

鲁米诺-铁氰化钾化学发光体系测定间苯二酚^{*}

何树华,张淑琼

(涪陵师范学院 化学系,重庆 408005)

摘要 在碱性条件下,铁氰化钾($K_3Fe(CN)_6$)氧化鲁米诺(Luminol)产生化学发光,间苯二酚对该体系的化学发光有显著的增强作用。基于此,并结合流动注射技术,建立了测定间苯二酚的新方法。该方法具有很高的灵敏度,检测限为 $5.7 \times 10^{-9} \text{ kg/L}$ (IUPAC),线性范围为 $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ kg/L}$,对 $1.0 \times 10^{-7} \text{ kg/L}$ 间苯二酚标准溶液平行测定11次,其相对标准偏差为3.8%。

关键词 间苯二酚;Luminol; $K_3Fe(CN)_6$;化学发光增强作用

中图分类号:O656

文献标识码:A

文章编号:1672-6693(2005)02-0054-03

Determination of Resorcinol Based on the Luminol-Ferricyanide Chemiluminescence Reaction

HE Shu-hua, ZHANG Shu-qiong

(Dept. of Chemistry, Fulin Teachers College, Chongqing 408005, China)

Abstract A novel chemiluminescence method coupled with flow injection technique for determination of resorcinol is developed in the paper. It is based on the enhancement of resorcinol on the chemiluminescence reaction of luminol with ferricyanide in sodium hydroxide medium. The chemiluminescence intensity to the concentration of resorcinol is linear range from 1.0×10^{-8} to $1.0 \times 10^{-6} \text{ kg/L}$. The RSD for $1.0 \times 10^{-7} \text{ kg/L}$ ketofiten is 3.8% ($n = 11$), and the detection limit is $5.7 \times 10^{-9} \text{ kg/L}$. This method has successfully been applied to the determination of resorcinol in waste water.

Key words Resorcinol; Luminol; Ferricyanide; the enhancement of chemiluminescence

酚类物质是广泛应用的化工原料,也是高毒有机物,因此,对环境中酚类物质的检测有很重要的实际意义。目前,测定间苯二酚的方法有分光光度法^[1,2]、高效液相色谱法^[3]、荧光分析法^[4]等。分光光度法灵敏度低,高效液相色谱法仪器昂贵,荧光分析法荧光试剂较贵。也有文献报导用化学发光法测定间苯二酚^[5,6],但其检测限仅为 $6 \times 10^{-8} \text{ kg/L}$ 。本文利用间苯二酚对Luminol- $K_3Fe(CN)_6$ 化学发光体系的增敏作用,并结合流动注射技术,建立了一种快速、灵敏、简单的测定间苯二酚的新方法。该方法的线性范围为 $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ kg/L}$,检测限为 $5.7 \times 10^{-9} \text{ kg/L}$ (IUPAC),对 $1.0 \times 10^{-7} \text{ kg/L}$ 间苯二酚标准溶液平行测定11次,其相对标准偏差为3.8%。该法用于工业废水中间苯二酚的测定,其回收

率为101.2%~104.3% 结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

BPCL超微弱化学发光仪(中国科学院生物物理研究所),HL-2恒流泵(上海青浦沪西仪器厂)。

间苯二酚标准溶液($1.0 \times 10^{-4} \text{ kg/L}$),保存于冰箱(4°C);Luminol储备液(0.01 mol/L):称取1.772g Luminol,用 0.10 mol/L 的NaOH溶液溶解,定容至1L,避光放置7天后使用。 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ $K_3Fe(CN)_6$ 储备液; 1.0 mol/L NaOH;所有试剂均为分析纯, H_2O 为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

分别将载流(H_2O)、 $K_3Fe(CN)_6$ 及Luminol溶

* 收稿日期 2004-12-10 修回日期 2005-03-18

资助项目 涪陵师范学院自研项目(FLSY200439)

作者简介:何树华(1971-),女,四川南江人,讲师,研究方向为化学发光分析。

液(含 0.1mol/L NaOH)通过相应的管道输入分析系统,在流速均为 2.0mL/min 的情况下,待基线稳定后,注入试样(经预处理),用 BPCL 所配备软件记录并处理发光信号(流动注射化学发光流程图见图 1)。以相对峰高定量。

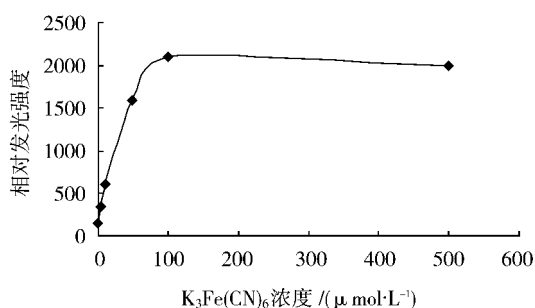
2 结果与讨论

2.1 化学发光动力学曲线

在碱性介质中, $K_3Fe(CN)_6$ 氧化 Luminol 产生较弱的化学发光(图 2 中曲线 b);如在反应体系中加入间苯二酚后,化学发光强度明显增强(图 2 中曲线 a),从进样到化学发光达到最大值时间约为 4s,8s 发光强度衰减至本底附近。

2.2 条件选择

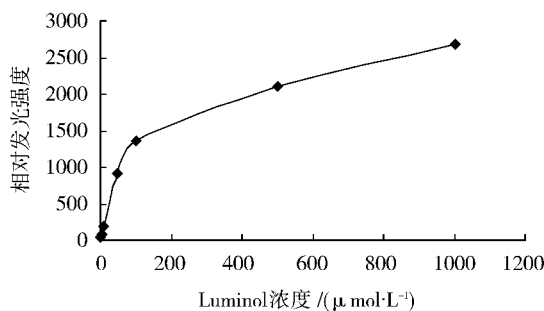
2.2.1 $K_3Fe(CN)_6$ 浓度的影响 $K_3Fe(CN)_6$ 浓度对该体系的化学发光强度的影响很大。因此在 Luminol 浓度、样品浓度及 NaOH 浓度一定的情况下,考察了 0 ~ 5×10^{-4} mol/L 范围内不同浓度 $K_3Fe(CN)_6$ 对发光强度的影响(如图 3),发现当 $K_3Fe(CN)_6$ 浓度小于 1.0×10^{-4} mol/L 时,发光强度随浓度的增加而增大,超过 1.0×10^{-4} mol/L 时,发光强度反而降低。因此,在以后的实验中选用 $K_3Fe(CN)_6$ 的浓度为 1.0×10^{-4} mol/L。



(间苯二酚: 5×10^{-7} kg/L; Luminol: 1.0×10^{-4} mol/L; NaOH: 0.10mol/L)

图 3 $K_3Fe(CN)_6$ 浓度的影响

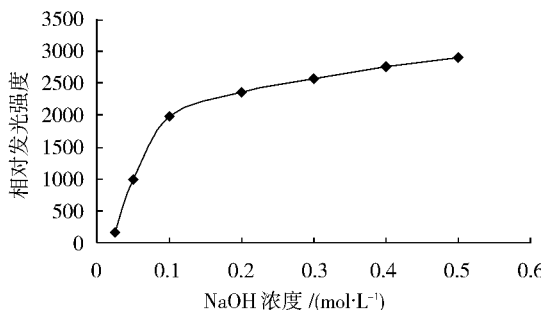
2.2.2 Luminol 浓度的影响 考察了 0 ~ 1.0×10^{-3} mol/L 范围内不同浓度的 Luminol 对发光强度的影响,发现 Luminol 浓度增加,发光强度随之增大,基线也随之显著升高,且飘移严重。当 Luminol 浓度为 1.0×10^{-4} mol/L 时,信噪比最大(如图 4),故选用 Luminol 的浓度为 1.0×10^{-4} mol/L。



(间苯二酚: 5×10^{-7} kg/L; NaOH: 0.10mol/L; $K_3Fe(CN)_6$: 1.0×10^{-4} mol/L)

图 4 Luminol 浓度的影响

2.2.3 NaOH 浓度的影响 碱的浓度对 Luminol- $K_3Fe(CN)_6$ 体系发光强度影响十分显著,当碱浓度太低,体系灵敏度不高,当碱浓度过高,基线飘逸严重,且信噪比降低(如图 5)。考察了 0.05 ~ 0.5mol/L 范围内 NaOH 溶液对信噪比的影响,发现 NaOH 的最佳浓度为 0.10mol/L。



(间苯二酚: 5×10^{-7} kg/L; Luminol: 1.0×10^{-4} mol/L; $K_3Fe(CN)_6$: 1.0×10^{-4} mol/L)

图 5 NaOH 浓度的影响

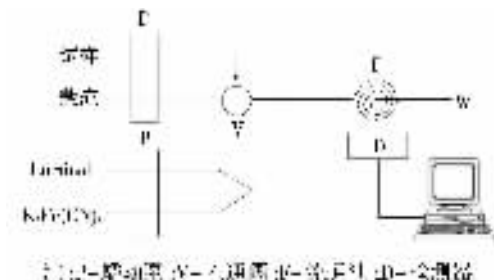
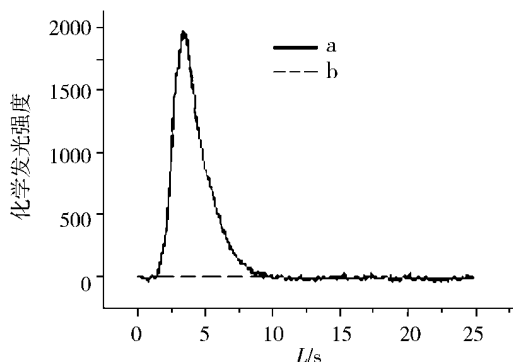


图 1 流动注射化学发光测定间苯二酚流程图



a. Luminol- $K_3Fe(CN)_6$ -NaOH-间苯二酚; b. Luminol- $K_3Fe(CN)_6$ -NaOH
(间苯二酚: 5×10^{-7} kg/L; Luminol: 1.0×10^{-4} mol/L;
NaOH: 0.10mol/L; $K_3Fe(CN)_6$: 1.0×10^{-4} mol/L)

图 2 化学发光动力学曲线

2.3 线性范围、检测限及灵敏度

在上述最佳条件下,对间苯二酚进行测定,其线性范围为 $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ kg/L}$, 回归方程为 $\Delta I = 409.4C + 17.61$ (C :样品浓度 0.1 mg/L , $r = 0.9972$)。根据 IUPAC 建议,计算得本方法的检测限为 $5.7 \times 10^{-9} \text{ kg/L}$ 。对 $1.0 \times 10^{-7} \text{ kg/L}$ 间苯二酚平行测定 11 次,其 RSD 为 3.8%。

2.4 干扰实验

对 $1.0 \times 10^{-7} \text{ kg/L}$ 的间苯二酚进行了干扰实验,结果发现 1 000 倍的 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Zn^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} , 500 倍的 CO_3^{2-} 、 Hg^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 PO_4^{3-} , 100 倍的淀粉、葡萄糖、果糖、蔗糖, 50 倍的乳酸、乙醇、苯甲酸、苯酚、邻硝基苯酚、水杨酸对间苯二酚的测定不干扰。在实际样品分析中,干扰还可以通过蒸馏消除。

2.5 样品分析

准确移取 250mL 废水样,于 500mL 全玻璃容器中用磷酸调至 pH 小于 4,加入 5mL 10% 的 CuSO_4 溶液,数粒玻璃粒,蒸馏至馏出液为 225mL 左右,停止蒸馏,冷却后,再加 25mL 二次水于蒸馏烧瓶中,蒸馏至收集馏出液体积为 250mL 时停止蒸馏。取一定量蒸馏液按实验方法测定,结果见表 1。

表 1 样品中间苯二酚的测定($n=8$)

样品	测得量	加入量	测得总含量	回收率/
	$(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	(%)
工业水样 1	1.296	1.000	2.327	102.4
工业水样 2	1.543	2.000	3.609	104.3
工业水样 3	1.023	1.500	2.534	101.2

参考文献:

- [1] 李建平,张辛斌,魏小平.表面活性剂增敏动力学光度法测定酚[J].分析化学,1998,26(5):586-589.
- [2] 黄志勇,陈国树,彭在姜.阻抑动力学光度法测定痕量间苯二酚[J].分析化学,1998,26(11):1298-1302.
- [3] 郭兴杰,周密.高效液相色谱法测定皮炎酊中间苯二酚和水杨酸的含量[J].色谱,1988,16(6):532-533.
- [4] 王瑞勇,樊静,冯素玲.阻抑动力学荧光法测定痕量间苯二酚[J].分析化学,2000,28(8):968-970.
- [5] 龚正君,黄玉明,章竹君.流动注射化学发光法测定水中的苯酚[J].分析化学,2002,30(9):1123-1125.
- [6] 李丽清,吴远远.废水中间苯二酚的流动注射化学发光测定法[J].环境与健康,2002,19(4):334-335.

(责任编辑 许文昌)