

· 监测与检验 ·

# 巯基棉富集分离二甲酚橙光度法测定水中痕量镉

Determination of trace cadmium in the water separated and enriched with sulfhydryl cotton  
 cotton by xylenol orange spectrophotometry

薛金花, 康荣慧, 李程, 向艳, 王永生\*

XUE Jin-hua KANG Rong-hui LI Cheng XIANG Yan WANG Yong-sheng\*

(南华大学公共卫生学院, 湖南 衡阳 421001)

**摘要:** 在  $\text{pH} 6.3 \text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  缓冲溶液中, 镉与二甲酚橙发生反应生成紫红色配合物, 在 578 nm 处吸光度值明显增强, 据此建立测定镉的新方法。方法线性范围  $0.020 \sim 6.0 \mu\text{g/ml}$  线性回归方程  $Y=0.0632\rho(\mu\text{g/ml})+0.1198$  相关系数 0.9982 加标回收率在 95.0% ~ 106.0%。该方法检出范围宽、选择性好、简便快速, 与原子吸收分光光度法的测定结果基本一致。

**关键词:** 镉; 二甲酚橙; 分光光度法; 原子吸收分光光度法

中图分类号: R123.1 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(2009)03-0226-03

1993年国际癌症研究机构 (IARC) 明确将镉归为第一类致癌物。它一旦进入人体后累积于肝、肾及脾脏中, 会使人体组织受到损害<sup>[1]</sup>。在环境监测中镉也是常规的分析项目之一, 因此研究环境样品中镉的检测具有实际意义。近年来国内外分析镉的方法很多, 如分光光度法<sup>[2]</sup>、原子吸收分光光度法<sup>[3]</sup>、电化学分析法<sup>[4]</sup>、ICP-MS<sup>[5]</sup>等。镉的显色反应光度法检测已有不少研究, 但镉与二甲酚橙配合显色体系的研究较少见。本文系统的研究了镉与二甲酚橙反应体系的最佳实验条件, 并对样品进行消化, 消除有机物对反应体系的影响, 此外还用巯基棉柱富集、分离除去大量干扰离子<sup>[6-8]</sup>。本研究为检测环境中重金属镉提供了新方法和新思路, 对人的健康评价有一定的指导意义。

## 1 材料与试剂

### 1.1 仪器与试剂

VIS723G型可见分光光度计, 北京瑞利分析仪器厂; TAS986型原子吸收分光光度计, 北京普析通用仪器厂。1 mg/m 镉 (Cd) 标准储备溶液, 10 μg/m 的镉标准应用溶液 (临配), 1 mg/ml 二甲酚橙 (xylenol orange XO),  $\text{pH} 6.3 \text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  缓冲溶液, 巯基棉<sup>[6,7]</sup>, 以上试剂均为分析纯, 实验用水均为去离子水。

### 1.2 实验方法

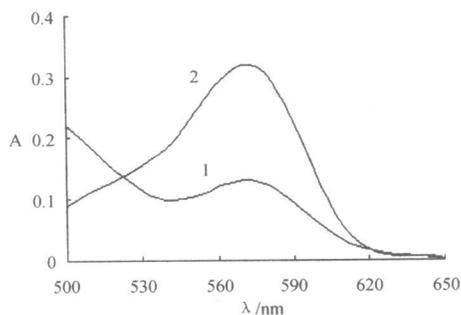
于 10 ml 比色管中依次加入  $\text{pH} 6.3 \text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  缓冲

溶液 1.0 ml, 1 mg/ml XO 溶液 0.40 ml, 一定量的镉标液, 用水稀释至刻度, 摇匀, 静置 20 min 后, 以蒸馏水作为参比, 用 1 cm 比色皿, 在分光光度计上于波长 578 nm 处测量吸光度值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收光谱

按实验方法配制溶液, 发现试剂空白管中溶液为橙红色, XO 与  $\text{Cd}^{2+}$  反应生成的配合物呈紫红色。在不同波长下扫描吸光度值, 如图 1 所示。两者最大吸收峰都位于 578 nm, 没有发生红移现象, 但配合物的吸光度值明显增强, 其表观摩尔吸收系数  $\epsilon = 2.25 \times 10^4 \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。



1 试剂空白 2 有色配合物

图 1 吸收光谱曲线

### 2.2 显色剂用量的影响

改变 XO 溶液的用量, 分别测定吸光度值。结果表明随着 XO 溶液用量的增加, 配合物的吸光度逐渐增大。当 XO 溶液用量达到 0.35 ml 时, 配合物的吸光度达最大且趋于稳定。当 XO 浓度较低时, XO 不能和  $\text{Cd}^{2+}$  充分反应, 即不利于配合物的形成, 吸光度值较小; 当 XO 用量过大时, 本身的光吸收又会使配合物的吸光度值减弱。故本实验选用 1 mg/ml 二甲酚橙 (XO) 溶液 0.40 ml

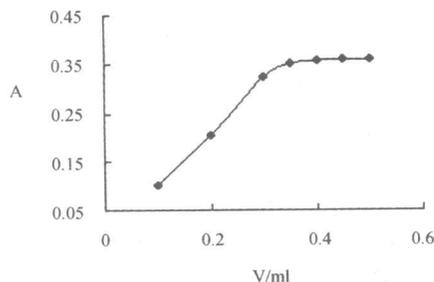


图 2 显色剂用量对反应的影响

收稿日期: 2008-10-15 修回日期: 2008-12-30

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (资助号: 08JJ3030)

作者简介: 薛金花 (1976-), 女, 实验师, 硕士, 主要从事卫生检验研究。

\* 通讯作者, 教授。

### 2.3 酸度、缓冲溶液用量的选择

本文实验了 4 种缓冲溶液对体系吸光度增强值的影响, 结果表明在  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  缓冲溶液中, 有色配合物的吸光度增强值最大。因此选用  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  缓冲溶液做酸度实验。用酸度计调  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  缓冲溶液的 pH 分别为 5.9、6.2、6.4、6.6、6.8、7.0、7.3。按实验方法测量吸光度增强值。如图 3 所示配合物在 pH 6.2~6.6 吸光度增强值最大且试剂空白管的吸光度值较小, 故本实验选用 pH 6.3  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  缓冲溶液。此外缓冲溶液用量实验表明, 用量为 0.6~1.2 ml 时缓冲溶液对体系的吸光度增强值最大且有一平台。因此本实验选用缓冲溶液用量为 1.0 ml。

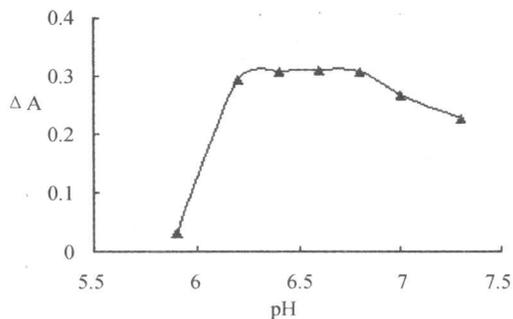


图 3 pH 酸度对反应的影响

### 2.4 试剂的加入顺序、反应时间及稳定性实验的影响

在优化实验条件下, 做试剂加入顺序对反应体系的影响。设计不同试剂加入顺序, 分别测定其吸光度增强值。实验证明试剂加入顺序对实验结果无明显影响, 本实验选用的顺序为: 镉标准溶液→缓冲液→XO 溶液。

多次实验表明镉与二甲酚橙发生显色反应迅速, 室温放置 10 min 后有色配合物的吸光度值已基本上达到最大值。另外, 在 15~40 °C 的温度范围内每隔 5 °C 测定一次吸光度增强值, 其变化很小且基本上长期保持稳定。本实验选择室温下反应, 20 min 后测定其吸光度值。

### 2.5 摩尔比

在优化实验条件下, 固定 1 mg/ml XO 0.40 ml 不变, 逐渐增大各管中  $\text{Cd}^{2+}$  浓度, 按实验步骤进行, 测定各管中有色配合物的吸光度值(图 4)。用摩尔比法和等摩尔连续变化法测得  $M_{\text{Cd}}:M_{\text{XO}}=1:1$  时, 有色配合物的吸光度值达最大且恒定不变。

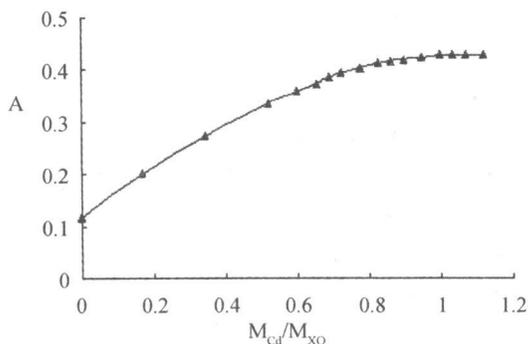


图 4 吸光度值随反应管中  $M_{\text{Cd}}/M_{\text{XO}}$  的变化趋势

### 2.6 标准曲线

分别将 0、0.5、1.0、1.5、2.5、3.0、3.5、4.0 μg/ml 的 10 μg/ml 镉标准工作溶液置于 10 ml 比色管中, 依次加入 pH 6.3 的  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  缓冲液 1.0 ml, 1 mg/ml 二甲酚橙 (XO) 溶液 0.40 ml, 用水稀释至刻度, 摇匀, 静置 20 min 后, 以蒸馏水为参比, 用 1 cm 比色皿于波长 578 nm 处, 分别测量其吸光度 (绘制标准曲线见图 5)。结果表明, 镉含量在 0.020~6.0 μg/ml 范围内符合朗伯比耳定律, 线性回归方程为  $A=0.0632\rho(\mu\text{g/ml})+0.1198$  相关系数为 0.9982 摩尔吸光系数为  $2.25\times 10^4\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ 。

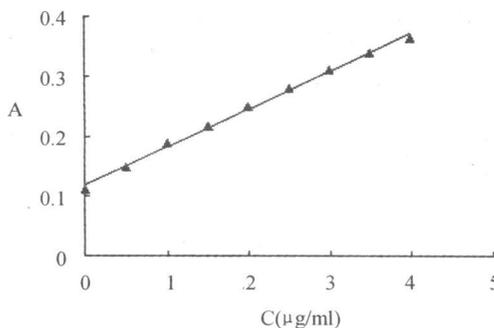


图 5 标准曲线

### 2.7 共存离子的影响

在本实验条件下, 测定 0.100 μg/ml 镉, 控制相对误差 ±% 以内, 下列离子不干扰测定, 5 000 倍的  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ , 800 倍的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ , 300 倍的  $\text{V}(\text{V})$ 、 $\text{Sn}(\text{IV})$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  干扰较严重, 经过巯基棉分离, 至少 100 倍的  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  不干扰测定。

### 2.8 精密度与检出限

分别将 2.0 ml、4.0 ml 的 10 μg/ml 镉标准工作溶液置于 10 ml 比色管中, 按实验方法将以上 2 种浓度各配制 9 管, 分别测量其吸光度值, 经计算得相对标准差分别为 0.02%、0.05%。根据 11 次空白样品的平行实验得出空白管的标准差  $S=0.000126$  按  $C_L=3S/b$  ( $S$  表示空白溶液的吸光度标准差,  $b$  表示直线回归方程的斜率) 公式计算检出限为 0.006 μg/ml。

## 3 方法应用

### 3.1 环境污水样品前处理

取某铅锌矿厂污水水样 250 ml 经定量滤纸过滤, 除去悬浮物、沉淀物等杂质, 再取过滤水样 50.0 ml 加入一定量的王水高氯酸煮沸 10 min 然后用去离子水补足至 50.0 ml 调节 pH 在 5.5~8.0 通过巯基棉管柱<sup>[8]</sup> (实验室自备), 流速为 2 ml/min 待液滴流尽, 用 1 mol/L 稀盐酸 50.0 ml 淋洗吸附柱, 稀酸流尽后用 5.0 ml 二次蒸馏水再次淋洗巯基棉吸附柱, 合并 2 次洗脱液, 混合备用。

### 3.2 样品分析结果

分别移取一定量某矿厂附近的水样及经前处理过的污水水样, 按实验方法测定样品及加标样品 (见表 1), 同时用原子吸收法测定 3 份矿厂污水水样 (见表 2)。

表 1 水样中 Cd<sup>2+</sup>的测定结果 (n=7)

水样	平均测定值 (μg/ml)	RSD (%)	加标量 (μg/ml)	测定值 (μg/ml)	回收率 (%)
井水	—	—	0.050	0.053	106.0
中游河水	0.029	2.09	0.050	0.076	96.0
污水水样	1.060	1.27	1.000	2.010	95.0

注: 排污口靠近河流中游

表 2 两种方法测定污水水样中 Cd<sup>2+</sup>的比较

样品	本法测定值 (n=7) (μg/ml)	原子吸收法测定值 (μg/ml)	相对标准偏差 (%)
污水水样 1	0.85	0.88	1.89
污水水样 2	1.06	1.11	1.56
污水水样 3	1.27	1.32	1.25

4 结论

本研究用消化的方法除掉污水样中的有机物, 通过控制巯基棉柱吸附与吸脱的 pH 值, 排除镉污染水样中 Pb<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>等离子的干扰, 同时可富集水样中的镉。该方法检测镉简便快速、灵敏度高、显色快、生成的有色配合物稳定时间长, 用于环境镉水样分析与原子吸收分光光度法的测定结果基本一致。

参考文献:

[1] 吴双桃. 镉污染土壤治理的研究进展 [J]. 广东化工, 2005 4: 40-41.

[2] 罗育池, 林春. 分光光度法测定环境水样中痕量镉 [J]. 光谱实验室 2003 20 (5): 790.

[3] 叶艳青, 高云涛, 刘晓芳, 等. 火焰原子吸收光谱法测定环境样品中生物可利用镉 [J]. 光谱实验室, 2007 24 (4): 751-753.

[4] Roa G, Ramirez Silva M T, Romero Romo M A et al. Determination of lead and cadmium using a polycyclic extrin modified carbon paste electrode with anodic stripping voltammetry [J]. Anal Bioanal Chem 2003 377 (4): 763-769.

[5] 谢华林, 李爱阳. 电感耦合等离子体质谱测定陶瓷器皿中微晶溶出铅镉的研究 [J]. 中国陶瓷工业, 2004 11 (4): 36.

[6] 滕文锋, 彭茵, 杨波. 巯基棉富集分离火焰原子吸收光谱法测定食盐中痕量镉 [J]. 光谱实验室, 2004 (3): 402-404.

[7] Walter N L S, Jorge L O C, Rennan G O A et al. An online preconcentration system for determination of cadmium in drinking water using FAAS [J]. Journal of Hazardous Materials 2006 137 (3): 1357-1361.

[8] 杨慧仙, 李贵荣, 何爱桃, 等. Cd<sup>2+</sup>-I<sup>-</sup>-CV三元络合物共振瑞利散射法测定镉 [J]. 中国卫生检验杂志, 2007 17 (8): 1366-1367.

## 外周血淋巴细胞染色体标本制备的质量控制

Quality control on chromosomal specimen preparation of peripheral lymphocytes

王喜爱, 韩林, 王平, 吕玉民

WANG Xi'ai HAN Lin WANG Ping LY Yu-min

(河南省职业病防治研究所, 河南 郑州 450052)

**摘要:** 为提高染色体畸变的检出率和阅片效率, 应严格按照操作规程进行实验操作, 搞好质量控制, 以确保染色体标本片的制备质量。

**关键词:** 外周血淋巴细胞; 染色体; 质量控制

**中图分类号:** R446.11 **文献标识码:** B

**文章编号:** 1002-221X(2009)03-0228-02

细胞遗传学指标外周血淋巴细胞染色体畸变和微核分析, 是放射工作人员健康监护和评价慢性小剂量受照人员远期医学效应的重要观察指标<sup>[1,2]</sup>, 是最直接反映辐射损伤的检查项目之一<sup>[3-5]</sup>。细胞遗传学工作的特点是, 研究对象为活的细胞, 手工操作多、环节多、时间较长, 易受各种因素的影响而导致结果的偏离<sup>[6]</sup>。提高染色体畸变检出率和阅片效率, 及时准确反映辐射损伤情况, 需要优良的染色体片, 这就要求我们必须做好染色体标本制备的质量控制工作。根据本实验室细胞遗传学工作的经验, 简要介绍适合于职业健康检查

中染色体标本制备操作过程的质量控制体会, 供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

外周全血。

1.2 方法

1.2.1 实验前质量控制 对受到意外照射者或怀疑受意外照射者, 应尽早抽血培养。自制的培养液或购买的培养液, 首次使用前都必须做预试验, 与已经过实验验证的培养液作对比, 确定能使用。所用仪器性能正常, 所用试剂能正常使用。

1.2.2 实验中质量控制

1.2.2.1 接种 抽静脉血接种于含混合培养液 (每瓶培养液内含 RPMI640 新生小牛血清, 庆大霉素、肝素钠、PHA 谷氨酰胺适量, 5% NaHCO<sub>3</sub> 溶液调 pH 值为 7.2~7.4) 的培养瓶内, 注意无菌操作, 摇匀, 浓度适当。培养液的量、接种血液量、低渗液用量要相互匹配。正常情况下, 5 ml 培养液接种 20~25 滴外周全血。如已知是受到大剂量照射的事故病人要多接种 4~6 瓶。瓶上写清楚受检者姓名或编号及接种或培养时间。

1.2.2.2 培养 接种后将培养瓶放于 (37±0.5)℃ 恒温培

收稿日期: 2008-10-15 修回日期: 2009-02-05

作者简介: 王喜爱 (1963-), 女, 主治医师, 主要从事健康监护工作。