

一种基于有机杂化溶胶-凝胶 Hg^{2+} 敏感膜的研究

郭良洽, 张 维, 颜健峰, 林旭聪, 谢增鸿*, 陈国南

福州大学食品安全与环境监测技术研究所, 福建 福州 350002

摘 要 研究了基于有机杂化硅氧烷的 Hg^{2+} 光化学传感膜, 通过四甲氧基硅烷(TMOS)和二甲基二甲氧基硅烷(DMOS)进行缩聚, 将 5,10,15,20-四苯基卟啉磺酸钠与十六烷基三甲基溴化铵以离子对的形式包埋于溶胶-凝胶中, 获得对 Hg^{2+} 有灵敏荧光响应的溶胶-凝胶敏感膜。实验考察了传感膜的制备条件和响应性能。结果表明, 在 pH 8.0 的 Tris-HCl 缓冲溶液中, Hg^{2+} 的浓度与传感膜的荧光猝灭比值在 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈线性关系, 传感膜具有响应时间短, 指示剂不泄漏, 测定重现性好, 其他金属离子干扰小等优点。

主题词 溶胶-凝胶; 汞离子; 传感器

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)07-1281-04

引 言

汞是环境中最重要的重金属污染之一。汞离子对含有 S 原子的配体具有很强的亲和力, 对蛋白质、酶和生物膜的巯基起抑制作用; 同时汞离子能够造成肾以及肠道的损伤。由于它能对人类健康带来严重的毒害作用, 因此寻找有效的测定汞离子的方法成为分析工作者重要的研究课题。目前, 测定汞的方法主要有冷原子吸收法(AAS)^[1]、冷原子荧光光度法^[2]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[3]、阳极溶出伏安法^[4]、X 射线荧光光度法^[5]和质谱(MS)^[6]等。虽然这些方法具有较高的灵敏度, 但是它们需要昂贵的仪器, 精密控制的实验条件和复杂的样品处理。

自从 Lai^[7]等人第一个提出基于中性离子载体 1,4-二噻-12-冠-4 的 Hg^{2+} 选择性电极(ISEs)以来, 出现了许多基于冠醚的离子选择性 Hg^{2+} 电极^[8,9]。但是这些离子选择性电极响应时间长、使用寿命短, 并且容易受到其他金属离子特别是 Ag^+ , Fe^{3+} 的干扰。其他中性离子载体如 1,3-二苯基硫脲^[10]、双[5-((4-硝基苯基)偶氮-水杨醛)]^[11]、水杨醛缩氨基硫脲^[12]、2,3,4,9,10,11-二噻啉-3,10-二氮-1,5,8,12-四硫环十四-2,9-二烯^[13]以及离子交换剂三十二烷基甲基碘化铵^[14]和其他试剂乙基-2-苯甲酰-2-苯氨基甲酰醋酸盐^[15]等也应用于汞离子选择性电极的研究。这些电极一般具有比较宽的相应范围, 但是灵敏度不够高。

光化学传感器由于具有体积小, 灵敏度高, 价格低, 并

且不需要参比电极因而不受电磁干扰, 容易远距离传输等优点而受到分析工作者的关注。在最近几年, 基于 Hg^{2+} 与传感膜中的敏感指示剂结合后引起传感膜吸光度或荧光强度的变化而设计的光化学传感器已经取得了一些进展。如 Lerchi^[16]和 Sanchez-Pedreño^[17]等分别利用亚甲基双(二异丁基二硫代氨基甲酸酯)和 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚溶解在增塑的 PVC 膜中, Narayanaswamy^[18]将 1-(2-噻唑基偶氮)-2-萘酚固定在 nafion 膜中, Safavi^[19]将双硫棕固定在三醋酸纤维素膜中, 这些基于吸收原理的光化学传感器灵敏度不够高, 且其他金属离子如 Cu^{2+} , Pb^{2+} 等存在干扰。卟啉由于具有高的荧光量子产率($\Phi = 0.13$)和大的斯托克斯位移($\Delta\lambda > 200 \text{ nm}$)而常用于测定金属离子。以卟啉的衍生物为荧光指示剂用于响应 Hg^{2+} 的光化学传感器有 Czolk 和他的合作者^[20]利用水溶性的 5,10,15,20-四(对磺酸基苯基)卟啉固定在 Sol-gel 膜中, Radloff^[21]等将 5-(4'-氨基苯基)-10,15,20-三(4'-磺酸基苯基)卟啉共价固定于聚(2-羟基乙基甲基丙烯酸)膜中, Chan 等^[22]将 5,10,15,20-四苯基卟啉固定在增塑的 PVC 膜中, Zhang^[23]等将四苯基卟啉二聚体包埋在溶胶凝胶中。

Czolk 等^[20]将 5,10,15,20-四(对磺酸基苯基)卟啉固定在溶胶-凝胶膜中, 由于指示剂的严重泄漏而无法测定, 并且响应时间较长。本文以四甲氧基硅烷和二甲基二甲氧基硅烷为前驱体, 将 5,10,15,20-四苯基卟啉磺酸钠与十六烷基三甲基溴化铵以离子对的形式包埋于溶胶-凝胶中, 解决了指示剂泄漏问题, 同时对溶胶-凝胶传感膜的优化条件和响应

收稿日期: 2004-12-26, 修订日期: 2005-06-26

基金项目: 福建省自然科学基金(E0310014, D0310010, D0410010), “863”计划(2002AA639140)和福建省教育厅科研项目(JB03010)资助

作者简介: 郭良洽, 1975 年生, 福州大学食品安全与环境监测技术研究所讲师 * 通讯联系人

性能作了深入的探讨。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

实验所用分析纯硅氧烷偶联试剂四甲氧基硅烷 (TMOS) 购自武大有机硅新材料股份有限公司, 二甲基二甲氧基硅烷 (DMOS) 购自吉林市新亚强实业有限公司, 二甲基二乙氧基硅烷 (DEOS) 和荧光指示剂 5, 10, 15, 20-四苯基卟啉磺酸钠 (TPPS) 购自美国 Sigma 公司, 硝酸汞 (分析纯) 购自江苏省姜堰市环球化工厂。所有实验用水均为二次蒸馏水, 其他试剂均为分析纯。

Sol-gel 传感膜的荧光光谱在 Eclipse 荧光光谱仪 (美国 VARIAN 公司) 进行测试。

1.2 传感膜的制备

实验选用的铺膜载基为 20 mm×20 mm 盖玻片。盖玻片先在浓硝酸中浸泡 24 h, 然后分别用蒸馏水和乙醇超声清洗, 100 °C 下烘干 1 h 备用。

取 0.5 mL TMOS 与 1.0 mL DMOS 混合于小烧杯中, 加入 0.75 mL pH 2.0 的 HCl 溶液和 0.012 6 g 十六烷基三

甲基溴化铵 (CTMAB), 混匀。混合液在 60 °C 下恒温搅拌 30 min, 形成透明的溶胶-凝胶 (Sol-gel) 储备液。将 TPPS 溶液 ($1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 与 Sol-gel 储备液按 1 : 10 (φ) 的比例混合, 在 70 °C 下加热 10 min, 然后把混合液均匀涂在 $20 \times 20 \text{ mm}^2$ 的盖玻片上, 并在室温下放置 36 h 后形成 Sol-gel 传感膜, 备用。

1.3 测定方法

将 Sol-gel 传感膜固定于自制的样品池中, 加入一定浓度的 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 约 5 s 后, 在激发波长 $\lambda_{\text{ex}} 490 \text{ nm}$, 发射波长 $\lambda_{\text{em}} 720 \text{ nm}$ 下测定其荧光强度 I_{100} , 同时测定在加入 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液之前空白的荧光强度 I_0 , 以荧光猝灭比 I_0 / I_{100} 进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 响应原理

该传感膜的响应原理属于离子交换类型, 当溶液中的 Hg^{2+} 进入 Sol-gel 膜相与荧光指示剂 TPPS 形成配位化合物时, 在卟啉环的两个氮原子位置上失去 2 个质子 (H^+) 以维持膜相的电中性 (如图 1 所示)。同时引起指示剂荧光强度下降, 传感膜荧光强度的猝灭比值与 Hg^{2+} 的浓度成正比。

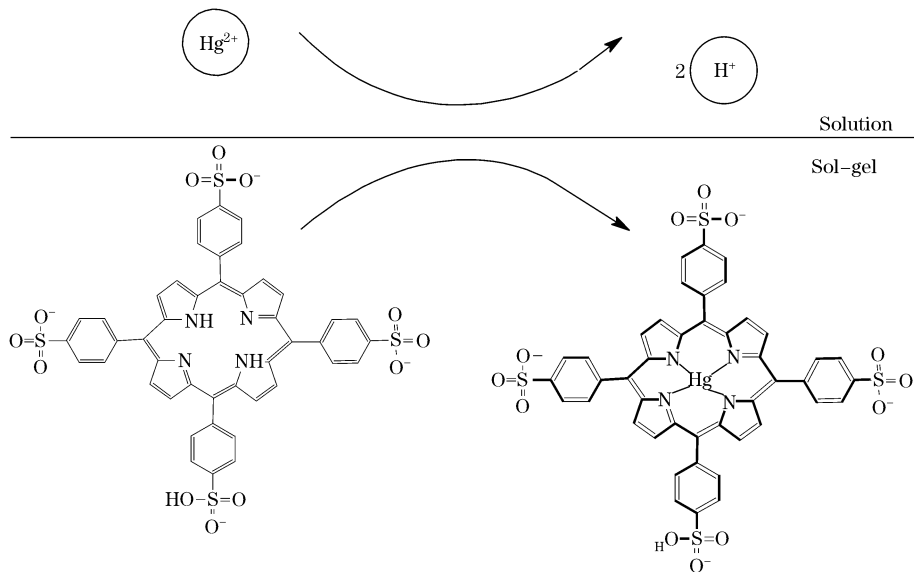


Fig. 1 Principle of sol-gel sensor membrane

2.2 Sol-gel 传感膜制备条件的优化

本实验先通过醇盐的水解, 再经过失水缩聚和失醇缩聚的过程, 从而形成具有网络结构的聚合凝胶。与 TMOS 相比, DMOS 由于两个硅氧基被甲基取代, 它们分子之间在酸催化下水解聚合无法形成四面体的 Si—O—Si 结构, 而是以链状结构出现, 从而增加了膜的柔韧性 (见图 2)。

同时, 不同参杂比例的 TMOS 和 DMOS 在 HCl 催化下经过水解, 所形成的硅和氧笼空腔的大小不同, 对指示剂的包埋能力也不同。试验结果表明, 在最佳实验条件下, 当 TMOS 与 DMOS 的配比为 1 : 2 (φ) 时, 所形成的传感膜对指示剂 TPPS 有较好的包埋作用, 形成光滑均匀透明的传感膜。

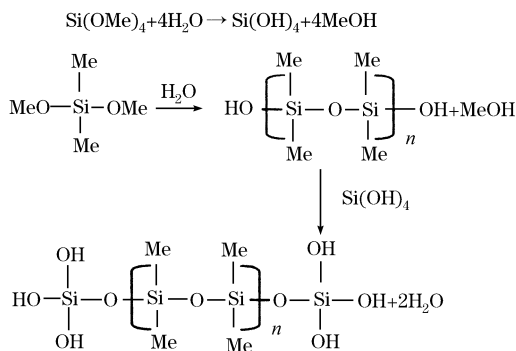


Fig. 2 Hydrolysis process of organic silicane

TMOS与DMOS水解过程中,体系的酸度和含水量对敏感膜的性能有很大影响。Sol-gel形成时存在水解与缩合的过程,水解时体系的pH控制着Sol-gel水解与缩合的速率。当pH小于2时,水解速率大于缩合速率,形成高分支低交联度的结构,膜的脆性增加;而当pH大于3时,水解速率降低,有利于较高交联度Sol-gel膜的形成,膜的韧性增加。本实验选择0.75 mL pH 2.0的HCl溶液为最佳酸度。

由于荧光试剂TPPS是离子型化合物,与Sol-gel基质的极性不匹配,指示剂在Sol-gel膜中溶解度较小,容易析出。本实验通过添加十六烷基三甲基溴化铵,与TPPS形成离子对化合物,解决了指示剂与Sol-gel基质的极性匹配问题。本实验选择十六烷基三甲基溴化铵最佳加入量为0.5%(质量百分比)即0.0126 g时,指示剂能够在Sol-gel膜均匀地分布。

溶胶-凝胶过程中,不同的加热温度对溶胶凝结时间和形成凝胶的密度有很大影响。过高的温度容易使溶液中的溶剂及水解缩聚产物有些来不及挥发就被凝结在溶胶中,凝胶不均匀度越大,质地越疏松,密度越小。相反,过低的温度,不但会延长凝结时间而且还会降低干凝胶的孔密度和比表面积。形成凝胶后,水解和缩聚还在不断进行,凝胶通过干燥除去水分和溶剂,完成或停止水解,形成干凝胶。干燥过程中,如果控制不当,将产生裂纹和其他缺陷,因此,干燥是溶胶-凝胶工艺上的关键。本实验在凝胶过程采用70℃加热10 min,形成凝胶后在室温下干燥36 h,所形成的Sol-gel膜性能最佳。

2.3 Sol-gel 传感膜的响应特性

2.3.1 pH 对 Hg^{2+} 测定的影响

实验考察了不同pH缓冲溶液对Sol-gel传感膜的响应性能的影响,当缓冲溶液的pH值为8.0时, Hg^{2+} 对Sol-gel传感膜的荧光猝灭比值最大。实验考察了磷酸缓冲溶液、BR缓冲溶液、硼砂-硼酸缓冲溶液、 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液、Tris-HCl缓冲溶液等5种pH 8.0的缓冲溶液对Sol-gel传感膜的响应性能的影响,实验结果表明,在Tris-HCl缓冲溶液中,Sol-gel传感膜对 Hg^{2+} 具有最佳的响应性能。

2.3.2 Sol-gel 传感膜的厚度对响应灵敏度的影响

实验通过移取不同体积的TPPS与溶胶-凝胶混合液滴加到大小为 $20\times 20\text{ mm}^2$ 的盖玻片上使其自然展开,以形成不同厚度的传感膜。实验考察了不同厚度的Sol-gel传感膜对 Hg^{2+} 响应情况。如图3所示,当混合液用量为150 μL 时,Sol-gel传感膜对溶液中 Hg^{2+} 的响应可达到最佳。

2.3.3 TPPS 浓度对 Sol-gel 传感膜响应性能的影响

当指示剂浓度超过 $1.0\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,指示剂容易

析出;当指示剂浓度低于 $1.0\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,Sol-gel传感膜对 Hg^{2+} 的响应灵敏度随着指示剂浓度的降低而逐渐降低。当指示剂TPPS的浓度为 $1.0\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,传感膜对 Hg^{2+} 的响应猝灭比值最大。

2.3.4 工作曲线和检出限

在最佳的实验条件下, Hg^{2+} 对Sol-gel传感膜的荧光猝灭比值 I_0/I_{100} 在 $1.0\times 10^{-5}\sim 1.0\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈线性关系,工作曲线如图4所示。其线性方程为

$$y = 0.0976x + 0.8955, r^2 = 0.9807$$

测定空白的标准偏差 $\delta = 0.00488 (n=11)$,根据 $3\delta/k$ 计算检测限为 $1.5\times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

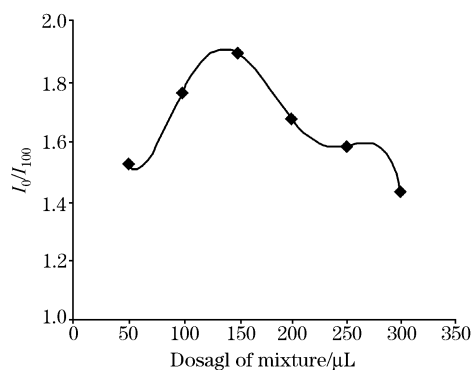


Fig. 3 Effect of mixture dosage on sensitivity of sol-gel sensitive membrane

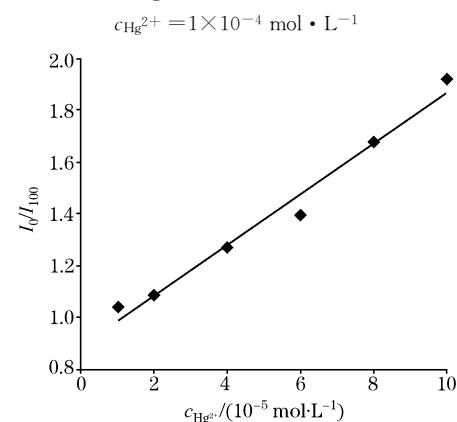


Fig. 4 Calibration curve

2.3.5 干扰情况

实验考察了其他金属离子对Sol-gel传感膜测定的影响,当 Hg^{2+} 浓度为 $1.0\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,允许误差 $\leq \pm 5\%$ 时,其他金属离子所允许共存的倍数列于表1中。由表1可以看出,除 Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} 对Sol-gel传感膜的响应有较大干扰外,其他金属离子对Sol-gel传感膜响应的干扰较小。

Table 1 Effect of interference ion on sol-gel sensitive membrane

干扰离子	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Fe^{3+}	Ba^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+
允许共存倍数	80	80	230	350	45	40	285	35	100	150	90	100	230	305	360

2.3.6 Sol-gel 传感膜的重现性

将 Sol-gel 传感膜交替置于 $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 两种浓度的 Hg^{2+} 溶液中, 传感膜的荧光强度的相对标准偏差 σ 分别为 0.53% ($n=7$) 和 0.46% ($n=7$), 表明该 Sol-gel 传感膜经过再生后, 对 Hg^{2+} 的响应具有较好的重现性。

2.3.7 Sol-gel 传感膜的泄漏实验

把 Sol-gel 传感膜浸泡在 10 mL 的空白溶液中, 并每隔 15 min 测定一次 Sol-gel 传感膜和空白溶液的荧光强度。实验表明经过 120 min, Sol-gel 传感膜荧光强度从 647 变化到 618, 偏差为 4.5%, 且在空白溶液中检测不到指示剂的荧光信号, 因此在 Sol-gel 传感膜中的指示剂基本上不泄漏。

参 考 文 献

- [1] WANG Mei-lin, HUANG Gan-quan, QIAN Sha-hua, et al(王梅林, 黄淦泉, 钱沙华, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1997, 25(8): 893.
- [2] WEI Li-hang(韦利杭). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1996, 24(2): 247.
- [3] FU Yun, WANG Wen-gui, XIE Ke-jin, et al(傅 昫, 王文桂, 谢克金, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1998, 26(4): 431.
- [4] XU Hui, XU Ze-min(徐 慧, 徐泽民). Chemical Research and Application(化学研究与应用), 2001, 13(2): 187.
- [5] Bennun L, Gomez J. Spectrochim. Acta, 1997, 52B: 1195.
- [6] TAO Guan-hong, FUJIKAWA Yoko(陶冠红, 藤川阳子). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(9): 1121.
- [7] Lai M T, Shih J S. Analyst, 1986, 111: 891.
- [8] Gupta V K, Jain S, Khurana U. Electroanalysis, 1997, 9: 478.
- [9] Fakhari A R, Ganjali M R, Shamsipur M. Anal. Chem., 1997, 69: 3693.
- [10] Pérez-Marín L, Otazo-Sánchez E, Macedo-Mirand G, et al. Analyst, 2000, 125: 1787.
- [11] Mashhadizadeh M H, Sheikhshoaie I. Talanta, 2003, 60: 73.
- [12] Mahajan R K, Kaur I, Lobana T S. Talanta, 2003, 59: 101.
- [13] Singh A K, Bhattacharjee G, Singh R. Sens. Actuat. B, 2004, 99: 36.
- [14] Somer G, Kalayci S, Ekmekci G. Sens. Actuat. B, 2001, 81: 122.
- [15] Hassan S S M, Saleh M B, Abdel Gaber A A, et al. Talanta, 2000, 53: 285.
- [16] Lerchi M, Reitter E, Simon W, et al. Anal. Chem., 1994, 66(10): 1713.
- [17] Sanchez-Pedreno C, Ortuño J A, Albero M I, et al. Anal. Chim. Acta, 2000, 414: 195.
- [18] Kuswandi B, Narayanaswamy R. J. Environ. Monit., 1999, 1(1): 109.
- [19] Safavi A, Bagheri M. Sens. Actuat. B, 2004, 99: 608.
- [20] Plaschke M, Czolk R, Ache H J. Anal. Chim. Acta, 1995, 304: 107.
- [21] Radloff D, Matern C, Plaschke M, et al. Sens. Actuat. B, 1996, 35-36: 207.
- [22] Chan W H, Yang R H, Wang K M. Anal. Chim. Acta, 2001, 444: 261.
- [23] Zhang X B, Guo C C, Li Z Z, et al. Anal. Chem., 2002, 74: 821.

Research of Hg^{2+} Sol-Gel Membrane Made of Organically Modified Silicates

GUO Liang-qia, ZHANG Wei, YAN Jian-feng, LIN Xu-cong, XIE Zeng-hong*, CHEN Guo-nan
Institute of Food Safety and Environmental Monitoring, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

Abstract A photochemical sensor for the determination of Hg^{2+} consisting of organically modified silicates (ormosils) was developed. Hg^{2+} -sensitive fluorescent sol-gel films were prepared by co-condensation of tetramethoxysilane (TMOS) and dimethyldimethoxysilane (DMOS), and the fluorescent indicator 5,10,15,20-tetra (*p*-sulfonatophenyl)porphyrin sodium was embedded in sol-gel in the form of ion pairs with cetyltrimethyl ammonium bromide. The optimization condition of preparation and response performance of sol-gel membrane were investigated. The experimental results showed a linear range of Hg^{2+} concentrations from 1.0×10^{-5} to $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in a Tris-HCl buffer at pH 8.0 with fast response and good repetition. The indicators in the sol-gel membrane did not leak out and the sensor showed good selectivity over other metal ions.

Keywords Sol-gel; Hg^{2+} ; Sensor

* Corresponding author

(Received Dec. 26, 2004; accepted Jun. 26, 2005)