doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2016.04.014

ZnO NPs 增敏流动注射化学发光法检测雨水中的 H₂O₂

陈 华,陈祖琴,杨 敏,谢 雪

(重庆大学化学化工学院,重庆400044)

摘 要:基于 ZnO 纳米颗粒(ZnO nanoparticles, ZnO NPs) 增敏 luminol-H₂O₂ 化学发光,结合流动注射技术,研究建立一种简单、快速、灵敏地测定雨水中微量 H₂O₂ 的方法。考察 pH,ZnO NPs、luminol 和 H₂O₂ 浓度对化学发光的影响。在优化条件下,H₂O₂ 浓度在 0.06~20 μ mol/L 范 围内,H₂O₂ 浓度的对数(lg c)和化学发光峰面积的对数(lg A)具有良好的线性关系,检出限 (LOD)为0.016 μ mol/L (3 σ)。将此方法应用于雨水中微量 H₂O₂ 的测定,回收率为 95%~102%, RSD (n=11)为 2.41%。

关键词:Luminol;ZnO 纳米颗粒;H₂O₂;雨水 **中图分类号:**O657.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-582X(2016)04-112-06

Determination of H₂O₂ in rainwater using flow injection chemiluminescence enhanced by ZnO nanoparticles

CHEN Hua, CHEN Zuqin, YANG Min, XIE Xue

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P.R.China)

Abstract: Based on the fact that the ZnO nanoparticles (ZnO NPs) can enhance the weak chemiluminescence (CL) of the luminol- H_2O_2 system, a simple, fast and sensitive flow injection CL method was developed for the determination of H_2O_2 in rainwater. Experimental parameters affecting CL were optimized, including pH and concentrations of ZnO NPs, luminol and H_2O_2 . Under optimal conditions, the logarithm of CL peak area (lg A) is linear with the logarithm of the concentration (lg c) of H_2O_2 when the concentration of H_2O_2 ranges from 0.06 to 20 μ mol/L and its limit of detection is 0.016 μ mol/L(3 σ). The method has been successfully applied to the determination of H_2O_2 in rainwater, giving recovery rate in the range of 95%~102% and RSD (n=11) of 2.41%.

Keywords: luminol; ZnO NPs; H₂O₂; rainwater

过氧化氢(H₂O₂)是参与环境和生物过程中的一种重要化合物^[1]。因具有氧化漂白、高效杀菌和易分解 等特点,H₂O₂ 被广泛用于食品和工业生产中。但超量或非法添加 H₂O₂,易导致环境污染。已证明 H₂O₂ 是环境中氧化 SO₂ 生成 H₂SO₄ 最为有效的氧化剂,而形成的 H₂SO₄ 是引起酸雨的主要原因,这是全球严重 的环境问题^[2]。因此,检测雨水中 H₂O₂ 的含量可为环境信息提供重要的指标。

已有多种测定 H₂O₂ 的方法报道,包括滴定分析法^[3]、荧光分析法^[4-5]、分光光度法^[6-7]、电化学法^[8]等。 这些方法各有优点,但存在着选择性差和灵敏度低等不足。化学发光法具有灵敏度高、线性范围宽、仪器设

收稿日期:2016-03-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21005092)。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21005092).

作者简介:陈华(1977-),男,重庆大学副教授,主要从事分析化学研究,(E-mail)chenhuacqu@aliyun.com。

备简单、操作方便和分析快速等优点,并已得到了广泛研究与应用[9-11]。

纳米材料由于具有特殊的物理和化学性质被广泛应用于各个领域中。近年来,纳米材料也被应用于化 学发光分析中,被用来开发各种新型的高灵敏、高选择性的检测方法和器件^[12-13]。ZnO NPs 是一种 n 型半导 体化合物,表现出很好的光催化活性,具有制备简单、价格便宜和形貌易控制等优点,已被广泛应用于光催 化^[14-15]、工业催化^[16]、气体传感器^[17]和太阳能电池^[18]等中。Li 等^[19]发现 ZnONPs 促进 Luminol-H₂O₂ 化 学发光现象,并研究了 ZnO 纳米粒径大小对 Luminol-H₂O₂ 发光的影响。笔者在前人研究的基础上,系统研 究了该方法的分析特性和影响因素,并结合流动注射技术,建立了流动注射化学发光分析方法,并应用于雨 水中微量 H₂O₂ 含量的测定。该方法具有简单、快速、灵敏度高、线性范围宽及重现性好等特点。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

IFFM-E型流动注射化学发光分析仪(西安瑞迈分析仪器有限公司);UV-2450紫外-可见分光光度计(日本 SHIMADZU公司);电子天平(日本 SHIMADZU公司);数显恒温磁力搅拌器(金坛市双捷实验仪器厂); 高速冷冻离心机 GL-16A(上海菲洽尔分析仪器有限公司);KQ-100B型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限 公司);DELTA320 pH 计(梅特勒-托利多仪器有限公司);艾柯 DZG-303A 纯水制备仪(成都唐氏康宁科技 发展有限公司);ZEISS Libra200 透射电镜(德国 ZEISS 公司)。

Luminol(Aladdin 公司); 甲醇(分析纯,重庆川东化工有限公司); EDTA、Na₂CO₃、NaHCO₃、Zn (CH₃COO)₂ • 2H₂O 和 NaOH(分析纯,成都市科龙化工试剂厂);实验用水为去离子水。

1.2 标准溶液的配制

准确称取 0.442 9 g luminol,用 0.1 mol/L NaOH 溶液溶解,并定容至 250 mL 棕色容量瓶中,配制成 10 mmol/L鲁米诺储备液,在 4 ℃下避光保存,放置 7 d 后使用。根据需要,用 0.1 mol/L Na₂CO₃-NaHCO₃ (pH 9.83)缓冲溶液稀释成所需浓度,即配即用。

1.3 ZnO 纳米颗粒(ZnO NPs)的制备

参照文献[20]制备 ZnO NPs:称取 3.2927 g Zn(CH₃COO)₂ • 2H₂O(0.03 mol),溶于 100 mL 的甲醇溶 液。在室温常压下,超声 10 min,得到澄清透明的溶液。将溶液转移到圆底烧瓶中,在反应温度 60 ℃下回 流,用磁力搅拌器不断搅拌,反应 24 h,反应结束后冷却到室温。转速为1 300 r/min 离心分离 10 min。先用 甲醇洗涤除去副产物,然后用水洗涤甲醇,得到单相 ZnO NPs。重复实验,制备一定量的 ZnO NPs。电镜分 析结果表明,制备的 ZnO NPs 形状为球形,粒径为 36 nm。

1.4 化学发光的测定

采用图 1 所示流路研究 luminol-ZnO NPs-H₂O₂ 的化学发光。实验条件:luminol 浓度为 0.10 mmol/L; luminol 溶液 pH 为 9.83; ZnO NPs 质量浓度为 0.10 g/L; H₂O₂ 浓度为 0.10 mmol/L; 蠕动泵转速为 20 r/min。



2 结果与讨论

2.1 ZnO 纳米颗粒促进化学发光

考察在 luminol-H₂O₂ 体系中添加 ZnO NPs 后的影响,结果如图 2 所示。在没有 ZnO NPs 存在的条件 下,luminol-H₂O₂ 有微弱的化学发光。ZnO NPS 是一种半导体材料,在光照条件下,当一个具有超过半导体 的隙带能量的光子射入 ZnO NPs,一个电子从价带被激发到导带,其后留下了一个空穴。被激发到导带上的 电子容易被溶解在溶液中的氧气捕获,生成超氧阴离子自由基(O₂⁻⁻),O₂⁻⁻ 经过一系列过程可快速转变为 羟基自由基('OH)^[21]。同时价带的空隙把周围环境中的羟基变成'OH。因此,加入的 ZnO NPs 可催化分 解 H₂O₂ 产生一些活性中间产物如'OH 和 O₂^{--[22-23]},而这些自由基与 luminol 反应生成 luminol 自由基。 Luminol 自由基和'OH 反应,从而增强化学发光,其增强倍数大约为 3 倍。ZnO NPs 的加入,增强了 luminol-H₂O₂ 化学发光,放大发光信号,提高灵敏度。

2.2 实验条件的选择

2.2.1 不同 ZnO NPs 质量浓度对化学发光的影响

考察 ZnO NPs 质量浓度对化学发光的影响,其结果如图 3 所示。ZnO NPs 质量浓度在 0.025~0.10 g/L 时,化学发光峰面积(A)随 ZnO NPs 质量浓度增加而增加,当质量浓度达到 0.10 g/L 时,峰面积达到最大; 当 ZnO NPs 质量浓度大于 0.10 g/L 时,该体系化学发光的峰面积随着 ZnO NPs 质量浓度的增大而减小。 可能的原因是 ZnO NPs 质量浓度的增大而发生聚集降低光催化性能,从而影响产生自由基的速率^[24]。当 ZnO NPs 发生聚集时,质量传递和遮蔽效应可能也会降低自由基的生成,纳米粒子表面活性理论也表明活性 表面对纳米颗粒的反应速率起着重要的作用^[25]。后续研究选择 ZnO NPs 质量浓度为 0.10 g/L。



2.2.2 不同 luminol 浓度对化学发光的影响

Luminol 浓度会影响化学发光,结果如图 4 所示。当 luminol 浓度范围在 0.01~0.10 mmol/L 时,化学 发光峰面积随着 luminol 浓度增加而增大,当 luminol 浓度大于 0.10 mmol/L 时,化学发光峰面积增加不明 显,趋于平衡。后续研究采用 luminol 的浓度为 0.10 mmol/L。

2.2.3 不同 luminol 溶液 pH 对化学发光的影响

考察 luminol 溶液 pH 对化学发光的影响,结果如图 5 所示。当 luminol 溶液 pH 范围在 9.26~9.83 时, 发光峰面积随着 pH 的增加而增加,达到 9.83 时,峰面积达到最大值。当 luminol 溶液 pH 大于 9.83 后,发光峰面积不断下降。luminol 在酸性溶液中反应活性很低,在碱性条件下反应活性高,因此 luminol 溶液 pH 值在 9.26~9.83 范围内对 luminol 的发光具有很大的影响^[26]。后续研究采用 luminol 溶液 pH 值为 9.83。





2.2.4 不同 H₂O₂ 浓度对化学发光的影响

 H_2O_2 浓度对 luminol-ZnO NPs- H_2O_2 体系化学发光的 影响如图 6 所示。当 H_2O_2 浓度范围在 0.01~0.10 mmol/L 时,化学发光峰面积随着 H_2O_2 浓度的增加而增加,当 H_2O_2 浓度大于 0.10 mmol/L 后,峰面积增加不明显,趋于 平衡。后续研究采用的 H_2O_2 浓度为 0.1 mmol/L。

2.3 线性范围、检测限和重现性

根据优化条件: ZnO NPs 质量浓度为 0.10 mg/L; luminol浓度为 0.10 mmol/L; luminol溶液 pH为 9.83,测 定雨水中 H₂O₂ 的浓度。实验得到 H₂O₂ 的浓度在 0.06~ 20 μ mol/L 范围内, H₂O₂ 浓度的对数(lgc)和化学发光峰 面积的对数(lg A) 具有良好的线性关系,线性关系为 lg A=0.751 6lg c+8.719 2(r²=0.995 9, n=11)。根据 IUPAC(3 σ)规定,计算方法的检出限(LOD)为 0.016 μ mol/L。 平行测定浓度为 0.4 μ mol/L 的 H₂O₂ 标准溶液 11 次,其相



图 5 luminol 溶液 pH 对化学发光的影响 Fig.5 Effect of the pH of luminol solution on CL



对标准偏差为 2.41%。与采用其他方法测定 H_2O_2 含量的文献相比(如表 1),本实验方法能够获得较低的检测限和较宽的线性范围。

表 1 其他方法测定 H_2O_2 分析参数比较 analysis parameter of this work with some established methods for H O

Table 1	Comparison analys	is parameter	of this	work	with	some	established	methods	for	H_2O_2
---------	-------------------	--------------	---------	------	------	------	-------------	---------	-----	----------

分析方法	线性范围/(mol・ L^{-1})	检出限/(mol・ L^{-1})	引用文献
紫外分析	$5.0 imes 10^{-7} \sim 1.0 imes 10^{-4}$	2.0×10^{-7}	[6]
电化学分析	$5.0 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-5}$	5×10^{-7}	[8]
化学发光	$2.0 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-5}$	1×10^{-7}	[27]
高效液相色谱	$8.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-5}$	4×10^{-9}	[28]
本实验法	$6.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-5}$	1.6×10^{-8}	

2.4 干扰实验

为了检查该实验方法的选择性,选择雨水中可能含有的干扰离子,在选定的实验条件下,以浓度为 0.4 μmol/L的 H₂O₂ 进行干扰实验,以相对误差±5%作为干扰水平上限。结果如表 2 所示,从表中可以得 到除 Fe³⁺以外,其他离子均无明显的干扰,加入适量的 NaF 可以消除 Fe³⁺的干扰。

Table 2Effect of coexisting ion	
干扰物质	可容许浓度比
Na^+ , K^+ , Cl^- , Br^- , NO^{3-} , F^-	1 000
$\mathrm{HPO}_4^{2^-}$, $\mathrm{SO}_4^{2^-}$	500
Ca^{2+} , NH^+_4	200
HSO_3^- , Mg^{2+}	100
Zn^{2+} , Ni^{2+}	50
Cu^{2+} , SO_3^{2-}	10
${ m Mn}^{2+}$, ${ m Co}^{2+}$	5
\mathbf{Fe}^{3+}	1

表 2 干扰离子的影响 able 2 Effect of coexisting i

2.5 样品分析

收集得到不同时间的雨水,过滤后,用标准加入法测定雨水中 H₂O₂ 的含量,同时对样品进行回收率测定,回收率在 95% ~ 102%之间,其结果如表 3 所示。

取样时间	样品浓度/(μ mol·L ⁻¹)	标准加入量/(μ mol·L ⁻¹)	测得总量/($\mu mol \cdot L^{-1}$)	回收率/%
		0.2	0.59 ± 0.001 9	102
20140621-早上	0.39	0.4	0.77 ± 0.003 2	97
		0.8	1.17 ± 0.002 6	98
	0.20	0.1	0.30 ± 0.002 1	96
20140621-中午		0.2	0.40 ± 0.005 3	96
		0.4	0.58 ± 0.009 1	95

表 3 雨水中 H₂O₂ 的测定结果 Table 3 Resuts of analysis of hydrogen peroxide in rainwater

3 结 论

笔者基于 ZnO NPs 能够增强 luminol-H₂O₂ 化学发光,建立了 luminol-ZnO NPs-H₂O₂ 流动注射化学 发光体系。应用此方法测定雨水中微量 H₂O₂,得到了比较满意的结果。H₂O₂ 浓度在 0.06~20 μ mol/L 范 围内,H₂O₂ 的 lg *c* 和 lg A 具有良好的线性关系,LOD 为 0.016 μ mol/L(3 σ),回收率为 95%~102%,RSD (*n*=11)为 2.41%。与其他方法相比,此方法具有简便、快速、灵敏、线性范围宽、重现性好等特点。

参考文献:

- [1] Wang C L, Mulchandani A. Ferrocene-conjugated polyaniline-modified enzyme electrodes for determination of peroxides in organic media[J]. Analytical Chemistry, 1995, 67(6): 1109-1114.
- [2] Sakugawa H, Kaplan I R, Tsai W T, et al. Atmospheric hydrogen-peroxide[J]. Environmental Science & Technology, 1990, 24(10): 1452-1462.
- [3] Klassen N V, Marchington D, Mcgowan H C E. H2O2 Determination by the I3- Method and by KMnO4 Titration[J]. Analytical Chemistry, 1994, 66(18): 2921-2925.
- [4] Li J, Dasgupta P K, Tarver G A. Pulsed excitation source multiplexed fluorometry for the simultaneous measurement of multiple analytes. Continuous measurement of atmospheric hydrogen peroxide and methyl hydroperoxide.[J]. Analytical Chemistry, 2003, 75(5): 1203-1210.
- [5] Xu C, Zhang Z. Fluorescence determination of hydrogen peroxide using hemoglobin as a mimetic enzyme of peroxidase[J]. Analytical Sciences, 2001, 17(12): 1449-1451.
- [6] Luo W, Abbas M E, Zhu L, et al. Rapid quantitative determination of hydrogen peroxide by oxidation decolorization of methyl orange using a Fenton reaction system[J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 629(1-2): 1-5.

- [7] Chang Q, Deng K J, Zhu L H, et al. Determination of hydrogen peroxide with the aid of peroxidase-like Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as the catalyst[J]. Microchimica Acta, 2009, 165(3/4): 299-305.
- [8] Upadhyay A K, Ting T W, Chen S M. Amperometric biosensor for hydrogen peroxide based on coimmobilized horseradish peroxidase and methylene green in ormosils matrix with multiwalled carbon nanotubes[J]. Talanta, 2009, 79(1):38-45.
- [9] Qin W. Flow injection chemiluminescence-based chemical sensors[J]. Analytical Letters, 2002, 35(14): 2207-2220.
- [10] Su Y Y, Chen H, Wang Z M, et al. Recent advances in chemiluminescence[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2007, 42(2): 139-176.
- [11] Zhang L J, Chen Y C, Zhang Z M, et al. Highly selective sensing of hydrogen peroxide based on cobaltethylenediaminetetraacetate complex intercalated layered double hydroxide-enhanced luminol chemiluminescence [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 193: 752-758.
- [12] Su Y Y, Xie Y, Hou X D, et al. Recent advances in analytical applications of nanomaterials in liquid-phase chemiluminescence[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2014, 49(3): 201-232.
- [13] Giokas D L, Vlessidis A G, Tsogas G Z, et al. Nanoparticle-assisted chemiluminescence and its applications in analytical chemistry[J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2010, 29(10): 1113-1126.
- [14] Stroyuk A L, Granchak V M, Korzhak A V, et al. Photoinitiation of buthylmethacrylate polymerization by colloidal semiconductor nanoparticles[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 162(2/3): 339-351.
- [15] Sydorov D, Smertenko P, Piryatinski Y, et al. Electrochemically assembled planar hybrid poly(3-methylthiophene)/ZnO nanostructured composites[J]. Electrochimica Acta, 2012, 81: 83-89.
- [16] Moezzi A, McDonagh A M, Cortie M B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 185/186: 1-22.
- [17] Karimi M, Saydi J, Mahmoodi M, et al. A comparative study on ethanol gas sensing properties of ZnO and ZnO. 94Cd0.06O nanoparticles[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2013, 74(10): 1392-1398.
- [18] Guérin V M, Rathousky J, Pauporté T. Electrochemical design of ZnO hierarchical structures for dye-sensitized solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, 102: 8-14.
- [19] Li S F, Zhang X M, Du W X, et al. Chemiluminescence Reactions of a Luminol System Catalyzed by ZnO Nanoparticles[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(3): 1046-1051.
- [20] Hosono E, Fujihara S, Kimura T, et al. Non-basic solution routes to prepare ZnO nanoparticles[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2004, 29(2): 71-79.
- [21] Lawrence G D, Mavi A, Meral K. Promotion by phosphate of Fe(III)-and Cu(II)-catalyzed autoxidation of fructose[J]. Carbohydrate Research, 2008, 343(4): 626-635.
- [22] Biparva P, Abedirad S M, Kazemi S Y. ZnO nanoparticles as an oxidase mimic-mediated flow-injection chemiluminescence system for sensitive determination of carvedilol[J]. Talanta, 2014, 130: 116-121.
- [23] Li S F, Zhang X M, Du W X, et al. Chemiluminescence Reactions of a Luminol System Catalyzed by ZnO Nanoparticles[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(3): 1046-1051.
- [24] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, et al. Critical-review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydorogen-atoms and hydroxyl radicals ('OH/ 'OH) in aqueous-solution[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17(2):513-886.
- [25] Hotze E M, Bottero J Y, Wiesner M R. Theoretical Framework for Nanoparticle Reactivity as a Function of Aggregation State[J]. Langmuir: the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2010, 26(13): 11170-11175.
- [26] Xu H, Su K H, Che W R, et al. Theoretical study on the chemiluminescence mechanisms of luminol-DMSO-NaOH system[J]. Acta Chimica Sinica, 2006, 64(19): 1981-1987.
- [27] Hanaoka S, Lin J M, Yamada M. Chemiluminescent flow sensor for H₂O₂ based on the decomposition of H₂O₂ catalyzed by cobalt(II)-ethanolamine complex immobilized on resin[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 426(1): 57-64.
- [28] 徐金荣,陈忠明.高效液相色谱-荧光检测法测定环境样品中的过氧化物[J].色谱,2005,23(4):366-369.
 XU Jinrong, CHEN Zhongming. Determination of peroxides in environmental samples by high performance liquid chromatography with fluorescence detection[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2005, 23(4): 366-369. (in Chinese)

(编辑 张 苹)