

刚果红 - 巯基棉分离富集光度法测定垃圾渗滤液中镉

江虹, 吕昕, 何树华

(长江师范学院化学及环境科学系, 重庆 408003)

摘要: 基于在 pH 值为 4.0~5.2 的 BR 缓冲介质中, 镉与刚果红发生显色反应并生成蓝色离子缔合物的原理, 建立了测定垃圾渗滤液中镉的巯基棉分离富集光度法。其最大正吸收波长和最大负吸收波长分别为 604 nm 和 492 nm, 线性范围分别为 0.10 mg/L~2.80 mg/L 和 0.10 mg/L~3.40 mg/L, 采用双波长叠加测定灵敏度更高。探讨了渗滤液的处理方法及共存离子对测定的影响, 优化了试验条件, 实际样品的测定结果与原子吸收法对比无显著差异, 加标回收率为 98%~104%。

关键词: 镉; 刚果红; 巯基棉; 分光光度法; 垃圾渗滤液

中图分类号: O657.32 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2008)01-0029-04

The Determination of Cadmium in Landfill Leachate by Congo Red and Sulfhydryl Cotton Preconcentration Spectrophotometry

JIANG Hong, LV Xin, HE Shu-hua

(Department of Chemistry and Environmental Science, Yangtze Normal College, Chongqing 408003, China)

Abstract Cadmium (II) reacts with congo red to form blue ion complexes in the BR pH 4.0~5.2 buffer solution. A method was established for determination of cadmium in landfill leachate by spectrophotometry with sulfhydryl cotton preconcentration. The maximum positive absorption wavelength was at 604 nm and maximum negative absorption wavelength was at 492 nm. The linearities ranged from 0.10 mg/L to 2.80 mg/L (positive absorption) and from 0.10 mg/L to 3.40 mg/L (negative absorption). The method was sensitive at the positive and minus wavelengths overlapping absorption. The treatment of landfill leachate and interference of coexistent ion were discussed. The analytical parameters were optimized. The samples detective results of the method were on different with the results of atomic absorption spectrometry. The recoveries were 98%~104%.

Key words Cadmium, Congo red, Sulfhydryl cotton, Spectrometry, Landfill leachate

镉是环境中具有严重污染作用的重金属之一, 对人体健康危害很大。目前三峡库区城市的生活垃圾主要采用卫生填埋法处置, 会产生大量渗滤液和难闻气味, 其中含有的重金属可能在土壤中富集, 造成土壤重金属污染。环境水体中镉的分析方法主要有原子吸收光谱法^[1-4]、高效液相色谱法^[5-6]、溶出伏安法^[7-9]、示波极谱法^[10-11]、分光光度法^[12-15]等, 其中分光光度法测定干扰较大, 所报道的方法主要采用三元络合分析, 灵敏度不高。今利用镉与刚果红 (CONGO) 的二元络合显色反应, 建立了测定垃圾渗滤液中镉的刚果红 - 巯基棉分离富集光度法, 该方法准确、灵敏、简便、快速, 测

定结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

U-4100型紫外-可见-近红外分光光度计, 日本日立公司; HI 9204型便携式酸度计, 北京哈纳科仪科技有限公司; SZ-93型自动双重纯水蒸

收稿日期: 2007-06-11; 修订日期: 2007-11-02

基金项目: 国家教育部“春晖计划”基金资助项目 (Z2005-1-55006); 重庆市教委科技基金资助项目 (KJ051305)

作者简介: 江虹 (1956-), 女, 四川资中人, 教授, 学士, 研究方向为分子光谱。

馏器, 上海亚荣生化仪器厂; 加热磁力搅拌器; 巯基棉吸附装置: 由 250 mL 分液漏斗下端连接巯基棉管组成, 巯基棉管为内径 8 mm、长 100 mm 的一端拉细的玻璃管, 管内均匀填装 0.3 g 巯基棉。

1.0×10^{-3} mol/L 刚果红储备液, Poole England 公司; 1.0×10^{-4} mol/L 刚果红工作液; 1.0×10^{-3} mol/L (112.4 mg/L) 镉标准储备液: 称取 0.01124 g 高纯镉粉, 溶于少量稀 HNO_3 中, 溶解后转入 100 mL 容量瓶, 加水稀释至刻度; 1.0×10^{-4} mol/L (22.48 mg/L) 镉工作液; BR 缓冲溶液: 将 0.01 mol/L H_3PO_4 、0.01 mol/L H_3BO_3 、0.01 mol/L HAc 与 0.2 mol/L NaOH 溶液按适当比例混合, 配制成一系列不同 pH 值的缓冲溶液; Tris-HCl 缓冲溶液; HAc-NaAc 缓冲溶液; 除镉为高纯试剂外, 其余试剂均为分析纯; 试验用水为二次蒸馏水。

1.2 样品预处理

垃圾渗滤液样品取自三峡库区腹地某城市垃圾填埋场。该渗滤液成分复杂, 有机物和氨氮含量高, 水质变化大, 色度深, 有恶臭, 其中含有一定量的重金属, 可能在土壤中富集, 造成污染。

取该渗滤液 500 mL, 加入混合水处理剂 JNH , 在加热磁力搅拌器上进行除臭、除污及色度处理后过滤得清液。在清液中加入浓 HNO_3 (100 mL 清液加 5 mL 浓 HNO_3), 于电炉上边搅拌边缓缓加热至原溶液体积的 1/10 左右, 再加入 5 mL 浓 HNO_3 和 2 mL HClO_4 , 缓慢加热搅拌后, 加入 5 mL 5 mol/L H_2SO_4 溶液, 继续加热至近干, 用 0.02 mol/L HNO_3 溶液溶解后, 加水稀释至 100 mL, 样品平行处理 6 份。

1.3 巯基棉分离富集

在 6 份 100 mL 处理后的样品溶液中分别加入 2.0 g 抗坏血酸, 用稀 NaOH 或稀 HCl 调节溶液 pH 值为 5~6 以 5 mL/min 的流量通过第 1 个巯基棉柱, 然后用 12 mL 0.01 mol/L HCl 溶液洗脱 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 。在洗脱液中加入 1.0 mL 2.5 mol/L KI 溶液, 调节溶液 pH 值为 5~6 以 5 mL/min 的流量通过第 2 个巯基棉柱, 流出液盛接于 25 mL 比色管中, 加入 4 mL 1 mol/L HCl 溶液, 在热水浴上慢慢逐滴加入 H_2O_2 , 直至溶液呈无色, 加水稀释至 25 mL, 摇匀待测。

1.4 试验方法

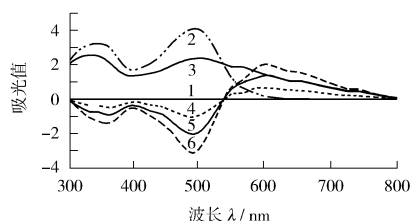
于 10 mL 比色管中准确依次加入 2.0 mL 1.0

$\times 10^{-3}$ mol/L 刚果红溶液、不同体积的 1.0×10^{-4} mol/L 镉工作液、1.0 mL pH 值为 4.51 的 BR 缓冲溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置 15 min 后, 以试剂空白为参比, 在最大正吸收或最大负吸收波长处用 1 cm 比色皿测量其吸光值, 或利用吸光值的加和性, 以 492 nm 为参比波长, 604 nm 为测定波长, 测量其吸光值。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

在紫外-可见-近红外分光光度计上分别扫描镉、刚果红、镉-刚果红缔合物的吸收光谱, 结果表明, 镉在紫外可见光区无吸收; 刚果红在 300 nm ~ 800 nm 之间产生强烈吸收, 出现两个吸收峰, 最大吸收波长位于 495 nm, 当在刚果红溶液中加入镉后, 它们通过静电作用生成具有一个正吸收峰和两个负吸收峰的蓝色离子缔合物, 最大正吸收波长为 604 nm, 红移 109 nm, 最大负吸收波长为 492 nm, 紫移 3 nm, 镉在一定浓度范围内与吸光值呈良好线性关系。因此, 显色法、褪色法及双波长叠加法均可用于镉的测定。吸收光谱见图 1。



1——镉, 以水作参比; 2——刚果红, 以水作参比; 3——镉-刚果红, 以水作参比; 4——0.5 mL 1.0×10^{-5} mol/L 镉- 1.0×10^{-4} mol/L 刚果红, 以试剂空白作参比; 5——1.0 mL 1.0×10^{-5} mol/L 镉- 1.0×10^{-4} mol/L 刚果红, 以试剂空白作参比; 6——1.5 mL 1.0×10^{-5} mol/L 镉- 1.0×10^{-4} mol/L 刚果红, 以试剂空白作参比。

图 1 吸收光谱

2.2 缓冲体系及 pH 值的选择

试验了 Tris-HCl、 HAc-NaAc 、BR 缓冲溶液对镉-刚果红缔合物的影响, 结果表明, 使用 BR 缓冲体系效果较好, 适宜 pH 值范围为 4.0~5.2, 该试验选用 pH 值为 4.51 的 BR 缓冲溶液, 用量以 1.0 mL 为宜。

2.3 显色剂用量的影响

试验了不同体积的 1.0×10^{-3} mol/L 刚果红溶液对镉-刚果红体系灵敏度的影响, 结果表明, 加入体积在 1.8 mL~2.4 mL 时, 体系吸光值较大, 灵敏度较

高。该试验选择加入刚果红溶液 2.0 mL。

2.4 显色时间的影响

在室温下, 试验了不同显色时间对镉 - 刚果红体系吸光值的影响, 结果表明, 15 min 后显色完全而且稳定, 稳定时间可达 3 h 以上。该试验选择显色 15 min 后测定。

2.5 试剂加入顺序的影响

试验了镉、刚果红及 BR 缓冲溶液加入顺序对体系灵敏度的影响, 结果表明, 加入顺序为刚果红、镉、BR 缓冲溶液时, 体系灵敏度相对较高。

2.6 络合物的组成

分别用摩尔比法和等摩尔连续变化法测定镉 - 刚果红络合物的组成, 结果表明, $c(\text{Cd}) : c(\text{CONGO}) = 1 : 4$ 即 $\text{Cd}(\text{CONGO})_4$ 。两种方法测定结果见图 2 图 3。

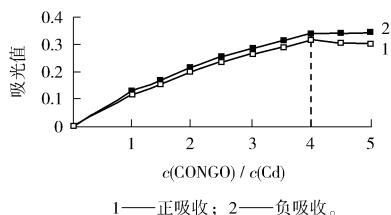


图 2 摩尔比法测定结果

2.7 共存离子的影响

试验了 20 多种外来离子对镉质量浓度为

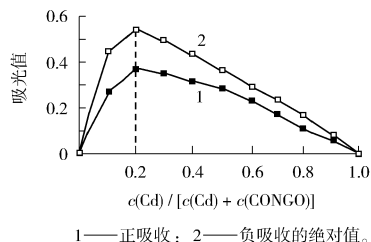


图 3 等摩尔连续变化法测定结果

1. 124 mg/L 时络合物的影响, 当允许相对误差 $\leq \pm 5\%$ 时, 下列倍数的共存离子不干扰测定: Na^+ 、 NO_3^- (1 200 倍); K^+ 、 NH_4^+ (1 000 倍); PO_4^{3-} (800 倍); Ac^- 、 Cl^- (100 倍); $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 HPO_4^{2-} (50 倍); Br^- 、 SO_4^{2-} (20 倍); Hg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ (10 倍); Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 I^- (5 倍); Mg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 CO_3^{2-} (2 倍); Hg^{2+} 、 Bi^{3+} (0.5 倍); Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} (0.2 倍)。由此可见, 常见阴离子几乎不干扰测定, 大部分金属离子允许共存量较小, 对于成分复杂的垃圾渗滤液必须采用分离措施消除干扰。

2.8 标准曲线

配制不同质量浓度镉标准溶液系列, 分别用显色法、褪色法、双波长叠加法测定, 以吸光值为纵坐标, 质量浓度为横坐标绘制标准曲线, 线性关系良好。标准曲线与相关参数见表 1。

表 1 标准曲线与相关参数

测量方法	测量波长 λ/nm	回归方程	相关系数 r	线性范围 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	摩尔吸光系数 $\varepsilon/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
显色法	604	$A = 0.01198 + 1.334 \times 10^5 c$	0.9997	0.10 ~ 2.80	1.35×10^5
褪色法	492	$A = 0.0026 + 1.62 \times 10^5 c$	0.9999	0.10 ~ 3.40	2.05×10^5
双波长叠加法	492 + 604	$A = 0.05905 + 3.163 \times 10^5 c$	0.9993	0.10 ~ 2.80	3.42×10^5

2.9 方法精密度

取镉分析液各 2.00 mL 分别置于 6 支 10 mL 比色管中, 按试验方法加入其他试剂, 以试剂空白作参比, 在最大正吸收波长处测量其吸光值, 测定结果的 RSD 为 2.9%。

2.10 样品测定与加标回收试验

取镉分析液分别置于 6 支 10 mL 比色管中, 用单波长显色法和原子吸收法测量其吸光值, 计算镉的质量浓度分别为 0.310 mg/L 和 0.315 mg/L, 无显著差异。同时作加标回收试验 ($n = 5$), 回收率

为 98.6% ~ 104%。

[参考文献]

[1] 王林涛, 杨玲. 黄原脂棉富集原子吸收光谱法测定水中痕量铅、镉 [J]. 中国环境监测, 1995, 11(6): 17-18

[2] 陈建荣, 蔡金有, 吴勤金. 黄原酯棉富集 - 火焰原子吸收光谱法测定水中痕量铜铅镉 [J]. 中国环境监测, 1995, 11(6): 5-6

[3] 郭瑞娣, 陈守建. 巯基棉富集分离水中痕量铅、镉、铜——火焰原子吸收测定法的研究 [J]. 环境监测管理与技术, 1991, 3(1): 34-35, 37

[4] 刘敏玲, 刘宝顺. 石墨炉原子吸收光谱法测定海河下游水中

- 痕量镉 [J]. 中国环境监测, 1997, 13(2): 20- 21.
- [5] 吴克龙. 离子对高效液相色谱测定锡铅锌的 5- 硝基 - 2- [3- (4- 磺苯偶氮苯) - 1- 三氮烯] 苯膦酸络合物 [J]. 理化检验 - 化学分册, 1998, 34(3): 104- 106
- [6] 潘丽梅, 王光建, 田永碧, 等. 反相 HPLC 法同时测定头发、尿和血中锌铜铅镉 [J]. 山西预防医学, 2000 9(4): 315 - 317
- [7] 吴彩威. 溶出伏安法测定水中铅镉 [J]. 广东卫生防疫, 2000 26(2): 21- 22
- [8] 宋远志, 刘炳华, 陈美霞. 污水中铅镉的溶出伏安测定法 [J]. 环境与健康杂志, 2003 20(4): 242- 243.
- [9] 黎艳飞, 张正奇. 用色谱膜法富集阴极吸附溶出伏安法测定空气中的镍铜铅镉 [J]. 分析测试学报, 1999 18(1): 72 - 74
- [10] 丁建文, 吴裔, 李世荣, 等. 铅镉示波极谱法测定 [J]. 中国卫生防疫杂志, 2006 16(6): 689- 690
- [11] 贾雨. 示波极谱法同时测定水中微量铅镉 [J]. 理化检验 - 化学分册, 1998 34(2): 84- 85.
- [12] 杨明华, 金传明, 郑云法, 等. 1- (6- 硝基 - 2- 苯并噻唑) - 3- (4- 硝基苯) - 三氮烯与镉的显色反应研究 [J]. 冶金分析, 2001 21(5): 47- 49.
- [13] 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
- [14] 王文革, 赵书林. 1- 偶氮苯 - 3(6- 甲氧基 - 2- 苯并噻唑) - 三氮烯作为测定镉的光度试剂研究 [J]. 冶金分析, 2004, 24(2): 7- 9.
- [15] 薛媛媛, 郭亚伟, 汪军涛, 等. 苯基荧光酮 - 溴代十六烷基三甲铵光度法测定微量镉的研究 [J]. 中国环境监测, 1999 15 (4): 34- 35.

(上接第 11 页)

- [27] LI A M, ZHANG Q X, WU H S et al A new amine-modified hypercrosslinked polymeric adsorbent for removing phenolic compounds from aqueous solutions [J]. Adsorption Science & Technology, 2004 22(10): 807- 819
- [28] FONTANALS N, GALIA M, CORMACK P A G, et al Evaluation of a new hypercrosslinked polymer as a sorbent for solid phase extraction of polar compounds [J]. Journal of Chromatography A, 2005 1075(1- 2): 51- 56.
- [29] 胡树国, 王善韦, 何锡文. 扑热息痛分子印迹聚合物应用于固相萃取的研究 [J]. 化学学报, 2004 62(9): 864- 868.
- [30] MATSUI J F K. Solid phase extraction with a dibutylmethylamine-imprinted polymer as triazine herbicide-selective sorbent [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 889(1- 2): 25- 31.
- [31] 陈小霞, 岳振峰, 郑卫平, 等. 氯霉素分子烙印固相萃取柱的制备及萃取条件优化 [J]. 华南理工大学学报, 2004 32 (7): 51- 55
- [32] DEGELMANN P, EGGER S, JURLING H, et al Determination of sulfonylurea herbicides in water and food samples using soft gel glass-based immunoaffinity extraction and liquid chromatography-ultraviolet/diode array detection or liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006 54(6): 2003- 2011
- [33] 张丹宁, 许立峰. 浅谈环境预警应急指挥中心的构建与运作 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(2): 1- 3.

本栏目责任编辑 姚朝英

(上接第 17 页)

定, 尤其适于复杂组分水样中痕量、超痕量 Hg^{2+} 的测定, 具有较好的应用前景。

[参考文献]

- [1] 刘永和. 电沉积 - 石墨炉原子吸收光谱法在痕量金属元素测定中的应用 [J]. 实用技术与管理, 1991 8(1): 33- 36.
- [2] 刘伟民, 陈晓青, 徐金华. 催化动力学 - 流动注射停留分光光度法测定微量汞的研究 [J]. 分析实验室, 2001, 20(3): 73- 75
- [3] 张爱梅. 动力学光度法测定污水中痕量汞 [J]. 分析化学, 1998 26(10): 1222- 1227.
- [4] 刘长增, 刘晓泓. 配体交换反应催化动力学光度法测定痕量汞 [J]. 分析化学, 2004, 32(9): 1272- 1272.
- [5] 刘长增, 王淑仁. 污水中痕量汞的动力学分光光度法测定 [J]. 分析化学, 1990, 18(4): 348- 351.
- [6] 王建华, 吕菊波. 测定痕量汞的新催化动力学分光光度法研究 [J]. 分析化学, 1996, 24: 717.
- [7] PHULL M. Trace element determination in environmental pollution: A kinetic method for mercury estimation [J]. Talanta, 1981 28 610- 612
- [8] TABATA M. A kinetic method for the determination of a nanogram amount of mercury (ii) by its catalytic effect on the complex formation reaction of manganese (II) with α , β , γ , δ -Tetraphenylporphinesulfonate [J]. Analytical Letters 1980 13 427 - 438.
- [9] 刘永和. 催化分光光度标准加入法测定水中痕量汞的研究 [J]. 理化检验 - 化学分册, 2007, 43(10): 830- 832.
- [10] 林源红, 王鸿飞. 汞测定中应注意的几个问题 [J]. 环境监测管理与技术, 2002 14(2), 30
- [11] 刘永和. 仪器分析 [M]. 北京: 北京师范大学出版社, 1992 38

本栏目责任编辑 李文峻 薛光璞