

孔雀石绿电极催化电位法测定水样中亚硝酸根

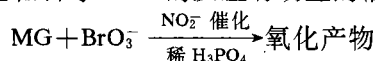
李贵荣 王永生

(衡阳医学院基础化学教研室, 衡阳 421001)

摘要 根据稀磷酸介质中, 亚硝酸根催化溴酸钾氧化孔雀石绿的反应, 对用孔雀石绿选择性电极催化电位法测定痕量亚硝酸根进行了研究。实验表明该方法灵敏度高, 选择性好, 由于室温下进行操作尤为方便。测定线性范围为 $0 \sim 6 \mu\text{gNO}_2^-/50\text{ml}$ 。方法检出限为 $1.9 \times 10^{-9} \text{g/mlNO}_2^-$ 。应用该方法测定几种环境水样中亚硝酸根含量, 结果满意。本法测得值与标准法测得值对照基本一致。变异系数 $\text{RSD} < 4.3\%$ 。样品加标平均回收率为 99.7% 。

关键词 亚硝酸根, 催化电位法, 孔雀石绿选择电极。

催化光度法测定痕量 NO_2^- 的方法有不少报道^[1], 但用催化电位法^[2]测定 NO_2^- 未见报道。本文发现痕量的 NO_2^- 对溴酸钾在稀磷酸介质中氧化孔雀石绿(MG)的反应有明显的催化作用



用孔雀石绿选择性电极(自制)跟踪反应中孔雀石绿浓度(c_{MG})的变化(电位 $E = E^0 + S \cdot \log c_{\text{MG}}$ 式中, E^0 和 S 在一定条件下是常数)。对催化电位法测定痕量 NO_2^- 进行了研究。

分别以 E_t 、 E^0 表示反应进行相同时间(固定时间法)时催化体系(有 NO_2^-)和非催化体系(无 NO_2^-)的电位, 实验表明, 适当条件下电位差值($\Delta E = E_t - E^0$)与 NO_2^- 浓度($c_{\text{NO}_2^-}$)之间有良好的线性关系:

$$\Delta E = A + B \cdot c_{\text{NO}_2^-}$$

式中, A 和 B 在适当条件下为常数。

由于孔雀石绿选择电极对 c_{MG} 的响应范围宽, 且与样品颜色无关, 所以该法克服了催化光度法受指示物浓度和有色样品等限制, 提高了测定的灵敏度和适用性。方法选择性好, 室温下操作简便, 测定亚硝酸根的线性范围为 $0 \sim 6 \mu\text{gNO}_2^-/50\text{ml}$ 。实验中测定了几种环境水样中 NO_2^- 含量并与标准法^[3]对照, 结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

(1)PXS-215 型离子活度计(上海第二分析仪器厂)。

(2)PHS-2 型酸度计(上海第二分析仪器厂)。

(3)孔雀石绿聚氯乙烯膜涂层玻璃电极(自制)。制作方法如下:

取 $200\text{ml } 1.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 四苯硼钠溶液于 500ml 烧杯中, 加入 $250\text{ml } 5.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 孔雀石绿溶液, 再滴加 1.0mol/L 硫酸使其呈强酸性, 将有大量沉淀生成。静置 4h 以上, 抽滤并用水淋洗沉淀数次直至滤液中无 SO_4^{2-} , 将沉淀抽干, 取出后放入真空干燥器干燥过夜。此为电活性物质, 是孔雀石绿-四苯硼离子缔合物。(它易溶于电极膜内的有机溶剂。当膜与待测液接触时, 由于离子缔合作用及萃取效应将导致待测液中孔雀石绿阳离子在膜表面吸附而产生膜电位。)

将 pH 玻璃电极于蒸馏水中浸泡 24h , 再依次用水和四氢呋喃洗净, 晾干待用。

称取 20mg 电活性物质和 0.2g 聚氯乙烯粉溶于 10ml 四氢呋喃之中, 再加 0.2ml 邻苯二甲酸二丁酯(为膜内有机溶剂), 搅拌均匀。将已处理好的 pH 玻璃电极浸入该溶液中, 2min 后取出晾干, 再浸入再晾干, 重复 $4 \sim 6$ 次直至电极球部涂敷上一层均匀的薄膜(厚约 0.1mm)。然后将电极悬于空气中晾干 4h , 避光保存备用。

电极使用前需在 $5.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 孔雀石绿溶液中浸泡 2h 使其活化, 若隔较长时间不用应活化 24h 以上。电极可多次使用, 其使用寿命大

于 3 个月。在 $1.0 \times 10^{-7} - 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 孔雀石绿溶液中符合 Nernst 响应, 响应时间小于 1min。电极如使用时间过长活性下降时, 可将电极浸入四氢呋喃中, 洗去原膜后重涂新膜可恢复活性。

(4) 亚硝酸根标准贮备液 称取 0.3000g NaNO_2 溶于 250ml 蒸馏水后转入到 1L 容量瓶。加水稀释至刻度。贮于棕色玻瓶中, 在 4°C 下保存。此液含 NO_2^- 为 $200 \mu\text{g/ml}$ 。使用时根据需要稀释为含 NO_2^- 为 $1.00 \mu\text{g/ml}$ 标准使用液。

(5) 磷酸溶液 (0.20 mol/L); 溴酸钾溶液 (0.10 mol/L); 孔雀石绿溶液 ($2.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)。

所用试剂均为分析纯, 试验用二次蒸馏水。其他溶液按常规配制。

1.2 实验方法

两支刻度一致 50ml 比色管中各加 10ml 水, 1.5ml 磷酸和 1.0ml 孔雀石绿溶液, 在其中一管中加入一定量 NO_2^- 标准溶液(条件试验加 $4 \mu\text{g NO}_2^-$)或样品。然后两管同时加 2.0ml 溴酸钾溶液加水至 25ml 刻度, 摇匀后静置反应 30min。各加 5 滴 1.0 mol/L 氢氧化钠, 加水至 50ml 刻度, 摇匀中止反应。转入 50ml 烧杯。连接离子计(或酸度计用 mV 档), 以孔雀石绿电极(指示电极)与饱和甘汞电极(参比电极)配成测量电池, 在磁力搅拌下测量各液的电位值(E_i 和 E_0^s)。计算 ΔE 并以 ΔE 对 $c_{\text{NO}_2^-}$ 绘图得标准曲线。由样品溶液的 E_i 值及标准曲线求出 NO_2^- 的含量。

2 结果与讨论

2.1 介质及酸度的选择

试验表明, 该反应须在酸性介质中进行, 但酸性太强不适用孔雀石绿电极, 因此选用稀磷酸介质。根据磷酸浓度对反应速度和电位测量的影响, 本文采用 25ml 反应液中磷酸浓度为 0.012 mol/L (即 0.20 mol/L 磷酸加 1.5ml), 此时反应速度适当。反应后加 5 滴氢氧化钠并稀至 50ml。既可中止反应又可保证指示电极在适用 pH 范围 ($2.5 - 7.5$), 此时测得 ΔE 有最大值且稳定。

2.2 温度和反应时间的确定

非催化反应在室温下极慢, 但有 NO_2^- 催化

的反应明显加速。升温虽能加快反应, 但共存离子干扰试验表明, 升温受干扰程度增大。本文选用室温 (约 27°C), 既便于操作又能保证方法的选择性, 且有足够高的灵敏度。

反应在 45min 之内, ΔE 与 $c_{\text{NO}_2^-}$ 的直线关系良好, 可示为一级反应。反应超过 50min 后直线偏离, 故本文选用 30min。

2.3 其他试剂用量的确定

根据试验, 使用 $0.8 - 1.2 \text{ ml } 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 孔雀石绿溶液, $1.5 - 2.5 \text{ ml } 0.010 \text{ mol/L}$ 溴酸钾溶液时反应速度平稳。本文分别选用 1.0ml 和 2.0ml。

2.4 工作曲线的绘制

在上述试验条件下, 分别取 NO_2^- 标准溶液 ($1 \mu\text{g/ml}$) 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0ml 进行测量, 作 ΔE 对 $c_{\text{NO}_2^-}$ 的工作曲线。当 NO_2^- 含量在 $0 - 6 \mu\text{g/ml}$ 范围内时线性关系良好, 线性回归方程为 $\Delta E = 0.207 + 3.39c_{\text{NO}_2^-} (\mu\text{g}/50\text{ml})$, 相关系数为 0.999。以多次实验的空白测得值的标准偏差的 3 倍计算, 本方法的检出限为 $1.9 \times 10^{-9} \text{ g/ml NO}_2^-$ 。

2.5 共存离子干扰试验

试验表明, 测定 NO_2^- 为 $4 \mu\text{g}/50\text{ml}$ 时下列共存离子(以 μg 计)不干扰测定。 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 AsO_4^{3-} (8000)、 MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} (7000)、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Sr^{2+} (2000)、 BO_3^- (1000)、 Co^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- (500)、 Ca^{2+} (400)、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} (100)、 F^- 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} (50)、 Cu^{2+} (40)、 Zn^{2+} (4)、 Br^- 、 I^- (2)。

3 样品分析

澄清水样(若混浊先静置数小时后吸取上清样)先通过用硫酸处理好的氢型阳离子交换树脂柱, 再取 5.0ml 水样进行测定。结果见表 1 和表 2。

表 1 水样中 NO_2^- 测定结果 ($\mu\text{g/L}$)

样品	单次测得值						平均值	RSD (%)	标准法 ^[3]
雨水	236	229	240	235	237	229	234	1.9	232
塘水	207	220	216	216	230	210	216	3.7	218
江水	152	150	138	150	138	145	146	4.3	151

表 2 亚硝酸根回收结果(μg)

样品	原样含量	加入量	测得量	回收率(%)
雨水	1.17	1.00	2.23	106.0
		2.00	3.21	102.0
塘水	1.08	1.00	2.04	96.0
		2.00	3.01	97.5
江水	0.73	1.00	1.66	93.0
		2.00	2.81	104.0

(上接第 74 页)

5 小结

(1)细菌培养顶空气相色谱法是环境毒物快速监测较为理想的方法,具有重现性好、实验周期短、运转费用低等优点。

(2)细菌代谢产物 CO₂ 的分离、定量用 1mX3mm 填充有 GDX-103 和 TDX-01 混合不锈钢柱。

(3)测试条件为:pH 值 7.2,细菌浓度 10⁹ 个/ml,顶空管内气液比 1:2.5,培养时间 4h。

(4)检测 8 种离子毒性(IC₅₀)大小顺序为: Hg²⁺> Cu²⁺> Cd²⁺> CN⁻> Pb²⁺> Zn²⁺> Sn²⁺>Ni²⁺。

(5)5 种离子联合毒性作用结果为:具协同作用的有 Cu²⁺+CN⁻;具拮抗作用的有 Cu²⁺+Hg²⁺,CN⁻+Hg²⁺,CN⁻+Zn²⁺;其余均表现为相加作用。

(6)探讨了芳香族化合物苯、氯苯、苯胺、硝基苯、4-氯甲苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯等结构与毒性的关系。

(7)该方法可间接指示硝基废水的处理效果。

该方法相对标准偏差小于 4.3%,加标平均回收率为 99.7%。

参考文献

1 高甲友等. 分析化学. 1991,19(11):1329
2 Sarantonis E G et al. Analyst. 1990,115:977
3 美国公共卫生协会等编. 宋仁元等译. 水和废水标准检验法. 北京:中国建筑工业出版社,1985:351

(8)该方法有待进一步标准化。

参考文献

1 Mowat A J. Wat. Pollut. Control. Fed. . 1981,48:853
2 Liu D. Bull. Environ. Contam. Toxicol. . 1981,26:1451
3 Trevors J T et al. Bull. Environ. Contam. Tixicol. . 1981,26:433
4 Van Dijk et al. Bull. Environ. Contam. Toxicol. . 1977,17:662
5 Wong P T S et al. Bull. Environ. Contam. tixicol. . 1979,23:487
6 Honig R A et al. Environ. Contam. Toxicol. . 1980,25:169
7 Sastry K V et al. Bull. Environ. Contam. Toxicol. . 1979,22:38
8 Bitton G et al. Bull. Environ. Contam. Toxicol. . 1984,32:80
9 Rogers J E et al. Bull. Environ. Contam. Tixicol. . 1985,34:858
10 Patterson J W et al. Environ. Sci. Technol. . 1970,114:569
11 Chang E et al. Bull. Environ. Contam. Toxicol. . 1981,28:150
12 戴继森,朱继佩. 环境科学,1988,10(1):59
13 Liu D. Bull. Environ. Contam. Toxicol. . 1985,34:331
14 Perry B F et al. J. Appl. Bacteriol. . 1983,54:183
15 Dorwand E J et al. Environ. Sci. . Technol. . 1984,18:967
16 Anderson J R. Bull. Ecol. Res. Comm. . 1973,17:470
17 Simpson D L et al. Analyt. Chem. . 1983,55:1974
18 Jardim W F et al. Water Res. . 1990,24(3):351
19 上海第一医科大学等. 工业毒理学实验方法. 上海:上海科学技术出版社,1977:70
20 国家环保局. 水和废水监测方法. 北京:中国环境科学出版社,1989:322

• 环境信息 •

欧洲饮用水农药污染标准可放宽

根据对欧洲联盟(EU)法律的复审,可以放宽 70 年代制定的欧洲饮用水农药污染标准。过去 20 年分析技术方面的进步意味着,现在可以检测浓度低得多的农药,水厂正在不得不大量投资来更新其处理装置。欧洲委员会已接受关于复审 EU 水质法的要求。这项复审将允许几个成员国力图降低农药标准,但对其他污染物如铅的控

制可能会更严。另外,这项复审将会使目前混杂的指令单一化,并给成员国实施 EU 标准的更大自由。该委员会把这项复审的作用看作是制定关键性的环境与健康目标,而不是规定实现这些目标的方法。

小康译自 ES&T,1994,28(2):56A

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

ions were also studied and it was found that most of them exhibited an additive, antagonistic or synergistic action. Aromatic compounds were found to have a close relationship between their structures and toxicities, and those with different numbers and types of substituent had different toxicities. It was also found that in the process of treating the wastewater containing nitro- compounds, the toxicities of wastewater reduced with reducing concentrations of nitrobenzenes and COD.

Key words: toxicity assessment, structure and toxicity, toxicants interaction, head- space gas chromatography, ecological toxicology.

Automatic Smokescope for Environmental Monitoring. Xing Ding' yao, Zhu Chang' yuan et al. (Luoyang Environmental Monitoring Station, Luoyang 471000); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 75—76

An automatic monitoring smokescope has been developed, which is a modernized instrument that can make an automatic monitoring on a day-and-night continuous basis for the blackness of smoke emitted from boilers, having the functions of automatic sampling, and data storage, processing and display. The whole machine is controlled by a monoboard computer so that it can digitally display the monitored and computed data and timely monitor whether the smoke being emitted has complied. The instrument contains a failsafe system which can preserve the data even if a power cut has lasted for as long as 6 months and allows the instrument to be automatically resumed and continuously operated with the original intact data as soon as the power supply is restored. In the machine, the available data monitored during a 6 consecutive month period can be stored. With a properly modified software, the instrument can also be used to monitor the dust and smoke emissions from cement, ceramic, chemical and other industries, with the same effectiveness.

Key words: smoke density, smokescope, monitor, environmental monitoring.

Catalytic Potentiometry Using Malachite Green Ion Selective Electrode for the Determination of Nitrite in Water. Li Guirong and Wang Yongsheng (Teaching and Research Section of Basic Chemistry, Heng' yang Medical College, Heng' yang 421001); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 77—79

A new catalytically potentiometric method for the determination of trace nitrite in water was developed, based on the ability of nitrite to catalyze the redox reaction of malachite green with potassium bromate in a phosphoric acid (H_3PO_4) solution. A malachite green ion selective electrode was used to

indicate the change in the concentration of malachite green that determined the reaction rate which was in turn proportional to the concentration of nitrite. This method showed a high sensitivity and selectivity, and had a linear relation in the range of $0-6\mu g/50\text{ ml}$ of NO_2^- and a detection limit of $1.9 \times 10^{-9} g/ml$ of NO_2^- . It can be operated conveniently at an ambient temperature. This method has been used to determine trace nitrite in environmental water samples with satisfactory results, relative standard deviation (RSD) of less than 4.3%, and average recovery of 99.7%.

Key words: nitrite, catalytic potentiometry, malachite green ion selective electrode.

Advance in Research on the Photocatalytic Organics Oxidation over Semiconductor Materials. He Beiping, Wang Zhansheng et al. (Dept. of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 80—83

A review was made on the photocatalytic oxidation of organic compounds over semiconductor materials as a catalyst, based on the findings reported in the literatures, including the mechanisms of photocatalytic oxidation and degradation of organic compounds, the methods for improving photoactivity of semiconductor, and the development of fixed-phase photocatalytic oxidation process. The trend of future studies on photocatalytic oxidation was suggested and it was predicted that the process of photocatalytic oxidation may become a new, effective method for water and wastewater treatment.

Key words: semiconductor, catalyst, photocatalytic oxidation, organic compounds.

Progress in Research on the Biological Treatment of Wastewater Containing Chlorinated Aliphatics. Fu Xuqing, Wang Shuxiong and Lu Dewei (UNILAB, Branch in the Zhejiang University, Research Center for Chemical Reaction Engineering, Hangzhou 310027); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 84—87

In order to address the issue of general concern posed by chlorinated aliphatics which are toxic or even carcinogenic and have caused underground water pollution in some locations, a review based on references was made on the biodegradation of chlorinated aliphatics, including the strains and enzyme systems involved in such a degradation, the mechanisms of degradation processes, the kinetics of degradation, and the reactors used for such a purpose. The review also relates to the conditions under which some of acclimated strains can degrade chlorinated aliphatics, the features of a strain having