

钴铁氧体纳米粒子催化 H_2O_2 氧化对 甲苯酚荧光法测定 H_2O_2 ^①

万 路, 胡 雪, 杨婷婷, 曹海燕, 奉 萍, 黄玉明

三峡库区生态环境教育部重点实验室/西南大学 化学化工学院, 重庆 400715

摘要: 研究发现钴铁氧体纳米粒子可催化 H_2O_2 氧化对甲苯酚产生荧光物质 2,2'-二羟基-4,4'-二甲基联苯, 据此建立了测定 H_2O_2 的方法. 在优化条件下, 荧光强度与 H_2O_2 浓度在 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-6}$ mol/L 范围内呈现良好的线性关系, H_2O_2 的检出限为 4.9×10^{-10} mol/L, 对浓度为 1×10^{-7} mol/L 和 1×10^{-6} mol/L 的 H_2O_2 平行测定 11 次, 其相对标准偏差(RSD)分别为 3.5%和 2.1%. 该方法已成功用于测定雨水、自来水和江水等水样中的 H_2O_2 .

关 键 词: 荧光法; 钴铁氧体; 过氧化氢; 对甲苯酚

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2016)05-0150-03

H_2O_2 是一种重要的化工产品, 可以作为漂白剂、中和剂及消毒剂等^[1], 广泛应用于纺织、造纸及污水处理等领域. 另外, H_2O_2 也是天然水(雨水、地表水和江河水)中的重要活性物质, 与天然水中发生的光化学反应氧化还原反应密切相关, 也是酸雨形成的重要原因^[2]. 因此 H_2O_2 的测定非常重要, 各种方法如滴定法^[3]、分光光度法^[4]、化学发光法^[5-6]及荧光法^[7]已用于其测定. 尤其是荧光法具有灵敏度高、选择性好等特点, 已广泛用于 H_2O_2 的测定^[7-8]. 本文利用钴铁氧体磁性纳米粒子作为催化剂, 发现它能显著催化 H_2O_2 氧化对甲苯酚, 使体系的荧光强度显著增强, 据此建立了一个简单、灵敏的测定 H_2O_2 的新方法.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

F-7000 荧光分光光度计(日立, 日本). 对甲苯酚溶液: 移取 10.56 μL 经蒸馏后的对甲苯酚于充满氮气的 100 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释到 100 mL, 得到 1×10^{-3} mol/L 的储备液; H_2O_2 溶液: 使用时现配, 用水稀释 30% H_2O_2 至所需浓度; $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 氨水, NH_4Cl 等试剂均为分析纯, 购自重庆市钛新化学试剂有限公司; 所用水均为去离子水. 钴铁氧体根据文献[9]的方法合成, 得到 80 mg/L 的储备液, 使用时用水稀释至所需质量浓度.

1.2 荧光测定方法

用高锰酸钾溶液标准滴定法标定 H_2O_2 的浓度, 然后配制系列浓度的 H_2O_2 标准溶液, 向其中加入钴铁氧体催化剂和对甲苯酚溶液, 用 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液定容到 25 mL, 室温下放置 10 min 后, 在激发波长为 310 nm, 发射波长为 410 nm 处进行荧光测定, 记录相应的荧光强度, 以荧光强度增加值 $\Delta F = F - F_0$ 进行定量(F 和 F_0 分别为加入和未加入过氧化氢时的荧光强度). 将本法用于分析雨水、嘉陵江水和自来水中 H_2O_2 的浓度, 以去离子水为空白. 实际样品分析时, 取 1 mL 嘉陵江水, 1 mL 雨水或 2 mL 自来水进行测定, 同时进行加标回收实验.

① 收稿日期: 2015-05-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(21277111).

作者简介: 万 路(1990-), 男, 重庆奉节人, 硕士研究生, 主要从事环境分析研究.

通信作者: 黄玉明, 教授, 博士研究生导师.

2 结果与讨论

本实验选择对甲苯酚为荧光底物, 钴铁氧体能够催化 H_2O_2 氧化对甲苯酚. 图 1 的结果表明钴铁氧体对体系的荧光强度有显著影响, 可见, 在钴铁氧体存在下, 410 nm 处的荧光强度增加了 1.63 倍. 据此, 可构建测定 H_2O_2 的方法.

2.1 pH 值的影响

分别用 pH 值为 2~11 的磷酸-磷酸氢二钠、柠檬酸-磷酸氢二钠、柠檬酸-柠檬酸钠、磷酸氢二钠-磷酸二氢钠、磷酸氢二钠-磷酸二氢钠、硼砂-硼酸及氨水-氯化铵缓冲溶液进行 pH 值条件优化, 结果表明用 $\text{pH}=10\sim 11$ 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液时体系的荧光强度最大. 其原因主要是碱性条件更有利于 2,2'-二羟基-4,4'-二甲基联苯离子化, 而且有利于反应的进行^[7]. 进一步配制 pH 值为 9.4, 10.0, 10.4, 10.6, 11.0, 11.3, 11.4, 11.6, 12.0 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液, 考察 pH 值对荧光强度的影响. 结果表明, 当溶液的 $\text{pH}=11.6$ 时, 体系的荧光强度达到最大值, 实验选择 $\text{pH}=11.6$ 为最优 pH 值.

2.2 钴铁氧体的质量浓度优化

试验了 0.33~10 mg/L 质量浓度范围的钴铁氧体溶液对荧光强度的影响. 如图 2 所示, 随着钴铁氧体质量浓度增加, 荧光强度增强, 当钴铁氧体质量浓度增加到 2.33 mg/L 时荧光强度达到最大值, 随后降低. 其原因可能是当钴铁氧体质量浓度增加时, H_2O_2 的分解加速, 导致 2,2'-二羟基-4,4'-二甲基联苯的产率反而降低^[7]. 实验选择钴铁氧体质量浓度为 2.33 mg/L.

2.3 对甲苯酚的浓度优化

在固定 H_2O_2 浓度为 10^{-6} mol/L 的条件下, 改变对甲苯酚的浓度, 测定体系荧光强度, 实验结果见图 3. 可见, 当对甲苯酚浓度达到 2×10^{-5} mol/L 时, 体系的荧光强度最大, 实验选择对甲苯酚浓度为 2×10^{-5} mol/L.

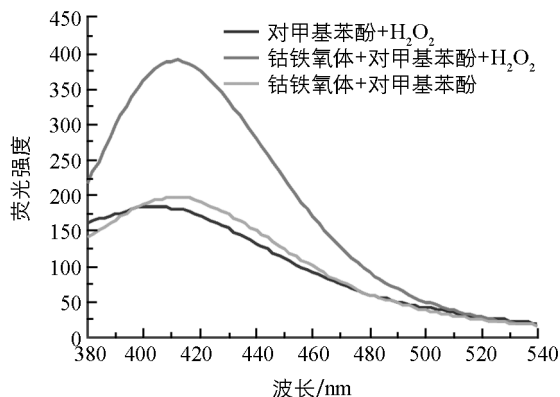


图 1 钴铁氧体对 H_2O_2 氧化对甲苯酚体系荧光的影响

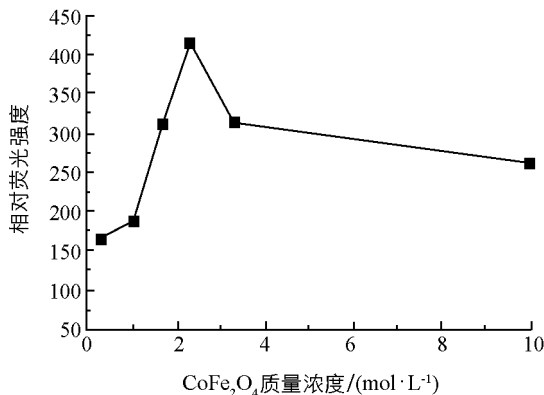


图 2 钴铁氧体质量浓度对荧光强度的影响

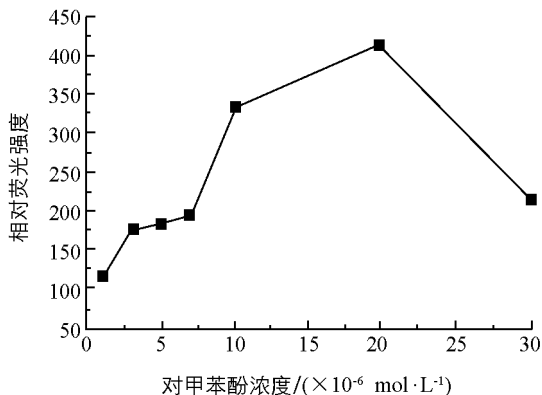


图 3 对甲苯酚浓度对荧光强度的影响

2.4 工作曲线、检出限及精密度

在上述优化条件下, H_2O_2 浓度在 $1\times 10^{-9}\sim 1\times 10^{-6}$ mol/L 范围内与相对荧光强度 ΔF 呈良好的线性关系, 线性方程为 $\Delta I=19.56+378.9c$ ($r^2=0.9945$, $n=7$), 对 1×10^{-7} mol/L 和 1×10^{-6} mol/L 的 H_2O_2 进行 11 次平行测定, 相对标准偏差(RSD)分别为 3.5%和 2.1%, 对 H_2O_2 的检出限为 4.9×10^{-10} mol/L.

2.5 干扰实验

考察了水中各种常见离子对测定 10^{-6} mol/L H_2O_2 的干扰. 结果表明, 在 5%的误差允许范围内, 1 000 倍的 K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , 500 倍的 Na^+ , SO_4^{2-} , 400 倍的 NO_3^- , 200 倍的 Mg^{2+} , 100 倍的 NO_2^- , HPO_4^{3-} , Zn^{2+} 以及 30 倍 Co^{2+} 及 Fe^{3+} 均不干扰 H_2O_2 的测定.

2.6 分析应用

将本法用于雨水、嘉陵江水和自来水中 H₂O₂ 的测定,同时进行加标回收实验,结果见表 1. 由表 1 可见,回收率在 89%~113%之间. 因此,本法可用于水样中 H₂O₂ 的测定.

表 1 样品中 H₂O₂ 浓度的测定结果

样 品	测得浓度/ (nmol · L ⁻¹)	加入浓度/ (nmol · L ⁻¹)	测得总浓度值/ (nmol · L ⁻¹)	回收率/ %
嘉陵江水	9.29	20	31.82	112.6
嘉陵江水	9.29	50	64.23	109.9
雨水	12.41	20	33.25	104.18
雨 水	12.41	70	74.83	89.17
自来水	28.35	30	59.96	105.37
自来水	28.35	120	163.52	112.64

参考文献:

[1] 许利君. 过氧化氢的测定方法及其在光催化氧化技术研究中的应用研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2002: 1—71.
[2] 邓南圣, 吴 锋, 田世忠. 天然水中过氧化氢生成及其光化学反应的研究进展 [J]. 环境科学进展, 1997, 5(6): 1—9.
[3] 俞绍才. 大气和降水中过氧化氢的测定方法 [J]. 中国环境监测, 1992, 8(4): 49—52.
[4] 章亚彦, 林 荔, 苏必桔. 碘化钾碘蓝分光光度法测定微量过氧化氢 [J]. 分析实验室, 2001, 20(4): 41—42.
[5] 鹿 剑, 马惠昌, 李芥春. 化学发光流动注射法测定雨水中过氧化氢 [J]. 环境科学学报, 1989, 9(4): 483—487.
[6] 黄 英, 章竹君, 何德勇, 等. 微流动注射芯片化学发光法测定雨水中过氧化氢 [J]. 分析化学, 2005, 33(7): 958—960.
[7] LIU Zhihong, CAI Ruxiu, MAO Luyuan, et al. Highly Sensitive Spectrofluorimetric Determination of Hydrogen Peroxide with β-Cyclodextrin-Hemin as Catalyst [J]. Anal Chem, 1999, 124: 173—176.
[8] CHEN Xiao-lan, WEI Ling, YANG Huang-hao, et al. Exploitation of Reversed Micelles as a Medium in Mimetic Peroxidase-Catalyzed Fluorogenic Reaction Between Hydrogen Peroxide and L-Tyrosine [J]. Talanta, 2002, 57(3): 453—460.
[9] TOURINHO FA, FRANCK R, MASSART R. Aqueous Ferrofluids Based on Manganese and Cobalt Ferrites [J]. J Mater Sci, 1990, 25(7): 3249—3254.

Determination of Hydrogen Peroxide in Aqueous Solution
Based on CoFe₂O₄ Nanoparticle Catalyzed
Fluorescence from H₂O₂ Oxidation on *p*-Cresol

WANG Lu, HU Xue, YANG Ting-ting,
CAO Hai-yan, FENG Ping, HUANG Yu-ming

The Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environments, Ministry of Education/
School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: A new analytical method was developed for the detection of hydrogen peroxide, which is based on H₂O₂ oxidation on *p*-cresol in the presence of CoFe₂O₄ as catalyst to produce fluorescent 2,2-dihydroxy-4,4-dimethyl-biphenyl compound. Various factors affecting the fluorescence intensity have been optimized. Under the optimized conditions, a calibration graph was obtained for H₂O₂ in the range of 1×10⁻⁹ to 1×10⁻⁶ mol/L with detection limit of 4.9×10⁻¹⁰ mol/L. The relative standard deviation is 3.6% and 2.1% for 1×10⁻⁷ and 1×10⁻⁶ mol/L H₂O₂ (*n*=11), respectively. This method has been applied to determine the H₂O₂ in tap water, river water and rainwater successfully.

Key words: fluorescence; cobalt ferrite; hydrogen peroxide; *p*-cresol

责任编辑 潘春燕

