

流动注射化学发光测定痕量亚硝酸根的研究

柳 仁 民 刘 道 杰

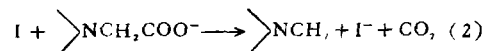
(聊城师范学院化学系)

摘要 基于 NO_2^- 对 I_2 -EDTA 光化学反应的抑制作用和 I_2 与鲁米诺的化学发光反应,建立了痕量亚硝酸根的流动注射化学发光分析方法。试验并选择了最佳条件,测定了天然水中亚硝酸根的含量,回收率在 93—103.5%,方法线性范围为 $1.0 \times 10^{-7} \sim 4.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,检测限为 $1.1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对 $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NO}_2^-$ 进行测定,相对标准偏差为 2.2%。

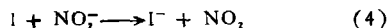
关键词 亚硝酸根;流动注射分析;化学发光分析;光化学反应。

亚硝酸根是重要的环境监测项目之一,其分析方法以分光光度法^[1,2]和离子色谱法^[3,4]为主。化学发光分析具有灵敏度高、选择性好的优点。利用化学发光测定亚硝酸根的方法已有报道^[5,6],但需要将亚硝酸根转化成 NO ,在气相测定 NO 与 O_3 的化学发光,测定结果受气相中水汽的严重影响。

Faure 等^[7,8]对 I_2 -EDTA 光化学反应进行过研究, I_2 与 EDTA 的光化学反应为链反应,机理如下:



亚硝酸根对此反应有强烈的抑制作用,抑制机理为:



通过测定反应剩余 I_2 ,即可测定亚硝酸根含量。本文用自制流通式光化学反应器,将 I_2 -EDTA 光化学反应应用于流动注射分析系统,通过测定反应剩余 I_2 与鲁米诺的化学发光而测定亚硝酸根,建立了流动注射化学发光测定亚硝酸根的新方法。该法具有灵敏度高、简便快速等优点。

一、实验部分

1. 仪器与主要试剂

FICT-8604 化学发光分析仪(江苏电分析仪器厂)。

流通式光化学反应器(自制),结构见图 1,光源为普通白炽灯,反应管为内径 1.0 mm、长度 45 cm 的硅胶管,外壳为白色不透明塑料。

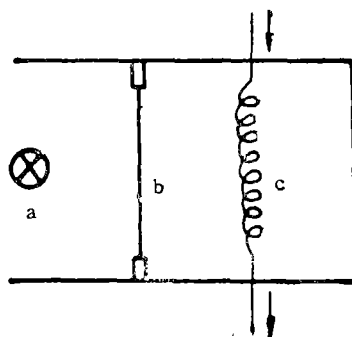


图 1 流通式光化学反应器

a. 光源 b. 石英隔热玻璃 c. 反应管

亚硝酸根标准溶液($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$): 溶解 0.69 g 亚硝酸钠于 1 L 水中,用高锰酸钾法标定^[9]。工作标准溶液用前以此稀释。

碘溶液: $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 于 1+1 乙醇溶液中。

EDTA 溶液: $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

鲁米诺 (E. Merck): $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 于 0.01 mol·L⁻¹ 氢氧化钾溶液中。

缓冲溶液: 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸钠混合配制, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节, pH=2 型酸度计测量 pH。

所用试剂均为分析纯,二次蒸馏水配制。

2. 实验方法

用内径为 0.8 mm 的聚乙烯管按图 2 连接流动注射分析系统。开启光化学反应器光源,按图 2 中参数进行实验。 I_2 浓度为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, EDTA 浓度为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 缓冲溶液 pH 为 8.0, 氢氧化钠浓度为 $0.07 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 鲁米诺浓度为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 进样体积为 200 μL , 进样频率为

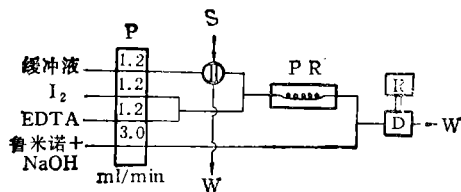


图2 流动注射分析流程图

P. 蠕动泵 D. 发光检测器 R. 记录仪
S. 样品 PR. 光化学反应器 W. 废液

60—80 次/h。发光强度由记录仪记录，由峰高进行亚硝酸根定量。

二、结果与讨论

1. 光源功率

在可见光照射下， I_2 与 EDTA 即可发生光化学反应。本文用普通白炽灯作为光源，试验了不同功率白炽灯照射下 I_2 -EDTA 的光化学反应程度。实验结果表明，在自制的流通式光化学反应器中，灯功率为 25 W 时，不发生光化学反应；灯功率为 40 W 时，反应能够发生，但较微弱，测量亚硝酸根的灵敏度低；灯功率为 60 W 时，能发生明显的光化学反应，测量亚硝酸根的灵敏度较高；灯功率为 100 W 时， I_2 与 EDTA 反应剧烈，难以通过调节管长控制反应程度。本文选择 60 W 白炽灯作为光化学反应器的光源。

2. 光照管长

I_2 -EDTA 光化学反应程度除受光源功率影响外，还受光照时间的影响。当试剂流速不变时，调节光照管长即可调节光照时间，从而调节光化学反应程度。本实验中适宜的光照管长是空白进样（不进样）时经光化学反应后的流出液中仍剩有化学发光法足以检出测定的碘。当灯功率为 60 W，试剂流速按图 2 实验时，光照管长为 45 cm 较好。

3. pH 的影响

采用 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 和 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ I_2 ，测量了缓冲溶液 pH 对 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NO_2^- 发光强度的影响，结果见图 3。本文选择缓冲液 pH 为 8.0。

4. I_2 和 EDTA 浓度的选择

试验了不同浓度 I_2 和 EDTA 对测定亚硝酸根的灵敏度和稳定性的影响。结果表明，当 I_2 浓度与 EDTA 浓度之比为 1:1—1:4 时，灵敏度及稳定性较好。当 I_2 浓度为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，EDTA 浓度为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，结果最佳。

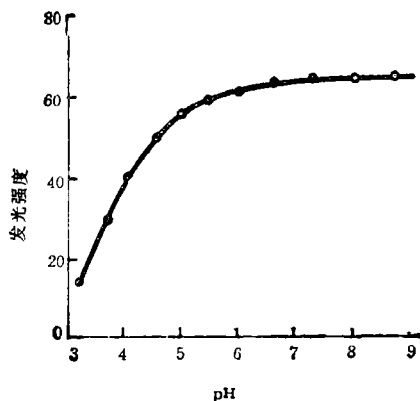
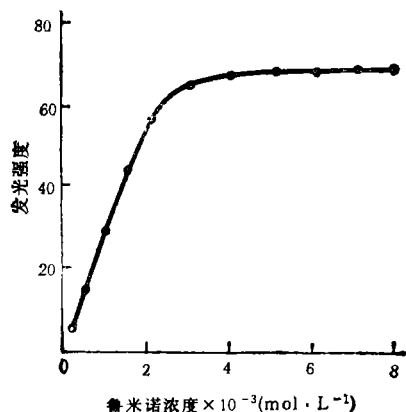


图3 pH 的影响

$[\text{NO}_2^-] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

5. 鲁米诺浓度

实验了鲁米诺浓度对 I_2 与鲁米诺化学发光强度的影响，结果见图 4。由图 4 可见，当鲁米诺浓度大于 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，发光强度基本稳定。本文选择鲁米诺浓度为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

图4 鲁米诺浓度对 I_2 -鲁米诺发光强度的影响

6. 氢氧化钠浓度

试验了不同浓度 NaOH 对 I_2 -鲁米诺发光强度的影响，结果见图 5。本文选择 NaOH 浓度为 $0.07 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

7. 鲁米诺流速

图 6 为鲁米诺流速对 I_2 -鲁米诺发光强度的影响。本文选择鲁米诺与 NaOH 混合液的流速为 $3.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

8. 干扰

试验了常见离子对 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硝酸根的干扰情况，相对误差在 $\pm 5\%$ 以内，结果见表 1。

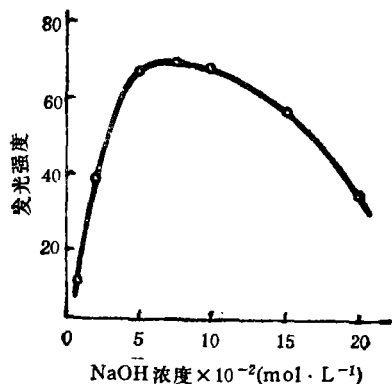


图 5 NaOH 浓度对发光强度的影响

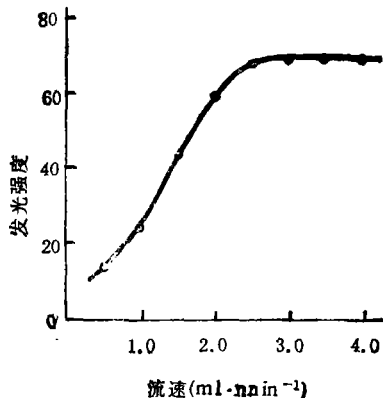


图 6 鲁米诺流速对发光强度的影响

表 1 干扰实验结果

离 子	[离子]: [NO ₂ ⁻]
Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , F ⁻ , Br ⁻ , CO ₃ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Na ⁺	不干扰
Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Ba ²⁺ , Al ³⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	1200
Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺	120
S ²⁻	10
Cr ₂ O ₇ ²⁻	6
S ₂ O ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻	2

9. 工作曲线

按实验方法用 NO₂⁻ 标准溶液绘制工作曲线, 图 7 为标准溶液的记录谱图, 图 8 为所绘工作曲线。工作曲线线性范围为 $1.0 \times 10^{-7} - 4.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。线性回归方程为: $H = 0.15 + 65.27c$ (c 为亚硝酸根浓度, 单位为 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

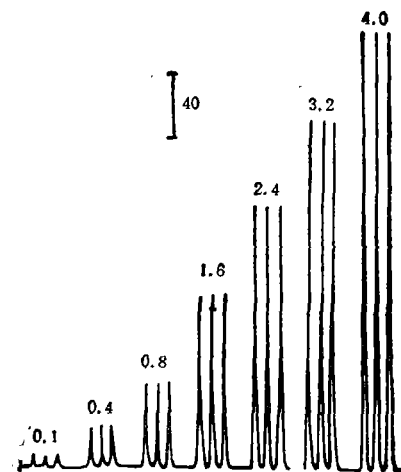


图 7 标准溶液记录谱图

峰上面数字为 NO₂⁻ 浓度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

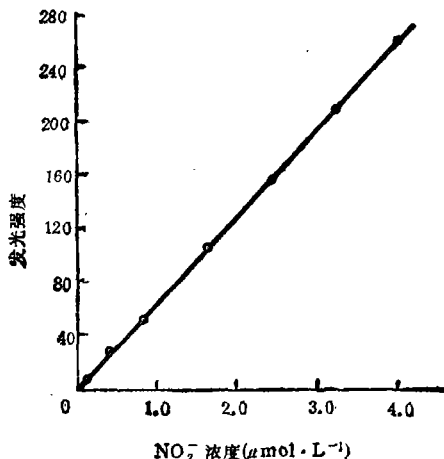


图 8 工作曲线

10. 样品分析

取天然水样, 立即按实验方法测定亚硝酸根含量, 并与 α -萘胺比色法^[1]对照, 结果列于表 2。由表 2 可见, 两法所得结果基本一致。

表 2 天然水样 NO₂⁻ 测定结果 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

样 品	本法测定值	α -萘胺比色法测定值
自来水	1.21×10^{-5}	1.27×10^{-5}
雨水	7.82×10^{-5}	7.91×10^{-5}
井水	2.04×10^{-6}	2.15×10^{-6}
环城湖水	1.35×10^{-1}	1.41×10^{-5}

对表 2 水样进行加标回收实验, 结果列于表

多环芳烃的污染达到了较理想的水平。

3. 采暖期样品(1990年12月)的测定结果($0.96 \mu\text{mol/mol}$ 肌酐)与1988年12月同一地区居民尿中的1-羟基芘浓度($0.40 \mu\text{mol/mol}$ 肌酐)^[8]相比增加了1倍多,虽然由于前后两组被测人群没有可比性,不能证明1990年冬季北京市空气中多环芳烃的污染较两年前更加严重,但它说明城市清扫马路工人的尿样中的1-羟基芘能更好地反映空气中多环芳烃的污染。因此对今后城市空气中多环芳烃的污染进行生物监测时,建议用清扫马路工人的尿样进行分析。

4. 用尿肌酐和尿比重对1-羟基芘的测定值进行校正,所得结果对每个样品不完全一致,但对一组群体的测定均值和统计学的分析结果是基本相同的。尿肌酐的测定远较尿比重的测定复杂,耗资费时,而且如果测定方法的质量控制得不到保证时,反易引起偏差。本实验的结果显示对尿中1-羟基芘的

测定值可用比重校正代替肌酐校正。

本项工作的结果,结合我们以前的报告^[8]可以充分证明:除特殊的职业环境外,北京市冬季因燃煤所致大气中多环芳烃的污染是增加居民摄入多环芳烃的主要原因。

致谢 采样工作得到西城区环卫局领导和工人同志的大力协助,特致谢意。

参 考 文 献

- [1] 何兴舟等,我国26城市大气污染与居民死亡情况调查,卫生部资料汇编,1984.
- [2] 洪伟雄等,环境科学,7(1),51(1985).
- [3] 赵振华,大气环境,16(6),21(1988).
- [4] Mumford, J. L. et al., *Science*, 235, 217(1987).
- [5] Zhao Zhenhua et al., *Sci. Total Environ*, 92, 145(1990).
- [6] 赵振华等,中国环境监测,6(4),37(1990).
- [7] Taussky, H. H., *J. Biol. Chem.*, 208, 853(1954).
- [8] 赵振华等,环境科学,12(2),12(1991).
- [9] Jongeneelen, F. J. et al., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 49(12): 256(1988).

(收稿日期: 1991年5月7日)

(上接第66页)

表 3 水样加标回收实验结果

样 品	测 得 值 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	加 入 值 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	测得总值 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	回 收 率 (%)
自 来 水	1.21×10^{-5}	1.00×10^{-5}	2.14×10^{-5}	93
雨 水	7.82×10^{-5}	5.00×10^{-5}	12.71×10^{-5}	97.8
井 水	2.64×10^{-6}	2.00×10^{-6}	4.11×10^{-6}	103.5
环城湖水	1.35×10^{-5}	1.00×10^{-5}	2.31×10^{-5}	96

三、小 结

本文所建立的流动注射化学发光测定亚硝酸根新方法,对亚硝酸根的线性范围为 $1.0 \times 10^{-7} \sim 4.0 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,检测限为 $1.1 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 对 $2.0 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硝酸根进行11次测定,相对标准偏差为2.2%. 按每个样品测定三次计算,每小时可分析二十多个样品。用该法对天然水样亚硝酸根进行测定,结果满意。

参 考 文 献

- [1] 环境监测分析方法编写组,环境监测分析方法,第123页,城乡建设环境保护部环境保护局,北京,

1983年.

- [2] 釜谷美则,村上徹朗,分析化学(日),36(3),204(1987).
- [3] 刘开录,赵云麒等,一些工业和环境试样中多组分阴离子的分离和同时测定,第三届全国分析化学年会文集,第37页,中国化学会,大连,1983年.
- [4] 蒋曙新,夏豪刚,理化检验(化学分册),24(3),173(1988).
- [5] Walters, C. L. et al., *Lebensm. -Unters.-Forsch.*, 167, 229(1978).
- [6] Cox, R. D., *Anal. Chem.*, 52(2), 332(1980).
- [7] Faure J. et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (8), 3064(1967).
- [8] Faure, J. et al., *J. Chim. Phys. Chim. Biol.*, 69(6), 996(1972).

(收稿日期 1991年2月6日)

and PAC in PACT Sludge. Zang Bingqi, Zhang Lindi, Xiao Zhicheng (Environmental Protection Research Institute, Shanghai Petrochemical Complex): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(6), 1991, pp. 52—54

Based on mass balance relationship of activated sludge process this paper presents a method for the calculation and determination of biomass and powdered activated carbon (PAC) in PACT sludge. The results of the calculation show that the concentration of PAC in mixed liquor of aeration tank increased with the raise of the dosage of PAC and the ratio of sludge age to hydraulic retention time. From the weight loss of sludge and PAC at different temperatures, the basic coefficients of three simultaneous equation were obtained. These equations were used to predict the concentration of biomass and PAC in actual PACT sludge samples.

Key Words: PACT; activated sludge; biomass; PAC mass.

Comprehensive Utilization of Manganese Sulphate Containing Waste water from Hydroquinone Production. Gu Xianghe (Sheyang Chemical Plant of Jiangsu): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(6), 1991, pp. 55—57

Waste water containing manganese sulphate was firstly neutralized to remove Fe and then sulphurated to remove Co and Ni from the water so as to obtain electrolysis liquid up to standard. After addition of Se, the liquid underwent electrolysis for 24 hrs and inactivation to get metallic manganese. Manganese Carbonate was prepared from anode waste water resulting from the electrolysis of manganese sulphate and then ammonium sulphate was recovered from the waste water of manganese carbonate. The purity of the manganese produced herefrom can reach 99.8%. The process proved to be simple and feasible and possess tangible economical and environmental benefit.

Key Words: manganese sulphate; manganese carbonate; electrolysis.

Plutonium-239, 240, Americium-241 and Cesium-137 in Soils from Some Areas in China. Sha Lianmao (China Institute for Radiation Protection, Taiyuan, China) M. Yamamoto, K. Komura, K. Ueno (Low Level Radioactivity Laboratory Kanazawa University, Japan): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(6), 1991, pp. 58—63

The surface soil samples with a set of 0—5cm and 5—20 cm depth were collected from Beijing,

Taiyuan, Shijiazhuang, and Jinan of China in early 1990. The samples were analyzed for $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am and ^{137}Cs , including naturally occurring radionuclides, to estimate their present levels and distributions. From these results, the average accumulated depositions were estimated roughly to be $24 \pm 13 \text{ MBq/km}^2$ for $^{239,240}\text{Pu}$, $10 \pm 5 \text{ MBq/km}^2$ for ^{241}Am and $1.2 \pm 0.7 \text{ GBq/km}^2$ for ^{137}Cs , respectively. The activity ratios of $^{239,240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ and $^{241}\text{Am}/^{239,240}\text{Pu}$ ranged from 0.016 to 0.026 (with a mean value of 0.020 ± 0.004) and 0.35 to 0.49 (with a mean value of 0.43 ± 0.05), respectively. The relation between the inventories of these nuclides and excess ^{210}Pb in soils was also discussed.

Key Words: plutonium; americium; cesium; radionuclide.

Studies on Flow Injection Chemiluminescence Analysis of Trace Nitrite—I₂-EDTA-NO₂ Photochemical Reaction System. Liu Renmin and Liu Daojie (Department of Chemistry, Liaocheng Teacher's College, Shandong): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(6), 1991, pp. 64—66

A flow injection chemiluminescent method for the determination of trace nitrite was developed based on its inhibitory effect on the photochemical reaction between I_2 and EDTA and the chemiluminescent reaction between I_2 and luminol. Optimum analytical conditions were established. The linear range for nitrite determination is 1.0×10^{-7} — $4.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ and the detection to limit is $1.1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$. The method was applied to the determination of nitrite in natural water and recoveries of the method were determined to be 93—103.5%.

Key Words: nitrite; flow injection analysis; chemiluminescence analysis; photochemical reaction.

Analysis of Trace Radioactive Thorium in Environmental Samples with N263 Solvent Extraction Technique. Wu Jinhai, Chou Tienpao, Li Jinqian (Institute of Radiation Medicine, Shanghai): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(6), 1991, pp. 67—68

This paper describes a method for the analysis of trace thorium by using N263 solvent extraction technique to separate the element from other elements like uranium, radium and rare earth in the environmental samples. Such influencing factors as extraction, reverse extraction, interfering ion, etc. were examined. The method was used for