

TPB 增敏酸性品红共振瑞利散射 测定皮蛋中的 Cd

张淑琼, 邓桂花, 曾庆瑞, 江虹*

(长江师范学院化学化工学院, 武陵山片区绿色发展协同创新中心, 重庆 408100)

摘要:建立了检测皮蛋中 Cd 的共振瑞利散射法,研究了共振瑞利散射光谱特征、共存物质的影响及反应机理。在 pH 4.81 的 Tris-盐酸缓冲介质中,溴代十六烷基吡啶(TPB)增敏酸性品红与 Cd(II)结合生成三元离子缔合物,使体系的共振瑞利散射(RRS)显著增强并产生新的 RRS 光谱,在最大共振瑞利散射峰 372 nm 处, Cd(II)的质量浓度在 0.004~0.39 mg/L 范围内与体系的共振瑞利散射增强程度(ΔI_{RRS})呈线性关系,定量限为 0.019 mg/kg。方法简便、准确、灵敏,加标回收率为 97.1%~102%,相对标准偏差 $RSD(n=5)$ 为 2.3%~2.8%。方法适于皮蛋中 Cd 的测定。

关键词:溴代十六烷基吡啶;酸性品红;Cd;皮蛋;共振瑞利散射

中图分类号:O657.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)08-0207-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.08.048

Determination of cadmium in preserved eggs by resonance Rayleigh scattering method with cetylpyridine bromide sensitization acid magenta

ZHANG Shu-qiong, DENG Gui-hua, ZENG Qing-rui, JIANG Hong*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China)

Abstract: A new resonance Rayleigh scattering (RRS) method for the determination of Cd in preserved eggs is established. The spectrum characteristics of RRS, the effects of coexistent substances and reaction mechanism of ternary complex are discussed. In a tris-hydrochloric acid buffer medium of pH 4.81, cetylpyridine bromide (TPB) increases sensitivity of acid magenta and combines with cadmium(II) to form ternary ion association complexes, which distinctly enhances RRS of system and produces a new RRS spectrum. The maximum RRS peak locates at 372 nm. The mass concentration of cadmium(II) in the range of 0.004 to 0.39 mg·L⁻¹ is directly proportional to the RRS enhanced intensity (ΔI_{RRS}) of system with the limit of quantitation at 0.019 mg·kg⁻¹. This method is simple, accurate and sensitive. The recovery rate of adding standard substance is in the range of 97.1%~102%. The relative standard deviation ($n=5$) is 2.3%~2.8%. This method is suitable for the determination of cadmium in preserved eggs.

Key words: cetylpyridine bromide; acid magenta; cadmium; preserved eggs; resonance Rayleigh scattering

Cd 是一种毒性较大的重金属元素,对人体的肾、肝、骨骼等会造成伤害,并造成致畸、致癌甚至死亡。皮蛋(又名松花蛋)是中国特有的一种蛋加工食品,而皮蛋在加工制作过程中,尽管现代技术用 CuSO₄ 代替了传统制作中的黄丹粉,但仍难免将重金属元素带入到皮蛋中,仍不能排除重金属元素对产品造成的污染问题。因此,研究皮蛋中的 Cd 具有一定的实际意义。目前,测定 Cd 的方法主要有原子吸收法^[1-4]、电感耦合等离子体质谱法^[5-6]、电

化学法^[7-8]、X 射线荧光光谱法^[9-10]、分光光度法^[11-12]和共振瑞利散射法^[13]等。原子吸收法虽灵敏度高,但仪器价格较贵,不易普及。电感耦合等离子体质谱法虽有高的精密度和良好的稳定性,检出限低,但仪器运行和维护的成本较高。电化学法虽可同时测定多种离子,但检测成本较高。X 射线荧光光谱法虽操作简便、快速,但条件要求较苛刻。分光光度法虽操作简便、快速,但灵敏度不高。共振瑞利散射(RRS)法有很高的灵敏度,广泛用于环境、药

收稿日期:2017-01-24

基金项目:重庆市教委科技基金资助项目(KJ1401226);长江师范学院科技基金资助项目(2016CXX088)

作者简介:张淑琼(1963-),女,学士,副教授,研究方向为分子光谱分析,zhangshuqiong2017@163.com;江虹(1956-),女,学士,教授,研究方向为分子光谱分析,通讯联系人,jianghongch@163.com。

物等分析领域^[13],而在食品领域中却用得很少。笔者以酸性品红作探针,用溴代十六烷基吡啶(TPB)作增敏剂,利用 Cd(II)对酸性品红-TPB 反应后体系的共振瑞利散射线性增强作用,建立了测定痕量 Cd 的共振瑞利散射新方法,并用于皮蛋中 Cd 的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

F-2500 型荧光分光光度计,日本日立公司生产;pHS-3C 精密酸度计,上海虹益仪器仪表有限公司生产。

酸性品红(acid magenta, AMR)溶液: 1.00×10^{-4} mol/L; Cd(II)标准溶液:称取适量 Cd(NO₃)₂·4H₂O(质量分数为 99.99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产)于小烧杯中,用水溶解后配成 11.24 mg/L 贮备液,取此液稀释 10 倍,即得操作液。溴代十六烷基吡啶(hexadecylpyridinium bromide, TPB)溶液:称取适量 TPB,用少量无水乙醇溶解后加水配成 400 mg/L。pH 3.0~9.2 Tris(三羟甲基氨基甲烷)-盐酸缓冲溶液:用 0.20 mol/L Tris 溶液与 0.10 mol/L 盐酸混合,用酸度计测定,配成系列缓冲溶液。所有试剂均为分析纯,试验用水为超纯水。

样品 1#~3#皮蛋,购自重庆市场。

1.2 样品处理

取 1#~3#皮蛋各 3 个,去壳后将其切碎,研匀,称取皮蛋 1# 28.832 5 g, 2# 29.566 3 g, 3# 28.976# 2 g, 分别置于瓷坩埚中,在可控电炉上低温加热至样品完全炭化,再调温至 500~550℃灼烧灰化约 6 h,取出冷却,加 3.0 mL 1:1 硝酸润湿灰分,低温加热蒸干,再在 500~550℃灼烧 2 h,放冷,取出坩埚,加入 2.0 mL 1:1 硝酸溶液和 5 mL 水,搅拌,低温加热至灰分完全溶解,冷却后过滤,用水定容至 25 mL,即得待测液。

1.3 实验方法

于 10 mL 具塞比色管中准确加入适量的 1.124 mg/L Cd(II)标准溶液或样液,再加入 2.00 mL 1.00×10^{-4} mol/L 酸性品红溶液、1.50 mL pH 4.81 Tris-盐酸缓冲溶液和 0.100 mL 400 mg/L TPB 溶液,用水定容,摇匀,25 min 后,在荧光光度计上,以 $\lambda_{ex} = \lambda_{em} = 220$ nm,测定狭缝为 5.0 nm,同步扫描 RRS 光谱,记录最大共振瑞利散射波长处体系的 RRS 强度 I_{RRS} 及试剂空白的 RRS 强度 I_0 ,并计

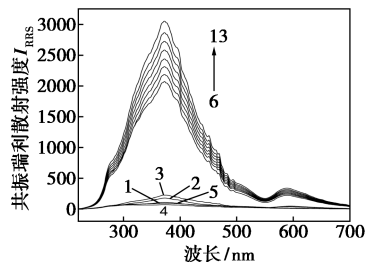
算 $\Delta I_{RRS} = I_{RRS} - I_0$ 。

2 结果与讨论

2.1 RRS 光谱特征

Cd(II)-酸性品红-TPB 的 RRS 光谱如图 1 所示。由图 1 可以看出,单独的 Cd(II)、AMR、TPB 溶液、AMR 的酸性溶液、TPB 的酸性溶液的 RRS 均很微弱(曲线 1~5);当在 AMR 的酸性溶液中加入表面活性剂 TPB 后,RRS 信号显著增强(曲线 6);当在曲线 6 对应的溶液基础上加入不同浓度的 Cd(II)标准溶液后,其 RRS 信号随着 Cd(II)浓度的增大而逐渐增强(曲线 7~13),在最大 RRS 峰 372 nm 波长处,一定浓度范围内的 Cd(II)的质量浓度与体系的 RRS 增强程度 ΔI_{RRS} 呈线性关系,故该方法可用于 Cd(II)的定量分析。

反应机理:酸性品红是一种三苯甲烷类酸性染料,其结构中含有多个磺酸根离子,而 TPB 是一种阳离子表面活性剂,其结构中的 Br⁻ 离解后变成带 1 个单位正电荷的阳离子活性基团,于是阴离子酸性品红与阳离子 TPB 以静电引力结合生成带负电荷的缔合颗粒,进而与 Cd(II)结合生成三元离子缔合物。



1—0.112 mg/L Cd(II); 2— 2.00×10^{-5} mol/L AMR;
3—4.00 mg/L TPB; 4— 2.00×10^{-5} mol/L AMR, pH 4.81;
5—4.00 mg/L TPB, pH 4.81; 6~13—0.0, 0.0562, 0.112, 0.169,
0.225, 0.281, 0.337, 0.393 mg/L Cd(II)- 2.00×10^{-5} mol/L
AMR-4.00 mg/L TPB, pH: 4.81

图 1 Cd(II)-酸性品红-TPB 的 RRS 光谱

2.2 反应条件

2.2.1 溶液酸度

室温下,考察了不同 pH 的 Tris-盐酸缓冲溶液对三元缔合反应 ΔI_{RRS} 的影响,结果如图 2 (pH- ΔI_{RRS} 的误差线图)所示。由图 2 可以看出, pH 在 4.2~6.0 范围内,体系的 ΔI_{RRS} 相对较大,灵敏度较高。实验用 pH 4.81 的 Tris-盐酸缓冲溶液,用量以 1.5 mL 为最佳。

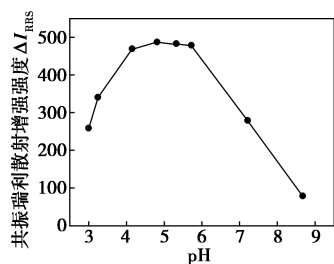


图2 pH的影响

2.2.2 酸性品红溶液浓度

室温下,考察了不同浓度的酸性品红溶液对三元缔合反应 ΔI_{RRS} 的影响,结果如图3($c_{\text{酸性品红}} - \Delta I_{RRS}$ 的误差线图)所示。由图3可以看出,酸性品红溶液的浓度在 $1.80 \times 10^{-5} \sim 2.30 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 范围内,体系的 ΔI_{RRS} 较大,灵敏度较高;酸性品红溶液浓度过大或过小均使体系的 ΔI_{RRS} 降低,灵敏度也随之降低。故用 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 酸性品红溶液,用量以 2.00 mL 为最佳。

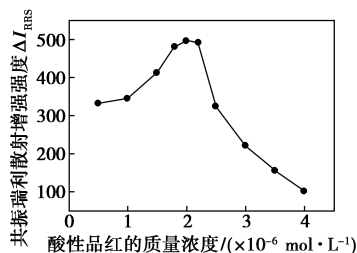


图3 酸性品红浓度的影响

2.2.3 表面活性剂

室温下,考察了 372 nm 处溴化十六烷基三甲基铵 (CTMAB)、溴代十六烷基吡啶 (TPB)、十二烷基磺酸钠、十二烷基硫酸钠、Triton X-100 及 Tween-20 等对三元缔合反应 ΔI_{RRS} 的影响。结果表明:只有 CTMAB 及 TPB 对缔合反应有增敏作用,其中又以 TPB 为最佳,故选用 TPB 为缔合反应的增敏剂。继而考察了不同浓度的 TPB 溶液对缔合反应 ΔI_{RRS} 的影响,结果表明,TPB 溶液浓度为 4.00 mg/L 时,体系的 ΔI_{RRS} 最大,灵敏度最高,故实验中选用 400 mg/L TPB 溶液 0.100 mL。

2.2.4 试剂加入顺序

室温下,考察了 Cd(II)、AMR、TPB 及 Tris-盐酸溶液在不同加入顺序时对缔合反应 ΔI_{RRS} 的影响。结果表明,按 1.3 中所述的加入顺序,缔合反应的 ΔI_{RRS} 相对较大,灵敏度较高。故实验按此顺序进行。

2.2.5 反应时间

室温下,考察了缔合反应在不同反应时间对

ΔI_{RRS} 的影响,结果如图4所示。结果表明,缔合反应在 25 min 内即可反应完全,之后,缔合反应的 ΔI_{RRS} 基本处于同一平台上,其稳定时间至少 1 h。因此,实验中选在 25 min 后进行测定。

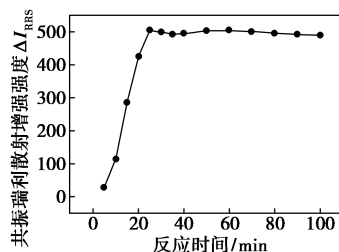


图4 时间的影响

2.3 标准曲线

按 1.3 中所述的实验方法配制 Cd(II) 的标准系列溶液,并扫描 RRS 光谱,作 $\Delta I_{RRS} - \rho$ 标准曲线,如图5所示。该方法的一元线性回归方程为 $\Delta I_{RRS} = -36.24 + 2459\rho$,相关系数 $r = 0.9996$,线性范围为 $0.004 \sim 0.39 \text{ mg/L}$,定量限为 0.019 mg/kg 。

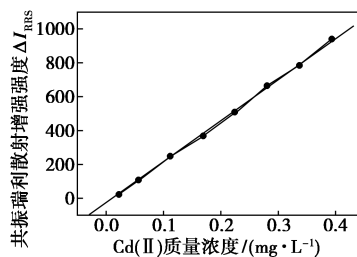


图5 标准曲线

2.4 方法的选择性

室温下,考察了某些常见物质对测定 0.112 mg/L Cd(II) 的影响。结果表明,相对误差不大于 $\pm 5\%$ 时,下列物质不干扰测定:100 倍的葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、L-组氨酸、L-赖氨酸、L-谷氨酸、L-白氨酸、L-丙氨酸、L-色氨酸、L-亮氨酸、L-异亮氨酸、柠檬酸三钠、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; 50 倍的 Fe^{3+} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ; 10 倍的尿素。可见,该方法具有良好的选择性。

3 分析应用

准确移取 1.2 中所配 1[#]~3[#] 待测液各 4.0 mL,按 1.3 所述的实验方法进行分析,各平行测定 5 次。同时进行加标回收试验 ($n = 5$)。根据标准曲线或回归方程求出各待测液及原始样品中 Cd 的含量,并与国标法(石墨炉原子吸收法, AAS)比较,结果如表 1 所示。

表 1 样品分析及回收试验 ($n=5$)

样品	测得值/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		本底值/ (10^{-5} mg)	加标量/ (10^{-5} mg)	测得平 均值/ (10^{-5} mg)	回收 率/%	RSD/ %	
	DWO-RRS	AAS						
1 [#]	0.0124	0.0131	5.72	2.25	8.02	102	2.8	
					5.62	11.4	101	2.5
					7.84	13.7	102	2.6
2 [#]	0.0228	0.0220	10.8	3.36	14.1	98.2	2.3	
					6.72	17.4	98.2	2.5
					10.1	20.7	98.0	2.5
3 [#]	0.0222	0.0230	10.3	4.48	14.7	98.2	2.5	
					8.96	19.0	97.1	2.7
					12.3	22.3	97.6	2.8

4 结论

以 TPB 作增敏剂测定 Cd(II) 的酸性品红共振瑞利散射法,该方法具有较高的灵敏度和良好的选择性,较宽的线性范围,准确度和精密度满足痕量分析要求,方法操作简便,测定结果与国标法基本一致,所测皮蛋中的 Cd 质量分数符合国家限量要求。该方法适于系列皮蛋中 Cd 质量分数的快速测定。

参考文献

- [1] Tu Y J, Ju S Q, Wang P Y. Flame atomic absorption spectrometric determination of copper, lead, and cadmium in gastrodia rhizoma samples after preconcentration using magnetic solid-phase extraction[J]. Spectroscopy Letters, 2016, 49(4): 249-256.

- [2] Ju S Q, Liu M S, Yang Y L. Preconcentration and determination of cadmium, lead, and cobalt in moringa oleifera (moringaceae) using magnetic solid-phase extraction and flame atomic absorption spectrometry[J]. Analytical Letters, 2016, 49(4): 511-522.
- [3] 王延梅, 袁海宽. 改性介孔二氧化硅分离富集-火焰原子吸收光谱法检测痕量镉[J]. 分析试验室, 2015, 34(12): 1419-1422.
- [4] 申东方, 周方钦, 王珍. 磁芯-硫脲壳聚糖微柱在线流动注射-原子吸收光谱法测定大米中痕量镉[J]. 分析科学学报, 2015, 31(1): 28-32.
- [5] 周谱非, 杨彦丽. 微波消解 ICP-MS 同时测定色母粒中多种重金属元素[J]. 食品与发酵工业, 2012, 38(1): 169-171.
- [6] 刘庄蔚. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定谷生素中 8 种痕量元素的含量[J]. 中国药师, 2016, 19(1): 179-181.
- [7] Abbas A, Morteza S S, Hamed G, et al. Construction of modified carbon paste electrode for highly sensitive simultaneous electrochemical determination of trace amounts of copper(II) and cadmium(II)[J]. Electroanalysis, 2016, 28(2): 296-303.
- [8] Kisan K, Jose H S, Ai L T, et al. Chemically modified carbon paste electrode for the detection of lead, cadmium and zinc ions[J]. Sensor Review, 2016, 36(4): 339-346.
- [9] 李颖, 冯秀梅, 陆筱彬, 等. X-射线荧光光谱法测定锌铝铜合金中的铝、铜、铁、硅、镍、铅和镉[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(4): 69-73.
- [10] 骆倩, 张谷平, 赵美凤, 等. X-射线荧光光谱法测定稻谷中镉、铅和无机砷[J]. 粮油食品科技, 2016, 24(4): 64-70.
- [11] 赵丹, 敖特根巴雅尔, 钟志梅, 等. 四苯基吡啶(TPP)分光光度法测定二价锌、镉离子的含量[J]. 内蒙古农业大学学报(自然科学版), 2015, 36(5): 160-164.
- [12] 李咏梅, 王新宇, 陈蕾, 等. 镉(II)-邻菲罗啉-曙红 Y 缔合体系光度法测定痕量镉[J]. 冶金分析, 2011, 31(9): 78-80.
- [13] 米莹, 盛丽, 赵志惠, 等. 镉(II)-碘化钾-亚甲基蓝体系共振瑞利散射光谱法测定痕量镉[J]. 化学通报, 2015, 78(9): 851-853. ■

赢创整合交联技术专长

自 2017 年 7 月 1 日起,赢创工业集团将其异佛尔酮化学品业务和环氧固化剂业务合并成全新的交联剂业务线。新成立的业务线由 Min Chong 领导,隶属于资源效率业务板块。

赢创是异佛尔酮化学品领域的先驱,其业务覆盖整个价值链,包括异佛尔酮、二胺、二异氰酸酯和聚异氰酸酯。此外,该公司供应的产品组合还包括一整套胺类固化剂,面向常温和热固化应用,这些产品主要用于对机械强度、耐久性、耐化学品性和附着力有严苛要求的工业应用。新成立的交联剂业务线将面向涂料和粘合剂、土木工程以及高性能弹性体和复合材料领域,提供种类繁多的产品,并提供技术支持。

新业务线在全球共有约 1 000 名员工。工厂分布在欧洲、北美洲和亚洲,确保与市场 and 客户保持最佳距离,并为实现业务增长创造机遇。(施嘉)

微化工技术首次走进化工园区

7 月 26 日,在江苏省淮安盐化新材料产业园区召开的 2017 微化工技术研讨会上,与会专家和企业普遍认同“微化工技术在提高生产效率、减少‘三废’排放和保障安全生产上将发挥越来越重要的作用。”

专家表示,微化工技术已成为化学工程一个新的发展方向和研究热点,为化工产业开启了高效精细化新时代,通过有效强化化学合成的传质传热过程,微反应器实现了化学合成的连续化,这是对传统化工生产方式的重大革新。目前化工行业安全环保形势严峻,而要从本质上提高危化品生产过程的本质安全和环保水平,最有效途径就是工艺的革新。微化工技术恰恰为化工企业提供了一个革命化的工艺变革技术手段,能切实解决化工企业生产中的痛点,提升生产效率和产品收率,减少“三废”产生量,显著提高资源和能源的利用效率,进而提高化工生产过程的安全性及环保水平。(中国化工报)