

工业循环冷却水中亚硝酸根离子测定方法

代替 HG 5—1509—82

甲 盐酸 α -萘胺分光光度法

本方法适用测定水样中亚硝酸根离子,其含量为 0.01~0.4mg/L。

1 方法提要

本方法基于亚硝酸根离子与对氨基苯磺酸和盐酸 α -萘胺作用,生成紫红色的偶氮化合物。以分光光度法测定其含量。

2 仪器与试剂

2.1 仪器

2.1.1 分光光度计:520nm。

2.2 试剂

2.2.1 酒石酸钾钠;

2.2.2 对氨基苯磺酸;

2.2.3 酒石酸;

2.2.4 盐酸;

2.2.5 盐酸 α -萘胺;

2.2.6 亚硝酸钠:优级纯。

3 准备工作

3.1 对氨基苯磺酸-盐酸溶液:

将 0.60g 对氨基苯磺酸溶于 70mL 热水中,冷却后,加 20mL 盐酸,用水稀释至 100mL 贮于棕色瓶中备用。溶液应无色。

3.2 盐酸 α -萘胺溶液

称取 0.60g 盐酸 α -萘胺于 250mL 烧杯中,首先加少许水,捣研,使之充分润湿,再加 1mL 盐酸溶解,最后用水稀释至 100mL。溶液应无色。

3.3 酒石酸钾钠饱和溶液:

制备饱和的酒石酸钾钠溶液,澄清后吸取上层清液使用。

3.4 固体混合试剂:

分别称取 1.0g 对氨基苯磺酸,0.1g 盐酸 α -萘胺,8.9g 酒石酸(105℃干燥)于玻璃研钵中研磨均匀,盛于棕色小广口瓶中密封保存,此试剂稳定期至少一个月。

3.5 亚硝酸根标准溶液:

准确称取 0.3000g 亚硝酸钠,溶于水中,转移至 1L 容量瓶中,并稀释至刻度。准确吸取 10mL 该溶液用水稀释至 1L。此标准溶液 1mL=0.002mg 的亚硝酸根离子。

3.6 标准曲线的绘制

3.6.1 液体试剂法

于 50mL 比色管中分别加入 0, 4, 6, 8, 10mL 亚硝酸根标准溶液, 用水稀释至 50mL, 然后加 1mL 对氨基苯磺酸溶液, 摇匀, 10min 后再加饱和酒石酸钾钠和盐酸 α -萘胺溶液各 1mL, 摇匀。此时 pH 值应为 2.0~2.5, 10min 后用分光光度计在 520nm 波长, 1cm 比色皿, 以试剂空白为对照, 测定其吸光度。以吸光度为纵坐标, 亚硝酸根的毫克数为横坐标绘制标准曲线。

3.6.2 固体试剂法

于 50mL 比色管中, 分别加入 0, 4, 6, 8, 10mL 亚硝酸根标准溶液, 用水稀释至 50mL。然后加 0.1g 固体混合试剂, 充分摇匀, 此时 pH 2.0~2.5。在室温(15~30℃)下放置 20min, 用分光光度计在 520nm 波长, 1cm 比色皿, 以试剂空白为对照测定吸光度, 以吸光度为纵坐标, 亚硝酸根的毫克数为横坐标绘制标准曲线。

4 试验步骤

4.1 液体试剂法(用于日常控制分析)

4.1.1 于 50mL 比色管中, 取预先稀释并调至中性的水样 50mL。

4.1.2 以下与 3.6.1 液体试剂法绘制标准曲线手续同。

4.1.3 根据测定的吸光度, 从标准曲线上查出相应的亚硝酸根的毫克数。

4.2 固体试剂法(用于周、旬、月测定)

4.2.1 于 50mL 比色管中, 取预先稀释并调至中性的水样 50mL。

4.2.2 以下与 3.6.2 固体试剂法绘制标准曲线手续同。根据测得的吸光度, 从标准曲线上查出相应的亚硝酸根的毫克数。

注: ① 水中含有三氯化氮(MCl_3)时亦能产生红色, 干扰测定。此时若将加入试剂的次序颠倒, 即先加 α -萘胺溶液, 后加对氨基苯磺酸-盐酸溶液, 则可减少部分影响, 但当三氯化氮含量过高时, 仍有干扰。由于化学方面不相容性, 亚硝酸盐与游离性余氯(HClO)或三氯化氮不大可能在水样中同时存在。在含有游离性余氯或三氯化氮中, 一般情况不会含有大量的亚硝酸盐。但循环水中如有三氯化氮则可能误认为亚硝酸根。遇此情况, 可将测得亚硝酸根的结果与测得三氯化氮的结果相比较以确定亚硝酸根的真实含量。

② Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 分别在 1mg/L 和 5mg/L 以上时干扰测定。可在加入 α -萘胺前加入氯化钾和 EDTA 掩蔽之。在循环水中 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 一般均不会超出上述干扰值。

③ 大量的硫离子和碘离子, 对显色具有明显的干扰。可加入 5% 的氯化汞处理。 S^{2-} 130mg/L, SO_3^{2-} 70mg/L, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 70mg/L, $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ 650mg/L, I^- 100mg/L, SiO_3^{2-} 250mg/L 时不致引起干扰。

④ 水样混浊或有色时, 干扰测定, 可取 100mL 水样于 250mL 带塞量筒中, 加入 2mL 氢氧化铝悬浮液处理之, 待沉淀下沉, 吸取上层清液进行测定。氢氧化铝悬浮液的配制: 称取 125g 硫酸铝钾 [$\text{KAl} \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$] 溶于 1L 水中, 加热至 60℃, 徐徐加入 55mL 浓氨水, 使成氢氧化铝沉淀。充分搅拌后静置, 然后倾出上层清液, 反复洗涤至倾出液无氯离子(用硝酸银检验)最后加入 300mL 水, 装瓶备用。使用前振荡使之均匀。

⑤ 盐酸 α -萘胺溶液稳定期较短, 当发现沉淀和变色, 测定结果重现性差时, 应重新配制。

5 计算

水样中亚硝酸根离子的含量 X (mg/L) 按式(1)计算:

$$X = \frac{M \times n}{50} \times 1000 \dots\dots\dots (1)$$

式中: M ——于标准曲线上查得的亚硝酸根离子的毫克数;

n ——水样的稀释倍数。

6 容许差

6.1 水样中含小于 0.4mg/L 的亚硝酸根时, 平行测定两个结果的差数, 不应超过 0.015mg/L。