

中华人民共和国国家标准

GB 13580.8—92

大气降水中的硝酸盐测定

Determination of nitrate in the wet precipitation

1 主题内容与适用范围

1.1 本标准规定了测定大气降水中硝酸盐的紫外光度法和镉柱还原法。

1.2 本标准适用于大气降水样品中硝酸盐的测定。

1.3 本标准分两篇：第一篇紫外光度法，第二篇镉柱还原法。

紫外光度法最低检出浓度为 0.2 mg/L，测定范围为 0.4~10 mg/L。

镉柱还原法最低检出浓度为 0.004 mg/L，测定范围为 0.01~0.2 mg/L。

2 引用标准

GB 13580.2 大气降水样品的采集与保存

第一篇 紫外光度法

3 原理

利用硝酸根离子 220 nm 波长处的吸收而定量测定硝酸盐。溶解的有机物在 220 nm 波长处也有吸收，而硝酸盐在 275 nm 处没有吸收。因此，在 275 nm 处作一次测量，以校正有机物对硝酸盐测定的影响。 NO_2^- 有干扰可用氨基磺酸消除。

4 试剂

4.1 硝酸盐标准贮备液：1 000 $\mu\text{g/mL}$ 。准确称取 1.630 6 g 硝酸盐(KNO_3)，置干燥器中干燥 24 h，溶于水，并定容至 1 000 mL。

4.2 硝酸盐标准使用液：10 $\mu\text{g/mL}$ 。准确吸取硝酸盐标准贮备液 5.00 mL 于 500 mL 容量瓶中，用水稀释到标线，摇匀。

4.3 氨基磺酸水溶液：10 g/L。称取 1 g 氨基磺酸溶解在 100 mL 水中，避光保存于冰箱内。

4.4 盐酸溶液：(1+11)。取 10 mL 盐酸加 110 mL 水，混匀。

5 仪器

5.1 紫外分光光度计。

5.2 25 mL 具塞比色管。

6 样品采集与保存

按 GB 13580.2 执行。

国家环境保护局 1992-06-20 批准

1993-03-01 实施

7 步骤

7.1 校准曲线的绘制:取 25 mL 比色管 7 支,分别加入硝酸盐标准使用液(4.2)0,1.00,2.00,4.00,5.00,10.00,20.00 mL。向各管中加 0.1 mL 氨基甲酸溶液(4.3),1 mL 盐酸溶液(4.4),用水稀释至刻度,摇匀。用 10 mm 石英吸收池,于 220 nm 和 275 nm 波长处,以水作参比,分别测量其吸光度。以 $\Delta A = A_{220} - 2A_{275}$ 对硝酸盐含量作图,绘制校准曲线。

7.2 样品测量:根据降水中硝酸盐含量,吸取 10.0~20.0 mL 样品于 25 mL 比色管中,按绘制校准曲线的步骤(7.1)进行操作,测定吸光度。从校准曲线上查出硝酸盐的含量。

8 分析结果的表述

降水中硝酸盐(按 NO_3^- 计)浓度以 mg/L 表示,按式(1)计算:

$$C = \frac{M}{V} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: C —— 样品中硝酸盐浓度,mg/L;

M —— 从校准曲线上查得硝酸盐含量,μg;

V —— 取样体积,mL。

9 精密度和准确度

5 个实验室对 NO_3^- 1.20 mg/L, F^- 0.20 mg/L, Cl^- 1.00 mg/L, SO_4^{2-} 6.00 mg/L, K^+ 2.98 mg/L, Na^+ 0.44 mg/L 的合成水样进行测定,测得结果 NO_3^- 的相对标准偏差为 7.1%,相对误差为 0.83%。

第二篇 镉柱还原光度法

10 原理

在 pH8~10 的条件下,硝酸盐经镉柱被还原成亚硝酸盐。亚硝酸盐与对氨基苯磺酸重氮化,再与 N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐偶合,形成红色偶氮染料,于 540 nm 波长处进行光度测量。经镉柱还原测得的是硝酸盐和亚硝酸盐的总量,减去不经过镉柱还原而直接测得的亚硝酸盐含量,即可得出硝酸盐含量。

11 试剂

11.1 硝酸盐标准贮备液:1 000 μg/mL。准确称取 1.630 6 g 硝酸钾(KNO_3 , 置于干燥器中干燥 24 h),溶于水,并定容到 1 000 mL。

11.2 硝酸盐标准使用液:10 μg/mL。准确吸取硝酸盐标准贮备液 5.00 mL 于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

11.3 盐酸溶液:(1+6)。取 10 mL 盐酸加到 60 mL 水中,摇匀备用。

11.4 对氨基苯磺酸溶液:10 g/L。称取 5 g 对氨基苯磺酸,溶于 350 mL (1+6) 盐酸溶液(11.3)中,用水稀释到 500 mL 水。此溶液可稳定数日。

11.5 N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐溶液:1 g/L。称取 0.5 g N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐溶于 500 mL 水中,贮存于棕色瓶中,在冰箱里保存。此试剂可稳定数周。如变成深棕色,应弃去重配。

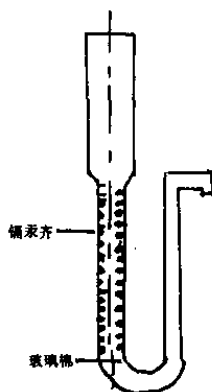
11.6 氯化铵溶液:20 g/100 mL。称取 20 g 氯化铵溶解于 100 mL 水中。

11.7 氯化铵溶液:5 g/L。称取 0.5 g 氯化铵溶解于 100 mL 水中。

11.8 镉汞齐柱的制备:玻璃管底部填小块玻璃棉,管内充满氯化铵溶液(11.7),慢慢加入镉汞齐填料,使填料达到管的上口部(注意避免在填料中间引起气泡)。用 300~500 mL 氯化铵溶液(11.7),控制流速为每分钟 6~8 mL,使其流过新制备的镉汞齐柱。淋洗结束,管内充一定量的氯化铵溶液(如图所示)。

11.9 硝酸溶液:1%(V/V)。取10 mL 硝酸于1 000 mL 水中,摇匀。

11.10 氯化汞溶液:10 g/L。称1 g 氯化汞,溶于水并稀释到100 mL。



镉还原柱

11.11 盐酸溶液:1%(V/V)。取1 mL 盐酸于100 mL 水中,摇匀。

11.12 镉汞齐柱的再生:倒出玻璃管中的镉汞齐填料,用水漂去悬浮状物,晾干。用硝酸溶液(11.9)充分洗涤,然后用蒸馏水洗到中性,晾干,按50 g 镉粒加50 mL 氯化汞的比例倒入氯化汞溶液(11.10),搅拌几分钟后,倾去氯化汞溶液,用水洗3~5次,用硝酸溶液(11.9)洗一次(活化用),立即用水清洗,再用盐酸溶液(11.11)洗一次,并用水洗至洗出液不含硝酸根离子为止,装柱。

12 仪器

12.1 分光光度计。

12.2 镉还原柱(有商品出售,若不便购买,可按本标准11.8方法制备)。

13 样品采集与保存

按 GB 13580.2 执行。

14 步骤

14.1 校准曲线的绘制:取100 mL 容量瓶6个,分别加入硝酸盐标准使用液(11.2)0,0.50,1.00,1.50,2.00,2.50 mL,分别加入2.0 mL 氯化铵(11.6),用水稀释至刻度,摇匀。将第一份溶液倒入镉还原柱中,控制流速,用25 mL 具塞比色管接收还原液。弃去开始流出液30 mL。接收随后流出的25.0 mL 还原液,待显色测定。当溶液流至填料表面时,倒入第二份溶液,按上述步骤继续进行第二份校准溶液的还原操作。以下类推。

14.2 显色:在上述25 mL 溶液中,分别加入0.5 mL 对氨基苯磺酸溶液(11.4),摇匀后,放置2~8 min,加1.0 mL N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐溶液(11.5),立即摇匀。至少放置10 min,但不要超过2 h。以水作参比,用10 mm 吸收池,在540 nm 波长处测量吸光度。绘制校准曲线。

14.3 样品测定:根据降水中硝酸盐的含量,吸取20.0~50.0 mL 样品于100 mL 容量瓶中,按作标准曲线的步骤进行还原(14.1)和显色反应(14.2),由测得的吸光度从校准曲线上查得硝酸盐的含量。

15 分析结果的表述

降水中硝酸盐(按 NO_3^- 计)浓度以 mg/L 表示,按式(2)计算:

$$C = \frac{M}{V} \times 1000 - 1.292C_{\text{NO}_2^-} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: C —— 样品中硝酸盐浓度, mg/L;

M —— 从校准曲线上查得硝酸盐含量, μg ;

V —— 取样体积, mL;

$C_{\text{NO}_2^-}$ —— 水样中原有亚硝酸盐离子浓度¹⁾, mg/L;

1.292 —— 是 NO_2^- 折合成 NO_3^- 浓度的换算因子。

注: 1) 亚硝酸盐浓度按 GB 13580.7 进行测定。

16 精密度和准确度

5个实验室对含 NO_3^- 为 1.20 mg/L, F^- 0.20 mg/L, Cl^- 1.00 mg/L, SO_4^{2-} 6.00 mg/L, K^+ 2.98 mg/L, Na^+ 0.44 mg/L 的合成水样进行验证试验, 测定结果 NO_3^- 的相对标准偏差为 2.5%, 相对误差为 5.0%。

附加说明:

本标准由国家环境保护局提出。

本标准由中国环境监测总站负责归口和解释。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人吴国平、魏复盛。