

抑制荧光动力学法测定痕量对硝基苯胺

陈志兵 张军 王红艳

(宿州学院化学与生命科学系 自旋电子与纳米材料安徽省重点实验室培育基地 安徽省宿州市汴河路 71 号 234000)

摘 要 在硫酸介质中, 痕量对硝基苯胺对溴酸钾氧化罗丹明 B 荧光猝灭具有抑制作用, 由此建立了抑制动力学荧光法测定痕量对硝基苯胺的分析新方法。考察了酸度、反应温度、反应时间、各种试剂等条件对抑制反应的影响。在最佳实验条件下, 此方法线性范围为 $0.68 \times 10^{-7} \sim 5.44 \times 10^{-7} \text{ g/mL}$, 检出限为 $4.76 \times 10^{-8} \text{ g/mL}$ 。该方法应用于环境水样的测定, 回收率为 96%—107%。

关键词 对硝基苯胺; 荧光动力学法; 罗丹明 B; 环境水

中图分类号: O 657. 32 文献标识码: B 文章编号: 1004-8138(2010)01-0221-03

1 引言

对硝基苯胺是一种重要的化工原料, 它可用作偶氮染料及抗氧化剂的中间体, 在医药、印染和油漆等化学行业的生产和使用量很大^[1], 且可通过多种途径进入生态环境, 是一种常见的环境污染物, 属高毒性化学品, 对人体有很强的致癌性^[2], 已被许多国家列为优先控制污染物^[3]。因此痕量对硝基苯胺的快速、灵敏分析方法研究在环境分析中具有重要的意义。目前已报道的分析方法有光度法^[4]、荧光法^[5]、高效液相色谱法^[6]和气相色谱法^[7]等。

荧光动力学分析法操作简便, 灵敏度高, 费用低廉, 目前国内仅有樊静等^[5]报道了对硝基苯胺抑制溴酸钾氧化罗丹明 6G 荧光动力学法测定对硝基苯胺, 但其反应需要在 65 ± 2 恒温条件下水浴加热, 不便于操作。本研究发现在硫酸介质中, 常温条件下, 痕量对硝基苯胺能对溴酸钾氧化罗丹明 B 的反应具有抑制作用, 由此建立了动力学荧光法测定痕量对硝基苯胺的新方法。该方法用于环境水样中对硝基苯胺的测定, 结果满意。

2 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

F-4500 型荧光分光光度计(日本日立公司); 可调移液枪(德国 Finn pipette 公司); 10mL 具塞比色管。

对硝基苯胺标准液: 准确配制成 $3.4 \times 10^{-6} \text{ g/mL}$ 的储备液; 溴酸钾: 配制成 0.2 mol/L 储备液; 罗丹明 B: 配制成 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 储备液; 硫酸、盐酸、磷酸、醋酸: 均配制成 2.0 mol/L 储备液。实验用水为石英亚沸水。所用的试剂均为分析纯。

国家自然科学基金项目(20871089); 安徽省优秀青年人才基金项目(2009SQRZ173ZD)资助

联系人, 手机: (0) 15155701199; E-mail: szyczb@163.com

作者简介: 陈志兵(1980—), 男, 安徽省寿县人, 讲师, 硕士, 主要从事光谱分析工作。

收稿日期: 2009-05-20; 接受日期: 2009-06-03

2.2 试验方法

在 10mL 的具塞比色管中分别加入 170 μ L 2×10^{-4} mol/L 罗丹明B 溶液、一定量的对硝基苯胺工作液、240 μ L 2.0 mol/L 硫酸溶液、90 μ L 0.2 mol/L 溴酸钾溶液, 摇匀, 让其反应 130s, 再加水稀释到 10mL, 摇匀, 以 530nm 为激发波长, 测定溶液的荧光强度 F , 以对应试剂空白为 F_0 , 计算 $\Delta F = F - F_0$ 。

3 结果与讨论

3.1 发射光谱

罗丹明B 是一种在水溶液中可以发出很强黄绿色荧光的碱性染料, 在 F-4500 型荧光分光光度计上对各溶液的发射光谱进行扫描, 如图 1 所示, 在中性条件下, 溴酸钾不能氧化罗丹明B (曲线 5), 而在硫酸介质中, 溴酸钾可以氧化罗丹明B (曲线 1), 使其分子结构遭到破坏, 荧光发生猝灭。当体系中有对硝基苯胺存在时, 能明显抑制该反应的发生, 抑制作用的强弱与对硝基苯胺的含量成正比(曲线 2, 3, 4)。由此, 建立测定痕量对硝基苯胺的新方法。

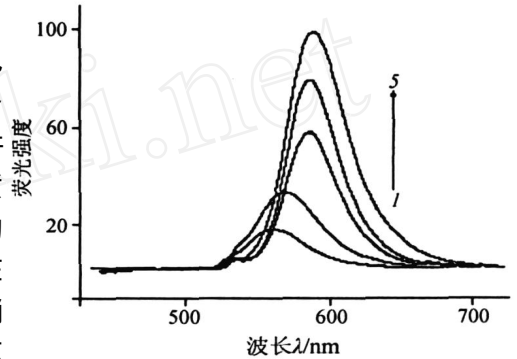


图 1 发射光谱

1—罗丹明B+ 硫酸+ 溴酸钾; 2—罗丹明B+ 对硝基苯胺 (2.04×10^{-7} g/mL)+ 硫酸+ 溴酸钾; 3—罗丹明B+ 对硝基苯胺 (3.74×10^{-7} g/mL)+ 硫酸+ 溴酸钾; 4—罗丹明B+ 对硝基苯胺 (5.1×10^{-7} g/mL)+ 硫酸+ 溴酸钾; 5—罗丹明B+ 硫酸。条件: 罗丹明B: (3.4×10^{-6} mol/L); 硫酸: (0.048 mol/L); 溴酸钾: (1.8×10^{-3} mol/L); 激发波长: 530nm。

3.2 最佳实验条件的选择

3.2.1 酸度及酸介质的影响

分别试验了硫酸, 盐酸, 磷酸, 醋酸对体系的影响, 结果表明, 在硫酸介质中, 对硝基苯胺的抑制作用最强, 故选择硫酸为反应介质。进一步考察了硫酸浓度在 0.04 — 0.056 mol/L 范围内对体系 ΔF 值的影响, 当浓度达到 0.048 mol/L 时 ΔF 达到最大值, 本实验选用 0.048 mol/L 硫酸溶液。

3.2.2 反应温度及反应时间的影响

实验结果表明, 本实验对温度不太敏感, 说明温度对该反应影响不大, 为了便于操作, 因此选择在室温下进行测定。

考察了反应时间在 90 — 160 s 之间对体系 ΔF 值的影响, 结果发现, 在 110 — 130 s 之间 ΔF 与时间 t 呈良好的线性关系, 线性方程 $\Delta F = -249.68 + 2.29t$ (s), 相关系数 $r = 0.9999$, 故确定 130s 为最佳反应时间。

3.2.3 试剂用量的影响

考察了 KBrO_3 浓度在 1.4×10^{-3} — 2.4×10^{-3} mol/L 范围内对体系 ΔF 值的影响, 当 KBrO_3 的浓度为 1.8×10^{-3} mol/L 的时候, ΔF 值达到最大, 而后随着 KBrO_3 浓度增加 ΔF 值迅速下降, 所以选用 1.8×10^{-3} mol/L KBrO_3 溶液。

研究了罗丹明B 浓度在 3×10^{-6} — 4.4×10^{-6} mol/L 范围内对体系 ΔF 值的影响, 当浓度高于 3.4×10^{-6} mol/L 时 ΔF 值随着罗丹明B 浓度的增加而降低, 故选用罗丹明B 的浓度为 3.4×10^{-6} mol/L。

3.2.4 试剂加入顺序的确定

将罗丹明B、 H_2SO_4 、 KBrO_3 、对硝基苯胺以不同的顺序加入进行试验, 发现以罗丹明B、对硝基

苯胺、 H_2SO_4 、 $KBrO_3$ 加入顺序的体系 ΔF 最大, 本实验操作按此顺序依次加入试剂。

3.3 校准曲线和方法检出限

从实验结果中可以看出, 对硝基苯胺在 $0.68 \times 10^{-7} \sim 5.44 \times 10^{-7} \text{ g/mL}$ 之间与 ΔF 值呈现良好的线性关系, 其线性回归方程为: $\Delta F = -4.6 + 15.4C$ (10^{-7} g/mL), 相关系数 $r = 0.9992$ 。检出限按 $DL = 3S_b / \text{斜率}$ (S_b 为 11 份空白溶液的标准偏差) 计算, 方法检出限为 $4.76 \times 10^{-8} \text{ g/mL}$ 。

3.4 共存物质的影响

按实验方法对 $0.2 \mu\text{g/mL}$ 对硝基苯胺的测定, 相对误差控制在 $\pm 5\%$ 范围内时, 以下共存物不干扰测定: 1000 倍的 Mn^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} ; 500 倍的 NH_4^+ 、 SCN^- ; 250 倍的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} ; 100 倍的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 HPO_4^{2-} 。

3.5 样品分析

直接取宿州市境内沱河水, 不经任何方法处理, 按照试验方法测定对硝基苯胺的含量, 结果见表 1。

表 1 河水中对硝基苯胺的测定结果

样品	测定值 ($\mu\text{g/mL}$)	标准加入量 ($\mu\text{g/mL}$)	回收量 ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 (%)
1	-	0.100	0.105	105
2	-	0.100	0.096	96
3	-	0.100	0.099	99
4	-	0.100	0.103	103
5	-	0.100	0.107	107

参考文献

- [1] Zheng K, Pan B C, Zhang Q J. Enhanced Adsorption of *p*-Nitroaniline from Water by a Carboxylated Polymeric Adsorbent[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 57(2): 250—256
- [2] 张国军, 谢锡治, 王丽华. 一起对硝基苯胺中毒事故调查[J]. *浙江预防医学*, 2006, 18(4): 41—42
- [3] Sun J H, Sun S P, Fan M H *et al*. A Kinetic Study on the Degradation of *p*-Nitroaniline by Fenton Oxidation Process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148(1—2): 172—177.
- [4] 俎建文, 贾永强, 高丽红. 废水中对硝基苯胺的分光光度测定法[J]. *职业与健康*, 2003, 19(3): 38
- [5] 樊静, 张涛, 郭会琴等. 抑制荧光动力学法测定环境中痕量对硝基苯胺[J]. *分析科学学报*, 2008, 24(1): 75—78
- [6] 徐水平, 姜焕. 高效液相色谱法测定水中对(邻)硝基苯胺[J]. *中国环境监测*, 2003, 19(3): 14—16
- [7] 卢大远, 谢航. 毛细管气相色谱法同时测定硝基苯类和硝基苯胺类化合物[J]. *中国环境监测*, 1995, 11(5): 16—20

Inhibitory Kinetic-Spectrofluometric Determination of Trace *p*-Nitroaniline

CHEN ZhiBing ZHANG Jun WANG Hong-Yan

[Anhui Key Laboratory of Spin Electron and Nanomaterials (Cultivating Base), Department of Chemistry & Biology, Suzhou College, Suzhou, Anhui 234000, P. R. China]

Abstract A kinetic fluorimetric method was established for the determination of trace *p*-nitroaniline based on the inhibitory effect of *p*-nitroaniline on the oxidation reaction of rhodamine B by potassium bromate in sulfuric acid medium. Under the optimum experimental conditions, the detection limit and linear range of the proposed method are $4.76 \times 10^{-8} \text{ g/mL}$ and $0.68 \times 10^{-7} \sim 5.44 \times 10^{-7} \text{ g/mL}$, respectively. This method has been used to determine trace *p*-nitroaniline in environmental samples with recovery of 96%—107%.

Key words *p*-Nitroaniline; Kinetic Spectrofluorimetry Method; Rhodamine B; Environmental Water