

5-Br-PADAP 共振光散射法测定水中镉

黄利强¹, 林 茂^{1,2}, 王淑红^{1,2}

(1. 集美大学水产学院, 福建 厦门 361021; 2. 厦门市渔用药物工程技术研究中心, 福建 厦门 361021)

[摘要] 建立了一种快速、准确测定水中镉含量的共振光散射(RLS)方法。在 pH=9.0 的氨-氯化铵缓冲介质及表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)存在下, 镉(II)与 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚(5-Br-PADAP)可形成复合物, 导致体系共振光散射强度显著增加, 据此建立了利用共振光散射技术测定镉含量的分析方法。在优化条件下, 依次加入 0.40 mL 的 pH=9.0 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液, 0.10 mL 的 1.0 mmol/L 5-Br-PADAP 溶液, 适量镉(II)标准使用液, 以及 0.40 mL 的 1.0 mmol/L SDS 水溶液, 并定容至 10.0 mL, 于室温下反应 10 min, 在最大散射峰 604 nm 处测定共振光的散射信号。结果表明, 共振光散射强度与镉(II)质量浓度在 5.3~200.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈线性关系, 检出限 ($3S_d/K$) 为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。

[关键词] 镉; 共振光散射; 5-Br-PADAP

[中图分类号] TQ 016.1; O 657.39

Determination of Cadmium in Water by Resonance Light Scattering with 5-Br-PADAP

HUANG Liqiang¹, LIN Mao^{1,2}, WANG Shuhong^{1,2}

(1. Fisheries College, Jimei University, Xiamen 361021, China;

2. Engineering Technology Research Centre of Fishery Medicine in Xiamen, Xiamen 361021, China)

Abstract: A resonance light scattering (RLS) method for the rapid and accurate determination of Cadmium in water was developed. In an ammonia-ammonium chloride buffer medium at pH 9.0 and in the presence of surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS), Cadmium(II) reacted quickly with 2-[(5-bromine-2-pyridine)-azo]-5-diethylaminophenol(5-Br-PADAP) and formed a complex, which led to a distinctly enhancement of resonance light scattering signal of system. Accordingly, an analysis method of Cadmium content using resonance light scattering was established. Under optimized conditions, 0.40 mL of ammonia-ammonium chloride buffer solution at pH 9.0, 0.10 mL of 1.0 mmol/L 5-Br-PADAP solution, proper amount of Cadmium(II) standard solution and 0.40 mL of 1.0 mmol/L SDS were added successively into a colorimetric tube and diluted to 10.0 mL. After reaction at room temperature for 10 min, the resonance light scattering signals were determined at maximum scattering peak of 604nm in 1cm quartz cuvette. The results indicated that in the largest scattering peak at 604 nm, the resonance light scattering intensity was directly proportional to the mass concentration of Cadmium (II) in the range of 5.3 $\mu\text{g/L}$ to 200.0 $\mu\text{g/L}$ with a detection limit ($3S_d/K$) of 0.1 $\mu\text{g/L}$.

Keywords: Cadmium; resonance light scattering; 5-Br-PADAP

[收稿日期] 2018-10-30

[基金项目] 海洋经济创新发展示范项目(16PZY002SF18); 公益性行业科研专项(201203085); 福建省自然科学基金项目(2014J01129)

[作者简介] 黄利强(1975—), 男, 讲师, 博士, 从事水环境化学研究。E-mail: hqlq369@jmu.edu.cn

0 引言

镉是水环境中常见的金属污染物,可以在人体内长期蓄积,对人体造成慢性危害,因此对水中痕量镉的测定已成为水环境监测中的一项重要常规分析项目。水中痕量镉的测定虽然已有原子吸收法、原子荧光法和示波极谱法等高灵敏度传统方法^[1-5],但存在耗时较长、操作繁琐、仪器昂贵、维护复杂等缺点,因此探索快速灵敏地测定痕量镉的新方法仍具有实际意义和应用价值。

近年来,共振光散射光谱法作为一种分析测试的新方法,具有简便、灵敏、快速等特点,正日益得到研究者的广泛关注^[6-9],有望在众多领域得到更广泛的应用。本实验基于 Cd²⁺ 与 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚(5-Br-PADAP)生成配合物后,体系共振光散射强度显著增加的原理,拟建立一种较为快速简单地检测水中镉含量的新方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

试剂主要有镉标准溶液(1.000 mg/mL,天津市光复精细化工研究所),使用时用二次蒸馏水稀释成10.00 mg/L、1.00 mg/L的标准使用液。2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚(5-Br-PADAP),十二烷基硫酸钠(SDS)等均为分析纯。

仪器有 Cary Eclipse 荧光光度计(美国瓦里安公司),AI-1200 原子吸收光谱仪(加拿大 Aurora 公司),PHS-2S 酸度计(上海天达仪器有限公司)。

1.2 实验方法

室温下,在 10.0 mL 具塞比色管中,依次加入 pH=9.0 的 1.0 mol/L NH₃-NH₄Cl 缓冲溶液 0.40 mL,1.0 mmol/L 5-Br-PADAP 乙醇溶液 0.10 mL,不同体积的镉标准使用液或待测水样,以及 1.0 mmol/L SDS 水溶液 0.40 mL,用蒸馏水稀释至刻度,充分摇匀后室温下静置 10 min。于 Cary Eclipse 荧光分光光度计上选择适合的激发及发射狭缝后,使用 1cm 石英比色皿,用蒸馏水调零,设置 Δλ=0、λ_{em}=λ_{ex} 进行同步扫描,记录共振光散射光谱。定量测量时,选择在光谱的最大谱峰 604 nm 处测定待测溶液的共振光散射强度 I_{RLS}。

2 结果与讨论

2.1 共振光散射光谱

分别对 Cd²⁺ 溶液、5-Br-PADAP 溶液和 Cd²⁺-5-Br-PADAP 混合溶液用 Δλ=0 nm 进行同步扫描,得到共振光散射光谱(见图 1)。在实验条件下,单独 Cd²⁺ 或 5-Br-PADAP 的共振光散射信号均很弱,而两者混合之后,5-Br-PADAP 和 Cd²⁺ 可形成配合物^[10],导致散射光强度大幅增加,且在一定范围内,共振光散射强度与 Cd²⁺ 的质量浓度成线性关系。基于此原理即可进行 Cd²⁺ 的定量分析。实验选择光谱图中最高谱峰 604 nm 作为定量测量时的波长。

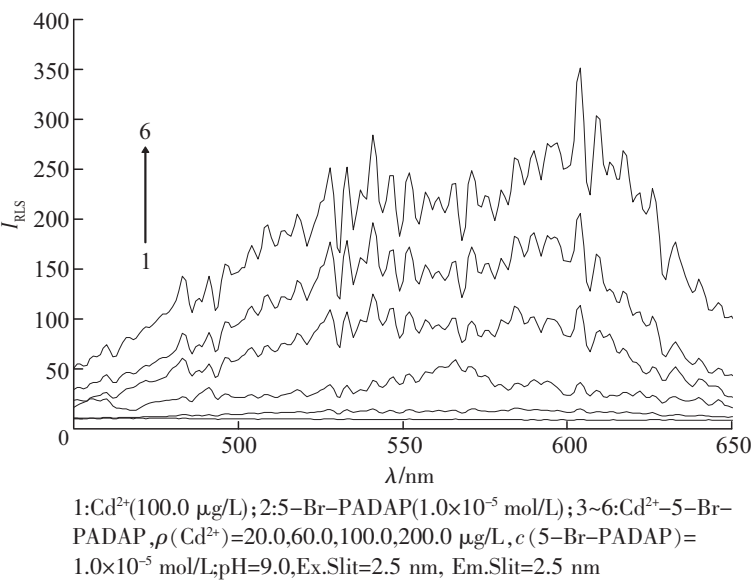


图 1 Cd²⁺-5-Br-PADAP 溶液的 RLS 光谱
Fig.1 RLS spectra of Cd²⁺-5-Br-PADAP solution

2.2 实验条件优化

2.2.1 缓冲溶液体系及酸度的影响

实验研究了氨-氯化铵、碳酸钠-碳酸氢钠、柠檬酸-柠檬酸钠、Tris-HCl 等不同缓冲体系对 Cd^{2+} -5-Br-PADAP 体系共振光散射强度 I_{RLS} 的影响。发现使用氨-氯化铵或碳酸钠-碳酸氢钠缓冲溶液时,体系的共振光散射强度较强,而在柠檬酸-柠檬酸钠、Tris-HCl 体系中共振光散射强度则很弱。考虑碳酸钠-碳酸氢钠体系中可能产生碳酸盐沉淀,本实验选择氨-氯化铵缓冲溶液作为缓冲体系。

在氨-氯化铵缓冲体系中,缓冲溶液 $\text{pH} = 9 \sim 10$ 时共振光散射强度达到最大(见图 2)。张文治等^[11]计算并测定得出, Cd^{2+} 与 5-Br-PADAP 形成络合物的最佳 pH 值在 $9 \sim 11$ 之间。因此碱性条件有利于络合反应进行。但 $\text{pH} > 10$ 时, I_{RLS} 开始下降,可能是由于 Cd^{2+} 水解增强,产生的氢氧化物增多,而与 5-Br-PADAP 的结合减弱。故本实验选择缓冲体系的 pH 值为 9.0。氨-氯化铵缓冲溶液(1.0 mol/L)的用量在 0.2 ~ 2.0 mL 范围内变化时,共振光散射强度基本不变。本实验选用 $\text{pH} = 9.0$ 的 1.0 mol/L 氨-氯化铵缓冲溶液,用量为 0.40 ~ 0.80 mL。

2.2.2 5-Br-PADAP 用量的影响

固定其他试剂浓度,改变 5-Br-PADAP 溶液用量,考查了 5-Br-PADAP 用量对体系共振光散射强度的影响。当 5-Br-PADAP 浓度较低时,与 Cd^{2+} 离子结合反应不完全,生成的复合物浓度较低,体系共振光散射强度较弱,但浓度过大时,试剂空白背景增高,且自吸作用加剧,导致共振光散射强度反而下降,因此本实验选用 1.0 mmol/L 5-Br-PADAP 的用量为 0.05 ~ 0.10 mL。

2.2.3 表面活性剂的选择及用量的影响

Cd^{2+} -5-Br-PADAP 复合物具有疏水性,若放置时间过长,复合物可因疏水作用力而不断聚集,形成大颗粒物产生沉淀,导致共振光散射强度下降,因此考虑加入表面活性剂以对体系起到增敏和增稳的作用。本文选择十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)、SDS、聚乙烯醇(PVA)、吐温-80 等几种表面活性剂进行实验。实验结果表明,SDS 具有较好的增敏和增稳作用。SDS 在水溶液中形成具亲水基和疏水基的胶束,对疏水性的 Cd^{2+} -5-Br-PADAP 复合物具有增溶作用,并可减小复合物微粒之间的相互聚集,因此有利于 Cd^{2+} -5-Br-PADAP 复合物在溶液中均匀稳定分布,从而提高了体系共振光散射信号的稳定性和强度值。当 SDS 溶液用量在 0.4 ~ 2.0 mL 时,体系的共振光散射强度保持最大且稳定性也较好。本实验选用 1.0 mmol/L 的 SDS 溶液,用量为 0.40 ~ 0.80 mL。

2.2.4 试剂加入顺序的影响

实验尝试了 Cd^{2+} 、缓冲溶液、5-Br-PADAP、SDS 这 4 种试剂的多种不同加入顺序组合,实验结果表明,当按照缓冲溶液、5-Br-PADAP、 Cd^{2+} 、SDS 的顺序依次加入各试剂时,体系的散射光强度较大,稳定性也较好。若首先加入 SDS,将导致体系的共振光散射强度急剧降低。按实验确定的优化顺序加入时,5-Br-PADAP 先与 Cd^{2+} 充分反应形成复合物,随后复合物才被加入的 SDS 所增溶,体系较稳定且共振光散射强度较大。若先加入 SDS 时,可能 5-Br-PADAP 优先与 SDS 发生缔合反应,而与 Cd^{2+} 形成的复合物减少,因此共振光散射强度下降。

2.2.5 反应时间和稳定性

在其他条件固定不变的情况下,考察了反应时间对 Cd^{2+} -5-Br-PADAP 体系共振光散射强度

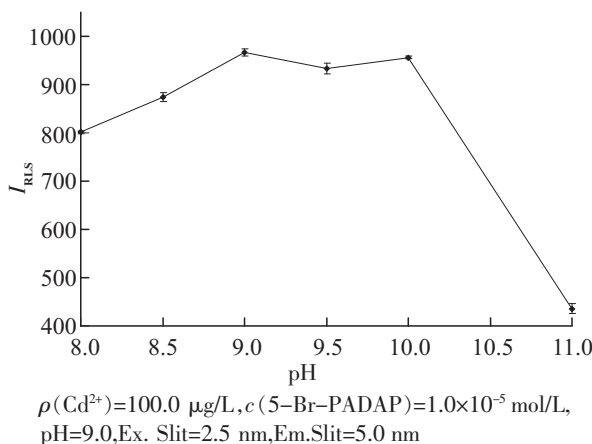


图 2 pH 值对体系 I_{RLS} 的影响

Fig.2 Effect of pH on I_{RLS}

的影响。结果（见图 3）表明，5 - Br - PADAP 与镉形成复合物的过程较为迅速，反应在室温下即可进行。室温下放置 10 min 之后，反应体系的共振散射光强度即趋于稳定，且在 120 min 内基本保持不变。本文选择混合后室温放置 10 min 时进行测定。

2.3 共存物质的影响

在最优实验条件下，以 2.0 μg 的 Cd²⁺ 标准溶液进行干扰实验，研究水中常见物质对测定的影响。

当控制相对误差在 ±5% 以内时，共存物质的允许量为：1000 倍的 Na⁺、Cl⁻、K⁺、NO₃⁻、F⁻、抗坏血酸、柠檬酸、硫脲、葡萄糖、牛血清白蛋白；500 倍的 Mn²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻；250 倍的 Ca²⁺；100 倍的 Al³⁺；10 倍的 Pb²⁺；5 倍的 Fe³⁺；0.5 倍的 Cu²⁺；0.25 倍的 Zn²⁺。水中常见的 K⁺、Na⁺、Cl⁻、NO₃⁻ 等离子对测定结果干扰非常小，但 Cu²⁺、Zn²⁺ 干扰较大，可用硫脲、抗坏血酸等掩蔽剂进行掩蔽，消除干扰，如加入 10% 硫脲可掩蔽 10 倍量的 Cu²⁺、Zn²⁺ 的干扰。当干扰组分较复杂时，可用巯基棉柱过滤消除干扰^[12-13]。

2.4 工作曲线及方法的选择性

在最佳条件下，分别取不同浓度的 Cd²⁺ 标准使用液按实验方法进行测定，以 I_{RLS} 对 Cd²⁺ 的质量浓度作图，绘制工作曲线。实验结果表明，在 5.3 ~ 200.0 μg/L 范围内，I_{RLS} 与 Cd²⁺ 的质量浓度呈线性关系。最佳实验条件下的线性方程为 I_{RLS} = 40.503 ρ(Cd²⁺)(μg/L) - 213.76，相关系数 r = 0.994。按实验方法测定 11 次空白值，依据空白值标准偏差 S_d 的 3 倍除以工作曲线的斜率 K，计算出检出限 (3S_d/K) 为 0.1 μg/L。分别对 Cd²⁺ 的质量浓度为 15, 50, 200 μg/L 的溶液进行 6 次平行测定，3 个质量浓度组的平均相对标准偏差分别为 1.89%，1.31% 和 0.75%。

2.5 样品分析

分别取厦门珍珠湾海域海水、本实验室含镉废水，过滤后分别按本文实验方法（RLS）、原子吸收法（AAS）测定 Cd²⁺ 的含量，并对样品进行高中低 3 个质量浓度的加标回收实验，结果如表 1 所示。由表 1 可见，本文方法与原子吸收法基本一致，加标回收率为 96.2% ~ 103.0%，相对标准偏差为 1.2% ~ 3.9%。

表 1 样品测定结果 (n = 6)
Tab.1 Determination results of samples (n = 6)

样品 Samples	本底测定值 Background value /(μg · L ⁻¹)		加标量 Added /(μg · L ⁻¹)	加标测定值 Found /(μg · L ⁻¹)	RSD /%	回收率 Recoveries rate /%
	本法 (RLS)	对照法 (AAS)				
海水 Seawater (厦门珍珠湾 Xiamen Pearl Beach)	—	—	10.00	10.22	1.4	102.2
			75.00	77.23	1.9	103.0
			150.00	144.23	1.2	96.2
实验室废水 Laboratory wastewater	6.71	7.42	10.00	16.82	1.5	101.1
			75.00	82.31	3.9	100.8
			150.00	153.50	1.9	97.9

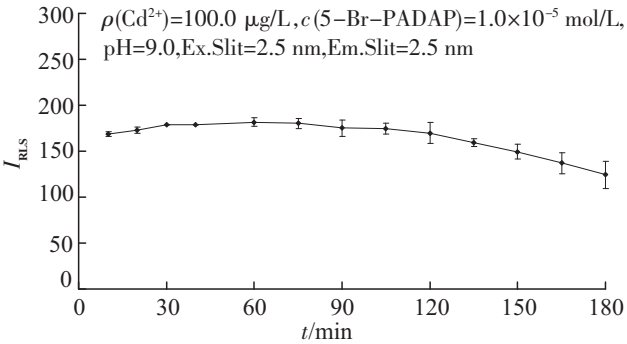


图 3 反应时间对体系 I_{RLS} 的影响
Fig.3 Effect of reaction time on I_{RLS}

3 结论

本研究建立了在 $\text{pH} = 9.0$ 的氨-氯化铵体系中, Cd^{2+} 与 5-Br-PADAP 形成能产生强烈共振光散射的 Cd^{2+} -5-Br-PADAP 复合物, 从而能快速检测水中镉的共振光散射测定方法。经过对实验条件的优化, Cd^{2+} 质量浓度在 $5.3 \sim 200.0 \mu\text{g/L}$ 范围内与体系共振光散射强度呈良好线性关系, 相关系数和检测限分别为 0.994 和 $0.1 \mu\text{g/L}$, 加标回收率为 $96.2\% \sim 103.0\%$ 。本法易于操作, 快速灵敏, 可用于水中镉质量浓度的快速定量测定。

[参考文献]

- [1] 李连平, 吴国汉, 黄志勇. 原子荧光光谱法测定海水及海产品中的微量镉 [J]. 食品工业科技, 2008, 29(4): 290-291, 293.
- [2] JANJA VIDMAR, PRIMOŽ OPRKAL, RADMILA MILAČIĆ, et al. Investigation of the behaviour of zero-valent iron nanoparticles and their interactions with Cd^{2+} in wastewater by single particle ICP-MS [J]. Science of The Total Environment, 2018, 634: 1259-1268.
- [3] EMINE BETÜL KAFA, MERVE FIRAT, DOTSE SELALI CHORMEY, et al. Sensitive determination of cadmium in lake water, municipal wastewater and onion samples by slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with microextraction strategy [J]. Measurement, 2018, 125: 219-223.
- [4] 李燕群. 原子吸收光谱法在重金属铅镉分析中的应用进展 [J]. 冶金分析, 2008, 28(6): 33-41.
- [5] 陈庆绸. 单纯形最优化法测定水中镉 [J]. 集美大学学报 (自然科学版), 1998, 3(3): 96-99.
- [6] 陈飒, 刘绍璞, 罗红群. 乙基紫-阴离子表面活性剂体系的共振瑞利散射光谱及其分析应用 [J]. 分析化学, 2004, 32(1): 19-24.
- [7] 冉纯明, 龙冲, 吴征真, 等. 酸性品红共振光散射法测定食品中的锌 [J]. 化学研究与应用, 2018, 30(1): 119-122.
- [8] 王金鹏, 杜芳艳, 刘慧瑾. 5-Br-PADAP 分光光度法测定食品中的微量铅 [J]. 光谱实验室, 2012, 29(5): 2703-2706.
- [9] 张姝, 李琼, 唐微微, 等. 邻菲罗啉共振光散射光谱法测定痕量镉的研究 [J]. 中国测试, 2012, 38(5): 44-46.
- [10] 吴丽香, 张中洋. 5-Br-PADAP-OP 显色体系分光光度法测定水中镉 (II) [J]. 分析仪器, 2006(4): 36-38.
- [11] 张文治, 任桂玲. 5-Br-PADAP 与金属离子显色反应最佳 pH 值的计算 [J]. 齐齐哈尔大学学报, 2006, 22(5): 38-42.
- [12] 曾铭. 巯基棉分离富集-共振光散射法测定环境水样中痕量铅和镉 [J]. 冶金分析, 2007, 27(11): 44-47.
- [13] 李方, 侯旭, 张新申. 茶叶、银杏叶中铅 II、镉 II、铜 II 的测定 [J]. 分析化学, 2003, 31(3): 380.

(责任编辑 朱雪莲 英文审校 黄力行)