

文章编号:1673-0062(2009)01-0089-03

镉-溴化钾-邻菲罗啉共振光散射法测定痕量镉的研究

杨胜园,陈云生,于军晖,杨慧仙,饶培黎

(南华大学 公共卫生学院,湖南 衡阳 421001)

摘要:在 pH 9.0 的 KH_2PO_4 - NaOH 缓冲液中, Cd^{2+} 与溴化钾、邻菲罗啉反应生成多元配合物导致体系共振光散射强度增大,在 $\lambda = 470.3 \text{ nm}$ 处共振光散射增大程度与镉的浓度有良好的线性关系. 方法线性范围为: $0.04 \sim 2.68 \mu\text{g/mL}$, 检出限为 $1.28 \times 10^{-2} \mu\text{g/mL}$, 相对标准偏差为 0.98% 和 1.68%, 样品加标回收率为 91.8% ~ 104.7%.

关键词: 镉; 溴化钾; 邻菲罗啉; 共振光散射

中图分类号: R123.1 **文献标识码:** A

Determination of Trace Cadmium with Ternary Complex of Cd^{2+} - Bromatum Kalium - Phenanthroline by Resonance Light Scattering

YANG Sheng-yuan, CHEN Yun-sheng, YU jun-hui,
YANG Hui-xian, RAO Pei-li

(School of Public Health, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: A new resonance light scattering method for determination of trace cadmium has been studied in the KH_2PO_4 - NaOH buffer solution at pH 9.0 and in the presence of CT-MAB. Under the selected conditions, the enhancement of resonance light scattering (RLS) at 473.0nm was linear to the concentration of Cd^{2+} ranging from $0.04 \sim 2.68 \mu\text{g/mL}$. The detection limit was 12.8 ng/mL and the RSD were 0.98%, 1.68% respectively. The recovery were 91.8% ~ 104.7%.

Key words: Cadmium; Bromatum Kalium; Phenanthroline; Resonance light scatting

镉是一种广泛存在的重金属污染物,具有致癌、致畸、致突变作用. 我国医疗、环保、食品等行业都非常重视对镉的检测,因此,建立灵敏、简便、快速的测定痕量镉的分析方法具有十分重要的意

义. 目前,镉的测定方法主要有:滴定法^[1]、光度法^[2]、极谱法^[3]、原子吸收法^[4]、原子荧光光谱法^[5]、方波吸附溶出伏安法^[6]和共振光散射法^[7].

收稿日期:2008-12-20

基金项目:湖南省卫生厅基金资助项目(B2007096)

作者简介:杨胜园(1975-),女,湖南吉首人,南华大学公共卫生学院讲师,硕士. 主要研究方向:理化检验.

在 $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{NaOH}$ 溶液中,在表面活性剂溴化十六烷基三甲基铵(CTMAB)存在的条件下, Cd^{2+} 与溴化钾、邻菲罗啉反应生成多元配合物导致体系共振光散射强度增大,增大程度在一定条件下与镉离子的浓度呈线性关系.并在此基础上,建立了一种测定 Cd^{2+} 的新方法.

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

970CRT 荧光分光光度计(上海仪器有限公司);

1.00 mg/mL 镉标准溶液:准确称取 0.25 g 金属镉,溶于 5.00 mL 50% 硝酸,移入 250 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,用前稀释成 0.20 $\mu\text{g/mL}$;

0.004% 邻菲罗啉溶液;5% 溴化钾溶液;
2.40 $\times 10^{-4}$ mol/mL CTMAB 溶液; pH 9.0 $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{NaOH}$ 缓冲溶液.

所用试剂均为分析纯,水均为二次蒸馏水.

1.2 实验方法

准确移取适量的镉标准溶液或处理水样于 10 mL 比色管中,加入 1.00 mL pH 9.0 的 $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{NaOH}$ 缓冲溶液,1.00 mL KBr 溶液,1.00 mL 邻菲罗啉溶液,1.00 mL CTMAB 溶液,摇匀,蒸馏水定容,25 $^{\circ}\text{C}$ 下放置 30 min. 于 $\lambda_{\text{ex}} = \lambda_{\text{em}}$ 在 200 ~ 700 nm 范围内进行同步扫描,得共振光散射光谱.于最大共振光散射强度 470.3 nm 处测量溶液的散射光强度(I).同时做空白实验测定 I_0 ,计算 $\Delta I (= I - I_0)$.

2 结果与讨论

2.1 光谱特征

按照 1.2 的实验方法,在 $\Delta\lambda = 0$ nm 条件下进行同步扫描,得到该体系的共振光散射谱图如图 1. 由图 1 可知,试剂空白溶液的共振光散射信号较弱,随着 Cd^{2+} 的加入后,在 470.3 nm 的共振光散射强度明显增强.原因是 Cd^{2+} 与 KBr、邻菲罗啉形成了多元配合物,从而使体系的共振光强度增强,且在一定范围内光散射强度增加值(ΔI)随着 Cd^{2+} 的加入量增加而增加.实验选 470.3 nm 作为定量分析波长.

图 1 中 1 - 6 [Cd^{2+}]: 含量为 0.0、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50 $\mu\text{g/mL}$

2.2 反应条件的选择

2.2.1 酸度及缓冲体系的影响

试验了 $\text{NaAc} - \text{HCl}$ 、 $\text{Tris} - \text{HCl}$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{NaOH}$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{NaOH}$ 四种缓冲对体系 ΔI 值的影响,结果表明,在 $\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{NaOH}$ 缓冲溶液中体系 ΔI 值最大且最稳定.

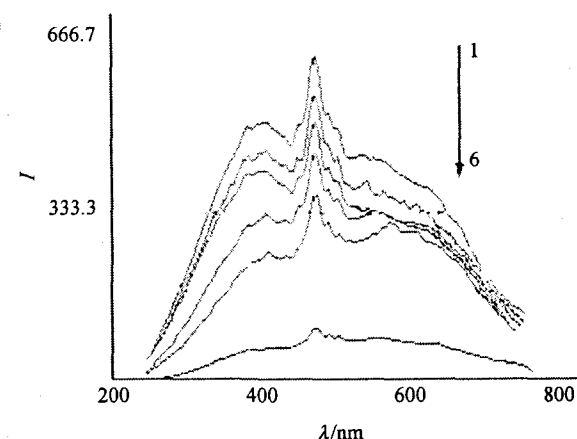


图 1 体系的共振光散射图谱

Fig. 1 Resonance light scattering spectra of the system in the different concentration of Cd^{2+}

酸度的实验结果如图 2 所示,当 $\text{pH} < 7.0$ 时, ΔI 值增加不明显;当 $\text{pH} > 7.0$ 时, ΔI 值明显增大,由此表明,碱性环境更有利于反应的进行.在 $\text{pH} 7.0 \sim 9.0$ 范围内 ΔI 随着 pH 值的增大而增大;在 $\text{pH} 8.0 \sim 9.0$ 范围内, ΔI 值最大且稳定; $\text{pH} > 9.0$ 时, ΔI 开始下降,可能是由于 Cd^{2+} 水解增强,溶液中 Cd^{2+} 浓度的降低,使 ΔI 开始下降.实验选择 $\text{pH} 9.0$ 的 $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{NaOH}$ 作为缓冲体系.

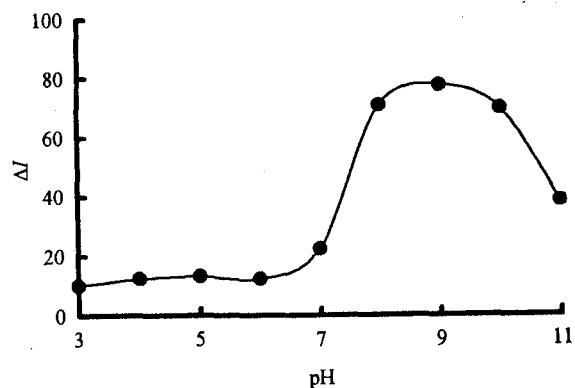


图 2 pH 的影响

Fig. 2 Effect of acidity on ΔI

2.2.2 邻菲罗啉溶液用量的影响

研究了邻菲罗啉溶液的用量对 ΔI 值的影响,结果显示,邻菲罗啉的用量在 0.80 ~ 1.20 mL 范

围内 ΔI 增加最大且稳定,用量大于 1.20 mL 时 ΔI 值开始降低. 分析认为:邻菲罗啉用量 < 0.80 mL 时,体系反应不完全,因此 ΔI 值偏低. 随着用量的增加, ΔI 值迅速增大;如果邻菲罗啉用量 > 1.2 mL 时,试剂空白值相应增大,导致 ΔI 值反而降低,且溶液呈混浊. 所以 0.004% 的邻菲罗啉溶液最佳用量为 1.00 mL.

2.2.3 KBr 用量实验

实验研究了 KBr 的用量对体系 ΔI 值的影响,分别向体系中加入 5% 的溴化钾 0.00、0.5、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL,发现溴化钾的加入量在 1.00 ~ 3.00 mL 范围内,体系的 ΔI 值最大且稳定,实验选用加入 1.00 mL 溴化钾.

2.2.4 表面活性剂的选择和用量的影响

在选择最佳的实验条件下,该体系反应可迅速完成,但是 ΔI 值不稳定,而且随着时间的延长有下降的趋势. 为了改善体系的稳定性,试验了 CTMAB、PVA、Tween-20、十二烷基苯磺酸钠及 Triton-100 五种表面活性剂. 实验表明:CTMAB 不但可以使反应体系的 ΔI 值最大,稳定时间延长,而且又不改变共振光散射的波长. 这表明,CTMAB 对体系具有明显的增敏增稳作用,有利于配合物均匀分散在溶液中,从而提高了体系测定 Cd^{2+} 的灵敏度,选择 CTMAB.

考察了 CTMAB 用量对体系 ΔI 值的影响,当 CTMAB 用量为 0.80 ~ 1.10 mL,配合物被均匀的分散在溶液中,体系 ΔI 值大并稳定;当 CTMAB 用量 > 1.10 mL 时, ΔI 值逐渐下降,且溶液呈浑浊现象. 选用 CTMAB 体积为 1.00 mL

2.2.5 反应温度及时间的影响

温度条件实验的结果发现,温度高于 25℃ 时, ΔI 值随着温度的升高而减小;低于 25℃ 时, ΔI 值随着温度的降低而增大且稳定.

实验发现溶液混匀后,25 min 反应完全,2 h 内稳定. 实验选用 25℃ 放置 30 min 后测定.

2.2.6 线性范围、检出限及精密度

在最佳实验条件下,多次测定结果表明, Cd^{2+} 含量在 0.04 ~ 2.68 $\mu\text{g/mL}$ 范围内,待测溶液的 ΔI 与 Cd^{2+} 浓度(ρ)之间具有良好的线性关系,方法线性回归方程为: $\Delta I = 292.43\rho(\mu\text{g/mL}) + 215.97$,相关系数 $r = 0.9993$,检出限为 $1.28 \times 10^{-2} \mu\text{g/mL}$. 在相同条件下分别测定含镉浓度为 0.5 和 2.0 $\mu\text{g/mL}$ 的溶液 11 次,计算其相对标准偏差分别为 0.98% 和 1.68%.

2.2.7 共存离子的影响

按照实验方法配制 Cd^{2+} 含量为 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的待测溶液,考察共存物质的干扰. 当相对误差 $\leq \pm 5\%$ 时,小于 300 倍的 Na^+ 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cl^- 、 NH_4^+ 均不干扰;但 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{2+} 等干扰严重,用于环境水样中痕量镉的测定时,可用巯基棉对样品进行处理.

3 样品分析

采集池塘水样和生活污水,按照参考文献 [7] 进行样品处理,取水样 200 mL,过滤,取滤液 50 mL 调节 $\text{pH} = 4.5 \sim 5.5$ 后,加入巯基棉吸附分离装置中,控制吸附流速为 4.0 ~ 5.0 mL/min;然后用 0.001 mol/L 5.00 盐酸洗脱 Cd^{2+} ,控制流速为 2.0 mL/min,收集洗脱液,用本实验方法测定,并做加标回收实验,结果见表 1.

表 1 样品分析结果($n=7$)
Table 1 Results for the determination of Cd^{2+} in the water samples

水 样	测定值(均值)/ μg	加标量/ μg	总测定值(均值)/ μg	回收率/%	RSD/%
池塘水 1	0.23	0.20	0.45	104.7	1.5
池塘水 2	0.15	0.20	0.34	97.1	1.2
生活污水	0.41	0.20	0.56	91.8	2.2

由表中的数据得知用本研究方法测定环境样品水中镉的含量,方法加标回收率在 91.8% ~ 104.7% 范围内,说明方法测定结果可靠,适宜用于环境水样中痕量镉的测定.

参考文献:

[1] 陈宏靖. 原子荧光光谱法测定食品中的镉[J]. 实用

预防医学,2002,9(5):562.
[2] 何巧玲,周道贤. 双硫脲法检测水中镉的研究[J]. 中国热带医学,2002,2(2):101.
[3] 王文忠,李惠文,李向东. AAS 测定水样中痕量镉的探讨[J]. 净水技术,2001,20(3):38-39.
[4] 吴恩宁. 水中铅镉的催化极谱分析方法研究[J]. 中国公共卫生,2003,19(2):219.

定值,每个样本重复测定 5 次,计算回收率如表 1 所示.

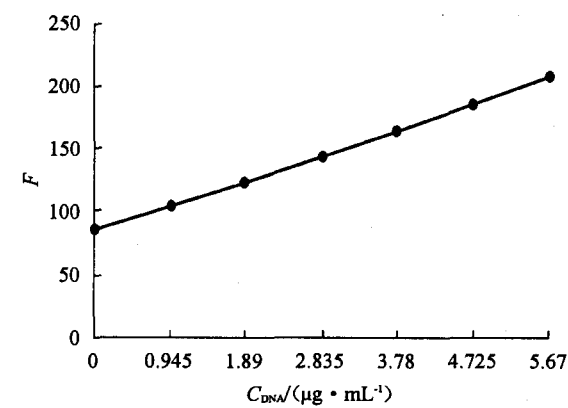


图 3 稀土配合物 - DNA 体系标准曲线
Fig. 3. Standard curve of rare earth complexes - DNA system

3 结论

实验研究了 DNA 对稀土配合物荧光的敏化作用,结果表明稀土配合物与 DNA 间存在插入作用. 由于 Phen 具有较大范围的共轭 π 键和较好的刚性平面,其稀土发光配合物的荧光较强. 实验结果显示随 DNA 浓度增大,荧光增强,并发现在实验中相应的荧光光谱发生了红移,说明配合物中的配体 phen 插入到 DNA 的双螺旋结构中, DNA 大分子对插入的疏水性分子 phen 起到了保护作用,从而使配合物 $[Nd(cin)_3(phen)]$ 的荧光增强,同时配体 (phen) 的 π^* 轨道和碱基的 π 轨道发生偶合使能量降低,导致 $\pi - \pi^*$ 能量缩小,产生红移现象. 这些都进一步说明稀土配合物是以插入方式和 DNA 键合.

表 1 合成样的测定

Table 1 Determination of synthetic samples

样品	DNA 量/ $(\mu g \cdot mL^{-1})$	加标量/ $(\mu g \cdot mL^{-1})$	测定值/ $(\mu g \cdot mL^{-1})$	回收率/%	RSD/%
1	1.89	0.95	2.78	93.7	3.42
2	1.89	1.89	3.74	97.9	1.85
3	1.89	2.83	4.81	103.2	2.08

注: $C_{DNA} = 1.89 \mu g/L$

参考文献:

[1] 杨 睿,刘绍璞.某些分子光谱分析法测定蛋白质的进展[J].分析化学,2001,29(2):232-241.

[2] 梁 宏,刑本刚. $Cu(II)$, $Fe(III)$ 与人血清白蛋白相互作用的荧光光谱研究[J].化学通报,1999,57(7):161-165.

[3] 周柏玲,刘力宏. 钷离子与 DNA 的荧光反应及 DNA 测定的研究[J].山西大学学报(自然科学版),1999,22(2):154-158.

[4] 雷 鸣,黄德盈. $La(III)$ 与脱氧核糖核苷酸的相互作用[J].中南民族学院学报,1998,17(4):19-22.

[5] 张迎红. 桂皮酸及其衍生物与肿瘤[J].肿瘤研究与临床,2001,13(5):535.

[6] 慈云祥,胡晓雷,李元宗,等. DNA 荧光探针的研究进展[J].分析化学,1992,20(9):1083.

[7] 郭东方,何 疆,曾正志. 肉桂酸 - 邻菲罗啉 - 稀土三元配合物对 DNA 作用的光谱研究[J].中国稀土学报,2004,22(1):55-56.

(上接第 91 页)

[5] 张海民,任守信. 方波吸收溶出伏安法同时测定水样中痕量铜和镉[J].理化检验化学分册,2003,39(4):198-201.

[6] 朱理智. 光度法测定水中微量镉[J].工业水处理,2002,19(4):47-48.

[7] 杨慧仙,李贵荣,何爱桃,等. $Cd^{2+} - I^{-} - CV$ 三元缔合物共振瑞利散射法测定镉[J].中国卫生检验杂志,2007,17(8):1366-1367.