

文章编号 1000-5013(2002)03-0252-05

# 表面活性剂存在下的荧光猝灭铜传感器

王烨华 孙向英 刘 斌 徐金瑞

(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011)

**摘要** 以N-1-萘乙二胺盐酸盐为原料,合成1-萘基-N,N-二乙酸-乙二胺(NDAE).研究金属离子对NDAE荧光特性的影响,探讨其荧光猝灭机理.利用表面活性剂溴化十六烷基三甲铵(CTAB),提高对铜测定的选择性和灵敏度,其相对荧光强度与铜离子浓度在 $0.4933 \sim 5.562 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系.该方法的检测下限为 $0.148 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,而相对标准偏差为0.5%.

**关键词** 传感器, 荧光猝灭, 1-萘基-N,N-二乙酸-乙二胺, 铜, 溴化十六烷基三甲铵

**中图分类号** O 657.302 O 647.2 O 614.121

**文献标识码** A

荧光传感分析法,是近年来研究较多的一种高效、痕量的光谱分析手段.直接荧光法已有报道<sup>[1,2]</sup>.利用某种物质对荧光体的荧光猝灭作用,建立对该猝灭剂的间接荧光测定法它具有比直接荧光测定法更为灵敏、选择性更高的优点.重金属离子一直被认为是荧光有效的猝灭剂.因此,基于重金属离子的荧光猝灭作用而建立的离子传感的方法,已经得到了普遍的关注<sup>[3,4]</sup>.表面活性剂具有光学上透明稳定、光化学上非活性、价格便宜、使用方便、毒性小等特点,且对荧光测定具有增溶、增敏和增稳等性质.它被认为是提高荧光测定灵敏度和选择性的有效途径之一<sup>[5,6]</sup>.本文制备1-萘基-N,N-二乙酸-乙二胺(NDAE)新型荧光物质,研究在多种金属离子存在下,NDAE发生荧光猝灭的特性.利用加入表面活性剂溴化十六烷基三甲铵(CTAB),提高铜荧光传感器测定的选择性和灵敏度.本法检测下限为 $0.148 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,可应用于水样中铜离子的分析.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

F-4500 荧光分光光度计(Hitachi, Japan); UV-2401-PC 紫外分光光度计(Shimadzu, Japan); 酸度计(ORION, USA).试剂均为分析纯试剂,所用水均为二次蒸馏水.

### 1.2 NDAE的合成

称取3.0 g 氯乙酸与1.3 g 氢氧化钠,加入15 mL水充分反应.将其与2.0 g 萘乙二胺在

收稿日期 2002-03-19 作者简介 王烨华(1977-),女,助教

基金项目 教育部优秀年轻教师科研基金资助项目;留学归国人员科研基金资助项目

115 下反应. 反应过程中, 不断滴加  $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氢氧化钠, 保持  $\text{pH} = 10$ . 反应 6 h 后停止加热, 冷却, 用乙醚萃取, 水层用少量活性炭脱色, 过滤后用  $1:1$  盐酸酸化至  $\text{pH} = 2$ . 除去粘稠物后, 置于冰箱中冷却 24 h. 除去上层清液, 底部白色物质即为产物.

### 1.3 光谱的测定

荧光光谱实验在 F-4500 荧光分光光度仪上进行, 光谱测定的介质为磷酸盐缓冲液 ( $\text{pH} = 6.9$ ), 发射波长 ( $\lambda_{\text{em}}$ ) 为  $300 \text{ nm}$ , 激发波长和发射波长的狭缝宽度  $S(\text{nm})$  为  $5.0/10.0$ . 吸收光谱的测定, 在 UV 2401-PC 紫外可见分光光度仪上进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶液 pH 对 NDAE 荧光光谱的影响

由于 NDAE 是一种弱酸, 溶液 pH 值的改变将对其荧光强度 ( $I$ ) 产生很大影响<sup>[6]</sup>. 不同酸度对 NDAE 的相对荧光强度 ( $I'$ ) 和荧光波长 ( $\lambda$ ) 的影响, 如图 1 所示. 结果表明, 体系的 pH 值在  $5 \sim 12$  范围内, 酸碱度的变化对于 NDAE 相对荧光强度及荧光波长的影响很小. 本实验选用  $\text{pH} = 6.9$  的磷酸盐缓冲液作为荧光光谱测定的介质.

### 2.2 金属离子对 NDAE 荧光强度的影响

在乙醇质量分数为 0.30 的磷酸盐缓冲液 ( $\text{pH} = 6.9$ ) 中, 试验不同金属离子对 NDAE 相对荧光强度 ( $I'$ ) 的影响, 结果如图 2 所示. 由图可以看出,  $\text{Mg}(\text{II})$  对 NDAE 的相对荧光强度影响不大, 而  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Hg}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$  和  $\text{Fe}(\text{III})$  等离子都能引起 NDAE 荧光发生不同程度的猝灭. 其中  $\text{Cu}(\text{II})$  对 NDAE 的猝灭程度最大,  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Cu}(\text{II})$  会使 NDAE 荧光强度猝灭 90%.

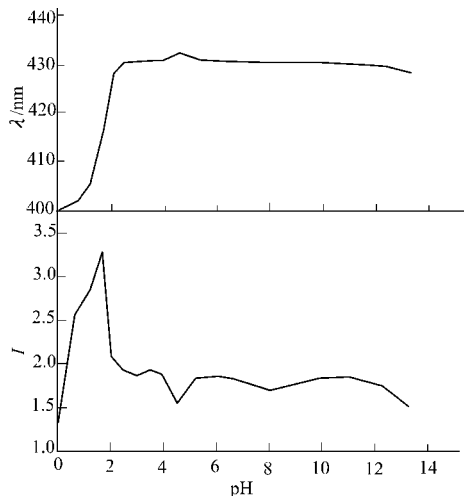


图 1 NDAE 荧光强度及波长  
随 pH 值变化的曲线

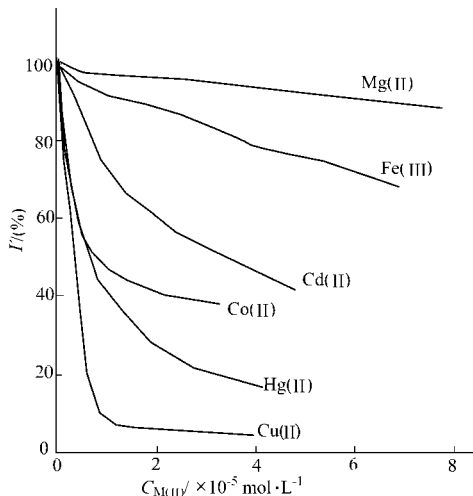


图 2 不同金属离子对 NDAE  
相对荧光强度的影响

金属离子对 NDAE 荧光的猝灭, 符合 Stern-Volmer 方程. 即

$$I_0/I = 1 + K_{sv}Q,$$

式中  $I_0$  为未加入猝灭剂时的荧光强度,  $I$  为加入给定浓度的猝灭剂时的荧光强度,  $Q$  为猝灭

剂的浓度,  $K_{sv}$  为 Stern-Volner 猝灭常数. 不同金属离子在质量分数为 0.3 的乙醇中的猝灭常数( $K_{sv}$ ), 如表 1 所示. 由表可知,  $M( )$ ,  $Fe( )$ ,  $Cd( )$  的干扰较小,  $Co( )$ ,  $Hg( )$  的猝灭常数与  $Cu( )$  较为接近, 因而对  $Cu( )$  的测定产生干扰. 为减小干扰, 在体系中加入表面活性剂 CTAB.

表 1 不同金属离子的猝灭常数

金属离子	$Cu( )$	$Co( )$	$Mh( )$	$Cd( )$	$Hg( )$	$Fe( )$
$K_{sv}$	137 009	94 907	1 418	29 476	127 745	7 543

2.3 表面活性剂 CTAB 对 NDAE 荧光强度的影响

表面活性剂对荧光强度有明显的影响. 本实验结果表明, 表面活性剂 CTAB 的加入, 会引起 NDAE 荧光的变化. 在不同浓度 CTAB 下, NDAE 的相对荧光强度猝灭情况, 如图 3 所示. 由图可见, 当 CTAB 浓度达到临界胶束浓度( $CMC=9.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 即表面活性剂

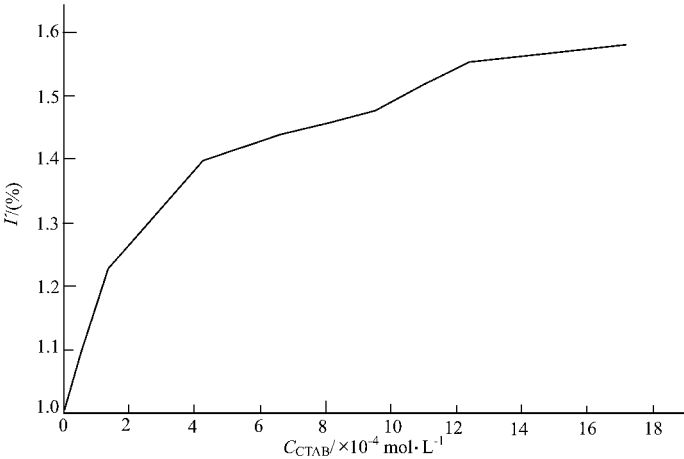


图 3 CTAB 对 NDAE 相对荧光强度的影响

分子能动态地缔合形成聚集体时, 表面活性剂对 NDAE 的猝灭作用趋于平缓. 因而, 本实验加入 CTAB 的浓度为  $1.004 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

2.4 金属离子在 CTAB 存在下对 NDAE 相对荧光强度的影响

在  $1.004 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  CTAB 存在下, 不同金属离子对 NDAE 相对荧光强度的影响, 如图 4 所示. 不同金属离子在 CTAB 存在下, 猝灭常数( $K_{sv}$ ), 如表 2 所示. 从表 2 看出, CTAB 的加入使  $Cu( )$ ,  $Mg( )$  和  $Cd( )$  猝灭常数增加, 而  $Co( )$ ,  $Hg( )$  猝灭常数减小. 因此在质量数为 0.3 的乙醇中, 对于  $Cu( )$  测定会产生干扰的  $Co( )$ ,  $Hg( )$ . 这可以采用添加表面活性剂 CTAB, 使干扰减小, 从而提高对铜测定的选择性和灵敏度.

表 2 CTAB 存在下不同金属离子的猝灭常数( $K_{sv}$ )

金属离子	$Cu( )$	$Co( )$	$Cd( )$	$Hg( )$	$Mg( )$
$K_{sv}$	266 102	77 200	36 616	21 597	2 080

2.5  $Cu( )$  的荧光传感的分析特性

在  $1.004 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  CTAB 存在下, 随着  $Cu( )$  的加入, NDAE 荧光发生猝灭. 其猝灭程度与  $Cu( )$  呈良好线性关系, 如图 5 所示. 其线性范围为  $4.933 \times 10^{-7} \sim 5.562 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

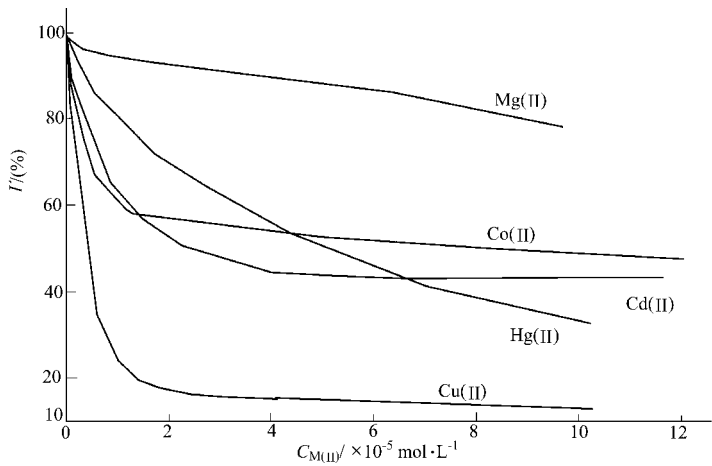


图 4 不同金属离子在 CTAB 存在下对 NDAE 的响应

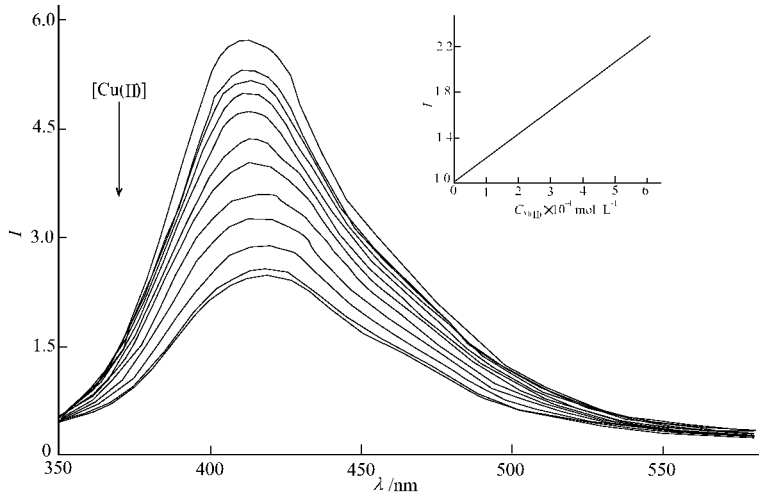


图 5 NDAE 荧光光谱及 Cu( ) 浓度与 NDAE 相对荧光强度的线性关系图

$\text{L}^{-1}$ . 平行实验 10 次, 其相对标准偏差  $C_v$  为 0.5%, 检测下限为  $0.148 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 取实验室的自来水样进行分析, 用不同的方法测定其中的 Cu( ) 浓度( $C$ ), 结果如表 3 所示. 本法的加标回收率为 88.2%, 其中加入的 Cu( ) 浓度为  $14.88 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 而检出浓度为  $13.13 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

表 3 不同方法测定自来水中 Cu( ) 浓度

方 法	$C/\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
电化学线性扫描伏安法	0.505 2
本文方法	0.612 0

2.6 机理探讨

荧光猝灭分为静态猝灭和动态猝灭两种. 静态猝灭是猝灭剂和荧光物质分子在基态发生配合反应, 使荧光强度降低的作用过程. 其吸收光谱将发生显著的位移, 且荧光量子产率通常只受基态的配合作用的热力学控制. 动态猝灭是猝灭剂与荧光物质的激发态分子之间所发生的, 如能量转移或电子转移等相互作用过程. 其猝灭效率受荧光物质激发态分子和猝灭剂的浓度所限制, 量子产率是由光反应的动力学所控制. 实验考察了金属离子加入后 NDAE 的紫外

可见吸收光谱,发现其吸收光谱发生了较大的变化.试验了  $\text{Cu}(\text{II})$  在 40 °C 左右时的猝灭常数,它比在室温(20 °C)下减小了.因此,初步判断  $\text{Cu}(\text{II})$  与 NDAE 发生的荧光猝灭属于静态猝灭过程,其猝灭符合 Stern-Volmer 方程.

### 3 结束语

实验结果表明,不同金属离子的加入使 NDAE 的荧光发生不同程度的猝灭.其中  $\text{Cu}(\text{II})$  对 NDAE 的荧光猝灭程度最大, $\text{Co}(\text{II})$  和  $\text{Hg}(\text{II})$  对  $\text{Cu}(\text{II})$  的测定产生干扰,而  $\text{Mg}(\text{II})$  和  $\text{Fe}(\text{II})$  干扰较小.通过加入表面活性剂 BTAB,减少了  $\text{Co}(\text{II})$  与  $\text{Hg}(\text{II})$  对  $\text{Cu}(\text{II})$  测定的干扰,提高了对  $\text{Cu}(\text{II})$  测定的选择性.本法灵敏度高、体系稳定,对于水样的分析结果令人满意.因此,可应用于生活及工业用水中铜离子的测定,具有良好的分析应用前景.

### 参 考 文 献

- 1 刘义庆,潘祖亭,张 涛等.甲基快诺酮的荧光分析法[J].分析实验室,2002,21(1):61~64
- 2 杜黎明,王静萍,范哲锋等.氧氟沙星在胶束体系中的荧光特性及应用[J].分析化学,2002,30(1):59~61
- 3 Manffred A K. Determination of copper at  $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ -levels based on quenching of the europium chelate luminescence[J]. Analytica Chimica Acta, 1998, (364):125~129
- 4 Marta B. Maddalena G, Fabrizio M, et al. A new selective fluorescence for  $\text{Cu}(\text{II})$  in water[J]. Tetrahedron Letters, 2001, 42: 9 143~9 146
- 5 陈国珍.荧光分析法[M].北京:科学出版社,1990.93~98
- 6 Patrizia G, Fabrizio M, Paolo T, et al. Exploiting the self-assembly strategy for the design of selective  $\text{Cu}(\text{II})$  ion chemosensors[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38(20):3 061~3 064

## A $\text{Cu}(\text{II})$ Ion Chemosensor Based on Fluorescence Quenching in the Presence of Surfactant

Wang Yehua    Sun Xiangying    Liu Bing    Xu Jinrui

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** A fluorescent reagent  $\text{N}-(1\text{-naphthyl})\text{-N}, \text{N}'\text{-diacetate-ethylenediamine}$  (NDAE) is designed and synthesized by taking naphthyl ethylenediamine HCl as raw material. The effect of metal ions on fluorescence characteristic of NDAE is studied and the mechanism of its fluorescence quenching is investigated. The selectivity and the sensitivity of copper determination can be increased by applying cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as surfactant. The relative intensity of fluorescence is quite linear with  $\text{Cu}(\text{II})$  ions in the range of  $0.493 \sim 5.562 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . This method shows a detection limit of  $0.148 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  and a relative standard deviation of 0.5%.

**Keywords** fluorescence quenching,  $\text{N}-(1\text{-naphthyl})\text{-N}, \text{N}'\text{-diacetate-ethylenediamine}$ , copper, cetyl trimethyl ammonium bromide