·研究报告·

HDNPTT 与镉显色反应的研究

堵锡华, 吴继法, 冯长君, 刘长宁, 徐 浩
(徐州教育学院化学系, 江苏 徐州 221006)

摘 要: 应用合成的新试剂 1-(2-羟基-3,5-二硝基苯)-3-(4-苯基-2-噻唑)-三氮烯(HDNPTT), 研究了在表面活性剂 Triton X-100 存在下, 它与 Cd^{2+} 的显色反应。结果表明, 在 pH 8.0~10.0 范围内, Cd^{2+} 与该试剂形成的配合物, 其最大吸收峰位于 535 nm 处, 摩尔吸光系数为 1.89×10^5 L·mol^{-1}·cm^{-1}。Cd^{2+} 在 0 mg/L~0.32 mg/L 范围内符合比尔定律。此法用于环境水样和人发样品中微量镉的测定, 结果满意。

关键词: 1-(2-羟基-3,5-二硝基苯)-3-(4-苯基-2-噻唑)-三氮烯; 镉; 分光光度法
中图分类号: O 657.32 文献标识码: A 文章编号: 1006-2009(2000)06-0020-02

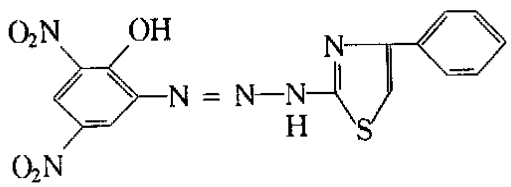
A New Reagent HDNPTT and Study on Its Colour Reaction with Cadmium

DU Xi-hua, WU Ji-fa, FENG Chang-jun, LIU Chang-ning, XU Hao
(*Department of Chemistry, Xuzhou Education College, Xuzhou, Jiangsu* 221006, *China*)

Abstract: The synthesis of a new reagent 1-(2-Hydroxy-3,5-dinitrophenyl)-3-(4-phrnyl-2-thiazole)-triazene(HDNPTT) and its colour reaction with Cadmium were studied. The results showed that in the medium of pH=8.0~10.0 and in the presence of Triton X-100, Cadmium(Ⅱ) react with HDNPTT to form complex compound. The complex compound exhibited maximum absorption at 535 nm with a molar absorptivity of 1.89×10^5 L/(mol·cm). Beer's law was obeyed in the range of 0 mg/L~0.32 mg/L Cd(Ⅱ). The method had been applied to the determination of microamounts of Cadmium(Ⅱ) in enveiromental water and hair samples with satisfactoryresults.

Keywords: 1-(2-Hydroxy-3,5-dinitrophenyl)-3-(4-phrnyl-2-thizaole)-triazene; Cadmium; Spectrophotometric

镉是具有蓄积性的有害元素, 测定环境水样中痕量镉有一定的实际意义。而三氮烯类试剂是光度法测定 Ag^+、Cd^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Hg^{2+} 等 ⅠB、ⅡB 金属离子的优良显色剂[1,2], 有易合成、易提纯的特点, 可分为重氮氨基试剂和重氮氨基偶氮试剂[3]。近年来, 一些新的三氮烯类试剂不断被合成和应用[4~6], 为了进一步提高显色反应灵敏度与选择性, 在参考文献[2]基础上合成了新试剂 1-(2-羟基-3,5-二硝基苯)-3-(4-苯基-2-噻唑)-三氮烯[7]及与镍的反应, 其结构式为:



通过研究该试剂与 Cd^{2+} 的显色反应表明, 在表面活性剂 Triton X-100 存在下, 试剂与 Cd^{2+} 显色反应较为灵敏, 在 535 nm 处有最大吸收峰, 其摩尔吸光系数可达 1.89×10^5 L·mol^{-1}·cm^{-1}, 是目前光度法测 Cd^{2+} 的高灵敏方法之一。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

岛津 UV-265 分光光度计, pHS-3C 数字显示酸度计(上海第二分析仪器厂);

HDNPTT 乙醇溶液(自制): 0.25 g/L。

镉标准溶液: 用高纯镉配制成 1.000 g/L 镉液;

Triton X-100 溶液: 20 mL/L 水溶液。pH 为 9.0 的氨-氯化氨缓冲溶液;

其他试剂为分析纯或优级纯, 水为重蒸馏水。

1.2 实验方法

在 25 mL 容量瓶中, 加入适量 Cd^{2+} 溶液, 5 mL pH 9.0 的 NH_3-HN_4Cl 缓冲溶液, 3 mL TritonX-100 水溶液, 3 mL HDNPTT 溶液, 以水稀释至刻度, 摇匀。室温下放置 20 min, 在 535 nm 处, 用 1 cm 比色皿以试剂空白为参比测量吸光度。

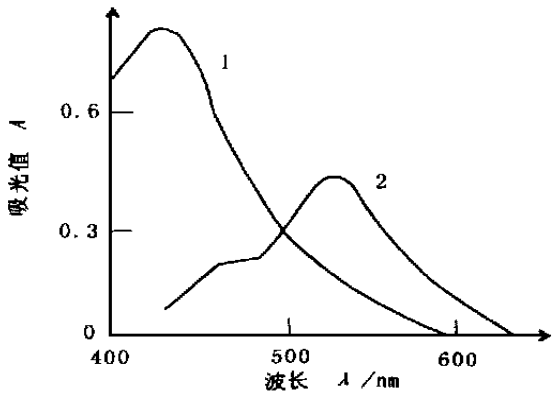
收稿日期: 2000-08-02; 修订日期: 2000-11-10
基金项目: 徐州教育学院第三批重点课题

第一作者简介: 堵锡华, (1963-), 男, 江苏宜兴人, 副教授, 主要从事光度分析与化学计量学研究。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2　结果与讨论

2.1　吸收光谱



1. 试剂吸收光谱(水为参比)　2. 酚物吸收光谱(试剂为参比)

图 1　吸收光谱曲线

按实验方法绘制吸收曲线, 见图 1。结果表明, 试剂的 λ_{max}位于 435 nm 处, 镉配合物的 λ_{max}位于 535 nm 处, $\Delta\lambda$= 100 nm。

2.2　显色反应的条件

2.2.1　pH 的选择

pH 8.0~ 10.0 时, 配合物的吸光度最大且稳定, pH 9.0 的 NH_3- NH_4Cl缓冲液用量 3.0 mL~ 5.5 mL 均可。选用 pH 为 9.0 的缓冲液 5.0 mL。

2.2.2　表面活性剂的影响

通过使用几种不同的表面活性剂, 发现以 Triton X- 100的灵敏度最高, 20 mL / L 的Triton X - 100的用量在 2.0 mL~ 3.5 mL 时, 吸光度最大且稳定不变, 实验选用 2.5 mLTriton- X- 100。

2.2.3　试剂的用量

显色剂用量在 2.5 mL~ 4.0 mL 之间, 配合物的吸光度最大且稳定。选用 3.0 mL

2.2.4　显色时间及稳定时间

室温下, 试剂与 Cd^{2+} 离子反应在 20 min 内吸光值达到最大, 配合物形成后, 至少可稳定 5 h。

2.3　工作曲线

pH 为 9.0 时, Cd^{2+} 量在 0 mg/ L~ 0.32 mg/ L 范围内呈良好的 线性关系, 其回归方程为:

$$A = 0.067\,5\,C - 0.004 \qquad \gamma = 0.999\,7$$

摩尔吸光系数为 $\varepsilon = 1.88\times10^5\ L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$。

2.4　干扰离子的影响

在25 mL 体系中测定 5 μg 镉, 误差为 ±5%, 共存离子的允许量(mg) 为: Zn^{2+} (0.3), Co^{2+}、Hg^{2+} (0.05), Pb^{2+} (0.18), Ag^{2+} (0.06), Cu^{2+} (0.002), Fe^{3+} (0.1), Ba^{2+}、Sr^{2+} (4.0), Bi^{3+} (0.5), Cr^{3+} (0.7), Al^{3+}、Mg^{2+}、As(V) (3.0), Mn^{2+} (0.08), NH_4^+、K^+、Na^+、F^-、Ac^-、Cl^-、PO_4^{3-}、NO_2^-、Li^+、NO_3^-、Ca^{2+} (15.0), 在 pH 9.0 测镉时, 如果另加入少量掩蔽剂如柠檬酸钠和硫脲等试剂, 则基本没有干扰。如先加入合适配位剂如酒石酸钾钠等与大部分离子配位, 再加解蔽剂解蔽 Cd^{2+}, 则可使 Hg^{2+}、Cu^{2+} 的存在量达到 50 mg 以上。

2.5　样品的测定

取适量环境地面水于烧杯中, 加王水处理后蒸发近干, 再加盐酸 2 mL, 蒸发至干。加少量水溶解转移至 50 mL 容量瓶中, 定容。再移取此液适量于 25 mL 容量瓶中, 按实验方法测吸光度。另称取 5.0 g 头发样品用水和丙酮洗涤后, 用 5 mL 浓硝酸和双氧水分解, 以水定容至 50 mL, 取适量上述消化液, 按实验方法测量吸光度, 6 次测定结果平均值地面水为 0.001 6 mg/ L, 相对标准偏差为 4.84 %。原子吸收光谱法测定结果为 0.001 6; 头发样 6 次测定均值为 0.352 μg/ g, 相对标准偏差 1.72%。原子吸收法测定结果为 0.356 μg/ g。该法测定值与原子吸收光谱法测定值基本吻合, 说明该法用于环境样品的测定较为可靠, 灵敏度较高。

参考文献

[1]　刘俊康, 李在均, 陈烨璞, 等. 邻羧基苯基重氮氨基偶氮苯与锌显色反应的研究及其应用[J]. 理化检验(化学分册) , 2000, 36(2) : 80~ 81.

[2]　冯泳兰, 邝代治. 新试剂 1- (2- 羟基- 3, 5- 二硝基苯基) - 3- [4- (苯 基偶氮) 苯基] - 三氮烯的合成及与季胺盐型阳离子表面活性剂的显色反应[J]. 分析化学, 1999, 27(7) : 836~ 840.

[3]　汪朝存, 哈成勇. 2- 吡啶重氮氨基偶氮苯与镉(Ⅱ) 的显色反应及其应用[J]. 分析化学, 1998, 26(10) : 1260 ~ 1263.

[4]　金传明, 胡宗球, 龚楚儒, 等. 新试剂 1- (6- 硝基- 2- 苯并噻唑) - 3- (4- 硝基苯) - 三氮烯的合成及分析性能研究[J]. 化学试剂, 1999, 21(4) : 223~ 225.

[5]　陈昭国, 陈　曦, 李　琼. NDDTNHPUN 的合成及其应用[J]. 化学试剂, 2000, 22(2) : 103~ 105.

[6]　方国臻, 潘教麦. 邻羟基苯基重氮氨基偶氮苯与季胺盐型表面活性剂显色反应的研究及应用[J]. 理化检验(化学分册) , 2000, 36(1) : 3~ 4.

[7]　堵锡华, 刘长宁. 1- (2- 羟基- 3, 5- 二硝基苯基) - 3- [4- 苯基- 2 - 噻唑) - 三氮烯的合成及其与镍的显色反应[J]. 岩矿测试, 2000, 19(4) : 312~ 314.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net