

丁基萘磺酸钠水溶液的三维荧光特性

代京京, 吴静*, 谢超波, 尹丹丹

清华大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084

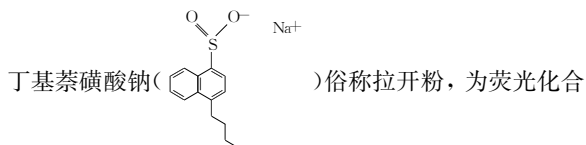
摘要 三维荧光光谱技术是新型高效的化学分析方法, 在水环境领域的应用日益广泛, 但存在水溶液中污染物的荧光信息缺乏的瓶颈。以有毒污染物丁基萘磺酸钠为例研究了其水溶液的三维荧光特征。结果表明, 该溶液存在4个荧光峰, 分别位于激发波长/发射波长为230/340, 280/340, 225/650和280/650 nm处。除225/650 nm处之外其余三个荧光峰的荧光强度均随着浓度增加而增大; 而225/650 nm处的荧光强度在浓度低于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随着浓度增加而增大, 大于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时则随着浓度增加而减小。pH对荧光峰的位置影响不明显, 但会改变峰强度。pH为2~10时荧光特征比较稳定。荧光法直接测定水环境中丁基萘磺酸钠是可行的。测量可以采用280/340 nm作为测量波长, 线性浓度范围为 $0 \sim 0.033 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这种简便快速的方法不需要进行复杂的样品前处理, 结果可靠。

关键词 三维荧光光谱; 丁基萘磺酸钠; 水环境; 水溶液

中图分类号: O644.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)11-3053-05

引言

三维荧光光谱(excitation-emission matrix, EEM)技术是近20年来发展迅速的新型化学分析方法, 在水环境领域的应用越来越广泛。但目前已有的少数物质的荧光光谱都是它们溶解在有机溶剂中的条件下获得的。众所周知, 荧光特性除与物质本身结构有关外, 也与溶剂密切相关^[1]。故水溶液中的荧光信息十分缺乏。由于基础信息的缺失, 三维荧光技术在研究水体和污水中污染物的迁移转化存在明显瓶颈, 例如大多应用只局限在水体和污水中类蛋白、类腐殖质荧光信号^[2-8]。为此, 必须开展水中荧光污染物的荧光特征研究, 以消除其在水环境中应用的瓶颈。



物, 有优异的渗透、润湿、乳化、扩散和起泡功能, 广泛用于纺织印染的酶退浆、羊毛炭化、缩绒、氯化化和人造丝绢处理等工序, 亦可作为润湿剂用于造纸和色淀工业, 还是橡胶浆制备的乳化剂, 也可用作杀虫剂和除草剂等^[9]。丁基萘磺酸

钠是一种有毒污染物。作为负离子表面活性剂, 它会与水和其他污染物结合, 形成胶体颗粒, 对工业废水和生活污水的物化、生化特性都有影响。拉开粉废水对动植物和人体都有慢性毒害作用, 会造成微生物中毒, 抑制污水生化系统活性, 严重时导致系统不能正常运行^[10, 11]。丁基萘磺酸钠的化工行业的标准测定方法(HG/T 3513—2000)需要采用新洁尔灭溶液标定, 过程比较复杂。本工作以丁基萘磺酸钠水溶液为对象, 对荧光污染物水溶液的三维荧光光谱特性进行了研究, 并研究了pH值的影响。结果表明丁基萘磺酸钠的浓度可以直接通过测量荧光峰的荧光强度来测量。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

三维荧光光谱使用荧光分光光度计(F7000, 日立公司, 日本)测量, 激发波长220~650 nm, 发射波长250~650 nm, 狭缝宽度5 nm, PMT电压700 V, 扫描速度 $12\ 000 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。pH值采用PHS-3C酸度计(康仪仪器公司, 上海)测量。

主要试剂有丁基萘磺酸钠40%水溶液(TCI梯希爱(上海)化成工业发展有限公司, 色谱纯, 中国)、新洁尔灭溶液

收稿日期: 2011-12-31, 修订日期: 2012-03-11

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07313-007), 清华大学自主科研项目(20101081863)和高等学科创新引智计划项目(B07002)资助

作者简介: 代京京, 1988年生, 清华大学环境学院助理研究员 e-mail: djmichelle@gmail.com

* 通讯联系人 e-mail: wu_jing@mail.tsinghua.edu.cn

(德州亿申康消毒制品有限公司, 分析纯, 中国)、浓盐酸、NaOH、三氯甲烷和次甲基蓝指示剂等。浓盐酸和 NaOH 溶液在使用前均测量 EEM, 没有明显荧光。

1.2 丁基萘磺酸钠水溶液的标定与配制

丁基萘磺酸钠溶液浓度的标定采用化工行业的标准方法(HG/T 3513—2000)^[11]: 用移液管准确吸取丁基萘磺酸钠溶液 25 mL 于 250 mL 碘量瓶中, 加次甲基蓝指示剂 25 mL, 水 10 mL 和三氯甲烷 15 mL, 边摇边用已标定的新洁而灭标准滴定溶液滴定。近终点时, 剧烈振摇, 静止分层。观察蓝色渐渐转移至上层水中, 继续滴定至上下层颜色一致为终点。

用高纯水配制浓度分别为 4.268 0, 2.134 0, 1.067 0, 0.533 5, 0.266 8, 0.133 4, 0.066 7, 0.033 3, 0.016 7, 0.008 3, 0.004 2, 0.002 1 和 0.001 0 mg · L⁻¹ 的溶液。

2 结果与讨论

2.1 三维荧光光谱

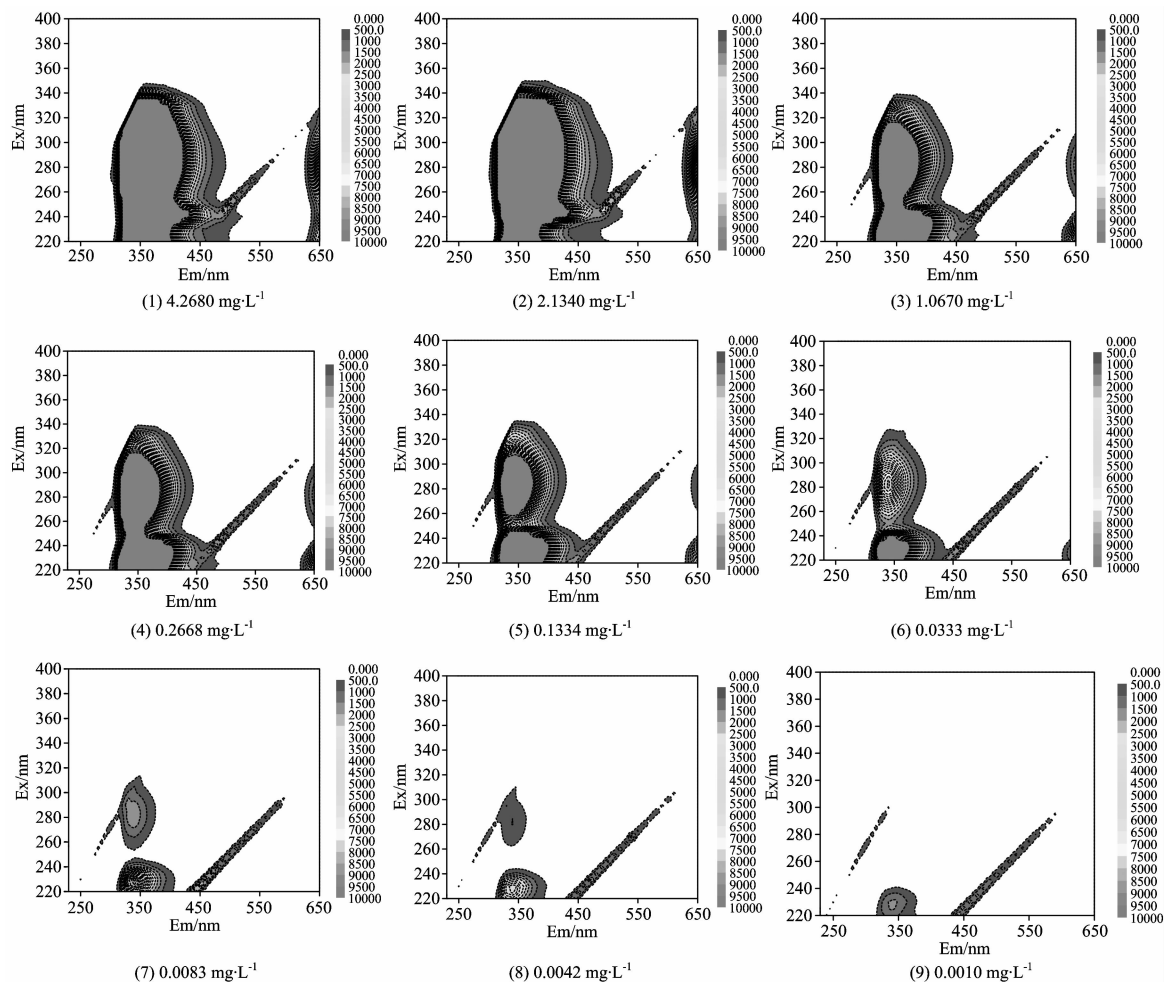


Fig. 1 EEMs of sodium butyl naphthalene sulfonate in aqueous solution

根据比尔-朗伯定律, 荧光强度与浓度存在如下关系

$$I_f = Y_f I_0 (1 - e^{-abc}) \quad (1)$$

图 1 为丁基萘磺酸钠水溶液的典型三维荧光光谱图。光谱中有四个荧光峰, 分别位于激发波长 (excitation wavelength, 记作 λ_{ex})/发射波长 (emission wavelength, 记作 λ_{em}) (下文均以 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ 表示荧光峰位置) 为 230/340, 280/340, 225/650 和 280/650 nm。 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ 为 230/340 nm 附近的荧光强度最强, 次强为 280/340 nm, 其余两峰强度较弱。浓度为 4.268 0 mg · L⁻¹ 以内的丁基萘磺酸钠溶液的三维荧光光谱的特征一致。仪器荧光强度的量程为 10 000。

2.2 荧光强度与浓度的关系

绘制 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ 为 230/340, 280/340, 225/650 和 280/650 nm 处荧光强度与浓度的曲线, 如图 2 所示。图 2 表明, 在量程范围内, 除 225/650 nm 处之外其余三个荧光峰的荧光强度均随着浓度增加而增大; 而 225/650 nm 处的荧光强度则随着浓度增加先增大, 当浓度超过 0.534 0 mg · L⁻¹ 时, 荧光强度随着浓度增加反而减小; 相同浓度下, $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 230/340$ nm 处的荧光强度最大, 当浓度为 0.016 7 mg · L⁻¹ 时, 已经超过量程。

式中, I_f 是溶液的荧光强度, Y_f 是该物质的荧光量子产率, I_0 是入射光强度, a 是摩尔吸光系数, b 和 c 分别为溶液光程

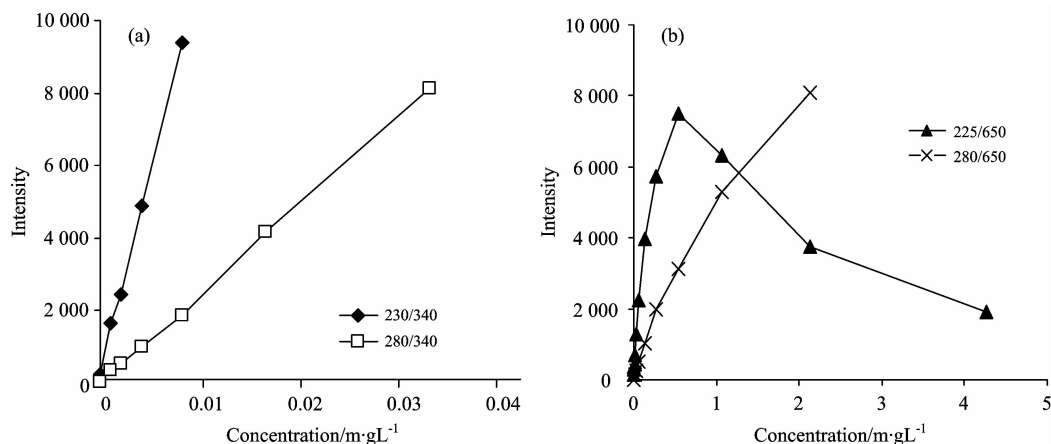


Fig. 2 Fluorescence intensity versus concentration

(a): $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}=230/340, 280/340 \text{ nm}$; (b): $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}=225/650, 280/650 \text{ nm}$

和溶液浓度。因此, 荧光强度与浓度应该是正相关的。但 225/650 nm 处荧光强度则存在拐点浓度, 低于拐点浓度时, 随着浓度增加荧光强度增大, 而大于时则随着浓度增加反而减小。这主要是因为激发光 225 nm 属于紫外光, 紫外光在水溶液中吸收很强^[12], 随着浓度增加, 光吸收增强, 造成了荧光物质实际获得的激发光强度大大降低, 所以才出现拐点。图 3 是丁基萘磺酸钠水溶液的吸收光谱, 证实了在 225 nm 附近的确有较强吸收。而 230/340 nm 处这种现象不明显, 是因为此处荧光的量子产率较高, 虽然激发光强减弱, 但由于荧光强度已经超过仪器量程, 所以没有显现。拐点现象的发现, 对于认识水环境中的荧光强度与污染物浓度的关系很重要, 可以防止低估污染程度。光源的各波段光强度的不同也是造成了图 2 中各荧光峰强度与浓度的相关关系不同的原因之一。

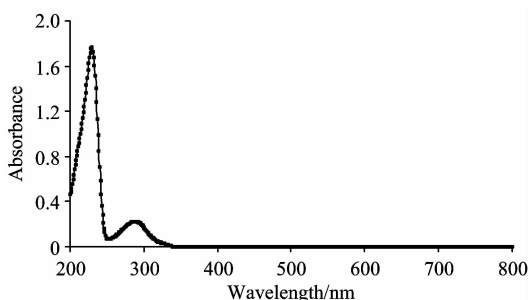


Fig. 3 Absorption spectrum of butyl naphthalene sulfonate sodium in aqueous solution ($c=4.2680 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

2.3 线性范围

图 2 表明, $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$ 为 230/340, 280/340, 225/650 和 280/650 nm 的四个荧光峰的荧光强度与浓度均存在线性相关的区域。对线性相关的部分分别进行拟合, 得到:

230/340 nm

$$I_f = 1085771c + 331.86, R^2 = 0.9987 \quad (2)$$

280/340 nm

$$I_f = 242802c + 25.460, R^2 = 0.9990 \quad (3)$$

225/650 nm

$$I_f = 17645c - 124.94, R^2 = 0.9803 \quad (4)$$

280/650 nm

$$I_f = 3834.7c + 462.06, R^2 = 0.9687 \quad (5)$$

230/340, 280/340, 225/650 和 280/650 nm 处荧光强度与浓度的线性相关的范围分别为 0~0.0083, 0~0.0333, 0~4.2680 和 0~4.2680 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。线性范围的存在, 表明直接采用荧光法测量水中的丁基萘磺酸钠浓度是可能的。由于国标法测定丁基萘磺酸钠需要采用新洁尔灭溶液标定, 过程比较复杂, 并且需要使用三氯甲烷、四苯硼钠等有毒试剂。显然, 荧光法直接测量的简洁、快速的优势是明显的。

从是否存在拐点、线性范围宽度以及线性相关系数综合考虑, 建议采用 280/340 nm 作为测量波长。

2.4 pH 的影响

用浓盐酸和固体氢氧化钠调节 0.0042 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基萘磺酸钠溶液 pH, 得到相同浓度 pH 分别为 0.94, 1.90, 2.20, 5.91, 10.18, 11.60 和 13.12 的溶液, EEM 如图 4 所示。图 4 显示, 不同 pH 值下荧光峰的位置和数量都没有发生明显变化, 但荧光强度有所不同。230/340 和 280/340 nm 荧光峰强度的变化如图 5 所示。该图表明, 溶液在 pH 小于 2 的酸性和 pH 大于 11.60 的碱性水溶液中荧光强度会有明显减弱, 在 pH 2~13 的情况下随着 pH 的增加而有所增大, 其中 pH 2~10 附近是数值比较稳定的区域。该图还表明, pH 对两荧光峰的影响趋势是一致的, 但影响程度有所不同。

pH 对荧光特性的影响主要是因为 pH 会影响分子构型。一般地, 分子构型越接近刚性平面, 荧光强度越大^[1]。不同酸度会导致丁基萘磺酸钠分子和离子间的平衡发生变化, 分子和离子的构型有所差异, 发光性质也不同。

3 结论

以有毒污染物丁基萘磺酸钠为对象, 研究了其水溶液的三维荧光特征。丁基萘磺酸钠水溶液存在 4 个荧光峰, 除 225/650 nm 处外, 各峰荧光强度随浓度增加而增强, 而对于 225/650 nm 处的荧光峰, 则存在拐点浓度。这一现象的发现

可以防止以荧光强度指示污染程度时低估污染程度。采用荧光法直接测定水环境中丁基萘磺酸钠是可行的。该法不需要进行样品前处理, 结果可靠、测量简便快速。

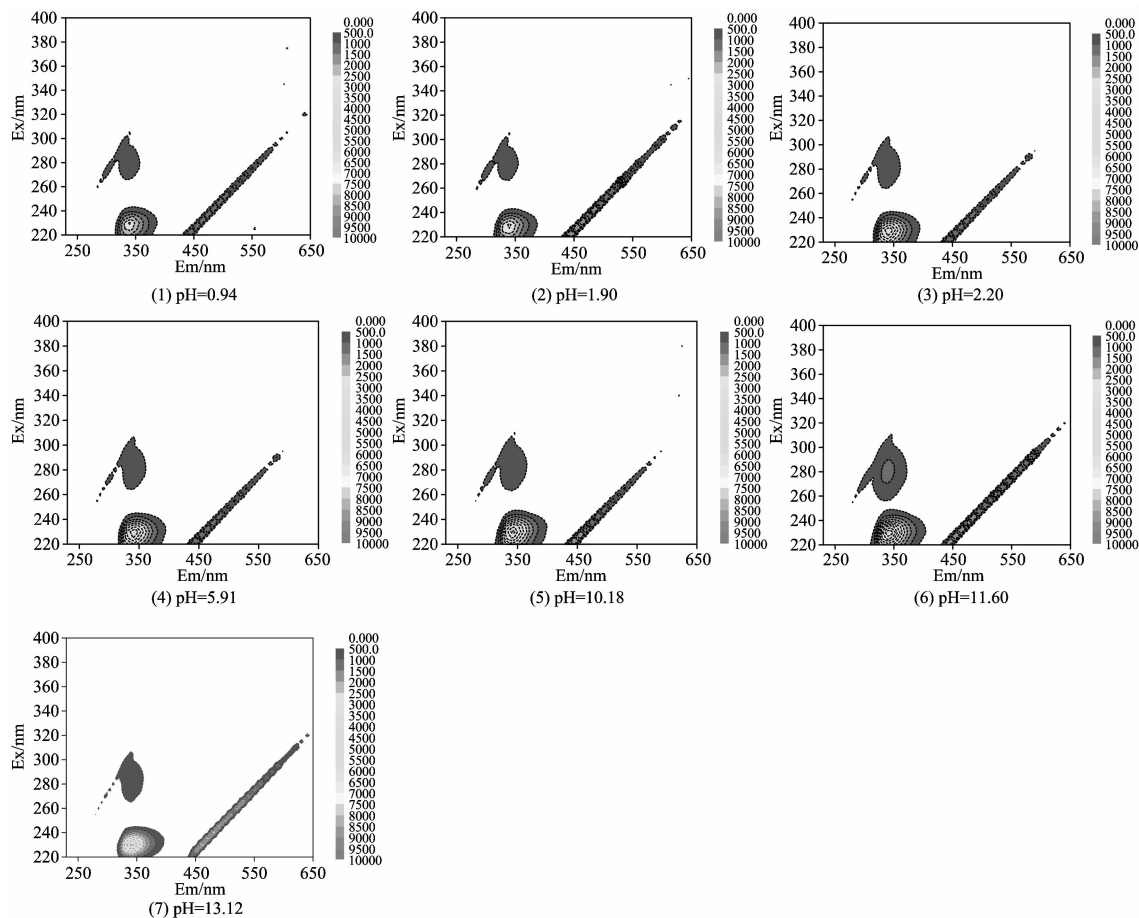


Fig. 4 EEMs of sodium butyl naphthalene sulfonate (pH 0.94~13.12, $c=0.0042 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

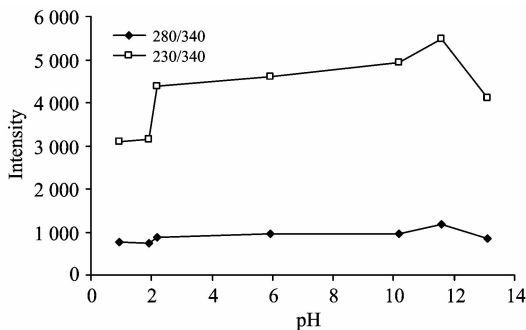


Fig. 5 Fluorescence intensity versus pH ($c=0.0042 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

References

[1] XU Jin-gou, WANG Zun-ben(许金钩, 王尊本). Fluorimetry(荧光分析法). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2006.
 [2] Adriana Manciulea, Andy Baker, Jamie R. Lead. Chemosphere, 2009, 76: 1023.
 [3] Wen Chen, Paul Westerhoff, Jerry A Leenheer, et al. Environ. Sci. Technol., 2003, 37: 5701.
 [4] Božena Seredyńska-Sobecka, Colin A Stedmon, Rasmus Boe-Hansen. Water Res., 2011, 45(6): 2306.
 [5] Kathleen R Murphy, Adam Hambly, Sachin Singh. Environ. Sci. Technol., 2011, 45(7): 2909.

- [6] Baghoth S A, Sharma S K, Amy G L. *Water Res.*, 2011, 45(2): 797.
- [7] Andy Baker. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36(7): 1377.
- [8] Zhang Yunlin, Yan Yina, Feng Longqing. *Water Res.* 2011, 45(16): 5110.
- [9] MA Shi-chang, LIU Qian-guang, LI Chu-fei(马世昌, 刘谦光, 李锄非). *Applied Chemical Industry(陕西化工)*, 1980, (2): 39.
- [10] MA Ping-sheng, WANYAN Hua, YANG Xian-wei(马平生, 完颜华, 杨先味). *Science and Technology Information(科技信息)*, 2009, 36(1): 79.
- [11] ZHAO Chun-xia, QIU Rong-chu, ZHAO Xu-tao, et al(赵春霞, 邱熔处, 赵旭涛, 等). *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control(环境污染治理技术与设备)*, 2004, 5(4): 73.
- [12] Wuhan University(武汉大学). *Analytical Chemistry(分析化学)*. Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 2007.

Three-Dimensional Fluorescence Properties of Sodium Butyl Naphthalene Sulfonate in Aqueous Solution

DAI Jing-jing, WU Jing* , XIE Chao-bo, YIN Dan-dan

Environment Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract Three-dimensional fluorescence spectroscopy is a new and effective chemical analysis method and is employed in water environment more and more widely. But the utilization is limited by the bottleneck, i. e. shortage of fluorescence data of contaminants in aqueous solution. This paper presents the three-dimensional fluorescence properties of a toxic contaminant, sodium butyl naphthalene sulfonate, in aqueous solution. There existed four peaks at about $\lambda_{ex/em} = 230/340$, $280/340$, $225/650$ and $280/650$ nm respectively. The intensity of all the peaks except the peak at $225/650$ nm increased as the concentration augmented, while the intensity of peak at $225/650$ nm increased as the concentration augmented when the concentration was less than $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and decreased as the concentration augmented when the concentration was greater than $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The pH would lead to the variation in the fluorescence intensity vary rather than to change the peak location. The fluorescence intensities were stable when pH was in the range of $2 \sim 10$. The study indicates that it is feasible to measure sodium butyl naphthalene sulfonate directly with the fluorescence intensity at $280/340$ nm. The linear range is between 0 and $0.0333 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. This simple and rapid method could provide reliable results without complex pretreatment.

Keywords Three-dimensional fluorescence spectroscopy; Sodium butyl naphthalene sulfonate; Water environment; Aqueous solution

(Received Dec. 31, 2011; accepted Mar. 11, 2012)

* Corresponding author