

紫外分光光度法测定苯胺类化合物的 注意事项及解决方法

李娟¹, 张晓阳², 曲平¹, 薛亚东³

(1. 金华市环境监测中心站, 浙江金华 321013; 2. 金华市环境监测中心站, 浙江金华 321013; 3. 金华市中心医院, 浙江金华 321000)

摘要:对国标法(GB 11889-89)中的N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法测定水中苯胺类化合物进行了深入研究, 同时指出了苯胺类化合物测定全过程中应注意的问题及解决方法。应用改进过的方法测定水中苯胺类化合物, 方法快速、准确、简便, 检出限为0.03 mg/L。应用该方法分别对金华市地表水及工业废水中的苯胺类化合物进行检测, 加标回收率为93.1%~104%。

关键词:苯胺类化合物; 紫外分光光度法; N-(1-萘基)-乙二胺

中图分类号: X832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-8719(2012)-03-0062-04

NOTES AND SOLVING METHODS FOR THE DETERMINATION OF ANILINE DERIVATIVES BY ULTRAVIOLET SPECTROPHOTOMETRY

LI Juan¹, ZHANG Xiao-yang², QU Ping¹, XUE Ya-dong³

(1. Jinhua Environmental Monitoring Center, Jinhua, Zhejiang, 321013, China; 2. Jinhua Environmental Monitoring Center, Jinhua, Zhejiang, 321013, China; 3. Jinhua Municipal Central Hospital, Jinhua, Zhejiang, 321000, China)

Abstract: The determination of aniline derivatives by ultraviolet spectrophotometry of the national standard (GB 11889-89) have been studied in depth. At the same time, the notes and solutions have been specified during the entire process. The improved method was simple, rapid, and accurate, and the detection limit was 0.03 mg/L. The surface water and industrial waste water of Jinhua city was detected respectively, and the average recoveries were from 93.1% to 104%.

Keywords: aniline derivatives, ultraviolet spectrophotometric method, N-(1-naphthyl) ethylenediamine

1 前言

苯胺类化合物除广泛应用于化工、印染和制药等工业生产外, 还是合成药物、染料、杀虫剂、高分子材料、炸药等的重要原料之一, 具有致癌和致突变的作用^[1-6]。苯胺及其衍生物可以通过吸入、食入或透过皮肤吸收而导致中毒, 能通过形成高铁

血红蛋白造成人体血液循环损害, 可直接作用与肝细胞, 引起中毒性损害。这类化合物进入机体后通过血脑屏障而与大量类脂质的神经系统发生作用, 引起神经系统的损害。

苯胺类化合物一般在环境中残留, 它对环境造成的污染随着它的广泛应用而日趋严重, 因此分析环境样品中的苯胺类化合物是十分重要的。美国、日本等国把苯胺类化合物列入主要监测

项目或优先监测的污染物黑名单^[7]。在我国,苯胺类化合物也被列为环境重点污染物并制定了最高容许排放浓度^[8]。在已颁布的污水综合排放标准(GB8978-88)中规定了苯胺类化合物的排放标准,并制订了分析苯胺类化合物的标准方法——萘乙二胺偶氮光度法。但该方法对所用N-(1-萘基)-乙二胺盐酸(NEDA)试剂的质量要求甚高,NEDA常因质量问题不能全部溶解,致使溶液出现浑浊。同时,采用固体硫酸氢钾(KHSO₄)或无水碳酸钠(Na₂CO₃)调节试液的pH值,较难掌握。针对上述问题,我们对标准方法进行改进,建立了更加简便、快速、准确的方法,取得满意的测定结果。

2 方法原理

苯胺类化合物在酸性条件下与亚硝酸盐重氮化,再与NEDA偶合,生成紫红色染料,进行分光光度法测定,测量波长为545 nm。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

pH计;电热恒温水浴锅;25 ml具塞玻璃比色管;光程10 mm石英比色皿;722分光光度计。精密pH试纸0.5~5.0;新制备去离子水或蒸馏水;分析纯试剂:KHSO₄、Na₂CO₃、亚硝酸钠(NaNO₂)、氨基磺酸铵(NH₄SO₃NH₂)、NEDA、硫酸(H₂SO₄);国家环保部标样所苯胺标准溶液100 μg/ml。

3.2 苯胺标准使用溶液的制备

将苯胺标准溶液(100 μg/ml)用0.05 mol/L硫酸溶液稀释成浓度为10.0 μg/ml的标准使用溶液(临用现配)。

4 结果与讨论

4.1 水样的采集与保存

水样中苯胺类化合物含量高低不等,苯胺类化合物暴露于空气中易氧化变色,水样的采集与保存对分析结果影响较大,应严格执行标准规范。采集水样应用硬质玻璃瓶,保存时间不得超过24 h,如不能及时进行测定,需置4℃下保存,保存时间不得超过两周。

4.2 pH值的调节

在萘乙二胺偶氮光度法中,苯胺与亚硝酸盐重氮化再与NEDA偶合,反应的最佳pH范围是

1.5~2.0。标准方法以加固体KHSO₄ 50 mg左右来调节pH值,实际操作过程中需反复调节观察,操作繁琐,且易影响分析精密度,并且多次沾取试液更易造成式样损失和沾污。

参考《水和废水监测分析方法(第四版)》,在一系列苯胺标准溶液(水样)中加水至10 ml混匀后,用滴管滴加200 g/L KHSO₄溶液6滴(约0.3 ml),用精密pH计测定,其pH值为1.8,正好控制在pH值条件范围内,所绘制的校准曲线稳定,线性关系良好。

4.3 NEDA浓度的控制

标准方法对所用NEDA的质量要求较高,但NEDA常因质量问题不能全部溶解,溶液常出现浑浊。实验发现,如果将NEDA水溶液浓度由原来的2% 1.0 ml改为0.4% 2.5 ml,则溶液不会出现浑浊,而且零浓度空白吸光度远低于原方法。配制NEDA溶液时,需在水浴上温热至溶液清亮并全部溶解,贮存于棕色玻璃瓶中,冰箱保存。此溶液不宜多配,当溶液混浊时应重新配制。

4.4 显色温度的选择

考虑到温度过高会使空白吸光度增大、有色物质受热分解,温度过低显色反应不完全,实际测定中,控制显色反应温度26±4℃,恒温显色30 min,能够保证显色反应彻底、灵敏度高而且稳定性好。当条件不具备时,可将样品测定与标准曲线绘制同时进行以消除温度影响。

4.5 分析方法的线性

标准样品的配制:于7个25 ml具塞比色管中,分别加入苯胺标准使用溶液0,0.25,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00 ml,各加水至10 ml,摇匀。加6滴200 g/L KHSO₄溶液调节pH至1.5~2.0,加1滴5% NaNO₂溶液,摇匀,放置3 min。加入2.5% NH₄SO₃NH₂溶液0.5 ml,充分振荡后,放置3 min。待气泡除尽,加入0.4% NEDA溶液,用水稀释至刻度,摇匀,放置30 min。于545 nm波长处,用10 mm比色皿,以水为参比测定吸光度。以苯胺含量(μg)对应空白校正吸光度绘制校准曲线,求出它们的线性关系和相关系数见表1。

表1 标准曲线测定结果

苯胺(μg)	0	2.5	5.0	10	20	30	40
A	0.020	0.059	0.095	0.175	0.326	0.49	0.655
ΔA	0	0.039	0.075	0.155	0.306	0.459	0.635
回归方程	Y=a+bx=1.57×10 ⁻² x-0.003 r=0.9996						

4.6 检出限

检出限测定的目的是确定实验室测定的检出限是否低于方法规定的检出限。当测定的检出限小于或等于方法规定的检出限时,为合格,可继续进行实验;当测定的检出限大于方法规定的检出限时,需检查原因,直至测定的检出限合格为止。

与标准曲线绘制步骤相同,每天测一对最低浓度点($n=2$),共测五天($m=5$),由此计算出最低检出限,结果如表2:

表2 检出限测定结果

编号	1	2	3	4	5	
空白值(mg/L)	C_1	0.16	0.15	0.16	0.15	0.15
	C_2	0.15	0.16	0.15	0.15	0.15
空白浓度值 标准偏差	$S_{wb} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (C_{1i} - C_{2i})^2}{m \times n}}$				5.5×10^{-3}	
方法检测限	$L = 2\sqrt{2} \cdot t_{f(0.05)} \cdot S_{wb}$				0.03(mg/L)	

备注: $t_{f(0.05)}=2.015$ $f=m(n-1)=5$

4.7 精密度的测定

实验室采用高、中、低3中不同浓度的样品,每个样品平行测定6次,分别计算不同含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数(表3)。

表3 精密度测试数据表

	高浓度	中浓度	低浓度
测定结果(mg/L)	1 25.0	10.6	2.65
	2 25.1	10.2	2.72
	3 25.5	10.1	2.66
	4 26.1	10.2	2.61
	5 25.7	10.4	2.66
	6 25.3	10.5	2.59
平均值 \bar{x} (mg/L)	25.4	0.3	2.65
标准偏差 S (mg/L)	0.41	0.20	0.045
相对标准偏差/%	1.6	1.9	1.7

4.8 准确度的确定

向蒸馏水中加入 $5.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯胺标准溶液,按照 GB 11889-89 水样预处理方法进行水样前处理,然后按照 3.5 所述操作进行分析,分析结果见表4。

表4 自配水样的分析结果

化合物名称	加入量	实测量	平均加标回收率(%)	RSD($n=6$)
苯胺	5.00	4.98	99.6	4.1

4.9 实际样品测试

4.9.1 金华市地表水的测定

取金华市金华江水样,按照 GB 11889-89 水样预处理方法进行水样前处理,然后按照 3.5 所述操作进行分析,测得苯胺含量小于方法检测限。

4.9.2 工业废水分析结果

从金华市某染料厂采废水样,按照 GB 11889-89 水样预处理方法,立即进行废水预处理,然后按照 3.5 所述操作进行分析,加标回收率为 93.1%~104% ($n=6$)。分析测定结果可知,废水中含有苯胺类化合物 0.14 mg/L 。

5 结论

通过对标准方法进行改进,建立了更加简便、快速、准确的方法,取得满意的测定结果。实验证明,使用改进过的方法测定水中的苯胺类化合物,灵敏度高、检出限低、重现性好、操作简便、分析速度快、成本低,其分析的精密度和准确度均可满足清洁水的测定要求,适用于水样中苯胺类化合物的分析测试。

参考文献

- [1] Fedeles BI, Zhu AY, Young KS, et al. J. Biol. Chem., 2011, 286 (39): 33910.
- [2] Liu S, Wang L, Tian J, et al. J. Colloid Interface Sci., 2011, 363 (2): 615.
- [3] Joe CL, Tan KL. J. Org. Chem., 2011, 76(18): 7590.
- [4] Mo LY, Liu SS, Zhu YN, et al. Bull Environ. Contam. Toxicol., 2011, 87(4): 473.
- [5] Oh WK, Kim S, Kwon O, et al. J. Nanosci. Nanotechnol., 2011, 11(5): 4254.
- [6] Patil NR, Melavanki RM, Kapatkar SB, et al. Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc., 2011, 79(5): 1985.
- [7] 周文敏,寇洪如,王湘君.环境优先污染物.北京:中国环境科学出版社.1989:59,114.
- [8] 周文敏,寇洪如.中国环境优先污染物黑名单研究.中国环境优先监测研究课题组.1989.