• 研究论文 •

基于与 HTPB 相互作用共振光散射法测定 Hg^{2+}

王莹莹 谭克俊* 袁 睿

(三峡库区生态环境教育部重点实验室 西南大学化学化工学院 重庆 400715)

摘要 在酸性介质中, 汞(II)与过量溴离子反应生成四溴合汞(II)阴离子, 后者进一步与 1-十六烷基三苯基溴化磷((1-Hexadecyl)triphenylphosphonium Bromide, HTPB)通过静电作用形成离子缔合体, 引起体系的共振光散射信号显著增强, 最大散射波长位于 291.0 nm 处, 增强的散射信号强度与 Hg^{2+} 浓度在 0.04~1.5 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈线性关系, 检测限(3σ)为 4.0 nmol/L. 讨论了体系的最佳反应条件及外来物质的干扰, 同时研究了体系的吸收光谱, 并探讨了反应机理. 建立的共振光散射法用于环境水样中 Hg^{2+} 的测定, $\text{RSD} \leq 4.42\%$.

关键词 Hg^{2+} ; 1-十六烷基三苯基溴化磷; 共振光散射

Determination of Hg^{2+} by Resonance Light Scattering Technique Based on the Interaction with HTPB

Wang, Yingying Tan, Kejun* Yuan, Rui

(Key Laboratory of Eco-Environments of Three Gorges Reservoir Region under Ministry of Education of PRC, College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715)

Abstract In acidic medium, a resonance light scattering (RLS) analytical method of $\text{Hg}(\text{II})$ was established based on the enhanced RLS signal due to the interaction of (1-hexadecyl)triphenylphosphonium bromide (HTPB) and HgBr_4^{2-} ion derived from the reaction between mercury ion and excess potassium bromide. The enhanced RLS intensity at 291.0 nm is proportional to the content of mercury(II) in a range of 0.04~1.5 $\mu\text{mol/L}$. The limit of detection (3σ) is 4.0 nmol/L. In this work, the optimum reaction conditions and the interference of foreign substances of the system were investigated. At the same time, the absorption spectral as well as the reaction mechanism were also investigated. This method has been successfully applied to the determination of mercury(II) in environmental samples with $\text{RSD} \leq 4.42\%$.

Keywords mercury(II); (1-hexadecyl)triphenylphosphonium bromide; resonance light scattering

汞是环境中重要污染物之一, 它可通过食物链在人体内蓄积^[1]. 进入人体的无机汞可转变为毒性更大的有机汞^[2], 即便在浓度很低的情况下, 也会对人类和动植物产生相当大的毒害作用. 震惊世界的水俣病就是因汞中毒引起的. 由于汞的潜在生物富集性及高毒性^[1,3]严重危害人类健康, 对其分析检测一直倍受人们关注. 污染水体是人体汞的主要来源之一^[4], 因此水环境中 Hg^{2+}

的检测相当重要.

传统测定汞的方法主要有双硫腟分光光度法, 冷原子吸收法, 冷原子荧光法等^[5,6]. 双硫腟分光光度法的试剂配制复杂, 且需要进行萃取, 手续繁琐, 干扰较多; 后两种方法的精密度较差. 开发简单、快速、高灵敏检测 Hg^{2+} 的分析方法对广泛深入研究 Hg^{2+} 在环境及人体中的危害具有重要意义.

* E-mail: tankj@swu.edu.cn

Received May 5, 2011; revised October 10, 2011; accepted November 28, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20877063) and the Chongqing Municipal Science and Technology Commission Foundation (CSTC, 2007BB7360).

国家自然科学基金(No. 20877063)和重庆市科学技术委员会基金(CSTC, 2007BB7360)资助项目.

共振光散射(Resonance Light Scattering, RLS)分析技术自 20 世纪 90 年代建立以来, 因其具有极高的分析灵敏度^[7~9], 现已广泛用于生物大分子、药物、环境等分析领域^[10~14]. 本文基于过量溴离子与汞(II)反应生成四溴合汞(II)阴离子, 再与 1-十六烷基三苯基溴化磷(HTPB)通过静电作用形成离子缔合体引起体系共振光散射信号强度显著增强, 且增强的散射信号强度与汞离子的浓度在一定范围内成正比. 据此建立了测定汞离子的新方法. 研究了最佳反应条件和外来物质的干扰, 同时通过对吸收光谱和 SEM 图的分析探讨了反应机理, 该法成功用于环境水样中汞离子的测定.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

F-2700 型荧光分光光度计(日本日立公司)用来记录和测定 RLS 光谱和强度, UV-3600 型紫外-可见-近红外分光光度计(日本岛津公司), MVS-1 型旋涡混合器(北京北德科学器材有限公司).

硝酸汞储备液: 配制成 5.0 mmol/L 的 Hg(II)储备液, 实验时稀释为 5.0×10^{-5} mol/L 的 Hg(II)工作液; 其他溶液的工作浓度为: KBr(成都临江化工厂), 0.1 mol/L; 1-十六烷基三苯基溴化磷(HTPB)(美国 Alfa), 0.2 mmol/L, 实验中用 Britton-Robinson 缓冲溶液控制溶液的酸度. 实验所用水均为超纯水(18.2 M Ω), 试剂均为分析纯.

1.2 实验方法

在 5.0 mL 比色管中依次加入 200 μ L 的 KBr, 适量的 Hg(II), 150 μ L 的 HTPB 和 500 μ L 的 BR, 每加入一种试剂后用旋涡混合器混合均匀, 超纯水稀释至 5.0 mL 并漩涡摇匀, 静置 5 min, 在 F-2700 荧光分光光度计上以 $\lambda_{\text{ex}} = \lambda_{\text{em}}$ 同步扫描激发和发射单色器, 获得 RLS 光谱, 电压 400 V, 狭缝宽度为 5.0 nm. 同时在 UV-3600 型紫外-可见-近红外分光光度计测紫外吸收.

2 结果与讨论

2.1 RLS 光谱特征

体系的 RLS 光谱如图 1 所示, 从图 1 可知, 各单组分和单组分的不完全组合体系的 RLS 信号强度均很弱. 随着 Hg(II) 的加入, I_{RLS} 显著增强, 特征峰位于 291.0 nm 处, 且信号稳定, 线性相关性好, 实验中选择 291.0 nm 波长用于 Hg(II) 浓度的检测.

图 1 RLS 光谱图

Figure 1 RLS spectra

(a)→(e): Hg^{2+} , Hg^{2+} -HTPB, HTPB, KBr, KBr-Hg^{2+} . c_{KBr} , 4.0 mmol/L; $c_{\text{Hg}^{2+}}$, 0.5 μ mol/L; c_{HTPB} , 6.0 μ mol/L. (f)→(i): KBr-Hg^{2+} -HTPB. $c_{\text{Hg}^{2+}}$ (μ mol/L): 0, 0.5, 1.0, 1.5; c_{KBr} , 4.0 mmol/L; c_{HTPB} , 6.0 μ mol/L; pH, 3.78; λ , 291.0 nm

2.2 机理讨论

2.2.1 结合作用及 RLS 增强的原因

在酸性介质中, 1-十六烷基三苯基溴化磷(HTPB)是带正电的, 当它与 HgBr_4^{2-} 共存时, 因静电作用力使得二者靠近, 形成离子缔合体, 导致 RLS 信号显著增强, 图 2b, 2c 扫描电镜结果也证明缔合微粒的存在. 另外 RLS 显著增强还受疏水性的影响. 试验中各单组分都具有较强的亲水性, 很容易溶于水而形成水合物而不会与水之间产生界面, 当它们形成离子缔合体后, 它们所带的电荷被中和形成电中性离子缔合体, 整个离子缔合体由于其芳基骨架的疏水性可与水之间形成疏水界面, 使 $(\text{HTPB} \sim \text{HgBr}_4^{2-})_n$ 更加紧密, 进而导致体系散射信号强度显著增加^[15].

2.2.2 Hg^{2+} 浓度的影响

图 3 为 Hg^{2+} 的线性图, 在线性范围内随着 Hg^{2+} 浓度的增加 RLS 信号强度逐渐增强, 根据瑞利散射公式^[16,17]

$$I_{\text{RS}} = \frac{24\pi^3 N V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 + n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)$$

当其他因素一定时, 散射光强度与单位体积中粒子数 N 成正比. 电镜图 2 中 b, c 也证明了随 Hg^{2+} 的增加, 离子缔合体数量 N 增加, 其相应的散射强度也增加(图 3), 据此可建立 Hg^{2+} 浓度与 I_{RLS} 线性关系. 但随着 Hg^{2+} 进一步增加, 散射信号呈现下降趋势, 散射及吸收光谱图显示(图 4), 散射峰^[18]和吸收峰均出现红移. 相应扫描电镜结果显示(图 2d), 颗粒半径增大. 由于体积增大, 引起微粒沉降, 导致散射强度下降.

图2 SEM图

Figure 2 SEM images

$c_{\text{KBr}}, 4.0 \text{ mmol/L}; c_{\text{HTPB}}, 6.0 \text{ μmol/L}; c_{\text{Hg}^{2+}}, (a) \rightarrow (d): 0, 0.75, 1.50, 2.0 \text{ μmol/L}; \text{pH}, 3.78$

图3 线性关系图

Figure 3 Linear relation

$c_{\text{KBr}}, 4.0 \text{ mmol/L}; c_{\text{HTPB}}, 6.0 \text{ μmol/L}; \text{pH}, 3.78; \lambda, 291.0 \text{ nm}$

2.2.3 吸收光谱特征的影响

图5是汞(II)-溴化钾-HTPB体系的吸收光谱,从吸收光谱来看,HTPB在溶液中呈无色,在267.0 nm处有分子带吸收,RLS峰位于它的吸收带附近,存在吸收与散射的共振过程,产生的共振增强效应使RLS光谱信号显著增强^[19]。

当HTPB与 $\text{Hg}(\text{II})$ 和 Br^- 作用后,体系在267.0 nm处的吸收减弱,而257.0 nm处的吸收略有增强。通过吸收图5可以看出,a,b两峰都位于267.0 nm左右,而当两者混合后即c峰发生了蓝移,峰值位于257.0 nm左右,说明生成了新的物质。SEM电镜图也证明了这一点(图2)。

图4 散射及吸收光谱图

Figure 4 The RLS and absorption spectra

$c_{\text{KBr}}, 4.0 \text{ mmol/L}; c_{\text{HTPB}}, 6.0 \text{ μmol/L}; c_{\text{Hg}^{2+}}, (a) 1.5 \text{ μmol/L}, (b) 2.0 \text{ μmol/L}; \text{pH}, 3.78$

2.3 条件优化

图6显示pH值对体系RLS信号有影响。pH值在2.56~4.10范围内,体系的散射强度变化不大。随着pH值增大,易形成溶解度小的氢氧化汞^[1,20],同时考虑到实际样品测定中,过高的pH值会使一些金属离子水解产生沉淀,对体系造成干扰。所以实验选择pH 3.78的BR缓冲溶液控制体系的酸度。

通过对KBr,HTPB的浓度进行优化。实验结果表明KBr的最佳浓度为4.0 mmol/L,HTPB的最佳浓度为6.0 μmol/L。

图5 吸收光谱图

Figure 5 Absorption spectra

(a)→(c): KBr+Hg²⁺, HTPB, KBr+Hg²⁺+HTPB. c_{KBr} , 4.0 mmol/L; $c_{\text{Hg}^{2+}}$, 0.5 $\mu\text{mol/L}$; c_{HTPB} , 6.0 $\mu\text{mol/L}$, pH, 3.78

图6 酸度的影响

Figure 6 Effect of pH in the absence and presence of Hg²⁺

c_{KBr} , 4.0 mmol/L; c_{HTPB} , 6.0 $\mu\text{mol/L}$; $c_{\text{Hg}^{2+}}$, 0.5 $\mu\text{mol/L}$; λ , 291.0 nm

室温下, 体系的 RLS 信号强度在反应 5 min 后达到稳定, 并且至少可以稳定 45 min(误差 5%以内).

考察离子强度对 RLS 信号强度的影响(图 7). 实验结果表明离子强度的加入会使 RLS 信号强度降低, 这是由于过量 NaCl 的静电屏蔽效应, 阻止 HTPB 和 HgBr₄²⁻ 的结合, 因此, 实验中不加 NaCl 控制离子强度.

图7 离子强度对 RLS 的影响

Figure 7 Dependence of the RLS intensity on the ionic strength

c_{KBr} , 4.0 mmol/L; c_{HTPB} , 6.0 $\mu\text{mol/L}$; $c_{\text{Hg}^{2+}}$, 0.5 $\mu\text{mol/L}$; pH, 3.78; λ , 291.0 nm

2.4 共存物质的影响

在 Hg²⁺ 的浓度为 0.5 $\mu\text{mol/L}$ 时, 给定 10% 的误差, 参考实际样品中可能存在的物质, 考察了常见金属离子, 无机酸根离子对体系 I_{RLS} 的影响, 结果列于表 1. 实验结果表明大部分离子允许浓度较高, 而 Ag⁺ 允许的浓度较小. 在实际样品测定时, 通过巯基棉分离富集^[21]预处理可消除其干扰.

表1 共存物质的干扰^a

Table 1 Tolerance levels of coexisting foreign substances

Coexisting substance	Concentration/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Change of $I_{\text{RLS}}/\%$	Coexisting substance	Concentration/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Change of $I_{\text{RLS}}/\%$
Na ⁺ (Cl ⁻)	10000	-0.43	Al ³⁺ (SO ₄ ²⁻)	1000	-8.82
K ⁺ (Cl ⁻)	1000	-2.29	Cu ²⁺ (SO ₄ ²⁻)	10	6.73
NH ₄ ⁺ (Cl ⁻)	10000	3.73	Zn ²⁺ (SO ₄ ²⁻)	1000	8.68
Na ⁺ (NO ₃ ⁻)	20000	-3.46	Co ²⁺ (Cl ⁻)	1000	0.44
Ca ²⁺ (Cl ⁻)	1000	-8.75	Ni ²⁺ (Cl ⁻)	1000	1.58
Mg ²⁺ (Cl ⁻)	3000	5.53	Ba ²⁺ (Cl ⁻)	1000	-4.48
K ⁺ (CO ₃ ²⁻)	20000	-3.20	Fe ³⁺ (Cl ⁻)	6	-5.45
Mn ²⁺ (SO ₄ ²⁻)	1000	7.71	PO ₄ ³⁻ (Na ⁺)	1000	10.23
Cd ²⁺ (Cl ⁻)	3000	-3.80	Cr ₂ O ₇ ²⁻ (K ⁺)	10	8.41
Cr ³⁺ (Cl ⁻)	10	5.28	HPO ₄ ²⁻ (Na ⁺)	1000	5.22
Pb ²⁺ (NO ₃ ⁻)	10	-3.03	S ₃ O ₄ ²⁻ (Na ⁺)	100	-5.05
Ag ⁺ (NO ₃ ⁻)	0.8	1.61	SO ₄ ²⁻ (Zn ²⁺)	1000	8.68

^a $c_{\text{Hg}^{2+}}$, 0.5 $\mu\text{mol/L}$; c_{KBr} , 4.0 mmol/L; c_{HTPB} , 6.0 $\mu\text{mol/L}$; pH, 3.78.

2.5 样品测定

分别对自来水、嘉陵江水以及实验室废水中 Hg^{2+} 进行测定, 为防止某些细菌将硫酸盐还原成硫化物对体系造成潜在干扰^[22,23], 样品均通过加热煮沸, 用 0.22 μm 滤膜过滤, 经巯基棉分离富集^[21]后, 取适量处理后待测液, 用本实验方法及冷原子吸收测汞仪作对照测定, 同时进行加标回收试验, 结果见表 2。实验结果表明本方法与对照方法结果一致, 加标回收试验表明回收率在 93.0%~111.3%之间, 自来水及嘉陵江水中没有检

出 Hg^{2+} , 在实验室废水中检出 Hg^{2+} 存在, 实验室废水采取统一收集, 集中处理, 以免造成环境污染。

3 结论

本文建立的 Hg^{2+} 检测方法简单、快速且易于操作, 具有较高的灵敏度及选择性, 可用于环境水样中痕量汞的检测。

表 2 实际样品中 Hg^{2+} 的测定
Table 2 Determination of mercury in real samples

Sample	Found (10^{-7}mol/L)		Added (10^{-7}mol/L)	Total found (10^{-7}mol/L , $n=5$)	Recovery (%, $n=5$)	RSD (%, $n=5$)
	RLS	cold-AA				
1 ^a	0	0	1.5	1.66, 1.61, 1.57, 1.57, 1.67	104.7~111.3	2.81
2 ^b	0	0	2.0	1.96, 1.86, 2.01, 2.10, 2.02	93.0~105.0	4.42
3 ^c	2.53	2.41	3.5	6.14, 6.12, 6.17, 6.23, 6.28	101.5~104.1	1.11

^a Tap water; ^b Jialing River (taken from the Three Gorges Reservoir area of Jialing River in Beibei Dock flow region); ^c laboratory wastewater.

References

- Arencibia, A.; Aguado, J.; Arsuaga, J. M. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256, 5453.
- Chinese Water and Wastewater Monitoring Committee, *Water and Wastewater Monitoring Analysis*, 3rd Ed., China Environmental Science Press, Beijing, **1989**, p. 167 (in Chinese).
(水和废水监测分析委员会, 水和废水监测分析法, 第三版, 中国环境科学出版社, 北京, **1989**, p. 167.)
- Sadlik, J. K. *Toxicol. Lett.* 196S, **2010**, S, 291.
- Clifton, J. C. 2nd. *Pediatr. Clin. North. Am.* **2007**, 54, 237.
- Yu, R.-B.; Lu, Z.-L. *Water Pollution Analysis Methods and Instruments*, Shanghai Science and Technology Press, **1985**, p. 210 (in Chinese).
(余瑞宝, 陆正龙, 水质污染的分析方法和仪器, 上海科学技术出版社, 上海, **1985**, p. 210.)
- Yuan, A.-P.; Huang, Y.-L.; Tang, Y.-X.; Wang, J.-L.; Qin, R. *Chin. J. Appl. Chem.* **2009**, 26, 229 (in Chinese).
(袁爱萍, 黄玉龙, 唐艳霞, 汪静玲, 覃然, 应用化学, **2009**, 26, 229.)
- Chen, Z.-G.; Peng, Y.-R.; Xie, F.; Jiang, W.-Y.; Zou, H.; Qiu, H.-D.; Chen, J.-H. *J. IAEAC* **2010**, 90, 573.
- Wen, G.-Q.; Liang, A.-H.; Jiang, Z.-L.; Liao, X.-J.; Li, J.-F.; Jiang, H.-S. *Luminescence* **2010**, 25, 373.
- Jiang, Z.-L.; Li, Y.; Liang, A.-H.; Qin, A.-M. *Luminescence* **2008**, 23, 157.
- Wei, L.; Beatriz, S.; Fernández, B.; Yu, Y.; Qin, G.-L.; Jing, C.-S.; Chi, W.; Yan, F.; Rui, T.; Li, P.-Z.; Li, L.-S.; *Microchim. Acta* **2007**, 158, 29.
- Huang, J.-P.; Chen, F.; He, Z.-K. *Microchim. Acta* **2007**, 157, 181.
- Wu, H.-L.; Li, W.-Y.; He, X.-W. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60, 1822 (in Chinese).
(吴会灵, 李文友, 何锡文, 化学学报, **2002**, 60, 1822.)
- Liu, S.-P.; Fan, L.; Hu, X.-L.; Liu, Z.-F.; Chen, Y.-H. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62, 1635 (in Chinese).
(刘绍璞, 范莉, 胡小莉, 刘忠芳, 陈粤华, 化学学报, **2004**, 62, 1635.)
- Xiao, J.-B.; Chen, J.-W.; Ren, F.-L.; Chen, Y.-Y.; Xu, M. *Microchim. Acta* **2007**, 159, 287.
- Chen, X.-H.; Lv, C.-Y.; Liu, H.-T.; He, Y.-W.; Ning, L. *J. Anal. Sci.* **2009**, 25, 272 (in Chinese).
(陈兴会, 吕昌银, 刘红涛, 贺元文, 宁玲, 分析科学学报, **2009**, 25, 272.)
- Yin, Y.-J.; Li, D.-Z. *Physical Chemistry Brief Textbook*, Vol. 2, The People's Education Press, Beijing, **1980**, p. 132 (in Chinese).
(印永嘉, 李大珍, 物理化学简明教程(下册), 人民教育出版社, 北京, **1980**, p. 132.)
- Li, Y.-F.; Huang, C.-Z.; Li, M. *Anal. Chim. Acta* **2002**, 452, 285.
- Pan, H.-C.; Jiang, Z.-L.; Yuan, W.-N.; Huang, S.-Y. *Chin. J. Appl. Chem.* **2005**, 22, 282 (in Chinese).
(潘宏程, 蒋治良, 袁伟恩, 黄思玉, 应用化学, **2005**, 22, 282.)
- Tang, X.-L.; Liu, Z.-F.; Liu, S.-P.; Hu, X.-L. *Sci. China Chem. B* **2007**, 37, 68 (in Chinese).
(唐晓玲, 刘忠芳, 刘绍璞, 胡小莉, 中国科学, B 辑, **2007**, 37, 68.)
- Peng, A.; Xu, K.; Wang, Z.-J. *Environ. Sci.* **1981**, 2, 324 (in Chinese).
(彭安, 许坤, 王子健, 环境科学, **1981**, 2, 324.)
- Peng, W.-F.; Li, S.-D. *Guangdong Trace Elements Sci.* **2005**, 12, 52 (in Chinese).
(彭卫芳, 李少旦, 广东微量元素科学, **2005**, 12, 52.)

-
- 22 Qi, M.-H.; Ma, S.-S.; Qu, K.-M.; Xing, F.-Y. *Mar. Fisheries Res.* **2004**, 25, 86 (in Chinese).
(祁铭华, 马绍赛, 曲克明, 辛福言, 海洋水产研究, **2004**, 25, 86.)
- 23 Cao, Y.-S.; Li, Z.-A.; Zou, B. *Ecol. Environ.* **2003**, 12, 493 (in Chinese).
(曹裕松, 李志安, 邹碧, 生态环境, **2003**, 12, 493.)

(A1105052 Zhao, X.)