

文章编号:1000-5862(2013)05-0523-04

流动注射化学发光测定环境雌激素双酚 S

卫世乾¹ 荆晓轲²

(1. 许昌学院学报编辑部, 河南 许昌 461000; 2. 许昌职业技术学院园林园艺系, 河南 许昌 461000)

摘要:在碱性介质中, 鲁米诺与还原剂盐酸羟胺反应产生化学发光, $\text{Co}(\text{II})$ 可催化此化学发光反应, 而双酚 S 的存在能够明显抑制发光信号的强度, 由此建立测定微量双酚 S 的流动注射化学发光分析方法. 双酚 S 浓度在 $1.008 \times 10^{-6} \sim 1.209 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内线的性回归方程为 $Y = 550.83X + 15\,989.24$ ($R = 0.993\,2$). 对样品浓度为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液进行 7 次平行测定, 相对标准偏差 (RSD) 为 2.5%, 检出限为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 应用该法测定环境样品中双酚 S, 简便、快速、准确.

关键词:鲁米诺; 盐酸羟胺; 双酚 S; 化学发光

中图分类号: O 657.31

文献标志码: A

0 引言

双酚 S 在结构上类似于双酚 A, 双酚 S 可作为原料合成聚碳酸酯、环氧树脂及聚醚砜耐高温防腐涂料等. 还可用作电镀添加剂、高档皮革鞣剂和染料等产品的合成材料, 用途十分广泛. 双酚 S 属于环境雌激素类物质, 具有雌性荷尔蒙的作用. 生物的生殖、免疫神经等功能易受其影响, 是一种重要的环境污染物质. 因此, 研究高灵敏度、高选择性的双酚 S 的测定方法对于环境的监测具有重要的意义. 目前, 对双酚 S 的检测方法较少, 有文献使用薄层扫描法^[1], 用普通硅胶薄层板经石油醚-氯仿-甲醇为展开剂展开测定双酚 S 的含量. 但该法需制板、点样、展开等步骤, 操作繁琐.

化学发光法是一种灵敏、快速的分析方法^[2], 其灵敏度高、线性范围宽、仪器设备简单, 越来越多地应用于环境样品的分析监测^[3-4]. 本文以鲁米诺-盐酸羟胺-钴离子化学发光反应体系^[5]为基础, 鲁米诺与还原剂盐酸羟胺反应产生化学发光, 钴(II)作为增敏剂可催化此化学发光反应, 而双酚 S 的存在能较强地抑制该体系化学发光信号, 在此基础上建立了一种流动注射化学发光测定双酚 S 的新方法, 该方法灵敏度高、分析速度快、操作简便, 该法用于废水中双酚 S 的测定, 结果令人满意.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器: 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), 电子天平 (北京塞多利斯仪器有限公司), 溶剂过滤器 (天津津腾实验设备有限公司).

试剂: 鲁米诺 (A. R., A Johnson Matthey Company), 盐酸羟胺 (A. R., 北京化工厂), 氢氧化钠 (A. R., 北京化学试剂公司), 95% 乙醇 (A. R., 天津市永大化学试剂开发中心), 双酚 S (A. R., 张家港港达化工有限公司), 硝酸钴 (A. R., 天津市科密欧化学试剂开发中心), 实验用水为蒸馏水.

1.2 溶液的配制

鲁米诺储备溶液 ($0.010\,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$): 准确称取 0.184 3 g 鲁米诺, 用 NaOH 溶液溶解并定容于 100 mL 容量瓶中, 置于冰箱中避光保存.

盐酸羟胺储备溶液 ($0.011\,37 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$): 准确称取 0.790 0 g 盐酸羟胺, 用蒸馏水溶解并定容于 100 mL 容量瓶中, 使用时可稀释到所需浓度, 现配现用, 避光保存.

双酚 S 储备溶液 ($0.010\,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$): 准确称取 2.524 0 g 双酚 S, 用 10 mL 95% 乙醇溶解后, 用

收稿日期: 2013-07-21

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

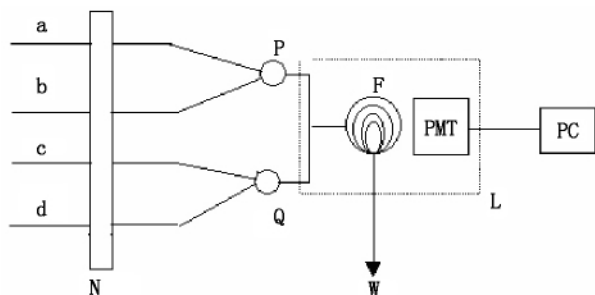
作者简介: 卫世乾 (1973-) 男, 河南洛阳人, 编辑, 硕士, 主要从事材料合成与分析方面的研究.

蒸馏水稀释并定容于 100 mL 容量瓶中,使用时可稀释.

钴离子储备溶液($0.010\ 18\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$):准确称取 $2.963\ 0\ \text{g}$ 六水合硝酸钴,用蒸馏水溶解并定容于 100 mL 容量瓶中,使用时可稀释到所需浓度.

1.3 实验方法

如图 1 所示,a 管为鲁米诺溶液、b 管为盐酸羟胺溶液,经三通 P 混合后混合溶液进入流动注射化学发光分析仪;c 管通入钴离子溶液,双酚 S 经 d 管通入,开启仪器,通过蠕动泵将四者混合在流通池中发生化学发光反应,可得到稳定的化学发光信号.得到的相对发光强度与双酚 S 溶液浓度在一定范围内成良好的线性关系.



N:蠕动泵;L:IFFM-E 型多功能化学发光检测器;F:流通池;W:废液;P、Q:三通管;PMT:光电倍增管;PC:电子计算机;
a:鲁米诺溶液;b:盐酸羟胺溶液;c:钴离子溶液;d:双酚 S.

图 1 流动注射化学发光检测分析流程图

2 结果与讨论

2.1 实验条件的选择

2.1.1 流速对发光强度的影响 化学发光体系中样品的混合程度影响其相对发光强度,可通过改变流速进行调节,得到较好的信噪比.以蠕动泵转速代表流速,经实验分析:在 $15 \sim 35\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 范围内,主泵转速、副泵转速均为 $30\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,可得最大相对发光信号,且发光最稳定,故选择 $30\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 蠕动泵转速为最佳流速.

2.1.2 鲁米诺浓度对发光强度的影响 鲁米诺作为发光剂,它的浓度直接影响化学发光的强度.进行单因素讨论,固定相关物质的浓度恒定,考察 $1.04 \times 10^{-6} \sim 1.20 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内鲁米诺浓度对发光强度的影响,结果见图 2.实验结果表明:相对发光强度随着鲁米诺浓度的增大而增强,随着鲁米诺浓度的进一步增大,发光信号强度持续增高,但基线也不断提高;在浓度为 $6.24 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

时,发光信号已很明显并且基线较为稳定.因鲁米诺较昂贵,故鲁米诺溶液的最佳浓度为 $6.24 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

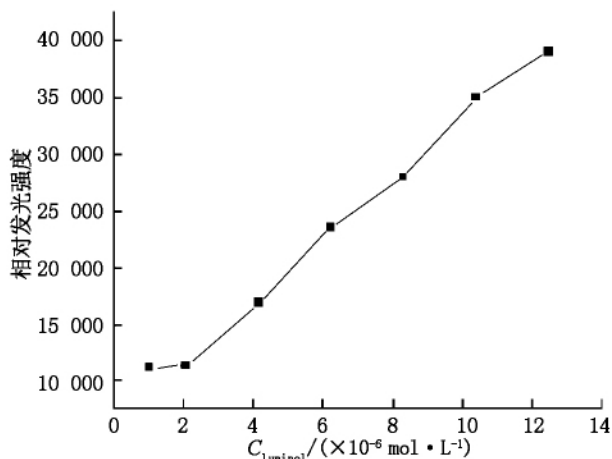


图 2 鲁米诺溶液浓度对体系相对发光强度的影响

2.1.3 氢氧化钠浓度对发光强度的影响 在碱性条件下^[4],该化学发光体系较为稳定,进而考察 Na_2CO_3 、 NaOH 、 Na_2CO_3 - NaHCO_3 环境下发光信号稳定情况.反应在 NaOH 介质中基线稳定,有最大信噪比(见图 3),故本文以 NaOH 为发光反应介质.通过改变配置鲁米诺溶液时 NaOH 溶液的浓度,实现反应体系碱度的调节.考查 NaOH 溶液在 $0.02 \sim 0.14\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内,体系相对发光强度的变化,当 NaOH 溶液浓度为 $0.08\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,体系发光强度最大,且发光信号最稳定,故研究选用 NaOH 溶液最佳浓度为 $0.08\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

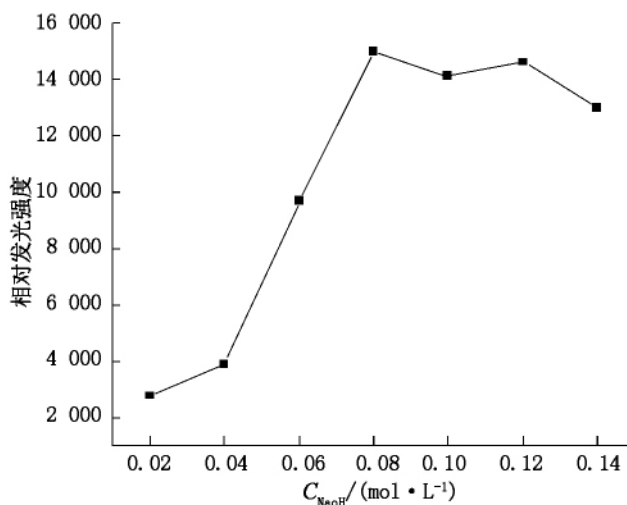


图 3 氢氧化钠溶液浓度对体系相对发光强度的影响

2.1.4 盐酸羟胺浓度对化学发光强度的影响 盐酸羟胺作为还原剂与鲁米诺作用能够产生化学发光.固定双酚 S 溶液的浓度、鲁米诺溶液的浓度、钴离子溶液的浓度,对盐酸羟胺溶液在 $1.14 \times 10^{-5} \sim$

$1.14 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内进行考查,结果见图4.表明:盐酸羟胺溶液的浓度越大,发光反应相对发光强度也会增大,但当盐酸羟胺浓度高于 $4.56 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,相对发光强度会随着盐酸羟胺溶液浓度的增大呈下降趋势.根据图4,选盐酸羟胺溶液最佳浓度为 $4.56 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

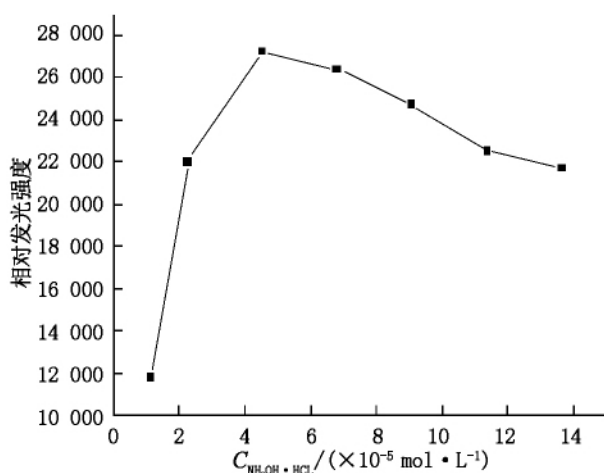


图4 盐酸羟胺浓度对体系相对发光强度的影响

2.1.5 钴离子浓度对化学发光强度的影响 钴离子作为增敏剂可催化鲁米诺与盐酸羟胺的化学发光反应,能够增强该发光体系的发光强度.固定双酚S溶液的浓度、鲁米诺溶液的浓度、盐酸羟胺溶液的浓度,考查钴离子溶液在 $5.00 \times 10^{-7} \sim 1.01 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内对发光体系的影响,结果见图5.由图5可见,随着钴离子溶液浓度的增大,发光体系相对发光强度呈上升趋势,当钴离子浓度高于 $6.11 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,体系的相对发光强度随着钴离子溶液浓度的增大反而下降.故钴离子溶液的最佳浓度选择为 $6.11 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

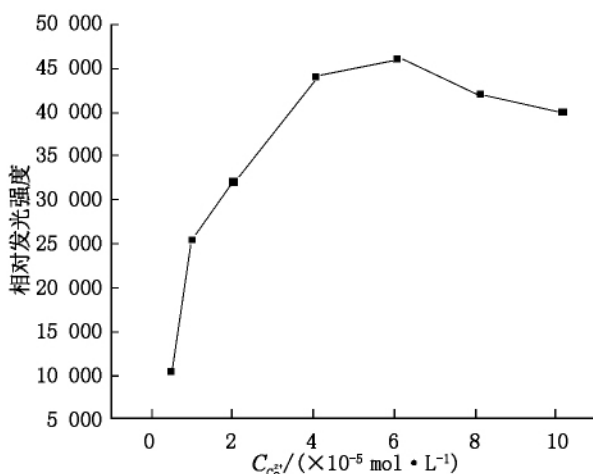


图5 钴离子溶液浓度对体系相对发光强度的影响

2.2 标准曲线及检出限

在选定的最佳条件下,相对发光强度与双酚S溶液的浓度分别在 $1.008 \times 10^{-6} \sim 1.209 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内有良好的线性关系,其对应的线性回归方程分别为 $Y = 550.83X + 15\,989.24$ ($R = 0.9932$).对浓度为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的双酚S溶液进行7次平行测定,相对标准偏差(RSD)为2.5%.根据IUPAC建议,计算出该方法的检出限为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.3 干扰实验

自然水环境中同时存在很多其它离子^[6],如 K^+ 、 Na^+ 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Br^- 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 及其它雌激素等,本文主要考察了常见离子对水样中双酚S测定的影响.结果表明:对于 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 双酚S,1 000 倍的 Na^+ 、 K^+ 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} ,500 倍的 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Br^- ,100 倍的 Hg^+ 、 Al^{3+} 、 PO_3^{2-} ,10 倍的 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、苯甲酸,5 倍的 Ni^{2+} 、水杨酸,3 倍的 Fe^{3+} 均不产生干扰;同倍量的双酚S干扰测定.在实际样品分析中,如果干扰离子影响严重,可通过蒸馏分离.

2.4 样品预处理^[6]、分析及回收率实验

取500 mL工业废水样品,用0.45 μm 滤膜使用溶剂过滤器过滤其中的不溶物,加入硫酸酸化,调节废水的pH值为4.0.将过滤后溶液倾入分液漏斗,使废水水样缓慢滴入固相萃取^[7]小柱,固相萃取小柱上残留水分通过真空泵抽去,再用10 mL甲醇作为洗脱剂,分3次洗脱吸附在小柱上的样品,用氮气吹干,合并甲醇洗脱液于10 mL容量瓶中定容待测.

直接取样的工业废水,须经静置,沉淀过滤,然后加入乙二胺四乙酸(EDTA),调节样品溶液pH值为7.0,然后再进行上述处理.分别取工业废水和模拟双酚S水样,并采用标准加入法进行回收率实验,结果见表1.

表1 水样中双酚S的测定结果($n=7$)

样品	加入量/ ($\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	检出限/ ($\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%
工业废水1	2.016	2.062	102.3
工业废水2	4.032	4.159	103.1
模拟水样1	2.016	2.031	100.7
模拟水样2	4.032	4.052	100.5

3 结论

本文基于双酚S对鲁米诺-盐酸羟胺-钴离子化

学发光体系的抑制作用,建立了流动注射抑制化学发光测定双酚 S 的新方法,并对方法的最佳条件、线性方程等进行了讨论.结果表明:该方法简便、快速、准确度高、选择性好.用于实际废水样品中双酚 S 的监测,结果令人满意.

4 参考文献

- [1] 柳承雯. 双酚 S 的定量测定(薄层扫描法) [J]. 青岛化工, 1990, 20(1): 29-30.
- [2] 何广平, 张以河. 流动注射化学分光分析研究与应用进展 [J]. 化学分析计量, 2004, 13(1): 55-58.
- [3] 方卢秋, 黄敏. 流动注射化学发光法测定邻氨基酚含量的研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2012, 36(2): 200-204.
- [4] 吕继宏. 流动注射-化学发光法测定盐酸羟胺 [J]. 福州大学学报: 自然科学版, 1999, 25(81): 47-48.
- [5] 张建华. 鲁米诺-盐酸羟胺-钴(II)化学发光体系研究 [J]. 福建分析测试, 2008, 17(3): 1-4.
- [6] 刘斌, 陶莹, 周琦. 高锰酸钾预氧化技术在水处理中的适用性 [J]. 山西建筑, 2010(1): 191-192.
- [7] 王娅, 方志青, 林野, 等. 高效液相色谱法测定地表灰尘中的 16 种多环芳烃 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2012, 36(3): 313-316.

The Determination for Bisphenol S with the Method of the Flowing Injection Chemiluminescence

WEI Shi-qian¹, XING Xiao-ke²

(1. Journal Editorial Section, Xuchang University, Xuchang Henan 461000, China;

2. Department of Landscape and Horticulture, Xuchang Vocational and Technical College, Xuchang Henan 461000, China)

Abstract: In an alkaline solution, the mixture of luminol and hydroxylamine hydrochloride can create a stable chemiluminescence (CL) signal by the presence of Co(II). And the bisphenol S can inhibit the CL signal when it was poured in. Method of the flowing injection chemiluminescence determination of micro amounts of bisphenol S was proposed. CL intensities were proportional to concentrations of bisphenol S over the ranges $1.008 \times 10^{-6} \sim 1.209 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, with the linear regression equations of $Y = 550.83X + 15\,989.24$ ($R = 0.993\,2$). The relative standard deviation (RSD) was 2.5% for $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bisphenol S ($n = 7$). The detection limit was $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Application of this method of detecting bisphenol S was simple, rapid and accurate.

Key words: luminol; hydroxylamine hydrochloride; bisphenol S; chemiluminescence

(责任编辑: 刘显亮)