

文章编号: 1000-5862(2013)02-0155-04

流动注射化学发光测定洗衣粉中的磷含量

訾俊峰¹, 张立科¹, 卫世乾²

(1. 许昌学院化学化工学院, 河南 许昌 461000; 2. 许昌学院学报编辑部, 河南 许昌 461000)

摘要: 在碱性介质中, Cu^{2+} 对鲁米诺-盐酸羟胺的化学发光有明显的增敏作用, 而 PO_4^{3-} 能与 Cu^{2+} 反应生成 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀, 对 Cu^{2+} 增敏的鲁米诺-盐酸羟胺的化学发光有抑制作用, 据此建立测定洗衣粉中 PO_4^{3-} 的流动注射化学发光分析方法. 在 $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 洗衣粉中 PO_4^{3-} 的浓度与相对发光强度有良好的线性关系, 线性方程为 $\Delta I = 214.6 + 214.6c$, 线性相关系数为 0.999 3, 检出限为 $1.0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 对 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PO_4^{3-} 进行 11 次平行测定, 其相对标准偏差为 1.3%. 此方法用于测定洗衣粉中磷的含量, 结果令人满意.

关键词: 化学发光; PO_4^{3-} ; Cu^{2+} ; 盐酸羟胺; 鲁米诺

中图分类号: O 657.31

文献标志码: A

0 引言

磷是一种营养物质, 是地表水富营养化的关键元素. 正常情况下在水中磷的含量很低, 但是由于人们的活动, 导致水中磷的含量剧增而引起水体的富营养化, 对水生植物的快速增长、植物组成、浮游生物和海藻的过度繁殖有很大的影响, 而洗衣粉中的磷是这些磷的主要来源之一. 因此, 洗衣粉中磷含量的测定已经被列为环境监测的重要内容之一, 而建立快速简便的测定磷含量的方法显得尤为重要.

目前测定磷的方法主要有离子色谱法^[1]、钼锑抗分光光度法^[2]、荧光光度法^[3]、气相色谱(FPD)法^[4]等, 其中气相色谱法和离子色谱法成本高, 分光光度法的检出限较低. 化学发光分析是一种快速、灵敏度高的测定方法, 目前已有化学发光法可以用来测定环境水中的痕量磷^[5]和农药中的磷^[6], 用鲁米诺-盐酸羟胺化学发光法来测定洗衣粉中的磷未见报道. 研究发现, 通过 PO_4^{3-} 与 Cu^{2+} 作用生成沉淀, 使得 Cu^{2+} 浓度降低, 抑制了鲁米诺-盐酸羟胺的化学发光信号, 可间接测定洗衣粉中磷的含量. 在一定浓度范围内, PO_4^{3-} 浓度与相对发光强度有较好的

线性关系. 该方法操作简便、灵敏度高, 适用于洗衣粉及环境水质中磷含量的测定.

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

IEEM-E 型流动化学发光分析仪(西安瑞迈分析仪器有限公司), 电子天平(北京塞多利斯仪器有限公司), 在 Windows 2000 系统下由 IFFM-E 分析系统控制软件完成数据的采集和处理.

鲁米诺(ALFA AESAR, A Johnson Matthey Company, 优级纯), 盐酸羟胺(天津市华东试剂厂, A. R.), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司, A. R.), NaOH (国药集团化学试剂有限公司, A. R.), 市售洗衣粉, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (天津市四通化工厂, A. R.).

1.2 溶液的配制

鲁米诺储备溶液($0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的配制: 称取 0.268 4 g 优级纯鲁米诺, 用 NaOH 溶液($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)溶解定容于 100 mL 的容量瓶中, 4°C 保存 3 d 后启用.

收稿日期: 2012-11-10

基金项目: 河南省教育厅自然科学研究指导计划(2010B150031), 许昌学院优秀青年骨干教师和许昌学院科研基金(2011B022)资助项目.

通信作者: 訾俊峰(1957-), 男, 河南许昌人, 教授, 主要从事精细化学品的合成.

盐酸羟胺储备溶液($0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的配制:称取 0.6942 g 盐酸羟胺定容于 100 mL 的容量瓶备用.

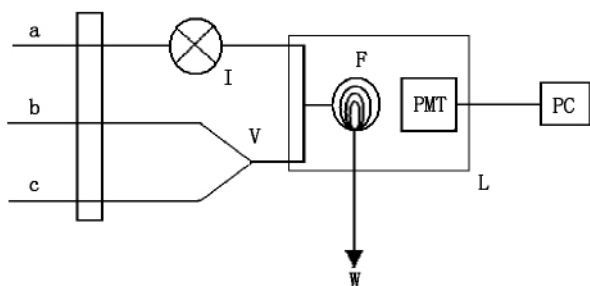
$\text{Cu}(\text{II})$ 储备溶液($0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的配制:称取 0.2478 g 硫酸铜定容于 100 mL 的容量瓶备用.

Na_3PO_4 储备溶液($0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的配制:称取 0.3821 g 定容于 100 mL 的容量瓶中备用.

实验用水为 2 次蒸馏水.

1.3 实验方法

鲁米诺溶液与盐酸羟胺溶液经三通混合后进入 IEEM-E 型流动化学发光分析仪,磷酸钠与硫酸铜溶液在测定前进行混合,将混合后的溶液通入流通池与鲁米诺-盐酸羟胺体系充分混合产生化学发光信号,以相对峰高定量.流程示意图见图 1.



P: 蠕动泵; L: IEEM-E 型流动化学发光分析仪; F: 流通池; W: 废液; S: 样品; I: 六通采样阀; V: 三通管; PMT: 光电倍增管; PC: 电子计算机; a: 混合溶液; b: 鲁米诺; c: 盐酸羟胺溶液.

图1 流动注射化学发光流程示意图

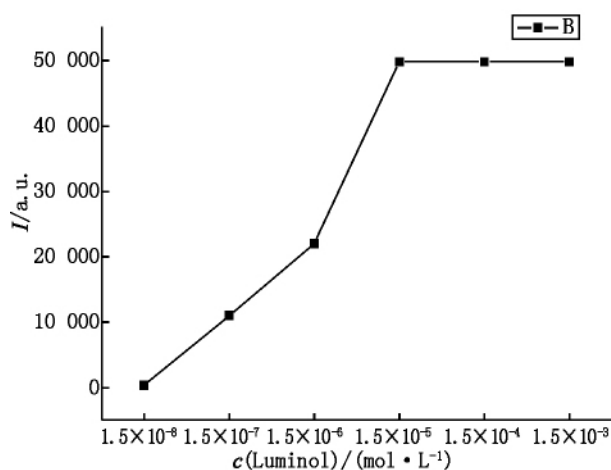
2 结果与讨论

2.1 流路及流速的选择

流路设计对发光信号影响较大. Cu^{2+} 和 PO_4^{3-} 测定前预先混合沉淀,然后再与盐酸羟胺和鲁米诺混合溶液反应.主副泵均为 40 r/min ,左右阀位泵运行时间均为 15 s ,光电倍增管工作电压为 -700 V .此外,当管路内径为 0.80 mm ,单管流速为 $4.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,发光信号最好.

2.2 鲁米诺浓度的选择

鲁米诺浓度在一定范围内对化学发光体系的发光强度影响较大.试验了 $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的鲁米诺.如图2所示,当鲁米诺浓度在 $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内时,发光强度随鲁米诺浓度的增大而增强;而当其浓度在 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围时,发光信号相差不大.考虑到试剂的消耗成本,故选择 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的鲁米诺为最佳实验条件.

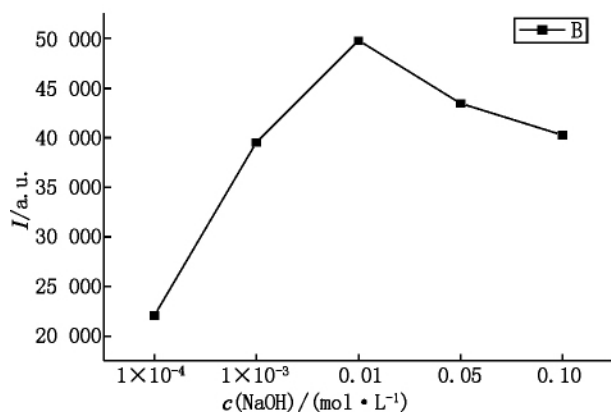


$c(\text{Cu}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{HONH}_2\text{Cl}) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

图2 鲁米诺浓度对化学发光强度的影响

2.3 NaOH 浓度的选择

NaOH 浓度对鲁米诺化学发光信号影响较大,因鲁米诺在碱性条件下可得到较强的化学发光信号.实验考查了 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液对化学发光强度的影响.如图3所示,当 NaOH 溶液浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,对 Luminol + 盐酸羟胺的发光信号增强效果最佳,所以选择浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液为最佳条件.



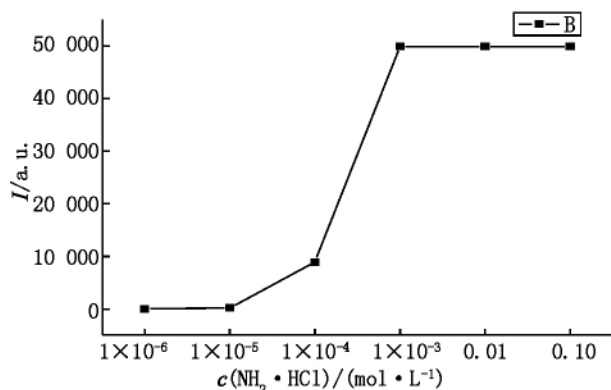
$c(\text{Luminol}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{Ca}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{HONH}_2\text{Cl}) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

图3 NaOH 的浓度对化学发光强度的影响

2.4 盐酸羟胺浓度的选择

在盐酸羟胺-鲁米诺- Cu^{2+} 化学发光体系中,盐酸羟胺浓度对化学发光强度影响很大.试验了 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸羟胺,结果见图4.实验结果表明:体系的发光强度在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ 范围内明显变化;在 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围时,发光信号相差不大.故

选择 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸羟胺为最佳实验条件.



$c(\text{Luinol}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{Ca}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

图4 盐酸羟胺浓度对化学发光强度的影响

2.5 Cu^{2+} 浓度的选择

Cu^{2+} 在盐酸羟胺-鲁米诺- Cu^{2+} 化学发光体系中作为增敏剂,其浓度对相对发光强度和检出限影响很大.实验了 $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液,实验结果见图5.当 Cu^{2+} 浓度为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时盐酸羟胺-鲁米诺- Cu^{2+} 产生的化学发光信号达到最强,故选择 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液为最佳实验条件.

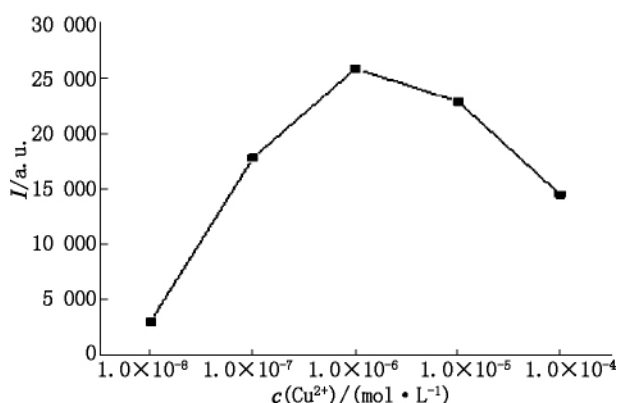


图5 铜离子浓度对化学发光强度的影响

2.6 标准曲线、灵敏度、检出限

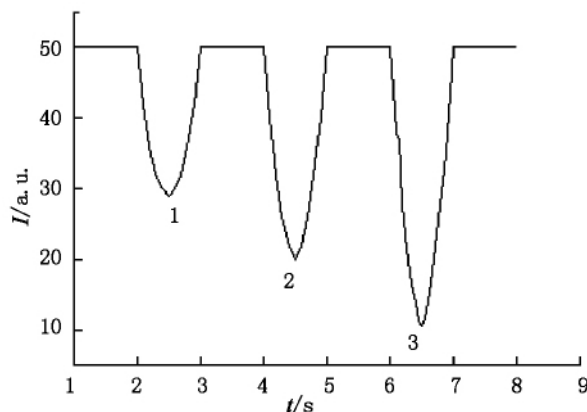
在最佳实验条件下, PO_4^{3-} 浓度在 $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时与化学发光体系的相对发光强度具有良好的线性关系,线性方程为 $\Delta I = 214.6 + 214.6c$,线性相关系数为 0.999 3.根据信噪比确定的检出限 ($S/N=3$) 为 $1.0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,其中对 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PO_4^{3-} 标准溶液进行了 11 次连续测定,相对标准偏差为 1.3%.

2.7 干扰实验

在本文确定的实验条件下,进行了干扰试验.当控制相对误差小于 5% 时,1 000 倍的 Na^+ 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 不干扰实验;烷基苯磺酸钠、环氧乙烷存在会干扰实验,可通过萃取将其除掉,这对样品测定时的前处理过程提出了一定的要求.

2.8 机理探讨

在静态发光研究中发现(见图6),在碱性介质中,盐酸羟胺与鲁米诺产生化学发光,加入 Cu^{2+} 后化学发光信号明显增强,再向溶液中加入 PO_4^{3-} 发光强度有所下降;若溶液中不加入 Cu^{2+} ,只有 PO_4^{3-} 存在下,此体系发光信号与盐酸羟胺-鲁米诺产生的化学发光信号没多大差别.原因可能为 Cu^{2+} 对盐酸羟胺-鲁米诺产生的化学发光有很强的增敏作用,是本体系的增敏剂,而加入 PO_4^{3-} 后因 PO_4^{3-} 与 Cu^{2+} 生成了 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀使得 Cu^{2+} 浓度有所下降,从而使化学发光信号有所降低.



(1)~(3) 分别为 $100 \mu\text{L } 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $100 \mu\text{L } 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $100 \mu\text{L } 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_3PO_4 溶液注入到 $2.0 \text{ mL } 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 鲁米诺- $2.0 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-3}$ 盐酸羟胺- $2.0 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-6}$ Cu^{2+} 混合溶液中.

图6 静态化学发光曲线

2.9 样品处理和分析

称取各品牌洗衣粉 1.00 g 于 100 mL 小烧杯中,加适量水溶解,待洗衣粉完全溶解后,往小烧杯中各加入 $1.00 \text{ mL } 65\% \sim 68\%$ 的 HNO_3 [7],置于电炉上煮沸 30 min ,冷却后过滤除去其中的难溶物,再用 20 mL 乙醚对滤液进行萃取以消除其中烷基苯磺酸钠等有机物的影响,然后转移到 100 mL 的容量瓶中,加入蒸馏水稀释至刻度.按上述实验方法测磷含量,平行测定 5 次,实验结果见表 1.

表 1 几种市售洗衣粉中磷的测定结果

编号	品牌	P/%
1	品牌 1	0.041 9
2	品牌 2	0.660 8
3	品牌 3	0.064 7
4	品牌 4	0.061 0
5	品牌 5	0.081 0
6	品牌 6	0.008 6
7	品牌 7	0.038 4
8	品牌 8	0.401 1

3 结论

本文建立了适用于洗衣粉及环境水质中磷含量检测的化学发光新方法,在碱性条件下, Cu^{2+} 的存在对盐酸羟胺-鲁米诺化学发光体系具有很强的增敏作用;而向溶液加入 PO_4^{3-} 后因 PO_4^{3-} 与 Cu^{2+} 生成了 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀使得 Cu^{2+} 浓度有所下降,从而使化学发光信号有所降低,据此建立了流动注射化学发光测定洗衣粉中磷含量的方法.此方法具有检出限高、稳定性好、操作简便、分析速度快等优点,用于洗衣粉中磷含量的检测,得到了令人满意的结果.

4 参考文献

- [1] 申书昌,刘彩云,马振川.离子色谱法测定大豆粉中有有机磷含量[J].化工时刊,2007,21(12):46-48.
- [2] 王清华.钼锑抗分光光度法测定海水中活性磷酸盐的浓度分析与检测[J].广西质量监督导报,2008(92):119-120.
- [3] 张国胜,董学芝.钨酸钠-罗丹明 B-P 体系共振光散射法对甲拌磷残留的测定[J].分析测试学报,2008,27(10):1062-1066.
- [4] 杨艳玉,范三红.气相色谱法检测黄瓜中的 48 种有机磷农药残留的方法研究[J].食品工程,2008(4):46-49.
- [5] 孙光举,宋月.顺序注射化学发光法测定环境水中痕量磷[J].冶金分析,2009,29(3):49-51.
- [6] 谢福荣,涂貌贞,谢增鸿.流动注射化学发光法测定敌百虫含量[J].光谱实验室,2005,23(3):644-647.
- [7] 吴艳红,周福会,高智席.洗衣粉中磷含量的测定[J].安徽农业科学,2009,37(15):6852-6853.
- [8] 卫世乾.反相流动注射抑制化学发光法测定扑热息痛[J].江西师范大学学报:自然科学版,2011,35(3):272-275.

Determination of Phosphorus in Laundry Powder by the Flow Injection Chemiluminescence

ZI Jun-feng¹, ZHANG Li-ke¹, WEI Shi-qian²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xuchang University, Xuchang Henan 461000, China;

2. Journal Editorial Section, Xuchang University, Xuchang Henan 461000, China)

Abstract: In an alkaline solution, the luminol and hydrochloric acid hydroxyl amine can create a stable chemiluminescence (CL) signal, the Cu^{2+} can increase the CL signal obviously when it was poured in, and the PO_4^{3-} could generate the inhibit influence of Cu^{2+} to this system. Method of the flowing injection chemiluminescence determination of micro amounts of PO_4^{3-} in washing-powder was proposed. The linear relationship between the relative CL intensity (ΔI) and the washing-powder concentration of PO_4^{3-} was obtained well in the range of $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, with a detection limit of $1.0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. By applying the analysis of $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PO_4^{3-} standard solution, the value of $RSD(n=11)$ was 1.3%. The method can be used for the determination of phosphorus in laundry powder with satisfactory result.

Key words: chemiluminescence; PO_4^{3-} ; Cu^{2+} ; $\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$; luminol

(责任编辑: 刘显亮)