

流动注射化学发光法检测水相中溶解臭氧浓度

靳保辉¹ 何 鹰² 庄峙厦^{1,2} 王小如^{*1,2}¹(厦门大学现代分析科学教育部重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门 361005)²(国家海洋局第一海洋研究所, 青岛 266061)

摘 要 基于碱性水溶液中臭氧氧化鲁米诺产生化学发光的现象, 建立了利用流动注射化学发光技术检测水体溶解臭氧 (DO_3) 的方法。检测了较高和较低两部分的 DO_3 浓度范围, 低浓度 DO_3 从 $20 \mu\text{g/L}$ 到 $65 \mu\text{g/L}$, 工作曲线为 $y = 27.658 \ln(X) - 192.75$, 检出限为 $8.5 \mu\text{g/L}$ (7 次空白信号检测); 高浓度 DO_3 从 0.089mg/L 到 0.890mg/L , 线性关系为 $y = 0.0018x - 23.711$ 。溶液中的 DO_3 由靛蓝二磺酸钠法确定。随后利用化学发光系统检测鼓入臭氧气体的自来水, 由工作曲线可以确定自来水中 DO_3 的量。方法简便, 结果准确。

关键词 臭氧, 鲁米诺, 流动注射, 化学发光

1 引 言

臭氧在自然界中氧化能力仅次于氟。在酸性溶液中, 其氧化还原电位为 2.10V , 能消除水中因含有有机物而产生的异味, 能褪去水体中因含铁、锰等碳物质所带来的颜色; 臭氧作用水体能够减少水中悬浮颗粒, 降低水体的化学和生物耗氧量; 臭氧对杀灭细菌和病毒等微生物也有显著效果。由于其强的氧化能力, 臭氧被广泛应用于水处理和食品消毒保鲜等领域。臭氧气体在水中能够形成臭氧的物理溶液^[1], 其溶解性受到水相温度、通入臭氧气泡的尺寸、水相酸碱度和洁净度等影响^[2]。臭氧在水中的溶解度约为氧气的 13 倍, 但实际应用中检测到的 DO_3 浓度很难超过几 mg/L , 而且根据设计往往低于 1.0mg/L 。

臭氧的广泛应用使得 DO_3 的测定十分重要。常用的方法有碘量法、紫外分光光度法和靛蓝法等方法, 它们具有各自的优缺点^[3]。如碘量法检测灵敏度高, 但共存的大多数氧化剂干扰, 反应化学剂量有争议; 紫外分光光度法测定灵敏度较高, 但由于臭氧不稳定, 使该法准确度较低。臭氧分子在 254.7nm 处的直接紫外吸收受到来自同一吸收波长区域的溶解有机物或无机物的潜在干扰。靛蓝法具有好的检测效果, 但需要熟练的操作。利用电化学手段, 多种 DO_3 传感装置被研制出来, 如 ORP 计及其它电子传感器。ORP 计是通过 Pt 或 Au 电极检测氧化还原电势给出体系中 DO_3 的量。其氧化还原检测也受到共存氧化剂干扰; 具有臭氧探头的电子传感器有较好的检测效果, 但探头保护部分的膜寿命较低, 需要经常更换^[4]。

利用化学发光反应的高灵敏性已经成为检测反应物质的理想手段。臭氧的气相化学发光反应已被广泛研究, 与乙烯的发光反应已经成为一种检测气相中臭氧的标准方法 (ISO 10313:1993)。而其液相发光反应却少有报道。基于碱性水溶液中, 臭氧能够氧化鲁米诺产生发光这一现象, 设计了一套流动注射化学发光臭氧检测装置, 用于水中溶解臭氧分析, 取得较好结果。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

2004-02-17 收稿; 2004-06-17 接受

本文系国家 863 计划海洋领域资助项目 (No. 2001AA635120)

IFM-D型流动注射化学发光分析仪(西安瑞迈电子科技有限公司); 臭氧发生器自制(见图 1); Milli-Q 超纯水装置(Millipore); 752型紫外可见分光光度计, 实验装置见图 2。鲁米诺(ACROS, USA); 邻苯二甲酸氢钾为国产优级纯, 其它试剂为分析纯; 水为超纯水。

氧气钢瓶中的氧气通过高压电源控制的臭氧放电管放电, 电离氧气产生臭氧。臭氧与氧气的混合气体在前端混合器中遇到由泵引入的二次水, 并携带二次水一同进入臭氧水发生器。在前端混合器至臭氧水发生器中, 部分臭氧气体溶解于超纯水中, 其余通过废气管道排出。实验过程中, 通过气路中的流量计及电源参数调节来控制臭氧发生量。臭氧水发生器中气液始终更新, 泵 1 转速大于泵 2 转速, 保证 DO_3 在臭氧水发生器中处于动态平衡状态。

2.2 实验方法

放电产生的臭氧溶于超纯水后, 臭氧水溶液由泵引出臭氧水发生器(约 2 mL), 依次和二次水、 NaHCO_3 、鲁米诺和 Co^{2+} 混合, 然后经管路在 PMT 前通过。 NaHCO_3 、 Co^{2+} 、鲁米诺的流速为 0.289 mL/min 。氧化鲁米诺产生的化学发光信号与水中的溶解臭氧浓度相关, 因而可以确定 DO_3 含量。以靛蓝二磺酸钠法对臭氧浓度进行定量测定^[5]。

3 结果和讨论

3.1 分析条件的优化

在实验过程中, 发现 NaHCO_3 、 Co^{2+} 和鲁米诺浓度、二次水的流速均能影响发光强度。合适的实验条件, 对优化信号有很大帮助。逐一对实验条件进行分析, 结果见表 1。未含 DO_3 的超纯水与鲁米诺混合后也能产生发光现象, 这很大程度上是由于水体中存在 H_2O_2 所致。尽管发光强度较低, 扣除背景保证检测灵敏度和准确性是必要的。

在水相中, 臭氧能够水解生成 $\cdot\text{OH}$, 其氧化能力强于臭氧, 可以氧化鲁米诺发光, 干扰臭氧测定。选择 NaHCO_3 作为 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂, 能够消除 $\cdot\text{OH}$ 触发产生的发光干扰^[6]。同时, 如果检测水样中存在一些金属离子, 如 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Cr^{3+} 等可以催化鲁米诺氧化发光反应, 增强发光强度。因此, 在流动注射系统中引入高浓度的 Co^{2+} 催化臭氧氧化鲁米诺发光反应, 利用相对浓度高几个数量级的 Co^{2+} 作为其它水体中存在的微量或痕量离子的掩蔽剂, 消除体系中存在的金属离子干扰。

3.2 工作曲线的测定

由图 2 可知, 改变泵 2 泵 3 的转速可以在不影响整个系统流速的前提下改变流动体系中 DO_3 含量。对应的在泵 2 带动下的含 DO_3 的水和在泵 3 带动下的超纯水的流速, 及发光信号见表 2。化学发光信号为 100 s 积分结果。体系中臭氧含量由靛蓝二磺酸钠法标定。臭氧浓度从 $20 \mu\text{g/L}$ 到 $65 \mu\text{g/L}$ 范围内, 发光信号呈 $y = 27.658 \ln(X) - 192.75$ 线性关系(见表 2)。检出限为 $8.5 \mu\text{g/L}$ (7 次空白信号)。

表 2 显示臭氧的线性范围受到系统设计局限, 线性范围较窄。为了增加溶液中 DO_3 含量, 一个 500 mL 的洗瓶被选择作为臭氧水发生器, 替代原来设计的 2 mL 体积的臭氧水发生器。臭氧气体连续鼓入 500 mL 超纯水中, 60 min 使得 DO_3 饱和后, 不间断继续通入臭氧, 保证 DO_3 含量在实验过程中不发生变化。重复以上工作曲线的测定步骤, 500 mL 超纯水所含 DO_3 经靛蓝二磺酸钠法测定为 1.068 mg/L 。

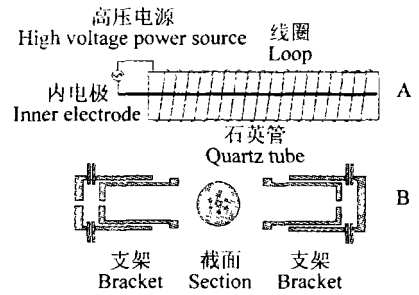


图 1 臭氧发生器

Fig 1 Ozone generator

A. 臭氧发生器工作原理图 (circuit design of ozone generator); B. 支架剖面图 (profile chart of bracket).

表 1 检测水中臭氧分析方法简单优化结果

Table 1 Simplex optimization for the DO_3 determination showing the range, starting conditions and optimum conditions of each variable

变量 Variable	范围 Range (mol/L)	开始状态 Starting conditions (mol/L)	优化状态 Optimum conditions (mol/L)
C_{NaHCO_3}	$10^{-3} \sim 0.5$	5×10^{-3}	0.2
$C_{\text{Lum inol}}$	$10^{-6} \sim 10^{-3}$	5×10^{-6}	1×10^{-4}
Lum inol pH	10^{-13}	10.6	12.3
$C_{\text{Co}^{2+}}$	$10^{-6} \sim 10^{-3}$	7.5×10^{-6}	2×10^{-3}
PMT 电压 Photomultiplier tube voltage (V)	600~1000	600	900

以不同泵速进样后经超纯水稀释得到的不同浓度的 DO_3 含量溶液。检测结果见表 3。表 3 中的化学发光信号为 100 s 积分结果(鲁米诺浓度增加到 1×10^{-3} mol/L, 保证其浓度的过量)。同样, 根据靛蓝二磺酸钠比色法测定的臭氧含量与化学发光法得到的信号作图可以得到工作曲线。其线性方程为 $y = 0.0018x - 23.711$, $r = 0.9916$ 。可见在含 DO_3 较高浓度范围内, 化学发光信号与 DO_3 也有一定的线性关系。通过这种线性关系可以测定未知 DO_3 。

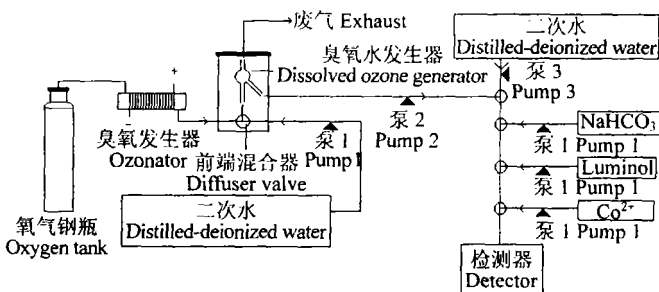


图 2 实验装置

Fig 2 Experimental set-up

表 2 不同泵速条件下的发光信号及体系中臭氧含量

Table 2 The chemiluminescence (CL) signals and the concentrations of DO_3 in solutions at different flow rate

臭氧水流速 Flow rate of DO_3 water (mL/min)	二次水流速 Flow rate of distilled-deionized water (mL/min)	100秒化学发光积分信号 Signal of CL (mA·s)	臭氧浓度 Concentration of ozone ($\mu\text{g/L}$)
0	0.424	1653	0
0.0353	0.388	2267	20.17
0.0706	0.353	2849	28.53
0.141	0.282	4759	41.67
0.212	0.212	7177	50.25
0.282	0.141	9563	63.33
0.353	0.0706	11659	65.49

3.3 自来水样的测定

取 200 mL 的自来水于 500 mL 洗瓶中, 连续鼓入臭氧气体 30 min 后, 立即采用靛蓝二磺酸钠比色法测定其 DO_3 含量为 0.843 mg/L。同时采用流动注射化学发光系统测定自来水样(鲁米诺浓度为 1×10^{-3} mol/L), 以 0.4236 mL/min 泵速对自来水直接进样。测定发光信号通过图 4 工作曲线的线性关系 $y = 0.0018x - 23.711$ 得到自来水中 DO_3 的量。5 次测定平均值为 0.818, RSD 为 8.54%, 方法快速简便。结果表明, 化学发光检测结果接近靛蓝二磺酸钠比色测定结果, 方法之间的偏差为 3.06%。

化学发光检测系统中引入 NaHCO_3 , 避免了臭氧在水中分解产生 $\cdot\text{OH}$ 而干扰 DO_3 测定。但水体中共存的其它氧化剂, 如 H_2O_2 , KMnO_4 等均能干扰 DO_3 测定。因此, 流动注射化学发光系统不适合自然水体 DO_3 含量的检测, 适用于跟随臭氧发生器后检测 DO_3 , 或其它涉及水处理和臭氧消毒中的 DO_3 含量测定。

表 3 不同泵速条件下的发光信号及体系中臭氧含量 (洗瓶作为臭氧水发生器)

Table 3 The CL signals and the concentrations of DO_3 in solutions at different flow rate (washing bottle used as dissolved ozone generator)

臭氧水流速 Flow rate of DO_3 water (mL/min)	二次水流速 Flow rate of distilled-deionized water (mL/min)	100秒化学发光积分信号 Signal of CL (mA·s)	臭氧浓度 Concentration of ozone (mg/L)
0	0.424	1725	0
0.0353	0.388	4.863×10^4	0.089
0.0706	0.353	9.797×10^4	0.178
0.141	0.282	1.744×10^5	0.356
0.212	0.212	2.715×10^4	0.534
0.282	0.141	3.736×10^5	0.712
0.353	0.0706	5.082×10^5	0.890

References

- Horvath M., Bilitzky I., Huttner J. *Ozone*. New York: Elsevier, 1985. 350~351.

- 2 Khadr M A, Yousef A E, K in J-G. *Journal of Food Science*, **2001**, 66(9): 1242~ 1252
- 3 Chu Jinyu (储金宇), Wu Chundu (吴春笃), Chen Wanjin (陈万金), Chen Zhigang (陈志刚). *Ozone Technique and Application* (臭氧技术及应用). Chemistry Industry Press (化学工业出版社), **2002** 195~ 203
- 4 Kihan L B. *Water Conditioning & Purification*, **2002**, 44(1): 35~ 36
- 5 Bader H, Hoigné J. *Water Res*, **1981**, 15: 449~ 456
- 6 Glaze W H, Lay Y, Kang J W. *Ind. Eng. Chem. Res*, **1995**, 34(7): 2314~ 2323

Detem ination of Ozone in Aqueous by Flow-Injection Analysis with Chem ilum inescence Detection

Jin Baohui¹, He Ying², Zhuang Zhixia^{1, 2}, Wang Xiaoli^{* 1, 2}

¹(The Key Laboratory of Analytical of Ministry of Education, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

²(The First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061)

Abstract Utilizing the phenomenon that hinol can be oxidized by the dissolved ozone to produce lum inescence and a new method of using chem ilum inescence to detem ine the concentration of ozone in aqueous was established in this study. Ozone generated by an ozonator dissolved in distilled water by bubbling which was diluted to different concentration ozone solutions by FI system. The CL emission result was directly proportional to the concentration of ozone in solution. The work curve of $y = 27.658\ln(X) - 192.75$ was acquired for the concentration range of ozone from 20 $\mu\text{g/L}$ to 65 $\mu\text{g/L}$ and the detection limit was 8.5 $\mu\text{g/L}$. Another work curve of $y = 0.0018x - 23.711$ was also acquired for the high concentration of ozone from 0.089 mg/L to 0.890 mg/L. The concentration of ozone was measured by indigo method. An ozonated drinking water sample was analyzed through FIA-CL method. It shows that the result is credible and the method is convenient.

Keywords Ozone, hinol, flow injection, chem ilum inescence

(Received 17 February 2004; accepted 17 June 2004)

《有机化合物结构鉴定与有机波谱学》的英文版出版

该书的英文(加增补)版,《Structural Identification of Organic Compounds with Spectroscopic Techniques》近期已经由 WILEY-VCH 出版。书中对核磁共振、质谱、红外和拉曼光谱的基础理论作了深入的阐述,详细地阐明了有机化合物的谱图解析方法,汇集了波谱学领域研究和应用的最新进展,如脉冲场梯度技术、液相色谱-核磁共振联用、扩散排序谱技术等,是波谱学基础理论与实际应用相结合的仪器分析类的工具书,也可作为研究生的教材。作者宁永成教授也在该书中融入和归纳了解析谱图的规律和心得。

该书由诺贝尔奖获得者 Richard R Emst 教授作序,给予了高度评价。更详细的介绍可查阅亚马逊网站(<http://www.amazon.com>)。