

文章编号: 0254 - 5357(2013)01 - 0114 - 05

# Triton X - 114 存在下镉试剂分光光度法测定环境水样中的镉

高琳<sup>1,2</sup>, 陈圣洁<sup>1,2</sup>, 陈芳<sup>1,2</sup>

(1. 光电化学材料与器件省部共建教育部重点实验室, 江汉大学, 湖北 武汉 430056;

2. 江汉大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430056)

**摘要:** 及时监测环境水中的镉含量是预防和治理镉污染的前提, 采用分光光度法测定镉具有简便、迅速、易普及等特点, 然而较低的灵敏度限制了该方法的应用。本文通过选用表面活性剂 Triton X - 114 为增敏剂, 有效地提高了镉试剂分光光度法测定镉离子的灵敏度。研究表明, 在 KOH 溶液中, Triton X - 114 存在下, 镉试剂与镉离子生成橙红色络合物, 显色物质最大吸收峰为 470 nm, 镉离子含量在 0 ~ 10  $\mu\text{g}/25\text{ mL}$  范围内符合比尔定律, 表观摩尔吸光系数达到  $1.25 \times 10^5\text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ , 检测限低至  $5.0\ \mu\text{g}/\text{L}$ 。与 Triton X - 100 以及其他表面活性剂相比, Triton X - 114 的应用能显著提高镉试剂光度法测定镉的吸光度, 表观摩尔吸光系数最高可增加 49%, 检测限也能够降低近 50%, 并且分析方法简便迅速, 易普及, 可应用于环境水以及工业废水中微量或痕量镉的直接测定。

**关键词:** 环境水样; 镉; 镉试剂; Triton X - 114; 表面活性剂; 分光光度法

**中图分类号:** P641; O614.242; O657.31 **文献标识码:** B

重金属镉具有毒害和致癌作用, 即使低浓度的镉离子在人体内积累后也会引起慢性中毒, 甚至会致畸、致癌<sup>[1-2]</sup>。环境水中的镉含量超标是造成目前镉中毒和镉污染事件的主要原因, 世界各国一直把环境水体中镉含量的测定作为环境监测的主要项目之一<sup>[1-2]</sup>。

目前, 国内外对环境微量或痕量镉的测定主要采用原子吸收光谱法<sup>[3]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[4]</sup>、极谱法<sup>[5]</sup>、溶出伏安法<sup>[6]</sup>、质谱法<sup>[7]</sup>、原子荧光光谱法<sup>[8]</sup>等仪器分析方法, 部分采用可见分光光度法<sup>[9-10]</sup>等。其中, 仪器分析方法由于设备购置和使用成本高、对测试人员素质要求高等原因而在基层检测单位难以普及和广泛应用; 可见分光光度法具有准确、经济、操作简单、易普及等特点, 已广泛应用于环境水样和工业废水中镉的测定<sup>[9-12]</sup>, 然而与仪器分析方法相比, 其灵敏度低且检测限高, 对于微量或痕量镉的测定往往难以满足测定要求。为了改善光度法在显色过程中表现出的灵敏度低、溶解性差等不足<sup>[9-13]</sup>, 一般是通过添加表面活性剂

来改善显色条件。例如, 三氮烯类显色剂中镉试剂在表面活性剂 Triton X - 100(TX - 100)或聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等存在下与镉离子显色时<sup>[14-15]</sup>, 表现出相对高的摩尔吸光系数、灵敏度和溶解性。

随着环境水样中镉的测试环境越来越复杂, 需要更高灵敏度、更低检测限( $\mu\text{g}/\text{L}$ )且简便易行的检测方法, 探索和选用具有更高增效作用的表面活性剂是提高光度分析灵敏度的最简便和高效的方法之一。Triton X - 114(TX - 114)与 TX - 100 均属于非离子型表面活性剂, 但是在显色反应中的应用研究和报道较少<sup>[16]</sup>。本文研究了 TX - 114 在镉试剂与镉显色反应中的增效作用, 通过试验可以在不改变现有测试工作环境的基础上, 探索出一种高灵敏度和低检测限的镉试剂光度法, 有利于扩大光度法分析测定环境样品中镉的应用范围。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与主要试剂

TU - 1810 紫外可见分光光度计(北京普析通用

收稿日期: 2011 - 12 - 19; 接受日期: 2012 - 09 - 27

基金项目: 国家自然科学基金项目(21107033); 湖北省教育厅科学技术研究项目(B20114507); 武汉市教育局武汉市属高校科研课题(2009K006)

作者简介: 高琳, 副教授, 硕士生导师, 主要从事金属元素分析研究。E-mail: woshigaolin@yahoo.cn。

仪器公司)。

镉标准溶液(1.0 mg/mL):称取0.1000 g 镉粉(纯度99.99%),用2 mL 50%的HNO<sub>3</sub>溶解后煮沸,定容至100 mL,试验时稀释成2.5 μg/mL标准溶液。

Triton X-114溶液(100 g/L),Triton X-100溶液(100 g/L),KOH溶液(10 g/L),NaOH溶液(10 g/L)。

对硝基苯重氮氨基偶氮苯(镉试剂)溶液(0.30 g/L):准确称取0.03 g 镉试剂溶于0.20 mol/L KOH-乙醇溶液中,定容至100 mL容量瓶中。

酒石酸钾钠-氟化钠-硫脲溶液(联合掩蔽剂):称取2 g NaF、2 g 酒石酸钾钠和2 g 硫脲溶于水中并定容至100 mL。

所有试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

## 1.2 实验方法

移取一定量镉标准溶液于25 mL比色管中,依次加入TX-114溶液2.0 mL、镉试剂溶液2.0 mL、KOH溶液2.0 mL,用水稀释至刻度,摇匀,放置10 min后,在470 nm波长处,用2 cm比色皿和相应试剂空白为参比测量吸光度。

## 2 结果与讨论

镉离子与显色剂镉试剂发生显色反应往往受到不同显色条件的影响,为了获得最佳显色条件和最高灵敏度,往往根据对显色反应的影响程度,依次对显色反应中最大吸收波长、显色介质的种类及用量、显色剂的用量、显色时间和表面活性剂的种类及用量等参数进行实验并逐步确定各个参数值。

### 2.1 吸收光谱

按上述1.2节实验方法操作,于25 mL比色管中,依次加入镉标准溶液、TX-114溶液、镉试剂溶液、KOH溶液,用水稀释至刻度,摇匀,放置10 min后,在分光光度计上测定不同波长处显色剂的光吸收曲线(以水为参比)和显色物质的光吸收曲线(以含显色剂的试剂空白为参比)。吸收光谱如图1所示。

由图1可知,显色剂的最大吸收波长(以水为参比)为555 nm,溶液为暗红色;在显色条件下,镉试剂与镉离子生成紫红色配位物,最大吸收波长(以含显色剂的试剂空白为参比)为470 nm,对比度(Δλ)为85 nm。为了获得高灵敏度和摩尔吸光系数,根据“最大吸收原则”,本文选用470 nm为测定波长。

### 2.2 显色反应介质及用量

显色反应介质对光度分析中灵敏度高低具有显

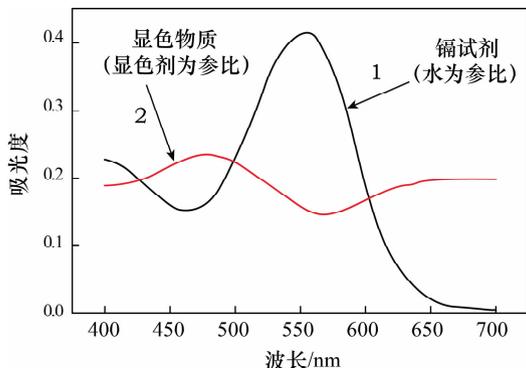


图1 镉试剂及显色络合物的光吸收曲线

Fig.1 Absorption spectra of cation and its cadmium chelate  
1—镉试剂(以水为参比)吸收光谱;2—显色络合物(以不加镉标准溶液的试剂空白为参比)的吸收光谱。

著影响,三氮烯类显色剂主要在碱性介质中显色。为了分析KOH或NaOH对显色反应的影响,按照上述试验方法,在25 mL比色管中分别加入镉标准溶液、TX-114溶液、镉试剂溶液、KOH溶液2.0 mL或NaOH溶液2.0 mL,以去离子水稀释至25 mL定容,混匀后放置10 min,用2 cm比色皿,不加镉离子的相应试剂空白为参比,于470 nm测定波长条件下测量吸光度。结果表明,使用10 g/L的KOH或NaOH溶液调节显色液酸碱度,所测得的吸光度一致,本文选用KOH为显色介质。

为了确定KOH用量对显色反应的影响,在系列25 mL比色管中加入镉标准溶液1.0 mL、TX-114溶液2.0 mL、镉试剂溶液2.0 mL及不同体积KOH溶液,以去离子水稀释至刻度,混匀,以2 cm比色皿,不加镉离子的对应试剂空白为参比,在470 nm波长处测量吸光度,实验结果(图2)表明,KOH溶液用量在1.2~2.2 mL之间吸光度稳定且达到最高值。由于实际测试过程中还需要考虑溶样酸可能产生的影响,因此本文确定KOH溶液用量为2.0 mL。

### 2.3 显色剂用量及生成络合物稳定性

在系列25 mL比色管中加入镉标准溶液1.0 mL、TX-114溶液2.0 mL、KOH溶液2.0 mL和不同体积的镉试剂溶液,加去离子水稀释至刻度,摇匀,用2 cm比色皿,以不加镉离子的相应试剂空白为参比,于470 nm波长处测量吸光度。由图3的实验结果可知,显色剂镉试剂溶液用量在1.9~2.4 mL附近吸光度最大且稳定,能够获得较高的灵敏度,本文选用显色剂镉试剂用量为2.0 mL。

室温下,在系列25 mL比色管中分别加入镉标准溶液1.0 mL、Triton X-114溶液2.0 mL、镉试剂溶液2.0 mL、KOH溶液2.0 mL,以去离子水定容至

刻度,摇匀,分别静置4、6、8、10、12、14、30、120 min后,用2 cm 比色皿,于470 nm 波长处测量吸光度。由图4实验结果可知,显色时间达到9 min 后显色液的吸光度达到最大值并趋于稳定,显色反应已进行完全。本文选择显色后放置10 min 再进行比色,显色液放置时间至少2 h 无变化。

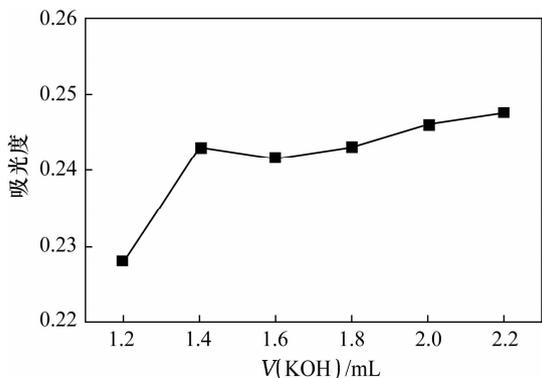


图2 KOH加入体积对吸光度的影响  
Fig. 2 Effect of KOH concentration on Cd absorbance

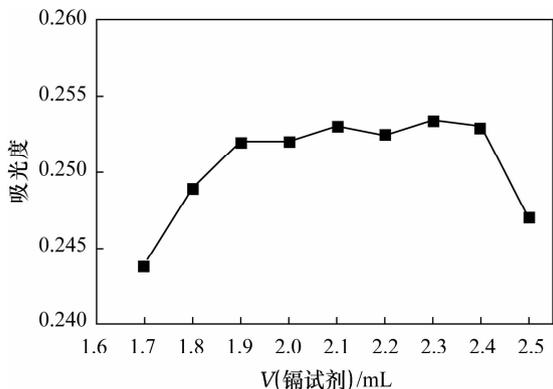


图3 镉试剂加入体积对吸光度的影响  
Fig. 3 Effect of cadion concentration on Cd absorbance

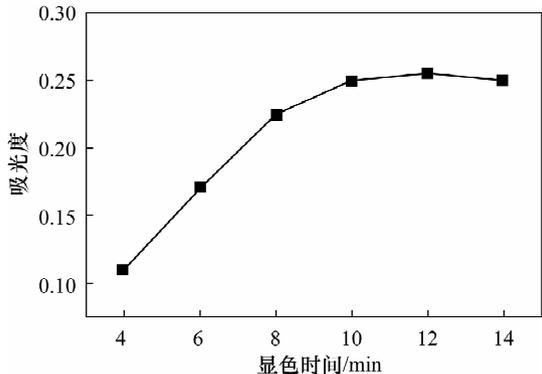


图4 显色时间对吸光度的影响  
Fig. 4 Effect of coloration time on Cd absorbance

## 2.4 表面活性剂的选择与用量

三氮烯类显色剂与金属离子生成的有色络合物在水中的溶解度较小,为了改善此类有色络合物在水溶液溶解性,同时为了提高显色反应的平衡常数和灵敏度,在显色过程中往往使用具有两亲性的表面活性剂进行增溶增敏。

不同类型表面活性剂对显色反应具有不同的增效作用。本实验以常用的表面活性剂TX-100 为比较对象,在系列25 mL 比色管中,各加入镉标准溶液1.0 mL、镉试剂溶液2.0 mL、KOH 溶液2.0 mL 和不同表面活性剂TX-114 和TX-100 各2.0 mL 于比色管中,去离子水稀释至刻度。用2 cm 比色皿在470 nm 波长处以试剂空白为参比测量吸光度。结果表明,在TX-114 存在下显色物质的吸光度达到0.207,而TX-100 存在下的吸光度为0.139,相比采用TX-114吸光度提高了49%,与未添加表面活性剂时(吸光度为0.096)相比,吸光度提高100%以上,即表面活性剂TX-114 比TX-100 具有更高的增敏增溶作用,本实验选用TX-114 为增敏增溶试剂。

在不改变前述其他显色条件的情况下,变化TX-114溶液的加入体积,用2 cm 比色皿,在470 nm 波长处测量吸光度。由图5 实验结果可知, TX-114溶液用量在1.8~2.0 mL 附近吸光度最大且稳定,本实验确定TX-114 溶液用量为2.0 mL。

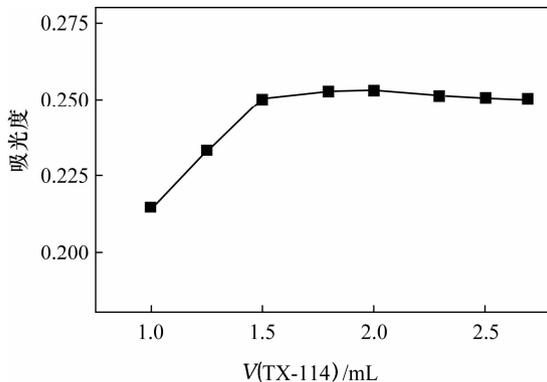


图5 TX-114 用量对吸光度的影响  
Fig. 5 Effect of TX-114 concentration on Cd absorbance

## 2.5 共存离子的影响

按前述试验方法,在25 mL 溶液中,当镉离子含量为2.5 μg,相对误差在±5% 以内时,至少允许以下离子共存(μg): Na<sup>+</sup> (250)、Zn<sup>2+</sup> (100)、Pb<sup>2+</sup> (40)、Ni<sup>2+</sup> (20)、Cu<sup>2+</sup> (20);加入2 mL 混合掩蔽剂

时,至少允许以下离子共存( $\mu\text{g}$ ):  $\text{K}^+$  (1000)、 $\text{Na}^+$  (1000)、 $\text{NO}_3^-$  (1000)、 $\text{SO}_4^{2-}$  (2000)、 $\text{Ca}^{2+}$  (200)、 $\text{Mg}^{2+}$  (500)、 $\text{Zn}^{2+}$  (100)、 $\text{Al}^{3+}$  (200)、 $\text{Mn}^{2+}$  (100)、 $\text{Fe}^{3+}$  (20)、 $\text{Cu}^{2+}$  (20)、 $\text{Pb}^{2+}$  (40)、 $\text{Ni}^{2+}$  (20)。

## 2.6 标准曲线及线性范围

取系列 25 mL 比色管,分别加入不同体积的镉标准溶液、TX-114 溶液 2.0 mL、镉试剂溶液 2.0 mL、KOH 溶液 2.0 mL,去离子水定容,振荡,静置 10 min 后,用 2 cm 比色皿,于 470 nm 波长处测量吸光度。结果表明:镉含量在 0~10  $\mu\text{g}/25\text{ mL}$  内呈线性关系,线性回归方程  $A = 0.043\rho + 0.0042$  ( $\rho$  的单位为  $\mu\text{g}/25\text{ mL}$ ),  $r = 0.9982$ ; 表观摩尔吸光系数  $\varepsilon_{470} = 1.25 \times 10^5\text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ; 检测限为 5.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

与 TX-100 存在下的镉试剂-分光光度法相比(表 1)可知,本法具有更高的灵敏度(表观摩尔吸光系数)、精密度(RSD)以及更低的检测限,与文献报道的表面活性剂 PVP 存在下镉试剂测定镉的显色反应相比也表现出了更高的灵敏度[PVP 存在下的  $\varepsilon_{470} = 1.09 \times 10^5\text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ]<sup>[14]</sup>。

表 1 不同方法的线性范围、灵敏度和相对标准偏差

Table 1 Linear ranges, sensitivities and relative standard deviations of different methods

测试方法	线性范围 $\rho(\text{Cd})/$ ( $\mu\text{g} \cdot 25\text{ mL}^{-1}$ )	$\varepsilon_{470}/(\text{L} \cdot$ $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	RSD/% ( $n=5$ )	检测限/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
镉试剂-TX-114	0~10	$1.25 \times 10^5$	2.205	5.0
镉试剂-TX-100	0~10	$8.17 \times 10^4$	3.443	7.5

## 3 实际环境水样分析

采集湖水及工业废水水样,加硝酸调至弱酸性,过滤,移取含  $\text{Cd}^{2+}$  的水样(镉离子质量不大于 10  $\mu\text{g}$ )于 25 mL 容量瓶中,按实验方法操作,用 2 cm 比色皿,在 470 nm 波长处测量吸光度,同时制作标准曲线。由测定结果(表 2)可知,分析结果与石墨炉原子吸收光谱法(FAAS)基本一致。

表 2 环境水样中 Cd 的测定结果

Table 2 Analytical results of Cd in environment water samples

实际水样	$\rho(\text{Cd})/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$			回收率/%	FAAS 法测定总量 $\rho(\text{Cd})/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$
	本底值	加入量	测定总量		
湖水	未检出	0.050	0.048	95.5	0.048
工业废水	0.210	0.200	0.410	100.0	0.415

## 4 结语

通过对 TX-114 共存条件下镉试剂与镉的显色反应进行研究,结果表明 TX-114 对镉试剂与镉离子的显色反应具有更强的增敏作用。与 TX-100 和其他离子型表面活性剂相比, TX-114 在镉试剂测定镉的光度分析应用中能够显著提高显色物质的吸光度,获得更高的灵敏度和更低的检测限,表观摩尔吸光系数提高了 49%,检测限降低近 50%。

本文建立的光度法操作简便,易推广普及,适用于环境中微量或痕量镉的直接测定,并有望实现采样现场的可视化检测,对我国环境水质监测和环境污染防治具有一定的意义。

## 5 参考文献

- [1] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002: 323.
- [2] 黄秋婵,韦友欢,黎晓峰. 镉对人体健康的危害效应及其机理研究进展[J]. 安徽农业科学,2007,35(9): 2528-2531.
- [3] 李昌明,魏祖安,李文华,韦桂水,梅冰,蒋影. 石墨炉原子吸收法快速连续监测柳江水中镉[J]. 中国卫生检验杂志,2012,22(6): 1298-1300.
- [4] 朱振科,陈建国,金献忠,陈少鸿,葛宣宁,魏丹毅. 可溶性滤膜分离富集电感耦合等离子体原子发射光谱法对水中痕量镉铜铅与锌的同时测定[J]. 分析测试学报,2010,29(6): 599-602.
- [5] 王锋. 示波极谱法测定饮料中铅和镉[J]. 理化检验: 化学分册,2005,41(3): 204-205.
- [6] 倪超,朱超云,宋伟. 多壁碳纳米管钼膜修饰电极示差脉冲溶出伏安法测定水中镉和铅[J]. 光谱实验室,2011,28(4): 1943-1947.
- [7] 周丽萍,李中玺. 王水提取-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中微量银、镉、铋[J]. 分析试验室,2005,24(9): 20-25.
- [8] 陈明丽,付海阔,孟皓,王建华. 离子液体双水相萃取蒸气发生原子荧光法测定痕量镉[J]. 分析化学,2010,38(9): 1299-1304.
- [9] 于秀兰,田松涛,孟凡金. 三氮烯类试剂在光度分析中的应用进展[J]. 岩矿测试,2011,30(2): 131-137.
- [10] 魏复盛,滕恩江,李前荣,沈乃葵. 新镉试剂双波长分光光度法测定 ppb 级痕量镉[J]. 分析化学,1985,13(10): 762.
- [11] 颜莎,满瑞林,彭天兰,乔亮杰. 镉试剂正负峰加和法测定水中镉[J]. 分析试验室,2009,28(11): 68-70.
- [12] 麻威武,张春牛,郑云法. 1-(4-硝基苯基)-3-(5,6-二甲基-1,2,4-三氮唑)-三氮烯的合成及与

- 镉的显色反应[J]. 岩矿测试, 2007, 26(6): 469 - 471.
- [13] 樊学忠, 刘志平, 聂天明. 新显色剂 2-氯-5-羧基苯重氮氨基偶氮苯的合成及与镉显色反应的研究[J]. 分析试验室, 1994, 13(6): 39.
- [14] Hsu C G, Hu C S, Jing J H. Spectrophotometric determination of cadmium with cadion [J]. *Talanta*, 1980, 27(1): 676 - 678.
- [15] 徐钟隽, 胡昭圣, 金基红. 用镉试剂光度测定工业废水中微量镉[J]. 华东师范大学学报: 自然科学版, 1979(1): 74 - 80.
- [16] 虞精明, 谢勤美, 吴爱贞. 环境水样中表面活性剂的光度分析进展[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(7): 1330 - 1332.

## Spectrophotometric Determination of Cd ( II ) in Environmental Water Samples with Cadion in the Presence of Triton X-114 Surface Active Agent

GAO Lin<sup>1,2</sup>, CHEN Sheng-jie<sup>1,2</sup>, CHEN Fang<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Optoelectronic Chemical Materials and Devices of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuhan 430056, China;

2. School of Chemistry and Environmental Engineering, Jiangnan University, Wuhan 430056, China)

**Abstract:** It is vital to monitor the cadmium (Cd) content in environmental water over time, as it is a prerequisite to prevent and control Cd contamination. Spectrophotometric determination of Cd was simple, rapid and well established. However, low sensitivity limits the application of Spectrophotometry to determine Cd content in environmental water samples. The sensitivity of Cd can be significantly improved for Spectrophotometry by using the surface active agent Triton X-114. In a KOH medium, Cd ions react with cadion to form orange complex. In tests, the maximum absorption and molar absorptivity for the orange complex were 470 nm and  $1.25 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ , respectively. Beer's law was obeyed for 0 - 10  $\mu\text{g}$  of Cd in 25 mL of solution. The detection limit was 5.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ . Compared with Triton X-100 and other surface active agents, Triton X-114 can increase maximum of 49% to the molar absorption coefficient and reduced about 50% of the detection limit. This method is simple, fast and suitable to determine directly major or trace Cd in environmental water and industrial wastewater.

**Key words:** environmental water samples; cadmium; cadion; Triton X-114; surface active agent; spectrophotometry