

动力学室温磷光法测定 α -溴代萘

张 勇¹ 朱亚先² 杜新贞² 黄贤智²

(厦门大学国家教委海洋生态环境开放实验室, 环境科学研究中心¹, 化学系², 厦门, 361005)

摘 要 报道用动力学室温磷光法测定 α -溴代萘(α -BrNp) 的新方法. 检出限为 3.58×10^{-5} mol/L, 相对标准偏差小于 16.2%.

关键词 动力学分析法 室温磷光法 α -溴代萘

动力学分析法近年来发展迅速^[1], 但这方面的工作多集中于用光度法或荧光法测定痕量无机离子. 因此扩展动力学分析法的检测对象是当前的一个发展方向. 当今生命科学迅猛发展, 随着人们环境意识的增强, 对有机化合物的快速、准确测定提出了新的要求. 室温磷光分析法是一种高灵敏度和高选择性的测定痕量有机化合物和生化物质的分析方法, 在上述领域有着广泛的应用^[2]. β -环糊精(β -CD) 诱导室温磷光分析法是近十年才发展起来的一种分析方法. 自 1984 年, Cline Love 等^[3]发表了 β -CD 诱导 RTP 分析法至今, 用环糊精室温磷光法测定有机化合物的报道颇多^[4-10]. 室温磷光法测定 α -BrNp 已有报道^[11], 但用动力学室温磷光法测定 α -BrNp 尚未见报道. 而环糊精诱导室温磷光法与动力学分析法相结合无疑将拓宽动力学分析法在有机化合物分析中的应用.

实 验 部 分

1 仪器与试剂

RF-5000 荧光分光光度计(日本, 岛津), 激发和发射狭缝宽均为 5nm.

β -CD(上海化学试剂采购供应站), 经两次重结晶后配制成 0.01mol/L 的水溶液; α -BrNp(上海试剂一厂) 经减压蒸馏后配制成 7.15×10^{-3} mol/L 的甲醇溶液; 正丁醇(上海试剂一厂) 经重蒸馏备用; 实验用水为二次去离子水.

2 实验方法

在一系列 10mL 具塞比色管中加入 4.0mL 0.01mol/L 的 β -CD 溶液和 10 μ L 正丁醇后再加入 1.0mL 水. 在每支比色管中加入不同量的 7.15×10^{-3} mol/L α -BrNp 的甲醇溶液后立刻按下秒表计时, 剧烈振荡并转入 1cm 石英池中后于 30s 时以 $\lambda_{ex} = 285\text{nm}$, $\lambda_{em} = 525\text{nm}$ 记录时间扫描曲线, 用斜率法求得反应的初始速率, 将其对 α -BrNp 浓度作图.

结 果 与 讨 论

收稿日期: 1996-10-17 通讯联系人: 张 勇

本文系国家自然科学基金和厦门大学育苗基金资助课题

β -CD 特殊的分子构型可为 α -BrNp 在水溶液中提供一良好的非极性微环境, 使 α -BrNp 与之形成包络物在室温下产生磷光。以往的实验结果表明有适量脂肪醇存在时, β -CD 体系中的室温磷光可被大大加强^[9-10], 而且在反应的初始阶段 α -BrNp 与 β -CD 所形成包络物的 RTP 增强的速率与 α -BrNp 的浓度有一定线性关系, 据此可进行 α -BrNp 动力学 RTP 法的测定。

1 体系的激发与 RTP 光谱

对所研究的体系在一定浓度的 α -BrNp 条件下进行光谱扫描, 结果表明其最大激发波长在 285nm 处, 室温磷光发射光谱有二个峰, 分别在 495、525nm 处, 见图 1, 实验时选用 525nm 为磷光测量波长。

2 实验条件的选择

试验了温度、正丁醇用量及 β -CD 浓度对室温磷光强度 $\Delta I_p / \Delta t$ (初始速率) 的影响。

2.1 温度 图 2 表示体系的 RTP 强度和 $\Delta I_p / \Delta t$ 随温度变化的曲线。由图可知, 温度对体系的反应速率有显著的影响。5 下的反应速率约为 30 时的 7 倍, 为便于操作, 本文采用 30 (± 0.2) 为实验温度。

2.2 正丁醇用量 正丁醇浓度在 0.2% ~ 0.5% 范围内有一平台区存在, 实验时选用 0.2%。

2.3 β -CD 的浓度 在较宽的 $[\beta\text{-CD}] / [\alpha\text{-BrNp}]$ 范围内研究了 β -CD 浓度的影响。结果示于图 3。由图可知, 当 β -CD 用量超过一定的值时, I_p 值随 β -CD 值的变化趋于平缓。实验时选择 $[\beta\text{-CD}] / [\alpha\text{-BrNp}]$ 为 28.0。

3 工作曲线及精密度

在选定的实验条件下, 用斜率法测得不同浓度下体系的初始反应速率对 α -BrNp 的浓度作图, 在 $3.58 \times 10^{-5} \sim 2.15 \times 10^{-4}$, $2.15 \times 10^{-4} \sim 3.58 \times 10^{-4}$ mol/L 范围内有两段斜率不同的线性关系, 各自的线性拟合方程及相关系数如下:

$$\Delta I / \Delta t = -0.48 + 12.54k, r = 0.8997$$

$$\Delta I / \Delta t = -21.34 + 158.83k, r = 0.9828$$

式中 k 表示某一浓度下, α -BrNp 与 β -CD 生成磷光体的初始速率。在 α -BrNp 浓度为 1.08×10^{-4} mol/L 时用该方法平行测定 7 次, 相对标准偏差为 16.2%。

4 反应机理初探

体系中发生的基本反应是:

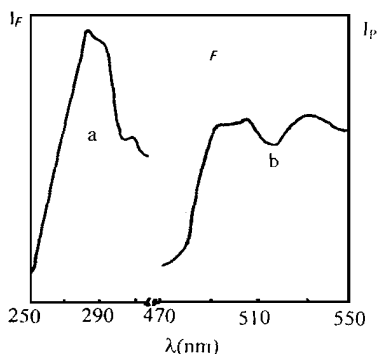


Fig. 1 (a) Excitation and (b) RTP spectra of α -BrNp

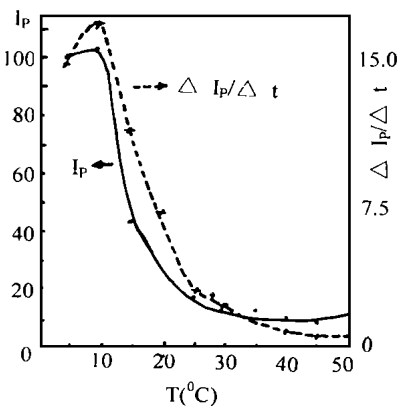
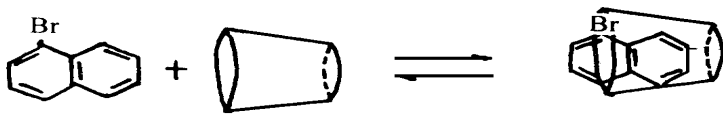
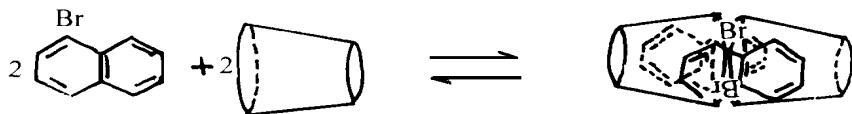


Fig. 2 Effect of temperature on the I_p and $\Delta I_p / \Delta t$



(1)

当体系中加入可溶性脂肪醇时, 脂肪醇的烷基链进入 β -CD 空腔; 或是脂肪醇的 $-OH$ 与 β -CD 端口的 $-OH$ 形成分子间氢键而调节 β -CD 空腔的微极性, 使 α -BrNp 以赤道取向与 β -CD 形成(1)中的包络物, 而两个包络物又可形成 2:2 重叠包络物, 如反应式(2):



(2)

由式(2)可知, 不同 α -BrNp 浓度下体系有不同的初始速率的原因可能是这种 2:2 重叠包络物生成速度的反映, 即 2:2 重叠包络物的生成速度就是该体系生成室温磷光产物的控制步骤.

5 外加磁场的影响

外加磁场效应对动力学 RTP 法分析特性有影响. 实验结果表明, 当 α -BrNp 的浓度为 $7.15 \times 10^{-5} \sim 1.45 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 在相同的实验条件下, 有磁效应作用时, 磷光体生成的初始速率的线性拟合方程为:

$$\Delta I / \Delta t = -0.177 + 0.411K, r = 0.9685$$

从实验结果看, 通过改善实验条件, 将有可能改善动力学 RTP 法的灵敏度与准确度.

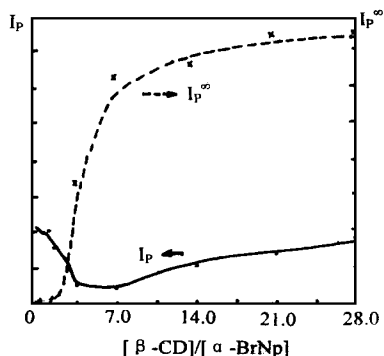


Fig. 3 Concentration effect of β -CD on the I_p and I_p^∞

参 考 文 献

- 1 晋卫军, 魏雁声, 刘长松, 徐爱武, 张苏社. 云南大学学报(自), 增刊(1), 1993, 15: 10
- 2 刘长松, 魏雁声, 晋卫军, 董川, 谢剑炜. 化学通报, 1996, 4: 5
- 3 Scypinshi S, Cline Love L J. Anal. Chem., 1984, 56(3): 322
- 4 张苏社, 刘长松, 卜玉龙. 分析化学, 1988, 16(6): 494
- 5 魏雁声, 刘长松, 张苏社. 分析化学, 1991, 19(5): 433
- 6 Munoz de la Pena, A. et al. Anal. Chim. Acta, 1991, 255: 351
- 7 Femia R A, et al. Spectrochim. Acta, part A, 1986, 42: 1239
- 8 Jin W J, Wei Y S. et al. Spectrochim. Acta, 1994, 50A: 1769
- 9 张勇, 黄贤智, 许金钧, 陈国珍. 高等学校化学学报, 1994, 15(2): 181
- 10 杜新贞, 张勇, 黄贤智, 李耀群, 江云宝, 陈国珍. 高等学校化学学报, 1996, 17(3): 381
- 11 Turro N J, Bolt J D, Kuroda Y and Tabushi I. Photochemistry and Photobiology, 1982, 35: 69

Determination of α -Bromonaphthalene by Kinetic Room-temperature Phosphorimetry

Zhang Yong^{1*}, Zhu Yaxian², Du Xinzhen², Huang Xianzhi²

(The Res. Lab. of SEDC of Mar. Environ. Ecol., ¹Environmental science research enter,

²Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract A new method for the determination of α -Bromonaphthalene (α -BrNp) by kinetic room-temperature phosphorimetry has been established. Under the optimum conditions, the detection limit of α -BrNp was 3.58×10^{-5} mol/L. The relative standard deviation of this method was less than 16.2%.

Keywords Kinetic analysis, Room-temperature phosphorimetry, α -Bromonaphthalene