

甲醛功能化聚乙烯亚胺/曙红 Y 比率荧光法测定六偏磷酸钠

杨传孝, 龚未彬, 唐 璠, 孙向英

华侨大学材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021

摘要 在微波辅助条件下, 合成了甲醛功能化的聚乙烯亚胺(FPEI), 在激发波长为 340 nm 时, FPEI 的荧光发射波长 470 nm, 紫外灯下发蓝色荧光。在此激发条件下, 曙红 Y(Y eosin Y, EY)的荧光发射波长为 540 nm, 发绿色荧光。在酸性介质中, FPEI 和 EY 通过静电作用形成 FPEI/EY 复合物, 导致 EY 在 540 nm 的荧光显著猝灭, 而 FPEI 本身的荧光只有微弱的降低。当加入六偏磷酸钠(SHMP)时, SHMP、EY 与 FPEI 发生竞争结合, 由于 SHMP 与 FPEI 表面质子化氨基的静电作用强于 EY, EY 从 FPEI/EY 复合物中释放导致 540 nm 荧光强度逐渐恢复。当 SHMP 与 FPEI/EY 混合时, EY 540 nm 荧光强度与 FPEI 470 nm 荧光强度的比值(F_{540}/F_{470})与 SHMP 浓度呈较好的线性关系, 在紫外灯照射下体系的荧光由蓝色逐渐变为绿色, 由此建立了 FPEI/EY 比率荧光快速测定 SHMP 的新方法。在最优条件下, 线性范围为 0.1~4.2 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 检出限(3σ)为 38 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该方法选择性好、简单、快速, 已成功应用于茶饮料中 SHMP 的分析检测。

关键词 六偏磷酸钠; 比率荧光; 甲醛功能化的聚乙烯亚胺(FPEI); 曙红(EY)

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)02-0454-06

引言

多聚磷酸根、偏磷酸根、正磷酸根及核苷酸等均含磷酸根阴离子, 其中核苷酸是生命体组成的重要成分并参与生命过程, 多聚磷酸根、偏磷酸根、正磷酸根等是重要的化工原料, 六偏磷酸钠是常用的食品添加剂。因此, 含磷酸根阴离子的检测具有十分重要的现实意义^[1-2]。食品级六偏磷酸钠(sodium hexametaphosphate, SHMP)是一种多聚磷酸盐, 是一种具有环状和链状结构的混合物, 对二价金属离子(如 Ca^{2+})具有较好的结合能力, 其链状结构能保持其 pH 在一个稳定的范围。在食品、乳品、饮料及牙膏产品中加入 SHMP, 可以提高产品的持水性、结着性、防止脂肪氧化, 提高果汁饮料的出汁率和黏度, 抑制维生素 C 的分解、稳定食品中的天然色素及色泽、保护牙齿免遭酸性饮料的侵蚀等^[3-4]; 在纳米材料的制备过程中加入多聚磷酸盐可以提高纳米粒子的稳定性及发光性能^[5-6]。然而即使是食品级的 SHMP, 其中也含有微量的重金属及氟化物, 过量添加会破坏营养元素, 严重危害人体的健康, 我国对各类食品中六偏磷酸钠的允许用量做了明确的规定^[7](茶饮料中 SHMP 的最大使用量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$), 因此建立一种快速检测食品、饮

料中 SHMP 含量的方法具有重要意义。目前, 测定食品中磷酸盐添加剂的方法有重量法、原子吸收光度法、离子色谱法及分光光度法等。其中重量法、原子吸收光度法、离子色谱法存在使用试剂种类多、操作繁琐费时等缺点。而荧光^[8-9]检测六偏磷酸钠具有较高灵敏度和选择性。

聚乙烯亚胺(polyethyleneimine, PEI)是一种水溶性阳离子聚合物, 具有线状和支链状两种结构形式。其结构中富含大量胺基, 可通过氢键、配位、静电作用等与其他物质结合。Wen^[10]等研究表明 PEI 能与曙红(eosin Y, EY)通过静电作用结合, 导致 EY 的荧光显著猝灭, 当十二烷基硫酸钠存在时 EY 的荧光又得到恢复。在微波辅助条件下甲醛与 PEI 快速作用, 生成物在紫外光照射下发蓝色荧光。本研究表明该甲醛功能化的聚乙烯亚胺(formaldehyde functionalized polyethyleneimine, FPEI)保留了 PEI 的一些性质, 其表面残留的胺基仍能与 EY 通过静电作用结合形成基态复合物, 导致 EY 的荧光显著猝灭。在酸性介质中, SHMP 可以阻碍 EY 与 FPEI 的结合, 从而抑制 EY 荧光强度的降低, 而 FPEI 本身的荧光强度变化不大, 可以作为内标物质。由此构筑比率荧光体系(图 1), 构建 EY/FPEI 比率荧光探针, 并成功用于饮料中 SHMP 的检测。该方法选择性好、操作简单、快速, 测定结果令人满意。

收稿日期: 2016-03-20, 修订日期: 2016-12-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(21575044), 福建省自然科学基金项目(2014J01048)和华侨大学科研启动费项目(14BS116)资助

作者简介: 杨传孝, 1970 年生, 华侨大学材料科学与工程学院副教授 e-mail: cxyang@hqu.edu.cn

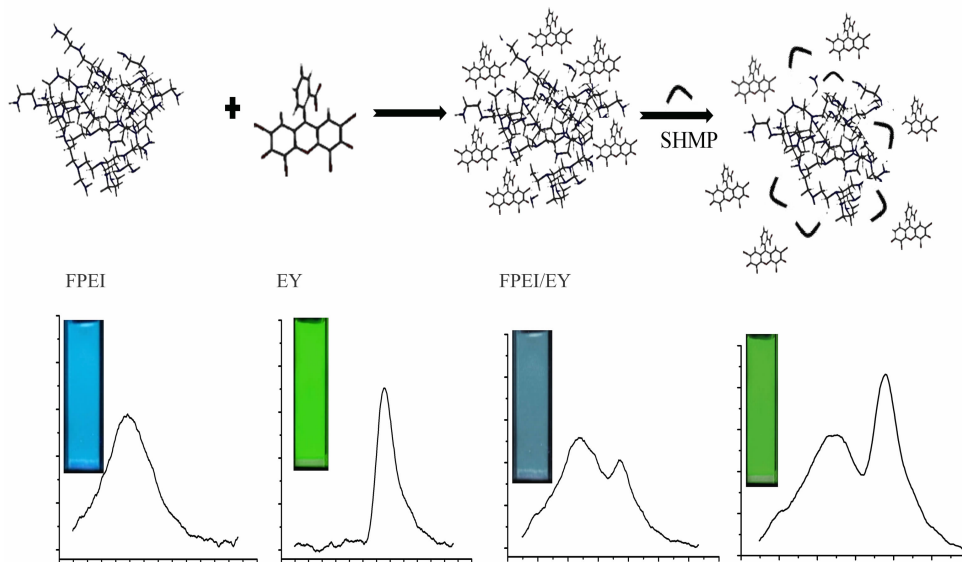


图 1 FPEI/EY 与 SHMP 作用示意图

Fig. 1 Scheme of the reaction between FPEI/EY and SHMP

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Cary Edipse 型荧光分光光度计, 安捷伦科技(中国)有限公司; Nicolet Magna IR560 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司), H-7650 型透射电镜(日本 Hitachi 公司), UV-2800H 紫外可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司), Milli-Q 超纯水(美国 Millipore 公司), WX-4000 微波消解仪(上海屹尧仪器科技发展有限公司), WFH 手提式紫外分析仪(杭州齐威仪器有限公司)。

聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine, PEI, 分子量为 10 000), 阿拉丁试剂有限公司; 甲醛溶液(37.0%~40.0%, 西陇化工股份有限公司); 曙红(Eosin Y, EY), 西陇化工股份有限公司, 溶液浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 六偏磷酸钠(sodium hexametaphosphate, SHMP), 广东光华化学厂有限公司, 溶液浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。试剂均为 AR 级, 实验使用超纯水, 电阻为 $18.2 \text{ M}\Omega$ 。

1.2 方法

准确移取聚乙烯亚胺溶液 ($8.539 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 10 mL, 甲醛溶液 1.0 mL, 乙酸溶液 0.4 mL 加去离子水至 15 mL。在温度 $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 压力 10 atm, 功率 600 W 的条件下, 微波消解 30 s 获得 FPEI 备用。

将 FPEI 原液稀释 200 倍制备操作溶液。在 10 mL 比色试管中依次加入 0.5 mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液(pH 3.93), 1.0 mL FPEI 操作溶液, 适量的 SHMP 标准溶液和样品溶液, 0.2 mL 浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EY, 用超纯水定容至 5.0 mL。于 Cary Edipse 荧光分光光度计上, 340 nm 光激发, 扫描 360~650 nm 波长范围的荧光发射光谱, 并记录位于 470 和 540 nm 处的荧光强度。直接把样品置于 365 nm 紫外灯下, 用数码相机拍摄荧光成像。

2 结果与讨论

2.1 FPEI/EY 与六偏磷酸钠作用的光谱特征

如图 2 所示, 在微波辅助条件下, 甲醛功能化的 PEI 在 350 nm 处出现新的紫外吸收峰, 其电镜图表明 FPEI 具有明显的网状结构(图 2, 插图)。激发波长在 320~420 nm 范围内, 随着激发波长的增加 FPEI 荧光发射峰的峰位逐渐红移, 在激发波长为 340 nm 时, FPEI 的荧光激发峰位于 470 nm 处, 紫外灯下发蓝色荧光, 在 FPEI 相同激发条件下, EY 的荧光发射峰位于 540 nm 处[图 3(a, 线 2)]。与 FPEI 和 EY 的荧光发射光谱相比, FPEI/EY 比率荧光发射光谱[图 3(a, 线 3)]中 540 nm 处 EY 的荧光发射强度显著降低, 而 470 nm 处 FPEI 的荧光强度却变化不大, 此时荧光颜色以 FPEI 为主。

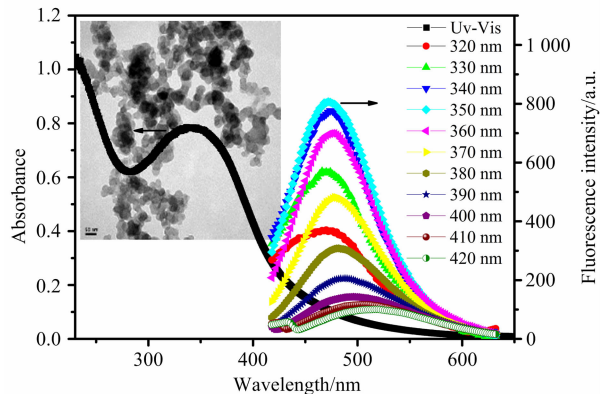


图 2 FPEI 的紫外-可见吸收光谱和在不同激光波长下的荧光发射光谱

Fig. 2 UV-Vis absorption and Fluorescence emission spectra of FPEI under different excitation wavelengths

如图 3(b)所示,随着 SHMP 的量增加, FPEI/EY 比率荧光体系在 540 nm 处荧光强度逐渐增加,而 470 nm 处的荧光强度却基本不变,540 和 470 nm 处荧光强度的比值(F_{540}/F_{470})与 SHMP 的浓度呈较好的线性关系[图 3(b, 内插图)].在紫外灯照射下,可以明显看出,随着 SHMP 的量增加体系荧光由蓝色逐渐变为绿色。

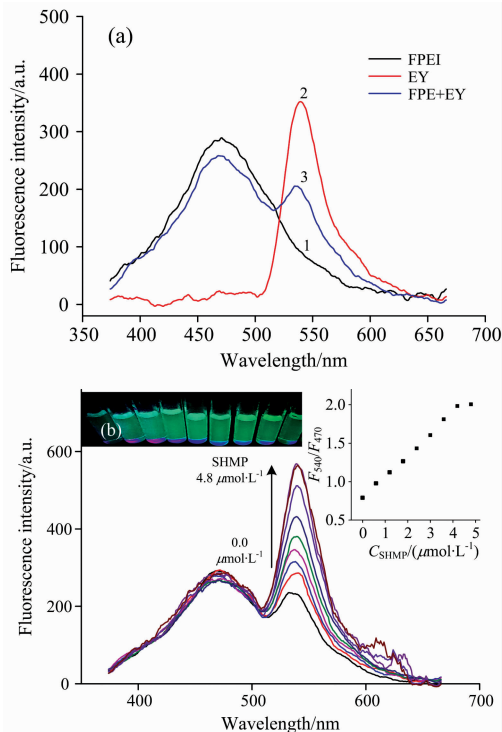


图 3 FPEI/EY 光谱(a)与 SHMP 作用(b)的荧光光谱

浓度: EY: $4.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; FPEI, 1.0 mL; pH 3.93; $\lambda_{\text{ex}}=340 \text{ nm}$

Fig. 3 Fluorescence spectra of the reaction between FPEI/EY (a) and SHMP (b)

Concentration: EY: $4.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; FPEI, 1.0 mL; pH 3.93; $\lambda_{\text{ex}}=340 \text{ nm}$

2.2 FPEI/EY 与六偏磷酸钠的作用机理

曙红 Y(H_2L)在水溶液中的离解常数为 $\text{pK}_{\text{a}1}=2.6$ 和 $\text{pK}_{\text{a}2}=3.6$, 可以预测当 $\text{pH}>3.6$ 时 EY 主要存在形式是 L^{2-} 。而 FPEI 的红外吸收光谱[图 4(a)]保留了 N—H 的伸缩振动(波数为 3349 和 3278 cm^{-1})、N—H 的面内弯曲振动(波数为 1580 cm^{-1})、— CH_2 —的伸缩振动(波数为 2933 和 2813 cm^{-1})、C—N 的伸缩振动(波数为 1042 和 1105 cm^{-1})等 PEI 的红外特征峰,同时在 1662 cm^{-1} 产生了新峰,表明甲醛的羰基基团与 — NH_2 之间发生了 Schiff 碱反应,进而形成具有网状结构的化合物。在酸性条件下, FPEI 表面残留的 — NH_2 基和 — NH 基质子化,通过静电引力与 EY 的色素团和荧光团上带负电荷的羟基氧原子作用,形成了 FPEI/EY 基态复合物导致 EY 荧光猝灭,遵从静态猝灭机理。加入 SHMP 前后 EY 吸收光谱的变化可以证明 FPEI/EY 基态复合物的形成,如图 4(b)所示。另一方面,甲醛与 PEI 交联生成的 FPEI 具有网状结构且具有荧光特性,这种网状结构结

构可以有效减少 EY 的稠环芳烃和 FPEI 分子内烷基链的疏水作用,使得 EY 只存在于 FPEI 分子的表面,因此 FPEI/EY 基态复合物的形成对 FPEI 的荧光发射影响较小。当有 SHMP 存在时,由于 SHMP 与 FPEI 表面质子化氨基的静电作用强于 EY,因而 SHMP 可以阻止 FPEI/EY 基态复合物的形成,致使 EY 吸光度[图 4(b)]及荧光[图 3(b)]逐渐恢复。

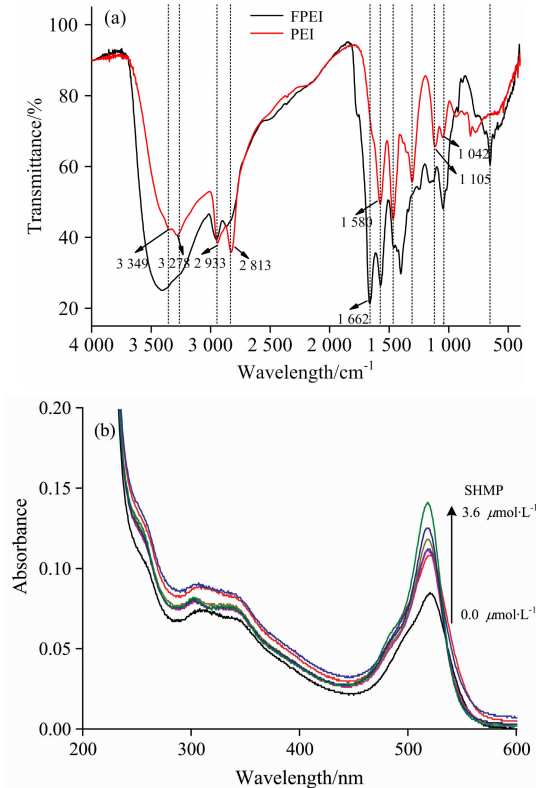


图 4 FPEI 的红外吸收光谱(a)及 FPEI/EY 与 SHMP 作用的吸收光谱(b)

Fig. 4 FTIR spectra of FPEI (a) and absorption spectra of the reaction between FPEI/EY and SHMP (b)

2.3 条件优化

2.3.1 激发波长的选择

如图 5 所示, FPEI 和 EY 的荧光发射强度与激发光波长有关, FPEI 的最大激发峰位于 350 nm 处。在激发波长位于 $320\sim 340 \text{ nm}$ 时, 540 nm 处 EY 的荧光强度基本不变。当激发波长大于 340 nm 时, 540 nm 处 EY 的荧光强度迅速降低。考虑到 FPEI/EY 比率荧光体系荧光比色的需要,本研究选择激发光波长为 340 nm 。

2.3.2 溶液 pH 的影响

pH 值对 FPEI/EY 复合物 470 nm 处的荧光强度基本没有影响,但对于 540 nm 处的荧光强度影响较大,随着 pH 值的不断增加,荧光强度显著增强,当 pH 值大于 5.5 后趋于稳定。如图 6 所示,加入 SHMP 前后, pH 对于 FPEI/EY 复合物 540 和 470 nm 处的荧光强度的比值(F_{540}/F_{470})的影响基本一致,均随 pH 的增加逐渐增加。但是,加入 SHMP 前后 F_{540}/F_{470} 增加的程度($\Delta F_{540}/F_{470}$)却随 pH 的增加呈现先增加后降低的趋势, pH 在 3.9 左右时体系 $F_{540/470}$ 增强的程

度达到最大,因此本研究用醋酸-醋酸钠缓冲溶液控制体系的 pH 为 3.90 左右。

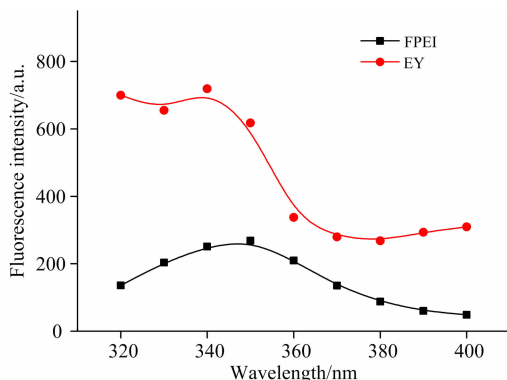


图 5 激发光波长对荧光强度的影响

FPEI: 1.0 mL; EY: $4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 3.93

Fig. 5 Effect of excitation wavelength on the fluorescence intensity

FPEI: 1.0 mL; EY: $4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 3.93

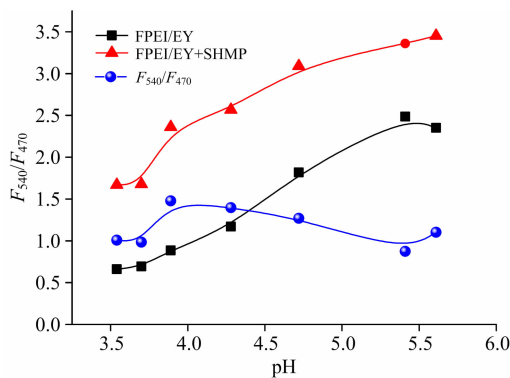


图 6 pH 对 FPEI/EY 与 SHMP 作用的影响

FPEI: 1.0 mL; EY: $4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

SHMP: $4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$

Fig. 6 Effect of pH on the reaction between FPEI/EY and SHMP

FPEI: 1.0 mL; EY: $4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

SHMP: $4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$

2.3.3 甲醛加入量的影响

FPEI 表面残留的氨基对 FPEI/EY 基态复合物的形成有较大的影响,如图 7 所示。随着甲醛(37.0%~40.0%)加入量的增加,FPEI/EY 复合物位于 540 nm 处的荧光强度有逐渐增强的趋势,当甲醛加量大于 2.0 mL 时荧光强度又缓慢降低。研究表明 540 nm 处的荧光增强与 SHMP 间的线性范围及灵敏度均随着甲醛加入量的增加而增加,当甲醛(37.0%~40.0%)加入量大于 1.0 mL 时其线性范围及灵敏度又逐渐减少。这充分说明了甲醛越多 FPEI 的网状结构越多、其表面的活性基团减少,FPEI 与 EY 间的疏水作用和静电作用减弱,有利于 FPEI/EY 复合物与 SHMP 作用。但是甲醛加入量太多 FPEI 表面的质子化氨基太少,又会导致 FPEI 表面结合的 EY 的量减少,因而线性范围及灵敏度逐

渐减少。本研究用 1.0 mL 甲醛(37.0%~40.0%)合成 FPEI。

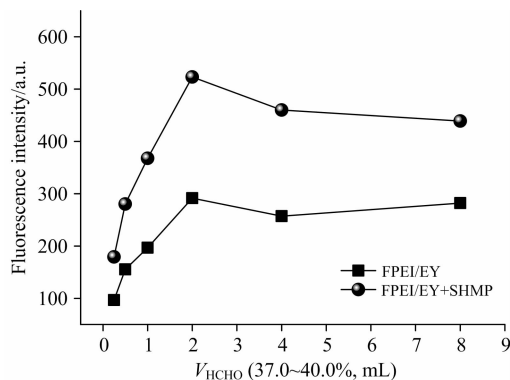


图 7 甲醛对 SHMP 增强 EY 荧光的影响

FPEI: 1.0 mL; EY: $4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

SHMP: $2.4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 3.93

Fig. 7 Effect of formaldehyde on the fluorescence increasing of EY by SHMP

FPEI: 1.0 mL; EY: $4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

SHMP: $2.4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 3.93

2.3.4 EY 加入量的影响

考察了一定量的 FPEI 与不同浓度的 EY 形成的 FPEI/EY 复合物与 SHMP 作用,如图 8 和表 1 所示。加 SHMP 前后 FPEI/EY 复合物 F_{540}/F_{470} 值随着 EY 浓度的变化趋势一致,即 F_{540}/F_{470} 值随着 EY 浓度的增大而增加(图 8)。表 1 的实验结果表明随着 EY 浓度的增大 FPEI/EY 复合物的比率荧光与 SHMP 作用的线性范围有逐渐增大的趋势。当 EY 浓度小于 $4.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,随着 EY 浓度的增大 FPEI/EY 比率荧光测定 SHMP 的灵敏度(线性拟合曲线的斜率)增加较快,而当 EY 浓度大于 $4.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 FPEI/EY 比率荧光测定 SHMP 的灵敏度增加变缓。因此,本研究选择浓度为 $4.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EY 与 FPEI 作用形成 FPEI/EY 复合物。

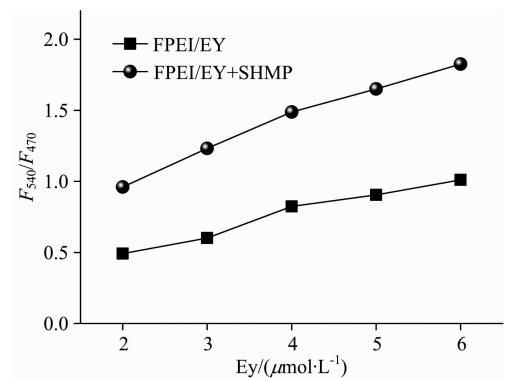


图 8 EY 对 FPEI/EY 与 SHMP 作用的影响

FPEI: 1.0 mL; EY: $4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; SHMP: $2.4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$; pH 3.93

Fig. 8 Effect of EY on the reaction between FPEI/EY and SHMP

FPEI: 1.0 mL; EY: $4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; SHMP: $2.4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$; pH 3.93

表 1 EY 加入量对分析测定参数的影响
Table 1 Effect of EY on analytical parameters for determination

$c_{EY}/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	线性方程($c, \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性范围($c, \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	R^2
2.0	$F_{540}/F_{470}=0.49+0.18c$	0.2~3.6	0.993 8
3.0	$F_{540}/F_{470}=0.63+0.27c$	0.1~3.6	0.989 4
4.0	$F_{540}/F_{470}=0.82+0.30c$	0.1~4.2	0.995 3
5.0	$F_{540}/F_{470}=0.86+0.32c$	0.1~4.2	0.989 3
6.0	$F_{540}/F_{470}=0.99+0.36c$	0.1~4.2	0.991 9

FPEI; 1.0 mL; pH 3.93, $\lambda_{\text{ex}}=340\text{ nm}$

2.4 共存物质的干扰

本研究主要测定的是茶类饮料中的六偏磷酸钠的含量, 因此对于水中常见的金属离子、阴离子和糖类进行了选择实验。结果表明, 相对于 SHMP 浓度 50 倍的 Fe^{3+} , Mg^{2+} , Li^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} 和 Ba^{2+} , 20 倍的 Ca^{2+} 和 Zn^{2+} , 5 倍的 Cu^{2+} 等金属离子对 SHMP 的测定没有影响; 100 倍的柠檬酸根、 HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , 50 倍的 I^- , 25 倍的 CO_3^{2-} , F^- , 5 倍的三聚磷酸根等阴离子及 50 倍的葡萄糖对 SHMP 的测定没有影响, 因此本方法用于饮料中 SHMP 的测定具有较高的选择性。

2.5 标准曲线及样品分析

在上述最优条件下, 考察了 FPEI/EY 复合物与不同浓度 SHMP 作用的线性关系, 如图 9 和表 2 所示。与 540 nm

处的荧光增强与 SHMP 浓度的线性关系相比较, 可以看出比率荧光法(F_{540}/F_{470})获得的线性相关系数(R^2)、线性范围和检出限均有明显提高, 这是因为比率荧光法可以有效避免光源不稳定等因素对荧光强度的影响, 可有效提高测定的准确度。将三种饮料(茉莉清茶、冰红茶、冰绿茶)稀释 10 倍后用本方法进行测定, 结果如表 3 所示。对样品进行了加标回收实验, 回收率在 95.0%~108.3%之间, 说明运用比率荧光法测定饮料中六偏磷酸钠的结果满意。

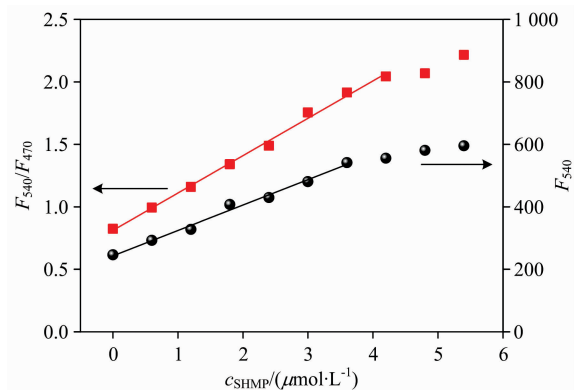


图 9 540 nm 荧光强度及 F_{540}/F_{470} 与不同浓度 SHMP 间的关系

FPEI; 1.0 mL; pH 3.93, $\lambda_{\text{ex}}=340\text{ nm}$

Fig. 9 Plots of fluorescence intensity at 540 nm and F_{540}/F_{470} via the concentrations of SHMP

FPEI; 1.0 mL; pH 3.93, $\lambda_{\text{ex}}=340\text{ nm}$

表 2 分析测定参数

Table 2 Analytical parameters for determination

方法	线性方程($c, \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性范围($c, \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	R^2	检出限($3\sigma, \text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)
比率荧光	$F_{540}/F_{470}=0.82+0.30c$	0.1~4.2	0.995 4	38
单荧光	$F_{540}=243.2+81.3c$	0.1~3.6	0.988 3	46

FPEI; 1.0 mL; pH 3.93, $\lambda_{\text{ex}}=340\text{ nm}$

表 3 饮料中 SHMP 的测定结果

Table 3 Results for the determination of SHMP in drink samples

样品	测得量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	SHMP 加入量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	测得值/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率/%
1	2.38	0.20	2.59	105.0
2	1.48	0.60	2.13	108.3
3	1.76	0.20	1.95	95.0

FPEI; 1.0 mL; EY; $4\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 3.93, $\lambda_{\text{ex}}=340\text{ nm}$

3 结论

在微波辅助条件下, 成功合成了发蓝色荧光的 FPEI, 基于 FPEI 表面氨基与 EY 的生色基团和荧光基团作用形成

FPEI/EY 基态复合物, 发展了一种 FPEI/EY 双荧光体系比率荧光法测定 SHMP 的新方法, 该法具有灵敏度高、反应快、操作简便等优点, 可用于实际饮料中 SHMP 的分析检测。

References

- [1] YANG Hai-ran, YANG Chuan-xiao, SUN Xiang-ying(杨海冉, 杨传孝, 孙向英). Journal of Huaqiao University • Natural Science(华侨大学学报 • 自然科学版), 2014, 35: 413.
- [2] Sun J, Yang F, Yang X R. Nanoscale, 2015, 7(39): 16372.
- [3] Anema S G. International Dairy Journal, 2015, 50: 58.
- [4] DAI Shao-juan, LI Lin, ZOU Sheng-Dong, et al(代绍娟, 李琳, 邹圣冬, 等). Food Research and Development(食品研究与开发), 2012, 33(9): 113.
- [5] Yang C X, Liu B, Sun X Y. Anal. Chim. Acta, 2012, 746: 90.
- [6] Bhunia S K, Pradhan N, Jana N R. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6(10): 7672.
- [7] Ministry of Health of the People's Republic of China. Standardization Administration of the People's Republic of China(中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会). Hygienic Standards for Uses of Food Additives(食品添加剂食用卫生标准). GB2760—2007; 2007. 46.
- [8] YANG Hui, LE Min, LI Yuan-fang, et al(杨慧, 乐敏, 李原芳, 等). SCIENTIA SINICA Chimica(中国科学: 化学), 2013, 43: 1584.
- [9] Zhao H X, Luo M, Mo L X, et al. Anal. Lett., 2014, 47(16): 2740.
- [10] Wen T, Li N B, Luo H Q. Anal. Chem., 2013, 85(22): 10863.

Determination of Sodium Hexametaphosphate by Ratiometric Fluorescence Method Based on Formaldehyde Functionalized Polyethyleneimine/Eosin Y System

YANG Chuan-xiao, GONG Wei-bin, TANG Fan, SUN Xiang-ying

College of Materials Sciences and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China

Abstract Under the condition of microwave assisted, formaldehyde functionalized polyethyleneimine (FPEI) was synthesized. The maximum emission of FPEI at 470 nm was obtained when the excitation wavelength was set at 340 nm, and the blue fluorescence was easily observed under an ultraviolet lamp. Under this excitation condition, the fluorescence emission peak of the Eosin Y (EY) was located at 540 nm, and the green fluorescence was observed. In acidic medium, the EY and FPEI form a complex through electrostatic interaction. The formation of the FPEI/EY complex resulted in the quenching of EY fluorescence at 540 nm, while the fluorescence intensity of FPEI was only slightly reduced. In the presence of sodium hexametaphosphate (SHMP), competitive binding occurred between SHMP, EY and FPEI. Because the electrostatic interaction between SHMP and protonated amino groups on FPEI surface is stronger than that of EY, EY was gradually released from the PEI/EY complex, resulting in the recovery of EY fluorescence at 540 nm. The fluorescence change ratio between the fluorescence intensity of EY at 540 nm and the fluorescence intensity of FPEI at 470 (F_{540}/F_{470}) has a good linear correlated with the concentration of SHMP, and a noticeable blue to green changed under an ultraviolet lamp if SHMP solution was mixed with the FPEI/EY. Based on the phenomena, a novel rapid ratiometric fluorescence method for determination of SHMP was developed. Under the optimized conditions, the linear range is 0.1~4.2 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, and the limit of detection (3σ) was 38 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$. The proposed method is of high selectivity, simple and rapid, and is successfully applied to determine the concentration of SHMP in tea drink samples.

Keywords Sodium hexametaphosphate; Ratiometric Fluorescence; Formaldehyde functionalized polyethyleneimine (FPEI); Eosin Y(EY)

(Received Mar. 20, 2016; accepted Dec. 6, 2016)