

# 浊点萃取分离富集荧光光度法测定水中 $\alpha$ -萘酚

刘青,王灿,赵长春,杜百祥,吴宏

(徐州师范大学化学化工学院,江苏 徐州 221116)

**摘 要:**基于非离子表面活性剂 Triton X-114,采用浊点萃取分离富集荧光光度法测定水中  $\alpha$ -萘酚,优化了影响浊点萃取的各种因素,包括样品酸度、表面活性剂体积分数、氢氧化钠溶液浓度、平衡温度和时间等,讨论了常见无机离子和可能共存的有机物的干扰。方法在 0.010 mg/L ~ 0.400 mg/L 范围内线性良好,检出限为 3.0  $\mu$ g/L,标准溶液测定的 RSD 为 4.8%,水样加标回收率为 94.3% ~ 103%。

**关键词:** $\alpha$ -萘酚;浊点萃取;荧光光度法;水质

**中图分类号:**O657.32

**文献标识码:**B

**文章编号:**1006-2009(2009)02-0034-03

## Cloud Point Extraction / Separation / Enrichment and Spectrofluorimetric Determination for Alpha Naphthol in Water Samples

LIU Qing, WANG Can, ZHAO Chang-chun, DU Bai-xiang, WU Hong

(Department of Chemistry, Xuzhou Normal University, Xuzhou, Jiangsu 221116, China)

**Abstract:** A cloud point extraction/separation/enrichment was used to determine alpha naphthol in the water by spectrofluorimetry with non-ionic surface active agent Triton X-114. The effective factors of cloud point were optimized that included sample of acidity, volume fraction of surface active agent, concentration of sodium hydroxide solution, balance temperature and time. The interferences of inorganic ions and coexistent organic materials were discussed. The good linearity was in range from 0.010 mg/L to 0.400 mg/L; detection limits 3.0  $\mu$ g/L; RSD of standard solution 4.8%; spiked recoveries of water samples from 94.3% to 103%.

**Key words:** Alpha naphthol; Cloud point extraction; Spectrofluorimetry; Water quality

酚类化合物具有致癌、致畸、致突变的潜在毒性<sup>[1]</sup>。酚类化合物中的萘酚是农药、染料、医药等行业的重要中间体,生产过程中产生的含萘酚废水一旦排入水环境,会对水生生物和人类健康产生威胁。因此,建立环境水样中萘酚快速准确的分析方法非常重要。萘酚有两种同分异构体—— $\alpha$ -萘酚和  $\beta$ -萘酚,目前其测定方法主要有紫外分光光度法<sup>[2]</sup>、荧光光度法<sup>[3]</sup>、电化学法<sup>[4]</sup>、高效液相色谱法<sup>[5]</sup>、气相色谱法<sup>[6]</sup>和毛细管电泳法<sup>[7]</sup>等。

环境水样中萘酚含量不高,测定前的样品预富集很有必要<sup>[6]</sup>。浊点萃取是一种环保型液-液萃取分离富集技术,在有机污染物的分离分析中应用前景广阔<sup>[8]</sup>。荧光光度法简单、经济,适用于有机污染物的分析。利用阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠提高  $\alpha$ -萘酚荧光光度法检测灵敏度的应

用已有报道<sup>[9]</sup>,而浊点萃取与荧光光度法联用测定有机污染物的报道目前很少。今基于非离子表面活性剂 Triton X-114,建立了浊点萃取分离富集荧光光谱测定水中  $\alpha$ -萘酚的新方法。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

F-4500型荧光光度计,日本日立公司;DK-S26型电热恒温水浴锅,上海森信实验仪器有限公司;pHS-3B型精密 pH 计,上海精科雷磁仪器公

收稿日期:2008-09-18;修订日期:2008-12-15

基金项目:江苏省自然科学基金资助项目(BK2008121);江苏省高校自然科学基金资助项目(07KJB150112)

作者简介:刘青(1987—),女,江苏徐州人,本科,从事环境分析化学研究工作。

司; 800 型离心沉淀器, 上海手术机械厂。

500 mg/L  $\alpha$ -萘酚标准溶液: 称取适量  $\alpha$ -萘酚 (中国医药集团上海化学试剂公司), 用少量乙醇溶解后加水稀释配制而成, 于冰箱 4 °C 下保存; 1.00 mg/L  $\alpha$ -萘酚标准工作溶液, 由  $\alpha$ -萘酚标准溶液稀释而成; 0.1% Triton X-114 (Amresco 公司进口分装) 溶液; 磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液: 用 0.2 mol/L 磷酸氢二钠溶液和 0.1 mol/L 柠檬酸溶液配制而成, pH 值为 6.2; 0.15 mol/L 氢氧化钠溶液; 所有试剂均为分析纯; 试验用水为二次蒸馏水。

## 1.2 试验方法

准确移取一定体积的 1.00 mg/L  $\alpha$ -萘酚标准工作溶液于 15.0 mL 离心管中, 加入 0.1% Triton X-114 溶液 2.0 mL、磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液 2.0 mL, 用二次蒸馏水稀释定容。于 40 °C 水浴加热 40 min 后, 以 4 000 r/min 离心 5 min, 弃去水相, 用 0.15 mol/L 氢氧化钠溶液将胶束相分散稀释至 2.0 mL。静置后, 以 310 nm 波长激发, 发射波长 460 nm 处测定荧光强度 (IF), 同时制备 1 份试剂空白。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\alpha$ -萘酚的荧光发射光谱

$\alpha$ -萘酚 (记作 ROH) 的荧光光谱受溶液酸碱环境影响很大。尽管在弱酸性水溶液中,  $\alpha$ -萘酚吸光受激成为 ROH\*, 但在其寿命期内, 仅有很少一部分经酸式分解成为 RO<sup>-</sup>\* 后发出荧光, 未离解的 ROH\* 则被猝灭而不产生荧光<sup>[10]</sup>。在碱性溶液中,  $\alpha$ -萘酚主要以 RO<sup>-</sup>的形式存在, 吸光受激成为 RO<sup>-</sup>\* 后, 能产生明显荧光。该试验用氢氧化钠溶液分散稀释经浊点萃取后表面活性剂相中的  $\alpha$ -萘酚, 在 310 nm 处激发,  $\alpha$ -萘酚的荧光发射光谱见图 1。发射波长为 460 nm 时,  $\alpha$ -萘酚的荧光强度最大。该试验选择荧光激发波长为 310 nm, 发射波长为 460 nm。

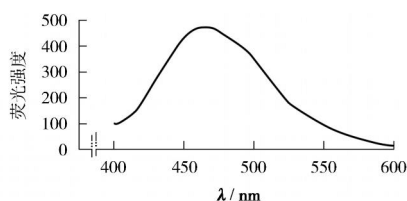


图 1  $\alpha$ -萘酚的荧光发射光谱

### 2.2 样品 pH 值的影响

考察了  $\alpha$ -萘酚溶液 pH 值对浊点萃取效率的影响, 结果表明, 当 pH 值为 6~6.5 时, 浊点萃取后  $\alpha$ -萘酚的荧光强度最大。 $\alpha$ -萘酚的 pKa 值为 9.34<sup>[9]</sup>, 当 pH 值为 6~6.5 时, 几乎完全以 ROH 的形式存在。该试验用磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液控制样品 pH 值为 6.2。样品 pH 值对荧光强度的影响见图 2。

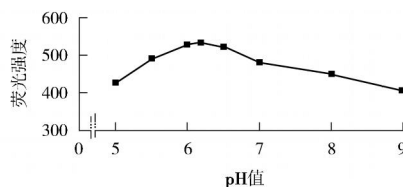


图 2 样品 pH 值对荧光强度的影响

固定磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液的 pH 值为 6.2, 考察了缓冲溶液加入体积对  $\alpha$ -萘酚萃取的影响。试验表明, 加入缓冲溶液 2.0 mL 以上,  $\alpha$ -萘酚的荧光强度趋于稳定的最大值。该试验选择加入 pH 值为 6.2 的磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液 2.0 mL。

### 2.3 Triton X-114 溶液体积分数的影响

为降低相比, 固定离心管中加入 Triton X-114 溶液 2.0 mL, 考察对  $\alpha$ -萘酚荧光强度的影响。试验表明, 随着 Triton X-114 体积分数增加, 荧光强度逐渐增大, 当体积分数达到 0.1% 后, 荧光强度趋于最大值。该试验选择 Triton X-114 溶液体积分数为 0.1%。Triton X-114 溶液体积分数对荧光强度的影响见图 3。

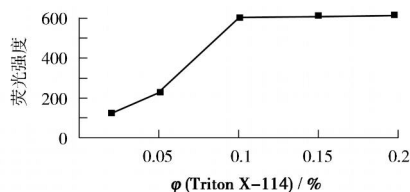


图 3 Triton X-114 溶液体积分数对荧光强度的影响

### 2.4 氢氧化钠溶液浓度的影响

浊点萃取后加入氢氧化钠溶液, 目的是分散和稀释表面活性剂相中的  $\alpha$ -萘酚, 从而有利于荧光测定。考察了氢氧化钠溶液浓度对  $\alpha$ -萘酚荧光强度的影响, 结果表明, 当其浓度为 0.15 mol/L

时,  $\alpha$ -萘酚的荧光强度达到最大。氢氧化钠溶液浓度对荧光强度的影响见图 4。

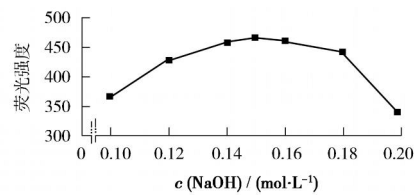


图 4 氢氧化钠溶液浓度对荧光强度的影响

2.5 平衡温度和时间的影响

浊点萃取的平衡温度通常要求高出浊点温度  $15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。考察了浊点萃取体系平衡温度和时间的影响, 结果表明, 在  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  水浴中加热  $40\text{ min}$ , 可使 Triton X-114 析相, 同时可保证  $\alpha$ -萘酚萃取完全。

2.6 干扰离子或物质的影响

考察了常见无机离子和可能共存的有机物的干扰。对于  $0.200\text{ mg/L}$   $\alpha$ -萘酚溶液, 当相对误差  $\leq \pm 5\%$  时,  $200$  倍以上的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ ,  $1\,000$  倍以上的  $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{K}^{+}$ 、 $\text{Cl}^{-}$ 、 $\text{NO}_3^{-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  不干扰测定;  $20$  倍以上的苯酚、苯甲酸、邻氨基酚、 $1,4$ -对苯二酚和  $\alpha$ -萘乙酸不产生干扰。 $2$  倍以上的  $\beta$ -萘酚会产生干扰, 因而当  $\alpha$ -萘酚和  $\beta$ -萘酚共存时, 可考虑利用同步荧光技术消除干扰。

2.7 方法线性、检出限与精密度

用该方法测定  $\alpha$ -萘酚工作曲线, 以质量浓度为横坐标、荧光强度为纵坐标, 回归方程为  $y = 13.1 + 2.34 \times 10^3 x$ , 相关系数  $r = 0.9986$ , 线性范围为  $0.010\text{ mg/L} \sim 0.400\text{ mg/L}$ 。以  $3\sigma$  确定方法检出限为  $3.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 。 $0.200\text{ mg/L}$   $\alpha$ -萘酚标准溶液  $11$  次测定的相对标准偏差为  $4.8\%$ 。

2.8 水样测定与加标回收试验

取  $10.0\text{ mL}$  自来水和河水样品, 用该方法测定, 并作加标回收试验, 结果见表 1。

表 1 水样测定与加标回收试验结果 ( $n = 3$ )

| 样品  | 加标量 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 回收率 / % |
|-----|--------------------------------------------|--------------------------------------------|---------|
| 自来水 | —                                          | —                                          | —       |
|     | 0.200                                      | 0.206                                      | 103     |
|     | 0.300                                      | 0.283                                      | 94.3    |
| 河水  | —                                          | —                                          | —       |
|     | 0.200                                      | 0.205                                      | 102     |
|     | 0.300                                      | 0.292                                      | 97.3    |

3 结语

建立了浊点萃取分离富集荧光光谱测定水中  $\alpha$ -萘酚的方法, 优点在于: ①基于 Triton X-114 对  $\alpha$ -萘酚的浊点萃取分离, 提高了荧光分析的选择性; ②由于浊点萃取对分析物富集及形成的胶束微环境对  $\alpha$ -萘酚荧光的增强作用, 显著提高了分析灵敏度。建立的方法简单、经济、环保, 适用于环境水样中痕量  $\alpha$ -萘酚的测定。

[参考文献]

[1] 范苓, 夏豪刚. 气相色谱-质谱法测定水中五氯酚[J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13(1): 33-34.

[2] 周雯, 王育良. 紫外分光光度法测定乙萘酚含量[J]. 药物分析杂志, 1995, 15(1): 577-578.

[3] 胡敬田, 杨景和, 周广军, 等. 荧光同步扫描-双波长标准加入法同时测定  $\alpha$ -萘酚和  $\beta$ -萘酚[J]. 分析化学, 1996, 24(9): 1059-1061.

[4] 孙伟, 韩军英.  $\alpha$ -萘酚的电化学性质及示差脉冲伏安法测定[J]. 化学分析计量, 2003, 12(4): 10-12.

[5] 于成峰. 高效液相色谱法测定染发剂中  $\alpha$ -萘酚[J]. 化学世界, 2000, 41(2): 101-103.

[6] 苗秀生, 田虹. 固相微萃取-气相色谱法分析水中痕量 1-萘酚[J]. 分析试验室, 1999, 18(5): 69-71.

[7] 王炎, 李宣东. 同时测定  $\alpha$ -萘酚和  $\beta$ -萘酚的毛细管区带电泳法[J]. 分析测试学报, 2002, 21(6): 65-67.

[8] 申进朝, 邵学广. 浊点萃取技术及其在有机化合物分离分析中的应用[J]. 化学进展, 2006, 18(4): 482-487.

[9] GU IFANG J, LIL J, JING Q, et al. Determination of carbaryl and its metabolite 1-naphthol in water samples by fluorescence spectrophotometer after anionic surfactant micelle-mediated extraction with sodium dodecylsulfate[J]. Spectrochim Acta A, 2007, 67(2): 460-464.

[10] 郑用熙, 巫森鑫. 介质环境性质对 1-萘酚的酸碱平衡及荧光光谱的影响[J]. 分析化学, 1992, 20(9): 1013-1018.