



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102004100 A

(43) 申请公布日 2011.04.06

(21) 申请号 201010557792.4

(22) 申请日 2010.11.24

(71) 申请人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌区珞珈山

(72) 发明人 李振 姜筱叮 秦金贵

(74) 专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务  
所(特殊普通合伙) 42222

代理人 张火春

(51) Int. Cl.

G01N 21/76 (2006.01)

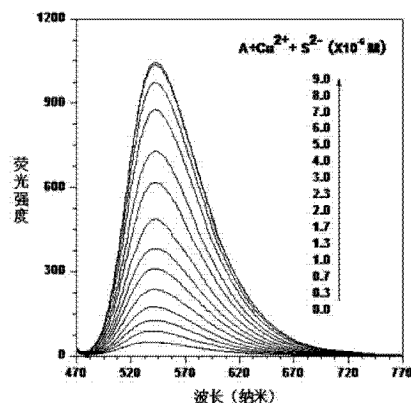
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 4 页

### (54) 发明名称

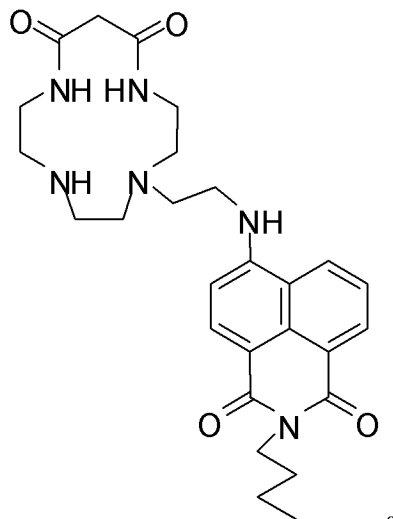
一种检测硫离子的方法

### (57) 摘要

本发明涉及一种检测硫离子的方法：在  $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  大环化合物 A 的  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}(3:1, \text{v/v})$  溶液中，加入  $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  铜离子水溶液，得到铜离子络合物溶液，然后加入待测溶液，如果加入待测溶液后其在 538nm 处荧光强度增强，则表明待测溶液中硫离子浓度在  $7.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  以上，否则待测溶液中硫离子浓度在  $7.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  以下；硫离子浓度越大，荧光强度增强越明显。本发明方法光稳定性高，检测限低，重现性好。加入  $7.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  的硫离子即可检测到体系荧光强度的变化，在  $\text{pH}=6 \sim 10$  时都具有较好的重现性，因此可用于检测微量硫离子，在真实水样（东湖水）的硫离子检测方面得到实际应用。



1. 一种检测硫离子的方法,其特征在于:在  $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$  大环化合物 A 的  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  (3 : 1, v/v) 溶液中,加入  $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$  铜离子水溶液,得到铜离子络合物溶液,然后加入待测溶液,如果加入待测溶液后在 538nm 处荧光强度增强,则表明待测溶液中硫离子浓度在  $7.0 \times 10^{-7} \text{mol/L}$  以上,否则待测溶液中硫离子浓度在  $7.0 \times 10^{-7} \text{mol/L}$  以下;硫离子浓度越大,荧光强度增强越明显;所述大环化合物 A 为



## 一种检测硫离子的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种硫离子的检测方法,属于环境保护领域。

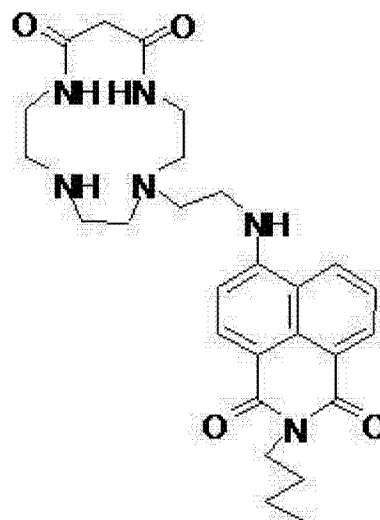
### 背景技术

[0002] 环境污染直接威胁着人类赖以生存的环境,危害着人类的健康。环境污染的监测及其防治已成为全球性关注的热点之一。硫化物是一种重要的化工原料,含硫废水的排放量正在逐年增加,对环境造成了严重的污染。因此,对  $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{S}^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{S}$  等硫化物的分析检测具有重要的意义。目前文献报道检测硫离子  $\text{S}^{2-}$  的方法主要有:滴定法、分光光度法、电感耦合等离子体、原子发射光谱法、原子荧光光谱法、电化学方法、离子色谱法、荧光分析法和化学发光法等。但滴定法操作繁琐;分光光度法易受其他离子影响;其他几种仪器分析方法也存在抗干扰性差,或价格昂贵等缺点。

### 发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题在于提供一种操作简单且灵敏度高的检测硫离子的方法。该方法所用的物质有较高的光稳定性,检测方法简单,可作为硫离子检测盒,在饮用水,食品,环保等方面得到实际应用。

[0004] 本发明以大环化合物 A



为指示剂,其分子量为 508.33,在 A 的溶液中加入铜离子,与铜离子结合形成络合物,然后加入硫离子,由于铜离子和硫离子的络合能力更强,铜离子和 A 的络合物解体,释放出 A。通过检测添加硫离子前后溶液的荧光光谱强度,进而定量检测硫离子。

本发明采用的技术方案如下:在  $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  大环化合物 A 的  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  (3:1, v/v) 溶液中,加入  $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  铜离子水溶液,得到铜离子络合物溶液,然后加入待测溶液,如果加入待测溶液后在 538nm 处荧光强度增强,则表明待测溶液中硫离子浓度在  $7.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  以上,否则待测溶液中硫离子浓度在  $7.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  以下;硫离子浓度越大,荧光强度增强越明显。

上述检测硫离子的方法,其特点在于适用于  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  (3:1, v/v, 伯瑞坦-罗比森缓冲溶液, pH = 7.1) 溶液体系,光稳定性高,检测限低,重现性好。加入  $7.0 \times 10^{-7}$  mol/L 的硫离子即可检测到体系荧光强度的变化,在 pH=6~10 时都具有较好的重现性,因此可用于做硫离子检测盒,在饮用水,食品,环保等方面得到实际应用。

[0005] 本发明的优点在于:

1. 本发明中所用的大环化合物 A 有较高的光稳定性。

[0006] 2. 本方法检测限低,硫离子的检测限为  $7.0 \times 10^{-7}$  mol/L。

[0007] 3. 本方法在  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  (3:1, v/v, 伯瑞坦-罗比森缓冲溶液, pH = 7.1) 溶液体系中进行,在 pH=6~10 时都具有较好的重现性。

## 附图说明

[0008] 图 1 为本发明不同铜离子浓度的铜离子络合物荧光谱图及大环化合物 A 的结构式;

图 2 为本发明不同硫离子浓度在铜离子络合物溶液中的荧光谱图;

图 3 为本发明不同阴离子在铜离子络合物溶液中的荧光谱图;

图 4 为本发明不同量的东湖水样(加入硫离子)在铜离子络合物溶液中的紫外可见谱图。

[0009]

## 具体实施方式

[0010] 以下通过具体实施例进一步说明本发明。

[0011] 实施例 1:

于  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  (3:1, v/v, 伯瑞坦-罗比森缓冲溶液, pH = 7.1) 溶液中配制  $5.0 \times 10^{-6}$  mol/L 大环化合物 A,加入不同量的硝酸铜溶液,铜离子浓度分别为 0,  $3.0 \times 10^{-7}$ ,  $7.0 \times 10^{-7}$ ,  $1.0 \times 10^{-6}$ ,  $1.3 \times 10^{-6}$ ,  $1.7 \times 10^{-6}$ ,  $2.0 \times 10^{-6}$ ,  $2.3 \times 10^{-6}$ ,  $2.7 \times 10^{-6}$ ,  $3.0 \times 10^{-6}$  mol/L,配好的溶液分别倒入 10 毫米宽的石英池中,在荧光光谱仪 (Hitachi F-4500 fluorescence spectrophotometer) 中得到各自的谱图,图 1 为铜离子浓度改变后的荧光光谱。

[0012] 实施例 2:

于  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  (3:1, v/v, 伯瑞坦-罗比森缓冲溶液, pH = 7.1) 溶液中配制  $5.0 \times 10^{-6}$  mol/L 大环化合物 A +  $2.7 \times 10^{-6}$  mol/L 铜离子,加入不同量的硫化钠溶液,硫离子浓度分别为 0,  $3.0 \times 10^{-7}$ ,  $7.0 \times 10^{-7}$ ,  $1.0 \times 10^{-6}$ ,  $1.3 \times 10^{-6}$ ,  $1.7 \times 10^{-6}$ ,  $2.0 \times 10^{-6}$ ,  $2.3 \times 10^{-6}$ ,  $3.0 \times 10^{-6}$ ,  $4.0 \times 10^{-6}$ ,  $5.0 \times 10^{-6}$ ,  $6.0 \times 10^{-6}$ ,  $7.0 \times 10^{-6}$ ,  $8.0 \times 10^{-6}$ ,  $9.0 \times 10^{-6}$  mol/L,配好的溶液分别倒入 10 毫米宽的石英池中,在荧光光谱仪 (Hitachi F-4500 fluorescence spectrophotometer) 中得到各自的谱图,图 2 为硫离子浓度改变后的荧光光谱。

[0013] 实施例 3

于  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  (3:1, v/v, 伯瑞坦-罗比森缓冲溶液, pH = 7.1) 溶液中配制  $5.0 \times 10^{-6}$  mol/L 大环化合物 A +  $2.7 \times 10^{-6}$  mol/L 铜离子 +  $9.0 \times 10^{-6}$  mol/L 硫离子,然后加

入 17 种阴离子,各种阴离子的浓度为  $2.7 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ ,再配制  $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$  大环化合物 A +  $2.7 \times 10^{-6} \text{mol/L}$  铜离子 + 17 种浓度为  $4.5 \times 10^{-5} \text{mol/L}$  的阴离子,配好的溶液分别倒入 10 毫米宽的石英池中,在荧光光谱仪 (Hitachi F-4500 fluorescence spectrophotometer) 中得到各自的谱图,图 3 为不同阴离子在铜离子络合物溶液中的荧光谱图。

#### [0014] 实施例 4

于东湖水中配制  $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$  的硫离子溶液,于  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  (3:1, v/v, 伯瑞坦 - 罗比森缓冲溶液,  $\text{pH} = 7.1$ ) 溶液中配制  $5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$  大环化合物 A +  $2.7 \times 10^{-6} \text{mol/L}$  铜离子,加入不同量的东湖水配制的硫离子溶液,硫离子的浓度分别为  $3.0 \times 10^{-6}$ ,  $5.0 \times 10^{-6}$ ,配好的溶液分别倒入 10 毫米宽的石英池中,在荧光光谱仪 (Hitachi F-4500 fluorescence spectrophotometer) 中得到各自的谱图,图 4 为铜离子浓度改变后的荧光光谱。

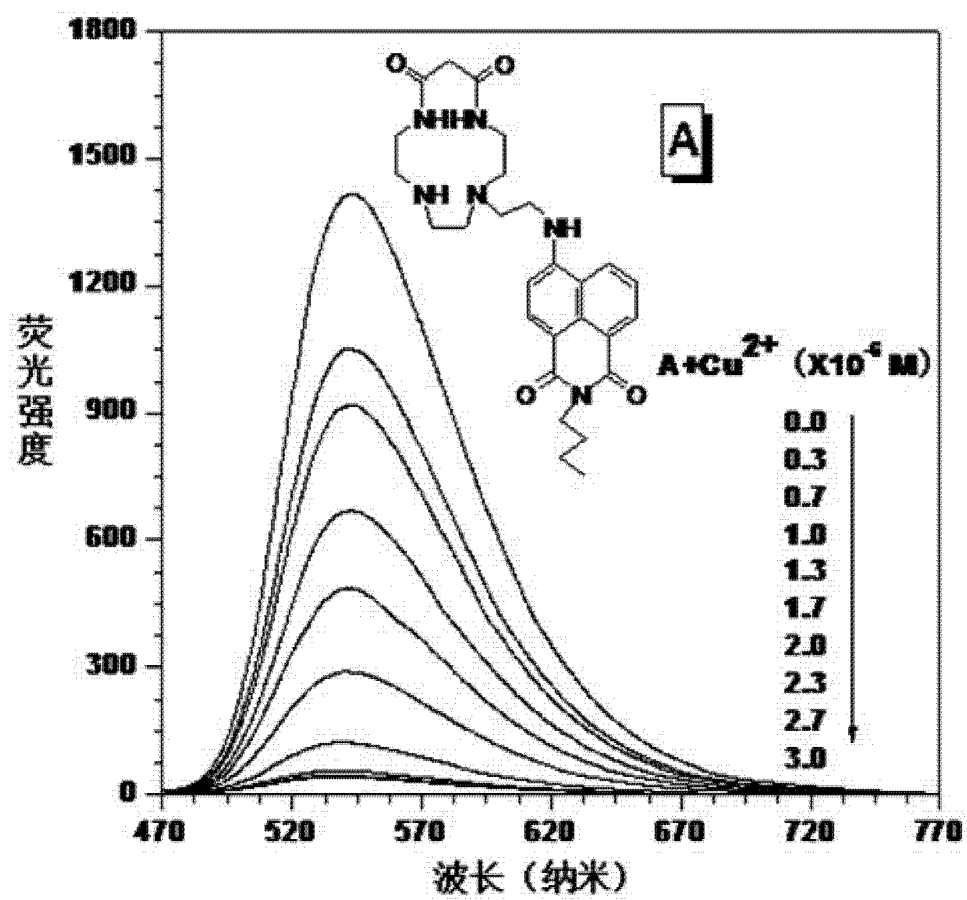


图 1

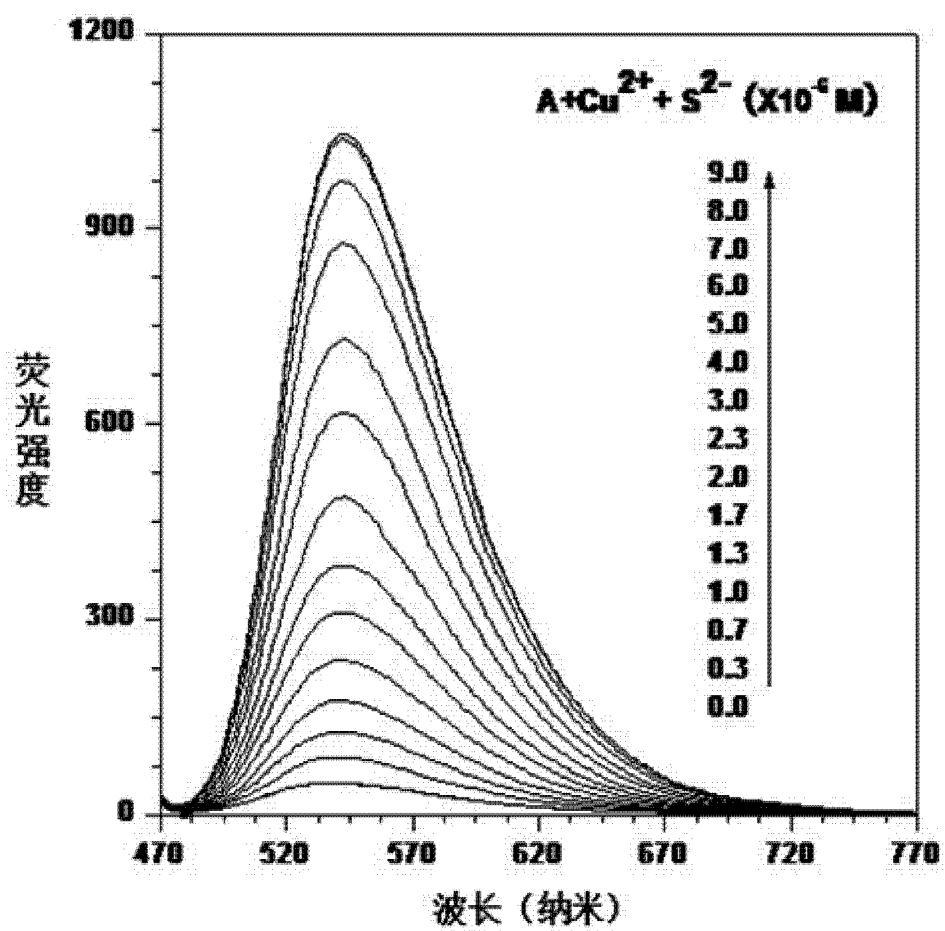


图 2

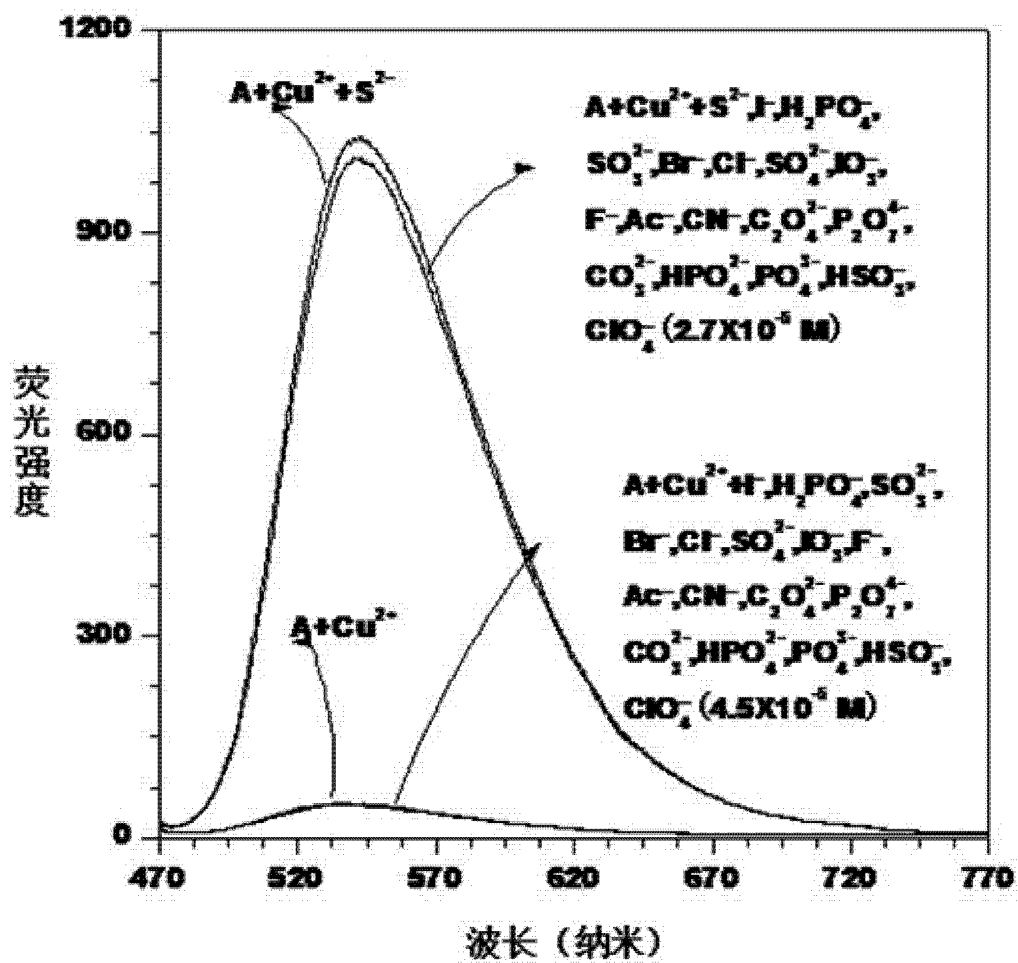


图 3

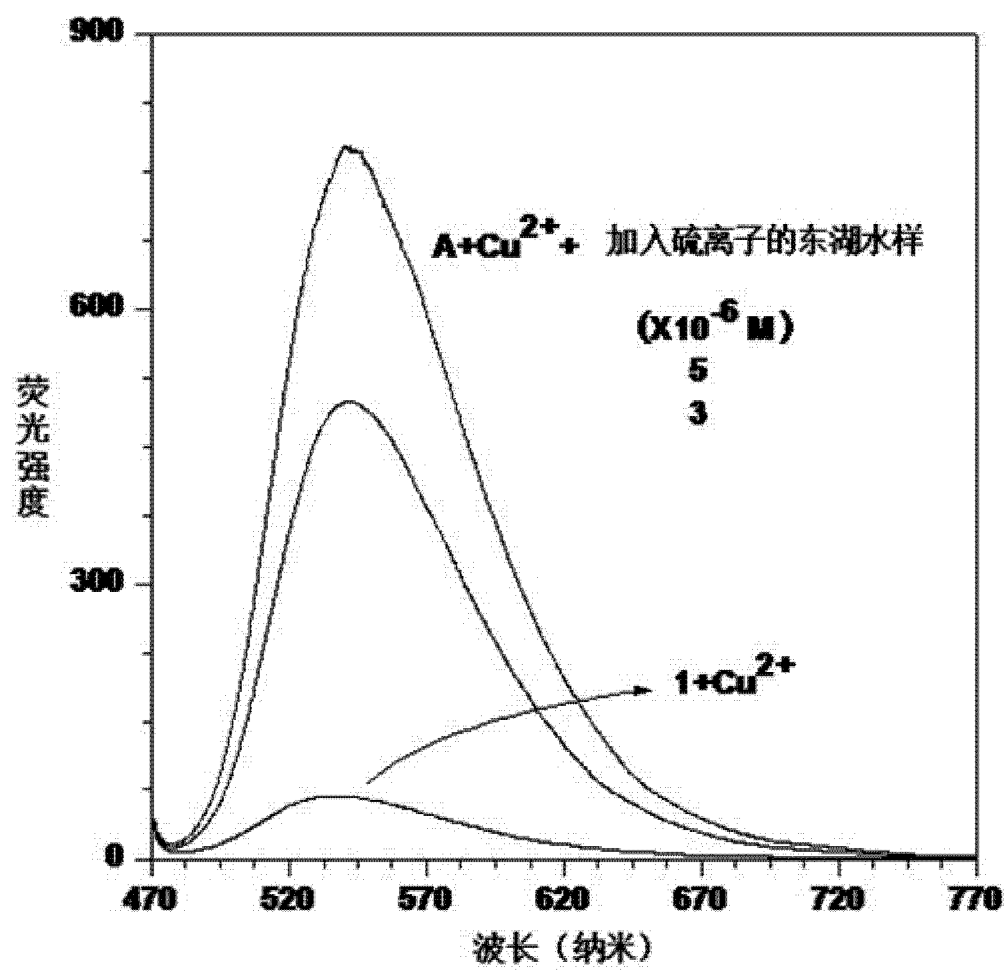


图 4