第27卷,第2期
2007年2月

光 谱 学 与 光 谱 分 析
Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 27, No. 2, pp339-341
February, 2007

罗丹明B荧光猝灭法测定水中痕量亚氯酸根

康彩艳[1,2], 蒋治良[2,3*], 奚旦立[1*]

1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 200051
2. 广西师范大学环境与资源学院, 广西 桂林 541004
3. 桂林工学院材料与化学工程系, 广西 桂林 541004

摘 要 在有KI存在的乙酸钠-HCl酸性缓冲溶液中, 用520 nm光激发罗丹明B(RhB), 在580 nm处有一个荧光峰。当有亚氯酸根(ClO_2^-)存在时, 罗丹明B荧光峰发生猝灭。亚氯酸根浓度在0.021 8～0.51 μg·mL^{-1}范围内与荧光猝灭强度成线性关系, 据此建立了一个简便灵敏的亚氯酸根荧光分析新方法, 用于测定合成水样中(ClO_2^-)的分析, 结果令人满意。

关键词 ClO_2^-; 罗丹明B; 荧光猝灭
中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)02-0339-03

引 言

由于亚氯酸根的毒副作用[1], 世界卫生组织规定饮用水中ClO_2^-含量应低于0.02 mg·L^{-1}[2]。因此研究痕量ClO_2^-分析方法具有重要意义。测定ClO_2^-的方法主要有光度法[3], 顺序电流滴定法[4], 连续碘量法[5], 流动注射法[6], 毛细管电泳法[7], 电化学法[8], 离子色谱法[9]等。其中光度法简单易行, 但灵敏度欠佳, 色谱法灵敏度较高, 选择性也较高, 但仪器成本高, 不易普及。荧光法具有好的选择性和较高的灵敏度, 但用于ClO_2^-检测的荧光光度法还很少见。罗丹明染料具有强的荧光效率且稳定性好, 已被应用于荧光光度分析、单扫描示波极谱法和共振散射光谱[10,11], 但未见用于ClO_2^-分析。本文研究了KI-ClO_2^--罗丹明B体系的荧光光谱特性, 提出了用罗丹明B染料荧光猝灭法测定ClO_2^-的方法, 得到满意的结果。

1 实 验

1.1 仪器和试剂

RF-540型荧光分光光度计(日本岛津公司)。

$NaClO_2$标准溶液: 称取0.4 g $NaClO_2$(A.R)定溶于100 mL水中, 用标准的0.05 mol·L^{-1} $Na_2S_2O_3$溶液标定。保存于4 ℃冰箱。3.64 μg·L^{-1} ClO_2^-工作液由标准溶液逐级稀释而成。乙酸钠-HCl缓冲液; 0.02 mol·L^{-1} KI。罗丹明B(Rhodamine B, RhB)为1.00×10^{-4} mol·L^{-1}。所用试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

1.2 试验方法

在10 mL比色管中, 分别加入0.50 mL pH值为1.85的乙酸钠-HCl缓冲液1.0 mL的0.02 mol·L^{-1} KI, 及一定量的ClO_2^-溶液, 放置5 min, 再加入0.8 mL 1.0×10^{-4} mol·L^{-1} RhB, 混匀, 用二次蒸馏水稀释至刻度5 mL, 以520 nm为激发波长, 在体系的最大发射波长580 nm处测荧光强度F和空白试剂的F_0, 计算$\Delta F(\Delta F = F_0 - F)$值。

2 结果与讨论

2.1 荧光光谱

当λ_{ex} = 520 nm时, 罗丹明B在580 nm处有一最大荧光峰(见图1), 随着ClO_2^-浓度增大, 体系的荧光强度减弱, 但在520 nm处缔合微粒的瑞利散射峰迅速增大, 体系颜色逐渐从红色转变成紫红色。为消除缔合微粒瑞利散射信号对荧光信号的干扰, 实验选用激发波长520 nm, 荧光波长580 nm。

2.2 条件优化

2.2.1 pH值的影响

考察了pH对体系ΔF值的影响。pH在1.85～3.61范围内其ΔF较大, 本文选择pH 1.85的缓冲剂, 用量0.50 mL。

2.2.2 KI用量的影响

收稿日期: 2005-12-01, **修订日期**: 2006-03-18
基金项目: 广西自然科学基金项目(0575042)和广西高校百名中青年科学带头人计划项目资助
作者简介: 康彩艳, 女, 1962年生, 副教授 e-mail: kcy621009@sina.com *通讯联系人

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

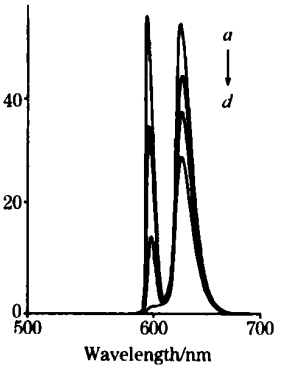

Fig 1 Fluorescence spectra of system RhB

a: 4.0 ×10^{-3} mol·L^{-1} KI+2.0 ×10^{-5} mol·L^{-1} RhB; *b*: *a*+0.146 μg·mL^{-1} ClO_2^-; *c*: *a*+0.291 μg·mL^{-1} ClO_2^-; *d*: *a*+0.437 μg·mL^{-1} ClO_2^-, pH 1.85 (OR = 6, SE = 2)

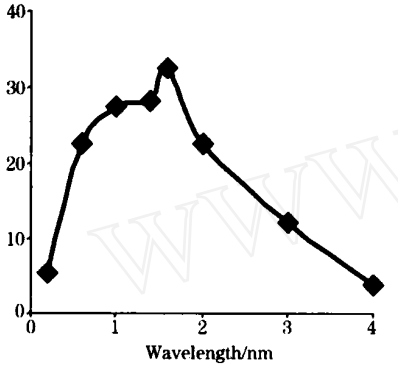

Fig 2 Influence of RhB concenreation on the fluorescence

4.0 ×10^{-3} mol·L^{-1}; KI+0.364 mol·L^{-1} ClO_2^- pH 1.85 (OR = 6, S = 2)

在实验方法条件下，随着 I^- 浓度的增大，RhB 体系的 ΔF 值逐渐增大，当加入 0.02 mol·L^{-1} KI 为 0.3～2.0 mL 范围时 ΔF 值达到最大且保持不变。本文选用 0.004 mol·L^{-1} KI。

2.2.3 RhB 浓度的影响

图 2 表明，随着 RhB 浓度增大，体系的 ΔF 值逐渐增大，当 RhB 为 0.8 mL 时即浓度约在 1.6 ×10^{-5} mo·L^{-1}时，体系 ΔF 值达到最大，当浓度继续增大时，ΔF 值下降。故本文选用 RhB 为 1.6 ×10^{-5} mol·L^{-1}。

2.2.4 体系的稳定性

根据实验方法，考察了反应时间对体系 ΔF 值的影响。结果表明，RhB 体系在 90 min 内 ΔF 值基本保持不变。

2.2.5 标准曲线

在最佳条件下，考察了体系的 ΔF 与 ClO_2^- 浓度的关系。ΔF 与 ClO_2^- 浓度在 0.021 8～0.510 μg·mL^{-1}范围内成线性，检测限为 0.014 μg·mL^{-1}，相关系数 0.998 5。与已有文献方法比较[3]，本法是测定 ClO_2^- 较灵敏的方法之一。

2.3 共存物质的影响

按实验方法，考察了共存物质对体系的影响。当 ClO_2^- 的浓度为 0.364 μg·mL^{-1}，相对误差在 ±5%之间时，Ca^{2+}、甲醇 10 000 倍；酒石酸 8 500 倍；ClO_3^-，7 000 倍；NH^{4+}，Ba^{2+}，尿素 6 000 倍；Mg^{2+}，Ac^-，Al^{3+}，NO_3^-，5 000倍；二甲亚枫 600 倍；Ni^{2+}，500 倍；Pb^{2+}，F^-，200 倍；Zn^{2+}，150 倍；Mn^{2+}，Co^{2+}，PO_4^{3-}、草酸 100 倍；ClO^-，Cl_2 用 0.02 mol·L^{-1}二甲亚枫掩蔽分别 85 和 80 倍不干扰测定。

2.4 样品分析

取一定量样品，按实验方法测定水中 ClO_2^- 含量。另取一定量样品用靛蓝胭脂红光度法进行对比，结果如表 1，两法测定结果基本一致。

Table 1 Anlaylical results of samples

样品	测得值/ (μg·mL^{-1})	平均值/ (μg·mL^{-1})	RSD/ %	光度法/ (μg·mL^{-1}, n = 5)
1	0.062 4, 0.063 0, 0.061 0, 0.063 8, 0.064 0	0.063 ±0.001	2.0	0.062 ±0.001
2	0.084, 0.086, 0.087, 0.086, 0.083	0.085 ±0.002	2.6	0.087 ±0.004
3	0.105, 0.111, 0.099, 0.110, 0.108	0.107 ±0.005	4.5	0.109 ±0.004
4	0.254, 0.258, 0.254, 0.252, 0.249	0.253 ±0.003	1.3	0.258 ±0.005
5	0.447, 0.445, 0.450, 0.440, 0.453	0.447 ±0.005	1.1	0.450 ±0.002

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

参　考　文　献

[1] 黄君礼. 环境科学丛刊, 1992, 13(1): 72.
[2] World Health Organization, Guidelines for Drinking Water Quality, 3rd Edition, Geneve, 1996. 989.
[3] Chiswell B, Keller-Lehmann B. Analyst, 1993, 118: 1457.
[4] Aieta E M, Roberts P V, Hernandez M. J. AWWA, 1984, 76(1): 64.
[5] CUI Li-feng, ZHANG Biao(崔丽凤, 张　标). Environmental Monitoring in China(中国环境监测), 2000, 16(1): 22.
[6] Dietrich A M, Ledder T D, Gallagher D L, et al. Anal. Chem., 1992, 64: 496.
[7] Prous P. Talanta, 2004, 62: 977.
[8] Denis M, Minon G, Masschelein W J. Anal. Chim. Acta, 1989, 226: 121.
[9] Achminke G, Seubert A. J. Chromatog., 2000, 890: 295.
[10] Jiang Z J, Shun S J, Kang C Y, et al. Anal. Bioanal. Chem., 2005, 381: 896.
[11] LI Zhen-zhong, JIANG Zhi-liang, YANG Guang, et al(李振中, 蒋治良, 杨　光, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(8): 1286.

A Fluorescence Quenching Method for the Determination of Trace Chlorite in Water with Rhodamine B

KANG Cai-yan[1,2], JIANG Zhi-liang[2,3*], XI Dan-li[1*]

1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai　200051, China
2. College of Environment and Resource, Guangxi Normal University, Guilin　541004, China
3. Department of Material and Chemical Engineering, Guilin University of Technology, Guilin　541004, China

Abstract　In acidic sodium acetate-HCl buffer solution containing KI, Rhodamine B(RhB) has a fluorescence peak at 580 nm. When ClO_2^- exists fluorescence quenching occur. The fluorescence quenching intensity is linear with the concentration of ClO_2^- in the range of 0.021 8-0.51 μg·mL^{-1}. Based on this, a new, simple, sentisive fluorescence method has been proposed for the determination of ClO_2^- in water, with satisfactory results.

Keywords　ClO_2^-; Rhodamine B; Fluorescence quenching

(Received Dec. 1, 2005; accepted Mar. 18, 2006)

*Corresponding author

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net