

## 恒能量同步荧光法快速同时测定蒽和 9,10-二甲基蒽

何立芳<sup>1,2</sup>, 林丹丽<sup>1</sup>, 李耀群<sup>1\*</sup>

1. 厦门大学化学化工学院与现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005  
2. 龙岩学院化学系, 福建 龙岩 364000

**摘要** 建立了蒽和 9,10-二甲基蒽的同时恒能量同步荧光分析法。它们的恒能量同步荧光光谱和常规荧光光谱相比, 分辨力明显提高。蒽和 9,10-二甲基蒽的线性范围分别为  $0 \sim 2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  和  $0 \sim 5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 检出下限分别为  $2.2 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  和  $1.7 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 相对标准偏差不大于 2%。水样中蒽和 9,10-二甲基蒽的回收率为 85% ~ 103%。该方法简便快速, 无需预分离。

**关键词** 蒽; 9,10-二甲基蒽; 荧光; 同步扫描

**中图分类号**: O657 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2004)11-1384-04

### 引言

多环芳烃性质很相似, 检测时往往很难确定它们混合物的组成。多环芳烃有强的荧光, 但它们的激发和发射光谱往往重叠严重。因此, 多环芳烃混合物分析通常需经过繁杂的预分离步骤, 例如使用薄层层析或色谱分离后再进行荧光检测<sup>[1,2]</sup>。

同步荧光法具有选择性好、灵敏度高、干扰少等特点<sup>[3]</sup>。近年来该方法已得到迅速的发展, 尤其是应用于多环芳烃混合物的分析方面。恒能量同步荧光法在克服拉曼光干扰、提高分析灵敏度等方面均有显著效果, 具有其他同步荧光法所没有的独特优点<sup>[4,5]</sup>。该法是在激发波长和发射波长的同时扫描过程中, 保持两者之间一个恒定的能量差关系。若选择一固定能量差等于某一振动能级差, 则在同步扫描中, 当激发能量和发射能量刚好匹配一个特定的吸收-发射的跃迁条件时, 该跃迁处于最佳条件, 由此产生的同步荧光信号可达最大强度<sup>[5]</sup>。因而, 恒能量同步荧光法分辨清晰, 峰强度高, 结构特征分明, 更适用于多环芳烃的分析<sup>[6-12]</sup>。本文建立了蒽和 9,10-二甲基蒽的恒能量同步荧光分析方法。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和试剂

Cary Eclipse 荧光分光光度计。

蒽和 9,10-二甲基蒽储备液: 准确称取 0.1 g 蒽和 9,10-

二甲基蒽, 再用环己烷定容到 500 mL 容量瓶中, 配成  $200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  储备液, 避光存放。

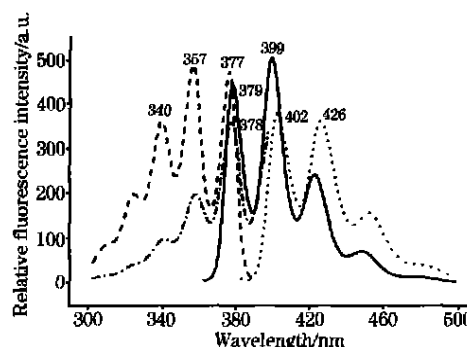
#### 1.2 测定方法

试液倒入石英液池, 置于仪器样品室, 设置仪器扫描参数: 激发和发射单色仪狭缝带通宽度均为 5 nm, 扫描速度  $120 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用  $\bar{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$  的能量差值进行恒能量同步荧光法测定。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 荧光激发光谱和发射光谱

分别取  $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  蒽和  $0.35 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  9,10-二甲基蒽的标准溶液, 扫描其激发和发射光谱, 结果见图 1。



**Fig. 1** Excitation and emission spectra of  $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  anthracene and  $0.35 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  9,10-dimethylanthracene. Excitation (dash) and emission (solid) spectra of anthracene, excitation (dash dot) and emission (dot) spectra of 9,10-dimethylanthracene

收稿日期: 2003-08-26, 修订日期: 2004-02-11

基金项目: 教育部优秀青年教师基金、国家自然科学基金和福建省自然科学基金资助项目

作者简介: 何立芳, 1958年生, 龙岩学院化学系副教授 \*通讯联系人

2.2 恒能量同步荧光光谱和恒能量差的选择

一般多环芳烃 (PAHs) 的振动能层间隔在  $1\ 400 \sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$  间, 这样一个振动能层间隔能量定义为单振动量子单位。用相当于单、双、叁振动量子单位的恒能量差值 和

$235\ \text{cm}^{-1}$  (斯托克斯位移值) 对蒽和 9,10-二甲基蒽单组分和混合物进行恒能量同步扫描, 测绘恒能量同步荧光光谱, 结果如图 2。

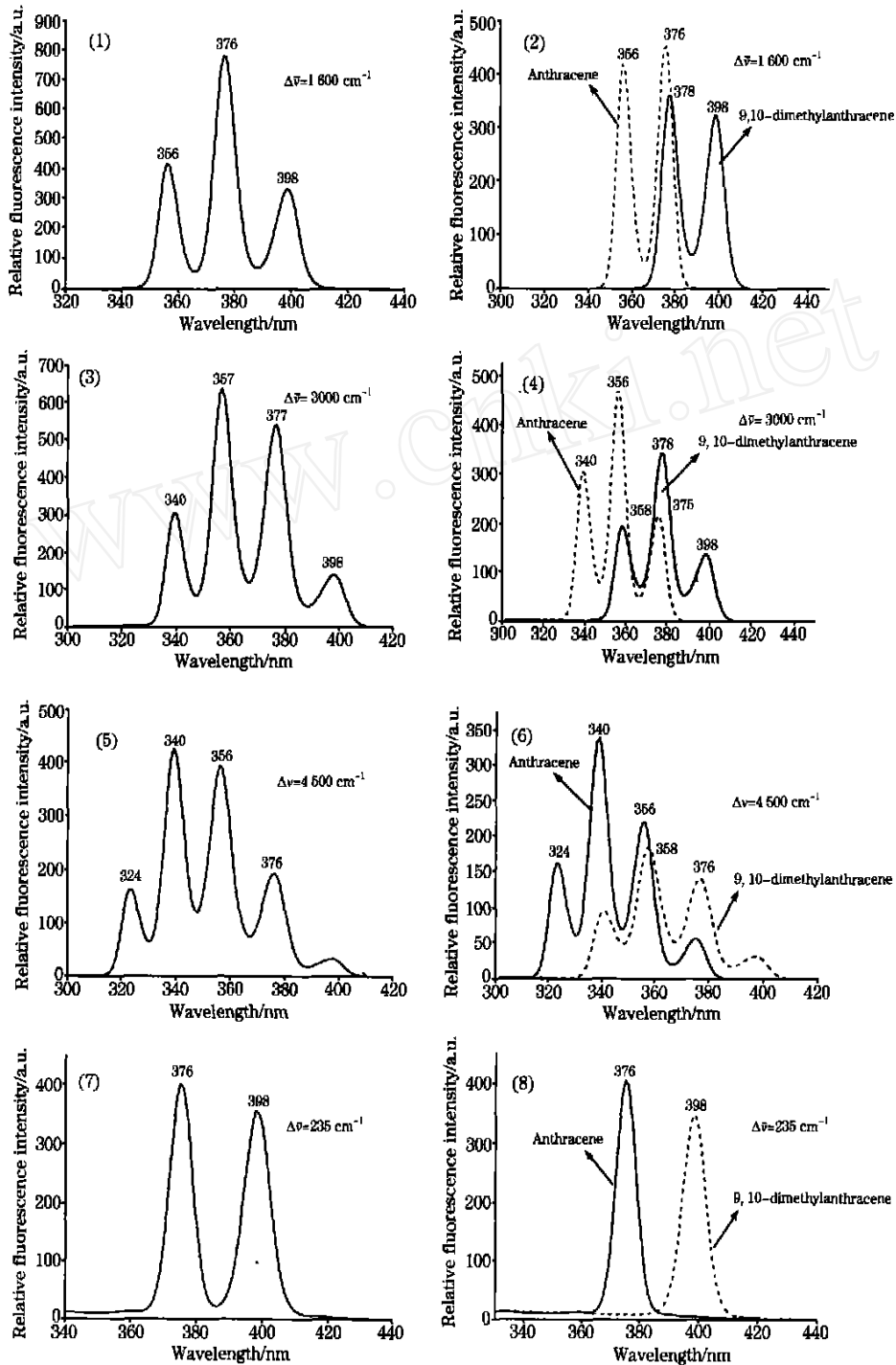


Fig. 2 Constant energy synchronous fluorescence spectra of  $0.5\ \mu\text{g}\ \text{mL}^{-1}$  anthracene,  $0.35\ \mu\text{g}\ \text{mL}^{-1}$  9,10-dimethylanthracene and their mixture in different (1), (3), (5), (7), mixture; (2), (4), (6), (8) single component

可见, 若采用 为参振动量子单位 [ $4\ 500\ \text{cm}^{-1}$ , 如图 2(6)], 光谱彼此交叠较多 (340 和 356 nm 处), 分辨不理

想 若采用 为双振动量子单位 ( $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ), 从图 2(4) 看, 有 4 个峰, 光谱也有重叠现象 (在 356 和 378 nm 处), 且

$= 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$  与环己烷拉曼光  $\nu_{\text{R}}(2\ 900\ \text{cm}^{-1})$  接近, 故  $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$  的  $\nu_{\text{R}}$  亦不是一个好的选择。

为  $235\ \text{cm}^{-1}$  时的恒能量同步光谱 [如图 2(8)] 比激发或发射光谱大为简化 两组分很好地分开, 各出现一个尖峰, 但在低浓度时基线漂移严重, 不利于低浓度定量分析。为单振动量子单位 ( $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ ) 的恒能量同步光谱 [如图 2(2)] 比激发或发射光谱大为简化, 出现了 3 个尖峰, 虽在  $\lambda = 376\ \text{nm}$  处两组分重叠, 但在  $\lambda = 356\ \text{nm}$  和  $\lambda = 398\ \text{nm}$  处分别为蒽和 9,10-二甲基蒽的同步荧光峰, 可用于定量分析。因此, 采用  $\nu = 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$  为本法的恒能量差值。

### 2.3 试样成分的定性鉴别

在恒能量同步荧光光谱中, 每种化合物都有其特定的谱

峰, 据此可进行定性鉴别。

### 2.4 工作曲线和检测限

移取不同量的蒽和 9,10-二甲基蒽的标准溶液分别置于 10 mL 容量瓶中, 环己烷定容。用  $\nu = 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$  进行恒能量同步扫描, 在其恒能量同步荧光光谱上 356 和 398 nm (激发波长) 处分别读取蒽和 9,10-二甲基蒽的恒能量同步荧光峰的信号强度, 而后分别绘制其工作曲线, 结果如图 3, 线性关系良好。蒽和 9,10-二甲基蒽分别在  $0 \sim 2\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $0 \sim 5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  范围内呈线性关系, 线性方程分别为  $y = 13.52 + 0.44x$  和  $y = 3.77 + 0.12x$ , 相关系数分别为 0.998 9 和 0.999 8。以空白三倍标准偏差测得蒽和 9,10-二甲基蒽的检测下限分别为  $2.2\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  和  $1.7\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

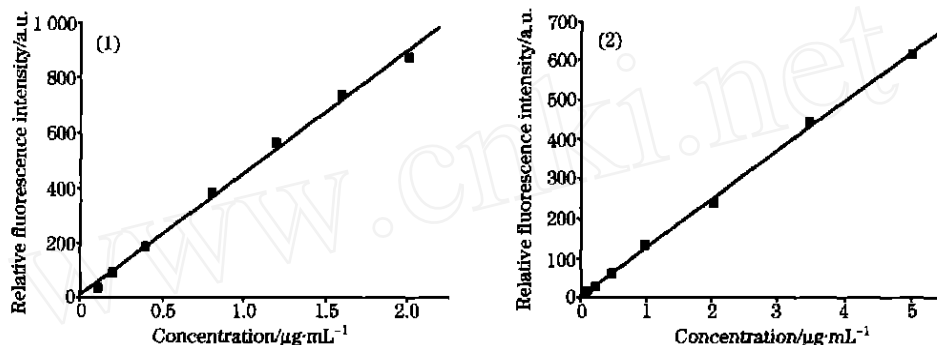


Fig. 3 Calibration curves of anthracene (1) and 9,10-dimethylanthracene (2)

### 2.5 精密度

含  $0.1\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  蒽和  $0.2\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  9,10-二甲基蒽的混合物 6 份, 在相同仪器条件下, 进行恒能量同步扫描。精密度试验结果如表 1。

Table 1 Precision of fluorescence signals

成分	荧光相对强度值	平均值	标准偏差	相对标准偏差/ %
蒽 ( $0.1\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	43.01, 42.01, 42.02, 42.08, 43.27, 42.36	42.46	0.54	1.2
9,10-二甲基蒽 ( $0.2\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	46.96, 46.52, 47.03, 46.74, 46.04, 46.70	46.66	0.36	0.77

### 2.6 人工混合样品和水样中的测定

#### 2.6.1 人工混合样品

移取已知量的蒽和 9,10-二甲基蒽溶液作为人工混合样品, 在与工作曲线相同条件下进行恒能量同步荧光测量。测得的恒能量同步荧光信号值查对相应的工作曲线即得各组分含量值。几个人工混合样品测定结果见表 2。

#### 2.6.2 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蒽和 9,10-二甲基蒽在水样中的回收率。

取 50 mL 海水、自来水各 4 份, 加入不同浓度比的蒽和 9,10-二甲基蒽的环己烷的溶液, 摇匀。然后用 10 mL 的环己烷分三次萃取。采用  $\nu = 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$  进行同步荧光扫描, 结果见表 3。

Table 2 Determination results of known mixture samples

编号	蒽			9,10-二甲基蒽		
	已知量/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	测得量/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	相对误差/ % / %	已知量/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	测得量/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	相对误差/ % / %
1	0.200	0.192	-4.0	0.200	0.194	-3.0
2	0.400	0.434	-5.0	0.600	0.585	-2.5
3	0.600	0.590	-1.6	1.00	1.03	+3.0
4	0.800	0.820	+2.5	1.50	1.51	+0.6
5	1.00	1.03	+3.0	1.00	1.03	+3.0
6	1.20	1.19	-0.83	2.00	2.10	+5.0
7	1.40	1.38	-1.42	2.50	2.52	+0.8
8	1.50	1.48	-1.3	1.80	1.84	+2.2
9	1.70	1.63	-5.0	3.00	3.14	+4.6
10	1.90	1.82	-4.2	3.50	3.58	+2.2

Table 3 Recovery of real water samples

水样来源	样品	添加量/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$		测得量/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$		回收率/ %	
		蒽	9,10-二甲基蒽	蒽	9,10-二甲基蒽	蒽	9,10-二甲基蒽
海水	1	0.400	0.600	0.380	0.520	95	86
	2	0.600	1.000	0.606	0.860	101	86
	3	0.800	1.500	0.780	1.41	98	94
	4	1.000	1.000	0.970	0.85	97	85
自来水	1	0.400	0.600	0.390	0.530	98	88
	2	0.600	1.000	0.530	0.860	86	86
	3	0.800	1.500	0.760	1.55	95	103
	4	1.000	1.000	0.930	0.99	93	99

### 2.7 相互干扰的考察

配制 9,10-二甲基蒽浓度固定 ( $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 而蒽浓度变化的一系列混合物溶液, 采用  $\lambda = 1600 \text{ cm}^{-1}$ , 进行同步荧光扫描。实验发现, 当蒽的浓度在  $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  以下时, 线性关系较好 (如图 3(1)), 并且 9,10-二甲基蒽的荧光强度基本保持不变, 表明蒽对 9,10-二甲基蒽基本无干扰。同样, 配制

蒽浓度固定 ( $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ), 9,10-二甲基蒽浓度变化的一系列混合物溶液, 发现 9,10-二甲基蒽的浓度在  $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  以下时, 线性关系较好 (如图 3(2)), 而蒽的荧光强度也基本保持不变, 同样表明 9,10-二甲基蒽对蒽基本无干扰。

致谢: 感谢厦门大学生命科学学院李庆阁研究员在仪器使用上提供的便利。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Sorrell R. J. *Chromatogr.*, 1997, 185: 655.
- [ 2 ] Dipak K. *Environmental Science & Technology*. 1978, 12: 7.
- [ 3 ] Rubio S, Gómer-Hens A, Ualcarcel M. *Talanta*, 1986, 33: 633.
- [ 4 ] LI Yao-qun, HUANG Xian-zhi, CHEN Guozhen (李耀群, 黄贤智, 陈国珍). *Chinese Science Bulletin (科学通报)*, 1991, 36(17): 1312.
- [ 5 ] LI Yao-qun, HUANG Xian-zhi (李耀群, 黄贤智). *Chinese J. Anal. Chem. (分析化学)*, 1989, 17: 1154.
- [ 6 ] LI Yao-qun, HUANG Xian-zhi (李耀群, 黄贤智). *Chinese J. Anal. Chem. (分析化学)*, 1990, 18(9): 827.
- [ 7 ] HE Wen-qi, YAO Wei-xi, XIE Xue-peng (何文琪, 姚渭溪, 谢学鹏). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 1996, 16(4): 100.
- [ 8 ] 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.
- [ 9 ] Li YQ, Huang XZ, Xu JG, Chen GZ. *Anal. Chim. Acta*, 1992, 256: 285.
- [ 10 ] Eiroa A A, Blanco E V, Machia P L. *Analyst*, 2000, 125(7): 1321.
- [ 11 ] Eiroa A A, Huckins S R, Blanco E V. *Appl. Spectrosc.*, 2000, 54(10): 1534.
- [ 12 ] Eiroa A A, Blanco E V, Machia P L. *Talanta*, 2000, 51(4): 677.

## Constant-Energy Synchronous Fluorescence Spectrometry for Simultaneous Determination of Anthracene and 9,10-Dimethylanthracene

HE Li-fang<sup>1,2</sup>, LIN Dan-li<sup>1</sup>, LI Yao-qun<sup>1\*</sup>

1. Department of Chemistry, the MOE Key Laboratory of Analytical Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, China

2. Department of Chemistry, Longyan College, Longyan 364000, China

**Abstract** A new method of constant-energy synchronous fluorimetry to determine anthracene and 9,10-dimethylanthracene simultaneously is suggested. The spectral resolution of the constant-energy synchronous fluorescence spectra of these two compounds was much higher than that of conventional spectra. The linear ranges for anthracene and 9,10-dimethylanthracene were  $0\text{-}2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  and  $0\text{-}5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  respectively. The detection limits of anthracene and 9,10-dimethylanthracene were  $2.2 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  and  $1.7 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  respectively, and the relative standard deviation was less than 2%. When the new method was used for the determination of anthracene and 9,10-dimethylanthracene in water samples, the recoveries were in the range of 85% to 103%. This method has proved to be simple and rapid.

**Keywords** Anthracene; 9,10-dimethylanthracene; Spectrofluorometry; Synchronous scanning

(Received Aug. 26, 2003; accepted Feb. 11, 2004)