

流动注射分析法测定水样中的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$

Determination of $\text{NO}_2^- - \text{N}$ & $\text{NO}_3^- - \text{N}$

in Water Samples by Flow Injection Analysis

罗喜清

Luo Xiqin

(江苏江阴兴澄钢铁有限公司质量处 江苏江阴市 214400)

(Quality Department, Jiangsu Jiangyin Xincheng Iron and Steel Co., Ltd, Jiangyin, Jiangsu, 214400, China)

摘要 采用流动注射技术测定水样中的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 以 N-(1-萘基) 乙烯二胺盐酸盐和对氨基苯磺酸为显色剂, 在 540 nm 下比色测定 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的含量。水样中的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 在稀醋酸条件下用锌粉将其预还原成 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 后, 也在上述相同的条件下测定其含量。 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的检出限为 0.005×10^{-6} , $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的检出限为 0.05×10^{-6} , 分析速度为 65 次/小时。

关键词 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 水样 流动注射分析法

中图法分类号 O 657.32

Abstract Flow injection analysis was used to detect the contents of $\text{NO}_2^- - \text{N}$ and $\text{NO}_3^- - \text{N}$ in water samples. The N-(1-naphthyl) ethylenediamine hydrochloride and p-aminobenzenesulfonic acid were used as chromogenic agents. The content of $\text{NO}_2^- - \text{N}$ was detected at 540 nm. The $\text{NO}_3^- - \text{N}$ in water samples was pre-deoxidized to $\text{NO}_2^- - \text{N}$ by zinc powder under dilute acetic acid and then detected in the same condition. The detection limit of $\text{NO}_2^- - \text{N}$ is 0.005×10^{-6} , and the detection limit of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ is 0.05×10^{-6} . The analysis speed is 65 times per hour.

Key words $\text{NO}_2^- - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$, water sample, flow injection analysis

硝态及亚硝态氮在环境中具有重要作用, 通过自动方法提高其在水、土试样中的分析速度及精度以适用批量分析的需要是很必要的。关于这方面的报道有很多, 一般说来用流动注射技术测定 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 大都是采用锌片或铜镉还原柱在流路中将 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 还原成 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 就我们的 FIA-2 型流动注射仪来说, 它设备简单, 进样阀通道少, 在流路中设置还原柱操作很繁琐, 引入很大的误差。因此我们将 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 预还原, 这样可以因陋就简, 保持实验过程中流路的一致性, 保证分析的快速和简便。

我们建立了以锌粉还原 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 以 N-(1-萘基) 乙烯二胺盐酸盐和对氨基苯磺酸为显色剂的测定 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的流动注射分析法

1 试验部分

1.1 试剂

所有试剂均用分析纯及去离子水配制。对氨基苯磺酸溶液: 称取 0.6 g 对氨基苯磺酸溶于 70 ml 热水中, 冷却后加入 20 ml 浓盐酸, 用蒸馏水稀至 100 ml,

储于棕色瓶中。

N-(1-萘基) 乙烯二胺盐酸盐溶液: 称取 0.5 g 该盐溶于 50 ml 水中, 储于棕色瓶中。

醋酸钠缓冲液: 称取 16.4 g 无水醋酸钠溶于水中, 稀至 100 ml

显色剂由以上 3 种溶液按一定比例混合而成。

载流液: 0.6% EDTA 的水溶液。

冰醋酸溶液: 分析纯

六偏磷酸钠溶液: 将 5 g 该盐溶于 100 ml 热水中。

锌粉: 锌粉一定量与 15% 的稀醋酸混合后在水浴上加热 1 h, 冷却后过滤, 用水洗 2~3 遍, 放置, 阴干。

KNO_3 标准溶液 (含 $100 \times 10^{-6} \text{NO}_3^-$): 准确称取 0.7214 g 在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 下烘干的 KNO_3 溶于蒸馏水中, 稀释至 1 000 ml

NaNO_2 标准溶液 (含 $100 \times 10^{-6} \text{NO}_2^-$): 准确称取 0.4929 g NaNO_2 溶于蒸馏水中, 稀释至 1 000 ml

1.2 仪器设备

FIA-2 型分析仪 (江苏电分析仪器厂), 其装置原理见图 1

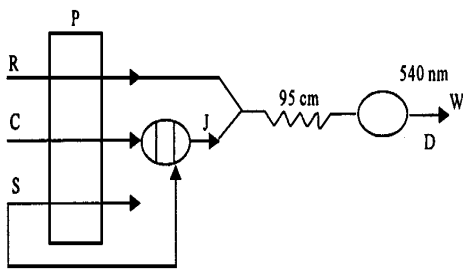


图 1 FIA 流路系统图

Fig. 1 FIA system flow chart

P—蠕动泵 Creeping pump; R—载流 Current carrier; C—显色剂 Chromogenic agent; S—样本溶液 Sample of solution; J—进样阀 Admission valve; D—检测器 Detector.

2 试验方法

按试验要求选取定量管和反应管。启动蠕动泵让载流流动,并利用蠕动泵将标准或样品溶液吸入进样阀;载流和标准或样品溶液在此混合后,再与显色剂在反应管中显色,并送至检测器;记录所选波长下的峰高,以波高为测量依据。

3 结果与讨论

3.1 最佳条件的选择

3.1.1 反应管的长度

改变反应管的长度测量 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的吸光度, 130 cm 反应管的吸光度最大,但随着管长的增加,“试样塞”在管道中扩散,混合物理过程的时间也增加,分散度 D 增大,峰宽也随之增加,最终导致灵敏度和进样频率的下降,所以选取 95 cm 为测定反应管的长度比较合适。

3.1.2 载流 pH 值对吸光度的影响

用 NaOH 和 HCl 配制不同 pH 值的溶液作载流,通过试验发现 pH 值对吸光度的影响并不是很大,所以采用 0.6% 的 EDTA 水溶液作载流,这样既可消除干扰,使用起来也很方便。

3.1.3 显色剂成分对吸光度的影响

改变 N-(1-萘基)乙烯二胺盐酸盐和对氨基苯磺酸的比例,显色反应的程度有很大变化,在 N-(1-萘基)乙烯二胺盐酸盐:对氨基苯磺酸含量之比为 5:4 时,有一最大吸收峰,此时溶液的 pH 值为 2.50。

3.1.4 显色剂 pH 值对吸光度的影响

单独改变 NaAc 的量测量吸光度的变化, pH 值为 2.55 时吸光度最大。

由 3.1.3 和 3.1.4 两项试验选择显色剂成分为 N-(1-萘基)乙烯二胺盐酸盐:对氨基苯磺酸:

NaAc 缓冲液 = 5:4:5

3.1.5 冰醋酸用量对锌粉还原 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的影响

$\text{NO}_3^- - \text{N}$ 是在中性或者弱酸性条件下还原,所需冰醋酸用量极微, HAc 过多, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 反而不稳定,引起吸光度降低。由试验结果知道在还原过程中每 100 ml 溶液中加入 0.05 ml 冰醋酸,吸光度最大。

3.2 干扰试验

试验表明: K^+ , NH_4^+ , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 和 ClO_4^- 等离子在 10×10^{-6} 以下时无干扰, Fe^{3+} 在 50×10^{-6} 以下, Cu^{2+} 在 20×10^{-6} 以下无干扰。载流液中含 0.6% 的 EDTA 可以消除这些离子的干扰。

还原反应过程的干扰情况: Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} 在 100×10^{-6} 以下无干扰, Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 在 50×10^{-6} 以下无干扰。加入 4 ml/100 ml 样品溶液的六偏磷酸钠溶液可以消除这些干扰。

3.3 线性范围、回归方程和检出限

$\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的检出限为 0.05×10^{-6} , 标准曲线在 $0 \sim 10 \times 10^{-6}$ 范围内是线性的, 见图 2。

$\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的检出限为 0.005×10^{-6} , 标准曲线在 $0 \sim 1.0 \times 10^{-6}$ 范围内是线性的, 见图 3。

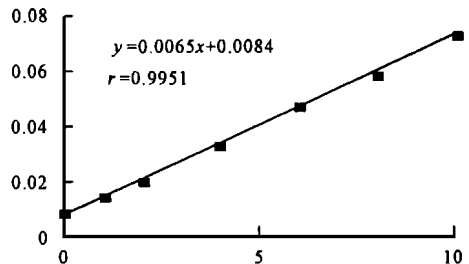


图 2 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 标准曲线

Fig. 2 Standard curve of $\text{NO}_3^- - \text{N}$

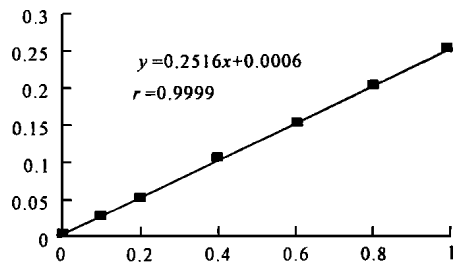


图 3 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 标准曲线

Fig. 3 Standard curve of $\text{NO}_2^- - \text{N}$

4 水样中的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的测定

4.1 配制标准液和样品液

在 7 个 100 ml 容量瓶中, 用亚硝酸盐标液配制

标准系列, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的浓度为: $0, 0.10 \times 10^{-6}, 0.20 \times 10^{-6}, 0.40 \times 10^{-6}, 0.60 \times 10^{-6}, 0.80 \times 10^{-6}, 1.0 \times 10^{-6}$ 。同样, 在 7 个 100 ml 容量瓶中, 用硝酸盐标液配制标准系列, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的浓度为: $0, 1.0 \times 10^{-6}, 2.0 \times 10^{-6}, 4.0 \times 10^{-6}, 6.0 \times 10^{-6}, 8.0 \times 10^{-6}, 10.0 \times 10^{-6}$ 。

吸取 100 ml 经过滤的水样于 100 ml 容量瓶中, 作为样品液

4.2 分析步骤

4.2.1 测 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 含量

启动 FIA-2 型流动注射仪, 调整泵流速为 2.3 ml/s, 测量时间定为 35 min, 记录 540 nm 处的波峰。先用 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 标准溶液绘制工作曲线, 再根据样品峰高 A_1 求出 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 含量。

表 1 水样中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的测定结果

Table 1 The determination result of $\text{NO}_2^- - \text{N}$ and $\text{NO}_3^- - \text{N}$ in water samples

	测定值 ($\times 10^{-6}$) Measured value	测定 次数 Measur- ing times	平均值 Average ($\times 10^{-6}$)	标准偏差 Standard deviation	相对标 准偏差 Relative standard deviation (%)
$\text{NO}_2^- - \text{N}$	0.30, 0.30, 0.31, 0.31, 0.31	5	0.31	0.007	2.3
$\text{NO}_3^- - \text{N}$	4.28, 4.28, 4.30, 4.30, 4.32	5	4.30	0.02	0.5

4.2.2 测 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量

用锌粉在稀醋酸条件下将 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 标准系列及样品液还原 10 min, 然后过滤, 滤液作为测定液。以下同测 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的方法, 测得样品峰高 A_2 。根据 ($A_2 - A_1$), 利用 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 工作曲线, 得到 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量。

水样中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的测定结果, 精密程度, 回收系数, 见表 1 表 2

表 2 水样中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的回收试验结果

Table 2 The recovery of $\text{NO}_2^- - \text{N}$ in water samples

样品号 No. of samples	加入 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 值 ($\times 10^{-6}$) Addition of $\text{NO}_2^- - \text{N}$	吸光度 Absorbance	$\text{NO}_2^- - \text{N}$ 测得值 Measured value for $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ($\times 10^{-6}$)	回收率 Recovery (%)
1	0	0.077	0.296	
2	0.20	0.128	0.496	100
3	0.35	0.164	0.646	100

参考文献

- 1 Anderson L. Anal Chim Acta, 1979, 110: 123.
- 2 Zagatto E A G et al. Anal Chim Acta, 1980, 120: 399.
- 3 Nakashima S et al. Anal Chim Acta, 1983, 155: 263.
- 4 Hansen E H et al. Analyst, 1977, 102: 705.
- 5 Rnzicka J, Hansen E H, Zagatto E A. Anal Chim Acta, 1977, 88: 1.
- 6 徐淑坤等. 分析化学. 1983, 11: 93.

(责任编辑: 蒋汉明)

中国利用纳米技术治疗肝癌获重大突破

据科学时报 (2001年 5 月 15 日) 报道, 一只患有肝癌的老鼠在接受了高性能磁性阿霉素纳米微疗后, 其大部分癌细胞被抑制, 杀死, 肿块消失。这是中国卫生部湘雅医学院肝胆肠中心最近利用纳米技术治疗肝癌取得的重大突破。

以张阳德教授为首的课题组, 从 1995 年开展了“高性能磁性纳米粒 DNA 阿霉素治疗肝癌”课题的研究, 他们将肝肿瘤移植到老鼠身上, 并将携带抗肿瘤药物阿霉素的纳米微囊注射到老鼠体内, 结果发现, 磁性阿霉素白蛋白纳米粒聚集在老鼠癌变位置。7 天后, 大部分癌细胞被抑制, 外观上肿块消失。

张阳德教授介绍说, 此实验证明, 纳米微囊对癌细胞具有高度的靶向性, 选择性杀死癌细胞, 且不损伤正常细胞, 对移植性肿瘤疗效好, 在人体上应能达到相应的效果。