

# 四碘荧光素钠-邻啡罗啉荧光光谱法测定水中镉

陈春芳<sup>1</sup>,程健琳<sup>2</sup>,李 程<sup>2</sup>,张 涛<sup>2</sup>,何爱桃<sup>2</sup>

(1. 南华大学实验动物学部,湖南 衡阳 421001;2. 南华大学公共卫生学院,湖南 衡阳 421001)

**摘 要:** **目的** 建立一种荧光光谱测定水中镉的新方法。**方法** 在 pH=6.0 的乙酸-乙酸钠(HAc-NaAc)缓冲介质中,镉( $\text{Cd}^{2+}$ )与四碘荧光素钠、邻啡罗啉反应形成络合物,体系的最大激发波长为 525nm,发射波长为 531 nm,在一定范围内,其荧光强度与  $\text{Cd}^{2+}$  的浓度成线性关系。**结果**  $\text{Cd}^{2+}$  浓度在  $3.92 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \sim 2.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  范围内,荧光强度变化值( $\Delta F$ )与镉离子浓度( $c_{\text{Cd}^{2+}}$ )有良好的线性关系,线性方程为  $\Delta F = 58.9c (\times 10^{-5} \text{ mol/L}) + 4.8$ ,相关系数  $r = 0.9992$ ,检出限为  $1.91 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ,样品加标回收率为 86.6% ~ 101.5%。**结论** 本方法可直接用于水中镉的测定,选择性好,准确可靠,结果满意。

**关键词:** 镉; 荧光光谱法; 四碘荧光素钠; 邻啡罗啉

中图分类号:R123.1 文献标识码:A

## Determination of Cadmium in the Water by Fluorometry with Tetraiodofluorescein Sodium Salt and 1,10-phenanthroline

CHEN Chunfang, CHENG Jianlin, LI Cheng, et al

(Department of Laboratory Animal Science, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

**Abstract:** **Objective** To establish a new method of fluorescence spectroscopy to determine trace cadmium in water. **Methods** At pH = 6.0 HAc-NaAc buffer medium, the complex with  $\text{Cd}^{2+}$ , Tetraiodofluorescein sodium salt and 1,10-Phenanthroline hydrate was formed. The results showed that with maximum wavelength for 525 nm and the emission wavelength for 531 nm there was a good linear relationship between the fluorescence intensity and the concentration of  $\text{Cd}^{2+}$ . **Results** Among the range of  $3.92 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \sim 2.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , the linear equation was  $\Delta F = 58.9c (\times 10^{-5} \text{ mol/L}) + 4.8$ , and the correlation coefficient was 0.9992. The average recoveries were between 86.6% and 101.5%. The method detection limit was  $1.91 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ . **Conclusion** The proposed method is sensitive, selective and simple, and has been used successfully in the determination of cadmium in water samples, which has a good satisfactory results.

**Key words:** cadmium; fluorescence spectrometry; tetraiodofluorescein sodium salt; 1,10-phenanthroline

镉(cadmium, Cd)是一种严重的环境污染物,同时具有职业危害性,长期接触可能导致严重的健康问题<sup>[1]</sup>。大量实验和流行病学研究表明,长期暴露在低浓度的含镉环境中人们罹患癌症的风险增加<sup>[2]</sup>。在美国,淡水中的溶解镉含量被严格规定为  $3.7 \mu\text{g/L}$  (严重情况)以及  $1.0 \mu\text{g/L}$  (普通情况)以下<sup>[3]</sup>。世界卫生组织规定饮用水镉含量警戒值为  $3.0 \mu\text{g/L}$ <sup>[1]</sup>。因此,建立一种快速、准确测定水中镉的新方法非常

重要。本实验基于在 pH=6.0 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中,  $\text{Cd}^{2+}$  与四碘荧光素钠、邻啡罗啉反应形成络合物,在表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)存在下,该络合物的荧光强度逐渐增强,在一定范围内,其荧光强度值与镉离子浓度具有良好的线性关系。据此,建立了一种检测镉的荧光光谱分析法。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要仪器与试剂

F4500 荧光分光光度计(日本日立公司);PB-20 型 pH 计(Sartorius Co. Ltd),WS2-261-79 恒温水浴

箱(北京市永明医疗仪器厂)等; $0.01 \text{ mol/L Cd}^{2+}$  标准贮备液,临用时逐级稀释; $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  邻啡罗啉溶液( $1, 10\text{-Phenanthroline hydrate}$ ),  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  四碘荧光素钠溶液(Iodoeosin),  $\text{pH} = 6.0$  HAc-NaAc 缓冲溶液,  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  SDS 溶液。所用试剂均为分析纯,用水为超纯水。

## 1.2 实验方法

在  $10 \text{ mL}$  比色管中,依次加入一定量的镉标准液或样品、邻啡罗啉溶液  $0.60 \text{ mL}$ 、四碘荧光素钠溶液  $0.50 \text{ mL}$ 、SDS 溶液  $1.60 \text{ mL}$  和 HAc-NaAc 缓冲溶液  $0.60 \text{ mL}$ ,混匀,用水稀释至  $5 \text{ mL}$ ,摇匀,室温下反应  $20 \text{ min}$  后,在荧光光度计上以  $\lambda_{\text{ex}} = 525 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 531 \text{ nm}$ ,在  $500 \sim 600 \text{ nm}$  波长范围内扫描,体系的荧光强度值  $\Delta F = F - F_0$ ,其中  $F$  和  $F_0$  分别为反应体系的荧光强度值和试剂空白的荧光强度值。

## 1.3 反应条件的选择

**1.3.1 介质酸度及用量确定** 考察了 HAc-NaAc、磷酸氢二钠-磷酸二氢钠、Tris-HCl 等不同缓冲溶液中体系的荧光强度变化情况。实验发现, HAc-NaAc 缓冲溶液对体系具有较好的增敏作用。在  $\text{pH} 4 \sim 10$  范围内,考察  $\text{pH}$  值对体系的影响,当  $\text{pH} = 6.0$  时,体系的相对荧光值达到最大。当 HAc-NaAc 缓冲溶液用量在  $0.6 \text{ mL}$  时,体系的相对荧光值最大。当  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  邻啡罗啉溶液用量在  $0.40 \sim 0.70 \text{ mL}$  时,  $\Delta F$  最大且基本保持不变,选择加入邻啡罗啉溶液  $0.50 \text{ mL}$ 。当  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  四碘荧光素钠的用量在  $0.5 \sim 0.7 \text{ mL}$  时,  $\Delta F$  趋于最大且

稳定不变,选择加入四碘荧光素钠溶液  $0.60 \text{ mL}$ 。

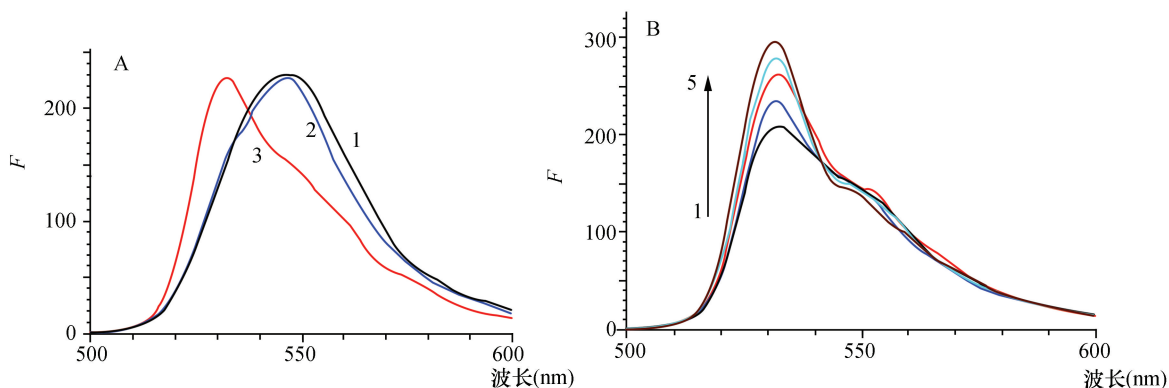
**1.3.2 表面活性剂及用量确定** 考察了十二烷基硫酸钠(SDS),十二烷基苯磺酸钠,溴化十六烷基三甲烷,氯化十六烷基吡啶,吐温 80 等不同表面活性剂对体系荧光强度的影响,结果表明,SDS 对体系具有较明显的增敏作用,当 SDS 用量为  $1.6 \text{ mL}$  时,体系的  $\Delta F$  值达到最大。

**1.3.3 反应温度和时间确定** 按实验方法分别测定了不同温度条件下体系反应不同时间后,反应产物的荧光强度,发现温度对溶液的荧光强度影响不大,选择在室温下进行。在所确定的温度条件下,再测量不同反应时间反应产物的荧光强度,结果表明反应时间为  $20 \text{ min}$ ,  $\Delta F$  达到最大,故本实验选择在室温下反应  $20 \text{ min}$  为最佳实验条件。

## 2 结 果

### 2.1 荧光光谱

在优化的实验条件下,在  $500 \sim 600 \text{ nm}$  波长范围内扫描,由图 1(A)可见:①四碘荧光素钠的最大发射波长在  $547 \text{ nm}$  处(曲线 1)。②在 HAc-NaAc 缓冲溶液和表面活性剂 SDS 存在时,加入邻啡罗啉溶液,体系的荧光强度和最大发射波长均没有变化(曲线 2)。③当加入  $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  的  $\text{Cd}^{2+}$  后,体系的最大发射波长由  $547 \text{ nm}$  蓝移至  $531 \text{ nm}$ (曲线 3)。由图 1(B)可见,在一定范围内,体系的荧光强度随  $\text{Cd}^{2+}$  浓度的增大呈线性增强。



**图 1 荧光光谱图** A:1. 四碘荧光素钠;2. 四碘荧光素钠-邻啡罗啉体系(四碘荧光素钠-邻啡罗啉-SDS-HAc-NaAc);3. 四碘荧光素钠-邻啡罗啉体系加  $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L Cd}^{2+}$ ; B: 四碘荧光素钠-邻啡罗啉体系加不同浓度  $\text{Cd}^{2+}$ , 1-5:  $0.4, 0.8, 1.2, 1.4, 2.0 (\times 10^{-5} \text{ mol/L})$  的  $\text{Cd}^{2+}$

### 2.2 线性方程与检出限

在最佳实验条件下,镉离子浓度在  $3.92 \times$

$10^{-6} \text{ mol/L} \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  范围内呈良好的线性关系,线性方程为  $\Delta F = 58.9c (\times 10^{-5} \text{ mol/L}) + 4.8$ ,

$r=0.9992$ ,检出限为  $1.91 \times 10^{-6}$  mol/L。见图 2。

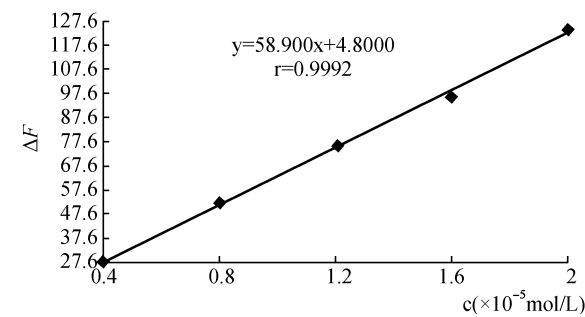


图 7 标准曲线

表 1 样品测定结果

| 样品名称  | 测定值( $10^{-5}$ mol/L) | 加入量( $10^{-5}$ mol/L) | 测定总量( $10^{-5}$ mol/L) | 回收率( % ) | RSD( % ) |
|-------|-----------------------|-----------------------|------------------------|----------|----------|
| 自来水   | 0.971                 | 1.00                  | 1.860                  | 101.5    | 6.68     |
| 池塘水   | 1.008                 | 1.00                  | 1.928                  | 86.6     | 7.32     |
| 湘江大桥水 | 0.926                 | 1.00                  | 1.834                  | 98.9     | 6.93     |

### 3 讨 论

科学研究表明,镉是一种十分有毒的重金属元素,即使在很低的浓度水平,对人体的肾和神经系统也有毒害作用<sup>[4]</sup>,镉是环境监测中常规的重金属污染分析项目之一,研究环境样品中镉的测定新方法具有实际意义。目前,镉的测定方法主要有:光度法<sup>[5]</sup>、原子吸收法<sup>[6]</sup>、原子荧光光谱法<sup>[7]</sup>、电感耦合等离子体质谱法<sup>[8-9]</sup>、共沉淀法<sup>[10]</sup>等。其中,光度法应用广泛,但灵敏度不够,相对误差较大。原子吸收法灵敏度较高,但干扰难消除,重现性差等原因,也不十分理想。荧光光谱分析法操作简单,稳定好,灵敏度高,适用于环境样品中镉的测定。

由上述实验发现,在 pH = 6.0 HAc-NaAc 缓冲介质中,四碘荧光素钠与邻啡罗啉体系的荧光强度值与最大发射波长均没有变化,说明二者没有发生反应。但当加入  $\text{Cd}^{2+}$  后,体系的最大发射波长发生蓝移,这表明四碘荧光素钠、邻啡罗啉与  $\text{Cd}^{2+}$  三者形成络合物。在一定范围内,体系的荧光强度随镉离子浓度的增大而增强,据此推测可能是由于形成新的络合物,络合物中的  $\pi - \pi$  共轭平面远大于四碘荧光素钠的共轭平面,使得体系的荧光强度增强。

经考察,实验的最优条件为:在 10 mL 比色管中加入一定量的  $\text{Cd}^{2+}$  标准溶液、四碘荧光素钠溶液 0.60 mL、邻啡罗啉溶液 0.50 mL、SDS 溶液 1.60 mL 和 pH = 6.0 HAc-NaAc 缓冲溶液 0.60 mL,定容至

### 2.3 共存离子的影响

考察了常见离子对  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L  $\text{Cd}^{2+}$  测定的影响,在相对误差  $\leq \pm 5\%$  范围内,10 000 倍的  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ,200 倍的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ ,5 倍的  $\text{Pb}^{2+}$  对测定无干扰。

### 2.4 样品分析及回收率实验

按照实验方法测定不同水样中镉含量,并做加标回收实验,加标回收率为 86.6% ~ 101.5%,见表 1。

5 mL。体系的最大激发波长为 525nm,发射波长为 531 nm,在 500 ~ 600 nm 波长范围内扫描, $\text{Cd}^{2+}$  浓度在  $3.92 \times 10^{-6}$  mol/L ~  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L 范围内, $\Delta F$  与成良好的线性关系。

### 参考文献:

[1] WHO. Exposure to cadmium;a major public health concern[N]. Geneva,2012-10-01.

[2] Sandrine P, Isabelle C, Virginie C, et al. Comparative genotoxicity of aluminium and cadmium on embryonic zebrafish cells[J]. Mutation Research,2012,7(7):1-8.

[3] Darwish IA,Blake DA. Development and validation of a one-step immunoassay for determination of cadmium in human serum[J]. Analytical Chemistry,2002,74(1):52-58.

[4] Zeng CJ,Yang FW,Zhou J,et al. Determination of Cd in water samples by hollow fiber supported liquid membrane extraction coupled with thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry[J]. Spectrosc Lett,2011,44(4):278-284.

[5] 高连斌,张浩然,梁玉珍. 镉-碘化钾-罗丹明 B 络合物光度法测镉[J]. 理化检验,2006,26(9):718-782.

[6] 程小宁,余敏灵,黄琳. 石墨炉原子吸收分光光度法测定维生素 C 原料中微量铅、镉含量[J]. 中国药业,2012,21(2):13-14.

[7] Duan TC,Song XJ,Jin D. Preliminary results on the determination of ultratrace amounts of cadmium in tea samples using a flow injection on-line solid phase extraction separation and preconcentration technique to couple with a sequential injection hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Talanta,2005,67(6):968-974.

(上接第 581 页)

- [8] Zhao LL,Zhong SX,Fang KM,et al. Determination of cadmium( II) ,cobalt( II) ,nickel( II) ,lead( II) ,zinc( II) , and copper( II) in water samples using dual-cloud point extraction and inductively coupled plasma emission spectrometry[ J]. J Hazard Mater,2012,66( 8) :206-212.

- [9] 陈伟珍,陈永生,赖惠.微波消解 ICP-AES 法测定食品中重金属的研究[J].食品研究与开发,2008,29(6):98-100.
- [10] Tlay O,Erife Tokal L,Vedat Y. Determination of lead and cadmium in food samples by the coprecipitation method [J]. Food Chemistry,2009,113(4):1314-13171.

(此文编辑:蒋湘莲)