

# 导数恒能量同步荧光法快速同时分析茚、呋唑、苯并[ $\alpha$ ]芘和花

章汝平, 何立芳\*

龙岩学院化学与材料工程系, 福建 龙岩 364000

**摘要** 建立了茚、呋唑、苯并[ $\alpha$ ]芘和花四组分同时测定的导数恒能量同步荧光分析法, 并对其优越性进行了比较说明。该法简便快速, 无需对混合物进行分离, 只需一次扫描, 就可实现这四组分的同时鉴别和定量测定。将该方法应用于河水样、自来水样和大气飘尘样的分析, 取得了良好的效果, 回收率分别为 90.0%~108.0%, 90.0%~104.0% 和 90.0%~102.0%。

**关键词** 恒能量同步荧光法; 多环芳烃; 导数技术

**中图分类号:** O657 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)02-0350-05

## 引言

多环芳烃性质很相似, 检测时往往很难确定其混合物的组成。它们的分离和测定一直是分析工作者所关注的课题。荧光分析对多环芳烃具有较高的灵敏度, 但是直接进行多组分的芳烃混合物的分析会遇到光谱互相重叠、不易分辨等困难。同步荧光技术是解决多组分荧光物质同时测定的良好手段之一。Inman 等<sup>[1]</sup>提出了恒能量同步荧光法, 该法是在激发和发射波长的同时扫描过程中, 保持二者之间一个恒定的能量差关系。茚、呋唑、苯并[ $\alpha$ ]芘和花均属于多环芳烃, 其振动能级间隔在  $1\ 400\sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$  之间。采用恒能量差  $\Delta\bar{\nu}=1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ , 对 4 种物质的混合物进行恒能量同步荧光法测定, 可简化谱图。特别是对致癌性强, 而在常规荧光光谱中干扰严重的苯并[ $\alpha$ ]芘不必预先分离就可直接测定。导数技术能选择性地放大窄带的灵敏度而抑制宽带<sup>[2]</sup>, 对恒能量同步荧光光谱的窄带应用很有利<sup>[3-10]</sup>。二者联用对各组分分辨更有效。将导数-恒能量同步荧光法应用于河水、自来水和大气飘尘的加标回收测定, 获得良好的效果。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

荧光分光光度计 FLUORAT-02-PANORAMAN (LUMEX)。

分别取茚(98%, Aldrich), 呋唑(化学纯, 上海试剂三厂), 苯并[ $\alpha$ ]芘(97%, Sigma)、花(分析纯, 上海试剂三厂)

的标准储备液 200, 100, 100 和  $50\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。使用时用环己烷(重蒸馏)逐级稀释至所需浓度。

### 1.2 样品处理

取 50 mL 龙岩龙津河水和普通民用自来水各 4 份, 加入不同浓度比的茚、呋唑、苯并[ $\alpha$ ]芘、花环己烷溶液, 摇匀, 然后用 10 mL 的环己烷分 3 次萃取。

将福建省龙岩市大气飘尘样品滤膜置于具塞磨口试管中, 加入一定体积的用环己烷直接萃取。取一定体积的萃取液直接荧光测定。在大气飘尘样品滤膜上按表 5 的浓度比例加入茚、呋唑、苯并[ $\alpha$ ]芘、花的标准溶液, 考察加标回收率, 同上述步骤萃取、测定。

### 1.3 实验方法

将装有混合液的石英液池置于仪器的样品池架中, 测绘其零阶、一阶导数恒能量同步荧光光谱。导数光谱均采用峰-峰测量法定量化合物。

## 2 结果与讨论

### 2.1 恒能量同步荧光光谱和恒能量差的选择

一般多环芳烃的振动能级间隔在  $1\ 400\sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$  之间, 这样一个振动能级间隔定义为单振动量子单位<sup>[1]</sup>。分别用相当于单、双、叁振动量子单位的能量差  $\Delta\bar{\nu}$  对茚、呋唑、苯并[ $\alpha$ ]芘和花进行恒能量同步荧光扫描, 结果见图 1。若采用  $\Delta\bar{\nu}$  为叁振动量子单位 [ $4\ 500\ \text{cm}^{-1}$ , 如图 1(c)] 或双振动量子单位 [ $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ , 如图 1(b)], 光谱间彼此重叠、分辨不理想, 且荧光强度有所降低。若采用  $\Delta\bar{\nu}$  为单振动量子单位  $1\ 400, 1\ 600$  或  $1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ , 几个组分都能较好地分开,

收稿日期: 2005-11-20, 修订日期: 2006-02-26

基金项目: 福建省自然科学基金项目(D0410027)和福建省教育厅 A 类课题(JA04271)资助

作者简介: 章汝平, 1956 年生, 龙岩学院化学与材料工程系副教授

\* 通讯联系人

e-mail: helefeng@163.com

但  $\Delta\bar{\nu}=1\,400\text{ cm}^{-1}$  时 各组分荧光强度较强, 如图 1(a), 共出现了 6 个尖峰。虽苊在  $\lambda=292\text{ nm}$  处有一肩峰。但对于苊我们可选择  $\lambda=301\text{ nm}$  的峰进行定量分析。因此采用  $\Delta\bar{\nu}=1\,400\text{ cm}^{-1}$  为本法的恒能量差值。

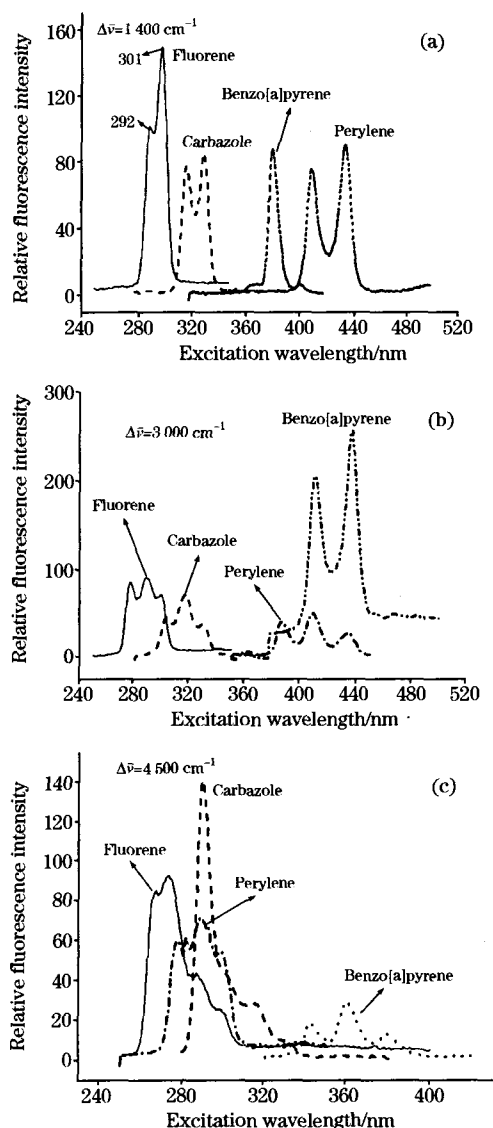


Fig. 1 Constant-energy synchronous fluorescence spectra of  $5 \times 10^{-7}\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  fluorene,  $25 \times 10^{-7}\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  L carbazole,  $0.5 \times 10^{-7}\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  benzo[ $\alpha$ ]pyrene, and  $0.4 \times 10^{-7}\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  perylene with different  $\Delta\bar{\nu}$  value

## 2.2 导数-恒能量同步荧光光谱

取适当浓度的苊、咔唑、苯并[ $\alpha$ ]芘和苊的纯溶液和混合液扫描导数-恒能量同步荧光光谱, 结果见图 2。应用导数技术后, 图 1 苊的肩峰得到较好的分辨。窄带的灵敏度得以放大。说明导数-恒能量同步荧光法使光谱带的特征更显著, 更有利于混合物中低浓度成分的鉴定, 保证混合物的各组分时得到有效识别。

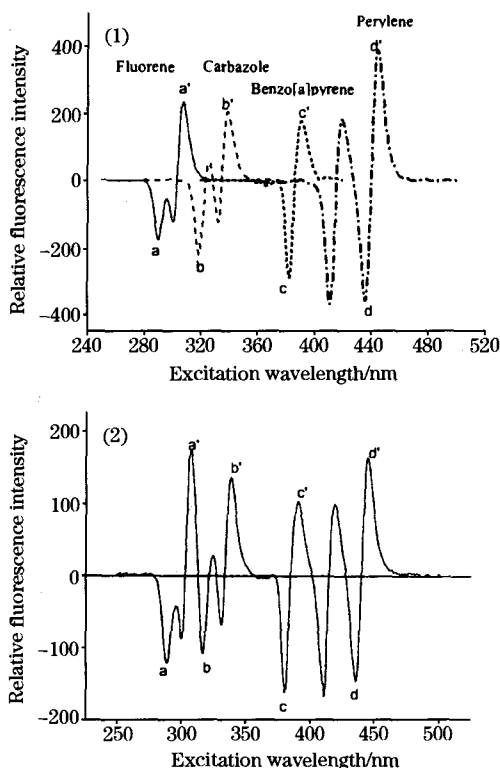


Fig. 2 Derivative synchronous spectra of (1) four pure compounds and (2) a mixture of four compounds  $5 \times 10^{-7}\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  fluorene,  $25 \times 10^{-7}\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  carbazole,  $0.5 \times 10^{-7}\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  benzo[ $\alpha$ ]pyrene, and  $0.4 \times 10^{-7}\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  perylene,  $\Delta\bar{\nu}=1\,400\text{ cm}^{-1}$

## 2.3 相互干扰考察

为了验证该方法的有效性, 我们进行了干扰考察。配制某一物质的标准系列溶液, 其他物质的浓度是在其自身标准曲线的浓度范围内选定。咔唑和苊在其浓度范围内对另 2 种物质均不产生干扰。当混合物中苯并[ $\alpha$ ]芘的浓度为  $1.2\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  时, 咔唑、苊和苊的线性范围可分别达到  $1.2$ ,  $1.0$  和  $1.6\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。当混合物中苊的浓度为  $2.0\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  时, 对咔唑不产生干扰, 苯并[ $\alpha$ ]芘和苊的线性范围可分别达到  $1.6$  和  $1.6\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

## 2.4 定量分析

导数恒能量同步荧光光谱中, 均用峰-峰测量法(苊, a-a'; 咔唑, b-b'; 苯并[ $\alpha$ ]芘, c-c'; 苊 d-d')进行定量分析。如图 2 所示。恒能量同步荧光光谱中, 每个化合物都有 1~2 个相应的特征峰, 均可利用其最强峰来定量分析, 结果见表 1。虽然由导数恒能量同步光谱得到的工作曲线斜率较大, 但它们的检出限并没有成比例降低。

## 2.5 人工混合样品

移取已知量的苊、咔唑、苯并[ $\alpha$ ]芘和苊溶液配制人工混合样品。在与工作曲线相同条件下进行导数恒能量同步荧光光谱测量, 测得的导数荧光信号查对相应的工作曲线即得各组分量值, 测定结果见表 2。

Table 1 Analytical results

Compound	10 <sup>6</sup> Linear range (g · mL <sup>-1</sup> )	Method	Calibration graph		Blank signal		10 <sup>9</sup> Det. limit (g · mL <sup>-1</sup> )
			$I=ac+b$	$r$	Mean	S. D.	
Fluorene	0~2.0	A(0)	$I=5.74 \times 10^3 c - 1.56$	0.999 7	1.51	1.43	0.75
		B(1)	$I=3.28 \times 10^4 c - 0.84 \times 10^2$	0.999 7	3.44	2.02	0.18
Carbazole	0~2.0	A(0)	$I=2.39 \times 10^3 c + 2.23$	0.999 8	1.34	1.51	1.9
		B(1)	$I=1.46 \times 10^4 c + 0.69 \times 10^2$	0.999 9	3.74	2.07	0.43
Benzo[ $\alpha$ ]pyrene	0~1.2	A(0)	$I=2.16 \times 10^3 c - 0.88 \times 10^2$	0.999 8	1.80	1.30	1.8
		B(1)	$I=1.59 \times 10^4 c - 7.64 \times 10^2$	0.999 8	3.48	1.58	0.30
Perylene	0~1.2	A(0)	$I=1.06 \times 10^4 c - 10.89$	0.997 8	1.69	0.08	0.022
		B(1)	$I=1.86 \times 10^4 c + 78.1$	0.999 8	2.73	0.12	0.019

A(0), B(1)=zerother, first constant energy synchronous spectra, respectively;  $I$ =Intensity;  $c$ =concentration in  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ;  $a$  and  $b$ =constant; The mean value is based on eleven blank measurements. S. D. represents the standard derivation of blank signal. Limit of detection, concentration given a signal three times the standard derivation of blank measurements

Table 2 Determination of four compounds for artificial samples

Samples	10 <sup>8</sup> Amount known/(g · mL <sup>-1</sup> )				10 <sup>8</sup> Amount found <sup>a</sup> /(g · mL <sup>-1</sup> )				Relative error/%			
	Flu*	Car*	BaP*	Pery*	Flu*	Car*	BaP*	Pery*	Flu*	Car*	BaP*	Pery*
1	50.0	100.0	1.0	8.0	49.3	103.0	0.98	8.03	-1.4	+3.0	-2.0	+0.4
2	40.0	80.0	2.0	4.0	39.0	84.0	2.08	4.04	-2.5	+5.0	+4.0	+1.0
3	30.0	50.0	5.0	5.0	28.8	49.5	5.0	4.8	-4.0	-1.0	0.0	-4.0
4	20.0	40.0	6.0	2.0	20.5	39.6	5.8	2.06	+2.5	-1.0	-3.3	+3.0
5	0.0	60.0	4.0	6.0	0.0	60.3	3.8	6.2	0.0	+0.5	-5.0	+3.3
6	8.0	70.0	3.0	10.0	8.1	71.8	2.9	10.2	+1.3	+2.6	-3.3	+2.0

\* Flu, Car, BaP and Pery represent Fluorene, Carbazole, Benzo[ $\alpha$ ]pyrene, Perylene respectively. <sup>a</sup> with derivative constant-energy synchronous fluorescence technique

## 2.6 实际样品的测定

### 2.6.1 水样

为了考察方法的可行性,采用加标回收法,考察了不同浓度比的苊、苊唑、苯并[ $\alpha$ ]苊和花在水样中的回收率。

取 50 mL 河水、自来水各 4 份加入微量不同浓度比的苊、苊唑、苯并[ $\alpha$ ]苊和花的环己烷溶液,摇匀,然后用 10 mL 的环己烷分 3 次萃取。采用  $\Delta\bar{\nu}=1\,400\text{ cm}^{-1}$  进行导数同步扫描,结果见表 3 和 4 表。

Table 3 Recovery of four compounds of river samples

Samples	10 <sup>8</sup> Amount added/(g · mL <sup>-1</sup> )				10 <sup>8</sup> Amount <sup>a</sup> found/(g · mL <sup>-1</sup> )				Recovery/%			
	Flu	Car	BaP	Pery	Flu	Car	BaP	Pery	Flu	Car	BaP	Pery
1	50.0	100.0	1.0	8.0	46.0	95.3	1.05	7.9 <sup>*</sup>	92.0	95.3	105.0	98.8
2	40.0	80.0	2.0	4.0	39.0	80.5	1.95	4.03	97.5	100.6	97.5	108.0
3	30.0	50.0	5.0	5.0	27.0	51.5	4.80	4.8	90.0	103.0	96.0	96.0
4	20.0	40.0	6.0	2.0	18.5	39.8	5.98	1.95	92.5	99.5	99.6	97.5

\* as Table 2

Table 4 Recovery of four compounds for tap water samples

Samples	10 <sup>8</sup> Amount added/(g · mL <sup>-1</sup> )				10 <sup>8</sup> Amount <sup>a</sup> found/(g · mL <sup>-1</sup> )				Recovery/%			
	Flu	Car	BaP	Pery	Flu	Car	BaP	Pery	Flu	Car	BaP	Pery
1	50.0	100.0	1.0	8.0	47.0	104.0	9.2	7.8	94.0	104.0	92.0	97.5
2	40.0	80.0	2.0	4.0	38.0	80.3	1.92	3.6	95.0	104.0	96.0	90.0
3	30.0	50.0	5.0	5.0	28.0	51.2	4.7	4.6	93.3	102.4	94.0	92.0
4	20.0	40.0	6.0	2.0	19.5	37.4	5.6	1.9	97.5	93.5	93.3	95.0

\* as table 2

### 2.6.2 大气飘尘样

取福建省龙岩市大气飘尘样,将样品滤膜置于具塞磨口试管中,加入一定体积的环己烷直接萃取,取萃取液直接进

行荧光测定。

采用导数同步荧光法( $\Delta\bar{\nu}=1\,400\text{ cm}^{-1}$ )测定大气飘尘中多环芳烃含量。大气飘尘样 3 的零阶、一阶导数同步荧光光

谱见图 3。在光谱图 3(a)中 380, 438 nm 处分别呈现苯并[ $\alpha$ ]芘、芘的特征峰, 但光谱出现很强的荧光背景, 影响了鉴别

的可靠性。由光谱图 3(b)可见, 一阶导数同步荧光光谱各组

分峰结构特征明显, 使各组分得到有效鉴别。

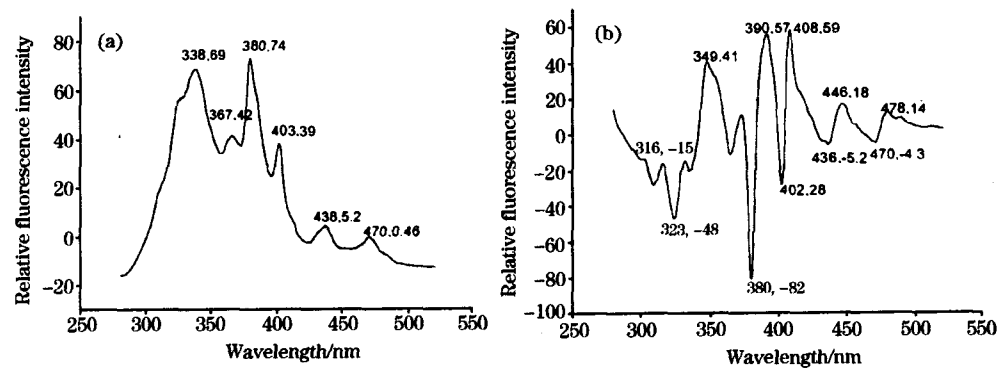


Fig. 3 Zero (a) and first (b) derivative synchronous fluorescence spectra of sample 3 for airborne particulates  $\Delta\bar{\nu}=1\,400\text{ cm}^{-1}$

在大气飘尘样品滤膜上按表 5 的浓度比例加入芴、芘、苯并[ $\alpha$ ]芘和芘的标准溶液, 考察加标回收率, 同上步骤

萃取、测定, 结果见表 5。

Table 5 Recovery of four compounds for airborne particulates

No	10 <sup>8</sup> Amount present/(g · mL <sup>-1</sup> )				10 <sup>8</sup> Amount <sup>a</sup> added/(g · mL <sup>-1</sup> )				10 <sup>8</sup> Total amount found <sup>a</sup> /(g · mL <sup>-1</sup> )				Recovery/%			
	Flu	Car	BaP	Pery	Flu	Car	BaP	Pery	Flu	Car	BaP	Pery	Flu	Car	BaP	Pery
1	0	0	0.70	11.8	4.0	8.0	1.0	8.0	3.9	8.05	1.72	20.0	97.5	100.6	101.0	101.0
2	0	0	0.45	5.1	3.0	6.0	2.0	4.0	2.8	6.08	2.50	9.20	93.3	101.0	102.0	98.9
3	0	0	0.50	8.4	2.5	5.0	2.5	5.0	2.3	5.08	2.90	13.2	92.0	102.0	96.7	98.5
4	0	0	0.15	2.9	2.0	4.0	3.0	2.0	1.8	3.65	3.00	4.8	90.0	91.2	95.2	98.0

as table 2

## 参 考 文 献

- [1] Inman E L, Winefordner J D. *Anal. Chem.*, 1982, 54: 2018.
- [2] LI Yao-qun, HUANG Xian-zhi, CHEN Guo-zhen(李耀群, 黄贤智, 陈国珍). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 1991, 36(17): 1312.
- [3] Li Y Q, Huang X Z, Xu J G, et al. *Anal. Chim. Acta*, 1992, 256: 285.
- [4] LI Yao-qun, SHI Ning, QIAN Fang(李耀群, 时 宁, 钱 方). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1997, 18(4): 538.
- [5] Pulgarin J A M, Molina A A. *Talanta*, 1994, 41: 21.
- [6] Eiroa A A, Blanco E V, Machia P L. *Analyst*, 2000, 125(7): 1321.
- [7] Eiroa A A, Blanco E V, Machia P L. *Talanta*, 2000, 51(4): 677.
- [8] Eiroa A A, Huckins S R, Blanco E V. *Appl. Spectrosc.*, 2000, 54(10): 1534.
- [9] HE Li-fang, LIN Dan-li, LI Yao-qun(何立芳, 林丹丽, 李耀群). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2004, 24(11): 1384.
- [10] AODENG Gao-wa, ZHANG Ying, FAN Hai-yan(敖登高娃, 张 莹, 樊海燕). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(8): 1530.

## Rapid Simultaneous Analysis of Fluorene, Carbazole, Benzo[ $\alpha$ ]pyrene, and Perylene by Derivative-Constant Energy Synchronous Fluorescence Spectroscopy

ZHANG Ru-ping, HE Li-fang\*

Department of Chemistry, Longyan College, Longyan 364000, China

**Abstract** A new method of derivative constant-energy synchronous fluorescence (CESF) spectroscopy for the simultaneous determination of fluorene, carbazole, benzo[ $\alpha$ ]pyrene and perylene was developed. The comparison and explanation of its performance are presented. The derivative CESF spectra are apparently more structured than the direct CESF. The scanning of derivative CESF is more effective than derivative constant-wavelength synchronous fluorescence spectroscopy. By using this method, real samples (tap water, seawater and airborne particulates) were determined directly and good results were obtained. The recoveries in tap water, seawater and airborne particulates were 90.0%-108.0%, 90.0%-104.0% and 90.0%-102.0% respectively.

**Keywords** Constant-energy synchronous fluorescence spectroscopy; Polynuclear aromatic hydrocarbons; Derivative technique

(Received Nov. 20, 2005; accepted Feb. 26, 2006)

\* Corresponding author