

文章编号: 1000-7571(2011)06-0062-04

微乳液-鲁米诺-H₂O₂-钴(II)化学发光法 测定废水中痕量钴(II)

姚 坡¹, 刘 娟², 鲁琛琛³, 李绍卿³

(1. 山东省环境保护科学研究设计院, 山东济南 250013; 2. 中海油山东化学工程有限责任公司, 山东济南 250013;
3. 长安大学环境科学与工程学院, 陕西西安 710064)

摘 要: 基于微乳液有增稳、增敏、增溶等作用, 建立了微乳液-鲁米诺-H₂O₂-Co(II)化学发光体系测定 Co(II)的分析方法。该法测定 Co(II)浓度范围为 $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ mg/mL, 检出限为 9.15×10^{-10} mg/mL。测定制药废水中痕量钴, 该方法与火焰原子吸收光谱法结果一致, 相对标准偏差($n=5$)为 1.0%~2.5%。

关键词: 微乳液; 化学发光法; 钴; 废水

中图分类号: O657.39 文献标识码: A

化学发光法测定微量钴, 国内外已有研究^[1-3]。微乳液是由表面活性剂、助表面活性剂(通常为醇类)、油和水按适当比例组成的透明、各向同性的热力学稳定体系^[4]。微乳液对光度法有广泛的增敏、增溶、增稳等作用^[5], 已在分光光度法^[6-8]、火焰原子吸收光谱法^[9]、荧光光度法^[10]及化学发光法^[11-13]等中应用。本文研究了微乳液中 Co(II)催化鲁米诺-H₂O₂ 的化学发光新体系, 用于测定制药废水中痕量钴时, 获得满意的结果。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

YHF-1 型液相化学发光分析仪(西安无线电八厂); PXJ-1B 型数字式离子计(上海精密仪器仪表有限公司)。

钴标准溶液: 0.100 mg/mL, 准确称取 0.2109 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量水中, 用水定容至 100 mL 容量瓶中, 使用时用 pH 3 的盐酸逐级稀释至 1.00×10^{-3} mg/mL; 溴代十六烷基吡啶(CPB)胶束溶液: 10 g/L; 十六烷基三甲基溴化胺(CTMAB)胶束溶液: 10 g/L; 吐温-80(Tween-80)微乳液: $V_{(\text{Tween-80})} : V_{(\text{正丁醇})} : V_{(\text{正庚烷})} = 10 : 1.4 : 0.07$; CPB 微乳液: $V_{(\text{CPB})} : V_{(\text{正丁醇})} : V_{(\text{正庚烷})} =$

$0.25 : 0.125 : 0.125$; CTMAB 微乳液: $V_{(\text{CTMAB})} : V_{(\text{正丁醇})} : V_{(\text{正庚烷})} = 0.25 : 0.125 : 0.125$; CPB-Tween-80 微乳液: $V_{(\text{CPB})} : V_{(\text{Tween-80})} : V_{(\text{正丁醇})} : V_{(\text{正庚烷})} = 0.25 : 10 : 0.125 : 0.125$; CTMAB-Tween-80 微乳液: $V_{(\text{CTMAB})} : V_{(\text{Tween-80})} : V_{(\text{正丁醇})} : V_{(\text{正庚烷})} = 0.25 : 10 : 0.125 : 0.125$; 鲁米诺($\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$, luminol)储备溶液: 1×10^{-2} mol/L, 称取 0.0886 g Luminol(德国 Fluka 公司)溶于 5 mL 1 mol/L KOH 溶液, 转入 50 mL 容量瓶中, 以水定容, 摇匀; Luminol 工作溶液: 1×10^{-4} mol/L, 移取 1 mL 储备溶液, 加入 12.5 mL 1 mol/L KOH 溶液, 7.5 mL 1×10^{-4} mol/L EDTA 溶液于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度; H₂O₂ 溶液: 1 mol/L, 准确移取 10.4 mL 30% 的 H₂O₂ 溶液, 用水稀释至 100 mL, 以水定容, 使用时逐级稀释至 5×10^{-3} mol/L。

所用试剂均为分析纯或优级纯, 水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

在 25 mL 容量瓶中加入一定量的 Co(II)标准溶液或含痕量钴的试液, 加入 1 mL CTMAB-Tween-80 微乳液, 加水至约 20 mL 左右, 用盐酸调 pH 3, 加 pH 3 的盐酸定容, 摇匀, 静置待用。

收稿日期: 2010-06-13

作者简介: 姚 坡(1984-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为化工环保

取 2.0 mL 上述试液,加 1.0 mL H₂O₂ 溶液混匀作为含钴试液,取 2.5 mL Luminol 工作溶液作为发光试剂,在化学发光分析仪上测定反应的发光强度。

2 结果与讨论

2.1 化学发光反应曲线

1.0×10⁻⁵ mg/mL 的 Co(II) 离子在微乳液-Luminol-H₂O₂ 体系中反应后,在 0.3 s 内出现最大发光信号,其化学发光反应曲线如图 1 所示。

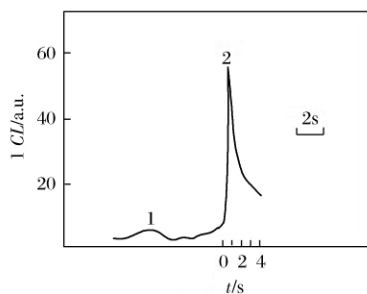


图 1 化学发光曲线

Fig 1 Chemiluminescence curve

1. 试剂空白体系 (Blank system); 2. CTMAB-Tween80-Luminol-H₂O₂-Co(II) 体系 (CTMAB-Tween80-Luminol-H₂O₂-Co(II) system); $\lambda_{\max} = 425 \text{ nm}$, $C_{\text{Luminol}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $\rho_{\text{Co(II)}} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mg/mL}$ 。

2.2 微乳液

微乳液能加大 Co(II) 的溶解度,加快反应速度,增加反应体系发光信号的灵敏度,试验分别测定了 Tween-80、CPB、CTMAB、CPB-Tween-80 和 CTMAB-Tween-80 等五种类型微乳液的发光信号相对强度,结果表明,CTMAB-Tween-80 微乳液的发光信号最强且稳定。实验选用 CTMAB-Tween-80 微乳液。

2.3 Luminol 浓度和 NaOH 浓度

试验测试了 Luminol 浓度在 1×10⁻⁵~1×10⁻³ mol/L 范围,NaOH 浓度在 0.02~0.1 mol/L 范围时,Co(II) 的化学发光强度。结果表明 Luminol 浓度为 1×10⁻⁴ mol/L,NaOH 浓度为 0.05 mol/L 时,反应体系有较大的发光强度和较好的信噪比。

2.4 酸度

Co(II) 试液浓度为 1×10⁻⁴ mg/mL 时,试验了反应体系在 pH 2~6 范围内的化学发光强度。结果发现 pH 3 时,Co(II) 的化学发光峰值较高,且

非常稳定。

2.5 H₂O₂ 溶液浓度

试验测定了 H₂O₂ 浓度在 1×10⁻³~3×10⁻¹ mol/L 范围的化学发光强度。结果表明,H₂O₂ 浓度为 5×10⁻³ mol/L 时,化学发光强度较大。

2.6 EDTA 浓度

在化学发光体系中,EDTA 除对干扰元素有掩蔽作用外,对 Co(II) 的发光信号也有增强作用,这可能是 EDTA 在体系中取代部分水分子位置所引起的。试验了 Luminol 工作溶液中 EDTA 浓度在 1×10⁻⁶~1×10⁻⁵ mol/L 范围内对发光信号的影响,其中以 7.5×10⁻⁶ mol/L 为最好。

2.7 化学发光分析仪负高压

试验结果表明:Co(II) 的化学发光信号强度随着负高压的增加,灵敏度增大,但稳定性减小。试验选择 460 V 的负高压,化学发光强度稳定、重复性好。

2.8 校准曲线、精密度及检出限

在最佳化学发光反应条件下,对 Co(II) 标准溶液进行测定,Co(II) 溶液浓度在 1.0×10⁻⁹~1.0×10⁻⁶ mg/mL 范围内与化学发光强度呈现良好的线性关系,其回归方程为 $I = 1.137\rho + 2.15$,相关系数为 $r = 0.9996$ 。对 1.0×10⁻⁸ mg/mL Co(II) 9 次平行测定,相对标准偏差为 1.2%。以空白处 3 倍信噪比计算出本法的检出限为 9.15×10⁻¹⁰ mg/mL。

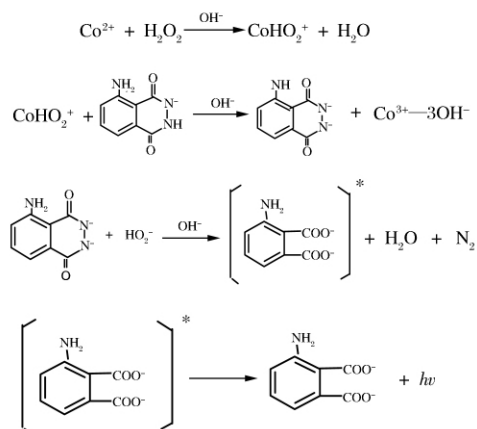
2.9 共存离子的干扰实验

在 25 mL 溶液中,对 2.5×10⁻³ μg Co(II) 进行干扰试验,当相对误差不大于 ±5% 时,共存离子的允许量为(以 μg 计):Al³⁺、La(III)、Sr²⁺、Br⁻、Cl⁻、I⁻、NO₃⁻、PO₄⁻、SCN⁻ (25 000),Ba²⁺ (12 500)、B(III)、Cs⁺ (2 500),Mo(VI)、Rb⁺ (1 250),Mn²⁺ (500),As(V)、Bi(V)、Ca²⁺、Hg²⁺、Mg²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺、Re³⁺、Ti³⁺、W(VI) (250),Cd²⁺、Cr(III)、Cu²⁺、Pt(IV)、Th(IV)、V(V)、Zn²⁺ (125),Cr(VI)、Fe³⁺ (62.5),Fe(II) (25),Sn²⁺ (2.5)。可见大多数离子不干扰 Co(II) 的测定。实际样品测定中,过量的 Fe³⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 可通过巯基棉进行分离。过量的 Al³⁺、Fe(II)、Mn²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 可用 EDTA 进行掩蔽。

2.10 化学发光机理探讨

在微乳溶液中,金属 Co(II) 离子,在 Luminol-H₂O₂ 体系中,由低价转变为高价 Co(III),经增溶

后,形成 luminol-Co(III)络合物,再敏化 luminol 激发状态产生激烈的发光后,回到稳定态。其反应:



3 样品分析

测定样品为某制药厂废水,废水中 Fe(III) 可用巯基棉进行分离,其他离子无干扰。在漏斗的颈部预先装入 0.1 g 巯基棉并使松紧适度,然后移取 25~50 mL 制药废水于漏斗中,样品通过巯基棉收集于锥形瓶中,准确移取 25 mL 于 50 mL 坩埚中,低温蒸干、碳化、灰化,取下稍冷,加入 0.5 mL HNO₃ (1+1) 洗涤坩埚壁,溶解残渣,稍冷后转入 50 mL 容量瓶,以水定容,以下分析程序同实验方法。将测定结果与火焰原子吸收光度法进行比较,结果列于表 1。

表 1 废水样品中钴的分析结果

Table 1 Determination results of cobalt in samples

样品 编号 Sample No.	本法测得值 (μg/L) Found by the proposed method	相对标 准偏差 (%, n=5) RSD	火焰原子吸收 光谱法 ^[14] 测得 值(μg/L) Found by FAAS
1	32.2	2.5	32.4
2	10.3	1.2	10.2
3	2.5	1.0	2.5
4	1.8	1.4	1.7

参考文献:

[1] Vance N, Nieman T A. Application of microporous membranes to chemiluminescence analysis[J]. Anal Chem., 1979, 51(13): 424.
[2] 李绍卿,李阳. CoHR⁻-H₂O₂-Luminol 化学发光体

系与应用[J]. 分析测试技术与仪器(Analysis and Testing Technology and Instruments), 1999, 5(2): 101-103.
[3] 李绍卿,王莉平,周春雨. 化学发光分析法测定钴的进展[J]. 冶金分析(Metallurgical Analysis), 2000, 20(1):34-37.
[4] 郭荣,张启清,钱俊红,等. 青霉素钾对微乳液增溶作用的影响[J]. 应用化学(Chinese Journal of Applied Chemistry), 2001, 18(8):602-605.
[5] 韩鹤友,崔华,林祥欣. 化学发光分析法应用新进展[J]. 光谱实验室(Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory), 2002, 19(1):39-45.
[6] 庄会荣,冯尚彩. 微乳液在光度分析中的应用[J]. 理化检验-化学分册(Physical Testing and Chemical Analysis:Part B Chemical Analysis), 1998, 34(7): 329-331.
[7] Wei Qin, Du Bin. Rapid and selective method for the spectrophotometric determination of nickel naphthenate in gasoline in a microemulsion[J]. Talanta, 1998, 45(5):957-961.
[8] 魏琴,欧庆瑜. 微乳液介质苯基荧光酮光度法测定微量钴[J]. 分析测试技术与仪器(Analysis and Testing Technology and Instruments), 2003, 9(2):70-73.
[9] Du Bin, Wei Qin, Wang Shu-ren, et al. Application of micro emulsions in determination of chrominapthenate in gasoline by flame atomic absorption spectroscopy[J]. Talanta, 1997, 44(10):1803-1806.
[10] Wei Qin, Yang Jin-hu, Zhong Yong, et al. Determination of antimony(III) in environmental water samples in microemulsion system by the fluorescence quenching method[J]. Talanta, 2002, 58(3): 419-426.
[11] 王婷,熊玉宝,高小红,等. 鲁米诺-H₂O₂-Fe(III)化学发光体系的研究与应用[J]. 冶金分析(Metallurgical Analysis), 2007, 27(12):50-53.
[12] 任玉贝,储海虹,岳燕妮,等. 微乳液体系中鲁米诺电化学发光行为研究[J]. 苏州科技学院学报(自然科学版)(Journal of University of Science and Technology of Suzhou(Natural Science)), 2007, 24(04):57-60.
[13] 储海虹,吴莹,狄俊伟,等. 中性微乳液介质增敏鲁米诺电化学发光研究[J]. 分析实验室(Chinese Journal of Analysis Laboratory), 2006, 25(09):6-9.
[14] 穆家鹏编译. 原子吸收分析方法手册[M]. 北京:原子能出版社,1989(5):16-18.

Determination of trace cobalt(II) in waste waters by microemulsion-luminol-hydrogen peroxide-cobalt (II) chemiluminescence method

YAO Po¹, LIU Juan², LU Chen-chen³, LI Shao-qing³

(1. Shandong Academy of Environmental Science, Jinan 250013, China;

2. CNOOC Shandong Chemical Engineering Co., Ltd., Jinan 250013, China;

3. School of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: Based on the stabilization, sensitization and solubilization effect of microemulsion, the determination of cobalt (II) by chemiluminescence method with microemulsion-luminol-hydrogen peroxide-Co (II) system was established. This method could be used to effectively determine Co(II) in the range of $1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-6}$ mg/mL with detection limit of 9.15×10^{-10} mg/mL. The method has been applied to the determination of trace cobalt (II) in pharmaceutical waste water samples. The results were consistent with those obtained by flame atomic absorption spectrometry, and the relative standard deviations (RSD, $n=5$) was 1.0 %~2.5 %.

Key words: microemulsion; chemiluminescence method; cobalt; wastewater

2011 年冶金及材料分析检测人员培训班安排

班次	第一期检测技术培训(北京) 培训时间:2011. 3. 2~4	班次	第三期检测技术培训(北京) 培训时间:2011. 9. 14~16
JS20110101	ATM 001 拉伸试验技术 (含 GB/T 228.1-2010)	JS20110301	冶金材料化学成分分析测量不确定度评定
JS20110102	ATC 001 电感耦合等离子体光谱分析技术	JS20110302	ATM 001 拉伸试验技术 (含 GB/T 228.1-2010)
JS20110103	ATP 003 扫描电镜和电子探针分析技术	JS20110303	ATM 002/7 弯曲/冲击试验技术 (2011. 9. 19~21)
班次	第二期检测技术培训(北京) 培训时间:2011. 5. 18~20	班次	第四期检测技术培训(北京) 培训时间:2011. 11. 2~4
JS20110201	ATM 001 拉伸试验技术 (含 GB/T 228.1-2010)	JS20110401	ATM 001 拉伸试验技术 (含 GB/T 228.1-2010)
JS20110202	ATC 003 X-射线荧光光谱分析技术	JS20110402	ATP 002 金相高倍检测技术
JS20110203	ATC 002 火花源原子发射光谱分析技术	JS20110403	ATC 013 固体无机材料中碳硫分析技术
金属材料拉伸试验方法国家标准培训(GB/T 228.1-2010)			
GB20110101	上海班(2011. 4. 20~22)	GB20110103	成都班(2011. 10. 12~14)
GB20110102	北京班(2011. 6. 15~17)	GB20110104	广州班(2011. 12. 7~9)

报名表可在网站下载: <http://www.yejinfenxi.cn> 或 <http://www.nacis-cn.com>

钢铁研究总院分析测试培训中心