

荧光光度法选择性测定水样中痕量镉的研究*

王香凤 朱若华** 贺闰娟 包蓉蓉

(首都师范大学化学系 北京 100037)

摘要 本文研究了镉(Ⅱ)-8-羟基喹啉-5-磺酸-溴代十六烷基三甲胺体系测定痕量镉的荧光分析方法。Cd(Ⅱ)与8-羟基喹啉-5-磺酸(HQS)在强碱性条件下能选择性地形成稳定的配合物,发射较强的荧光,激发波长和发射波长分别位于394nm和520nm。在溴代十六烷基三甲胺(CTMAB)表面活性剂存在时,络合物的荧光强度显著地增强。在碱性条件下,CTMAB浓度为 3×10^{-3} mol/L时,镉(Ⅱ)的浓度在 $4.3 \times 10^{-9} \sim 6.0 \times 10^{-6}$ mol/L范围内线性关系良好,检出限为4.3nmol/L。应用本方法测定生活及环境水样后,共加标回收率为117.1%~121.8%。本方法操作简便、选择性好、准确度高,可直接应用于水样品中镉含量的测定,结果令人满意。

关键词 镉 8-羟基喹啉-5-磺酸 荧光法

引言

镉是一种对人体有害的重金属元素,环境中的镉会严重地危害人体健康。但是,镉又是一种具有许多用途的金属,它广泛的应用电镀工业、化学工业、电子工业、金属工业、核工业和其他工业。所以近年来,世界各国对于镉污染问题的关注程度不断提高;对于高精密度测试镉含量方法的研究也越来越重视。

目前,用于测定镉含量的方法主要有以下几种:络合滴定法、光度法¹、原子吸收法²、发射光谱分析法、极谱分析法、离子选择性电极法、中子活化分析法等。其中,光度法是一种广泛应用于测定痕量及微量组分的方法,有些方法的检出限可达 10^{-7} g/mL,经萃取、共沉淀等方法浓集可以达到测定 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ g/mL浓度的镉。但在测定含量较低的组分时,光度法的灵敏度不够,相对误差较大。发射光谱法测定速度快,对矿物、土壤、粉尘等样品不需处理就可直接测定,取样量少、选择性好,但仪器较昂贵,并且影响因素较多,准确度较差。原子吸收分光光度法测定镉含量,采用火焰法检出限可达 $0.002\mu\text{g/mL}$,采用石墨炉法测定检出限可达 3×10^{-15} g。但采用石墨炉法测定费用较高,预处理操作复杂、干扰难消除,重现性差等原因,也不十分理想。荧光分析法操作简便,灵敏度高,且选择性好,适用于大量样品中微量镉的测定^{3~4}。采用荧光分析法进行金属离子的测定时,常采用形成荧光络

合物的方法进行,常用的荧光剂有8-羟基喹啉及其衍生物、桑色素等。其中8-羟基喹啉-5-磺酸由于溶解性好,本身的背景很低,能与多种金属离子形成荧光络合物等优点被广泛应用。但是基于同样的原因,采用8-羟基喹啉-5-磺酸测定Cd(Ⅱ)时干扰严重。有文献报道⁵,在较强碱性条件下,采用7-碘-8-羟基喹啉作为荧光剂,可以较好的消除其它金属离子的干扰,选择性测定Cd(Ⅱ)。尽管该研究采用了激光诱导时间分辨技术,方法的灵敏度仍有待于进一步提高,且仪器条件所限,不容易普及。

本文通过8-羟基喹啉-5-磺酸与二价镉离子在强碱性条件下选择性形成的荧光络合物的性质,用溴代十六烷基三甲胺作为表面活性剂,测定样品中镉的含量,分析的灵敏度高。方法的线性范围为 $4.3 \times 10^{-9} \sim 6.0 \times 10^{-6}$ mol/L,检出限为4.3nmol/L,加标回收率为117.1%~121.8%,相对标准偏差低于5%。用于实际样品测定时发现,只有Fe(Ⅲ)具有较强的猝灭作用,可以采用酒石酸和氟化钠进行掩蔽。

1 实验部分

1.1 仪器和药品

1.1.1 仪器 F-4500型荧光分光光度计(日本日立公司),激发与发射带宽均设为10nm,光电倍增管的操作电压设为700V,扫描速度设为240nm/min,延迟时间设为0s,响应时间设为自动;SYZ-A型石英亚沸高纯水蒸馏器(江苏金城国胜实验仪器厂);pHS-2

* 回国留学人员基金资助。

** 通讯联系人,朱若华,女,1957年生,副教授,博士,研究生导师。E-mail:zhurh@mail.cnu.edu.cn

型酸度计(上海第二分析仪器厂)。

1.1.2 药品 所用试剂均为分析纯,所有溶液均用二次去离子水配制;镉标准溶液:1.00mg/mL 贮备液,用时用二次去离子水逐级稀释到 10.0 μ g/mL;8-羟基喹啉-5-磺酸溶液(HQS):0.3%;溴代十六烷基三甲胺溶液(CTMAB):0.2%(以20%的乙醇溶液为溶剂);NaOH溶液:2mol/L;酒石酸溶液:1mol/L;NaF溶液:1mol/L。

1.2 实验方法

于25mL比色管中加入适量Cd()标准溶液,依次加入1mol/L的酒石酸溶液0.5mL,1mol/L的NaF溶液0.5mL,2mol/L的NaOH溶液8mL,0.3%的8-羟基喹啉-5-磺酸溶液0.2mL,0.2%CTMAB溶液3mL,用二次去离子水定容、摇匀,用荧光分光光度计进行测定($\text{em} = 520\text{nm}$, $\text{ex} = 394\text{nm}$)。

水样测定时,取2mL水样,加入2 μ g Cd(),按照上述方法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 络合物的荧光光谱

由镉与8-羟基喹啉-5-磺酸配合物的荧光光谱可见(见图1),配合物荧光激发波长 $\text{ex} = 394\text{nm}$,发射波长 $\text{em} = 520\text{nm}$ 。

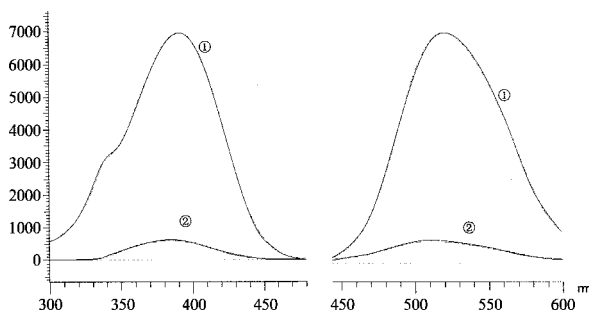


图1 Cd - HQS - CTMAB 体系荧光光谱图

[Cd] = $7.2 \times 10^{-6}\text{mol/L}$, [HQS] = $1.6 \times 10^{-4}\text{mol/L}$, [CTMAB] = $6 \times 10^{-4}\text{mol/L}$
 $\text{ex} = 394\text{nm}$, $\text{em} = 520\text{nm}$ 为样品 为空白

2.2 溶液酸度的影响

对比pH值分别为4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0体系,发现在pH=7的缓冲溶液中体系的荧光强度最大,而在pH=8~11范围内,Cd络合物荧光强度基本不变。但在pH=7的条件下,研究其干扰离子影响时, Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等均对荧光有强烈的猝灭作用, Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子由于也能形成荧光络合物,因此提高荧光强度。进一步研究碱性环境中的干扰情况,发现随着NaOH浓度的增大,Cd络合物荧光强度几乎没有什么变化,而干扰

离子的荧光强度降低至背景值(见图2)。因此实验采用8mL 2mol/L NaOH进行测定。

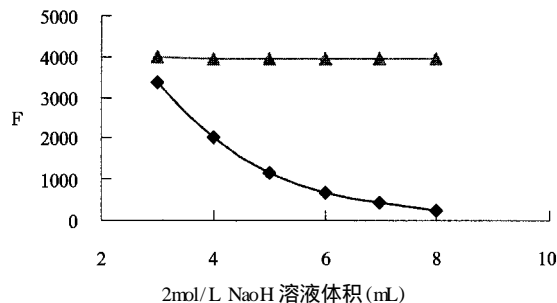


图2 酸度对荧光强度 F 的影响

[Cd] = $3.6 \times 10^{-6}\text{mol/L}$, [HQS] = $1.6 \times 10^{-4}\text{mol/L}$, [CTMAB] = $6 \times 10^{-4}\text{mol/L}$
 表示 Cd 络合物的荧光强度
 表示干扰离子 Zn 形成的络合物的荧光强度 ([Zn] = $1.5 \times 10^{-5}\text{mol/L}$)

2.3 8-羟基喹啉-5-磺酸浓度的影响

在10.0 μ g/mL的镉标准溶液中分别加入0.1、0.2、0.4、0.8、1.0、2.0mL的8-羟基喹啉-5-磺酸络合剂溶液,以选择合适的络合剂浓度(见图3)。由图3可见,0.3%的HQS溶液在0.15~0.8mL之间,荧光强F值较大且稳定,故本文选择加入0.2mL浓度为0.3%的络合剂。

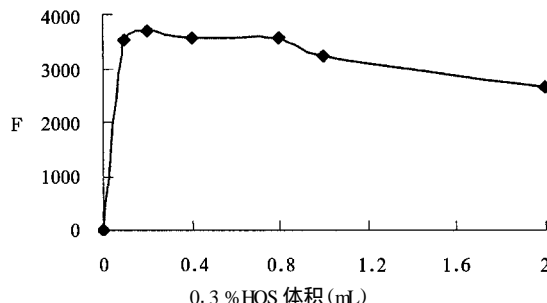


图3 HQS 用量对荧光强度 F 的影响

[Cd] = $3.6 \times 10^{-6}\text{mol/L}$, [CTMAB] = $6 \times 10^{-4}\text{mol/L}$

2.4 表面活性剂的影响

2.4.1 表面活性剂的选择 本文试验溴代十六烷基三甲胺(CTMAB)、氯代十六烷基三甲胺(CTMAC)、十二烷基磺酸钠(SDS)、溴化十六烷基吡啶(CPB)和聚乙烯醇(PVA-124)5种表面活性剂对荧光强度的影响。表面活性剂对荧光体系的影响(见表1)。其中,在溴代十六烷基三甲胺、氯代十六烷基三甲胺、溴化十六烷基吡啶(CPB)中比在十二烷基苯磺酸钠(SDS)和聚乙烯醇(PVA-124)中使荧光强度明显增强。由于溴代十六烷基三甲胺、氯代十六烷基三甲胺、溴化十六烷基吡啶为阳离子表面活性剂,因此能更好的与带负电荷的络合物接近,起到增敏作用;而阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠和非离子表面活性剂(PVA-124)对络合物的荧光增强作用并不十分

明显。CTMAB 与 CTMAC 是同一类表面活性剂,在这个体系中所起的增敏效果基本相同,本实验选用溴代十六烷基三甲胺作为增敏剂。

表 1 表面活性剂对荧光强度的影响

表面活性剂	分类	相对荧光强度增强倍数
CTMAB	阳离子表面活性剂	8.35
CTMAC	阳离子表面活性剂	8.33
CPB	阳离子表面活性剂	4.84
SDS	阴离子表面活性剂	1.27
PVA-124	非离子表面活性剂	1.21

2.4.2 表面活性剂的浓度的影响 取 0.2% 的溴代十六烷基三甲胺 0.25 ~ 10mL,按实验过程进行分析,选择最佳的表面活性剂的用量(见图 4)。表面活性剂用量在 1 ~ 5mL(即浓度为: $2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/L)之间时,荧光强度较大且稳定,本文选取 3mL CTMAB 溶液。

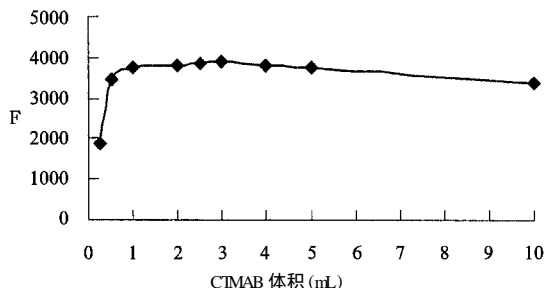


图 4 表面活性剂用量对荧光强度的影响

[Cd] = 3.6×10^{-6} mol/L, [HQS] = 2×10^{-5} mol/L

2.5 共存离子的干扰和消除

按实验方法,在 3.6×10^{-6} mol/L 镉存在条件下,相对允许误差不超过 $\pm 5\%$ 时下列物质的允许存在倍数(见表 2)。从表 2 可看出 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等干扰较为严重。研究多种去除干扰的方法,最后采用 1mol/L 的酒石酸和 1mol/L 的氟化钠各 0.5mL 可以去除干扰,直接进行镉的测定。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在含量高时有干扰,水样中通常含有大量 Ca^{2+} ,需要进行适当的校正。

表 2 干扰离子对镉测定的影响

允许存在倍数	干扰离子
1000	Cl^- , F^- , I^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+}
100	Al^{3+} , Zn^{2+}
20	Mg^{2+}
5	Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}

2.6 线性范围、检出限

按实验方法测定 Cd() 的线性范围,绘制工作曲线(见图 5)。结果表明 Cd() 量在 $4.3 \times 10^{-9} \sim 6.0 \times 10^{-6}$ mol/L 范围内线性关系良好,回归方程为 $F = 5.15 + 8.81 \times C$,相关系数 $r = 0.9997$;检出限 4.3nmol/L。

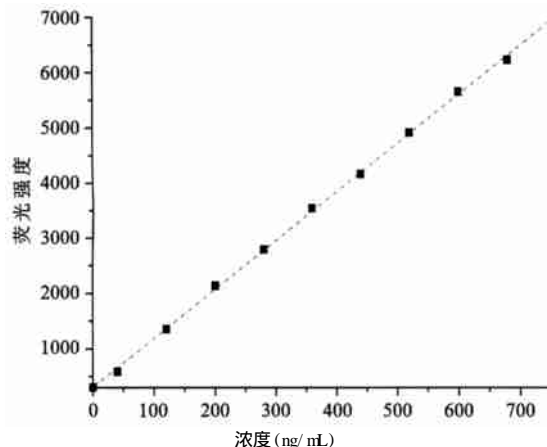


图 5 标准曲线

3 样品测定

取一定体积的水样,加入 Cd() 标准,分别按实验方法进行 6 次测定,回收率为 117.1% ~ 121.8%。结果表明该方法可以用于环境水中 Cd 含量的直接测定(见表 3)。

表 3 加标回收试验结果

样品	测得值 ($\mu g/mL$)	加标量 ($\mu g/mL$)	回收值 ($\mu g/mL$)	回收率 $\pm RSD(\%)$
自来水	0.0003	0.08	0.0955	119.0 \pm 1.77
永定河水	0.0006	0.08	0.0998	124.0 \pm 4.04
昆玉河水	0.0004	0.08	0.0978	121.8 \pm 1.78

回收率均偏高,可能是由于水样中含有高于镉约 1500 倍的钙所致。

4 结论

本法简便、快速、灵敏,可用作实际水样中痕量镉的快速分析方法。

参考文献

- 孟双明,许琳,方国臻等.新显色剂 4-溴-2-磺酸基苯基重氮氨基偶氮苯的合成及其与镉()的显色反应,分析试验室,2002,21(1):30~32
- 李龙泉,陈树榆.液膜富集火焰原子吸收法测定水中痕量镉,环境科学,1994,15(1):88~91
- 郭谦,宁成辉.荧光分光光度法测定废液中微量镉,分析化学,1998,26(8):1035~1035
- 双少敏,张生万,郭祀远等.胶束增敏荧光法测定痕量镉的研究,华南理工大学学报,1997,25(7):130~133
- 于水,章文宁,张清琳等.镉的激光时间分辨荧光测定,中国环境检测,1997,13(3):7~9

(下转第 42 页)

图5对比采用双光路(用 ratio 表示)和只取测量路(用 m 表示)的评价结果。

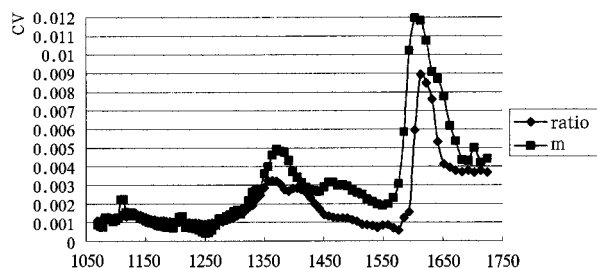


图5 纯水 30h m 路与 m 路/r 路的 cv 曲线

从图5中可以看到,采用双光路后仪器的稳定性有了明显的提高。

3.2 牛奶样品实验

对 80 个牛奶样品进行测量,其主要成分浓度随机分布在如下的范围内:脂肪 1.2% ~ 3.7% (g/L), 蛋白 1.2% ~ 3.4% (g/L), 因牛奶中乳糖含量相对稳定,因此设计实验和建模时本文主要针对这两种成分来进行。运用挪威 CAMO 公司的 Unscrambler 软件进行数据建模和处理,得到的校正模型的相关系数和标准偏差结果为:脂肪的相关系数 0.997,标准

偏差 0.046;蛋白的相关系数 0.998,标准偏差 0.037。实验得到较好的结果。

4 结论

本文介绍自行研制的近红外双光路成分含量测量系统,硬件设计主要采用双光路分光系统以及快速有效数据采集系统,软件方面主要介绍利用 Labview 控制系统进行数据采集和信号的处理与分析。文中通过蒸馏水和牛奶成分测量实验分别对仪器的稳定性和测量精度进行评价,结果表明,该仪器的设计是成功的,可以应用于多组分样品的定性及定量检测。

参考文献

- 1 陆婉珍等. 现代近红外光谱分析技术,北京:中国石化出版社,2000年4月第1版
- 2 何嘉耀,彭荣飞,张展霞. 光谱学与光谱分析,2001,22:68
- 3 The Measurement and Automation Catalog 2002. National Instruments,2002
- 4 胡广书. 数字信号处理—理论、算法与实现,北京:清华大学出版社,1997

Design of the concentrations of components analyzer by near-Infrared spectroscopy

Chang Min¹ Zhang Xuedian¹ Li Chaoyang² Xu Kexin¹

(1. College of Precision Instruments and Opto-electronics Engineering of Tianjin University, Tianjin, 300072)

(2. Radio Factory, Tianjin University, Tianjin, 300072)

Abstract A near-infrared analyzer of components' concentrations based on Near-infrared spectroscopy analysis technique is designed. The spectral range of instrument is between 1100 and 1700nm. It provides models and qualitative/quantitative analysis of samples. The process of measuring is rapid, efficient, environmental friendly. It's not only chosen for laboratory analysis but also in field measurement and real-time online analysis. The structure and performance of the instrument is described, and experimental results are presented to verify the stability and accuracy of the system.

Key words NIR spectroscopy Double beam Data acquisition Concentrations of components

(上接第 39 页)

Selective determination of trace cadmium in water samples by fluorescence spectrometry *

Wang Xiangfeng Zhu Ruohua * * He Runjuan Bao Rongrong
(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing, 100037)

Abstract This paper studies a selective analytical method for the determination of trace cadmium by the fluorescence characteristic of cadmium chelates. The excitation and emission wavelengths of the fluorescence of the complex were 394nm and 520nm respectively. Under the heavy base condition, Cd() could form stable complex selectively with 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid (HQS), and other metal ions such as Zn²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺ could not form the stable complex. The fluorescence was greatly increased in the presence of CTMAB. The results obtained under optimum conditions show that the linear-range is 4.3 × 10⁻⁹ ~ 6.0 × 10⁻⁶ mol/L and the detection limit 4.3 nmol/L. The recoveries are between 117.1% and 121.8% for the determination of tap water and canal water samples. The method is simple, selective and reliable. The method was applied to the analysis of tap water and environmental water samples with satisfactory.

Key words Cadmium 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid (HQS) Fluorescence