

高锰酸钾-硫酸体系流动注射化学 发光法测定乙二醛的含量*

方卢秋

(涪陵师范学院 化学及环境科学系,重庆 涪陵 408003)

摘要 酸性条件下,高锰酸钾氧化乙二醛产生强烈的化学发光信号,结合流动注射技术,建立了测定乙二醛的化学发光分析法。研究了不同因素对体系产生化学发光信号的影响,探讨了可能的化学发光机理。体系测定的线性范围为 $2.0 \times 10^{-5} \sim 7.0 \times 10^{-2}$ g/mL,方法的检出限 (3σ) 为 7×10^{-6} g/mL。对浓度为 1.0×10^{-3} g/mL 的乙二醛溶液进行了 11 次平行测定,相对标准偏差为 3.8%。将本法应用于模拟样品中乙二醛的分析,结果满意。

关键词 高锰酸钾;硫酸;乙二醛;化学发光

中图分类号:O657.3

文献标识码:A

文章编号:1672-6693(2006)01-0058-03

Determination of Glyoxal Content with Flow - injection Chemiluminescence System of $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$

FANG Lu-qiu

(Department of Environment and Chemistry, Fuling Teachers' College, Fuling Chongqing 408003, China)

Abstract The determination of glyoxal content with flow-injection chemiluminescence system of $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ was described. It is based on the chemiluminescence emitted during the oxidation of glyoxal by Potassium Permanganate in sulphuric acid. Various factors influenced the CL system was investigated carefully. The possible mechanism of the proposed method was also studied preliminarily. The detection limit is 7×10^{-6} g/mL (3σ), the linear range of determination was $2.0 \times 10^{-5} \sim 7.0 \times 10^{-2}$ g/mL. The relative standard deviation is 3.8% (1.0×10^{-3} g/mL $n = 11$). The recommended method has been successfully used for analysis of the glyoxal in simulated sample solution.

Key words Potassium Permanganate; sulphuric acid; glyoxal; chemiluminescence

乙二醛为无色或淡黄色棱状结晶,易吸潮,溶于水,易溶于常见的有机溶剂。乙二醛是具有广泛工业用途的 α -酮醛,是合成树脂的中间产物,可以用来合成乙二醛酸,用于造纸、纺织、制药、染料生产等工业^[1-3]。在乙二醇氧化制备乙二醛的工艺过程中,需要对氧化产物乙二醛进行测定^[4]。由乙二醛氧化制备乙二醛酸的工艺过程中,需要测定反应溶液中共存的乙二醛及乙二醛的含量^[5]。因此,建立快速准确的乙二醛分析方法有重要意义。总醛的测定可采用亚硫酸氢钠加成法^[6]。目前,测定乙二醛的分析方法主要有:紫外光度法^[4,7]、离子色谱法^[8]、容量法(国标法)^[9]。容量法是利用醛中的羰基与羟胺发生加成反应生成酸,以溴酚蓝为指示剂,用氢氧

化钠标准溶液滴定,其操作繁琐,且指示剂变色极不敏锐,使测定重现性很差,无法满足容量法测定的要求。用化学发光法测定乙二醛的含量还未见报道。

酸性溶液中,高锰酸钾氧化丙米嗪发生化学发光反应,乙二醛可使化学发光信号增强^[10]。实验研究发现,在酸性条件下,高锰酸钾能氧化乙二醛产生强烈的化学发光信号,结合流动注射技术,建立了测定乙二醛的化学发光分析法。将本法应用于模拟样品中乙二醛的分析,结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

IFFM-D 型流动注射化学发光分析仪(西安瑞迈

* 收稿日期 2005-07-06 修回日期 2005-10-12

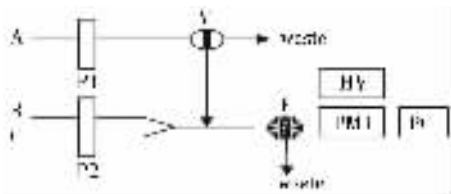
资助项目:第二批重庆市高等学校优秀中青年骨干教师资助计划[渝教人(2005)2号]

作者简介:方卢秋(1965-)男,四川遂宁人,副教授,研究方向为化学发光、生物发光分析和生物传感器。

电子科技有限公司);乙二醇(上海三爱思试剂有限公司)作为对照品;量取55.56mL浓硫酸(国营重庆无机化学试剂厂)溶解定容于100mL容量瓶中。配制1mol/L的硫酸储备液;称取0.1191g固体高锰酸钾(重庆北碚化学试剂厂)配制250mL 3×10^{-3} mol/L的储备液。所用试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

按图1的实验装置操作。将各输液管插入相应溶液,启动仪器,待管路中溶液流动平稳,基线稳定后,通过进样阀向载流液中注入乙二醇标准或样品溶液,记录增强化学发光信号强度,以相对峰高定量。



注:A:样品(标准)溶液;B: KMnO_4 溶液;C: H_2SO_4 溶液;P1、P2,蠕动泵;V,进样阀;F,流通池;PMT,光电倍增管;HV,负高压;PC,计算机控制的化学发光分析仪

图1 测定乙二醇的实验流路图

2 结果与讨论

2.1 反应条件的选择

2.1.1 高锰酸钾的浓度 研究了常见氧化剂与乙二醇发生氧化还原反应产生化学发光的情况。实验了 KIO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 KMnO_4 的化学发光特性,其中,以高锰酸钾产生强烈的化学发光。 KMnO_4 - H_2SO_4 - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$ 体系的化学发光信号如图2(注:样品或标准溶液通过进样阀,进样15s,采样15s。)反映出化学发光强度重复性好,比较稳定。一定浓度的高锰酸钾,化学发光信号随高锰酸钾浓度增大而增大,当高锰酸钾浓度达到一定值时,化学发光信号最大,之后随浓度增大化学发光信号减小。实验表明:高锰酸钾浓度在 1.0×10^{-5} ~ 5.0×10^{-5} mol/L 范围内随浓度增加,化学发光信号增大,以 5.0×10^{-5} mol/L 时达到最大值(见图3)。所以,本实验选择高锰酸钾浓度为 5.0×10^{-5} mol/L。

2.1.2 反应介质及浓度 高锰酸钾在不同的酸碱性质介质中,产生化学发光的性质不同。实验研究了高锰酸钾在硫酸、盐酸、磷酸和硝酸介质中的化学发光情况,在相同浓度的酸性介质中,以在硫酸中产生的化学发光信号最强。实验了 $0.01 \sim 0.15$ mol/L 浓度范围内硫酸对化学发光强度的影响,结果表明:硫酸浓度为 0.08 mol/L 时化学发光信号强度值最

大(见图4)。因此,选择硫酸浓度为 0.08 mol/L。

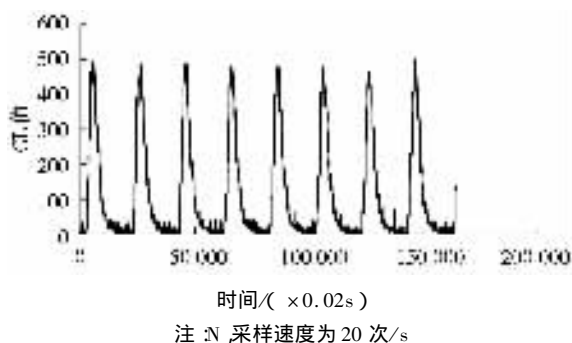


图2 KMnO_4 - H_2SO_4 - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$ 体系的化学发光信号

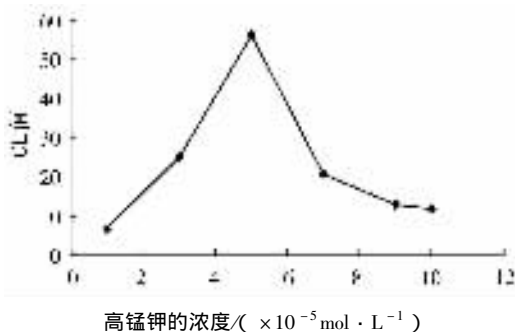


图3 高锰酸钾的浓度对化学发光强度的影响

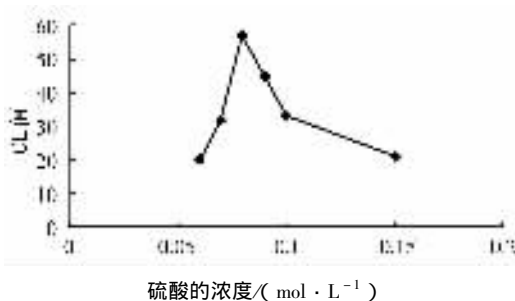


图4 硫酸的浓度对化学发光强度的影响

2.2 校准曲线、精密度及检出限

在选定的最佳实验条件下,乙二醇浓度在 2.0×10^{-5} ~ 7.0×10^{-2} g/mL 范围内与化学发光信号强度呈良好的线性关系。为提高测定的精确度,对校正曲线分段绘制,各段校正曲线方程为:

$$\Delta I = 25.5C (\times 10^{-3} \text{ g/mL}) + 8.93 (r = 0.9918)$$

浓度范围为 2.0×10^{-5} ~ 3.0×10^{-3} g/mL;

$$\Delta I = 15.5C (\times 10^{-3} \text{ g/mL}) + 29.7 (r = 0.9948)$$

浓度范围为 1.0×10^{-3} ~ 1.0×10^{-2} g/mL;

$$\Delta I = 2.56C (\times 10^{-3} \text{ g/mL}) + 163 (r = 0.9920)$$

浓度范围为 1.0×10^{-2} ~ 7.0×10^{-2} g/mL。

对浓度为 1.0×10^{-3} g/mL 的乙二醇溶液进行了11次平行测定,相对标准偏差为3.8%,根据IUPAC建议,计算出方法的检出限(3σ)为 7.0×10^{-6} g/mL。

2.3 干扰实验

乙二醛浓度为 1.0×10^{-4} g/mL, 要求相对误差小于 5% 的条件下, 研究了常见的阳离子及物质对测定的干扰情况, 结果表明: 500 倍麦芽糖、葡萄糖, 300 倍 Na^+ 、 Al^{3+} , 250 倍糊精、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} , 150 倍尿素、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 K^+ , 50 倍可溶性淀粉、酒石酸, 25 倍 Cu^{2+} , 10 倍亚硫酸氢钠、柠檬酸、EDTA, 5 倍亚硝酸钠, 1 倍 Fe^{3+} , 不干扰测定; 1 倍的草酸有较大干扰。

2.4 样品分析

表1 模拟样品中乙二醛含量测定及加标回收分析

模拟样品	初始存在量/ ($\times 10^{-3}$ g · mL $^{-1}$)	加入量/ ($\times 10^{-3}$ g · mL $^{-1}$)	测得量/ ($\times 10^{-3}$ g/mL $^{-1}$)	回收率 /%	RSD% ($n=7$)
乙二醛溶液	2.0	0.0	1.9	95	1.6
		2.0	4.0	105	1.5
		4.0	5.8	98	1.9
	4.0	0.0	3.9	98	1.7
		4.0	8.1	105	1.2

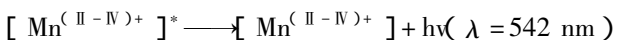
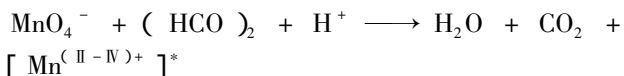
表2 乙二醛模拟样品的组成

组分名称	含量/(g · mL $^{-1}$)	组分名称	含量/(g · mL $^{-1}$)
乙二醛	1×10^{-1}	Mg^{2+}	1×10^{-5}
草酸	1×10^{-5}	I^-	1×10^{-5}
柠檬酸	1×10^{-5}	SO_4^{2-}	1×10^{-5}
尿素	1×10^{-5}	Ac^-	1×10^{-5}
K^+	2×10^{-5}	H_2PO_4^-	1×10^{-5}
Zn^{2+}	1×10^{-5}	NO_2^-	1×10^{-5}
Na^+	2×10^{-5}	Cl^-	4×10^{-5}
Ca^{2+}	1×10^{-5}		

PMT 参数: 负高压, -900V; 增益, 4 倍

3 机理探讨

用 F-4500 荧光分光光度计扫描了 KMnO_4 - H_2SO_4 - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$ 化学发光体系的发光光谱, 在可见光谱区内, 发现它们的发光光谱相同, 最大发射波长为 542 nm, 表明化学发光体系中的主要反应物均有荧光特性, 反应后荧光强度强烈增大, 可见, 反应产物是产生化学发光的主要发光体。据此, 结合文献报道^[11], 推测可能的化学发光机理如下:



4 结论

综上所述, 本文建立了高锰酸钾-硫酸体系流动注射化学发光法测定乙二醛含量的分析方法, 具有准确度、重现性较好和检出限较低, 且简便、快速的

用移液管准确移取 1.0×10^{-1} g/mL 乙二醛标准溶液 0.25、0.75、1.25、1.75、2.25 mL 于 25.0 mL 棕色容量瓶中, 分别配制成 1.0×10^{-3} 、 3.0×10^{-3} 、 5.0×10^{-3} 、 7.0×10^{-3} 、 9.0×10^{-3} g/mL 标准溶液系列。吸取乙二醛模拟样品(乙二醛含量为 1.0×10^{-1}) 0.50、1.0 mL 溶解定容于 25.0 mL 棕色容量瓶中, 分别配成乙二醛含量为 2.0×10^{-3} 、 4.0×10^{-3} g/mL 的待测样品, 再进行含量测定和加标回收实验, 分析结果如表 1, 乙二醛模拟样品的组成如表 2。

优点, 已经成功用于测定模拟样品中乙二醛的含量, 回收率较好, 同时进行了体系化学发光机理的初步探讨。

参考文献:

- [1] 张银霞. 乙二醛的生产、应用及市场分析[J]. 河北化工, 2004(4): 17-18, 65.
- [2] 崔小明. 乙二醛的生产应用及市场分析[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2003, 19(3): 27-30, 38.
- [3] 向丽. PF₂-0823 酚醛树脂的开发研制[J]. 重庆师范学院学报(自然科学版), 2000, 17(增刊): 171-172.
- [4] 徐嘉凉, 王诚瑜, 汤晓东, 等. 紫外分光光度法测定乙二醛含量的研究[J]. 分析试验室, 1998, 17(5): 41-44.
- [5] 徐嘉凉, 王诚瑜, 汤晓东. 联立方程组新解法测定乙醛酸和乙二醛[J]. 化工世界, 1998(7): 382-384.
- [6] 杨淑琼, 吴庆农. 白酒中总醛含量测定方法的研究[J]. 重庆师范学院学报(自然科学版), 1995, 12(3): 72-76.
- [7] 王玉萍, 彭益英, 周耀明. 紫外吸光光度法同时测定乙醛酸和乙二醛[J]. 理化检验-化学分册, 2005, 41(3): 199-202.
- [8] 陈声培, 黄桃, 孙世刚, 等. 离子色谱在乙二醛电氧化过程中的应用[J]. 精细化工, 2004, 21(12): 934-937.
- [9] 徐嘉凉, 赵怡, 陈亚, 等. 乙二醛容量测定法的改进[J]. 石油化工, 1999, 28(9): 629-631.
- [10] 薛元英, 何云华. 高锰酸钾-乙二醛-丙米嗪化学发光体系的研究[J]. 分析试验室, 1999, 18(3): 49-51.
- [11] 何云华, 吕九如. 高锰酸钾-甲醛-Cu(I)化学发光体系的研究[J]. 分析试验室, 2003, 22(5): 67-69.