

[研究简报]

环糊精诱导二苯甲酮敏化  $\alpha$ -溴代萘室温磷光分析法

谢剑炜 许金钧 陈国珍

刘长松

(厦门大学化学系、现代分析化学研究所, 厦门, 361005) (山西大学化学系, 太原)

关键词 二苯甲酮, 敏化室温磷光,  $\alpha$ -溴代萘, 环糊精

胶束、环糊精等有序介质能有效地使能量给体和受体更为接近, 提高其有效浓度和能量转移效率, 从而提高敏化室温磷光(RTP)分析法的灵敏度。通常是选择丁二酮或1,4-二溴代萘作为受体来观察敏化 RTP<sup>[1,2]</sup>。本文报道了 $\beta$ -环糊精溶液中二苯甲酮敏化 $\alpha$ -溴代萘(BrN)的室温磷光, 在不除氧条件下, 可观察到强的 RTP 发射。建立了几种芳香烃混合物中测定 BrN 的室温磷光分析法。

## 1 实验部分

1.1 仪器和试剂 Perkin-Elmer LS-50B 荧光分光光度计带恒温装置, 温度控制在  $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。 $\beta$ -环糊精(CD, 苏州味精厂), 经沸水三次重结晶提纯, 真空干燥; $\alpha$ -溴代萘(BrN, 上海试剂一厂), 经减压蒸馏提纯; 二苯甲酮(BP, 上海试剂一厂), 分析纯; 菲(Phen, Fluka)。其它试剂均为国产分析纯或经提纯。水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法 称取一定量 BrN 及 BP 的甲醇溶液于 10 mL 比色管中, 蒸干甲醇后加入 0.01 mol/L 的 CD 溶液定容(或再加入一定量的环己烷), 剧烈震荡后, 以 254 nm 或 285 nm 为激发波长、498 nm 为发射波长, 在 LS-50B 荧光分光光度计磷光方式下(延迟时间 0.1 ms, 门宽 5 ms, 闪烁计数 1, 循环次数 40)测量 RTP 强度或扫描光谱。按文献<sup>[3]</sup>方法测量寿命。

## 2 结果与讨论

2.1 CD/BP/BrN 三元包络物的磷光光谱 以 BP 作为能量给体的分子内或分子间能量转移

在 77 K 低温下已被观察到<sup>[4,5]</sup>。通过实验我们发现在 CD 溶液中 BP 可敏化 BrN 发射强的 RTP, 并讨论了二苯甲酮作为敏化剂和环糊精的空间填充剂的双重作用<sup>[6]</sup>, 本文就其分析应用进行了研究。由图 1 所示的 RTP 光谱可见, 不论在 254 nm 还是在 285 nm 激发, 均能观察到 BrN 在 498 nm 发射的 RTP, 其中 254 nm 和 285 nm 分别为 BP 和 BrN 的最大激发波长。

2.2  $\beta$ -环糊精对 RTP 的影响 随着 CD 浓度的增大, 254 nm 和 285 nm 激发的 RTP 均相应

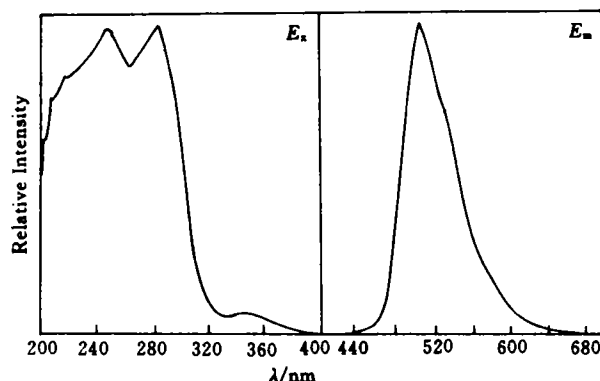


Fig. 1 RTP excitation and emission spectra of  $\alpha$ -BrN sensitized by benzophenone in aerated  $\beta$ -cyclodextrin solution

收稿日期: 1995-01-12. 联系人: 许金钧, 第一作者: 谢剑炜, 男, 31岁, 博士研究生, 讲师。

增大, 当 CD 浓度达一定值后, 对 RTP 影响较小. 实验时选择 CD 用量为 0.01 mol/L.

**2.3 二苯甲酮对 RTP 的影响** 当体系中 BP 不存在时, 无论在 254 nm 还是 285 nm 波长激发, 均观察不到 RTP 发射. 但随着 BP 的加入, 体系的 RTP 迅速增强, 在一定浓度后变化又趋于平缓, 如图 2 所示. 加入 BP 由于形成 CD/BP/BrN 三元包络物, 如以 254 nm 波长激发, 此时 BP 与 BrN 分子之间发生三重态-三重态能量转移, 产生敏化 BrN 的 RTP. 当以 285 nm 波长激发, 一方面由于发生 BrN 向 BP 的单重态-单重态能量转移和紧接着又发生的 BP 向 BrN 的三重态-三重态能量转移, 产生敏化 BrN 的 RTP; 而更主要的是由于 BP 对 CD 的空间填充作用, 使 BrN 所处微环境刚性增强, 从而增强 BrN 自身的 RTP 发射<sup>[6]</sup>. 因此, 我们以 254 nm 为激发波长进行 BrN 的敏化 RTP 测定, 以 285 nm 为激发波长进行 BrN 的 RTP 测定. 如图 2 所示, 在 BP 浓度为  $3 \times 10^{-5}$  mol/L 时, 254 nm 激发的敏化磷光最强; 在 BP 浓度为  $1 \times 10^{-1}$  mol/L 时, 285 nm 激发的 RTP 最强, 实验时选择相应的最佳浓度.

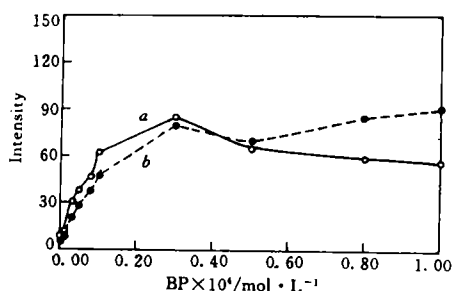


Fig. 2 Influence of BP concentration on RTP intensity with excitation wavelengths of (a) 254 nm and (b) 285 nm, respectively

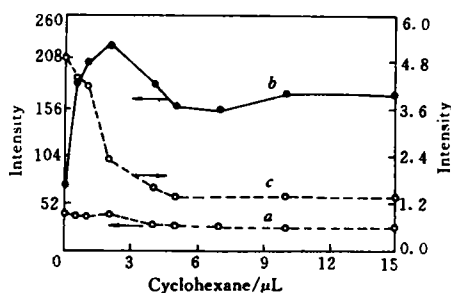


Fig. 3 Influence of cyclohexane on RTP intensity with excitation wavelength of (a) 254 nm, (b) 285 nm and (c) 340 nm, respectively

**2.4 环己烷对 RTP 的影响** 环己烷作为空间填充剂能诱导 BrN 的 RTP 发射<sup>[6]</sup>, 与 BrN 之间不存在能量转移作用, 因此若在上述三元包络物体系中加入环己烷, 则 285 nm 激发的 RTP 应显著增强, 实验证实如此. 图 3 为不同激发波长激发的 RTP 发射强度随环己烷浓度的变化曲线, 可见随着环己烷浓度增大, 由于环己烷与 CD 的包络作用较强, 能将 CD 中更多的 BP 替代出 CD 内腔, 减小了 BP 与 BrN 分子间的三重态能量转移, 致使 340 nm 激发的 RTP 逐渐下降(曲线 c); 254 nm 激发的 RTP 发射也呈类似趋势(曲线 a). 但由于环己烷的空间填充作用, 仍使 285 nm 激发的 BrN 的 RTP 发射随环己烷浓度的增大而增强(图 3 曲线 b). 实验表明上述能量转移过程是存在的. 若体系中加环己烷时, 实验选择最佳用量为 0.2  $\mu\text{L}/\text{mL}$ .

**2.5 干扰实验** 通过实验发现  $\beta$ -溴代萘、菲、萘等分别在 CD/BP 体系和非通  $\text{N}_2$  除氧的条件下观察不到或仅有很弱的 RTP 发射. 干扰实验结果表明  $\beta$ -溴代萘、菲、萘分别在 3、1.5、10 倍量于  $\alpha$ -BrN 时不干扰  $\alpha$ -BrN 的测定.

**2.6 分析特性** 配制一系列 CD/BP/BrN 和 CD/BP/BrN/ $\text{C}_6\text{H}_{12}$  溶液, 分别在 254 nm 和 285 nm 激发下通  $\text{N}_2$  或不通  $\text{N}_2$  时, 得到  $\alpha$ -BrN 的检出限、相对标准偏差和线性范围列于表 1.

**2.7 合成样的回收率实验** 分别移取不同量的  $\beta$ -溴代萘、菲、萘与  $\alpha$ -BrN 混合配制人工合成样, 测定结果如表 2 所示.

Table 1 The analytical curve characteristics of  $\alpha$ -BrN

Systems	Linear range		Detection limit <sup>a</sup>		RSD <sup>b</sup>	
	285 nm	254 nm	285 nm	254 nm	285 nm	254 nm
CD-BP-BrN	$0 \sim 4 \times 10^{-5}$	$0 \sim 4 \times 10^{-5}$	$3.38 \times 10^{-9}$	$9.14 \times 10^{-9}$	1.7	2.3
CD-BP-BrN(N <sub>2</sub> )	$0 \sim 1 \times 10^{-5}$	$0 \sim 1 \times 10^{-5}$	$1.09 \times 10^{-9}$	$4.01 \times 10^{-9}$	2.1	2.7
CD-BP-BrN-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	$0 \sim 4 \times 10^{-5}$	$0 \sim 4 \times 10^{-5}$	$1.67 \times 10^{-8}$	$5.27 \times 10^{-8}$	3.2	2.9
CD-BP-BrN-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (N <sub>2</sub> )	$0 \sim 1 \times 10^{-5}$	$0 \sim 1 \times 10^{-5}$	$2.01 \times 10^{-8}$	$2.51 \times 10^{-8}$	3.5	3.0

a. Detection limit was calculated according to the three times of standard deviation of the blank measurements divided by the slope of analytical curve; b. RSD;  $5 \times 10^{-6}$  mol/L,  $n = 11$ .

Table 2 The recovery test of  $\alpha$ -BrN

No.	Added amounts $\times 10^6 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$				Found amounts	Recoveries ( $n = 3$ )
	$\alpha$ -BrN	$\beta$ -BrN	Phen	Naph	$\alpha$ -BrN $\times 10^6 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	(%)
1	5.0	5.0	2.5	10	4.9	98
2	5.0	10	5.0	20	4.7	94
3	10	10	5.0	20	9.6	96
4	10	20	10	40	9.4	94

## 参 考 文 献

- 1 Deluaccia F. J., Cline Love L. J., Anal. Chem., 1984, 56: 2811
- 2 Deluaccia F. J., Cline Love L. J., Talanta, 1985, 32: 665
- 3 Chen G. Z., Huang X. Z., Xu J. G., *et al.*, Fluorescence Analysis (second edited), Beijing: Science Press, 1990; 16
- 4 Turro N. J., Modern Molecular Photochemistry, Benjamin/Cummings; Menlo Park, C. A., 1978; Chapter 9
- 5 Tabushi I., Fujita K., Yuan L. C., Tetrahedron Lett., 1977, (29): 2503
- 6 Xie J. W. (谢剑炜), Ph. D. Dissertation, Xiamen University (厦门大学博士论文), 1995

Sensitized Room Temperature Phosphorimetry of  $\alpha$ -Bromonaphthalene by Benzophenone in Aerated  $\beta$ -Cyclodextrin Solution

XIE Jian-Wei, XU Jin-Gou\*, CHEN Guo-Zhen,

LIU Chang-Song

(Dept. of Chem., Xiamen University, Xiamen, 361005)

(Dept. of Chem., Shanxi University)

**Abstract** The sensitized  $\alpha$ -bromonaphthalene room temperature phosphorimetry by benzophenone in aerated  $\beta$ -cyclodextrin solution is presented. The room temperature phosphorescence is observed when benzophenone is introduced into aqueous solution containing  $\alpha$ -bromonaphthalene and  $\beta$ -cyclodextrin. The results show that the phosphorescence enhancement induced by benzophenone is related to the function of benzophenone as both sensitizing and space-filling agents. The affecting factors on room temperature phosphorescence have been studied. The linear dynamic range between the concentration of  $\alpha$ -bromonaphthalene and the phosphorescence intensity is  $0 \sim 4 \times 10^{-5}$  mol/L. The detection limit is  $1.09 \times 10^{-9}$  mol/L. The method has been applied to the detection of  $\alpha$ -bromonaphthalene in artificial mixture containing  $\alpha$ - and  $\beta$ -bromonaphthalene, naphthalene, phenanthrene.

**Keywords** Benzophenone, Sensitized room temperature phosphorimetry,  $\alpha$ -Bromonaphthalene, Cyclodextrin

(Ed.: Z, A)