论文

Ag⁺-Cl⁻-多取代荧光素体系的 RRS 和 RNLS 光谱及其分析应用

杨清玲^{①②}, 胡小莉^①, 刘忠芳^①, 刘绍璞^{①*}, 陈刚才^②, 王剑^①^① 发光与实时分析化学教育部重点实验室; 西南大学化学化工学院, 重庆 400715^② 重庆市环境监测中心, 重庆 401147

*通讯作者, E-mail: liusp@swu.edu.cn

收稿日期: 2014-05-04; 接受日期: 2014-06-25; 网络版发表日期: 2014-12-30

doi: 10.1360/N032014-00130

摘要 在 pH 3.2~5.7 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中, Ag⁺与 Cl⁻反应形成 AgCl. 当 Ag⁺适当过量时, AgCl 与 Ag⁺结合形成[AgCl·Ag]⁺阳离子, 它能进一步借静电引力和疏水作用力与曙红 B(二溴二硝基荧光素)、曙红 Y(四溴荧光素)、乙基曙红(四溴荧光素乙酯)、荧光桃红(四氯四溴荧光素)和虎红(四氯四碘荧光素)等多取代荧光素阴离子(HL⁻)反应生成离子缔合物[(AgCl·Ag)HL]. 该疏水性离子缔合物可在水相的挤压作用和范德华力的作用下, 进一步聚集形成平均粒径约为 20 nm 的纳米微粒. 此时仅引起吸收光谱和荧光光谱的微小变化, 但能导致共振瑞利散射(RRS)以及倍频散射(FDS)和二级散射(SOS)等共振非线性散射(RNLS)的显著增强, 其中以曙红 B 体系最灵敏. 曙红 B 体系的最大 RRS、FDS 和 SOS 波长分别位于 315 nm、350 nm 和 560 nm 处, 3 种散射增强(ΔI_{RRS} 、 ΔI_{FDS} 和 ΔI_{SOS})在一定范围内均与氯离子浓度成正比, 均可用于氯离子的测定. 其中以 FDS 法最灵敏, RRS 法次之. 3 种方法(RRS、FDS 和 SOS 法)对于氯离子的检测, 曙红 B 体系的线性范围分别是 0.005~1.22 $\mu\text{g/mL}$ 、0.004~2.92 $\mu\text{g/mL}$ 和 0.01~1.94 $\mu\text{g/mL}$, 检出限分别为 1.50 ng/mL、1.20 ng/mL 和 3.90 ng/mL. 本文研究了[(AgCl·Ag)HL]_n 纳米微粒的形成、散射强度的提高、适宜的反应条件及影响因素, 考察了共存物质的影响, 表明方法具有良好的选择性. 据此利用上述反应, 发展一种 RRS、SOS 和 FDS 技术高灵敏、高选择性和简便、快速测定环境空气和废气中 HCl 及环境水样中氯化物的新方法. 文中还对反应机理和散射增强的原因进行了讨论.

关键词多取代荧光素
共振瑞利散射
共振非线性散射
氯化氢
氯化物

1 引言

氯是一种常见元素, 它常以氯化物的形式广泛存在于自然界中. 其中氯化钠是海水、盐湖水和岩盐的主要成分, 是化学工业的主要原料, 也为人类生活所必须. 因此氯化物的测定是化工、食品、农业、环境和临床生化分析的重要项目之一. 人们对其分析

方法也进行了长期的研究. 迄今对于大量和常量氯化物的测定, 仍主要采用银量法、汞量法的滴定法^[1,2]. 有时也可用重量法^[3], 对于环境、临床生化分析中痕量氯离子的测定, 目前主要采用离子色谱法^[4~11]、气相色谱法^[12~14]、毛细管电泳法^[15~19]、质谱法^[20~23]. 此外, 离子选择电极法^[24~27]等电化学分析方法也有应用. 对于痕量氯离子的光谱分析, 曾经长期研究, 但

至今方法不多,进展不大,目前使用最多的仍是硫氰酸汞分光光度法^[28-30],近年来陆续研究了一些测定氯离子的分光光度法,如四苯吡啶法^[31,32]、 $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{-Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ 体系法^[33-35]、 $\text{Hg}(\text{II})$ -二苯卞巴胺-吐温 60 体系法^[36]、4',5'-二溴荧光素十八烷酯法^[37]等,但这些方法与硫氰酸汞法一样,多是一些间接测定法,对于痕量分析而言,灵敏度还不够高,选择性也不够好,常常必须与一些预分离富集技术结合,使得手续不够简便,而且许多方法必须使用有毒的含汞试剂,这些不足使这类分光光度法的实际应用受到影响,而有关 Cl^- 的荧光反应和化学发光反应及其分析应用也鲜见报道.因此,进一步研究和发展灵敏度高、选择性好,而又简便、快速直接测定痕量氯离子的新方法具有重要意义.

我们的研究发现,在弱酸性至近中性介质中过量 Ag^+ 能与痕量 Cl^- 反应,生成带一个正电荷的 $[\text{AgCl}\cdot\text{Ag}]^+$ 阳离子,它可借静电引力和疏水作用力进一步与某些多卤代荧光素(如曙红 Y、曙红 B、乙基曙红、荧光桃红、和虎红)等染料阴离子(HL^-)反应,形成疏水性的离子缔合物 $[\text{AgCl}\cdot\text{Ag}]^+\cdot\text{HL}^-$. 此离子缔合物在水相的“挤压”作用和范德华力的作用下,彼此靠近并自聚集成为粒径约 20 nm 的纳米微粒,这种纳米微粒的形成将使溶液的共振瑞利散射和二级散射、倍频散射等非线性散射显著增强,并且两类散射强度(ΔI_{RRS} 及 ΔI_{SOS} 、 ΔI_{FDS})在一定范围内均与 Cl^- 的浓度成正比.该方法具有较高灵敏度,对于 RRS 法不同染料体系 Cl^- 的检出限分别在 1.5~3.3 ng/mL 之间, SOS、FDS 法对 Cl^- 的检出限则分别在 1.2~5.0 ng/mL 和 3.9~12.0 ng/mL 之间,均有很高的灵敏度.方法也具有非常高的选择性,一定量的常见金属离子、无机酸根和一些有机化合物不干扰.方法简便快速.将该法用于环境空气和废气中 HCl 及环境水样中 Cl^- 的测定,其结果和离子色谱法一致.文中还对离子缔合物及纳米微粒的形成和结合模式以及对于散射增强的原因进行了讨论.

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

日立 F-2500 荧光分光光度计(日立公司,日本), RRS 法狭缝宽度为 2.5 nm, SOS 和 FDS 法狭缝宽度为 5 nm; UV-8500 紫外-可见分光光度计(上海天美公司,

中国), pH S-3C 型精密 pH 计(上海精密科学仪器有限公司,中国).

氯化钾标准溶液:称取 2.0986 g 氯化钾(优级纯, 110℃ 烘干 2 h)溶解于水,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线.此溶液每毫升相当于 1000 μg 氯离子.再用水稀释为每毫升含 10.0 μg 氯离子的标准工作溶液.

曙红 B(EB)、乙基曙红(EE)、曙红 Y(EY)、虎红(RB)和荧光桃红(TCBF)溶液均为 2.5×10^{-5} mol/L; AgNO_3 溶液: 4.0×10^{-3} mol/L; NaAc-HAc(重庆化学试剂厂)缓冲溶液:以 0.1 mol/L 的 NaAc 和 HAc 溶液按一定比例混合,配成不同 pH 值的缓冲溶液,并用酸度计测定其 pH 值.

试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水.

2.2 实验方法

于 10 mL 的比色管中,依次加入 1.0 mL 适宜 pH 值的 HAc-NaAc 缓冲溶液、0.20 mL 硝酸银溶液、适量 KCl 溶液和 0.5 mL 2.5×10^{-5} mol/L 的多取代荧光素溶液,用水稀释至刻度,摇匀,于荧光分光光度计以 $\lambda_{\text{ex}}=\lambda_{\text{em}}$ 上进行同步扫描,记录共振瑞利散射光谱,再分别于最大 RRS 波长处测量离子缔合物的 RRS 强度 I_{RRS} 和试剂空白的 RRS 强度 I_{RRS}^0 , $\Delta I_{\text{RRS}}=I_{\text{RRS}}-I_{\text{RRS}}^0$.

将上述溶液以 $\lambda_{\text{em}}=2\lambda_{\text{ex}}$ 和 $\lambda_{\text{em}}=1/2\lambda_{\text{ex}}$ 分别测量不同入射波长(即 λ_{ex})时的散射强度,然后分别以 I_{SOS} 和 I_{FDS} 对相应的波长作图,得到 SOS 和 FDS 光谱.再分别于最大 SOS 波长处测量离子缔合物的散射强度 I_{SOS} 和试剂空白的散射强度 I_{SOS}^0 , $\Delta I_{\text{SOS}}=I_{\text{SOS}}-I_{\text{SOS}}^0$.同样分别于最大 FDS 波长处测量离子缔合物的散射强度 I_{FDS} 和试剂空白的散射强度 I_{FDS}^0 , $\Delta I_{\text{FDS}}=I_{\text{FDS}}-I_{\text{FDS}}^0$.同时记录反应体系的吸收光谱和荧光光谱.

3 结果与讨论

3.1 RRS 和 RNLS (SOS 及 FDS)光谱

试验了曙红 Y(四溴荧光素)、曙红 B(二硝基二溴荧光素)、乙基曙红(四溴荧光素酯)、荧光桃红(四氯四溴荧光素)和虎红(四氯四碘荧光素)等 5 种卤代荧光素与 $\text{AgCl}\cdot\text{Ag}^+$ 离子缔合反应,并研究了这些体系的共振瑞利散射(RRS)及倍频散射(FDS)、二级散射(SOS)等共振非线性散射(RLSN)的光谱特征.

相关卤代荧光素的结构如表 1 所示.

3.1.1 RRS 光谱

$\text{Ag}^+\text{-Cl}^-$ -多取代荧光素反应体系的 RRS 光谱如图 1(a, b)所示. 从图 1 中可以看出, 可见单独的 Ag^+ 、 Cl^- 、多取代荧光素(EB、EE、EY、RB、TCBF)本身以及试剂空白 Ag^+ -多取代荧光素的散射强度均十分微弱. 但 Ag^+ 与 Cl^- 和多取代荧光素反应形成结合产物后, RRS 显著增强, 并出现新的 RRS 光谱. 在 250~450 nm 之间出现一个宽的散射带而且最大散射波长均位于 315 nm 附近. 此时各体系散射强度(ΔI_{RRS})随氯离子浓度增大而线性增强且具有高灵敏度, 其中尤以 EB 体系的灵敏度最高, 故可用于痕量 Cl^- 的测定. 以 EB 体系为例, 考察了加入不同浓度的 Cl^- 时体系的 RRS 强度变化, 由图 2 可见, 在最大散射波长 315 nm 处, 其散射强度随 Cl^- 的浓度增大而增强, 且 Cl^- 在 0.005~1.25 $\mu\text{g/mL}$ 范围内与散射强度呈良好的线性关系, 故可用于痕量 Cl^- 的测定.

表 1 卤代荧光素的分子结构

染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉
曙红 Y	-Br	-Br	-Br	-Br	-H	-H	-H	-H	-H
曙红 B	-NO ₂	-Br	-Br	-NO ₂	-H	-H	-H	-H	-H
乙基曙红	-Br	-Br	-Br	-Br	-H	-H	-H	-H	-C ₂ H ₅
荧光桃红	-Br	-Br	-Br	-Br	-Cl	-Cl	-Cl	-Cl	-H
虎红	-I	-I	-I	-I	-Cl	-Cl	-Cl	-Cl	-H

图 1 $\text{Ag}^+\text{-Cl}^-$ -多取代荧光素反应体系的 RRS 光谱. (a) 1, Cl^- ; 2, Ag^+ ; 3, EB; 4, EY; 5, EE; 6, $\text{Ag}^+\text{-EB}$; 7, $\text{Ag}^+\text{-EY}$; 8, $\text{Ag}^+\text{-EE}$; 9, $\text{Ag}^+\text{-Cl}^-$ -EY (pH 4.1); 10, $\text{Ag}^+\text{-Cl}^-$ -EE (pH 4.4); 11, $\text{Ag}^+\text{-Cl}^-$ -EB (pH 5.0). Ag^+ 浓度: 8.0×10^{-5} mol/L, Cl^- 浓度: 1.0 mol/L, 多取代荧光素浓度: 1.25×10^{-6} mol/L; (b) 1, Cl^- ; 2, Ag^+ ; 3, TCBF; 4, RB; 5, $\text{Ag}^+\text{-TCBF}$; 6, $\text{Ag}^+\text{-RB}$; 7, $\text{Ag}^+\text{-Cl}^-$ -RB (pH 4.4); 8, $\text{Ag}^+\text{-Cl}^-$ -TCBF (pH 3.8). Ag^+ 浓度: 8.0×10^{-5} mol/L, Cl^- 浓度: 1.0 mol/L, 多取代荧光素浓度: 1.25×10^{-6} mol/L

3.1.2 SOS 和 FDS 光谱

$\text{Ag}^+\text{-Cl}^-$ -EB 反应体系的二级散射(SOS)和倍频散射(FDS)光谱如图 3(a, b)和图 4(a, b)所示. 由图 3(a)可见, 单独的 EB 以及试剂空白 $\text{Ag}^+\text{-EB}$ 体系的 SOS 均微弱. 当 Ag^+ 、 Cl^- 和 EB 三者反应形成结合产物后 SOS 显著增强并出现新的 SOS 光谱, 且最大散射峰位于 560 nm 附近. 图 3(b)研究了 Cl^- 浓度与 SOS 强度之间的关系. 由图可见, 随着 Cl^- 浓度的增大, ΔI_{SOS} 呈线性增强. 因此可用于氯化物的测定. 虽然其相对强度低于 RRS 法, 但由于测量波长处空白值极低, 因此对于 Cl^- 离子的测定也有较低的检出限.

图 4(a, b)分别是反应体系的 FDS 光谱和散射强度与 Cl^- 浓度之间的关系. 由图可见: EB 体系反应产物的最大 FDS 波长位于 350 nm 附近. 虽然相对强度低于 SOS, 但试剂空白的散射强度更低, 因此也有较低的检出限. 同样可用于 Cl^- 离子的定量测定. 其余 4 种体系(EE、EY、RB、TCBF)也有类似的 FDS 和 SOS

图 2 $\text{Ag}^+\text{-Cl-EB}$ 体系的 RRS 光谱图. 1, $\text{Ag}^+\text{-EB}$; 2~7, $\text{Ag}^+\text{-Cl-EB}$; Cl^- (2~7) 浓度分别为: 0.10、0.25、0.50、0.75、1.00 和 1.25 $\mu\text{g/mL}$, pH 5.0, Ag^+ 浓度: $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, EB 浓度: $1.25 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

光谱特征, 它们的最大 FDS 波长均位于 350 nm 附近, 最大 SOS 峰均位于 560 nm 附近.

3.2 适宜的反应条件

由于 RRS 与 SOS 和 FDS 光谱均系 $\text{Ag}^+\text{-Cl}^-$ -多取代荧光素(EY、EB、TCBF、RB 和 EE)的离子缔合作用产生的, 离子缔合物形成条件是相同的, 而 RRS 又具有较高的灵敏度, 因此在研究适宜反应条件时均以 RRS 法为例. 但在考察其他影响因素时则将三种散射同时进行研究.

3.2.1 溶液酸度的影响

研究了 Britton-Robinson、HAc-NaAc、酒石酸-酒石酸钠、磷酸氢钠-柠檬酸钠等缓冲溶液对反应的

图 3 SOS 光谱图. (a) $\text{Ag}^+\text{-Cl-EB}$ 体系. 1, EB; 2, $\text{Ag}^+\text{-EB}$; 3, $\text{Ag}^+\text{-Cl-EB}$. Ag^+ 浓度: $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, EB 浓度: $1.25 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, Cl^- 浓度: 0.5 $\mu\text{g/mL}$, pH 5.0. (b) 不同浓度 Cl^- 的 SOS 光谱图. 1, $\text{Ag}^+\text{-EB}$; 2~6, $\text{Ag}^+\text{-Cl-EB}$. Cl^- (2~6) 浓度分别为: 0.10、0.50、1.00、1.50 和 2.00 $\mu\text{g/mL}$, Ag^+ 浓度: $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, EB 浓度: $1.25 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, pH: 5.0

图 4 FDS 光谱图. (a) $\text{Ag}^+\text{-Cl-EB}$ 体系. 1, EB; 2, $\text{Ag}^+\text{-EB}$; 3, $\text{Ag}^+\text{-Cl-EB}$. Ag^+ 浓度: $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, EB 浓度: $1.25 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, Cl^- 浓度: 0.5 $\mu\text{g/mL}$, pH 5.0. (b) 不同 Cl^- 浓度的 FDS 光谱图. 1, $\text{Ag}^+\text{-EB}$; 2~8, $\text{Ag}^+\text{-Cl-EB}$. Cl^- (2~8) 浓度分别为: 0.10、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50 和 3.00 $\mu\text{g/mL}$, Ag^+ 浓度: $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, EB 浓度: $1.25 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, pH 5.0

影响, 结果表明 HAc-NaAc 缓冲溶液作反应介质效果最好. 当用 HAc-NaAc 缓冲溶液作反应介质时, 5 种反应体系的最佳 pH 值范围基本相似, 它们分别在 pH 3.8~5.7(EB 体系)、pH 3.2~5.0(TCBF 体系)、pH 3.5~5.3(RB 体系)和 pH 3.5~5.0(EY 和 EE 体系)范围内反应产物的 ΔI_{RRS} 值最大且基本稳定(见图 5). 各体系缓冲溶液的适宜用量范围均是 0.50~8.0 mL, 实验选用适宜 pH 值的 HAc-NaAc 缓冲溶液 1.0 mL.

3.2.2 Ag^+ 浓度的影响

研究了 Ag^+ (AgNO_3) 浓度对各反应体系 RRS 强度(ΔI_{RRS})的影响, 结果表明: EB、RB、EY、TCBF 和 EE 体系的 Ag^+ 适宜用量范围均在 4.0×10^{-5} mol/L 至 2.0×10^{-4} mol/L 的范围内, 反应产物的 RRS 强度(ΔI_{RRS})最大且基本稳定, 而浓度过低或过高均导致 ΔI_{RRS} 强度降低. 实验选用 4.0×10^{-3} mol/L 的 AgNO_3 溶液 0.20 mL(即 8.0×10^{-5} mol/L).

3.2.3 染料用量的影响

研究结果表明, 各体系的染料(EY、EB、RB、TCBF 和 EE)溶液浓度适宜用量范围均在 5.0×10^{-7} mol/L 至 3.75×10^{-6} mol/L 内, 其 RRS 强度(ΔI_{RRS})最大且基本稳定, 而浓度过低或过高均导致 ΔI_{RRS} 强度降低; 实验选用 2.5×10^{-5} mol/L 的染料溶液 0.5 mL(即 1.25×10^{-6} mol/L).

3.2.4 温度的影响

研究了温度对反应体系 ΔI_{RRS} 强度的影响. 结果

图 5 pH 的影响. 1, Ag^+ -Cl-EY 体系; 2, Ag^+ -Cl-EE 体系; 3, Ag^+ -Cl-RB 体系; 4, Ag^+ -Cl-TCBF 体系; 5, Ag^+ -Cl-EB 体系. Ag^+ 浓度: 8.0×10^{-5} mol/L, EB、EY、EE、TCBF 和 RB 浓度: 1.25×10^{-6} mol/L, Cl^- 浓度: 1.0 $\mu\text{g/mL}$

表明在 10~30℃ 时, ΔI 值最大且基本稳定; 温度过低或过高, ΔI 值均降低. 故反应温度宜控制在 10~30℃ 之间(实验采用水浴或室内空调控温).

3.2.5 反应速度及散射强度的稳定性

在适宜的反应条件下, 体系在 5 min 后反应完全, 并且至少在 7 h 内 ΔI 值(ΔI_{RRS})基本不变, 故实验选在反应 5 min 后测定.

3.3 方法的灵敏度

按实验方法, 以不同浓度的 Cl^- 与 Ag^+ 和多取代荧光素(EB、EE、EY、RB 和 TCBF)反应, 分别测量其 RRS、FDS 和 SOS 强度, 并以 ΔI_{RRS} 、 ΔI_{FDS} 和 ΔI_{SOS} 对相应的 Cl^- 浓度作图绘制标准曲线. 标准曲线的相关系数和对于 Cl^- 的检出限列于表 2, 其中以曙红 B 体系最灵敏. 曙红 B 体系的 3 种方法(RRS、FDS 和 SOS 法)的检出限分别为 1.50 ng/mL、1.20 ng/mL 和 3.90 ng/mL, 其中以 FDS 法最灵敏. 不论对于测定环境空气 HCl 或者测定环境水样中的氯化物, 其灵敏度不仅较目前常用的滴定法、分光光度法、离子色谱法、离子选择性电极法和毛细管电泳法高数倍甚至几个数量级, 接近于质谱法的灵敏度水平, 而且方法十分简便快速, 因此更适于环境样品中痕量 Cl^- 的测定.

3.4 离子缔合纳米微粒的形成及散射强度的提高

Ag^+ 与 Cl^- 反应生成 AgCl , 其溶度积很低($K_{\text{sp}} = 1.77 \times 10^{-10}$), 易以沉淀形式析出. 但是在过量 Ag^+ 存在下, AgCl 能与 Ag^+ 结合形成带正电荷的 1 价阳离子胶体 $[\text{AgCl} \cdot \text{Ag}]^+$, 它能进一步与多卤代荧光素(EB、EE、EY、RB 和 TCBF)阴离子形成离子缔合物.

我们用摩尔比法和等摩尔连续变化法测得离子缔合物的组成比是 $\text{Cl}^- : \text{Ag}^+ : \text{EB} = 1 : 2 : 1$. 故离子缔合反应推测如下:

我们用量子化学的密度泛函法(B₃LYP/LANL2DZ)优化分子结构, 并用连续介质模型(PCM)计算了曙红 B 的表面积和体积, 结果它的摩尔体积为 297.301 cm³/mol, 分子表面积为 423.144 Å²/分子, 如分子以球型计算, 根据其面积可以求出其直径为 1.1609 nm

而 Ag-Cl-Ag 计算其键长为 0.4976 nm, 已知 Ag^+ 的离子半径为 0.126 nm, 故 $\text{Ag}^+\text{-HL}^-$ 略大于 1 nm, 而离子缔合物 $[\text{Ag-Cl-Ag-HL}]$ 的粒径也应小于 2 nm, 说明即使在荧光素分子中引入 4 个较大的取代基也对分子的大小影响甚微. 但是我们用透射电子显微镜(TEM)对染料(HL)、试剂空白(Ag-HL^-)、硝酸银(AgNO_3)和离子缔合物 $[\text{AgCl-Ag-HL}]$ 溶液进行了观测, 结果显示, 单独的曙红 B 由于粒径太小观察不出明显的微粒产生, 与计算结果一致, 但是试剂空白则观察到有平均粒径为 8 nm 左右的微粒均匀地分散于溶液中, 这是由于 Ag^+ 与卤代荧光素形成疏水性的离子缔合物 $[\text{Ag}^+\text{-HL}]$, 并进一步自聚集为粒径较小的纳米微粒($d \approx 8$ nm), 而当 $[\text{AgCl-Ag}]^+$ 与 HL^- 反应生成三元配合物时, 则形成粒径更大(20 ± 1 nm)的离子缔合纳米微

粒(图 6). 由此可见, 不论是 $\text{Ag}^+\text{-HL}^-$ 或 $[\text{AgCl-Ag-HL}]$ 均不是以单分子的型体存在, 它们在溶液中均可进一步聚集而以纳米微粒存在.

由于 $[\text{AgCl-Ag-HL}]$ 纳米微粒的存在, 使得散射微粒的体积显著增大, 而且更由于散射位于分子的吸收带中, 产生了一种散射-吸收-再散射的共振增强的散射效应, 这种效应是散射增强的重要原因. 同时, 由于生成了电荷中和的疏水性纳米微粒, 它与水相之间可能产生液-固界面, 这种界面的形成会产生一种表面增强的散射效应, 也会使散射显著增强. 正是共振瑞利散射效应、表面增强散射效应和分子体积增大的共同作用(即便在此过程中散射微粒的浓度有一定程度的降低), 使反应产物的散射强度大大提高, 从而为用共振瑞利散射技术测定 Cl^- 创造了条件.

表 2 RRS, SOS 和 FDS 法的线性方程、相关系数及对 Cl^- 的检出限

方法	荧光素	线性范围($\mu\text{g/mL}$)	线性方程(c : $\mu\text{g/mL}$)	相关系数	检出限(ng/mL)
RRS	EB	0.005~1.22	$\Delta I = 286.5 + 4709c$	0.9994	1.5
	EE	0.01~2.43	$\Delta I = 379.3 + 3855c$	0.9970	2.8
	EY	0.01~1.94	$\Delta I = 333.3 + 4426c$	0.9994	3.3
	RB	0.009~1.94	$\Delta I = 460.9 + 4547c$	0.9960	2.6
	TCBF	0.008~2.20	$\Delta I = 135.8 + 4561c$	0.9995	2.3
SOS	EB	0.01~1.94	$\Delta I = 273.9 + 857.0c$	0.9930	3.9
	EE	0.03~2.20	$\Delta I = 154.6 + 1095c$	0.9990	9.7
	EY	0.04~2.43	$\Delta I = 109.3 + 1130c$	0.9993	12.0
	RB	0.019~2.43	$\Delta I = 249.0 + 1217c$	0.9980	6.0
	TCBF	0.029~2.43	$\Delta I = 10.2 + 1303c$	0.9970	7.4
FDS	EB	0.004~2.92	$\Delta I = 2.11 + 115.3c$	0.9997	1.2
	EE	0.019~2.43	$\Delta I = 3.14 + 113.8c$	0.9992	4.6
	EY	0.007~1.70	$\Delta I = 2.13 + 116.8c$	0.9970	2.2
	RB	0.019~2.67	$\Delta I = 2.57 + 135c$	0.9991	5.0
	TCBF	0.01~2.20	$\Delta I = 0.87 + 128.9c$	0.9980	3.6

图 6 反应体系的电镜图. (a)为试剂空白, (b)为 $[\text{Ag·Cl-Ag-HL}]$ 聚合物

4 方法的选择性及分析应用

4.1 方法的选择性

在最佳的实验条件下,研究了大气和环境水样中可能存在的共存物质以及一些掩蔽剂对测定 Cl^- 的影响,当相对误差 $\leq \pm 5\%$ 时,共存物质的允许量列于表 3. 由表 3 可见,大气和环境水样中可能存在的常见阴阳离子基本不干扰 Cl^- 的测定,因此方法具有良好的选择性,可用于环境样品中 HCl 和 Cl^- 的测定.

4.2 分析应用

4.2.1 环境空气或无组织排放废气中 HCl 的测定

按空气和废气监测分析方法^[38]中的采样技术规范,以 $0.028 \text{ mol/L Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 溶液为吸收液采集环境空气或无组织排放废气中的 HCl ,每个监测点位每次采样时带 2 个现场空白吸收液(即带双空白),测定

时,分别准确移取适量样品溶液和空白溶液至不同的 10 mL 具塞比色管中,用 0.05 mol/L 的 HNO_3 溶液将样品溶液和空白溶液都调至近中性,再按本实验方法测定;同时,分别按现行国家标准方法(离子色谱法^[38])进行对照实验,并进行加标回收实验,结果见表 4. 由表 4 可见,RRS 法测定的相对标准偏差为 $2.01\%\sim 2.82\%$;平均回收率为 $90.0\%\sim 110.0\%$;FDS 法测定的相对标准偏差为 $1.93\%\sim 2.76\%$;平均回收率为 $95.0\%\sim 120.0\%$;且均与标准方法进行对照,两者无显著性差异($\alpha=0.05$).可见用该方法测定环境空气或无组织排放废气中的 HCl ,准确度高,重复性好,结果满意.

4.2.2 环境水样(地表水和饮用水源水)中氯化物(Cl^-)的测定

按水质监测采样规范^[39]或地表水和污水监测技术规范(HJ/T 91-2002)采集具有代表性的地表水和饮

表 3 共存物质的影响(Cl^- 浓度: $1.0 \mu\text{g/mL}$)

共存物质	加入量 (μg)	相对误差(%)	
		RRS	FDS
Na^+	5500	-4.9	-2.1
Cr(III)	10000	-4.5	-2.0
Co^{2+}	110	2.3	1.7
Fe^{2+}	200	4.5	3.9
Fe^{3+}	20	-5.3	-3.2
Cu^{2+}	340	2.3	3.9
Cd^{2+}	140	4.8	4.8
Zn^{2+}	1000	4.9	5.2
Pb^{2+}	10450	-5.1	-4.9
NH_4^+	520	3.9	4.6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$	10000	3.8	4.1
EDTA	3800	-4.5	-3.2
酒石酸钾钠	10000	-2.1	-3.2
H_3BO_3	2000	-4.8	-3.3
H_2O_2	3000	-2.9	-3.1
酒石酸钠	17500	3.5	5.8
HPO_4^{2-}	6730	4.6	5.3
F^-	4500	-4.9	-2.1
CH_3COO^-	5960	-5.1	-2.9
CO_3^{2-}	2250	3.1	4.3
PO_4^{3-}	2500	3.9	4.7
NO_2^-	700	-5.4	-5.5
CrO_4^{2-}	25	-3.7	-2.9
S^{2-}	$10^{\text{a)}}$	4.9	4.3
I^-	$300^{\text{a)}}$	-4.9	-5.4
K^+	4600	2.9	4.1
Ca^{2+}	100	-4.6	-5.3
Sr^{2+}	450	-4.3	-5.1
As(III)	1000	4.5	4.9
Al^{3+}	580	-3.5	-4.3
Mn^{2+}	580	-4.6	-3.2
Ni^{2+}	170	4.7	3.8
Bi^{3+}	30	4.8	5.3
Mg^{2+}	300	3.4	4.1
Hg^{2+}	$10^{\text{b)}}$	-4.5	-4.3
十二烷基苯磺酸钠	25	4.1	3.2
硫酸羟胺	5000	4.5	3.2
柠檬酸三钠	3000	-2.9	-3.5
焦磷酸钠	1000	-3.9	-4.7
1,4-对苯二酚	200	-2.7	-3.5
H_3PO_4	7900	-4.9	-4.6
NO_3^-	1780	3.9	4.6
SO_4^{2-}	4100	-3.5	-4.3
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1050	4.1	2.2
SiO_3^{2-}	1250	4.0	5.2
SO_3^{2-}	160	3.8	3.1
H_2PO_4^-	11400	2.9	4.1
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$10, 15^{\text{a)}}$	4.1	3.3
Br^-	$10^{\text{a)}}$	-5.4	-3.5
CN^-	$10^{\text{c)}}$	4.6	3.7

a) 将水样用氢氧化钠溶液调至中性,加 0.50 mL 3% 的过氧化氢溶液,摇匀,水浴加热至 $70\sim 80^\circ\text{C}$ (以除去过量的过氧化氢)预处理 $1\sim 5 \text{ min}$; b) 加 0.20 mL 1% 酒石酸钾钠溶液掩蔽; c) 加 0.20 mL 0.2% 的硫酸亚铁铵溶液掩蔽

表 4 环境空气和无组织排放废气中 HCl 的测定结果 ($n=5$)^{a)}

样品	测得值(mg/m^3)			加入 HCl 量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	测定总量($\mu\text{g}/\text{mL}$)		回收率(%)		相对标准偏差(%)	
	RRS	FDS	IC		RRS	FDS	RRS	FDS	RRS	FDS
1	ND	ND	ND	0.01	0.0093	0.0095	93.0	95.0	2.01	2.76
2	ND	ND	ND	0.01	0.0096	0.0099	96.0	99.0	2.34	2.51
3	0.0055	0.0059	0.0052	0.01	0.044	0.048	110.0	120.0	2.82	2.25
4	0.0079	0.0084	0.0075	0.01	0.056	0.060	90.0	100.0	2.29	1.93

a) 样品 1, 长寿环境空气样品; 2, 北碚环境空气; 3, 长寿化工厂无组织排放废气; 4, 北碚同兴垃圾处理厂无组织排放废气; ND 为未检出; IC 为离子色谱法

表 5 环境水样中 Cl^- 的测定结果($n=5$)^{a)}

样品	测得值($\mu\text{g}/\text{mL}$)			加入 Cl^- 量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	测定总量($\mu\text{g}/\text{mL}$)		回收率(%)		相对标准偏差(%)	
	RRS	FDS	IC		RRS	FDS	RRS	FDS	RRS	FDS
1	9.29	9.23	9.34	2.43	11.7	11.5	99.2	93.4	1.97	2.04
2	7.73	7.65	7.78	2.43	10.2	9.97	101.6	95.5	2.84	2.25
3	2.63	2.47	2.54	2.43	4.95	4.80	95.5	95.9	3.02	2.94
4	8.87	9.05	8.94	2.43	11.5	11.7	108.2	109.1	2.15	2.48

a) 样品 1, 长江江津大桥断面; 2, 嘉陵江梁沱断面; 3, 万盛孝子河断面; 4, 肖家河断面; IC 为离子色谱法

用水源水样, 过滤后, 准确移取适量水样按本实验方法测定(不加任何掩蔽剂), 同时按现行国家标准方法(离子色谱法^[39])进行对照实验, 并进行加标回收实验, 结果见表 5。由表 5 可见, RRS 法测定的相对标准偏差为 1.97%~3.02%, 平均回收率为 95.5%~108.2%;

FDS 法测定的相对标准偏差为 2.04%~2.94%, 平均回收率为 93.4%~109.1%; 且均与标准方法进行对照, 两者无显著性差异($\alpha=0.05$), 可见用 RRS 法和 FDS 法测定环境水样(地表水和饮用水源水)中氯化物(Cl^-)准确度高, 重复性好, 结果满意。

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20475045)、国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07104-001, 2012ZX07104-001)和重庆市科技攻关项目(CSTC, 2011ggB20001)资助, 特此一并致谢。

参考文献

1 W. J. 威廉斯著, 曲长菱, 齐大勇, 陈乐恬译. 阴离子测定手册. 北京: 冶金工业出版社, 1987. 383-430
2 魏复盛等编著. 水和废水监测分析方法指南(中册). 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 397-400
3 周伟民, 石珊珊, 刘玉红. 氯化氢对作业工人肺通气功能影响的调查. 中国职业医学, 2001, 28: 60-61
4 汪霄, 颜志明. 离子色谱法测定空气中的甲酸和氯化氢含量. 中国环境监测, 2004, 20: 23-24
5 Oms MT, Jongejan PAC, Veltkamp AC. Continuous monitoring of atmospheric HCl, HNO_2 , HNO_3 and SO_2 by wet-annular denuder air sampling with on-line chromatographic analysis. *J Environ Anal Chem*, 1996, 62: 207-218
6 Nonomura M, Hobo T. Simultaneous determination of sulfur oxides, nitrogen oxides and hydrogen chloride in flue gas by means of an automated ion chromatographic system. *J Chromatogr A*, 1998, 804: 151-155
7 胡培勤, 戴桂勋, 张春和. 空气中氯化氢的离子色谱测定法. 环境与健康杂志, 2006, 23: 273-274
8 Komazaki Y, Hamada Y, Hashimoto S. Development of an automated, simultaneous and continuous measurement system by using a diffusion scrubber coupled to ion chromatography for monitoring trace acidic and basic gases (HCl, HNO_3 , SO_2 and NH_3) in the atmosphere. *Analyst*, 1999, 124: 1151-1157
9 Thangavel S, Dash K, Dhavile SM. Determination of trace of chloride and fluoride in H_2SO_4 , H_3PO_4 and H_3BO_3 by *in situ* analyte distillation-ion chromatography. *J Chromatogr A*, 2005, 1074: 229-233
10 Yu XC, He KB, Ma YL. Application of ion chromatography to determination of water-soluble inorganic and organic ions in atmospheric aerosols. *J Environ Sci*, 2004, 16: 813-815
11 Kumar SD, Verkatesh K, Maiti B. Determination of chloride in nuclear-grade boron carbide by ion chromatography. *Chromatographia*,

- 2004, 59: 243–245
- 12 Arain MA, Khuhawar MY, Bhanger MI. Gas chromatographic analysis of chloride, bromide, and iodide as trifluoromethylmercury(II) nitrate derivatives. *J Separ Sci*, 2002, 25: 462–465
- 13 Popp P, Grosse HJ, Oppermann G. Determination of gaseous pollutants emitted from the energy economy with an environmental gas chromatograph. *Chem Tech (Leipzig)*, 1979, 31: 46–49
- 14 Staňkov IN, Tarasov SN, Polyakov VS. Gas-chromatographic determination of sulfur dioxide, hydrogen chloride, and chlorine in thionyl chloride. *J Anal Chem*, 1999, 54: 473–475
- 15 Pereira EA, Stevanato A, Cardoso AA, Tavares MFM. Indirect determination of chloride and sulfate ions in alcohol fuel by capillary electrophoresis. *Aanal Bioanal Chem*, 2004, 380: 178–182
- 16 Naidu R, Chen ZL. Application of co-electroosmotic capillary electrophoresis for the determination of inorganic anions and carboxylic acids in soil and plant extract with direct UV detection. *Chromatographia*, 2001, 54: 495–500
- 17 Zhang ZX, He YZ, Hu YY. On-line sequential preconcentration of inorganic anions by anion-selective exhaustive injection and base-stacking in capillary zone electrophoresis. *J Chromatogr A*, 2006, 1109: 285–290
- 18 Kuban P, Evenhuis CJ, Macka M. Comparison of different contactless conductivity detectors for the determination of small inorganic ions by capillary electrophoresis. *Electroanalysis*, 2006, 18: 1289–1296
- 19 Abe S, Murayama JI, Maeda M. Simultaneous determination of inorganic cations and anion in medical electrolytes by capillary electrophoresis. *Anal Lett*, 2006, 39: 317–326
- 20 Parsons IW, Lehrle RS. HCl quantification in pyrolysis-gas chromatography studies of hydrochlorocarbon polymers. *Poly Prepr*, 2001, 42: 869–870
- 21 Marcy TP, Gao RS, Northway MJ. Using chemical ionization mass spectrometry for detection of HNO_3 , HCl, and ClONO_2 in the atmosphere. *Inter J Mass spectro*, 2005, 243: 63–70
- 22 Tagami K, Uchida S, Hirai I. Determination of chlorine, bromine and iodine in plant samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry after leaching with tetramethyl ammonium hydroxide under a mild temperature condition. *Anal Chim Acta*, 2006, 570: 88–92
- 23 Bartman CD, Connolly E, Renfroe J. A mass spectrometer-based continuous emissions monitoring system for acid-gas emissions and DRE demonstration. *Soc Opt Eng*, 1993, 1717: 20–33
- 24 Lee TG. System for continuously monitoring hydrogen chloride concentrations in gaseous mixtures using a chloride ion selective electrode. *Anal Chem*, 1969, 41: 391–392
- 25 王卫星, 郭朝晖, 张玉萍. 饮用水中氯化物的氯离子选择电极测定法. 环境与健康杂志, 2003, 20: 172–173
- 26 Matuszewski W, Meyerhoff ME. Continuous monitoring of gas-phase species at trace levels with electrochemical detectors. Part II. Detection of chlorine and hydrogen chloride. *Anal Chim Acta*, 1991, 248: 391–398
- 27 Mukuruma H, Ueno S, Fujiyoshi H. Hydrogen chloride concentration measurement equipment and method. *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP*, 2006, 64: 499–505
- 28 白林山, 仇进. 硫氰酸汞分光光度法同时测定水中微量氯离子及余氯. 理化检验(化学分册), 2001, 37: 251–252
- 29 赵振平, 程培青, 邓保军. 硫氰酸汞分光光度法测定空气颗粒物中的氯化氢. 化学分析计量, 2004, 13: 42–44
- 30 李妍, 逢振杰, 于永香. 硫氰酸汞分光光度法测定空气中氯化氢空白值偏高原因分析. 中国环境监测, 2006, 22: 42–44
- 31 Tagliatesta P, Sadaoka Y, Sakai Y. Optochemical HCl and Cl_2 gas detection based on tetraphenylporphine dispersed in ethyl-cellulose. *Sci Tech Sect A*, 1996, 278: 173–180
- 32 Sadaoka Y, Rodriguez NV, Tagliatesta P. Optochemical HCl gas detection based on zinc tetrabromotetraphenylporphyrin dispersed in ethyl cellulose. *Chem Lett*, 1995, 7: 509–510
- 33 Sverguzova SV, Garkavaya NN. Measurement of hydrogen chloride in the workplace air in the presence of hydrogen bromide. *Gig Sanit*, 1993, 11: 73–74
- 34 Silva CR, Vieira HJ, Canaes LS. Flow injection spectrophotometric method for chloride determination in natural waters using $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ immobilized in epoxy resin. *Talanta*, 2005, 65: 965–970
- 35 田秀君, 缘香芹. 分光光度法测定水中微量的氯离子. 仪器仪表与分析监测, 2004, 2: 32–33
- 36 田秀君, 杨鸿, 陶若虹. 褪色光度分析法测定水中微量氯离子. 工业水处理, 2000, 20: 37–38
- 37 Capitan-Vallvey LF, Guerrero EA, Merelo CB. A test strip for chloride analysis in environmental water. *Anal Bioanal Chem*, 2004, 380: 563–569
- 38 魏复盛, 滕恩江, 池靖. 空气和废气监测分析方法(第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2003
- 39 魏复盛, 齐文启, 毕彤. 水和废水监测分析方法(第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002

Resonance Rayleigh scattering and resonance non-linear scattering spectra of Ag^+ - Cl^- -polysubstituted fluorescein dyes systems and their analytical application

Qingling Yang^{1,2}, Xiaoli Hu¹, Zhongfang Liu¹, Shaopu Liu^{1*}, Gangcai Chen², Jian Wang¹

¹ Key Laboratory of Luminescent and Real-Time Analytical Chemistry, Ministry of Education; College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China

² Environmental Monitoring Center in Chongqing, Chongqing 401147, China

*Corresponding author (email: liusp@edu.cn)

Abstract: In pH 3.2~5.7 acetate (HAc-NaAc) buffer solution, AgCl forms by the reaction of Ag^+ with Cl^- can bind with excessive Ag^+ to form a $[\text{AgCl}\cdot\text{Ag}]^+$ cation. The cation further reacts with Polysubstituted fluorescein dyes (eosin B, eosin Y, tiger red, phloxine and ethyl eosin) anion (HL^-) to form ion-association complexes $[(\text{AgCl}\cdot\text{Ag})\text{HL}]$ by virtue of electrostatic attraction and hydrophobic force. Then the complexes draw close to each other and further aggregate to produce $[(\text{AgCl}\cdot\text{Ag})\text{HL}]_n$ nanoparticles with an average diameter of 20 nm due to the extrusion action of water and Van der Waals force. As a result, the spectra of absorption and fluorescence are changed a little, but resonance Rayleigh scattering (RRS) and resonance non-linear scattering (RNLS) such as frequency doubling scattering (FDS) and second-order scattering (SOS) are enhanced greatly. The sensitivity of Ag^+ - Cl^- -eosin B system is the highest among six systems. Its maximum wavelengths of RRS, FDS and SOS are located at 315, 350 and 560 nm, respectively. The increments of three scattering intensity (ΔI_{RRS} , ΔI_{FDS} and ΔI_{SOS}) are directly proportional to the concentration of Cl^- in certain ranges, and three scattering methods can be applied to the determination of Cl^- . Among them, the FDS method has the highest sensitivity, and followed by the RRS method. Take the eosin B system with the highest sensitivity as an example, the linear ranges and the detection limits for Cl^- of the three methods (RRS, FDS and SOS) are 0.005–1.22 $\mu\text{g/mL}$, 0.004–2.92 $\mu\text{g/mL}$, 0.01–1.94 $\mu\text{g/mL}$ and 1.50 ng/mL, 1.20 ng/mL, 3.90 ng/mL, respectively. In this paper, the formation of $[(\text{AgCl}\cdot\text{Ag})\text{HL}]_n$ nanoparticles, the enhancement of scattering intensity, the optimum conditions and the influencing factors have been investigated. Meanwhile, the effects of coexisting substances have been discussed and the results show that the method has good selectivity. Based on the above researches, a highly sensitive, selective, simple and fast method for the determination of HCl in environmental air and waste gas samples and chloride in environmental water samples by RRS, SOS and FDS techniques has been developed. In addition, the reaction mechanism is discussed.

Keywords: polysubstituted fluorescein dyes, resonance Rayleigh scattering, resonance non-linear scattering, hydrogenchloride, chlorid