

痕量亚硝酸根的极谱测定

陈立国 訾言勤

(淮北煤炭师范学院化学系, 淮北, 235000)

摘 要

在酸性介质中, 次甲基蓝与亚硝酸根发生亚硝化反应。本文选用0.08mol/l的盐酸, 其亚硝化产物在-0.65V(vs. SCE)附近产生一灵敏的极谱波, 亚硝酸根浓度在0.002—0.24 μ g/ml范围内与二次导数波高成直线关系。本法用于水样和蔬菜中亚硝酸根的测定, 选择性好, 灵敏度较高。

关键词: 亚硝酸根、次甲基蓝、极谱法

极谱法测定亚硝酸根已有报道^[1-3], 为了寻找灵敏、简便的测定方法, 我们研究了在盐酸、硫酸和磷酸介质中碱性染料及其亚硝化产物的极谱分析特性。在0—1.0V范围内, 次甲基蓝于-0.43V(vs. SCE)附近出现一很小的二次导数峰。随着次甲基蓝浓度的增大, 二次导数峰电流(I_p)略有增加, 峰电位(E_p)几乎不变; 但是, 随着酸浓度的增大, I_p 几乎不变, E_p 略有负移。加入亚硝酸根后, 其亚硝化产物于-0.65V(vs. SCE)附近产生一灵敏的极谱波。应用本法, 可直接用于水样或蔬菜中亚硝酸根的测定。

1. 实验方法

取一定量的 NO_2^- 标准溶液(试验用2 μ g)于25ml比色管中, 加入20ml次甲基蓝水溶液(0.001mol/l), 用去离子水稀释至10ml; 再加入2.0ml 1mol/l的盐酸溶液, 摇动后放置5min, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 放置10min; 然后倒入电解池, 用JP-2型示波极谱仪(成都仪器厂)于起始电位-0.4V, 进行阴极化二次导数扫描测定, X-Y函数记录仪记录极谱图。

其它酸溶液分别为0.5mol/l硫酸, 1mol/l磷酸溶液, 方法同上。

2. 实验条件的选择

2.1 酸及其用量的影响

次甲基蓝的亚硝化(8×10^{-5} mol/l次甲基蓝-0.08 μ g/ml NO_2^-)产物的 I_p 随酸及其用量的变化如图1所示。由图1可见, 盐酸溶液用量在1.5—2.0ml, I_p 最大且基本不变。实验选用2.0ml盐酸溶液。

2.2 次甲基蓝用量的影响

在不同酸的底液中, I_p 随次甲基蓝用量的变化如图2。试验表明, 在盐酸底液中, 次甲基蓝用量超过2ml, I_p 达最大稳定值。实验选用2.0ml次甲基蓝溶液。

2.3 放置时间的影响

在选定的实验条件下(8×10^{-5} mol/l次甲基蓝-0.08 μ g/ml NO_2^- -0.08mol/l

HCl), I_p' 随放置时间的变化如图3所示。图3表明,室温下放置10min, I_p' 达最大值, 60min内 I_p' 基本不变。

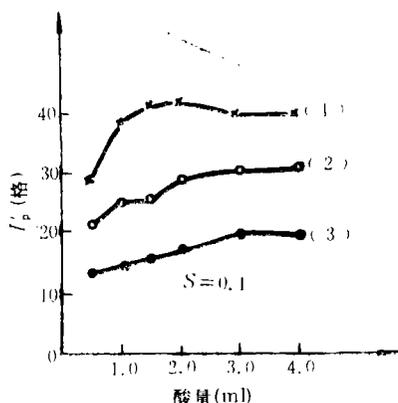


图1 酸及其用量的影响

- (1) 盐酸
(2) 硫酸
(3) 磷酸

Fig.1 Effect of acid and dosage of acid

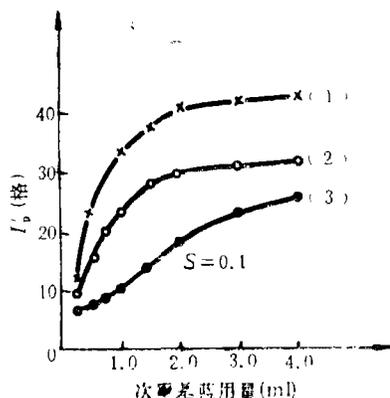


图2 次甲基蓝用量的影响

- (1) 0.08mol/l HCl+0.08μg/ml NO₂⁻
(2) 0.04mol/l H₂SO₄+0.08μg/ml NO₂⁻
(3) 0.12mol/l H₃PO₄+0.08μg/ml NO₂⁻

Fig.2 Effect of dosage of methylene blue

2.4 I_p' 与NO₂浓度的关系

NO₂⁻浓度在0.002—0.24μg/ml范围内与 I_p' 成直线关系(图4), 其相关系数为0.996; NO₂⁻浓度大于0.24μg/ml, 曲线向横坐标弯曲。

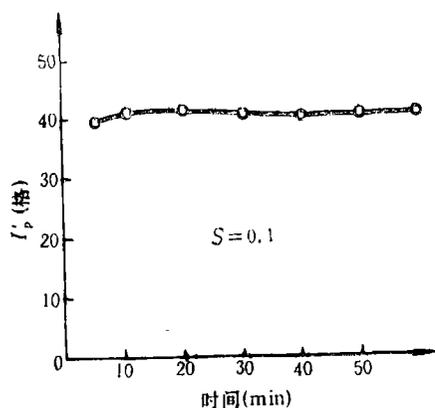


图3 放置时间的影响

Fig.3 Effect of setting time

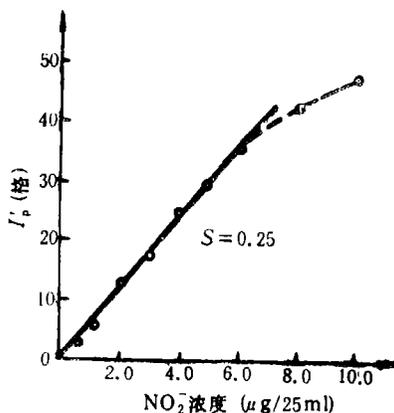


图4 I_p' 与NO₂⁻浓度的关系

Fig.4 The relationship between I_p' and concentration of nitrite

3. 共存离子的影响

试验了40多种阴、阳离子对测定的影响。对0.04μg/ml NO₂⁻, 1000倍量的K⁺, Na⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺; 100倍量的Cu²⁺,

Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Hg^{2+} , Sn^{4+} , $\text{Cr}(\text{VI})$, $\text{V}(\text{V})$, $\text{Zr}(\text{IV})$, $\text{Hf}(\text{IV})$, NO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^- , IO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Br^- , I^- , SCN^- 等离子无干扰。50倍量的 SO_3^{2-} ; 5倍量的 $\text{Pd}(\text{II})$, MnO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} 产生负干扰。少量 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} 的干扰,可在反应前滴加3—5滴10mg/ml Fe^{3+} 的三氯化铁溶液,同时做空白,可较好的消除干扰。

4. 样品分析

由于自来水和深井水中亚硝酸根含量较低,可直接取样(20.0ml)测定;对于塘水和污水等浑浊水样,可在水样(80—100ml)中加入10ml氢氧化铝乳液液,搅拌后放置10min,用于滤纸过滤,弃去最初的20ml滤液,然后吸取定量滤液进行测定。

芹菜样品剪成碎段后,称取10g于研钵中捣碎,用50ml水洗入100ml烧杯中,搅拌浸渍10min,过滤于100ml容量瓶中定容。然后取10.0ml试液进行测定。

五次平行测定和加标回收试验结果列于表1,同盐酸萘乙二胺标准法比较,结果比较一致。

表1 样品分析结果及回收率

Table 1 Analytical results and % recovery of some samples

样品	单次测定值 ($\mu\text{g}/\text{l}$, $\mu\text{g}/\text{g}$)	平均含量 ($\mu\text{g}/\text{l}$, $\mu\text{g}/\text{g}$)	标准偏差	标准值 ($\mu\text{g}/\text{l}$, $\mu\text{g}/\text{g}$)	相对误差 (%)	回收率 (%)
深水井	2.95, 2.85 2.65, 3.0 2.6	2.8	0.17	2.8*		97—104
塘水	65.0, 66.0 65.5, 64.0 67.5	65.6	1.3	67.2**	-2.4	94—103
标样**	61.6, 60.4 62.2, 59.8 62.0	62.2	0.81	60.0 \pm 3		98—103
芹菜	1.32, 1.28 1.35, 1.40 1.28	1.33	0.05	1.32*	+0.76	91—108

* 盐酸萘乙二胺标准法5次测定结果的平均值

** 环境水质标样GSBZ-500006-87

参 考 文 献

- [1] 周淑萍, 汪振辉, 1984. 极谱测定亚硝酸根和硝酸根的研究. 电分析化学学术会议论文集(上册), B105, 283—285
- [2] 刘长庚, 陈运和, 陈桂始, 1987. 水中亚硝酸盐氮和空气中氮氧化物的示波极谱法测定. 分析化学, 15(7):640—644
- [3] 蔡晓华, 李培标, 赵藻藩, 1987. 单扫描示波极谱法测定痕量亚硝酸根. 分析化学, 15(11):971—974.

1991年2月4日收到.

METHYLENE BLUE FOR DETERMINING TRACE NITRITE BY POLAROGRAPHY

Chen Liguo Zi Yanjin

(Department of Chemistry, Huaibei Coal Teacher's College, Huaibei, 235000)

ABSTRACT

A fairly selective and simple method for the determination of trace nitrite in acidic medium by polarography is developed. The behaviour of polarographic wave of methylene blue and its nitrosation product in acidic medium have been studied. The peak potential of polarographic wave of nitrosation product is -0.65V (*vs.* SCE). The peak height is proportional to the concentration of nitrite in the range of $0.002\text{--}0.24\mu\text{g/ml}$, this polarographic wave is an adsorption wave of nitrosation product. The method used has sensitivity ($0.002\mu\text{g/ml}$) and good selectivity. Most of the common ions show no or little effect on the determination, and this method has been used to determine nitrite in water and vegetables by single sweep oscillopolarography which was found to be simple and rapid.

Keywords: nitrite, methylene blue, polarography

《环境化学》第五届编辑委员会在北京召开

《环境化学》编辑委员会于1992年7月29日至8月1日在北京举行会议。与会代表听取了《环境化学》编辑部工作总结，议定了《环境化学》编委会的改进方案，同时，出席了“环境化学学科发展战略”研讨会，最后，会议选举中国科学院生态环境研究中心副主任黄骏雄研究员担任《环境化学》主编；选举刘静宜、唐孝炎、戴乾圆、曾北危、汪安璞为副主编。

与会代表一致认为：《环境化学》作为我国唯一的涉及环境化学学科的学术性刊物，应进一步充实、提高，扩大信息量，及时报道对未来经济技术发展有推动作用的前沿课题和定向课题。

(本刊讯)