

二溴邻硝基偶氮胍微乳液分光光度法测定水中锌

陈文宾^{1,2}, 王丽萍^{1,2}, 马卫兴¹, 许兴友¹, 陈碧珠¹

(1. 淮海工学院化学工程系, 江苏 连云港 222005 2 中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏 徐州 221008)

摘要: 试验了溴代十六烷基吡啶、正丁醇、正庚烷、水自制微乳液体系中, 锌与二溴邻硝基偶氮胍的显色反应, 建立了分光光度法测定水中锌的方法。在 pH 值为 3.0 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中, 锌与试剂形成淡红色配合物, 其最大吸收峰位于 532 nm 波长处, 表观摩尔吸光系数 ε 为 $1.87 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。在显色液中锌的质量浓度在 0.003 mg/L ~ 0.350 mg/L 范围内符合比尔定律, 检出限为 0.001 mg/L, 水样中锌测定的 RSD 为 1.3% ~ 2.9%, 加标回收率为 95.7% ~ 102%。

关键词: 锌; 二溴邻硝基偶氮胍; 溴代十六烷基吡啶微乳液; 分光光度法; 水质

中图分类号: O657.32 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2009)04-0045-03

Microemulsion-Spectrophotometric Determination of Zinc with Dibromo-p-methyl Carboxyazo

CHEN Wen-bin^{1,2}, WANG Liping^{1,2}, MA Weixing¹, XU Xing-you¹, CHEN Bizhu¹

(1 Department of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang, Jiangsu 222005 China; 2 School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008 China)

Abstract The color reaction of Dibromo-p-methyl carboxyazo with zinc was studied in microemulsion Cetyl Pyridine Bromide (CPB) with n-butanol and n-heptane and water to establish method for determination of zinc in water by spectrophotometry. The pink complex of zinc with solution formed in the medium of HAc-NaAc buffer at pH 3.0 which maximum absorption wavelength and apparent molar absorptivity are 532 nm and $1.87 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ respectively. Beer's Law was obeyed in the range from 0.003 mg/L to 0.350 mg/L for zinc; the detection limit 0.001 mg/L, the RSDs 1.3% ~ 2.9% and recoveries 95.7% ~ 102%.

Key words Zinc; Dibromo-p-methyl carboxyazo; Microemulsion; cetyl pyridine bromide; Spectrophotometry; Water quality

锌是人体中含量较高的微量元素, 能参与上百种酶的合成与激活, 直接影响生长发育和能量代谢。锌的过量摄入会导致机体一系列代谢紊乱, 尤其是对脑造成损害, 也有诱变及致癌作用, 因而研究锌的测定方法具有现实意义。环境样品中微量锌的测定主要采用示波极谱法^[1]、伏安法^[2]、原子吸收法^[3-4]等, 操作简便, 精确度好, 基体干扰少, 但仪器价格昂贵。分光光度法设备价廉, 操作方便, 测定快速, 一般用吡啶^[5-6]、偶氮^[7]、三氮烯^[8-9]、荧光酮^[10-11]、罗丹明 B^[12] 类试剂作为锌的显色剂。近代量子化学和大量实践证明, 不对称

型偶氮类试剂具有较强成盐能力的基团, 在试剂与金属离子的显色反应中起“功能团”作用, 分析性能优越, 能与许多金属离子发生灵敏的显色反应。如二溴邻硝基偶氮胍 (DBONAA) 是一种新的变色酸偶氮胍试剂, 由于将硝基引入分子结构中偶氮基

收稿日期: 2008-11-26 修订日期: 2009-05-15

基金项目: 教育部重点实验室开放基金资助项目 (CPEUKF06-04); 江苏省海洋生物技术重点建设实验室基金资助项目 (2005HS001, 2005HS01Q, 2006HS020); 江苏省高等学校大学生实践创新训练计划基金资助项目 (2008603)

作者简介: 陈文宾 (1970-), 男, 山东黄县人, 副教授, 博士研究生, 从事分析化学、环境监测的教学与研究。

团的邻位,使试剂选择性显著提高,已应用于稀土金属钪^[13]、贵金属铂和钯^[14-15]的测定,但应用于重金属的测定未见报道。今系统研究了溴代十六烷基吡啶(CPB)微乳液体系中, DBONAA 与锌的络合显色反应,该方法选择性、灵敏度高,测定结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

UZNC0-7200 型分光光度计,上海第五分析仪器厂; pH S-3C 型酸度计,上海精科雷磁有限公司。

100 mg/L 锌标准储备液:准确称取 0.4399 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$,用去离子水溶解,定容至 1000 mL 容量瓶中,摇匀,临用时稀释为 1.00 mg/L 锌标准工作液; 4.68×10^{-4} mol/L DBONAA 溶液:准确称取 0.1000 g DBONAA 于 250 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容并摇匀,避光冷藏;乙酸-乙酸钠(HAc-NaAc)缓冲溶液:取 1 mol/L 乙酸溶液与 1 mol/L 乙酸钠溶液混合配制而成,用酸度计校正 pH 值 = 3.0; CPB 微乳液:按 $m(\text{CPB}):m(\text{正丁醇}):m(\text{正庚烷}):m(\text{水}) = 1.87:1.87:1.87:97$ 混合配制而成;以上试剂均为分析纯;试验用水为二次蒸馏水。

1.2 试验方法

移取 2.0 mL 锌标准工作液于 10 mL 容量瓶中,依次加入 1.0 mL HAc-NaAc 缓冲溶液、1.3 mL CPB 微乳液、1.0 mL DBONAA 溶液,定容并摇匀。5 min 后,用 1 cm 比色皿,于 532 nm 处,以试剂空白为参比,测定溶液吸光值。

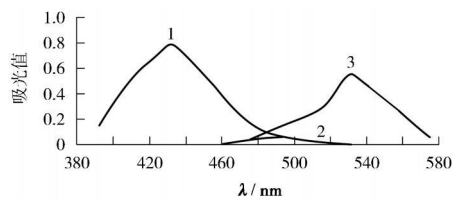
2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

按试验方法,在不同波长下测定试剂及络合物的吸收光谱曲线,见图 1。试剂空白最大吸收波长为 432 nm,二元体系最大吸收波长为 490 nm,微乳液体系最大吸收波长为 532 nm,与试剂空白相比对比度达 100 nm,与二元体系相比红移了 42 nm,灵敏度显著提高。可能是由于在微乳液体系中锌与 DBONAA 形成络阴离子,与微乳液中 CPB 阳离子表面活性剂形成了多元微乳络合物,使吸收红移,灵敏度增大。该试验选择 532 nm 为测定波长。

2.2 体系酸度的影响

按试验方法,分别考察了 HCl、 H_2SO_4 、HAc-



1—试剂空白/水; 2—2.0 μg 锌-DBONAA/试剂空白;
3—2.0 μg 锌-DBONAA-CPB/试剂空白。

图 1 吸收光谱曲线

NaAc、 H_3BO_3 - NaOH、 $NH_3 \cdot H_2O$ - NH_4Cl 、 $Na_2B_4O_7$ - NaOH、 $Na_2B_4O_7$ - HCl、 Na_2SO_3 、NaOH 等介质对体系的影响,以 HAc-NaAc 溶液最适宜。当溶液 pH 值为 2.6~3.6 时,体系吸光值最大且稳定,该试验选择 pH 值 = 3.0 的 HAc-NaAc 溶液控制体系酸度。试验还表明,缓冲溶液加入体积为 0.8 mL~1.4 mL 时,均能达到控制酸度的目的,该试验选择加入 1.0 mL。

2.3 表面活性剂的种类与用量

按试验方法,考察表面活性剂种类及用量对显色体系的影响,对聚乙烯醇、OP、吐温-80、吐温-20、β-CD、Triton X-100、SLS、SDBS、CTMAB、CPC、CPB、CTMAB 微乳液、OP 微乳液、CPB 微乳液、CTMAB-OP 微乳液等表面活性剂作对比试验,结果表明,CPB 微乳液的稳定性及灵敏度较好,其用量为 1.0 mL~1.6 mL 时体系吸光值最大且稳定,该试验选择加入 1.3 mL。

2.4 显色剂用量

显色剂用量为 0.7 mL~1.3 mL 时,体系吸光值最大且稳定,该试验选择加入 1.0 mL。

2.5 试剂加入顺序及显色时间

改变试剂加入顺序,测定试液吸光值,结果发现试剂加入顺序对吸光值影响较大,按该试验方法中顺序加入最佳。试剂加入顺序对吸光值的影响见表 1。

表 1 试剂加入顺序对吸光值的影响

| 试剂加入顺序 | 吸光值 |
|-----------------------------|-------|
| 锌 + HAc-NaAc + CPB + DBONAA | 0.570 |
| 锌 + HAc-NaAc + DBONAA + CPB | 0.423 |
| 锌 + DBONAA + HAc-NaAc + CPB | 0.411 |
| 锌 + DBONAA + CPB + HAc-NaAc | 0.278 |
| 锌 + CPB + HAc-NaAc + DBONAA | 0.252 |
| 锌 + CPB + DBONAA + HAc-NaAc | 0.358 |

按试验方法, 测定不同时间下体系的吸光值, 结果表明, 体系在室温下即可显色完全, 一般在显色 10 min 后达到最大吸光值, 并可稳定 7 h。

2.6 配合物组成

用摩尔比法和连续变化法测定三元络合物组成为 $n(\text{锌}):n(\text{DBONAA}):n(\text{CPB}) = 1:3:2$ 用平衡移动法测定配合物的组成为 $n(\text{锌}):n(\text{DBONAA}) = 1:3$ 。配合物表观不稳定常数 $K_i = 6.03 \times 10^{-12}$, 则表观稳定常数 $K_s = 1.66 \times 10^{11}$ 。

2.7 共存离子的影响

按试验方法测定 2 g 锌, 当相对误差 $\leq \pm 5\%$ 时, 共存离子允许质量 (以 g 计) 分别为: K^+ (5 000); Na^+ (4 000); 三乙醇胺 (1 500); 酒石酸根 (1 000); 柠檬酸根 (800); Fe^{2+} (700); Mg^{2+} (600); Ca^{2+} (500); Ba^{2+} (400); Bi^{3+} (300); Ag^+ (30); Sn^{4+} (25); Ge^{2+} (22); Sr^{2+} 、 Al^{3+} (20); Ga^{2+} 、 Ti(IV) (18); Se(IV) 、 Fe^{3+} (15); Pd^{2+} (12); Cr(VII) 、 Pt(IV) 、 Sb(III) (10); V(V) 、 Pb^{2+} (8); Au^{3+} (7); Co^{2+} 、 Rh^{3+} 、 Pt^{2+} (6); Os(III) (5); In^{3+} (4.5); Zr(IV) 、 Mn^{2+} 、 W^{3+} (4); Ni^{2+} 、 Nb(V) 、 Mo^{6+} (3); La^{3+} 、 Ru^{3+} (2.5); Cu^{2+} (2); Cd^{2+} (1.5); Hg^{2+} (1)。常见的 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 等不干扰测定。加入适量抗坏血酸、柠檬酸三钠可掩蔽 Fe^{3+} 、 Cr(VI) 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等的干扰。共存离

子干扰较重时, 可在大量氯离子存在下, 用强阴离子交换固相 (季胺型) 萃取柱预分离和富集样品中的锌离子和氯离子, 生成 $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$ 络阴离子, 被强阴离子交换剂富集, 并可与 Fe^{3+} 、 V(V) 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 等干扰离子分离, 分离富集后选择性有较大提高。

2.8 工作曲线与检出限

于一系列 10 mL 比色管中, 依次加入一定体积锌标准工作液, 按试验方法显色测定, 锌在 $0.03 \mu\text{g} \sim 3.50 \mu\text{g}$ 范围内符合比尔定律, 线性回归方程为 $A = 0.2941\rho + 0.0012$ 相关系数 $r = 0.9998$ 表观摩尔吸光系数 $\varepsilon = 1.87 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 方法检出限为 0.001 mg/L 。

2.9 样品测定

2.9.1 电镀废水

准确移取 5.0 mL 电镀废水于 150 mL 烧杯中, 加入 3.0 mL 浓硝酸, 在电炉上加热消解至近干时取下冷却, 加入 25 mL 二次蒸馏水溶解析出物, 煮沸 10 min 冷却。用快速滤纸过滤, 将滤液收集于 50 mL 容量瓶中, 稀释定容至刻度, 摇匀。吸取该试液 10.0 mL 于 500 mL 容量瓶中, 定容摇匀, 作为待测液。移取一定体积待测液于 10 mL 容量瓶中, 分别用该方法与原子吸收光谱法 (AAS) 测定, 同时做精密度与加标回收试验, 结果见表 2。

表 2 电镀废水测定结果 ($n = 6$)

| 样品 | AAS法测定值 | | 该方法测定值 | | 测定均值 | | RSD | 加标量 | 回收率 |
|--------|--|------|--|------|--|------|-----|-----------------|------|
| | $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | | $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | | $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | | % | $m/\mu\text{g}$ | % |
| 电镀废水 1 | 29.3 | 27.1 | 27.5 | 27.8 | 28.3 | 28.9 | 2.9 | 5.00 | 96.9 |
| 电镀废水 2 | 33.5 | 31.9 | 32.1 | 32.4 | 33.1 | 33.3 | 2.1 | 5.00 | 102 |
| 电镀废水 3 | 31.3 | 28.3 | 28.9 | 29.1 | 29.4 | 29.7 | 2.6 | 5.00 | 98.6 |

2.9.2 河水与自来水

将河水与自来水样分别用快速滤纸过滤, 除去不溶性杂质后, 移取适量于烧杯中, 加入 1 mL 浓盐酸和 3 mL 浓硝酸, 置电炉上加热消解, 蒸发至近干, 冷却后再加入适量浓盐酸加热至近干, 取下冷

却, 加入适量稀盐酸溶解残渣, 用水稀释至 20 mL 左右, 转移至 50 mL 容量瓶中定容。吸取该试液适量于 10 mL 容量瓶中, 分别用该方法与 AAS 法测定, 同时做精密度与加标回收试验, 结果见表 3。

表 3 河水与自来水测定结果 ($n = 6$)

| 样品 | AAS法测定值 | | 该方法测定值 | | 测定均值 | | RSD | 加标量 | 回收率 |
|-----|--|------|--|------|--|------|-----|-----------------|------|
| | $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | | $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | | $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | | % | $m/\mu\text{g}$ | % |
| 河水 | 45.2 | 43.6 | 43.8 | 44.2 | 44.3 | 44.6 | 1.3 | 3.00 | 95.7 |
| 自来水 | 68.5 | 65.2 | 65.4 | 66.2 | 66.7 | 67.1 | 1.4 | 3.00 | 97.3 |

(下转第 62 页)

1 400 g 磷约 23 g。氮磷排出基本上集中在 6 月、7 月, 这一方面与稻田排水量呈显著正相关, 另一方面, 还与稻田施肥主要集中在基肥和面肥有关。所以改进稻田施肥时间和施肥技术将会大大减少氮、磷的排出。

稻田排水量又与降雨量密切相关, 所以加强水稻水量管理, 特别是水稻生长前期的水量管理, 减少稻田排水量也是控制农田氮、磷污染排放的关键。如 2006 年 6 月份由于过量使用泡田水, 稻田排水量高出降雨量, 说明在节水灌溉, 减少农田面源污染物排出方面还有潜力可挖。在农田氮排放方面, 该研究与郭红岩等^[7-8]的研究结果比较一致, 而在农田磷排放方面有较大出入。

[参考文献]

[1] 张利民, 夏明芳, 王春, 等. 江苏省 12 大湖泊水环境现状与污

染控制建议 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(2): 46-50.

[2] 张维理, 武淑霞, 冀宏杰, 等. 中国农业面源污染形势估计及控制对策 [J]. 中国农业科学, 2004, 37(7): 1008-1017.

[3] 崔键, 马友华, 赵艳萍, 等. 农业面源污染的特性及防治对策 [J]. 中国农学通报, 2006, 22(1): 335-340.

[4] 贺缠生, 傅伯杰, 陈利顶. 非点源污染管理及控制 [J]. 环境科学, 1998, 19(5): 87-91.

[5] 黄智华, 薛滨, 逢勇. 太湖水环境演变与流域经济发展关系及趋势 [J]. 长江流域资源与环境, 2006, 15(5): 627-631.

[6] 徐恒省, 洪维民, 王亚超, 等. 太湖饮用水源地蓝藻水华预警监测体系的构建 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(1): 1-3.

[7] 郭红岩, 王晓蓉, 朱建国, 等. 太湖流域非点源氮污染对水质影响的定量化研究 [J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(2): 150-153.

[8] 郭红岩, 王晓蓉, 朱建国. 太湖一级保护区非点源磷污染的定量化研究 [J]. 应用生态学报, 2004, 15(1): 136-140.

(上接第 47 页)

3 结语

采用 DBONAA 分光光度法测定水中锌, 不仅拓宽了变色酸偶氮胂试剂在金属测定中的应用, 而且该体系在 CPB 微乳液介质中测定, 提高了方法选择性和灵敏度。对于复杂样品, 共存离子干扰较重, 可用强阴离子交换固相萃取柱预分离和富集, 使方法选择性有较大提高。将该方法用于电镀废水、河水与自来水中锌的测定, 与原子吸收光谱法的测定结果相吻合。

[参考文献]

[1] 秦汉明. 示波极谱法测定大气总悬浮微粒中微量锌 [J]. 中国环境监测, 2001, 17(4): 37-38.

[2] 马桂云, 王京平, 周秋华. 方波溶出伏安法测定蔬菜中铜和锌 [J]. 应用化工, 2005, 34(9): 573-575.

[3] 史啸勇, 郁建桥. 微波消解-原子吸收光度法测定土壤中铜、锌、铅、镉、镍 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(1): 32-33.

[4] 刘晓铭, 朱亚新. 共沉富集-单缝石英管火焰原子吸收法测定水中痕量铜、铅、镉 [J]. 环境监测管理与技术, 1995, 7(5): 30-31.

[5] 侯振雨, 朱冬梅. meso-四-(邻氯对磺酸苯基)吡啶分光光度法测定蔬菜中锌的研究 [J]. 广东微量元素科学, 2006, 13(4): 61-64.

[6] 艾黎, 张选庭, 杨光宇, 等. meso-四-(对-磺基苯基)吡啶光度法测定螺旋藻中的痕量锌 [J]. 广东微量元素科学, 1997, 4(8): 49-51.

[7] 黄齐林, 吴献花, 白红梅, 等. 2-(2-喹啉偶氮)-4-甲基-1,3-二羟基苯固相萃取光度法测定水中锌 [J]. 冶金分析, 2007, 27(1): 39-41.

[8] 张鑫燕, 潘洁, 杨明华, 等. 1-(2,6-二氯-4-硝基苯)-3-(4-硝基苯)-三氮烯光度法测定矿山废水中的锌 [J]. 中国环境监测, 2003, 19(2): 41-43.

[9] 郑云法, 张春牛, 詹银花. 1-(1-硝基苯)-3-(3-甲基吡啶)-三氮烯的合成及其与锌的显色反应 [J]. 理化检验-化学分册, 2006, 42(12): 988-989.

[10] 吴萌萌. 锌-邻氯苯基荧光酮-表面活性剂体系的显色反应及应用研究 [J]. 内蒙古师范大学学报, 2006, 35(1): 77-79.

[11] 代钢, 敖登高娃, 乌兰图亚. 4,5-二溴邻硝基苯基荧光酮分光光度法测定微量锌 [J]. 内蒙古大学学报, 2005, 36(2): 235-237.

[12] 梁玉珍, 张旭娟, 高立娣. Zn-SCN-罗丹明 B 显色体系的研究 [J]. 高师理科学刊, 2003, 23(4): 36-38.

[13] 潘教麦, 潘旭红. 新显色剂二溴邻硝基偶氮胂的合成及其与钼显色反应的研究 [J]. 化学试剂, 1991, 13(3): 153-155.

[14] 徐国想, 马卫兴, 周洪英, 等. 二溴邻硝基偶氮胂光度法测定微量钼 [J]. 冶金分析, 2007, 27(4): 55-58.

[15] 徐国想, 马卫兴, 周洪英, 等. 二溴邻硝基偶氮胂光度法测定微量钼 [J]. 分析实验室, 2006, 25(9): 38-40.