

# 快速检测痕量镉的光电型传感器的建立

商璟, 柴春彦, 翁芝莹, 张洪才, 刘国艳\*

(上海交通大学农业与生物学院, 上海 200240)

**摘要:** 利用 1-4-(硝基苯)-3-(3-甲基吡啶)三氮烯与镉络合显色的原理, 将 1-4-(硝基苯)-3-(3-甲基吡啶)三氮烯固定化制成试纸条, 插入自制的便携式单色光反射计, 组装出检测镉的光电型传感器。结果表明: 当镉浓度范围为 0.0179~0.2857 mmol/L 时, 光反射率与镉浓度呈现良好的线性关系。优化检测条件后, 该方法的检出限为 0.00348 mmol/L, 检测时间为 2 min。此种方法检测镉所需时间短、操作简便, 有望实现镉的现场检测。

**关键词:** 镉; 光电传感器; 1-4-(硝基苯)-3-(3-甲基吡啶)三氮烯

## Development of Photoelectrical Sensor for the Determination of Cadmium

SHANG Jing, CHAI Chun-yan, WENG Zhi-ying, ZHANG Hong-cai, LIU Guo-yan \*

(School of Agriculture and Biology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** A test strip for the detection of cadmium was developed by immobilizing 1-(4-nitrophenyl)-3-(3-methyl-pyridyl) triazene, a chromogenic agent specific for cadmium, onto a supporting pad. After the test strip was inserted into a self-made photoelectrical sensor, the reflectivity was recorded as the sensor signal. A standard calibration curve was established between reflectivity and cadmium concentration in standard solution. The results showed that this photoelectrical sensor could detect cadmium over the concentration range of 0.0179—0.2857 mmol/L within 2 min and revealed a detect limit of 0.00348 mmol/L. This technique exhibited the advantages of short assay time and convenient operation. Therefore, this photoelectrical sensor has the potential to apply in the on-site detection of cadmium.

**Key words:** cadmium; photoelectrical biosensor; 1-(4-nitrophenyl)-3-(3-methyl-pyridyl) triazene

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)18-0282-04

镉是一种重金属, 工业污染会导致环境中含有高浓度的镉。除此之外, 食品原料、食品包装及食品本身也可能含有超标的镉。镉是一种有毒物质, 长期接触可能造成人体急、慢性中毒, 镉还有一定的致畸、致癌和致突变作用。因此, 利用有效手段检测镉的含量势在必行<sup>[1-5]</sup>。检测镉的常用方法有原子吸收光谱法、分光光度法, 这些方法检测镉精确、准确, 但是在应用中有一定的局限性, 如样品前处理复杂、检测时间长、需要大型仪器及不能实现现场检测等<sup>[6-14]</sup>。而传感器检测技术具有检测迅速、简便、仪器容易携带、可实现现场检测等优点, 从而可以弥补光谱法的不足。本实验利用 1-4-(硝基苯)-3-(3-甲基吡啶)三氮烯与镉络合显色, 将显色剂制成试纸条, 用光电型传感器检测饮用水中的镉, 实现镉的现场快速检测。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂

0.2 g/L 1-4-(硝基苯)-3-(3-甲基吡啶)三氮烯(NPMPDT)无水乙醇溶液、Cd<sup>2+</sup> 标准溶液、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-NaOH 缓冲溶液(pH11.5)、2% 表面活性剂 TritonX-100 溶液(以上均为分析纯) 上海化学试剂采购供应站; 水溶性壳聚糖(分析纯) 国药集团(上海)试剂公司。

### 1.2 仪器与设备

PHS-3C 精密 pH 计 上海精密仪器仪表有限公司; 自行研制的袖珍型光电传感检测设备。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 传感器的设计与组装

如图 1 所示, 传感器的硬件系统主要有以下几部分

收稿日期: 2010-12-28

基金项目: 上海市科委技术标准专项(06DZ05036)

作者简介: 商璟(1987—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品安全检测。E-mail: shang\_jing22@163.com

\* 通信作者: 刘国艳(1970—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为食品安全检测。E-mail: liuguoyan22@hotmail.com

构成：试纸条、光源、光转频率传感器、电源管理器、液晶显示器、复位芯片、单片机。其工作原理为：光从光源发出，投射到试纸条的测试区后被反射，反射光由光转频率传感器接收并转换为电信号进行传输，经过单片计算机的数据处理，最终显示在显示器上，且电信号的强度与试纸条测试区的颜色深浅呈正比，其样机如图2所示。

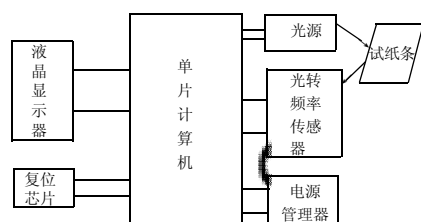


图1 光电型传感器的硬件系统

Fig.1 Components of photoelectrical sensor



图2 光电型传感器样机

Fig.2 Prototype of photoelectrical sensor

### 1.3.2 实验设计原理

1-4-(硝基苯)-3-(3-甲基吡啶)三氮烯与镉络合可产生黄色配位物，且颜色强度随镉浓度大小呈规律性变化<sup>[15]</sup>。本实验使用自制的光电型传感器，利用1-4-(硝基苯)-3-(3-甲基吡啶)三氮烯与镉络合显色，其显色强度通过传感器的光电技术转化为电信号，经微处理器转换成反射光强度值显示在传感器屏幕上，最后根据不同浓度的镉溶液所对应反射光强度，绘制标准曲线，从而建立一种检测重金属镉的光电型分析方法。

### 1.3.3 显色剂的合成

参照张春牛等<sup>[15]</sup>的方法进行，具体步骤如下：

**重氮化：**称取1.38g对硝基苯胺溶于20mL 6mol/L盐酸中，冰浴冷却条件下把0.7g NaNO<sub>2</sub>(溶于5mL水)慢慢滴加到上述溶液中。温度低于5℃重氮化2h，得到澄清重氮盐溶液。

**偶合：**将1.10g(0.01mol/L)2-氨基-3-甲基-吡啶溶

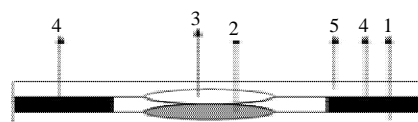
于20mL丙酮，慢慢滴加到上述重氮盐溶液中。用10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液调节pH值至5左右，低温条件下(低于5℃)反应2h，调节pH值至7，升温至10~15℃，继续反应1h，然后将其倒入大量的冰水中，产生大量的棕黄色沉淀，静置过夜，抽滤干燥得到黄色粉末。上述黄色粉末状粗产品先用水洗几次，再用丙酮和乙醇混合溶液(2+1)重结晶两次，60~70℃干燥得到纯品，其熔点为178~179℃。

### 1.3.4 反应底物膜片的制作

移取0.2g/L 1-4-(硝基苯)-3-(3-甲基吡啶)三氮烯1.0mL、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-NaOH缓冲溶液3.5mL、TritonX-100溶液1.5mL，混合后倒入研钵，然后加入水溶性壳聚糖3g、硅胶5g，充分进行研磨，得到黏稠状的成膜剂，最后在底物膜承载片上涂布成膜，放入烘箱中干燥。

### 1.3.5 快速检测镉试纸条的制作

用于测试镉的试纸条由以下几部分构成：绝缘防水基片(0.9cm×2cm)、反应底物膜片(0.9cm×1cm)、过滤层(玻璃纤维，0.9cm×1cm)、垫片(0.9cm×0.5cm)、盖片(0.9cm×2cm)。首先将绝缘防水基片和盖片叠合后采用机械冲压打孔法打孔，孔径约为0.3~0.4cm，孔壁距离基片边缘0.25~0.3cm。之后进行试纸条的组装，组装过程如图3所示：将绝缘防水基片作为第一层，对准光线透射孔将第二层也就是反应底物膜片覆盖其上，然后将过滤层准确覆盖到反应底物膜片上，再将垫片黏在试纸条的两边(起到均匀厚度的作用)，最后将盖片覆盖其上，形成一种三明治的结构。组装时基片圆孔与盖片圆孔要严格重合。



1. 绝缘防水基片；2. 反应底物膜片；3. 过滤层；4. 垫片；5. 盖片。

图3 快速检测镉试纸条的结构分解示意图

Fig.3 Schematic diagram of test strip structure in photoelectrical sensor enabling rapid detection of cadmium

### 1.3.6 反应条件的确定

#### 1.3.6.1 反应时间的确定

分别取浓度为0.0179、0.0357、0.0714、0.1429、0.2857mmol/L的镉溶液滴在制成的试纸条上进行显色反应，根据反射光强度随时间变化的曲线进行分析，曲线达到最低点即反应最为充分，反应随后进入稳定期，所以曲线到达最低点的反应时间即最佳反应时间。

#### 1.3.6.2 最佳pH值的确定

本实验将反应体系的pH值依次设置为1~11的某个

值,发现 pH 值为 1~7 时无显色反应,而 pH9 时显色效果最好,因此反应体系的最佳 pH 值为 9。

### 1.3.6.3 标准曲线的绘制

将浓度为 8.929mmol/L 的镉标准储备液分别稀释成以下浓度: 0.0179、0.0357、0.0714、0.1429、0.2857、0.5714mmol/L,作为标准工作液。将 20 $\mu$ L 镉标准溶液滴入按 1.3.5 节制成的镉测试条的加样孔中,采用自制光电传感器测定试纸条在 120s 显色反应后的反射光强度,使用软件 Origin 6.0 绘出试条显色后反射率(加样后试条反射光强度/加样前试条反射光强度)随镉溶液浓度变化的标准曲线,即获得光电型传感器检测镉含量的标准曲线。

## 2 结果与分析

### 2.1 试纸条制作

手工涂布出的反应底物膜片厚度均匀、表面光滑、有一定的光泽度,颜色为砖红色,取 20 $\mu$ L 镉标准溶液滴于反应底物膜片后,底物颜色变浅,2min 后颜色最浅,记录此时的光反应信号值。反应底物膜片的反应颜色随镉浓度的增大而变浅。

### 2.2 不同浓度镉显色反应后试纸条反射率随时间变化曲线

分别取不同浓度镉溶液进行显色反应,所得到的反射率随时间变化的曲线如图 4 所示。

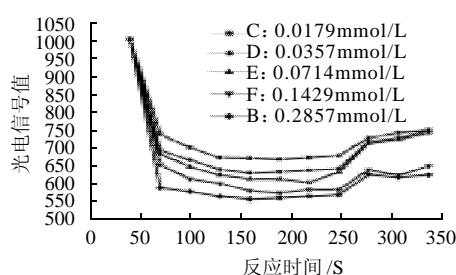


图 4 不同浓度镉溶液显色反应后试纸条反射率随时间变化曲线  
Fig.4 Change in reflectivity of test strips with reaction time with cadmium solution with various concentrations

由图 4 可以看出,向试条滴加不同浓度镉溶液后,曲线急剧下降后呈梯度,最后趋于两点重合,反应 120s 时,几条曲线梯度良好,且反应较为充分,于是取最佳反应时间为 120s。之后曲线平稳,说明反应进入稳定期,其稳定时间大约为 100s,之后又有所回升,说明颜色强度又逐渐降低。因此最佳反应时间 120s,稳定时间 100s。

### 2.3 标准曲线的建立

分别取浓度为 0.0179、0.0357、0.0714、0.1429、0.2857、0.5714mmol/L 的镉溶液与试纸条在 25℃、pH 值为 9 的条件下反应 120s,标准曲线如图 5 所示。

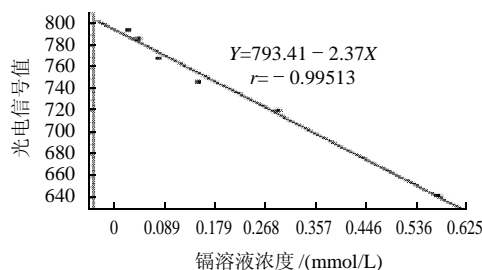


图 5 光电型传感器检测镉的标准曲线

Fig.5 Calibration curve for the detection of cadmium on optical sensor developed in this study

从图 5 可以看出,当镉浓度在 0.0179~0.5714mmol/L 时,随着镉浓度的增加,试条显色反应后的反射率逐渐降低,且镉浓度的对数与反射率成反比,试条显色反应后的反射率与相应镉浓度的对数呈良好的线性关系,回归方程为  $Y = 793.41 - 2.37X$ ,相关系数  $r = -0.99513$  ( $P < 0.0001$ )。

### 2.4 检测限的测定

取 0.0001、0.001、0.01、0.1、1mmol/L 的镉溶液,分别用此方法和原子吸收法进行检测限的测定,结果显示:此方法的检测限为 0.00348mmol/L,而用原子吸收法测的检测限为 0.000446mmol/L,由此看出此方法的灵敏度不及原子吸收法。

### 2.5 其他金属离子对吸光度的影响

实验研究了  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  五种常见离子对测定结果的影响,若测试结果误差范围在 5% 以内,认为不影响测试结果。测得典型干扰离子的允许质量浓度上限如下:  $\text{Pb}^{2+}$  10mg/L、 $\text{Cu}^{2+}$  100mg/L、 $\text{Cd}^{2+}$  500mg/L、 $\text{Fe}^{3+}$  200mg/L、 $\text{Hg}^{2+}$  300mg/L。

### 2.6 准确率与回收率的测定

分别用光电型传感器与原子吸收法检测 50 个已知浓度的标样,获得平均回收率为 87% 与 98%,又分别选取 25 个含有镉的标样,与 25 个不含镉的标样进行测试,得到准确率为 89% 与 99%。由此可以看出,此方法的准确性和精确性还需进一步完善。

## 3 结论

本实验所建立的镉的光电型传感方法与验证性的原子吸收法相比,灵敏度、精确度还有待提高,但该方法检验成本低廉、检测迅速(只需 2min)、操作简单,经过进一步改进,有望建立更加完善的现场检测镉的新方法,从而为环境安全监测提供有利的技术保障。

## 参考文献:

- [1] 栾娜, 张莹. 北京市部分市售儿童小食品重金属污染分析[J]. 食品科学, 2006, 27(10): 473-476.
- [2] 许琳, 高美丽. 三氮烯试剂的合成及其与 Cd(II) 的显色反应研究进展[J]. 天津化工, 2006, 20(6): 7-9.
- [3] MISRA R N, XIAO Haiyun, RAWLINS D V, et al. 1H-Pyrazolo[3,4-b]pyridine inhibitors of cyclin-dependent kinase: highly potent 2,6-difluorophenacyl analogues[J]. Bioorg Med Chem Lett, 2003, 13(14): 2405-2408.
- [4] 王民, 糜漫天, 高志贤. 食品中镉的快速检测方法研究[J]. 第三军医大学学报, 2004, 26(7): 640-642.
- [5] MEHTA S K, BHASSIN K K, MEHTA N, et al. Behavior of rifampicin in association with  $\beta$ -cyclodextrin in aqueous media: a spectroscopic and conductometric study[J]. Colloid Polym Sci, 2005, 283(5): 532-538.
- [6] 陈才元, 朱端杰, 邹欣平, 等. 1-(4-硝基苯基)-3-(6-甲基-2-苯并噻唑)三氮烯的合成及其与镉(II)的显色反应[J]. 化学试剂, 2005, 27(10): 603-605.
- [7] COVA O R, DINA J D. Modular L-design of hydride atomizers for atomic absorption spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64(7): 717-720.
- [8] 刘月成, 王尚芝, 孟双明. 邻羟基苯基重氮氨基偶氮苯的合成及与镉的显色反应[J]. 光谱实验室, 2006, 23(4): 863-865.
- [9] LABORDE E, ROBINSON L, MENG Fanying, et al. Antagonists of MCP-1 function and methods of use thereof: US, WO/2002/060900[P]. 2002-08-08.
- [10] 魏行, 沈敏, 李胜清. 转基因油菜籽中重金属铅、镉、铜、铬、铁含量的测定氯化铵-火焰原子吸收光谱法测定地表水中的总铬[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 553-556.
- [11] MACOR J E, BI Yingzhi. Pyrazolopyridopyrimidine inhibitors of cGMP phosphodiesterase: US, 2002/133 008[P]. 2002-09-19.
- [12] 台希, 胡秋芬, 尹家元, 等. 四-(对甲基苯基)-吡啶柱前衍生高效液相色谱法测定食品中痕量铅、镉、汞[J]. 食品科学, 2003, 24(4): 125-128.
- [13] 刘本才, 赵殊, 宋冶, 等. 显色剂 meso-四(3-甲氧基-4-乙酰氧基苯基)吡啶的合成及其与镉(II)的显色反应[J]. 化学试剂, 2004, 26(5): 279-282.
- [14] 朱秀华, 张诚, 丁珂, 等. 新型显色剂 NPABST 与镉的显色体系研究[J]. 陕西科技大学学报, 2006, 24(5): 41-44.
- [15] 张春牛, 郑云法, 詹银花. 1-(4-硝基苯)-3-(3-甲基吡啶)三氮烯的合成及其与镉的显色反应[J]. 云南师范大学学报, 2006, 26(1): 52-54.