

文章编号:1673-0062(2013)04-0086-05

基于 Schiff 碱的 Th^{4+} 荧光探针性能研究

李虹霖,王宏青*,王榆元,汤金辉,江晓娇

(南华大学 化学化工学院,湖南 衡阳 421001)

摘 要:以 N,N'-双-3-烯丙基水杨醛缩邻苯二胺(BASPDA) Schiff 碱为荧光探针,研究了各种因素对 BASPDA 和 Th(IV) 配合物的荧光影响,建立了 BASPDA 荧光探针分析检测 Th(IV) 的方法,其线性范围为 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \sim 2.9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,检出限为 $0.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$.

关键词: Schiff 碱;BASPDA;Th(IV);荧光探针

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A

Properties of Fluorescent Probe for Th^{4+} Based on Schiff Base

LI Hong-lin, WANG Hong-qing*, WANG Yu-yuan, TANG Jin-hui, JIANG Xiao-jiao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: The fluorescent probe based on Schiff base N, N'-bis (3-allylsalicylidene) o-phenylened-ia-mine (BASPDA) for the detection of Th^{4+} ion was described. It was studied that the various factors, such as solvents, pH, concentration, interfering ion, affected the fluorescence of BASPDA and Th(IV) complex. And an approach was developed for the detection of Th^{4+} based on BASPDA as fluorescent probe. The linear range was $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \sim 2.9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, and the detection limit was $0.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$.

key words: Schiff base; BASPDA; Th(IV); fluorescent probe

钍是一种重要的核燃料,是我国核能可持续发展突破口之一.同时,钍在工业上的应用广泛.然而其又具有放射性和毒性.因此,对钍的分离分析检测越来越受到国内外科技工作的关注^[1-3].目前,钍的检测方法有原子发射光谱法^[4]、质谱

法^[5]、同位素稀释质谱法^[6]和光度法^[7]等.但这些方法对复杂样品中钍的分析较困难.荧光分析法因具有抗干扰、选择性好、灵敏度高等优点备受人们青睐^[8-9].并且,荧光探针能够对特定分析底物进行快速检测,具有较高的选择性.同时, Schiff

收稿日期:2013-05-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11175080);湖南省教育厅基金资助项目(12A117)

作者简介:李虹霖(1986-),女,广西玉林人,南华大学化学化工学院硕士研究生.主要研究方向:功能材料的合成与应用.* 通讯作者

碱衍生物具有优异的荧光特性,并对金属离子具有特异配位能力.其作为荧光探针检测金属离子国内外已有不少报道^[10-11].本文以课题组合成的 Schiff 碱 N, N'-双-3-烯丙基水杨醛缩邻苯二胺 (BASPDA) 为荧光探针,研究了各种因素对 BASPDA 和其与 $\text{Th}(\text{IV})$ 配合物的荧光影响,建立了 BASPDA 荧光探针分析 $\text{Th}(\text{IV})$ 的新方法.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

WYG-10 型荧光分光光度计,天津港东科技发展有限公司;pHs-3C 型数字酸度计,上海鹏顺科学仪器厂;UV-Vis 8453 型紫外可见分光光度计,安捷伦科技贸易上海有限公司.

所有试剂均为分析纯;N, N'-双-3-烯丙基水杨醛缩邻苯二胺 (BASPDA),参照文献方法合成^[3];实验用水为二次蒸馏水.

1.2 溶液的配制

钍离子标准溶液:由 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配制成 $1\,000\,\mu\text{M}$ 的水溶液,备用.

$1.0 \times 10^{-3}\,\text{mol/L}$ 荧光探针 BASPDA 的储备液:由适量的荧光探针 BASPDA 溶解在 DMSO 中制得,备用.

Tris-HCl 缓冲溶液($0.05\,\text{mol/L}$, $25\,^\circ\text{C}$):用三羟甲基氨基甲烷(Tris)溶液与盐酸配制.

不同 pH 值的溶液:由 HCl 或 NaOH 调节 $0.05\,\text{mol/L}$ 的 Tris-HCl 缓冲溶液制得不同 pH 值的溶液.

1.3 紫外光谱的测定

于 $10\,\text{mL}$ 容量瓶中,加入 $100\,\mu\text{L}$ $1.0 \times 10^{-3}\,\text{mol/L}$ 荧光探针 BASPDA 的溶液,用无水乙醇作溶剂,在室温下测定其紫外光谱.然后加入一定量的钍离子溶液,在室温下测定其紫外光谱.在测量前,混合溶液放置 $15 \sim 20\,\text{min}$,以便络合完全.

1.4 荧光测定

在 $10\,\text{mL}$ 容量瓶中,依次加入一定量的钍溶液和荧光探针 BASPDA 溶液, $2\,\text{mL}$ Tris-HCl 缓冲溶液,然后用 DMSO 定容,摇匀放置 $15\,\text{min}$,用 WYG-10 型荧光分光光度计测定.

2 结果与讨论

2.1 BASPDA 和其与 $\text{Th}(\text{IV})$ 的配合物的紫外光谱

采用 1.3 的方法,分别测定 BASPDA 与配合物的紫外—可见吸收光谱,其结果见图 1.由图可知,

BASPDA 和配合物在 $200\,\text{nm}$ 左右有一吸收峰,为苯环上 $\pi - \pi^*$ 跃迁所产生的吸收峰. BASPDA 和配合物分别在 $328\,\text{nm}$ 和 $310\,\text{nm}$ 处有很强的吸收峰^[12],是 $\text{C}=\text{N}$ 键上的 $n - \pi^*$ 跃迁所产生的吸收峰.由于 Schiff 碱中 N 参与了配位,配合物中 $\text{C}=\text{N}$ 键的 $n - \pi^*$ 跃迁吸收峰发生了蓝移.另外,因为 BASPDA 与金属离子之间的电荷迁移跃迁,配合物在 $358\,\text{nm}$ 和 $389\,\text{nm}$ 处出现两处新的吸收峰^[13].

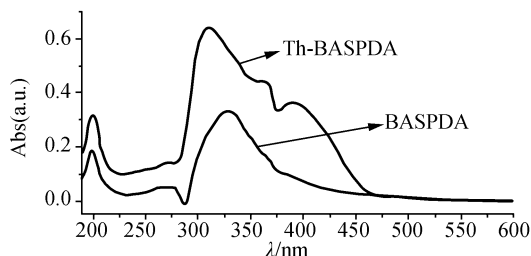
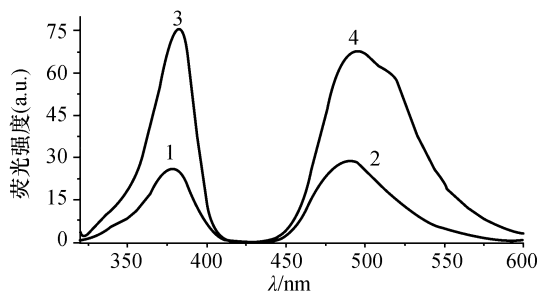


图1 探针 (BASPDA) 与 Th-BASPDA 配合物的紫外吸收图谱

Fig.1 UV absorption spectra of the probe (BASPDA) and Th-BASPDA complex

2.2 BASPDA 与 Th-BASPDA 配合物的荧光光谱

按照 1.4 的实验方法,测量了探针 BASPDA 和 Th-BASPDA 配合物的荧光激发与发射光谱,其结果如图 2 所示.由图可知, BASPDA 和 Th-BASPDA 配合物的荧光最大激发波长分别是 $378\,\text{nm}$ 和 $382\,\text{nm}$, 荧光最大发射波长分别是 $490\,\text{nm}$ 和 $497\,\text{nm}$, 相对于 BASPDA 来说,配合物的荧光激发波长和发射波长都发生了红移^[14].同时从图 2 中可以看出,当向探针溶液中加入一定量的钍离子后,探针的荧光强度明显增强了.



曲线1和曲线2分别为探针的荧光激发和发射光谱
曲线3和曲线4分别为配合物的荧光激发和发射光谱

图2 探针和配合物的荧光分析图

Fig.2 Fluorescence analysis of the probe and complex

2.3 体系荧光强度的影响因素

2.3.1 pH 的影响

溶液环境的酸碱度会对探针在检测金属离子

时造成干扰,为了排除 pH 对检测的影响,必须要选择恰当的 pH 值范围. 固定 Th^{4+} 浓度为 $2.9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 用 HCl 或 NaOH 溶液调节 Tris-HCl 缓冲溶液到不同 pH 值的溶液,测定 pH 值对 BASPDA 荧光强度的影响,其结果见图 3.

由图 3 可知,随着 pH 的增大,体系的荧光强度呈现先增大后下降的趋势,在 $\text{pH}=4.5$ 时,荧光强度达到了最大值. 这是因为当向 BASPDA 溶液中加入一定量的钍离子后,体系的荧光强度增强. 而在强酸性环境中,溶液中的质子与 $-\text{C}=\text{N}$ 中的 N 原子配位,抑制了配体与 Th^{4+} 的配位,随着 pH 逐渐增大, BASPDA 与 Th^{4+} 配位能力增强,因而荧光增强;当 pH 超过 4.5 后,再增大 pH, Th^{4+} 容易水解,与 $-\text{OH}$ 结合生成沉淀,从而阻碍了 Th^{4+} 与配体的配位,所以体系荧光下降. 因此,选择 $\text{pH}=4.5$ 作为 BASPDA 对 Th^{4+} 的荧光响应强度的最佳 pH.

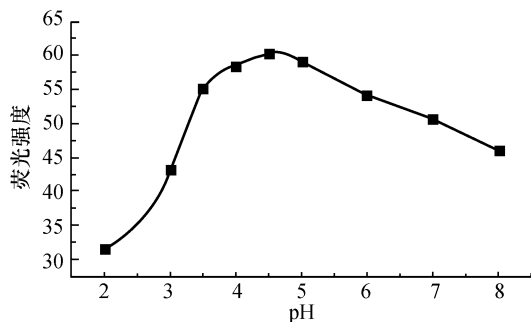


图 3 不同 pH 值对体系的荧光强度的影响

Fig.3 The fluorescence intensity of system in different pH

2.3.2 不同探针浓度和不同 Th^{4+} 浓度对体系荧光强度的影响

采用 1.4 的方法,测定不同探针浓度和不同 Th^{4+} 浓度对体系荧光强度的影响,其结果分别见图 4 和图 5. 由图 4 可知,随着 BASPDA 的浓度的增加,体系的荧光强度先增大后降低,在 $[\text{Th}^{4+}]/[\text{BASPDA}] = 1:2$ 时,体系的荧光强度达到了最大值. 由图 5 可知,体系的荧光强度随着 Th^{4+} 的浓度的增加而增大,当 $[\text{Th}^{4+}]/[\text{BASPDA}]$ 大于 1:2 后,体系的荧光强度趋于平衡. 图 4 和图 5 均表明了当 $[\text{Th}^{4+}]/[\text{BASPDA}] = 1:2$ 时,体系的荧光强度均达到了最大值,由此说明 Th^{4+} 与 BASPDA 之间的配位比是 1:2.

2.3.3 线性关系与检出限

将等量的 BASPDA 加入一系列不同浓度的 Th^{4+} 溶液中,溶液的 pH 值调至 4.5,测定体系的荧光强度,其结果如图 6 所示. 结果表明,在 Th^{4+} 浓度为 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \sim 2.9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 范围

内,探针的荧光强度与 Th^{4+} 浓度呈现出了较好的线性关系,线性拟合后得到的标准曲线方程为 $Y = 30.46 + 1.07X$, 相关系数 R 为 0.994. 对空白溶液平行测定 10 次,以空白的 3 倍标准偏差除以标准曲线斜率而得到检出限为 $0.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$.

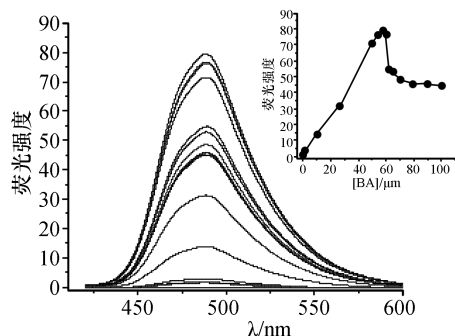


图 4 不同 BASPDA 浓度对体系的荧光强度的影响

Fig.4 The fluorescence intensity of system in different BASPDA concentration

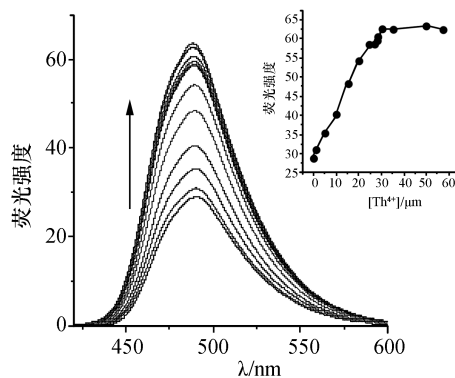


图 5 不同钍离子浓度对体系的荧光强度的影响

Fig.5 The fluorescence intensity of system in different Th^{4+} concentration

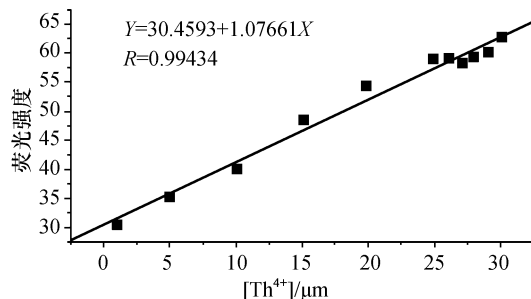


图 6 根据 490 nm 处的荧光强度得到了 Th-BASPDA 在不同浓度 Th^{4+} 离子时的拟合曲线

Fig.6 Fitting of Fluorescence titration curve of Th-BASPDA in DMSO solution

2.3.4 选择性实验

分别向 5.8×10^{-5} mol/L BASPDA 的 DMSO 溶液中分别加入与钍离子等量的不同金属离子溶液,研究 BASPDA 对不同金属离子的荧光选择性,结果如图 7 所示. 由图可知,相对于其它金属离子, Th^{4+} 对 BASPDA 的荧光增强作用最显著,表明了 Th^{4+} 与探针分子能形成较为稳定的络合物. 同时, UO_2^{2+} 也导致了探针的荧光强度增强,可能是因为 UO_2^{2+} 的离子半径与 Th^{4+} 相近,且 Schiff 碱结构中亚氨基与羟基共同作用所形成的空穴与这两种离子的半径又相近,因此, UO_2^{2+} 的存在可能会对 Th^{4+} 的检测产生一定的干扰.

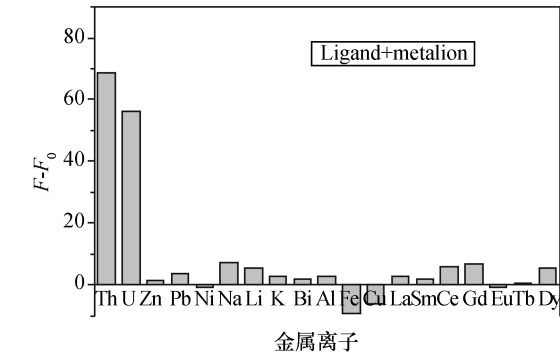


图 7 探针在不同金属离子单独存在时对 Th^{4+} 离子选择性的荧光发射强度影响

Fig. 7 The fluorescence intensity of the probe existing with different metal ions

2.3.5 竞争性实验

为了进一步探究探针对于 Th^{4+} 离子的选择性,研究在其它离子共存时, Th -BASPDA 体系的荧光变化,其结果如图 8 所示. 由图可知,除了 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 外,大多数离子对体系的荧光强度影响较小. 由于 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 都是顺磁性离子,对体系会产生较大的影响,从而导致了荧光猝灭^[13],而其它离子对荧光强度影响较小. 因此,除了 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 离子会对体系产生干扰外,探针对于 Th^{4+} 离子的测定仍具有高选择性.

2.4 实际样品的检测

为了验证该方法的实际应用性,采用标准加入法,用探针 BASPDA 检测自来水和废水中的 Th^{4+} ,其结果如表 1 所示. 由表 1 可知,该探针对于废水及自来水中 Th^{4+} 回收率在 97.3% ~ 100.4% 范围,表明该探针可用于实际样品的分析.

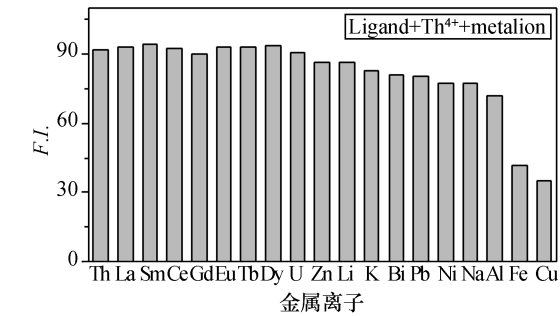


图 8 探针在 DMSO 溶液中各种金属离子的加入对体系的荧光强度影响

Fig. 8 The fluorescence intensity of system added with other different metal ions

表 1 自来水和废水中 Th^{4+} 的测定
Table 1 Analytical results for the determination of thorium in tap water and waster water

增加 $\text{Th}(\text{IV})/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	检测 $a/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 /%
自来水		
0	0	—
3.0×10^{-5}	$2.95^a \pm 0.13^b$	98.3
9.0×10^{-5}	$9.04^a \pm 0.25^b$	100.4
废水		
0	0	—
3.0×10^{-5}	$2.92^a \pm 0.21^b$	97.3
9.0×10^{-5}	$8.94^a \pm 0.11^b$	99.3

3 结 论

本实验主要以自主合成的 BASPDA 作为荧光探针用于分析检测 Th^{4+} . 实验结果表明, Th^{4+} 的加入能使体系产生荧光增强的现象,并以此建立了一种测定钍离子的新方法,其线性范围为 1.0×10^{-7} mol/L ~ 2.9×10^{-5} mol/L,检出限为 0.5×10^{-7} mol/L. 另外,该方法操作简便,灵敏度高,可用于实际样品的分析.

参考文献:

[1] Bayyari M A, Nazal M K, Khalili F L. The effect of ionic strength on the extraction of thorium(IV) from perchlorate solution by didodecylphosphoric acid (HDDPA) [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2010, 3(2): 115-119.

[2] Aydin F A, Soy lak M. Solid phase extraction and preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV) on Duolite XAD761 prior to their inductively coupled plasma mass spectrometric determination [J]. Talanta, 2007, 72(1): 187-192.

(上接第 89 页)

- [3] He F F, Wang H Q, Wang Y Y, et al. Magnetic Th(IV)-ion imprinted polymers with salophen schiff base for separation and recognition of Th(IV)[J]. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2013, 295(1):167-177.
- [4] 杨正华, 戢素. ICP-AES 测定铀和钍化合物中微量钍及稀土分段元素[J]. 光谱学与光谱分析, 1989, 9(6):74-77.
- [5] Holmes L, Pilvio R. Determination of thorium in environmental and workplace materials by ICP-MS[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2000, 53(1/2):63-68.
- [6] 初泉丽, 曹淑琴, 张亮, 等. 同位素稀释-电感耦合等离子体质谱法测定八氧化三铀中微量钍[J]. 核化学与放射化学, 2009, 31(3):144-147.
- [7] 郑金萍. TU-1901 双光束紫外分光光度法测定矿石中的钍[J]. 科技资讯, 2010(1):138.
- [8] 钱红娟, 张丽华, 苏涛, 等. 荧光法测定铀溶液中的钍[J]. 核化学与放射化学, 2010, 32(4):210-215.
- [9] 叶开明, 岳峰. 荧光光度法测定矿石和矿渣中的微量钍[J]. 铀矿冶, 1996, 15(3):183-187.
- [10] 张有娟, 马辉, 韩玉民, 等. 新型脒类 Schiff 碱及其铜配合物的合成、结构和荧光性质[J]. 化学研究与应用, 2010, 22(6):739-743.
- [11] 张栋梅, 范玉华, 毕彩丰, 等. 一种异双希夫碱及其 Cu(II) 配合物的合成、表征与荧光性质[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(2):335-338.
- [12] Abou-Melha K S, Faruk H. Synthesis, spectral and antimicrobial studies of rare earth metal complexes with Schiff-base hydrazone containing quinoline moiety[J]. Journal of Coordination Chemistry, 2008, 61(12):1862-1874.
- [13] 彭小红. Zn^{2+} 和 Hg^{2+} 荧光传感器的研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2010.
- [14] Avaji P G, Patil S A. Synthesis, spectral, thermal, solid state dc electrical conductivity, fluorescence and biological studies of lanthanum (III) and thorium (IV) complexes of 24-membered macrocyclic triazoles[J]. Journal of Coordination Chemistry, 2008, 61(16):2570-2583.