

Determination of Trace P-Chlorophenol in Environment by Chemiluminescence

Mingjuan Shi, Aicao Xu, Yiqing Cui

College of Quality and safety Engineering, China Jiliang University, Hangzhou, China

Email: mjshi@cjl.u.edu.cn

Abstract: The effect of trace p-chlorophenol in water samples on the luminol-hydrogen peroxide chemiluminescence was studied by flow injection chemiluminescence method. It was found that p-chlorophenol showed strong inhibition on the chemiluminescence. A new flow injection chemiluminescence method for the determination of p-chlorophenol was established. The linear range was 2×10^{-9} - 5×10^{-8} mol/L with a detection limit of 1.05×10^{-9} mol/L and the RSD for 5×10^{-8} mol/L p-chlorophenol is 0.409% (n=6). The method has the merit of simple equipment, convenient operation, high sensitivity, wide linear response, analysis speed and ease of automation and so on.

Keywords: chemiluminescence; flow-injection; p-chlorophenol; luminol

环境污染对氯苯酚的化学发光法测定

石明娟, 徐爱草, 崔益清

中国计量学院 质量与安全工程学院, 杭州, 浙江, 310018

Email: mjshi@cjl.u.edu.cn

摘 要: 本文利用流动注射-化学发光法, 采用鲁米诺-过氧化氢化学发光体系, 检测了水样中痕量对氯苯酚对发光体系的影响, 结果发现对氯苯酚对化学发光有较强的抑制作用。据此建立了流动注射-抑制化学发光法测定对氯苯酚的新方法, 此方法的线性范围为 2×10^{-9} - 5×10^{-8} mol/L, 检出限为 1.05×10^{-9} mol/L, 对于浓度为 5×10^{-8} mol/L 对氯苯酚的 RSD 为 0.409% (n=6)。该法具有灵敏度高、线性范围宽、仪器设备简单、分析快速等优点。

关键词: 化学发光; 流动注射; 对氯苯酚; 鲁米诺

1. 引言

对氯苯酚可作为有机化学工业的基本原料, 用于制造酚醛树脂、高分子材料、离子交换树脂、合成纤维、染料、药物等, 是重要的环境污染物^[1-2]。对氯苯酚性质稳定, 不易降解, 能在水体造成很大的污染, 特别是软体动物、鱼和哺乳动物, 受危害极大。国内外对水样中酚的检测非常重视, 水中酚含量的测定是环保和卫生检测的一项基础性工作。

目前测定对氯苯酚的常用方法有分光光度法^[3]、气相色谱法^[4]、高效液相色谱法等。但是, 分光光度法操作费时费力, 且灵敏度较低。气相色谱法分离效果好, 灵敏度高, 但仪器价格昂贵、衍生化过程繁琐、

所需试剂合成困难、毒性大, 其应用受到了限制。高效液相色谱法作为一种分离手段可以分离各种酚类化合物, 但是高效液相色谱法常用的紫外可见检测器灵敏度有限, 对于实际样品中的低浓度污染物不能实现灵敏测定。

本文的研究中发现对氯苯酚对鲁米诺-过氧化氢的化学发光有很强的抑制作用, 并利用这种抑制作用建立了一种流动注射-抑制化学发光测定对氯苯酚的灵敏方法。

2. 实验部分

2.1 实验材料

本论文所涉及的化学试剂均为分析纯, 且未经进一步纯化而直接使用。所用水均为纯净水。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 20907049)

2.2 主要仪器装置

IFFM-E 型流动注射化学发光分析仪（西安瑞迈分析仪器有限公司，中国）

pH 计（Thermo Orion 710plus，美国）。

2.3 实验方法

luminol 溶液、 H_2O_2 溶液和载流水分别通过蠕动泵均以 4.0 mL/min 的流速泵入流通池。对氯苯酚溶液通过 100 μ L 的采样环注入，而后被载流水载入混合阀。流通池中的发光信号由光电倍增管检测。完整的化学发光强度—时间曲线被记录下来定量对氯苯酚的浓度。采用净化学发光强度 $\Delta I = I_s - I_0$ 进行定量测定。 I_s ：加入对氯苯酚后体系的发光信号； I_0 ：空白溶液的发光信号。

3. 实验结果与讨论

3.1 化学发光反应条件的优化

为了获得鲁米诺—过氧化氢化学发光体系测定对氯苯酚的最大信号强度，实验研究了 pH 值、不同缓冲体系、鲁米诺浓度和过氧化氢浓度的影响。

3.1.1 不同缓冲液的影响

不同的缓冲体系往往对发光强度和净发光强度有很大的影响，本文选取 pH 值为 9.90 的 Na_2CO_3 - $NaHCO_3$ 和 K_2HPO_4 两种缓冲体系进行了试验，分别测定了两种缓冲体系对对氯苯酚的发光强度的影响，实验结果如图 1 所示。

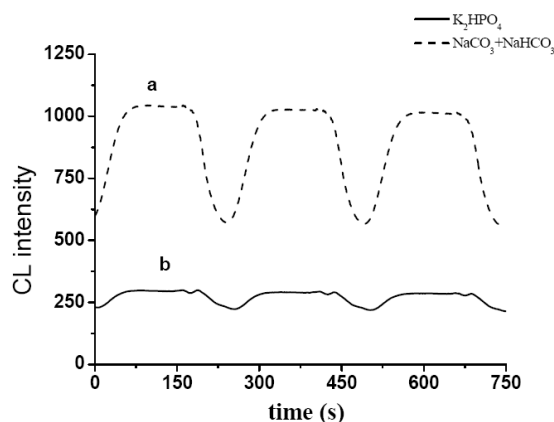


图 1. 缓冲体系对对氯苯酚的化学发光信号的影响

由图中可知，对氯苯酚在 Na_2CO_3 - $NaHCO_3$ 缓冲

体系的化学发光强度明显的比在 K_2HPO_4 缓冲体系大，故本实验选用 Na_2CO_3 - $NaHCO_3$ 缓冲体系。

3.1.2 pH 值的影响

由于 pH 值对化学发光反应的发光强度和寿命影响很大，选择合适的 pH 值十分重要，所以在 9.16 - 10.28 范围内选取 6 组 pH 值，试验 pH 值对对氯苯酚的净发光强度的影响，其结果如图 2 所示。

结果表明，对氯苯酚的净发光强度先是随着 pH 值的升高而增大；当 Na_2CO_3 - $NaHCO_3$ 的 pH 值为 9.90 时，净发光强度最大；当 pH 值大于 9.90 时，随着 pH 值的增大，净发光强度减小。故实验的最佳 pH 值为 9.90。

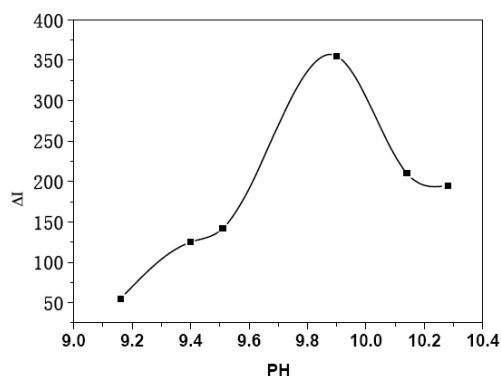


图 2. pH 的影响

3.1.3 不同鲁米诺浓度的影响

取浓度分别为 5×10^{-5} mol/L、 7.5×10^{-5} mol/L、 1×10^{-4} mol/L、 1.25×10^{-4} mol/L 的鲁米诺，试验鲁米诺浓度对对氯苯酚的发光强度的影响。实验结果表明：随着鲁米诺浓度的增大，净化学发光强度也随着增大，当浓度达到 7.5×10^{-5} mol/L 时，净化学发光强度达到最大值，当鲁米诺浓度进一步增加时，化学发光强度急剧下降。因此选择鲁米诺浓度为 7.5×10^{-5} mol/L。

3.1.4 H_2O_2 浓度的影响

在 5×10^{-3} - 10×10^{-2} mol/L 的范围内，试验 H_2O_2 浓度对对氯苯酚的化学发光强度的影响。实验结果表明：净化学发光强度随着 H_2O_2 浓度的增加迅速增强，当 H_2O_2 浓度达到 5.0×10^{-2} mol/L 后，净发光强度增加缓慢，考虑到用过大的 H_2O_2 浓度会造成试剂的浪费， H_2O_2 的强氧化性也会对仪器造成腐蚀，因此本实验选用 5×10^{-2} mol/L 的 H_2O_2 。

3.2 工作曲线、精密度、检测限

在实验所拟定的最佳条件下, 对氯苯酚浓度在 $2 \times 10^{-9} - 5 \times 10^{-8}$ mol/L 范围内有良好的线性关系。其线性回归方程为: $y = -1.1973 + 12.5179x$ ($r = 0.99636$, $n = 6$)。以 $S/N = 3$ 为标准计算出对氯苯酚的检出限为 1.05×10^{-8} mol/L。对于浓度为 5×10^{-9} mol/L 对氯苯酚平行测定 6 次, 其相对标准偏差 (RSD) 为 0.409%。

4. 结论

对氯苯酚对鲁米诺-过氧化氢体系化学发光的影响受到缓冲液 pH、缓冲体系、鲁米诺浓度、过氧化氢浓度等条件的影响。通过实验确定用本化学发光体系测定对氯苯酚的最佳条件如下: 缓冲液选用碳酸钠-碳酸氢钠缓冲体系, 缓冲液 pH 值为 9.90, 鲁米诺浓度为 7.5×10^{-5} mol/L, 过氧化氢的浓度为 5×10^{-2} mol/L。

在实验拟定的最佳条件下, 研究发现: 对氯苯酚的线性范围为 $2 \times 10^{-9} - 5 \times 10^{-8}$ mol/L, 其线性回归方程为: $y = -1.1973 + 12.5179x$ ($r = 0.99636$, $n = 5$), 检出限为

1.05×10^{-9} mol/L, 对于浓度为 5×10^{-8} mol/L 对氯苯酚的 RSD 为 0.409% ($n = 6$)。

与其他方法相比, 该法具有灵敏度高、线性范围宽、仪器设备简单、分析快速、易实现自动化等优点。本法对各种化学试剂中对氯苯酚的含量的测定有很大的应用潜力。

Reference (参考文献)

- [1] Li Gaizhi, Zhao Hui Zhang Qiang. The pollution, adsorption and of phenol in water[J]. Inner Mongolian Petrochemical Industry, 2001, 27: P39-39(Ch).
李改枝, 赵慧, 张强. 酚类化合物在水环境中的污染、吸附及降解[J]. 内蒙古石油化工, 2001, 27: P39-39.
- [2] Correia P F M M, de Carvalho J M R. A comparison of models for 2-chlorophenol recovery from aqueous solutions by emulsion liquid membranes [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(18): P5317-5325.
- [3] Lin C H, Shen J Y, Wu H L, Huang Y C. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2005, 38: P414-419.
- [4] Wu Xueyu. Detecting parachlorophenol content by gas chromatography [J]. Chlor-alkali Industry, 2002, P 40-41(Ch).
吴学玉. 气相色谱法测定对氯苯酚含量[J]. 氯碱工业, 2002, P 40-41.