

# 分光光度法测定水中硝基苯类化合物检出限的优化

丁建刚, 黄桂荣, 徐波, 袁卫忠, 刁小冬, 田乐君  
(泰兴市环境监测站, 江苏 泰兴 225400)

**摘要:** 对测定水中硝基苯类化合物的锌还原-盐酸萘乙二胺分光光度法进行优化, 简化了操作步骤, 并将参加显色反应的水样体积由 4.0 mL 增加至 8.0 mL, 比色皿厚度由 10 mm 增加至 20 mm, 方法推荐检出限由 0.20 mg/L 降至 0.05 mg/L, 实验室检出限为 0.042 mg/L, 改进后的方法对标准样品的测定结果符合要求。

**关键词:** 硝基苯类化合物; 锌还原-盐酸萘乙二胺分光光度法; 检出限; 水质

中图分类号: O657.32 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2013)04-0048-02

## The Optimization of Detection Limit for Determination of Nitrobenzene in Water by Spectrophotometric Method

DING Jian-gang, HUANG Gui-rong, XU Bo, YUAN Wei-zhong, DIAO Xiao-dong, TIAN Le-jun  
(Taixing Environmental Monitoring Station, Taixing, Jiangsu 225400, China)

**Abstract:** The determination of nitrobenzene compounds by Zinc reduction-optimization-naphthyl ethylenediamine dihydrochloride spectrophotometric method was optimized. The operation steps were simplified, a water volume of 8.0 mL was used instead of 4.0 mL, a 20 mm cuvette was employed to take place of the 10 mm cuvette. The method detection limit decreased from recommended 0.20 mg/L to 0.05 mg/L. The laboratory detection limit was 0.042 mg/L. The determination results of standard sample meet the requirement by improved method.

**Key words:** Nitrobenzene compounds; Zinc reduction-naphthyl ethylenediamine dihydrochloride spectrophotometric method; Detection limit; Water quality

锌还原-盐酸萘乙二胺分光光度法测定水中硝基苯类化合物为 B 类分析方法<sup>[1]</sup>, 推荐检出限为 0.20 mg/L, 对于低于检出限的水样, 只能报未检出。在实际工作中, 该检出限值偏高, 难以满足水质监测的要求。今针对低浓度水样中硝基苯类化合物的测定, 对操作方法作适当改进, 降低了检出限。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

主要仪器与试剂参见文献[1]。

#### 1.2 操作方法的改进

文献[1]中的操作方法为: 取 20 mL 水样于锥形瓶中, 加入 2.0 mL 浓盐酸、0.5 g 锌粉和 2 滴 100 g/L 硫酸铜溶液, 进行还原反应。反应结束后, 将还原液过滤至 50 mL 容量瓶中, 用 28 mL 蒸

馏水冲洗滤纸 3 次, 最后定容至 50.0 mL。吸取 10.0 mL 过滤液至 25 mL 比色管中, 调节溶液 pH 值, 进行重氮化、偶合和显色反应后, 用 10 mm 比色皿比色。

改进的操作方法为: 取 20 mL 水样于 50 mL 比色管中, 加入 5.0 mL 50% 盐酸溶液<sup>[2]</sup>、0.5 g 锌粉和 2 滴 100 g/L 硫酸铜溶液, 进行还原反应。反应结束后, 将 25 mL 还原液直接过滤至 25 mL 比色管中的 10.0 mL 刻度(初始滤液弃掉)。调节溶液 pH 值, 进行重氮化、偶合和显色反应后, 用 20 mm 比色皿比色。

原方法参加显色反应的水样体积为 4.0 mL,

收稿日期: 2012-07-03; 修订日期: 2013-04-08

作者简介: 丁建刚(1959—), 男, 江苏泰兴人, 高级工程师, 本科, 从事环境监测工作。

改进法为 8.0 mL,改进法所用比色皿厚度也为原方法的 2 倍,检出限由原方法的 0.20 mg/L 降至 0.05 mg/L,且操作更为简便。

## 2 结果与讨论

### 2.1 两种方法的标准曲线

将 100 mg/L 硝基苯标液稀释至 4.00 mg/L,分别取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 于 50 mL 比色管中,按改进的方法步骤操作。以质量( $\mu\text{g}$ )为横坐标、吸光值为纵坐标绘制标准曲线,回归方程为  $y = 0.001 + 0.0258x$  相关系数  $r = 0.9999$ 。原方法标准曲线回归方程为  $y = 0.001 + 0.0130x$ ,相关系数  $r = 0.9997$ 。

### 2.2 两种方法的推荐检出限与实验室检出限

分光光度法较为简单的检出限计算方法,可以采用扣除空白值后与 0.010 吸光值相对应的质量浓度值。改进法中参加显色反应的水样体积为 8.0 mL,0.010 吸光值对应的质量浓度为  $(0.010 - 0.001) / (0.0258 \times 8.0) \approx 0.044 \text{ mg/L}$ ,推荐检出限为 0.05 mg/L。原方法中参加显色反应的水样

体积为 4.0 mL,0.010 吸光值对应的质量浓度为  $(0.010 - 0.001) / (0.0130 \times 4.0) \approx 0.17 \text{ mg/L}$ ,推荐检出限为 0.20 mg/L。

实验室实际检出限通常低于方法推荐检出限。用改进法和原方法分别进行连续 6 d 每天各 3 个空白试验,根据公式  $\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times s$ <sup>[3]</sup> 计算实验室检出限,式中  $n$  取 16,  $t$  值取 2.602,  $s$  为标准偏差。改进法空白平行测定的  $s$  为 0.016 1 mg/L,经计算检出限为 0.042 mg/L;原方法空白平行测定的  $s$  为 0.037 2 mg/L,检出限为 0.097 mg/L。

盐酸萘乙二胺试剂稳定性较差<sup>[4-5]</sup>,放置时间过长,颜色会加深或出现沉淀,试验中的空白吸光值主要由其贡献。经验表明,在试剂配制过程中应控制好水温,不宜偏高,否则溶液颜色较深,且该溶液不能长时间放置,以 10 d 左右为宜。

### 2.3 标样与实际水样测定

用改进法测定国家环境保护部标准样品研究所的硝基苯标样[编号 204109,保证值  $(1.42 \pm 0.15) \text{ mg/L}$ ],平行测定 5 份的均值为 1.39 mg/L,在保证值范围内。用原方法与改进法同样测定低浓度废水样品和地表水样品,结果见表 1。

表 1 实际水样两种方法的测定结果

Table 1 The determination results of actual samples by two methods

样品	原方法		改进法	
	测定值 $m/\mu\text{g}$	报出结果 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定值 $m/\mu\text{g}$	报出结果 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
废水 1	0.692	—	1.24	0.155
废水 2	0.538	—	1.05	0.131
地表水 1	0.385	—	0.78	0.098
地表水 2	0.308	—	0.58	0.072

## 3 结语

通过改变参加显色反应的水样体积和比色皿厚度,将锌还原-盐酸萘乙二胺分光光度法测定水中硝基苯类化合物的推荐检出限由 0.20 mg/L 降至 0.05 mg/L,实验室检出限为 0.042 mg/L。改进法的检出限为原方法的 1/4,对于质量浓度在 0.05 mg/L ~ 0.20 mg/L 范围内的低浓度水样,用原方法分析时只能按未检出报出,而采用改进法分析则能得到可靠的数据,由此体现了检出限降低的现实意义。

### [参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 467-470.
- [2] 戴建红, 丁建刚. 还原-偶氮光度法测定废水硝基苯的改进[J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(6): 34.
- [3] 环境保护部. HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [4] 陆爱琴, 吴进城. 还原-偶氮光度法测定硝基苯的影响因素[J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(6): 37.
- [5] 周峰. 用锌粒替代锌粉测定硝基苯类[J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(5): 32.

本栏目责任编辑 姚朝英 吴珊