

锰对溴酸钾氧化罗丹明 B 的荧光猝灭效应研究及其应用

崔 英, 吕建晓

(河南科技学院资源与环境学院, 河南新乡 453003)

摘 要:在酸性条件下, 溴酸钾氧化罗丹明 B 发生荧光反应, 锰(II)能催化该荧光猝灭反应。实验研究了锰对溴酸钾氧化罗丹明 B 的荧光猝灭效应并讨论了将其应用于锰分析的最佳条件。试验表明, 在 50 mL 比色管中, 分别依次加入 3.5 mL 1.0×10^{-6} mol/L 罗丹明 B 溶液、1.5 mL 1.0×10^{-4} mol/L 溴酸钾溶液、1.2 mL 0.1 mol/L 盐酸及不同量的锰(II)溶液, 于 60 °C 加热 8 min, 锰(II)质量浓度在 $1.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-7}$ mol/L 范围内与荧光猝灭程度呈线性响应, 方法的检出限为 2.0×10^{-9} mol/L。体系应用于水样中锰的分析, 测得结果与原子吸收光谱法基本一致, 相对标准偏差(RSD, $n=11$)为 3.9%~4.2%。

关键词:溴酸钾; 罗丹明 B; 荧光猝灭; 水; 锰

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2016)01-0075-04

锰是人体内必需的微量元素, 锰缺乏或者过量都会对人体健康造成危害^[1]。另外, 锰是食品、化工、冶金、环境监测中需要测定的重要金属元素, 因此研究痕量锰的测定方法具有重要意义。锰的测定方法主要有原子吸收光谱法(AAS)^[2-3]、催化动力学光度法^[4-5]、荧光分光光度法^[6-7]、化学发光法^[8-9]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[10]和电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[11]等。荧光分析法具有灵敏度高、选择性好、检出限低等优点, 被广泛应用在药物、食品、环境的痕量分析等多个领域。有研究者用荧光猝灭法测定锰^[12-13], 效果较好。本文在酸性条件下研究了锰对溴酸钾氧化罗丹明 B 的荧光猝灭效应, 并将其应用于痕量锰(II)的测定, 结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LS55 荧光分光光度计(美国 PE 公司); HH-4 型恒温水浴锅(金坛市杰瑞尔电器有限公司); BS224S 型分析样品称量天平(赛多利斯科学仪器北京有限公司); 50 mL 具塞比色管。

锰标准溶液: 1.0×10^{-2} mol/L, 准确称取 0.422 5 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 250 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀; 罗丹明 B 储备液: 1.0×10^{-4} mol/L, 准确称取 0.011 97 g 罗丹明 B, 用水溶解, 转入 250 mL 棕色容量瓶中, 摇匀, 定容, 使用时稀释为 1.0×10^{-6} mol/L 的罗丹明 B 溶液; 溴酸钾储备液: 1.0×10^{-2} mol/L, 使用时稀释为 1.0×10^{-4} mol/L 的溴酸钾溶液。

以上所用试剂均为分析纯以上, 所用水为经 SG2001 超纯水系统(德国 SG 公司)处理过的二次去离子水。

1.2 实验方法

取两支 50 mL 比色管, 分别依次加入 3.5 mL 1.0×10^{-6} mol/L 罗丹明 B 溶液、1.5 mL 1.0×10^{-4} mol/L 溴酸钾溶液、1.2 mL 0.1 mol/L 盐酸, 在其中一支加入 4 mL 锰标准溶液(催化体系), 另一支不加锰标准溶液(非催化体系)。两支比色管均定容至 50 mL, 摇匀, 置于 60 °C 恒温水浴中水浴加热 8 min, 立即取出用流水冷却 1 min。用 1 cm 石英比色皿, 以 544 nm 为激发波长, 在 581 nm 发射波长处测定非催化体系的荧光值 F_1 和催化体系的

收稿日期: 2015-06-16

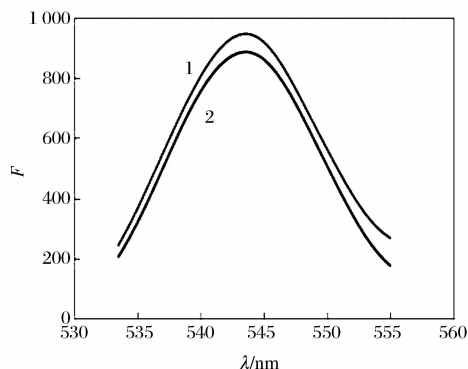
作者简介: 崔 英(1980—), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为环境分析化学; E-mail: 13837350318@163.com

荧光值 F_2 , 求出荧光猝灭值 $\Delta F = F_1 - F_2$ 。

2 结果与讨论

2.1 荧光光谱

按照实验方法, 考察了盐酸-罗丹明 B-溴酸钾-锰(II)体系和盐酸-罗丹明 B-溴酸钾体系的激发光谱, 结果见图 1。由图 1 可见: 两体系的最大激发波长均为 544 nm。

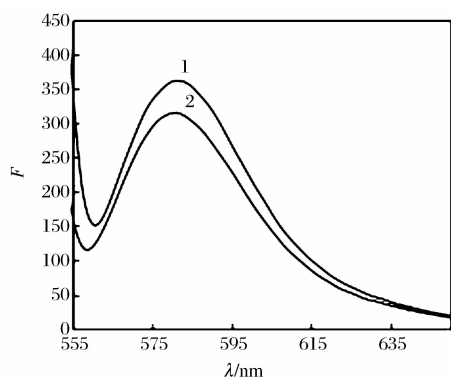


1. 盐酸-罗丹明 B-溴酸钾; 2. 盐酸-罗丹明 B-溴酸钾-锰(II)。

图 1 体系的激发光谱

Fig. 1 Excitation spectra of the reaction system

以 544 nm 为激发波长, 对两种体系进行扫描, 绘制发射光谱, 结果见图 2。由图 2 可见: 两体系的最大发射波长均为 581 nm, 且加入锰(II)后发现体系有明显的荧光猝灭现象。进一步试验表明, 在 581 nm 处的荧光猝灭值 ΔF 与锰(II)的质量浓度在一定范围内呈线性关系。



1. 盐酸-罗丹明 B-溴酸钾; 2. 盐酸-罗丹明 B-溴酸钾-锰(II)。

图 2 体系的发射光谱

Fig. 2 Emission spectra of the reaction system

2.2 溴酸钾溶液用量

试验考察了 0.5~2.0 mL 的溴酸钾溶液对体系 ΔF 的影响。结果表明, 开始阶段, 随着溴酸钾溶液用量的增加, ΔF 逐渐增大; 当溴酸钾溶液用量为

1.5 mL 时, ΔF 最大且稳定; 继续增加溴酸钾溶液用量时, ΔF 开始减少。故实验选择 1.5 mL 溴酸钾溶液。

2.3 盐酸用量

试验考察了 0.5、0.8、1.0、1.2、1.5、2.0 mL 0.1 mol/L 盐酸对体系 ΔF 的影响。结果表明, 刚开始时, 随着 0.1 mol/L 盐酸用量的增加, ΔF 逐渐增大; 当 0.1 mol/L 盐酸用量为 1.2 mL 时, ΔF 最大且稳定; 当 0.1 mol/L 盐酸用量超过 1.2 mL 时, ΔF 开始减少。故实验选择 0.1 mol/L 盐酸用量为 1.2 mL。

2.4 罗丹明 B 溶液用量

罗丹明 B 在本体系中作为荧光剂。试验了 0.5、1.0、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 mL 罗丹明 B 溶液对体系 ΔF 的影响。结果表明, 随着罗丹明 B 溶液用量的增加, ΔF 先随之增大; 当罗丹明 B 溶液用量为 3.5 mL 时, ΔF 最大且稳定; 继续增加罗丹明 B 溶液用量, ΔF 又逐渐下降。所以实验选择罗丹明 B 溶液用量为 3.5 mL。

2.5 加热时间

试验考察了 2、5、8、10、15 min 的不同反应时间对体系 ΔF 的影响。结果表明, 随着加热时间的增加, ΔF 先随之增加; 当反应时间为 8 min 时, ΔF 达到最大且稳定; 再延长加热时间, ΔF 反而又降低。故实验选择加热时间为 8 min。

2.6 加热温度

试验考察了反应体系在 40~80 °C 范围内 ΔF 的变化。结果表明, 刚开始时, ΔF 随着反应温度的增加而增加; 当温度达到 60 °C 时 ΔF 最大且稳定; 随着温度的继续增加, ΔF 又下降, 这可能是温度升高引起了体系稳定度的下降, 减小了猝灭程度所致。因此实验选择 60 °C 的反应温度。

2.7 试剂加入顺序

试验发现, 试剂加入顺序对荧光的猝灭程度有影响。结果表明, 先加入硫酸锰溶液, 再依次加入罗丹明 B 溶液、溴酸钾溶液、盐酸时体系的 ΔF 最大。

2.8 校准曲线与检出限

在最佳实验条件下, 锰(II)在 $1.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-7}$ mol/L 范围内与荧光猝灭程度呈良好的线性关系。线性回归方程为 $\Delta F = 1.48 \times 10^8 c + 34.99$, $r = 0.9987$ 。对 1.0×10^{-7} mol/L 锰(II)标准溶液进行 11 次平行测定, 结果的相对标准偏差(RSD)为 3.8%。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)推荐的计算方法, 以 $3\sigma/k$ (其中: σ 为空白的标准偏

差, k 为校准曲线斜率) 计算得到方法的检出限为 2.0×10^{-9} mol/L。

2.9 共存离子的影响

在优化的实验条件下, 对 1.0×10^{-7} mol/L 锰(II)进行干扰试验, 在相对误差为 $\pm 5\%$ 以内时, 5 000 倍 Na^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Cl^- , 1 000 倍 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- , 50 倍 Ag^+ 、

Zn^{2+} 、 Al^{3+} , 10 倍 Cd^{2+} 、 Co^{2+} , 5 倍 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} , 2 倍 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 不影响测定结果。

3 样品分析

分别取矿泉水按实验方法进行测定, 并进行加标回收试验, 同时采用 AAS 法进行方法对照。结果见表 1。

表 1 水样中锰(II)的测定结果

Table 1 Determination results of manganese(II) in water samples

样品 Sample	测定值 Found/ (mol/L)	相对标准偏差 RSD($n=11$)/ %	加标量 Added/ (mol/L)	测定总量 Total found/ (mol/L)	回收率 Recovery/ %	AAS 测定值 Found by AAS/ (mol/L)
样品 1	3.2×10^{-8}	3.9	6.0×10^{-8}	9.5×10^{-8}	105	3.1×10^{-8}
样品 2	1.6×10^{-8}	4.2	3.0×10^{-8}	4.8×10^{-8}	107	1.6×10^{-8}

参考文献:

[1] 胡曙光, 彭荣飞, 连晓文, 等. 石墨炉原子吸收光谱法快速测定天然矿泉水中铬镍和银[J]. 理化检验: 化学分册, 2005, 41(7): 509-510.

HU Shu-guang, PENG Rong-fei, LIAN Xiao-wen, et al. Rapid determination of Cr, Ni and Ag in natural mineral water by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2005, 41(7): 509-510.

[2] 毕淑云, 闫丽丽, 庞博, 等. 火焰原子吸收光谱法测定低碳钢中锰铜锌钾[J]. 冶金分析, 2011, 31(7): 65-67.

BI Shu-yun, YAN Li-li, PANG Bo, et al. Determination of manganese, copper, zinc and potassium in low carbon steel by flame atomic absorption spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(7): 65-67.

[3] 王艳, 武红娟, 陈于. 石墨炉和火焰原子吸收光谱法测定锰中毒工人头发中的锰[J]. 光谱实验室, 2012, 29(5): 3096-3098.

WANG Yan, WU Hong-juan, CHEN Yu. Determination of manganese in hair from workers in chongqing by graphite furnace and flame atomic absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2012, 29(5): 3096-3098.

[4] 崔华莉, 柴红梅, 高楼军. 高碘酸钾氧化刚果红和萘酚绿 B 褪色催化动力学光度法测定茶叶中的微量锰[J]. 分析科学学报, 2013, 29(3): 416-418.

CUI Hua-li, CHAI Hong-mei, GAO Lou-jun. Catalytic kinetic spectrophotometric determination of trace manganese in tea based on oxidative discoloration of congo red and naphthol green B by potassium periodate[J]. Journal of Analytical Science, 2013, 29(3): 416-418.

[5] 朱庆仁, 张爱英. 双波长双指示剂催化动力学光度法测定痕量锰[J]. 淮北师范大学学报: 自然科学版, 2012, 33(1): 49-52.

ZHU Qing-ren, ZHANG Ai-ying. Dual-wavelength dual-indicator catalytic spectrophotometric determination of trace manganese(II)[J]. Journal of Huaibei Normal University: Natural Science Edition, 2012, 33(1): 49-52.

[6] 刘卫洁, 杨贵亭, 朱晓敏, 等. 曙红 Y-中性红荧光共振能量转移体系测定茶叶中的锰[J]. 化学试剂, 2013, 35(7): 628-630.

LIU Wei-jie, YANG Gui-ting, ZHU Xiao-min, et al. Determination of manganese(II) in tea-leaf by fluorescence resonance energy transfer system of eosin Y-neutral red[J]. Chemical Reagents, 2013, 35(7): 628-630.

[7] 陈世界, 李英杰, 乔成立. 苯基荧光酮-SDBS- β -CD-荧光猝灭法测定微量 Mn(II)[J]. 化学试剂, 2010, 32(3): 243-244.

CHEN Shi-jie, LI Ying-jie, QIAO Cheng-li. Fluorescence quenching method for determining trace manganese(II) with phenylfluorone in the presence of SDBS and β -CD[J]. Chemical Reagents, 2010, 32(3): 243-244.

[8] 谢太平, 刘成伦, 张立科. 流动注射化学发光法测定废水中 Mn(II)[J]. 分析实验室, 2010, 29(6): 78-80.

XIE Tai-ping, LIU Cheng-lun, ZHANG Li-ke. Determination of Mn(II) in waste water by flow injection chemiluminescence[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2010, 29(6): 78-80.

[9] 谢兵, 胡双修, 周光明. 无机流动相低压离子色谱分离-化学发光在线检测痕量锰[J]. 分析实验室, 2005, 24(11): 1-4.

XIE Bing, HU Shuang-xiu, ZHOU Guang-ming. On-line determination of trace manganese(II) by low pressure ion chromatography using inorganic mobile phase with

- chemiluminescence detection[J]. Analytical Laboratory, 2005, 24(11): 1-4.
- [10] 张江义, 王小菊, 李国敏. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定食品中的主、微量元素[J]. 分析试验室, 2014, 33(11): 1076-1079.
- ZHANG Jiang-yi, WANG Xiao-ju, LI Guo-min. Simultaneous determination of trace elements and major elements in food by ICP-MS using microwave digestion for sample preparation[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 33(11): 1076-1079.
- [11] 蔡祖成, 韩金凤, 张军. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硅灰石中钙镁铝铁锰[J]. 冶金分析, 2013, 33(7): 45-50.
- CAI Zu-cheng, HAN Jin-feng, ZHANG Jun. Determination of calcium, magnesium, aluminium, iron and manganese in wollastonite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(7): 45-50.
- [12] 高金霞, 赵福阳, 刘嘉祺. 5-溴水杨基荧光酮-曲拉通 X-100-羟丙基- β -环糊精荧光猝灭法测定痕量锰[J]. 光谱实验室, 2013, 30(3): 1434-1436.
- GAO Jin-xia, ZHAO Fu-yang, LIU Jia-qi. Fluorescence quenching method for determination of trace manganese with 5-bromo-salicyl-fluorone-triton x-100-hydroxypropyl- β -cyclodextrin[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2013, 30(3): 1434-1436.
- [13] 李满秀, 张力升, 张强. CdTe 量子点荧光猝灭法测定锰[J]. 冶金分析, 2014, 34(6): 61-63.
- LI Man-xiu, ZHANG Li-sheng, ZHANG Qiang. Determination of manganese by CdTe quantum dots fluorescence quenching method[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(6): 61-63.

Study on the fluorescence quenching effect of manganese on the oxidization of rhodamine B by potassium bromate and its applicaiton

CUI Ying, LÜ Jian-xiao

(College of Resource and Environment, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China)

Abstract: The rhodamine B was oxidized by potassium bromate in acid conditions to generate fluorescence quenching reaction, which could be catalyzed by manganese(II). The fluorescence quenching effect of manganese on the oxidization of rhodamine B by potassium bromate was studied. The optimal conditions for the determination of manganese were investigated. In 50 mL colorimetric tube, 3.5 mL of 1.0×10^{-6} mol/L rhodamine B solution, 1.5 mL of 1.0×10^{-4} mol/L potassium bromate solution, 1.2 mL of 0.1 mol/L hydrochloric acid and manganese(II) solution with different amounts were added in sequence. After heating at 60 °C for 8 min, the content of manganese was determined. The results showed that the mass concentration of manganese(II) in range of 1.0×10^{-8} - 2.0×10^{-7} mol/L was linear to the fluorescence quenching extent. The detection limit was 2.0×10^{-9} mol/L. The proposed method was applied to the determination of manganese in water sample. The found results were consistent with those obtained by atomic absorption spectrometry. The relative standard deviations (RSD, $n=11$) were between 3.9% and 4.2%.

Key words: potassium bromate; rhodamine B; fluorescence quenching; water; manganese