

镧-3-茜素甲基胺-*N,N*-二乙酸荧光光度法 测定水样中痕量氟离子的研究^①

梁 英^② 黄祖洪 李学军

(桂林电子科技大学八院环境工程教研室 广西桂林市金鸡路 1 号 541004)

摘 要 3-茜素甲基胺-*N,N*-二乙酸(ALC)具有荧光性质, La^{3+} 可与 ALC 生成二元络合物 La-ALC 而显著猝灭其荧光强度,但 F^- 与 La-ALC 进一步形成三元络合物时会增强该二元络合物的荧光强度,基于此建立了水样中痕量 F^- 的 La-ALC 荧光光度测定新方法。对试剂用量、pH 值的影响和反应时间等实验参数进行了优化选择,考察了淡水中常见离子的干扰情况。在优化的实验条件下,方法的线性范围为 $0.050\text{--}0.600\mu\text{g/mL}$,检出限为 $0.027\mu\text{g/mL}$,分别对 0.100 和 $0.400\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液平行测定 6 次,相对标准偏差(RSD)分别为 2.95% 和 1.99%。以自来水、河水和矿泉水等水样为基底,进行加标回收实验,加标回收率介于 98%—111% 之间。本法用于矿泉水样的测定,与 GB 7483-87 的测定结果无显著差异。

关键词 3-茜素甲基胺-*N,N*-二乙酸;荧光光度法;氟离子

中图分类号 O657.32

文献标识码 A

文章编号 1004-8138(2009)05-1247-06

1 引言

氟是人体健康所需要的微量元素之一^[1],亦是环境污染物^[2]。环境中氟的定量测定方法开发是氟研究者们关注的课题之一^[3-6]。目前,测定氟的常用方法是氟离子选择电极法^[7]和氟试剂分光光度法^[8]。

自 20 世纪 20 年代末,第一台光电子荧光计诞生以来,荧光分析法已应用于各个领域。而采用荧光分析法测定氟离子的报道不多,且多为荧光猝灭法^[9]。本研究发现, F^- 与 3-茜素甲基胺-*N,N*-二乙酸(ALC)及 La^{3+} 形成三元络合物可增强 La-ALC 二元络合物的荧光强度,且荧光强度的增加值在一定范围内与氟离子的加入量成正比,基于此建立了水样中的痕量 F^- 的 La-ALC 荧光光度测定新方法。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

RF-5301PC 型荧光分光光度计(日本岛津公司)。

500mg/L F^- 标准溶液(北京国家标准物质研究所);2.5mg/L 氟离子标准使用溶液:用 500mg/L F^- 标准溶液经两级稀释而成;混合荧光试剂:分别配制 0.001mol/L 的 ALC 溶液、0.001mol/L $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和 pH 值为 4.68 的 HAc-NaAc 缓冲溶液,然后将 ALC 溶液、HAc-NaAc 缓冲溶液、丙酮和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液按体积比 2.5 : 0.5 : 3 : 2 混合即得混合荧光试剂,临用时配制。

① 广西区青年科学基金(桂科青 0832080)资助

② 联系人,电话:(0773)5601426(办);手机:(0)15880271652;

作者简介:梁英(1975—),女,湖南省涟源市人,副教授,博士,主要从事环境分析化学的研究和应用工作。

收稿日期:2009-04-08;接受日期:2009-04-28

所用试剂均为国产分析纯;实验用水为电阻率大于 $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水。

2.2 实验方法

采用仪器自动扫描功能确定 La-ALC-F 三元络合物的最佳激发波长为 448nm 和最佳发射波长为 491nm。在激发波长为 448nm,狭缝宽度为 5nm 下,对试液在 460—700nm 范围内进行扫描,获得发射光谱。

移取适量 2.5mg/L 氟离子标准使用溶液于 25mL 具塞比色管中,用水稀释至 10mL,加入 8.0mL 混合荧光试剂,稀释至 25mL 刻度,混匀,反应 30min 后,在激发波长为 448nm,发射波长为 491nm,狭缝宽度为 5nm 条件下,测其荧光强度 I_F ,相同条件下测定试剂空白溶液的荧光强度 I_{F_0} ,以两者之差 $\Delta I_F(I_F - I_{F_0})$ 为氟离子浓度的定量依据。为保证数据的可靠性,根据 Berger 等^[10]介绍的数据质量控制(Quality Control, QC)方法,以空白和浓度为 $0.200\mu\text{g/mL}$ 氟标准溶液为 QC 样,以保证空白和标准溶液荧光强度变化在控制之中。

3 结果与讨论

3.1 荧光光谱及其分析

采用仪器自动扫描功能确定 La-ALC-F 三元络合物的最佳激发波长为 448nm、最佳发射波长为 491nm。各试液的发射光谱见图 1。图 1 表明,在无 ALC 存在下,溶液的荧光强度几乎为 0(曲线 5),ALC(曲线 1,2)、La-ALC 二元配合物(曲线 4)以及 La-ALC 与氟形成的三元络合物(曲线 3)的荧光光谱形状相似,仅荧光强度有所不同,可见 ALC 是本研究体系的荧光试剂。比较曲线 2 和 4 可知, La^{3+} 的加入对 ALC 具有荧光猝灭作用;同时比较曲线 3 和 4 可知,氟离子与 La^{3+} 及 ALC 形成三元络合物后可使 La-ALC 二元配合物溶液的荧光强度增强。曲线 1 和 2 完全重叠在一起,说明在无镧存在下氟离子对 ALC 的荧光性质无影响。

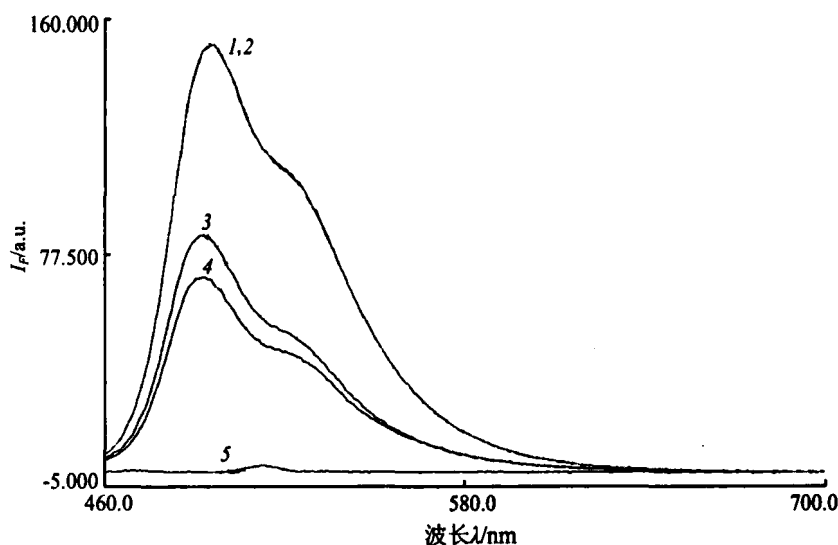


图 1 各试液的荧光光谱

- 1——ALC+ $0.2\mu\text{g/mL}$ F^- +缓冲溶液+丙酮; 2——ALC+缓冲溶液+丙酮;
3——ALC+ La^{3+} + $0.2\mu\text{g/mL}$ F^- +缓冲溶液+丙酮; 4——ALC+ La^{3+} +缓冲溶液+丙酮;
5—— La^{3+} + $0.2\mu\text{g/mL}$ F^- +缓冲溶液+丙酮。

3.2 试剂用量的选择

ALC 的用量多少会直接影响方法的灵敏度, 因此, 恒定实验参数如 2.2 所述, 试液中氟含量为 $0.200\mu\text{g/mL}$, 对 ALC 的用量进行优化, 实验结果如图 2。从图 2 可见, 25mL 试液中 0.001mol/L ALC 溶液加入量为 2.0—4.0mL 时, ΔI_F 最大。因此, 实验选择在 25mL 试液中加入 0.001mol/L ALC 溶液的量为 2.5mL, 即试液中 ALC 的浓度为 $1.0 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 。另外, 值得一提的是, 当 ALC 用量为 0 时, ΔI_F 几乎为 0, 说明 ALC 是本荧光体系的荧光试剂。

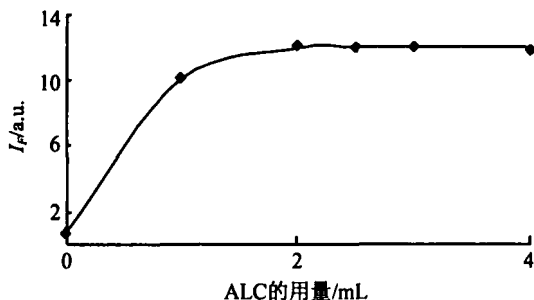


图 2 ALC 用量的影响

La^{3+} 的用量直接影响到三元络合物的生成量, 进而影响方法的灵敏度, 因此, 本研究固定其他实验参数如 2.2 所述, 氟离子含量为 $0.200\mu\text{g/mL}$, 改变 La^{3+} 的用量, 考察 ΔI_F 随 La^{3+} 用量的变化情况, 实验结果如图 3。图 3 表明, 当 25mL 反应液中 La^{3+} 的用量为 1.5—2.5mL 时, ΔI_F 达一平台, 说明此时溶液中生成了最大量的三元络合物。当用量小于 1.5mL 时, ΔI_F 较低, 原因是 La^{3+} 的用量不足以生成最大量的三元络合物; 而当用量大于 2.5mL 时, 理论上溶液中生成了最大量的三元络合物, 但此时溶液中的三元络合物由于浓度过大可能产生浓度效应反而使 ΔI_F 呈下降趋势。综上所述, 选择 25mL 反应液中 La^{3+} 的用量为 2.0mL, 即反应液中 La^{3+} 的最佳浓度为 $8.0 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ 。

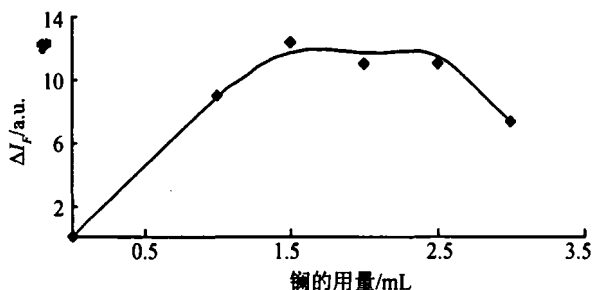


图 3 La^{3+} 用量的影响

丙酮在本研究的反应体系中不直接参与三元络合物的生成, 但可显著影响体系的荧光强度。本研究固定其他实验参数, 改变丙酮的用量, 考察了丙酮用量对 ΔI_F 的影响, 结果如图 4 所示。图 4 表明, 当丙酮的用量从 0 增加到 2.0mL 时, ΔI_F 值约增加 3 倍, 说明丙酮的加入可大大增强本体系的荧光强度。当丙酮用量在 2.0—4.0 mL 之间变化时, ΔI_F 值维持稳定, 故本研究选择丙酮用量为 3.0mL。

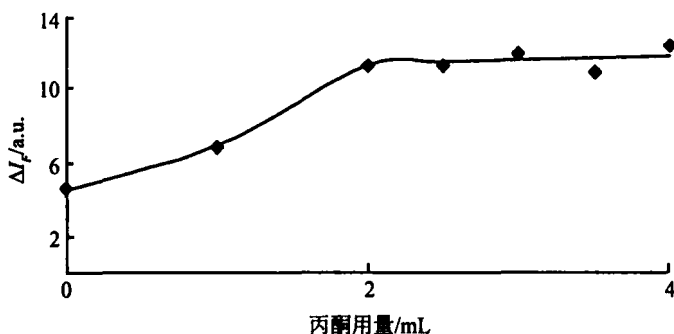


图 4 丙酮用量的影响

3.3 pH 的影响和反应时间的确定

溶液介质的 pH 是影响很多荧光体系荧光性质的重要因素, 文献报道^[8] 氟与镧及 ALC 形成三元蓝色络合物的反应介质是 pH 为 4.1 的醋酸盐缓冲溶液, 因此, 本研究以 HAc-NaAc 缓冲溶液为体系的反应介质, 控制溶液的 pH 值, 固定其他实验参数如 2.2 所述, 氟离子浓度为 $0.200\mu\text{g/mL}$, 用酸或者碱调节

溶液的 pH 值于 3.90—5.27 之间, 观察 ΔI_F 的变化。 ΔI_F 随 pH 的变化示于图 5。图 5 表明, 在 pH 值为 4.57—4.78, ΔI_F 最大, pH 小于 4.57 或者大于 4.78, ΔI_F 呈下降趋势。因此本研究选择 pH 为 4.68 的 HAc-NaAc 缓冲溶液为反应介质。

本研究考察了反应时间对 ΔI_F 的影响, 发现当混合荧光试剂与含氟水样反应 20min 以上时,

ΔI_F 可达最大,反应达平衡。并至少可稳定 2h 以上。本研究选择反应时间为 30min。

3.4 干扰离子的影响

在以上实验确定的最佳条件下,以氟含量为 $0.200\mu\text{g/mL}$ ($2.2\times 10^{-5}\text{mol/L}$) 标准溶液为考察对象,考察了水体中常见的干扰离子 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 的影响,结果见表 1。表 1 结果表明,约 1000 倍(摩尔比)的 Cl^- 、500 倍的 Mg^{2+} 、100 倍的 NO_3^- 和 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 、50 倍的 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 对测定结果均无干扰。约 20 倍的 H_2PO_4^- 对氟离子的测定有一定程度的干扰。

表 1 干扰离子对 $0.200\mu\text{g/mL}$ 氟离子标准溶液测定的影响

干扰离子	干扰离子的浓度(mol/L)	回收率(%)
Cl^-	0.02	103.5
NO_3^-	0.002	97.0
SO_4^{2-}	0.001	114.7
H_2PO_4^-	0.0005	139.1
$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	0.002	99.7
Mg^{2+}	0.01	93.3
Ca^{2+}	0.0005	89.4
NH_4^+	0.001	94.7

3.5 校准曲线、检测限与重现性

在所选择的最佳条件下,按 2.2 方法所述配制含氟浓度为 0,0.050,0.100,0.200,0.400,0.600 $\mu\text{g/mL}$ 的系列标准溶液,各标准溶液的荧光光谱图见图 6。溶液的 ΔI_F 与氟浓度成正比,线性范围为 0.050—0.600 $\mu\text{g/mL}$,其回归方程为 $\Delta I_F=62.10C_F+0.02$ ($n=6,r^2=0.9964$),式中 C_F 是反应液中氟的最终浓度,单位为 $\mu\text{g/mL}$ 。

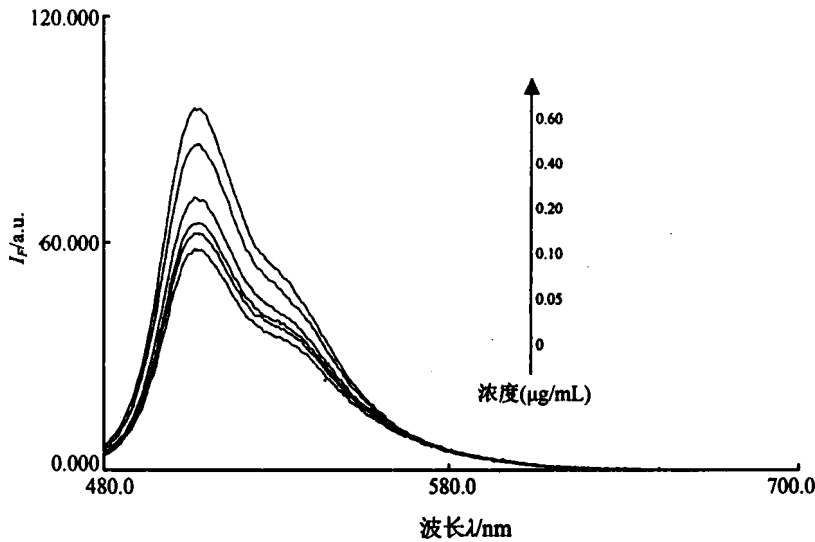


图 6 不同浓度氟标准溶液的荧光光谱图

平行测定 7 个空白样的荧光强度,其标准偏差为 0.568(荧光信号),以标准偏差的 3 倍为荧光信号值代入校准曲线中求得的氟浓度为检出限,即本方法检出限为 $0.027\mu\text{g/mL}$ 。

本研究分别对 0.100 $\mu\text{g/mL}$ 和 0.400 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液平行测定 6 次, 相对标准偏差分别为 2.95% 和 1.99%。

3.6 基底加标回收率

本研究分别以自来水、河水和矿泉水为基底, 加入一定量的氟标液, 考察基底加标回收率。实验结果见表 2。由表 2 可见, 加标样的基底加标回收率均介于 98%—111% 之间, 说明本研究开发的方法测定自来水、河水和矿泉水等淡水试样, 基底无干扰, 测定结果准确。

表 2 不同基底不同加标浓度的回收率

($n=3$)

基底	F ⁻ 的加标量 ($\mu\text{g/mL}$)	测定值 ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 (%)
自来水	0	ND	—
	0.200	0.216 $\pm$ 0.006	108.0
	0.400	0.398 $\pm$ 0.01	99.5
河水	0	ND	—
	0.200	0.213 $\pm$ 0.001	106.5
	0.400	0.443 $\pm$ 0.009	110.8
矿泉水	0	0.064 $\pm$ 0.007	—
	0.200	0.260 $\pm$ 0.003	98.0
	0.400	0.461 $\pm$ 0.008	99.2

注: “ND”表示未检出。

3.7 与氟试剂分光光度法(GB 7483-87)的比较

用本研究建立的方法与氟试剂分光光度法分别对 2 个矿泉水样进行测定, 并以国标方法测定结果为真值, 计算本方法的误差, 结果列于表 3。由表 3 可见, 相对于 GB 7483-87 法的测定结果, 本法的测定误差小于 7.5%, 即本法用于矿泉水样的测定, 与国标方法(GB 7483-87)的测定结果无明显差异。

表 3 与氟试剂分光光度法(GB 7483-87)的比较

($n=3$)

样品	测定值 ($\mu\text{g/L}$)		误差
	本法	GB 7483-87 法	
1	0.260 $\pm$ 0.003	0.254 $\pm$ 0.003	2.36%
2	0.461 $\pm$ 0.008	0.429 $\pm$ 0.005	7.46%

4 结论

本研究建立了水样中痕量氟离子的 La-ALC 荧光光度测定新方法, 该法具有灵敏度高, 重复性好的特点, 其检出限为 0.027 $\mu\text{g/mL}$ 。俄罗斯和欧共体饮用水标准中氟离子的容许浓度为 0.5—1.5 $\mu\text{g/mL}$, 我国 GB3838-2002 I 类水质标准规定, 氟化物浓度应小于 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 。可见, 本研究建立的方法可完全满足有关标准的限量要求, 具有实用性强的特点。

致 谢 感谢厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室袁东星教授在本论文撰写过程中提出的宝贵意见和对文字进行的润色。

参考文献

- [1] Jenkins G N. Review of Fluoride Research Since 1959[J]. *Archives of Oral Biology*, 1999, 44(12): 985—992.
- [2] Camargo J A. Fluoride Toxicity to Aquatic Organisms, a Review[J]. *Chemosphere*, 2003, 50(3): 251—264.
- [3] Zhu C Q, Chen J L, Zheng H *et al.* A Colorimetric Method for Fluoride Determination in Aqueous Samples Based on the Hydroxyl Deprotection Reaction of a Cyanine Dye[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 539(1—2): 311—316.

- [4] 刘肖,刘京生,蔡亚岐等. 离子色谱法检测植物提取液中痕量氟[J]. 分析测试学报, 2007, 26(1): 128—130.
- [5] 崔海容,陈建华,谢建峰等. 水蒸气蒸馏/离子色谱法测定磷矿石氟化物和氯化物[J]. 分析测试学报, 2005, 24(6): 92—95.
- [6] 史生华,尹世伟,郭艳丽. 氟的离子选择电极瞬时电位法测定[J]. 分析测试学报, 2002, 21(1): 44—47.
- [7] 中华人民共和国国家标准. 固体废物-氟化物的测定-离子选择性电极法[S]. GB/T 15555. 11-1995. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- [8] 中华人民共和国国家标准. 水质-氟化物的测定-氟试剂分光光度法[S]. GB 7483-87. 北京: 中国标准出版社, 1987.
- [9] 许金钩,王尊本. 荧光分析法[M]. 第 3 版. 北京: 科学出版社, 2006.
- [10] Berger W, McCarty H, Smith R K. *Environmental Laboratory Data Evaluation*[M]. Douglasville, GA, the Unites States, Genium Publishing Corporation, 1996.

Study on the Determination of Trace Fluoride Ions in Water by Spectrofluorophotometer Based on Aliazrin-3-Methylamine- N, N-Diacetic Acid-Lanthanum

LIANG Ying HUANG Zu-Hong LI Xue-Jun

(Group of Environmental Engineering, The 8th Department, Guilin University of Electronic Technology,
Guilin, Guangxi 541004, P. R. China)

Abstract Aliazrin-3-methylamine-*N, N*-diacetic acid (ALC)-Lanthanum is a fluorescent, and the fluorescence intensity could be quenched by lanthanum ion by forming La-ALC complex, however, ternary complex formation with fluoride (La-ALC-F) would be enhanced fluorescence intensity of La-ALC complex. A novel spectrofluorophotometry for the determination of trace fluoride was established based on this fluorescence enhancement. Experimental parameters, including the reagent concentrations, the effect of pH and the reaction time, were optimized using a univariate experimental design. Under the optimized conditions, the linearity and the detection limit were found to be 0.050 to 0.600 $\mu\text{g/mL}$ and 0.027 $\mu\text{g/mL}$, respectively. The relative standard deviations (RSD) were 2.95% and 1.99% for standard solutions with F concentrations of 0.100 and 0.400 $\mu\text{g/mL}$, respectively. The recoveries ranged from 98% to 111% for the matrix of tapwater, river water or mineral water. Two mineral water samples were analyzed by the proposed method, which has no significant difference compared to the GB 7483-87 method.

Key words Aliazrin-3-Methylamine-*N, N*-Diacetic Acid; Spectrofluorophotometry; Fluoride Ions

本刊可上网查阅

由于本刊在 2001—2009 年被《中国核心期刊
(遴选)数据库》收录,全文上网,因此,读者、作者
均可直接上网查阅。网址:

<http://www.periodicals.net.cn>

<http://www.wanfangdata.com.cn>

<http://gpsys.periodicals.net.cn>

<http://gpss.chinajournal.net.cn>