

# Determination of Silver Ion by Resonance Rayleigh Scattering Spectrometry with Thionine

Ke Xu<sup>1\*</sup>, Hong Xu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Guizhou Normal College, Guiyang Guizhou

<sup>2</sup>Guizhou Medical University, Guiyang Guizhou

Email: <sup>\*</sup>lilykxu@163.com

Received: Aug. 31<sup>st</sup>, 2018; accepted: Sep. 14<sup>th</sup>, 2018; published: Sep. 21<sup>st</sup>, 2018

---

## Abstract

In this paper, the interaction between thionine and silver ions was studied by Resonance Rayleigh scattering spectroscopy. Research shows that in the B-R buffer with pH = 4.10, T = 20°C ± 5°C, t = 20 min, V<sub>thion</sub> = 2.0 - 3.5 mL, c(thion) = 2.0 × 10<sup>-4</sup> mol/L, it has linear relationship between thio and silver ions. λ = 391 nm, linear relationship is ΔIRRS = -5.38 + 44.23C, r = 0.9990, detection range ρAg = 0.05 - 5.0 mg/L, detection limit ρAg = 0.014 mg/L. The enhancement of Rayleigh scattering intensity is due to the increase of the molecular weight and the hydrophobic interface of thio-silver.

## Keywords

Resonance Rayleigh Scattering, Thionine, Silver

---

# 硫堇共振瑞利散射光谱法测银离子含量

徐科<sup>1\*</sup>, 徐红<sup>2</sup>

<sup>1</sup>贵州师范学院, 贵州 贵阳

<sup>2</sup>贵州医科大学, 贵州 贵阳

Email: <sup>\*</sup>lilykxu@163.com

收稿日期: 2018年8月31日; 录用日期: 2018年9月14日; 发布日期: 2018年9月21日

---

## 摘要

本文通过共振瑞利散射光谱法研究了硫堇与银离子之间的相互作用。研究表明: 在pH = 4.10的B-R缓冲\*通讯作者。

液,  $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下,  $t = 20 \text{ min}$ ,  $2.0 \sim 3.5 \text{ mL } 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  硫堇与银离子存在线性关系。 $\lambda = 391 \text{ nm}$  时线性关系为  $\Delta\text{IRRS} = -5.38 + 44.23C$ , 相关因子  $r = 0.9990$ , 银离子检出范围  $\rho\text{Ag}$  在  $0.05 \sim 5.0 \text{ mg/L}$ , 检出限  $\rho\text{Ag} = 0.014 \text{ mg/L}$ 。硫堇 - 银分子量增大和疏水界面的生成利于瑞利散射强度增强。

## 关键词

共振瑞利散射, 硫堇, 银

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

重金属通常是指密度在 5.0 以上的金属元素, 如金、银、铅、镉、汞、铜等。重金属污染可发生在大气、土壤、水体、食品中, 当人们通过食物链转移吸收这些重金属元素后, 它们或直接沉积于人体内导致慢性中毒, 或与人体中的蛋白质及酶等发生相互作用, 使蛋白及酶失去活性, 从而使组织细胞的结构或功能发生损害而出现各种疾病[1], 因此, 对重金属离子的测定是环境监测和食品检验中的重要任务。

重金属离子的测定方法目前常用的有比色法、紫外-可见分光光度法、原子荧光分光光度法、共振瑞利散射法[2]、X-射线荧光光谱法[3] [4]、高效液相色谱法以及电感耦合等离子体法等[5] [6] [7]。其中共振瑞利散射法是一种 1993 年才新兴的分析技术[8], 因其绿色环保、测试灵敏、操作简单的特性, 在重金属离子检测方面发挥着重要作用。近年来, 就有很多研究者利用共振瑞利散射法建立了检测重金属离子的新分析法, 如江虹等[9]利用 Cd(II)对固绿 FCF-TPB-Cd(II)体系共振瑞利散射光的线性增强作用, 提出了双波长共振瑞利散射测定痕量 Cd(II); 刘庆业等[10]通过研究纳米碳与 Cr(VI)-ARS-phen-CTMAB 体系的相互作用, 建立了检测痕量 Cr(VI)的共振散射光谱能量转移分析法; 盛丽等[11]通过研究 Zn(II)-SCN-MG 体系的共振瑞利散射光谱, 建立了测定锌的共振瑞利散射光谱方法; 梁爱惠等[12]利用氢化物发生 - 催化共振瑞利散射光谱测定痕量砷。

利用共振瑞利散射法检测金属银离子的研究亦有报道, 韩志辉等[13] [14]先后建立了银 - 邻菲罗啉 - 茜素红体系、银 - 邻菲罗啉 - 酸性三苯甲烷染料体系共振瑞利散射法测定痕量银离子; 2013 年, 盛丽等人利用银(I)-碘化钾 - 罗丹明 B 体系共振瑞利光谱, 建立了测定痕量银离子的共振瑞利散射光谱方法, 此法可用于胶片中银的测定。然而, 利用硫堇与  $\text{Ag}^+$  反应产生共振瑞利散射明显增强效应检测  $\text{Ag}^+$  的研究还尚未见报道。本文将拟采用硫堇共振瑞利散射光谱法测定  $\text{Ag}^+$  的含量。

## 2. 实验部分

### 2.1. 仪器和主要试剂

Cary eclipse 荧光分光光度计(美国瓦里安公司。测定参数: 激发狭缝宽度 1.5 nm, 发射狭缝宽度 1.5 nm; PMT 检测器高压: 中); TU-1800pc 紫外-可见分光光度计(北京普析公司); PHS-3C 酸度计(上海大中分析仪器厂)

硫堇溶液:  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  水溶液;  $\text{Ag}^+$  标准溶液: 配制 1 mg/mL 的贮备液,  $4^{\circ}\text{C}$  保存备用, 用时稀释为 5  $\mu\text{g/mL}$ ; B-R 缓冲溶液: 0.2 mol/L NaOH 溶液和 0.04 mol/L 混和酸(磷酸、硼酸和醋酸)溶液按照一

定的比例混和, 然后在 pH 计上调节至所需 pH 值。所用试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

## 2.2. 实验方法

于 25 mL 具塞比色管中, 依次加入 2.0 mL 的 pH 为 4.10 的 B-R 缓冲溶液, 适量  $\text{Ag}^+$  标准溶液以及 3.0 mL  $1.4 \times 10^{-4}$  mol/L 硫堇溶液, 用二次蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 静置 20 min。在荧光分光光度计上以  $\lambda_{\text{em}} = \lambda_{\text{ex}}$  ( $\Delta\lambda = 0$ ) 进行同步扫描获得相应 RRS 光谱。于共振瑞利散射峰  $\lambda_{\text{max}}$  处(321 nm)测定硫堇试剂空白的散射光强度  $I_{\text{RRS}}^0$  以及硫堇- $\text{Ag}^+$  缔合物的散射光强度  $I_{\text{RRS}}$ , 计算  $\Delta I_{\text{RRS}}$  值( $\Delta I_{\text{RRS}} = I_{\text{RRS}} - I_{\text{RRS}}^0$ )。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 共振瑞利散射光谱

按照实验方法配制溶液, 在 Cary eclipse 荧光分光光度计上分别对硫堇试剂空白、 $\text{Ag}^+$  溶液和硫堇- $\text{Ag}^+$  混合溶液用  $\Delta\lambda = 0$  进行同步扫描, 得到 RRS 光谱见图 1: 在实验条件下, 硫堇试剂空白几乎无 RRS 峰,  $\text{Ag}^+$  溶液的 RRS 也极弱, 而两者的缔合物在 250 nm~700 nm 范围内 RRS 增强, 并且在 391 nm 处的散射峰增加最为显著。随着  $\text{Ag}^+$  的浓度逐渐增大, 391 nm 处的散射光强度  $I_{\text{RRS}}$  逐渐增大, 故本实验选择 391 nm 为测定波长。

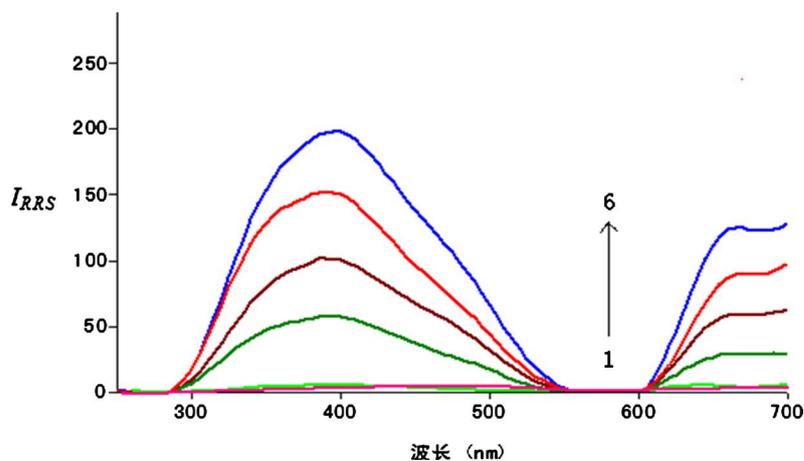
### 3.2. 适宜的反应条件

#### 3.2.1. 溶液酸度的影响

分别用 NaAc-HCl 缓冲溶液、B-R 缓冲溶液和 Tris-Cl 缓冲溶液进行了试验, 发现使用 B-R 缓冲溶液时灵敏度最高。利用不同 pH 值的 B-R 缓冲溶液试验了酸度对体系 RRS 强度的影响。在不同 pH 值条件下,  $I_{\text{RRS}}$  的散射强度均较弱, 而且在 pH 为 2.36~6.09 时,  $\Delta I_{\text{RRS}}$  最大且相对恒定, 见图 2。本实验选用 pH 为 4.10 的 B-R 缓冲溶液, 最佳缓冲溶液用量 0.5~3.0 mL, 选用 2.0 mL。

#### 3.2.2. 硫堇用量的影响

固定  $\text{Ag}^+$  原始浓度为 2.0 mg/L, 通过改变硫堇溶液用量, 来改变硫堇实际浓度, 发现当硫堇浓度较低时, 灵敏度也低, 离子结合反应并不完全, 见图 3。从图 3 中可明显看出, 当 25 mL 具塞比色管中加入 2.0~3.5 mL  $2.0 \times 10^{-4}$  mol/L 硫堇溶液,  $\Delta I_{\text{RRS}}$  最大且较为恒定。



**Figure 1.** RRS spectra of thionine- $\text{Ag}^+$  system [1, thionine; 2,  $\text{Ag}^+$ ; 3~6, thionine- $\text{Ag}^+$ ,  $\rho_{\text{Ag}^+}$ (mg/L): 3, 1.0; 4, 2.0; 5, 3.0; 6, 4.0; 7, 5.0]

**图 1.** 硫堇- $\text{Ag}^+$  体系的 RRS 光谱 [1, 硫堇; 2,  $\text{Ag}^+$ ; 3~6, 硫堇- $\text{Ag}^+$ ,  $\rho_{\text{Ag}^+}$ (mg/L): 3, 1.0; 4, 2.0; 5, 3.0; 6, 4.0; 7, 5.0]

### 3.2.3. 反应时间及温度的影响

试验了不同反应时间对体系 RRS 强度的影响, 发现  $I_{RRS}^0$  并不会随时间的变化而改变,  $\Delta I_{RRS}$  在反应 12 min 后会达到稳定, 此后  $\Delta I_{RRS}$  至少能稳定 1 个小时。因此本实验选用在反应 20 min 时进行测定。

试验了不同温度对体系 RRS 强度的影响, 发现随着温度的升高,  $\Delta I_{RRS}$  会随着减小, 这可能是因为当温度上升后, 分子的热运动增加, 中心离子与配体间的配位键减弱, 配位数减小, 所以  $\Delta I_{RRS}$  随温度上升反而会降低。因此本实验控制在  $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  进行。

### 3.2.4. 离子强度的影响

将  $\text{Ag}^+$  浓度固定为 2.0 mg/L, 用 NaCl 溶液试验了离子强度对体系 RRS 散射强度的影响。发现  $I_{RRS}^0$  受离子强度影响较小。而  $I_{RRS}$  在 NaCl 溶液浓度小于 0.006 mol/L 时基本不变, 但是当 NaCl 溶液浓度大于 0.006 mol/L,  $I_{RRS}$  随离子强度的增加反而会降低。

## 3.3. 工作曲线及方法的灵敏度

按照上述试验结果优化实验条件, 取不同量的  $\text{Ag}^+$  与硫堇反应, 在相应波长下测得  $\Delta I_{RRS}$ , 以  $\Delta I_{RRS}$

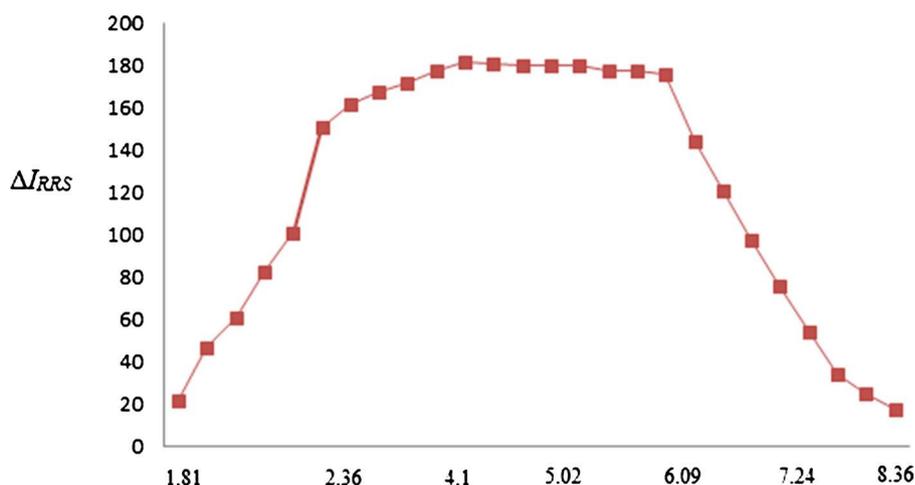


Figure 2. Effect of pH on resonance Rayleigh scattering of thio- $\text{Ag}^+$  system

图 2. pH 对硫堇- $\text{Ag}^+$  体系共振瑞利散射的影响

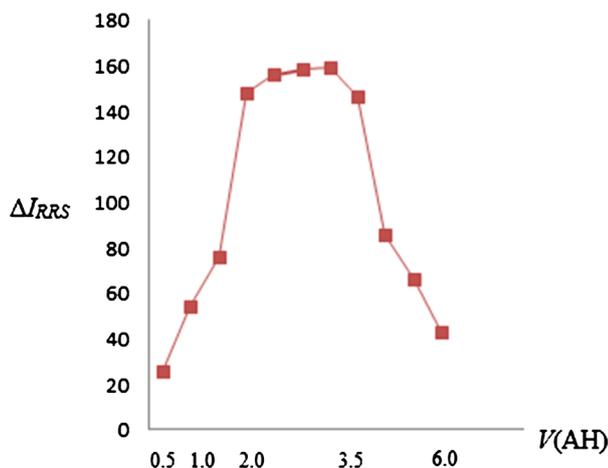


Figure 3. Effect of  $V$  (thio dosage) ( $c = 2.0 \times 10^{-4}$  mol/L)

图 3. 硫堇用量的影响 ( $c = 2.0 \times 10^{-4}$  mol/L)

对  $\text{Ag}^+$  的浓度作图绘制标准曲线。相应的线性回归方程、相关系数、线性范围以及的方法的检出限见表 1。

对 11 份含有 2.0 mg/L  $\text{Ag}^+$  标准溶液进行精密度检验, 其相对标准偏差为 2.13%, 以  $3\sigma/k$  求得方法的检出限为 0.014 mg/L, 适于痕量  $\text{Ag}^+$  的测定。

### 3.4. 共存物质的影响

按上述实验方法研究了以下 18 种共存物质的影响情况。当  $\text{Ag}^+$  浓度为 2.0 mg/L, 允许误差为  $\pm 5\%$  时, 各种物质的允许倍数分别为: 葡萄糖(200); NaCl (170); L-半胱氨酸、淀粉(100);  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (80);  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、柠檬酸(50);  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、尿素(20);  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  (10); Fe(III)、Al(III) (5); Hg(II)、Cu(II) (1); BSA (0.5)。

### 3.5. 硫堇与 $\text{Ag}^+$ 作用机理讨论

#### 1) 分子量增大

根据简化的瑞利散射定律:

$$I_{RRS} = KCMI_0$$

其中  $I_{RRS}$  为散射光强度,  $K$  为比例系数,  $C$  为溶液浓度,  $M$  为分子量,  $I_0$  为入射光强度。由此可知当  $K$ 、 $C$ 、 $I_0$  等因素不变时, 散射强度与散射微粒的分子量成正比例关系, 即散射微粒的分子量增大, 会引起共振瑞利散射的增强。因此当硫堇与  $\text{Ag}^+$  形成配合物时其分子量必然大于两者单独存在时的分子量, 有利于散射增强。

#### 2) 疏水界面的形成

硫堇和  $\text{Ag}^+$  单独存在时各自都能很好地溶于水形成水合物, 但当硫堇分子与  $\text{Ag}^+$  形成了配合物, 由于硫堇平面共轭芳杂环结构的疏水性可与水之间形成疏水界面, 疏水界面的形成有利于散射增强, 从而引起共振瑞利散射(RRS)显著增强。

由于以上因素的共同影响, 使反应产物的共振瑞利散射(RRS)显著增强。

## 4. 样品分析

按地表水和污水监测技术规范采集了贵阳市自然流水样, 过滤备用。取适量水样于 25 mL 比色管中, 按实验方法进行测定, 同时按照现行国家标准方法(火焰原子吸收光谱法)进行对照试验, 并以标准加入法测定了  $\text{Ag}^+$  在实际水样中的回收率, 结果见表 2。

**Table 1.** Correlation coefficient, linear range and detection limit of the standard curve

**表 1.** 标准曲线的相关系数、线性范围及方法的检出限

波长(nm)	线性回归方程 $\rho$ (mg/L)	相关系数 r	线性范围 $\rho$ (mg/L)	检出限 $\rho$ (mg/L)
391	$\Delta I_{RRS} = -5.38 + 44.23C$	0.9990	0.05~5.0	0.014

**Table 2.** Determination results of  $\text{Ag}^+$  in environmental waters (n = 7)

**表 2.** 环境水样中  $\text{Ag}^+$  的测定结果(n = 7)

样品	测定值(mg/L)	加入量(mg/L)	测定总值(mg/L)	RSD (%)	回收率 Recovery	FAAS (mg/L)
水样 1	—	2	1.88	1.83	94%	1.90
水样 2	—	2	1.94	2.14	97%	1.95
水样 3	—	2	2.11	1.91	105.5%	2.05

—: 未检出。

## 5. 结论

巯基 - 银的结合使其分子的分子量增大, 巯基平面结构的疏水性与水形成疏水界使巯基 - 银的瑞利散射强度增强, 因此通过瑞利散射光谱法可建立巯基 - 银离子的检测方法。

## 参考文献

- [1] 王韬, 李鑫钢, 杜启云. 含重金属离子废水治理技术的研究进展[J]. 化工环保, 2008, 28(4): 323-326.
- [2] 庞向东, 江虹, 等. CTMAB 增敏共振瑞利散射法快速测定面食中的 Pb [J]. 食品科学, 2016, 37(20): 183-186.
- [3] 李颖, 冯秀梅, 陆筱彬, 等. X-射线荧光光谱法测定铝铜合金中的铝、铜、铁、硅、镍、铅和镉[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(4): 69-73.
- [4] 骆倩, 张谷平, 赵美凤, 等. X-射线荧光光谱法测定稻谷中镉、铅和无机砷[J]. 粮油食品科技, 2016, 24(4): 64-70.
- [5] 谌非, 杨彦丽. 微波消解 ICP-MS 同时测定色母粒中多种重金属元素[J]. 食品与发酵工业, 2012, 38(1): 169-171.
- [6] Stanisic, S.M., Ignjatovic, L.M., Manojlovic, D.D., *et al.* (2011) The Comparison of Sample Extraction Procedures for the Determination of Cations in Soil by IC and ICP-AES. *Central European Journal of Chemistry*, **9**, 481-491. <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0031-9>
- [7] Geana, E.I., Iordache, A.M., Voica, C., *et al.* (2011) Comparison of Three Digestion Methods for Heavy Metals Determination in Soils and Sediments Materials by ICP-MS Technique. *Asian Journal of Chemistry*, **23**, 5213-5216.
- [8] Pasternack, R.F., Bustamante, C., Collings, P.J., *et al.* (1993) Porphyrin Assemblies on DNA as Studied by a Resonance Raman-Scattering Technique. *Journal of the American Chemical Society*, **115**, 5393-5399. <https://doi.org/10.1021/ja00066a006>
- [9] 江虹, 张琴, 等. 双波长共振瑞利散射法快速测定皮蛋中的 Cd [J]. 分析与检测, 2017, 6(45): 263-267.
- [10] 刘庆业, 汪花, 等. 碳纳米微粒共振瑞利散射能量转移测定铬(VI) [J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 2016, 34(1): 128-133.
- [11] 盛丽, 赵志惠, 等. 锌(II)-硫氰酸盐 - 孔雀石绿体系共振瑞利散射光谱法测定锌[J]. 冶金分析, 2016, 36(6): 73-76.
- [12] 梁爱惠, 杨铎, 等. 氢化物发生 - 催化共振瑞利散射光谱法测定痕量砷[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(11): 3689-3692.
- [13] 韩志辉, 高寿泉, 等. 银 - 邻菲罗啉 - 茜素红体系共振瑞利散射法测定痕量银[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(12): 1424-1426.
- [14] 韩志辉, 吕昌银, 等. 银 - 邻菲罗啉 - 酸性三苯甲烷染料体系共振瑞利散射法测定痕量银[J]. 分析测试学报, 2006, 25(1): 69-72.

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [hjctet@hanspub.org](mailto:hjctet@hanspub.org)