

文章编号: 1674-8085(2016)03-0030-05

核固红-亮绿双指示剂催化光度法测定痕量 Pb(II)

沈淑君

(漳州职业技术学院食品与生物工程系, 福建, 漳州 363000)

摘要: 研究了 1.0 mol/L 硫酸介质中, 痕量铅能同时催化溴酸钾氧化核固红和亮绿。通过测定 455 nm 和 595 nm 下吸光度值的变化及其与铅浓度的线性关系, 建立了双波长双指示剂测量痕量铅的新方法。其线性范围是 0.025~2.0 $\mu\text{g}/25\text{ mL}$, 其检出限为 $9.6 \times 10^{-11}\text{ g/mL}$ 。本方法灵敏度高, 可用于水样及土壤样品的测定, 结果比较满意。

关键词: 光度法; 核固红; 亮绿; 双指示剂; 铅

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1674-8085.2016.03.007

DUAL-INDICATOR CATALYTIC SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF TRACE LEAD(II) WITH NUCLEAR FAST RED-BRILLIANT GREEN SYSTEM

SHEN Shu-jun

(Department of Food and Biology Engineering, Zhangzhou Institute of Technology, Zhangzhou, Fujian 363000, China)

Abstract: Lead (II) was determined by dual-indicator catalytic spectrophotometric method which was based on the lead (II) catalyzing oxidation of nuclear fast red (NFR) and brilliant green by potassium bromate in the sulfuric acid medium. A new catalytic spectrophotometric method for the determination of trace lead (II) was established by the absorbance system at 455 and 595 nm. The linear range of the determination was 0.025~2.0 $\mu\text{g}/25\text{ mL}$, the detection limit for lead (II) was $9.6 \times 10^{-11}\text{ g/mL}$. It is a highly sensitive and effective method for the determination of trace lead (II) in water and soil samples.

Key words: catalytic spectrophotometry; nuclear fast red; brilliant green; dual-indicator; lead

铅广泛存在于电镀、冶金、采矿等工业排放废水中, 是一种严重危害人类健康的重金属元素^[1]。铅进入体内不易排出而引起积累性中毒, 严重损害神经系统、消化系统等, 对肝和肾的危害极为严重^[2]。更为严重的是铅会影响婴幼儿的生长和智力发育, 对婴幼儿智力的损害是不可逆转的, 而且铅能增加致癌的危害^[3]。因此, 无论是在工业生产过程还是在卫生、环保等领域, 痕量铅的测定愈来愈受到人们的关注。目前铅的测定方法有原子吸收光谱法^[4]、原子荧光光谱法^[5]、电感耦合等离子体质谱法(ICP—MS 法)^[6]、动力学光度法^[7]、电化学分

析方法^[8]、极谱法^[9]等。这些检测方法中有的需要使用有毒有害的有机溶剂; 有的由于设备昂贵, 且操作繁琐、分析成本较高^[10]而不利于推广应用。催化动力学光度法由于操作简便、仪器价廉、方法可靠等优点, 在环境监测中得到广泛应用。但该法大多在单一波长下测定, 要进一步提高灵敏度往往较为困难。双指示剂双波长光度法由于具有准确度和精密度好、灵敏度高等优点而成为研究热点^[11-12]。核固红属醌亚胺类有机染料, 亮绿为三苯甲烷类有机染料^[13], 在单波长动力学光度法测定痕量铅的研究中, 以核固红为指示剂的研究有个别报道, 刘英红

收稿日期: 2016-01-12; 修改日期: 2016-02-26

作者简介: 沈淑君(1981-), 女, 福建诏安人, 讲师, 硕士, 主要从事分析化学的研究(E-mail: ssjun8008@126.com).

[14]等建立了核固红光度法测定乳制品中微量铬的方法,但方法检出限为 1.1×10^{-8} g/mL。以亮绿为指示剂的研究未见报道,两种指示剂的同时使用也尚未报道。

本研究发现,在硫酸介质中, Pb(II) 能催化溴酸钾氧化核固红(NFR)和亮绿双指示剂褪色,通过分别测定两种指示剂在两最大波长处的催化与非催化体系的吸光度差值,得出两波长处吸光度差值的加和与 Pb(II)浓度成线性关系,由此建立了一种新的双指示剂双波长催化动力学光度法测定痕量 Pb(II)的方法。该方法将指示反应的反应物和产物浓度变化信号进行叠加,检测灵敏度得到成倍提高,检出限达到 9.6×10^{-11} g/mL。我们将此法用于实际样品的测定,结果比较满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

UV-360型紫外可见近红外分光光度计(日本岛津公司); ECPH51001S型精密酸度计; 电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司)。

1.1.2 试剂

准确称取 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.1598 g, 加入 1.0 mL 浓硝酸, 加水溶解, 定容至 1.0 L, 配成 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铅的贮备液。铅(II)标准工作溶液: 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 由标准储备溶液逐级稀释得到; 核固红溶液: 1.0 g/L; 亮绿溶液: 1.0×10^{-3} mol/L; KBrO_3 溶液: 0.02 mol/L; 硫酸 1.0 mol/L。

实验试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

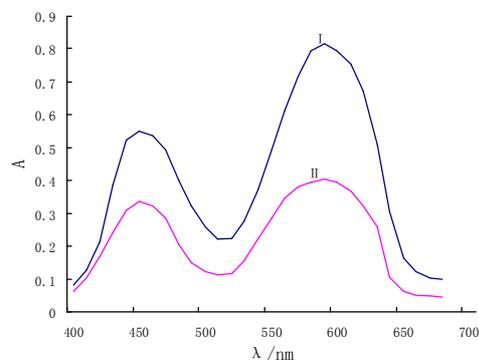
向两支 25 mL 比色管, 分别加入 1.0 g/L 核固红溶液 2.50 mL, 1.0×10^{-3} mol/L 亮绿溶液 3.00 mL, 1.0 mol/L 硫酸溶液 1.00 mL, 0.02 mol/L KBrO_3 溶液 3.50 mL, 其中一支比色管内加入一定量的 Pb(II) 标准溶液(催化体系), 另一支比色管不加 Pb(II) 标准溶(非催化体系), 以水定容至 25 mL, 摇匀, 置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中反应 10 min, 取出, 立即流水冷却 5 min。用 1 cm 比色皿, 以水为参比, 在波长 455 nm 和 595 nm 处, 测定催化体系(吸光度为 A_{455} 和 A_{595}) 和非催化体系(吸光度为 A_{0455} 和 A_{0595}) 的吸光度,

分别计算 $\Delta A_{455} = A_{0455} - A_{455}$, $\Delta A_{595} = A_{0595} - A_{595}$, $\Delta A = \Delta A_{455} + \Delta A_{595}$ 。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

按实验方法分别测定催化和非催化的吸光度, 并绘制吸收光谱曲线如图 1 所示, 由图可知, 两体系均在 $\lambda = 455$ nm 和 $\lambda = 595$ nm 处获得最大吸收峰, 且在波长 455 nm 和 595 nm 处, 两体系的 ΔA 最大, 说明 Pb(II) 对溴酸钾氧化核固红(NFR)和亮绿双指示剂褪色均具有明显的催化作用, 因此, 选择 455 nm 和 595 nm 作用测定波长。



I: 非催化体系 II: 催化体系

图 1 吸收光谱曲线

Fig.1 Absorption Spectra

2.2 酸度介质的选择和用量的影响

按实验方法, 考察了 H_3PO_4 、 HCl 、 H_2SO_4 、 CH_3COOH 及 HAc-NaAc 缓冲溶液对反应的影响。结果表明, 在 1.0 mol/L 硫酸介质中 Pb(II) 对溴酸钾氧化双指示剂褪色作用最明显, ΔA 值最大。故选择 1.0 mol/L 硫酸作为实验的酸度介质。同时考察硫酸用量对反应的影响, 结果表明, 0.2~1.0 mL 时, 随着硫酸用量的增加, 体系的 ΔA 值不断增大, 用量为 1.0 mL 时最大, 当用量继续增加, 体系 ΔA 值又下降, 如图 2 所示。故选择硫酸用量为 1.0 mL。

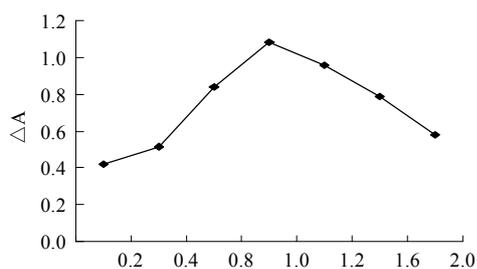
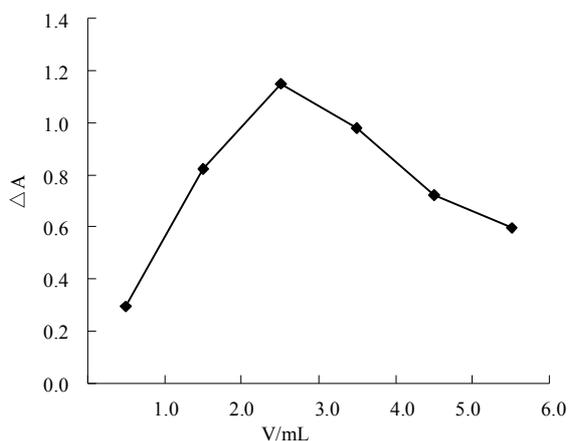


图2 H₂SO₄用量对 ΔA 的影响Fig.2 Effect of amount of H₂SO₄ on ΔA

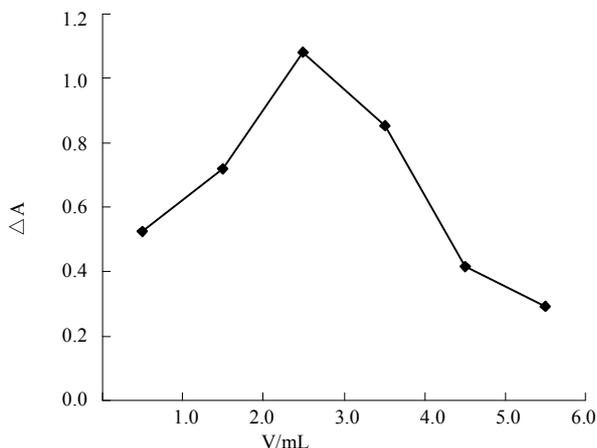
2.3 核固红用量的影响

按实验方法,考察了显色剂核固红用量(1.0、2.0、2.5、3.0、4.0 mL)对体系的影响,结果表明,当其用量为2.50 mL时,体系 ΔA 值最大,如图3所示。故选择核固红用量为2.50 mL。

图3 核固红用量对 ΔA 的影响Fig.3 Effect of amount of NFR on ΔA

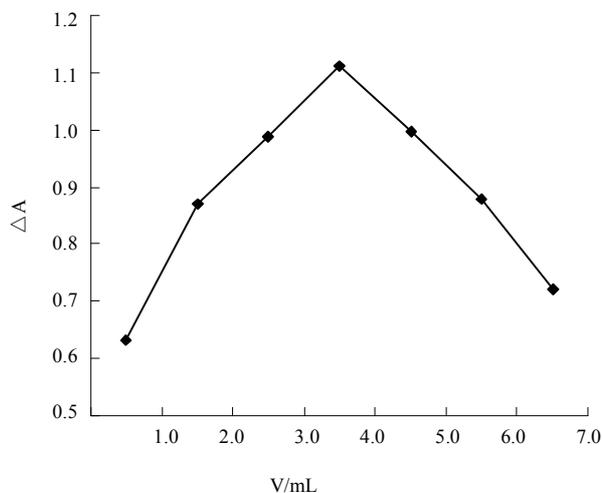
2.4 亮绿用量的影响

按实验方法,考察了显色剂亮绿用量对体系的影响,结果表明,当其用量为3.00 mL时,体系 ΔA 值最大,如图4所示。故选择亮绿用量为3.00 mL。

图4 亮绿用量对 ΔA 的影响Fig.4 Effect of amount of Brilliant Green on ΔA 2.5 KBrO₃溶液用量的影响

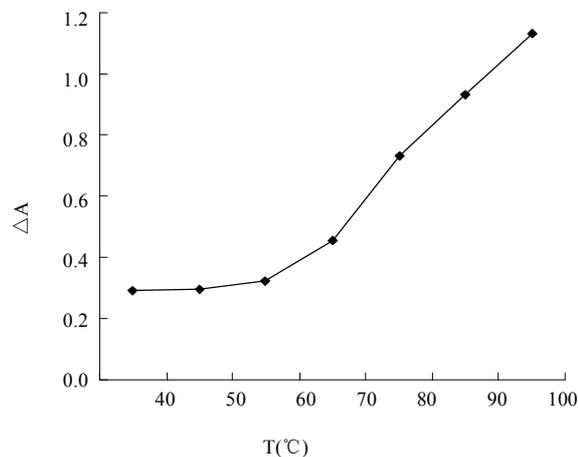
按实验方法,考察了氧化剂溴酸钾用量对体系的影响,结果表明,当其用量为1.0~3.5 mL时,体系 ΔA 值不断增大,溴酸钾用量为3.5 mL时,

ΔA 值最大,继续增加其用量,体系 ΔA 值又开始下降,如图5所示。故选择溴酸钾用量为3.5 mL。

图5 KBrO₃用量对 ΔA 的影响Fig.5 Effect of amount of KBrO₃ on ΔA

2.6 反应温度的影响

按实验方法,考察反应温度对体系的影响。结果表明,温度低于60℃时,催化反应缓慢,体系 ΔA 值无明显变化;温度升高,反应加快,体系 ΔA 值不断增大;100℃时,体系 ΔA 值最大,如图6所示。故实验温度选择100℃。

图6 反应温度对 ΔA 的影响Fig.6 Effect of temperature on ΔA

2.7 反应时间的影响

按实验方法,考察反应时间对体系的影响。结果表明,反应时间为在2~10 min之间,体系的 ΔA 值不断增大,反应10 min时,体系 ΔA 值最大,继续加热,体系 ΔA 值又降低,如图7所示。故实验

选择反应时间为 10 min。

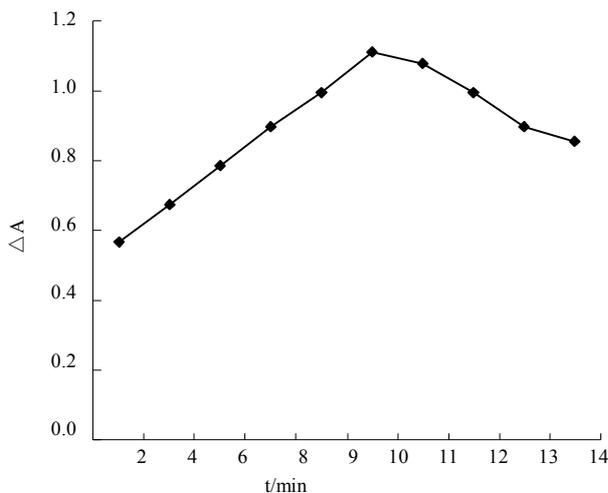


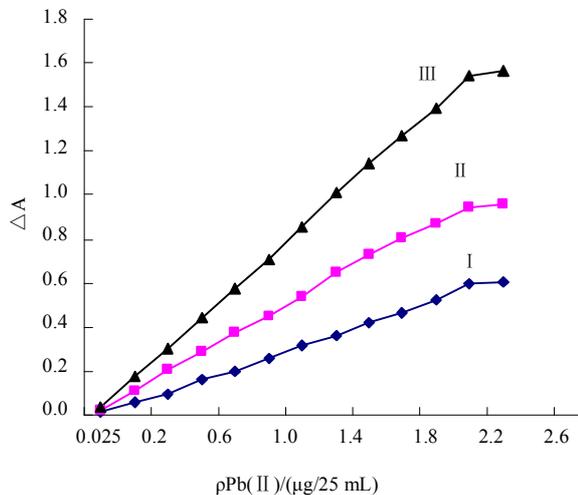
图 7 反应温度对 ΔA 的影响
Fig.7 Effect of temperature on ΔA

2.8 工作曲线和检出限

在优选的实验条件下，取不同的 Pb^{2+} 溶液进行实验，分别绘制单波长及双波长下的工作曲线，如图 8 所示。由图可知， Pb^{2+} 的浓度在 $0.025\sim 2.0 \mu g/25mL$ 范围呈线性关系，线性回归方程及相关系

数如表 1 所示，从图 8 及表 1 可以看出，双波长测定下，灵敏度得到明显提高。

在优选的实验条件下进行 11 次平行空白实验，得相对标准偏差为 $\sigma = 1.1 \times 10^{-3}$ ，根据 $3\sigma/k$ ，得检出限为 9.6×10^{-11} 。



I : ΔA_{455} II : ΔA_{595} III : $\Delta A_{455} + \Delta A_{595}$

图 8 工作曲线

Fig 8 Calibration Curve of palladium

表 1 线性范围及检出限

Table 1 Determination ranges and detection limits

检测波长	线性范围($\mu g/25mL$)	线性回归方程	相关系数	检出限(g/mL)
455 nm	0.025~2.00	$\Delta A = 0.502\rho_{Pb(II)} - 0.0422$	0.9989	2.3×10^{-10}
595 nm	0.025~2.00	$\Delta A = 0.877\rho_{Pb(II)} - 0.0647$	0.9981	2.5×10^{-10}
455+595 nm	0.025~2.00	$\Delta A = 1.380\rho_{Pb(II)} - 0.1068$	0.9996	9.6×10^{-11}

2.9 共存离子的影响

在优选的实验条件下，考察了 25 mL 溶液中多种常见离子对 $1.0 \mu g Pb(II)$ 的影响，当相对误差 $\leq \pm 5\%$ 时，共存离子的允许量（倍数）为： Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} (1500)； Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 NH_4^+ 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- (800)； Cd^{2+} 、 PO_4^{3-} 、 Al^{3+} (400)； Co^{2+} 、 Cr^{3+} (200)； Ba^{2+} 、 Ni^{3+} (100)； Fe^{3+} 、 Ag^+ (50)； Sr^{2+} 、 Hg^{2+} (10)。

3 样品分析

3.1 水样

分别取某电镀厂排放的废水、生活污水及湖水 500 mL，过滤，往滤液中加入 50 mL HCl (1:1)，再过滤，弃去滤渣，将滤液蒸至近干。冷却后加入 20 mL 0.40 mol/L HCl 使其溶解，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。取此溶液 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中稀释至刻度。

取 1.00 mL 上液于 25 mL 比色管中，按实验方法进行测定，同时做回收实验。结果见表 2。

表 2 水样中 Pb(II) 的分析结果

Table 2 Determination results of Lead(II) in water samples

样品	本法测定值 ($\mu g \cdot mL^{-1}$)	相对标准偏差 RSD(%)	加入铅量 ($\mu g \cdot mL^{-1}$)	加标测定值 ($\mu g \cdot mL^{-1}$)	相对标准偏差 RSD(%)	回收率 (%)
废水	1.389	2.1	0.1	1.486	1.9	99.8
污水	0.803	2.3	0.1	0.905	2.5	100.2
湖水	0.156	2.6	0.1	0.253	1.7	98.8

3.2 土壤

称取 1.0 g 土壤样品于聚四氟乙烯坩埚中, 加浓硝酸 10 mL, 反应停止后, 移至低温电热板上, 加热分解至液面干净后, 加入氢氟酸 5 mL, 煮沸 10 min, 冷却。加入高氯酸 5 mL, 蒸发至近干再加高氯酸

2 mL, 蒸发至近干(残渣为灰白色), 冷却, 加入 1% 硝酸 25 mL, 煮沸溶解残渣, 移入 100 mL 容量瓶定容。取 2.00 mL 上液于 25 mL 比色管中, 按实验方法进行测定, 同时做回收实验。结果见表 3。

表3 土壤中Pb(II)的分析结果

Table 3 Determination results of Lead(II) in soil samples

样品	本法测定值 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	相对标准偏差 RSD(%)	加入铅量 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	加标测定值 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	相对标准偏差 RSD(%)	回收率 (%)
土壤 1	1.319	1.8	1.0	2.318	2.0	100.0
土壤 2	1.278	2.0	1.0	2.280	1.6	100.1
土壤 3	0.865	2.5	1.0	1.863	2.1	99.9

4 小结

本研究采用双指示剂体系, 利用Pb(II)对双指示剂体系的催化作用, 根据催化反应速率与催化剂浓度之间的比例关系, 建立了双波长双指示剂催化动力学光度法测定痕量铅的新方法。在优选的条件下, 新法的灵敏度得到提高, 检出限为 9.6×10^{-11} g/mL, 线性范围为0.025~2.00 $\mu\text{g}/25\text{mL}$, 且多数离子不干扰测定。此方法应用于实际样品中Pb(II)的测定, 取得令人满意结果。

参考文献:

- [1] Cui Y, Cui F, Wang L, et al. Determination of lead in Yellow River using ammonium molybdate as a molecular probe by resonance light scattering technique[J]. *Journal of Luminescence*, 2008, 128(10):1719-1724.
- [2] 王文元, 者为, 段焰青, 等. 催化光度法测定痕量铅[J]. *湖北农业科学*, 2012, 51(7):1447-1449.
- [3] Silbergeld E K, Waslkes M, Rice J M. Lead as a carcinogen: experimental evidence and mechanisms of action[J]. *Am J Ind Med*, 2000, 38(3):316-323.
- [4] 杨颖, 姜燕, 陈乃江. 原子吸收分光光度法测定薄膜包衣预混剂中的铅、铁含量[J]. *中国药师*, 2015, 51(10):1805-1807.
- [5] Bozkurt S S, Ayata S, kaynak I. Fluorescence-based sensor for Pb(II) using tetra-(3-bromo-4-hydroxyphenyl) porphyrin in liquid and immobilized medium [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2009, 72(4):880-883.
- [6] 邱丽, 唐碧玉, 古行乾, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定铅锌矿尾矿渣中铜、铅、锌和镉 [J]. *理化检验: 化学分册*, 2015, 20(7):943-946.
- [7] 王书民, 樊雪梅, 张晓晶, 等. 催化动力学光度法测定锌尾矿中痕量铅[J]. *冶金分析*, 2013, 33(6):42-46.
- [8] Yusof N A, Ahmad A. A flow-through optical fibre reflectance sensor for the detection of lead ion based on immobilized gallic acid[J]. *Sensors and Actuators B*, 2003, 94(2):201-209.
- [9] 徐斌, 张海丽, 叶永康, 等. 铅-茜素紫-邻菲罗啉体系的极谱行为及应用[J]. *分析实验室*, 2001, 20(2):67-70.
- [10] 杨平, 陈为键, 陈婷, 等. 浊点萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定药物胶囊中的痕量铬(VI)[J]. *井冈山大学学报: 自然科学版*, 2013, 34(6):21-24.
- [11] 庄会荣, 吕庆淮. 双波长分光光度法的研究进展[J]. *理化检验-化学分册*, 2007, 43(7):607-610.
- [12] 李人宇, 卢洋, 李咏梅, 等. 锌(II)-硫氰酸钾-中性红体系双波长光度法测定痕量锌[J]. *冶金分析*, 2010, 30(11):46-49.
- [13] 蔡可迎, 王丽. Fe(III)树脂催化水合肼还原法制备氧化偶氮苯类化合物[J]. *井冈山大学学报: 自然科学版*, 2014, 35(2):27-30.
- [14] 刘英红, 马卫兴, 斯琴高娃. 核固红光度法测定乳制品中微量铬[J]. *食品科学*, 2012, 33(24):283-285.