

# 亚硝酸根-中性红-8-羟基喹啉 偶联反应光度法测定亚硝酸根

## Determination of Nitrite by Spectrophotometry on the Coupled Reaction of Nitrite-Neutral Red-8-hydroxyquinoline

唐宁莉 李旺明  
Tang Ningli Li Wangming

(桂林工学院材料工程系 桂林市建干路1号 541004)

(Dept. of Material Eng., Guilin Institute of Tech.,  
12 JIanganlu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

**摘要** 研究中性红与亚硝酸根在盐酸介质中重氮化,然后在氨性溶液中与8-羟基喹啉偶联成黄褐色产物的反应。偶联产物的最大吸收波长在560 nm,据此建立了一个简单、快捷、选择性较好的测定亚硝酸根的可见分光光度法。该法的摩尔吸光系数 $\epsilon_{560} = 1.32 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,测定的线性范围为0~880 $\mu\text{g/L}$ 。用于水样、食品、蔬菜样品中亚硝酸根的测定,结果满意。

**关键词** 亚硝酸根 中性红 8-羟基喹啉 分光光度法

中图分类号 O 657.3

**Abstract** A new spectrophotometric method for the determination of nitrite was developed. In acidic solution, nitrite was first diazotized with neutral red, followed by coupling with 8-hydroxyquinoline to produce an azo-compound. This azo-compound has a maximum absorption at 560 nm. Beer's law is obeyed for nitrite in the range of 0 to 880 $\mu\text{g/L}$ . The molar absorptivity is  $1.32 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . This method was used to determine trace nitrite in water of lake, flour and potato samples with satisfactory results.

**Key words** nitrite, neutral red, 8-hydroxyquinoline, spectrophotometry

亚硝酸盐广泛存在于许多物质如土壤、水、蔬菜及腌制动植物食品中,是水体中氮循环的重要中间产物。由于它能引起急性中毒,并能和仲胺反应生成致癌物质亚硝胺,故被认为是对人体健康有害的物质。因而在水质、环境、食品及毒物分析中对亚硝酸根的测定是重要的分析项目之一。传统方法测定亚硝酸根多用 Griess 反应或其改进法,灵敏度较高 ( $\epsilon$  在  $10^4$  数量级),选择性也较好,但所用的试剂(对氨基苯磺酸和  $\alpha$ -萘胺)均为毒性很大的致癌物,对环境和操作人员造成不良后果。许多分析工作者对 Griess 法进行了改进,采用新的重氮化试剂和偶联试剂,减少试剂的毒性,如采用藏红 T<sup>[1]</sup>、H 酸<sup>[2]</sup>等。我们通过实验发现,在酸性溶液中,亚硝酸根可与中性红分子中苯环上的伯胺基发生重氮化反应,溶液由红色转为蓝色 ( $\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$ ),然后在氨性溶液中与 8-羟基喹啉的羟基对位偶联生成偶氮染料,溶液颜色由蓝色变为黄褐色 ( $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$ )。中性红和 8-羟基喹啉均是

无毒试剂,不会对环境和操作人员造成危害,而且方法的灵敏度与 Griess 法相当,选择性也较好,用于测定水样、食品、蔬菜中的亚硝酸根,结果满意。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要仪器与试剂

722型光栅分光光度计。亚硝酸根标准溶液:用分析纯亚硝酸钠配成浓度为 1 mg/mL 的贮备液,用时稀释成 10 $\mu\text{g/mL}$  的工作液。盐酸: 3.0 mol/L; 氨水: 7.0 mol/L; 中性红: 0.01% 水溶液; 8-羟基喹啉: 0.2% 乙醇溶液。

#### 1.2 实验方法

在 25 ml 比色管中,加入 20 $\mu\text{g}$  亚硝酸根标准溶液, 1.8 ml 中性红溶液, 2.0 ml 盐酸溶液,加水至 10 ml 左右,摇匀,静置 5 min 后,加 2 ml 8-羟基喹啉, 2.5 ml 氨水,定容至 25 ml,摇匀,同时配制试剂空白, 5 min 后,以试剂空白为参比,用 1 cm 比色皿于 560 nm 处测定试液吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收光谱

按实验方法操作,分别测定试剂空白和试液在不同波长下的吸光度,并绘制吸收曲线如图1所示。由图可知,亚硝酸根与中性红、8-羟基喹啉反应的最大吸收峰位于560 nm处,故选560 nm作为测定波长。

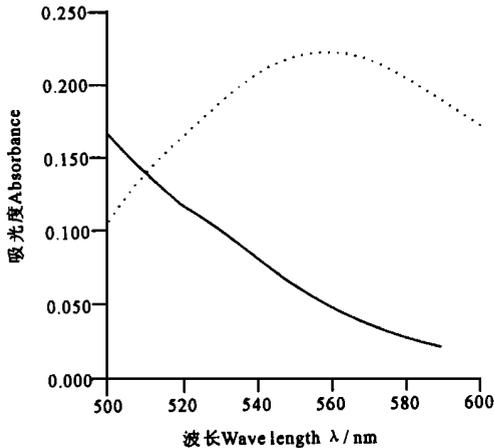


图1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

— 试剂空白/水 Reagent blank, water as CK; ..... 试液/试剂空白 Azo-compound, reagent blank as CK

### 2.2 中性红用量的影响

由实验可知,中性红的用量增加,体系的吸光度也增加,但中性红过量太多(超过1.8 ml)时,会导致产物的吸收光谱无最大吸收峰,故实验选择加入中性红的量为1.8 ml

### 2.3 盐酸用量的影响

当盐酸用量在1.5 ml~2.5 ml之间,体系的吸光度值较大,在2.0 ml处有最大值,故选用盐酸加入量为2.0 ml

### 2.4 8-羟基喹啉用量的影响

当8-羟基喹啉用量在1.0 ml~2.0 ml时,体系的吸光度随8-羟基喹啉用量的增加而增大,超过2.0 ml,随8-羟基喹啉用量的增加吸光度反而减小,故8-羟基喹啉选用2.0 ml

### 2.5 氨水用量的影响

由实验可知,偶联反应只能在碱性条件下发生,但在强碱性溶液中,中性红易形成沉淀,故选用弱碱性的氨水,有利于提高体系的稳定性。当氨水用量在2.0 ml~3.0 ml,吸光度较大且较稳定,选用2.5 ml

### 2.6 试剂加入顺序的影响

本实验可有4种试剂加入顺序:(1)  $\text{NO}_2^-$  + 中性红 + 盐酸 + 8-羟基喹啉 + 氨水;(2)  $\text{NO}_2^-$  + 盐酸 + 中

性红 + 8-羟基喹啉 + 氨水;(3)  $\text{NO}_2^-$  + 中性红 + 盐酸 + 氨水 + 8-羟基喹啉;(4)  $\text{NO}_2^-$  + 盐酸 + 中性红 + 氨水 + 8-羟基喹啉。

由实验可知,按(1)顺序试液的吸光度最大,按(2)顺序吸光度次之,按(3)、(4)顺序吸光度明显偏低,原因是按(2)顺序亚硝酸根在酸性条件下分解而使吸光度偏小;按(3)、(4)顺序可能使重氮化产物在碱性溶液中分解,使偶联反应物减少,致使吸光度明显偏低。故本实验选用(1)顺序加入试剂。

### 2.7 产物的稳定性

实验表明,重氮化反应和偶联反应均可在5 min内完成,偶联产物一旦生成,可稳定1 h

### 2.8 标准曲线

在选定的最佳条件下,亚硝酸根含量在 $0 \mu\text{g/L}$ ~ $880 \mu\text{g/L}$ 范围内符合比耳定律。标准曲线的线性回归方程为:

$$A = -0.0310 + 0.2868C \text{ (mg/L)} \quad r = 0.9997$$

由标准曲线回归方程的斜率计算得摩尔吸光系数  $\epsilon_{560} = 1.32 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

### 2.9 共存离子的影响

在25 ml溶液中,对 $15 \mu\text{g}$ 亚硝酸根进行测定,当相对误差控制在 $\pm 5\%$ 以内时,允许下列倍数的外来离子存在:  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{AC}^- (> 10^3)$ ;  $\text{Br}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、柠檬酸根(1000);  $\text{SCN}^-$ 、 $\text{Ba}^{2+} (\leq 10^2)$ ;  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{F}^- (300)$ ;  $\text{EDTA}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} (100)$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Hg}^{2+} (10)$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mo}^{6+} (5)$ ;  $\text{W}^{6+} (2)$ ;  $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+} (1)$ ;  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Cu}^{2+} (0.5)$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (< 0.5)$ ,可见本法具有一定的选择性。

## 3 样品分析

### 3.1 杉湖水中亚硝酸根的测定

吸取3.5 ml经静置澄清的杉湖水于25 ml比色管中,加入10 mg/mL的柠檬酸钠1 ml,按实验方法操作,测定其中的亚硝酸根含量,并与经典的Griess法进行对照,结果列于表1

### 3.2 面粉中亚硝酸根的测定

参考文献[3],称取10 g面粉于烧杯中,加水200 ml,搅拌浸泡2.5 h后,过滤到200 ml容量瓶中并定容,吸取6 ml清液于25 ml比色管中,按实验方法操作测定其中的亚硝酸根含量,并用Griess法进行对照,结果列于表1

### 3.3 土豆中亚硝酸根的测定

参考文献[3],称取8.8 g土豆,用刀片切成碎薄片,放入研钵中,加80 ml蒸馏水,捣碎磨浆,然后

表1 样品分析结果

Table 1 Analytical results of Samples

样品 Sample	本方法 This method			Griess法		相对误差 Relative error (%)
	单次测定值 Single test ( $\mu\text{g/g}$ )	平均值 Average ( $\mu\text{g/g}$ )	回收率 Recovery (%)	单次测定值 Single test ( $\mu\text{g/g}$ )	平均值 Average ( $\mu\text{g/g}$ )	
杉湖水 Water of Lake Shan	1.38	1.45	99	1.45	1.51	-4.0
	1.50		103	1.59		
	1.47		101	1.48		
面粉 Flour	9.67	10.02	106	10.27	10.54	-4.9
	10.53		105	10.57		
	9.87		107	10.77		
土豆 Potato	11.45	10.71	95	11.28	10.84	-1.2
	10.45		98	10.28		
	10.23		96	10.96		

过滤到 100 ml 容量瓶中, 并定容, 吸取 4 ml 清液于 25 ml 比色管中, 按实验方法操作测定其中的亚硝酸根含量, 并用 Griess 法进行对照, 结果列于表 1

由表可知, 本法测定结果与经典的 Griess 法测定结果基本吻合。

参考文献

- 1 王广健. 藏红 T-亚硝酸根偶联反应及其应用于光度法测定 NO<sub>2</sub>. 分析化学, 1998, 26 (4): 495.
- 2 杨志斌, 万红. H 酸重氮盐自偶联反应及其分析应用研究. 分析化学, 1992, 20 (7): 816~818.
- 3 张改兰, 张振辉. 亚硝酸根的催化动力学分析法: V. 甲基红-溴酸钾体系. 分析实验室, 1990, 9 (6): 24~27.

(责任编辑: 蒋汉明)

(上接第 185 页 Continue from page 185)

加 0.065 V; 给定转速小于 3 000 r/m 时, 不进行补偿。

进行非线性补偿电动机稳定运行后, 若实测转速与给定转速的偏差大于 10 r/min, 用积分分离 PID 控制算法进行细微调节。控制算式为<sup>[5]</sup>:

$$\Delta u(k) = K_c \{e(k) - e(k-1) + U \frac{T_0}{T_1} e(k) + \frac{T_D}{T_0} [e(k) - 2e(k-1) + e(k-2)]\}$$

$$U = 1, |e(k)| > T; U = 0, |e(k)| \leq T, \quad (2)$$

式中, T 为一给定的常数; K<sub>c</sub>, T<sub>a</sub>, T<sub>k</sub>, T<sub>D</sub> 分别为比例系数、采用周期、积分时间常数、微分时间常数。这些系数可以选择小一些, 以满足细微调节的要求。

用积分分离 PID 控制算法可以防止转速调节时产生较大的超调量。

3 结语

转速的测量和控制精度对汽车水泵性能试验有重要影响, 因此进行试验系统设计时, 调速部分的设计方案是重点考虑方面之一。我们采用异步电动机变频调速方案, 不仅使系统的结构简化, 而且运行稳定可靠。负载特性较好, 同时成本也较低。过去采用的直流电动机驱动方式, 虽然可以获得良好的负载特性, 调速性能也较好, 但其不仅价格高, 且体积大, 系统台架的强度要增加, 还需要直流电源。另外, 工控机控制下的异步电动机变频调速, 采用组态软件编制程序, 十分简洁, 易于完成及修改。实际运行时,

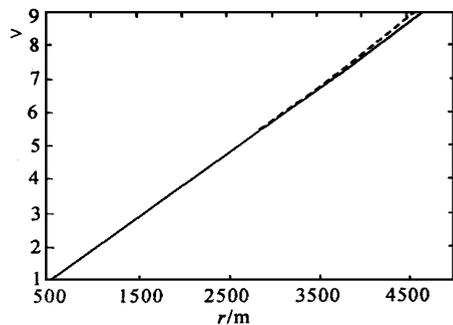


图 2 拟合曲线

Fig. 2 Imitated curve

运行转速与给定转速的偏差可控制在 4 转范围内, 具有较高的精度, 同时由于采用 PID 调节, 使异步电动机的负载特性有较大改善, 从零负载到最大负载 (零流量到最大流量) 电动机的转速仅变化几转。本文提出的方案不失为微型汽车水泵性能测试系统的良好方案。

参考文献

- 1 日本松下电器公司. VF-8X AC 变频器使用说明.
- 2 吴忠智, 吴加林编著. 变频器应用手册. 北京: 机械工业出版社, 1998. 5.
- 3 国家技术监督局. GB 1882-89 内燃机冷却水泵性能试验方法. 1989. 2.
- 4 北京中泰计算机技术研究所. 工控组态软件 MCGS 用户指南. 2000.
- 5 陶永华, 尹怡欣等. 新型 PID 控制及应用. 北京: 机械工业出版社, 1998. 9.

(责任编辑: 黎贞崇)