

文章编号: 1000-5013(2008)04-0550-04

# $\beta$ -环糊精荧光增敏的间苯二酚荧光分析法

夏开豪, 孙向英, 刘 斌, 李 丹

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

**摘要:** 利用  $\beta$ -环糊精对间苯二酚的包络作用, 增敏间苯二酚的荧光强度, 提出一种测定环境中间苯二酚的荧光检测新技术. 考察各种因素对实验的影响, 结果表明,  $\beta$ -环糊精对间苯二酚的荧光增敏作用在碱性环境下的效果比在酸性环境下的效果要好; NaOH、乙醇对  $\beta$ -环糊精增敏间苯二酚的荧光反应有很大的促进作用. 实验最佳条件:  $\beta$ -环糊精浓度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , NaOH 质量浓度为  $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 乙醇体积分数为 1.4%. 该方法测定间苯二酚简便、选择性好, 且间苯二酚的浓度在  $0.091 \sim 0.909 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内, 和荧光强度有良好的线性关系, 检测下限为  $27.3 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**关键词:** 荧光分析; 自组装膜; 间苯二酚;  $\beta$ -环糊精; 包络作用

**中图分类号:** O 657.31

**文献标识码:** A

间苯二酚广泛用于鞣革、树脂、染料和药物生产, 人体吸收少量间苯二酚后, 能引起皮肤和粘膜的炎症、痉挛、发绀、甚至死亡<sup>[1]</sup>. 间苯二酚的测定有分光光度法和液相色谱法<sup>[2-6]</sup>, 但灵敏度欠佳, 因此发展快速、简便、灵敏的检测方法显得尤为重要. 环糊精(Cyclodextrin, CD) 又称环聚葡萄糖, 是由若干个 D-吡喃葡萄糖单元环状排列而成的一组低聚糖的总称.  $\beta$ -环糊精具有疏水性的内腔和亲水性的外表, 作为主体分子能与各类客体分子形成超分子包含物<sup>[7-10]</sup>. 在主-客体包含反应中,  $\beta$ -环糊精与客体分子之间的结合力, 主要有范德华力、氢键力、包含水的释出和疏水作用等. 因此,  $\beta$ -环糊精作为超分子体系的主体有着显著的优点, 而且其无毒、合成简便、价廉易得, 且不同种  $\beta$ -环糊精有大小不同的空腔, 仍能满足与大多数客体匹配的目的, 所以现在仍是超分子化学研究的一个重要课题<sup>[11]</sup>. 本文在溶液相中利用  $\beta$ -环糊精对间苯二酚的包络作用, 提出一种测定间苯二酚的荧光分析法, 并研究其影响因素.

## 1 实验部分

(1) 仪器. 荧光分光光度计(美国 Varian 公司), 实验用水为 Milli-Q 基础型(美国 Millipore 公司)纯化水系统提供. (2) 试剂. 间苯二酚(中国上海试剂三厂),  $\beta$ -环糊精(中国医药集团上海化学试剂公司), 二甲亚砜(上海国药集团化学试剂有限公司). 以上试剂均为分析纯.

### 1.2 实验方法

取 2 mL 配制的溶液放入石英比色皿中, 在荧光光谱仪(狭缝比  $s = 5 \text{ nm}/5 \text{ nm}$ ) 下, 测定体系溶液的荧光光谱( $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 485 \text{ nm}/537 \text{ nm}$ ).

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\beta$ -环糊精增敏间苯二酚的荧光光谱

向混合体系(体积分数为 0.04% 的乙醇, 质量分数分别为 0.05% 的氢氧化钠和 0.025% 的间苯二

收稿日期: 2008-02-21

作者简介: 夏开豪(1981-), 男; 通信作者: 孙向英(1965-), 女, 教授, 主要从事环境监测与评价的研究. E-mail: liumy@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20575023); 福建省国际合作重点项目(200610021); 福建省自然科学基金资助项目(D0710017, D0810016); 国务院侨办科研基金资助项目(06QZR10)

酚) 中加入  $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\beta$ -环糊精(二甲亚砜配制), 摇匀静置后测定溶液荧光光谱. 如图 1 所示. 从图 1 可见, 间苯二酚与  $\beta$ -环糊精作用前后, 体系的荧光光谱激发波长  $\lambda_{\text{ex}} = 485\text{ nm}$ , 发射波长  $\lambda_{\text{em}} = 537\text{ nm}$ ; 而有  $\beta$ -环糊精作用的间苯二酚溶液比没有  $\beta$ -环糊精的荧光强度要高 1 倍左右. 可见, 在  $\beta$ -环糊精的包

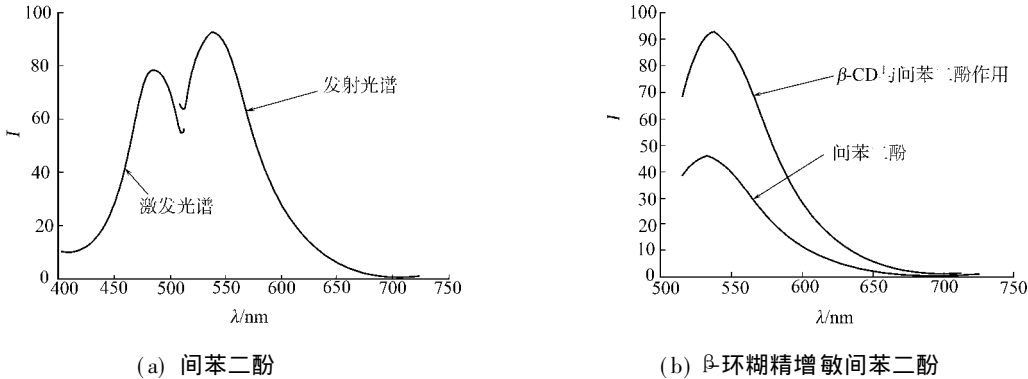


图 1 间苯二酚的荧光光谱

Fig. 1 Fluorescence spectra of resorcinol

络作用下, 间苯二酚的荧光强度有显著的提高. 这说明  $\beta$ -环糊精对间苯二酚本身的荧光性质没有发生变化, 只是增强了其荧光强度. 因此, 该方法不影响对环境中间苯二酚的检测.

2.2 影响体系荧光光谱强度的因素

2.2.1 介质 pH 值 取 3 支比色管, 加入混合液(体积分数 0.14% 的乙醇, 质量分数为 0.025% 的间苯二酚和  $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\beta$ -环糊精), 再向其中 2 支管分别加入少许氢氧化钠和盐酸, 将混合液的 pH 调至 11.83 和 2.97, 第 3 支管做空白对比实验 (pH = 4.33), 静置后测定其荧光光谱, 结果如图 2 所示, 从图 2 可见,  $\beta$ -环糊精对间苯二酚的荧光增敏作用在碱性环境下的效果比在酸性环境下的效果要好.

2.2.2 氢氧化钠和乙醇 取 2 支比色管, 在一支比色管中加入 4 mL 体积分数为 10% 的乙醇, 1 mL 质量分数为 0.5% 的 NaOH, 0.25 mL 质量分数为 1.0% 的间苯二酚, 2 mL 浓度为  $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\beta$ -环糊精, 另一支比色管中不加入氢氧化钠和乙醇, 摇匀静置后测定溶液荧光强度, 结果如图 3 所示. 由图 3 可知, 在  $\beta$ -环糊精存在下, 未加 NaOH、乙醇的间苯二酚溶液基本无荧光, 可见 NaOH、乙醇对  $\beta$ -环糊精增敏间苯二酚的荧光反应有很大的促进作用.

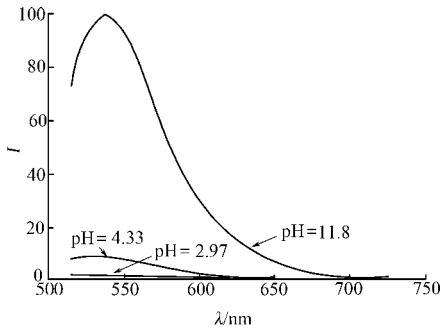


图 2 pH 值对荧光强度的影响  
Fig. 2 Influence of pH to the fluorescence intensity

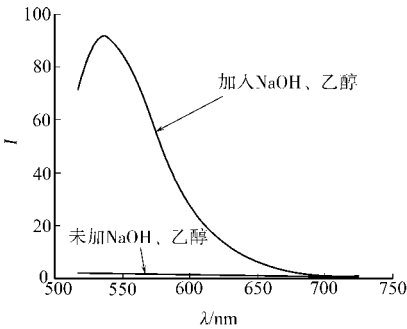


图 3 NaOH 和乙醇对荧光强度的影响  
Fig. 3 Influence of NaOH and ethanol to the fluorescence intensity

考察 NaOH 用量对体系荧光光谱强度的影响, 结果如图 4 所示. 由图 4 可知, 随着 NaOH 用量的增大, 溶液荧光强度也逐渐增大, 当用量大于 0.6 mL 时, 荧光强度依次减小. 实验选择 NaOH 的质量浓度为  $0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

考察乙醇用量(以体积分数为 10% 的乙醇计)对体系荧光光谱强度的影响, 结果如图 5 所示. 由图 5 可知, 随着乙醇用量的增大, 体系荧光强度也逐渐增大. 乙醇用量达到 1.4 mL 时, 体系荧光强度最强; 当乙醇用量大于 1.4 mL 时, 体系荧光强度又逐渐减小. 因此, 实验选择体积分数为 1.4% 的乙醇.

2.2.3 反应时间 混合液在溶液中反应需要一定时间, 反应产物量的多少将影响混合物的荧光强度, 因此, 为避免误差, 必须等反应完成后才能测定荧光强度. 将乙醇、氢氧化钠、间苯二酚和  $\beta$ -环糊精的混

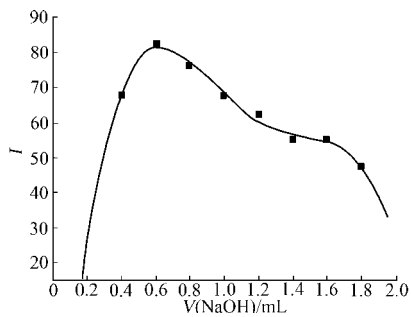


图 4 NaOH 用量对荧光强度的影响

Fig. 4 Influence of varied volume of NaOH to the fluorescence intensity

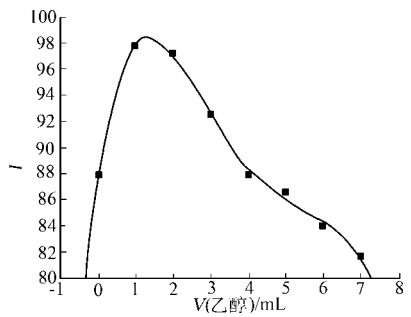


图 5 乙醇用量对荧光强度的影响

Fig. 5 Influence of varied volume of ethanol to the fluorescence intensity

合液放入荧光仪中, 设定每隔 5 min 测定一次荧光光谱, 如图 6 所示. 由图 6 可以发现, 随着反应的进行, 在  $\beta$ -环糊精的包络作用下, 间苯二酚溶液荧光强度随时间逐渐增大并趋于稳定, 当反应时间在 2 h 左右时基本稳定. 因此, 在测定间苯二酚的荧光强度时, 等到反应 2 h 后才开始测定荧光光谱.

2.2.4  $\beta$ -环糊精用量

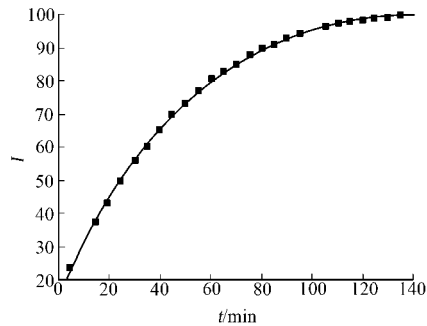


图 6 体系中荧光强度和反应时间的关系

Fig. 6 Relationship between fluorescence intensity and reaction time in the system

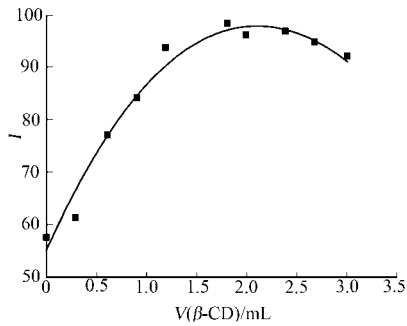


图 7  $\beta$ -环糊精用量对反应体系荧光强度的影响

Fig. 7 Influence of varied volume of  $\beta$ -CD to the fluorescence intensity in reaction system

考察  $\beta$ -环糊精对体系荧光强度的影响, 结果如图 7 所示. 由图 7 可知, 随着  $\beta$ -环糊精用量的增大, 间苯二酚溶液的荧光强度也逐渐增大, 当  $\beta$ -环糊精用量为 2 mL 时, 体系荧光强度最大; 当用量大于 2 mL 时, 溶液荧光强度逐渐下降. 因此, 确定实验的  $\beta$ -环糊精最佳浓度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

2.3 间苯二酚的荧光检测

分别向混合体系(体积分数为 1.4% 的乙醇, 质量分数为 0.03% 的 NaOH 和  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\beta$ -环糊精)中, 依次加入一定浓度的间苯二酚, 摇匀静置并完全反应后测定体系荧光强度变化, 如图 8, 9 所示. 从图 8, 9 可知, 随着间苯二酚浓度的增大, 体系的荧光强度也随之增大. 间苯二酚浓度在  $0.091 \sim 0.909$

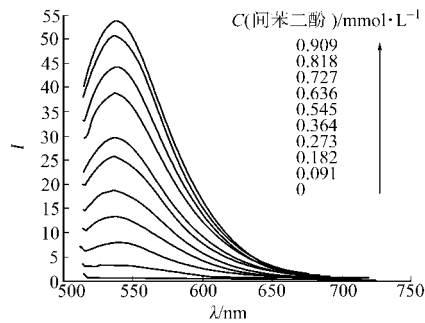


图 8 反应体系的荧光光谱

Fig. 8 Fluorescence spectra of the reaction system

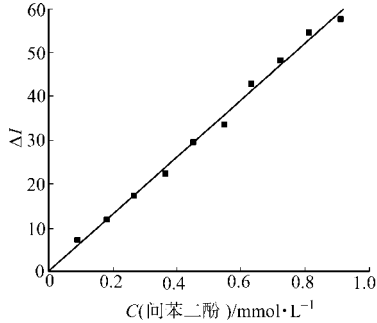


图 9 间苯二酚浓度与体系荧光强度变化的关系

Fig. 9 The relationship between concentration of resorcinol and the change of relative fluorescence intensity

$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的范围内时, 体系荧光强度增量  $\Delta I$  随浓度的增大而增大,  $\Delta I$  与浓度间有良好的线性关系,

线性方程为  $\Delta I = 6.49021C$  ( $R = 0.99768$ ,  $N = 10$ ). 其中,  $\Delta I$  为体系荧光强度的变化量 ( $\Delta I = I - I_0$ ),  $C$  为间苯二酚的浓度, 检测下限为  $27.3 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 实验结果还表明, 在相同条件下,  $\beta$ -环糊精对邻苯二酚、对苯二酚无荧光增敏, 仅对间苯二酚有荧光增强作用, 即  $\beta$ -环糊精的选择性荧光增敏作用检测苯二酚中的间苯二酚.

### 3 结束语

在同等条件下,  $\beta$ -环糊精对间苯二酚有荧光增敏作用, 而对邻苯二酚、对苯二酚无此作用, 由此说明该方法可以选择性地检测苯二酚中的间苯二酚. 这种新型的、应用范围广、选择性好的荧光分析技术对环境中间苯二酚的检测将有着更加广阔的前景.

#### 参考文献:

- [1] DE L M, KHALAF K D, HASAN B A, et al. Spectrophotometric determination of phenol and resorcinol by reaction with p-aminophenol[J]. Analyst, 1995, 120: 231-235.
- [2] 姜聚慧, 冯素玲, 樊 静, 等. 阻抑动力学光度法测定微量间苯二酚[J]. 分析试验室, 2001, 20(5): 35-37.
- [3] 周毅刚, 王玉枝, 宋仁芳, 等. 痕量间苯二酚的紫外分光光度法测定[J]. 分析测试学报, 2001, 20(4): 82-84.
- [4] 永 生, 陈 卫, 祖金凤, 等. 反向传播人工神经网络分光光度法同时测定环境水样中的苯酚、间苯二酚和间氨基酚[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(4): 751-754.
- [5] 唐 波, 何锡文, 沈含熙. 双峰倍增配平导数-同步荧光法同时测定苯酚和间苯二酚的研究[J]. 分析试验室, 1997, 16(3): 18-22.
- [6] 辛梅华, 徐金瑞, 陈 东. 反相高效液相色谱分离-安培法检测酚类化合物[J]. 分析化学, 1994, 22(5): 505-508.
- [7] 黄风华, 林振光.  $\beta$ -环糊精与对硝基苯偶氮间苯二酚包合物的研究[J]. 福建师范大学学报: 自然科学版, 1997, 13(2): 55-59.
- [8] ISHIW A, SHIGEM ASA K, et al. Cyclodextrin inclusion effects on fluorescence and fluorimetric properties of the pesticide warfarin[J]. Chemosphere, 1997, 34(4): 783-789.
- [9] COLY A T. Cyclodextrin-enhanced fluorescence and photochemically-induced fluorescence determination of five aromatic pesticides in water[J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 360(1-3): 129-141.
- [10] 赵晓斌, 何炳林. 环状低聚糖—— $\beta$ -环糊精与胆红素包络作用的研究[J]. 高等学校化学学报, 1994, 15(8): 1250-1252.
- [11] 朱利中, 戚志红, 金 辉. 离子型  $\beta$ -CD 对  $\text{Zn(II)}$ -桑色素荧光体系作用的研究及应用[J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(11): 1694-1696.

## Detection of Resorcinol by Fluorescence Enhance of $\beta$ -Cyclodextrin

XIA Kai-hao, SUN Xiang-ying, LIU Bin, LI Dan

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

**Abstract:** Based on the  $\beta$ -cyclodextrins' fluorescence enhancement to resorcinol, a new way of fluorescence analysis for resorcinol is presented in this paper. The effects of various conditions are investigated, experimental results show that recognition of resorcinol by fluorescence enhanced with  $\beta$ -cyclodextrin is less pronouncing in the acidic system than in the alkaline system. In addition, NaOH and ethanol have great promotion to the fluorescence reaction. Optimal experimental conditions display the concentration of  $\beta$ -cyclodextrin is  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , that of NaOH is  $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , and the volume ratio of ethanol is 1.4%. The method has good selectivity and convenience in the detection of resorcinol. There is a linear relationship between the change of fluorescence with the concentration of resorcinol in the range of  $0.091 \sim 0.909 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , and the detection limit was as low as  $27.3 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Keywords:** fluorescence analysis; self-assembled monolayer; resorcinol;  $\beta$ -cyclodextrins; inclusion complexation

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 陈国华)