

## 气相分子吸收光谱法测定硝酸根离子的研究

臧平安

(技术部)

0611.63

067.31

**摘要** 在盐酸介质中加入还原剂,使 $\text{NO}_3^-$ 迅速分解成NO气体,在原子吸收光谱仪上,于214.4nm波长测定吸光度,建立以气相分子吸收光谱原理测定 $\text{NO}_3^-$ 的方法。

该法检测灵敏度为0.005mg/l;相对标准偏差 $<1\%$ ;加标回收率在97.4%~104%之间;2~3min即可测定一个水样。用于宝钢各种水样的日常分析已近三年,效果甚佳。

**关键词** 气相分子吸收光谱法 硝酸根 水质分析

### Determination of Nitrate Ion by Gas-Phase Molecular Absorption Spectrometry

Zang Pingan

(Technical Department)

**ABSTRACT** A rapid, sensitive and accurate method for determining  $\text{NO}_3^-$  with gas-phase molecular absorption spectrometry is established. In medium of HCl,  $\text{NO}_3^-$  is rapidly decomposed into NO by the addition of reducer, the absorptivity of which is determined at wave length of 214.4nm. This method has been used to determine a variety of water samples for nearly three years with satisfactory results; its sensitivity is 0.005mg/l, relative standard deviation $<1\%$ , standard recovery 97.4%~104%, it takes only 2~3 minutes to measure a water sample.

**Key Words** Gas-Phase Molecular Absorption Spectrometry  $\text{NO}_3^-$  Water Quality Analysis

#### 1 前言

随着工农业生产的发展,环境污染也日

趋严重,为此人们对工厂排放水、卫生排放水等水中含氮量和氮的形态十分关注,正在不断地进行其处理工艺方法和监测方法的研究。又因 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{NO}_2^-$ 均易转化成亚硝胺这

一致癌和致突变的物质,以调查饮用水的安全程度为目的,对氮素化合物的形态也十分重视。期待着能有一个简便、快速而准确的测定  $\text{NO}_3^-$  的方法。

然而,迄今为止,由于分析质量问题,国际上尚未建立测定  $\text{NO}_3^-$  的标准方法。我国环保局制订的“水和废水监测分析方法”中推荐了两类常规测定方法:一是利用  $\text{NO}_3^-$  本身的特性直接测定,如酚二磺酸分光光度法及紫外光分光光度法;二是将  $\text{NO}_3^-$  还原成  $\text{NO}_2^-$  或  $\text{NH}_4^+$  之后,测定出  $\text{NO}_2^-$  或  $\text{NH}_4^+$  的量,然后换算成  $\text{NO}_3^-$  的含量,如镉柱还原法及戴氏合金还原法等。

宝钢自“八五九”投产以来,长期使用日方提供的戴氏合金还原法。由于此法检测灵敏度较低,测定手续十分复杂,对于宝钢含  $\text{NO}_3^-$  很低的饮用水等水样分析误差很大,尤其是对于化工公司循环水中含  $\text{NO}_3^-$  高达  $300\text{mg/l}$  的水样中  $\text{NO}_3^- \leq 10\text{mg/l}$  的分析测定时,因为方法的测定精度仅  $6\%$ <sup>[1]</sup>,致使  $\text{NO}_3^-$  的测定结果被测定误差所淹没而常常呈现测定结果为零值或负值,无法满足宝钢的生产需要。

鉴于  $\text{NO}_3^-$  测定方法的现状,作者研究了以气相分子吸收光谱原理进行  $\text{NO}_3^-$  的测定,研制了可以直接将  $\text{NO}_3^-$  还原生成  $\text{NO}$  气体的还原剂,将  $\text{NO}_3^-$  快速分解成  $\text{NO}$  气体转入原子吸收光谱仪的测量系统进行测定,从而替代了前人先将  $\text{NO}_3^-$  还原成  $\text{NO}_2^-$ ,再将  $\text{NO}_2^-$  还原成  $\text{NO}$ ,或  $\text{NH}_4^+$  或  $\text{N}_2$  进行  $\text{NO}_3^-$  测定的方法<sup>[2~4]</sup>。建立的新方法操作简便、分析速度极快、分析质量可靠。2~3min内可完成测定。检测灵敏度达到  $0.005\text{mg/l}$ ; 相对标准偏差  $< 1\%$ ; 加标回收率  $97.4 \sim 104\%$ 。用于宝钢现有各种水中的  $\text{NO}_3^-$  测定已近三年,深受分析者和生产厂的欢迎。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

#### 2.1.1 仪器及装置

测试仪主机: NIPPON JERRELL ASH AA-8500 原子吸收光谱仪;

气相分子吸收装置;

不锈钢 12 孔金属反应管架;

恒温水浴。

#### 2.1.2 试剂

盐酸 GR,  $3\text{mol/l}$  或  $6\text{mol/l}$ ;

戴氏试剂(将  $\text{NO}_3^-$  迅速还原成  $\text{NO}$  的专用还原剂);

氨基磺酸,有机分析标准试剂,配成  $10\%$  水溶液;

$\text{NO}_3^-$  标准溶液( $1\text{mg/ml}$ ),称取于  $105\text{C} \sim 110\text{C}$  下干燥 2h 的高纯试剂  $\text{NaNO}_3$   $1.3710\text{g}$ ,溶解于水中定容至 1 升,测定时根据需要逐级稀释成  $10\mu\text{g/ml}$  的使用液。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 装置的安装与连接

照图 1,在干燥管 8 中装入固体颗粒状的  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ,净化器 7 及收集器 9 中装入活性炭,定量加液器 4 中装入戴氏试剂。然后将气相分子吸收装置的各部分用氯乙烯软管连接好,再与原子吸收光谱仪的石英吸光管连接。

#### 2.2.2 实验方法

接通原子吸收光谱仪的电源,点燃钨空心阴极灯,灯电流调至  $10\text{mA}$ ,充分预热,待灯的发射强度稳定后,取适量水样于反应瓶中,加入 2~3 滴氨基磺酸溶液,边摇动边加入  $3\text{mol/l}$  或  $6\text{mol/l}$  的盐酸,酸度保持在  $2 \sim 5\text{ml/l}$ 。测定体积为  $5\text{ml}$ 。然后将反应瓶放入水浴中加热,时间约  $10\text{min}$ (以 10 个水样计),从定量加液器中加入  $0.5\text{ml}$  戴氏试剂,启动空气泵,以  $0.5\text{l/min}$  的流量通入空气,将产生的  $\text{NO}$  气体载入吸光管,于  $214.4\text{nm}$  波长,用记录仪测定吸光度(峰值吸收信号)。

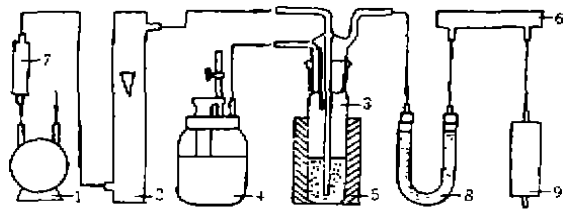


图1 气相分子吸收装置

1—空气泵；2—流量计；3—反应瓶；4—定量加液器；5—水浴；6—吸光管；7—净化器；8—干燥管；9—收集器

### 3 结果与讨论

#### 3.1 NO 气体的分子吸收光谱

$\text{NO}_3^-$  在酸性介质(如 HCl)中,被碱氏试剂还原后产生的气体进入吸光管,进行波长扫描,可观察记录到在 204.6nm 214.6nm 及 226.2nm 波长处产生锐线吸收光谱(图 2),经验证为 NO 气体的吸收峰。3 个波长以

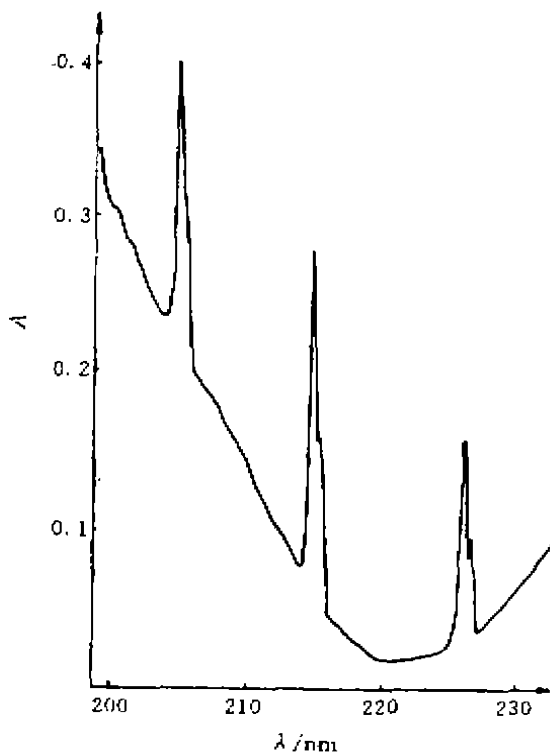


图2 NO 气相分子吸收光谱

214.6nm 吸收灵敏度最高,226.2nm 较低。在测定样品时可根据  $\text{NO}_3^-$  的含量选用不同的波长(当然这时只可以使用  $\text{D}_2$  灯做光源)。

#### 3.2 条件试验

以下条件试验均使用钨灯的 214.4nm 发射波长。

##### 3.2.1 反应液(还原介质)酸度的影响

按实验方法中的操作条件,在 1~6mol/l 盐酸介质中对化工公司冷循环水中  $\text{NO}_3^-$  进行测定,酸度对吸光度的影响示于图 3,可见在 2~5mol/l 盐酸浓度范围内吸光度稳定。

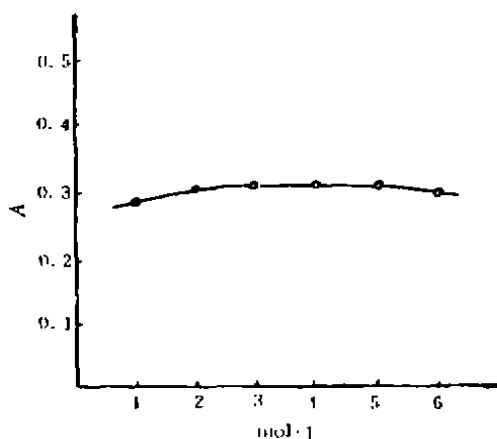


图3 酸度对吸光度的影响

##### 3.2.2 反应液体积对测定结果的影响

当载气流量为 0.5l/min 时,反应液体积在 4~6ml 范围内,测得吸光度稳定(见图 4),因此本法测定体积为 5ml。但当测定微量  $\text{NO}_3^-$  时,为增加取样量,提高检测灵敏度,也可以用 10ml 体积进行测定。

##### 3.2.3 碱氏试剂用量对测定结果的影响

反应瓶中加入  $10\mu\text{gNO}_3^-$ ,以 3mol/l 盐酸稀释至 5ml 体积,于  $70\pm 2\text{C}$  水浴中加热 10min,加入不同量碱氏试剂,以 0.5l/min 空气将产生的 NO 气体载入吸光管测定吸光度,结果如图 5 所示,吸光度基本无变化。

##### 3.2.4 载气流量对测定结果的影响

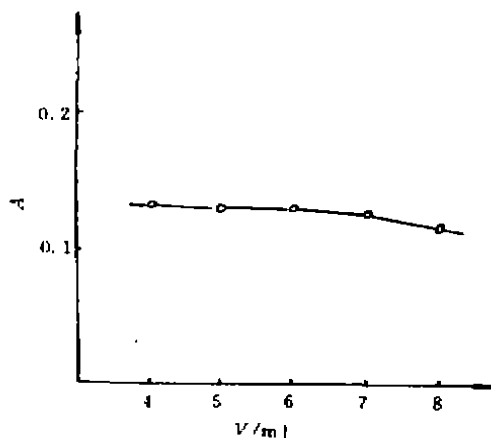


图4 反应液体积对吸光度的影响

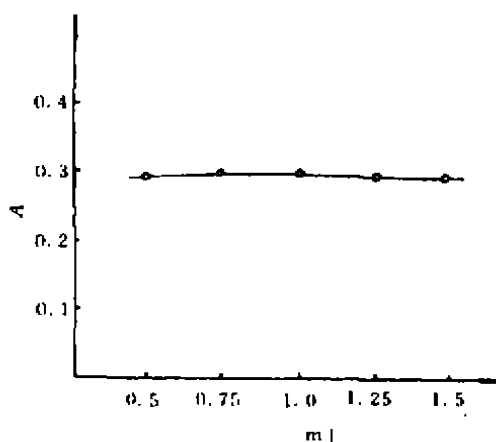


图5 减氏试剂用量对吸光度的影响

反应液体积5ml时,载气流量在0.4~0.7l/min时,测得的吸光度平稳(见图6),此时出峰和回零均很快。流量小时出峰和回零较慢,但测定灵敏度则高。所以在实际测定中,如 $\text{NO}_3^-$ 含量低时,可选用较小流量,如0.3l/min以下的流量。

### 3.2.5 反应液温度对测定结果的影响

在常温下(如25℃),将 $\text{NO}_3^-$ 还原为NO约需6min,当提高反应液温度时,还原速度将随温度的增高而加快。为使反应能在瞬间完成,试验了60℃~73℃的反应温度与测定结果的关系(见表1)。温度在70℃±2℃时,

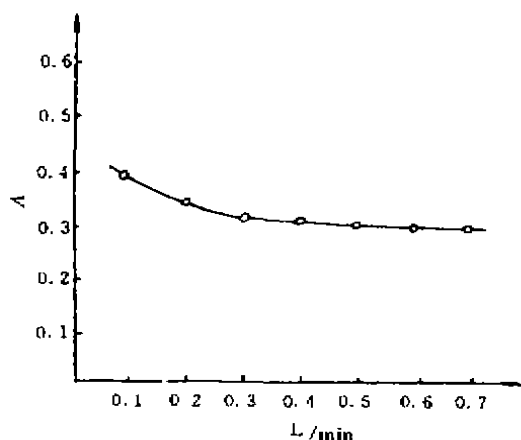


图6 载气流量对吸光度的影响

可保证测定结果准确。

表1 反应液温度与吸光度的关系

水浴温度,℃	60.0	64.5	66.5	67.5	68.5	70.00	73.0
吸光度, A	0.160	0.168	0.180	0.188	0.190	0.190	0.190

### 3.2.6 还原时间对测定结果的影响

在规定的70℃±2℃液温条件下,加入减氏试剂后,只要在10秒内通入载气,测得的吸光度几乎不变,结果列表于2。

表2 还原时间对吸光度的影响

还原时间, s	瞬间	5	8	10	12
吸光度, A	0.144	0.150	0.144	0.150	0.137

通过以上6个与测定结果相关的条件试验证明,气相分子吸收光谱法测定 $\text{NO}_3^-$ ,不仅操作非常简便,而且测定条件易于控制,容易掌握,因而测定结果的精密度和准确度也就容易保证。

### 3.3 共存离子的干扰及其消除

根据水样中可能存在的离子,用标准溶液进行共存离子的干扰试验。

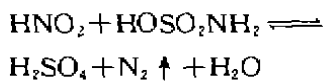
在5ml盐酸(3mol/l)介质中含10μg的 $\text{NO}_3^-$ 的测定溶液中,分别加入了200μg的 $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$

及  $\text{MnO}_4^-$ ;  $400\mu\text{g}$  的  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  及  $600\mu\text{g}$  的  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$  离子均不干扰测定。

$\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  及  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的存在, 会对测定产生明显的正干扰, 但可采用下述方法完全消除。

### 3.3.1 $\text{NO}_2^-$ 干扰的消除

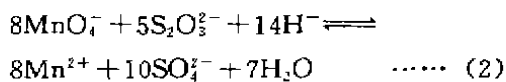
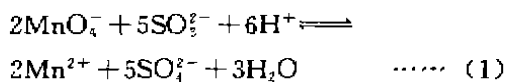
在加入臧氏试剂进行还原测定  $\text{NO}_2^-$  时,  $\text{NO}_2^-$  也同样被还原成  $\text{NO}$ , 而且在常温下即可快速被还原, 因此必须消除其影响。消除的方法是先向取好的水样中加入 2~3 滴 10% 的氨基磺酸, 然后边摇动, 边加入  $3\text{mol/l}$  盐酸介质。此时  $\text{NO}_2^-$  立即分解成  $\text{N}_2$  气:



$\text{N}_2$  气对  $214.4\text{nm}$  紫外光不产生吸收, 因而消除了  $\text{NO}_2^-$  的影响。方法中加入 3 滴 10% 的氨基磺酸可以消除约  $2000\mu\text{g}$  的  $\text{NO}_2^-$ , 所以本方法能很容易地测定含有大量  $\text{NO}_2^-$  的冷循环水中少量的  $\text{NO}_3^-$ 。

### 3.3.2 $\text{SO}_3^{2-}$ 及 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的消除

$\text{SO}_3^{2-}$  及  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  在测定  $\text{NO}_3^-$  的盐酸介质中可产生  $\text{SO}_2$  气体, 该气体进入吸光管产生强烈的吸收, 造成严重的正干扰。消除干扰的方法是根据它们在酸性介质中均可被  $\text{KMnO}_4$  氧化生成稳定的硫酸根<sup>[5]</sup>而使  $\text{NO}_3^-$  的测定免于干扰。消除干扰的反应如下:



当水样中含  $\text{SO}_3^{2-}$  或  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  时, 取水样于  $25\text{ml}$  容量瓶中, 加入  $1\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2\text{ml}$ , 然后向容量瓶中滴加  $0.5\%$  的  $\text{KMnO}_4$  溶液, 直至  $\text{KMnO}_4$  的紫红色不退, 再过量  $1\sim 2$  滴, 用水稀释至刻度摇匀, 过滤后, 取滤液进行测定。

上述反应式(1)及(2), 在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中, 可以氧化消除约  $5\text{mg}$  的  $\text{SO}_3^{2-}$  或  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , 在生成  $\text{SO}_4^{2-}$  的同时, 虽有大量  $\text{MnO}_2$  沉淀, 但对  $\text{NO}_3^-$  无吸附, 不影响测定结果。

### 3.3.3 有机物的干扰与消除

某些挥发性的有机物, 进入吸光管也可能产生正干扰。消除的办法是把水样放在小烧杯中, 加入粉状活性炭摇动吸附大约  $0.5\text{h}$ , 然后取清液进行测定, 大部分可挥发性有机物的干扰可被吸附而消除。

## 4 $\text{NO}_3^-$ 的气相分子吸收光谱法的技术性能

### 4.1 吸光度与 $\text{NO}_3^-$ 浓度的线性关系

从  $\text{NO}_3^-$  被还原生成  $\text{NO}$  所产生的三条吸收谱线(见图 2)来看, 吸收灵敏度最高的谱线是  $214.6\text{nm}$ , 其次是  $204.6\text{nm}$ , 较低的是  $226.2\text{nm}$ , 因吸收灵敏度不同, 吸光度与浓度的线性范围及斜率也不相同(见图 7)。

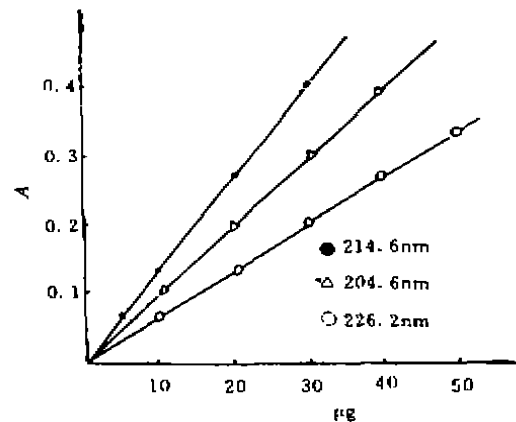
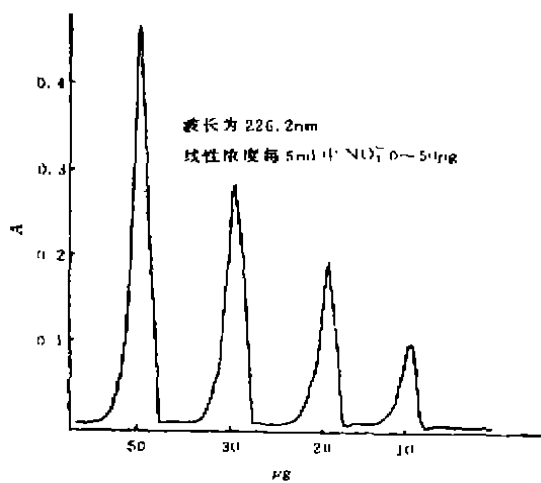


图 7 吸光度与  $\text{NO}_3^-$  浓度的线性关系

图 8 是用  $226.2\text{nm}$  波长, 按实验方法测得  $10\sim 50\mu\text{gNO}_3^-$  标准溶液的吸光峰, 空白值几近于零。对数据进行回归, 相关系数为  $0.99991$ , 完全符合比耳定律。

### 4.2 灵敏度、精密度与检出限

以含有  $0.04\text{mg/l}$   $\text{NO}_3^-$  的工业水进行连续测定 ( $n=10$ ), 对结果进行计算, 检测灵敏

图 8  $\text{NO}_3^-$  气相分子吸收标准曲线图

度为  $0.005\text{mg/l}$ ；检出限为  $0.003\text{mg/l}$ 。

用化工公司冷循环水(内含  $\text{NO}_3^-$   $205.2\text{mg/l}$ )测定结果( $n=8$ )的相对标准偏差(CV)为  $0.88\%$ (表 3)。

表 3 样品分析精度

水样名	分析结果 $\text{mg/l}$	平均值 $\text{mg/l}$	CV %
冷循	11.85 11.95 11.72		
环水	11.75 11.72 11.95	11.83	0.88
	11.78 11.95		

#### 4.3 标准加入回收

取化工公司冷循环水(内含  $\text{NO}_3^-$   $301.5\text{mg/l}$ ) $20\text{ml}$ 于  $25\text{ml}$ 容量瓶中,加入不同浓度的  $\text{NO}_3^-$ 标准溶液,加水稀释至刻度摇匀,放置过夜。次日取  $0.50\text{ml}$ 于反应瓶中,按实验方法进行测定,结果列于表 4。

另取检测中心中和槽中废水(未经过处理) $20\text{ml}$ ,放入  $25\text{ml}$ 容量瓶中,加入不同浓度的  $\text{NO}_3^-$ 标准溶液,用水稀释至刻度,摇匀,放置 2 天。测定时用微量取样器取样  $0.100\text{ml}$ 于反应瓶中,按试验方法测定,结果如表 5。

从表 4 表 5 可见,标准加入回收率在  $97.4\%\sim 104\%$ 之间,完全符合标准加入回收

率的要求。证明本法对上述冷循环水和基体复杂的中和槽废水中  $\text{NO}_3^-$ 的测定均能测得可信赖的分析结果。

表 4 标准加入回收率 (1)

样品 $\text{NO}_3^-$ 量 $\mu\text{g/ml}$	加入 $\text{NO}_3^-$ 量 $\mu\text{g}$	测得 $\text{NO}_3^-$ 量 $\mu\text{g}$	回收率 %
8.78	4.0	4.16	104
8.78	8.0	8.27	103
8.76	12.0	11.90	99.2
8.76	16.0	16.01	100

表 5 标准加入回收率 (2)

样品 $\text{NO}_3^-$ 量 $\mu\text{g/ml}$	加入 $\text{NO}_3^-$ 量 $\mu\text{g}$	测得 $\text{NO}_3^-$ 量 $\mu\text{g}$	回收率 %
104.3	1000	1002	100
104.3	2000	2040	102
104.3	3000	2922	97.4

#### 5 分析结果对照

用本法对宝钢的饮用水、长江水、工业水、冷循环水等水样进行测定,测得的结果与离子色谱法及百里香酚分光光度法结果进行比较,结果见表 6、7。

表 6 本法与离子色谱法分析结果比较

序号	样品名称	本法结果 $\text{mg/l}$	离子色谱结果 $\text{mg/l}$
1	饮用水	0.75	0.77
2	饮用水	0.89	0.90
3	饮用水	0.92	0.90
4	饮用水	2.43	2.45
5	饮用水	5.09	5.16
6	长江水	2.24	2.21
7	长江水	2.07	2.12
8	长江水	2.50	2.49
9	标样	4.95	4.98

注:标样标准值为  $4.98\pm 0.20$

由表 6 的分析数据看,气相分子吸收光谱法测定结果与国家环保局推荐的离子色谱法测定结果是一致的。为进一步证明本法测定结果的可靠性,还根据文献<sup>[6]</sup>的方法进行

了对比测定,结果列于表7。由表6和表7可知,三种方法测定的 $\text{NO}_3^-$ 结果都是一致的。

表7 本法与百里香酚分光光度法结果比较

序号	样品名称	本法结果 mg/l	百里香酚光度法 mg/l
1	饮用水	2.16	1.98
2	饮用水	2.43	2.38
3	饮用水	2.50	2.43
4	饮用水	2.56	2.50
5	长江水	2.07	2.16
6	长江水	3.78	3.76
7	长江水	3.48	3.46
8	工业水	1.35	1.31
9	工业水	3.65	3.90
10	工业水	5.12	5.11
11	工业水	4.20	4.22
12	冷循环水	10.35	10.34
13	冷循环水	11.09	11.02
14	冷循环水	12.00	12.35
15	冷循环水	10.34	10.43
16	冷循环水	51.00	51.15

## 6 结语

气相分子吸收光谱法测定 $\text{NO}_3^-$ 的方法具有工艺先进,分析速度快,检测灵敏度高,

测量精确,抗干扰性能好,尤其不受样品颜色的影响。与日方提供的戴氏合金还原蒸馏法相比,分析速度提高约120倍,分析成本由每个样品约15元降至0.1元,降低约150倍。方法不仅适用于水质分析,而且在食品加工,医疗生化,化学试剂,土壤,化肥,皮革,金属热处理以及环保和卫生防疫等部门也具广泛的实际应用价值。

## 参考文献

- 1 魏复威,水和废水监测分析方法。第三版,北京:中国环境科学出版社,1989;289~271
- 2 Nagashima K, Qianx, Suguki S. 10nM亚硝酸盐和硝酸盐次级衍生物的分光光度法测定。Analyst, 1986; 111(7): 771~775
- 3 水中的硝酸体窒素的分析方法及び装置。日特开昭55~65157
- 4 Malcolm S, Cresser. 硝酸盐还原为氨的气相紫外吸收光谱法。Analyst, 1977; 99~103
- 5 陈寿春.重要无机化学反应,第二版。上海:上海科学技术出版社,1989;915,999,1016
- 6 艾有年.饮用水中硝酸盐氮的快速测定法。分析化学,1978;6(3):241

编辑 段汉民

(收稿日期 1995年1月24日)