

水质 硝酸盐氮的测定 酚二磺酸分光光度法

Water quality—Determination of nitrate—Spectro-
photometric method with phenol disulfonic acid

1 适用范围

本标准适用于测定饮用水、地下水和清洁地面水中的硝酸盐氮。

1.1 测定范围

本方法适用于测定硝酸盐氮浓度范围在 $0.02 \sim 2.0 \text{ mg/L}$ 之间。浓度更高时，可分取较少的试份测定。

1.2 最低检出浓度

采用光程为 30 mm 的比色皿，试份体积为 50 ml 时，最低检出浓度为 0.02 mg/L 。

1.3 灵敏度

当使用光程为 30 mm 的比色皿，试份体积为 50 ml ，硝酸盐氮含量为 0.60 mg/L 时，吸光度约 0.6 单位。

使用光程为 10 mm 的比色皿，试份体积为 50 ml ，硝酸盐氮含量为 2.0 mg/L 时，其吸光度约 0.7 单位。

1.4 干扰

水中含氯化物、亚硝酸盐、铵盐、有机物和碳酸盐时，可产生干扰。含此类物质时，应作适当的前处理，以消除对测定的影响。

2 原理

硝酸盐在无水情况下与酚二磺酸反应，生成硝基二磺酸酚，在碱性溶液中，生成黄色化合物，于 410 nm 波长处进行分光光度测定。

3 试剂

本标准所用试剂除另有说明外，均为分析纯试剂，实验中所用的水，均应用蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 硫酸： $\rho = 1.84 \text{ g/ml}$ 。

3.2 发烟硫酸 ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$)：含 13% 三氧化硫 (SO_3)。

注：(1) 发烟硫酸在室温较低时凝固，取用时，可先在 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 隔水浴中加温使熔化，不能将盛装发烟硫酸的玻璃瓶直接置入水浴中，以免瓶裂引起危险。

(2) 发烟硫酸中含三氧化硫 (SO_3) 浓度超过 13% 时，可用硫酸 (3.1) 按计算量进行稀释。

3.3 酚二磺酸 ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$)。

称取 25 g 苯酚置于 500 ml 锥形瓶中，加 150 ml 硫酸 (3.1) 使之溶解，再加 75 ml 发烟硫酸 (3.2)，充分混和。瓶口插一小漏斗，置瓶于沸水浴中加热 2 h ，得淡棕色稠液，贮于棕色瓶中，密塞保存。

注：(1) 当苯酚色泽变深时，应进行蒸馏精制。

(2) 无发烟硫酸时, 亦可用硫酸(3.1)代替, 但应增加在沸水浴中加热时间至6h, 制得的试剂尤应注意防止吸收空气中的水分, 以免因硫酸浓度的降低, 影响硝基化反应的进行, 使测定结果偏低。

3.4 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$): $\rho = 0.90\text{g/ml}$ 。

3.5 硝酸盐氮标准溶液: $c_{\text{N}} = 100\text{mg/L}$ 。

将0.7218g经105~110℃干燥2h的硝酸钾(KNO_3)溶于水中, 移入1000ml容量瓶, 用水稀释至标线, 混匀。加2ml氯仿作保存剂, 至少可稳定6个月。

每毫升本标准溶液含0.10mg硝酸盐氮。

3.6 硝酸盐氮标准溶液: $c_{\text{N}} = 10.0\text{mg/L}$ 。

吸取50.0ml硝酸盐氮标准溶液(3.5), 置蒸发皿内, 加氢氧化钠溶液(3.9)使调至pH8, 在水浴上蒸发至干。加2ml酚二磺酸试剂(3.3), 用玻璃棒研磨蒸发皿内壁, 使残渣与试剂充分接触, 放置片刻, 重复研磨一次, 放置10min, 加入少量水, 定量移入500ml容量瓶中, 加水至标线, 混匀。

每毫升本标准溶液含0.010mg硝酸盐氮。

贮于棕色瓶中, 此溶液至少稳定6个月。

注: 本标准溶液应同时制备两份, 如发现浓度存在差异时, 应重新吸取硝酸盐氮标准溶液(3.5)进行制备。

3.7 硫酸银溶液

称取4.397g硫酸银(Ag_2SO_4)溶于水, 稀释至1000ml。

1.00ml此溶液可去除1.00mg氯离子(Cl^-)。

3.8 硫酸溶液: 0.5mol/L。

3.9 氢氧化钠溶液: 0.1mol/L。

3.10 EDTA二钠溶液。

称取50gEDTA二钠盐的二水合物($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 溶于20ml水中, 使调成糊状, 加入60ml氨水(3.4)充分混合, 使之溶解。

3.11 氢氧化铝悬浮液。

称取125g硫酸铝钾($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)或硫酸铝铵($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)溶于1L水中, 加热到60℃, 在不断搅拌下徐徐加入55ml氨水(3.4), 使生成氢氧化铝沉淀, 充分搅拌后静置, 弃去上清液。反复用水洗涤沉淀, 至倾出液无氯离子和铵盐。最后加入300ml水使成悬浮液。

使用前振摇均匀。

3.12 高锰酸钾溶液: 3.16g/L。

4 仪器

常用实验室仪器及:

4.1 瓷蒸发皿: 75~100ml容量。

4.2 具塞比色管: 50ml。

4.3 分光光度计: 适用于测量波长410nm, 并配有光程10mm和30mm的比色皿。

5 采样和样品

按照国家标准规定及根据待测水的类型提出的特殊建议进行采样。

实验室样品可贮于玻璃瓶或聚乙烯瓶中。

硝酸盐氮的测定应在水样采集后立即进行, 必要时, 应保存在4℃下, 但不得超过24h。

6 步骤

6.1 试份体积的选择

最大试份体积为50ml, 可测定硝酸盐氮浓度至2.0mg/L。

6.2 空白试验

取50ml水, 以与试份测定完全相同的步骤、试剂和用量, 进行平行操作。

6.3 干扰的排除

6.3.1 带色物质

取100ml试样移入100ml具塞量筒中, 加2ml氢氧化铝悬浮液(3.11), 密塞充分振摇, 静置数分钟澄清后, 过滤, 弃去最初滤液的20ml。

6.3.2 氯离子

取100ml试样移入100ml具塞量筒中, 根据已测定的氯离子含量, 加入相当量的硫酸银溶液(3.7), 充分混合, 在暗处放置30min, 使氯化银沉淀凝聚, 然后用慢速滤纸过滤, 弃去最初滤液20ml。

注: (1) 如不能获得澄清滤液, 可将已加过硫酸银溶液后的试样在近80℃的水浴中加热, 并用力振摇, 使沉淀充分凝聚, 冷却后再进行过滤。

(2) 如同时需去除带色物质, 则可在加入硫酸银溶液并混匀后, 再加入2ml氢氧化铝悬浮液, 充分振摇, 放置片刻待沉淀后, 过滤。

6.3.3 亚硝酸盐

当亚硝酸盐氮含量超过0.2mg/L时, 可取100ml试样, 加1ml硫酸溶液(3.8), 混匀后, 滴加高锰酸钾溶液(3.12), 至淡红色保持15min不褪为止, 使亚硝酸盐氧化为硝酸盐, 最后从硝酸盐氮测定结果中减去亚硝酸盐氮量。

6.4 测定

6.4.1 蒸发

取50.0ml试份入蒸发皿中, 用pH试纸检查, 必要时用硫酸溶液(3.8)或氢氧化钠溶液(3.9), 调节至微碱性($\text{pH} \approx 8$), 置水浴上蒸发至干。

6.4.2 硝化反应

加1.0ml酚二磺酸试剂(3.3), 用玻璃棒研磨, 使试剂与蒸发皿内残渣充分接触, 放置片刻, 再研磨一次, 放置10min, 加入约10ml水。

6.4.3 显色

在搅拌下加入3~4ml氨水(3.4), 使溶液呈现最深的颜色。如有沉淀产生, 过滤; 或滴加EDTA二钠溶液(3.10), 并搅拌至沉淀溶解。将溶液移入比色管(4.2)中, 用水稀释至标线, 混匀。

6.4.4 分光光度测定

于410nm波长, 选用合适光程长的比色皿, 以水为参比, 测量溶液的吸光度。

6.5 校准

6.5.1 校准系列的制备

用分度吸管向一组10支50ml比色管中, 加入硝酸盐氮标准溶液, 所加体积如下表, 加水至约40ml, 加3ml氨水(3.4)使成碱性, 再加水至标线, 混匀。

按6.4.4进行分光光度测定。所用比色皿的光程长亦如表所示。

校准系列中所用标准溶液体积

标准溶液(3.6)体积 ml	硝酸盐氮含量 mg	比色皿光程长 mm
0	0	10、30
0.10	0.001	30
0.30	0.003	30
0.50	0.005	30
0.70	0.007	30
1.00	0.010	10、30

续表

标准溶液 (3.6) 体积 ml	硝酸盐氮含量 mg	比色皿光程长 mm
3.00	0.030	10
5.00	0.050	10
7.00	0.070	10
10.0	0.10	10

6.5.2 校准曲线的绘制

由除零管外的其他校准系列测得的吸光度值减去零管的吸光度值, 分别绘制不同比色皿光程长的吸光度对硝酸盐氮含量 (mg) 的校准曲线。

7 结果的表示

7.1 计算方法

试份中硝酸盐氮的吸光度 A_r 用式 (1) 计算:

$$A_r = A_s - A_b \quad (1)$$

式中: A_s ——试份溶液 (6.4) 的吸光度;

A_b ——空白试验溶液 (6.2) 的吸光度。

注: 对某种特定样品, A_s 和 A_b 应在同一种光程长的比色皿中测定。

硝酸盐氮含量 c_N mg/L 表示。

7.1.1 未经去除氯离子的试样, 按式 (2) 计算:

$$c_N = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (2)$$

式中: m ——硝酸盐氮质量, mg, 由 A_r 值和相应比色皿光程的校准曲线 (6.5.2) 确定;

V ——试份体积, ml;

1000 ——换算为每升试样计。

7.1.2 经去除氯离子的试样, 按式 (3) 计算:

$$c_N = \frac{m}{V} \times 1000 \times \frac{V_1 + V_2}{V_1} \quad (3)$$

式中: V_1 ——供去氯离子的试样取用量, ml;

V_2 ——硫酸银溶液加入量, ml。

7.2 精密度和准确度

7.2.1 经 5 个实验室的分析方法协作试验结果如下:

7.2.1.1 实验室内

浓度范围为 0.2 ~ 0.4 mg/L 的加标地面水, 最大总相对标准偏差 6.4%, 回收率平均值 78%。

浓度范围 1.8 ~ 2.0 mg/L 的加标地面水, 最大总相对标准偏差 5.4%, 回收率平均值 98.6%。

7.2.1.2 实验室间

a. 分析含硝酸盐氮 1.20 mg/L 的统一分发标准样, 实验室间总相对标准偏差为 9.4%, 相对误差为 -6.7%。

b. 52 个实验室测定含硝酸盐氮 1.59 mg/L 的合成水样, 相对标准偏差为 11.0%, 相对误差为 8.8%。

附加说明：

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由杭州市环境保护监测站负责起草。

本标准主要起草人沈叔平。

本标准由中国环境监测总站负责解释。