

张富强, 李守文, 李巧欣, 王 娟

(青海省环境地质勘查局中心实验室, 青海 西宁 810007)

摘 要:亚硝酸盐是一种致癌物质, 如果水中含有大量的亚硝酸盐, 将危害人的健康, 因此对水中亚硝酸盐含量的测定尤为重要。水中亚硝酸盐的测定, 通常采用重氮化偶合比色法, 但该方法偶合后受时间因素的影响较大, 随着时间的增长和光密度的增高, 其准确性降低, 特别是含量高者尤为明显, 在 pH 值为 2.0~2.5 时进行偶合, 配显色剂时采用盐酸, 但放置时间受到限制, 使用甚感不便。本文阐述了采用加入 HCL-KCL 溶液控制 pH 值的方法, 其操作简单、快速, 测定的精密度更好、准确度更高。

关键词:亚硝酸盐测定; 酸度影响; 时间影响; 温度影响

1 仪器及主要试剂

17230G 型分光光度计。

混合显色剂: A. 取 0.5g 对氨基苯磺酸 (分析纯), 溶于 100mL 15% 的醋酸中, 保存于棕色瓶中; B. 取 0.2g α-萘胺 (分析纯), 溶于数滴冰乙酸中, 加入 150mL 15% 的醋酸, 摇匀。使用时将 A、B 两液按等体积混合。

HCL-KCL 溶液: 称取 1.88g 氯化钾 (分析纯), 用水溶解, 加入浓盐酸 4.0 mL, 然后用蒸馏水稀释 500mL。

亚硝酸盐标准溶液: 准确称取 0.1500g 已干燥过的亚硝酸钠, 用水溶解, 转移至 500mL 容量瓶中, 冲至刻度, 此溶液每 mL 含 0.2mgNO₂。

2 条件试验

2.1 试验方法

分别取 0.01mg·mL⁻¹ 的 NO₂ 溶液 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 6.0mL 于 50mL 的比色管中, 用水稀释至刻度, 加入 HCL-KCL 溶液 3mL, 摇匀, 再加入混合

显色剂 2mL, 摇匀, 放置 15min 后作参比, 测定其溶液的光密度, 以吸光度与 NO₂ 含量作曲线图, 见图 1。

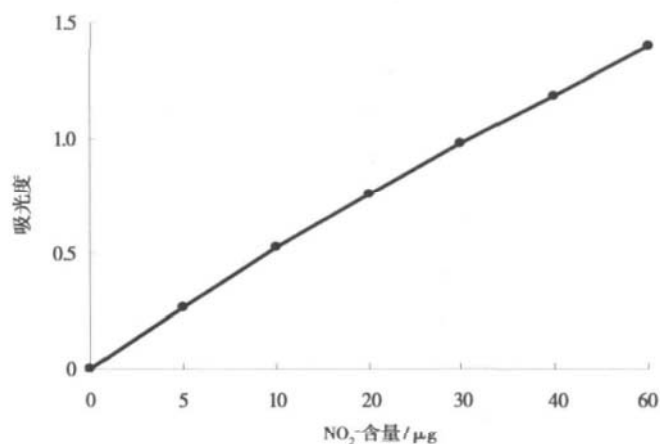


图 1 吸光度与 NO₂ 含量曲线图

2.2 酸度的影响

分别取 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60μg 亚硝酸盐标准溶液于 50mL 比色管中, 用水稀释至刻度, 加入 2mL 混合剂, 摇匀, 不加 HCL-KCL 溶液, 测得此时的 pH 值为 3.1~3.3, 结果见表 1。

表 1 酸度影响的试验结果

含量 /μg	显色后放置 10min			显色后放置 20min			显色后放置 50min		
	第一次	第二次	第三次	第一次	第二次	第三次	第一次	第二次	第三次
5	0.043	0.040	0.039	0.090	0.085	0.080	0.110	0.120	0.106
10	0.090	0.080	0.070	0.176	0.160	0.140	0.220	0.215	0.195
20	0.195	0.160	0.146	0.345	0.305	0.275	0.425	0.405	0.380
40	0.470	0.415	0.350	0.740	0.690	0.590	0.870	0.860	0.770
60	0.685	0.620	0.500	1.020	0.980	0.830	1.150	1.140	1.010

可以看出, 随着时间的增加, 光密度随之升高 (和工作中发现的现象吻合), 但是重氮化的磺胺酸和 1-萘胺在 pH 值为 2~2.5 的溶液中偶合, 此时溶液的 pH 值为 3.1~3.3, 随着溶液中试剂的分解, H⁺ 浓度

增高, pH 值下降。所以放置的时间越长, 溶液的 pH 值越接近 2.5, 其光密度也随之升高, 大约 70min 后, 溶液的 pH 值为 2.5, 说明测定过程中 pH 值不稳定, 其结果也不稳定。采取加入 HCL-KCL 溶液的方法, 控

制溶液的 pH 值, 上述现象消失。

加入 HCl-KCl 溶液控制显色溶液的 pH 值, 使光密度在不同的时间内比较稳定, 在室温 25℃ 显色 15min 时, 测定其吸光度, 以吸光度与 HCl-KCl 溶液加入量作曲线图, 见图 2。

从图 2 中可以看出, HCl-KCl 溶液的加入量对吸光度的影响并不明显, 加入量为 2~3mL 时升高、3~4mL 时平缓下降, 因此选定 HCl-KCl 溶液的加入量以 3mL 为宜。

2.3 时间的影响

固定 HCl-KCl 溶液的加入量和亚硝酸盐的含量, 在同一室温下, 不同时间内进行测定, 结果见表 2。

表 2 时间影响的试验结果

含量 /μg	10min		15min		20min	
	第一次	第二次	第一次	第二次	第一次	第二次
5	0.110	0.109	0.130	0.140	0.140	0.145
10	0.210	0.210	0.250	0.255	0.270	0.276
20	0.405	0.420	0.470	0.485	0.510	0.530
40	0.800	0.850	0.940	0.940	0.990	1.000
60	1.200	1.210	1.320	1.320	1.350	1.400

从表 2 中可以看出, 显色 15min 后结果趋于稳定, 同 20min 后测定的光密度基本一致, 因此选定 15min 后进行测定。

2.4 温度的影响

随着温度的降低, 其显色时间推迟, 特别是当温度低于 15℃ 时, 其最大吸光度减小, 显色时间延长, 但在 15~26℃ 之间略有差异, 影响甚微, 结果见表 3。

表 3 温度影响的试验结果

含量/μg 温度/℃	5	10	15	20	30	40	60
15	0.110	0.220	0.330	0.410	0.650	0.860	0.150
18.5	0.130	0.275	0.400	0.515	0.750	0.970	1.250
20	0.150	0.290	0.415	0.530	0.780	0.980	1.280
23.5	0.130	0.250	0.380	0.495	0.740	0.960	1.350
25.5	0.140	0.260	0.390	0.500	0.750	0.970	1.370

注: 测定时加入 HCl-KCl 溶液。

3 回收试验

5~60μg 范围内回收率为 96%~100.2%, 见表 4。

在水样中加入亚硝酸盐, 按试验方法进行回收,

表 4 亚硝酸盐回收率试验结果

加入 NO ₂ 量/μg	5	10	15	20	30	40	60
回收 NO ₂ 量/μg	4.84	10.02	14.40	19.20	29.57	38.84	57.86
回收率/%	96.80	100.20	96.00	96.00	98.60	97.10	96.40

4 结语

本试验方法操作简单、快速, 测定结果稳定、准确, 亚硝酸盐的最低检出量为 0.1μg, 若取 50mL 水

样进行测定, 则最低检出浓度为 0.002mg·L⁻¹。室温对显色有影响, 低于 15℃ 时, 显色时间延长。

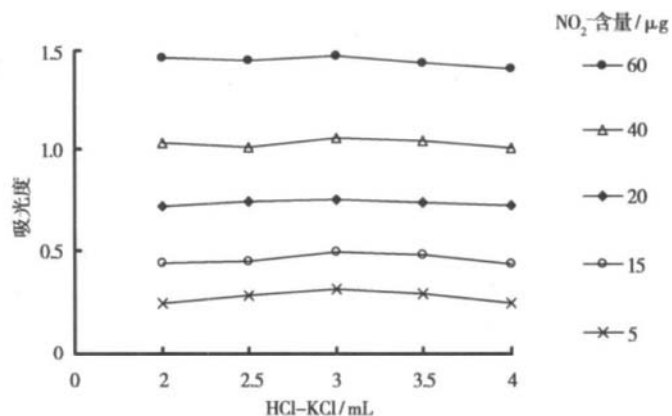


图 2 吸光度与 HCl-KCl 溶液加入量曲线图