

锌镉还原法测定海水硝酸盐的改进^{*}

郑瑞芝^{1,2}, 陈 岚^{1,2}, 王 键^{1,2}, 黄智伟^{1,2}, 陈艳梅^{1,2},
刘四光^{1,2}, 张 钊^{1,2}

(1. 福建海洋研究所, 福建 厦门 361013; 2. 福建省海陆界面生态环境联合重点实验室, 福建 厦门 361013)

摘 要: 提出在锌镉法中添加含氨的氯化铵溶液, 称铵锌镉还原法, 其还原率 94.3%, 精密度 2.0%, 比锌镉法还原率和精密度高, 无盐效应, 又有锌镉法操作简便之优点。铵锌镉法反应机理: 由于氨使 Zn^{2+} 形成络合物, NH_4^+ 电离出 H^+ , 二者使 NO_3^- 还原更完全。

关键词: 铵锌镉法; 硝酸盐测定; 锌镉法; 镉铜柱法; 还原率

中图分类号: P734.4

文献标识码: A

文章编号: 1671-6647(2011)02-0229-06

海水硝酸盐测定, 通常采用锌镉还原法或镉铜柱还原法, 这 2 种方法都为国家标准方法^[1-2]。后者在还原率、精密度、无盐效应等比前者优越。除在自动分析系统必须采用镉铜柱法外, 目前在海洋科研调查和环境监测采用前者比后者多, 原因是前者操作简便, 后者较繁琐^[3]。针对这个问题, 通过在锌镉法中加入镉铜柱法采用的氯化铵溶液, 使各项指标达到或接近镉铜柱法, 又有锌镉法操作简便之优点。现将添加了氯化铵溶液的锌镉法称之为铵锌镉法。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

723N 型可见分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司生产。

1.2 试剂与材料

1) 试验用水均为高纯度的水(以下简称纯水), Unique 超纯水机生产, 电阻率 $18.25 M\Omega \cdot cm$, $25^\circ C$ 。

2) 氯化铵溶液质量浓度为 250 g/L。按《海洋调查规范》中标准^[1]配制, 称取 250 g NH_4Cl 溶于水, 加入 25 mL 浓氨水(质量分数为 25%~28%), 并用纯水稀释至 1 000 mL。

3) 锌卷的制作以及磺胺、盐酸萘乙二胺、氯化镉、硝酸盐和亚硝酸盐标准使用液等溶液均按《海洋调查规范》中标准^[1]配备。

4) 海水: 取自外洋大海表层海水, 密闭静置数周, 备用, 以下简称海水。

2 实 验

2.1 铵锌镉法工作曲线

铵锌镉法工作曲线取 25 mL 比色管 6 组(每组 2 支), 每组分别加入质量浓度为 2.00 $\mu g/mL$ 的硝酸盐

* 收稿日期: 2010-02-08

作者简介: 郑瑞芝(1936-), 男, 福建福清人, 高级实验师, 主要从事海洋分析化学方面研究。E-mail: hsaury@gmail.com

(高 峻 编辑)

标准使用液:0 mL,0.50 mL,1.00 mL,1.50 mL,2.00 mL 和 3.00 mL,用纯水稀释至标线。此标准溶液系列硝酸盐氮质量浓度依次为 0 mg/L,0.040 mg/L,0.080 mg/L,0.120 mg/L,0.160 mg/L,0.240 mg/L。将上述溶液分别倒入 50 mL 具旋盖塑料瓶中,每瓶加入 0.50 mL 氯化铵溶液,加入锌卷一个,余下步骤按《海洋调查规范》中标准^[1]操作,在测定吸光值时,则以 10 mm 比色池测定。得线性方程:

$$A_1 = 0.007 + 2.70\rho \quad (r = 0.9999) \quad (1)$$

式(1)中: A_1 为吸光值, ρ 为质量浓度(mg/L); r 为相关系数。

2.2 锌镉法工作曲线

配置标准溶液系列步骤同上,但用海水取代纯水稀释至 25 mL 标线,且不加氯化铵溶液。其余步骤同上。得线性方程:

$$A_2 = 0.024 + 2.32\rho \quad (r = 0.9978) \quad (2)$$

式(2)中: A_2 为吸光值; ρ 为质量浓度(mg/L); r 为相关系数。

2.3 还原率测定

按《海洋调查规范》中方法^[1]方法进行。用含氮质量浓度为 0.140 mg/L 的硝酸盐与亚硝酸盐在相同条件下还原测得,扣除空白后的吸光值相除而得:

$$R = \frac{A_{\text{NO}_3^- - \text{N}}}{A_{\text{NO}_2^- - \text{N}}} \quad (3)$$

式(3)中: R 为还原率; $A_{\text{NO}_3^- - \text{N}}$ 为扣除空白后硝酸盐的吸光值; $A_{\text{NO}_2^- - \text{N}}$ 为扣除空白后亚硝酸盐的吸光值。

2.3.1 亚硝酸盐氮吸光值

取 25.0 mL 的质量浓度为 0.140 mg/L 的亚硝酸盐氮溶液 10 份,按《海洋调查规范》中的锌镉还原率测定测得扣除空白后的吸光值。其平均值为 0.443。

2.3.2 铵锌镉法还原率及精密度

取纯水稀释至浓度为 0.140 mg/L 的 25.0 mL 硝酸盐氮溶液 10 份,按 2.1 节步骤操作测得扣除空白后的吸光值,由吸光值计算得到的还原率(吸光值 $\times 1.019/0.443$)^①,以及由吸光值按线性方程 A_1 计算得的质量浓度见表 1。下列数据的还原率平均值为 94.3%,质量浓度平均值为 0.150 mg/L,相对标准偏差 2.0%。

表 1 铵锌镉法还原率

Table 1 The reduction rate of the ammonium-zinc-cadmium method

项 目	吸光值 A									
	0.400	0.423	0.407	0.401	0.417	0.414	0.411	0.401	0.408	0.420
还原率/%	92.0	97.3	93.6	92.2	95.9	95.2	94.5	92.2	93.8	96.6
质量浓度/mg·L ⁻¹	0.146	0.154	0.148	0.146	0.152	0.151	0.150	0.146	0.149	0.153

2.3.3 锌镉法还原率及精密度

取海水稀释至质量浓度为 0.140 mg/L 的 25.0 mL 硝酸盐氮溶液 10 份,按 2.2 节步骤操作测得扣除空白后的吸光值,由吸光值计算得到的还原率(吸光值/0.443),以及由吸光值按线性方程 A_2 计算得的质量浓度见表 2。下列数据的还原率平均值为 73.1%,质量浓度平均值为 0.129 mg/L,相对标准偏差 6.9%。

① 1.019 为加入 0.5 mL 的 NH_4Cl 所引起体积变化产生的系数。

表 2 锌镉法还原率

Table 2 The reduction rate of the zinc-cadmium method

项 目	吸光值 A									
	0.346	0.292	0.287	0.346	0.319	0.322	0.338	0.325	0.323	0.339
还原率/%	78.1	65.9	64.8	78.1	72.0	72.7	76.3	73.4	72.9	76.5
质量浓度/mg·L ⁻¹	0.139	0.116	0.113	0.139	0.127	0.128	0.135	0.130	0.129	0.136

2.4 锌片镀镉

在 25 mL 纯水中加 20 g/L 的 CdCl₂·5/2H₂O 溶液 0.50 mL, 加入锌片。



依据电动势, 式(4)反应可以进行, 但在纯水中, 锌片仍是光亮的, 镉未能镀上, 只有锌与瓶壁碰撞之处, 镀上一些镉黑。

酸洗的锌能镀上镉。由此证明锌表面有一层膜(碱式碳酸锌 Zn₂(OH)₂CO₃^[4]), 酸洗或碰撞除去锌的膜, 才能镀上镉。但在海水溶液或氯化铵溶液锌却能镀上镉, 原因不明, 比较镀上的镉颗粒, 酸洗的较粗黑。

2.5 单用锌片与双金属锌—镉吸光值的不同

含有相同硝酸盐浓度的海水溶液, 用 2 种金属片: 纯锌片, 镀上镉的锌片(双金属锌—镉)。在加 NH₄Cl 溶液与未加 NH₄Cl 溶液中还原所得吸光值加氯化铵溶液锌片与镀镉锌分别为 0.214 和 0.403, 未加氯化铵溶液锌片与镀镉锌分别为 0.005 和 0.349。吸光值双金属大于单金属; 同是双金属, 加 NH₄Cl 大于未加 NH₄Cl。

2.6 盐效应

我国 1975 年开始采用锌镉还原法^[5], 第一作者于 1985 年就发现该法有盐效应, 提出加高盐度人工海水或氯化铵溶液消除之, 并指出后者做工作曲线有高的斜率^[6]。现在规定 S<25 的每份 25 mL 水样加 0.5 g GR NaCl 消除^[1]。这里的盐效应, 是指低盐度下还原率下降, 盐度越低, 下降越甚^[6]。下降原因可能是低盐度条件下, 镉难以镀在锌上, 也可能是低盐度 HCO₃⁻ 浓度下降, 电离 H⁺ 浓度下降, H⁺ 缓冲容量下降, 还可能因电导率下降而引起。30 °C, 25 mL 纯水加入 0.5 mL CdCl₂ 溶液, 电导率为 0.37 mS/cm, 而 25 mL 海水加入 0.5 mL CdCl₂ 溶液, 电导率 41.1 mS/cm。电导率下降, 会增加电池内阻。

再用纯水配制硝酸盐氮 0.160 mg/L。分别用铵锌镉法与锌镉法测。

铵锌镉法: 扣除空白后的吸光值, 以 A₁ 线性方程计算浓度(结果见表 3)。5 份样质量浓度平均值 0.165 mg/L。相对误差 3.1%, 相对标准偏差 1.4%。

锌镉法: 本测定不加 NaCl。扣除空白后的吸光值, 以 A₂ 线性方程计算浓度, 结果见表 3。5 份样质量浓度平均值 0.038 mg/L。相对误差 76.3%, 相对标准偏差 26%。

表 3 铵锌镉法和锌镉法测得的质量浓度(mg·L⁻¹)Table 3 The concentrations determined by means of the ammonium-zinc-cadmium and the zinc-cadmium method(mg·L⁻¹)

项 目	吸光值 A				
	0.459	0.455	0.442	0.453	0.451
铵锌镉法	0.167	0.166	0.161	0.165	0.164
项 目	吸光值 A				
	0.081	0.100	0.142	0.114	0.117
锌镉法	0.025	0.033	0.051	0.039	0.040

数据显示淡水中, 铵锌镉法准确度、精密度都好, 而锌镉法准确度和精密度都极差。

再用不同盐度含有相同质量浓度硝酸盐氮做实验(结果见表 4)。

从表 4 可见, 锌镉法(这里未再加 0.5 g NaCl), 随着盐度的提高, 吸光值提高了; 而铵锌镉法吸光值基本维持不变。

表 4 锌镉法与铵锌镉法测定的吸光值

Table 4 The extinction values determined respectively by means of the two methods

项 目	S					
	0	0.1	0.5	1.0	10	32
锌镉法	0.069	0.179	0.290	0.323	0.342	0.347
铵锌镉法	0.448	0.440	0.440	0.454	0.410	0.447

3 铵锌镉法反应机理探讨

铵锌镉法与锌镉法不同的是每份 25 mL 试样多添加 0.5 mL 氯化铵溶液, $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{g})}$ 与浓氨水_(mL) 的比为 10:1, 与文献[6]达到最高吸光值的比值相同。

硝酸盐还原为亚硝酸盐反应式:



含氨氯化铵溶液的作用有 3 个:

1) 提供 NH_3 。 NH_3 与 Zn^{2+} 生成二氨络合物 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 或四氨络合物 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。 Zn^{2+} 浓度减少, 反应向右进行。 Zn/Zn^{2+} 电极电位更负。也防止 Zn^{2+} 与 OH^- 反应生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀, 此沉淀在金属表面将降低还原能力。

2) 提供足量的 H^+ 。 NO_3^- 还原为 NO_2^- 必需 H^+ 将 O^{2-} 带走。天然海水中 H^+ 是由 HCO_3^- 电离产生的, 后者在盐度 35 海水中浓度只有 0.142 g/kg^[7], 提供的 H^+ 有限, 而氯化铵液含有大量 NH_4Cl , NH_4^+ 电离使 H^+ 有充足缓冲容量。

3) 能使 Zn 镀上镉。纯水中锌不能镀上镉, 加了氯化铵溶液后却可以镀上, 锌镀上镉后, 成了双金属, 单金属还原率低。双金属像个微电池, Zn 生成 Zn^{2+} , 把电子交给 Cd, 而 Cd 把电子交给 NO_3^- 还原为 NO_2^- 。

含有氨的氯化铵溶液能使 Cd^{2+} 形成 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, 使 Cd^{2+} 浓度下降, 镀镉效果比未加氯化铵溶液差, 后者比前者黑且粗, 即使这样, 下面反应仍可进行:



锌能镀上镉就是证明。所以氨的含量应适宜, 氨多了锌难镀上镉, 而且 pH 升高, H^+ 浓度下降。文中氨与 NH_4Cl 比值最佳^[6]。

综上所述, 适宜的 pH 值, 充足的 H^+ 缓冲容量, 使 Zn^{2+} 形成络合物, 使锌能镀上镉, 就能有高的还原率。

4 3 种分析方法比较

4.1 铵锌镉法与锌镉法测定结果比较

同一样品用铵锌镉法与锌镉法测定结果见表 5。从高盐度到低盐度, 硝酸氮从高浓度到低浓度, 二方法测定结果相近。表 5 锌镉法按文献 1, $S < 25$ 必须加 0.5 g NaCl。而表 4 中的锌镉法未加 NaCl。

表 5 铵锌镉法与锌镉法测定质量浓度结果比较($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Table 5 The comparison between the two methods($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

项 目	S							
	0.1	4	7	10	16	31	31	31
铵锌镉法	3.05	2.70	1.97	1.92	1.46	0.236	0.260	0.247
锌镉法	2.98	2.85	2.03	2.18	1.51	0.231	0.265	0.248

4.2 3 种方法的比较

3 种分析方法比较见表 6, 从表中可知, 由于铵锌镉法与镉铜柱法有相同浓度的氯化铵溶液, 所以都有高的还原率、高的精密度和无盐效应。陈水土等^[3]和金明明等^[8]指出镉铜柱法盐效应稳定, 我们认为有盐效应也是轻微的, 可以忽略。而在作工作曲线的标准系列时, 《海洋调查规范》^[1]用人工海水稀释, 《海洋监测规范》^[2]用纯水稀释, 也许就是这个原因。

表 6 3 种方法的比较
Table 6 The comparison among the three methods

项 目	锌镉法	铵锌镉法	镉铜柱 ^[1]
阳极反应	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$	$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}$
基液	CdCl_2 溶液+海水	CdCl_2 溶液+海水+氯化铵溶液	海水+氯化铵溶液
还原率/%*	73.1	94.3	>95
相对标准偏差/%*	6.9	2.0	2.0
盐效应	严重	无	无
装柱、活化、再生	无	无	有
自动分析	否	否	能

注: * 为本文测定数据

5 结 论

1) 锌镉法比镉铜柱法的优点是操作简便, 因而为国内多数分析者测定海水硝酸盐所采用^[3]。但它的缺点有 3 个: (1) 还原率低, 只有 75% 左右, 因而精密度也低; (2) 低盐度有严重盐效应, 要先知道盐度, 决定是否添加 NaCl; (3) 不能自动分析。本文提出的铵锌镉法, 只是在锌镉法的每份 25 mL 样品中添加 0.5 mL 氯化铵溶液, 结果使还原率提高至 94.3%, 精密度 2.0%, 二者与镉铜柱法相近, 也无盐效应, 克服了锌镉法上述 2 个缺点, 又有该法操作简便之优点。

2) 氯化铵溶液功效是: NH_3 使反应生成的 Zn^{2+} 络合, NH_4^+ 电离产生足量的 H^+ , 二者使 NO_3^- 还原成 NO_2^- 反应更完全, 氯化铵溶液使锌镀上镉, 成了双金属, 组成微电池。双金属比单金属有高的还原率。

3) 因为铵锌镉法与镉铜柱法基液中含有相同浓度的氯化铵溶液, 所以前者与后者一样, 有高还原率、高精密度及无盐效应。

4) 从低盐度到高盐度, 同一样品铵锌镉法与锌镉法测得的硝酸氮浓度值相近。

参考文献(References):

[1] GB/T 12763. 4-2007 Specifications for oceanographic survey—Part 4: Survey of chemical parameters in seawater [S]: 19-34. GB/T

12763. 4-2007 海洋调查规范第 4 部分:海水化学要素调查[S]:19-34.
- [2] GB 17378. 4-2007 Specification for marine monitoring—Part 4: Seawater analysis[S]: 115-117. GB 17378. 4-2007 海洋监测规范第 4 部分:海水分析[S]:115-117.
- [3] CHEN S T, DAI M H, SU G C, et al. Optimization of nitrate determination by the cadmium-copper column reduction [J]. Journal of Oceanography In Taiwan Strait, 2004, 23(4): 429-434. 陈水土, 戴民汉, 苏国成, 等. 海水中硝酸盐铜镉柱还原测定操作步骤的优化研究 [J]. 台湾海峡, 2004, 23(4): 429-434.
- [4] NEBERGALL W H, et al. General Chemistry fourth volumes[M]. Beijing: Peoples Education Press, 1978:151. NZBERGALL W H, 等. 普通化学第四分册[M]. 北京:人民教育出版社, 1978:151.
- [5] State Oceanic Administration. Specifications for oceanographic survey—Part 3: Determination of chemical parameters in seawater [M]. Beijing: Ocean Press, 1975. 国家海洋局. 海洋调查规范(第 3 分册):海水化学要素的测定[M]. 北京:海洋出版社, 1975.
- [6] ZHENG R Z, GAO S H, YANG Y. Determination of nitrate in low salinity water of coastal and estuary [J]. Oceanic Survey, 1985, 1: 18-22. 郑瑞芝, 高素华, 杨尧. 沿岸、河口低盐度水硝酸盐的测定[J]. 海洋调查, 1985, 1: 18-22.
- [7] RILEY J P, SKIRROW G. Chemical oceanography volume 1 [M]. 2nd ed. Beijing: Ocean Press, 1982:631. RILEY Y J P, SKIRROW G. 化学海洋学第 1 卷 [M]. 2 版. 北京:海洋出版社, 1982:631.
- [8] JIN M M, TANG R Y. Nitrate concentration in seawater by zinc cadmium reduction method[J]. Marine Environmental Science, 2002, 21(2): 50-51. 金明明, 唐仁友. 锌镉还原法的海水硝酸盐浓度[J]. 海洋环境科学, 2002, 21(2): 50-51.

Improvement of Zinc-cadmium Reduction Method for Determination of Nitrate in Seawater

ZHENG Rui-zhi^{1,2}, CHEN Lan^{1,2}, WANG Jian^{1,2}, HUANG Zhi-wei^{1,2}, CHEN Yan-mei^{1,2},
LIU Si-guang^{1,2}, ZHANG Fan^{1,2}

(1. Fujian Institute of Oceanology, Xiamen 361013 China;

2. Fujian Provincial Joint Key Laboratory of Coastal Ecology and Environmental Studies, Xiamen 361013 China)

Abstract: The so-called ammonium-zinc-cadmium method originates from the zinc-cadmium method, in which ammonia chloride solution (with ammonia included) is added and involved as it is suggested in the paper. By means of the new method, the reduction rate is about 94.3% and its precision is about 2.0%, being much better than those of the zinc-cadmium method. And no salt effect results from the reduction. This new method with its simple operational procedure can be used the same advantageously as the zinc-cadmium method. The reduction mechanism of the new method is that the ammonia inclusion makes Zn^{2+} form the complex, and H^+ is ionized from NH_4^+ . The both is helpful to better complete the NO_3^- reduction.

Key words: Ammonium-zinc-cadmium method; Nitrate determination; Zinc-cadmium method; Cadmium-copper column method; reduction rate

Received: February 8, 2010