

低,黄土性土壤受其母质的影响而表现缺钼症状。

由于土壤中的钼含量低,造成了植物中

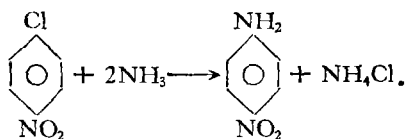
缺钼情况,进而导致人体的缺钼致病。黄土区钼含量的分布与克山病有一定关系。

废水中对、邻硝基苯胺的二元光度测定

汪 树 生 陈 俊 芳

(南 京 化 工 厂)

对硝基苯胺为重要的染料中间体,其工艺过程如下



对硝基苯胺结晶滤出后,其母液即为含胺废水。

根据文献介绍,我们用甲萘酚为显色剂测定硝基苯胺含量。此法简便、灵敏度高,克分子消光系数大于 10^4 ,最低检出浓度为 0.2 毫克/升,相对偏差小于 1.5%。

利用气液色谱对废水萃取液进行分析,废水中有机毒物以对、邻位硝基苯胺为主,其他杂质含量甚微,因此,在比色测定时,可近似按二元体系处理。在同一水样显色液中,测定两个不同波长的吸光度。用 Hirt 等共吸收点法可免去繁琐计算,由工作曲线直接查得对、邻硝基苯胺含量。由于采用 72 型分光光度计,使本法具有普遍推广价值。

实 验 部 分

一、原理

取一定量对、邻硝基苯胺,经显色后,绘制吸收光谱曲线。结果如图 1。

由图可见(A)点为共吸收点,在该点(1)、(2)克分子消光系数相等;(B)点处(1)、(2)克分子消光系数相差较大。

根据朗伯-比耳定律

$$A = \epsilon Cl$$

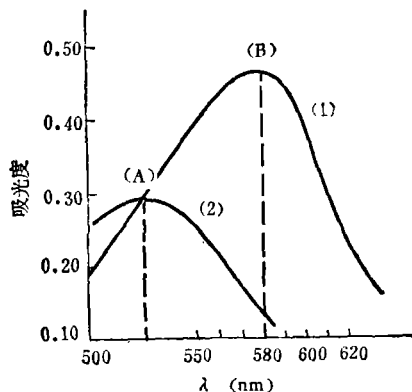


图 1 二元吸收光谱曲线

(1)——对硝基苯胺吸收光谱曲线
(2)——邻硝基苯胺吸收光谱曲线

式中 A ——吸光度, ϵ ——克分子消光系数,
 C ——溶液的浓度, l ——光径

当采用 1 厘米比色皿时, $A = \epsilon C$

对二元体系来说

$$A_{525} = \epsilon_{525}^p \cdot C_p + \epsilon_{525}^o \cdot C_o$$

$$\therefore \epsilon_{525}^p \approx \epsilon_{525}^o$$

$$\therefore A_{525} = \epsilon_{525} \cdot (C_p + C_o) \quad (1)$$

$$A_{580} = \epsilon_{580}^p \cdot C_p + \epsilon_{580}^o \cdot C_o \quad (2)$$

$\frac{(2)}{(1)}$ 得

$$\frac{A_{580}}{A_{525}} = \frac{\epsilon_{580}^p \cdot C_p}{\epsilon_{525} \cdot (C_p + C_o)} + \frac{\epsilon_{580}^o \cdot C_o}{\epsilon_{525} \cdot (C_p + C_o)} \quad (3)$$

因 $\frac{C_o}{C_p + C_o} = 1 - \frac{C_p}{C_p + C_o}$ 代入 (3) 并整理得

$$\frac{C_p}{C_p + C_0} = \frac{\epsilon_{525}^p}{\epsilon_{580}^p - \epsilon_{580}^0} \cdot \frac{A_{580}}{A_{525}} - \frac{\epsilon_{580}^0}{\epsilon_{580}^p - \epsilon_{580}^0} \quad (4)$$

令

$$m = \frac{\epsilon_{525}^p}{\epsilon_{580}^p - \epsilon_{580}^0} \quad b = \frac{-\epsilon_{580}^0}{\epsilon_{580}^p - \epsilon_{580}^0}$$

则 (4) 可改写为

$$\frac{C_p}{C_p + C_0} = m \frac{A_{580}}{A_{525}} + b \quad (5)$$

以 $\frac{C_p}{C_p + C_0}$ 为 y 轴, $\frac{A_{580}}{A_{525}}$ 为 x 轴, 可得一直线方程式 $y = mx + b$

式中 m 为直线斜率, b 为截距

m 、 b 的数值可由实验数据用最小二乘法求得。因此只要测定同一水样 λ_{525} 及 λ_{580} 两波长相应的吸光度, 由上式即可求出对、邻位硝基苯胺的含量, 也可由工作曲线查得总胺量及对位的相对含量。

式中 C_p 、 C_0 为对位及邻位硝基苯胺克分子浓度。

A_{580} 、 A_{525} 为波长 580、525nm 处被测液的吸光度。

ϵ_{580}^p 、 ϵ_{580}^0 为波长 580nm 处对、邻位硝基苯胺克分子消光系数。

ϵ_{525}^p 为波长 525nm 处对、邻位硝基苯胺克分子消光系数。

二、工作曲线的绘制

(一) 仪器及试剂

1. 盐酸 1:5
2. 亚硝酸钠 5%
3. 氢氧化钠 10%
4. 氨基磺酸铵 10%
5. 甲萘酚 0.1%。取化学纯甲萘酚 0.1 克, 加 1% 氢氧化钠 10 毫升, 溶解后用水稀释至 100 毫升。此液久置变质, 低温保存可使用一星期, 夏天须临用前配置。

6. 对、邻位硝基苯胺标准溶液。以 10% 盐酸溶解, 配成 10 微克/毫升。

7. 72 型分光光度计

(二) 总胺量(共吸收点 $\lambda = 525\text{nm}$)工作曲线

分别取对位或邻位硝基苯胺标准溶液(含量为 40—200 微克)于 50 毫升比色管中, 加盐酸 2 毫升, 亚硝酸钠 2 滴, 摇匀放置 5 分钟, 加氨基磺酸铵 1 毫升, 摇动至无气泡产生(约 10 分钟), 加入甲萘酚 1 毫升, 氢氧化钠 3 毫升, 用水稀释至 50 毫升, 在 525 nm 处, 用 1 厘米比色皿测定吸光度 A_{525} , 结果如图 2。

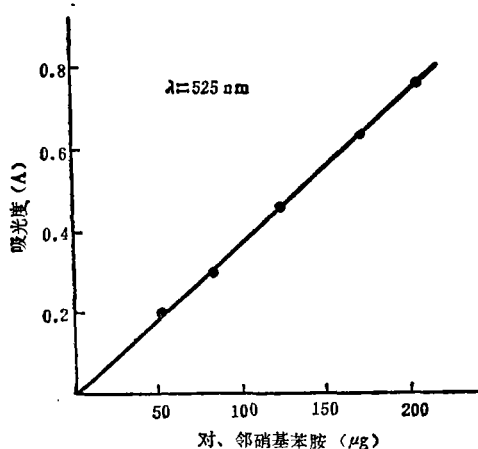


图 2 总胺量工作曲线

(三) 相对含量的工作曲线

绘制方法类似于(二), 在 525 和 580nm 处测定不同比例的二组分标样的吸光度, 以 $p\%$ (即 $\frac{C_0}{C_p + C_0}$) 为纵坐标, $\frac{A_{580}}{A_{525}}$ 为横坐标, 作图, 为一直线(图 3)。

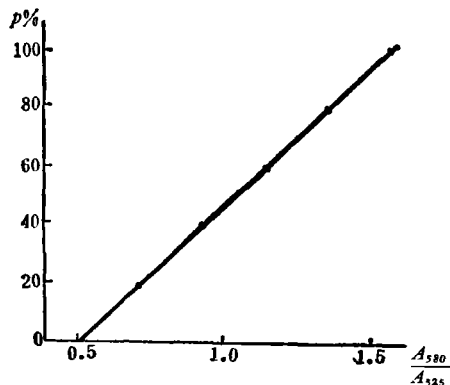


图 3 相对含量的工作曲线

按式(5)计算得

$$b = -0.498, m = 0.988.$$

$$\text{即 } p\% = 98.5 \times \frac{A_{580}}{A_{525}} - 49.8$$

结 果 与 讨 论

1. 显色液的稳定性 五分钟显色完全, 表 1.

表 1 结果的重复性

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值 ($\bar{x}$)
硝基苯胺 (mg/l)	1000	1010	1010	1030	1000	1000	1040	1010	1030	1010	1014

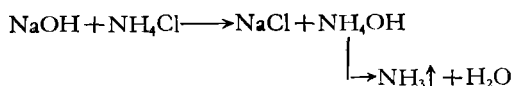
$$\text{标准偏差 } \sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \pm 14$$

毫克/升

$$\text{相对标准偏差 } \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\% = 1.3\%$$

4. 水样的测定

废水中含有氢氧化铵和氯化铵, 前者影响重氮化时 pH, 可适当地增加些盐酸; 后者会消耗氢氧化钠, 降低偶合时 pH 值.



对于浓度很低的废水, 水样取量较大, 可酌情增加氢氧化钠用量, 并吸取相同量废水作空白, 以消除氯化铵和底色的干扰. 这样, 可检出含胺为 1 毫克/升的废水. 如水样清澈, 最低检出浓度为 0.2 毫克/升.

用本法配合废水的活性碳吸附处理试验, 经近三百个水样的测定, 均能很好反映实验情况, 部分数据列于表 2.

上表数据说明, 由于废水中邻硝基苯胺含量高, 按常规法测定, 以对硝基苯胺计, 数

吸光度可稳定四小时.

2. 氢氧化钠加入量 文献指出 pH 在 11—12 时, 胺类与甲萘酚偶合所得吸光度最大, 经实验证明, 氢氧化钠加入量在 2—4 毫升都符合要求. 本试验选用 3 毫升.

3. 重复性 同一水样平行测定结果列于

表 2 部分水样测定结果

编 号	进水	出-1	出-2	出-3	出-4	出-5	出-6
对硝基苯胺	mg/l	640	583	573	535	395	221
	%	34.5	36	36	38.5	35.5	28.5
邻硝基苯胺 (mg/l)	1220	1037	1017	855	720	554	288

表 3 同一水样按不同方法计算结果

结果 方法	编 号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
按一元 (λ_{580}) 测得 硝基苯胺 (mg/l)	47	120	380	550	600	1200	1160	920
按二元测 得结果	硝基苯胺 (mg/l) λ_{525}							
	122	315	880	1130	1320	2040	2140	2720
	p%							
	10	9	12	26	21	40	33	3.5

值偏低, 仅为实际含量的 1/3—1/2.

应该指出: 二元光度测定法, 要求水样在工作点, 即波长 525nm、580nm 处不存在明显吸收物质, 否则将使结果造成偏差.

(参考文献略)