

气相分子吸收光谱法测定亚硝酸根的研究

臧平安

(宝钢技术部, 上海, 201900)

摘 要 在酸性介质中加入乙醇等催化剂使 NO_2^- 迅速分解, 生成的 NO_2 气体对紫外光具有强烈吸收并有良好的定量关系。在原子吸收光谱仪上进行测定, 检出极限(3 σ) 0.7 ng/ml, 相对标准偏差 < 1%, 5 种水样加标回收率 98~103%, 方法用于多种水样的日常分析, 结果满意。

关键词 气相分子吸收光谱 亚硝酸根

Cresser 等人^[1] 曾用 NaNO_2 与 6 mol/L HCl 反应, 认为对紫外光具有吸收的气体是反应产生的 NO_2 等多种氮氧化物及 NOCl , 由于吸收灵敏度很低, 而未受到分析家的重视。

NO_2^- 在酸性介质中虽易分解成 $\text{NO}_2 + \text{NO}$ 气体^[2], 但分解速度缓慢, 所分解出的 NO 又不在 NO_2 的高灵敏度吸收波长参与吸收, 当 NO_2^- 浓度低时, 气相分子吸收难以检出, 为此作者试验研究了用催化剂加速 NO_2^- 的分解反应, 发现甲醇、乙醇及甲醛等可将酸性溶液中的 NO_2^- 瞬间变成 NO_2 气体, 从而使 NO_2^- 含量很低的水样也能分解出对紫外光产生有效吸收的 NO_2 气体, 由此建立以气相分子吸收形式测定 NO_2^- 的新方法。

该法已应用于饮用水、长江水、工业水、工厂循环水及某些工业废水的日常分析测定。与已有方法相比具有操作方便、快速, 灵敏、准确、精密, 干扰成分少, 不受样品颜色和一定浊度的影响, 既可测定痕量又能测定高含量, 是测定 NO_2^- 的理想方法。

实 验 部 分

(一) 仪器与试剂

1. 仪器: NIPPON JARRELL-ASH AA-8500 原子吸收光谱仪, 气相分子吸收装置(图 1)。

2. 试剂: 柠檬酸, A.R., 0.3 mol/L 水溶液; 乙醇, A.R., 95%; NO_2^- 标准溶液

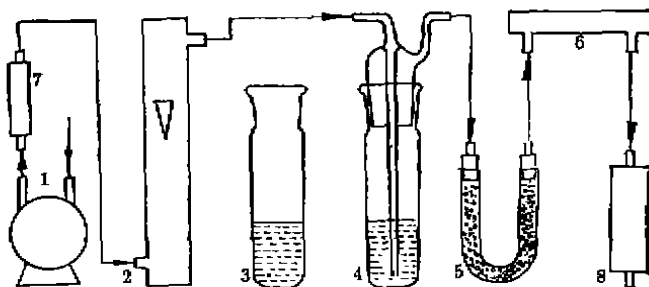


图 1 气相分子吸收装置示意图

1. 空气泵; 2. 流量计; 3. 清洗瓶; 4. 反应瓶; 5. 干燥管; 6. 吸收池; 7. 净化器; 8. 收集器。

($1\text{ mgNO}_3^-/\text{ml}$), 称取于 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 干燥 4 h 的光谱纯 NaNO_3 1.5000g, 溶于 1 L 水中, 使用时逐级稀释。

(二) 试验方法

在图 1 净化器及收集器中装入变色硅胶, 干燥管中装入固体大颗粒 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, 然后与原子吸收光谱仪联机。

根据水样中 NO_3^- 含量, 选择并预热空心阴极灯, 仪器稳定后, 设定好各项参数。将反应瓶盖插入装水的清洗瓶中, 启动空气泵, 以 0.7 L/min 气流清洗管路, 调节好仪器零点后, 停止通气。洗净样品瓶并甩干, 加入适量水样及柠檬酸溶液, 浓度保持在 $0.15\sim 0.25\text{ mol/L}$, 总体积为 5.0 ml 。加入 0.5 ml 乙醇, 盖好反应瓶盖, 约 5 s 后, 再启动空气泵, 将产生的 NO_2 气体载入吸光池, 记录峰值吸收信号。

结 果 与 讨 论

(一) NO_2 的气相分子吸收光谱

NO_2 气体通过吸光池产生如图 2 的分子吸收光谱。在波长 $200\sim 300\text{ nm}$ 吸收峰与 NO_2^- 浓度均呈良好定量关系, 可根据样品中 NO_3^- 含量与吸收光谱选择空心阴极灯光源进行测定。当选用灵敏波长 $\text{Zn}213.9\text{ nm}$ 并进行量程扩展时, 能满足痕量 NO_3^- 的测定, 反之, 即可进行高含量 NO_3^- 的测定。

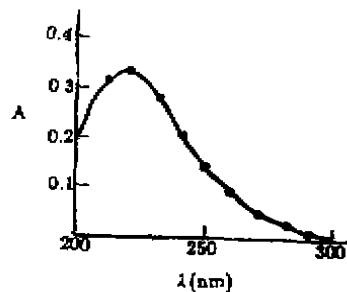


图2 气相分子吸收光谱

(二) 条件试验

以下条件试验均采用 $\text{Zn}213.9\text{ nm}$ 发射线光源。

1. 反应介质及其浓度的影响:

NO_3^- 在 HCl 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、柠檬酸及酒石酸等酸性介质中均可被催化剂加速分解。从表 1 看到, 无机酸比有机酸测定灵敏度略高些, 三种无机酸的浓度从 1.5 mol/L 开始达最大吸收且出现平台。柠檬酸浓度为无机酸的十分之一, 测定灵敏度略低, 但抗干扰性好, 故采用 0.2 mol/L 左右的柠檬酸为反应介质。

表 1 反应介质及其浓度的影响

吸光 度(A) 介质 浓度(mol/L)	HCl	H_2SO_4	H_3PO_4	柠檬酸*
0.5	0.286	0.287	0.273	0.259
1.0	0.303	0.287	0.279	0.262
1.5	0.312	0.306	0.288	0.274
2.0	0.306	0.307	0.289	0.273
2.5	0.306	0.307	0.289	0.274
3.0	0.296	0.306	0.291	0.272

* 柠檬酸浓度 $0.05\sim 0.3\text{ mol/L}$

2. 催化剂用量的影响:

当在 5 ml 反应介质中含 $20\mu\text{gNO}_3^-$ 时, 甲醇、乙醇及甲醛的用量均在 $0.4\sim 0.6\text{ ml}$ 得到稳定吸收。甲醇毒性大, 甲醛在反应中产生大量泡沫, 操作不便, 故选用乙醇, 用量在 0.5 ml 时,

可催化 2 mg NO_3^- 生成 NO_2 气体。

3. 反应液体积的影响:

当载气流量为 0.7 L/min 时, 反应液体积在 $4 \sim 6 \text{ ml}$ 吸收值最大且稳定。测定痕量 NO_3^- 时, 为增加取样量, 也可用 10 ml 体积。

4. 载气流量的影响:

反应液体积 5.0 ml 时, 载气流量在 $0.4 \sim 0.8 \text{ L/min}$ 吸收值最大且稳定。根据反应瓶容积和形状, 出峰及回零时间, 载气流量定为 $0.6 \sim 0.7 \text{ L/min}$ 。

5. 催化反应时间的影响:

虽然催化剂可使 NO_3^- 瞬间分解出 NO_2 , 但测定低含量样品时, 加入催化剂后约 5 s 再通入载气, 得到的吸收值高并且稳定。

(三) 方法性能

1. 吸光度与 NO_3^- 浓度的线性关系:

根据 NO_2 的分子吸收光谱(图 2), 采用吸收灵敏度不同的发射线光源可得到不同斜率的标准曲线, 吸光度与 NO_3^- 浓度关系均符合比尔定律, 这是本法既能测定痕量又可测定高含量 NO_3^- 的理论根据。

2. 灵敏度, 精密度与检出极限:

当选用 $\text{Zn} 213.9 \text{ nm}$ 波长, 灯电流 10 mA , 量程扩展最大时, 对 $10 \text{ ml } 0.2 \text{ mol/L}$ 柠檬酸介质中 $0.25 \mu\text{g } \text{NO}_3^-$ 重复测定 11 次, 灵敏度达 1.6 ng/ml , 检出极限 (3σ) 0.7 ng/ml , 相对标准偏差 0.90% 。另外对 $200 \mu\text{g } \text{NO}_3^-$ 在 $5 \text{ ml } 2.5 \text{ mol/L } \text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中, 以 $\text{Pb} 283.3 \text{ nm}$ 波长测定 10 次, 相对标准偏差 0.66% 。

表 2 标准加入回收率

水样号	水样中 $\text{NO}_3^- (\text{mg/L})$	加入 $\text{NO}_3^- (\text{mg})$	测得 $\text{NO}_3^- (\text{mg})$	回收率 (%)
1	6.40	0.05	0.049	98.0
2	2.80	0.05	0.049	98.0
3	3.80	0.05	0.050	100
4	97.8	0.50	0.531	103
5	190.0	1.50	1.52	101
6	1428.6	2.90	1.96	98.2

3. 抗干扰性能:

在含 $10 \mu\text{g } \text{NO}_3^-$ 的 $5 \text{ ml } 0.2 \text{ mol/L}$ 柠檬酸介质中, 加入 $1000 \mu\text{g } \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, 500 \mu\text{g } \text{As}^{3+}, \text{Hg}^{2+}, \text{NH}_4^+, \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ 及大量 NO_3^- 和分别加入 $500 \mu\text{g } \text{MnO}_3^-, \text{IO}_3^-$ 及 $10 \mu\text{g } \text{S}^{2-}$ 均不干扰测定。水样的颜色及低于 100 的混浊度也不影响测定。

4. 标准加入回收率:

应用柠檬酸介质对 5 种水样进行加标回收试验, 结果于表 2。回收率在 $98 \sim 103\%$ 之间。

表 3 本法与其它方法测定结果比较

水样名称	本法结果 mg/L	它法结果 mg/L	
长江水	0.086	0.067	*
长江水	0.083	0.080	*
长江水	0.092	0.100	*
长江水	0.018	0.019	*
长江水	0.050	0.050	*
工业水	0.031	0.030	*
工业水	0.021	0.023	*
工业水	0.011	0.012	*
高炉纯水	79.50	79.00	**
冷循环水	304.0	305.0	**
冷循环水	731.3	733.3	**
冷循环盐水	650.5	648.1	***
冷循环盐水	2436	2491	***
冷循环盐水	2067	2037	***

* 格利斯标准法, ** 酞酸苯胺- α 奈胺比色法,

*** 高锰酸钾氧化容量法。

5. 分析结果对照:

用本法测定了某些水样中 NO_2^- , 与其它方法作了比较, 结果如表3。

(四) 机理探讨

在前述条件试验的酸性介质中加入适量 NO_2^- , 反应数分钟后, 将产生的气体载入吸光池进行波长扫描, 观察到在190~300nm均有相同的宽带吸收光谱, 在204.7, 214.8及226.2nm还出现了三个窄带吸收峰。根据用 NO_2 和 NO 标气试验证实, 宽带吸收系 NO_2 形成, 窄带吸收峰是 NO 产生的。

当在反应液中加入催化剂时宽带吸收便大幅度增加, 同时 NO 的三个吸收峰完全消失。将产生的气体用Griess-Saltzman溶液吸收进行发色, 观察到在不加乙醇时, 即使分解反应达5 min, 生成的气体与吸收液产生的颜色也远低于加入乙醇立即进行吸收所产生的颜色深度。这说明乙醇既加速了 NO_2^- 的分解反应也加快了 NO 的氧化, 使 NO_2^- 瞬间全部变成了 NO_2 气体。

根据催化反应定义, 按文献^[8]测定了参与 NO_2^- 分解反应前后, 催化剂用量的变化列于表4, 看来催化剂的量未变, 甲醛性质也未改变, 它们只是加速了 NO_2^- 的分解及 NO 的氧化反应。应当说该分解反应符合催化反应基本原理。

表4 参与 NO_2^- 分解反应前后催化剂量的变化

		$\text{NaNO}_2(\text{g})$		
		0	0.5	1.0
催化剂名称				
催化剂	(ml)			
甲	醇	0.500	0.495	0.500
乙	醇	0.300	0.298	0.301
甲	醛	0.250	0.252	0.251

参 考 文 献

- [1] Cresser, M. S., Isaacson, P. J., *Talanta*, 1976, 23, 885.
- [2] 陈寿春, 重要无机化学反应(第二版), 上海科学技术出版社, 上海, 1982年, 第1064页.
- [3] 魏复盛, 水和废水监测分析方法(第三版), 中国环境科学出版社, 1989年, 第354, 413页.

(收稿日期: 1990年11月8日; 修回日期: 1991年7月1日)

Determination of Nitrite by Gas-phase Molecular Absorption Spectrometry

Zang Pingan

(Department of Technology, Shanghai Baoshan Steel Works, Shanghai 201900)

Abstract A rapid, sensitive and accurate method for determining NO_2^- with gas-phase molecular absorption spectrometry was proposed. In the acidic medium, NO_2^- was decomposed rapidly by alcohol as a catalyst. The absorbance maximum of NO_2 was at 200~300nm. The detection limit is 0.7ng/ml, the relative standard deviations for 0.025 and 200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ of NO_2^- are 0.90 and 0.66%, respectively, the recovery is 98~103%. This method has been successfully applied to the determination of NO_2^- in the variety of water with satisfactory results.

Keywords: Gas-phase molecular absorption spectrometry, Nitrite

(Received November 8, 1990; Revised July 1, 1991)