

• 监测技术 •

曙红荧光猝灭法测定水中 ClO_2

李纪顺, 王春民, 蒋治良, 温桂清

(广西师范大学资源与环境学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 在 pH 值为 5.0 的 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液中, 曙红在 540 nm 处产生一个荧光峰, 并能被 ClO_2 氧化导致其荧光发生猝灭。通过试验确定了 ClO_2 使曙红褪色的最佳条件, ClO_2 在 0.042 mg/L~0.916 mg/L 范围内与曙红荧光猝灭强度呈线性关系, 据此建立了水中 ClO_2 的荧光分析方法, 方法检出限为 0.01 mg/L。

关键词: ClO_2 ; 曙红; 荧光猝灭; 水质

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2006)02-0022-02

M ensuration of ClO_2 by Brom eosin Fluorescence Quenching Method

LI Ji-shun, WANG Chun-min, JIANG Zhi-liang, WEN Gu-qing

(Department of Resource and Environmental Science, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract There is a fluorescence peak at 540 nm for brom eosin in pH 5.0 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ buffer solution and a fluorescence quenching takes place when it is oxidized by ClO_2 . The optimum conditions for the oxidation was studied. The intensity of fluorescence quenching is linear with the concentration of ClO_2 over the range of 0.042 mg/L~0.916 mg/L.

Key words ClO_2 ; Brom eosin; Fluorescence quenching; Water quality

二氧化氯 (ClO_2) 是一种比液氯更有效的消毒杀菌剂, 广泛用于饮水消毒, 但其产生的氯酸盐、亚氯酸盐等副产物若浓度过高, 可引起人体贫血, 危害人体健康。因此, 严格控制 ClO_2 的投放量, 是保证饮水安全的关键。目前测定痕量 ClO_2 的方法主要有碘量法^[1-2]、流动注射法^[3-5]、分光光度法^[6-8]、离子色谱法^[9]、化学荧光法^[10]、极谱法^[11]、顺序电流或电势滴定法^[12]等。今基于 ClO_2 在 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液中能氧化曙红, 使体系荧光发生猝灭的原理, 建立了荧光猝灭测定水中 ClO_2 的方法。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

岛津 RF-540 型荧光分光光度计; 722S 型分光光度计。

ClO_2 标准贮备液采用气体发生与吸收装置, 用 NaClO_2 与硫酸反应制取, 微量氯气经饱和 NaClO_2 吸收去除, 从而获得纯净的 ClO_2 溶液, 其浓

度用吸光光度法测定, ClO_2 摩尔吸光系数为 $1.106 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 于 4°C 保存; 工作液由标准贮备液稀释而成; $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 曙红溶液; 所用试剂均为分析纯; 实验用水为一次蒸馏水。

1.2 试验方法

在 10 mL 具塞比色管中加入 pH 值为 5.0 的 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液 0.8 mL 和曙红溶液 1.2 mL, 然后加入一定量 ClO_2 溶液, 用一次蒸馏水定容至 5.0 mL, 摇匀后以 400 nm 为激发波长, 选择高灵敏度档, 扫描获得荧光光谱。测量 540 nm 处体系的荧光 F 和试剂空白 F_0 , 并计算 $\Delta F = F_0 - F$ 。

2 结果与讨论

2.1 荧光光谱

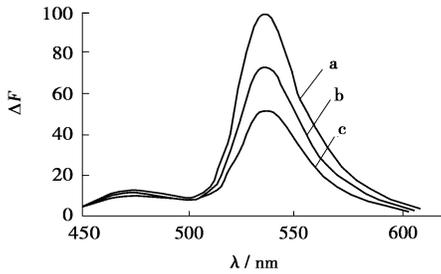
当 $\lambda_{ex} = 400 \text{ nm}$ 时, 体系在 540 nm 处有一个

收稿日期: 2005-08-01; 修订日期: 2006-01-12

基金项目: 广西自然科学基金资助项目 (0575042)

作者简介: 李纪顺 (1985-), 女, 广西梧州人, 在读本科生, 专业为环境科学。

强的荧光峰, 随着 CD_2 质量浓度增加, 540 nm 处的荧光减弱, 且体系颜色由红色逐渐变淡。曙红荧光光谱见图 1。



a—pH 5.0 HA c-NaAc 缓冲溶液 - 1.2×10^{-5} mol/L 曙红溶液; b—a- 0.470 mg/L CD_2 ; c—a- 0.830 mg/L CD_2

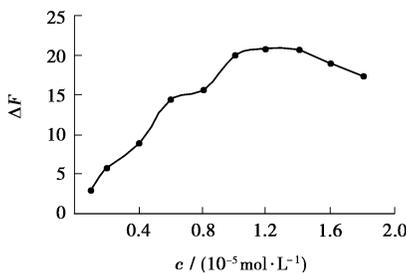
图 1 曙红荧光光谱

2.2 缓冲溶液的 pH 值和用量

按试验方法, 研究了 HA c-NaAc 缓冲溶液 pH 值为 4.4~5.4 时体系 ΔF 值的变化情况, 结果表明, 当 pH 值为 5.0 时, ΔF 值较大; 考察了 HA c-NaAc 缓冲溶液用量的影响, 结果表明, 当用量为 0.8 mL 时, 体系 ΔF 值最大。该试验选择加入 pH 值为 5.0 的缓冲溶液 0.8 mL。

2.3 曙红溶液浓度的影响

考察了曙红溶液浓度的影响, 结果见图 2。当曙红溶液浓度在 1.0×10^{-5} mol/L ~ 1.4×10^{-5} mol/L 时, 体系 ΔF 值最大。该试验选择曙红溶液浓度为 1.2×10^{-5} mol/L。



a—pH 5.0 HA c-NaAc 缓冲溶液 - 0.410 mg/L ClO_2

图 2 曙红溶液浓度的影响

2.4 共存物质的影响

按试验方法, 考察了共存物质对体系荧光的影响, 结果见表 1。当相对误差在 $\pm 5\%$ 之间时, 常见共存物质不干扰测定, 说明该方法选择性较好。

2.5 工作曲线

表 1 共存物质的选择性

共存物质	允许限量 $\rho / (mg \cdot L^{-1})$	相对误差 /%
Al^{3+}	20	3.9
HPO_4^-	150	4.1
Ba^{2+}	220	3.1
IO_3^-	350	2.5
Ca^{2+}	40	4.1
K^+	15 600	4.2
Cl^{2+}	20	4.6
Mg^{2+}	9 600	3.6
Co^{2+}	2.0	4.0
Mn^{2+}	10	-3.5
Fe^{3+}	40	3.5
NH_4^+	180	-5.0
CD_3^-	10 000	4.2
Ni^{2+}	54	-3.9
ClO_4^{2-}	45	-3.2
Pb^{2+}	40	3.1
Cu^{2+}	50	0.8
尿素	14	4.9
EDTA	60	2.0
酒石酸钠	6	4.9

0.340 mg/L CD_2 ; 0.000 1 mol/L F^- 。

在最佳试验条件下, 考察了体系 ΔF 值与 CD_2 质量浓度 C 的关系。其线性范围为 0.042 mg/L ~ 0.916 mg/L, 回归方程为 $\Delta F = 45.74C + 1.48$, 相关系数为 0.995 0, 检出限为 0.01 mg/L。

2.6 实际水样测定

用该方法测定水样中 ClO_2 , 结果见表 2。

表 2 水样测定结果 ($n=6$)

水样	1	2	3	4
测定均值	0.104	0.242	0.424	0.555
$\rho / (mg \cdot L^{-1})$	0.104	0.242	0.424	0.555
RSD /%	4.2	2.0	5.6	1.6

3 结论

基于 ClO_2 氧化曙红使其发生荧光猝灭, ClO_2 质量浓度在一定范围内与曙红荧光猝灭强度成线性关系的特点, 建立了 ClO_2 的荧光分析法。该方法简便、快速, 适用于水中 ClO_2 的测定。

[参考文献]

[1] 吕志芳, 夏明珠, 雷武, 等. $ClO_2 + Cl_2$ 体系中 ClO_2 和 Cl_2 含量的测定 [J]. 南京理工大学学报, 2000, 24(4): 372-375.

(下转第 31 页)

- 社, 2002
- [2] 赵藻藩, 周性尧, 张悟铭, 等. 仪器分析 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1990
- [3] 钱沙华, 韦进宝. 环境仪器分析 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004
- [4] 陈玲, 赵建夫, 仇雁翎, 等. 环境监测 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
- [5] 王伟, 鲁东霞. 水中全盐量的电导法测定 [J]. 中国环境监测, 1996 12(5): 26- 27
- [6] 陈婉玉, 叶卫胜. 蜂王浆水分含量的快速测定 [J]. 福建农业大学学报, 1995 24(4): 461- 465.
- 本栏目责任编辑 姚朝英

(上接第 23 页)

- [2] 陈路瑶, 林立旺, 黄育红. 改进五步碘量法测定二氧化氯含量的研究 [J]. 中国消毒学杂志, 2005, 22(2): 193- 195
- [3] 王改珍, 苗凤智, 王晓辉, 等. 亚甲基蓝流动注射分光光度法测定水中微量 ClO_2 [J]. 河北科技大学学报, 2005 26(1): 21- 24.
- [4] 金谷, 杨键, 李吉峰. 毛细滤管在线浓缩结合流动注射测定二氧化氯 [J]. 分析化学, 2004, 32(9): 1231- 1233
- [5] 陈慧, 王改珍, 袁莉. 反相流动注射分光光度法测定水中微量二氧化氯 [J]. 西北师范大学学报 (自然科学版), 1997, 33(2): 41- 44.
- [6] 梁爱惠, 蒋治良, 康彩艳. 罗丹明 S 光度法测定痕量二氧化氯 [J]. 工业水处理, 2005 25(2): 53- 55.
- [7] 闻玉玲, 康学军, 范欣戎, 等. 改进的甲酚红褪色光度法测定微量二氧化氯 [J]. 江苏化工, 1997 25: 37- 39
- [8] 张鑫, 赵金玉. 二氧化氯气体的罗丹明 B 分光光度测定 [J]. 安徽农业大学学报, 1995, 22(3): 309- 311.
- [9] 田芳, 谢家理. 用离子色谱法测定水中的二氧化氯、氯、亚氯酸根及氯酸根 [J]. 分析化学, 2004 32(4): 522- 524
- [10] 罗世地, 邓春梅, 康信煌. 二氧化氯、碘化物、罗丹明 6G 体系荧光猝灭反应 [J]. 化学研究与应用, 2004 16(4): 549- 550
- [11] 徐瑞群, 贺启环. 水中二氧化氯、氯、亚氯酸根和氯酸根区分测定法 [J]. 环境监测管理与技术, 1999 11(6): 11- 14.
- [12] 孙伟, 俞斌. 二氧化氯分析研究进展 [J]. 净水技术, 2003 22(1): 12- 14

(上接第 25 页)

方法重现性好。

2.4 准确度

为了检验方法的准确性, 对 100 mg/L、500 mg/L、1 500 mg/L COD 标准溶液分别测定 6 次, 测定均值与理论值的相对误差分别为 1.0%、0.4%、0.3%, 均符合 $\pm 5\%$ 的测定要求, 说明该方法准确性较好。

2.5 对比试验

取 5 种水样, 分别用 MnSO_4 快速测定法与重铬酸钾法作对比试验, 测定结果基本一致。对比试验结果见表 2。

3 结论

在保持标准测定方法与装置不变的基础上, 用 MnSO_4 代替 Ag_2SO_4 作催化剂测定水中 COD, 既降低了分析成本, 又节省了测定时间, 而且精密性与准确度也令人满意。该方法适用于江水、生活污水、炼油废水、造纸废水等水样中 COD 的测定。

表 2 对比试验结果

样品	MnSO_4 快速测定法 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	重铬酸钾法 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
考核样 1	124	126
考核样 2	227	230
化工废水	723	710
餐饮业废水	190	196
某公司清洁下水	98	95

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002 210- 213.
- [2] 张世森. 环境监测技术 [M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1996 571- 572
- [3] 尹滢. 介绍处理 COD 的新技术 [J]. 中国环境监测, 1985 1(1): 10- 15.
- [4] 张松滨. 用 MnSO_4 作催化剂快速测定废水中的 COD [J]. 化工环保, 2001 21(3): 171- 173.