

文章编号:1000-582X(2003)06-0116-03

# 示波导数极谱法测定三硝基间苯二酚(TNR)\*

徐溢,唐守渊,蔡绍银

(重庆大学化学化工学院,重庆 400044)

**摘要:**建立并研究了示波导数极谱法对微量TNR的测定方法,在选定的-0.50V和-0.75V两极谱峰处分别进行定量,测定了相应的工作曲线、线性范围和检测限。同时进行了干扰试验和回收实验,并且对测定的条件进行了实验和论证,方法线性范围宽、检测下限低。

**关键词:**导数极谱法;三硝基间苯二酚;炸药废液

**中图分类号:** O657.14

**文献标识码:** A

斯蒂芬酸铅(TNR-Pb)是炸药的主要成分<sup>[1]</sup>,消爆后在炸药废水中主要以斯蒂芬酸(TNR)形式存在,该水溶液呈黄色,具有较强的酸性、腐蚀性和毒性,排出后会严重破坏人类赖以生存的水环境,因而对其含量测定是进行环境保护的前提。测定TNR含量的方法可以有消解氮法<sup>[2]</sup>、光度法<sup>[3]</sup>、极谱法<sup>[4]</sup>以及亚钛还原法<sup>[5]</sup>等。亚钛还原法操作复杂、繁琐;消解测氮法是一种准确可行的常量分析方法;TNR溶于水后,溶液显示明显的亮黄色,因此可以采用光度法测定,该方法简单易行,但是其线性范围和检测下限相对极谱法而言都差了一个数量级以上;常规极谱法灵敏度低且读数较困难,定量分析的结果较差<sup>[6]</sup>。笔者采用示波导数极谱对微量TNR进行了测定,线性范围比常规极谱法宽,且检测限大大降低。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器及试剂

JP-1A型示波极谱仪;NaNO<sub>3</sub>(10%)、NH<sub>4</sub>Cl(10%)、NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O(1:4)、TNR(斯蒂芬酸)等,所有试剂均为分析纯。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 标准溶液的配制

1<sup>#</sup>TNR标准溶液:称取0.1003gTNR于100mL容量瓶中,加蒸馏水至刻度,浓度为1.0030×10<sup>3</sup>mg/L;2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>TNR标准溶液,为1<sup>#</sup>标液逐步稀释得到,浓度为40.120mg/L、1.6048mg/L和16.048mg/L。

#### 1.2.2 测试方法

1) TNR还原波测定:按常规操作规程预热极谱仪后,设置“原点电位”,然后调节使扫描起点在坐标原点。把所测标液吸入电解池内,同时调节滴汞周期和扫描周期同步。选择不同的倍率进行测定,以波峰在荧光屏上的相应电位值加上“原点电位”即为波峰电位。将导数开关板向“导数”,适当调节光点就能看到TNR的导数波。

2) 测定TNR浓度和波峰电流值的关系:取TNR标准溶液于电解池内,浸入电极,选择倍率开关,按上述方法分别测定各标准溶液的峰电流值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 示波极谱法测定TNR的条件选择

#### 2.1.1 测定峰电位的选择

实验发现,在pH1~2的NH<sub>4</sub>Cl的介质中,TNR有两个还原峰。在这种情况下,由于氧峰存在着很大的干扰,给测定带来了困难,故对pH1~2之间的阴极还原峰未进行深入的研究。但在pH8~9的NH<sub>4</sub>Cl-NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O缓冲溶液中,TNR在-0.50V和-0.75V有两个还原峰。常规峰测定TNR的方法中,由于-0.75V处的峰基线不好,一般不用于定量测定,但是,导数峰无论是-0.50V或是-0.75V处峰形较好。导数峰测定TNR,不但读数方便,而且-0.75V处的导数峰可以避免一些金属离子的干扰。

#### 2.1.2 底液条件的选择

底液(支持电解质)的选择是至关重要的,直接关

\* 收稿日期:2003-01-12

作者简介:徐溢(1966-),女,重庆人,重庆大学副教授,主要从事应用化学和分析化学科研和教学工作。

系到峰电位、峰电流的稳定性,最终会影响到测定结果。实验发现,用  $\text{NaNO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  作支持电解质时效果较好。固定 TNR 为  $0.20 \text{ mg/L}$ ,采用正交试验法,分别改变成  $\text{NaNO}_3$  (10%)、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  (10%)、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1: 4) 的用量,观察峰电流的变化。结果表明:在  $50 \text{ mL}$  底液中,含 10%  $\text{NaNO}_3$ 、10 mL、10%  $\text{H}_4\text{Cl}$   $5 \text{ mL}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1: 4)  $1 \text{ mL}$  时峰电流最大且稳定。此即为最佳条件。

2.1.3 峰电流稳定性试验

按实验方法配制 TNR 标准系列,并于不同时间进行重复测定,结果表明,该体系稳定性良好,在  $5 \text{ min} \sim 9 \text{ h}$  内峰电流稳定不变。

2.1.4 干扰实验

测定中有可能在含  $\text{NH}_4\text{Ac}$  及  $\text{Pb}^{2+}$  的介质中进行,通过实验,发现  $\text{Ac}^-$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的络离子的还原峰在  $-0.45 \sim -0.50 \text{ V}$  之间,这将严重干扰 TNR 的测定,为此采用了用 EDTA 来掩蔽铅的方法。使用 2<sup>#</sup>TNR 标准溶液和加有  $\text{NH}_4\text{Ac} - \text{Pb}^{2+} - \text{EDTA}$  的 TNR 溶液分别测定,测定出工作曲线的回归方程分别为  $-0.50 \text{ V}$  峰处:  $y = 0.58x + 0.19$  ( $R = 0.09984$ );  $-0.75 \text{ V}$  峰处:  $y = 0.71x + 0.14$  ( $R = 0.9996$ )。由此看出,在  $\text{NH}_4\text{Ac}$  及  $\text{Pb}^{2+}$  存在下,以 EDTA 掩蔽铅,于同样的介质中,TNR 浓度与峰电流仍具有良好的线性关系,只不过直线的斜率发生变化,但如果保持工作曲线的介质与测定未知样的介质基本一致,斜率变化不会影响测定。

2.2 工作曲线和检测限的测定

2.2.1 工作曲线

使用 2<sup>#</sup>TNR 标准溶液,在上述优化条件下,起扫电压分别为  $-0.20 \text{ V}$  和  $-0.55 \text{ V}$  时,测定  $-0.50 \text{ V}$  和  $-0.75 \text{ V}$  处峰高,其结果如表 1。

表 1 导数极谱法测定 TNR 标液的结果

TNR 标液/mL	峰电流/ $\mu\text{A}$	
	$-0.50 \text{ V}$	$-0.75 \text{ V}$
0.00	0.10	0.20
0.50	0.50	0.45
1.00	0.75	0.85
1.50	1.10	1.25
2.00	1.30	1.60
3.00	2.00	2.25
4.00	2.50	3.00
5.00	2.95	3.70
回归方程	$y = 0.58x + 0.19$	$y = 0.71x + 0.14$
相关系数	$R = 0.9984$	$R = 0.9996$

2.2.2  $-0.50 \text{ V}$  处导数波测 TNR 的线性范围与检出限

测定 TNR 线性范围下限及检测下限用 4<sup>#</sup>TNR 标液,介质同前工作曲线,但为了掩蔽金属离子的干扰,向待测溶液中加入 3 滴  $0.04\%$  EDTA,起扫电压为  $-0.20 \text{ V}$ ,由所得数据绘制出图 1 的曲线,可看出:当 TNR 标液在  $4.00 \text{ mL}$  以上的点基本上成线性关系,故可以以此作为线性范围下限,其值为  $12.8 \mu\text{g/L}$ 。检测下限为  $2.00 \text{ mL}$  处,浓度为  $6.40 \mu\text{g/L}$ 。结合工作曲线可得出线性范围为:  $1.28 \times 10^{-2} \sim 3.20 \text{ mg/L}$ ; 检出限  $6.40 \mu\text{g/L}$ 。

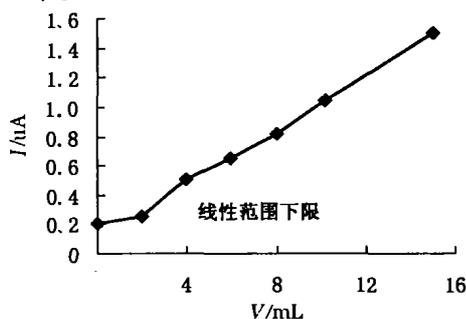


图 1  $-0.5 \text{ V}$  处导数波测 TNR 的线性范围及检出限

2.2.3  $-0.75 \text{ V}$  处导数波测 TNR 的线性范围及检出限

使用 2<sup>#</sup>TNR 标液进行测定,测得数据作图如图 2 所示,得出线性范围为  $1.60 \times 10^{-2} \sim 4.40 \text{ mg/L}$ ,检测下限为  $9.63 \mu\text{g/L}$ 。

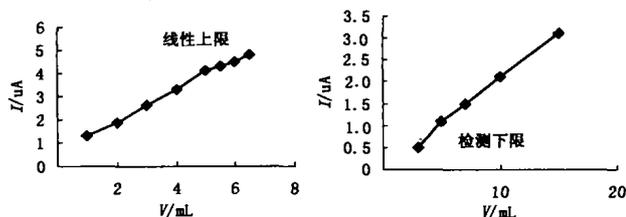


图 2  $-0.75 \text{ V}$  处导数波测 TNR 的线性范围及检出限

2.3 回收试验

为了验证方法的可靠性,进行了 TNR 的回收实验,按 1: 1 称取  $0.1000 \text{ g}$  TNR 与  $\text{PbO}$ ,按新工艺制起爆炸药,然后用  $\text{NH}_4\text{Ac}$  溶解进行测定,其中的铅用 EDTA 掩蔽,测定结果如表 2。

表 2 极谱法测定 TNR 的回收实验结果

序号	$\text{PbO/g}$	TNR/g	回收 TNR/g	回收率/%
1	0.1003	0.1003	0.1000	99.70
2	0.1005	0.1004	0.1023	101.90
3	0.1000	0.1003	0.0983	98.00
平均回收率				99.87
标准偏差				1.96

### 3 结 论

在 pH8.5 左右、10% NaNO<sub>3</sub> - 10% NH<sub>4</sub>Cl - 1: 4 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 的支持电解质中, TNR 于峰电位 -0.50 V 和 -0.75 V 处出现两个还原极谱峰, 但常规峰只有 -0.50 V 处较灵敏, 浓度与波高在 0.22 ~ 3.20 mg/L 范围内成线性关系, 最低检测限为 3.20 μg/L。两个峰的导数峰非常尖锐, 灵敏度高。如其中 -0.50 V 导数峰线性范围为  $1.28 \times 10^{-2} \sim 3.20 \mu\text{g/L}$ , 最低检测限为 6.40 μg/L。因此采用导数极谱峰对微量 TNR 进行了测定。结果表明, 无论是 -0.50 V 或 -0.75V 处的导数极谱峰, 其检测限和线性范围都能达到微量 TNR 的分析, 且 -0.75V 处的导数峰具有较好的选择性, 可以避免一些金属离子(如 Pb<sup>2+</sup>)的干扰。

### 参考文献:

- [1] 刘相伟. 工业含酚废水处理现状与进展[J]. 工业水处理, 1998, 18(2): 4-7.
- [2] 福伊尔 H 著. 硝基和亚硝基化学[M]. 李惠黎译. 北京: 国防工业出版社, 1988.
- [3] 徐溢, 唐守渊, 蔡绍银. 炸药废水中 TNR 含量直接光度法测定的研究[J]. 中国环境监测, 2001, 17(6): 39-41.
- [4] 巴兹尔·H·瓦索斯, 盖伦·W·尤因著. 电分析化学[M]. 张慧明译. 重庆: 重庆出版社, 1987.
- [5] 杨文炳. 硝基化合物的原子吸收法间接测定的研究[J]. 分析化学, 1991, 19: 1276-1281.
- [6] JEHUDA YINON, SHMUEL ZITRIN. Modern Methods and Application in Analysis of Explosive[M]. New York: Pergamon Press, 1993. 66.

## TNR Detection by Oscillographic Derivative Polarography

XU Yi, TANG Shou-yuan, CAI Shao-yin

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** The detecting method for low concentration of TNR by derivative polarography was proposed. Quantitative detection was carried out at selected polarographic peaks, -0.5 V and -0.75 V. The relative standard curve, linear range and detection limit were obtained. Meanwhile, interference and recovery experiments were also studied and experimental conditions were optimum. The results show that this method have a wide linear range and lower detection limit.

**Key words:** derivative polarography; TNR; detonating explosive wastewater

(编辑 张 革)