

荧光光度法测定大气中痕量二氧化硫

朱国辉¹ 朱庆枝^{*2} 许金钩²

¹(漳州师范学院化学系,漳州 363000)

²(国家教育部材料和生命过程分析科学开放实验室,厦门大学化学系,厦门 361005)

摘 要 在弱酸性介质中,碘与荧光素反应导致荧光素荧光强烈猝灭,而 SO_3^{2-} 的存在可以有效地抑制这种猝灭作用,使得体系荧光强度增强,籍此可测定痕量 SO_3^{2-} 。线性范围为 25 ~ 150 $\mu\text{g/L}$;检出限为 8.7 $\mu\text{g/L}$ 。该法快速、灵敏、选择性好、操作简便,用于大气中二氧化硫实际样品分析,结果令人满意。

关键词 荧光素,碘,亚硫酸根,二氧化硫,荧光光度法

1 引 言

目前,二氧化硫已成为大气中的主要污染物,严重危害生态环境和人类健康。因此,建立灵敏、准确的二氧化硫测定方法具有重要意义。美国环境保护机构采用 Scaringgelli 等改进的 West-Gaeke 方法^[1]作为测定大气中二氧化硫浓度的标准方法;Axelrod 等报道了甲醛-亚硫酸氢盐混合液与荧光物质反应形成非荧光物质的方法测定大气中二氧化硫^[2];Dasgupta^[3]利用盐酸副品红代替 1-萘胺化盐酸盐使 Schiff 反应的荧光改型来测定二氧化硫;最近, Gong Guoquan 等^[4]提出了二氯荧光素-溴体系荧光增强法测定二氧化硫的方法。

本文利用荧光素为荧光试剂,研究了在碘存在下间接荧光法测定二氧化硫的新方法。该法快速、灵敏、选择性好、操作简便,用于大气中二氧化硫实际样品分析,结果令人满意。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

LS-30 型荧光分光光度计(Perkin Elmer 公司)。荧光素储备溶液: 1.0×10^{-4} mol/L(乙醇配制),临用时用水稀释成 5.0×10^{-7} mol/L 的操作溶液;碘储备溶液: 1.0 g/L,操作溶液: 10 mg/L(均乙醇配制);亚硫酸根标准溶液(临用现配): 5.0 mg/L;柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲溶液(pH 5.0 ~ 7.6)。所用试剂均为分析纯,水为 3 次重蒸去离子水。

2.2 实验方法

移取 0.24 mL 5.0×10^{-7} mol/L 荧光素溶液于 10 mL 容量瓶中,加入 0.6 mL pH = 5.8 的柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲溶液和一定量的亚硫酸根标准溶液,加水少许,摇匀。加入 0.3 mL 碘溶液(10 mg/L),用水定容后摇匀。在 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 485/515$ nm 处测定体系相对荧光强度。

3 结果与讨论

3.1 激发与发射光谱

荧光素、荧光素- I_2 以及荧光素- I_2 - SO_3^{2-} 3 个体系的激发和发射光谱如图 1 所示。从图 1 可

以看出, 荧光素的荧光光谱与荧光素- I_2 以及荧光素- I_2 - SO_3^{2-} 体系的荧光光谱类似, 最大激发和发射波长均为 484 nm 和 515 nm, 但在荧光素体系中加入 I_2 后, 体系的相对荧光强度大幅度下降; 当荧光素- I_2 体系中有 SO_3^{2-} 离子存在时, 荧光素- I_2 - SO_3^{2-} 体系的相对荧光强度和荧光素- I_2 体系相比有明显的升高。这说明 I_2 对荧光素有强烈的猝灭作用, 当有 SO_3^{2-} 离子存在时, 由于 SO_3^{2-} 和 I_2 反应而消耗掉部分 I_2 , 因此可以有效抑制 I_2 对荧光素荧光的猝灭作用, 而使体系相对荧光强度回升。

3.2 酸度影响

实验结果表明, 当 pH 在 5.6~6.0 范围内, 体系的相对荧光强度最大且稳定。本文选择 pH = 5.8。

3.3 荧光素和碘浓度的影响

实验表明, 当荧光素浓度在 1.0×10^{-8} ~ 1.4×10^{-8} mol/L 范围内时, 方法灵敏度最高且稳定, 本文选择荧光素浓度为 1.2×10^{-8} mol/L。 I_2 用量的影响如图 2 所示, 当 I_2 浓度较小时, I_2 不足于猝灭荧光素的荧光, 方法灵敏度不高; 反之, 当 I_2 浓度大于 0.33 mg/L 时, 存在的 I_2 过量, 使得 SO_3^{2-} 对荧光素- I_2 体系的荧光回升受到影响, 体系荧光强度增强不大; 当 I_2 的浓度为 0.30 mg/L 时, 体系的测定灵敏度最高。本文选择 I_2 浓度为 0.30 mg/L。

3.4 工作曲线、检出限及精密度

在最佳条件下制作工作曲线。线性范围为 0.025 ~ 0.15 mg/L SO_3^{2-} , 回归方程为: $\Delta F = 74.62C + 3.62$ (C 为 10 mL 中的 μg 数), 相关系数为 0.9986。检出限为 8.7 $\mu g/L$ ($3\sigma/K$, $n = 10$)。对 0.06 mg/L SO_3^{2-} 进行 10 次平行测定的 RSD 为 1.05%。

3.5 稳定性实验

结果表明, 体系的相对荧光强度在溶液配制好摇匀后至 6 h 内处于稳定状态。方法稳定性可以满足实际样品测定的要求。

3.6 共存离子影响

对于测定 0.08 mg/L 的 SO_3^{2-} , 当允许误差为 $\pm 5\%$ 时, 共存离子的允许量为: K^+ 、 Na^+ 、 Sr^{+} 、 Cl^- (1000 倍); Li^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- (500 倍); SiO_3^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} (200 倍); Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 CO_3^{2-} (100 倍); Br^- 、 V^{5+} 、 Cu^{2+} (80 倍); Pb^{2+} (40 倍); Ni^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Mn^{2+} (20 倍); F^- (15 倍); NO_2^- (10 倍) 不影响测定。

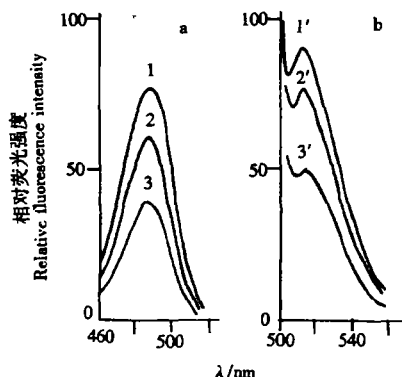


图 1 激发光谱(a)与发射光谱(b)

Fig.1 Excitation (a) and emission spectra (b)
1, 1'. 荧光素 (fluorescein); 2, 2'. 荧光素- I_2 - SO_3^{2-} (fluorescein- I_2 - SO_3^{2-}); 3, 3'. 荧光素- I_2 (fluorescein- I_2)。荧光素 (fluorescein): 1.2×10^{-7} ; I_2 : 0.15 mg/L; SO_3^{2-} : 120 $\mu g/L$ 。

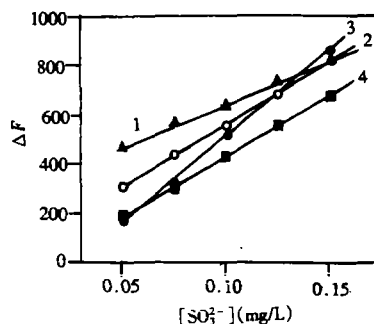


图 2 碘的用量对荧光素- I_2 - SO_3^{2-} 体系荧光增强的影响

Fig. 2 Effect of the concentration of I_2 solutions on fluorescence enhancement in the fluorescein- I_2 - SO_3^{2-} system

碘浓度 (concentration of I_2): 1. 0.24 mg/L.; 2. 0.27 mg/L.; 3. 0.30 mg/L.; 4. 0.33 mg/L.

4 样品测定

将不同地方受 SO_2 污染的空气以 0.25 L/min 的速度通入气体吸收装置,用 45 mL 1.0×10^{-3} mol/L NaOH 溶液吸收 200 min, 然后用 0.1 mol/L H_2SO_4 中和,用水稀释至 50 mL。随后马上取出吸收的实际样品溶液按实验方法进行测定,同时做回收试验,结果列于表 1。从测定结果计算出受污染的大气中 SO_2 含量分别为 0.11、0.13 与 0.16 mg/m^3 。由表 1 可见,对于实际样品的测定,方法的 RSD 为 4.43% ~ 5.12%,回收率为 95% ~ 108%,结果令人满意。

表 1 大气中 SO_2 含量的测定

Table 1 Determination of atmospheric sulphur dioxide

试样号 Sample No.	测得值 (μg) Obtained	RSD (%) ($n = 6$)	SO_3^{2-} 加入量 (μg) Added	SO_3^{2-} 测得总量 (μg) Found	回收率 (%) Recovery
1	0.44	4.4	0.20	0.63	95
2	0.52	4.9	0.40	0.93	102
3	0.63	5.1	0.60	1.28	108

References

- West P W, Gaeke G C. *Anal. Chem.*, 1956, 28:1816
- Axelrod H D, Boxelli J E, Lodge J P. *Anal. Chem.*, 1970, 42:512
- Dasgupta P K. *Anal. Chem.*, 1981, 53:2084
- Gong G Q, Xia H, Wang H G. *Anal. Letts.*, 1995, 28:909

A Fluorimetric Method for the Determination of Atmospheric Sulphur Dioxide

Zhu Guohui¹, Zhu Qingzhi^{*2}, Xu Jingou²

¹(Department of Chemistry, Zhangzhou Teachers' College, Zhangzhou 363000)

²(The Key Laboratory of Analytical Sciences of Ministry of Education, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract A novel fluorimetric method has been developed for rapid determination of atmospheric sulphur dioxide with fluorescein as a fluorogenic reagent ($\lambda_{\text{ex}} = 485 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 515 \text{ nm}$) at pH 5.6 ~ 6.0. In weak acidic medium, iodine reacted with fluorescein to produce a non-fluorescence species and cause the fluorescence quenching. However, this fluorescence quenching effect was largely decreased in the presence of SO_3^{2-} due to the reaction between iodine and SO_3^{2-} . Thus, the fluorescence intensity of fluorescein- I_2 system enhanced when SO_3^{2-} was added. The calibration graph is linear over the range 25 ~ 150 $\mu\text{g}/\text{L}$ SO_3^{2-} . The detection limit is 8.7 $\mu\text{g}/\text{L}$ SO_3^{2-} . The method is rapid, sensitive and simple, it has been applied to the determination of atmospheric sulphur dioxide with satisfactory results.

Keywords Fluorescein, iodine, sulphur dioxide, fluorimetry

(Received 11 December 1998; accepted 23 March 1999)