

水质 亚硝酸盐氮的测定
分光光度法

Water quality—Determination of nitrogen
(nitrite)—Spectrophotometric method

本标准等效采用ISO 6777-1984《水质 亚硝酸盐氮测定 分子吸收分光光度法》。
本标准根据我国标准的格式对ISO 6777-1984标准技术上稍作修改和补充。

1 适用范围

本标准规定了用分光光度法测定饮用水、地下水、地面水及废水中亚硝酸盐氮的方法。

1.1 测定上限

当试份取最大体积(50ml)时,用本方法可以测定亚硝酸盐氮浓度高达0.20mg/L。

1.2 最低检出浓度

采用光程长为10mm的比色皿,试份体积为50ml,以吸光度0.01单位所对应的浓度值为最低检出浓度,此值为0.003mg/L。

采用光程长为30mm的比色皿,试份体积为50ml,最低检出浓度为0.001mg/L。

1.3 灵敏度

采用光程长为10mm的比色皿,试份体积为50ml时,亚硝酸盐氮浓度 $c_N = 0.20 \text{ mg/L}$,给出的吸光度约为0.67单位。

1.4 干扰

当试样 $\text{pH} \geq 11$ 时,可能遇到某些干扰,遇此情况,可向试份中加入酚酞溶液(3.12)1滴,边搅拌边逐滴加入磷酸溶液(3.4),至红色刚消失。经此处理,则在加入显色剂后,体系 pH 值为 1.8 ± 0.3 ,而不影响测定。

试样如有颜色和悬浮物,可向每100ml试样中加入2ml氢氧化铝悬浮液(3.9),搅拌,静置,过滤,弃去25ml初滤液后,再取试份测定。

水样中常见的可能产生干扰物质的含量范围见附录A。其中氯胺、氯、硫代硫酸盐、聚磷酸钠和三价铁离子有明显干扰。

2 原理

在磷酸介质中, pH 值为1.8时,试份中的亚硝酸根离子与4-氨基苯磺酰胺(4-aminobenzene sulfonamide)反应生成重氮盐,它再与N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐[N-(1-naphthyl-1,2'-diaminoethane dihydrochloride)]偶联生成红色染料,在540nm波长处测定吸光度。如果使用光程长为10mm的比色皿,亚硝酸盐氮的浓度在0.2mg/L以内其呈色符合比尔定律。

3 试剂

在测定过程中,除非另有说明,均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂,实验用水均为无亚硝酸盐的二次蒸馏水。

3.1 实验用水

采用下列方法之一进行制备:

3.1.1 加入高锰酸钾结晶少许于1 L 蒸馏水中,使成红色,加氢氧化钡(或氢氧化钙)结晶至溶液呈碱性,使用硬质玻璃蒸馏器进行蒸馏,弃去最初的50ml 馏出液,收集约700ml 不含锰盐的馏出液,待用。

3.1.2 于1 L 蒸馏水中加入硫酸(3.3) 1 ml、硫酸锰溶液〔每100ml 水中含有36.4g 硫酸锰($MnSO_4 \cdot H_2O$)〕0.2ml,滴加0.04% (V/V) 高锰酸钾溶液至呈红色(约1~3 ml),使用硬质玻璃蒸馏器进行蒸馏,弃去最初的50ml 馏出液,收集约700ml 不含锰盐的馏出液,待用。

3.2 磷酸: 15mol/L, $\rho = 1.70g/ml$ 。

3.3 硫酸: 18mol/L, $\rho = 1.84g/ml$ 。

3.4 磷酸: 1 + 9 溶液(1.5mol/L)。

溶液至少可稳定6个月。

3.5 显色剂

500ml 烧杯内置入250ml 水和50ml 磷酸(3.2),加入20.0g 4-氨基苯磺酰胺($NH_2C_6H_4SO_2NH_2$)。再将1.00g N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐($C_{10}H_7NHC_2H_4NH_2 \cdot 2HCl$)溶于上述溶液中,转移至500ml 容量瓶中,用水稀至标线,摇匀。

此溶液贮存于棕色试剂瓶中,保存在2~5℃,至少可稳定一个月。

注:本试剂有毒性,避免与皮肤接触或吸入体内。

3.6 亚硝酸盐氮标准贮备溶液: $c_N = 250mg/L$ 。

3.6.1 贮备溶液的配制

称取1.232g 亚硝酸钠($NaNO_2$),溶于150ml 水中,定量转移至1000ml 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

本溶液贮存在棕色试剂瓶中,加入1 ml 氯仿,保存在2~5℃,至少稳定一个月。

3.6.2 贮备溶液的标定

在300ml 具塞锥形瓶中,移入高锰酸钾标准溶液(3.10) 50.00ml、硫酸(3.3) 5 ml,用50ml 无分度吸管,使下端插入高锰酸钾溶液液面下,加入亚硝酸盐氮标准贮备溶液50.00ml,轻轻摇匀,置于水浴上加热至70~80℃,按每次10.00ml 的量加入足够的草酸钠标准溶液(3.11),使高锰酸钾标准溶液褪色并使过量,记录草酸钠标准溶液用量 V_2 ,然后用高锰酸钾标准溶液(3.10)滴定过量草酸钠至溶液呈微红色,记录高锰酸钾标准溶液总用量 V_1 。

再以50ml 实验用水代替亚硝酸盐氮标准贮备溶液,如上操作,用草酸钠标准溶液标定高锰酸钾溶液的浓度 c_1 。

按式(1)计算高锰酸钾标准溶液浓度 c_1 (1/5 $KMnO_4$, mol/L):

$$c_1 = \frac{0.0500 \times V_4}{V_3} \dots\dots\dots (1)$$

式中: V_3 ——滴定实验用水时加入高锰酸钾标准溶液总量, ml;

V_4 ——滴定实验用水时加入草酸钠标准溶液总量, ml;

0.0500——草酸钠标准溶液浓度 c (1/2 $Na_2C_2O_4$), mol/L。

按式(2)计算亚硝酸盐氮标准贮备溶液的浓度 c_N (mg/L):

$$c_N = \frac{(V_1 c_1 - 0.0500 V_2) \times 7.00 \times 1000}{50.00} \\ = 140 V_1 c_1 - 7.00 V_2 \dots\dots\dots (2)$$

式中: V_1 ——滴定亚硝酸盐氮标准贮备溶液时加入高锰酸钾标准溶液总量, ml;

V_2 ——滴定亚硝酸盐氮标准贮备溶液时加入草酸钠标准溶液总量, ml;

c_1 ——经标定的高锰酸钾标准溶液的浓度, mol/L;

7.00——亚硝酸盐氮(1/2 N)的摩尔质量;

50.00——亚硝酸盐氮标准贮备溶液取样量, ml;

0.0500——草酸钠标准溶液浓度 $c(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, mol/L。

3.7 亚硝酸盐氮中间标准液: $c_{\text{N}} = 50.0 \text{mg/L}$ 。

取亚硝酸盐氮标准贮备溶液(3.6) 50.00ml置250ml容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液贮于棕色瓶内,保存在 $2 \sim 5^\circ\text{C}$,可稳定一星期。

3.8 亚硝酸盐氮标准工作液: $c_{\text{N}} = 1.00 \text{mg/L}$ 。

取亚硝酸盐氮中间标准液(3.7) 10.00ml于500ml容量瓶内,水稀释至标线,摇匀。此溶液使用时,当天配制。

注:亚硝酸盐氮中间标准液和标准工作液的浓度值,应采用贮备溶液标定后的准确浓度的计算值。

3.9 氢氧化铝悬浮液

溶解125g硫酸铝钾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 或硫酸铝铵 $[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 于1L一次蒸馏水中,加热至 60°C ,在不断搅拌下,徐徐加入55ml浓氢氧化铵,放置约1h后,移入1L量筒内,用一次蒸馏水反复洗涤沉淀,最后用实验用水洗涤沉淀,直至洗涤液中不含亚硝酸盐为止。澄清后,把上清液尽量全部倾出,只留稠的悬浮物,最后加入100ml水。使用前应振荡均匀。

3.10 高锰酸钾标准溶液: $c(1/5 \text{KMnO}_4) = 0.050 \text{mol/L}$ 。

溶解1.6g高锰酸钾(KMnO_4)于1.2L水中(一次蒸馏水),煮沸0.5~1h,使体积减少到1L左右,放置过夜,用G-3号玻璃砂芯滤器过滤后,滤液贮存于棕色试剂瓶中避光保存。高锰酸钾标准溶液浓度按3.6.2第二段所述方法进行标定和计算。

3.11 草酸钠标准溶液: $c(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.0500 \text{mol/L}$ 。

溶解经 105°C 烘干2h的优级纯无水草酸钠($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) $3.3500 \pm 0.0004 \text{g}$ 于750ml水中,定量转移至1000ml容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

3.12 酚酞指示剂: $c = 10 \text{g/L}$ 。

0.5g酚酞溶于95% (V/V)乙醇50ml中。

4 仪器

所有玻璃器皿都应用 2mol/L 盐酸仔细洗净,然后用水彻底冲洗。

常用实验室设备及分光光度计。

5 采样和样品

5.1 采样和样品保存

实验室样品应用玻璃瓶或聚乙烯瓶采集,并在采集后尽快分析,不要超过24h。

若需短期保存(1~2天),可以在每升实验室样品中加入40mg氯化汞,并保存于 $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 。

5.2 试样的制备

实验室样品含有悬浮物或带有颜色时,需按照1.4第二段所述的方法制备试样。

6 步骤

6.1 试份

试份最大体积为50.0ml,可测定亚硝酸盐氮浓度高至 0.20mg/L 。浓度更高时,可相应用较少量的样品或将样品进行稀释后,再取样。

6.2 测定

用无分度吸管将选定体积的试份移至50ml比色管(或容量瓶)中,用水稀释至标线,加入显色剂(3.5) 1.0ml,密塞,摇匀,静置,此时pH值应为 1.8 ± 0.3 。

加入显色剂20min后,2h以内,在540nm的最大吸光度波长处,用光程长10mm的比色皿,以实验用水做参比,测量溶液吸光度。

注：最初使用本方法时，应校正最大吸光度的波长，以后的测定均应用此波长。

6.3 空白试验

按6.2所述步骤进行空白试验，用50ml水代替试份。

6.4 色度校正

如果实验室样品经5.2的方法制备的试样还具有颜色时，按6.2所述方法，从试样中取相同体积的第二份试份，进行测定吸光度，只是不加显色剂（3.5），改加磷酸（3.4）1.0ml。

6.5 校准

在一组六个50ml比色管（或容量瓶）内，分别加入亚硝酸盐氮标准工作液（3.8）0、1.00、3.00、5.00、7.00和10.00ml，用水稀释至标线，然后按6.2第二段开始到末了叙述的步骤操作。

从测得的各溶液吸光度，减去空白试验吸光度，得校正吸光度 A_r ，绘制以氮含量（ μg ）对校正吸光度的校准曲线，亦可按线性回归方程的方法，计算校准曲线方程。

7 结果表示

7.1 计算方法

试份溶液吸光度的校正值 A_r 按式（3）计算：

$$A_r = A_s - A_b - A_c \dots\dots\dots (3)$$

式中： A_s ——试份溶液测得吸光度；

A_b ——空白试验测得吸光度；

A_c ——色度校正测得吸光度。

由校正吸光度 A_r 值，从校准曲线上查得（或由校准曲线方程计算）相应的亚硝酸盐氮的含量 m_N （ μg ）。

试份的亚硝酸盐氮浓度按式（4）计算：

$$c_N = \frac{m_N}{V} \dots\dots\dots (4)$$

式中： c_N ——亚硝酸盐氮浓度， mg/L ；

m_N ——相应于校正吸光度 A_r 的亚硝酸盐氮含量， μg ；

V ——取试份体积， ml 。

试份体积为50ml时，结果以三位小数表示。

7.2 精密度和准确度

7.2.1 取平行双样测定结果的算术平均值为测定结果。

7.2.2 23个实验室测定亚硝酸盐氮浓度为 $7.46 \times 10^{-2} \text{mg/L}$ 的试样，重复性为 $1.1 \times 10^{-3} \text{mg/L}$ ，再现性为 $3.7 \times 10^{-3} \text{mg/L}$ ，加标百分回收率范围为96%~104%。

15个实验室测定亚硝酸盐氮浓度为 $6.19 \times 10^{-2} \text{mg/L}$ 的试样，重复性为 $2.0 \times 10^{-3} \text{mg/L}$ ，再现性为 $3.7 \times 10^{-3} \text{mg/L}$ ，加标百分回收率范围为93%~103%。

附录 A
其他物质对结果的影响
(补充件)

物 质	所 用 盐	物质的量* μg	对 测 定 的 影 响 **		
			$m_N = 0$	$m_N = 1.00 \mu\text{g}$	$m_N = 10.0 \mu\text{g}$
镁	乙 酸 盐	1000	0.00	0.00	- 0.07
钾	氯 化 物	100	0.00	0.00	- 0.07
钾	氯 化 物	1000	0.00	- 0.03	- 0.13
钠	氯 化 物	100	0.00	0.00	- 0.02
钠	氯 化 物	1000	0.00	- 0.01	- 0.13
重碳酸盐	钠	6100 (HCO_3^-)	0.00	+ 0.03	+ 0.01
重碳酸盐	钠	12200 (HCO_3^-)	0.00	+ 0.03	+ 0.06
硝 酸 盐	钾	1000 (N)	0.00	0.00	- 0.06
铵	氯 化 物	100 (N)	0.00	- 0.01	- 0.03
镉	氯 化 物	100	0.00	- 0.03	- 0.03
锌	乙 酸 盐	100	0.00	- 0.04	0.00
锰	乙 酸 盐	100	0.00	+ 0.04	- 0.03
铁(Ⅲ)	氯 化 物	10	0.00	+ 0.04	- 0.03
铁(Ⅲ)	氯 化 物	100	0.00	- 0.06	- 0.51
铜	乙 酸 盐	100	- 0.06	- 0.06	- 0.07
铝	硫 酸 盐	100	0.00	0.00	- 0.03
硅 酸 盐	钠	100 (SiO_2)	0.00	0.00	—
尿 素	—	100	0.00	+ 0.04	- 0.09
硫代硫酸盐	钠	100 ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	0.00	- 0.03	- 0.82
硫代硫酸盐	钠	1000 ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	0.00	0.00	- 0.77
氯	—	2 (Cl_2)	0.00	- 0.22	- 0.25
氯	—	20 (Cl_2)	- 0.01	- 1.01	- 2.81
氯 胺	—	2 (Cl_2)	—	- 0.06	- 0.07
氯 胺	—	20 (Cl_2)	- 0.01	- 0.30	- 2.78
盐 酸 羟 胺	—	100	0.00	0.00	- 0.01
聚磷酸钠 (六偏磷酸盐)	—	50	0.00	- 0.03	- 0.82
聚磷酸钠 (六偏磷酸盐)	—	500	0.00	- 0.80	- 8.10

* 存于试料中的物质量。除在括号中另加指明外，此量指元素或化合物的量。

** 假定没有干扰，最大影响分别为 $0.00 \pm 0.02 \mu\text{g}$ 、 $1.00 \pm 0.08 \mu\text{g}$ 、 $10.00 \pm 0.14 \mu\text{g}$ (95% 置信极限)。

附加说明：

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由湖北省环境监测中心站负责起草。

本标准主要起草人金关莲、汪志达。

本标准由中国环境监测总站负责解释。