

镉-碘化钾-罗丹明6G-阿拉伯胶 高灵敏显色体系的研究

徐勉懿 潘祖亭 赵国宏*

(武汉大学化学系)

黄春保

(黄冈师范专科学校)

摘 要

本文研究了在酸性介质中, 镉(Ⅱ)-碘化钾-罗丹明6G-阿拉伯胶体系的离子缔合显色反应, 提出直接在水溶液中光度测定痕量镉的高灵敏度方法。缔合物的摩尔吸光系数为 $1.01 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。研究了共存离子的影响, 许多常见离子均不干扰镉的测定。本法用于测定小麦、人发及水中的痕量镉。

以碱性染料为显色剂的离子缔合物体系具有极高的灵敏度, 文献[1,2]已有报道, 而在强酸介质中, Cd(Ⅱ)-碘化钾-罗丹明6G-阿拉伯胶显色体系的研究尚未见报道。本文系统研究了Cd(Ⅱ)-碘化钾-罗丹明6G离子缔合显色反应, 提出了利用此显色体系测定痕量镉的高灵敏度吸光光度法。

实 验 部 分

1. 主要试剂及仪器

0.02%罗丹明6G溶液; 0.5%阿拉伯胶溶液; 碘化钾-抗坏血酸溶液: 称取40g碘化钾和4克抗坏血酸, 用去离子水溶解并定容至100ml; 镉标准溶液: 准确称取0.1000g纯金属镉(>99.99%), 滴加1:1 HNO₃ 10ml, 加热溶解, 蒸至近干后冷却, 加5ml浓HCl并蒸干二次, 加1:15HCl 10ml溶解后转入500ml容量瓶中, 用去离子水定容至刻度, 此溶液含镉量为0.2mg/ml。取此溶液稀释配制成1μg/ml操作溶液。

日本岛津UV-240型自记分光光度计; 721型分光光度计及pH S-2型酸度计。

2. 实验方法

在25ml容量瓶中, 准确加入1.0μg镉(Ⅱ)标准溶液, 2.5ml碘化钾-抗坏血酸溶液, 4ml 5mol/l H₂SO₄溶液, 2ml 0.5%阿拉伯胶溶液, 2ml 0.02%罗丹明6G溶液, 用二次去离子水稀释至刻度, 摇匀并放置30min, 以试剂空白为参比, 用1cm液池, 在室温下于560nm处测量显色溶液的吸光度。

结 果 与 讨 论

1. 吸收光谱 由图1可知, 以试剂空白为参比液时, 缔合物的最大吸收波长为

* 现在兰州化物所

560nm。以水作参比时,试剂的最大吸收波长在525nm处。因在560nm处缔合物吸收最大,而试剂的吸收很小,故选用560nm为测量波长。

2. 溶液酸度的影响 用 5mol/l H_2SO_4 调节溶液为不同的酸度进行显色反应并测量其吸光度。由图 2 可知,在 $5 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ — 1.0mol/l H_2SO_4 介质中,吸光度值最大且恒定。选用 0.8mol/l H_2SO_4 介质。

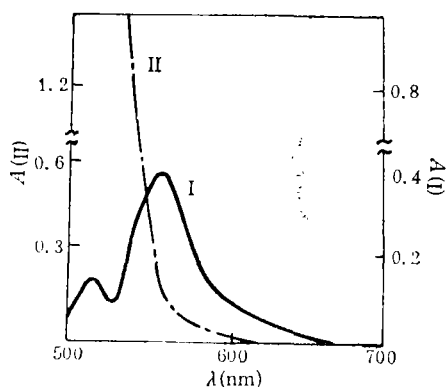


图 1 吸收光谱曲线

I. $[\text{R6G}] = 8.7 \times 10^{-6} \text{mol/L}$,
 $[\text{Cd}^{2+}] = 3.56 \times 10^{-7} \text{mol/L}$ (试剂参比);
 II. $[\text{R6G}] = 8.70 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ (水参比)

Fig.1 Absorption spectra

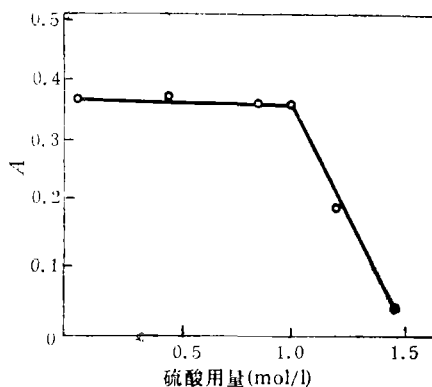


图 2 溶液酸度的影响

$[\text{R6G}] = 8.70 \times 10^{-6} \text{mol/L}$,
 $[\text{Cd}^{2+}] = 3.56 \times 10^{-7} \text{mol/L}$

Fig.2 Effect of acid concentration

3. 罗丹明6G用量的影响 罗丹明6G(0.02%)适宜用量为1.5—2.5ml (见图 3)。选用2ml。

4. 碘化钾-抗坏血酸用量的影响 由图 4 可知,碘化钾-抗坏血酸的适宜用量范围为1.5—3.5ml。选用2.5ml。

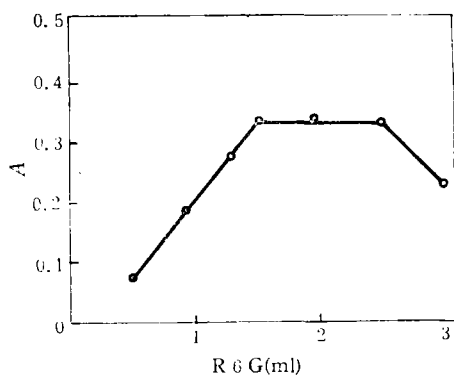


图 3 罗丹明6G用量的影响

$[\text{Cd}^{2+}] = 3.56 \times 10^{-7} \text{mol/L}$

Fig.3 Effect of the amount of R6G

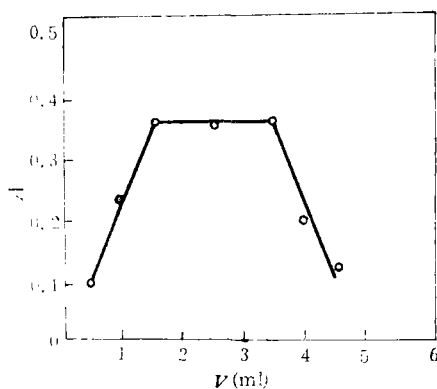


图 4 KI + Vc 用量的影响

$[\text{R6G}] = 8.70 \times 10^{-6} \text{mol/L}$,
 $[\text{Cd}^{2+}] = 3.56 \times 10^{-7} \text{mol/L}$

Fig.4 Effect of the amount of KI + Vc

5. 阿拉伯胶用量的影响 $[\text{CdI}_4]^{2-}$ 与罗丹明 6G 阳离子作用生成的离子缔合物不溶于水, 故本文选用阿拉伯胶作增溶剂。实验表明(见图 5), 阿拉伯胶的用量对吸光度影响不大, 其用量在 2.0—8.0 ml 范围内吸光度稳定。选用 2.5 ml。

6. 温度对显色反应的影响 显色温度过高或过低均不利于显色反应。实验测得其最佳温度范围为 15—21℃。

7. 放置时间的影响 放置时间太短反应不完全, 太长缔合物部分分解也使吸光度值降低。实验发现, 放置 30 min 显色即可完全, 且缔合物在室温(15℃—25℃)至少可稳定 2 h。

8. 配合比的测定 以平衡移动法和等摩尔连续变化法两种方法测得 Cd^{2+} : R6G = 1:2 (见图 6、7)。由此推断该离子缔合物的组成为: $[\text{CdI}_4]^{2-} \cdot [\text{R6G}]_2^+$ 。

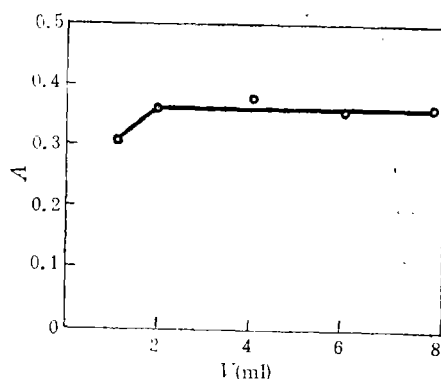


图 5 阿拉伯胶用量的影响

$[\text{R6G}] = 8.70 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$,
 $[\text{Cd}^{2+}] = 3.56 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

Fig.5 Effect of the amount of arabic gum

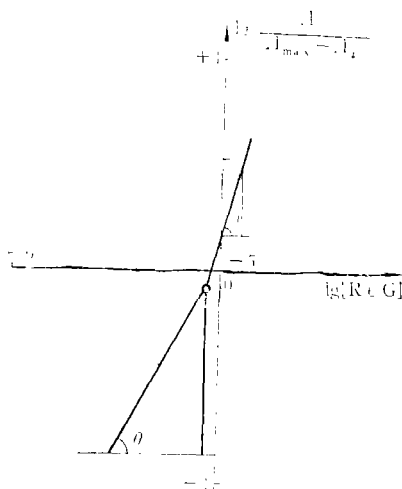


图 6 平衡移动法测定配合比

Fig.6 Bent-French logarithm method

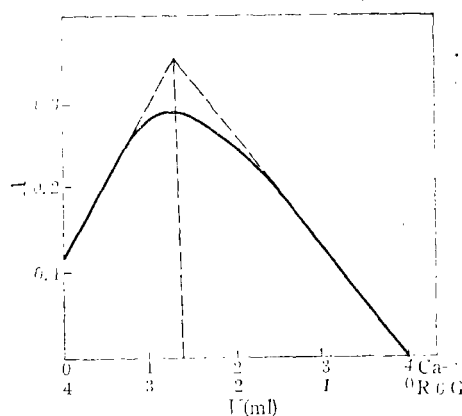


图 7 连续变化法测定配合比

Fig.7 Continuous variation method

9. 工作曲线 实验表明, 在选定的最佳条件下, 镉的含量在 0—65 ng/ml 范围内符合比耳定律。由工作曲线计算得缔合物的表观摩尔吸光系数 ϵ 为 1.01×10^6 。

10. 共存离子的影响 取 $1.0 \mu\text{g Cd(II)}$, 按实验方法试验了近三十种常见离子的影响。结果表明(见表 1): 若以吸光度的变化在 $\pm 5\%$ 以内认为不干扰, 则许多常见阳离子的允许共存量较大, 故此法的选择性较好。但 Hg(II) 和 Bi(III) 有较严重的干扰, 尚有 Hg , Bi 在样品中存在, 必需考虑分离^[3]。

表 1 共存离子的影响

Table 1 Effect of coexisting ions

共存离子	允许量(mg)	共存离子	允许量(mg)
Al ³⁺	50	Zn ²⁺	1
Pd ²⁺	0.05	Fe ³⁺	10*
V(V)	2*	Ag ⁺	0.01
Mg ²⁺	10*	Mn ²⁺	1*
Pb ²⁺	0.5**	Sn(IV)	20*
As(III)	1*	Sb ³⁺	0.01
Ni ²⁺	1*	Co ²⁺	1*
Mo(V)	0.1	Ba ²⁺	0.1
Cu ²⁺	0.5**	Hg ²⁺	<5 μ g
Cr ³⁺	1*	Bi ³⁺	<5 μ g
F ⁻	5	PO ₄ ³⁻	1*
NO ₂ ⁻	1*	NO ₃ ⁻	50*
Cl ⁻	10*	柠檬酸根	1

* 未做上限, **加入2ml 10%硫脲

11. 试样分析 用本法对小麦、水及人发等样品中痕量镉进行了直接测定。小麦^[4]、水及人发^[5]等试样经处理后,取适量试液按实验方法测量,分析结果见表2,本法测得结果与方法对照结果吻合。

表 2 试样中镉的分析结果

Table 2 Determination of cadmium in samples

样品名称	本法结果(ppm)	原子吸收法结果(ppm)
水 样	0.40, 0.41, 0.42	0.40
小 麦	0.022, 0.021, 0.021	0.022
人发 1 号	1.0, 1.1, 1.2	1.1
人发 2 号	1.5, 1.7, 1.6	1.5

参 考 文 献

1. 慈云祥, 汪安, 1986. 化学试剂, 8(1): 4
2. 许生杰, 万丽苹, 1989. 分析试验室, 8(1): 1
3. 徐勉懿, 谢能泳, 杨慧慈, 潘祖亭, 1983. 分析化学, 11(11): 848
4. 环境监测分析方法编写组, 环境监测分析方法, 1986. 中国环境科学出版社, p.353
5. 徐勉懿, 潘祖亭, 李立平, 1986. 环境化学, 5(2): 74

1989年10月5日收到。

STUDY ON THE HIGHLY SENSITIVE COLOUR REACTION OF Cd(II)-KI-RHODAMINE 6G-ARABIC GUM SYSTEM

Xu Mianyi Pan Zuting Zhao Guohong Huang Chunbao
(Department of Chemistry, Wuhan University) (Huanggang Normal School)

ABSTRACT

Based on the formation of ion-association complex of Cd(II) with potassium iodide and rhodamine 6G in acid medium in the presence of arabic gum, a highly sensitive spectrophotometric method has been developed to determine of Cd(II). The absorption maximum of the water soluble ion-association complex is at 560nm and its apparent molar absorptivity is $1.01 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Beer's law is obeyed in the concentration range of 0—65ng/ml of Cd(II). This method has been applied to the direct determination of trace amount of Cd in wheat, hair and water.