

基于罗丹明 B 的荧光法测定铅离子含量

甘小燕^{1,2} 陈盛余^{1,2*} 赵丹丹^{1,2} 吴秋霞^{1,2} 农嘉怡^{1,2}

1. 百色学院 化学与环境工程学院, 中国·广西 百色 533000

2. 广西城市水环境重点实验室, 中国·广西 百色 533000

摘要: 建立了一种采用罗丹明 B 测定铅离子含量的荧光法。激发波长为 540nm, 选择 570nm 的荧光变化值作为对比, 优化了显色剂用量、pH 值和反应时间的影响。得到最佳分析条件为显色剂用量为 0.4mg/mL, pH6.0 和反应时间为 10min。在优化好的条件下, 荧光变化值与铅离子浓度在 0.2~5.00 μ g/L 的范围内具有良好的线性关系。该方法成功应用于实际样品分析, 结果令人满意。

关键词: 铅离子; 罗丹明 B; 荧光法; 测定

Fluorescence Determination of Lead Ion Based on Rhodamine B

Xiaoyan Gan^{1,2} Shengyu Chen^{1,2*} Dandan Zhao^{1,2} Qiuxia Wu^{1,2} Jiayi Nong^{1,2}

1. College Chemistry & Environment Engineering, Baise University, Baise, Guangxi, 533000, China

2. Guangxi Key Laboratory of Urban Water Environment, Baise, Guangxi, 533000, China

Abstract: A fluorescence method for the determination of lead ion by Rhodamine B was developed. The excitation wavelength was 540 nm. The fluorescence emission wavelength of 570 nm were selected as the comparison. The influence of color development agent dosage, pH value and reaction time was optimized respectively. The optimal analysis conditions were 0.4 mg /mL of the amount of developing agent, pH 6.0 and 10 min reaction time. Under the optimized conditions, the fluorescence change value had a good linear relationship with the concentration of Pb ion from 0.2 μ g/L to 5.00 μ g/L. The method had been successfully applied to actual sample analysis with satisfactory results.

Keywords: lead ion; Rhodamine B; fluorescence method; measure

0 前言

铅是自然界常见的重金属元素之一, 也是环境分析重点关注的重金属元素之一。由于铅离子污染会对人体健康产生危害, 世界卫生组织 (World Health Organization, WHO) 规定饮用水中的铅含量不得高于 10 μ g/L。中国《生活饮用水卫生标准》规定, 地面水及生活饮用水中铅含量不能超过 5 μ g/L。人体内的铅含量超标将会引发各种疾病, 如贫血、哮喘、骨质疏松等^[1-4]。因此, 对环境中的铅离子进行检测以评估其污染程度对人类社会具有重要意义。

目前, 检测铅离子的方法有很多。传统的方法有火焰原子吸收法 (AAS)、石墨炉原子吸收 (GF-AAS)、电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 等^[5-9]。这些传统的检测方法虽然具有很多优点, 但是也存在一些缺点。例如, AAS 法灵敏度低, 测定范围窄。GF-AAS 法灵敏度高, 但检测时间长、稳定性差、成本高。ICP-AES 法线性范围宽, 但谱线干扰严重, 基体效应强。ICP-MS 法灵敏度高, 准确性好, 但质谱仪价格昂贵, 使用成本高。因此, 还需开发新的铅离子分析方法。

近年来, 荧光检测技术快速发展, 具有检测速度快、灵敏度高和操作简便等优点, 在利用荧光法测定铅离子方面也得到了很大发展。由于荧光法操作简单, 灵敏度高, 因此

在铅离子检测方面具有巨大潜力。基于此, 本研究基于罗丹明 B 为基础的荧光法测定铅离子, 为铅离子的分析检测提供一种简便、灵敏度高且成本低廉的分析方法, 为环境重金属分析提供有力保障。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

实验所用化学试剂均为分析纯、实验用水为超纯水。荧光分光光度计。

1.2 实验步骤

铅离子溶液配制: 称取 0.3996g 分析纯硝酸铅置于烧杯中, 滴 3 滴浓硝酸, 并将其溶解在蒸馏水中, 转移至 250mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 得到铅标准溶液浓度为 1.0g/L。

二甲酚橙溶液配制: 将 1.000g 二甲酚橙置于烧杯中, 加少量水溶解, 转移至 500mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 二甲酚橙溶液为 2.0g/L

六次甲基四胺缓冲液, 称取 4.00g 六次甲基四胺溶于 20mL 蒸馏水中, 向溶解后的溶液中加入 1.0mL 浓盐酸, 转移至 100mL 容量瓶, 用蒸馏水稀释至刻度。

罗丹明 B 溶液配制: 称取 10mg 罗丹明 B 储备液置于

10mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,得到罗丹明 B 溶液的浓度为 1.0mg/mL。

工作曲线:在 50mL 容量瓶中分别加入一系列不同浓度的铅离子标准溶液 2.0mL 然后继续分别 1.0mL 2.0g/L 的二甲酚橙溶液和 1.5mL 六次甲基四胺缓冲液 (pH5.5),显色 10min 后,加入 0.1mL 1.0mg/mL 的罗丹明 B 溶液,再加水至刻度,用 1cm 石英比色皿测定荧光,激发波长为 540nm,电压 600V,收集 555~700nm 荧光光谱,记录 570nm 荧光值变化作为定量依据。

实际水样品分析:在 50mL 容量瓶中,加入百色市右江河水 2.0mL,然后加入 1.0mL 2.0g/L 的二甲酚橙溶液和 1.5mL 六次甲基四胺缓冲液 (pH5.5),显色 10min 后加水至刻度,加入 0.1mL 1.0mg/mL 的罗丹明 B 溶液,再加水至刻度,用 1cm 石英比色皿测定荧光,激发波长为 540nm,电压 600V,收集 555~700nm 荧光光谱,记录 570nm 荧光值变。

2 结果与讨论

2.1 测定波长选择

在样品管中,先加入了 0.1g/L 的铅离子工作液 0.20mL, 2.0g/L 的二甲酚橙溶液 0.10mL,实验蒸馏水 0.40mL,以及 0.15mL 的六次甲基四胺缓冲液。这些溶液混合后,显色 10min,然后加入蒸馏水至刻度,使得溶液的总容积达到一定的标准。使用 1cm 石英比色皿进行了波长扫描,即测量不同波长下的吸光度。研究发现铅离子与二甲酚橙形成配合物在 572nm 处有最大紫外吸收波长。此外对罗丹明 B 的荧光进行扫描,发现罗丹明 B 的荧光最大发射波长在 570nm,而铅离子与二甲酚橙形成配合物,其最大吸收波长在 570nm 附近。因此,罗丹明 B 的荧光最大发射波长与铅离子与二甲酚橙形成配合物的紫外吸收光谱正好重叠。当溶液中有铅离子时,罗丹明 B 在 570nm 的荧光被铅离子与二甲酚橙形成配合物吸收从而下降,荧光值降低,其变化值随铅离子浓度增大而增大并呈线性关系,以此作为铅离子定量的依据。

2.2 显色剂二甲酚橙用量的影响

在 50mL 容量瓶中分别加入 0.1g/L 锌离子标准液 1.0mL, 1.5mL 六次甲基四胺缓冲液和不同用量的 2.0g/L 二甲酚橙溶液,显色 12min 后,加入 0.1mL 1.0mg/mL 的罗丹明 B 溶液,加水至刻度,测定 570nm 处吸光度。考察了 0.4mL、0.8mL、1.0mL、1.2mL、1.6mL、2.0mL 显色剂用量的影响。从 0.4mL 变化到 2.0mL 时,荧光变化值先增大后降低,其中在 1.0mL 用量处荧光变化值有最大值,因此选择 1.0mL 显色剂用量,即 0.4mg/mL。

2.3 pH 的影响

在 50mL 容量瓶中分别加入 0.1g/L 锌离子标准液 2.0mL, 1.5mL 不同 pH 值的六次甲基四胺缓冲液和 1.0mL 的 2.0g/L 二甲酚橙溶液,显色 12min 后,加入 0.1mL 1.0mg/mL 的罗丹

明 B 溶液,加水至刻度,测定 570nm 处荧光变化值。测定了 pH4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5 条件下的荧光变化值,最后发现在 pH6.0 时荧光变化值有最大值,因此选择 pH6.0 测定比较合适。

2.4 显色时间的影响

在 50mL 容量瓶中分别加入 0.1g/L 锌离子标准液 1.0mL, 1.5mL 六次甲基四胺缓冲液和 1.0mL 2.0g/L 二甲酚橙溶液,反应时间分别为 5min、8min、10min、12min、15min、18min,同时分别测定荧光变化值。结果发现,从 5min 到 18min 的反应时间,吸光度先增大后减小,其中吸光度在 10min 时达到最大值,继续增加反应时间荧光变化值也不会继续增大,因此选择 10min 的反应时间。

2.5 工作曲线

在优化好的条件下,测定浓度分别为 0 μ g/L、0.2 μ g/L、0.4 μ g/L、0.6 μ g/L、0.8 μ g/L、1 μ g/L、2 μ g/L、3 μ g/L、4 μ g/L、5 μ g/L 的铅离子,记录各种浓度在 570nm 的荧光信号值,并与 0 浓度信号值对比,得到不同浓度的荧光变化值。以荧光变化值 ΔI 为纵坐标,铅离子浓度 C (mg/L) 为横坐标作线性回归,得到其工作曲线方程为 $\Delta I = 966.24C - 117.12$,相关系数为 $R^2 = 0.9970$,铅离子的浓度在 0.00~5.00 μ g/L 之间,荧光变化值与铅离子浓度具有良好的线性关系。根据该工作曲线可以计算实际样品的铅含量。

2.6 实际样品测定

通过对百色市右江河水测定,发现水中无铅离子检出,对实际样品进行加标回收实验,结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,对样品进行不同浓度的加标实验,平行测定 5 次,当加入浓度为 1.00 μ g/L 的铅离子浓度时,平均回收率为 95%。当加入浓度为 2.50 加入浓度时,平均回收率为 98%。相对标准偏差在 2.6%~3.4%。因此,方法重现性和稳定性良好。

表 1 河水样品测定和加标回收结果 (n=5)

样品	加入量 (μ g/L)	测得量 (μ g/L)	回收率 (%)	RSD (%)
河水	0	0	—	—
	1.00	0.95	95.0	3.4
	2.50	2.45	98.0	2.6

3 结论

本研究建立了一种荧光光谱法测定铅含量。该方法简单、快速,成本低廉,可以用于实际样品分析。在百色市右江区河水中并没有检测到铅离子,因此河水处于没有铅污染的状态。本研究的方法为铅元素的测定提供了一种简单、快速、灵敏的分析技术,将进一步促进重金属离子含量分析技术的发展,为环境分析和人类健康提供更多科学参考依据。

参考文献:

- [1] 郭健,姚云,赵小旭,等.粮食中重金属铅离子、镉离子的污染现状及对人体的危害[J].2018,43(3):33-35.

- [2] 乔增运,李昌泽,周正,等.铅毒性危害及其治疗药物应用的研究进展[J].毒理学杂志,2020,34(5):416-420.
- [3] 李红婷,董然.铅在4种宿根花卉中的亚细胞分布及迁移转化特点[J].南京林业大学学报(自然科学版),2015,39(4):57-62.
- [4] Guo Y, Li X, Fan D, et al. Lysobacter may drive the hormetic effects of Pb on soil alkaline phosphatase[J]. Environ Sci Pollut Res,2020,27(15):17779-17788.
- [5] 左花.铅的检测方法研究进展[J].湖南有色金属,2020,36(4):77-80.
- [6] 昌伟宏,李建坡.三酸消解-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的镉和铅[J].化学分析计量,2019,28(S1):32-36.
- [7] 焦二虎.石墨炉原子吸收法测定土壤中铅、镉、钴、锑、铍[J].化学分析计量,2020,29(2):95-97.
- [8] 陈祝海.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定金矿石中铅、锌、砷、镉、汞[J].黄金,2020,41(4):79-82.
- [9] 谭秀慧,朱晓华,杨洪生,等.电感耦合等离子体质谱法测定水产品中铬、铜、锌、砷、镉、铅的含量[J].理化检验-化学分册,2018,54(1):82-85.
- 作者简介:甘小燕,本科,从事环境分析研究。
- 通讯作者:陈盛余,博士,副教授,从事环境污染物的控制与分析研究。
- 基金项目:百色市科技项目(项目编号:20232053);广西大学生创新训练项目(项目编号:202310609147)。