

---

**研究简报**

---

# 镉粉还原法测定海水中硝酸盐氮

于淑敏

(养殖系)

**关键词:** 镉粉还原法, 硝酸盐氮, 海水**中图分类号** S912, O 55.23

## Determination of Nitrate Nitrogen in Seawater by Cadmium Powder Reduction

Yu Shumin

(Dalian Fisheries College)

**KeyWords:** cadmium powder reduction, nitrate nitrogen, seawater

海水中硝酸盐氮的测定是海洋调查中必测的项目之一,也是海水养殖本底调查所需要的。目前它的测定方法主要有两种。一种是锌镉还原法<sup>(1)</sup>,此法还原率只有70%~80%,还原率较低。另一种是镉铜还原法<sup>(2,3,4)</sup>,需要一套玻璃还原器装置,操作较繁琐,不易掌握。作者参考“镉粉还原法测定饮用水中硝酸盐氮”<sup>(6)</sup>的方法,经过改进后应用于海水,获得了还原率高、灵敏、准确和重现性好的试验结果。

## 1 测定方法

### 1.1 原理

水样在pH8.5~9.0时,镉粉能定量地将硝酸盐还原成亚硝酸盐,然后在pH1~2与磺胺和盐酸萘乙二胺发生重氮偶合反应,生成红色偶氮染料<sup>(3)</sup>,用分光光度计测出亚硝酸盐氮总吸光度,扣除水中原有亚硝酸盐氮吸光度,即可求出硝酸盐氮含量。

### 1.2 仪器

722光栅分光光度计(上海产)

本文于1990-04-03收到。

### 1.3 试剂

除磺胺为化学纯外, 其它均为分析纯。

(1) 硝酸钾标准溶液: 0.3609gKNO<sub>3</sub> (预先在110℃干燥1小时)用水准确配成500ml, 加0.5ml氯仿盛于棕色瓶中, 浓度为100μgNO<sub>3</sub>-N/ml, 有效期半年。临用时, 稀释成10μgNO<sub>3</sub>-N/ml使用。

(2) 磺胺溶液: 1g磺胺溶解在70ml1+6盐酸中, 用水稀至100ml盛于棕色瓶, 有效期2个月。

(3) 盐酸萘乙二胺溶液: 0.1g盐酸萘乙二胺用水配成100ml盛于棕色瓶中, 有效期1个月。

(4) 醋酸铵缓冲溶液: 100g醋酸铵用水配成1L, 用浓氨水调pH为8.8。

(5) 3mol/L盐酸, 锌棒; 10%硫酸镉。

(6) 镉粉制备: 将几根锌棒插入10%硫酸镉溶液中, 待锌棒上析出海绵状镉后, 用玻璃片轻轻刮下, 放在纯水杯内, 直至镉绵析尽为止。将镉绵于砂芯漏斗中, 以水减压快速淋洗至无SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 抽干镉绵内的水。再用无水乙醇和乙醚各洗二次脱水。要特别注意乙醚中不可有过氧化物<sup>[5]</sup>, 如用含过氧化物乙醚洗后, 镉粉还原率大为降低。在50℃烘至无乙醚味后研成粉, 盛入棕色细口瓶中, 胶塞塞紧, 避光、低温、干燥保存。(注: 还原后废液中的镉粉可集中回收<sup>[6]</sup>。

### 1.4 硝酸盐氮工作曲线制作

(1) 分别吸取10μgNO<sub>3</sub>-N/ml标准液0, 0.250, 0.500, 0.750, 1.00ml于25ml比色管中。

(2) 分别加入2.5ml缓冲液, 用水稀至25.0ml混合, 浓度为0, 100, 200, 300, 400(μgNO<sub>3</sub>-N/l)。

(3) 分别加入镉粉0.10~0.12g(用自做定量勺), 立即盖上盖并上下激烈混合几次, 使镉粉不成球, 然后再颠倒混合7min, 每min30~60次。

(4) 静置2min后, 移取10.0ml还原后上清液于另一套25ml比色管中, 加水约10ml。

(5) 分别加入0.5ml3mol/L盐酸\*, 用水稀至25.0ml混匀。

(6) 分别加入0.5ml磺胺溶液混匀, 待5min。

(7) 分别加入0.5ml盐酸萘乙二胺溶液混匀。

(8) 15min后, 用722光栅分光光度计, 灵敏度2档, 波长543nm, 比色皿厚1cm, 试剂空白作参比测得吸光度绘制A—C工作曲线(C为还原时NO<sub>3</sub>-N浓度)如图1。据试验工作曲线在800μgNO<sub>3</sub>-N/L以内线性良好。最低检出浓度为2μgNO<sub>3</sub>-N/L。图1只绘出一部分。

### 1.5 水样分析

(1) 海水样用0.45μm滤膜抽滤或慢速滤纸过滤以除去悬浮物。

(2) 取一定ml数过滤后清海水样于25ml比色管中, 按1.4(2)~(8)操作, 试剂空白作参比测得稀释水样中NO<sub>3</sub>-N和NO<sub>2</sub>-N总吸光度为A<sub>总稀</sub>。

(3) 再取10.0ml同一海水样于25ml比色管中, 纯水稀至标线。按1.4(6)~(8)操作, 亚硝酸盐试剂空白为参比, 测出稀释2.5倍海水NO<sub>2</sub>-N吸光度为A<sub>NO<sub>2</sub>-N</sub>。

\* 镉粉还原后的清液, 每10ml需要0.5ml3mol/L盐酸中和, 测水样时, 可根据需要选择取清液量。

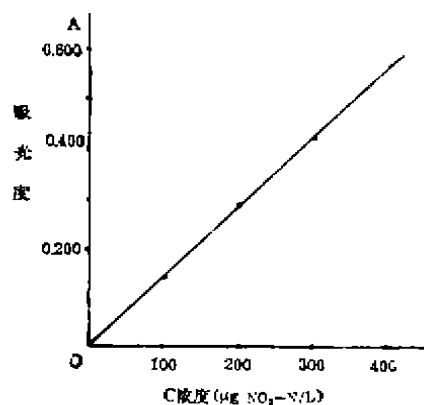


图1 硝酸盐氮工作曲线

#### (4) 计算

用  $A_{\text{总稀}} \times f - A_{\text{NO}_2-\text{N}}$  之差值在工作曲线上查出海水  $\text{NO}_3-\text{N}$  含量为  $X_{\text{NO}_3-\text{N}}$  ( $\mu\text{gN/L}$ )。或公式计算： $X_{\text{NO}_3-\text{N}} (\mu\text{gN/L}) = K (A_{\text{总稀}} \times f - A_{\text{NO}_2-\text{N}})$

式中： $K$  为由工作曲线求出的  $C/A$  值， $f$  为还原时海水稀释倍数即  $f = \frac{25.0}{V_{\text{样}}}$ ， $V_{\text{样}}$  为还原时取海水毫升数。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 锡粉用量对 $\text{NO}_3-\text{N}$ 还原率的影响

由表1可知锡粉用量在0.10~0.15g之间比较合适，既满足还原率要求，又可节省锡粉，故测定时选用0.10~0.12g锡粉量。

表1 锡粉用量与还原率关系(200  $\mu\text{gNO}_3-\text{N/L}$ )

锡粉 (g)	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30
A	0.236	0.283	0.286	0.292	0.292
还原率(%)	82.4	98.8	99.9	102	102

### 2.2 混合时间对还原率的影响

混合时间与吸光度关系由表2可知，混合时间为6~8min合适，本实验选择7min。如果

混合时间过长, 会过度还原, 反而使吸光度下降。

表 2 混合时间与吸光度关系(200 $\mu$ gNO<sub>3</sub>-N/L)

混合时间 (min)	5	6	7	8	9
A	0.244	0.287	0.290	0.286	0.278

### 2.3 方法精密度

取同一海水样10份, 分别测试, 结果列于表3。

表 3 NO<sub>3</sub>-N 精密度测定结果

次 数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\bar{X}$	SD	CV
浓度 ( $\mu$ gNO <sub>3</sub> -N/L)	127	131	130	132	135	131	129	131	132	134	131	2.4	1.8%

### 2.4 镉粉还原率试验

用纯水配成几种相同含氮量的NO<sub>2</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N标准溶液, NO<sub>2</sub>-N测定按《海洋调查规范》<sup>[1]</sup>进行, NO<sub>3</sub>-N按前面操作步骤进行, 结果见表4。由表4可知镉粉的还原率较高, 可达98%以上。

表 4 镉粉还原率试验

NO <sub>2</sub> -N或NO <sub>3</sub> -N 浓度 ( $\mu$ gN/L)	NO <sub>2</sub> -NNO <sub>3</sub> -N		还原率 (%)
	(A)	(A)	
80.0	0.286	0.283	99.0
120	0.486	0.483	99.3
160	0.580	0.570	98.3
200	0.716	0.718	100

### 2.5 回收率试验

用过滤海水样, 加不同量标准液后测定, 结果见表5。

表 5 海水NO<sub>3</sub>-N 回收率试验( $\mu$ gN/L)

水 样 号	水样NO <sub>3</sub> -N含量	加入标准NO <sub>3</sub> -N量	测 得 总 量	回 收 率 (%)
1f	71.4	50.0	120	96.4
		100	171	99.6
		400	455	95.9
2f	241	50.0	291	100
		100	340	99.0

平均回收率(%)=98.2

## 2.6 海水盐度对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 测定的影响

用纯水和不同体积盐度为33‰无氮海水,配成不同 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度的25ml还原液,按测定步骤操作,结果见表6。

表6 海水盐度对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 测定的影响

加入 $\text{NO}_3\text{-N}$ 量 ( $\mu\text{gNO}_3\text{-N/L}$ )	纯 水 A	S‰=33 ‰ 无 氮 海 水 用 量							
		5ml		10ml		15ml		20ml	
		A	RE*	A	RE	A	RE	A	RE
50.0	0.072	0.073	1.4	0.071	1.4	0.071	1.4	0.071	1.4
100	0.145	0.143	1.4	0.142	2.1	0.137	5.5	0.130	10.3
200	0.288	0.276	3.5	0.273	4.5	0.269	5.9	0.260	9.1
400	0.548	0.528	3.6	0.524	4.4	0.519	5.1	0.507	7.5

\* RE为相对误差(与对应纯水A比较)

由表6可知,海水盐度对低浓度 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的测定没有影响。100 $\mu\text{gNO}_3\text{-N/L}$ 以上时,取20ml测定值与纯水比较偏低。但盐度为33‰的海水取10ml或少于10ml,测定值相对误差小于5%,盐度的影响可忽略。

## 3 小 结

- 1) 通过一系列试验研究,用铜粉还原法测海水中硝酸盐氮,方法简易、快速准确。
- 2) 铜还原率为98%以上。平均回收率为98.2%。最低检出浓度为2 $\mu\text{gNO}_3\text{-N/L}$ 。变异系数为1.8%。
- 3) 当海水盐度在17‰以下时,可取20ml作还原测定。
- 4) 本方法也适用于天然淡水中硝酸盐氮的测定。

## 参 考 文 献

- 1 国家海洋局,海洋调查规范第三册,1975;46~49
- 2 史致丽等,铜-铜还原法测定海水中硝酸盐,山东海洋学院学报,1980;10(3);53~63
- 3 K.格拉斯霍夫主编,海水分析方法,北京:科学出版社,1982;100~108
- 4 韩舞塵等编著,海水化学要素调查手册,北京:海洋出版社,1986;140~143
- 5 李述文,范如霖编译,实用有机化学手册,上海:科学技术出版社,1981;547
- 6 方明升,王文王,铜粉还原法测定饮用水中硝酸盐氮,中华预防医学杂志,1986;20(4):223