

# 双波长负吸收催化光度法测定痕量亚硝酸根及其反应机理的研究

訾言勤, 陆浩森

淮北煤炭师范学院化学系, 安徽 淮北 235000

**摘要** 采用负吸收光谱校正技术,研究了在磷酸介质中,溴酸钾存在下,亚硝酸根与吡啶橙反应的吸收光谱。基于负吸光度值或负吸光度之和  $A_T$  在一定范围与亚硝酸根浓度呈线性关系,建立了双波长负吸收催化光度法测定亚硝酸根的新方法,线性范围  $1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,用于环境水样中亚硝酸根的测定获得十分满意的结果。依据亚硝酸根浓度与吡啶橙浓度间没有一定的比例关系,负吸光度  $A_T$  值与时间呈线性关系,认为在酸性介质中,是亚硝酸根催化溴酸钾氧化吡啶橙褪色的催化氧化还原褪色反应。采用负吸收光谱校正技术,改善了吸收峰形,避免了吸光度差值的计算,提高了方法的准确度。

**主题词** 吡啶橙;亚硝酸根;溴酸钾;双波长负吸收催化光度法

**中图分类号:** Q652 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)01-0137-03

## 引言

在光谱分析中,为获得准确分析结果建立多种方法<sup>[1-4]</sup>。对于反应前后最大吸收波长不变的褪色反应很难应用,一般采用吸光度差值进行定量<sup>[5]</sup>,本文采用被测定试液为参比,空白溶液置于测量光路的负吸收光谱校正技术,直接应用负吸光度或两波长负吸光度之和  $A_T$  研究了测定毒害物质亚硝酸盐的新方法。标准方法用有毒的胺类试剂与其进行重氮化反应生成有色物质光度法测定<sup>[6,7]</sup>,近年来提出了极谱法<sup>[8]</sup>,流动注射催化光度法<sup>[9]</sup>,作者曾用伯胺碱性染料建立了测定亚硝酸根( $\text{NO}_2^-$ )的新方法<sup>[10,11]</sup>。利用在磷酸介质中,亚硝酸根催化溴酸钾氧化吡啶橙的褪色反应,应用负吸收光谱校正技术改善了吸收峰形,避免了吸光度差值的计算,直接应用负吸光度或负吸光度之和  $A_T$  在一定范围与亚硝酸根浓度呈线性关系,建立了两波长负吸收催化光度法测定亚硝酸根的新方法,用于环境水样中亚硝酸根的测定获得十分满意的结果。依据亚硝酸根浓度与吡啶橙浓度间没有一定的比例关系,负吸光度  $A_T$  值与时间呈线性关系,认为是亚硝酸根催化溴酸钾氧化吡啶橙的褪色反应的机理。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

DMS-200UV, Vis 分光光度计(Varian 公司)。

亚硝酸根标准溶液:  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  储备液,置冰箱内保存,用时稀释至所需浓度,吡啶橙溶液:  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的储备液,用时稀释至  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。磷酸溶液:  $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。溴酸钾溶液:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。去离子蒸馏水。

### 1.2 实验方法和原理

取 25 mL 比色管,依次加入吡啶橙溶液 2.5 mL,溴酸钾溶液 2.0 mL,亚硝酸根溶液 1.0 mL,再加磷酸 1.5 mL,用水稀释至刻度并摇匀,放置 20 min,用 1 cm 石英比色皿,将被测定试液置于参比光路,空白溶液置于测量光路,在 800~200 nm 范围内扫描,记录 490.7, 267.7 nm 处负吸光度  $A$ ,计算其和  $A_T (=A_{490.7} + A_{267.7})$ ,在一定范围内亚硝酸根浓度与各最大负吸光度  $A$  或两波长处的吸光度之和  $A_T$  均服从光吸收定律。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吡啶橙及其反应产物吸收光谱的变化

在实验条件下,以空白溶液为参比,吡啶橙及其与亚硝酸根反应产物的吸收光谱如图 1。吡啶橙吸收光谱如曲线 1,在 490.7 和 267.7 nm 处有两个吸收峰,与亚硝酸根反应后的吸收光谱如曲线 2 和 3,可以看出吡啶橙 490.7 和 267.7 nm 处吸收峰降低,且随亚硝酸根浓度的增加呈比例的降低。反应过程中,加入亚硝酸根样品溶液的颜色由橙黄色变为橙红色,吸收曲线中没有明显的新吸峰产生。

采用负吸收光谱如图 2,吡啶橙与亚硝酸根反应后的吸收光谱如曲线 1,2 和 3,可以看出 490.7 和 267.7 nm 处吸收

收稿日期: 2004-08-03, 修订日期: 2004-12-25

基金项目: 安徽省科技厅重点项目(01023030)和淮北市科技局科技项目资助

作者简介: 訾言勤, 1952 年生, 淮北煤炭师范学院化学系教授

峰值随亚硝酸根浓度的增加呈比例增高。故  $A_T$  与亚硝酸根含量存在线性关系。因此测定波长用 490.7 和 267.7 nm。

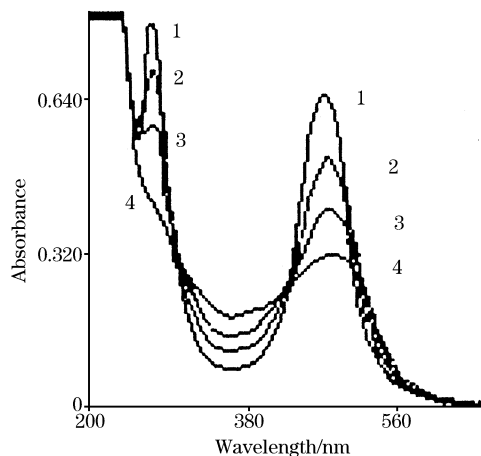


Fig. 1 Absorption spectra of methyl green

1, Concentration of nitrite for  $0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

2, Nitrite for  $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 3,  $0.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 4,  $0.15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

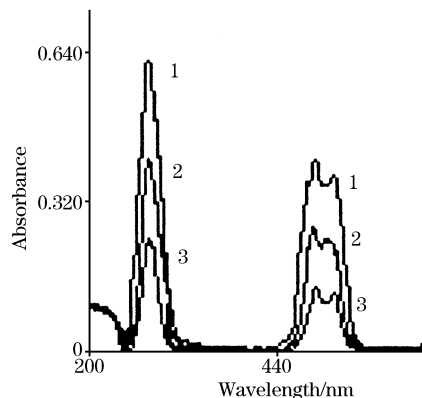


Fig. 2 Negative absorption spectra of methyl green

Concentration of nitrite: 1,  $0.15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

2,  $0.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 3,  $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

## 2.2 反应时间、温度和加入试剂的顺序

本实验反应时间选用 20 min。按一定的顺序规律加入试剂，整个实验在室温下进行。

## 2.3 酸种类和用量的影响

盐酸在同样条件下，亚硝酸根催化溴酸钾氧化吡啶橙褪色反应不明显；硫酸介质有很大的非催化空白值；稀磷酸是亚硝酸根催化溴酸钾氧化吡啶橙褪色反应的最佳介质；且对铁、钙离子有络合掩蔽作用，有利于提高方法的选择性和灵敏度。在实验条件下，仅改变磷酸浓度或用量，实验结果表明磷酸浓度大于  $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，有很大的非催化空白值，磷酸浓度  $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，用量在  $1.25 \sim 2.00 \text{ mL}$   $A_T$  值不随其用

量产生明显的变化，实验中选用  $1.50 \text{ mL}$ 。

## 2.4 吡啶橙用量及摩尔比的测定

吡啶橙是进行亚硝酸根催化溴酸钾氧化褪色反应的指示剂，用量影响体系中有效成分的含量和反应速度。在  $1.5 \sim 5 \text{ mL}$  范围内  $A_T$  值随其用量的增加而缓慢增大；实验中吡啶橙用量选为  $2.5 \text{ mL}$ 。采用连续变化法和等摩尔比法测定吡啶橙与亚硝酸根摩尔比，均没有得到固定的比例关系。表明吡啶橙分子中虽含有 2 个叔胺基与亚硝酸根的反应，溴酸钾存在下，均没有形成稳定的中间产物，而是形成不稳定橙红色中间产物。增大吡啶橙浓度有利于催化氧化褪色反应进行，反应速度加快，有利于方法灵敏度的提高。

## 2.5 溴酸钾用量的测定

大量的溴酸钾存在，吡啶橙产生显著的褪色效应，有较大的非催化空白，溴酸钾用量影响亚硝酸根催化氧化吡啶橙的褪色反应速度。溴酸钾用量在  $0.50 \sim 1.50 \text{ mL}$  范围内，吸光度随溴酸钾用量增加而增大； $1.50 \sim 3.25 \text{ mL}$  范围内，吸光度随溴酸钾用量不变，用量选为  $2.0 \text{ mL}$ 。

## 2.6 共存物质干扰影响

当亚硝酸根的含量为  $10 \mu\text{g}$  允许相对误差 5%，允许倍率为： $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{Mg}^{2+}$ ， $\text{K}^+$ ， $\text{Na}^+$ ， $\text{Br}^-$  100 倍， $\text{Ba}^{2+}$ ， $\text{Cd}^{2+}$ ， $\text{Hg}^{2+}$ ， $\text{Ti}^{3+}$ ， $\text{Ga}^{3+}$ ， $\text{Al}^{3+}$ ， $\text{Cu}^{2+}$  100 倍， $\text{B}(\text{III})$ ， $\text{Fe}^{3+}$ ， $\text{V}(\text{V})$ ， $\text{In}^{3+}$  50 倍， $\text{Zr}^{4+}$ ， $\text{Pb}^{2+}$ ， $\text{La}^{3+}$  20 倍， $\text{Co}^{2+}$ ， $\text{Ce}(\text{IV})$  1.5 倍， $\text{Ag}^+$ ， $\text{Pd}^{2+}$ ， $\text{Cr}(\text{VI})$ ， $\text{W}(\text{VI})$  0.5 倍不干扰测定。

## 2.7 线性回归方程

在优化条件下，当波长为 490.7 时， $A$  与亚硝酸根浓度在  $1.5 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内呈良好的线性关系，线性回归方程为： $A = 0.137 + 0.003c$ ，相关系数  $r = 0.996$ ；当波长为 267.7 nm 时， $A$  与亚硝酸根浓度在  $1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内呈良好的线性关系，线性回归方程为： $A = 0.030 + 0.032c$ ，相关系数  $r = 0.998$ ；当波长叠加时， $A_T$  与亚硝酸根浓度在  $5 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内呈良好的线性关系，线性回归方程为： $A = 0.045 + 0.049c$ ，相关系数  $r = 0.997$ 。

## 3 样品分析

分别取不同水样  $10 \text{ mL}$ ，按工作曲线方法测定样品中亚硝酸根含量，同时进行加标回收实验，结果见表 1。

Table 1 The analytical results of water sample

样品	平均值 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	相对标准 偏差/ $\%$	加标量 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定值 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 / $\%$
电厂污水(1)	0.112	1.37	0.080	0.192	100
电厂污水(2)	0.160	0.164	0.080	0.239	99.6
某地下水	0.038	0.036	0.080	0.117	98.3

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Shibata S M Furukawa, Goto K. Anal. Chim. Acta, 1969, 46(2): 271.
- [ 2 ] Ryanhotchkiss M, Ingle J D. Talanta, 1987, 34(7): 619.
- [ 3 ] Long J R, Gregoriou G, Gemperline P. J. Anal. Chem. , 1990, 62(17): 1791.
- [ 4 ] GAO Hong-wei, ZI Yan-qin, LI Yu-cheng(郜洪文, 訾言勤, 李玉成). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2002, 18(6): 540.
- [ 5 ] ZI Yan-qin, CHEN Li-guo, LI Yue-ying(訾言勤, 陈立国, 李月英). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(3): 437.
- [ 6 ] TENG Jing, XU Qing-hua, WANG Wei-tao, et al(滕 静, 徐庆华, 王卫涛, 等). Environmental Protection National Standard Assembly(环境保护国家标准汇编). Beijing: Standard Publishing House of China(北京: 中国标准出版社), 1991. 352.
- [ 7 ] Karlikeyen S, Prasada Rao T, Lyer C S P, et al. Mikrochimical Acta, 1993, 111(4-6): 193.
- [ 8 ] CHEN Li-guo, ZI Yan-qin(陈立国, 訾言勤). Environmental Chem.(环境化学), 1992, 11(3): 77.
- [ 9 ] ZI Yan-qin, DUAN Lan-lan(訾言勤, 段兰兰). Chinese J. Anal. Chem.(分析化学), 2001, 29(2): 186.
- [ 10 ] ZI Yan-qin, CHEN Li-guo(訾言勤, 陈立国). Chinese J. Anal. Chem.(分析化学), 1999, 27(6): 691.
- [ 11 ] ZI Yan-qin, CHEN Li-guo(訾言勤, 陈立国). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(4): 481.

## Study on Determination of Trace Nitrite and Reaction Mechanism by Two-Wavelength Negative Absorption-Catalytic Spectrophotometry

ZI Yan-qin, LU Hao-miao

Department of Chemistry, Huaibei Coal Teachers College, Huaibei 235000, China

**Abstract** A new method was proposed for the determination of trace nitrite by two wavelength negative absorption catalytic spectrophotometry based on the catalysis of nitrite on the oxidation fading reaction of acridine orange by potassium bromate in phosphoric acid medium. The additive value of negative absorbances at two wavelengths was linear to the nitrite concentration in the range of  $1.0 \times 10^{-5}$ - $5.0 \times 10^{-7}$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$ . The method has been used to the determination of nitrite in environment water sample with satisfactory result.

**Keywords** Acridine orange; Nitrite; Potassium bromate; Negative absorption-catalytic spectrophotometry

(Received Aug. 3, 2004; accepted Dec. 25, 2004)