

海水中硝酸盐的测定法

莫金垣 张潤建 李焕然

(化学系)

海水中的硝酸盐不仅是海洋植物所必需的重要营养盐,而且对研究海洋水团动力学、海洋化学、海洋地质学和生物起源学等也是很有意义的。

目前海水中硝酸盐的测定方法主要有下面四个方面:

1. 馬錢子碱法^[1-4]。該法虽有一定的灵敏度,但操作复杂麻烦,影响因素多。
2. 二苯胺法^[5, 6, 7]和二苯基联苯胺法^[8, 9]。該法虽比馬錢子碱法好,但仍存在许多困难,技术较难掌握,重现性差,甚至往往不显蓝色,或所生颜色不成色阶等。
3. 极谱法^[10]和分光光度法^[11]。該法所费药品虽少,但所用仪器不适宜于船上工作;且条件还不够理想。
4. 还原法^[12-17]。主要是基于把硝酸盐还原为亚硝酸盐后,用普通满意的重氮化法进行测定^[6, 7, 13, 14]。看来該法比较有前途。最近已逐渐采用来测定海水中硝酸盐。

还原法所采用的还原剂主要有两种:硫酸脒和鋅。用硫酸脒^[12, 13, 14]作还原剂,灵敏度较高,重现性较好,硝酸盐还原为亚硝酸盐在60%以下^[13]。但控制条件较严,温度要在 $23^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$, pH 在9.50—9.65,而还原时间长达24小时,所以还不够满意。用Zn作还原剂^[15, 16, 17],还原时间比用硫酸脒短,但灵敏度比用硫酸脒低,硝酸盐还原为亚硝酸盐仅为10%^[17],其原因可能是由于葛利斯——依罗斯威试剂与鋅同时存在时,Zn将其所产生的颜色部分还原为对氨基苯磺酸及1,4-二氨基苯,而失去颜色^[19],所以一般时间控制较严,容易引起较大误差;若用Bray硝酸盐试粉时^[16],则由于BaSO₄粉末存在,反应后需离心或过滤,增加比色麻烦。

至于还原条件,不同作者在不同情况下,所用还原酸度、时间和Zn量往往有较大的差异^[18-23]。对于海水本文作者认为不宜采用10以上^[21-23]的pH值,否则会产生沉淀,而在重氮化时,会逸出较多的氮,对船上分析不利。并且值得注意的是:海水与一般水在化学和物理性质有所不同,因而导致其测定条件也有所不同。

鉴于海水硝酸盐测定方法尚未成熟。本文作者研究改进Zn还原法,发现海水的缓冲和催化性质,可促进还原率提高。从而选择最适合条件,拟定一个有硝酸盐和亚硝酸盐共存时,能测出海水中硝酸盐的方法;其灵敏度较高,硝酸盐还原为亚硝酸盐约61--65%,操作简捷,准确度、重现性好,适于船上工作,获得满意结果。

实 驗 部 分

試剂:

1. 硝酸鉀基本标准溶液: 将 0.3610 克分析純的 KNO_3 溶于 500ml 蒸餾水中, 加 15—20 滴氯仿固定(不能用 HgCl_2 固定, 因 Hg 离子能与葛利斯——依罗斯威試剂作用)。

2. 硝酸鉀有效标准溶液: 在量瓶中用蒸餾水稀释 10ml 基本标准溶液到 100ml。此溶液每毫升含氮 10 微克。

3. 亚硝酸鈉基本标准溶液: 将 2.464 克分析純 NaNO_2 (NaNO_2 易吸水, 需在 110°C 干燥), 溶于 500ml 蒸餾水中, 加 1ml 氯仿固定。

4. 亚硝酸鈉有效溶液: 稀释 1ml 基本标准溶液至 100ml。此溶液每毫升含氮 10 微克。

5. 12% 醋酸(按体积): 把 60ml 冰醋酸稀释至 500ml。

6. 0.322N 醋酸溶液: 把 12% 醋酸 32.2ml 置于 200ml 量瓶中, 加蒸餾水至刻度。此溶液用标准 NaOH 标定。标准 NaOH 用邻苯二甲酸氢鉀标定, 以酚酞为指示剂。

7. 对氨基苯磺酸: 将 1 克化学純的对氨基苯磺酸溶于 200ml 12% 醋酸中。

8. α -萘胺: 将蒸餾水 20—30ml 在烧杯中加热至沸腾, 把 1.2 克化学純的 α -萘胺溶于其中, 过滤入 200ml 12% 的醋酸溶液中, 滤去未溶深紫色油质物。

9. 葛利斯——依罗斯威試剂: 按 7, 8 等体积混合。

10. 无砷鋅粒(分析純): 上海利生化工厂或上海硫酸厂出品, 选取 40 目以上、直径 1.4mm 以下的颗粒。

11. 海水試样: 取自我国南海。

仪器:

1. 国产 71 型高級光电比色計, 滤光片 (530) 比色槽 2 或 5 厘米长。

2. 国产雷磁 24 型酸度計。

I. 条件試驗

为了提高灵敏度, 避免 Zn 粒对顏色物的破坏作用, 我們在还原后, 即把 Zn 粒分离, 使还原和显色两部分分别进行。

一、酸度的影响:

1. 酸度对还原的影响:

硝酸盐还原为亚硝酸盐, 受酸度影响很大。对于不同对象, 其最适宜的还原酸度是不同的。我們用醋酸調节海水和蒸餾水至不同 pH 值, 用 Zn 粒进行还原 7 分钟, 显色后测其光密度。結果见图一。

硝酸盐最大还原率和光密度沒有显著变化的 pH 范围, 在海水中为 4.21—4.41 之間, 在蒸餾水中为 3.60—3.80 之間。这两个 pH 范围不但不同, 而且海水中硝酸盐还原率高于蒸餾水, 其原因是蒸餾水沒有海水的緩冲作用。我們曾于蒸餾水中加入緩冲溶液 ($\text{NaAc} + \text{HAc}$), 調节 pH 等于 4.30, 結果光密度稍升高, 但仍不能达到相应于海水的光密度。

估計這不僅僅是由于海水具有緩沖作用，而且可能是海水中某些離子的存在對硝酸鹽的還原起着一定的催化作用。

為了使我們擬定的方法能適應測定不同 pH 值的海水中的硝酸鹽，我們于含硝酸鹽相同而 pH 值不同(7.60—8.60)的海水

樣品中，加入同量醋酸(0.322N, 1ml)，結果其 pH 值變化在 1.21—1.41 之間，恰好在適宜的還原 pH 值範圍內。還原後進行顯色，結果顏色深度非常接近，在本法誤差範圍內。

2. 酸度對顯色的影響：

把還原後所得的亞硝酸鹽，用葛利斯—依羅斯威試劑，在不同 pH 值下顯色，結果見圖二。

pH 在 2.60—3.20 內光密度無顯著變化。把未經還原和經過還原後的海水樣品分別傾入含有 2 ml 葛利斯—依羅斯威試劑的 50ml 量瓶中至刻度，其 pH 值正好在這顯色的最適 pH 值變化範圍內。

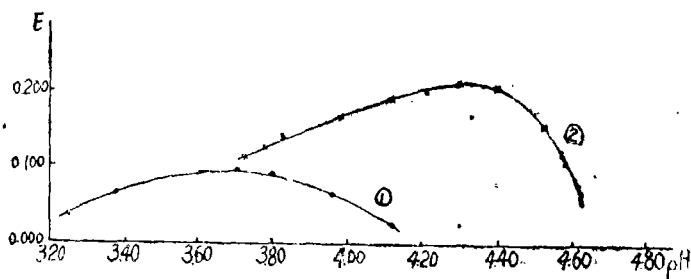
二、鋅量對還原的影響：

不同的作者，所用的鋅量有很大的差異[15, 16, 17]；這是由于除了酸度、時間等因素外，鋅的粒度大小也

有很大的影響。一般粒度大的，用量也大，粒度小的，用量也小，故鋅的粒度要選擇適當，不宜過大或過小，免至造成浪費或操作不便，為此我們選用 40 目以上一直徑 1.4mm

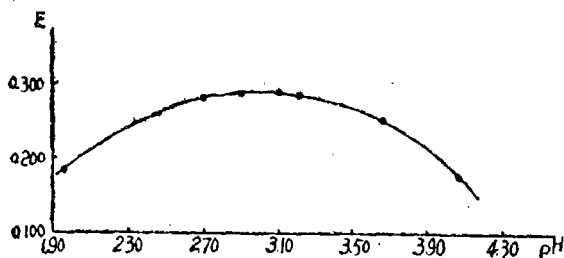
以下的鋅粒作還原劑，其用量與光密度的關係見圖三。

Zn 粒用量 2.0—4.5 克對還原無顯著影響。但當使用同量的鋅粉時，還原往氮方向進行加快，測得的值偏低。這可能是當增加 Zn 的重量時，Zn 粒的總表面積相對於 Zn 粉來說要增加得少。因而使用 Zn 粒在還原後不但免除用 Zn 粉所需之過濾步驟，可直接傾出進行顯色，而且用量控制不嚴，便于操作。



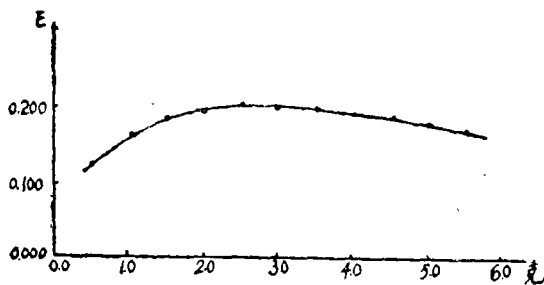
圖一 光密度與還原酸度的關係

① 蒸餾水硝酸鈣含量 100%N/l ② 海水硝酸鈣含量 100%N/l



圖二 酸度對顯色的影響

(海水亞硝酸鈣含量 100%N/l)



圖三 Zn 粒用量與光密度的關係

(海水 100%NO₃-N/l, pH=4.30 振動 7 分鐘)

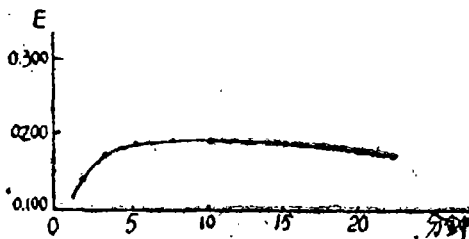
三、还原及显色时间:

1. 进行还原时, 連續搖动不同時間所得結果见图四。

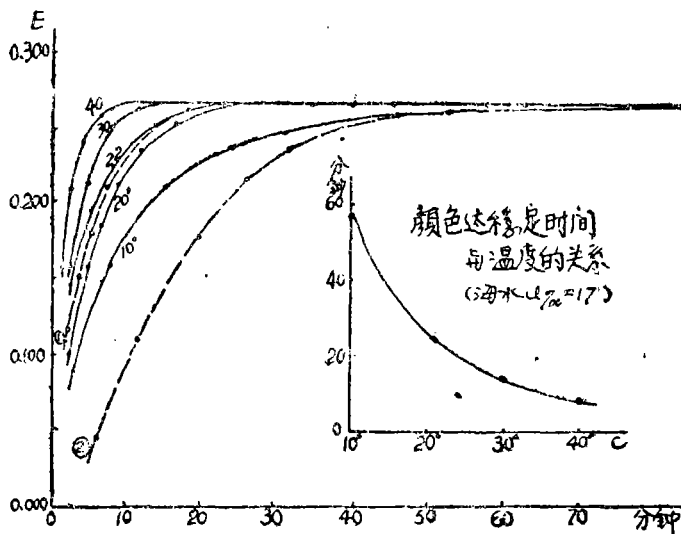
硝酸盐还原時間在 6—12 分钟对結果无显著影响。为了减少偶然誤差和考虑节省時間, 采用 7—8 分钟为宜。

2. 不同溫度和氯度对显色時間的关系见图五。

溫度和氯度对显色的最大值无显著影响, 但对显色达稳定時間有影响; 溫度高或盐度高, 显色达稳定時間短; 溫度低或盐度低, 显色時間长。



图四 还原時間对光密度的影响
(海水 100mg/l NO_3^- , 玉米粒 2.5 克, $\text{pH}=4.30$)



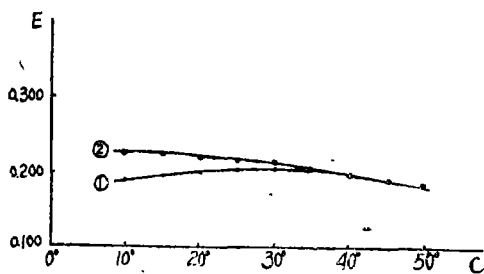
图五 顯色与時間的关系
(海水 $\text{Cl}^-\text{‰}=17$ ①---人工海水 (20°C) $\text{Cl}^-\text{‰}=19$
②---蒸馏水 (20°C))

顏色一般可稳定一天, 但溫度高时, 稳定的時間縮短。

四、溫度对还原的影响:

不同溫度对还原的影响試驗, 結果见图六。

由图中可以观察到, 当溫度升高时, 整个反应向氮方向进行加快。溫度从 10°C 到 35°C 硝酸盐还原为亚硝酸盐的还原率略有增加, 到达 35°C 时 NO_3^- 还原为 NO_2^- 与 NO_2^- 还原为氮方向的还原率之和等于 1; 则图中①和②曲线重叠, 以后由于 NO_3^- 已 100% 被还原, 而 NO_2^- 的还原反应应繼續随溫度升高而加快, 致使重叠曲线在 35°C 以上时下降。一般在室温变化范围内, 其对結果影响不大, 可不予以校正。



图六 温度对 NO_3^- 还原的影响

① NO_3^- 含量 100 N/l, ② NO_3^- 含量 100 N/l
($\text{pH}=4.30$, $\text{Cl}_2=17$, 重量 25-30 克, 还原时间 8 分钟)

五、杂质的影响:

我們直接采用海水进行实验, 除亚硝酸盐外, 海水中存在的物质未见有影响, 文献 [17, 19] 曾提到加入 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 对硝酸盐的还原反应有催化作用。为此我們加入 CuSO_4 、 MnCl_2 溶液进行试验, 结果见表一。

表一

光密度 浓度	试剂	Cu^{2+}			2% MnCl_2	
		0	50Y	250Y	0.25ml	0.5 ml
100微克 NO_3^- — N/l		0.205	0.190	0.145	0.181	0.127
100微克 NO_2^- — N/l		0.231	—	0.121	—	0.154

(用 50ml 海水进行还原)

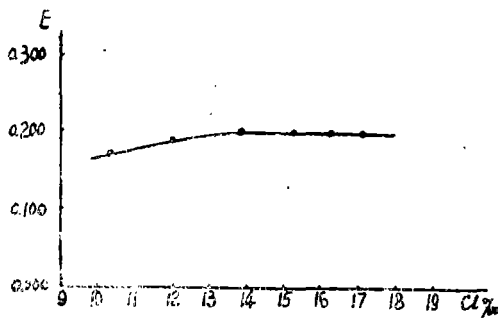
加入不同量 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 对还原反应均有影响, 随着加入试剂量的增加, NO_3^- 还原为 NO_2^- 减少, 而 NO_2^- 向氨方向还原反应速度加快, 为此我們觉得采用本法不加 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 为佳。

用蒸馏水冲稀高盐度海水, 进行不同盐度对 NO_3^- 还原影响试验, 结果见图七。氯度在 13—17% 之间对结果是没有影响的, 但氯度低于此下限, 光密度成直线下降, 这是由于稀释的海水 (氯度 13% 以下), 加入上述同量的酸时, 盐度低的缓冲作用减少, pH 值降低, 因而影响了 NO_3^- 的还原反应。

六、精密度和还原率:

测定七个相同的海水样品的结果见表二。

在同一批样品测定中, 其平均偏差不得超过 1%, 不同批样品也不超过 3%, 所以本实验重现性相好。



图七 盐度对还原的影响

表二

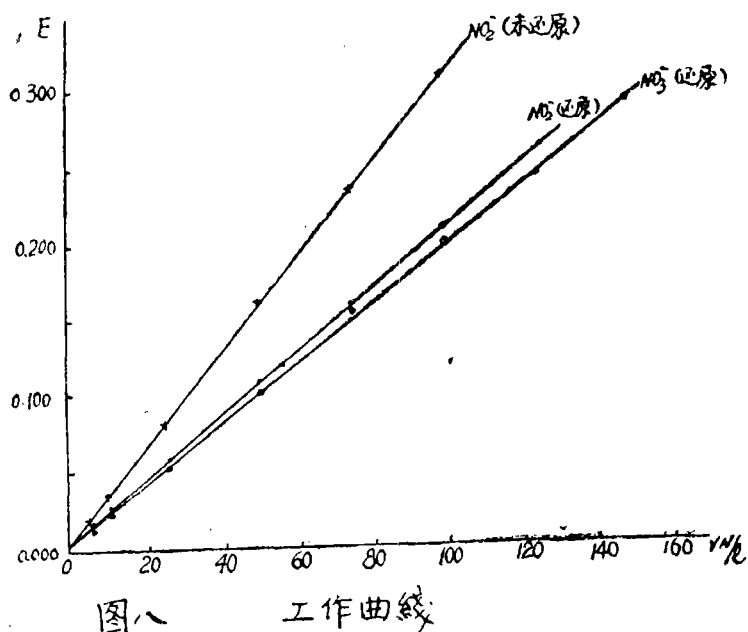
样 品 编 号	33	34	35	36	37	38	39
浓度(微克 N/l)	100	100	100	100	100	100	100
光 密 度	0.205	0.206	0.205	0.206	0.207	0.207	0.206

硝酸盐还原为亚硝酸盐的还原率，随着温度不同而稍有不同，约在61—65%。

七、工作曲线：

用不含或低含量的硝酸盐和亚硝酸盐海水，加入不同浓度的硝酸盐（或亚硝酸盐）溶液进行还原显色后，（操作步骤按下Ⅱ一和二进行。）在71型光电比色计用长20mm比色槽，滤光片(530)进行测定。结果见图八。在150微克N/l以内，浓度与光密度成直线关系。

本法采用长20mm比色槽可测至10微克N/l；50mm比色槽可测至4微克N/l，当用纳氏比色管比色时，视其长度而定，一般可测至1微克N/l。



Ⅱ. 海水中硝酸盐的测定：

一、不含 NO_2^- 时硝酸盐的测定：

量取海水样品50ml于150ml三角锥瓶中，加入0.322N醋酸1ml和约2.5—3.5克Zn粒，连续摇动7—8分钟后，将样品倾入（Zn粒不要倾入）盛有2ml葛利斯—依罗斯威试剂的50ml量瓶中至刻度，摇匀，放置一定时间（视温度而定，室温20℃时约需20—30分钟。）待颜色稳定后，在71型光电比色计，滤光片(530)测量其光密度。从标准曲线上求

其含量。或与标准系列进行目视比色。

当 NO_3^- 含量太高不便于比色时,可在还原前用无氮海水进行冲稀,所得结果是满意的。

二、当 NO_2^- 存在时硝酸盐的测定:

直接加样品于盛有2 ml葛利斯—依罗斯威试剂的50ml量瓶至刻度,摇匀,使颜色稳定后进行比色,测得亚硝酸盐的含量 x_1 。

另把样品按本法(II—)还原测定其总的相当于 NO_3^- -N的含量 x_2 。

把 x_1 和 x_2 代入下列方程,即求出样品中 NO_3^- -N的含量 y 。

$$y = x_2 - \frac{A}{B} x_1$$

$$\text{或 } y = x_2 - \frac{h_1}{h_2} x_1$$

A—把 NO_2^- 按本方法经还原后,所制得标准曲线的斜率(或准确测定某一浓度<例如100微克N/l>的光密度减去空白的光密度)。

B—把 NO_3^- 按本方法经还原后,所制得标准曲线的斜率(或准确测定某一浓度<例如100微克N/l>的光密度减去空白的光密度)。

h_1 和 h_2 分别为同一浓度(例如50微克N/l)的 NO_3^- 和 NO_2^- 按本法经还原显色后,相互进行目视比色时溶液的高度。

按一,二方法测定样品中 NO_3^- -N含量见表三。

表三

样品 编号	于含有 NO_2^- 样品中每升 加入 NO_3^- -N(γ)	测 量 值 γ/l			NO_3^- -N 回收量(γ)	绝对 误差 (γ/l)	相对 误差 (%)	备 注
		NO_2^- -N (x_1)	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 相当于 NO_3^- -N (x_2)	NO_3^- -N= $x_2 - 1.148x_1$ (y)				
51	0	14.1	32.3	16.1	0	0	0	原样品中 含有16.1微克 NO_3^- -N/l
52	87.3	14.1	119.6	103.4	87.3	0	0	
53	69.8	32.9	123.8	86.0	69.9	+0.1	+0.14	
54	52.4	51.7	128.0	68.6	52.5	+0.1	+0.19	
55	43.7	61.1	130.7	60.6	44.5	+0.8	+1.8	
56	34.9	70.5	132.3	51.4	35.5	+0.4	+1.2	
57	17.4	89.3	135.5	33.0	16.9	-0.5	-2.9	
58	0	108.1	140.2	16.1	0	0	0	原样品中 无 NO_3^-
33	18.4	63.1	90.5	18.1	18.1	-0.3	-1.6	
34	55.1	21.0	79.4	55.3	55.3	+0.2	+0.36	

三、标准色阶的制备:

为了节省人力和时间, NO_3^- -N 的标准色阶可用亚硝酸盐直接配制, 省去还原部分, 与测定亚硝酸盐的色阶共用; 但在同一色阶上, 除标上 NO_2^- -N 含量外, 还标上其相当 NO_3^- -N 含量; 当盐度和温度变化很大时, 还需标上相当于各种温度和盐度下 NO_3^- -N 的值。其法如下: ①绘制 NO_2^- 标准曲线, 并求其斜率 k 。②按二, 求得各种盐度和温度下, 还原的 NO_3^- 标准曲线斜率 B_i 。然后按下式或从标准曲线求得 NO_2^- -N 含量相当于 NO_3^- -N 含量。

$$C_{\text{NO}_3^- - \text{N}} = \frac{k}{B_i} C_{\text{NO}_2^- - \text{N}}$$

该斜率 k 和 B_i 一经确定后, 对以后的工作, 就十分方便。

结 论

应用本法测定海水中硝酸盐, 操作简便, 条件控制要求不严; 灵敏度高, 硝酸盐还原为亚硝酸盐可达 61—65%; 重现性和准确度相当好, 一般不超过 3%; 温度和盐度影响不明显; 当有 NO_2^- 存在时, 经校正后, 所得结果相当满意。适于船上工作。

参 考 文 献

- [1] Riddell, W.A. 1936 J. Biol. Board Can., 2, 1—11.
- [2] Zwicker, B.M.G., Robinson, R.J. 1944 J. Mar. Res., 5(3), 214—232.
- [3] Rochford, D.J. 1947 Conc. Sci. Ind. Res. Australia, Bull. 220 (Div. Fish Rept. No.13), 32pp.
- [4] Marvin, K.T. 1955 J. Mar. Res., 14(1), 79—87.
- [5] Исаева, А. Б. 1956 Тр. ин-та Океан. АН СССР, 19, 304—311.
- [6] 苏联国立海洋研究所编, 1955 海水化学分析指导, 中译本, 155—169 页, 科学出版社。
- [7] 黄海水产研究所译, 1960 苏联标准海洋水化学测定规范 (根据国际地球物理年工作计划进行的) 41—43 页。
- [8] Atkins, W.R.G. 1932 J. Mar. Biol. Assoc. U.K., 18, 167—192.
- [9] Atkins, W.R.G. 1954 J. du Cons., 20(2), 153—155.
- [10] Chow, D.T.W., Robinson, R.J. 1953 J. Mar. Res., 12(1), 1—12.
- [11] 陈国珍等, 1960 厦门大学学报, 3 (总第16号), 8—12 页。
- [12] Mullin, J.B., Riley, J.P. 1955 Analyt. Chim. Acta, 12(5), 464—480.
- [13] Strickland, J.D.H., Parsons, T.R. 1960 A manual of sea water analysis, P. Ottawa, 12, 61—70.
- [14] Barnes, H. 1959 Apparatus and methods of Oceanography, part one (chemical), London, 113—124.

- [15] Flyn, E. 1951 Rep. Norwegian Fish. Mar. Invest., **9**(14), 1—7.
- [16] Price, J.B., Priddy, R.R. 1959 Bull. Mar. sci. Gulf and Caribbean, **9**(3), 310—314.
- [17] 孙秉一等, 1961 山东海洋学院学报, 第一期, 68—77頁.
- [18] Nelson, J.L., Kurtz, L.T., Bray, R.H. 1954 Anal. Chem., **26**, 1081—1082.
- [19] 徐墨耕等, 1958 化学学报, 24卷, 第四期, 329—332頁.
- [20] Kato, T. et al. 1954 Japan Anal., **3**, 231—236.
- [21] Middleton, K.R. 1957 Chem. & Ind., **34**, 1147—1148.
- [22] Procházková, L. 1959 Z. Anal. Chem., **167**(4), 254—260.
- [23] Lambert, J.L., Zitomer, F. 1960 Anal. chem., **32**(12), 1684—1686