

学校编码: 10384
学号: 20520121151478

分类号____密级____
UDC_____

廈門大學

碩 士 学 位 论 文

水体中汞离子的表面增强拉曼光谱定性和定量分析

**Qualitative and Quantitative Analysis of Mercury Ion in the
water environment Using Surface-enhanced Raman
Spectroscopy**

吴玉超

指导教师姓名: 王秋泉教授

专 业 名 称: 分析化学

论文提交日期: 2015 年 09 月

论文答辩时间: 2015 年 09 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 09 月

**Qualitative and Quantitative Analysis of Mercury Ion in the
water environment Using Surface-enhanced Raman
Spectroscopy**

A Thesis Presented

By

Wu Yuchao

Supervisor: Professor Qiuquan Wang

Submitted to the Graduated School of Xiamen University for the

Degree

of

Master of Science

July, 2015

Department of Chemistry, Xiamen University

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

汞（mercury）元素是人体非必需的元素，其单质和化合物均具有很高的生物毒性，且能通过食物链进行生物转化和富集而引发各种疾病。汞离子（ Hg^{2+} ）含量的检测是研究其毒理效应的前提，在环境和生命等科学研究中有非常重要的意义。

拉曼光谱通常用于分子结构的研究，非常弱的拉曼光谱信号限制了拉曼光谱的定量分析应用。表面增强拉曼光谱（Surface-enhanced Raman Scattering, SERS）相比于普通的拉曼光谱具有高灵敏度被用于环境和生物分析领域，其中 SERS 方法对 Hg^{2+} 的测定吸引了许多研究者的关注。

由于 Hg^{2+} 离子的拉曼散射横截面十分小甚至没有振动模式，导致 Hg^{2+} 的 SERS 直接检测十分困难。目前报道的采用 SERS 测定 Hg^{2+} 的方法主要集中在设计不同的 SERS 基底或采用不同的 SERS 报告分子， Hg^{2+} 会导致 SERS 报告分子与 SERS 基底之间的距离发生减小/增大而影响 SERS 信号增强/变弱（signal turn-on/turn-off）。但是，这些方法均是通过检测 SERS 报告分子信号的增强或者减弱来实现对 Hg^{2+} 检测。目前直接检测 Hg^{2+} 与探针中原子相互作用形成新化学键的 SERS 信号来实现对 Hg^{2+} 定性和定量的研究鲜有报道。

本文研究了以 Au@SiO_2 NPs 为基底，设计三种不同的氮杂多硫醚/冠硫醚探针并将它们修饰在 Au@SiO_2 NPs 上，与 Hg^{2+} 作用后，以 SERS 为检测手段，通过检测 Hg^{2+} 与多硫醚/冠硫醚形成的 Hg-S 拉曼位移和强度来实现水体中 Hg^{2+} 的定性和定量。主要包括一下几个方面：

- 1) 第一章：介绍 Hg^{2+} 毒性、来源以及 Hg^{2+} 的常用检测方法，最后介绍了以 SERS 为检测手段进行 Hg^{2+} 测定的研究进展。
- 2) 第二章：采用巯基乙醇与 Hg^{2+} 、 Ag^+ 等可能会在污染自然水体中出现的金属离子（ M^{n+} ）作用，研究它们的 SERS 特征，为后续通过 Hg-S 的 SERS 进行 Hg^{2+} 的定性和定量分析奠定了实验基础。

- 3) 第三章：设计和合成了三种氮杂多硫醚/冠硫醚探针，8-[N,N-bis(2-(ethylthio)ethyl)aminomethyl]phenylacetic acid (phenyl-DMA)；8-[N,N-bis(3',6'-dithiaooctyl)-aminomethyl]phenylacetic acid (phenyl-TTM) 和 2-[4-(1,4,10,13-tetrathia-7-azacyclohexadecan-7-yl)methyl]phenylacetic acid (phenyl-NS4)，并对它们进行质谱和 ^1H NMR 表征。
- 4) 第四章：Phenyl-DMA/TTM/NS4 三种探针修饰在 $\text{Au}@\text{SiO}_2$ NPs 上，以 SERS 作为检测手段，研究 $\text{Au}@\text{SiO}_2@\text{phenyl-DMA/TTM/NS4}$ 对水中 Hg^{2+} 的选择性、灵敏度和抗干扰能力等性能。结果显示， Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 以及 Fe^{3+} 对 $\text{Au}@\text{SiO}_2@\text{phenyl-DMA}$ 检测 Hg^{2+} 产生干扰；增加探针分子中 S 原子的数目，利用 S 对重金属离子的拉动作用，在使用 $\text{Au}@\text{SiO}_2@\text{phenyl-TTM}$ 检测 Hg^{2+} 时，消除了 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 以及 Fe^{3+} 的干扰，但是 Ag^+ 因其 Ag-S 在 232 cm^{-1} 处宽的 SERS 信号仍会干扰 Hg^{2+} 的检测；利用冠硫醚的尺寸效应，结合 S 的拉动作用，所设计合成的 $\text{Au}@\text{SiO}_2@\text{phenyl-NS4}$ 可实现 Hg^{2+} 的选择性识别，其中 phenyl 可作为内标进行 Hg^{2+} 的 SERS 定量分析。以 Hg^{2+} 离子浓度 ($c, \text{ ng/mL}$) 为横坐标，Hg-S 的 SERS 信号强度与探针中 phenyl 的强度比 (A_{270}/A_{1046} 的比值，其中 270 cm^{-1} 为 Hg-S 的峰， 1046 cm^{-1} 为探针苯环的弯曲振动的峰) 为纵坐标，在 $0.4 - 2.0\text{ ng/mL}$ 的范围呈线性 ($A_{270}/A_{1046} = 0.232c + 0.105$, $R^2 = 0.991$), $\text{RSD} = 7.4\%$ (1 ng/mL Hg^{2+} , $n = 5$)，检出限 $\text{LOD}(3\sigma)$ 和定量限 $\text{LOQ}(10\sigma)$ 达到 0.09 ng/mL 和 0.31 ng/mL 。所建立的方法用水质标准物质 (GSBZ 50016-90:202037) 进行了验证，并应用于厦门周边和汀江流域水体中 Hg^{2+} 的测定和污染状况评价。
- 5) 第五章：对三年来开展的研究工作进行了总结，并展望了这一研究领域的发展趋势。

关键词：汞离子；SERS；氮杂多硫醚；氮杂冠硫醚探针；Hg-S 键

Abstract

Mercury is one of the non-essential elements for human beings. Mercury and its compounds have high toxicity, and may undergo biotransformation and accumulation in human body through the food chain, causing various diseases. It is very important and necessary to determine mercury ion (Hg^{2+}) in the environment and life system before studying its environmental behavior and toxicological effects.

Raman spectroscopy is an important tool to study the structure of molecules. In the case of normal Raman spectroscopy, Raman signals are very weak, which limit its applications in quantitative analysis. When the sample is loaded on the roughened surface of noble metal like Ag, Au and Cu, the Raman signals could be dramatically enhanced. Such a so-called Surface-enhanced Raman Scattering (SERS) has high sensitivity, and was recently applied in environmental and biological analysis, for example, Hg^{2+} detection using SERS become more and more popular.

Due to the small Raman cross-sections and even no vibrational modes of Hg^{2+} , it is difficult to detect Hg^{2+} directly using SERS. Almost all SERS-based methods reported for the detection of Hg^{2+} are mediated by Raman reporting molecules. Interactions between Hg^{2+} and the SERS reporting molecules or the SERS reporting molecule-modified pre-adsorbed ligands lead to variation of their distance towards SERS-active substrate, bringing the SERS signals turn-on and/or turn-off. The turn-on/turn off strategies were achieved indirectly via determination of the reporter's Raman signals rather than that from the bond directly related to Hg^{2+} . Qualitative and quantitative analysis of Hg^{2+} through the determination of Raman signal from the bond formed by Hg^{2+} is still difficult. Clearly, it is very much expected, in such a way, to achieve a more accurate determination of Hg^{2+} .

In this thesis, we designed and synthesized azathioether/azathiacrown probes and then chemically modified them onto Au@SiO_2 NPs. These Au@SiO_2 @phenyl-DMA/TTM/NS4 NPs were used not only to capture Hg^{2+} from the

environmental waters but also to determine Hg^{2+} using SERS via the Raman signal from Hg-S, in which phenyl could serve as an effective internal standard (IS).

Chapter 1. Background knowledge of mercury regarding its toxicity and sources as well as the importance of Hg analysis was first introduced. Moreover, methods for Hg analysis were briefly summarized, and the progress in Hg analysis using SERS was emphatically elaborated. Finally, research proposal was thus made.

Chapter 2. 2-mercaptoethanol was selected as a model compound to investigate the interaction between Hg^{2+} (and other metal ions that are similar in physicochemical properties and possibly exist in the water samples) and S. The signature Raman signal of the Hg-S bond and those between other metal ions and S were obtained. This information is the experimental basis for further analysis of Hg^{2+} in the water sample using SERS.

Chapter 3. Three azathioethers and azathiocrown probes, 8-[N,N-bis(2-(ethylthio)ethyl)aminomethyl]phenylacetic acid (phenyl-DMA), 8-[N,N-bis(3',6'-dithiaoctyl)aminomethyl]phenylacetic acid (phenyl-TTM) and 2-[4-(1,4,10,13-tetrathia-7-azacyclohexadecan-7-yl)methyl]phenylacetic acid (phenyl-NS4) were designed and synthesized. Their composition and structure were identified with ^1H NMR and MS.

Chapter 4. The selectivity, sensitivity and interferences of phenyl-DMA/TTM/NS4 modified Au@SiO_2 NPs towards SERS determination of Hg^{2+} were investigated in details. Results obtained indicated that phenyl-NS4 modified Au@SiO_2 NPs ($\text{Au@SiO}_2@$ phenyl-NS4) was the best one because it could specifically capture Hg^{2+} ; while $\text{Au@SiO}_2@$ phenyl-DMA NPs suffered from the interference from Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} and Fe^{3+} ; and $\text{Au@SiO}_2@$ phenyl-TTM suffered from the interference from Ag^+ . Fortunately, the interference from Ag^+ could be removed using Cl^- before SERS measurements. The limit of detection (LOD, 3σ) and limit of quantification (LOQ) of Hg^{2+} using $\text{Au@SiO}_2@$ phenyl-NS4 were 0.09 ng/mL and 0.31 ng/mL with the RSD

of 7.4 % at 1.0 ng/mL Hg²⁺ (n = 5); and the linear dynamic range was obtained from 0.4 to 2.0 ng/mL with a correlation coefficient of 0.991 when the peak area ratio of Hg-S at 270 cm⁻¹ and phenyl at 1046 cm⁻¹ against Hg²⁺ concentration (ng/mL). After the established SERS-based method was validated using a Certificated Reference Material (CRM, GSBZ 50016-90:202037), it was also applied to determine Hg²⁺ in the sea water around Xiamen Island and the fresh water samples from Ting River. Moreover, the Hg²⁺ pollution status in the waters was evaluated.

Chapter 5. Conclusions of what I have achieved during my master studies and the prospective of future development in this research field were presented.

Key words: mercury ion; SERS; azathioether; azathiocrown; Hg-S bond

目录

摘要	1
Abstract	1
目录	1
Content	1
第一章 前言	1
1 汞	1
1.1 汞的基本信息	1
1.2 汞的形态和来源和互相转换	1
1.3 汞的测定方法	2
1.3.1 分光光度法	3
1.3.2 原子吸收光谱法	4
1.3.3 原子荧光光谱法	4
1.3.4 电感耦合等离子体-质谱法	4
1.3.5 阳极溶出伏安法	5
1.3.6 分子荧光光谱	5
1.3.6.1 配位型 Hg^{2+} 荧光探针	6
1.3.6.2 反应型 Hg^{2+} 荧光探针	7
1.3.7 生物传感器法	9
1.3.8 量子点法	10
2 表面增强拉曼光谱测定 Hg^{2+}	11
2.1 拉曼光谱的发现和产生机理	11
2.2 拉曼光谱的特点	12
2.3 拉曼光谱的应用	12
2.4 表面增强拉曼散射光谱	13
2.4.1 SERS 的特点	13
2.4.2 SERS 增强机理	13
2.4.2.1 电磁场增强机理	14
2.4.2.2 化学增强机理	14
2.4.3 SERS 应用	15
2.4.3.1 SERS 在生物分析上的应用	15
2.4.3.2 SERS 在分析化学上的应用	17
2.4.3.3 SERS 在水体中 Hg^{2+} 的检测上的应用	18
3.本论文的选题和研究工作内容	23
参考文献	25

第二章 金属离子-硫的 SERS 检测初步探究	39
2.1 引言.....	39
2.2 实验部分.....	39
2.2.1 实验试剂.....	39
2.2.2 实验设备和参数.....	40
2.2.3 实验部分.....	41
2.2.3.1 纳米金的合成.....	41
2.2.3.2 Au@SiO ₂ NPs 的合成.....	41
2.2.3.3 样品制备.....	41
2.3 实验结果与讨论.....	41
2.3.1 Au@SiO ₂ NPs 表征.....	41
2.3.2 巯基乙醇与不同金属离子作用后拉曼测试结果.....	42
2.4 本章小结.....	44
参考文献.....	45
第三章 多硫醚探针/冠硫醚的合成	47
3.1 引言.....	47
3.2 实验部分.....	47
3.2.1 实验试剂.....	47
3.2.2 实验设备.....	48
3.2.3 探针合成.....	49
3.3 结果与讨论.....	53
3.4 本章小结.....	57
参考文献.....	58
第四章 汞离子-多硫醚/冠硫醚探针性能研究和应用	59
4.1 引言.....	59
4.2 实验部分.....	59
4.2.1 实验试剂.....	59
4.2.2 实验设备.....	60
4.2.3 探针性能研究.....	61
1) Phenyl-DMA/TTM/NS4 与 Hg ²⁺ 配位比研究.....	61
2) Phenyl-DMA/TTM/NS4 连接在 Au@SiO ₂ NPs.....	63
3) Au@SiO ₂ @phenyl-DMA 的 SERS 测定.....	65
4) Au@SiO ₂ @phenyl-TTM 的 SERS 测定.....	67
5) Au@SiO ₂ @phenyl-NS4 的 SERS 测定.....	70
6) Au@SiO ₂ @phenyl-NS4 标准曲线的绘制.....	74
7) 方法准确性探究.....	74
8) 实际样品的采集与测定.....	74

9) 三种探针对水体中 Hg^{2+} 的富集能力探究.....	79
4.3 本章小结.....	84
参考文献.....	86
第五章 总结和展望.....	88
5.1 总结.....	88
5.2 展望.....	89
在校期间已发表和待发表论文.....	90
致 谢.....	91

厦门大学博硕士论文摘要库

Content

Abstract (Chinese)	
Abstract (English)	
Content	
Chapter 1. Introduction	1
1. Mercury	1
1.1 Mercury General Information.....	1
1.2 Forms and sources of mercury.....	1
1.3 Detection methods of mercury.....	2
2. Mercury detection using Surface-enhanced Raman Scattering.....	11
2.1 Discovery and the generation mechanism of Raman Scattering.....	11
2.2 Features of Raman scattering.....	12
2.3 Application of Raman spectroscopy.....	12
2.4 Surface-enhanced Raman scattering spectroscopy.....	13
2.4.1 Features of SERS.....	13
2.4.2 Enhanced Mechanism of SERS.....	13
2.4.3 Application of SERS.....	15
2.4.3.1 SERS application in biological analysis.....	15
2.4.3.2 SERS application in analytical chemistry.....	17
2.4.3.3 SERS application of detecting Hg ²⁺	18
3. Research of Proposal.....	23
4. Reference.....	25
Chapter 2. SERS detection of Hg-S bond	39
2.1 Introduction.....	39
2.2 Experiments section.....	39
2.2.1 Reagnt.....	39
2.2.2 Instrumentation.....	40
2.3 Results and Discussion.....	41
2.4 Conclusion.....	44
Reference.....	44
Chapter 3. Synthesis and characterization of azathioether/azathiacrown probes	47
3.1 Introduction.....	47
3.2 Experiments section.....	47
3.2.1 Reagent.....	47
3.2.2 Instrumentation.....	48

3.2.3 Synthesized of the azathioethers and azathiocrown.....	49
3.3 Results and discussion.....	53
3.4 Conclusion.....	57
Reference.....	58
Chapter 4. Qualitative and Quantitative analysis of Hg²⁺ Based on SERS.....	59
4.1 Introduction.....	59
4.2 Experiments section.....	59
4.2.1 Reagent.....	59
4.2.2 Instrumentation.....	60
4.2.3 The properties of phenyl-DMA/TTM/NS4.....	61
(1) Then ratio of phenyl-DMA/TTM/NS4 and Hg ²⁺	61
(2) Phenyl-DMA/TTM/NS4 modified Au@SiO ₂	63
(3) Properties of Au@SiO ₂ @phenyl-DMA.....	65
(4) Properties of Au@SiO ₂ @phenyl-TTM.....	67
(5) Properties of Au@SiO ₂ @phenyl-NS4.....	70
(6) Calibration curve of Au@SiO ₂ @phenyl-NS4.....	72
(7) Au@SiO ₂ @phenyl-NS4 method reliability research.....	74
(8) Application of Au@SiO ₂ @phenyl-NS4.....	74
(9) Enrichment ability of phenyl-DMA/TTM/NS4.....	79
4.3 Conclusion.....	84
Reference.....	85
Chapter 5. Summary and prospects.....	88
5.1 Summary.....	88
5.2 Prospects.....	89
Pubilished and Unpubilished papers.....	90
Acknowledgements.....	91

第一章 前言

1.汞

1.1 汞的基本信息

汞 (mercury), 在常温常压下自然界中存在的唯一一种液态金属, 在地壳中含量十分少的一种元素。汞在自然界中以化合物的形式存在较多, 以单质的形态存在较少。汞的用途比较广泛, 如用于制造测定仪器中温度计、血压计、气压表等; 用于药物的杀虫剂、杀菌剂如硫柳汞等; 用于牙医用的汞齐; 用于科研中的催化剂、压汞仪测定总比表面积、电极等; 用于从矿物中提取其他贵重金属如炼金等。

在工业革命的推动下, 人类的生活和生产进入一个快速发展的时代, 但人类的生活环境也被逐步污染, 目前出现有大气污染、水污染、土地沙化等等。其中重金属污染已经成为人类健康的一大杀手。特别是汞及汞的化合物已经成为其中最危险、最普遍的重金属污染物。汞是一种对人体有害的微量元素, 可以经呼吸道、消化道、皮肤等吸收, 易与生命体中的蛋白质、酶等高度结合, 引起细胞功能障碍, 会引发疾病甚至出现死亡。^[1-3]

1.2 汞的形态和来源和互相转换

在环境中, Hg 单质和 Hg^{2+} 是汞的主要存在形式。其中, Hg 单质密度较大, 一般会沉积在废水排放处, 而 Hg^{2+} 可以吸附在无机胶体/有机胶体上, 并随着这些载体在水中运动。当无机胶体/有机胶体聚集成较大的聚集体时, 则会沉积在水体底部, 形成沉积物。这些沉积物在微生物的作用下, 转化成甲基汞 (CH_3Hg^+) 和二甲基汞 (CH_3HgCH_3)。 CH_3Hg^+ 可溶于水中, 会被水体生物 (如微生物、藻类、鱼类等) 吸收和富集, 通过食物链传递最终富集在人类体内。 CH_3HgCH_3 不溶于水, 进入大气, 进行扩散。 Hg^{2+} 在水体中可以与 OH^- 或 Cl^- 络合, 生成 $\text{Hg}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{Hg}(\text{OH})_4^{2-}$, 以及 HgCl^+ 、 HgCl_2 、 HgCl_3^- 、 HgCl_4^{2-} 等。 Hg^{2+} 与 Cl^- 的络合非常明显, 当 Hg^{2+} 所处的环境中含 Cl^- 为 0.0001 M 时, $\text{Hg}(\text{OH})_2$ (K_{sp}

$=3.0 \times 10^{-25}$) 和 HgS ($K_{sp} = 4.0 \times 10^{-53}$) 的溶解度可增加 55~400 倍。因此当河流中吸附汞的悬浮物和沉积物在进入海洋后, 可以解析出来。还原条件下, 二价汞还原成单质汞, 以蒸汽汞的形式进入到大气中。汞单质在 H_2S 存在的环境下, 可以形成硫化汞 (HgS)。汞的和形态转换如 1.1 所示。^[4]

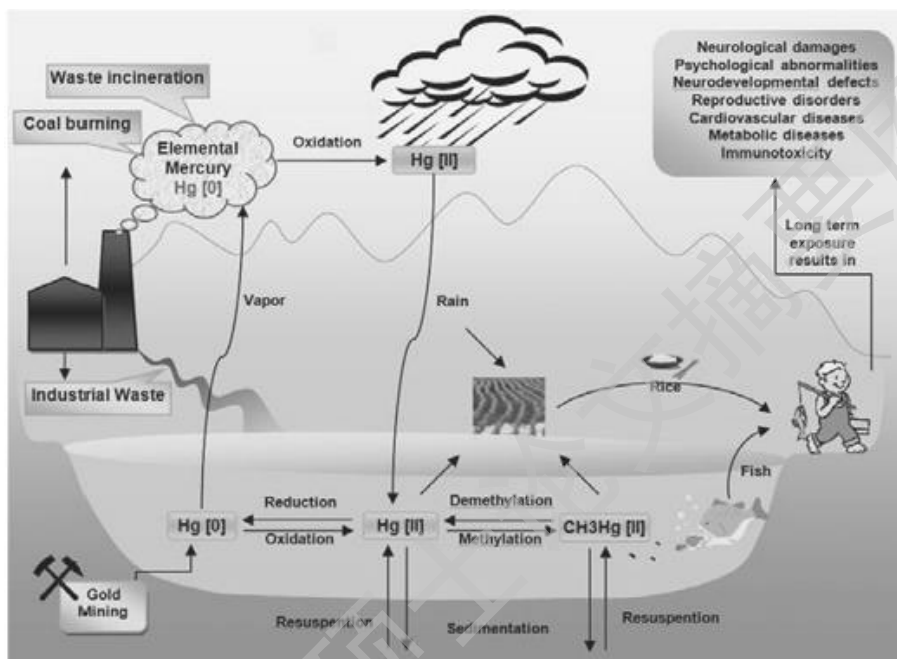


图 1.1 汞在环境中的生物地化循环示意图^[4]

Figure 1.1 Environmental recycled in the atmospheric emission, deposition, exposure and bioaccumulation of mercury

1.3 汞的测定方法

1956 年在日本发现的因 Hg 污染导致的“水俣病”触发了人们对 Hg 的生物转化和毒性效应的研究。其中, 环境水体中 Hg 的含量和形态信息的获取是开展相关毒理学研究和环境质量评价的关键。我国国家生活饮用水标准中 Hg^{2+} 的阈值为 1 ng/mL (5 nM),^[5] 美国国家环境保护局 (Environmental Protection Agency, EPA) 规定: 生活饮用水中的 Hg^{2+} 的上限值为 2 ng/mL (10 nM)。^[6] 因此, 发展快速、实地、实时监测/检测 Hg^{2+} 的方法具有重大意义。目前检测 Hg^{2+} 的方法中, 被广泛使用的有: 分光光度法、^[7-9] 原子吸收光谱法、^[9] 原子荧光光谱法、^[9-11] 电感耦合等离子体-质谱、^[9, 12-13] 阳极溶出伏安法、^[14-17] 分子荧光光谱法^[18-23]等。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.