

银纳米微粒荧光猝灭法测定水中痕量 ClO_2

康彩艳^{1,2}, 陈媛媛¹, 蒋治良^{1*}, 奚旦立²

1. 广西师范大学资源与环境学系, 广西 桂林 541004

2. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 200051

摘要 在 pH 9.1 的 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液中, 银纳米微粒在 470 nm 处产生一个荧光峰; 它会被 ClO_2 氧化导致体系的荧光发生猝灭。 ClO_2 浓度在 $0.0011 \sim 0.185 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围内与荧光猝灭强度成良好的线性关系, 检测限为 $0.0047 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ClO}_2$ 。据此建立了测定 ClO_2 的荧光分析新方法, 用于饮用水中 ClO_2 的测定, 结果满意。

主题词 ClO_2 ; 银纳米微粒; 荧光法

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)06-1096-03

引言

ClO_2 是一种取代 Cl_2 的高效安全的杀菌消毒剂和漂白剂。 ClO_2 的测定方法主要有碘量法、紫外-可见分光光度法、电化学法、流动注射法、色谱法、电流滴定法等^[1-5]。其中分光光度法较常用, 但灵敏度大多在 $10^{-8} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 水平。荧光法具有较高的灵敏度, 但 ClO_2 的荧光分析法研究报道较少。银纳米微粒具有特殊的物理、化学和光学性质, 是表面增强拉曼散射中增强效果最好的衬底材料之一, 并在免疫分析、传感器研制、分子电子学等得到应用^[6-10]。最近我们的研究表明, 银纳米微粒存在较强的荧光效应和共振散射效应^[11-14], 但基于 ClO_2 氧化银纳米微粒发生荧光猝灭的分析方法尚未见报道。本文研究发现, 在碱性条件下, ClO_2 浓度在一定范围内与银纳米微粒的荧光猝灭强度成线性关系, 据此建立了一个简便快速、灵敏度高、选择性较好的测定痕量 ClO_2 的荧光分析新方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

岛津 RF-540 型荧光分光光度计(日本岛津)722S 型分光光度计(中国上海); ClO_2 标准溶液:(约 $40 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ClO}_2$) 其制备方法参考文献^[15], 采用气体发生与吸收装置, 用 NaClO_2 与硫酸反应制取。微量的 Cl_2 经过饱和 NaClO_2 溶液吸收除去, 从而获得纯净的 ClO_2 溶液。 ClO_2 溶液含量可用

光度法测定, 其摩尔吸光系数为 $1106 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 保存于 4°C 冰箱。工作液由标准溶液稀释而成; pH 值为 8.3~11.0 的 $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲液。银纳米微粒:(浓度为 $1.00 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 按 Ag^+ 的浓度计算)参考文献^[10]方法制备。所用试剂均为分析纯, 实验用水均为二次蒸馏水。

1.1 实验方法

在 10 mL 具塞比色管中, 加入 pH 9.1 的 $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲液 0.50 mL 和银纳米微粒溶液 0.3 mL, 然后加入一定量的 ClO_2 溶液, 用二次蒸馏水稀释至 5 mL, 摇匀, 放置 15 min。用岛津 RF-540 型荧光分光光度计, 以 234 nm 为激发波长, 获得体系的荧光光谱。测量 470 nm 处该体系的荧光强度 F 和试剂空白荧光 F_0 , 并计算 $\Delta F = F_0 - F$ 值。

2 结果与讨论

半导体液相纳米微粒如硒化镉具有较强的荧光, 并在生化分析中获得应用。近年的研究表明某些金属纳米微粒如银也存在荧光效应^[10]。 ClO_2 具有较强的氧化性^[16], 可将某些有色物质氧化褪色, 已用于光度分析。我们分别研究了银、金、硒纳米微粒与 ClO_2 的反应。仅发现 ClO_2 能氧化银纳米微粒为银离子, 导致银纳米微粒的颜色变浅和荧光猝灭, ClO_2 浓度在一定范围内与体系荧光猝灭强度成线性关系。

2.1 荧光光谱

液相纳米微粒的荧光与分子荧光不同, 由于瑞利散射的影响, 需改变激发波长扫描发射波长来选取激发波长。图 1 表明, 当 $\lambda_{\text{ex}} = 234 \text{nm}$ 时, 体系在 470 nm 处有一最强的荧光

收稿日期: 2005-03-06, 修订日期: 2005-06-06

基金项目: 广西自然科学基金(0575042)和广西高校百名中青年学科带头人科研基金资助项目

作者简介: 康彩艳, 女, 1964 年生, 广西师范大学资源与环境学系副教授, 在职博士研究生 * 通讯联系人

峰, 在 234 nm 处有 1 个瑞利散射峰。随着 ClO_2 浓度的增大 470 nm 处的荧光减弱, 且体系颜色由淡黄色变为无色。

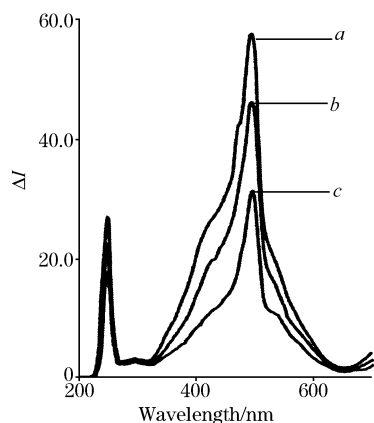


Fig. 1 Fluorescence spectra

a: $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ag}$, pH 9.1; b: a + $0.216 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ ClO}_2$;
c: a + $0.503 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ ClO}_2$; High sensitivity, Ordinate scale 5

2.2 条件优化

2.2.1 pH 值的影响

$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是游离氯良好的掩蔽剂之一, 能有效消除游离氯对测定 ClO_2 的影响^[17]。本文考察了体系 pH 值(8.3~11.0)对 ΔF 的影响。实验结果表明, 当 pH 值为 8.89~10.4 时, 体系 ΔF 较大, 本实验选择在 pH 值为 9.1 的缓冲液 0.50 mL。

2.2.2 银纳米微粒浓度的影响

考察了银纳米微粒浓度对体系的影响, 结果如图 2 所示。当银纳米微粒浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 体系的 ΔF 值较大, 所以, 本实验所用的银纳米微粒的浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

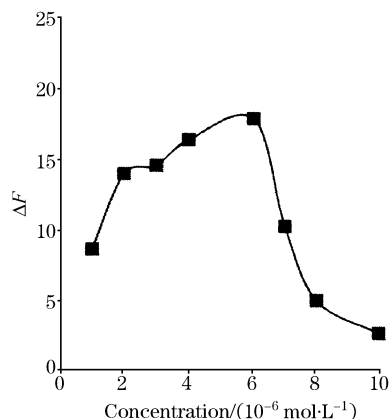


Fig. 2 Effect of the concentration of silver nanoparticles

pH 9.1; $0.414 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ ClO}_2$

2.2.3 体系的稳定性

根据实验方法, 考察了反应时间对体系 ΔF 值的影响。结果表明, 当反应进行了 15 min 后, ΔF 值达到最大值, 且在 60 min 内基本不变, 因此, 应在反应 15 min 后进行测定。

2.3 共存物质的影响

按照实验方法, 考察了共存物质对体系荧光的影响, 当 ClO_2 的浓度为 $0.083 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 相对误差在 $\pm 5\%$ 之间时, 共存物质允许量及相对误差如表 1 所示。由表 1 可知, 一些水中较常见的离子对测定无干扰, ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- 的允许量也较大, 本法具有较好的选择性。

Table 1 Selectivity of the method ($\text{ClO}_2 = 0.083 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

共存物质	允许限量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	相对误差/%
Cu^{2+}	3.2	+4.6
K^+	348	-5.0
Na^+	170	-4.2
Cd^{2+}	4.2	+5.6
Zn^{2+}	3.21	+2.6
Ni^{2+}	3.1	-2.4
Co^{2+}	3.1	+4.3
Al^{3+}	17.6	+4.6
Pb^{2+}	5.31	-5.0
NaC_2O_4	10.0	+4.9
Mg^{2+}	8.0	+2.2
ClO_3^-	2 200	-3.8
Hg^{2+}	8.0	+4.2
Mn^{2+}	0.3	+1.2
K^+, Br^-	140	+3.8
IO_3^-	0.40	+3.8
IO_4^-	4.6	+4.6
Ac^-	328	-2.4
ClO_2^-	3.6	+2.1
尿素	50	+2.8
ClO^-	22.1	+5.0
酒石酸钠	100	+5.4

2.4 工作曲线

在最佳实验条件下, 考察了体系的 ΔF 值与 ClO_2 浓度 c 的关系。其线性范围为 $0.0011 \sim 0.185 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ ClO}_2$, 回归方程为 $\Delta F = 191.0c + 0.91$, 相关系数为 0.996 9, 检测限为 $0.0054 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ ClO}_2$ 。与已报道的 ClO_2 分析法比较^[1-3, 15, 16, 18], 本法是较灵敏的方法之一。

2.5 样品的测定

取一定量水样, 按实验方法测定水中 ClO_2 含量, 结果如表 2。本法测定结果与光度法一致。

Table 2 Results for the determination of ClO_2 in water

样品	测得值	平均值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	RSD /%	光度法
	$/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$			$/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$
1	0.030 3, 0.031 3, 0.030 8, 0.030 3, 0.031 8	0.030 9	2.11	0.031 2
2	0.045 5, 0.046 5, 0.047 6, 0.046 0, 0.046 5	0.046 4	1.68	0.047 0
3	0.060 6, 0.059 1, 0.058 0, 0.059 6, 0.059 6	0.059 4	1.93	0.060 0

3 结果与讨论

液相银纳米微粒具有荧光,它与一些物质作用时产生荧

光猝灭现象。本文正是基于 ClO_2 氧化使银纳米微粒发生荧光猝灭,且 ClO_2 浓度在一定范围内与荧光猝灭强度成线性关系的特点,建立了一种测定饮用水中痕量 ClO_2 的简便快速、灵敏度高,并且选择性较好的荧光分析新方法。

参 考 文 献

- [1] Francois Q, Catherine E, Christian M. *Anal. Chim. Acta*, 1994, 295: 85.
- [2] Palin A T, Darral K G. *J. Inst. Water Eng. Sci.*, 1979, 33(5): 467.
- [3] Takaho W Watababe. *J. Chromatography A*, 1998, 796: 397.
- [4] Palin A T, Darral K G. *J. Inst. Water Eng. Sci.*, 1979, 33(5): 467.
- [5] Raunel T, Daniel H S, Jose L. *Analytical Biochemistry*, 1996, 241: 18.
- [6] Collier C P, Saykally J, Jshiang R, et al. *Science*, 1997, 277: 1978.
- [7] Braun E, Eichen Y, Sivan U, et al. *Nature*, 1998, 391: 775.
- [8] TIAN Tian, HAN Song, LÜ Sheng-kai, et al. (田 田, 韩 松, 吕绳凯, 等). *Shanghai Journal of Laboratory Medicine*(上海医学检验医学杂志), 1996, 11(4): 226.
- [9] ZHONG Fu-xin, JIANG Zhi-liang, LI Fang, et al(钟福新, 蒋治良, 李 芳, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2000, 20(5): 724.
- [10] JIANG Zhi-liang, LIU Shao-pu, CHEN Sa. *Spectrochimica Acta, Part A*, 2002, 58: 3121.
- [11] JIANG Zhi-liang, ZHAI Hao-ying, ZHANG Biao-ming, et al(蒋治良, 翟好英, 章表明, 等). *Acta Chim. Sin.* (化学学报), 2004, 62: 1272.
- [12] Jiang Z L, Yuan W E, Pan H C. *Spectrochimica Acta, Part A*, 2005, 61: 2448.
- [13] LING Shao-ming, JIANG Zhi-liang, BI Xian-shu, et al(凌绍明, 蒋治良, 闭献树, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2001, 21(6): 819.
- [14] ZHANG Biao-ming, JIANG Zhi-liang, ZHAI Hao-ying, et al(章表明, 蒋治良, 翟好英, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2005, 25(7): 1092.
- [15] LIU Xi-dong(刘希东). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), 2002, 30(1): 50.
- [16] SONG Hong, XI Dan-li(宋 鸿, 奚旦立). *Chemical Standard and Quality Monitoring*(化工标准化与质量监督), 2000, (7): 21.
- [17] LIANG Ai-hui, JIANG Zhi-liang, KANG Cai-yan(梁爱惠, 蒋治良, 康彩艳). *Industrial Water Treatment*(工业水处理), 2005, 25(2): 23.
- [18] Xin Z. *Analyst*, 1995, 120: 1199.

A New Fluorescence Quenching Method for the Determination of Trace ClO_2 in Water Using Silver Nanoparticles

KANG Cai-yan^{1, 2}, CHEN Yuan-yuan¹, JIANG Zhi-liang^{1*}, XI Dan-li²

1. Department of Resource and Environmental Science, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China

2. School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China

Abstract In pH 9.1 $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ buffer solution, there is a fluorescence peak at 470 nm for silver nanoparticles. A fluorescence quenching takes place when it was oxidized by ClO_2 . The intensity of fluorescence quenching is linear with the concentration of ClO_2 in the range of 0.001 1-0.185 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. The detection limit is 0.004 7 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. A new fluorescence method has been proposed for the determination of ClO_2 in water samples with satisfactory results.

Keywords ClO_2 ; Silver nanoparticles; Fluorescence method

(Received Mar. 6, 2005; accepted Jun. 6, 2005)

* Corresponding author