

监测与评价

四苯基卟啉与镉()的高灵敏显色反应研究

赵彩凤^{1,2,3} 邵赛^{1,2,3} 邵颖^{1,2,3} 张乐平^{1,2,3}

- (1.湖南省农业科学院核农学与航天育种研究所,湖南 长沙 410125;
2.湖南省农业生物辐照工程技术研究中心,湖南 长沙 410125;
3.生物辐照技术湖南省工程研究中心,湖南 长沙 410125)

摘要:分析了四苯基卟啉(Tetraphenylporphyrin, TPP)与镉()的显色反应条件和应用情况。结果表明,在表面活性剂 Tween-80、辅助配合剂邻菲罗啉和 pH=10.1 的硼砂-氢氧化钠缓冲介质中, Cd()与 TPP 经沸水浴加热 10 min 即可完全络合,吸收峰在 437.2 nm 达到最大值, Cd()含量在 0~7 μ g/25 mL 范围内呈线性关系,表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{437.2} = 3.43 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,显色体系具有理想的选择性及灵敏度,可用于面粉、湖水中痕量 Cd()的测定。

关键词:四苯基卟啉;分光光度法;镉();显色

中图分类号:X83 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2018)02-0047-03

STUDY ON THE HIGH SENSITIVE COLOR REACTION OF TETRAPHENYLPORPHYRIN WITH CADMIUM()

ZHAO Cai-feng^{1,2,3} SHAO Sai^{1,2,3} SHAO Ying^{1,2,3} ZHANG Le-ping^{1,2,3}

- (1. Institute of Nuclear Agricultural Science and Space Mutation Breeding, Hunan Academy of Agriculture Sciences, Changsha 410125, China; 2. Hunan Province Engineering Technology Research Center of Agricultural Biological Irradiation, Changsha 410125, China; 3. Hunan Province Biological Irradiation Technology Engineering Research Center, Changsha 410125, China)

Abstract: The applications and conditions of color reaction of tetraphenylporphyrin (TPP) with cadmium () were studied. The experimental results show that in Tween-80 solution, phenanthroline solution or borax-NaOH buffer solution (pH = 10.1), cadmium () and TPP can be completely complexed after heating for 10 min in a boiling water bath. The maximum absorption peak appears at $\lambda_{\max} = 437.2 \text{ nm}$. A linear relationship appears when the Cd() concentration is between 0-7 μ g/25 mL. This color system possesses ideal selectivity and high sensitivity which make it available for Cd() detection in flour and lake water.

Key words: Tetraphenylporphyrin; Spectrophotometry; Cadmium (); Color reaction.

镉具有蓄积性,可以通过食物链对人类产生危害,因此痕量 Cd()的测定是必要的^[1,2]。显色

分光光度法所用的试剂有偶氮类、三氮烯类、三苯甲醛类及经典的双硫脲等,这些方法摩尔吸光系数小,灵敏度差,均需用有机溶剂萃取,操作繁琐,且有一定毒性^[3-5]。卟啉是卟吩外环带有取代基的衍生物和同系物的总称,是一种特殊的大环共轭芳香体系,其典型代表是四苯基卟啉(tetraphenylporphyrin,简称 TPP 或 TPPH₂)。卟啉最显著的化

收稿日期:2017-09-25

基金项目:湖南省农业生物辐照工程技术研究中心自然科学基金开放项目(2016KF002);湖南省农业科学院科技创新项目(2016QN09);湖南省环境保护厅科研课题湘财建指[2016]59号。
第一作者简介:邵赛,13975815128,226400382@qq.com,本科,副研究员,主要从事核辐射与环保新材料研究。

学特性是其易与金属离子生成 1:1 配合物,且配合物的稳定性较高^[6,7]。卟啉类试剂具有显色稳定,灵敏度高,引起了学者的广泛关注^[8,9]。近年来,经过国内外分析化学工作者的努力,对卟啉类化合物在重金属离子定量分析方面的研究取得了不少新的进展,在药品^[10]、环境水样^[11]、食品^[12]和烟草^[13]中重金属离子检测中得到应用。

本文利用 TPP 作为显色剂,应用分光光度法测定痕量的 Cd(),分别考察了 TPP 的添加量、缓冲介质及用量、表面活性剂、辅助配合剂、加热时间、共存离子的干扰等因素对吸光度的影响,并利用此法直接测定了面粉及湖水中痕量 Cd()。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

紫外可见分光光度计:Lab Tech UV, 型号:Blue Star A,北京莱伯泰科仪器股份有限公司。

镉标准储备液:1 000 $\mu\text{g/L}$, 购于国家标准物质研究中心,使用时稀释成 5 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作液。TPP 溶液: 1.0×10^{-4} mol/L,用 N,N-二甲基甲酰胺溶液配制。硼砂-氢氧化钠缓冲溶液:pH 10.6,0.5 mol/L。表面活性剂:Tween-80,溴化十六烷基三甲基铵(CTMAB),十二烷基硫酸钠(SDS),TritonX-100 水溶液均为 10 % (w/w)。辅助配合剂:邻菲罗啉乙醇溶液,8-羟基喹啉,抗坏血酸,盐酸羟胺,草酸水溶液均为 1.0×10^{-2} mol/L。试剂无特殊说明,均为分析纯。

1.2 实验方法

于 25 ml 的比色管中,依次加入 1 mL 5 $\mu\text{g/L}$ Cd(),4 mL pH 10.6 硼砂-氢氧化钠缓冲液,3 mL Tween-80 溶液,3 mL 邻菲罗啉,2.5 mL TPP,摇匀,沸水加热 10 min,流水冷却,去离子水稀释至刻度,用 1 cm 比色皿,在 437.2 nm 处测定吸光度。

2 结果与讨论

2.1 络合物的吸收光谱

以未加 Cd()标准液的空白试剂为参比,在 425-460 nm 范围测定络合物的吸光度,其吸收曲线如图 1 所示,其吸收峰在 437.2 nm 处最大,即络合物的最大吸收波长为 $\lambda_{\text{max}}=437.2$ nm,故以下体系选用测定波长为 437.2 nm。

2.2 显色剂 TPP 的用量

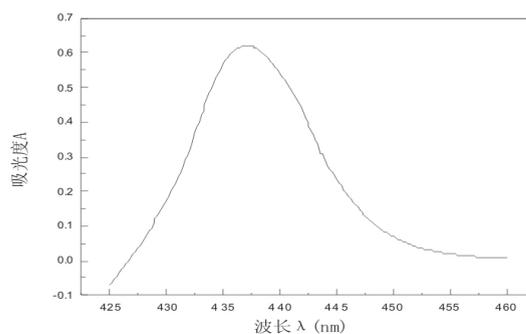


图 1 络合物的吸收光谱

在 5.0 $\mu\text{g}/25$ mL Cd()离子存在的情况下,按实验方法加入不同量的 1.0×10^{-4} mol/L 的显色剂 TPP,结果如图 2 所示,加入量为 2.5 mL,吸光度达到稳定,故以下体系 TPP 的加入量选用 2.5 mL。

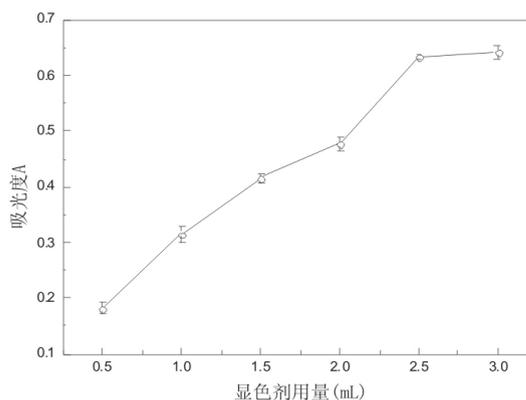


图 2 显色剂浓度对配合物吸光度的影响

2.3 缓冲介质及用量

溶液酸度对络合物生成具有重要的影响。本研究采用硼酸-硼砂及硼砂-NaOH 缓冲体系,在不同 pH 条件下进行显色,如图 3 所示,pH 为 10.1 的硼砂-NaOH 缓冲体系中,吸光度最大且稳定,故显色酸度取 pH 10.1。硼砂-NaOH 缓冲溶液的用量为 4 mL。

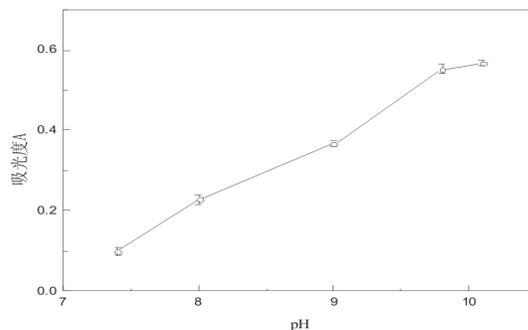


图 3 pH 值对配合物吸光度的影响

2.4 表面活性剂的作用

由于表面活性剂的缔合和胶束化双重作用,可起到提高摩尔吸光系数及增敏、增溶的作用^[14-16]。本文分别试验了 10 % (w/v) Tween-80、SDS、TritonX-100、CTMAB 等表面活性剂对显色反应的增敏的影响,结果如图 4 所示,Tween-80 有最大且稳定的吸光度,添加量为 3 mL。

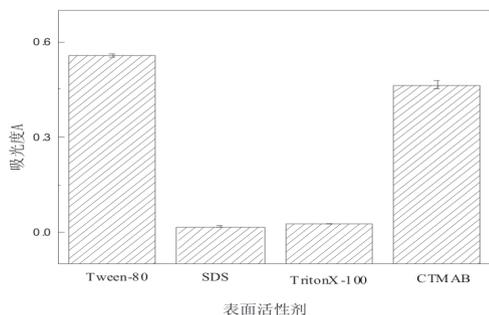


图 4 不同表面活性剂对配合物吸光度的影响

2.5 辅助配合剂的影响

一些有机试剂对显色反应速度有显著的催化作用^[6,7],本研究试验了 1.0×10^{-2} mol/L 邻菲罗啉、8-羟基喹啉、抗坏血酸、盐酸羟胺、草酸等辅助试剂对 Cd(II) 显色反应的催化作用,结果如图 5 所示,发现邻菲罗啉对体系有较好的催化作用,邻菲罗啉为辅助配合剂的体系吸光度最大,稳定性最好。故选择邻菲罗啉为辅助试剂,用量为 3 mL。

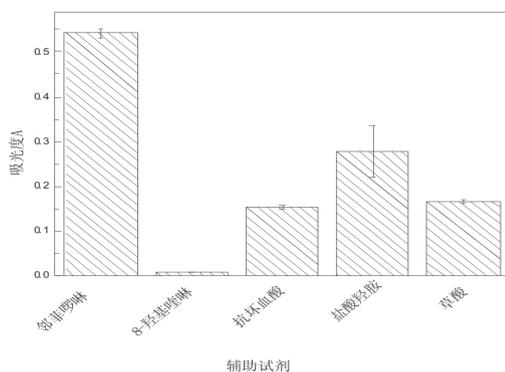


图 5 不同辅助试剂对配合物吸光度的影响

2.6 加热时间的影响及稳定性

在沸水浴中加热 5~30 min,在 10 min 后显色反应完全且稳定,确定沸水浴中加热 10 min。显色反应在 24 h 内保持稳定。

2.7 标准工作曲线的绘制

按实验方法显色,测定不同质量浓度的 Cd(II) 时的吸光度,绘制标准工作曲线,如图 7 所

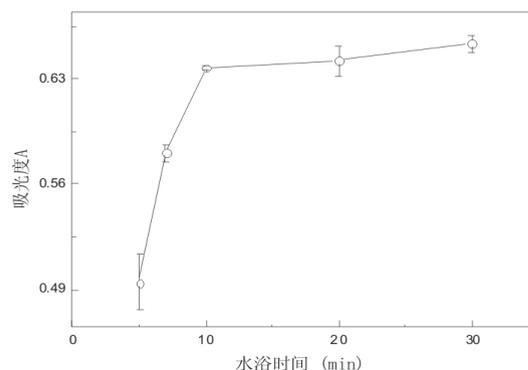


图 6 加热时间对配合物吸光度的影响

示,Cd(II) 浓度在 $0-7 \mu\text{g}/25 \text{ mL}$ 范围内呈线性相关。线性回归方程为 $C_{(\mu\text{g}/25\text{mL})} = 8.18A_{437.2} - 0.009$,相关系数为 $r=0.999$ (图 7),计算得表观摩尔吸光率 $\epsilon_{437.2} = 3.43 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

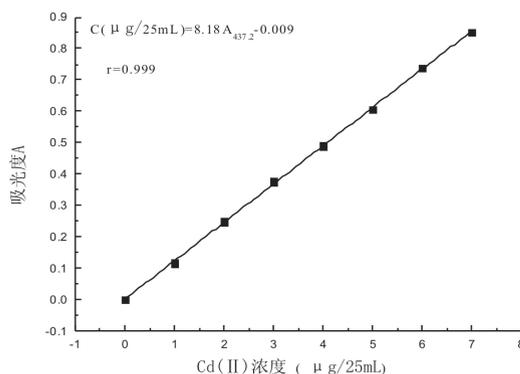


图 7 工作曲线

2.8 共存离子的影响

分别试验了单一掩蔽剂酒石酸钾钠,三乙醇胺及其酒石酸钾钠与三乙醇胺的混合掩蔽剂对显色反应及其共存离子的影响,发现单一的三乙醇胺(200 g/L)的掩蔽效果较好,试验采用加入量为 1.0 mL。当测定 $5 \mu\text{g}/25 \text{ mL}$ 的 Cd(II) 时,相对测定误差不大于 $\pm 5\%$ 时共存离子的允许量为(以 $\mu\text{g}/25 \text{ mL}$ 计): Fe^{3+} (10); Mn^{2+} (8); Mg^{2+} (8); K^+ (1000); Cr^{3+} (10); Zn^{2+} (10); Pb^{2+} (10); Co^{2+} (5); NH_4^+ (500); PO_4^{3-} (100); Ca^{2+} (400)。

2.9 样品分析

面粉:将市售的面粉在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干至恒重,称取 6.0 g(精确至 0.0001 g)于 200 mL 的高脚烧杯中,加入 10 mL 混合酸(浓硝酸:高氯酸=3:1),加盖过夜;电炉消解,若样品变棕黑色,再加混合酸至冒白烟,消化液无色透明,冷却,调至中性,以水定容至 10 mL^[17]。

湖水:取湖水 100 mL,加入 1 mL 硝酸硝化,浓缩至 5 mL,冷却,调至中性,以水定容至 10 mL^[18]。

加入 1mL 三乙醇胺做为掩蔽剂,按实验方法进行测定,并进行加标回收实验,结果见表 1。

表 1 样品中 Cd()的测定结果

样品	取样量 (mL)	测定值 (μg)	样品含量 ($\mu\text{g/g}$)	加入量 (μg)	总量 (μg)	回收率 (%)			
面粉	5.0	0.9210	0.3070	0.1000	1.0230	102.00			
				0.2000	1.1200	99.50			
				0.3000	1.2230	100.67			
				0.3500	1.2690	99.43			
湖水	1.0	2.7635	0.2764	0.1000	2.8639	100.40			
				1.5	4.1450	0.2763	0.2000	4.6120	98.50
				2.0	5.5290	0.2765	0.3000	5.8320	101.00
				2.5	6.9086	0.2763	0.3500	7.2581	99.86

3 结论

高灵敏显色剂 TPP,在表面活性剂 Tween-80,辅助配合剂邻菲罗啉及 pH10.1 的硼砂-氢氧化钠缓冲介质中,显色体系的选择性及灵敏度均理想,用于测定面粉及湖水中痕量的 Cd(),加标回收率接近 100%。这为痕量 Cd()的测定提供了一种快速、简便、实用及准确的测定方法。

参考文献

[1] ZHANG Y J, CAI Y, YU Y L, et al. A miniature optical emission spectrometric system in a lab-on-valve for sensitive determination of cadmium[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 976:45-51.

[2] RAHMI, LELIFAJRI, JULINAWAT, et al. Preparation of chitosan composite film reinforced with cellulose isolated from oil palm empty fruit bunch and application in cadmium ions removal from aqueous solutions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017,170:226-233.

[3] LI Zaijun, TANG Jian, PAN Jiaomai. Determination of cadmium in tableware leach solution by spectrophotometry using 2,6 - dimethylphenyldiazoaminobenzene [J]. *Food Control*, 2006, 17(7):551-556.

[4] 丁静,陈欣,孙舒婷,等. 5,10,15-三吡啶基-20-苯基卟啉荧光猝灭法测定镉[J]. *冶金分析*, 2009, 29(9):48-51.

[5] 丁静,孙舒婷,孙诺,等. 卟啉类显色剂在重金属离子分析中的研究及应用[J]. *分析测试技术与仪器*, 2008, 14(1):3-9.

[6] 俞善辉,陈硕枫,王冰,等. Meso-四(3,4-二甲氧基苯基)卟啉的合成及其与镉()的显色反应研究[J]. *冶金分析*, 2002, 22(6):11-13.

[7] 吴继魁,俞善辉,王麟生,等. Meso-四[3,5-二(三氟甲基)苯基]卟啉与镉的显色反应研究[J]. *分析实验室*, 2004, 24(4):64-66.

[8] HUANG Wenbin, Gu Wei, HUANG Hongxia, et al. A porphyrin-based fluorescent probe for optical detection of toxic Cd²⁺ ion in aqueous solution and living cells [J]. *Dyes and Pigments*, 2017,143:427-435.

[9] ANTONANGELO A R, BEZZU C G, MUGHAL S S, et al. A porphyrin-based microporous network polymer that acts as an efficient catalyst for cyclooctene and cyclohexane oxidation under mild conditions[J]. *Catalysis Communications*, 2017,99:100-104.

[10] 李方,郑怀礼. 卟啉配合物-巯基棉体系分光光度法测定中药中铅、镉、铜[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24(2):197-199.

[11] 李俊,张兆威,张华山. meso-四(3-氯-4-磺酸苯基)卟啉与钨(II)显色反应的光度法研究 [J]. *分析科学学报*, 2001, 17 (5):387-390.

[12] 李洁. 四-(4-三甲胺苯基)卟啉同时测定食品中的微量铜和锌[J]. *食品研究与开发*, 2002, 23(4): 77-78.

[13] 刘巍,杨光宇,王保兴,等. 四-(对甲基苯基)-卟啉柱前衍生固相萃取富集高效液相色谱法测定烟草中痕量铅、镉、汞[J]. *分析化学*, 2003, 31(4): 463-466.

[14] 黎先超,胡景,孙小梅. 原卟啉-吐温 80-硫酸铵液固体系分离和测定铜、镍的研究[J]. *冶金分析*, 2006, 26(3):72-74.

[15] ZHANG Zhen, WANG Zheng, LI Qing, et al. Determination of trace heavy metals in environmental and biological samples by solution cathode glow discharge-atomic emission spectrometry and addition of ionic surfactants for improved sensitivity [J]. *Talanta*, 2014, 119:613-619.

[16] 周连文,韩士田,刘彦钦,等. 在阴离子表面活性剂存在下 Meso-四-(4-吡啶)卟啉与铅的显色反应[J]. *光谱实验室*, 2004, 21 (6):1063-1065.

[17] 孙灵霞,黄现青,赵改名,等. 消解方法对面粉中铅含量测定的影响[J]. *浙江农业科学*, 2010, 4:883-885.

[18] 余金静,乔欢欢,李健. 水中重金属监测前处理方法 [J]. *能源环境保护*, 2015, 29(1):63-64.