

和砷的总浓度为 0.03—0.19ppb, 数值远低于美国暂定的饮用水中最高允许含量为 7 ppb 的标准^[2]。

小 结

上述实验表明, 用大网状树脂 XAD-2 富集水中痕量的涕灭威及其有害代谢物亚砷和砷, 并于洗脱、氧化、净化后, 以带火焰光度检测器的气相色谱仪进行测定的方法, 适用于对环境水样的分析; 测定结果按涕灭威总砷量计, 检测极限可达 $0.25 \times 10^{-6} \text{g/l}$ 。方法具有富集倍数大, 灵敏度高, 溶剂消耗量少等优点。

本工作曾得到天津农药工业研究所的大力支持, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Union Carbide Corporation, *Temik Aldicarb Pesticide. Technical Information*, pp. 37, 44, South Charleston W. V, Union Carbide Corporation 1975.
- [2] Zaki, M. H. et al., *Am. J. Public Health*, **72** (12), 1391 (1982).
- [3] Anonymous, Poisoned Wells, *New Sci.*, **85**(1200), 993(1980).
- [4] Rothschild, E. R. et al., *Ground Water*, **20**(4), 437 (1982).
- [5] Narang, A. S. et al., *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **11**, 167(1982).
- [6] Galoux, M. et al., *J. Chromatog.*, **177**, 245 (1979).

离子浮选-分光光度法测定水中痕量亚硝酸盐氮

方 宇 翹 漆 德 瑶

(上海工业大学化学化工系)

水中的亚硝酸盐氮在人的胃肠中易形成亚硝胺而致癌, 已愈来愈被人们所重视。因此有些国家已将饮用水中亚硝酸盐氮限制在 0.005mg/l 以下^[1]。虽然目前测定水中痕量亚硝酸盐氮已有很多方法^[2-5], 但灵敏度还不够高, 有些方法检测限虽然较低^[3], 但富集时间较长, 影响了分析速度。我们在前人工作的基础上^[6], 应用离子浮选技术选择性地富集亚硝酸根离子, 用分光光度法测定其含量, 取样 1000ml, 检测限可达 0.0003mg/l, 分析一次样品仅需 40min。浮选应用对氨基苯磺酸-盐酸萘乙二胺 / 十二烷基硫酸钠 / 空气体系, 使水中 NO_2^- 选择性地生成偶氮染料, 与阴离子表面活性剂形成疏水性物质, 吸附在空气气泡表面, 上浮至液体表层进行富集。其机理如图 1 所示。

一、实验部分

1. 仪器和试剂

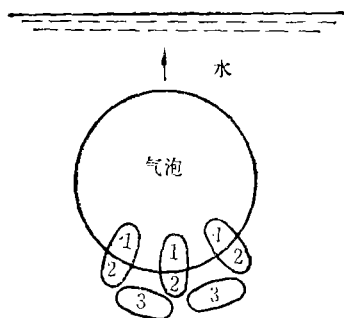


图 1 浮选示意图

1. 表面活性剂非极性端 2. 表面活性剂极性端
3. 亲水性偶氮染料

- (1) 浮选装置见图 2
- (2) 72 型分光光度计
- (3) 1% 十二烷基硫酸钠 (SLS)
- (4) 1% 盐酸萘乙二胺 (NEDA)

本校 82 届毕业同学冯晋参加了实验工作。

(5) 2%对氨基苯磺酸钠 (ABSA)

(6) 亚硝酸盐氮标准溶液 称取 1.2315 克 AR NaNO_2 溶于水中, 稀释至 1000ml 为 $250\mu\text{g/ml}$ $\text{NO}_2\text{-N}$, 使用时再次稀释至 $1\mu\text{g/ml}$.

所用试剂均为分析纯, 水为蒸馏水经离

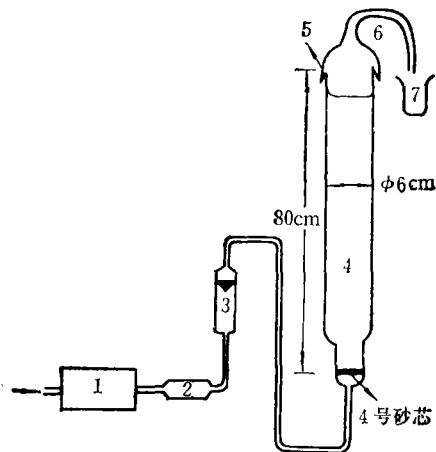


图2 浮选装置

1. Z-0.025/6 型空气压缩机(上海第二压缩机厂)
2. 变色分子筛(净化空气用) 3. 转子流量计:
0—200ml/min 4. 浮选池: 砂芯孔径 5—15 μm
5. 橡胶圈 6. 泡沫收集导管 7. 烧杯

子交换。

2. 实验条件

(1) 实验步骤

在 $\text{NO}_2\text{-N}$ 含量为 $10\mu\text{g}$ 的 1000ml 溶液中, 加入 10ml 2% ABSA, 用浓盐酸调节 pH 至 1.43, 加入 3ml 1% NEDA 搅拌 10min, 然后加入 3ml 丙酮, 1.6ml 1% SLS, 置于图 2 的浮选装置中, 套上泡沫收集导管, 通入净化后的空气, 流速为 116ml/min. 浮选的泡沫向上冒出, 从收集导管导入预先置有约 5ml 正丙醇的烧杯中, 使泡沫消散. 浮选收集约 10min 后, 将消泡的溶液从烧杯中转移入 50ml 容量瓶, 加浓盐酸 2ml, 用水稀释至刻度, 使酸度为 0.48M. 静置 10min 后, 在 545nm 波长, 3cm 比色皿, 用试剂空白作参比, 测定其吸光度。

(2) 浮选时偶氮化条件的选择

应用上述步骤, 分别改变 2% ABSA、1% NEDA 加入量、酸度、搅拌时间, 选择浮选时最佳偶氮化条件, 其结果见图 3. 可见 2% ABSA 加入量 5—20ml, 1% NEDA 加入量 2—5ml, pH 1.34—1.8, 搅拌时间 8—15min 均适用. 我们选用 2% ABSA 加入量 10ml, 1% NEDA 加入量 3ml, pH 为 1.43, 搅拌时间为 10min.

(3) 浮选条件的选择

应用选定的偶氮化条件, 分别改变表面活性剂 (SLS)、泡沫稳定剂 (丙酮) 加入量、

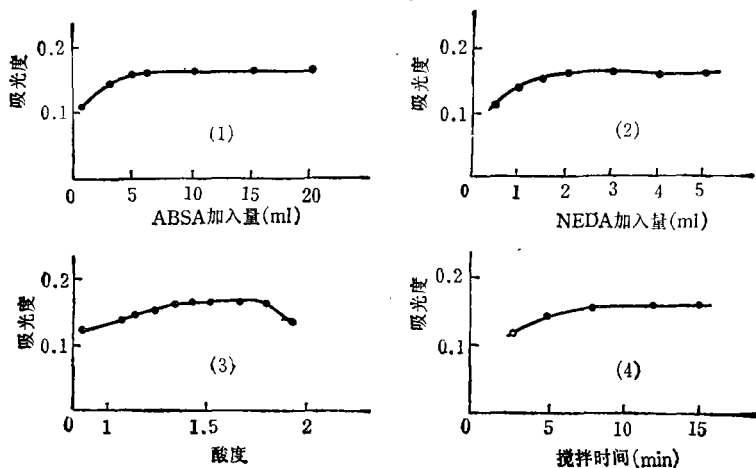


图3 浮选时偶氮化条件的选择

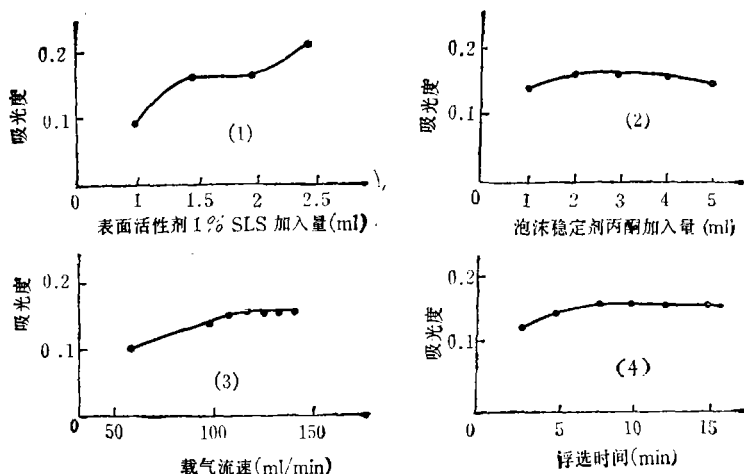


图 4 浮选条件的选择

载气流速、浮选时间,按上述实验步骤,选择最佳浮选条件,结果见图 4。实验证明,泡沫稳定剂(丙酮)加入量 2—4ml,表面活性剂(SLS)加入量 1.5—2.0ml,载气流速 110—140ml/min,浮选泡沫收集时间大于 8min,浮选率最高。为了便于浮选后消泡,减少正丙醇用量,我们选用丙酮加入量 3ml,1% SLS 1.6ml,载气流速 116ml/min,浮选时间 10min。

(4) 标准曲线

按上述最佳偶氮化与浮选条件操作, $\text{NO}_2\text{-N}$ 含量与吸光度的关系,与未经浮选的标准系列几乎相重合(见图 5)。因此可用未

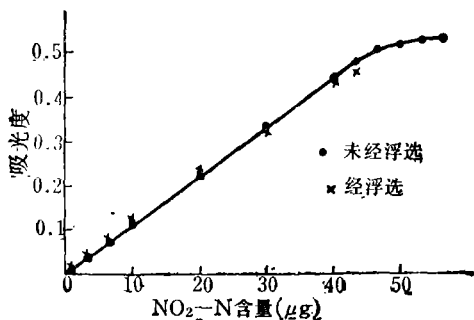


图 5 标准曲线

经浮选的标准系列作浮选样品的标准曲线。

从图中可看出,测定的浓度范围在 0.3—40 $\mu\text{g}/1000\text{ml}$ 之间成线性,检测限为 0.0003 mg/l 。

(5) 干扰离子的影响

在 1000ml 水中定量地加入可能存在的干扰物质,以及 10 $\mu\text{g}\text{NO}_2\text{-N}$ 进行干扰量试验。由表 1 可见,绝大多数离子对测定均无影响。但 S^{2-} 有干扰,可在浮选前,加入 10ml 10mg/ml HgCl_2 形成 HgS 沉淀不被上浮即可消除。 Fe^{3+} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等超过 $\text{NO}_2\text{-N}$ 100 倍以上含量时,产生近 5% 的负偏差,此时可用标准加入法计算,可得正确结果。

表 1 干扰量试验

离子	加入量 (mg)	NO ₂ -N 测得量 (μg)	误差 (%)	离子	加入量 (mg)	NO ₂ -N 测得量 (μg)	误差 (%)
PO ₄ ³⁻	1500	9.8	-2.0	Cu ²⁺	10	9.7	-3.0
NH ₄ ⁺	1250	9.8	-2.0	Mn ²⁺	10	9.8	-2.0
SO ₄ ²⁻	1000	9.8	-2.0	Cr ³⁺	10	9.8	-2.0
Na ⁺	1000	9.8	-2.0	Al ³⁺	10	9.6	-4.0
K ⁺	1000	10.2	2.0	Cd ²⁺	10	9.7	-3.0
Mg ²⁺	1000	10.2	2.0	Fe ²⁺	10	10.4	4.0
Ca ²⁺	1000	10.3	3.0	Fe ³⁺	1	9.5	-5.0
CO ₃ ²⁻	500	9.6	-4.0	SO ₃ ²⁻	1	9.7	-3.0
NO ₃ ⁻	75	9.8	-2.0	S ₂ O ₃ ²⁻	1	9.5	-5.0
Hg ²⁺	100	9.8	-2.0	S ²⁻	1	8.3	-17
* 加入 100mgHg ²⁺				1*	9.5	-5.0	

二、样品测定

1. 实验步骤

取 1000ml 水样于 1000ml 烧杯中, 置于磁性搅拌台上, 加入 10ml 2% ABSA, 滴加浓盐酸, 用 pH 计调节 $\text{pH} = 1.43$, 加入 3ml 1% NEDA, 搅拌 10min, 加入丙酮 3ml, 1% SLS 1.6ml, 然后倒入浮选池中, 套上泡沫收集导管, 通入净化后的空气, 流速为 116ml/min, 泡沫向上冒出, 从收集导管导入预先置有约 5ml 正丙醇的烧杯中, 泡沫收集约 10min。然

表 2 样品测定及其回收率

样品	$\text{NO}_2\text{-N}$ 量 (mg/l)	回收率		
		加入量 (μg)	测得量 (μg)	回收率 (%)
上海地区自来水	0.0032	5	5.2	104
开水	0.0015	5	5.2	104
净水器过滤水	0.0017	5	5.2	104
蒸馏水	0.00097	5	4.9	98
上海汽水厂原料水	0.00082	5	4.9	98
上海某支流河水	0.066*	10	9.5	95
上海地区雨水	0.052*	10	10.1	101

* 取样 50ml, 稀释至 1000ml 浮选

表 3 再现性

测得值 (mg/l)	$\bar{x}$	$\sigma_{\bar{x}}$	相对标准 偏差(%)
0.0035 0.0031 0.0030	0.0032	0.00028	8.7
0.0029 0.0035 0.0032			
0.0036 0.0034 0.0029			
0.0029			

后将消泡的溶液从烧杯中转移入 50ml 容量瓶, 加浓盐酸 2ml, 用水稀释至刻度, 使酸度为 0.48M, 静置 10min 后, 在波长为 545nm, 比色皿为 3cm, 以试剂空白为参比, 测出其吸光度。样品含量可以标准曲线法或标准加入法求得。

2. 样品分析

表 4 方法比较

测定方法	富集方法	富集时间 (min)	检测极限 (mg/l)	备注
分光光度法	—	—	0.0050	5cm 比色皿, 文献 [2]
	离子浮选	40	0.0003	3cm 比色皿, 本文
气相色谱	转化萃取	120	0.0030	低限 10ppb NO_2^- , 文献 [3]
示差脉冲极谱	—	—	0.0043	低限 14ppb NO_2^- , 文献 [4]
离子色谱	—	—	0.0061	低限 20ppb NO_2^- , 文献 [5]

用本法对河水、雨水及饮用水进行测定, 实测结果见表 2。以标准加入回收试验得出本法回收率在 95—104%。并对自来水样同时测定 10 次, 检查了该法再现性, 测得相对标准偏差为 8.7% (见表 3)。综合近期已发表的测定 $\text{NO}_2\text{-N}$ 方法中的数据, 以富集时间与灵敏度和本法作一比较, 结果见表 4。

三、小结

本法不受共存离子干扰, 取样 1000ml 检测低限可达 0.0003mg/l, 与一般方法相比, 灵敏度可提高 1—2 个数量级, 回收率在 95—104%, 相对标准偏差为 8.7%, 分析一次样品仅需 40min。本法适用于测定河水、雨水、饮用水、优质饮料中亚硝酸氮的测定。

参 考 文 献

- [1] 三宅泰雄, 北野康, 水质化学分析法, 256—257 页, 日本地人书店, 256—257, 1976 年。
- [2] APHA, AWWA, WPCF, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, pp. 434—436, American Public Health Association, 14 Edition, Washington, 1976.
- [3] Funazo, K. et al. *Anal. Chem.*, 52, 1222(1980).
- [4] Boese, S. W. et al., *Anal. Chem.* 49, 479 (1977).
- [5] 及川纪久雄, 齐藤浩子, 化学の領域, 35, 54(1981).
- [6] Aogama, M. et al, *Bunseki Kagaku*, 31 (3), E99 (1982).