

流动注射分光光度法测定微量镉的研究*

Flow Injection Spectrophotometric for the Determination of Trace Cadmium

陈 菊 赵书林**

Chen Ju Zhao Shulin

(柳州职业技术学院 柳州市荣军路东三巷 13 号 545005)

(Liuzhou Vocational-Technical College, 137 East Sanxiang, Rongjunlu, Liuzhou, Guangxi, 545005, China)

摘要 研究在 Triton X-100 存在下,以苯并噻唑重氮氨基偶氮苯 (BTDA) 为显色剂的流动注射分光光度法测定微量镉的新方法。用 pH 值 9.5 的硼砂-氢氧化钠缓冲溶液作载流, BTDA 和 Triton X-100 的混合液作试剂流,在 520 nm 波长下测定镉。进样频率为 120 样次/小时,镉量在 0 mg/L~ 0.6 mg/L 内遵守比尔定律,方法的检出限为 2.0×10^{-8} g/ml 直接应用于废水中镉的测定,结果满意。

关键词 镉 流动注射分析 苯并噻唑重氮氨基偶氮苯 分光光度法

中图分类号 O 657.3

Abstract A flow injection spectrophotometric for the determination of trace cadmium was developed. This method used pH 9.5 borax-sodium hydroxide buffer solution as the carrier flow, the mixed solution of benzothiazolyldiazo-aminoazobenzene (BTDA) and Triton X-100 as the reagent. Cadmium formed an orange-red complex with BTDA, which was detected at 520 nm. The sampling frequency was 120 samples/hour. Beer's law was obeyed by cadmium in the range from 0 mg/L to 0.6 mg/L. The detection limit was 2.0×10^{-8} g/ml. The proposed method was applied to the determination of trace cadmium in waste water with satisfactory results.

Key words cadmium, flow injection analysis, benzothiazolyldiazo-aminoazobenzene, spectrophotometry

三氮烯试剂作为光度法测定重金属元素的优良显色剂,近年来被广泛应用于水相直接光度测定微量镉。流动注射分析,是湿法化学分析的自动化技术,文献 [2~ 4] 曾报道用苯基重氮氨基偶氮苯和卟啉类试剂为显色剂,用流动注射分析法测定水中微量镉,体现了分析速度快,耗样量少和精密度高等优点。本文基于苯并噻唑重氮氨基偶氮苯 (简称 BTDA, 本实验室合成) 与镉的显色反应具有高灵敏度和较好的选择性特点^[1], 以 BTDA 为显色剂,使流动注射分析方法的灵敏度、分析速度和选择性,均得到了进一步的提高。本实验以 pH 值 9.5 的硼砂-氢氧化钠缓冲溶液为载流, BTDA 和 Triton X-100 的混合液为试剂流,采用双道流路,在 520 nm 波长下测定吸光度,并用记录仪自动记录吸光度信号。方法的线性范围是

0 mg/L~ 0.6 mg/L,进样频率为 120 样次/小时。实验表明,该法操作简便,灵敏度高,精密度好,应用于工业废水中微量镉的测定,获得了满意的结果

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

镉标准溶液:按常规方法用纯镉 (99.99%) 制成 1.00 mg/ml 镉贮备液,使用时用水稀释成 10^{-4} g/ml 镉的工作溶液;

BTDA-Triton X-100 混合液 (试剂流): 移取 0.02% BTDA 乙醇贮备液 15.0 ml, 3% Triton X-100 水溶液 10.0 ml 于 100 ml 容量瓶中,以水稀释至刻度并摇匀,用时现配;

硼砂-氢氧化钠缓冲液 (载液): 以 0.05 mol/L 硼砂溶液在酸度计上,用稀氢氧化钠溶液调节 pH 值至 9.5

LZ-100 型组合式流动注射分析仪 (沈阳肇发自动分析研究所), 反应管为内径 0.7 mm 的聚四氟乙烯管; 722 型光栅分光光度计 (上海第三分析仪器

1999-12-07 收稿。

* 广西教育厅科学基金资助课题

** 广西师范大学化学化工系,桂林市育才路 3 号, 541004 (Guangxi

Normal University, 3 Yucaifu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

厂); 台式自动平衡记录仪 (上海大华仪表厂); pH-3A型酸度计 (成都仪器厂)。

1.2 实验方法

于 25 ml 容量瓶中, 加入一定量的镉标准溶液, 以水稀释至刻度, 摇匀。用内径 0.7 mm 的聚四氟乙烯管为连接管和反应管, 按图 1 连接管路, 仪器设置参数为: 流速 5.2 ml/min, 采样环体积 150 μ l, 采样、注射时间均为 15 s 以载流与试剂混合后的吸收为基线, 待基线稳定后开始进样, 在 520 nm 波长处, 用 10 mm 流通比色池, 测定吸光度, 并由记录仪自动记录吸光度信号。

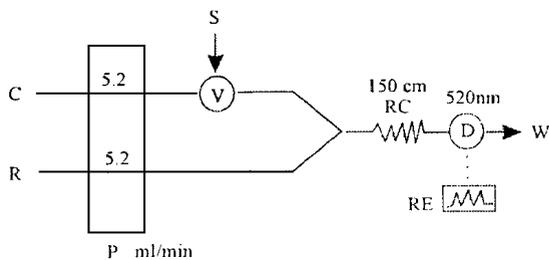


图 1 流动注射分析示意图

Fig 1 Schematic diagram of FIA

P. 蠕动泵; S. 试液; C. 载液; R. 试剂; V. 采样阀; RC. 反应管; D. 分光光度计; RE. 记录仪; W. 废水; P. Peristaltic; S. Sample solution; C. Carrier; R. Reagent; V. Sample injection valve; RC. Reaction coil; D. Spectrophotometer; RE. Recorder; W. Waster;

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱及测定波长的选择

在 TritonX-100 存在下, 试剂空白的最大吸收波长为 440 nm, 镉与试剂形成的配合物的最大吸收波长为 520 nm (见图 2), 本实验选择 520 nm 为测定波长。

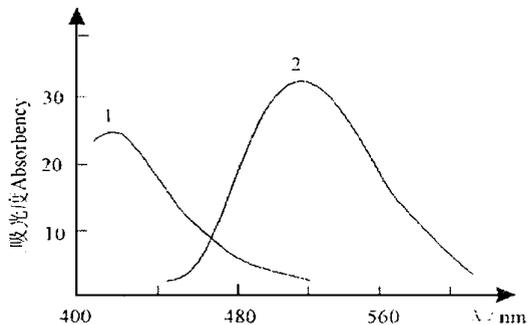


图 2 吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra

1. BTDAB+ 乙醇 (水为参比) BTDAB+ ethanol (against Water); 2. Cd+ BTDAB (试剂空白为参比) Cd+ BTDAB (against reagent blank)

2.2 酸度的影响

试验表明, 显色反应在 pH 值 8.5~ 10.0 的硼砂

介质中, 具有较高的灵敏度, 并在 pH 值 9.0~ 10.0 之间, 配合物的吸光度最大且一致。故实验采用 pH 值 9.0 的硼砂-氢氧化钠缓冲溶液作载流, 以控制体系的酸度。

2.3 试剂浓度的影响

在混合试剂中, TritonX-100 为增溶增敏剂, 其含量在 0.20%~ 0.40% 内, 吸光度恒定。BTDAB 为显色剂, 含量在 5.58×10^{-5} mol/l~ 1.12×10^{-5} mol/l 之间, 吸光度基本一致。配制混合试剂时, 上述两种试剂的含量分别选取 0.30% 和 8.37×10^{-5} mol/l。

2.4 反应管长度的影响

反应管长度在 80 cm~ 180 cm 之间时, 吸光度信号随反应管的生长而增大。大于 180 cm 后, 因样品的分散度增大, 灵敏度逐渐降低, 为使测定具有较高的灵敏度, 实验中选用反应管的长度为 150 cm。

2.5 进样体积的选择

测定灵敏度随进样体积增大而逐渐增大, 当体积大于 200 μ l 以后, 吸光度值变化趋于平缓。同时由于进样体积增大, 采样时间相应增长, 从而降低了采样频率。综合考虑两者因素, 实验中选择进样体积为 150 μ l。在此条件下, 采样和注射时间均为 15 s 时, 进样频率可达 120 样次/小时。

2.6 试剂和载流流速的影响

试剂和载液流速对进样频率和测定灵敏度均有较大影响, 流速增大, 有利于提高进样频率, 但同时亦会使反应的灵敏度降低。实验表明, 两者流速在 4.50 ml/min~ 6.30 ml/min 之间时, 灵敏度高且变化较小, 本实验选择试剂及载液流速均为 5.2 ml/min。

2.7 工作曲线

在实验条件下, 镉的浓度在 0 mg/L~ 0.6 mg/L 范围内呈现良好的线性关系, 其线性回归方程为: $A = 1.169C + 0.004$, 式中 C 的单位为 mg/L, 相关系数为 0.9999。

2.8 共存离子的影响

在 25 ml 试液中, 测定 10 μ g 镉, 当相对误差小于 $\pm 5\%$ 时, 各常见离子的允许量列于表 1。

3 样品分析

取一定量工业废水样于 250 ml 烧杯中, 加入 5 ml 浓硝酸, 在电炉上加热并蒸发至近干, 稍冷后加水溶解盐类, 并于 100 ml 容量瓶中以水稀释定容。取上述处理过的试液 5 ml 于 25 ml 容量瓶中, 加入 5% 的三乙醇胺 2 ml, 5% 的硫脲 2 ml, 5% 的柠檬酸钠 1 ml, 5% 的氯化钾 0.5 ml, 以水稀释至标准线并摇匀。以下按实验方法操作, 测定结果见表 2。

表1 外来离子的影响

Table 1 Effect of foreign ions

离子 Ion	允许量 Tolerated amount ($\mu\text{g}/25\text{ml}$)	离子 Ion	允许量 Tolerated amount ($\mu\text{g}/25\text{ml}$)
Ca^{2+}	5 000	Co^{3+}	30
Ba^{2+}	5 000	Zn^{2+}	10
Mg^{2+}	4 000	Fe^{3+}	5
Sr^{2+}	4 000	Ag^{+}	5
Mn^{2+}	100	Cu^{2+}	2
Pb^{2+}	100	Ni^{2+}	2
$\text{Cr}(\text{VI})$	100	Fe^{3+}	70 [*]
$\text{W}(\text{VI})$	100	Cu^{2+}	70 [*]
$\text{Mo}(\text{VI})$	100	Ni^{2+}	70 [*]
$\text{V}(\text{V})$	60	Hg^{2+}	30 [*]
Al^{3+}	60		

* 100 mg三乙醇胺 50 mg柠檬酸钠 25 mg氟化钾存在 In the presence of 100 mg triethanolamine, 50 mg sodium citrate, 25 mg potassium fluoride; ** 100 mg三乙醇胺 100 mg硫脲 50 mg柠檬酸钠存在 In the presence of 100 mg triethanolamine, 100 mg thiourea, 50 mg sodium citrate

表2 废水中镉的测定结果

Table 2 Determination of cadmium in waste water

试样 Sample	镉的含量 Content of cadmium ($\mu\text{g}/\text{ml}$)		R. S. D ($n=6, \%$)
	AAS法测定值 AAS method	本法测定值 Proposed method	
	废水I Waste water I	0.356	
废水II Waste water II	0.447	0.451	1.4
废水III Waste water III	0.415	0.412	1.2

参考文献

- 1 赵书林, 夏心泉. 新试剂苯并噻唑重氮氨基偶氮苯与镉的显色反应研究及其在应用. 分析试验室, 1998, 17 (5): 14.
- 2 曲祥全, 徐维平. 流动注射光度法测定水中痕量镉. 化学世界, 1994, 35 (5): 262.
- 3 沈舍熙, 刘战六. meso-四(4-三甲氨基苯基)卟啉流动注射分光光度法测定痕量镉. 冶金分析, 1993, 13 (2): 8.
- 4 毛群楷, 张传铀. 流动注射速差动力学分析研究: meso-四(4-磺酸基苯)卟啉光度法测定痕量镉. 痕量分析, 1991, 7 (2): 53.

(责任编辑: 蒋汉明)

期刊的影响因子与科研成果评价

期刊在某年的影响因子是指该年引证该刊前2年论文的总次数与前2年该刊所发表的论文总数之比, 是《科学引文索引》(SCI) 中最重要的参数, 它决定了各期刊在《期刊引证报告》(JCR) 中的排序和级次。

我国于90年代中期开始倡导利用SCI的期刊影响因子来评价科研工作。然而, 如何正确利用期刊影响因子来评价科研成果, 国家自然科学基金委员会杂志部主任胜利同志在2000年2月16日《科学时报》提出了自己的看法。

他认为不同期刊的影响因子受非学术水平方面的因素影响较大。如: (1) 出版时滞较短的刊物更容易获得较高的影响因子, 这是因为对于研究成果相同或相似的论文来说, 首先被公开发表的更有可能引起较大的影响或引证, 并且, 由于引证行为中的“因循守旧”性, 这些论文会被更多地引证或转引, 尤其是对于研究成果时效性较强、持续时间较短的热点研究领域的论文, 出版时滞显得更为重要。相反, 若相关刊物的出版时滞较长, 则相当一部分的因为文献老化(超过2年)的原因而不能被统计参与影响因子的计算, 从而降低了相关期刊引文的影响因子值。(2) 不同研究领域或研究主题的成果在完善或验证过程中经历的时间段可能很不相同, 从而造成影响因子的差异。(3) SCI的源期刊库存在的缺陷(收录的期刊数过少, 各国被收录的期刊数极不平衡, 被收录期刊的语种分布极不平衡)造成影响因子的差异。(4) 引文条目统计差异造成影响。在影响因子的计算中, 引证次数(分子)统计了相应刊物中所有论文被引证的总次数, 而刊载论文数(分母)则只统计论文、简讯和评述类栏目的文章数, 对评论、来信、通讯和其他一些常被引证的栏目的文章数目则不进行统计。实际上, 这些未被统计的部分的被引证频次对影响因子的贡献很大。(5) 不同学科间由于发展速度和成熟度不同, 期刊基数的差异很大, 从而导致SCI收录的不同学科的期刊数目差别很大, 而相同或相近研究领域的论文倾向于相互引证, 这又反过来在很大程度上导致不同学科间刊物的影响因子产生较大差异。

有关统计分析表明, 期刊的影响因子并不能反映其中每篇论文的实际被引证频次。好的刊物并不能提高一般水平论文的被引频次。同一刊物中不同论文间被引频次的差异由多种原因引起: 评述类论文和某些介绍新方法论文的被引证频次通常高于研究成果类论文; 有争议的论文或具广泛兴趣的论文的被引证频次常高于普通论文; 表现为快速发展的或较新研究领域的论文比相对较成熟研究领域的论文的被引频次高, 不同研究领域

(下转第127页)