

# 阻抑动力学光度法测定废水中痕量邻二硝基苯

徐文军\*, 韩长秀

(临沂师范学院化学系, 临沂 276005)

**摘 要** 基于在 HCl 介质中, 痕量邻二硝基苯能灵敏地阻抑  $\text{KBrO}_3$  氧化二甲基黄褪色, 建立了一种测定痕量邻二硝基苯的新方法, 并研究了反应的最佳条件和动力学参数。方法线性范围为  $0 \sim 0.024 \mu\text{g}/\text{mL}$ , 可用于环境水样中邻二硝基苯的测定。

**关键词** 阻抑; 动力学光度法; 邻二硝基苯; 二甲基黄

中图分类号: O657.32 文献标识码: A 文章编号: 1000-072X(2005)06-0056-03

邻二硝基苯是一种重要的化工原料, 也是一种对环境和人体危害极大的有毒物质, 而且很难降解。随着工业生产的迅速发展, 各种工业废水中邻二硝基苯的排放量日益增加, 严重污染了环境, 危害人体健康。目前已报道的用于测定邻二硝基苯的方法主要有电分析法<sup>[1,2]</sup>。动力学光度法由于使用仪器简单, 操作简便, 已逐步在有机物分析中得到应用<sup>[3-5]</sup>, 但用于邻二硝基苯的测定报道很少<sup>[6]</sup>。作者发现在 HCl 介质中, 痕量邻二硝基苯能灵敏地阻抑  $\text{KBrO}_3$  氧化二甲基黄褪色的指示反应, 从而建立了阻抑动力学光度法测定痕量邻二硝基苯的新方法。可用于环境水样中邻二硝基苯的测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

752 型紫外可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司); 501 型超级恒温槽(江苏实验仪器厂); HCl 1 mol/L;  $\text{KBrO}_3$  溶液 0.001 mol/L; 二甲基黄溶液  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L; 邻二硝基苯标准溶液: 准确称取分析纯邻二硝基苯 0.2500 g 于烧杯中, 加入少量乙酸乙酯及无水乙醇将其溶解, 然后移入 250 mL 容量瓶中, 定容, 得到  $1000 \mu\text{g}/\text{mL}$  邻二硝基苯的储备液。临用时逐级稀释成  $0.2 \mu\text{g}/\text{mL}$  的工作液。所用试剂均为分析纯以上, 实验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 实验方法

在两支 10 mL 比色管中, 分别加入 0.6 mL 二甲基黄溶液, 0.5 mL 1 mol/L HCl, 再在其中一支比色管中加入适量邻二硝基苯工作液, 另外一支不加。最后在两支比色管中分别加入 1.0 mL 0.001 mol/L  $\text{KBrO}_3$  溶液, 用水稀释定容, 摇匀, 同时放入  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  的恒温水浴中加热 5 min, 迅速取出, 流水冷却至室温。用 1 cm 比色皿, 以水为参比, 于波长 512 nm 处分别测定阻抑体系的吸光度  $A$  和非阻抑体系的吸光度  $A_0$ , 并计算  $\Delta A = A - A_0$  值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收曲线

按照实验方法扫描得吸收曲线(如图 1), 从图 1 看出, 加入邻二硝基苯后, 吸光度明显增大, 说明邻二硝基苯对该反应有显著的阻抑作用, 两体系最大吸收波长均在 512 nm 处, 且形状相同, 故本实验选择 512 nm 为测定波长。

### 2.2 试剂用量

固定反应温度为  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , 反应时间 5 min, 邻二硝基苯用量为  $0.2 \mu\text{g}$ 。分别改变二甲基黄、HCl、 $\text{KBrO}_3$  的用量, 按实验方法进行试验, 结果表明, 二甲基黄用量在  $0.4 \sim 0.6 \text{ mL}$ , HCl 用量在  $0.4 \sim 0.6 \text{ mL}$ ,  $\text{KBrO}_3$  用量在  $0.8 \sim 1.1 \text{ mL}$  范围内,  $\Delta A$  较大且稳定。故实验选用二甲基黄 0.6 mL, HCl 0.5 mL,  $\text{KBrO}_3$  1.0 mL。

\* 收稿日期: 2004-07-05; 修订日期: 2004-09-06

作者简介: 徐文军(1962-), 男, 副教授

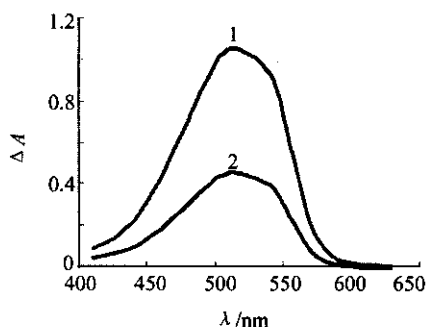


图 1 吸收曲线

Fig. 1 Absorption spectra

1-0.6 mL 二甲基黄 + 0.5 mL HCl + 1.0 mL KBrO<sub>3</sub>; 2-1 + 邻二硝基苯

### 2.3 反应温度与表观活化能

60 °C 以下该反应几乎不进行, 高于 60 °C 反应速度逐渐加快。在 60~90 °C 之间随着反应温度的升高 ΔA 逐渐增大。当反应温度超过 90 °C 时, ΔA 值随温度的上升而下降(如图 2 所示)。实验选取反应温度为 90 °C。根据温度曲线和 Arrhenius 公式, 在 75~90 °C 范围内, 以 lgΔA 对 1/t 作图得一直线, 回归方程为:  $\lg \Delta A = 6.932 - 2.560 \times 10^3 \frac{1}{t}$ ,  $r = 0.997$ 。由此可计算出该反应的表观活化能  $E_a = 49.02 \text{ kJ/mol}$ 。

### 2.4 反应时间和反应速率常数

在选定的条件下, 随着反应时间 t 的延长, ΔA 值不断变化, 在 2~5 min 内 ΔA 值随 t 呈线性增长, 如图 3 所示, 其回归方程为:  $\Delta A = 0.0057 + 0.1538t (\text{min})$ ,  $r = 0.9972$ 。故实验选反应时间为 5 min。反应的表观速率常数  $K = 2.56 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

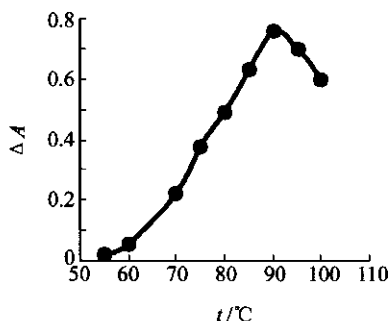


图 2 温度曲线

Fig. 2 Effect of temperature on ΔA

### 2.5 工作曲线

按实验方法, 加入不同量的邻二硝基苯, 分别测定吸光度  $A_0$  与 A, 结果表明, 邻二硝基苯质量浓度在 0~0.024 μg/mL 范围内与 ΔA 呈线性关系, 其回归方程为:  $\Delta A = -0.0781 + 4.1921\rho$  邻二硝基苯 (μg/10 mL),  $r = 0.998$ 。根据 11 次试剂空白试验的标准偏差及工作曲线斜率, 用 3 倍法求得该方法的检出限为  $4.15 \times 10^{-10} \text{ g/mL}$ 。

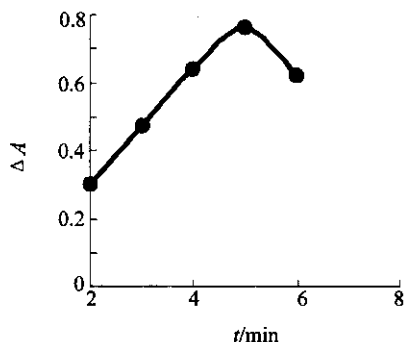


图 3 时间曲线

Fig. 3 Effect of reaction time on ΔA

### 2.6 干扰实验

当邻二硝基苯浓度为 0.02 μg/mL 相对误差在 ±5% 以内时, 试验表明下列倍量的物质不干扰测定: 4000 倍的 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; 500 倍的 Co<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>; 200 倍的 Mn(VI); 100 倍的 Cd<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Bi<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; 50 倍的 Hg<sup>2+</sup>; 40 倍的 Pb<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>; 20 倍的 V(V); 5 倍的 W(VI); 4 倍的 Fe<sup>3+</sup>、Cr(VI)、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; 100 倍的 2,4-二硝基苯酚; 40 倍的苯酚; 10 倍的间苯二酚; 4 倍的水杨酸。在实际样品测定过程中, 如果干扰物影响严重, 可采用乙醚萃取消除<sup>[6]</sup>。

### 3 样品分析

准确移取一定量的市金雀山公园人工湖水(废水 1#)和市农药厂附近水沟内废水(废水 2#), 用二次水稀释适当的倍数后, 用本法测定了其中的邻二硝基苯, 并做标准加入回收实验, 结果见表 1。

表 1 样品测定结果 (  $n = 5$  )

Tab. 1 Determination results of samples by the standard addition method

样品	测得值 $\rho(\mu\text{g/mL})$	平均值 $\rho(\mu\text{g/mL})$	相对标准偏差 RSD/%	标准加入量 $\rho(\mu\text{g/mL})$	回收率 /%
废水 1	0.086, 0.092, 0.088, 0.085, 0.090	0.088	3.25	0.10	99.3
废水 2	0.528, 0.517, 0.504, 0.525, 0.506	0.516	2.1	0.50	101.4

参考文献

- [ 1 ] 张 霞. 环境与健康杂志, 1995, 12( 5 ): 224
- [ 2 ] 刘思东, 张卓勇, 刘 宇等. 分析测试学报, 1998, 17( 1 ): 33
- [ 3 ] 李建平, 张彦斌, 魏小平. 分析化学, 1998, 26( 5 ): 586
- [ 4 ] 鲁越青, 李益民. 理化检验-化学分册, 1999, 35( 6 ): 254
- [ 5 ] 姜聚慧, 冯素玲, 樊 静等. 分析试验室, 2001, 20( 5 ): 35
- [ 6 ] 刘钦伟, 陈国树. 分析化学, 2001, 29( 3 ): 258

**Determination of trace amounts of o-dinitrobenzene by inhibition kinetic spectrophotometry of dimethy yellow** XU Wen-jun\* and HAN Chang-xiu  
( Department of Chemistry, Linyi Normal University, Li-

nyi Shandong 276005 ), Fenxi Shiyanshi, 2005, 24( 6 ): 56 ~ 58

**Abstract :** A new inhibition kinetic spectrophotometric method for the determination of trace amounts of o-dinitrobenzene was proposed. It is based on the inhibitory effect of o-dinitrobenzene on the discoloration of dimethy yellow with  $\text{KBrO}_3$  in dilute HCl solution. The optimum conditions and the kinetic parameters of this reaction were studied. The linear range of determination is 0 ~ 0.24  $\mu\text{g}/10 \text{ mL}$  for o-dinitrobenzene. The method was applied to the determination of o-dinitrobenzene in environmental water samples with satisfactory results.

**Keywords :** Inhibition ; Kinetic spectrophotometry ; o-dinitrobenzene ; Dimethy yellow