

水中亚硝酸盐和硝酸盐的 紫外吸收直接测定法

赵振华 丁廷华

(北京市环境保护科学研究所)

水中硝酸盐的测定方法有显色反应法^[1]、直接紫外吸收法^[2]、离子选择电极法^[3,4]以及气相色谱法^[5]等,这些方法各有优劣,没有一种方法能满足各种水样的测定。其中对清水中硝酸盐的测定以紫外吸收法最为简便易行,现在美国已列为标准方法^[2]。但是亚硝酸盐干扰测定,在用紫外吸收测定硝酸盐的所有文献中都把亚硝酸盐作为干扰物加以讨论。我们发现:等浓度的硝酸盐氮和亚硝酸盐氮在 219 毫微米处的光吸收值相同,据此提出用紫外吸收法同时直接测定水中亚硝酸盐和硝酸盐的方法,避免了与测定亚硝酸盐时最常用的试剂 α -萘胺的接触(已知 α -萘胺对人有潜在的致癌作用)。

仪器和试剂

仪器: SP-1750 紫外与可见分光光度计,用 1 厘米和 3 厘米的石英比色池。

试剂: 所有试剂都用分析纯级,用无硝酸盐与亚硝酸盐的重蒸馏水配制。

(1) 硝酸盐标准溶液: 0.7221 克 KNO_3 溶于重蒸馏水中,在一升容量瓶中稀释至刻度,此溶液的浓度为 100 ppm NO_3^--N 。

(2) 亚硝酸盐标准溶液: 0.4929 克 NaNO_2 溶于重蒸馏水中,在一升容量瓶中稀释至刻度,此溶液的浓度为 100 ppm NO_2^--N 。

上述两种溶液贮存于冰箱中,用时稀释至所需要的浓度。

(3) 0.01 M 2, 6-二甲酚溶液: 2, 6-二甲酚经重蒸,称取 0.6108 克溶于 500 毫升冰醋酸中,用棕色瓶存放。

(4) 混合酸溶液: 等体积硫酸与磷酸混合。

(5) 1.0% 的氨磺酸水溶液

(6) 5% 的硫酸铜溶液

(7) 2N 盐酸: 用无硝酸盐与亚硝酸盐的盐酸配制。

(8) Zn-Cu 还原剂: 锌粒用蒸馏水洗两次后用 2N 盐酸洗净,再用蒸馏水洗两次。取适量洗好的锌粒于 100 毫升烧杯中,加入 50 毫升蒸馏水和 25 毫升 5% 的硫酸铜溶液,至锌粒表面出现一层黑色的薄膜,弃去溶液,用蒸馏水再洗两次,将 Zn-Cu 粒风干,装瓶备用。

(9) EDTA 溶液: 500 毫克 EDTA 溶于 100 毫升重蒸馏水中。

(10) 对氨基苯磺酸溶液: 600 毫克对氨基苯磺酸溶于 70 毫升热重蒸馏水中,冷却后加入 20 毫升浓盐酸,用水稀至 100 毫升,摇匀备用。

(11) α -萘胺溶液: 600 毫克 α -萘胺盐酸盐,加入 1.0 毫升浓盐酸溶解,再用重蒸馏水稀释至 100 毫升。

(12) 缓冲溶液: 16.4 克 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 或 27.2 克 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 毫升重蒸馏水中。

方 法

(1) NO_2^- -N 的紫外直接测定法: 把待测水样(若有悬浮物或带色时需先过滤或脱色)分为两份。在一份水样中加入氨磺酸, 每 10 毫升水样中加入约 10 毫克氨磺酸或 1.0% 氨磺酸的水溶液 1 毫升, 作为空白对照。另一份水样做为测定液, 在 219.0 毫微米处测定光吸收, 由标准曲线查得 NO_2^- -N 的含量。标准曲线的操作同上, 在 1.0 厘米的比色池中线性范围是 0.10—6.00 ppm NO_2^- -N。或用仪器的已校好的浓度直读档, 直接读出 NO_2^- -N 的 ppm 数。

(2) NO_3^- -N 与 NO_2^- -N 的同时测定: 把待测样品分为三份:

甲: 每 10 毫升水样中加入三粒 Zn-Cu 粒和 1.0 毫升 2N 盐酸, 反应 4—6 小时后过滤, 滤液备用。

乙: 水样中加入氨磺酸, 加入量同 (1) 项。

丙: 不加任何试剂。

以甲作为空白对照, 乙作为测定液, 在 219.0 毫微米处测定光吸收, 测得值为 NO_3^- -N 的光吸收, 用浓度直读档即可读得 NO_3^- -N 的 ppm 数; 用甲作为空白对照, 丙作为测定液, 测定 219.0 毫微米的光吸收, 测得值为 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 总的光吸收, 用浓度直读档可读得 NO_3^- -N 与 NO_2^- -N 总的 ppm 数, 由此值中减去 NO_3^- -N 的值即为 NO_2^- -N 的值。标准用 NO_3^- -N 标准溶液或 NO_2^- -N 标准溶液均可。在 1 厘米比色池中的测定范围是 NO_2^- -N 与 NO_3^- -N 的总和不得超过 6.0 ppm。清洁水样可用蒸馏水直接代替甲, 作空白对照。

(3) 作为对照用的测定 NO_2^- -N 的比色法^[6]:

8 毫升混合酸中加入 2 毫升水样 (1.0—10.0 ppm NO_3^- -N), 这一操作需将试管放在冰浴中进行, 然后立即加入 2 毫升 2, 6-二甲酚试剂, 摇匀, 室温下放置十分钟后在 330.0 毫

微米测定光吸收, 根据吸收值查标准曲线, 求得 NO_3^- -N 的含量。或使用仪器已校好的浓度直读档, 直接读出 NO_3^- -N 的 ppm 数。

(4) 作为对照用的测定 NO_2^- -N 的比色法^[7]: 测定水样的 pH 值要求在 7 左右。取 50 毫升水样, 加入 1.0 毫升 EDTA 溶液和 1.0 毫升对氨基苯磺酸试剂, 充分混合, 10 分钟后加入 1.0 毫升 α -萘胺试剂和 1.0 毫升醋酸缓冲液, 10—30 分钟后在 520.0 毫微米处测定吸收值, 由标准曲线查得 NO_2^- -N 的浓度。或用已校好的浓度直读档读出 NO_2^- -N 的 ppm 数。

实 验 结 果

(一) 硝酸根与亚硝酸根的紫外吸收特征

文献中已报导硝酸根离子在紫外区有强烈的吸收, 其最大吸收为 196.3 毫微米 ($\log K_{\text{ma}} \times 24.08$)。亚硝酸根离子在紫外区

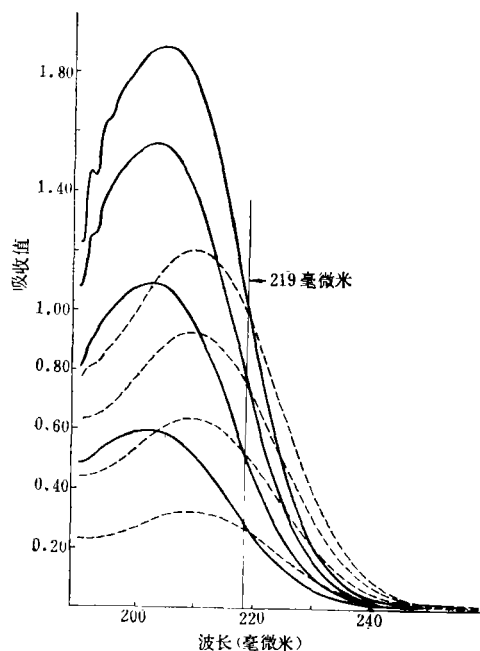


图 1A 硝酸根和亚硝酸根水溶液的吸收光谱

实线为 NO_3^- 虚线为 NO_2^-
四个浓度均为 1, 2, 3, 4 ppm (以氮计)

也有较强烈的吸收,但文献中只是在讨论干扰 NO_3^- 的测定时才论及。我们对不同浓度的 NO_2^- 和 NO_3^- 溶液分别进行了紫外光谱扫描,结果如图 1A 所示。据我们的测定结果,亚硝酸盐在紫外区的最大吸收波长为 210.0 毫微米,1 ppm NO_2^- -N 的吸收值为 0.37。若以氮计,浓度相同的 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 在 219.0 毫微米的吸收值相等,1 ppm 的 NO_2^- -N 或 NO_3^- -N 其光吸收值均为 0.295 (用 1 厘米

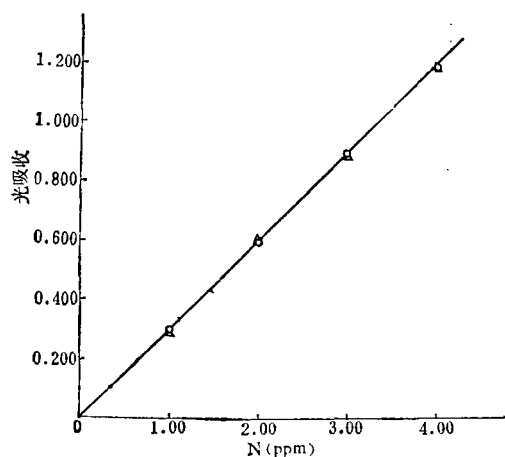


图 1B NO_3^- -N 与 NO_2^- -N 的标准曲线
 $\triangle$ — NO_3^- -N $\circ$ — NO_2^- -N
 比色池光径: 1.00 厘米
 狭缝: 1.0 毫微米
 在光密度 219 毫微米处测

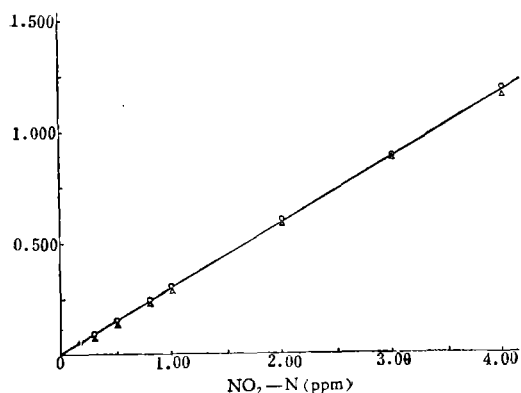


图 1C 直接测定 NO_2^- -N 的标准曲线
 $\triangle$ —用加入氨磺酸的标准样品作空白对照
 $\circ$ —用重蒸水做空白对照
 比色池光径: 1.00 厘米 狭缝: 1.0 毫微米
 在光密度 219 毫微米处测

比色池)。因此选用 219.0 毫微米作为测定 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 的总量是完全有可能的,在 1 厘米比色池中,其线性范围为 0—6 ppm,标准曲线如图 1B 和图 1C 所示,最低检出限为 0.07 ppm。

(二) 亚硝酸根的去除

含有 NO_2^- 的水样一般都有 NO_3^- 存在,只有将其中的一种去除掉,才有可能分别测定。用氨磺酸 (HGB 3448-62) 可将水样中的 NO_2^- 全部破坏而对 NO_3^- 没有任何影响。实验获得预期效果,结果如图 2 所示。图 3 是说明在 NO_3^- 和 NO_2^- 的混合水溶液中,氨磺酸只能将 NO_2^- 破坏而对 NO_3^- 毫无影响。

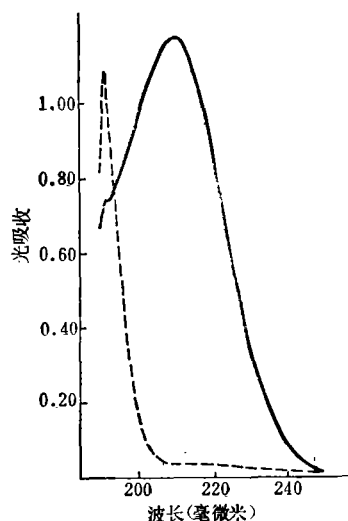


图 2 氨磺酸对亚硝酸根的破坏作用

实线为 4ppm NO_2^- -N 水溶液的吸收曲线,虚线为 10 毫升 4ppm NO_2^- -N 水溶液中加入 10 毫克氨磺酸后的吸收曲线,对照均为蒸馏水。

(三) 亚硝酸根在水样中的回收

用不同水样做了回收实验,结果列于表 1。在饮水、湖水和河水中的回收率均在 94% 以上。由于这种测定方法是用加入氨磺酸的样品作为空白对照,故能将测定波长处的干扰物抵消。以“八一湖”水为例,该水样在 200—270 毫微米处有吸收带,如图 4 所示,曲线 A 和 B 均为水样中加入 1.65 毫克/升 NO_2^- -N 的吸收曲线, A 是用蒸馏水做空白对

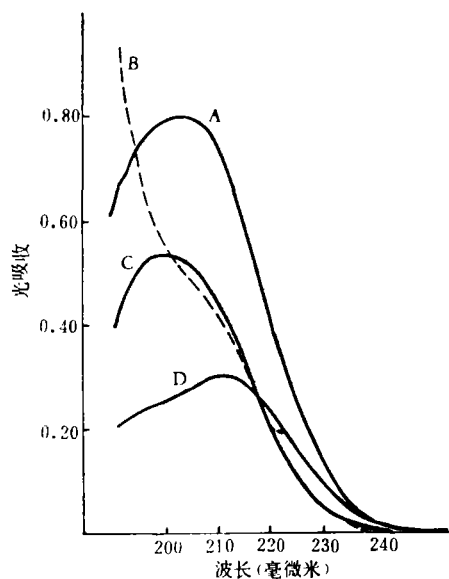


图3 氨磺酸在硝酸根和亚硝酸根混合水溶液中的作用
曲线A为1ppm NO_2^- -N和1ppm NO_3^- -N混合水溶液的吸收曲线,曲线B为同样的混合水溶液中加入氨磺酸,曲线C为1ppm NO_3^- -N的吸收曲线,曲线D为1ppm NO_2^- -N的吸收曲线,对照均为蒸馏水。

照,B是用氨磺酸加入含 NO_2^- 的水样做空白对照,C是1.65毫克/升 NO_2^- -N标准溶液的吸收曲线。曲线B和C相同,而将表现在曲线A中的干扰测定 NO_2^- 的物质全部抵消。

表1 NO_2^- -N在水样中的回收率

水 样	NO_2^- -N, ppm		回收 %
	加入量	实测值	
赵 辛 店 自 来 水	0.17	0.16	94
	0.67	0.67	100
	1.66	1.66	100
“八一湖” 水	0.17	0.16	94
	0.67	0.60	99
	1.66	1.60	96
蟒 牛 河 水	0.17	0.16	94
	0.67	0.63	94
	1.66	1.60	96

(四) 测定 NO_2^- 的干扰实验

用2毫克/升 NO_2^- -N的水溶液进行了干扰实验, NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{++} 、 Zn^{++} 、 Mg^{++} 、 Cu^{++} 、 Cl^- 、 F^- 、 SO_4^- 、 CO_3^- 和 ClO_4^- 等离子浓

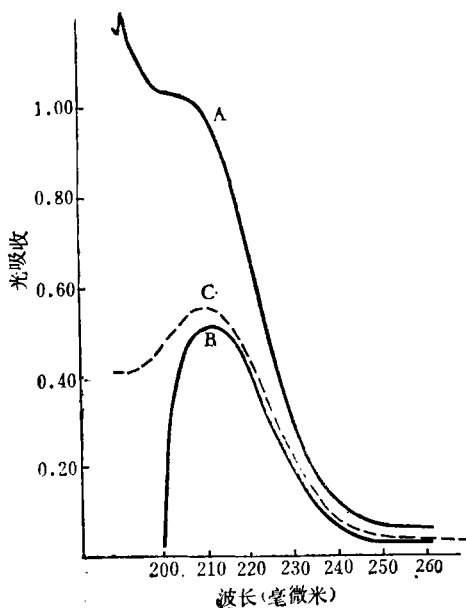


图4 测定 NO_2^- 时用加入氨磺酸的水样作空白对照,以消除水样中的各种干扰

度在100毫克/升以下时对测定无任何影响,三价铁和磷酸根在50毫克/升以下时无干扰作用。六价铬有干扰,苯酚高于10毫克/升时有干扰。

(五) NO_2^- -N的测定实例

我们对一批井水和河水进行了实测,每个样品同时用经典的比色法作对照测定,两种方法由不同人员各自独立进行,测定结果列于表2,图5是蟒牛河样品紫外扫描的结果,证明与标准样品的图谱完全相同。

表2 两种方法测定 NO_2^- -N的结果

样 品 号	NO_2^- -N ppm	
	比 色 法	紫外吸收法
3	32.85	33.00
7	2.63	2.79
15	1.31	1.58
8	1.23	1.18
17	1.64	1.40

(六) 硝酸盐的测定

据根我们三年来的实践,证明用紫外吸收法测定水中的硝酸盐是一个简易快速的方

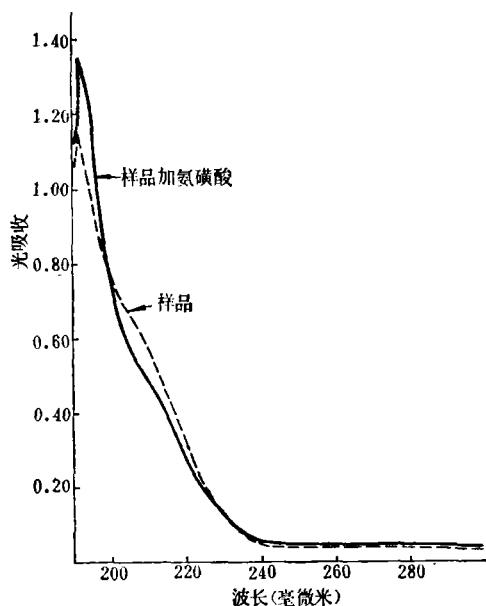


图 5A 蚌牛河下游样品的紫外吸收光谱
(对照为蒸馏水)

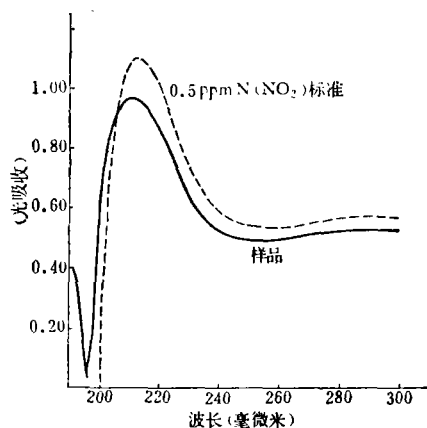


图 5B 紫外差式法对蚌牛河下游样品的测定结果
(记录仪量程扩展 4 倍)

法, 一般饮用水和清洁水可直接用蒸馏水做空白对照进行测定, 对测定有干扰的水样, 又需长期进行监测时, 用 Zn-Cu 还原法简易可行, 取一份样品加入 Zn-Cu 还原剂, 将硝酸根全部破坏 (图 6), 用破坏了硝酸根的样品做空白对照进行测定。这种方法只需对来源相同的样品做一个对照, 连续使用, 如果分光光度计上有连续自动进样装置就更为方便了。表 3 是对一批样品一次测定的结果, 对照的方法采用 2, 6-二甲酚比色法^[6], 图 7

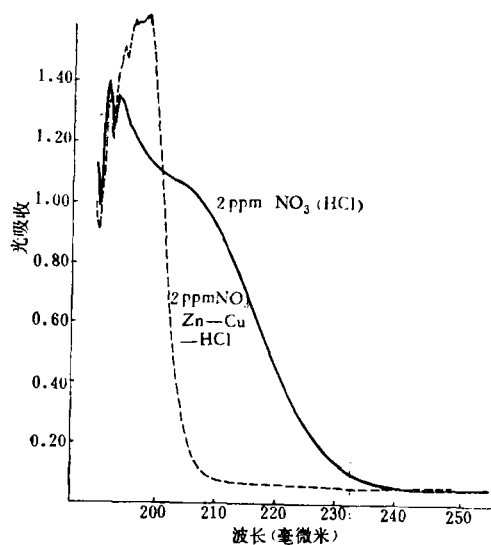


图 6 Zn-Cu 还原对硝酸根的破坏作用

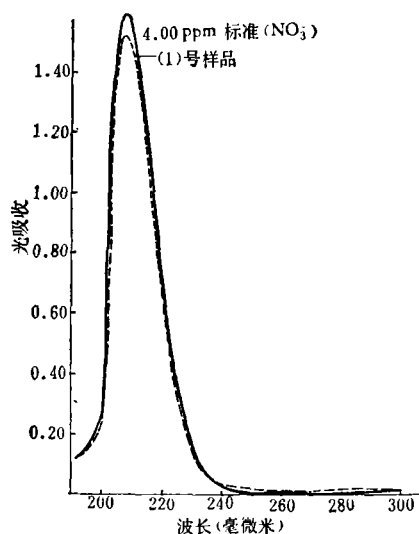


图 7 用紫外法测定实际水样与标准 NO_3^- 溶液的光谱图 4.00 ppm (NO_3^-)N

是一个实际样品的光谱图。

讨 论

用直接的紫外吸收法测定 NO_3^- 与其它方法的比较列于表 4。它的显著优点是快速、简单, 日益受到人们的重视, 而且已用做单项商品仪器的设计与生产^[12]。但在过去所有的报导中都把 NO_2^- 做为干扰物。我们现在的办法是利用 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 在 219.0 毫微

表3 两种方法测定 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的结果

水样号	$\text{NO}_3\text{-N}$ ppm	
	紫外吸收法	2,6-二甲酚比色法
1	19.10	18.80
2	12.75	12.21
3	17.75	17.42
4	21.55	20.80
5	17.30	16.64
6	5.80	5.31
7	6.25	8.70 ^Δ
8	22.10	21.20
9	31.40	31.20
10	16.50	15.63
11	2.33	2.22
12	0.90	0.63
13	0.78	0.60
14	4.13	4.00
15	16.50	16.00

^Δ 发色不正。

表4 硝酸根的测定方法

方 法	检测限 ppm	干 扰 物	准确 度	时 间
离子电极法	2	Cl^- 、 Br^- 、 I^-	5%	1—5分钟
紫外吸收法 (210 毫微米)	0.04	NO_2^- 、有机物	5%	0.5 分钟
二 磺 酸 酚 比色法	0.02	Cl^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+	5%	2—3小时
气相色谱法	10^{-12} 克		5%	半小时

米处的等吸收同时进行测定。用氨基磺酸去除 NO_2^- 较其它的校正方法更为简易可行。用本法单独进行 NO_2^- 的测定有两个不足之处：一是不适于痕量测定，使用 3.0 厘米的比色池可测定的下限是 0.03 毫微米。二是待测样品中 $\text{NO}_2\text{-N}$ 与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的总和不得超过测定的线性范围。例如欲测样品中的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 若为 1.0 ppm，则 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的含量应在 5.0 ppm 以下，若超过此值应进行稀释后再行测定。

用紫外法直接测定 NO_3^- ，对于自来水、井水、地下水等水样能获得良好的结果，但对地表水和雨水等样品有干扰问题。文献中消除干扰的方法有两类，一是对不同的干扰物采取针对性措施，二是用差式紫外法。属于

前者的有：

1. 加入稀盐酸消除 CO_3^{2-} 等干扰物^[2]；
 2. 用减去 275.0 毫微米的吸收值来校正有机物的干扰；
 3. 用校正曲线的办法消除六价铬和表面活性剂等的干扰^[2]；
 4. 用活性炭膜除去有机干扰物^[8]。
- 属于差示紫外法的有：

1. Zn-Cu 还原法^[9]；
2. Rancy 镍还原法^[11]。此法用于海水中硝酸根的测定。

这些措施中针对不同的水样都各有优点。我们在实际工作中觉得在水样来源多、干扰物又不明确的情况下，用 Zn-Cu 还原剂还原欲测样品中的 NO_3^- 与 NO_2^- ，做为测定对照，以同时测定样品中的 NO_3^- 与 NO_2^- 或二者的总量，是一个简易、快速的方法。我们用此法进行硝酸盐和亚硝酸盐的污染调查以及河水中含氮化合物的转化研究，都获得了良好的效果。

参 考 资 料

- [1] 北京市环境保护科学研究所，水质物理化学分析基本知识，184 页 (1976)。
- [2] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th Edition, p. 420 (1975)。
- [3] Reinsfelder, R. E., Schultz, F. A., Anal. Chim. Acta, 65, 425 (1973)。
- [4] 南京土壤研究所，分析化学 4 (2), 137 (1976)。
- [5] Ross, W. D. et al, J. of Chromatography 112, 719 (1975)。
- [6] Harley, A. M. et al., Anal. Chem., 35, 1214 (1963)。
- [7] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 12th Edition, p. 205, (1965)。
- [8] Slanina, J. et al., Z. Anal. Chem. 280, 365 (1976)。
- [9] Navone, R. J., Amer. Water Works Ass., 56(6), 781 (1964)。
- [10] Mertens, J. et al. Bull. Soc. Chim. Belges 80, 151 (1971)。
- [11] Hoather, R. C. et al., Analyst 84, 548, (1959)。
- [12] Ramirez-Munoz, J. Anal. Chim. Acta, 72, 437