd/25ml$ ) 的吸光度, 绘制试剂空白和离子对缔合物的吸收曲线(见图1). 由图1知, 离子对缔合物的最大吸收波长是512nm. 同时发现图中 a 和 b 的吸收峰重复, 其原因可能是  $Fe(phen)_3^{2+}$  是唯一显色物, 而  $CdI_4^{2-}$  有助色作用, 2者结合成离子对后, 增大了显色分子的体积和有效截面积, 从而使吸光度变大, 灵敏度显著提高.

### 2.2 溶液酸度的影响

按实验方法(加入0.8 $\mu g Cd$ , 下同), 仅改变酸度(加入不同体积的0.05mol/L  $H_2SO_4$ ), 然

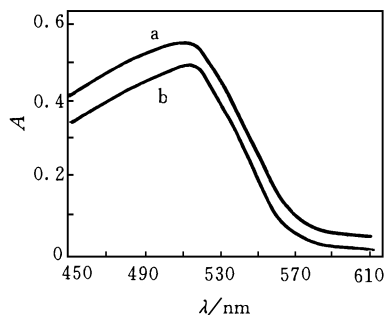


图1 吸收曲线

- a. 离子对缔合物( $0.65\mu g Cd/25ml$ , 以蒸馏水作参比)  
b. 试剂空白(以蒸馏水作参比)

后测定吸光度, 绘制酸度曲线(见图2). 由图2知, 最佳酸度范围是2—4ml 0.05mol/L  $H_2SO_4$ , 故本实验选用3ml 为宜.

### 2.3 KI-抗坏血酸用量和邻二氮菲用量的选择

按实验方法, 仅改变 KI-抗坏血酸用量和邻二氮菲用量, 分别测定吸光度, 绘制 KI-抗坏血酸用量曲线和邻二氮菲用量曲线(见图3、4). 由图3、4知, KI-抗坏血酸用量在1—3ml 范围内, 吸光度值大且稳定, 故本实验选用2ml. 而邻二氮菲用量在4—6ml 范围内, 吸光度值大且稳定, 故实验选用5ml.

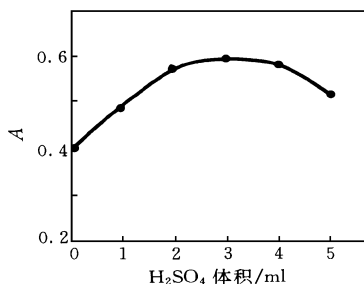


图2 酸度曲线

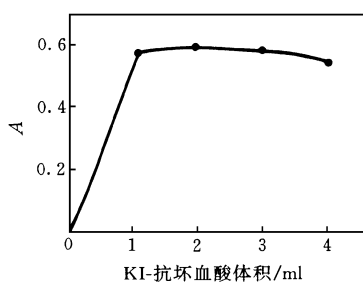


图3 KI-抗坏血酸用量曲线

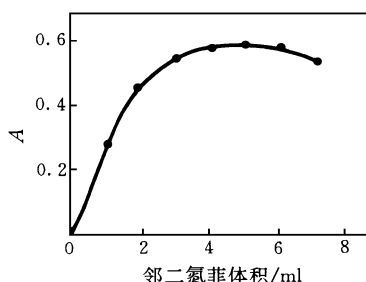


图4 邻二氮菲用量曲线

### 2.4 硫酸亚铁铵用量的选择

按实验方法, 仅改变硫酸亚铁铵用量, 分别测定吸光度, 绘制硫酸亚铁铵用量曲线(见图5). 由图5知, 硫酸亚铁铵用量在0.5—1.5ml 范围内, 吸光度值大且稳定, 故本实验选用1ml.

### 2.5 时间和温度的影响

按实验方法, 测定离子对缔合物在不同放置时间的吸光度, 绘制时间影响曲线(见图6). 由图6可以看出, 离子对缔合物的吸光度值在1h 内基本稳定. 超过1h 吸光度有所降低, 表明缔合物发生一定程度解离. 故实验测定工作应在1h 内进行.

实验表明, 随温度的升高, 离子对缔合物的吸光度变小, 说明稳定性降低. 为使其稳定, 增大吸光度值, 实验宜在室温下进行.

2. 6 工作曲线

按实验方法操作, 分别加入0. 2, 0. 4, 0. 6,

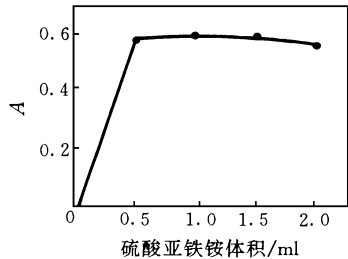


图5 硫酸亚铁铵用量曲线

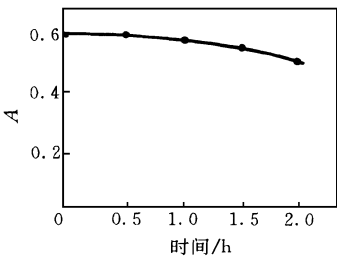


图6 时间影响曲线

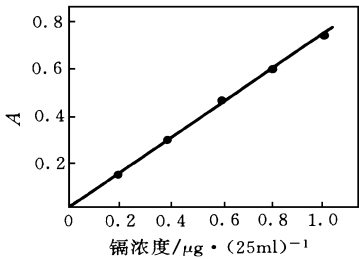


图7 工作曲线

2. 7 样品分析

(1) 自来水及河水中 Cd 的测定取水样 200ml 置于大烧杯中, 加热蒸发至约50ml, 然后加入5ml 浓 HNO<sub>3</sub>和5ml(1+ 3) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 继续蒸至近干, 稍冷. 再加水约3ml 使盐类溶解后滤去

0. 8, 1. 0ml 的1μg/ml Cd 标准溶液, 以试剂空白作参比, 用1<sub>cm</sub> 比色皿于512nm 波长处分别测其吸光度, 绘制工作曲线(如图7). 由图7测得离子对缔合物的摩尔吸光系数为2. 42 × 10<sup>6</sup>L • (mol • cm)<sup>-1</sup>.

不溶物, 将滤液倒入60ml 分液漏斗中, 用少量水分几次洗涤烧杯和滤纸, 并入滤液, 勿使溶液体积超过10ml. 以下操作同实验方法. 分析结果见表1.

(2) 加标回收实验 取处理过的自来水及

表1 水样分析结果(n= 5)

| 样品  | 测得值/ μg • (200ml) <sup>-1</sup>   | 平均值/ μg • (200ml) <sup>-1</sup> | 标准偏差   | 相对标准偏差/ % |
|-----|-----------------------------------|---------------------------------|--------|-----------|
| 自来水 | 1. 40, 1. 43, 1. 47, 1. 45, 1. 50 | 1. 45                           | 0. 038 | 2. 6      |
| 河水  | 1. 40, 1. 45, 1. 50, 1. 47, 1. 52 | 1. 47                           | 0. 046 | 3. 1      |

河水样品各 1ml, 分别加入0. 20和0. 40ml 的1μg/ml Cd 标准溶液, 其它操作同实验方法, 回收结果见表2.

2. 8 干扰离子试验

试验表明, 以相对误差小于10% 为限, 测

表2 加标回收结果

| 样品  | 样品中镉含量<br>/ μg | 加标量<br>/ μg | 测得量<br>/ μg | 回收率<br>/ % |
|-----|----------------|-------------|-------------|------------|
| 自来水 | 0. 181         | 0. 200      | 0. 377      | 98. 0      |
| 河水  | 0. 184         | 0. 400      | 0. 564      | 95. 0      |

定1μgCd<sup>2+</sup> 时, 20倍 Cd 量的 Mg<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup> 等离子均不干扰测定. Cr<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup> 有干扰, 可用酒石酸钠和氟化钠消除.

3 结论

CdI<sub>4</sub><sup>2-</sup> • Fe(phen)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 离子对1, 2-二氯乙烷萃取光度法测定水中痕量 Cd 具有较高灵敏度、准确度和选择性. 用于自来水和河水中 Cd 的测定, 结果令人满意.

参 考 文 献

1 北京市环境保护科学研究所. 水质物理化学分析基本知识. 北京: 中国建筑工程出版社, 1974: 214—217

2 中国科学院环境化学研究所分析室化学组. 水中痕量镉的萃取光度法研究——用6-溴-苯并噻唑偶氮萘酚作试剂. 分析化学, 1977, 5(6): 440

3 云南大学化学系分析组. 污水中微量镉的萃取光度测定. 分析化学, 1978, 6(4): 281

4 周天泽, 牟世芬, 刘克纳, 洪水皆. 镉的选择萃取和用5-Br-PADEP 分光光度法测定. 分析化学, 1980, 8(6): 551