万方数据资源系统 WANFANG DATA (CHINAINFO)

桂林工学院学报
JOURNAL OF GUILIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY
2000 Vol.20 No.1 P.57-60

数字化期刊 DIGITIZED PERIODICAL

溴酸钾氧化邻苯二酚紫催化光度法测定微量亚硝酸根

唐宁莉　李志群

摘　要：基于在磷酸溶液中,亚硝酸根对溴酸钾氧化邻苯二酚紫的褪色反应具有催化作用,建立了催化光度法测定微量亚硝酸根的新方法.采用正交实验法确定反应的最佳条件为：磷酸4.5 mL；溴酸钾3.5 mL；邻苯二酚紫2.5 mL；反应时间为5 min；反应温度为100 ℃。在选定的条件下,方法的灵敏度为2.54×10^{-10} g/mL亚硝酸态氮,线性范围为0～8 μg/26 mL.用于水样、食品中亚硝酸根的测定,结果满意。

关键词：亚硝酸根;邻苯二酚紫;催化光度法
分类号：O657.32　　文献标识码：A
文章编号：1006-544X(2000)01-0057-04

CATALYTIC SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF TRACE NITRITE ON THE OXIDATION OF PYROCATECHOL VIOLET BY POTASSIUM BROMATE

Tang Ningli　Li Zhiqun
(Department of Material Engineering, Guilin Institute of Technology　541004)

Abstract：Based on the nitrite catalyzed oxidation of pyrocatechol violet by potassium bromate, a new catalytic spectrophotometric method for determination of trace nitrite has been developed. The kinetic behavior of the action is investigated by orthogonal design method in order to find the optimum experimental condition:phosphoric acid is 4.5 mL; potassium bromate is 3.5 mL,pyrocatechol violet is 2.5 mL; the reaction time is 5 min; the reaction temperature is 100 ℃. On the selected conditions, Beer's law is obeyed for nitrite in the range of 0～8 μg/26mL and the sensitivity for nitrogen in nitrite is 2.54×10^{-10} g/mL. The method has been applied to the determination of nitrite in natural water and food samples with satisfactory results.

Key words：nitrite; pyrocatechol violet; catalytic spectrophotometry▲

亚硝酸根广泛存在于土壤、水、蔬菜及腌制食品中,是含氮化合物分解的中间产物。它可与仲胺反应生成致癌物质亚硝胺而被认为是对人体健康有害的一种物质。故亚硝酸根在水质、食品、环境等的测定中均为一个重要项目。采用催化光度法测定亚硝酸根已有不少报道,但大多数体系都需要使用精密度较高的恒温设备来控制反应的温度,操作不够方便,在沸水浴中进行反应的仅见几例[1, 2],而且这些体系在确定反应的

最佳条件时,均使用单因素轮换法,没有考虑因素间的相互影响。笔者通过实验发现,亚硝酸根能催化溴酸钾氧化邻苯二酚紫的褪色反应,且亚硝酸根的浓度在一定范围内与lg(A_0/A_t)呈线性关系。采用正交实验法,并考虑各因素之间的交互作用,确定了反应的最佳条件。由此建立的测定亚硝酸根的方法操作方便(100 ℃水浴中反应5 min),重现性、稳定性好,可用于水样、食品中亚硝酸根的测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

722型光栅分光光度计；秒表；LB801型超级恒温槽。

亚硝酸根标准溶液:用分析纯$NaNO_2$配成1.0 g/L的储备液,外包黑纸,用时稀释成1 μg/mL的工作液；溴酸钾溶液:0.01 mol/L；邻苯二酚紫溶液:0.06 mol/L;磷酸溶液:1+5;尿素溶液:5%。

1.2 实验方法

在两支刻度一致、具玻璃塞的25 mL比色管中,分别加入4.5 mL磷酸,3.5 mL溴酸钾,2.5 mL邻苯二酚紫,其中一支管中加入一定量的亚硝酸根标准溶液(条件实验加5 μg),另一支管中不加,两支管均用水稀释至刻度,摇匀,半启塞子,立即放入沸水浴中加热5 min(用秒表计时)后,取出,立即加入1 mL尿素水溶液,摇匀,以流水冷却1 min。然后,用1 cm比色皿,以蒸馏水为参比,于450 nm处分别测定非催化反应吸光度A_0和催化反应吸光度A_t,计算lg(A_0/A_t)值。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

分别绘制催化反应和非催化反应的吸收曲线,结果表明两者均在450 nm处有最大吸收,故选450 nm为测定波长。

2.2 反应级数的确定

改变反应时间,按实验方法分别测定A_0与A_t值,并以lg(A_0/A_t)值对时间t作图,结果表明,在2.5～5 min内,lg(A_0/A_t)与t成线性关系,说明此反应为一级反应.时间曲线的回归方程为

$$\lg(A_0/A_t)=0.114+0.025\,t \quad , \quad r=0.9992$$

2.3 反应温度的确定

改变反应温度,按实验方法分别测定A_0和A_t值,结果表明,当温度低于70 ℃时,反应速度较慢,高于70 ℃时,反应速度明显加快,且随着温度的升高,反应速度也随之加快.为了给操作带来方便和提高灵敏度,选择100 ℃为反应温度。

根据Arrhenius公式,在温度成直线的范围内(70～100 ℃),以-lglg(A_0/A_t)对1/T作图,得一直线,该直线的回归方程为:

万方数据

$-\lg\lg(A_0/A_t)=-4.849+2.036\times10^3\times1/T$,

$r=0.9940$

由斜率求得表观活化能为38.98 kJ/moL。

2.4　反应条件选择

首先,经过单因素轮换法初步确定磷酸(A)、溴酸钾(B)、邻苯二酚紫(C)、反应时间(D)4个因素的三个水平,结果见表1。

表1　因素水平表

Table 1　Factors and their levels

	A	B	C	D
1	4.0	3.5	3.5	5
2	4.5	3.0	3.0	6
3	5.0	4.0	2.5	7

A，B，C的单位为mL；D的单位为min。

为考察因素间的交互效应,选用$L_{27}(3^{13})$正交表安排实验,结果表明,最优条件为$A_2B_1C_3D_1$,磷酸与邻苯二酚紫间交互效应较大,根据实验结果可画出趋势图(图1，2)。磷酸与邻苯二酚紫间交互效应具体分析结果见表2。

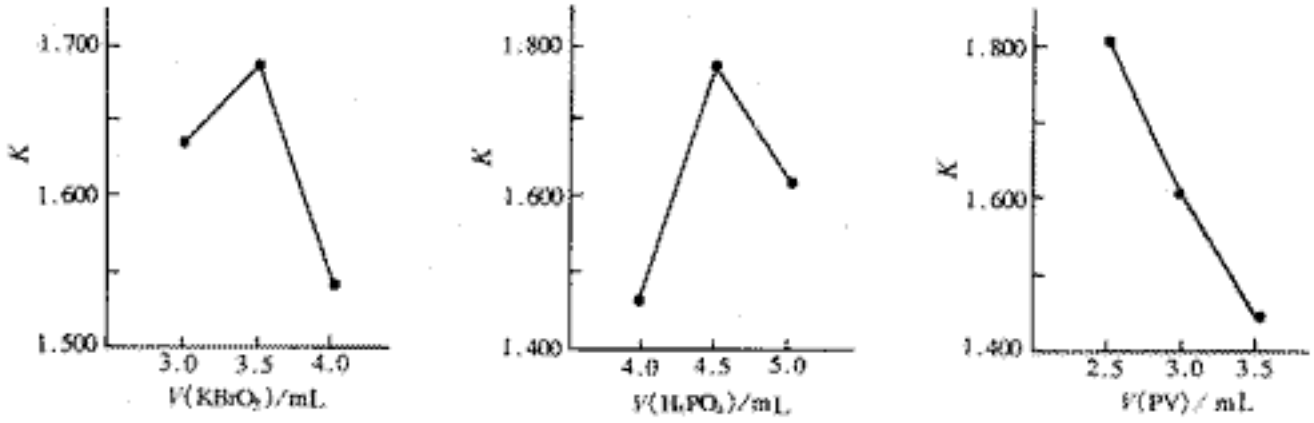


图 1　$KBrO_3$,H_3PO_4及邻苯二酚紫用量的影响

Fig.1　Influence of $KBrO_3$,H_3PO_4 and pyrocatechol violet

万方数据

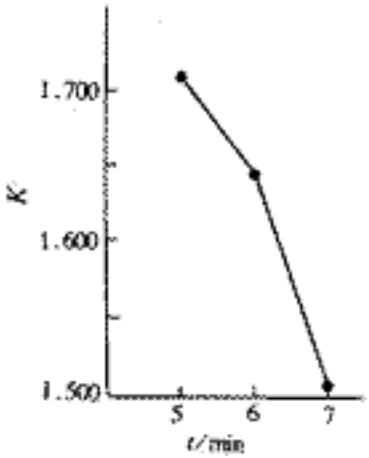


图2　时间的影响
Fig.2　Influence of time

表2　磷酸与邻苯二酚紫间交互效应分析
Table 2　Interaction analysis between H_3PO_4 and pyrocatechol violet

水平搭配	A_1C_1	A_1C_2	A_1C_3	A_2C_1	A_2C_2	A_2C_3	A_3C_1	A_3C_2	A_3C_3
水平和	0.406	0.505	0.552	0.539	0.557	0.681	0.501	0.550	0.577

由图1，2可知,邻苯二酚紫用量小于2.5 mL,反应时间小于5 min可能有更好的结果,因此安排实验如表3。

由表3可知,减少邻苯二酚紫用量和反应时间,并没有得到更好的结果.因此仍采用邻苯二酚紫用量为2.5 mL,反应时间为5 min。

由以上实验及分析,最后确定反应的最佳条件为:磷酸4.5 mL,溴酸钾3.5 mL,邻苯二酚紫2.5 mL,反应时间为5 min。

2.5　体系的稳定性

在选定条件下,于100 ℃反应结束后,立即加入1 mL尿素溶液,并用流水冷却1 min,体系至少可稳定40 min。

2.6　标准曲线

按实验方法操作,改变亚硝酸根标准溶液的用量,分别测定A_0和A_t,计算$\lg(A_0/A_t)$值并绘制标准曲线.亚硝酸根的浓度在0～8 μg/26 mL范围内与$\lg(A_0/A_t)$值成线性关系.标准曲线的回归方程为:

$\lg(A_0/A_t)=0.002+0.045C_{NO^-_2}$(μg/26mL),r=0.9970

表3　条件选择进一步实验表
Table 3　Experiments for conditions selected

试验号	A	B	C	D	$\lg(A_0/A_t)$
1	4.5	3.5	2.0	5	0.238

万方数据

2	4.5	3.5	2.5	4	0.220
3	4.5	3.5	2.0	4	0.246

单位同表1。

当$\lg(A_0/A_t)=0.001$,b=1 cm时,由回归方程计算得本法测定灵敏度为2.54×10^{-10} g/mL亚硝酸态氮。

2.7　共存离子的干扰

试验了27种离子的干扰情况,当相对误差≤±5%时,允许下列倍数的外来离子存在: NO^-_3, Na^+, K^+, NH^+_4, SO^{2-}_4, EDTA, Ac^-(>1000)；F^-(600)；Pb^{2+},Al^{3+}(500)；Cl^-(400)；Cd^{2+},Zn^{2+}(300)；Ni^{2+}(150)；Ba^{2+},Ag^+,Cr^{6+},Ca^{2+},Mo^{6+}(100)；Co^{2+},Mg^{2+}(80)；Mn^{2+},Hg^{2+}(50)；Cu^{2+}(15)；Fe^{3+}(10)；Fe^{2+}(5),I^-(1)。可见本法有一定的选择性,在实际样品的测定中,只要稍加处理,即可进行测定。

3　样品分析

3.1　环境水样中亚硝酸根的测定

移取10 mL水样,加入0.04 mol/L的EDTA 0.1 mL,然后按实验方法测定,结果见表4.同时作了加标回收实验,回收率为96%～102%。

3.2　食品中亚硝酸根的测定

分别称取10 g面粉和速食面,加水250 mL,室温下浸泡2.5 h,取部分清液,按实验方法直接测定,结果见表4。同时作了加标回收实验,回收率为98%～104%。

表4　样品分析结果

Table 4　Analytical results of real samples

样品	$\rho(NO^-_2)/(\mu g\cdot L^{-1})$		回收率/%
	单次测定值	平均值	
自来水	31.1 28.9 33.3	31.1	101 98 102
漓江水	17.8 20.0 17.8	18.5	99 98 97
池塘水	142.2 142.2 140.0	141.5	98 98 96
	$w(NO^-_2)/10^{-5}$		回收率/%

万方数据

	单次测定值	平均值	
华丰速食面	1.12 1.09 1.13	1.11	99 100 98
面粉	1.32 1.37 1.40	1.36	103 103 104

■

作者简介：唐宁莉(1965-)，女，广东龙川人，硕士，讲师，分析化学专业。
作者单位：唐宁莉（桂林工学院材料工程系，广西桂林　541004）
　　李志群（桂林工学院材料工程系，广西桂林　541004）

参考文献：

［1］张改兰,张振辉.亚硝酸根的催化动力学分析法V.甲基红—溴酸钾体系［J］.分析实验室.1990,9(6):24～27
［2］曹永林.催化光度法测定试剂硝酸盐中的痕量NO^{-}_{2}［J］.江苏化工.1991,(1):58～60

收稿日期：1999-05-10

修改日期：1999-06-28

万方数据