

文章编号: 0254- 5357(2001)02- 0108- 03

反相流动注射催化光度法测定 废水中的亚硝酸根

訾言勤, 孟国防

(淮北煤炭师范学院化学系, 安徽 淮北 235000)

摘要: 采用反相流动注射技术与催化光度法相结合, 用微机化流动注射分析仪准确控制反应时间, 优化了实验条件, 克服了催化光度法反应时间难以控制引起的方法精密度、准确度不高的弱点, 拟定了测定痕量亚硝酸根的流动注射催化光度方法。分析速度每小时20次, NO_2^- 质量浓度在0.00~2.00 mg/L, 回归方程斜率为0.155。方法直接测定电厂废水中 NO_2^- 的结果与Griess法相符合, $\text{RSD} < 5.0\%$ ($n = 5$)。

关键词: 亚硝酸根; 反相流动注射催化光度法

中图分类号: O613.61; O657.32

文献标识码: A

亚硝酸盐具有致癌作用, 危害人体的健康, 是环境水质和食品监测中的重要项目。现行的标准分析方法使用对人体有害的试剂 α -萘胺^[1]; 多数采用重氮化或重氮化偶联反应测定 NO_2^- ^[2]。流动注射催化光度法测 NO_2^- 也有报道^[3]。痕量 NO_2^- 催化 KBrO_3 氧化碱性染料灿烂绿有显著的褪色反应^[4], 本文将这一体系与流动注射技术相结合, 在稀HCl介质中, 75℃温度条件下, 采用自行研制的微机化流动注射分析仪^[5]对实验条件进行了优化, 建立了测定痕量 NO_2^- 的流动注射催化光度分析法。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

MFIA型流动注射分析仪(自制), DMS-200型紫外可见分光光度计(Varian)。

NaNO_2 标准溶液: $\rho(\text{NO}_2^-) = 50.00 \text{ mg/L}$, 置冰箱内保存, 用时稀释至2.00 mg/L。灿烂绿(BG)溶液浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 用时稀释至 $4.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 或所需浓度。 KBrO_3 标准溶液浓度为0.25 mol/L, 用时水稀释至0.12 mol/L。HCl溶液浓度为1.0 mol/L。所用试剂均为分析纯, 二次蒸馏水配制。

1.2 吸收曲线

取3支规格相同的25 mL比色管, 分别加入 $4.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的灿烂绿0.5 mL, 0.2 mol/L的HCl溶液4.0 mL, 0.12 mol/L的 KBrO_3 溶液1.0 mL, 在其中2支比管中分别加入2.00 mg/L和5.00 mg/L NO_2^- , 一支不加, 用蒸馏水稀释至25 mL, 混匀, 75℃温度下反应10 min后扫描得吸收光谱如图1。比较吸收曲线可见, 在非催化体系中灿烂绿最大吸收波长为625 nm, 加入微量 NO_2^- 后, 625 nm处吸光度值显著降低, 而最大吸收波长没有改变, 表明 NO_2^- 对 KBrO_3 氧化灿烂绿褪色具有强烈的催化作用, 测定波长选择625 nm。

1.3 微机控制流路设计和实验方法

仪器硬件电路由一个插入PC机的ISA总线插槽中的接口卡、外接的流动注射泵、阀步进电机驱动电路、信号处理电路和直流电源组成。驱动步进电机工作的功率放大三极管的导通, 不仅受控于微机输出的步进信号, 还受控于脉冲分配电路输出的脉冲序列, 只有两者均为高电平时功率放大三极管才导通。这里设计控制三个步进电机的脉冲序列, 时序上是相互错开的, 做到某一时刻仅有一个步进电机的功率放大三极管导通, 有效地提高了电源的效率。

收稿日期: 2000-09-19; 修订日期: 2000-12-18

基金项目: 安徽省工业重点基金项目(皖科学92-19H8); 煤炭工业部科研基金(煤科学96-374)

作者简介: 訾言勤(1952-), 男, 安徽省砀山人, 教授, 从事光度法和流动注射分析技术的研究。

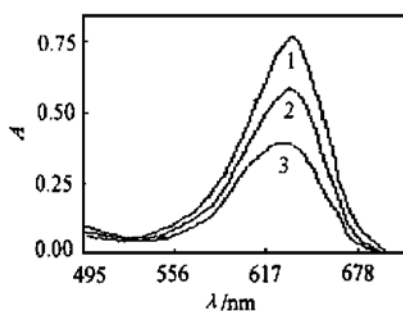


图1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

NO_2^- concentration: 1—0 mg/L; 2—2.00 mg/L; 3—5.00 mg/L.

流动注射流路采用混合管 3.0 m, 流路总长 5.0 m, 管内径 0.8 mm, 流路设计如图 2 所示。按图 2 连接试剂和试样, 启动 MFIA 型流动注射分析仪, 键入实验参数, 使主泵先转 14 s, 然后停 100 s, 再转 58 s; 副泵停 167 s, 转 5 s; 阀进样时间为 10 s, 采样时间为 162 s。然后微机按实验参数控制溶液处理系统, 采集数据, 处理数据, 输出实验结果。

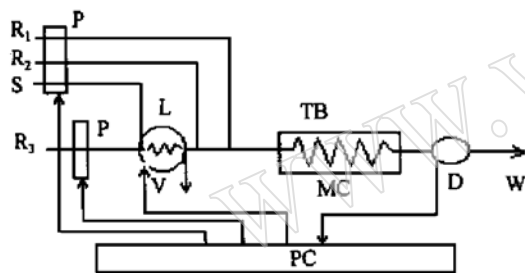


图2 微机化流动注射分析系统流程图

Fig. 2 Flow chart of the system

P—蠕动泵(peristaltic pump); V—多功能阀(valve); R_1 —0.05 mol/L HCl; R_2 —0.15 mol/L KBrO_3 ; S— NO_2^- 标准样品(NO_2^- standard); R_3 — 3.0×10^{-4} mol/L BG; L—微量定量管(loop coil 50 μL); MC—混合反应管(mix coil 3m); D—分光光度计(spectrophotometer); TB—恒温槽(thermostatic bath); W—废液(waste);

PC—微型计算机(microcomputer).

2 结果与讨论

2.1 试剂用量对反应速度的影响

实验表明 HCl 浓度在 0.01~0.1 mol/L, KBrO_3 浓度在 0.10~0.25 mol/L; 灿烂绿在 2.0×10^{-4} ~ 4.5×10^{-4} mol/L 时, 吸光度值降低较大, 灵敏度较高。故实验中选择 HCl 0.05 mol/L, KBrO_3 0.15 mol/L, 灿烂绿 3.0×10^{-4} mol/L。

2.2 反应时间和温度的选择

在 75 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 采用停流技术, 将样品和试剂混合浓度最大的区带停在恒温槽中, 利用 MFIA 型流动注射分析仪准确控制时间的特点进行动态分析, 停流时间在 40~120 s 内, 反应速度随时间的变化是线性关系, 表明是假一级反应。改变温度 50~80 $^{\circ}\text{C}$, 停流时间 100 s, 实验表明随温度的升高反应速度加快, 80 $^{\circ}\text{C}$ 产生气泡干扰测量, 故选择 75 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 共存离子的影响

用浓度为 0.05 mg/L 的 NO_2^- 进行试验, 允许误差 $\leq \pm 5\%$ 时, 1000 倍的 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} , 400 倍的 Co^{2+} 、 Ni^{2+} , 240 倍的 Mn^{2+} 、 IO_3^- 、 NO_3^- , 200 倍的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 50 倍的 Al(III) 、 SO_3^{2-} 、 Cu^{2+} 、 S^{2-} 、 Ga^{3+} 、 Fe^{3+} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 同浓度的 V(V) 、 I^- 不干扰测定。

2.4 工作曲线

用 NO_2^- 浓度分别为 0、0.20、0.40、0.80、1.20、1.60、2.00 mg/L 作曲线, NO_2^- 浓度与吸光度值具有良好的线性关系, 回归方程为 $A = 0.656 - 0.155c(\text{mg/L})$, 相关系数 $r = 0.996$ 。

3 样品分析

澄清的地面水和污水可直接测定; 浑浊的水样取 100 mL, 加入 10 mL Al(OH)_3 乳浊液, 搅拌均匀, 澄清过滤, 弃去最初 20 mL 滤液, 按实验方法测定, 同时做工作曲线和标准回收实验, 分析结果见表 1。

4 参考文献

- [1] 滕静, 徐庆华, 王卫涛, 胡广. 环境保护国家标准汇编[S]. 北京: 中国标准出版社, 1991. 352—357.
- [2] Karlikeyen S, Prasada Rao T, Lyer C S P, et al. Spectrophotometric Determination of Traces of Nitrite with Rhodamine 6G[J]. *Microchimical Acta*. 1993, 111(4-6): 193—195.
- [3] 张贵珠, 刘善军, 何锡文, 等. 停流式流动注射催化光度法测定水中痕量 NO_2^- 的研究[J]. 高等学校化学学报. 1993, 14(4): 492—494.
- [4] 李贵荣, 王永生, 刘传湘. 催化光度法测定痕量亚硝酸根的研究[J]. 环境保护. 1994, 12: 23—24.
- [5] 董存智, 瞿言勤, 陈立国, 李耀. 微机化流动注射分析系统的研制[J]. 分析仪器. 1998(4): 19—22.

表1 样品分析结果

Table 1 Determination results of NO_2^- in samples

样品 samples	$\rho(\text{NO}_2^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$								RSD/ %	$\rho(\text{NO}_2^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		recovery R/ %
	Griess method ^[1]	this method				$\bar{x}$				added	found	
电厂废水 1 power plant waste water	0.230	0.225	0.227	0.229	0.227	0.229	0.227	0.227	0.74	0.500	0.505	101.0
电厂废水 2 power plant waste water	0.453	0.460	0.461	0.460	0.462	0.460	0.461	0.461	0.20	0.500	0.515	103.0
鱼塘水 fishpond water	0.042	0.041	0.040	0.042	0.042	0.040	0.041	0.041	2.4	0.500	0.508	101.6
井水 well water	0.034	0.032	0.031	0.032	0.030	0.034	0.032	0.032	4.7	0.500	0.514	102.8

Determination of Trace Nitrite in Waste Water by Catalytic Spectrophotometry with Reversion Phase Flow Injection System

ZI Yan-qin, MENG Guofang

(Department of Chemistry, Huaibei Coal Teachers College, Huaibei 235000, China)

Abstract: A method for the determination of nitrite in waste water by catalytic spectrophotometry with reversion phase flow injection system was developed. Computerized reversion phase flow injection system precisely controlled the reaction time and optimized the experimental conditions. The accuracy and precision for the determination of nitrite was improved remarkably. The linear range for nitrite was 0.00~2.00 mg/L. The sample throughput of the method was 20/h. The method has been applied to the determination of trace nitrite in the waste water from power plant. The results are in agreement with those from Griess method with precision of less than 5.0% RSD ($n=5$).

Key words: nitrite; reversion phase flow injection catalytic spectrophotometry

书讯

区域地球化学与农业和健康

《区域地球化学与农业和健康》一书对元素在岩石圈、水圈、土壤圈、生物圈、大气圈中的含量、分布特征、迁移循环规律及其演化历史,尤其是元素在生物体中的作用,对人的生命进程和植物的生长过程的影响及我国地质、地球化学特征和环境景观与化学元素分布规律进行了系统的研究,总结和概括出区域环境地球化学特征,确定了影响生态环境的主要因素和相关因素,可为治理环境、促进工农业生产、改善人类生存环境和提高生活质量提供有指导意义的科学依据,以达到为国民经济宏观决策服务。本书内容包括:①地质、地球化学元素背景分析及应用研究;②水文地球化学在农业和生命科学上的应用研究;③土壤地球化学对农业生产和环境影响与对策研究;④区域地球化学与健康 and 疾病关系的研究;⑤环境地球化学图的编制及其与农业、生命科学关联性数据处理分析测试方法技术和成图方法的研究。

该书16开278页,40万字,由李家熙研究员主编,定价31.00元/本。需购买者请与国家地质实验测试中心生物环境地球化学研究中心联系。