

2,4-二硝基苯基重氮氨基偶氮苯测定矿石及煤矸石中痕量镉

王磊 孙培培

淮北煤炭师范学院化学系, 安徽, 235000

摘要 作者合成了新显色剂2,4-二硝基苯基重氮氨基偶氮苯,并研究了试剂性质及其与Cd(II)

的显色反应。在Triton X-100存在下,于pH 11.8的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲溶液中,显色剂与Cd形成2:1的红色络合物, λ_{max} 为525nm, $\epsilon = 1.68 \times 10^5 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,Cd(II)含量在0—6 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ 范围内遵守比耳定律。将该体系应用于萃取分离-光度法测定矿石及煤矸石样品的痕量镉,结果满意。

无论是采用双硫脲法^[1]还是采用镉试剂法^[2]测定镉,都要用到氰化物。我们在文献研究的基础上^[3,4],合成了2,4-二硝基苯基重氮氨基偶氮苯。实验表明:该试剂在碱性介质中可以与Cd生成稳定的红色络合物,对比度大,灵敏度高。采用KI-MIBK萃取分离,消除干扰离子的影响,测定了矿石及煤矸石的痕量Cd。方法简便,消除了有毒试剂的使用,其分析结果与原子吸收光度法的测定结果吻合较好。

试验部分

一、仪器与主要试剂

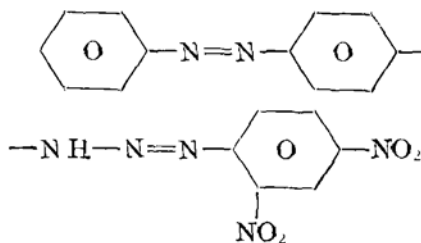
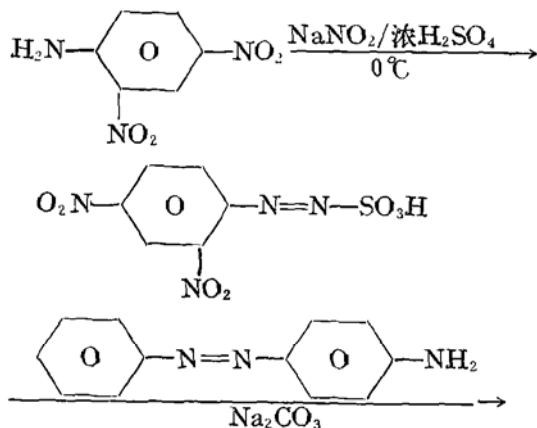
721型分光光度计; pHs-3型酸度计。

Cd(II)标准溶液:将高纯Cd(纯度99.99%)溶解于适量 HNO_3 中继而加HCl加热除去 HNO_3 ,加水稀释至刻度,配制成含Cd 1mg/ml的1mol/L HCl溶液。10 μg Cd/ml的工作液取上述溶液逐级稀释配制。

显色剂:0.02%的乙醇溶液。

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$ 缓冲溶液:在0.05 mol/L的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液中,滴加0.1 mol/L NaOH,并于pH计上调至pH为11.8。

二、显色剂的合成



量取12ml浓 H_2SO_4 ,置于100ml烧杯中,冰浴中冷却至0℃左右。在不断搅拌下,缓慢加入1.4g NaNO_2 ,搅匀。然后置于水浴上加热至75℃左右,使得 NaNO_2 溶解完全。在低于5℃的冰浴中,不断搅拌下,缓缓加入3.7g 2,4-二硝基苯胺进行重氮化。加毕,继续反应1h,所得重氮盐为黄色粘稠状液体。再将4g对氨基偶氮苯溶解于100ml 10%的 Na_2CO_3 中,在0℃左右,不断搅拌下,把制得的重氮盐溶液逐滴加入到上述溶液中,加毕,用10%的 Na_2CO_3 调节反应液的pH为3左右。继续反应0.5h后,把它倾入100ml的冰水中,使沉淀析出完全,放置过夜。抽滤,并用水及稀乙醇各洗涤二次,在红外灯下烘干,得产品5.5g,产率为70%。

为了进一步提高产品的纯度,取上述粗品溶解于适量的丙酮中,抽滤,滤液经减压蒸去丙酮,方可析出较纯的产物。

粗品和提纯后产品的薄层层析结果是:粗品有三个斑点,纯化后产品只有一个斑点($R_f:0.67$),这说明经提纯后的产品接近纯态。

三、显色剂的性质

经提纯后的该试剂为棕褐色固体,不溶于水,易溶于乙醇、丙酮等有机溶剂。试剂的热稳定性较差,加热至118℃以上开始分解。

该试剂具有酸碱指示剂的性质,在弱酸

性、中性或弱碱性介质中呈浅黄色,在强碱中呈紫色。在Triton X-100存在下及弱碱介质中,其试剂的最大吸收峰位于400nm处。

试剂的IR谱(KBr压片): 3300cm^{-1} (ν_{NH_2} , m), 1540cm^{-1} ($\nu_{\text{N}=\text{N}}$, w), 1600cm^{-1} 、 1500cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 芳环, m), 1300cm^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{N}}$ (芳环C), s)。

四、光度法测定Cd的试验方法

于25ml容量瓶中,依次加入pH 11.8的缓冲溶液5ml, 5% Triton X-100 4ml, 0.02%的显色剂2.5ml, $\text{Cd(II)} \leq 6\mu\text{g}$,加水至刻度,摇匀。放置20min后,于721型分光光度计上,在525nm处,用1cm比色池,以试剂空白为参比,测量吸光度。

结果与讨论

一、吸收光谱

按照试验方法,绘制试剂及其与Cd络合物的吸收光谱。从图1可见,在显色体系中加入非离子表面活性剂Triton X-100,使体系有显著增敏、增溶作用,络合物最大吸收红移至525nm, $\Delta\lambda = 125\text{nm}$ 。

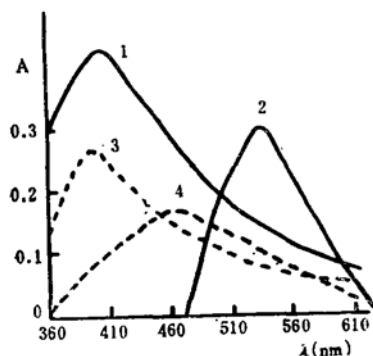


图1 吸收光谱

- 1—1ml 0.02% R-Triton X-100(以水为参比)。
2— $5\mu\text{g Cd(II)}$ -2.5ml 0.02% R-Triton X-100(以试剂空白为参比)。
3—1ml 0.02% R(以水为参比)。
4— $5\mu\text{g Cd(II)}$ -2.5ml 0.02% R(以试剂空白为参比)。

二、酸度对显色反应的影响

试验表明:溶液的pH对显色剂与Cd的显色反应影响很大,当溶液的pH在11.3—12.3范围,吸光度达最大且恒定,故实验选用pH 11.8。试验采用pH 11.8的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--NaOH}$ 缓冲溶液控制酸度,当缓冲溶液用量在4ml以上,吸光度达最大且恒定,故本实验选用5ml。

三、Triton X-100用量的影响

通过试验表明:5% Triton X-100的加入量在2—6ml内,吸光度达最大且恒定。若用量小于2ml,则增敏增溶效果不佳。故实验选用4ml。

四、显色剂用量的影响

对于 $5\mu\text{g Cd(II)}$, 0.02%的显色剂用量在2—3ml之间,吸光度达最大且恒定,因此选加2.5ml。

五、络合物的稳定性

在上述显色条件下,本体系的显色反应20min内可完成,其络合物至少稳定24h。

六、遵守比耳定律范围

按以上选择的条件进行显色,实验结果表明: Cd(II) 的浓度在0— $6\mu\text{g}/25\text{ml}$ 内符合比耳定律。由此计算得显色体系的摩尔吸光系数 $\epsilon = 1.68 \times 10^5 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

七、络合比的测定

用摩尔比法和等摩尔连续变化法测得 Cd(II) 与试剂的络合比均为1:2(图2和图3)。

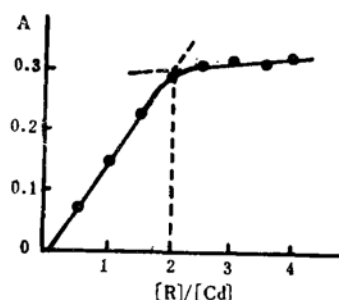


图2 摩尔比法测络合比
 $[\text{Cd}] = 1.78 \times 10^{-6} \text{mol/L}$

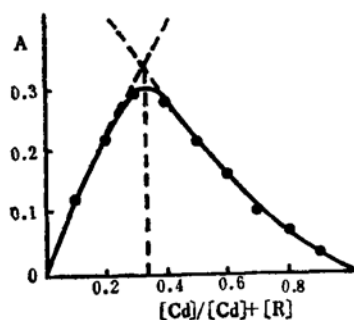


图3 连续浓度变化法测络合比
 $[Cd] + [R] = 1.78 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

八、精密度试验

取 $5 \mu\text{g}$ Cd(II), 按试验方法做10次平行测定, 变异系数为1.1%。

九、共存离子的影响

考察了二十多种常见阳离子和阴离子的存在对显色反应的影响。对于 $5 \mu\text{g}$ Cd(II)的测定, 在测定误差 $\leq \pm 2.5\%$ 时, 下列离子的允许量(μg)为: Na^+ 、 K^+ 6000, NH_4^+ 800, Mg^{2+} 600, Zn^{2+} 16, Li^+ 200, Al^{3+} 80, Ca^{2+} 150, Fe^{3+} 20, $\text{Cr}^{3+} \leq 2$, Pb^{2+} 50, Co^{2+} 、 Ce^{4+} 5, La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Mn^{2+} 10, $\text{Cl}^- > 5000$, SO_4^{2-} 、 $\text{CO}_3^{2-} > 2000$, Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ag^+ 、 $\text{Hg}^{2+} < 1$ 。

样品分析

一、矿样处理

称取适量的矿样, 用王水分解, 冷却。加入约20ml浓 H_2SO_4 , 并加热至冒 SO_3 浓烟, 冷却, 以水稀释, 过滤, 并定容至50ml容量瓶中。

二、干扰的分离及测定

考虑到试样组分的复杂性, 我们采用KI-MIBK萃取分离法消除干扰离子的影响^[4,5]。吸取一定量含Cd($\leq 6 \mu\text{g}$)的样品液于60ml分液漏斗中, 依次加入6ml 3mol/L H_2SO_4 和2ml 1mol/L的KI($V_{\text{水}} = 10\text{ml}$), 摇匀。加入10ml MIBK, 剧烈振荡2min,

静置分层, 分离出有机相, 水相再用10ml MIBK萃取一次, 合并有机相。用3mol/L的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反萃二次, 每次用15ml, 合并水相, 低温蒸发反萃液以除去过量的氨。冷却, 加入0.5ml 36%的甲醛溶液以解蔽生成的镉氨络合物。余下同试验方法。经过萃取分离后, Cd的回收率较高, 对于0— $6 \mu\text{g}$ Cd(II)的回收率为95—99%。

三、测定结果

矿石及煤矸石样品中的Cd(II)的测定结果见下表。由表可知, 用本法多次测定结果与用原子吸收法测定结果基本相符。

表 Cd测定结果(Cd $\mu\text{g/g}$)

试 样	本 法 测 定										AAS
	分 次 测 定								$\bar{x}$	RSD (%)	
矿石 1	0.85	0.84	0.83	0.82	0.79	0.79	0.82	3.2	0.80		
矿石 2	1.41	1.37	1.34	1.35	1.33	1.30	1.35	2.8	1.32		
煤矸石1	8.02	7.99	7.87	7.85	7.75	7.76	7.87	1.4	7.83		
煤矸石2	9.50	9.48	9.32	9.28	9.10	9.00	9.28	2.2	9.31		

致谢: 矿石样品由陈兰化老师提供, 原子吸收法测定数据由营言勤、罗从军两位老师提供, 谨致谢意。

参考文献

- [1] O. G. Koch, und G. A. Koch-Dedic, «Handbuch der Spurenanalyse», Teil 1, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, pp. 570—582, 1974.
- [2] Hsu Chun-gin, Hu Chao-Sheng, and Jing Ji-hong, Talanta, 27(8), 676, 1980.
- [3] 周发连, 潘教麦, 《岩矿测试》, 7(2), 86, 1988.
- [4] 王毓芳, 徐钟铎, 王巍, 《环境化学》, 6(3), 27, 1987.
- [5] 徐钟铎, 王巍, 杨利苹等, 《理化检验》(化学分册), 25(2), 76, 1989.

〈收稿日期: 1991年1月9日〉

Spectrophotometric Determination of Trace Cadmium in Ore and Gangue with 2,4-dinitrobenzenediazoaminoazobenzene

Wang Lei and Sun Peipei

(Department of Chemistry, Huaibei Coal Normal College,
Anhui, 235000)

The reagent 2,4- dinitrobenzenediazoaminoazobenzene was synthesized and its reaction with Cd investigated. In the presence of Triton X-100 and at pH 11.8 borax buffer, a red complex with a ratio of 2:1 is formed. The molar absorptivity at 525 nm is $1.68 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Beer's law is obeyed for cadmium in the range of 0—6 $\mu\text{g}/25\text{ml}$. The method has been applied satisfactorily to determination of cadmium in ore and gangue samples with a prior KI-MIBK extraction.

Key words: spectrophotometry, cadmium determination, 2, 4- dinitrobenzenediazoaminoazobenzene