

# 二溴苯基荧光酮的荧光性质 及其在分析上的应用

陈淑群 王金英 郑苑\* 张卫红  
(化学系) (测试中心)

## 摘 要

本文以二溴苯基荧光酮作荧光试剂,研究了其荧光性质,表面活性剂对荧光的增敏机理和对荧光的激发、发射波长的影响;同时以 Ti(IV)为分析对象,探讨了用荧光熄灭法测定 Ti(IV)的反应条件,并用于实际样品的分析。

高灵敏度显色剂二溴苯基荧光酮(4,5-二溴-2,3,7-三羟基-9-苯基荧光酮, DBPF)近年来在胶束增溶分光光度法中已得到广泛的应用<sup>[1]</sup>。

DBPF 溶液在可见光的激发下,能发出一定强度的荧光,若加入阳离子表面活性剂,则荧光强度会大大加强。当往 DBPF-表面活性剂溶液中加入某些能与 DBPF 络合的金属离子时,由于生成没有荧光的三元胶束络合物而使试剂的荧光熄灭,荧光熄灭的程度与所加入的离子浓度在一定范围内呈线性关系,因而可利用荧光熄灭法对这些离子进行测定。

本文研究了 DBPF 的荧光性质,表面活性剂对 DBPF 的荧光强度( $F$ )和激发( $EX$ )、发射波长( $EM$ )的影响及其作用机理,同时对 Ti(IV)提出了荧光分析的最佳反应条件、共存离子的影响和干扰消除的方法,并应用此法测定了铝合金、纯铝及钢铁中的微量钛,取得较好的结果。

## 一、实 验 部 分

### 1. 主要试剂和仪器

(1) 钛标准溶液 称取0.2085克烘干的光谱纯  $TiO_2$ , 加10克硫酸铵和 15 毫升浓硫

本文1986年1月收到

●1985年毕业生。

酸,加热至  $\text{TiO}_2$  全溶,以水配成250毫升500微克 Ti/毫升溶液。使用时再以5%硫酸稀释至所需的浓度。

(2)  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  DBPF溶液 48毫克 DBPF (广州化学试剂厂提供) 加入40—50毫升无水乙醇和0.5毫升浓盐酸溶解,在100毫升棕色容量瓶中以无水乙醇稀至刻度,用黑纸包好保存,此试剂约可使用半个月。

(3) 混合掩蔽剂 0.95克 NaF 和12.86克柠檬酸三铵加水溶解,配成100毫升。制得含有  $\text{F}^-$  0.4毫克/毫升和柠檬酸根100毫克/毫升的混合掩蔽剂。

其余试剂按常法配制,试剂纯度为分析纯(表面活性剂为化学纯),水为石英器蒸馏水或去离子水。

(4) 仪器 日本日立850型荧光分光光度计,821型数字离子计(测 pH 用)。

## 2. 以荧光熄灭法测定 Ti(IV) 的操作步骤

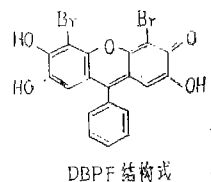
取5微克 Ti(IV) 标液,加1滴0.05% 2,4-二硝基酚水溶液作指示剂,滴加2N NaOH 至溶液刚变为黄色(也可用 pH 计调溶液的 pH 约为3.8),加入2N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1毫升,5% CTMAB 4毫升及  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  DBPF 1.5毫升,以水稀至25毫升,10'后,在  $EX = 538\text{nm}$ ,  $EM = 562\text{nm}$  处测定其相对荧光强度读数  $F_{\text{试}}$  (测定在半小时内完成,否则  $F$  值缓慢下降),另以试剂空白测定  $F_{\text{空}}$ ,计算  $\log \frac{F_{\text{空}}}{F_{\text{试}}}$  值。

## 二、结果与讨论

### 1. 二溴苯基荧光酮的荧光性质

DBPF 是一个具有刚性、平面和多芳香环结构的分子。在 DBPF 分子中,发射荧光的基团是醌式结构,当 DBPF 与金属离子作用时,由6位的羰基和7位的羟基与金属离子相配位<sup>[2]</sup>,因而使荧光基团的结构发生改变,导致荧光熄灭。

在不同的 pH 下, DBPF 以各种不同的形式存在<sup>[3]</sup>,各种形式的  $EX$ 、 $EM$  和  $F$  值列于表1。



由表1可见,未离解的分子和不同形式的离子各具有不同的  $EX$  和  $EM$  值,随着 pH 增高, $EX$  和  $EM$  均红移,其波长红移顺序与最大吸收波长的红移顺序<sup>[3]</sup>是一致的,这说明在 DBPF 中,当羟基离解为  $\text{O}^-$  后,由于羟基上的未共用电子对增加,给电子能力增强,通过共轭体系, $\pi$  电子云向醌环上的羰基移动,使基态能级发生变化,只需吸收较小的能量便可使  $\pi$  电子激发跃迁,使波长红移。随着 pH 增高,羟基离解愈多, $EX$ 、 $EM$  愈红移。

由于 DBPF 在较广的 pH 范围内均能产生荧光,故凡能与 DBPF 络合的金属离子均可在所需的 pH 下用荧光熄灭法进行测定。

### 2. 表面活性剂对 DBPF 的 $EX$ 、 $EM$ 和 $F$ 值的影响

各种类型表面活性剂在不同乙醇浓度的 DBPF 溶液中对  $EX$ 、 $EM$  和  $F$  值的影响见表2。

表1 不同 pH 下, DBPF 的 EX、EM 和 F 值

pH	DBPF的存在形式 <sup>[3]</sup>	本实验下 pH	EX (nm)	EM (nm)	F
>6N HCl	H <sub>4</sub> R <sup>+</sup>	7NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	420 506	535 535	0.036 0.063
1.7—2.5	H <sub>3</sub> R	2.1	515	543	1.882
6.5—8.5	H <sub>2</sub> R <sup>-</sup>	7.3	487 545	562 562	26.30 24.78
10.5—11.0	HR <sup>2-</sup>	10.6	493 543	564 564	14.93 16.35
>13	R <sup>3-</sup>	13.2	583	628	0.771

[DBPF] = 6 × 10<sup>-5</sup>M, [乙醇] = 40%.

表2 不同表面活性剂时, DBPF 的 EX、EM 和 F 值

乙醇浓度	表面活性剂	EX (nm)	EM (nm)	F
40%	不加入	512	541	1.140
	1 × 10 <sup>-2</sup> M CTMAB 4 毫升	512	541	1.130
	1 × 10 <sup>-2</sup> M CPC 4 毫升	512	541	1.145
	1 × 10 <sup>-2</sup> M CPB 4 毫升	512	541	1.150
6%	1 × 10 <sup>-2</sup> M CTMAB 4 毫升	538	562	9.126
	1 × 10 <sup>-2</sup> M CPC 4 毫升	539	564	3.936
	1 × 10 <sup>-2</sup> M CPB 4 毫升	539	564	3.888
	5% TritonX-100 5 毫升	508	542	1.495
	5% 乳化剂 OP 5 毫升	510	542	1.575
	1% SLS 4 毫升			极低(沉淀)

pH~1.5, [DBPF] = 6 × 10<sup>-5</sup>M; 溴化十六烷基三甲基铵 (CTMAB), 氯化十六烷基吡啶 (CPC), 溴化十六烷基吡啶 (CPB), 十二烷基磺酸钠 (SLS).

由表2可见,在DBPF-6%乙醇溶液中,阳离子表面活性剂CTMAB、CPC或CPB对荧光的增敏作用最大,尤以CTMAB为甚,非离子表面活性剂TritonX-100或乳化剂OP的增敏作用不显著,而阴离子表面活性剂SLS使DBPF沉淀。

在DBPF-6%乙醇溶液中,阳离子表面活性剂显著提高F值的主要原因是表面活性剂在达到临界胶束浓度后在溶液中形成胶束,DBPF阴离子与表面活性剂带正电荷的一端缔合成离子对被萃入“胶束”中,由于受到胶束的保护,减少了DBPF分子与溶液中介质分子的碰撞而引起非辐射跃迁,从而提高了DBPF的量子效率。

阳离子表面活性剂引起EX和EM红移的原因可能是因为在胶束表面正电荷的吸引下,  $\text{>C}=\overset{\delta_+}{\text{O}}\overset{\delta_-}{\text{}}$  中δ<sup>-</sup>的一端趋向于胶束表面,使电子容易从给电子的-OH基通过共轭体系流向易于接受电子的羰基,导致羟基易于离解成O<sup>-</sup>,故EX和EM红移。此外,由于

这种效应使  $\pi-\pi^*$  跃迁的能级差降低, 导致跃迁几率增加, 故  $F$  值亦会有所提高。

从实验看到, 随着乙醇用量增加,  $F$  值不断降低, 当乙醇浓度达40%时, 阳离子表面活性剂对  $EX$ 、 $EM$  和  $F$  值已无影响(表2)。这是因为乙醇浓度提高时, 形成胶束的趋势减少, 而在40%乙醇溶液中, 可认为不再形成胶束。

### 3. 用荧光熄灭法测定 Ti(IV) 的研究

#### (1) DBPF-CTMAB 和 Ti(IV)-DBPF-CTMAB 溶液的激发、发射光谱

由图1得到 DBPF-CTMAB 和 Ti(IV)-DBPF-CTMAB 溶液的  $EX = 538\text{nm}$ ,  $EM = 562\text{nm}$ 。

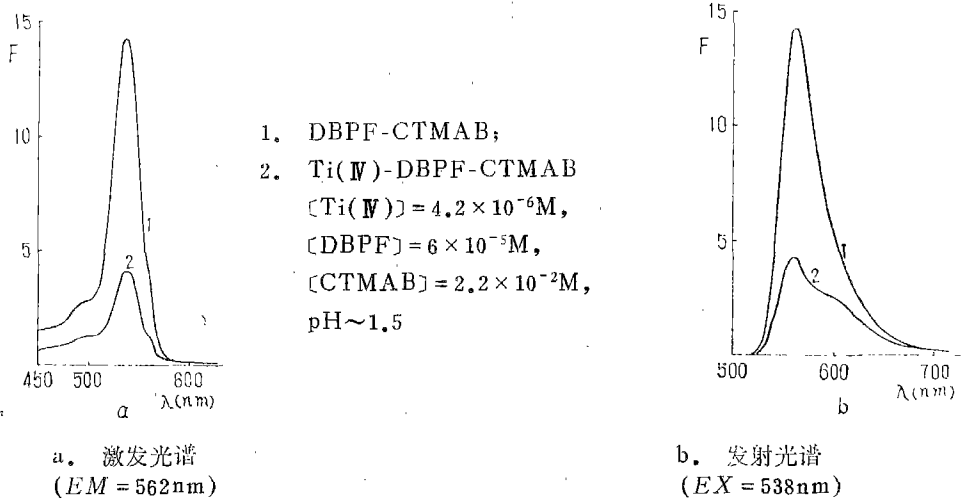


图1 DBPF 溶液光谱图

#### (2) 温度对荧光强度的影响

温度升高  $1^\circ\text{C}$ ,  $F$  值约下降 0.8% 左右, 但  $\log \frac{F_{\text{空}}}{F_{\text{试}}}$  值仍基本不变, 因而试液和试剂空白同时测定时, 可不考虑温度的影响。

#### (3) 酸度试验

酸度对  $\log \frac{F_{\text{空}}}{F_{\text{试}}}$  值的影响如图 2。

取 pH 1.5 作实验酸度, 即指示剂刚呈黄色后加入  $2\text{NH}_2\text{SO}_4$  1 毫升。由于  $F$  值受 pH 影响较大, 故当用指示剂调试剂和试剂空白的酸度时, 两者的颜色要尽量一致。

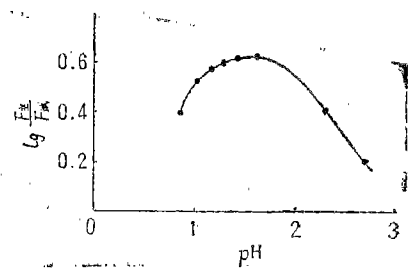


图2 pH -  $\log \frac{F_{\text{空}}}{F_{\text{试}}}$  曲线 (试剂浓度与图1同)

#### (4) $1 \times 10^{-3}\text{M}$ DBPF 和 5% CTMAB 用量试验。

$1 \times 10^{-3}\text{M}$  DBPF 用量为 1 ~ 2 毫升和 5% CTMAB 用量为 3 ~ 7 毫升时,  $\log \frac{F_{\text{空}}}{F_{\text{试}}}$

值恒定, 实验中加入 DBPF 1.5 毫升, CTMAB 4 毫升。

(5) Ti(IV) 的标准曲线

以  $\log \frac{F_{空}}{F_{试}} - C$  作图, 得一直线, 线性范围

为 0.05~5 微克/25 毫升 (图 3)。

若以  $F_{试}$ ,  $\Delta F$  ( $\Delta F = F_{空} - F_{试}$ ) 或  $\frac{F_{空}}{F_{试}}$

对  $C$  作图, 皆非直线, 不宜作定量分析之用。

(6) 共存离子的影响及干扰的消除

试验了十多种阴离子及三十几种阳离子对测定的影响。( ) 中的数值是共存物质的允许量相对于 Ti(IV) 量的倍数 (误差在 ±5% 以内)。

酒石酸(20000)、柠檬酸(20000)、硫酸羟胺(120000)、盐酸羟胺\*(10000)、草酸根(200)、EDTA (2000, 但此时 Ti(IV) 与 DBPF 络合慢, 约 30' 才完全)、抗坏血酸(120000)、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>(800)、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (2000)、SiO<sub>2</sub>(800)、F<sup>-</sup>(100)、Cl<sup>-</sup>(9000)、Br<sup>-</sup>(28000)、I<sup>-</sup>\*(1000)。

当加入抗坏血酸、盐酸羟胺及 F<sup>-</sup> 作掩蔽剂时, 下列阳离子不干扰测定。

Ca<sup>2+</sup>(2000)、Mg<sup>2+</sup>(2000)、Ba<sup>2+</sup>(200)、Be<sup>2+</sup>(2000)、Sr<sup>2+</sup>\*(800)、Zn<sup>2+</sup>(2000)、Hg<sup>2+</sup>\*(20)、Cu<sup>2+</sup>\*(400)、Pb<sup>2+</sup>(200)、Mn<sup>2+</sup>(20)、Co<sup>2+</sup>\*(600)、Ni<sup>2+</sup>\*(200)、Cd<sup>2+</sup>(200)、Fe<sup>3+</sup>(600)、Al<sup>3+</sup>(6000)、Bi<sup>3+</sup>(3)、Sb<sup>3+</sup>(1)、La<sup>3+</sup>\*(1000)、Y<sup>3+</sup>\*(50)、Ga<sup>3+</sup>(1.6)、In<sup>3+</sup>\*(200)、Tl<sup>3+</sup>(16)、Au<sup>3+</sup>\*(10)、Sc<sup>3+</sup>\*(4000)、Sn<sup>4+</sup>(1.6)、Th<sup>4+</sup>\*(1000)、Zr<sup>4+</sup>(2)、V(V)(4)、Nb(V)(0.6)、Ta(V)(0.2)、As(V)\* (15)、Mo(VI)(1.2)、W(VI)(1.6)、Cr(VI)(200)、Ag<sup>+</sup>\*(10)。

有\*者, 没有做允许量上限。

干扰的消除:

① Fe<sup>3+</sup>、Sb<sup>3+</sup>、Sn<sup>4+</sup>、Zr<sup>4+</sup>、V(V)、Nb(V)、Ta(V)、W(VI)、Cr(VI) 亦与 DBPF 络合, 致结果偏高。Fe<sup>3+</sup>、Cr(VI)、V(V) 的干扰可加 10% 抗坏血酸 2 毫升消除, 其它离子加入 1 毫升混合掩蔽剂掩蔽。

② Mo(VI) 干扰的消除: 于含 Mo(VI) 试液中加入 50 毫克/毫升的盐酸羟胺和混合掩蔽剂各 1 毫升, 加 1 滴指示剂, 以 2N NaOH 调溶液刚变为黄色后, 沸水浴中加热 5 分钟, 冷却, 再加 1 毫升 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及其他试剂。

③ NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 量较多时会破坏试剂, 可用尿素除去, 此法能消除相当于钛量 800 倍的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的干扰。

4. 样品分析

铝合金、纯铝及钢样中钛的测定: 称 0.1~0.2 克试样, 以 10~15 毫升 1:4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和数滴王水加热溶解后, 用水稀释至 100 毫升或更小体积 (如有白色沉淀可干过滤, 取滤液分析)。

吸取 1~4 毫升试液, 加 5 滴 20% 尿素, 沸水浴中加热 5 分钟, 冷却, 加 2 毫升

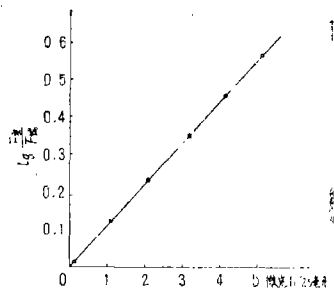


图 3 Ti(IV) 的标准曲线 (溶液 pH 值及 DBPF、CTMAB 浓度与图 1 同)

10%抗坏血酸, 1毫升混合掩蔽剂和1~2滴指示剂, 以下步骤按上述实验部分2.进行。

表3 列出各标样的分析结果。

样品名称	含Ti%	测定结果(%)			
LD <sub>9</sub> 铝合金 BY2143-1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
LY <sub>1</sub> 铝合金 BY2132-1	0.020	0.021	0.021	0.021	0.021
纯铝 A <sub>2</sub>	0.0106	0.0102	0.0102	0.0108	0.0110
Cr <sub>18</sub> Ni <sub>9</sub> Ti钢 (第234-2号)	0.54	0.53	0.54	0.54	0.53

### 参 考 文 献

- (1) 沈含熙 王连生, 冶金分析与测试(冶金分析中册), 2(1984), 49.
- (2) 秦光荣 安莲英, 分析测试通报, 1(1982), 30.
- (3) Б. П. Антонович и др, Ж.А.Х., 3(1978), 458.

## Fluorescence Properties of Dibromophenylfluorone and Its Application in Analysis

Chen Shuqun Wang Jinying Zheng Peng Zhang Weihong

### Abstract

The fluorescence properties of dibromophenylfluorone and the effect of surfactants on the fluorescence intensity have been studied. The optimum condition of fluorimetric determination of Ti(IV) has been established in the presence of cationic surfactant CTMAB. Titanium contents in aluminum, aluminum alloy and steel were determined with satisfactory results.