

气相分子吸收光谱法测定 NO_2^- 的研究

臧平安

(技术部)

摘要 本文提出了一个用气相分子吸收光谱原理快速、灵敏而准确地测定 NO_2^- 的方法。当在酸性介质中加入催化剂时, NO_2^- 可迅速分解,生成的 NO_2 气体在200~300nm波长范围有强烈吸收,吸光度与 NO_2^- 的浓度呈良好的定量关系。利用空心阴极灯或 D_2 灯光源在原子吸收光谱仪上进行测定,检出极限(3σ)为0.7ng/ml,含有 NO_2^- 浓度0.025 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 及200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的水样重复测定11次,相对标准偏差为0.90%及0.66%。5种水样的加标回收率在98%~103%,方法已应用于多种水样的测定,均获得满意的结果。

1 前言

测定 NO_2^- 的方法很多,标准方法有Griess,与Griess-Saltzman吸光光度法、电化学法、气相色谱法、高效液相色谱法、化学发光法、荧光光度法及离子色谱法等。

气相分子吸收光谱法测定 NO_2^- 首先由Cresser和Isaacson^[1]提出。他们曾经研究了 NaNO_2 与6mol/l HCl反应,产生对紫外光具有吸收的气体被认为是 NO_2 等多种氮氧化物及 NOCl ,所产生的吸收仅在 NO_2^- 浓度很高时才能检出,因而未受到分析家的重视。

众所周知, NO_2^- 在常温常压下,在酸性介质中易分解生成 $\text{NO}_2 + \text{NO}$ 气体^[2]。试验证明, NO_2 气体对紫外光具有强烈吸收,但是由于 NO_2^- 的自然分解速度缓慢和不完全,分解出的 NO 不在 NO_2 灵敏吸收波长上产生吸收,故样品中 NO_2^- 含量低时,气相分子吸收难以检出。为此作者试验研究了用催化剂来加速 NO_2^- 的分解反应,同时又使 NO 迅速转变成 NO_2 ,这样一来尽管 NO_2^- 含量很低的

样品也能分解出对紫外光产生有效吸收的 NO_2 气体,从而建立起以气相分子吸收形式测定 NO_2^- 的新方法。

本文除对 NO_2^- 的气相分子吸收测定条件进行试验以确定分析方法外,还对方法测定机理进行了初步探讨,所拟定的分析方法已成功地应用于宝钢生活饮用水、长江水、工业水、工厂循环水以及某些工业废水的日常分析测定。与已有方法相比,气相分子吸收光谱法具有操作方便、快速,灵敏、准确、精密度高,干扰成分少,尤其不受样品颜色和一定的浊度影响,既可测定痕量又能测定高含量,2~3min即可完成测定,是一种理想的 NO_2^- 测定方法。

这一方法不仅适用于各种水中 NO_2^- 的测定,并将能应用于食品工业,医疗生化,药品检验,土壤林业等领域。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

2.1.1 仪器

NIPPON JARRELL-ASH AA-8500双通道原子吸收光谱仪；气相分子吸收测定装置如图1所示。

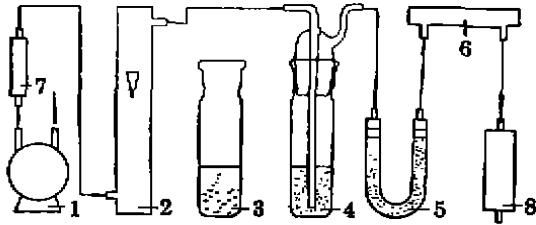


图1 NO_2^- 的气相分子吸收装置

1-空气泵；2-流量计；3-清洗瓶；4-反应瓶；
5-干燥管；6-吸光池；7-净化器；8-收集器

2.1.2 试剂

柠檬酸，A.R. (0.25mol/l水溶液)；
催化剂，A.R.；

NO_2^- 标准溶液 (1mg NO_2^- /ml)，准确称取于105~110℃烘箱中干燥4h的光谱纯 NaNO_2 1.500g，溶解于水中，定容至1l，使用时根据需要逐级稀释。

2.2 试验方法

按照图1，在净化器及收集器中装入变色硅胶，干燥管中装入固体颗粒状 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ，然后与原子吸收光谱仪联机。

根据水样中 NO_2^- 的含量，选择并预热空心阴极灯或者 D_2 灯光源，待仪器稳定后，设定好各项参数。将反应瓶盖插入装有纯水的清洗瓶中，启动空气泵，以0.7 l/min的气流速度清洗管路，调节好仪器零点后，关闭空气泵，在样品反应瓶中准确加入适量水样及0.25mol/l柠檬酸，浓度保持在0.15~0.20mol/l，体积为5.0ml。加入0.5ml催化剂后，立即密闭反应瓶，约5~10s后启动空气泵，将产生的 NO_2 气体载入吸光池，用记录仪记录峰值吸收信号。

3 结果与讨论

3.1 NO_2^- 的气相分子吸收光谱

NO_2^- 于酸性溶液中，在催化剂的作用下，迅速分解出的 NO_2 气体通过吸光池产生图2的分子吸收光谱，在波长200~300nm光谱区域内吸收峰高与 NO_2^- 浓度均呈良好的定量关系，因而可根据样品中 NO_2^- 含量和吸收光谱选择合适的空心阴极灯或 D_2 灯光源进行 NO_2^- 的测定。空心阴极灯发射强度高，当选择 $\text{Zn}213.9\text{nm}$ 发射线及提高仪器放大器灵敏度时，可以得到高测定灵敏度，能满足痕量 NO_2^- 的测定，选用低吸收灵敏度发射线及用 D_2 灯光源时，宜进行样品中高含量 NO_2^- 的测定。

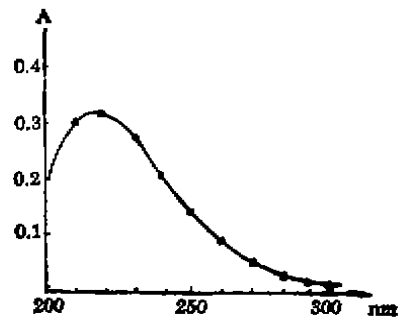


图2 分子吸收光谱

3.2 条件试验

以下条件试验均采用 $\text{Zn}213.9\text{nm}$ 发射线光源。

3.2.1 反应介质及其浓度的影响

NO_2^- 在盐酸、硫酸、磷酸以及柠檬酸、酒石酸等酸性介质中均可被催化剂催化而加速分解。从表1可见，无机酸比有机酸测定灵敏度略高一些，其中盐酸和硫酸较好，三种无机酸的浓度从1.5mol/l开始达到最大吸收且出现平台。柠檬酸的浓度为无机酸的十分之一即可，测定灵敏度虽略低些，但抗干扰性能好，因此方法中以0.2mol/l左右的柠檬酸作为测定 NO_2^- 的反应介质。

3.2.2 催化剂用量的影响

在含有20 μg NO_2^- 的5ml反应介质中，分别试验了三种催化剂的用量对 NO_2^- 分子

表1 反应介质及其浓度的影响

吸光度, A	介质				
		盐酸	硫酸	磷酸	柠檬酸 ^①
介质浓度, mol/l					
0.5		0.266	0.287	0.273	0.259
1.0		0.303	0.287	0.279	0.262
1.5		0.312	0.306	0.288	0.274
2.0		0.306	0.307	0.289	0.273
2.5		0.306	0.307	0.289	0.274
3.0		0.296	0.306	0.291	0.272

注: ① 柠檬酸浓度按无机酸的1/10计。在0.05~0.3mol/l之间变化

吸收测定的影响, 均在0.4~0.6ml得到稳定吸收(图3)。

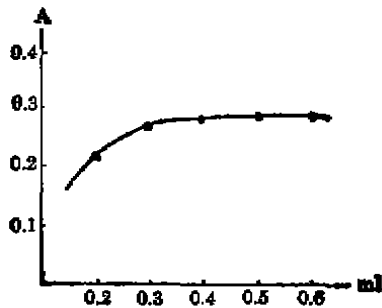


图3 催化剂用量的影响

3.2.3 载气流量的影响

若固定反应液体积5.0ml, 加入0.5ml催化剂, 改变载气流量从0.2 l/min 到1.0 l/min, 测得15 μ g NO₂⁻吸光度变化(图4)。流量在0.4~0.8 l/min, 得到的吸光度较高且稳定。根据反应瓶容积和形状以及出峰和回零时间, 载气流量定为0.6~0.7 l/min。

3.2.4 反应液体积的影响

当催化剂为0.5ml, 载气流量为0.7l/min时, 反应液体积在4~6ml吸收值最大, 并且稳定(图5)。为保证高含量NO₂⁻的测定精度, 反应液体积定为5.0ml。

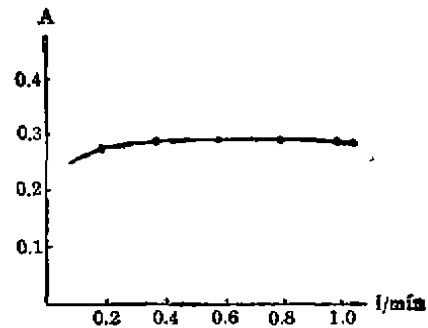


图4 载气流量的影响

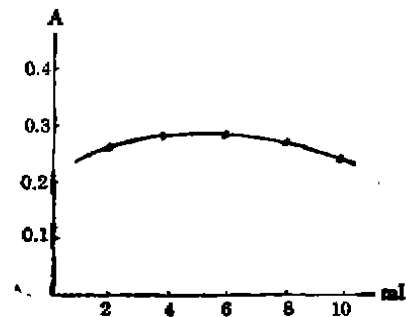


图5 反应液体积的影响

3.2.5 催化反应时间的影响

催化剂对NO₂⁻分解反应的催化是瞬时完成的, 但试验证明, 测定低含量样品时, 加入催化剂后约5~10s通入载气, 测得的吸光度值高且稳定。

3.3 方法性能

3.3.1 吸光度与NO₂⁻浓度的线性关系

根据NO₂⁻的分子吸收光谱(图2), 采用吸收灵敏度不同的发射线光源进行试验, 得到了不同斜率的均呈线性的标准曲线, 因此不论是测定低含量还是高含量的NO₂⁻, 只要选用合适的光源, 就可以使测得的吸光度与NO₂⁻浓度关系符合朗伯-比尔定律, 这是本法既能测定痕量又可测定高含量NO₂⁻的原因所在。

3.3.2 灵敏度、精密度与检出极限

NO₂⁻气相分子吸收光谱法的灵敏度、精密度及检出极限与所用原子吸收光谱仪检测

系统的放大能力和整机信噪比有关。在选定的仪器条件下,根据 NO_2^- 的气相分子吸收光谱(图2),用发射较强、吸收灵敏度较高的波长光源,适当加大灯电流,增强光能量,提高输入信号的信噪比,得以发挥仪器的放大能力。当采用 $\text{Zn}213.9\text{nm}$ 波长,灯电流 10mA ,放大器灵敏度较高时,对在 10ml 的 0.2mol/l 柠檬酸介质中的 $0.25\mu\text{g}$ NO_2^- 重复测定了11次,经计算,测定灵敏度达到 4ng/ml ,检出极限(3σ)为 0.7ng/ml ,相对标准偏差为 0.90% 。另外对 $200\mu\text{g}$ NO_2^- 在 5ml 2.5mol/l 硫酸介质中以钨灯 283.3nm 波长测定10次,相对标准偏差为 0.66% 。

3.3.3 抗干扰性能

根据水样中可能存在的离子,在含有 $10\mu\text{g}$ NO_2^- 的 5ml 0.2mol/l 的柠檬酸介质中加入 $1000\mu\text{g}$ K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Sn^{2+} , $500\mu\text{g}$ As^{3+} , Hg^{2+} , NH_4^+ , F^- , Br^- , I^- 及大量的 NO_3^- 和分别加入 $500\mu\text{g}$ Mn^{7+} , IO_3^- 及 $10\mu\text{g}$ S^{2-} 均不干扰测定。对水样的颜色和小于100度的浊度也不影响测定。

3.3.4 标准加入回收率

应用柠檬酸介质对5种水样进行了加入标准 NO_2^- 的回收试验,结果列于表2,回收率在 $98\% \sim 103\%$ 之间。

表2 标准加入回收率

水样 编号	水样中 NO_2^- 含量($\mu\text{g/ml}$)	加入 NO_2^- 量 (μg)	测得 NO_2^- 量 (μg)	回收率 (%)
1	6.40	50	49	98.0
2	2.80	50	49	98.0
3	3.80	50	50	105.0
4	97.6	500	521	103.0
5	190.0	1500	1520	101.0
6	1428.6	2000	1960	98.2

3.3.5 样品分析结果对照

用本文提出的分析方法测定了某些水样

中 NO_2^- ,结果见表3。

表3 本法与它法测定结果对比

水样名称	本法结果 ($\mu\text{g/ml}$)	它法结果 ($\mu\text{g/ml}$)	其它方法 名称
长江水	0.065	0.067	对氨基苯磺酸- α 萘胺
长江水	0.083	0.080	比色法
长江水	0.018	0.019	比色法
工业水	0.031	0.030	比色法
工业水	0.021	0.023	比色法
工业水	0.011	0.012	比色法
高炉纯水	79.50	79.0	醋酸苯胺- α 萘胺比色法
焦精冷循环水	304.0	305.0	醋酸苯胺- α 萘胺比色法
焦精冷循环水	731.3	733.3	醋酸苯胺- α 萘胺比色法
冷循环盐水	650.5	648.1	醋酸苯胺- α 萘胺比色法
冷循环盐水	2436	2491	高锰酸钾氧化容量法
冷循环盐水	2067	2037	高锰酸钾氧化容量法

4 机理探讨

在盐酸、硫酸、磷酸及柠檬酸性介质中加入 NO_2^- 标准溶液,数分钟后将产生的气体用空气载入吸光池,进行波长扫描,可观察到在 $190 \sim 300\text{nm}$ 波长范围有一较宽的吸收光谱,同时在 204.7 , 214.8 及 226.2nm 还出现了三个比较尖锐的吸收峰。根据文献[1]及使用 NO_2 气体(用浓硝酸发生)与 NO 标准气体进行的试验证实,所产生的吸收带是 NO_2 气体对紫外光的吸收而形成的,三个特征吸收峰是 NO 气体的吸收而产生的, NO 气体在其它波长不产生吸收。

当在反应液中加入催化剂时, NO_2^- 便迅速分解出 NO_2 气体,其吸收线轮廓如图2所示,吸光度急剧增加,最大吸收波长约为 217.0nm 。与此同时, NO 的三个吸收峰完全消失了。当将相同浓度 NO_2^- 与 HCl 反应后,产生的气体用Griess-Saltzman溶液吸收后进行比色测定,结果表明,在不加催化

(下转第64页)

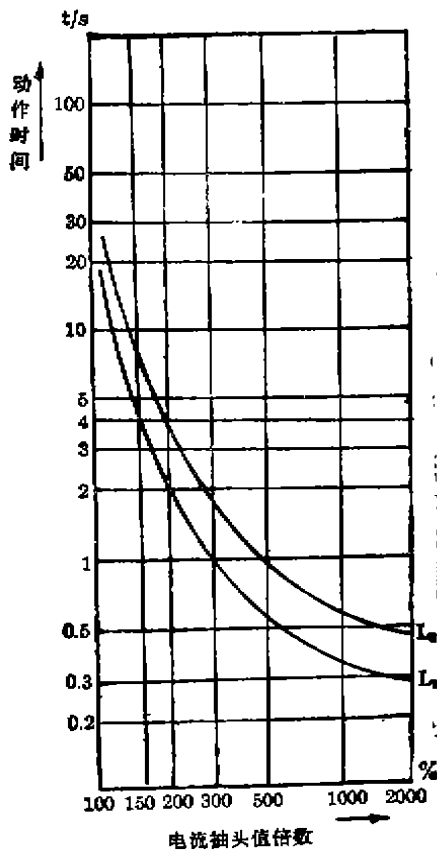


图 5 COG-2型过电流继电器动作时间特性

(上接第60页)

剂时,即使让反应持续 5min 或更长,所产生的气体与吸收液生成的颜色也大大低于加入催化剂就立即进行吸收所产生的颜色深度。这说明催化剂不仅提高了 NO_2^- 分解反应速度,也加快了NO的氧化反应,使 NO_2^- 瞬时全部变成了 NO_2 气体,致使瞬间分解出的 NO_2 气体被集中载入吸光池而产生有效吸收,这种吸收尤其有利于低浓度 NO_2^- 的测定。

根据催化反应定义,采用专用方法^[3]测定了参与催化 NO_2^- 分解反应前后催化剂的量及其性质,均未发生改变(表4),是符合催化反应的基本原理的,正是这些催化物质的发现,才得以使气相分子吸收光谱法测定 NO_2^- 成为现实。

线圈电流互感器资料是后加的,是手写体,全文没有变比100/5字样。

4.2 查实物

查对备件库的电流互感器备件,铭牌上标明1-3线圈变比为100/5。根据炼铁厂使用500A以上电流互感器情况,其1-3线圈变比为100/5。这种COG-2-D型电器如图2所示,其开口三角形电流互感器附有同一铁心短路电流互感器(2号线圈),特点是该线圈变比1/5~1/10,灵敏度特高。

4.3 做试验

在查对电流互感器实物基础上,为了确认1-3线圈标有100/5字样是正确的,委托电试中心做了一次母线通电流试验,测出1-3线圈变比确是100/5。

4.4 提出整改方案

根据高炉接地继电器保护存在问题,提出整改方案报请设备部电中审批后进行重新整定。这次1高炉3kV接地继电器保护重新整定,更换12只接地继电器,修改48只接地继电器整定值,重新整定率占87.3%,消除了设计隐患,对保证1高炉安全运行起到积极作用。

表 4 参与 NO_2^- 分解反应前后 催化剂的用量变化

催化剂	催化剂 ml	NaNO ₂ 量 g		
		0	0.5	1.0
1号		0.500	0.495	0.500
2号		0.300	0.298	0.301
3号		0.250	0.252	0.251

5 参考文献

- 1 M. Cresser, et al. Talanta, 1976: 885~888
- 2 重要无机化学反应手册, 上海科学技术出版社, 第二版: 1064
- 3 魏复盛等编, 水和废水监测分析方法, 中国环境科学出版社, 1989: 354, 418