

文章编号: 1000-5862(2012)02-0200-05

# 流动注射化学发光法测定邻氨基酚含量的研究

方卢秋<sup>1</sup>, 黄敏<sup>2</sup>

(1. 长江师范学院化学化工学院, 重庆 408100; 2. 重庆市涪陵高级中学校, 重庆 408100)

**摘要:** 在酸性介质中,  $\text{Fe}^{3+}$ -过氧化氢体系生成羟基自由基, 强氧化活性的羟基自由基与邻氨基酚产生化学发光反应, 罗丹明 6G 能够增敏化学发光信号, 为测定邻氨基酚的含量, 建立了灵敏的流动注射化学发光分析法. 研究了影响化学发光的各种因素, 探讨了可能的机理. 邻氨基酚浓度在  $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ 、 $1.0 \times 10^{-2} \sim 7.0 \times 10^{-1}$  和  $7.0 \times 10^{-1} \sim 3.0 \times 10^0$  g/L 范围内与化学发光信号强度值呈良好的线性关系, 检测限为  $(3\sigma) 3.0 \times 10^{-5}$  g/L. 对  $1.0 \times 10^{-3}$  g/L 的没食子酸溶液进行 11 次平行测定, 相对标准偏差为 3.9%. 应用本方法测定模拟样品中邻氨基酚的含量, 进行了加标回收实验, 结果满意.

**关键词:** 流动注射; 化学发光; 邻氨基酚; 测定

**中图分类号:** O 657.3

**文献标志码:** A

## 0 引言

邻氨基酚(*o*-aminophenol, 简称为OAP)属于氨基酚类化合物中的一种同分异构体, 也是一种重要的精细化工中间体, 主要用于医药、染料、橡胶、石油、农药等行业, 生产过程中排放的废水毒性较大, 可生化性较差, 对环境污染严重<sup>[1-2]</sup>. 氨基酚类化合物具有较强的致突变效应和遗传毒性, 随着它们的广泛使用, 不断进入环境, 破坏生态系统, 将给人类造成潜在的危害<sup>[3-5]</sup>. 因此, 建立灵敏、快速和简便的分析方法用于监测环境介质中邻氨基酚的含量具有重要意义.

目前, 已见文献报道的OAP含量测定方法主要有反相高效液相色谱法<sup>[6]</sup>、催化萃取光度法<sup>[7]</sup>、非水电位滴定法<sup>[8]</sup>、电化学分析法<sup>[9-10]</sup>等, 而流动注射<sup>[11]</sup>化学发光法测定邻氨基酚含量的研究鲜见报道.

在酸性条件下, 铁离子与过氧化氢产生羟基自由基, 羟基自由基是一种很强的氧化剂<sup>[12-13]</sup>. 实验研究发现, 羟基自由基能氧化邻氨基酚产生微弱的化学发光信号, 罗丹明6G能够增敏体系的化学发光信号, 因此, 本文选择 $\text{Fe}^{3+}$ -过氧化氢-罗丹明6G组成的化学发光体系, 为测定邻氨基酚的含量, 建立了流动注射化学发光分析法. 研究了影响化学发光的

各种因素, 进行了机理探讨. 将化学发光体系应用于模拟样品中邻氨基酚含量的测定, 结果令人满意.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂和仪器

5.0 g/L邻氨基酚(上海五联化工厂, 分析纯)储备液: 称取固体邻氨基酚0.250 0 g, 溶解后定容于50 mL棕色容量瓶中; 1.0 mol/L三氯化铁(成都科龙化工试剂厂, 分析纯)储备液: 称取68.257 6 g固体三氯化铁于烧杯中, 加入4.20 mL浓盐酸溶解, 然后定容至250 mL, 盐酸浓度为0.200 2 mol/L; 1.0 mol/L盐酸(国营重庆无机化学试剂厂, 分析纯)储备液, 准确移取20.85 mL浓盐酸, 稀释、定容至250 mL; 1.2 mol/L过氧化氢(重庆无机化学试剂厂, 分析纯)储备液: 移取30%的过氧化氢溶液13.60 mL, 定容至100 mL, 现用现配; 0.01 mol/L罗丹明6G(Rhod-6G, Fluka, USA)储备液: 称取1.197 6 g粉状罗丹明6G, 溶解后定容至250 mL. 实验用水为重蒸馏水, 其它试剂纯度全部为分析纯.

IFFM-D型流动注射化学发光分析仪(西安瑞迈电子科技有限公司生产); BPCL型超微弱发光分析仪(中国科学院生物物理研究所研制); U-3900型紫外可见分光光度计(日本日立高新技术公司生

收稿日期: 2011-11-23

基金项目: 重庆市教育委员会科学技术研究(KJ071304)资助项目.

作者简介: 方卢秋(1965-), 男, 四川遂宁人, 教授, 主要从事化学发光分析与应用、土壤环境化学、植物营养与肥料研究.

产); 荧光光谱仪F-7000型(日本日立高新技术公司生产).

## 1.2 实验方法

参考文献[14]的实验方法. 化学发光分析的实验流程图如图1, 其中P1、P2为蠕动泵, V为进样阀, F为流通池, PMT为光电倍增管, HV为负高压, PC为计算机控制的化学发光分析仪系统. 将4根输液管插入相应的溶液, 启动化学发光分析仪, 等待管路中溶液流动平稳. 当Remex软件显示检测信号基线稳定以后, 再通过进样阀向载流液中泵入邻氨基酚样品(或者标准)溶液, 以仪器记录的相对化学发光信号强度值进行定量.

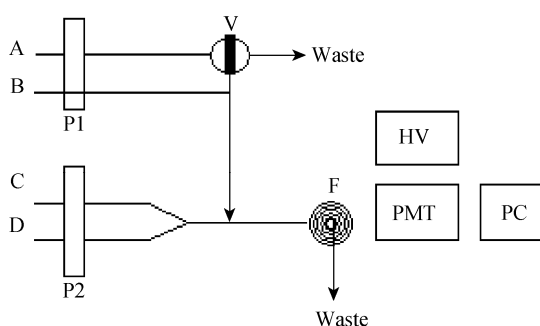


图1 测定邻氨基酚的实验流程图  
A. 邻氨基酚样品或标准溶液, B. 罗丹明6G溶液, C. 三氯化铁溶液, D. 过氧化氢溶液.

图1 测定邻氨基酚的实验流程图

## 1.3 模拟样品配制

取邻氨基酚储备液, 用自来水稀释成邻氨基酚含量为  $1.0 \times 10^{-2}$  g/L 的模拟样品溶液 250 mL, 用于样品测定和回收率实验.

# 2 结果与讨论

## 2.1 化学发光条件的实验优化

2.1.1 化学发光体系的实验选择 在酸性条件下, 三价铁离子与过氧化氢产生反应活性极强的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),  $\cdot\text{OH}$  比其它强氧化剂具有更高的氧化电极电位,  $\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$ ,  $E = 2.8 \text{ V}$ , 因此, 羟基自由基是一种很强的氧化剂<sup>[12-13]</sup>. 实验研究发现: 强氧化活性的 $\cdot\text{OH}$  氧化邻氨基酚会产生较弱的化学发光信号, 荧光物质能够增敏体系的化学发光信号强度, 因此, 选择  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ -荧光物质构成的化学发光体系, 与流动注射技术结合, 建立测定邻氨基酚含量的流动注射化学发光法.

2.1.2  $\text{Fe}^{3+}$ 离子浓度的优化 在选定的  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ -荧光物质化学发光体系中,  $\text{Fe}^{3+}$ 作为化学反应的催化

剂,  $\text{Fe}^{3+}$ 的浓度与羟基自由基的浓度成正比. 实验研究了  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{FeCl}_3$  及它们的混合溶液对化学发光体系产生化学发光信号的影响, 其中  $\text{FeCl}_3$  产生的信号强度值最高, 化学发光产生迅速, 光谱峰形尖. 研究了  $\text{Fe}^{3+}$ 离子浓度在  $0.007 \sim 0.070 \text{ mol/L}$  范围内对化学发光强度的影响, 结果见图2. 图2结果表明, 当  $\text{Fe}^{3+}$ 浓度达到  $0.060 \text{ mol/L}$  时, 化学发光信号强度值最大, 在化学发光谱图中, 基线稳定, 信号重复性较好. 因此, 实验选择  $\text{Fe}^{3+}$ 离子的浓度为  $0.060 \text{ mol/L}$ .

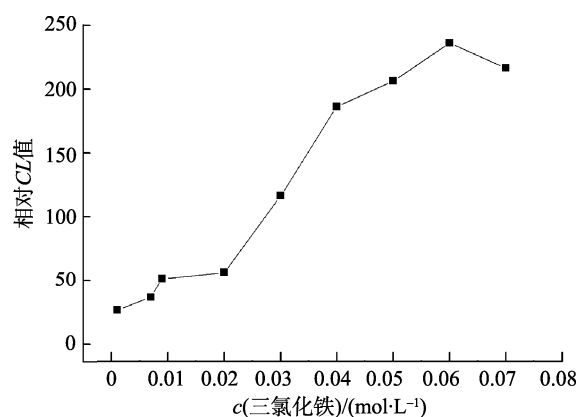


图2 三氯化铁浓度对化学发光信号强度的影响

2.1.3 酸度的优化 实验研究了盐酸、硝酸、硫酸常见强酸提供  $\text{H}^+$  以相同物质的量浓度对化学发光信号的影响, 结果以盐酸对化学发光信号强度值的影响最强. 实验考察了另外加入盐酸浓度从  $0 \sim 0.02 \text{ mol/L}$  对体系产生化学发光信号的影响, 结果见图3. 图3结果表明, 当稀释  $\text{FeCl}_3$  储备液不再加入盐酸时, 此时盐酸浓度为  $0.12 \text{ mol/L}$ , 化学发光反应产生的信号强度值最强.

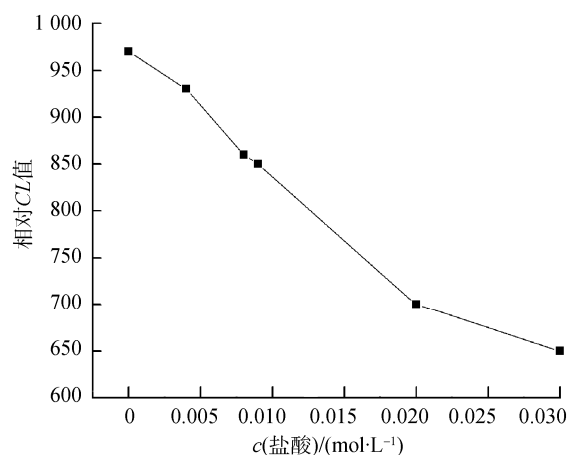


图3 加入盐酸浓度对化学发光信号强度的影响

2.1.4 荧光素种类及浓度的优化 研究了常见的荧光物质如荧光素、荧光素钠、罗丹明 6G、二氯荧光素和罗丹明 B 增敏化学发光反应的情况。实验结果表明, 罗丹明 6G 产生的化学发光信号强度值最高, 基线较稳定且光谱峰形尖, 因此, 选用罗丹明 6G 进行下一步的实验研究。实验研究了罗丹明 6G 浓度在  $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 范围内对化学发光信号的影响, 结果见图 4。当罗丹明 6G 浓度高于  $7.0 \times 10^{-5}$  mol/L 时, 化学发光信号强度逐渐降低, 所以, 选用  $7.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的罗丹明 6G 进行后续实验研究。

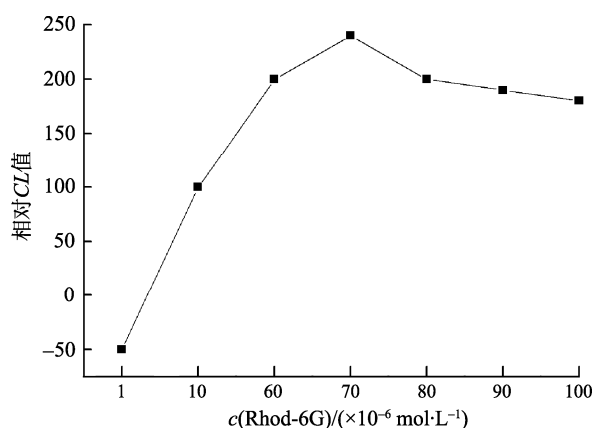


图 4 Rhod-6G 浓度对化学发光信号强度的影响

2.1.5 过氧化氢浓度的优化 过氧化氢分解产生强氧化活性的过氧羟基自由基和羟基自由基, 它们的浓度直接影响化学发光体系的发光信号强弱。研究了  $H_2O_2$  浓度在 0.08~1.80 mol/L 范围内对体系产生化学发光信号的影响, 结果见图 5。图 5 表明, 体系产生的化学发光强度随  $H_2O_2$  浓度的增加迅速增加, 当浓度达到 1.2 mol/L 后, 出现多重峰且基线不稳定。考虑在保证化学发光信号强度较高而且基线较稳定的情况下, 减少过氧化氢的用量, 故本实验选用 1.2 mol/L 的  $H_2O_2$ 。

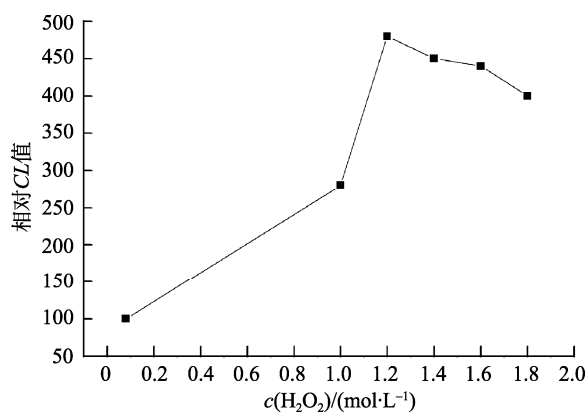


图 5 过氧化氢浓度对化学发光信号强度的影响

## 2.2 工作曲线、检出限和精密度

在选定的优化实验条件下, 按照实验方法对不同浓度 OAP 溶液的化学发光信号强度值进行测定, 绘制了工作曲线。结果表明: OAP 溶液的质量体积浓度在  $1.0 \times 10^{-4} \sim 3.0$  g/L 范围内, 本化学发光体系的化学发光强度与 OAP 浓度呈线性关系, 为提高测定的精密度和准确度, 对标准曲线进行分段, 得到回归方程的结果见表 1, 其中  $\Delta I$  是相对化学发光强度。对  $1.0 \times 10^{-3}$  g/L 的 OAP 溶液进行实验数据分析, 11 次平行测定的  $RSD$  为 3.9%。按照 IUPAC 的规定, 计算出没食子酸的检出限( $3\sigma$ )为  $3 \times 10^{-5}$  g/L。

表 1 测定邻氨基酚的标准曲线

邻氨基酚/ (g·L <sup>-1</sup> )	标准曲线方程*	相关系数	负高压/ V
$1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$	$\Delta I = 170.240C^{**} + 111.11$	0.991 1	850
$1 \times 10^{-2} \sim 7 \times 10^{-1}$	$\Delta I = 12.309C^{**} + 1\,392.60$	0.987 8	850
$7 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^0$	$\Delta I = 297.150C^{***} + 153.61$	0.989 4	650

\*C 是 OAP 的质量体积浓度, \*\*C 的单位为  $1 \times 10^{-3}$  g/L; \*\*\*C 的单位为  $1 \times 10^{-1}$  g/L。

## 2.3 干扰实验

在选择实验条件下, 对  $1.0 \times 10^{-3}$  g/L 的邻氨基酚溶液进行抗常见物质分子及离子干扰能力的考察, 结果见表 2。在高浓度的实验物质干扰下, 对邻氨基酚测定的相对误差要求小于  $\pm 5\%$ , 表明建立起来的流动注射化学发光法测定体系的抗干扰能力较强。

表 2 干扰实验结果

干扰物质种类	允许干扰倍数	干扰物质种类	允许干扰倍数
柠檬酸	15	Mg <sup>2+</sup>	150
草酸钠	15	Pb <sup>2+</sup>	5
蔗糖	500	Na <sup>+</sup>	20
可溶性淀粉	500	K <sup>+</sup>	30
麦芽糖	150	Cu <sup>2+</sup>	10
草酸	150	Al <sup>3+</sup>	1 000
VC	200	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	250
葡萄糖	400	Zn <sup>2+</sup>	100
酒石酸	10	Ca <sup>2+</sup>	150
EDTA	25	Mn <sup>2+</sup>	15

## 2.4 模拟样品测定及加标回收率

按照实验方法, 进行了模拟样品中邻氨基酚含量的测定, 同时进行了加标回收实验, 结果见表 3。

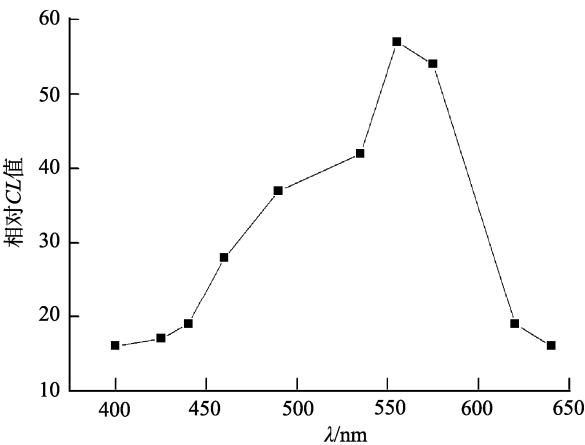
## 2.5 化学发光机理的探讨

可能的化学发光机理采用静态注射化学发光法进行实验研究。以添加波长系列为 400、425、440、460、490、535、555、575、620 和 640 nm 的带通滤光片来测定化学发光体系的最大发射波长。实验

表3 模拟样品中邻氨基酚含量的测定及加标回收实验

样品	测定值/( $\times 10^{-2}$ g·L <sup>-1</sup> )	加入浓度/( $\times 10^{-2}$ g·L <sup>-1</sup> )	测得浓度/( $\times 10^{-2}$ g·L <sup>-1</sup> )	回收率/%	相对标准偏差/% (n=7)
1	0.989 5	0.500 0	1.491 9	100.48	2.4
		1.000 0	1.988 8	99.93	2.7
2	0.991 6	2.000 0	2.980 7	99.46	2.9
		4.000 0	4.948 9	98.93	3.2

结果显示: 体系的化学发光在使用 555 nm 的带通滤光片后化学发光信号最强, 表明化学发光最大发射波长在 555 nm 处, 这与罗丹明 6G 溶液的最大荧光发射波长 552 nm 十分接近, 化学发光谱图如图 6 所示.  $\text{Fe}^{3+}$ -过氧化氢-邻氨基酚体系的荧光信号较弱, 有罗丹明 6G 存在时, 在 551 nm 处存在较大荧光信号, 增加值近 5 倍. 进行紫外光谱测定表明: 罗丹明 6G 溶液在波长为 525 nm 处存在强烈的紫外吸收, 实验选择的化学发光体系中当存在荧光物质时, 在相同波长处有减弱的紫外吸收现象, 说明罗丹明 6G 在化学发光反应中没有发生分子改变.  $\text{Fe}^{3+}$ -过氧化氢体系能够产生强氧化活性的羟基自由基, 羟基自由基与邻氨基酚发生化学反应. 据此初步推断, 在化学发光体系中, 荧光体是罗丹明 6G, 得到了羟基自由基氧化邻氨基酚时产生的化学能而被激发, 回到基态后, 释放出光量子, 产生化学发光信号. 结合 Fenton 反应的机理研究<sup>[12]</sup>, 推测  $\text{Fe}^{3+}$ -过氧化氢-罗丹明 6G-邻氨基酚化学发光体系的可能机理为:  $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OOH} + \text{H}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$ ,  $\cdot\text{OOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ,  $\text{OAP} + \cdot\text{OH} \rightarrow (\text{OAP})^*\text{ox}$ ,  $(\text{OAP})^*\text{ox} + \text{Rhod-6G} \rightarrow \text{Rhod-6G}^* + (\text{OAP})\text{ox}$ ,  $\text{Rhod-6G}^* \rightarrow \text{Rhod-6G} + h\nu(\lambda=555 \text{ nm})$ , 其中 ox 为氧化态;  $h\nu$  为发射光.



$\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$  分别为 0.06、0.12 mol/L;  $\text{H}_2\text{O}_2$  为 1.2 mol/L; Rhod-6G 为  $7.0 \times 10^{-5}$  mol/L; OAP 为  $1.0 \times 10^{-2}$  g/L.

图 6  $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ -Rhod-6G-OAP 化学发光体系的发光光谱图

3 结论

在盐酸介质中,  $\text{Fe}^{3+}$ -过氧化氢体系生成强氧化活性的羟基自由基氧化邻氨基酚产生微弱的发光信号, 用罗丹明 6G 来增敏化学发光信号, 结合流动注射技术, 建立了测定邻氨基酚含量的流动注射化学发光分析方法. 比较其它方法, 本方法具有灵敏度高、检测限较低, 操作简单、仪器要求不高等优点. 该化学发光方法已成功用于模拟样品中邻氨基酚含量的测定.

4 参考文献

[1] 崔节虎, 李德亮, 张凌. 磷酸三丁酯络合萃取邻氨基苯酚及工业废水预处理研究 [J]. 环境污染与防治, 2006, 28(4): 294-297.

[2] 韦长梅. Pd/C 催化水合肼还原法制备邻氨基苯酚 [J]. 淮阴师范学院学报: 自然科学版, 2007, 6(3): 233-236.

[3] 曲薏薏, 孙立伟, 厉以强, 等. 氨基酚对不同生物细胞微核率影响的比较观察 [J]. 环境科学与技术, 2004, 27(5): 83-84, VI.

[4] 曲薏薏, 孙立伟, 康铸慧, 等. 氨基酚类化合物对人淋巴细胞及小鼠脾脏细胞 DNA 损伤的比较 [J]. 环境与健康杂志, 2004, 21(4): 218-220.

[5] 厉以强, 孙立伟, 曲薏薏, 等. 氨基酚类化合物对鲤鱼 (Cyprinus caprio) 肾细胞遗传毒性的影响 [J]. 环境科学研究, 2004, 17(5): 35-37, 80.

[6] 吴清盛, 李燕. 反相高效液相色谱法测定邻氨基苯酚 [J]. 化工生产与技术, 2005, 12(1): 45-46.

[7] 钱绍友, 孙登明, 梅宁坤. 催化萃取光度法测定邻氨基酚 [J]. 淮北煤师院学报, 2000, 21(1): 46-48.

[8] 王文南, 陈继东. 非水电位滴定用于邻氨基酚的分析 [J]. 湖北化工, 1989, (3): 52-53.

[9] 唐平, 赵发琼, 曾百肇. 邻氨基酚在硫羧分子自组装膜修饰金电极上的电化学行为及其测定 [J]. 分析科学学报, 2002, 18(4): 269-272.

[10] 张升晖, 吴康兵, 胡胜水. Nation 修饰玻碳电极吸附伏安法直接测定邻氨基苯酚 [J]. 分析科学学报, 2002, 18(5): 373-375.

[11] 表明华, 李云. 维生素 C 的流动注射共振光散射法测定 [J].

- 江西师范大学学报: 自然科学版, 2010, 34(6): 564-566.
- [12] 孙德智. 环境工程中的高级氧化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [13] 何超, 何德勇, 章竹君. 基于羟自由基体系的流动注射-化学发光检测水中的焦性没食子酸 [J]. 分析化学, 2006, 34(2): 216-218.
- [14] 方卢秋, 李海芳, 郑国金. 流动注射化学发光法测定中药材中没食子酸 [J]. 分析化学, 2010, 38(8): 1110-1114.

## The Study Determination of *o*-Aminophenol with Flow Injection Chemiluminescence Method

FANG Lu-qiu<sup>1</sup>, HUANG Min<sup>2</sup>

(1. Department of Chemical Engineering and Chemistry, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China;

2. Fuling High School Chongqing, Chongqing 408100, China)

**Abstract:** In this paper, a sensitive method for the determination of *o*-aminophenol was developed. It was based on the enhanced chemiluminescent emitted during the oxidation of *o*-aminophenol by produce of strong oxidation active hydroxy free radical with chemical reaction between  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  solution in acid medium in the presence of rhodmine 6G as energy transfer in chemiluminescence system. Various factors influenced the CL system were investigated carefully, the possible mechanism of the proposed method was also studied preliminarily. The detection limit is  $3 \times 10^{-5} \text{ g/L}$  ( $3\sigma$ ), the linear range of determination was  $1.0 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ ,  $1.0 \times 10^{-2} \sim 7.0 \times 10^{-1}$  and  $7.0 \times 10^{-1} \sim 3.0 \times 10^0 \text{ g/L}$ , the relative standard deviation of 3.9% ( $1.0 \times 10^{-3} \text{ g/L}$ ,  $n=11$ ). The recommended method has been successfully used for analysis of *o*-aminophenol in simulation samples.

**Key words:** flow injection; chemiluminescence; *o*-aminophenol; determination

(责任编辑: 刘显亮)

(上接第 192 页)

## Catalytic Properties of Troxerutin-Pd/Ce Bimetallic Catalyst for Heck Reaction

SHI Wen-zhong<sup>1</sup>, XU Qi-jie<sup>1,2</sup>, LIU Lei-ying<sup>1,2</sup>, LIU Da-yong<sup>1</sup>, CUI Yuan-chen<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry & Chemical Engineering, Huanghuai University, Zhumadian Henan 463000, China;

2. Key Lab for Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng Henan 475000, China)

**Abstract:** The bimetallic complex of troxerutin-Pd/Ce was synthesized. The catalytic properties of complex were researched for Heck reaction of phenyl halide and substituted phenyl halide with acrylic acid. The results showed that the complex can catalyzed Heck reaction in the conditions of temperature  $80^\circ\text{C}$ , time 8 h, solvent TBABr, alkali  $\text{Bu}_3\text{N}$ , and the yield can reach 85% above. It can also catalyzed the Heck reaction of substituted phenyl halide with acrylic acid well.

**Key words:** troxerutin; palladium chloride; ceric oxid; catalysis; Heck reaction

(责任编辑: 刘显亮)