

DOI: 10.3724/SP.J.1096.2010.01839

流动注射化学发光法测定水杨酸

樊雪梅* 王书民 苏智魁

(商洛学院化学与化学工程系, 商洛 726000)

1 引 言

水杨酸具有消毒、防菌、抑制真菌生长、溶解皮肤角质等功能。在医药及化工中得到广泛的应用。目前,测定水杨酸的方法主要有分光光度法、荧光法、高效液相色谱法等。而化学发光分析法测定水杨酸大多是基于与 KMnO_4 或 Ce(IV) 的化学发光反应。本实验将 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在强酸性介质中氧化水杨酸生成 Cr(III) 的反应与 Luminol- H_2O_2 - Cr(III) 化学发光反应偶合,结合流动注射技术,建立了一种测定水杨酸的流动注射化学发光新方法,并将其应用于脚癣药水中水杨酸的测定,结果令人满意。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂 IFFM-E 型流动注射化学发光分析仪(西安瑞迈电子科技有限公司);IFFS-A 型多功能化学发光检测器(西安瑞迈电子科技有限公司);PHS-3C 型 pH 计(上海雷磁仪器厂)。 1.0×10^{-2} mol/L 鲁米诺(陕西师范大学分析科学研究所) 储备液:称取鲁米诺 177.10 mg,用 10 mL 1.0 mol/L NaOH 溶液溶解,加水定容至 100 mL,室温下放置 7d 后使用; 1.0×10^{-3} mol/L 水杨酸(成都化学试剂厂) 标准液:准确称取 0.0138 g 水杨酸,用二次水溶解定容至 100 mL,置于冰箱保存(4℃),使用时逐级稀释。 H_2O_2 溶液: 2.0×10^{-3} mol/L。所用试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

2.2 实验方法 准确移取一定体积的水杨酸标准溶液或含水杨酸样品溶液于 10 mL 容量瓶中,加入适量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液,用 0.1 mol/L HCl 调节 pH 为 2.5,加水至标线,充分摇匀,放置 15 min 后,作为水杨酸试液。将 Luminol 溶液、 H_2O_2 溶液和蒸馏水或水杨酸试液分别经管路混合,测量其发光强度。以相对峰高 $\Delta I = I_0 - I$ 定量。

3 结果与讨论

3.1 介质对化学发光强度的影响 鲁米诺的化学发光需在碱性介质中进行,分别考察了相同浓度的 Na_2CO_3 , Na_2CO_3 - NaHCO_3 , Na_2CO_3 -NaOH 和 NaOH 4 种介质中 Luminol- H_2O_2 - Cr(VI) -水杨酸体系的化学发光强度,发现 Na_2CO_3 - NaHCO_3 效果最好,当鲁米诺溶液 pH = 12 时,体系的 ΔI 值最大。本实验选择 pH 12 的 Na_2CO_3 - NaHCO_3 为反应介质。

3.2 鲁米诺浓度的影响 在 $2.5 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ mol/L 范围内考察了不同浓度的鲁米诺对发光强度的影响,实验表明,鲁米诺的浓度为 2.5×10^{-4} mol/L 时,体系的 ΔI 值最大。

3.3 H_2O_2 浓度的选择 在 $2.5 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ mol/L 范围内考察了不同浓度的 H_2O_2 对发光强度的影响,实验表明 H_2O_2 浓度为 2.0×10^{-3} mol/L 时,体系的 ΔI 值最大,故实验选择 H_2O_2 浓度为 2.0×10^{-3} mol/L。

3.4 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度的影响 Cr(VI) 不催化 Luminol- H_2O_2 的化学发光反应,在该反应体系中, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 仅起氧化剂的作用,当 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的浓度大于水杨酸浓度 15 倍时,化学发光强度基本保持不变,说明水杨酸被全部氧化。为了应用时操作简单,实验时,固定 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度为 0.12 mmol/L。

3.5 水杨酸试液酸度的影响 对水杨酸试液 pH 值有较高的要求,当 pH = 2.5 时,相对化学发光强度最大,表明此时水杨酸的还原性最强。故实验时选择试液 pH 为 2.5。

3.6 试液放置时间的影响 水杨酸试液配制好后,放置时间不同, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与水杨酸反应的程度就不同,化学发光强度亦不同,当放置时间大于 15 min 后,发光强度保持恒定,故选择试液放置 15 min 后进行实验。

3.7 干扰试验 在优化的实验条件下,当水杨酸浓度为 4.0×10^{-7} mol/L,测定相对误差在 $\pm 5\%$ 范围内时,1000 倍的 K^+ , Na^+ , 淀粉、葡萄糖; 800 倍的 Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , SO_4^{2-} ; 500 倍的苯甲酸、醋酸; 100 倍的 CO_3^{2-} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , Fe^{3+} , Ag^+ , Ca^{2+} 不干扰测定。2 倍的乙醇、甲醇,1 倍的苯酚、间苯二酚干扰测定,由于样品中这些物质的实际含量均低于允许量,因此不影响样品的测定。

3.8 线性范围、精密度和检出限 在选定的条件下,水杨酸浓度与 ΔI 在 $7.0 \times 10^{-9} \sim 8.0 \times 10^{-6}$ mol/L 范围内呈良好的线性关系,检出限为 1×10^{-9} mol/L,对 4.0×10^{-7} mol/L 水杨酸标准溶液平行测定 8 次,相对标准偏差为 2.9%。

3.9 样品分析 取市售的脚癣药水 1 mL,稀释 1000 倍后冰箱保存,测定时,取稀释后的水杨酸 0.1 mL,再稀释 100 倍作为分析样品,测定结果令人满意。全文详见 <http://www.analchem.cn/fujian/100693.pdf>。

2010-07-02 收稿; 2010-08-28 接受

本文系商洛学院基金(No. 10SKY015) 资助项目

* E-mail: fanxuemei527@163.com