

超声波锌(卷)-镉法测定天然水中的硝酸盐

DETERMINATION OF NITRATE IN NATURAL WATER BY SUPER-SONIC WAVE Zn-Cd REDUCTION METHOD

姚庆祯¹ 范燕² 谭加强¹ 于志刚¹

(¹ 青岛海洋大学化学化工学院 266003)

(² 中国人民解放军青岛地区环境监测站 266011)

硝酸盐的测定方法很多,目前常采用镉-铜法和锌-镉法^[2]。镉-铜法还原率高,无盐误差,为目前国际上公认的测定硝酸盐的标准方法^[3],但测定速度较慢,还原柱的前处理工作较为繁琐。锌-镉法测定硝酸盐简便快速,但其还原率受盐度影响很大,在淡水中其还原率仅为20%左右。于志刚等^[1]发现锌-镉法在盐度10~75时还原率保持恒定为74%,从而采取向样品中加入固体海盐的方法来消除盐误差,获得较好结果。但该方法存在的问题是振荡采用往复式振荡器,体积庞大不适合现场操作。作者采用超声波振荡法,并对试验条件进行了改进,方法的精密度和回收率都较好,可用于江河水、雨水、海水等天然水体中硝酸盐的测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

7230G 分光光度计(上海分析仪器总厂); H66005C 超声清洗机(无锡超声电子设备厂); 2.5% 氯化镉溶液; 硝酸盐标准贮备液(10 mmol/L); 亚硝酸

盐标准贮备(10 mmol/L); 硝酸盐和亚硝酸盐标准使用液(100 μ mol/L); 磺胺溶液(1%); 盐酸萘乙二胺(0.1%); 锌卷:将锌片(0.15~0.25 mm, 纯度99.99%)裁成2.5 cm \times 6 cm的锌片,用无水乙醇擦洗过后,用1 cm(直径)玻璃棒卷成锌卷,放塑料袋中于干燥处保存;

人工海水(40):在1000 ml 重蒸水中加入34.36 g NaCl, 8.5 g MgSO₄·7H₂O, 配成盐度为40的人工海水。

1.2 实验方法

移取一定量的硝酸盐标准使用液于25 ml 比色管中,用重蒸水稀释至10 ml,加入10 ml 人工海水(盐度40),加入几滴 CdCl₂, 摇匀后加入一定量锌卷,迅速放入超声波清洗机中振荡,振荡一定时间后取出水样,迅速倒出10 ml 于10 ml 比色管中,用微量加液器加入0.4 ml 磺胺,摇匀;1 min 后加入0.4 ml 盐酸萘乙二胺,摇匀。15 min 后用1 cm 比色皿以蒸馏水为

收稿日期:1998-10-22; 修回日期:1999-01-25

参比在 7230G 分光光度计上于 540 nm 处测定, 2 h 内测定完毕。

2 结果与讨论

2.1 锌卷用量对还原率的影响

对浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 的硝酸盐样品, 试验不同数量的锌卷对还原率的影响, 所得结果如图 1。由图 1 可见锌卷用量对还原率影响较大, 当锌卷为 3 个时还原率达到最高; 本文选择 3 个锌卷。

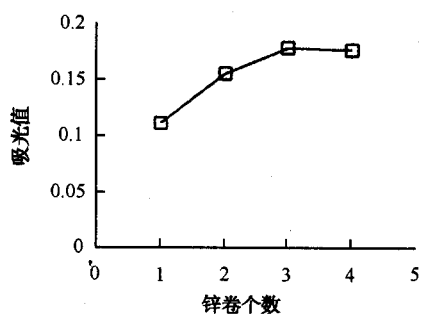


图 1 锌卷用量对还原率的影响

2.2 氯化镉用量的影响

如图 2 所示氯化镉用量对还原率影响很大。当氯化镉用量为 4 滴时, 还原率最高。本文选为 4 滴。

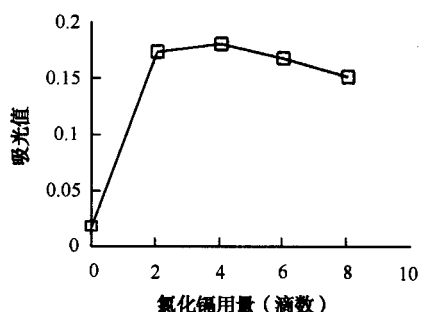


图 2 氯化镉用量对还原率的影响
([NO₃-N]=10 $\mu\text{mol/L}$)

2.3 振荡时间对还原率的影响

考察了振荡时间对还原率的影响, 所得结果如图 3, 硝酸盐还原率在 30 min 时还原率最高, 本文选择 30 min。

2.4 pH 的影响

配制了 NO₃-N 浓度同为 10 $\mu\text{mol/L}$ 但 pH 值不同

的系列, 测其在 540 nm 处的吸光值(图 4), 可见 pH=4~9 时对还原率的影响不大; 本方法可对水样直接进行测定而不需调节其 pH 值。

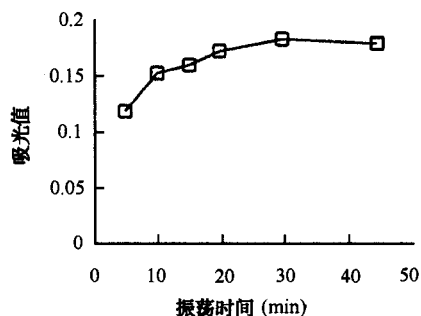


图 3 振荡时间对还原率的影响

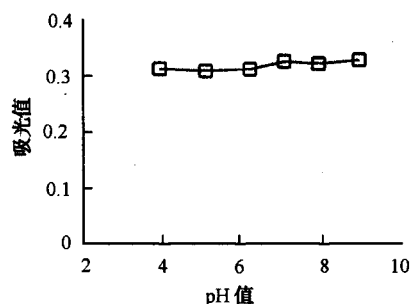


图 4 pH 对还原率的影响

3 样品分析

3.1 工作曲线的制作与样品测定

3.1.1 工作曲线的制作 分别移取 0, 0.5, 1, 0, 1.5, 2.0 ml 硝酸盐标准使用液按实验方法操作。得到回归方程为 $A = 1.9 \times 10^{-2} + 1.58 \times 10^{-2}C$ (A 为吸光值, C 为硝酸盐浓度 $\mu\text{mol/L}$), 曲线斜率 $k = 0.0158$, 相关系数 $r = 0.9993$, 与亚硝酸盐工作曲线的斜率 $k = 0.024$ 相比得还原率为 66%; 按空白测定标准偏差的 3 倍计, 方法的检出限为 0.34 $\mu\text{mol/L}$ 。本方法的线性范围为 0~30 $\mu\text{mol/L}$ 。

3.1.2 样品测定 低浓度的样品取 10 ml, 高浓度的样品取一定量然后稀释至 10 ml, 再按上述操作进行显色测定。

3.2 方法的精密度与准确度

3.2.1 精密度 取黄河、黄海水样分别进行 6 次平行测定, 以确定精密度, 其相对偏差分别为 0.7

%, 1.7 %。

3.2.2 准确度 以黄河水、黄海水、渤海水进行试验,结果见表1,回收率为98%~102%,结果令人满意。

表1 回收率测定

样品	水样原浓度 ($\mu\text{mol/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{mol/L}$)	测得浓度 ($\mu\text{mol/L}$)	回收率 (%)
黄河水	35.4	15	50.1	9.8
黄海水	8.26	10	18.46	102
渤海水	0.98	5.0	5.92	99

3.3 与镉-铜法对比

选取黄海、渤海和黄河水样分别用镉-铜法、锌(卷)-镉法进行测定,所得结果如表2。两种方法测得

结果的相对偏差小于8%,表明方法准确可靠。

表2 与镉-铜法对比

样品	镉-铜法 (μmol)	锌(卷)-镉法 (μmol)	相对偏差 (%)
渤海水样	0.83	0.98	8.0
黄海水样	8.26	8.54	1.7
黄河水样	34.8	35.4	0.9

参考文献

- 1 于志刚、姚庆祯等。理化检验,1998,34(11):496~497
- 2 韩舞鹰等。海水化学要素调查手册。北京:海洋出版社,1986。136~143
- 3 K. Grasshoff, *et al.*. Methods of Seawater Analysis. New York:Verlag Chemie, Weinheim, 1983; 143~147