

同步荧光法同时测定苯甲酸和水杨酸的研究

张勇* 李少霞 朱亚先 许永新 黄贤智

(厦门大学环境科学中心*, 化学系, 厦门, 361005)

张幸义

(河南师范大学化学系, 新乡, 453002)

摘要 根据苯甲酸与水杨酸在酸性条件下荧光光谱出现的差异,用同步荧光法同时测定其混合物中二组份。苯甲酸及水杨酸的检测限分别为0.24 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和0.25 $\mu\text{g}/\text{mL}$,相对标准偏差分别为1.3%和1.2%。方法用于商品杀菌防腐剂中苯甲酸与水杨酸的同时测定,结果满意。

关键词 同步荧光法 苯甲酸 水杨酸 同时测定

苯甲酸与水杨酸是商品用防腐与杀菌剂的主要成份。由于二者的化学性质极为相似,其混合物中各自含量的常规分析法繁琐费时。同步荧光法自七十年代建立以来^[1],以其能够简化光谱、减少光谱重叠、操作简单快速的突出优点,大大提高了荧光性质非常相似的化合物同时测定的灵敏度和选择性^[2-5]。但是用同步荧光法进行混合物中上述两组份同时测定未见报导。随着该类防腐剂与杀菌剂的应用越来越普及,建立快速、准确的同时检测苯甲酸与水杨酸的新方法是十分必要的。

实 验 部 分

1 仪器与试剂

日立650—10S型荧光分光光度计。仪器激发与发射单色仪通带宽度为7nm。实验温度为室温。1.0mol/L的硫酸水溶液;分别称取适量的苯甲酸钠(A. R.)和水杨酸(C. P.)溶于1.0mol/L硫酸水溶液后,分别配制成1000.0mg/L的苯甲酸和水杨酸标准储备液,采用逐级稀释法用1.0mol/L硫酸稀释至所需浓度,并按适当比例配成混合液;pH=6.9的 $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 缓冲溶液;0.1mol/L NaOH溶液;实验用水为二次去离子水。

2 实验方法

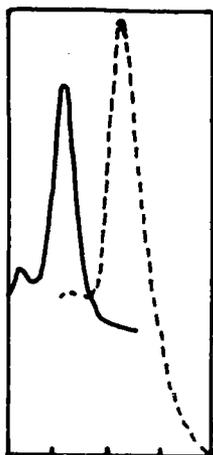
将一定浓度的苯甲酸与水杨酸的混合溶液转入1cm石英池、置于池架中。设置仪器的扫描速度挡于“Both”位置,灵敏度档置于适当位置。在激发波长260nm~380nm(或发射波长295nm~415nm,340nm~460nm)的范围内分别保持 $\Delta\lambda = 35\text{nm}$, $\Delta\lambda = 80\text{nm}$ ($\Delta\lambda = \lambda_{\text{em}} - \lambda_{\text{ex}}$)进行同步扫描,得到苯甲酸与水杨酸混合物的同步荧光光谱。

结果与讨论

苯甲酸与水杨酸结构非常相似,仅有一个—OH取代基的差别,在中性或碱性介质

* 通讯联系人

中,二者的激发和发射光谱峰位几乎相同。我们发现在 1.0mol/L 的 H_2SO_4 介质中,苯甲酸的激发、发射峰明显蓝移,而水杨酸的激发、发射峰则明显红移,两者荧光光谱出现较大差异(图 1、2)。我们利用这一显著差异在不同 $\Delta\lambda$ 值下进行混合物中二组份同时测定。



220 265 310 355(nm)

Fig. 1 Excitation spectra of benzoic acid (—) and salicylic acid(---) in 1.0mol/L H_2SO_4 respectively.



360 395 430 465 500(nm)

Fig. 2 Emission spectra of benzoic acid (—) and salicylic acid(---) in 1.0mol/L H_2SO_4 respectively.

1 实验条件下苯甲酸、水杨酸以及二者混合物的同步荧光光谱

取 10.0 $\mu g/mL$ 的苯甲酸、10.0 $\mu g/mL$ 的水杨酸以及二者混合液(10.0 $\mu g/mL$ 苯甲酸和 5.0 $\mu g/mL$ 水杨酸),在上述实验条件下扫描各自及混合物的同步荧光光谱,如图 3、4。

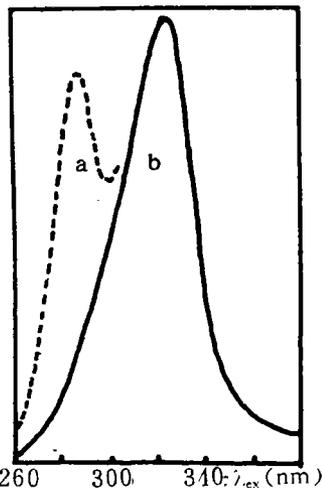


Fig. 3 Synchronous fluorescence spectra of benzoic acid (a) and salicylic acid (b) in monocomponent, respectively; (a) and (b) were obtained with $\Delta\lambda=35nm$ and $80nm$, respectively.

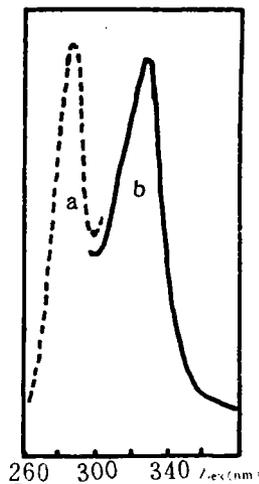


Fig. 4 Synchronous fluorescence spectra of benzoic acid (a) and salicylic acid (b) in mixtures, respectively; (a) and (b) were obtained with $\Delta\lambda=35nm$ and $80nm$, respectively.

从图中可看出,二者混合物的同步荧光峰与各自单组分的同步荧光峰位置一致。当 $\Delta\lambda=35\text{nm}$,苯甲酸的同步荧光峰位置在 285nm 处,此时不出现水杨酸的同步荧光峰,对苯甲酸测定无干扰;当 $\Delta\lambda=80\text{nm}$,水杨酸的同步荧光峰位于 320nm 处,此时在 285nm 出现一苯甲酸同步荧光峰,但不干扰水杨酸测定。

2 $\Delta\lambda$ 值的选择

$\Delta\lambda$ 值的选择在同步荧光分析法当中占重要地位, $\Delta\lambda$ 值选择的合适与否直接影响到方法的灵敏度与选择性^[6]。为了选择适合于本法的 $\Delta\lambda$ 值,分别试验了 $\Delta\lambda$ 值为:15、20、30、35、40、45、80nm 对混合物溶液同步荧光峰的影响,根据所得两组份的同步荧光峰的分辨情况、平滑程度以及相对峰高值,选择 $\Delta\lambda=35\text{nm}$ 测定苯甲酸、 $\Delta\lambda=80\text{nm}$ 测定水杨酸。

3 工作曲线

实验中我们观察到苯甲酸、水杨酸混合溶液中二者荧光强度与各单组分荧光强度有一定差别,而实际样品为二者混合物,为消除系统误差,采用混合标准溶液作工作曲线。

配制一系列不同浓度比例的苯甲酸及水杨酸标准混合溶液(苯甲酸与水杨酸浓度比分别为 20:1,15:2.5,10:5,5:10,2.5:15,1:20),用上述实验方法测量各自的相对荧光强度——荧光峰高,并用其各自峰高值对其浓度作图,结果表明二者在 1.0~20.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内有良好的线性关系,其线性拟合方程及相关系数分别为 $I_{\text{苯甲酸}} = -0.78 + 0.88x$, $r_{\text{水杨酸}} = 0.9981$; $I_{\text{苯甲酸}} = 0.45 + 0.55x$, $r_{\text{苯甲酸}} = 0.9957$ 。式中 I_f 表示相对荧光强度,单位为 cm, x 为待测组份浓度,单位为 $\mu\text{g/mL}$ 。

4 方法的精密度及检测限

配制 9 份含苯甲酸为 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 、水杨酸为 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 标准混合溶液,在上述实验条件下平行测定,得苯甲酸、水杨酸的相对标准偏差分别为 1.3%,1.2%。

取 1.0 mol/L H_2SO_4 平行测定 9 次,得到空白测量标准偏差,以 3 倍空白的标准偏差除以工作曲线斜率,求得该方法对苯甲酸和水杨酸的检测限分别为:0.24 $\mu\text{g/mL}$ 和 0.25 $\mu\text{g/mL}$ 。

5 样品分析

称取 0.050g 商品用杀菌防腐剂,用少量 1.0 mol/L H_2SO_4 溶解后,转入 50mL 容量瓶中,用 1.0 mol/L H_2SO_4 定容。移取上述溶液 0.15mL 及 0.20mL 分别于 10mL 容量瓶中,用 1.0 mol/L 的 H_2SO_4 定容。按实验方法扫描样品的同步荧光光谱,测量荧光光谱中苯甲酸与水杨酸的相对荧光强度一峰高值,代入各自线性拟合方程求出各自含量,见表 1。

Table 1 Results of analysis in of the real sample

No.	Benzoic Acid($\Delta\lambda=35\text{nm}$)	Salicylic Acid($\Delta\lambda=80\text{nm}$)
	($\mu\text{g/mL}$)	($\mu\text{g/mL}$)
1	3.10	12.
2	3.17	12.
3	3.22	12.
Average value	3.16	12.
Measured percentage	21.	21.
of sample	1%	2%

6 回收率实验

按照上述实验方法,用标准加入法测定样品加入回收率,结果见表2:

Table 2 Recovery of benzoic acid and salicylic acid

	Benzoic Acid($\Delta\lambda=35\text{nm}$)			Salicylic Acid($\Delta\lambda=80\text{nm}$)		
Known ($\mu\text{g/mL}$)	3.16	3.16	3.16	12.24	12.24	12.24
Added ($\mu\text{g/mL}$)	4.00	4.00	4.00	1.00	1.00	1.00
Found ($\mu\text{g/mL}$)	7.02	6.90	6.57	13.0	13.55	12.81
Recovery(%)	98.0	96.4	91.8	98.2	102.3	96.8

参 考 文 献

- 1 Lloidy J. B. F. ; Nature, 1971, 231:64
- 2 Weiner E. R. ; Anal. Chem. , 1978, 50:1583
- 3 Munoz A. de la Pene, Salinas F. and Duran M. S. ; Anal. Chim. Acta. , 1991, 255: 317
- 4 Lazaro A. B. M. , Garcia J. H. , Rodriguez J. J. S. ; Fresenius J. Anal. Chem. , 1992, 343:509
- 5 Rodriguez J. J. S. , Garcia J. H. . Suarez M. M. B and Lazaro A. B. M. ; Analyst, 1993, 118(6):917
- 6 张勇,黄贤智,许金钧,陈国珍;分析化学,1994, 22(5):445

Study on Simultaneous Determination of Benzoic Acid and Salicylic Acid by Synchronous Fluorimetry

Zhu Ya-xian* , Li Shao-xia, Zhang Xing-yi**

Zhang Yong, Xu Yong-xin, Huang Xian-zhi

(*Chemistry of Environmental Science Reaserch* and*

Chemistry Department of Xiamen University, Xiamen, 361005)

(*Chemistry Department of Henan Normal University** , Xinxiang, 453002)*

Abstract Based on the evident difference of fluorescence spectra characteristics between benzoic acid and salicylic acid in 1.0mol/L aqueous H_2SO_4 solution, a new method has been established for simultaneous determination of benzoic acid and salicylic acid in mixtures by synchronous flourimetry. The detection limits of benzoic acid and salicylic acid are: 0.24 $\mu\text{g/mL}$ and 0.25 $\mu\text{g/mL}$, respectively. The relative standard deviation are: 1.3% and 1.2%, respectively. The method has been successfully used to analyse benzoic acid and salicylic acid in commercial preservative and bactericide simultaneously.

Keywords Synchronous fluorimetry, Benzoic acid, Salicylic acid, Simultaneous determination