

文章编号:1004-4213(2010)11-1976-6

标准芳烃及其混合溶液的同步荧光光谱分析*

杨云,杨爱玲[†]

(中国海洋大学 信息科学与工程学院,山东 青岛 266100)

摘 要:为了提供区分标准芳烃的实验依据,并为环境中芳烃污染检测提供参考,对 10 个标准芳烃样品(萘、芴、蒽、菲、荧蒽、芘、芘、1,2-苯并[A]蒽、苯并[k]荧蒽、苯并菲)及其混合溶液(蒽、萘、芴混合溶液,芘、荧蒽、菲混合溶液和芘、1,2-苯并[A]蒽、苯并[k]荧蒽、苯并菲混合溶液)的同步荧光特性进行了分析,获得 10 种标准芳烃标志峰最好时对应的 $\Delta\lambda$ 值及其标志峰位.在此基础上,通过同步荧光光谱分析区分了三种标准芳烃混合溶液的组分,实验发现对蒽、萘、芴混合溶液, $\Delta\lambda=3$ nm 时最易区分三种组分;对芘、荧蒽、菲混合溶液, $\Delta\lambda=3$ nm 或 $\Delta\lambda=10$ nm 均可区分三种组分,相对而言, $\Delta\lambda=10$ nm 更简便些;对芘、1,2-苯并[A]蒽、苯并[k]荧蒽、苯并菲混合溶液, $\Delta\lambda=5$ nm 时是最好的,但也仅能区分芘、1,2-苯并[A]蒽、苯并[k]荧蒽三种组分,苯并菲不确定.

关键词:标准芳烃;标准芳烃混合溶液;同步荧光光谱

中图分类号:O433.4

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20103911.1976

0 引言

通常所说的标准芳烃是指石油中的那些具有极强的稳定性、具有强烈的三致(致癌、致畸、致突变)作用、通过食物链在动植物体内逐渐富集、对动物产生巨大伤害的多环芳香烃类物质的总称.

同步扫描技术是由 Lloyd 首先提出的,该方法具有良好的分析选择性,是解决多组分荧光物质同时测定的良好手段之一^[1].国内外同行常用此方法来检测多环芳烃,李耀群等^[2]用同步荧光法同时分析了 2,2'-二羟基联苯和 4-羟基联苯,检出下限分别为 $61 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $87 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$. Tohru Saitoh 等^[3]利用增强同步荧光法将部分水中芳烃检测限降低了 2~3 个数量级.何立芳等^[4]利用恒能量同步荧光法快速同时测定蒽和 9,10-二甲基蒽,检出下限分别为 $2.2 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $1.7 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$,相对偏差不大于 2%.王子军等^[5]通过同步荧光分析法分析了减压渣油组分的极性及其芳香度不同的组分的芳香环系大小.宋继梅等^[6]通过对大量油气的固定波长同步荧光光谱分析得出不同性质油气的荧光光谱特性.运用同步荧光光谱分析法,张勇等^[7]检测了芘的微生物降解,贾艳华等^[8]分析了煎炸食用油质量的变化,Yan-jiao Xie 等^[9]检测了胶质物中的芘,Xiu-Pei Yang 等^[10]鉴定了土壤中的多环芳烃种类.Awantha Dissanayake 等^[11]通过固定波长荧光(FF)技术和同步荧光光谱法研究了炼油厂附近的

螃蟹体内的芳烃,认为固定波长的荧光和同步荧光光谱法可作为环境污染生物监测工具.Homdutt Sharma 等^[12]通过同步荧光分析法对 Delhi, Jawaharlal Nehru University 城市环境中悬浮颗粒中的多环芳烃进行研究发现芳烃含量会随季节及季风的变化而变化.

目前许多文献仅针对个别种类标准芳烃进行同步荧光光谱研究,本文对 10 个标准芳烃样品(萘、芴、蒽、菲、荧蒽、芘、芘、1,2-苯并[A]蒽、苯并[k]荧蒽、苯并菲)及其混合溶液(蒽、萘、芴混合溶液,芘、荧蒽、菲混合溶液和芘、1,2-苯并[A]蒽、苯并[k]荧蒽、苯并菲混合溶液)的同步荧光特性进行了分析,获得 10 种标准芳烃标志峰最好时对应的 $\Delta\lambda$ 值及其标志峰位.在此基础上,通过同步荧光光谱分析区分了三种标准芳烃混合溶液的组分,本次实验为以后区分此 10 种标准芳香烃提供了实验依据,也为环境中芳烃污染检测提供了参考.

1 样品与实验

1.1 样品

采用的样品包括:萘、芴、蒽、菲、荧蒽、芘、芘、1,2-苯并[A]蒽、苯并[k]荧蒽、苯并菲及其混合溶液(蒽、萘、芴混合溶液,芘、荧蒽、菲混合溶液和芘、1,2-苯并[A]蒽、苯并[k]荧蒽、苯并菲混合溶液),标准芳烃购自美国 Accustandard 公司.

1.2 实验方法

用分析纯正己烷作为溶剂对标准芳烃进行逐级稀释,标准芳烃与正己烷的质量比为 3 : 10 000,该浓度为实验经验值(该浓度处线性关系较理想).利

* 国家高技术研究发展计划(2006AA09Z336)资助

[†] Tel:0532-66781204

Email:ailingy@ouc.edu.cn

收稿日期:2010-05-14

修回日期:2010-07-08

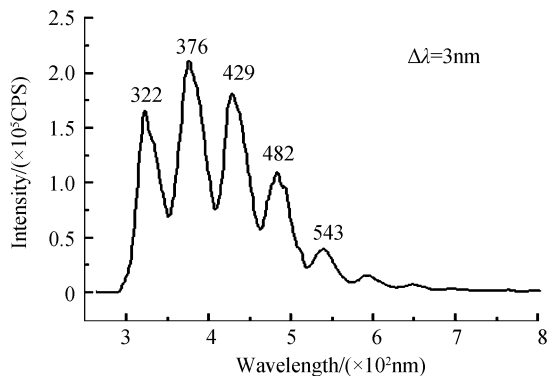
用型号为 FluoroMax-4 的荧光分光光度计对其进行同步荧光特性的测量。

2 同步荧光光谱分析及结论

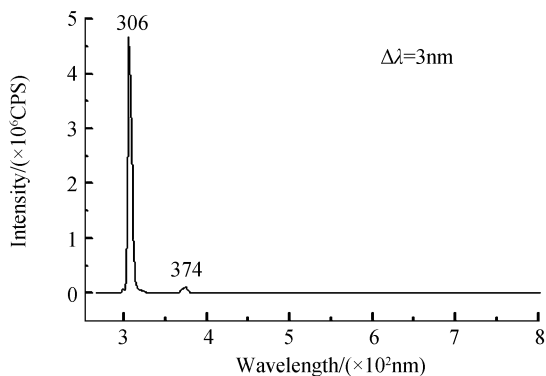
2.1 10 种标准芳烃的同步荧光光谱

同步荧光光谱激发波长范围 250~800 nm, 激

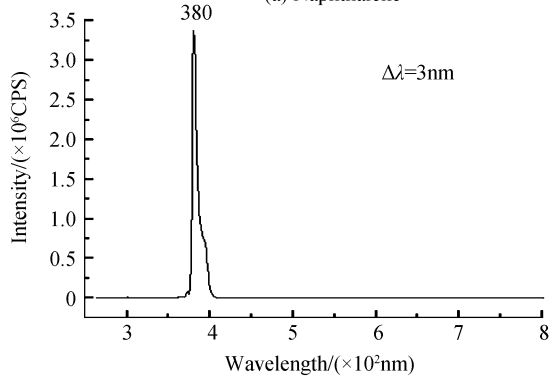
发狭缝宽度为 1 nm, 发射狭缝宽度为 3 nm. 实验中激发波长与发射波长间隔 $\Delta\lambda$ 分别取 2、3、4、5、8、10、15 nm. 通过谱图分析发现 $\Delta\lambda=3$ 或 5 nm 时, 这 10 种标准芳烃的同步荧光特征峰最明显, 图 1 中 (a)~(j) 依次为萘、苊、蒽、芘、荧蒽、菲、芘、1,2-苯并[A]蒽、苯并[k]荧蒽、苯并菲的同步荧光光谱。



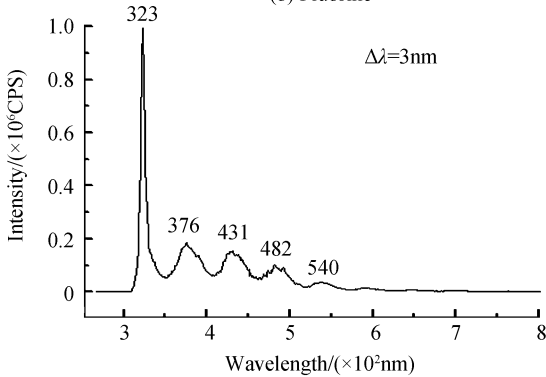
(a) Naphthalene



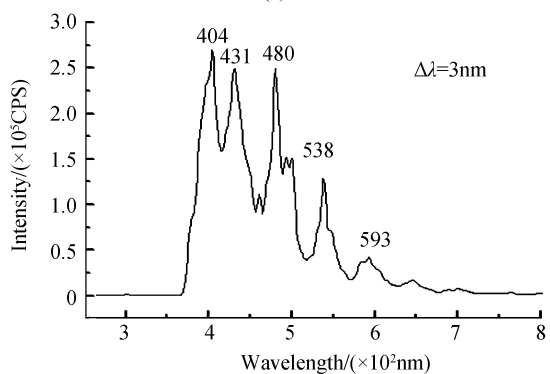
(b) Fluorine



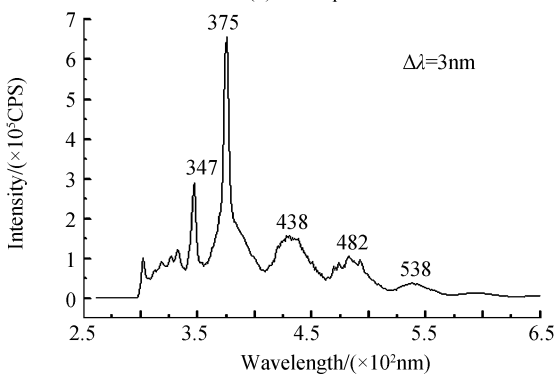
(c) Anthracene



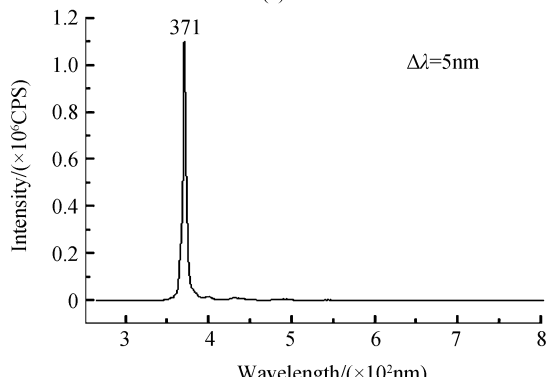
(d) Acenaphthene



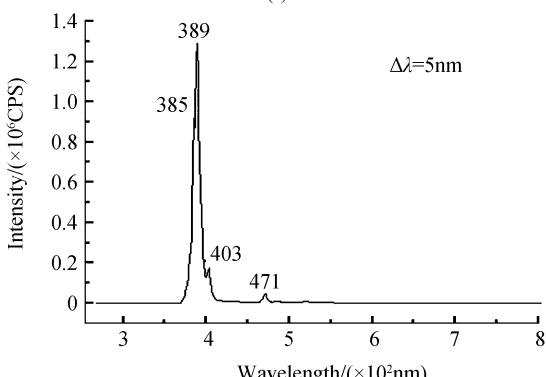
(e) Fluoranthene



(f) Phenanthrene



(g) Pyrene



(h) 1,2-benzo [A] anthracene

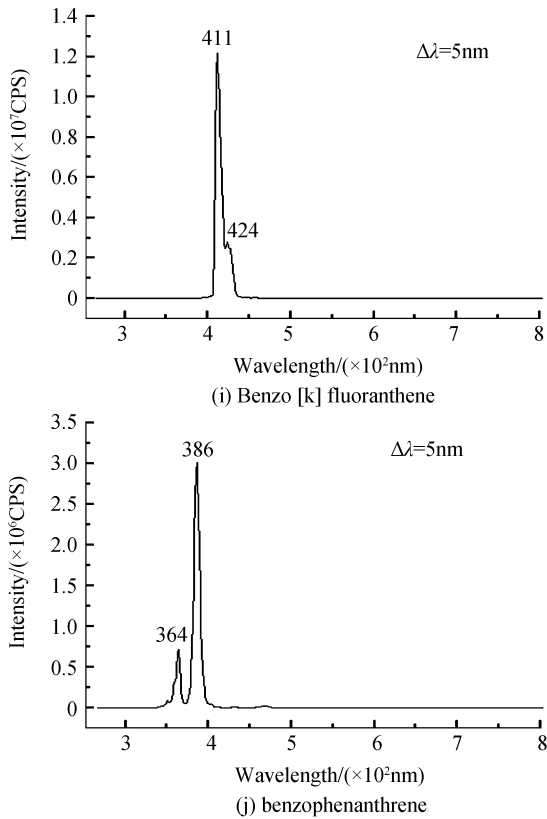


图 1 10 种标准芳烃同步荧光光谱图
Fig.1 Synchronous fluorescence spectra of ten kinds of standards PAHs

通过对这 10 种芳烃不同 $\Delta\lambda$ 条件下的谱图分析可以得出其标志峰最佳时对应的 $\Delta\lambda$ 及标志峰峰位,如表 1.

表 1 标志峰最佳时对应的 $\Delta\lambda$ 及标志峰峰位

Table 1 $\Delta\lambda$ when the characteristic peaks are the most evident and the characteristic peaks

Samples	Most evident $\Delta\lambda$ /nm	Characteristic peaks/nm
naphthalene	8	319
anthracene	3	380
fluorine	3	306
acenaphthene	3	323
fluoranthene	10	404
phenanthrene	3	375
pyrene	5	371
1,2-benzo[A] anthracene	5	389
benzo[k] fluoranthene	5	411,424
benzophenanthrene	5	364,386

对萘, $\Delta\lambda = 3 \text{ nm}$ 时,同步荧光特征峰位于 322 nm、376 nm、429 nm 及 482 nm(见图 1(a)),但是当 $\Delta\lambda = 8 \text{ nm}$ 时,只有一个同步荧光特征峰,位于 319 nm(见图 2(a));对荧蒹, $\Delta\lambda = 3 \text{ nm}$ 时,同步荧光特征峰位于 404 nm、431 nm、480 nm、538 nm 及 593 nm(见图 1(e)),但是当 $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$ 时,只有一个同步荧光特征峰,位于 404 nm(见图 2(b));对蒽、芴、芘, $\Delta\lambda = 3 \text{ nm}$ 时,同步荧光特征峰最明显,分别

位于 380 nm、306 nm 和 323 nm、375 nm;对菲, $\Delta\lambda = 3 \text{ nm}$ 时同步荧光峰位于 347 nm、375 nm、438 nm、482 nm 和 538 nm;对芘、1,2-苯并[A]蒽、苯并[k]荧蒹及苯并菲, $\Delta\lambda = 5 \text{ nm}$ 时同步荧光特征峰最明显,分别位于 371 nm、389 nm、411 nm 和 424 nm、364 nm 和 386 nm.

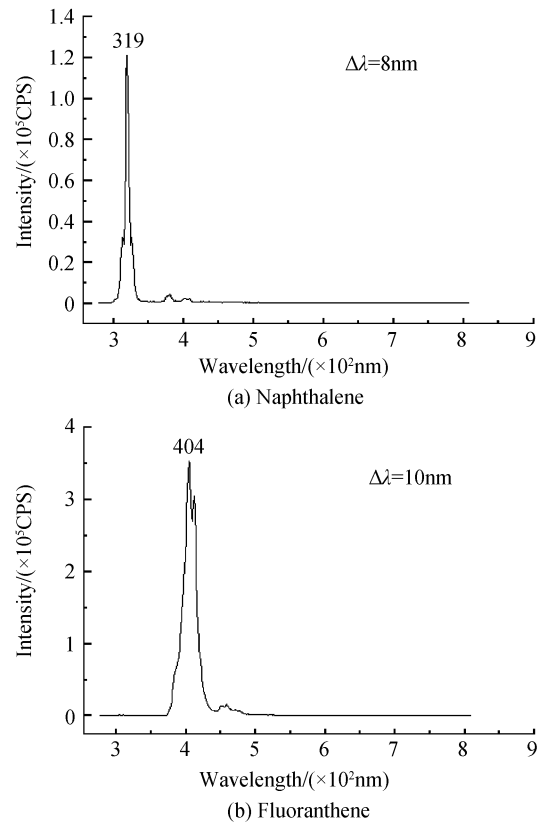
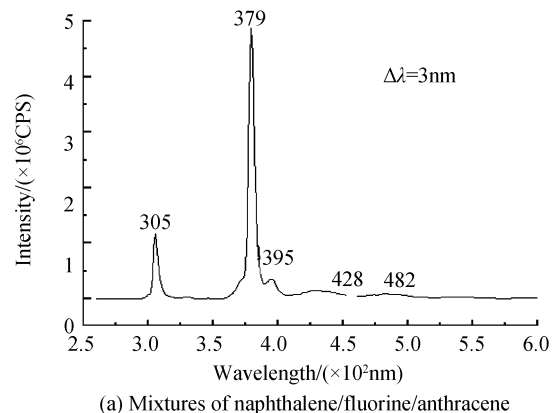


图 2 同步荧光光谱
Fig.2 Synchronous fluorescence spectra

2.2 萘/芴/蒽、芘/荧蒹/菲及芘/1,2-苯并[A]蒽/苯并[k]荧蒹/苯并菲混合溶液的同步荧光光谱

图 3(a)是 $\Delta\lambda = 3 \text{ nm}$ 时萘、芴、蒽混合溶液的同步荧光光谱,与图 1(a)~(c)比较可知:305 nm 处的峰位是属于芴;379 nm 处的峰位是属于蒽;而 428 nm 及 482 nm 处的峰位是属于萘.同步荧光光谱可以识别出萘、芴、蒽三种组分.



(a) Mixtures of naphthalene/fluorine/anthracene

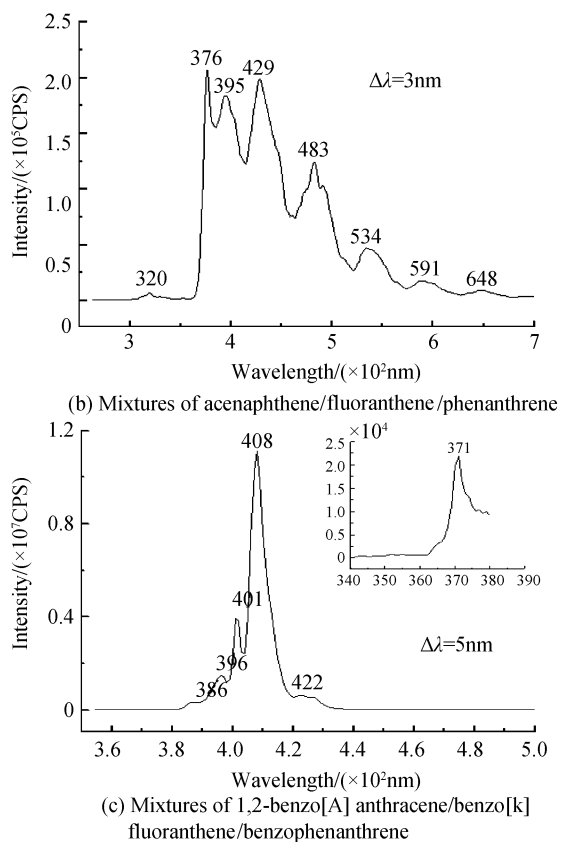


图3 混合溶液的同时同步荧光光谱图

Fig. 3 Synchronous fluorescence spectra of mixtures

图3(b)是 $\Delta\lambda=3\text{ nm}$ 时茈、荧蒽、菲混合溶液的同时同步荧光光谱,与图1(d)~(f)比较可知:320 nm处的峰属于茈;376 nm处的峰属于菲;483 nm处的峰

可能属于茈、菲或荧蒽中的一种;534 nm处的峰可能是属于菲或荧蒽中的一种;429 nm、591 nm、648 nm处的峰属于荧蒽.同步荧光光谱可以识别出茈、荧蒽、菲三种组分.

图3(c)是 $\Delta\lambda=5\text{ nm}$ 时茈、1,2-苯并[A]蒽、苯并[k]荧蒽、苯并菲混合溶液的同时同步荧光光谱,与图1(g)~(j)比较可知:371 nm处的峰属于茈;386 nm处的峰属于苯并菲或1,2-苯并[A]蒽中的一种;401 nm处的峰属于1,2-苯并[A]蒽;408 nm、422 nm的峰属于苯并[k]荧蒽. $\Delta\lambda=5\text{ nm}$ 时的同步荧光光谱可以识别出茈、1,2-苯并[A]蒽、苯并[k]荧蒽三种组分,苯并菲不确定. $\Delta\lambda$ 取其他值时,苯并菲也不确定.

3 讨论

当 $\Delta\lambda=3\text{ nm}$ 时,通过茈、荧蒽、菲及其混合溶液的同时同步荧光光谱可以识别三种组分.茈、荧蒽、菲混合溶液的同时同步荧光光谱在 $\Delta\lambda=3\text{ nm}$ 时同步荧光峰有8个,但 $\Delta\lambda=10\text{ nm}$ 时只有4个特征峰,且 $\Delta\lambda=10\text{ nm}$ 时荧蒽只有一个标志峰.如果能通过 $\Delta\lambda=10\text{ nm}$ 的混合溶液同步荧光光谱区分出三种组分,显然比 $\Delta\lambda=3\text{ nm}$ 时更简便.基于此对 $\Delta\lambda=10\text{ nm}$ 时茈、荧蒽、菲混合溶液的谱图进行了分析.

图4(a)~(d)分别为 $\Delta\lambda=10\text{ nm}$ 时茈、荧蒽、菲及其混合溶液的同时同步荧光光谱.比较图4(d)与(a)~(c)

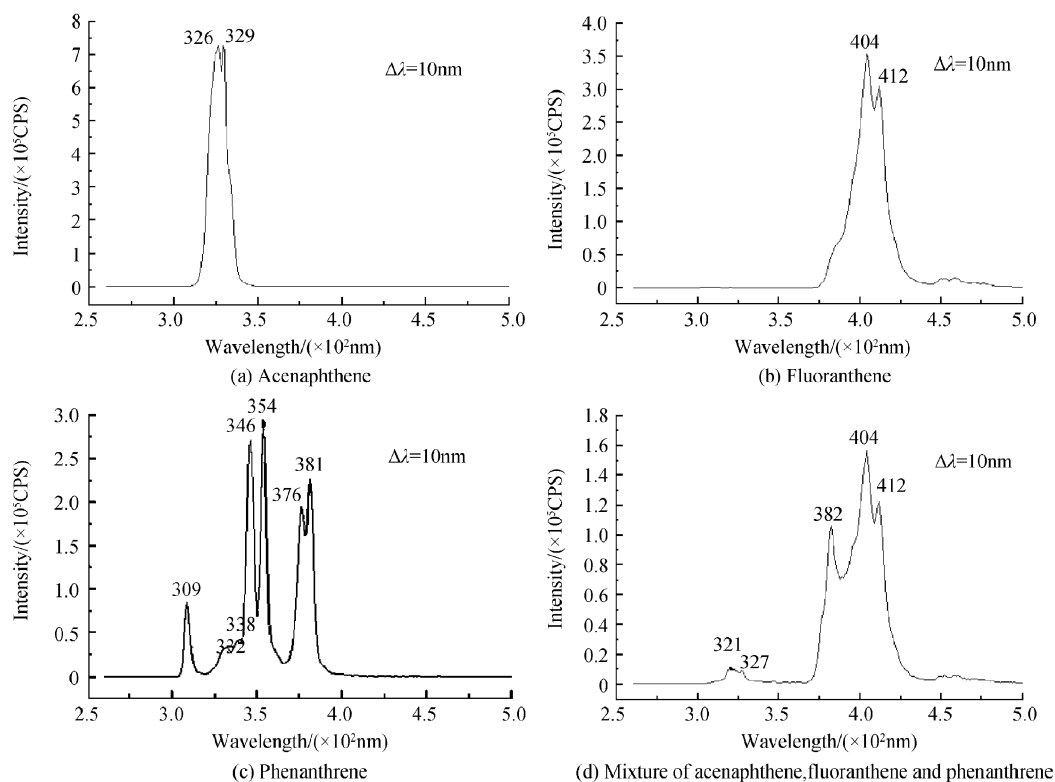


图4 同步荧光光谱图

Fig. 4 Synchronous fluorescence spectra

可知:382 nm 处的峰属于菲;404 nm 处的峰属于蒽;327 nm 处的峰属于芘。可见,在 $\Delta\lambda = 10$ nm 时也能区分出芘、菲和蒽。

通过对上述芳烃混合溶液与单种溶液的同步荧光光谱分析,其结果可以总结为表 2。

表 2 区分混合溶液最佳 $\Delta\lambda$ 取值及区分种类
Table 2 The best $\Delta\lambda$ to distinguish the mixture

Mixtures	Best $\Delta\lambda$ /nm	Type of discrimination
anthracene/naphthalene/ fluorine	3	3
acenaphthene/ fluoranthene/ phenanthrene	3	3
pyrene/1,2-benzo[A] anthracene/benzo[k]	10	3
fluoranthene/ benzophenanthrene	5	3

4 结论

本文通过同步荧光光谱分析法获得 10 种标准芳烃标志峰最好时对应的 $\Delta\lambda$ 值及其标志峰位;在此基础上,通过同步荧光光谱分析区分了三种标准芳烃混合溶液的组分,实验发现对蒽、萘、芘混合溶液, $\Delta\lambda = 3$ nm 时最易区分三种组分;对芘、蒽、菲混合溶液, $\Delta\lambda = 3$ nm 或 $\Delta\lambda = 10$ nm 均可区分三种组分,相对而言, $\Delta\lambda = 10$ nm 更简便些;对芘、1,2-苯并[A]蒽、苯并[k]蒽、苯并菲混合溶液, $\Delta\lambda = 5$ nm 时是最好的,但也仅能区分芘、1,2-苯并[A]蒽、苯并[k]蒽三种组分,苯并菲不确定。本次实验为以后区分此 10 种标准芳香烃提供了实验依据,也为环境有机污染检测提供了参考。

致谢 感谢张金亮教授及任伟伟学姐在本次实验中的帮助。

参考文献

[1] 许金钩,王尊本. 荧光分析法[M]. 3 版. 北京:科学出版社, 2006:137-140.

[2] LI Yao-qun, GE Dan-dong. The fixed wavelength synchronous fluorescence method simultaneously analyzes 2,2'-dihydroxy and 4-hydroxyl biphenyl [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 1995, **14**(2): 27-32.

李耀群,葛丹东. 固定波长同步荧光法同时分析 2,2'-二羟基联和 4-羟基联苯[J]. *分析测试学报*, 1995, **14**(2):27-32.

[3] SAITOH T, ITOH H, HIRAIDE M. Admicelle-enhanced synchronous fluorescence spectrometry for the selective

determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water [J]. *Talanta*, 2009, **79**(2): 177-182.

[4] HE Li-fang, LIN Dan-li, LI Yao-qun. The permanent energy synchronization fluorescence method fast simultaneously determines the anthracene and 9,10- dimethyl anthracene[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, **24**(11): 1384-1387.

何立芳,林丹丽,李耀群. 恒能量同步荧光法快速同时测定蒽和 9,10-二甲基蒽[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, **24**(11): 1384-1387.

[5] WANG Zi-jun, LIANG Wen-jie, QUE Guo-he, et al. Synchronization fluorescence spectrum research of aromatic ring number distribution in vacuum residuum component[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 1999, **15**(4): 67-71.

王子军,梁文杰,阙国和,等. 减压渣油组分中芳环数分布的同步荧光光谱研究[J]. *石油学报(石油加工)*, 1999, **15**(4):67-71.

[6] SONG Ji-mei, WANG Ling-feng. Synchronization fluorescence spectrum characteristic research in oil gas sample by fixed wavelength[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, **22**(5): 803-805.

宋继梅,王凌峰. 油气样品的固定波长同步荧光光谱特征研究[J]. *光谱学与光谱分析*,2002,**22**(5): 803-805.

[7] ZHANG Yong, ZHU Ya-xian, KWON K Y, et al. Examination of pyrene's microbial degradation by synchronized fluorescence method [J]. *Journal of China Environmental Science*, 2002, **22**(4): 289-292.

张勇,朱亚先,权改劲,等. 同步荧光法检测芘的微生物降解[J]. *中国环境科学*,2002,**22**(4): 289-292.

[8] JIA Yan-hua, XU Xiao-xuan, YANG Ren-jie, et al. Mass variation of fried wheaten food oil by the synchronization fluorescence spectrum research [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(11): 1717-1720.

贾艳华,徐晓轩,杨仁杰,等. 煎炸食用油质量变化的同步荧光光谱研究[J]. *光子学报*,2006,**35**(11):1717-1720.

[9] XIE Yan-jiao, ZHU Ying, XU Fu-Liu, et al. A method for determining pyrene in mucus using synchronous fluorimetry with multiple standard additions[J]. *Chemosphere*, 2007, **66**(10): 1878-1883.

[10] YANG Xiu-pei, SHI Bing-fang, ZHANG You-hui, et al. Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil by constant energy synchronous fluorescence detection [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2008, **69**(2): 400-406.

[11] DISSANAYAKE A, GALLOWAY T S. Evaluation of fixed wavelength fluorescence and synchronous fluorescence spectrophotometry as a biomonitoring tool of environmental contamination[J]. *Environmental Research*, 2004, **58**(2-5): 281-285.

[12] SHARMA H, JAIN V K, KHAN Z H. Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in suspended particulate matter by synchronous fluorescence spectroscopic technique[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007, **68**(1): 43-49.

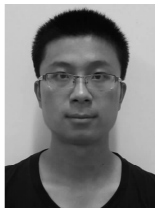
Synchronous Fluorescence Spectra of Standard PAHs and Their Mixed Solutions

YANG Yun , YANG Ai-ling

(College of Information Science and Engineering , Ocean University of China , Qingdao, Shandong 266100, China)

Abstract: In order to provide the basis for differentiating PAHs and test PAHs in environment, synchronous fluorescence spectra of ten kinds of standards PAHs (naphthalene, fluorine, anthracene, phenanthrene, pyrene, acenaphthene, chrysene, 1,2-benzo[A] anthracene, benzo[k] fluoranthene, benzophenanthrene) and their mixed solutions (anthracene/ naphthalene/ fluorine, acenaphthene/ fluoranthene/phenanthrene and pyrene /1,2-benzo[A] anthracene/benzo[k] fluoranthene/benzophenanthrene) are measured. The differences of the excitation and emission wavelength $\Delta\lambda$ are obtained when the characteristic peaks are the most evident. Based on above results, the composites of the three kinds mixed solutions are identified by synchronous fluorescence spectra. The results show that it is easy to distinguish anthracene, naphthalene and fluorine when $\Delta\lambda$ equals 3 nm. For acenaphthene, pyrene and phenanthrene, $\Delta\lambda$ equals 3 nm or 10 nm, the three composites can be differentiated. It is relative simple when $\Delta\lambda$ equals 10nm. For the mixed solution of chrysene, 1,2-benzo[A] anthracene, benzo[k] fluoranthene and benzophenanthrene, it is the best when $\Delta\lambda$ equals 5 nm, but only chrysene, 1,2-benzo[A] anthracene and benzo[k] fluoranthene could be identified, benzophenanthrene is indefinite.

Key words: Standards PAHs; Mixed solution of standards PAHs; Synchronous fluorescence spectra



YANG Yun was born in 1987. Now he is a M. S. degree candidate and majored in optics.



YANG Ai-ling was born in 1970. Now she is an associate professor at Ocean University of China. Her research interests focus on optics and applied optics, nonlinear optics and nonlinear fiber optics.