

DOI :10.3969/j.issn.1004-6933.2010.05.018

在线镉柱还原-流动注射法测定水样中硝酸盐氮实验

孙西艳,洪陵成,叶宏萌

(河海大学环境学院,江苏 南京 210098)

摘要 建立了在线镉柱还原测定水样中硝酸盐氮的流动注射光度法,并考察了反应管长度、注样体积、泵流量等实验条件对结果的影响。经过优化实验条件,获得该方法的线性范围为 $0 \sim 50 \text{ mg/L}$,相关系数 $r = 0.999$,检出限为 0.034 mg/L ,相对标准偏差为 0.65% ($n = 11$)。实验结果表明,该方法线性范围宽,试剂消耗量少、测定快速、灵敏,抗干扰能力强,实际水样的加标回收率均在 $98.8\% \sim 105.0\%$ 之内,适宜于现场即时监测。

关键词 硝酸盐;镉柱还原;流动注射;分光光度法;在线检测

中图分类号:X830.2 文献标识码:B 文章编号:1004-6933(2010)05-0075-03

Experiment determining nitrate nitrogen in water samples by on-line cadmium column reduction-flow injection method

SUN Xi-yan, HONG Ling-cheng, YE Hong-meng

(College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: A flow injection spectrophotometric method with an online cadmium column reduction technique for determination of nitrate nitrogen in a water sample was developed, and the influence of experimental conditions such as the length of the pipeline, the volume of the sample, and the flow rate of the pump on determined results was studied. After optimizing experimental conditions, nitrate nitrogen could be determined linearly within the range of $0\text{--}50 \text{ mg/L}$ (correlation coefficient $r = 0.999$), the detection limit was 0.034 mg/L , and the relative standard deviation (RSD) value was 0.65% ($n = 11$). The results showed that the method had a wider linear range, consumed fewer reagents, and had the features of rapid determination, sensitivity, and higher anti-interference ability. The sample recovery rate was in the range of $98.8\%\text{--}105.0\%$ and the method is suitable for field measurement.

Key words: nitrate; cadmium column reduction; flow injection; spectrophotometry; on-line monitor

人体摄入硝酸盐后,经肠道中微生物作用而转变为亚硝酸盐,可使人体正常的血红蛋白氧化成高铁血红蛋白,出现组织缺氧症状^[1]。高含量硝酸盐的饮水(数十毫克每升以上)会使儿童血液中的变性血红蛋白增加而出现中毒^[2]。湖泊、水库中硝酸盐过多则会发生富营养化现象。目前,硝酸盐浓度的测定主要采用酚二磺酸光度法、镉柱还原法、紫外法等方法^[1],这几种方法主要依靠手工比色,普遍存在操作繁琐、检测周期长、试剂消耗量大等缺点。原子吸收分光光度法^[3]、离子色谱法^[4]、流动注射分析法^[5-6]等仪器法也有报道,但前两种方法仪器价格昂贵,不能满足日常在线检测,后一种线性范围太窄,

不能满足各浓度废水的直接测定。为适应环境分析要求,笔者采用自制铜镉还原柱,成功建立了在线镉柱还原-流动注射技术测定水环境中硝酸盐氮的方法。利用该方法所设计的仪器操作简单,试剂用量少,测定频率高(12个/h)。

1 实验部分

1.1 主要部件与试剂

主要部件 精密注射泵(DL-TCB-A,南京德林环保仪器有限公司),蠕动泵(OEM/TH15,保定齐力恒流泵有限公司),三通/六通阀(DL-TXZF-A,南京德林环保仪器有限公司),流通池(DL-GD-A,南京德林

环保仪器有限公司),自制锡柱,电磁阀(LVM112-5A-1,日本CKD公司),可编程控制器(Panasonic公司),内径为1.25 mm的聚四氟乙烯(PTFE)管。

载流液:量取20 mL H_3PO_4 ($\rho = 1.70\text{ g/mL}$),溶于1000 mL烧杯中。

显色剂:500 mL烧杯中加入约一半的蒸馏水,加入25 mL H_3PO_4 ($\rho = 1.70\text{ g/mL}$) 0.3 g N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐和20.0 g 磺胺,温度低时需水浴加热溶解,并移至500 mL容量瓶定容,2~5℃时可稳定1个月。

1000 mg/L硝酸盐氮标准储备液:取经105~110℃烘干2 h的 $NaNO_3$ 3.036 g溶于500 mL容量瓶中定容,加2 mL氯仿做保存剂,此试剂至少可稳定6个月。

1.2 锡柱制备

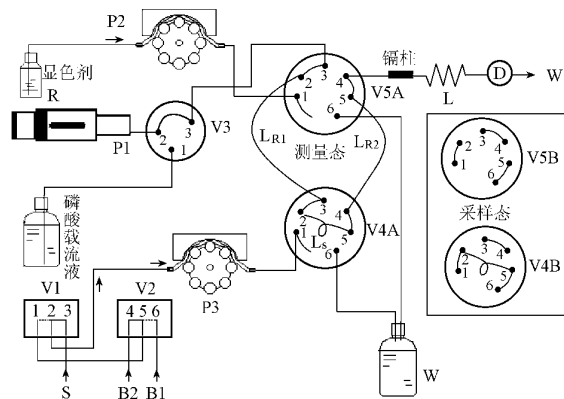
将金属锡条剪碎成锡粒,用30~50目的分样筛筛取,置于烧杯中,用1:1的盐酸清洗至银亮色,弃去溶液后,用水冲洗数次,将处理过的锡粒用2%的硫酸铜浸泡,搅拌至蓝色消失,重复2~3次,直到有褐色胶体沉淀出现,而溶液仍为蓝色时,用 NH_4Cl -EDTA缓冲液($pH = 8.5$)清洗几次除去褐色沉淀,将锡粒填入内径3 mm、长7 cm的聚四氟乙烯管内,两端塞上脱脂棉,与管路相连^[7]。

1.3 实验原理

水样中 NO_3^- 首先被锡柱还原为 NO_2^- ,在载流液的酸性环境中, NO_2^- 与磺胺发生重氮化反应,再与N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐发生耦合反应,生成玫瑰红色的偶氮染料,此染料通过流通池时,用540 nm波长的光源照射,仪器自动记录响应信号强度(峰高定量)。

1.4 实验方法

实验分析流路如图1所示,仪器开启后,注射泵P1自动吸取载流液清洗管路,管路清洗完后,V4、V5两个六通阀同时转至B态,此时蠕动泵P2、P3启动,分别吸显色剂与水样,当所取液体充满 L_{R1} 、 L_{R2} 、 L_S 三



P1—精密注射泵;P2、P3—蠕动泵;S—水样;B1—0 mg/L 标液;B2—50 mg/L 标液;V1、V2—电磁阀;V3—三通阀;V4、V5—六通阀;D—流通池; L_{R1} 、 L_{R2} —显色剂环; L_S —水样环; L —反应管;W—废液

图1 在线测定硝酸盐氮 FIA 分光光度法流路

个定量环后停,然后V4、V5转至A态,注射泵P1推着显色剂和水样进入反应管,检测器自动记录基线和峰高,计算吸光度A值,并根据标液所绘的标准曲线来自动计算水样中硝酸盐氮浓度并输出结果。

实验软件上采用日本松下公司生产的可编程控制器PLC来控制各部件的动作,性能稳定;硬件上采用步进电机控制阀与泵的转速与方向,保证了动作运转的准确性;流路上采用双段显色剂与水样混合,保证了混合与反应的充分性。

2 结果与讨论

2.1 显色剂浓度的选择

仪器利用锡柱将硝酸盐还原为亚硝酸盐后,显色反应机理为亚硝酸氮与显色剂发生重氮-偶联反应,因此仪器的显色剂采用文献[8]中的配比,即1000 mL显色剂中含有30 mL H_3PO_4 、40.0 g 磺胺和0.6 g N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐。

2.2 反应管长度的选择

实验考查了1.0~3.0 m混合盘管长度对A值的影响。结果表明,随着混合管长度的增加,样品的分散度增大,吸光度A值逐渐减小。而管长太短,载流液所提供的酸性条件得不到最好的发挥,导致反应不充分,从而导致重现性较差。采用1.5 m作为最佳反应管管长。

2.3 最佳进样体积的选择

进样体积从180 μL 到250 μL ,吸光度A值依次递增,超过250 μL 则增加不明显,并且重现性变差,原因是进样体积太大,锡柱还原不彻底、不均匀,而且容易出现双峰,导致以峰高来表征反应物浓度时,出现最大值与极大值的误判^[7-8]。为同时兼顾吸光度A值与重现性两个因素,最佳进样体积定为250 μL 。

实验同样分析了显色剂用量对反应的影响,结果发现,显色剂用量对吸光度影响较小,出于方便接管路与节约试剂的考虑,前后显色剂管 L_{R1} 、 L_{R2} 的长度均为15 cm,即两显色剂管的进样体积均为180 μL 。

2.4 载流流量的选择

通过PLC触摸屏可方便地改变注射泵流量。本实验分别选择1.0 mL/min、2.0 mL/min、3.0 mL/min、4.0 mL/min、5.0 mL/min泵流量将混合物推入检测器,结果如图2所示。

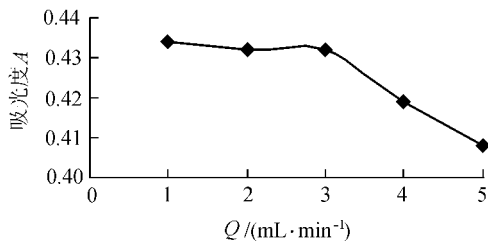


图2 泵流量对吸光度的影响

注射泵以较低的流量将混合物推向检测器时,灵敏度相应提高,但测定频率却随之降低,当流量超过 3.0 mL/min 后,由于镉柱还原时间不足,吸光度下降很快,故从测定频率和吸光度 A 考虑,将注射泵流量定为 3.0 mL/min。

2.5 镉柱还原效率

选取直径为 3 mm,长度分别为 5 cm、7 cm、9 cm、15 cm 的柱子填充,其对应的镉粒填充长度分别为 2 cm、4 cm、6 cm、12 cm,结果发现,镉柱填充长度对吸光度影响很大。镉柱太长,重现性不好,镉柱太短,还原效果不好,导致 A 值太小。最终选用 7 cm 长的镉柱。

镉粉的颗粒以 30~50 目之间为最佳,镉粉过粗,由于其比表面积过小而影响还原效率,镉粉过细则容易发生镉粉流失现象,导致管路堵塞,影响流通池的比色效果^[7]。

2.6 干扰测定

Fe²⁺、Cu²⁺ 离子浓度较高时会降低镉柱的还原效率^[1],对测定结果会产生很大干扰,实验发现:ρ = 50 mg/L 的 Fe²⁺、ρ = 40 mg/L 的 Cu²⁺ 均不会产生干扰,可见本法抗干扰能力强。

由硝酸盐测定原理可知,亚硝酸盐会对测定产生很大的干扰。实验通过加入氨基磺酸的方法来破坏 NO₂⁻^[9],效果非常好。实验发现,亚硝酸盐质量浓度大于 1 mg/L 的水样,每 100 mL 的水样中加入 8 mL 浓度为 1% 的氨基磺酸可排除干扰,对于亚硝酸盐质量浓度小于 1 mg/L 的水样,加入 5 mL 即可。

2.7 工作曲线、精密度及检出限

工作曲线的测定:取 1000 mg/L 的 NO₃⁻ 母液配制各浓度的标液,在上述优化条件下测定,获得该方法的线性范围为 0~50 mg/L,其回归方程为 A = 0.0131C(mg/L) + 0.0281,相关系数为 0.99(n = 11)。

精密度的测定:取 20 mg/L 的 NO₃⁻ 标准溶液连续测定 11 次,相对标准偏差为 0.65%,精密度良好。

检出限的测定:平行测定质量浓度为 0.1 mg/L 的硝酸盐标准溶液 7 次,据下式计算最小检出限:

$$\rho_{MDL} = St_{(n-1, 0.99)}$$

式中:S 为标准偏差;t_(n-1, 0.99) 为置信度为 99%、自由度为 n-1 时的统计量 t 值,其中 t_(6, 0.99) = 3.143。

计算得本法的检出限为 0.034 mg/L。

2.8 样品测定与加标回收实验

按实验方法分别测定 3 份环境水样,实验结果见表 1。

由表 1 可见,实际样品的加标回收率均在 98.8%~105.0% 之间,具有较好的准确度。

3 结 语

本流动注射分析法的线性范围宽,检测限较低,

表 1 水样测定结果及加标回收率(n = 9)

排污口	ρ(NO ₃ ⁻ -N)		加标回收试验		
	测定值/ (mg·L ⁻¹)	加标量/ (mg·L ⁻¹)	加标后 测定值/ (mg·L ⁻¹)	相对标准 偏差/%	回收 率/%
娃哈哈公司总排口	—	0.1	0.10	0.89	100.0
		0.2	0.21	1.57	105.0
雪花啤酒厂总排口	1.31	1.0	2.35	1.12	104.0
		2.0	3.36	0.76	102.5
云台山硫铁矿工厂	24.34	10	34.22	0.65	98.8
		20	44.23	1.01	99.5

准确性和重现性均较好,在最佳条件下分析样品速度达 12 个/h,分析速度快,试剂消耗量少,提高了工作效率和分析的时效性,尤其适合大批量环境样品的即时测定,填补了国内监测仪器市场的空白。

参考文献:

[1]《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].3版.北京:中国环境科学出版社,1997:266-269.

[2]《水和废水监测分析方法指南》编委会.水和废水监测分析方法指南(上册)[M].北京:中国环境科学出版社,1990:154.

[3]邹丽丽.原子吸收分光光度法测定水中硝酸盐氮[J].医学动物防制,2007,23(4):316.

[4]周梅素,郭东龙.离子色谱法测定蔬菜中硝酸盐含量[J].分析化学,2000,28(8):1056.

[5]孙冬梅,张新申,俞凌云,等.在线稀释-流动注射法测定水样中的硝酸盐氮[J].中国皮革,2008,37(13):30-32.

[6]覃燕丽,周煜.分段流动分析法测定海水中的硝酸盐氮[J].仪器仪表与分析监测,2008(2):32-33.

[7]孙西艳,洪陵成,笪海文,等.双流路互不干扰流动注射在线同时测定水中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮[J].化学分析计量,2009,18(5):4-7.

[8]孙西艳,洪陵成,刘爱平,等.流动注射分光光度法测定亚硝酸盐仪器的研制[J].化学研究,2009,20(3):54-58.

[9]西安热工研究院.火力发电厂水汽试验方法标准规程汇编[M].北京:中国标准出版社,1995:51.

(收稿日期:2010-04-30 编辑:徐娟)

