

N-溴代丁二酰亚胺氧化体系流动注射化学发光法测定水中苯酚

杜凌云¹, 季宁宁¹, 王术皓^{1,2*}, 庄惠生²

1. 聊城大学化学化工学院, 山东 聊城 252059

2. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 200051

摘要 在碱性介质中, N-溴代丁二酰亚胺氧化鲁米诺产生化学发光, 苯酚对反应具有很强的抑制作用, 据此建立了 N-溴代丁二酰亚胺-鲁米诺-苯酚化学发光体系测定水中苯酚的新方法。当苯酚的浓度在 $1.0 \times 10^{-5} \sim 9.0 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围内, 其浓度与发光强度呈良好的线性关系, 检出限是 $1.81 \times 10^{-7} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 相对标准偏差为 1.11%, 将该方法直接用到水样中苯酚的测定, 取得满意的结果。并探讨了该化学发光反应的机理。

主题词 流动注射; 化学发光; 苯酚; 鲁米诺; N-溴代丁二酰亚胺

中图分类号: O657 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)12-1943-04

引言

苯酚对环境和人体危害极大, 是重点控制的有毒有机污染物。随着工业的发展, 一定量的苯酚随废水排入江河湖泊中, 严重污染水质, 因此苯酚的测定是水质检测的一个重要指标。测定水中苯酚常用的方法是 4-氨基安替比林比色法^[1], 该方法的灵敏度较低, 分析时间长不利于快速检测; 高压液相色谱法^[2]、气相色谱法^[3]、荧光分析法^[4]等, 这些方法需要昂贵的仪器, 不易推广。化学发光法(CL)测定苯酚的研究已有报道^[5-7], 但未见 N-溴代丁二酰亚胺(NBS)为氧化剂的体系; 本研究发现在碱性介质中, 苯酚对 NBS 氧化鲁米诺(Luminol)产生化学发光的反应具有很强的抑制作用, 据此建立了 N-溴代丁二酰亚胺-鲁米诺-苯酚的化学发光分析新方法。该方法灵敏、准确、操作简单, 检出限低, 可用于环境中苯酚的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

IFFL-D 型流动注射发光仪(西安瑞科电子有限公司); HP8453 型 UV-阵列二极管分光光度计(美国惠普公司)。

0.010 mol · L⁻¹ 鲁米诺储备液: 准确称取鲁米诺 0.177 0 g, 用 0.10 mol · L⁻¹ 的氢氧化钾溶液定容至 100 mL; NBS 储备液, $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; EDTA 溶液, 0.10 mol · L⁻¹; 苯酚储备液, 0.1 mg · mL⁻¹。所用试剂均为分析纯,

实验用水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

打开化学发光仪, 按图 1 所示流路连接好各管道, 管路 1 为样品管, 管路 2 插入盛有 NBS 溶液的试剂瓶中, 管路 3 为载流, 管路 4 插入盛有鲁米诺的试剂瓶中。仪器正常运行后, 开动蠕动泵(单管流速 $2.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 记录以峰高为定量标准的化学发光强度。

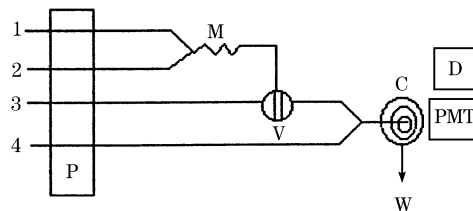


Fig. 1 Schematic diagram of the flow injection-chemiluminescence assay for the determination of phenol

1, 苯酚; 2, N-溴代丁二酰亚胺; 3, 载流; 4, 鲁米诺;
P, 蠕动泵; M, 反应盘管; V, 注射阀; PMT, 光电倍增管;
C, 流通池; D, 检测器; W, 废液

2 结果与讨论

2.1 化学发光信号曲线

鲁米诺-N-溴代丁二酰亚胺-苯酚体系的化学发光信号曲线如图 2 所示。由图可见不加苯酚, 体系的发光强度很大, 随着加入苯酚的增多, 发光峰逐渐减小, 说明苯酚对此化学发光反应具有抑制作用。

收稿日期: 2004-06-16, 修订日期: 2004-09-28

基金项目: 国家自然科学基金(20277005)和山东省中青年学术骨干和学科带头人培养基金资助

作者简介: 杜凌云, 女, 1965 年生, 聊城大学化学化工学院副教授 * 通讯联系人

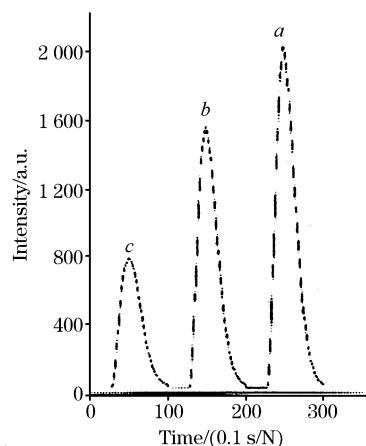


Fig. 2 Signal profiles of CL reaction

a, $6.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NBS + $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ luminol;
b, *a* + $5.0 \times 10^{-5} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ phenol;
c, *a* + $3.0 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ phenol

2.2 反应介质的选择

实验了不同浓度的氢氧化钾对化学发光强度的影响,发现用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钾配制鲁米诺溶液,体系的发光强度最大,故选择氢氧化钾溶液的浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.3 鲁米诺溶液用量的影响

实验发现鲁米诺液的浓度在 $5.0 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内,空白与样品的发光强度随鲁米诺浓度的增大均呈增大趋势,当鲁米诺浓度在 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,

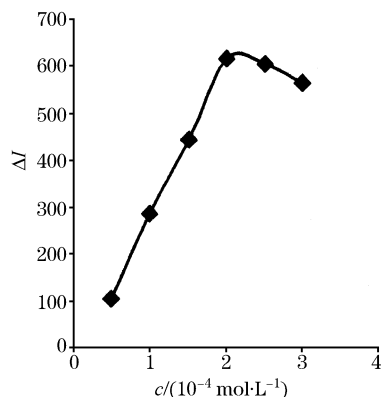


Fig. 3 Effect of luminol concentration on CL intensity

c, concentration

ΔI 最大(如图 3 所示),故本实验选用 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 鲁米诺溶液。

2.4 N-溴代丁二酰亚胺用量的影响

实验了 NBS 溶液的浓度在 $4.0 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内 ΔI 随 NBS 浓度的变化情况。当 NBS 浓度在 $6.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, ΔI 最大(见图 4),本实验选 $6.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度进行实验。

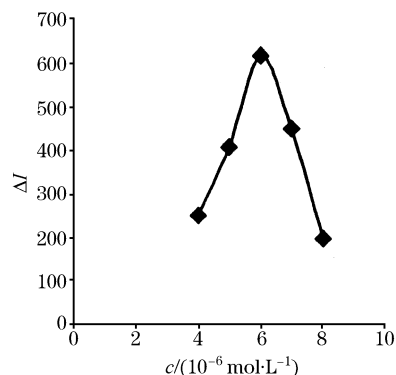


Fig. 4 Effect of NBS concentration on CL intensity

2.5 工作曲线与检出限

在选定的实验条件下,苯酚的浓度在 $1.0 \times 10^{-5} \sim 9.0 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围内,其浓度与 ΔI 呈良好的线性关系,线性回归方程为 $\Delta I = 183.82c (\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}) + 409.76$ ($r = 0.9958$)。用浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的苯酚标准溶液进行 11 次测定,相对标准偏差为 1.11%。方法检出限 (3σ) 为 $1.81 \times 10^{-7} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

2.6 共存物质的影响

实验了样品中可能有的共存物对苯酚的影响。结果表明,对于 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的苯酚溶液,加入 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 掩蔽剂后,100 倍的 K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- ; 20 倍的 Co^{2+} , Ca^{2+} , 苦味酸; 10 倍的 Fe^{3+} ; 5 倍的乙酸; 5% 的乙醇对反应没有干扰。间苯二酚等对反应有干扰,故本方法采用蒸馏消除干扰,测定水中挥发性酚。

2.7 样品分析

取一定量的水样,调节 pH 约为 4,进行蒸馏,收集 99~102 °C 的馏分,按本实验方法进行测定,并用文献方法对照,结果见表 1。

Table 1 Determination results of phenol in water ($n=4$)

样品	加入量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	测得量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	回收率/%	相对标准偏差/%	文献[1]结果/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$
自来水	0	未检出	0		
	10	9.86	95.6	2.18	10.26
某化工厂上游河水	0	1.12	0		1.23
	10	11.65	105.3	2.74	—
某化工厂下游河水	0	27.10	0		26.54
	10	37.27	101.7	1.89	—

3 反应机理探讨

反应体系的紫外吸收光谱如图 5 所示, 曲线 *a* 比曲线 *b* 的吸收强度增大, 说明由于苯酚的加入, 减弱了 NBS 氧化鲁米诺的反应, 从而使体系的发光强度减弱。由曲线 *c* 和曲线 *d* 可见, 苯酚被氧化后, 在波长 270~300 nm 处出现一氧化

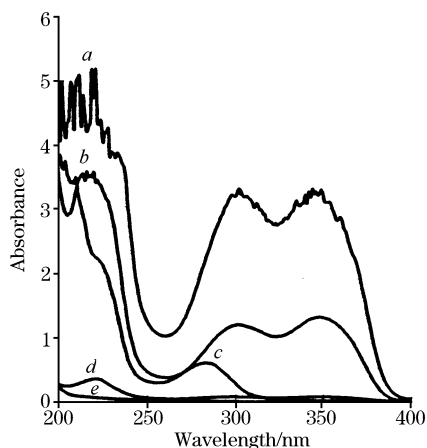


Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of some mixing solution

a, $6.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NBS + $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

luminol + $2.0 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ phenol;

b, $6.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

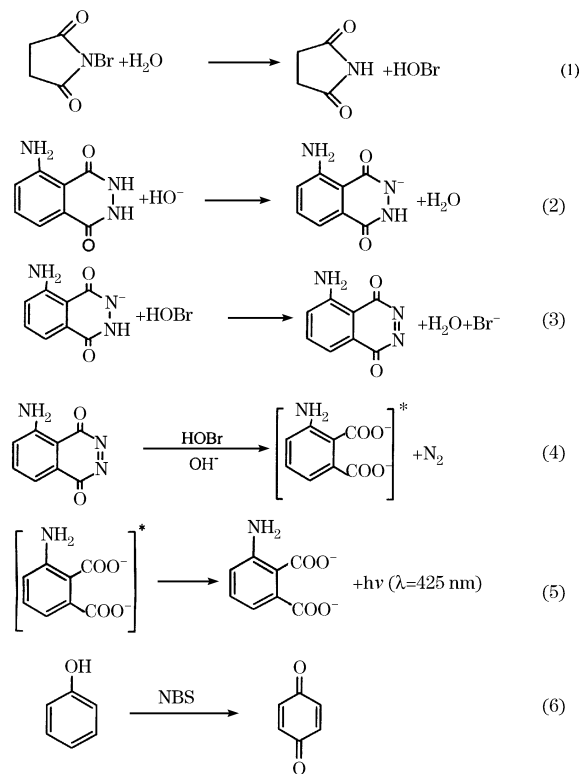
NBS + $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; luminol

c, $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

NBS + $2.0 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ phenol;

d, $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ phenol; *e*, $6.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NBS

产物的吸收峰, 与苯醌的最大吸收波长相近。故可推测 NBS 氧化苯酚的产物是对苯二醌。NBS 在水中产生 HOX, 而 HOX 可以和鲁米诺反应产生化学发光^[8], 当加入苯酚后, 苯酚 NBS 反应, 从而抑制了 NBS 氧化鲁米诺反应的进行。可能的反应机理可表示见 Scheme 1。



Scheme 1 The reaction mechanism

参 考 文 献

- [1] CAO Wei-dong, WANG Bing-wu(曹卫东, 汪炳武). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 1994, 22(6): 609.
- [2] HU Qiu-fen, YANG Guang-yu, HUANG Zhang-jie, et al(胡秋芬, 杨光宇, 黄章杰, 等). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2002, 30(5): 560.
- [3] HU Wei, HUANG Rong-bin(胡 伟, 黄荣斌). Environmental Science and Technology(环境科学与技术), 2002, 25(6): 20.
- [4] TANG Bo, HE Xi-wen(唐 波, 何锡文). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1998, 18(1): 21.
- [5] Zhuang H, Zhang F. Analyst, 1995, 120(1): 121.
- [6] WANG Lun, FAN Fu-an(王 伦, 樊拂庵). Environmental Science(环境科学), 1992, 13(5): 81.
- [7] GONG Zheng-jun, HUANG Yu-ming, ZHANG Zhu-jun(龚正君, 黄玉明, 章竹君). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2002, 30(9): 1123.
- [8] Afsaneh Safavi, Mohammad Ali Karimi. Analytical Sciences, 2002, 18: 827.

Flow Injection Chemiluminescence Method for the Determination of Phenol with N-Bromosuccinimide-Luminol System

DU Ling-yun¹, JI Ning-ning¹, WANG Shu-hao^{1, 2*}, ZHUANG Hui-sheng²

1. Institute of Chemistry and Chemical Technology, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China

2. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China

Abstract A novel flow injection chemiluminescence method was presented for the determination of phenol. The method is based on the quenching effect of phenols on the chemiluminescence reaction between luminol and N-bromosuccinimide. The linear range for the determination of phenol is 1.0×10^{-5} – 9.0×10^{-4} mg · mL⁻¹, and the detection limit is 1.81×10^{-7} mg · mL⁻¹. This method was used for the determination of phenol in water samples with satisfactory results. The mechanism of the reaction was also expounded.

Keywords Flow injection; Chemiluminescence; Phenol; Luminol; N-bromosuccinimide

(Received Jun. 16, 2004; accepted Sep. 28, 2004)

* Corresponding author