

文章编号 1000-5013(2006)01-0043-04

罗丹明 B-硫氰酸钾共振光散射测定三苯基锡

杨传孝 刘 斌 孙向英

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要 酸性介质中, 三苯基锡化合物与硫氰酸钾和罗丹明 B 相互作用会产生共振光散射(RLS)增强信号, 在 250~500 nm 波长范围内有两个散射峰, 分别位于 329.2 nm 和 370 nm 处, 其中最大散射峰位于 329.2 nm 处. 考察适宜的反应条件和影响因素, 在最佳条件下, 329.2 nm 处增强的 RLS 强度与三苯基锡(TPhT)的浓度呈线性关系. 用于三苯基锡化合物的测定, 检测限为 $5.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 方法用于实际水样的测定, 回收率为 95.8%~107.5%.

关键词 三苯基锡, 共振光散射, 罗丹明 B, 硫氰酸钾

中图分类号 O 627.42; O 657.39

文献标识码 A

三苯基锡化合物由于具有较强的抗生活性, 常用作造船业、码头等的海洋抗生剂. 但它对真菌、藻类和软体动物具有特殊的毒性作用, 对海洋环境的污染, 尤其是对近海港口水域的污染十分严重^[1,2]. 因此, 痕量三苯基锡的分析测定研究具有重要的意义. 目前, 有机锡化合物的测定常用色谱与原子吸收(AAS)、等离子体电感耦合发射光谱法(ICP)、荧光法及质谱法等联用技术进行定量分析^[3~6], 但由于这些联用设备价格昂贵, 操作繁琐, 因而在实际应用中受到限制. 共振光散射技术(RLS)是 1993 年 Pasternack 等^[7]在普通荧光分光光度计上建立起来的, 由于所需仪器设备简单, 该技术已经在蛋白质、核酸、金属离子、药物分析中得到广泛应用^[8,9]. 罗丹明 B 是一种阳离子型三苯甲烷类染料^[10], 在酸性介质中, 三苯基锡能与硫氰酸钾作用形成带负电荷的化合物, 再通过静电作用与带正电荷的罗丹明 B 作用产生增强的共振光散射. 基于此, 本文建立了罗丹明 B-硫氰酸钾测定水样中 TPhT 的共振光散射法, 该方法简单、快速, 其灵敏度与文^[11]报道的桑色素直接荧光法相当.

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

F-4500 荧光分光光度计(日立公司, 日本). 三苯基锡(TPhT, 东京化成工业株式会社, 日本), 称取适量纯试剂, 加入适量丙酮, 充分溶解后用甲醇定容, 配制成储备液. 使用时用水稀释, 操作浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 称取适量的 Bu_3SnCl , Bu_2SnCl_2 , BuSnCl_3 (东京化成工业株式会社, 日本), 先用少量丙酮充分溶解, 再用甲醇配制成储备液. 使用时用水稀释, 操作浓度均为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 上述试剂均保存于 4°C 的冰箱中. 罗丹明 B(Rhodamine B, RB, 上海化学试剂公司, 上海), 操作浓度 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 硫氰酸钾(广州化学试剂厂, 广州), 操作浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 使用二次蒸馏水, 试剂均为分析纯.

1.2 实验方法

取适量的三苯基锡溶液或样品溶液于 10 mL 比色管中, 依次加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液 1.5 mL, $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 溶液 1 mL, $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KSCN 溶液 1 mL. 充分混匀, 并用二次蒸馏水稀释至刻度. 然后于荧光光度计上($\lambda_{\text{m}} = \lambda_{\text{x}}$)进行同步扫描获得共振光散射光谱, 在 $\lambda_{\text{m}} = \lambda_{\text{x}} = 329.2 \text{ nm}$ 处测定 RLS 强度. 荧光分光光度计的激发和发射狭缝始终保持在 5 nm.

收稿日期 2005-06-09

作者简介 杨传孝(1970), 男, 讲师, 硕士, 主要从事生化环境分析的研究. E-mail: cxyang@hqu.edu.cn

基金项目 福建省自然科学基金资助项目 (D0310016, D0410019); 中国科学院生态环境研究中心环境化学与环境毒理学重点实验室开放基金资助项目(20040102)

2 结果与讨论

2.1 光谱特征

TPhT 在硫酸介质中与 KSCN 和 RB 作用的 RLS 谱图,如图 1 所示. 图 1 中曲线 1 为 RB-SCN⁻, 曲线 2~ 6 为 TPhT-RB-SCN⁻ 的 RLS 光谱, 相对应曲线 1~ 6 的 TPhT 的浓度 C_{TPhT} (mg · L⁻¹) 分别为 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5. 由图可看出, H₂SO₄ 介质中的 TPhT, TPhT + RB 及 RB+ KSCN, 在 250~ 500 nm 波长范围内共振光散射信号极弱; 而在此范围内, TPhT+ RB+ KSCN 组成的复合物却有较强的共振光散射信号. 在 250~ 500 nm 波长范围内有两个散射峰, 分别出现在 329.2 nm 和 370 nm 处, 其中最大散射峰位于 329.2 nm 处. 这表明 TPhT, RB 和 KSCN 在硫酸介质中发生了作用. 这是因为在硫酸介质中 RB 带正电荷, 而 TPhT 与 SCN⁻ 的结合物带负电荷, 两者通过静电作用缔合成较大的颗粒, 从而产生了较强的 RLS 光谱信号. 而且, 增强的 RLS 信号在一定的浓度范围内随 TPhT 浓度的增加而增强, 并呈现一定的线性关系.

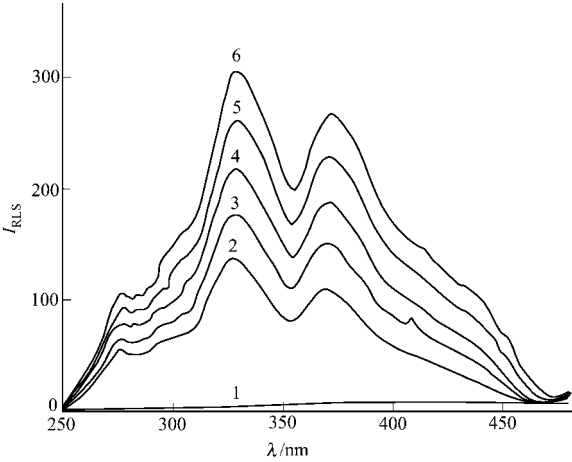


图 1 TPhT 与 RB 和 KSCN 作用的 RLS 光谱图

2.2 条件优化

2.2.1 试剂加入顺序的影响 试剂的加入顺序对体系的 RLS 强度有较大的影响. 本文的试剂加入顺序为 TPhT, H₂SO₄, RB, KSCN, 则体系的共振光散射强度较大且稳定.

2.2.2 KSCN 的最佳浓度 图 2 考察了 KSCN 对 RLS 强度的影响. 图 2 中曲线 1, 3 分别为 RB-SCN⁻ 和 TPhT-RB-SCN 的 RLS 强度, 曲线 2 为 TPhT-RB-SCN 的 RLS 强度的增量(图 3, 4 中曲线也相同). 从图可看出, TPhT-SCN-RB 复合物的 RLS 强度开始时随 KSCN 的浓度增加而增强, 然后降低, 其增强的 RLS 强度也有同样的变化趋势. 到 KSCN 的浓度为 0.025 mol · L⁻¹ 时, 增强的 RLS 强度达到最大, 然后随 KSCN 的浓度的增加而逐渐减小. 这是因为随着 KSCN 浓度的增加, SCN⁻-RB 的 RLS 强度增加的结果.

2.2.3 罗丹明 B 的最佳浓度 图 3 为 RB 对 RLS 强度的影响. 从图可看出, 改变 RB 的浓度, RB-SCN-TPhT 的 RLS 强度随 RB 浓度增加而增强. 但其 RLS 强度的增量开始随 RB 的浓度增加而增强, 到 RB

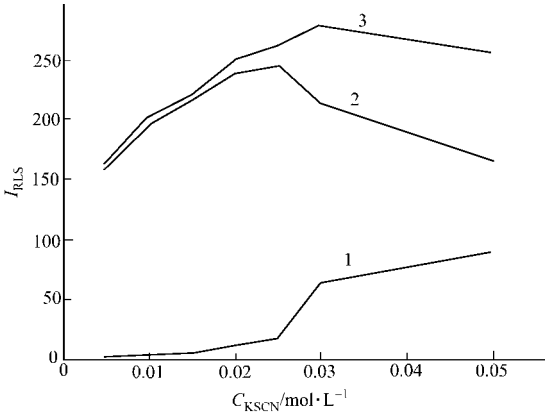


图 2 KSCN 的浓度对 RLS 强度的影响

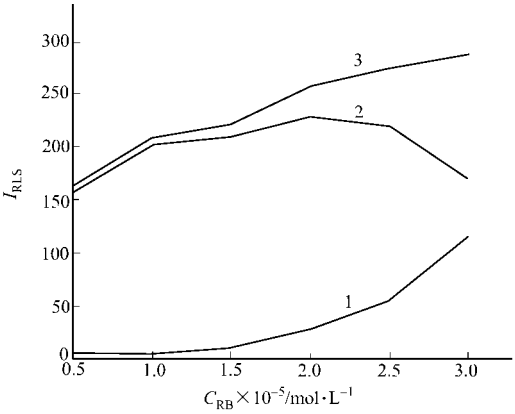


图 3 RB 的浓度对 RLS 强度的影响

的浓度为 2×10^{-5} mol · L⁻¹ 时, 增强的 RLS 强度达到最大, 然后随 RB 的浓度的增加反而逐渐减小. 这是因为 RB 随着自身浓度的增加而聚集产生较大的颗粒, 致使 RLS 的强度增强.

2.2.4 酸度的影响 实验表明, 在 H₂SO₄ 浓度低于 0.015 mol · L⁻¹ 时, 随着 H₂SO₄ 浓度的增加, 体系 RLS 强度的增量也增加. 这是由于随着 H₂SO₄ 浓度的增加, TPhT 在水中的溶解度也增加. 在 H₂SO₄ 浓度为 0.015 mol · L⁻¹ 时, RLS 强度达到最大, 而后随着 H₂SO₄ 浓度的增加, 影响逐渐减小.

2.2.5 离子强度的影响 图 4 考察了离子强度的影响. 从图 4 可知, 离子强度低于 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 体系的 RLS 强度随着离子强度的增加而减小; 离子强度在 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 至 $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间体系的 RLS 强度基本不变; 离子强度大于 $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 随着离子强度的增加, 体系的 RLS 强度明显的降低. 这是由于 RB-SCN 在 H_2SO_4 介质中的 RLS 强度随着离子强度的增加而增加, 因而体系的 RLS 强度的增量随着离子强度的增加而减小. 因此离子强度越小对体系的影响越小.

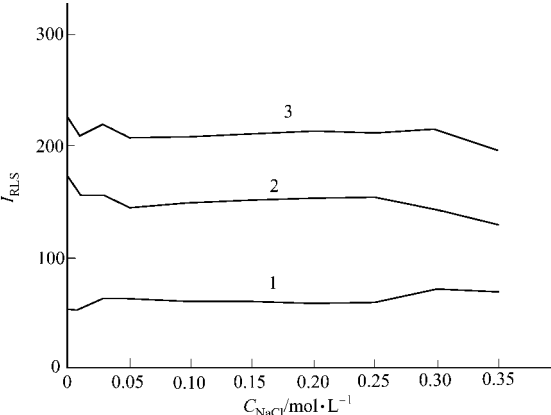


图 4 离子强度的影响

2.2.6 甲醇的影响 在原溶液的配制过程中使用到了甲醇, 因此, 我们试验了甲醇量对 RLS 信号的

影响. 结果表明, 甲醇对 RB-SCN 的 RLS 强度影响极弱, 但随着甲醇量的增加 TPhT-RB-SCN 复合物的 RLS 强度却明显降低. 因此, 本试验保持甲醇的体积分数低于 0.02.

2.2.7 离子的共存干扰 试验了各种的金属离子、阴离子、表面活性剂和其他有机锡化合物对测定 TPhT($C_{\text{TPhT}} = 1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的影响, 结果如表 1 所示. 表中, C_m 为最大允许浓度, r 为相对误差, 有机锡化合物的最大允许浓度单位为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 从表 1 可看出, 常见的 Mg^{2+} , Ca^{2+} 对体系的影响较小, Al^{3+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} 对体系的影响较大, 在实验中可以通过萃取来消除它们对体系的干扰影响. 中性及阴离子表面活性剂的允许量较大, 干扰小; 相比之下, 阳离子表面活性剂的允许量要小得多. 无机锡离子的干扰小, 而三丁基锡、二丁基锡和一丁基锡有干扰.

表 1 共存物质的干扰

干扰物质	$C_m \times 10^{-6} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$r / (\%)$	干扰物质	$C_m \times 10^{-6} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$r / (\%)$	干扰物质	$C_m \times 10^{-6} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$r / (\%)$
$\text{Ca}^{2+} (\text{Cl}^-)$	10 000.0	- 7.6	$\text{Fe}^{3+} (\text{Cl}^-)$	10.0	7.1	十二烷基磺酸钠	10.0	- 7.4
$\text{Mn}^{2+} (\text{SO}_4^{2-})$	3.0	12.5	$\text{Zn}^{2+} (\text{NO}_3^-)$	2.0	2.6	β -环状糊精	556.0	3.1
$\text{Pb}^{2+} (\text{NO}_3^-)$	2.0	2.8	$\text{Cu}^{2+} (\text{SO}_4^{2-})$	0.1	- 9.2	溴代十四烷吡啶	100.0	- 2.9
$\text{Mg}^{2+} (\text{Cl}^-)$	500.0	7.5	$\text{NH}_4^+ (\text{Cl}^-)$	150.0	5.3	十二烷基硫酸钠	1.0	- 6.9
$\text{Al}^{3+} (\text{NO}_3^-)$	0.2	9.1	$\text{PO}_4^{3-} (\text{Na}^+)$	20.0	7.3	溴化十六烷基三甲铵	0.1	- 0.3
$\text{Hg}^{2+} (\text{Cl}^-)$	0.5	7.8	Sn^{2+}	1.0	- 3.9	一丁基锡	0.7*	- 2.9
$\text{Co}^{2+} (\text{SO}_4^{2-})$	0.1	1.9	Sn^{4+}	1.0	- 2.4	二丁基锡	0.4*	0.2
$\text{Cd}^{2+} (\text{Cl}^-)$	0.05	- 5.0	$\text{Fe}^{2+} (\text{SO}_4^{2-})$	2.0	- 6.7	三丁基锡	0.7*	6.8
$\text{Ni}^{2+} (\text{SO}_4^{2-})$	20.0	0.4						

2.2.8 标准曲线和样品的测定 按上述最优条件, RB 浓度为 $2 \times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 329.2 nm 处增强的共振光散射强度与 TPhT 浓度呈线性关系, 线性方程为 $\Delta I_{\text{RLS}} = 84.65 + 84.79C$, 线性范围在 $0.05 \sim 3.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 相关系数为 $R = 0.999\ 8$, 检测限(3 σ)为 $5.2\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 根据标准曲线测定了 3 个含 TPhT 的合成样, 其中干扰组分($10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$): Mg^{2+} , 5.0; Mn^{2+} , 3.0; Fe^{3+} , 0.1; NH_4^+ , 1.5; Al^{3+} , 0.002; Ca^{2+} , 100; PO_4^{3-} , 0.2; Zn^{2+} , 0.02; Hg^{2+} , 0.005; Ni^{2+} , 0.2; Pb^{2+} , 0.2; CTMAB, 0.001. 测定结果列于表 2 中, 测得值为 C'_{TPhT} , 回收率(η)为 96.0%~ 105.3%. 取 500 mL 实际水样, 用 10 mL 正己烷萃取, 然后用高纯氮浓缩有机相近干, 加入少许甲醇, 按试验方法测定 5 次, 其平均值结果如表 3 所示. 表中, C''_{TPhT} 为加入量, 样品中未检测出 TPhT.

表 2 合成样的测定结果

样 品	$C_{\text{TPhT}} / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	干扰组分	$C'_{\text{TPhT}} / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\eta / (\%)$
1	1.5	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+	1.44	96.0
2	1.5	Al^{3+} , Ca^{2+} , PO_4^{3-} , Zn^{2+}	1.58	105.3
3	1.5	Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , CTMAB	1.51	100.6

表 3 实际水样的分析结果

样品	$C_{\text{TPhT}}^0 / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{\text{TPhT}}^1 / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\eta / (\%)$	RSD/ (%)	样品	$C_{\text{TPhT}}^0 / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{\text{TPhT}}^1 / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\eta / (\%)$	RSD/ (%)
自来水	0.8	0.81	101.8	4.5	华侨大学 秋中湖水	0.8	0.86	107.5	2.1
	1.2	1.15	95.8	5.5		1.6	1.67	104.3	2.2

3 结束语

本文研究罗丹明 B 和硫氰酸根离子与三苯基锡作用的共振光散射光谱, 在最佳条件下, 增强的 RLS 信号与 TPhT 的浓度呈正比. 由此建立简单、快速测定 TPhT 的 RLS 方法.

参 考 文 献

1 周名江, 颜 天. 中国海洋生态毒理学的研究进展[J]. 环境科学研究, 1997, 10 (3): 1~ 6

2 杨传孝, 刘 斌, 孙向英. 双硫脲分光光度法测定水样中的三苯基锡[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2005, 26(2): 141~ 144

3 宫本玲, 刘永铭, 徐玉丽, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定海水中的三丁基锡[J]. 海洋环境科学, 1998, 17(1): 58~ 60

4 Graupera E, Leal C, Prat M D. Determination of tributyltin and triphenyltin in sediments by liquid chromatography with fluorimetric detection: Assessment of spiking procedures[J]. Journal of Chromatography (A), 1999, 846(1-2): 413~ 423

5 Mizuishi K, Takeuchi M, Hobo T. Trace analysis of tributyltin and triphenyltin compounds in sea water by gas chromatography negative ion chemical ionization mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography (A), 1998, 800(2): 267~ 273

6 White S, Catterick T, Fairman B. Speciation of organotin compounds using liquid chromatography at mospheric pressure ionisation mass spectrometry and liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry as complementary techniques[J]. Journal of Chromatography (A), 1998, 794(1-2): 211~ 218

7 Pasternack R F, Bustamante C, Collings P J. Porphyrin assemblies on DNA as studies by a resonance light scattering technique[J]. J Am Chem Soc, 1993, 115: 5 393~ 5 399

8 Yang Chuanxiao, Li Yuanfang, Huang Chengzhi. Determination of proteins with fast red VR by a corrected resonance light scattering technique[J]. Analytical Science, 2003, 3(19): 211~ 215

9 杨传孝, 李原芳, 奉 萍, 等. 铝离子与脱氧核糖核酸作用的共振光散射的研究[J]. 分析化学, 2002, 30(4): 473~ 477

10 曾云鹗, 张华山, 陈震华. 现代化学试剂手册: 第四分册——无机离子显色剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989. 413

11 黄玉明. Triton X-100 增敏桑色素荧光法测定痕量三苯基锡[J]. 分析化学, 1996, 24(9): 1 078~ 1 081

Resonance Light Scattering Determination of Triphenyltin in the Presence of Rhodamine B and Potassium Thiocyanate

Yang Chuanxiao Liu Bin Sun Xiangying

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

Abstract In an acidic medium, the reaction of triphenyltin compound with rhodamine B and potassium thiocyanate gives rise to the enhanced signal of resonance light scattering (RLS), which is characterized by two scattering peaks at 329. 2 nm (maximal peak) and 370 nm in the wavelength range of 250~ 500 nm. As disclosed by the investigation of suitable condition of reaction and influencing factors, a linear relationship between the intensity of the enhanced RLS and the concentration of triphenyltin is presented at 329. 2 nm under optimal condition. The method has been applied to the determination of triphenyltin, which shows a detection limit of $5. 2 \mu \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. It has been successfully applied to the determination of triphenyltin in actual water sample with a recovery ratio of 95. 8% ~ 107. 5% .

Keywords resonance light scattering, rhodamine B, potassium thiocyanate, triphenyltin